

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6007971号
(P6007971)

(45) 発行日 平成28年10月19日(2016.10.19)

(24) 登録日 平成28年9月23日(2016.9.23)

(51) Int.Cl.	F 1
B 2 6 F 1/16 (2006.01)	B 2 6 F 1/16
B 2 6 D 7/08 (2006.01)	B 2 6 D 7/08 Z
B 2 3 B 47/28 (2006.01)	B 2 3 B 47/28 Z

請求項の数 15 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2014-503483 (P2014-503483)	(73) 特許権者	000004466
(86) (22) 出願日	平成25年3月5日(2013.3.5)		三菱瓦斯化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/001370		東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(87) 国際公開番号	W02013/132837	(74) 代理人	100147485
(87) 国際公開日	平成25年9月12日(2013.9.12)		弁理士 杉村 憲司
審査請求日	平成27年12月21日(2015.12.21)	(74) 代理人	100119530
(31) 優先権主張番号	特願2012-53570 (P2012-53570)		弁理士 富田 和幸
(32) 優先日	平成24年3月9日(2012.3.9)	(74) 代理人	100175477
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 高橋 林太郎
早期審査対象出願		(72) 発明者	松山 洋介
			山形県米沢市八幡原3丁目446番3号
			米沢ダイヤエレクトロニクス株式会社内
		(72) 発明者	羽崎 拓哉
			山形県米沢市八幡原3丁目446番3号
			米沢ダイヤエレクトロニクス株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属支持箔と、該金属支持箔の少なくとも片面に形成された水溶性樹脂組成物の層とを
 具える積層板または多層板用のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法であって、

前記水溶性樹脂組成物が、水溶性樹脂、水溶性潤滑剤および直鎖不飽和脂肪酸塩を含み、

前記金属支持箔上に前記水溶性樹脂組成物の熱溶融物を塗工した後または前記水溶性樹脂組成物を含有する溶液を塗工して乾燥させた後、冷却開始温度120 ~ 160 から冷却終了温度25 ~ 40 へと、60秒以内に、1.5 / 秒以上の冷却速度で冷却して、前記水溶性樹脂組成物の層を形成する工程を含み、

前記水溶性樹脂組成物の結晶化度が1.2以上であり、

前記水溶性樹脂組成物の層の表面硬度の標準偏差σが2以下で、表面硬度が8.5 N / mm²以上25 N / mm²以下である

ことを特徴とするドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【請求項 2】

前記直鎖不飽和脂肪酸塩は、炭素数が3以上20以下であることを特徴とする請求項1に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【請求項 3】

前記直鎖不飽和脂肪酸塩は、ソルビン酸塩、オレイン酸塩、リノール酸塩からなる群から選択される1種類以上であることを特徴とする請求項1に記載のドリル孔あけ用エン

10

20

リーシートの製造方法。

【請求項 4】

前記直鎖不飽和脂肪酸塩は、アルカリ金属塩であることを特徴とする請求項 1 に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【請求項 5】

前記水溶性樹脂は、重量平均分子量 (Mw) が 60,000 以上 400,000 以下であるポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体、ポリテトラメチレングリコール及びポリアルキレングリコールのポリエステルからなる群から選択される 1 種類以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

10

【請求項 6】

前記水溶性潤滑剤は、重量平均分子量 (Mw) が 500 以上 25,000 以下であるポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンのモノエーテル類、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリグリセリンモノステアレート類及びポリオキシエチレンプロピレン共重合体からなる群から選択される 1 種類以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【請求項 7】

前記水溶性樹脂と前記水溶性潤滑剤とからなる水溶性樹脂混合物の合計 100 重量部において、前記水溶性樹脂の配合量が 3 重量部から 80 重量部、前記水溶性潤滑剤の配合量が 20 重量部から 97 重量部であることを特徴とする請求項 1 に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

20

【請求項 8】

前記直鎖不飽和脂肪酸塩の添加量が、前記水溶性樹脂と前記水溶性潤滑剤の合計 100 重量部に対して 0.01 重量部以上 20 重量部以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【請求項 9】

前記水溶性樹脂組成物が、更にギ酸ナトリウムを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【請求項 10】

30

前記ギ酸ナトリウムの添加量が、前記水溶性樹脂と前記水溶性潤滑剤の合計 100 重量部に対して 0.01 重量部以上 1.5 重量部以下であることを特徴とする請求項 9 に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【請求項 11】

前記水溶性樹脂組成物は、固化温度が 30 以上 70 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【請求項 12】

前記ドリル孔あけ用エントリーシートが、積層板または多層板のドリル孔あけ加工において、ドリルビット径が 0.05 mmφ 以上 0.3 mmφ 以下のドリル孔あけ加工に使用されるものである、請求項 1 に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

40

【請求項 13】

前記金属支持箔の厚みが 0.05 mm 以上 0.5 mm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【請求項 14】

前記金属支持箔が、厚さ 0.001 ~ 0.02 mm の樹脂皮膜を付着させたアルミニウム箔であることを特徴とする請求項 13 に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【請求項 15】

前記水溶性樹脂組成物の層の厚みが 0.01 mm 以上 0.3 mm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層板や多層板のドリル孔あけ加工の際に使用されるドリル孔あけ用エントリーシートに関するものである。

【背景技術】

【0002】

プリント基板に使用される積層板や多層板のドリル孔あけ加工方法としては、積層板または多層板を1枚または複数枚重ねて、その最上部に当て板としてアルミニウム箔単体またはアルミニウム箔表面に樹脂組成物層を形成したシート（以下、本明細書ではこの「シート」を「ドリル孔あけ用エントリーシート」という）を配置して孔あけ加工を行う方法が一般的に採用されている。なお、積層板としては、一般に銅張積層板が使用されることが多いが、外層に銅箔のない「積層板」であってもよい。

10

【0003】

近年、プリント基板に対する信頼性向上の要求や高密度化の進展に伴い、積層板や多層板の孔位置精度の向上や孔壁粗さの低減などの高品質の孔あけ加工が求められており、これに対応するために、ポリエチレングリコールなどの水溶性樹脂からなるシートを使用した孔あけ加工法（例えば、特許文献1参照）、金属支持箔に水溶性樹脂層を形成した孔あけ用滑剤シート（例えば、特許文献2参照）、熱硬化性樹脂薄膜を形成したアルミニウム箔に水溶性樹脂層を形成した孔あけ用エントリーシート（例えば、特許文献3参照）、潤滑樹脂組成物にノンハロゲンの着色剤を配合した孔あけ用滑剤シート（例えば、特許文献4参照）などが提案・実用化されている。

20

【0004】

また、最近の動向として、以下の特徴が挙げられる。

第一に、プリント基板の高密度は、とどまることがなく、積層板や多層板の加工孔の導通信頼性が求められている。すなわち、優れた孔位置精度が必要になる。

第二に、プリント基板の生産国は、コスト低減と半導体との産業集積を動機として、日本から、台湾・韓国を経て、中国を中心としたアジア諸国、ブラジル等に移行しつつあり、地理的変遷が続いている。

第三に、台湾・韓国には、ドリル孔あけ用エントリーシートメーカーが勃興しており、これらローカルメーカーと競争する市場環境が生まれつつある。

30

第四に、半導体関連産業であるためその需要変動が大きく、需要急減期にはドリル孔あけ用エントリーシートの在庫がサプライチェーンに発生し、需要回復期まで保管されたのち使用されることがある。また、プリント基板の高密度化により、保管後においても優れた孔位置精度が求められている。

【0005】

このような動向を背景に、ドリル孔あけ用エントリーシートは、例えば国内輸送や航空便輸送などの短時間輸送から、例えば船便常温コンテナ輸送などの長時間の常温輸送に移行させざるを得ず、また、日本よりも高温な温度環境下で保管されることもあるので、そうした輸送や保管の温度履歴を経たとしても、優れた孔位置精度を発揮することが求められている。つまり、従来よりも高温な温度履歴を経たとしても、優れた孔位置精度を発揮するドリル孔あけ用エントリーシートの開発が切望されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平4-92494号公報

【特許文献2】特開平5-169400号公報

【特許文献3】特開2003-136485号公報

【特許文献4】特開2004-230470号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで、本発明の課題は、長時間の常温輸送および／または日本よりも高温な温度環境下で保管されても、優れた孔位置精度を発揮するドリル孔あけ用エントリーシートを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記の課題を解決するため種々の検討を行った結果、ドリル孔あけ用エントリーシートの表面に形成する水溶性樹脂組成物層中に、直鎖不飽和脂肪酸塩を添加することで、その結晶化度を高めて、熱劣化加速試験後においても優れた孔位置精度を発揮して、上記課題を解決できる事を見出した。すなわち本発明は、以下の通りである。

【0009】

[1] 金属支持箔と、該金属支持箔の少なくとも片面に形成された水溶性樹脂組成物の層とを具える積層板または多層板用のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法であって、

前記水溶性樹脂組成物が、水溶性樹脂、水溶性潤滑剤および直鎖不飽和脂肪酸塩を含み、

前記金属支持箔上に前記水溶性樹脂組成物の熱溶融物を塗工した後または前記水溶性樹脂組成物を含有する溶液を塗工して乾燥させた後、冷却開始温度120～160から冷却終了温度25～40へと、60秒以内に、1.5/秒以上の冷却速度で冷却して、前記水溶性樹脂組成物の層を形成する工程を含み、

前記水溶性樹脂組成物の結晶化度が1.2以上であり、

前記水溶性樹脂組成物の層の表面硬度の標準偏差 σ が2以下で、表面硬度が8.5N/mm²以上25N/mm²以下である

ことを特徴とするドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【0010】

[2] 前記直鎖不飽和脂肪酸塩は、炭素数が3以上20以下であることを特徴とする前記[1]に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【0011】

[3] 前記直鎖不飽和脂肪酸塩は、ソルビン酸塩、オレイン酸塩、リノール酸塩からなる群から選択される1種類以上であることを特徴とする前記[1]に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【0012】

[4] 前記直鎖不飽和脂肪酸塩は、アルカリ金属塩であることを特徴とする前記[1]に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【0013】

[5] 前記水溶性樹脂は、重量平均分子量(Mw)が60,000以上400,000以下であるポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体、ポリテトラメチレングリコール及びポリアルキレングリコールのポリエステルからなる群から選択される1種類以上であることを特徴とする前記[1]に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【0014】

[6] 前記水溶性潤滑剤は、重量平均分子量(Mw)が500以上25,000以下であるポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンのモノエーテル類、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリグリセリンモノステアレート類及びポリオキシエチレンプロピレン共重合体からなる群から選択される1種類以上であることを特徴とする前記[1]に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【0015】

〔 7 〕 前記水溶性樹脂と前記水溶性潤滑剤とからなる水溶性樹脂混合物の合計 1 0 0 重量部中において、前記水溶性樹脂の配合量が 3 重量部から 8 0 重量部、前記水溶性潤滑剤の配合量が 2 0 重量部から 9 7 重量部であることを特徴とする前記〔 1 〕に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【 0 0 1 6 〕

〔 8 〕 前記直鎖不飽和脂肪酸塩の添加量が、前記水溶性樹脂と前記水溶性潤滑剤の合計 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 重量部以上 2 0 重量部以下であることを特徴とする前記〔 1 〕に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【 0 0 1 7 〕

〔 9 〕 前記水溶性樹脂組成物が、更にギ酸ナトリウムを含むことを特徴とする前記〔 1 〕に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

10

【 0 0 1 8 〕

〔 1 0 〕 前記ギ酸ナトリウムの添加量が、前記水溶性樹脂と前記水溶性潤滑剤の合計 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 重量部以上 1 . 5 重量部以下であることを特徴とする前記〔 9 〕に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【 0 0 1 9 〕

