

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年9月18日(18.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/142008 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 18/30 (2006.01) H05K 3/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/055833
- (22) 国際出願日: 2014年3月6日(06.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-049043 2013年3月12日(12.03.2013) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 義原 直(YOSHIHARA Sunao); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 勝田 晴彦(KATSUTA Haruhiko); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 片山 嘉則(KATAYAMA Yoshinori); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 白髪 潤(SHIRAKAMI Jun); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 村川 昭

(MURAKAWA Akira); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 富士川 亘(FUJIKAWA Wataru); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 斉藤 公恵(SAITOU Yukie); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町二丁目101番地 ワテラストワー D I C 株式会社内 Tokyo (JP).

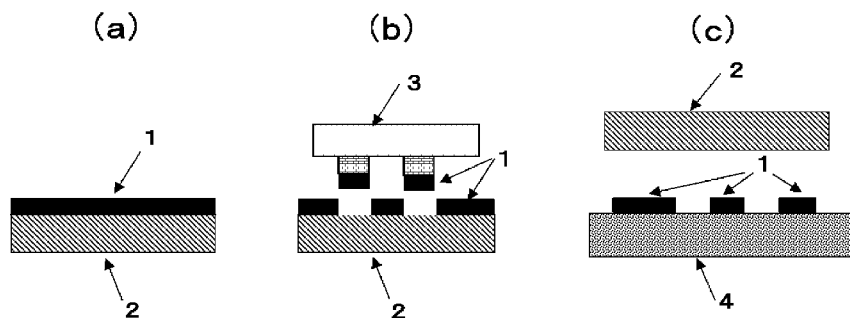
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

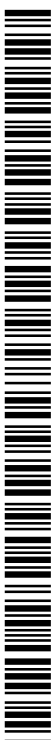
(54) Title: ULTRAFINE METAL PATTERN FORMING METHOD, ULTRAFINE METAL PATTERNS, AND ELECTRONIC COMPONENTS

(54) 発明の名称: 高精細金属パターンの形成方法、高精細金属パターン及び電子部品



(57) Abstract: Provided is a method for forming ultrafine metal patterns having excellent pattern cross-section shapes, by means of a technology that combines a printing process and a plating process. Further provided are: ultrafine metal patterns, which, by providing excellent adhesion to each interface of layered products including plated core patterns, are preferably used as high-precision electronic components; and an ultrafine metal pattern production method. Specifically provided is an ultrafine metal pattern forming method comprising: (1) a step for forming a receiving layer obtained by applying a resin composition, which contains a medium and a urethane resin or a vinyl resin with a weight average molecular weight of at least 5,000, on a substrate; (2) a step for printing ink containing plated core particles by letterpress reverse printing, and forming a plated core pattern on the receiving layer; and (3) a step for depositing metal, by non-electrolytic plating, on the plated core pattern that was formed. Further specifically provided are ultrafine metal patterns obtained by said method, and electronic components that include the ultrafine metal patterns.

(57) 要約: 印刷プロセスとめっきプロセスの複合技術によりパターン断面形状に優れる高精細金属パターンを形成する方法を提供するとともに、めっき核パターンをはじめとする積層体の各界面に優れた密着性を付与することで、高精度の電子部品として好適に用いることができる高精細金属パターン、その製造方法を提供する。(1) 基板上に、重量平均分子量5千以上のウレタン樹脂又はビニル樹脂と媒体を含む樹脂組成物を塗布してなる受理層を形成する工程、(2) めっき核となる粒子を含有するインクを凸版反転印刷法にて印刷し、受理層上にめっき核パターンを形成する工程、(3) 形成しためっき核パターン上へ無電解めっき法により金属を析出させる工程、を有する高精細金属パターン形成方法、当該方法で得られた高精細金属パターン及びこれを含む電子部品を提供する。



WO 2014/142008 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

高精細金属パターンの形成方法、高精細金属パターン及び電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、めっき核インク印刷プロセスとめっき核パターンへの電解めっきプロセスを含む高精細金属パターンの形成方法と当該パターン、及びこれを含む電子部品に関する。

背景技術

[0002] これまで高精細金属パターンの形成には、高精細なパターニングが可能なフォトリソグラフィ法が一般的に用いられてきた。しかし、フォトリソグラフィ法では、金属蒸着、レジスト塗布、マスクを介した露光、不要レジスト除去、金属エッチング、残存レジスト除去の工程を経るため、設備が大がかりであり莫大な設備投資が必要であること、生産工程が煩雑であり生産性が十分と言えないこと、全面に金属膜を形成した後で不要部分を除去するという手順であるため材料コストが嵩む、環境負荷が大きいことなど、多くの問題がある。

[0003] 近年、フォトリソグラフィ法の設備コスト、材料コスト、および、生産性の問題を解決するべく、印刷法による高精細な金属パターン形成が試みられているが、印刷法により形成された金属パターンはフォトリソグラフィ法により形成された金属パターンと比較して、高精細性などに劣るという課題があり未だ実用化に至っていない。

[0004] 又、フォトリソグラフィ法の設備コスト、材料コスト、生産性に関する課題を解決するべく、印刷プロセスとめっきプロセスの融合化技術（例えば支持体の表面に、銀等の導電性物質を含む導電性インクやめっき核剤を塗布し焼成することによってめっき核パターンを形成し、次いで、前記めっき核パターンの表面をめっき処理することによって、前記めっき核パターン表面にめっき層が設けられた金属パターン形成技術）が注目を集めている（例えば

、特許文献 1、2 及び 3 参照。) 。

[0005] 前記金属パターンの断面形状は、前記めっき核パターンの断面形状を反映するため、例えば凹凸のあるめっき核パターン上にめっき処理を施した場合、金属パターン表面も前記めっき核パターンの凹凸に対応した断面形状となる。

[0006] 例えば、メッシュ目によるうねりが発生するスクリーン印刷にてめっき核パターンを形成した場合には金属パターン表面にもうねりが発生し、カマボコ状、もしくはコーヒーステイン状の断面形状となる。 I J 印刷でめっき核パターンを形成した場合には金属パターンもカマボコ状、もしくはコーヒーステイン状の断面形状となる。これに伴い、金属パターン内での膜厚ムラにより種々の問題を引き起こす場合があった。

[0007] また、めっき核パターンをはじめとする積層体としては、被印刷体と、めっき核パターンと、めっき核パターンとの各界面における密着性に優れたものが求められているものの、それらすべてを満足しうる積層体は未だ見出されていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭 6 0－2 4 6 6 9 5 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 5－2 8 6 1 5 8 号公報

特許文献3：特許 2 0 0 9－1 2 3 7 9 1 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記実情を鑑み、本発明が解決しようとする課題は、印刷プロセスとめっきプロセスの複合技術によりパターン断面形状に優れる高精細金属パターンを形成する方法を提供するとともに、めっき核パターンをはじめとする積層体の各界面に優れた密着性を付与することで、高精度の電子部品として好適に用いることができる高精細金属パターン、その製造方法を提供することに

ある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、前記実状に鑑みて鋭意検討した結果、特定の樹脂層上にめっき核パターンを凸版反転印刷法にて印刷してパターン形成した後、これに電解めっきを施すことによって、めっき核パターンをはじめとする積層体の層間密着性が良好であり、且つフォトリソグラフィ法に匹敵する良好なパターン断面形状、高精細な金属パターンが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち本発明は、(1) 基板上に、重量平均分子量5千以上のウレタン樹脂(a1)又はビニル樹脂(a2)と、媒体(a3)とを含む樹脂組成物(a)を塗布してなる受理層(A)を形成する工程、(2)めっき核となる粒子(b1)を含有するインク(b)を凸版反転印刷法にて印刷し、受理層(A)上にめっき核パターン(B)を形成する工程、(3)工程(2)で形成しためっき核パターン上へ無電解めっき法により金属を析出させる工程、を有することを特徴とする高精細金属パターン形成方法、当該方法で得られる高精細金属パターン、及び高精細金属パターンを含む電子部品を提供するものである。