〔 1 1 〕 前記水溶性樹脂組成物は、固化温度が 3 0 以上 7 0 以下であることを特徴とする前記〔 1 〕に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【 0 0 2 0 〕

〔 1 2 〕 前記ドリル孔あけ用エントリーシートが、積層板または多層板のドリル孔あけ加工において、ドリルビット径が 0 . 0 5 mm φ 以上 0 . 3 mm φ 以下のドリル孔あけ加工に使用されるものである、前記〔 1 〕に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

20

【 0 0 2 1 〕

〔 1 3 〕 前記金属支持箔の厚みが 0 . 0 5 mm 以上 0 . 5 mm 以下であることを特徴とする前記〔 1 〕に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【 0 0 2 2 〕

〔 1 4 〕 前記金属支持箔が、厚さ 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 2 mm の樹脂皮膜を付着させたアルミニウム箔であることを特徴とする前記〔 1 3 〕に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

30

【 0 0 2 3 〕

〔 1 5 〕 前記水溶性樹脂組成物の層の厚みが 0 . 0 1 mm 以上 0 . 3 mm 以下であることを特徴とする前記〔 1 〕に記載のドリル孔あけ用エントリーシートの製造方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 4 〕

本発明のドリル孔あけ用エントリーシートは、熱劣化加速試験、例えば、空気雰囲気下における 5 0 1 時間、5 0 1 週間、5 0 1 ヶ月および 5 5 1 週間の熱劣化加速試験後における孔位置精度が 2 5 μ m 以下であり、かつ該熱劣化試験後における孔位置精度の変化率が + 1 0 % 以内と優れている。即ち、本発明のドリル孔あけ用エントリーシートは、長時間の常温輸送および / または日本よりも高温な温度環境下で保管された後でも、該輸送および / または保管前に比して孔位置精度が向上し、または孔位置精度の熱劣化が軽減されるという効果を奏する。これにより、グローバル化と需要変動に対応した高密度なドリル孔あけ加工が可能となった。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 5 〕

【 図 1 】 実施例及び比較例のエントリーシートの結晶化度（未処理）対 孔位置精度（ 5 0 1 時間熱劣化加速試験後）のグラフである。

【 図 2 】 実施例及び比較例のエントリーシートの表面硬度の標準偏差 σ（ 5 0 1 時間熱劣化加速試験後）対 孔位置精度（ 5 0 1 時間熱劣化加速試験後）のグラフである。

【 図 3 】 実施例及び比較例のエントリーシートの孔位置精度 Δ 対 結晶化度（未処理）の

50

グラフである。

【図4】実施例及び比較例のエントリーシートの孔位置精度 Δ 対 表面硬度(50 1時間熱劣化加速試験後)のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明は、金属支持箔と、該金属支持箔の少なくとも片面に形成された水溶性樹脂組成物の層とを具える積層板または多層板用のドリル孔あけ用エントリーシートであって、前記水溶性樹脂組成物が、水溶性樹脂、水溶性潤滑剤および直鎖不飽和脂肪酸塩を含み、前記水溶性樹脂組成物の層は、前記金属支持箔上に前記水溶性樹脂組成物の熱溶融物を塗工した後または前記水溶性樹脂組成物を含有する溶液を塗工して乾燥させた後、冷却開始温度120 ~ 160 から冷却終了温度25 ~ 40 へと、60秒以内に、1.5 / 秒以上の冷却速度で冷却して形成されるものであり、前記水溶性樹脂組成物の結晶化度が1.2以上であり、前記水溶性樹脂組成物の層の表面硬度の標準偏差 σ が2以下で、表面硬度が8.5 N/mm²以上25 N/mm²以下であることを特徴とするドリル孔あけ用エントリーシートである。

【0027】

本発明における水溶性樹脂は、比較的分子量の高いものである。前記水溶性樹脂組成物をシート状に形成するためには、成膜性が必要で、水溶性樹脂は水溶性樹脂組成物に成膜性を付与するために配合され、その分子構造は問わないが、重量平均分子量(Mw)が60,000以上400,000以下であることが好ましい。例えば、該水溶性樹脂は、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体、ポリテトラメチレングリコール及びポリアルキレングリコールのポリエステルからなる群から選択された1種類以上であることが好ましい。セルロース誘導体としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。ここで、ポリアルキレングリコールのポリエステルとは、ポリアルキレングリコールと二塩基酸とを反応させて得られる縮合物である。ポリアルキレングリコールの例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールやこれらの共重合体で例示されるグリコール類が挙げられる。また、二塩基酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸等が挙げられる。また、ピロメリット酸などの多価カルボン酸を部分エステル化してカルボキシル基を2個有する形にしたものでも良い。これらは、酸無水物でも良い。これらを1種もしくは2種以上を適宜混合して使用することも可能であるが、ポリエチレンオキサイド(PEO)であることが、より好ましい。

【0028】

本発明における水溶性潤滑剤は、比較的分子量の低いものである。該水溶性潤滑剤は、前記水溶性樹脂組成物に潤滑性を付与するために配合され、その分子構造は問わないが、重量平均分子量(Mw)が500以上25,000以下であることが好ましい。水溶性潤滑剤として、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール；ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどで例示されるポリオキシエチレンのモノエーテル類；ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート；ヘキサグリセリンモノステアレート、デカヘキサグリセリンモノステアレートなどで例示されるポリグリセリンモノステアレート類；ポリオキシエチレンプロピレン共重合体などが挙げられ、1種もしくは2種以上を適宜配合して使用することも可能であるが、ポリエチレングリコール(PEG)であることが、より好ましい。

【0029】

直鎖不飽和脂肪酸塩は、直鎖不飽和脂肪酸に含まれている一つ以上の解離しうる水素イオンを金属イオンやアンモニウムイオンなどの陽イオンで置換した化合物をいう。直鎖不

10

20

30

40

50

飽和脂肪酸塩を構成する直鎖不飽和脂肪酸は、その分子中に炭素 - 炭素不飽和結合を 1 つ以上有する直鎖状の炭素鎖を有している脂肪酸であれば特に限定されない。炭素 - 炭素不飽和結合は、炭素 - 炭素二重結合であることが好ましい。

直鎖不飽和脂肪酸塩は、炭素数が 3 以上 20 以下であることが好ましく、6 以上 18 以下であることがより好ましい。好適な直鎖不飽和脂肪酸塩としては、例えば、ソルビン酸塩（炭素数 6）、オレイン酸塩（炭素数 18）、リノール酸塩（炭素数 18）などが挙げられる。

また、直鎖不飽和脂肪酸塩は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。そして、樹脂組成物への分散性、水への溶解性、取り扱い及び入手の容易性等の観点から、直鎖不飽和脂肪酸塩は、カリウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩が好ましい。

そして、直鎖不飽和脂肪酸塩の中でも、オレイン酸ナトリウムが特に好ましい。

【0030】

本発明における直鎖不飽和脂肪酸塩は、該直鎖不飽和脂肪酸塩をドリル孔あけ用エントリーシートの樹脂組成物層に配合することにより、該樹脂組成物の熱安定性を向上させる作用を持つ。ここで、一般的に熱安定化剤や酸化防止剤と呼ばれている他の物質でも、該樹脂組成物に配合することにより熱安定性を向上させることができる場合もあるが、これらの物質にドリル孔あけ用エントリーシートの孔位置精度を向上させる効果はない。一方、直鎖不飽和脂肪酸塩をドリル孔あけ用エントリーシートの樹脂組成物に配合することにより、樹脂組成物の結晶化度を高め、樹脂組成物層表面硬度のばらつきを小さくすることで、ドリル孔あけ用エントリーシートとしての特性を向上させる作用がある。

【0031】

本発明における水溶性樹脂と水溶性潤滑剤の配合量は、水溶性樹脂と水溶性潤滑剤とからなる水溶性樹脂混合物の合計 100 重量部中において、水溶性樹脂が 3 重量部から 80 重量部、水溶性潤滑剤が 20 重量部から 97 重量部の範囲であることが好ましい。水溶性樹脂が 3 重量部未満ではシート形成性に乏しく、一方、水溶性樹脂が 80 重量部を超えるとドリルビットへの樹脂巻き付きが多くなるため、好ましくない。

【0032】

本発明は、水溶性樹脂組成物の結晶化度が 1.2 以上であることが重要である。直鎖不飽和脂肪酸塩は、本発明のドリル孔あけ用エントリーシートの水溶性樹脂組成物の結晶化度を高め、孔位置精度を向上させる作用効果を有するのはもちろんだが、熱劣化加速試験、例えば、空気雰囲気下における熱劣化加速試験後において、特に孔位置精度を向上させる、または孔位置精度の熱劣化を軽減する特徴的な作用効果を示すことを、本発明者らは見出した。直鎖不飽和脂肪酸塩を添加することで、熱劣化加速試験後に、水溶性樹脂組成物層の表面硬度の標準偏差 σ がさらに小さくなる実験例、および熱劣化加速試験後にも、表面硬度の標準偏差 σ を低い水準に維持する実験例が多く観測された。他の配合や工程条件にもよるが、熱劣化加速試験後に水溶性樹脂組成物層の表面硬度の均一性を高い水準に維持、又は該均一性を向上させることが直鎖不飽和脂肪酸塩の特徴的な作用である。この作用効果を一因として、本発明のドリル孔あけ用エントリーシートは、長時間の常温輸送および/または日本よりも高温な温度環境下で保管されたとしても、孔位置精度の熱劣化軽減または孔位置精度の向上という効果を奏すると考えられる。

【0033】

ところで、前記熱劣化加速試験とは、空気雰囲気下で常温よりも高い温度に所定時間置いておく試験を指す。その温度は、前記水溶性樹脂組成物の固化温度よりも高く、融点よりも低い温度に、適宜設定する。

【0034】

前記熱劣化加速試験の条件設定について、以下にさらに具体的に説明する。本発明のドリル孔あけ用エントリーシートに含まれる水溶性樹脂組成物の融点は概ね 60 近辺であり、それ以上の温度に達した場合、水溶性樹脂の層としての形態を維持することができなくなる場合がある。そのために、熱劣化加速試験の試験温度については水溶性樹脂組成物の融点よりも低く、かつ常温よりも高い温度に設定する必要がある。また、熱劣化加速試

10

20

30

40

50

験の試験期間については、実際の輸送機関を考慮する必要がある。即ち、熱劣化加速試験の温度ならびに期間については、i) 50℃、1時間、ii) 50℃、1週間、iii) 50℃、1ヶ月、iv) 55℃、1週間の4条件において評価を行うことで、本発明のドリル孔あけ用エントリーシートの熱劣化安定性の効果を確認することが可能である。試験温度条件が50℃未満の場合、水溶性樹脂組成物層に与える熱劣化の影響が小さく、熱安定性の効果が比較し難く、60℃以上の場合、上述のように水溶性樹脂組成物層の形状を維持できない場合があり、ドリル孔あけ用エントリーシートとしての特性を評価することができなくなる可能性がある。また、上記の熱劣化加速試験の条件は、実際の海路におけるコンテナ内の温度、期間も考慮し設定されたものである。例えば、海路における輸送時の環境について、アメリカ東海岸から日本まで要する期間は1ヶ月程度、7～8月におけるコンテナ内温度は40℃以下、インドから日本まで要する期間は1ヶ月程度、9～10月におけるコンテナ内温度は50℃程度、マレーシアから日本まで要する期間は15日程度、8月におけるコンテナ内温度は40℃程度である。

【0035】

直鎖不飽和脂肪酸塩の添加量は、前記水溶性樹脂と前記水溶性潤滑剤の合計100重量部に対して0.01重量部以上20重量部以下であることが好ましい。直鎖不飽和脂肪酸塩の添加量が、0.01重量部未満の場合、効果を得られにくい。一方、直鎖不飽和脂肪酸塩の添加量が、20重量部を超える場合、直鎖不飽和脂肪酸塩を前記水溶性樹脂組成物中に均一に分散させることが困難になり、水溶性樹脂組成物層表面から直鎖不飽和脂肪酸塩が析出することがある。直鎖不飽和脂肪酸塩が析出すると、ドリルビットに当たり孔位置精度の悪化、ドリルビット折損が発生し、直鎖不飽和脂肪酸塩がドリル孔あけ加工後の孔壁内に残存してしまう可能性がある。したがって、直鎖不飽和脂肪酸塩の添加量は0.01重量部以上20重量部以下であることが好ましく、適宜最適化することが望ましい。例えば、直鎖不飽和脂肪酸塩の添加量は、より好ましくは0.1重量部以上であり、更に好ましくは0.2重量部以上18重量部以下であり、更により好ましくは1重量部以上16重量部以下であり、さらにより一層好ましくは4重量部以上12重量部以下である。

【0036】

本発明のドリル孔あけ用エントリーシートに用いる水溶性樹脂組成物は、更にギ酸ナトリウムを含むことが好ましい。該ギ酸ナトリウムは、水溶性樹脂組成物に添加することで、その水溶性樹脂組成物の結晶化度を高める作用があり、孔位置精度向上に寄与する核剤である。ギ酸ナトリウムの添加量は、前記水溶性樹脂と前記水溶性潤滑剤の合計100重量部に対して0.01重量部以上1.5重量部以下であることが好ましい。ギ酸ナトリウムの添加量が0.01重量部未満の場合、結晶化度を高める作用が発現しにくい。したがって、ギ酸ナトリウムの添加量は0.01重量部以上であることが好ましく、更に好ましくは0.05重量部以上であり、より一層好ましくは0.1重量部以上であり、特に好ましくは0.25重量部以上1.0重量部以下である。一方、ギ酸ナトリウムの添加量が1.5重量部を超えると、ギ酸ナトリウムが前記水溶性樹脂組成物層の表面に析出し、不具合が生じることがあり、好ましくない。

【0037】

本発明における直鎖不飽和脂肪酸塩とギ酸ナトリウムは、前述の通り、目的とする作用が異なる。このため、直鎖不飽和脂肪酸塩単独で用いるよりも、直鎖不飽和脂肪酸塩とギ酸ナトリウムとを併用することが好ましい。例えば、後述の比較例に示すとおり、直鎖不飽和脂肪酸塩およびギ酸ナトリウムを添加しない樹脂組成の場合、50℃1時間の熱劣化加速試験前の孔位置精度に比して、50℃1時間の熱劣化加速試験後に孔位置精度が悪化する例が見受けられる。逆に、後述の実施例に示すとおり、水溶性樹脂、水溶性潤滑剤、直鎖不飽和脂肪酸塩およびギ酸ナトリウムを含む樹脂組成の場合には、空気雰囲気下における50℃1時間の熱劣化加速試験前に孔位置精度が良好で、該熱劣化加速試験後に、孔位置精度がさらに向上する例が見受けられる。このような事実は従来知られていなかった。本発明者らは、前記水溶性樹脂組成物において、その結晶構造が3次元構造で、球晶が面方向(XY方向)にひしめき合い、かつ、深さ方向(Z方向)に層状に球晶層を

形成する構造であること、そして、高分子はそのすべてが球晶化せずに非晶部分が存在するから、水溶性の直鎖不飽和脂肪酸塩は、3次元構造の細部に分散して、非晶部の球晶形成に寄与し、緻密な球晶形成とその樹脂組成物層の表面硬度の標準偏差 σ をさらに小さくする作用があると考えている。

【0038】

なお、直鎖不飽和脂肪酸塩は、通常水溶性であるため、ドリル孔あけ加工後の孔壁に残存したとしても、水で洗浄できるので好ましい。

【0039】

直鎖不飽和脂肪酸塩の添加方法は、任意の方法を選択できる。あらかじめ、直鎖不飽和脂肪酸塩を水か溶剤に溶解させてから前記水溶性樹脂組成物に添加してもよいし、直接水溶性樹脂組成物に添加してもよい。直鎖不飽和脂肪酸塩をあらかじめ水か溶剤に溶解させてから、水溶性樹脂組成物に添加する方法は、均一に分散させやすい。

【0040】

また、前記水溶性樹脂組成物の調製工程で溶媒を用いる場合、該溶媒として、水だけではなく、水と、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコールとを混合した混合溶媒を用いることもできる。該溶媒を用いることで、水溶性樹脂組成物中に残留する気泡を低減させる作用効果がある。一方、直鎖不飽和脂肪酸塩は、水溶性樹脂組成物の結晶化度を高め、熱劣化加速試験後の水溶性樹脂組成物層の表面硬度の標準偏差 σ を小さくして、孔位置精度を優れたものとする作用効果がある。上記溶媒として、水とエチルアルコールとの混合溶媒、又は水とメチルアルコールとの混合溶媒を用いることが、前記直鎖不飽和脂肪酸塩の作用効果と相まって孔位置精度を優れたものとするので好ましい。これら二つの混合溶媒の中でも、該効果の観点から水とメチルアルコールとの混合溶媒がより好ましい。

【0041】

結晶化度の測定法としては、X線回折、DSC(Differential Scanning Calorimetry、示差走査熱量計)などがあるが、本発明ではDSCを用いた相対的な値として結晶化度を定義する。

【0042】

第一に、DSC(SII Nanotechnology Inc.製 DSC6220)を用いて、30 から100 に昇温後、100 で3分間保持、次いで、100 から30 に冷却後、30 で3分間保持し、このとき昇温速度は+3 /分、冷却速度は-3 /分である。このサイクルを2回実施し、2回目の降温時の固化熱量を算出する。2回目の固化時のピークは、1回目にして、固化温度がばらつかず、その組成自体の固化温度を得られるから、これを用いる。10mgの水溶性樹脂組成物試料を用いて測定を行い、得られたデータから試料1mgあたりの固化熱量を算出し、それを水溶性樹脂組成物試料の固化熱量とする。

【0043】

第二に、本発明において、標準樹脂組成物(A)は、重量平均分子量(Mw)が110,000のポリエチレンオキサイド(明成工業化学株式会社製 アルコックスL11)100重量部に対して着色剤である2,7-ナフタレンジスルホン酸,3-ヒドロキシ-4-[(4-スルホ-1-ナフタレン)アゾ]-,トリナトリウム塩(赤色2号)を5重量部添加したものである。そして、標準樹脂組成物(A)の結晶化度は、DSCを用いて、2回目の降温時の固化熱量を算出し、この固化熱量を標準樹脂組成物(A)の固化熱量とし、結晶化度1.0と定義する。

【0044】

第三に、本発明において、個々の試料の結晶化度は、次の手順で、算出する。例えば、実施例および比較例の場合、前記のDSC分析を行い、2回目の降温時の固化熱量を算出する。そして、次の式から試料の結晶化度を算出する。

試料の結晶化度 = 試料の固化熱量 ÷ 標準樹脂組成物(A)の固化熱量

【0045】

本発明において、水溶性樹脂組成物の固化温度は、前記と同様にDSCの測定により求める。測定条件は前記結晶化度測定と同じ条件で、2回目の降温時の固化時の発熱ピークのピークトップ温度を固化温度として用いる。

【0046】

本発明者らは、エントリーシートの性能に影響する水溶性樹脂組成物の層の状態は、金属支持箔表面に形成した水溶性樹脂組成物の層が、熔融状態から冷却されて固化する際に決まると考えている。したがって、昇温しながらの熔融温度や熔融熱量ではなくて、前述の通り、降温しながらの固化温度および固化熱量に注目する必要がある。具体的には、水溶性樹脂組成物の固化温度が高いほど結晶化度が高まり、熱に対して安定になる。その結果、ドリル孔あけ用エントリーシートの水溶性樹脂組成物の結晶状態は、運搬および/または保管環境の熱履歴に、左右され難くなり、孔位置精度が向上する。例えば、前記水溶性樹脂組成物に、直鎖不飽和脂肪酸塩、または、直鎖不飽和脂肪酸塩とギ酸ナトリウムを添加することは、これらを添加しない場合に比して、固化温度を高めやすくなるので、結晶化度が向上し、その結果として、孔位置精度を優れた値にできる。特に、熱劣化加速試験、例えば、空気雰囲気下における熱劣化加速試験後において、孔位置精度を優れた値にできる。樹脂組成にもよるが、直鎖不飽和脂肪酸塩単独添加に比して、直鎖不飽和脂肪酸塩とギ酸ナトリウムを添加することは、より固化温度を高めやすいので好ましい。よって、水溶性樹脂組成物の固化温度は30以上が好ましく、より好ましくは35以上、更に好ましくは40以上、より一層好ましくは42以上、更に一層好ましくは44以上、特に好ましくは46以上である。一方、水溶性樹脂組成物の固化温度が高いほど、ドリル孔あけ用エントリーシートとしての潤滑性能を損なう。したがって、水溶性樹脂組成物の固化温度は70以下が好ましく、より好ましくは65以下、より一層好ましくは60以下である。

【0047】

金属支持箔の少なくとも片面に、水溶性樹脂組成物の層を形成した積層板または多層板用のドリル孔あけ用エントリーシートであって、前記水溶性樹脂組成物の結晶化度1.2以上であることを特徴とするドリル孔あけ用エントリーシートは、これまで開示されていない。本発明者らは、前述の通り、結晶化度の数値が高いことは、孔位置精度向上に寄与することを見出した。例えば、前記水溶性樹脂組成物に、直鎖不飽和脂肪酸塩、または、直鎖不飽和脂肪酸塩とギ酸ナトリウムを添加することは、これらを添加しない場合に比して、結晶化度を高め、その結果として、孔位置精度を優れた値にできる。特に、直鎖不飽和脂肪酸塩は、前述の通り、ギ酸ナトリウムとは作用が異なるため、熱劣化加速試験、例えば、空気雰囲気下における501時間の熱劣化加速試験後において、孔位置精度を優れた値にできる特長がある。よって、水溶性樹脂組成物の結晶化度は、1.2以上であり、1.25以上であることが好ましく、1.3以上であることがより好ましく、1.35以上であることが更に好ましく、1.4以上であることがより一層好ましい。

【0048】

また、本発明者らは、水溶性樹脂組成物層の表面硬度の値が、ドリル孔あけ加工時の孔位置精度に影響することを見出した。具体的には、水溶性樹脂組成物層の表面硬度のばらつきが重要で、表面硬度を均一に制御する必要がある。すなわち、表面硬度の標準偏差 σ を小さくする必要がある。例えば、前記水溶性樹脂組成物に、直鎖不飽和脂肪酸塩、または、直鎖不飽和脂肪酸塩とギ酸ナトリウムを添加することは、これらを添加しない場合に比して、結晶化度が向上し、表面硬度のばらつきを小さくできる。特に、熱劣化加速試験、例えば、空気雰囲気下における熱劣化加速試験後において、表面硬度のばらつきを小さくできる。その結果として、孔位置精度を優れた値にできると考えられる。水溶性樹脂組成物層の表面硬度測定方法については、ダイナミック超微小硬度計(株式会社島津製作所製、DUH-211)を用いて、圧子:Triangular 115、試料力:10mN、負荷速度:0.7316mN/sec、負荷保持時間:10sec、ポアソン比:0.07の条件下で、ドリル孔あけ用エントリーシートの垂直上部より、任意の10点における水溶性樹脂組成物層の表面硬度(マルテンス硬さ)を測定する。その際の得られた表面