発明の効果

[0012] 本発明の方法によれば、凸版反転印刷によるめっき核インクのパターンニング、めっき核パターンへのめっき処理による金属析出により、フォトリソグラフィ法に匹敵する良好なパターン断面形状、精細度を有する金属パターンを、簡便且つ高生産性で得ることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]凸版反転印刷法の基本プロセスを示す図である。

[図2]金属パターンの断面形状を光干渉顕微鏡による観測結果である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の高精細金属パターンの形成方法について詳細に記載する。

- [0015] 本発明の第一工程は、基板上に、重量平均分子量5千以上のウレタン樹脂（a1）又はビニル樹脂（a2）と、媒体（a3）とを含む樹脂組成物（a）を塗布してなる受理層（A）を形成する工程である。この工程によって、後の凸版反転印刷による第二工程における被転写体を得ることができる。
- [0016] 第一工程に用いる基板としては、特に限定されるものではなく、例えばポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロースナノファイバー、シリコン、セラミックス、ガラス等からなる絶縁性の支持体、それらからなる多孔質の絶縁性の支持体等を使用することができる。
- [0017] また、前記基板としては、例えば、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アラミド繊維等の合成繊維、綿、麻等の天然繊維等からなる基材を使用することもできる。前記繊維には、予め加工が施されていてもよい。
- [0018] 前記基板としては、一般に、電子部品等の金属パターンを形成する際の支持体として使用されることの多い、ポリイミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ガラス、セルロースナノファイバー等からなる基板を使用することが好ましい。
- [0019] 前記基板としては、比較的柔軟で折り曲げ等が可能なものを使用することが、金属パターンに柔軟性を付与し、折り曲げ可能な最終製品を得るうえで好ましい。具体的には、一軸延伸等することによって形成されたフィルムまたはシート状の基板を使用することが好ましい。
- [0020] 前記フィルムまたはシート状の基板としては、例えばポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等を使用することが好ましい。
- [0021] 前記基板としては、得られる金属パターン及びそれを用いて得られる電子

部品等の最終製品の軽量化及び薄型化を実現する観点から、 $1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 程度の厚さのものを使用することが好ましい。

[0022] 本発明の第一工程では、前述の基板上に樹脂組成物（a）を塗布し、受理層（A）を形成することを必須とする。この受理層（A）を基板上に設けることによって、後の工程、特に無電解めっき工程において使用する薬剤等によって、基材とめっき核パターン間等における層間剥離を防止することができ、信頼性の高い金属パターンを得ることが可能となる。

[0023] 前記樹脂組成物（a）には、重量平均分子量5千以上のウレタン樹脂（a1）又はビニル樹脂（a2）と、これを分散又は溶解する媒体（a3）とを含有する。

[0024] この樹脂組成物（a）を基板上に塗布することによって得られる塗膜（受理層）は、その表面に、後述するめっき核となる粒子（b1）を含有するインクが接触した際、前記媒体を吸収し、その表面に、めっき核となる粒子を担持する。

[0025] その後、加熱等の工程を経ることで、めっき核パターンと受理層とからなる積層構造を形成する。これにより、前記めっき核パターンと受理層との界面で経時的な剥離を引き起こすことのないレベルの優れた密着性を備えた金属パターンを得ることができる。

[0026] <樹脂組成物（a）>

本発明で用いる樹脂組成物（a）は、ウレタン樹脂（a1）又はビニル樹脂（a2）、及び、媒体（a3）を含有する樹脂組成物であることを特徴とし、更に必要に応じてその他の添加剤を含有させることができる。

[0027] 前記ウレタン樹脂（a1）としては、ポリエーテル構造を有するウレタン樹脂、ポリカーボネート構造を有するウレタン樹脂、脂肪族ポリエステル構造を有するウレタン樹脂、ビニル樹脂（a2）としてはアクリル樹脂が挙げられる。

[0028] 前記ウレタン樹脂（a1）と前記ビニル樹脂（a2）とは組み合わせて使用することもできる。かかる組み合わせで使用する場合には、前記ウレタン

樹脂（a 1）と前記ビニル樹脂（a 2）とが $[(a 1) / (a 2)] = 90 / 10 \sim 10 / 90$ の範囲で含むことが好ましく、 $70 / 30 \sim 10 / 90$ となる範囲で使用することが好適である。また、ウレタン樹脂（a 1）からなるシェル層と、ビニル樹脂（a 2）からなるコア層によって構成される複合樹脂粒子を含有すると、より密着性等が向上する観点から好ましい。

[0029] 前記組成物（a）としては、ウレタン樹脂（a 1）とビニル樹脂（a 2）との合計質量が、10質量%～70質量%の範囲で組成物（a）中に含有するものを使用することが、塗布のしやすさ等を維持するうえで好ましく、10質量%～50質量%含有するものを使用することがより好ましい。

[0030] また、前記組成物（a）に使用可能な媒体（a 3）としては、各種有機溶剤、水性媒体を使用することができる。

[0031] 前記有機溶剤としては、例えばトルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン等を使用することができる。また、前記水性媒体としては、水、水と混和する有機溶剤、及び、これらの混合物が挙げられる。

[0032] 水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、エチルカルビトール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル；N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム等が挙げられる。

[0033] 本発明で用いる組成物（a）中の媒体（a 3）は、水のみを用いても良く、また水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いても良く、水と混和する有機溶剤のみを用いても良い。安全性や環境に対する負荷の点から、水のみ、または、水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみが特に好ましい。

[0034] 前記媒体（a 3）として水性媒体を使用する場合には、親水性基を有する樹脂を前記ウレタン樹脂（a 1）又はビニル樹脂（a 2）に使用することが、前記組成物（a）の水分散安定性及び保存安定性を向上するうえで好まし

い。

[0035] 前記親水性基としては、例えばアニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基が挙げられ、アニオン性基であることがより好ましい。

[0036] 前記アニオン性基としては、例えばカルボキシル基、カルボキシレート基、スルホン酸基、スルホネート基等を使用することができ、なかでも、一部または全部が塩基性化合物によって中和され形成したカルボキシレート基またはスルホネート基を使用することが、前記樹脂に良好な水分散性を付与するうえで好ましい。

[0037] 前記アニオン性基の中和に使用可能な塩基性化合物としては、例えばアンモニア；トリエチルアミン、ピリジン、モルホリン等の有機アミン；モノエタノールアミン等のアルカノールアミン；ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム等の金属塩基化合物が挙げられる。めっき核パターンを形成する際には、前記金属塩化合物がめっき析出性を阻害しうる場合があるため、前記塩基性化合物としては、前記アンモニア、有機アミンまたはアルカノールアミンを使用することが好ましい。

[0038] 前記アニオン性基として前記カルボキシレート基またはスルホネート基を使用する場合、それらは前記樹脂全体に対して50mmol/kg～2,000mmol/kgの範囲で存在することが、前記樹脂に良好な水分散安定性を付与するうえで好ましい。

[0039] また、前記カチオン性基としては、例えば3級アミノ基を使用することができる。

前記3級アミノ基の一部または全てを中和する際に使用することができる酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、乳酸、マレイン酸等の有機酸；スルホン酸、メタンスルホン酸等のスルホン酸；及び、塩酸、硫酸、オルトリン酸、オルト亜リン酸等の無機酸等を使用することができる。めっき核パターン等を形成する際には、塩素や硫黄がめっき析出性等を阻害しうる場合があるため、酢酸、プロピオン酸、乳酸またはマレイン酸等を使用することが好ましい。

[0040] また、前記ノニオン性基としては、例えばポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基、ポリ（オキシエチレンーオキシプロピレン）基、及びポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン基等のポリオキシアルキレン基を使用することができる。なかでもオキシエチレン単位を有するポリオキシアルキレン基を使用することが、親水性をより一層向上させるうえで好ましい。

[0041] 前記ウレタン樹脂（a 1）としては、ポリオールとポリイソシアネートと、必要に応じて鎖伸長剤とを反応させることによって得られるウレタン樹脂を使用することができる。なかでも、密着性をより一層向上するうえで、ポリエーテル構造を有するウレタン樹脂、ポリカーボネート構造を有するウレタン樹脂または脂肪族ポリエステル構造を有するウレタン樹脂を使用することが好ましい。

[0042] 前記ポリエーテル構造、ポリカーボネート構造及び脂肪族ポリエステル構造は、前記ウレタン樹脂の製造に使用するポリオール由来の構造であることが好ましい。具体的には、前記ポリエーテル構造を有するウレタン樹脂は、その製造に使用するポリオールとして後述するポリエーテルポリオールを含むものを使用することが好ましい。また、前記ポリカーボネート構造を有するウレタン樹脂は、前記ポリオールとして後述するポリカーボネートポリオールを含むものを使用することが好ましい。また、前記脂肪族ポリエステル構造を有するウレタン樹脂は、前記ポリオールとして後述する脂肪族ポリエステルポリオールを含むものを使用することが好ましい。

[0043] 前記ウレタン樹脂（a 1）の製造に使用可能なポリオールとしては、前記のとおりポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、脂肪族ポリエステルポリオール等を使用することができる。また、前記ポリオールとしては、必要に応じてその他のポリオールを組み合わせ使用することができる。

[0044] 前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば活性水素原子を2個以上有する化合物の1種または2種以上を開始剤として、アルキレンオキサイドを

付加重合させたものを使用することができる。

[0045] 前記開始剤としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等を使用することができる。

[0046] 前記アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン等を使用することができる。

[0047] また、前記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば炭酸エステルとポリオールとを反応させて得られるもの、ホスゲンとビスフェノールA等とを反応させて得られるものを使用することができる。

[0048] 前記炭酸エステルとしては、メチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルカーボネート、ジエチルカーボネート、シクロカーボネート、ジフェニルカーボネート等を使用することができる。

[0049] 前記炭酸エステルと反応しうるポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2-ブチル-2-エチルプロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、4, 4'-ビフェノール等の比較的低

分子量のジヒドロキシ化合物等を使用することができる。

[0050] また、前記脂肪族ポリエステルポリオールとしては、例えば低分子量のポリオールとポリカルボン酸とをエステル化反応して得られる脂肪族ポリエステルポリオール； ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合反応して得られる脂肪族ポリエステル、及び、これらの共重合ポリエステルを使用することができる。

[0051] 前記ポリエステルポリオールの製造に使用可能な低分子量のポリオールとしては、例えばエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 4-シクロヘキサジメタノール等を単独または2種以上併用して使用することができ、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオールまたは1, 4-ブタンジオールと、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールまたはネオペンチルグリコールとを組み合わせ使用することが好ましい。

[0052] 前記ポリカルボン酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、アゼライン酸、これらの無水物またはエステル化物等を使用することができ、アジピン酸等の脂肪族ポリカルボン酸を使用することが好ましい。

[0053] 前記ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、脂肪族ポリエステルポリオールとしては、数平均分子量が500~4,000のものを使用することが好ましく、500~2,000のものを使用することがより好ましい。

[0054] また、前記ウレタン樹脂(a1)の製造に使用可能なポリオールとしては、前記したものほかに必要に応じて、その他のポリオールを併用することができる。

[0055] 前記その他のポリオールとしては、例えばエチレングリコール、1, 2-

プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、アクリル共重合体に水酸基を導入したアクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分鹼化物等を適宜使用することができる。

[0056] また、前記ウレタン樹脂（a 1）として親水性基を有するウレタン樹脂を製造する場合には、前記その他のポリオールとして親水性基を有するポリオールを使用することが好ましい。

[0057] 前記親水性基を有するポリオールとしては、例えば2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール吉草酸等のカルボキシル基を有するポリオール；5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホフタル酸、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸等のスルホン酸基を有するポリオールを使用することができる。また、前記親水性基を有するポリオールとしては、前記した低分子量の親水性基を有するポリオールと、例えばアジピン酸等の各種ポリカルボン酸とを反応させて得られる親水性基を有するポリエステルポリオールを使用することもできる。

[0058] 前記親水性基を有するポリオールは、前記ウレタン樹脂（a 1）の製造に使用するポリオールの全量に対して0.1質量%～10質量%の範囲で使用する事が好ましい。

[0059] 前記ポリオールとの反応に使用可能なポリイソシアネートとしては、例えば4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、クルードジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族構造を有するポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、リ

ジンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネートまたは脂肪族環式構造を有するポリイソシアネートを使用することができる。なかでも、脂肪族環式構造を有するポリイソシアネートを使用することが好ましい。

[0060] また、前記ウレタン樹脂を製造する際に使用できる鎖伸長剤としては、ポリアミン、ヒドラジン化合物、その他活性水素原子を有する化合物を使用することができる。

[0061] 前記ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン等のジアミン；N-ヒドロキシメチルアミノエチルアミン、N-ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、N-ヒドロキシプロピルアミノプロピルアミン、N-エチルアミノエチルアミン、N-メチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン等を使用することができ、エチレンジアミンを使用することが好ましい。

[0062] 前記ヒドラジン化合物としては、例えばヒドラジン、N, N'-ジメチルヒドラジン、1, 6-ヘキサメチレンビスヒドラジン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、 β -セミカルバジドプロピオン酸ヒドラジド、3-セミカルバジド-プロピル-カルバジン酸エステル、セミカルバジド-3-セミカルバジドメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサンを使用することができる。

[0063] 前記その他活性水素を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレンリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール

、 1, 3-プロパンジオール、 1, 3-ブタンジオール、 1, 4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、サッカロース、メチレングリコール、グリセリン、ソルビトール等のグリコール；ビスフェノール A、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、水素添加ビスフェノール A、ハイドロキノン等のフェノール、水等を使用することができる。

[0064] 前記鎖伸長剤は、例えば前記ポリアミンが有するアミノ基と、イソシアネート基との当量比が、1.9以下（当量比）となる範囲で使用する事が好ましく、0.3～1（当量比）の範囲で使用する事がより好ましい。

[0065] 前記ウレタン樹脂（a1）は、例えば無溶剤下または有機溶剤の存在下で、前記ポリオールと前記ポリイソシアネートと、必要に応じて前記鎖伸長剤とを、従来知られた方法で反応させることによって製造することができる。

[0066] 前記ポリオールと前記ポリイソシアネートとの反応は、急激な発熱、発泡等に十分に注意し安全性を考慮し、好ましくは50℃～120℃、より好ましくは80℃～100℃の反応温度で、前記ポリオールと前記ポリイソシアネートとを、一括混合、または、何れか一方を他方へ滴下等の方法で逐次供給し、概ね1時間～15時間程度反応させる方法により行うことができる。

[0067] 前記組成物（a）として使用可能な、前記ウレタン樹脂（a1）の水分散体は、前記ポリオールと前記ポリイソシアネートと、必要に応じて鎖伸長剤とを前記した方法により反応させることによってウレタン樹脂（a1）を製造し、必要に応じて、前記ウレタン樹脂（a1）の有するアニオン性基等の親水性基の一部または全てを中和等した後、それを、前記組成物（a）の溶媒として使用する水性媒体と混合することによって製造することができる。

[0068] より具体的には、前記ポリオールと前記ポリイソシアネートとを前記した方法により反応することによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを製造し、必要に応じて、前記ウレタンプレポリマーが有するアニオン性基等の親水性基の一部または全てを中和した後、それを前記水性媒体と混合し、必要に応じて前記鎖伸長剤を用いて鎖伸長することによ