硬度の平均値と標準偏差 σ を算出する。

【 0 0 4 9 】

水溶性樹脂組成物層の表面硬度の標準偏差 σ は 2 以下であることが必要である。標準偏差 σ が 2 を超える場合、表面硬度のばらつきが大きすぎて孔位置精度がばらつくため、好ましくない。したがって、水溶性樹脂組成物層の表面硬度の標準偏差 σ は 2 以下であり、1.0 以下であることが好ましく、0.5 以下であることが最も好ましい。

【 0 0 5 0 】

また、水溶性樹脂組成物層の表面硬度が 8.5 N/mm^2 よりも小さいと、ドリルビットがドリル孔あけ用エントリーシートに接触する際、その穿孔位置が定まらず、孔位置精度劣化を招きやすい。したがって、水溶性樹脂組成物層の表面硬度値は 8.5 N/mm^2 以上であり、好ましくは 9 N/mm^2 以上、より好ましくは 9.5 N/mm^2 以上、より一層好ましくは 10 N/mm^2 以上である。一方、水溶性樹脂組成物層の表面硬度値が 25 N/mm^2 よりも大きい場合、ドリルビット折損の懸念が高まる。したがって、水溶性樹脂組成物層の表面硬度は 25 N/mm^2 以下であり、好ましくは 20 N/mm^2 以下である。

【 0 0 5 1 】

本発明のドリル孔あけ用エントリーシートの熱安定性は、熱劣化加速試験前後の孔位置精度変化率(%)、および、表面硬度の標準偏差 σ (N/mm^2) で確認できる。熱劣化加速試験とは、前述の通り、空気雰囲気下において常温よりも高い温度に所定時間置いておく試験を指す。具体的には、防爆型乾燥機 (E S P E C 社製 S P H H - 2 0 2) を用いて、大気開放 (空気雰囲気下) 下で、 $50 \times 100 \text{ mm}$ のサイズにカットしたドリル孔あけ用エントリーシートを、水溶性樹脂組成物層を上層にして (金属支持箔を下層にして) 平置きに置き、例えば、50 1 時間放置し、その後、室温 (25) 雰囲気下に放置する。なお、熱劣化加速試験温度は、水溶性樹脂組成物の固化温度よりも高く、融点よりも低い温度に、適宜設定する。融点より高い温度では、水溶性樹脂組成物が溶けてしまい、溶ける前までに備えていた性能がわからなくなるので、ドリル孔あけ用エントリーシートとしての特性評価ができない。一方、固化温度より低い温度では、熱安定性を調べる加速試験にならない。

【 0 0 5 2 】

ドリル孔あけ用エントリーシートの孔位置精度は、加工基材やドリル孔あけ加工条件、ドリルビット径などの影響を受けて異なる。それゆえ、単純な孔位置精度値を比較するのではなく、相対的な比較を行うためには、熱劣化加速試験、例えば、空気雰囲気下における 50 1 時間の熱劣化加速試験前後における孔位置精度の変化率(%)を比較する方法を採ることができる。ここで、孔位置精度の変化率は、以下の式から算出することができる。

【 0 0 5 3 】

$$\begin{aligned} \text{孔位置精度の変化率 (\%)} = \\ (\text{熱劣化加速試験後の孔位置精度} - \text{熱劣化加速試験前の孔位置精度}) \\ \div \text{熱劣化加速試験前の孔位置精度} \times 100 \end{aligned}$$

【 0 0 5 4 】

本発明において、熱劣化加速試験、例えば、空気雰囲気下における 50 1 時間の熱劣化加速試験前後における孔位置精度の変化率(%)は、+10%以内であることが好ましい。この意味は、熱劣化加速試験前後で、孔位置精度が小さくなれば (孔位置精度が向上すれば) 値はマイナスになり、孔位置精度が大きくなれば (孔位置精度が悪化すれば) 値はプラスになるということであり、マイナス値が大きいほど、熱劣化防止の性能が優れている。したがって、熱劣化加速試験前後における孔位置精度の変化率は、+10%以内が好ましく、+5%以内がより好ましく、0%がさらに好ましく、-5%以内がさらにより好ましい。また、言うまでもないことではあるが、前記孔位置精度変化率(%)の値が一見優れた値にみえても、絶対値としての孔位置精度 (μm) もまた優れていなければ、目的に合わないことになる。

【0055】

本来、ドリル孔あけ用エントリーシートに要求される孔位置精度特性について、ドリルビット径や加工する基材によって規格値は様々である。例えば、本願実施例で行っているドリルビット径が $0.2\text{ mm } \phi$ の評価条件の場合、該規格値は $Ave. + 3\sigma$ の平均値で $20\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。例えば、その際に、該シートが本来有する孔位置精度の値が $18\text{ }\mu\text{m}$ である時、該シートが高温化に晒され、孔位置精度が悪化した場合、 $+10\%$ で $19.8\text{ }\mu\text{m}$ 、 $+15\%$ で $20.7\text{ }\mu\text{m}$ 、 $+20\%$ で $21.6\text{ }\mu\text{m}$ となり、規格値を超えてしまうことになる。そのためにも、ドリル孔あけ用エントリーシートは周囲の熱に対して安定である必要があり、孔位置精度の悪化率が $+10\%$ 以内が好ましく、設計値通りの孔位置精度を維持することが好ましい。

10

【0056】

水溶性樹脂組成物の調製方法としては、単一および複数からなる水溶性樹脂成分を溶媒に溶解させてから、その溶液に直鎖不飽和脂肪酸塩、または、直鎖不飽和脂肪酸塩とギ酸ナトリウムを加えて水溶性樹脂組成物の溶液とする方法や、単一および複数からなる水溶性樹脂成分を熱溶解させてから、さらに直鎖不飽和脂肪酸塩、または、直鎖不飽和脂肪酸塩とギ酸ナトリウムを加えて水溶性樹脂組成物の熱溶解物とする方法などが例示される。

【0057】

本発明において、水溶性樹脂組成物層を形成する方法としては、例えば、水溶性樹脂組成物を、適宜熱溶解するか、溶媒に溶解もしくは分散させた液状として、金属支持箔の少なくとも片面に塗工、乾燥させて水溶性樹脂組成物層を形成する方法や、予め水溶性樹脂組成物層を形成した後に、金属支持箔の少なくとも片面に水溶性樹脂組成物層を重ね、ロール等で加熱するか又は接着剤等により、貼り合わせる方法などがある。水溶性樹脂組成物層の製造方法としては、工業的に使用される公知の方法であれば、特に限定されない。具体的には、水溶性樹脂組成物をロールやニードー、または他の混練手段を使用し、適宜加熱溶解して混合し、ロール法やカーテンコート法などで、離型フィルム上に水溶性樹脂組成物層を形成する方法や、水溶性樹脂組成物をロールやT-ダイ押出機等を使用し、予め所望の厚さの水溶性樹脂組成物シートに形成する方法などが例示される。また、水溶性樹脂組成物層を形成する金属支持箔の表層に予め樹脂皮膜が形成されていることは、金属支持箔と水溶性樹脂組成物層を積層一体化させる上で好都合である。

20

【0058】

また、前記水溶性樹脂組成物の溶液を直接金属支持箔上に、塗工した後、水溶性樹脂組成物溶液を乾燥させる条件としては、水溶性樹脂組成物層の厚さによって、最適化することが望ましい。具体的には、温度 $120 \sim 160$ を、 $10\text{ 秒} \sim 600\text{ 秒}$ 間保持して乾燥させることが好ましく、温度 $120 \sim 160$ を、 $10\text{ 秒} \sim 500\text{ 秒}$ 間保持して乾燥させることが更に好ましく、温度 $120 \sim 160$ を、 $15\text{ 秒} \sim 400\text{ 秒}$ 間保持して乾燥させることがより一層好ましく、温度 $120 \sim 150$ を、 $20\text{ 秒} \sim 300\text{ 秒}$ 間保持して乾燥させることが特に好ましい。乾燥温度が 120 未満の場合、又は、乾燥温度での保持時間が 10 秒 未満の場合、水溶性樹脂組成物層の内部に溶媒が残留する可能性があり、あるいは、水溶性樹脂組成物を溶融させるために必要な熱量が不足するため、不均一な水溶性樹脂組成物層になる可能性がある。一方、乾燥温度が 200 を超えて高い場合、又は、保持時間が 600 秒 を超えた場合には、水溶性樹脂組成物の分解を生じ、外観に問題が生じるおそれがある。

30

40

【0059】

ドリル孔あけ用エントリーシートの水溶性樹脂組成物の冷却条件は、一般的には冷却速度が $1.2 / \text{秒}$ 未満である。本発明における前記水溶性樹脂組成物の冷却条件としては、冷却速度 $1.2 / \text{秒}$ 未満でもよいが、冷却開始温度 $120 \sim 160$ から冷却終了温度 $25 \sim 40$ へと、 60 秒 以内に、 $1.5 / \text{秒}$ 以上の冷却速度で冷却させることが好ましい。むろん、冷却終了温度は、水溶性樹脂組成物の固化温度よりも低い温度に設定する必要がある。しかしながら、前記冷却終了温度が 15 を超えて低い場合には、前記エントリーシートに反りが生じ、また、後工程で結露の原因になることがあるため好ま

50

しくない。前記冷却速度が1.5 /秒未満の場合、冷却時間が長くなり、60秒を超えるおそれがあるため好ましくない。したがって、冷却条件は、温度120 ~ 160 から温度25 ~ 40 へと、50秒以内に、2 /秒以上の冷却速度で冷却させることがより好ましく、温度120 ~ 160 から温度25 ~ 40 へと、40秒以内に、2.5 /秒以上の冷却速度で冷却させることがより好ましく、温度120 ~ 160 から温度25 ~ 40 へと、30秒以内に、3 /秒以上の冷却速度で冷却させることがより好ましく、温度120 ~ 160 から温度25 ~ 40 へと、20秒以内に、4.5 /秒以上の冷却速度で冷却させることがさらに好ましく、温度120 ~ 160 から温度25 ~ 40 へと、15秒以内に、6 /秒以上の冷却速度で冷却させることが最も好ましい。

10

【0060】

本発明のドリル孔あけ用エントリーシートに使用される金属支持箔の金属種としてはアルミニウムが好ましく、金属支持箔の厚みは通常0.05 ~ 0.5 mm、好ましくは0.05 ~ 0.3 mmである。金属支持箔の厚みが0.05 mm未満では、ドリル孔あけ加工時に積層板のバリが発生し易く、一方、0.5 mmを超えると、ドリル孔あけ加工時に発生する切り粉の排出が困難になる。また、アルミニウム箔の材質としては、純度95%以上のアルミニウムが好ましく、具体的にはJIS-H4160に規定される、5052、3004、3003、1N30、1N99、1050、1070、1085、8021などが例示される。金属支持箔に高純度のアルミニウム箔を使うことで、ドリルビットの衝撃の緩和や食いつき性が向上し、水溶性樹脂組成物によるドリルビットの潤滑効果と相俟って、加工孔の孔位置精度が向上する。また、これらアルミニウム箔に、予め厚さ0.001 ~ 0.02 mmの樹脂皮膜が形成されているアルミニウム箔を使用すると、水溶性樹脂組成物との密着性の点から好ましい。樹脂皮膜の厚さは、0.001 ~ 0.01 mmであることが、より好ましい。樹脂皮膜に使用される樹脂は特に限定されず、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであっても良い。たとえば、熱可塑性樹脂としてはウレタン系重合体、酢酸ビニル系重合体、塩化ビニル系重合体、ポリエステル系重合体及びそれらの共重合体が例示される。熱硬化性樹脂としては、エポキシ系樹脂、シアネート系樹脂などの樹脂が例示される。ならびに、本発明で用いる金属支持箔としては、市販の金属箔に予め樹脂被膜を公知の方法でコーティングしたものをを用いても良い。

20

【0061】

尚、前記直鎖不飽和脂肪酸塩の作用効果は、前述の通り、水溶性樹脂組成物に添加して、結晶化度を向上させて、表面硬度のばらつきを小さくして、孔位置精度を優れた値に向上させることにある。したがって、前記樹脂被膜に添加したとしても、期待する作用効果を発現しない。

30

【0062】

本発明のドリル孔あけ用エントリーシートは、積層板または多層板のドリル孔あけ加工において、ドリルビット径が0.05 mmφ以上0.3 mmφ以下のドリル孔あけ加工に使用することを想定している。特に、孔位置精度が重要になる0.05 mmφ以上0.15 mmφ以下の小径用途、なかでも0.05 mmφ以上0.105 mmφ以下の極小径用途には、好適である。

40

【0063】

本発明のドリル孔あけ用エントリーシートにおける水溶性樹脂組成物層の厚みは、ドリル孔あけ加工する際に使用するドリルビット径や加工する積層板または多層板の構成などによって異なるが、通常0.01 ~ 0.3 mmの範囲であり、0.02 ~ 0.2 mmの範囲が好ましく、さらに好ましくは0.02 ~ 0.12 mmの範囲である。水溶性樹脂組成物層の厚みが、0.01 mm未満では、十分な潤滑効果が得られず、孔壁粗さの悪化、またドリルビットへの負荷が大きくなりドリルビット折損が生じる。一方、水溶性樹脂組成物層の厚みが0.3 mmを超えると、ドリルビットへの樹脂巻き付きが増加する場合がある。

【0064】

50

ドリル孔あけ用エントリーシートを構成する各層の厚みは、次のようにして測定する。ドリル孔あけ用エントリーシートの水溶性樹脂組成物層面からクロスセクションポリッシャー（日本電子データム株式会社製 CROSS-SECTION POLISHER SM-09010）、またはウルトラミクロトーム（Leica社製 EM UC7）にてドリル孔あけ用エントリーシートを水溶性樹脂組成物層に対して垂直方向に切断後、SEM（走査型電子顕微鏡、Scanning Electron Microscope、KEYENCE社製 VE-7800）にて断面に対して垂直方向から断面を観察し、900倍の視野にてアルミニウム層および水溶性樹脂組成物層の厚さを測定する。1視野に対して、5箇所の厚みを測定し、その平均を各層の厚みとする。

【0065】

10

本発明のドリル孔あけ用エントリーシートを用いたドリル孔あけ加工は、プリント基板材料、例えば積層板または多層板をドリル孔あけ加工する際に、積層板または多層板を1枚または複数枚を重ねたものの少なくとも最上面に、該エントリーシートの金属支持箔側がプリント基板材料に接するように配置し、ドリル孔あけ用エントリーシートの水溶性樹脂組成物層の面から、ドリル孔あけ加工を行うものである。

【実施例】

【0066】

以下に実施例、比較例を示し、本発明を具体的に説明する。なお、下記の実施例は、本発明の実施形態の一例を示したに過ぎず、これらに限定されるものではない。また、本実施例において、「ポリエチレングリコール」を「PEG」、「ポリエチレンオキサイド」を「PEO」、「ポリエーテルエステル」を「PEE」、「メチルアルコール」を「MeOH」、「エチルアルコール」を「EtOH」と略記することがある。

20

【0067】

表1に、実施例及び比較例のドリル孔あけ用エントリーシートの製造に用いた、樹脂、熱安定化剤等の原料仕様を示す。なお、本発明において熱安定化剤とは、ドリル孔あけ用エントリーシートの孔位置精度の熱劣化を軽減する、または熱によりドリル孔あけ用エントリーシートの孔位置精度を向上させる作用効果を発現する添加剤である。具体的には、空気雰囲気下さらす熱劣化加速試験後、後述する所定のドリル孔あけ条件において、上記の作用効果を発現する添加剤である。該熱安定化剤としては、本発明で使用する直鎖不飽和脂肪酸塩（ソルビン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、リノール酸ナトリウム）だけでなく、標準試料に用いる2,7-ナフタレンジスルホン酸,3-ヒドロキシ-4-[(4-スルホ-1-ナフタレン)アゾ]-,トリナトリウム塩（赤色2号）が挙げられる。

30

【0068】

【表 1】

区分		名称または条件	商品名	メーカー	備考
樹脂	PEO	ポリエチレンオキサイド	アルコックスL11	明成化学工業株式会社	Mw=110,000
	PEG	ポリエチレングリコール	PEG20000	三洋化成株式会社	Mw=20,000
	PEE	ポリエーテルエステル	パオゲンPP-15	第一工業製薬株式会社	Mw=100,000
熱安定化剤	(a)	ソルビン酸ナトリウム	—	東京化成工業株式会社	直鎖不飽和脂肪酸塩
	(b)	オレイン酸ナトリウム	—	関東化学株式会社	直鎖不飽和脂肪酸塩
	(c)	オレイン酸カリウム	—	東京化成工業株式会社	直鎖不飽和脂肪酸塩
	(d)	リノール酸ナトリウム	—	東京化成工業株式会社	直鎖不飽和脂肪酸塩
	(n)	赤色2号	Amaranth	関東化学株式会社	—
添加剤	(e)	ヘキサン酸ナトリウム	—	東京化成工業株式会社	直鎖飽和脂肪酸塩
	(f)	ステアリン酸ナトリウム	—	関東化学株式会社	直鎖飽和脂肪酸塩
	(g)	ステアリン酸カルシウム	—	関東化学株式会社	直鎖飽和脂肪酸塩
	(h)	L-グルタミン酸ナトリウム	—	関東化学株式会社	その他有機酸塩
	(i)	ギ酸カルシウム	—	関東化学株式会社	その他有機酸塩
	(j)	安息香酸ナトリウム	—	関東化学株式会社	その他有機酸塩
	(k)	酢酸カルシウム1水和物	—	関東化学株式会社	その他有機酸塩
	(l)	炭酸ナトリウム1水和物	—	関東化学株式会社	その他有機酸塩
	(m)	ハイドロキノン	—	関東化学株式会社	酸化防止剤
核剤	ギ酸ナトリウム	—	三菱ガス化学株式会社	—	
溶媒	メチルアルコール	—	三菱ガス化学株式会社	—	
	エチルアルコール	—	和光純薬工業株式会社	—	
ドリルビット	—	CFU020S	タンガロイ株式会社	0.2mmφ	
アルミニウム箔	—	0.1mmt	三菱アルミニウム株式会社	JIS規格1100	
	—	0.07mmt	三菱アルミニウム株式会社	JIS規格1100	

10

20

【0069】

<実施例1>

重量平均分子量 110,000 のポリエチレンオキサイド（明成化学工業株式会社製、アルコックスL11）80重量部と重量平均分子量 20,000 ポリエチレングリコール（三洋化成工業株式会社製、PEG20000）20重量部を、樹脂固形分が30%になるように、水とMeOHの混合溶媒に完全に溶解させた。この時の水とMeOHとの比率を70重量部対30重量部とした。

30

【0070】

さらに、この水溶性樹脂混合物の固形分100重量部に対して0.1重量部のオレイン酸ナトリウム（関東化学株式会社製）を添加し、完全に溶解させた。この水溶性樹脂組成物の溶液を、片面に厚み0.01mmのエポキシ樹脂皮膜を形成したアルミニウム箔（JIS規格1100、厚さ0.1mm、三菱アルミニウム株式会社製）にバーコーターを用いて乾燥後の水溶性樹脂組成物層が0.05mmになるように塗工し、乾燥機にて120、5分間乾燥させ、さらに3.1/秒の冷却速度で冷却することで、ドリル孔あけ用エントリーシートを作製した。なお、冷却開始温度は120であり、冷却終了温度は27であり、3.1/秒の冷却速度で30秒で冷却開始温度から冷却終了温度まで冷却した。

40

【0071】

得られたドリル孔あけ用エントリーシートを、厚さ0.2mmの銅張積層板（CCL-HL832、銅箔両面12μm、三菱ガス化学株式会社製）を5枚重ねた上に、水溶性樹脂組成物層を上にして配置し、重ねた銅張積層板の下側には当て板（ベーク板）を配置してドリルビット：0.2mmφ（タンガロイ株式会社製、CFU020S）、回転数：200,000rpm、送り速度：2.6m/minの条件でドリルビット1本につき3,000hitsで、4本のドリル孔あけ加工を行った。

【0072】

次いで、防爆型乾燥機（ESPEC社製 SPHH-202）を用いて、大気開放（空気

50

雰囲気下)下で、50×100mmのサイズにカットした、未使用の前記ドリル孔あけ用エントリーシートを、水溶性樹脂組成物層を上層にして(金属支持箔を下層にして)平置きに置き、50 1時間放置し、その後、室温(25)雰囲気下に放置した。その後、このドリル孔あけ用エントリーシートを、厚さ0.2mmの銅張積層板(CCL-HL832、銅箔両面12μm、三菱ガス化学株式会社製)を5枚重ねた上に、水溶性樹脂組成物層を上にして配置し、重ねた銅張積層板の下側には当て板(ベーク板)を配置してドリルビット:0.2mmφ(タンガロイ株式会社製、CFU020S)、回転数:200,000rpm、送り速度:2.6m/minの条件でドリルビット1本につき3,000hitsで、4本のドリル孔あけ加工を行った。

【0073】

<実施例3~13,15,17~35、比較例1,3~9,11~49>

実施例3~13,15,17~35及び比較例1,3~9,11~49については、実施例1に準じて、表2に示す水溶性樹脂組成物を調製し、この水溶性樹脂組成物の溶液を、片面に厚み0.01mmのエポキシ樹脂皮膜を形成したアルミニウム箔(JIS規格1100、厚さ0.1mm、三菱アルミニウム株式会社製)にバーコーターを用いて乾燥後の水溶性樹脂組成物層が0.05mmになるように塗工し、乾燥機にて120、5分間乾燥させた。さらに、実施例3~12,15,17~35及び比較例3,5~7,9,11~49については、3.1 /秒の冷却速度で冷却することで、ドリル孔あけ用エントリーシートを作製した。実施例13については、塗工、乾燥後の冷却速度を2.0 /秒にて、ドリル孔あけ用エントリーシートを作製した。その冷却開始温度は120であり、冷却終了温度は27であり、2.0 /秒の冷却速度で46.5秒で冷却開始温度から冷却終了温度まで冷却して、ドリル孔あけ用エントリーシートを作製した。また、比較例1,4,8については、塗工、乾燥後の冷却速度を1.0 /秒にて、ドリル孔あけ用エントリーシートを作製した。その冷却開始温度は120であり、冷却終了温度は27であり、1.0 /秒の冷却速度で93秒で冷却開始温度から冷却終了温度まで冷却することで、ドリル孔あけ用エントリーシートを作製した。