て、前記組成物（a）として使用可能なウレタン樹脂（a1）が水性媒体中に分散または溶解したウレタン樹脂水分散体を製造することができる。

[0069] 前記ポリイソシアネートと前記ポリオールとの反応は、例えば前記ポリイソシアネートの有するイソシアネート基と前記ポリオールの有する水酸基との当量割合〔イソシアネート基／水酸基〕が0.9～2となる範囲で行うことが好ましい。

[0070] 前記ウレタン樹脂（a1）を製造する際には、溶媒として有機溶剤を使用することもできる。

[0071] 前記有機溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル；アセトニトリル等のニトリル；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミドを、単独で使用または2種以上を使用することができる。

[0072] 前記有機溶剤は、前記ウレタン樹脂（a1）の製造後、蒸留法等によって除去することが好ましい。しかし、前記組成物（a）としてウレタン樹脂（a1）と有機溶剤とを含有するものを使用する場合には、前記ウレタン樹脂（a1）を製造する際に使用した有機溶剤を、前記組成物（a）の溶媒として使用してもよい。

[0073] 前記ウレタン樹脂（a1）としては、前記密着性に優れためっき核パターンを形成するうえで、重量平均分子量が5千以上であることを必須とし、500,000以下であることが好ましく、20,000～100,000のものを使用することがより好ましい。

[0074] 前記ウレタン樹脂（a1）には、後述するめっき核となる粒子を含有するインク（b）中に、当該粒子の保護剤として使用する有機化合物と反応性を有する官能基を導入しておくこと、より受理層（A）とめっき核パターン（B）との層間密着性が優れたものとなる。したがって、ウレタン樹脂（a1）に導入する官能基は、用いるインクに含まれる保護剤の官能基によって選択するものであるが、一般的に反応性の官能基を導入する方法としては、前記

ウレタン樹脂（a 1）を製造する際に使用可能なポリオールとして、当該官能基を有するポリオールを使用する方法が挙げられる。例えば官能基としてケト基を導入する場合であれば、前記ポリオールとして、ケト基を有するポリオールを使用する方法が挙げられる。

[0075] また、前記官能基としてエポキシ基を導入する場合であれば、前記ウレタン樹脂（a 1）を製造する際に使用するポリオールとして、エポキシ基を有するポリオールを使用する方法が挙げられる。

[0076] また、前記官能基としてカルボン酸基を導入する場合であれば、前記ウレタン樹脂（a 1）を製造する際に使用するポリオールとして、前記カルボキシル基を有するポリオールを使用する方法が挙げられる。

[0077] また、前記官能基としてイソシアネート基またはブロックイソシアネート基を導入する場合であれば、例えば前記ポリオールと前記ポリイソシアネートとを反応させウレタン樹脂（a 1）を製造する際に、イソシアネート基が残存するよう調整する方法、または、そのイソシアネート基をメチルエチルケトンオキシム等のブロック化剤を用いてブロックする方法が挙げられる。

[0078] 前記ウレタン樹脂（a 1）は、前記ウレタン樹脂（a 1）全体に対して、インク（b）中に含まれる保護剤中の反応性官能基と架橋反応し得る官能基を $50 \text{ mmol/kg} \sim 5,000 \text{ mmol/kg}$ の範囲で有することが好ましい。

[0079] また、前記ウレタン樹脂（a 1）は、前記官能基とは別に、例えばアルコキシシリル基、シラノール基、水酸基、アミノ基等の架橋性官能基を有していてもよい。

[0080] 前記架橋性官能基は、前記めっき核インクを担持する受理層（A）中に架橋構造を形成することで、耐久性に優れためっき核パターンを形成するうえで好適である。

[0081] 前記アルコキシシリル基及びシラノール基は、前記ウレタン樹脂（a 1）を製造する際にγ-アミノプロピルトリエトキシシラン等を使用することによって、前記ウレタン樹脂（a 1）中に導入することができる。

[0082] また、前記ウレタン樹脂（a 1）としては、後述する無電解めっき処理を施す場合に、めっき処理工程で使用する強アルカリまたは強酸性物質からなるめっき薬剤の影響による、支持体からのプライマー樹脂層及び前記めっき核パターンの剥離を防止できるレベルの、優れた耐久性を付与する観点から、脂肪族環式構造を有するウレタン樹脂を使用することが好ましい。

[0083] 前記脂肪族環式構造は、例えばシクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、プロピルシクロヘキシル基、トリシクロ〔5，2，1，0，2，6〕デシル基、ビスシクロ〔4，3，0〕ーノニル基、トリシクロ〔5，3，1，1〕ドデシル基、プロピルトリシクロ〔5，3，1，1〕ドデシル基、ノルボルネン基、イソボルニル基、ジシクロペンタニル基、アダマンチル基等が挙げられる。なかでもシクロヘキシル基、ノルボルネン基、イソボルニル基またはアダマンチル基であることが、耐久性に優れるめっき核パターンを得るうえで好ましい。

[0084] 前記したような脂肪族環式構造は、ウレタン樹脂（a 1）の製造に使用するポリイソシアネートやポリオールとして、脂肪族環式構造を有するポリイソシアネートや脂肪族環式構造を有するポリオールを使用することによって、ウレタン樹脂（a 1）中に導入することができる。なかでも、脂肪族環式構造を有するポリオール由来の脂肪族環式構造を有するウレタン樹脂を使用することが好ましく、脂肪族環式構造を有するポリイソシアネート及び脂肪族環式構造を有するポリオール由来の脂肪族環式構造を有するウレタン樹脂を使用することが、受理層（A）の各種前記基材への密着性を大幅に向上するうえで特に好ましい。また脂肪族環式構造は、ウレタン樹脂（a 1）の全量に対して2，000mmol/kg～5，500mmol/kgの範囲でウレタン樹脂に含まれていることが好ましく、特に3，000mmol/kg～5，000mmol/kgの脂肪族環式構造を有するものを使用することが、基材に対する樹脂の密着性、特に、めっき処理工程における、前記基材から受理層が剥離するのを防止し、耐久性を向上するうえでより好ましい。

[0085] 前記組成物（a）に含まれるビニル樹脂（a 2）としては、重合性不飽和二重結合を有する単量体の重合体を使用することができる。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、エチレンープロピレン共重合体、天然ゴム、合成イソプロピレングム、エチレンー酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂等を使用することができる。これらの中でも、前述のように、めっき核となる粒子（b 1）を有機化合物で保護している場合、当該有機化合物と架橋反応可能な官能基を導入しやすい点で、アクリル樹脂を使用することが好ましい。

[0086] 前記アクリル樹脂としては、（メタ）アクリル単量体を重合して得られる重合体や共重合体を使用することができる。なお、（メタ）アクリル単量体は、アクリル単量体及びメタクリル単量体のいずれか一方または両方を指す。また、（メタ）アクリル酸はアクリル酸及びメタクリル酸の一方または両方を指し、（メタ）アクリレートはアクリレート及びメタクリレートの一方または両方を指す。

[0087] 前記（メタ）アクリル単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸i-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸ノルボルニル、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル、（メタ）アクリル酸アダマンチル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル等の（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、（メタ）アクリル酸2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、（メタ）アクリル酸パーフルオロシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、（メタ）アクリル酸 β -（パーフルオロヘキシル）エチル、（ポリ）エチレングリコールジ

(メタ) アクリレート、(ポリ) プロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、(ポリ) ブチレングリコールジ(メタ) アクリレート、(ポリ) ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、N, N' -メチレンビス(メタ) アクリルアミド等の(メタ) アクリル酸アルキルエステル; トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを使用することができる。

[0088] これらの中でも、得られる受理層(A)がより基材との密着性、めっき核パターンとの密着性に優れる観点から、メタクリル酸メチル10~70質量%と、炭素原子数2~12のアルキル基を有する(メタ) アクリル酸アルキルエステル10~50質量%を含有するビニル単量体混合物を重合して得られるものであることが好ましい。

[0089] 前記ビニル樹脂(a2)に、後述するめっき核となる粒子(b1)の保護剤として使用する有機化合物と反応し結合を形成しうる官能基を導入する方法としては、前記重合性不飽和二重結合を有する単量体として、官能基を有する単量体を使用する方法が挙げられる。例えば、官能基としてケト基を導入する場合であれば、例えばジアセトンアクリルアミド等のケト基を有する単量体を使用する方法が挙げられる。

[0090] また、前記官能基としてアセトアセトキシ基を導入する場合であれば、例えば(メタ) アクリル酸2-アセトアセトキシエチルを使用する方法が挙げられる。

[0091] また、前記官能基としてエポキシ基を導入する場合であれば、例えば(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸アリルグリシジルを使用する方法が挙げられる。

[0092] また、前記官能基として酸基または酸無水基を導入する場合であれば、例えばアクリル酸、メタクリル酸、(メタ) アクリル酸 β -カルボキシエチル、2-(メタ) アクリロイルプロピオン酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸ハーフエステル、マレイン酸ハーフエステル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、 β -(メタ) アクリロイルオキシエチルヒドロゲンサクシネート、シトラコン酸、シトラコ

ン酸ハーフエステル、無水シトラコン酸等のカルボキシル基を有する単量体またはその無水物を使用する方法が挙げられる。

[0093] また、前記官能基としてイソシアネート基またはブロックイソシアネート基を導入する場合であれば、例えば（メタ）アクリロイルイソシアネート、（メタ）アクリロイルイソシアネートエチル、または、それらのフェノールもしくはメチルエチルケトオキシム付加物等のイソシアネート基を有する単量体またはそのブロック化物を使用する方法が挙げられる。

[0094] また、前記官能基としてN-アルキロール基を導入する場合であれば、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-プロポキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロポキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-n-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ペントキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-エタノールアクリルアミド、N-プロパノールアクリルアミド等を使用する方法が挙げられる。

[0095] また、前記アクリル樹脂としては、必要に応じて、アミド基、水酸基、アミノ基、シリル基、アジリジニル基、オキサゾリン基、シクロペンテニル基等の架橋性官能基を有するものを使用することができる。

[0096] 前記架橋性官能基を、前記アクリル樹脂等のビニル樹脂（a 2）へ導入する際に使用可能な単量体としては、例えば（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸（4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル）メチル、（メタ）アクリル酸グリセロール、（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコール、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等の水酸基を有するビニル単量体：（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸N-モノアルキルアミノアルキル、（メタ）アクリル酸N

、N-ジアルキルアミノアルキル等のアミノ基を有するビニル単量体；ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、N- β -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン及びその塩酸塩等のシリル基を有する重合性単量体；（メタ）アクリル酸2-アジリジニルエチル等のアジリジニル基を有する重合性単量体；2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-2-オキサゾリン等のオキサゾリン基を有する重合性単量体；（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニル等のシクロペンテニル基を有する重合性単量体；アクロレイン、ジアセトン（メタ）アクリルアミド等のカルボニル基を有する重合性単量体等を使用することができる。

[0097] また、前記ビニル樹脂（a 2）を製造する際には、前記（メタ）アクリル単量体等とともに、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチラート、バーサチック酸ビニル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アミルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、（メタ）アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルアニソール、 α -ハロスチレン、ビニルナフタリン、ジビニルスチレン、イソプレン、クロロプレン、ブタジエン、エチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、2-メチルアリルスルホン酸、（メタ）アクリル酸2-スルホエチル、（メタ）アクリル酸2-スルホプロピル、「アデカリアソーPP-70、PPE-710」（株式会社ADEKA製）等またはそれらの塩等

を組み合わせ使用することもできる。

[0098] 前記アクリル樹脂等のビニル樹脂（a 2）は、前記した重合性不飽和二重結合を有する単量体の混合物を、従来から知られている方法で重合することによって製造することができるが、密着性に優れためっき核パターンを製造するうえで、乳化重合法を適用することが好ましい。

[0099] 前記乳化重合法としては、例えば水と、重合性不飽和二重結合を有する単量体の混合物と、重合開始剤と、必要に応じて連鎖移動剤、乳化剤、分散安定剤等を、反応容器中に一括供給、混合して重合する方法、重合性不飽和二重結合を有する単量体の混合物を反応容器中に滴下し重合するモノマー滴下法、重合性不飽和二重結合を有する単量体の混合物と乳化剤等と水とを予め混合したものを、反応容器中に滴下し重合するプレエマルジョン法等を適用することができる。

[0100] 前記乳化重合法の反応温度は、使用する（メタ）アクリル単量体等の重合性不飽和二重結合を有する単量体及び重合開始剤の種類によって異なるが、例えば30℃～90℃程度、1時間～10時間程度であることが好ましい。

[0101] 前記重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド等の過酸化物、過酸化水素等を使用することができる。前記した過酸化物のみを用いてラジカル重合してもよいが、前記過酸化物と、アスコルビン酸、エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシラート等の金属塩、チオ硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、塩化第二鉄等のような還元剤とを併用して使用してもよい。また、前記重合開始剤としては、4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩等のアゾ開始剤を使用することも可能である

[0102] 前記アクリル樹脂等のビニル樹脂（a 2）の製造に使用可能な乳化剤としては、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性イオン性界面活性剤等が挙げられる。

- [0103] 前記陰イオン性界面活性剤としては、例えば、高級アルコールの硫酸エステル及びその塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの硫酸ハーフエステル塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸塩等を使用することができ、具体的には「ラテムルE-118B」（花王株式会社製のポリオキシエチレンアルキルエーテルの硫酸ナトリウム塩）を使用することができる。前記非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジフェニルエーテル、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体、アセチレンジオール系界面活性剤等を使用することができる。
- [0104] 前記陽イオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルアンモニウム塩等を使用することができる。両性イオン性界面活性剤としては、例えば、アルキル（アミド）ベタイン、アルキルジメチルアミノオキシド等を使用することができる。
- [0105] 前記乳化剤としては、上記の界面活性剤の他に、フッ素界面活性剤、シリコーン界面活性剤、一般的に「反応性乳化剤」と称される重合性不飽和基を分子内に有する乳化剤を使用することもできる。
- [0106] 前記反応性乳化剤としては、例えば、「ラテムルS-180」（花王株式会社製、スルホン酸基及びその塩を有する反応性界面活性剤）、「エレミノールJS-2、RS-30」（三洋化成工業株式会社製）、「アクアロンHS-10、HS-20、KH-1025」（第一工業製薬株式会社製、硫酸基またはその塩を有する反応性界面活性剤）、「アデカリアソープSE-10、SE-20」（株式会社ADEKA製）；「ニューフロンティアA-229E」（第一工業製薬株式会社製、リン酸基を有する反応性界面活性剤）；「アクアロンRN-10、RN-20、RN-30、RN-50」（第一工業製薬株式会社製、非イオン性親水基を有する反応性界面活性剤）等を使