次に、このドリル孔あけ用エントリーシートを用いて、実施例1に準じて、ドリル孔あけ加工を行った。

また、実施例1に準じて、防爆型乾燥機(ESPEC社製 SPHH-202)を用いて、各温度、時間の条件下で放置し、その後、室温(25)雰囲気下に放置する方法で、熱劣化加速試験後のドリル孔あけ用エントリーシートを作製し、ドリル孔あけ加工を行った。

【0074】

<実施例2,14,16、比較例2,10>

実施例2,14,16及び比較例2,10については、実施例1に準じて、表2に示す水溶性樹脂組成物を調製し、この水溶性樹脂組成物の溶液を、片面に厚み0.01mmのエポキシ樹脂皮膜を形成したアルミニウム箔(JIS規格1100、厚さ0.07mm、三菱アルミニウム株式会社製)にバーコーターを用いて乾燥後の水溶性樹脂組成物層が0.03mmになるように塗工し、乾燥機にて120、3分間乾燥させ、さらに実施例1に準じた冷却条件にて、ドリル孔あけ用エントリーシートを作製した。

【0075】

得られたドリル孔あけ用エントリーシートを、厚さ0.1mmの銅張積層板(CCL-HL832NXA、銅箔両面3μm、三菱ガス化学株式会社製)を6枚重ねた上に、水溶性樹脂組成物層を上にして配置し、重ねた銅張積層板の下側には当て板(ベーク板)を配置してドリルビット:0.105mmφ(ユニオンツール株式会社製、MD J492B 0.105×1.6)、回転数:200,000rpm、送り速度:1.6m/minの条件でドリルビット1本につき3,000hitsで、4本のドリル孔あけ加工を行った。

【0076】

また、実施例1に準じて、防爆型乾燥機(ESPEC社製 SPHH-202)を用いて

、各温度、時間の条件下で放置し、その後、室温（25）雰囲気下に放置する方法で、熱劣化加速試験後のドリル孔あけ用エントリーシートを作製し、ドリル孔あけ加工を行った。

【0077】

表3に実施例1～35、比較例1～49の、孔位置精度 $Ave. + 3\sigma$ (μm)、孔位置精度変化量 $\Delta Ave. + 3\sigma$ (μm)、孔位置精度変化率 $Ave. + 3\sigma$ (%)、固化温度()、固化熱量(J/mg)、結晶化度、表面硬度 $Ave.$ (N/mm^2)、表面硬度の標準偏差 σ (N/mm^2)、総合判定の結果を示す。これらの評価方法については後述する。

【0078】

<標準試料1>

重量平均分子量110,000のポリエチレンオキサイド(アルコックスL11、明成化学工業株式会社製)を樹脂固形分が30%になるように、水とMeOHの混合溶液に完全に溶解させた。この時の水とMeOHとの比率を70重量部対30重量部としている。ポリエチレンオキサイド100重量部に対して赤色2号を5重量部添加した水溶性樹脂組成物の溶液を、片面に厚み0.01mmのエポキシ樹脂皮膜を形成したアルミニウム箔(JIS規格1100、厚さ0.1mm、三菱アルミニウム株式会社製)にバーコーターを用いて乾燥後の水溶性樹脂組成物層の厚みが0.05mmになるように塗工し、乾燥機にて120、5分間乾燥させ、さらに1.0 / 秒の冷却速度で冷却することで、ドリル孔あけ用エントリーシートを作製した。これを結晶化度測定用標準試料とした。

【0079】

<標準試料2、3、5>

重量平均分子量110,000のポリエチレンオキサイド(アルコックスL11、明成化学工業株式会社製)を樹脂固形分が30%になるように、水とMeOHの混合溶液に完全に溶解させた。この時の水とMeOHとの比率を70重量部対30重量部としている。ポリエチレンオキサイド100重量部に対して赤色2号を5重量部添加した水溶性樹脂組成物の溶液を、片面に厚み0.01mmのエポキシ樹脂皮膜を形成したアルミニウム箔(JIS規格1100、厚さ0.1mm、三菱アルミニウム株式会社製)にバーコーターを用いて乾燥後の水溶性樹脂組成物層の厚みが0.05mmになるように塗工し、乾燥機にて120、5分間乾燥させ、さらに3.1 / 秒の冷却速度で冷却することで、ドリル孔あけ用エントリーシートを作製した。なお、この冷却条件は、実施例1と同一である。これを結晶化度測定用標準試料とした。なお、標準試料2、3、5は実験日が異なる。本実施例においては、データの精度をより優れたものとするため、標準試料は実験日毎に作製した。

【0080】

<標準試料4>

標準試料1～3、5に準じて、水溶性樹脂組成物溶液を調製し、この水溶性樹脂組成物の溶液を、片面に厚み0.01mmのエポキシ樹脂皮膜を形成したアルミニウム箔(JIS規格1100、厚さ0.07mm、三菱アルミニウム株式会社製)にバーコーターを用いて乾燥後の水溶性樹脂組成物層の厚みが0.03mmになるように塗工し、乾燥機にて120、3分間乾燥させ、さらに3.1 / 秒の冷却速度で冷却することで、ドリル孔あけ用エントリーシートを作製した。なお、この冷却条件は、実施例1と同一である。これを結晶化度測定用標準試料とした。

【0081】

次いで、防爆型乾燥機(ESPEC社製SPHH-202)を用いて、大気開放(空気雰囲気下)下で、50×100mmのサイズにカットした、未使用の前記結晶化度測定用標準試料1～5を、水溶性樹脂組成物層を上層にして(金属支持箔を下層にして)平置きに置き、50 1時間放置し、その後、室温(25)雰囲気下に放置した。これを、熱劣化加速試験後の結晶化度測定用標準試料とした。

【0082】

各実施例、比較例の結晶化度測定に用いる標準試料は、実験日と該標準試料の冷却条件等を考慮して上記 1 ～ 5 の標準試料から適宜選択した。

【 0 0 8 3 】

【表 2 - 1】

区分	樹脂		熱安定化剤等		核剤	溶媒		冷却速度 ℃/sec	熱処理 条件	ドリルビット 径		標準試料
	組成	配合量	名称	添加量	ギ酸ナトリウム 添加量	水:アルコール	アルコール 名称					
		重量部		重量部	重量部	重量部	重量比					
実施例 1	A	100	b	0.1	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	2	
実施例 2	A	100	b	10	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.105	4	
実施例 3	A	100	b	10	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	2	
実施例 4	B	100	b	0.1	0.25	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	2	
実施例 5	B	100	b	0.25	0.25	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	2	
実施例 6	B	100	b	1	0	7:3	EtOH	3.1	F	0.2	3	
実施例 7	B	100	b	1	0	6:4	MeOH	3.1	F	0.2	3	
実施例 8	B	100	b	1	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	3	
実施例 9	B	100	b	1	0	9:1	MeOH	3.1	F	0.2	3	
実施例 10	B	100	b	1	0.25	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	2	
実施例 11	B	100	b	1	1	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	3	
実施例 12	B	100	b	5	0.25	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	2	
実施例 13	B	100	b	10	0	7:3	MeOH	2.0	F	0.2	3	
実施例 14	B	100	b	10	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.105	4	
実施例 15	B	100	b	10	0.25	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	2	
実施例 16	B	100	b	10	1	7:3	MeOH	3.1	F	0.105	4	
実施例 17	B	100	b	10	1	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	3	
実施例 18	C	100	b	10	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	2	
実施例 19	E	100	b	1	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	3	

【 0 0 8 4 】

10

20

30

40

50

【表 2 - 2】

区分	樹脂		熱安定化剤等		核剤	溶媒		冷却速度 °C/sec	熱処理 条件	ドリルビット 径		標準試料
	組成	配合量	名称	添加量	ギ酸ナトリウム添加量	水:アルコール	アルコール 名称			mmφ		
実施例 20	B	100	a	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	5	
実施例 21	B	100	b	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	5	
実施例 22	B	100	c	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	5	
実施例 23	B	100	d	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	5	
実施例 24	B	100	a	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	G	0.2	5	
実施例 25	B	100	b	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	G	0.2	5	
実施例 26	B	100	c	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	G	0.2	5	
実施例 27	B	100	d	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	G	0.2	5	
実施例 28	B	100	a	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	H	0.2	5	
実施例 29	B	100	b	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	H	0.2	5	
実施例 30	B	100	c	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	H	0.2	5	
実施例 31	B	100	d	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	H	0.2	5	
実施例 32	B	100	a	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	I	0.2	5	
実施例 33	B	100	b	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	I	0.2	5	
実施例 34	B	100	c	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	I	0.2	5	
実施例 35	B	100	d	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	I	0.2	5	

【 0 0 8 5 】

10

20

30

40

【表 2 - 3】

区分	樹脂		熱安定化剤等		核剤	溶媒		冷却速度	熱処理 条件	ドリルビット 径	標準試料
	組成	配合量	名称	添加量		ギ酸ナトリウム 添加量	水:アルコール				
										重量部	
比較例 1	A	100	-	0	0	7:3	MeOH	1.0	F	0.2	1
比較例 2	A	100	-	0	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.105	4
比較例 3	A	100	-	0	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	2
比較例 4	A	100	h	0.1	0	7:3	MeOH	1.0	F	0.2	1
比較例 5	A	100	i	0.1	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	2
比較例 6	A	100	g	0.1	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	2
比較例 7	A	100	j	0.1	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	2
比較例 8	A	100	k	0.1	0	7:3	MeOH	1.0	F	0.2	1
比較例 9	A	100	l	0.1	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	2
比較例 10	B	100	-	0	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.105	4
比較例 11	B	100	-	0	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	2
比較例 12	B	100	-	0	0.25	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	2
比較例 13	B	100	-	0	0.5	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	2
比較例 14	B	100	-	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	5
比較例 15	B	100	e	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	5
比較例 16	B	100	f	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	5
比較例 17	B	100	g	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	5
比較例 18	B	100	i	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	5
比較例 19	B	100	j	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	5
比較例 20	B	100	k	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	5
比較例 21	B	100	l	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	5
比較例 22	B	100	m	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	F	0.2	5
比較例 23	B	100	-	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	G	0.2	5
比較例 24	B	100	e	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	G	0.2	5

【 0 0 8 6 】

【表 2 - 4】

区分	樹脂		熱安定化剤等		核剤	溶媒		冷却速度 ℃/sec	熱処理 条件	ドリルビット 径		標準試料
	組成	配合量 重量部	名称	添加量 重量部		ギ酸ナトリウ ム添加量 重量部	水:アル コール 重量比			アルコール 名称		
											mmφ	
比較例 25	B	100	f	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	G	0.2	5	
比較例 26	B	100	g	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	G	0.2	5	
比較例 27	B	100	i	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	G	0.2	5	
比較例 28	B	100	j	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	G	0.2	5	
比較例 29	B	100	k	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	G	0.2	5	
比較例 30	B	100	l	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	G	0.2	5	
比較例 31	B	100	m	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	G	0.2	5	
比較例 32	B	100	-	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	H	0.2	5	
比較例 33	B	100	e	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	H	0.2	5	
比較例 34	B	100	f	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	H	0.2	5	
比較例 35	B	100	g	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	H	0.2	5	
比較例 36	B	100	i	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	H	0.2	5	
比較例 37	B	100	j	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	H	0.2	5	
比較例 38	B	100	k	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	H	0.2	5	
比較例 39	B	100	l	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	H	0.2	5	
比較例 40	B	100	m	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	H	0.2	5	
比較例 41	B	100	-	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	I	0.2	5	
比較例 42	B	100	e	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	I	0.2	5	
比較例 43	B	100	f	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	I	0.2	5	
比較例 44	B	100	g	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	I	0.2	5	
比較例 45	B	100	i	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	I	0.2	5	
比較例 46	B	100	j	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	I	0.2	5	
比較例 47	B	100	k	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	I	0.2	5	
比較例 48	B	100	l	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	I	0.2	5	
比較例 49	B	100	m	0.5	0	7:3	MeOH	3.1	I	0.2	5	

【 0 0 8 7 】

10

20

30

40

【表 2 - 5】

区分	樹脂		熱安定化剤等		核剤	溶媒		冷却速度
	組成	配合量	名称	添加量	ギ酸ナトリウム添加量	水:アルコール	アルコール名称	
		重量部		重量部	重量部	重量比		°C/sec
標準試料 1	D	100	n	5	0	7:3	MeOH	1.0
標準試料 2	D	100	n	5	0	7:3	MeOH	3.1
標準試料 3	D	100	n	5	0	7:3	MeOH	3.1
標準試料 4	D	100	n	5	0	7:3	MeOH	3.1
標準試料 5	D	100	n	5	0	7:3	MeOH	3.1

【 0 0 8 8 】

10

< 樹脂組成 >

樹脂組成 A P E O : P E G = 8 0 重量部 : 2 0 重量部

樹脂組成 B P E O : P E G = 2 0 重量部 : 8 0 重量部

樹脂組成 C P E E : P E G = 2 0 重量部 : 8 0 重量部

樹脂組成 D P E O 1 0 0 重量部

樹脂組成 E P E O : P E G = 6 0 重量部 : 4 0 重量部

【 0 0 8 9 】

< 熱処理条件 >

熱処理条件F 5 0 1 時間

熱処理条件G 5 0 1 週間

熱処理条件H 5 0 1 ヶ月

熱処理条件I 5 5 1 週間

20

【 0 0 9 0 】

【 表 3 - 1 】

区分	孔位置精度				DSC						表面硬度				総合判定
	Ave. $\pm 3\sigma$				未処理			熱処理後			Ave.		σ		
	未処理	熱処理後	Δ	変化率	固化温度	固化熱量	結晶化度	固化温度	固化熱量	結晶化度	未処理	熱処理後	未処理	熱処理後	
	μm	μm	μm	%	°C	J/mg		°C	J/mg		N/mm ²	N/mm ²	N/mm ²	N/mm ²	
実施例 1	23.6	23.8	0.2	0.8	45.8	-134	1.21	36.9	-136	1.23	14.2	15.9	0.45	0.43	○△
実施例 2	13.0	13.1	0.1	0.6	36.9	-136	1.26	41.4	-128	1.18	8.6	9.0	0.60	0.58	○
実施例 3	21.8	20.3	-1.5	-6.9	40.7	-157	1.41	36.8	-149	1.34	10.8	11.6	0.57	0.88	◎
実施例 4	19.1	17.2	-1.9	-9.9	43.8	-154	1.39	44.4	-156	1.41	9.4	10.3	0.61	0.69	◎
実施例 5	19.8	17.3	-2.5	-12.6	43.8	-153	1.38	43.8	-152	1.37	9.5	16.2	1.89	0.32	○△
実施例 6	21.7	22.9	1.1	5.2	39.3	-137	1.24	42.8	-139	1.27	24.1	20.8	2.00	1.86	○△
実施例 7	26.4	24.2	-2.2	-8.3	38.3	-168	1.53	41.7	-145	1.32	18.4	26.2	1.75	1.71	○△
実施例 8	20.8	19.6	-1.3	-6.1	37.1	-144	1.31	37.5	-139	1.26	21.7	23.5	1.50	1.84	○
実施例 9	22.0	20.5	-1.5	-6.8	39.1	-149	1.36	39.4	-140	1.27	20.2	23.5	1.93	1.34	○△
実施例 10	17.6	17.2	-0.4	-2.3	40.1	-143	1.29	38.7	-136	1.23	9.6	10.5	0.72	0.59	○
実施例 11	19.8	20.0	0.2	1.0	42.7	-154	1.40	42.9	-149	1.36	21.3	18.1	1.03	1.23	○
実施例 12	21.3	16.1	-5.2	-24.4	45.1	-144	1.30	45.5	-144	1.30	16.7	15.3	0.41	0.29	○
実施例 13	23.5	25.0	1.5	6.5	37.6	-137	1.25	38.0	-132	1.20	17.6	14.4	1.92	1.07	○△
実施例 14	13.0	12.6	-0.3	-2.5	31.5	-133	1.23	32.7	-124	1.15	12.1	10.6	0.93	0.78	○
実施例 15	19.2	16.7	-2.5	-13.0	43.2	-151	1.36	44.0	-151	1.36	10.3	10.9	1.33	0.43	○
実施例 16	10.5	10.5	0.0	-0.2	33.5	-155	1.44	39.0	-145	1.34	11.9	9.4	1.44	1.13	○
実施例 17	19.2	17.1	-2.0	-10.6	38.4	-150	1.36	36.2	-121	1.10	23.4	27.5	1.66	1.11	○△
実施例 18	17.8	18.0	0.2	1.1	39.5	-157	1.41	37.9	-159	1.43	10.1	10.3	0.49	1.10	○
実施例 19	23.1	21.4	-1.7	-7.5	40.9	-135	1.23	41.1	-112	1.02	17.6	17.5	1.50	1.85	○

【 0 0 9 1 】

10

20

30

40

区分	孔位置精度				DSC						表面硬度				総合判定
	Ave. +3σ				未処理			熱処理後			Ave.		σ		
	未処理	熱処理後	Δ	変化率	固化温度	固化熱量	結晶化度	固化温度	固化熱量	結晶化度	未処理	熱処理後	未処理	熱処理後	
	μm	μm	μm	%	℃	J/mg		℃	J/mg		N/mm ²	N/mm ²	N/mm ²	N/mm ²	
実施例 20	24.2	23.9	-0.3	-1.2	39.8	-137	1.28	39.6	-131	1.21	18.8	18.5	0.47	1.85	○△
実施例 21	21.5	20.1	-1.4	-6.5	40.1	-149	1.38	42.1	-146	1.35	19.1	21.6	0.99	1.17	◎
実施例 22	24.4	24.1	-0.3	-1.2	39.7	-157	1.45	39.1	-156	1.45	19.3	19.9	1.75	1.73	○△
実施例 23	22.0	21.7	-0.3	-1.4	39.9	-144	1.33	38.9	-141	1.30	19.6	21.2	1.86	1.13	○△
実施例 24	24.2	23.3	-0.9	-3.7	39.8	-137	1.28	39.1	-139	1.29	18.8	18.3	0.47	1.72	○△
実施例 25	21.5	20.3	-1.2	-5.6	40.1	-149	1.38	41.1	-144	1.34	19.1	24.5	0.99	1.37	◎
実施例 26	24.4	23.9	-0.5	-2.0	39.7	-157	1.45	39.1	-159	1.47	19.3	24.7	1.75	1.71	○△
実施例 27	22.0	22.0	0	0.0	39.9	-144	1.33	40.9	-142	1.31	19.6	18.7	1.86	1.30	○△
実施例 28	24.2	24.1	-0.1	-0.4	39.8	-137	1.28	39.4	-134	1.24	18.8	20.1	0.47	1.53	○△
実施例 29	21.5	21.6	0.1	0.5	40.1	-149	1.38	41.1	-135	1.25	19.1	23.6	0.99	1.81	○
実施例 30	24.4	24.3	-0.1	-0.4	39.7	-157	1.45	39.3	-152	1.41	19.3	23.4	1.75	2.71	○△
実施例 31	22.0	22.6	0.6	2.7	39.9	-144	1.33	39.0	-152	1.40	19.6	20.6	1.86	3.34	○△
実施例 32	24.2	23.9	-0.3	-1.2	39.8	-137	1.28	39.7	-131	1.21	18.8	19.6	0.47	1.78	○△
実施例 33	21.5	21.8	0.3	1.4	40.1	-149	1.38	42.1	-147	1.36	19.1	22.9	0.99	2.39	○
実施例 34	24.4	24.6	0.2	0.8	39.7	-157	1.45	39.3	-156	1.45	19.3	23.3	1.75	2.15	○△
実施例 35	22.0	22.4	0.4	1.8	39.9	-144	1.33	39.0	-141	1.30	19.6	24.9	1.86	0.70	○△

【 図 3 - 3 】

区分	孔位置精度				DSC						表面硬度				総合判定	
	Ave. +3σ				未処理			熱処理後			Ave.		σ			
	未処理	熱処理後	Δ	変化率	固化温度	固化熱量	結晶化度	固化温度	固化熱量	結晶化度	未処理	熱処理後	未処理	熱処理後		
	μm	μm	μm	%	℃	J/mg		℃	J/mg		N/mm ²	N/mm ²	N/mm ²	N/mm ²		
比較例 1	37.8	38.5	0.7	1.9	39.6	-116	1.04	40.2	-118		1.05	15.3	8.7	1.03	0.92	×
比較例 2	15.3	17.2	1.9	12.4	34.0	-109	1.01	34.3	-93.2		0.86	7.6	7.7	2.33	2.32	Δ
比較例 3	20.5	24.9	4.4	21.5	35.8	-108	0.97	36.2	-107		0.96	6.1	6.6	2.10	2.42	×
比較例 4	41.2	44.3	3.1	7.5	40.6	-102	0.91	40.6	-96.5		0.86	13.9	6.5	0.39	0.63	×
比較例 5	35.2	36.0	0.8	2.3	41.1	-130	1.17	41.2	-128		1.15	9.8	11.2	2.00	0.21	×
比較例 6	31.4	35.1	3.7	11.8	36.8	-116	1.05	36.9	-119		1.07	6.7	7.4	0.25	0.28	×
比較例 7	25.8	28.8	3.0	11.6	36.4	-127	1.14	36.8	-111		1.00	17.6	8.8	2.10	0.45	Δ
比較例 8	39.8	42.0	2.2	5.5	35.9	-100	0.89	36.4	-101		0.90	14.6	11.6	1.21	0.54	×
比較例 9	25.7	25.4	-0.3	-1.2	45.2	-141	1.27	44.3	-132		1.19	12.5	15.1	0.79	0.49	Δ
比較例 10	14.9	17.2	2.3	15.7	36.4	-122	1.13	40.9	-106		0.98	21.7	25.2	2.28	2.53	Δ
比較例 11	15.1	19.9	4.8	31.8	39.1	-119	1.07	37.9	-113		1.02	5.8	7.1	2.17	2.07	×
比較例 12	16.7	19.6	2.9	17.4	44.5	-119	1.07	44.3	-127		1.14	8.9	7.8	2.17	2.28	Δ
比較例 13	16.7	17.7	1.0	6.0	45.8	-134	1.21	45.1	-144		1.30	11.0	7.3	2.36	0.71	Δ
比較例 14	28.4	30.3	1.9	6.7	38.7	-109	1.01	38.2	-101		0.94	21.4	22.3	3.36	3.03	×
比較例 15	21.4	23.9	2.5	11.7	38.9	-119	1.10	38.1	-116		1.08	17.0	19.1	2.59	2.76	Δ
比較例 16	平坦なシートが得られず。															×
比較例 17	22.2	26.2	4	18.0	39.9	-126	1.17	39.1	-123		1.14	12.4	16.9	2.19	2.29	Δ
比較例 18	20.4	23.6	3.2	15.7	43.8	-138	1.28	43.1	-126		1.17	20.6	14.7	3.38	2.18	Δ
比較例 19	22.4	25.0	2.6	11.6	42.8	-146	1.35	42.2	-135		1.25	14.1	19.1	2.95	3.04	Δ
比較例 20	20.9	23.7	2.8	13.4	43.8	-152	1.41	43.3	-146		1.35	17.8	20.8	2.40	2.27	Δ
比較例 21	15.8	19.3	3.5	22.2	45.1	-130	1.20	46.1	-132		1.22	20.7	27.7	2.18	3.04	×
比較例 22	29.2	29.5	0.3	1.0	38.1	-107	0.99	38.7	-106		0.98	16.2	17.2	1.82	1.57	×
比較例 23	28.4	31.5	3.1	10.9	38.7	-109	1.01	38.2	-110		1.02	21.4	21.1	3.36	2.90	×
比較例 24	21.4	24.5	3.1	14.5	38.9	-119	1.10	38.1	-120		1.11	17.0	22.8	2.59	3.32	Δ
比較例 25	平坦なシートが得られず。															×