用することができる。

- [0107] 前記アクリル樹脂等のビニル樹脂（a 2）の製造に使用可能な連鎖移動剤としては、ラウリルメルカプタン等を使用することができ、前記（メタ）アクリル単量体を含有する重合性不飽和二重結合を有する単量体の混合物の全量に対して0質量%～1質量%の範囲で使用するが好ましく、0質量%～0.5質量%の範囲であることがより好ましい。
- [0108] 前記組成物（a）中の樹脂として、ウレタン樹脂（a 1）を使用せずに、ビニル樹脂（a 2）を用いる場合は、重量平均分子量10万以上で、かつ、酸価10～80であるビニル樹脂を水性媒体に分散させてなるものを用いることが好ましく、必要に応じて水溶性樹脂及び充填材からなる群より選ばれる1種以上の成分（z）を含有してもよいが、前記ビニル樹脂（a 2）の全量に対する前記成分（z）の含有量が0質量%～15質量%になるように配合した組成物とすることが好ましい。
- [0109] 前記酸価としては、より一層優れた耐湿熱性を付与する観点から、10～75の範囲であることが好ましく、15～70の範囲であることがより好ましく、25～70の範囲であることがさらに好ましく、35～70の範囲であることが特に好ましい。
- [0110] このような方法で調整する場合に用いるビニル樹脂の重量平均分子量の上限値としては、特に限定されないが、概ね1000万以下であることが好ましく、500万以下であることが、後述する、インク（b）の印刷適性を確保する観点から好ましい。
- [0111] ビニル樹脂の重量平均分子量の測定は、通常、前記ビニル樹脂80mgとテトラヒドロフラン20mlを混合し12時間攪拌したものを測定試料として用い、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法（GPC法）によって行うことができる。測定装置としては、東ソー株式会社製高速液体クロマトグラフHLC-8220型、カラムとしては東ソー株式会社製TSKg e l G M H X L × 4カラム、溶離液としてはテトラヒドロフラン、検出器としてはRI検出器を使用することができる。

- [0112] しかし、前記ビニル樹脂の分子量が概ね100万を超える場合には、前記GPC法等を用いた一般的な分子量測定方法でビニル樹脂の分子量を測定することが困難な場合がある。
- [0113] 具体的には、重量平均分子量が100万を超えるビニル樹脂80mgをテトラヒドロフラン20mlと混合し12時間攪拌しても、前記ビニル樹脂が完全に溶解しておらず、前記混合液を1 μ mのメンブレンフィルターを用いてろ過した場合に、前記メンブレンフィルター上に、ビニル樹脂からなる残渣が確認できる場合がある。
- [0114] このような残渣は、概ね100万を超える分子量を有するビニル樹脂に由来するものであるため、前記ろ過で得られたろ液を用い、前記GPC法によって分子量を測定しても、適切な重量平均分子量を測定することが困難な場合がある。
- [0115] そこで、本発明では、前記濾過の結果、前記メンブレンフィルター上に残渣が確認できたものについては、重量平均分子量が100万を超えるビニル樹脂であると判断した。
- [0116] また、前記ビニル樹脂は、水性媒体中に分散しうるものであるが、その一部が水性媒体に溶解していてもよい。
- [0117] 前記酸基を有するビニル樹脂は、ビニル単量体混合物の全量に対して0.2質量%~15質量%の範囲で酸基を有するビニル単量体を用いることで容易に得ることができ、1.5質量%~12質量%の範囲で使用する方が好ましく、3.5質量%~11質量%の範囲で使用する方がより好ましく、5質量%を超え11質量%以下の範囲で使用する方がさらに好ましい。酸基を有するビニル単量体を所定量使用することによって、得られるビニル樹脂に良好な水分散安定性や耐湿熱性等を付与することができる。
- [0118] また、酸基を有するビニル単量体、特に前記カルボキシル基を有するビニル単量体を、アミド基を有するビニル単量体と組み合わせ使用する場合には、前記ビニル樹脂の製造に使用するビニル単量体混合物の全量に対して、前記酸基を有するビニル単量体とアミド基を有するビニル単量体との合計の質

量割合が、好ましくは5質量%を超え40質量%以下、より好ましくは6質量%以上35質量%以下となる範囲で使用する。

[0119] また、前記組成物（a）には、ウレタン樹脂（a1）とビニル樹脂（a2）とが複合樹脂粒子を形成し水性媒体中に分散してなるものを使用することができる。

[0120] 前記複合樹脂粒子としては、具体的には、ウレタン樹脂（a1）が形成する樹脂粒子内にビニル樹脂（a2）の一部または全部が内在したものが挙げられる。前記複合樹脂粒子としては、コア層としての前記ビニル樹脂と、シェル層としての前記親水性基を有するウレタン樹脂とから構成されるコア・シェル型の複合樹脂粒子であることが好ましい。特にめっき核パターンを形成する際においては、めっき析出性を低下させうる界面活性剤を使用する必要がない前記コア・シェル型の複合樹脂粒子を使用することが好ましい。

[0121] また、前記複合樹脂粒子としては、ビニル樹脂（a2）が、ウレタン樹脂（a1）と比較してより親水性である場合には、前記ビニル樹脂（a2）が形成した樹脂粒子内に、前記ウレタン樹脂（a1）の一部または全部が内在し複合樹脂粒子を形成したものであってもよい。

[0122] また、前記ウレタン樹脂（a1）と前記ビニル樹脂（a2）とは、共有結合を形成していてもよいが、結合を形成していないことが好ましい。

[0123] また、前記コア・シェル型の複合樹脂粒子としては、前記ビニル樹脂（a2）がアクリル樹脂であるウレタン-アクリル複合樹脂を使用することが好ましい。

[0124] また、前記複合樹脂粒子は、良好な水分散安定性を維持する観点から、5nm～100nmの範囲の平均粒子径であることが好ましい。ここで言う平均粒子径とは、後述する実施例でも述べるが、動的光散乱法により測定した体積基準での平均粒子径を指す。

[0125] 前記複合樹脂粒子としては、ウレタン樹脂（a1）とビニル樹脂（a2）とを、 $[\text{ウレタン樹脂（a1）} / \text{ビニル樹脂（a2）}] = 90 / 10 \sim 10 / 90$ の範囲で含むことが好ましく、 $70 / 30 \sim 10 / 90$ の範囲で含む

ことがより好ましい。

[0126] 前記複合樹脂粒子を構成するウレタン樹脂としては、前記ウレタン樹脂（a 1）と同様のものを使用することができる。具体的には、前記ウレタン樹脂（a 1）の製造に使用可能なポリオール、ポリイソシアネート、鎖伸長剤としては、前記ウレタン樹脂（a 1）を製造する際に使用可能なものとして例示したポリオール、ポリイソシアネート、鎖伸長剤と同様のものを使用することができる。また、前記複合樹脂粒子に各種官能基を導入し、粒子（b）の保護剤である有機化合物と架橋反応させる場合も、前記ウレタン樹脂（a 1）に官能基を導入する方法と同様の方法を採用することができる。

[0127] なお、複合樹脂粒子を構成するウレタン樹脂として脂肪族環式構造を有するウレタン樹脂を使用する場合、前記ポリオールとして脂肪族環式構造を有するポリオールを使用することが好ましく、前記ポリイソシアネートとして脂肪族環式構造を有するポリイソシアネートを使用することが好ましい。これらを使用することによって、ウレタン樹脂中に脂肪族環式構造を導入することができる。

[0128] 前記脂肪族環式構造を有するポリオールとしては、例えば 1, 4-シクロヘキサジメタノール、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタンジオール、シクロヘキサジメタノール、トリシクロ〔5, 2, 1, 0, 2, 6〕デカンジメタノール、ビシクロ〔4, 3, 0〕-ノナンジオール、ジシクロヘキサジオール、トリシクロ〔5, 3, 1, 1〕ドデカンジオール、ビシクロ〔4, 3, 0〕ノナンジメタノール、トリシクロ〔5, 3, 1, 1〕ドデカンジエタノール、スピロ〔3, 4〕オクタンジオール、ブチルシクロヘキサジオール、1, 1'-ビシクロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、水素添加ビスフェノール A、1, 3-アダマンタンジオール等の、比較的低分子量の脂肪族環式構造含有ポリオールを使用することができる。