【 0 0 9 3 】

10

20

30

40

【表 3 - 5】

区分	DSC			
	未処理		50℃、1hr後	
	固化熱量	結晶化度	固化熱量	結晶化度
	J/mg		J/mg	
標準試料 1	-112	1.00	-110	0.98
標準試料 2	-111	1.00	-111	1.00
標準試料 3	-110	1.00	-110	1.00
標準試料 4	-108	1.00	-108	1.00
標準試料 5	-108	1.00	-108	1.00

10

【 0 0 9 5 】

【表 4】

総合判定基準

区分		クレーム要件			効果	
熱劣化加速試験		未処理			熱処理後	
判定	項目	結晶化度	表面硬度(N/mm ²)		孔位置精度 変化率(%)	孔位置精度 (μm)
			Ave.	σ	Ave. + 3σ	
◎	実施例	1.3 以上	8.5 以上 25 以下	1.0 以下	0 以下	21 以下
○		1.2 以上		1.5 以下	+5 以下	23 以下
○△		1.2 以上		2.0 以下	+10 以下	25 以下
△	比較例	1.0 以上	8.5 未満	2.0 超	+20 以下	30 以下
×		0.9 以上			+20 超	30 超
××		0.9 未満				

20

【 0 0 9 6 】

上記の実験例が示す通り、直鎖不飽和脂肪酸塩は、他の添加剤に比して、孔位置精度の熱劣化の軽減また孔位置精度の向上に寄与しており、そして、総合判定も良好であった。更に、直鎖不飽和脂肪酸塩の中でも、オレイン酸ナトリウム（熱安定化剤（b））を使用したものが、いずれの熱処理条件においても総合判定が優れていた。また、直鎖不飽和脂肪酸塩と核剤であるギ酸ナトリウムを併用する場合には、前記熱劣化加速試験前後いずれにおいても、安定かつ優れた孔位置精度を発揮するという格別の作用効果がある。特に、ドリルビット径が細くなると、孔位置精度は水溶性樹脂組成物層の表面状態に影響を受けやすくなるので、上述の作用効果は、明確に表れる。言い換えれば、プリント基板の高密度化を推進する上で、ドリルビットを小径化して孔径を小さくすることは必須であるから、その孔位置精度を向上する本発明は重要な技術となる。なお、熱安定化剤である直鎖不飽和脂肪酸塩と核剤であるギ酸ナトリウムは、前述の通り、いずれも作用効果を発現する必要十分な特定の添加量範囲があるので、経済的合理性から適宜設定することがよい。なお、核剤であるギ酸ナトリウムは、熱安定化剤である直鎖不飽和脂肪酸塩とは、作用効果が異なる。例えば、孔あけ用エンタリーシートに直鎖不飽和脂肪酸塩を配合せずギ酸ナトリウムを配合した場合、ギ酸ナトリウムを配合せず直鎖不飽和脂肪酸塩を配合した場合と異なり、前記水溶性樹脂組成物層の表面硬度の標準偏差（未処理）が大きくなる傾向があった。なお、ステアリン酸ナトリウム（添加剤（f））を用いた比較例 16、25、34、43 は、時間の経過と共に水溶性樹脂組成物の溶液が膨潤してしまい、ドリル孔あけ用エンタリーシートとして使用可能な平坦なシートが得られなかった。

30

40

【 0 0 9 7 】

< 評価方法 >

1) 結晶化度

本発明では、水溶性樹脂組成物の結晶化度測定方法として、得られた水溶性樹脂組成物に対して DSC（示差走査熱量計、SII Nanotechnology Inc. 製 DSC 6220）を用いた。

50

条件として、30 から100 に昇温後、100 で3分間保持、次いで、100 から30 に冷却後、30 で3分間保持し、このとき昇温速度は+3 /分、冷却速度は-3 /分である。このサイクルを2回実施し、2回目の降温時の固化熱量を算出した。その際、10mgの水溶性樹脂組成物試料を用いて測定を行い、得られたデータから試料1mgあたりの固化熱量を算出し、それを水溶性樹脂組成物試料の固化熱量とした。

一方、重量平均分子量(Mw)が110,000のポリエチレンオキサイド(明成工業化学株式会社製 アルコックスL11)100重量部に対して赤色2号を5重量部添加したものを、標準樹脂組成物(A)とした。前記標準樹脂組成物(A)の結晶化度は、同じくDSCを用いて、2回目の降温時の固化熱量を算出し、この固化熱量を結晶化度1.0と定義した。

10

次に、前記水溶性樹脂組成物試料の固化熱量を、標準樹脂組成物(A)の固化熱量で割り、水溶性樹脂組成物試料の結晶化度を算出した。

試料の結晶化度 = 試料の固化熱量 ÷ 標準樹脂組成物(A)の固化熱量

【0098】

2) 固化温度

本発明では、水溶性樹脂組成物の固化温度の測定条件は、1)の結晶化度と同じ条件で、2回目の降温時の固化時の発熱ピークのピークトップ温度を固化温度として用いた。

【0099】

3) 表面硬度

本発明では、水溶性樹脂組成物層の表面硬度は、ドリル孔あけ用エントリーシートの垂直上部より、ダイナミック超微小硬度計(株式会社島津製作所製、DUH-211)を用いて、圧子: Triangular 115、試料力: 10mN、負荷速度: 0.7316 mN/sec、負荷保持時間: 10sec、ポアソン比: 0.07の条件下で、ドリル孔あけ用エントリーシートの垂直上部より、任意10点の水溶性樹脂組成物層の表面硬度(マルテンス硬さ)を測定した。その際の得られた表面硬度の平均値と標準偏差σを算出した。

20

【0100】

4) ドリル孔あけ加工

本発明では、各サンプルについて、以下の条件でドリル孔あけ加工を行った。

厚さ0.2mmの銅張積層板(CCL-HL832、銅箔両面12μm、三菱ガス化学株式会社製)を5枚重ねた上に、水溶性樹脂組成物層を上にしてドリル孔あけ用エントリーシートを配置し、重ねた銅張積層板の下側には当て板(ベーク板)を配置して、ドリルビット: 0.2mmφ(CFU020S タンガロイ株式会社製)を用いて、回転数: 200,000rpm、送り速度: 2.6m/minの加工条件で、ドリルビット1本につき3,000hitsでドリル孔あけ加工を行った。

30

また、厚さ0.1mmの銅張積層板(CCL-HL832NXA、銅箔両面3μm、三菱ガス化学株式会社製)を6枚重ねた上に、水溶性樹脂組成物層を上にして配置し、重ねた銅張積層板の下側には当て板(ベーク板)を配置してドリルビット: 0.105mmφ(ユニオンツール株式会社製、MDJ492B 0.105×1.6)、回転数: 200,000rpm、送り速度: 1.6m/minの条件でドリルビット1本につき3,000hitsでドリル孔あけ加工を行った。

40

【0101】

5) 孔位置精度

本発明では、ドリル孔あけ用エントリーシートの孔位置精度は、重ねた銅張積層板の最下板の裏面における3,000穴の孔位置と指定座標とのズレをホールアナライザー(日立ピアメカニクス製、HA-1AM)にて測定し、ドリルビット1本分ごとに平均値と標準偏差(σ)を計算して、平均値+3σと最大値を算出した。その後、ドリル孔あけ加工全体の孔位置精度として、ドリルビットの「平均値+3σ」値の平均値を算出して表記した。該ドリル孔あけ加工全体の孔位置精度を算出するための式は、次のとおりである。

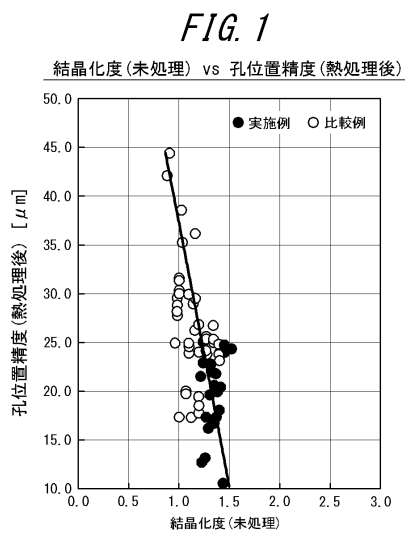
【数 1】

ドリル孔あけ加工全体の孔位置精度(μm)

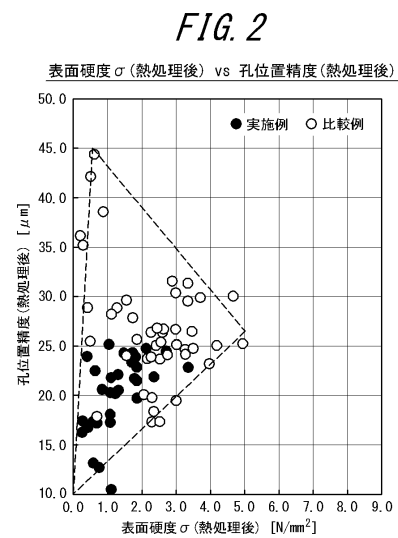
$$= \left(\sum_{i=1}^n \text{ドリルビットの「平均値}+3\sigma\text{」}_i \right) \div \text{ドリルビット本数}(n)$$

10

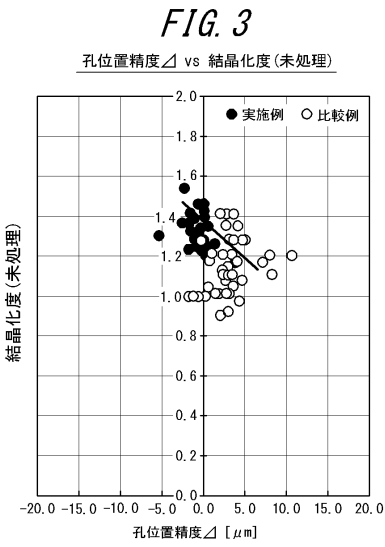
【図 1】



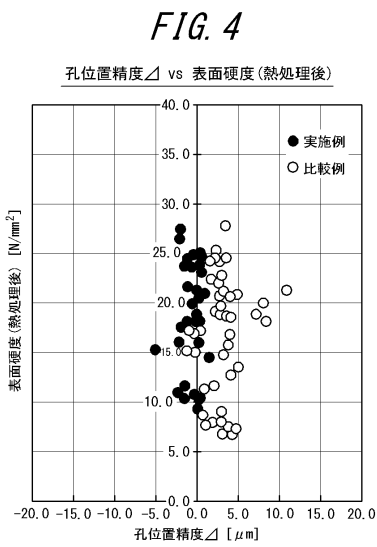
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

審査官 矢澤 周一郎

(56)参考文献 国際公開第2011/158510(WO, A1)

特開2003-225892(JP, A)

特開2011-079080(JP, A)

実開平05-016028(JP, U)

特開2004-131776(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B26F 1/16

B23B 47/28