[0129] 前記脂肪族環式構造を有するポリオールとしては、前記したもの他に、

脂肪族環式構造含有ポリカルボン酸と脂肪族ポリオールとを反応して得られるものを使用することができる。

[0130] 前記脂肪族環式構造ポリカルボン酸としては、例えば 1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、これらの無水物またはエステル化物を使用することができ、なかでも 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸または 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族環式構造を有するポリカルボン酸を使用することが好ましい。

[0131] 前記脂肪族環式構造ポリカルボン酸とのエステル化反応に使用可能なポリオールとしては、前記した 1, 6-ヘキサンジオールをはじめ、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ポリオールを使用することができる。前記脂肪族ポリオールは、前記脂肪族環式構造を有するポリオールと前記ポリカルボン酸とをエステル化反応する際に、それらと組み合わせ使用しても良い。

[0132] 前記脂肪族環式構造を有するポリオールとしては、例えば脂肪族環式構造を有するポリカーボネートポリオールを使用することができる。前記脂肪族環式構造を有するポリカーボネートポリオールとしては、例えば前記低分子量の脂肪族環式構造を有するポリオールと、ジメチルカーボネートまたはホスゲン等とを反応して得られたものを使用することができる。

[0133] 前記脂肪族環式構造を有するポリカーボネートポリオールとしては、800～3,000の数平均分子量を有する脂肪族環式構造を有するポリカーボ

ネットポリオールを使用することが好ましく、800～2,000の数平均分子量を有するものを使用することがより好ましい。

[0134] 前記脂肪族環式構造を有するポリオールとしては、例えば脂肪族環式構造ポリエーテルポリオールを使用することができる。前記脂肪族環式構造を有するポリエーテルポリオールとしては、例えば前記した低分子量の脂肪族環式構造を有するポリオールを開始剤として、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加重合させたものを使用することができる。

[0135] また、前記複合樹脂粒子を構成するウレタン樹脂の製造に使用可能な脂肪族環式構造を有するポリイソシアネートとしては、前記ウレタン樹脂（a1）の製造に可能なものとして例示した脂肪族環式構造を有するポリイソシアネートと同様のものを使用することができる。

[0136] また、前記複合樹脂粒子を構成するウレタン樹脂に前記親水性基を導入する場合には、前記ウレタン樹脂（a1）を製造する際に使用可能なものとして例示した親水性基を有するポリオールと同様のものを使用することができる。

[0137] 前記複合樹脂粒子を構成するビニル樹脂としては、10℃～70℃のガラス転移温度を有するものを使用することが、インク（b）に含まれるめっき核となる粒子（b1）との密着性をより一層向上し、得られるめっき核パターンのめっき析出性をより一層向上するうえで、使用することが好ましい。なお、前記ビニル樹脂のガラス転移温度は、主に、該ビニル樹脂の製造に使用するビニル単量体の組成に基づき、計算によって決定される値である。

[0138] また、前記複合樹脂粒子を構成するビニル樹脂としては、前記受理層の前駆体である塗膜を形成でき、めっき核となる粒子（b1）との密着性を向上でき、得られるめっき核パターンの細線化を図るうえで、80万以上の重量平均分子量を有するものを使用することが好ましく、100万以上の重量平均分子量を有するものを使用することがより好ましい。

[0139] 前記複合樹脂粒子を構成するビニル樹脂の重量平均分子量の上限値として

は、特に限定されないが、概ね1, 000万以下であることが好ましく、500万以下であることが好ましい。

[0140] また、複合樹脂粒子を構成するビニル樹脂としては、必要に応じて各種官能基を有していてもよく、前記官能基としては例えばアミド基、水酸基、グリシジル基、アミノ基、シリル基、アジリジニル基、イソシアネート基、オキサゾリン基、シクロペンテニル基、アリル基、カルボキシル基、アセトアセチル基等の架橋性官能基が挙げられる。

[0141] 前記複合樹脂粒子を構成するビニル樹脂としては、前記ビニル樹脂(a2)と同様のものを使用することができる。具体的には、前記ビニル樹脂(a2)の製造に使用可能な重合性不飽和二重結合を有する単量体としては、前記ビニル樹脂(a2)の製造に使用可能なものとして例示したビニル単量体、好ましくは(メタ)アクリル単量体と同様のものを使用することができる。また、前記複合樹脂粒子を構成するビニル樹脂に官能基を導入する場合も、前記ビニル樹脂(a2)に官能基を導入する方法と同様の方法を採用することができる。

[0142] 前記複合樹脂粒子は、例えば、前記ポリイソシアネートとポリオールと必要に応じて鎖伸長剤とを反応させ、水分散化することによってウレタン樹脂の水分散体を製造する工程、及び、前記水分散体中で(メタ)アクリル単量体等の単量体を重合しビニル樹脂を製造する工程により製造することができる。

[0143] 具体的には、無溶剤下または有機溶剤下または(メタ)アクリル単量体等の反応性希釈剤の存在下で、前記ポリイソシアネートとポリオールとを反応させることによってウレタン樹脂を得、次いで、前記ウレタン樹脂が有する親水性基の一部または全部を、必要に応じて塩基性化合物を用いて中和し、必要に応じて、更に鎖伸長剤と反応させ、それを水性媒体中に分散させることによって、ウレタン樹脂の水分散体を製造する。

[0144] 次いで、前記で得たウレタン樹脂の水分散体中に、前記(メタ)アクリル単量体等の前記単量体を供給し、前記ウレタン樹脂粒子内で前記ビニル単量

体をラジカル重合させビニル樹脂を製造する。また、前記ウレタン樹脂の製造をビニル単量体の存在下で行った場合には、前記ウレタン樹脂の製造後、重合開始剤等を供給することによって、前記（メタ）アクリル単量体等の単量体をラジカル重合させビニル樹脂を製造する。

[0145] これにより、前記組成物（a）に含まれる樹脂として使用可能な、ウレタン樹脂粒子中にビニル樹脂の一部または全部が内在した複合樹脂粒子が水性媒体に分散した樹脂組成物を製造することができる。

[0146] 前記複合樹脂粒子を製造する際、ウレタン樹脂が高粘度であるため作業性に優れない場合には、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン、アセトン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等の通常の有機溶剤、反応性希釈剤を使用することができる。特に、前記反応性希釈剤として、前記ビニル樹脂の製造に使用可能な（メタ）アクリル単量体等の単量体を使用することが、脱溶剤工程を省略できるため、生産効率の向上を図るうえで好ましい。

[0147] また、前記組成物（a）にはその他の各種化合物、樹脂等を含んでいてもよい。特に後述するめっき核となる粒子（b1）が有機化合物で保護される場合、この有機化合物と架橋反応可能な官能基を有する化合物や樹脂を併用することが、受理層（A）とめっき核パターン（B）との密着性向上に寄与する観点から、好ましいものである。

[0148] 例えば前記官能基がイソシアネート基であれば、トリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、メチレンビス（4-フェニルメタン）トリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等のポリイソシアネート、それらを用いて得られるヌレート型ポリイソシアネート、それらとトリメチロールプロパン等とからなるアダクト体等を使用することができる。なかでもヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとのアダクト体、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとのアダ

クト体、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとのアダクト体を使用することが好ましい。

[0149] また、前記官能基がイソシアネート基である化合物としては、そのイソシアネート基の一部または全部が、ブロック化剤によって封止されたものを使用することができる。

[0150] 前記ブロック化剤としては、例えばフェノール、クレゾール、2-ヒドロキシピリジン、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール、メタノール、エタノール、n-ブタノール、イソブタノール、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、アセトアニリド、酢酸アミド、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、コハク酸イミド、マレイン酸イミド、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、ホルムアミドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、ジフェニルアニリン、アニリン、カルバゾール、エチレンイミン、ポリエチレンイミン等を使用することができる。

[0151] 前記ブロックイソシアネート化合物としては、水分散型の市販品としてエラストロン BN-69（第一工業製薬株式会社製）等を使用することができる。

[0152] また、前記官能基がエポキシ基である化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル等の脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテル；ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレン

グリコールジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのポリグリシジルエーテル；1，3-ビス（N，N'-ジグリシジルアミノエチル）シクロヘキサン等のポリグリシジルアミン；多価カルボン酸〔蔞酸、アジピン酸、ブタントリカルボン酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ベンゼントリカルボン酸等〕のポリグリシジレステル類；ビスフェノールAとエピクロルヒドリンの縮合物、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンの縮合物のエチレンオキシド付加物等のビスフェノールAエポキシ樹脂；フェノールノボラック樹脂、；側鎖にエポキシ基を有する各種ビニル重合体等を使用することができる。なかでも1，3-ビス（N，N'-ジグリシジルアミノエチル）シクロヘキサン等のポリグリシジルアミン、グリセリンジグリシジルエーテル等の脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテル、を使用することが好ましい。

[0153] また、前記官能基がエポキシ基である化合物としては、前記したもの他に例えばγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、β-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、β-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルメチルジエトキシシランもしくはγ-グリシドキシプロピルトリイソプロペニルオキシシラン等のグリシジル基を有するシラン化合物を使用することもできる。

[0154] また、前記官能基がビニル基である化合物としては、例えば（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、N，N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパンEO付加トリアクリレート、グリセリンPO付加トリアクリレート、トリス

アクリロイルオキシエチルフォスフェート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の多官能ビニル単量体を使用することができる。必要に応じて任意の界面活性剤を用いて水分散体と使用することもできる。

[0155] また、前記官能基がカルボキシル基または無水カルボキシル基である化合物としては、例えばシュウ酸、酒石酸、コハク酸、リンゴ酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、セバシン酸、ドデカン二酸、エイコサ二酸、イソドコサジエン二酸、イソドコサン二酸、イソエイコサジエン二酸、ブチルオクタン二酸、ジアルコキシカルボニルイソドコサジエン二酸等の二塩基酸及びその部分中和塩、クエン酸、アコニット酸等の三塩基酸及びその部分中和塩、アクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリル酸 β -カルボキシエチル、2-(メタ)アクリロイルプロピオン酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸ハーフエステル、マレイン酸ハーフエステル等のカルボン酸基を有するビニル単量体、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、 β -(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロゲンサクシネート、シトラコン酸、シトラコン酸ハーフエステル、無水シトラコン酸等のカルボキシル基含有ビニル単量体等の無水カルボン酸基を有するビニル単量体から選ばれる少なくとも1種以上の単量体を使用することができる。

[0156] また、前記官能基がN-アルキロール基である化合物としては、例えばメラミン1モルに対してホルムアルデヒドが1～6モル付加したモノまたはポリメチロールメラミンをはじめ、トリメトキシメチロールメラミン、トリブトキシメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチロールメラミン等の(ポリ)メチロールメラミンのエーテル化物(エーテル化度は任意)、尿素-ホルムアルデヒド-メタノール縮合物、尿素-メラミン-ホルムアルデヒド-メタノール縮合物、ポリN-(アルコキシ)メチロール(メタ)アクリルアミド、ポリ(メタ)アクリルアミドのホルムアルデヒド付加物を使用すること

ができる。

[0157] 前記組成物 (a) は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて架橋剤 (a 4) をはじめ、pH調整剤、被膜形成助剤、レベリング剤、増粘剤、撥水剤、消泡剤、顔料、有機、無機充填剤等を含有していてもよい。

[0158] 前記架橋剤 (a 4) としては、前記樹脂中の架橋性官能基と反応しうるものであって、例えば金属キレート化合物、ポリアミン化合物、アジリジン化合物、金属塩化合物、前記イソシアネート化合物等の、概ね 25℃～100℃の比較的低温で反応し架橋構造を形成しうる熱架橋剤 (a 4-1) をはじめ、メラミン系化合物、前記エポキシ系化合物、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物、及び、前記ブロックイソシアネート化合物からなる群より選ばれる 1 種以上等の概ね 100℃以上の比較的高温で反応し架橋構造を形成しうる熱架橋剤 (a 4-2) を使用することができる。前記架橋剤 (a 4) は、前述のウレタン樹脂 (a 1)、ビニル樹脂 (a 2)、及び複合樹脂粒子と反応しうるものである場合には、それらの一部と反応してもよい。

[0159] 前記組成物 (a) として前記熱架橋剤 (a 4-1) を含有するものを使用する場合であれば、例えばそれを基板表面に塗布し、比較的低温で乾燥し、次いで、前記めっき核となる粒子 (b 1) を含有するインク (b) を凸版反転印刷した後に、100℃未満の温度で加温し架橋構造を形成することで、長期間にわたり、熱や外力の影響によらずめっき核粒子 (b 1) の欠落を防止可能なレベルの、格段に優れた耐久性を備えためっき核パターン (B) を形成することができる。

[0160] 一方、前記組成物 (a) として前記熱架橋剤 (a 4-2) を含有するものを使用する場合であれば、例えばそれを基板表面に塗布し、常温 (25℃) ～概ね 100℃未満の低温で乾燥することで、架橋構造を形成していない塗膜を製造し、次いで、その表面にインク (b) を凸版反転印刷した後、例えば 150℃以上、好ましくは 200℃以上の温度で加熱し架橋構造を形成することで、長期間にわたり、熱や外力等の影響によらず、めっき核となる粒子 (b 1) の剥離等を引き起こさないレベルの格段に優れた耐久性を備えた

めっき核パターン（B）を得ることができる。ただし、基板として比較的熱に弱いポリエチレンテレフタレート等からなる基板を用いる場合には、当該基板の変形等を防止する観点から、概ね150℃以下、好ましくは120℃以下の温度で加熱することが好ましい。そのような場合には、前記架橋剤としては、前記熱架橋剤（a4-2）ではなく、前記熱架橋剤（a4-1）を使用することが好ましい。

[0161] 前記熱架橋剤（a4-1）に使用可能な金属キレート化合物としては、例えばアルミニウム、鉄、銅、亜鉛、スズ、チタン、ニッケル、アンチモン、マグネシウム、バナジウム、クロム、ジルコニウム等の多価金属のアセチルアセトン配位化合物、アセト酢酸エステル配位化合物等を使用することができ、アルミニウムのアセチルアセトン配位化合物であるアセチルアセトンアルミニウムを使用することが好ましい。

[0162] また、前記熱架橋剤（a4-1）に使用可能なポリアミン化合物としては、例えばトリエチレンジアミン、等の3級アミン、ポリメントNK-100PM、NK-200PM（日本触媒株式会社製のアミノエチル化アクリルポリマー）を使用することもできる。

[0163] また、前記熱架橋剤（a4-1）に使用可能なアジリジン化合物としては、例えば2, 2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサメチレンジエチレンウレア、ジフェニルメタン-ビス-4, 4'-N, N'-ジエチレンウレア等を使用することができる。

[0164] また、前記架橋剤（a4-1）として使用可能な金属塩化合物としては、例えば硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物等のアルミニウム含有化合物、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン等の水溶性金属塩を使用することができる。

[0165] また、前記熱架橋剤（a4-2）に使用可能なメラミン化合物としては、

例えばヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン、ヘキサペンチルオキシメチルメラミン、ヘキサヘキレルオキシメチルメラミンあるいはこれらの2種を組み合わせた混合エーテル化メラミン等を使用することができる。なかでも、トリメトキシメチルメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミンを使用することが好ましい。市販品としては、ベッカミン M-3、APM、J-101（DIC株式会社製）等を使用することができる。前記メラミン化合物は、自己架橋反応することによって架橋構造を形成することができる。

[0166] 前記メラミン化合物を使用する場合には、その自己架橋反応を促進するうえで、有機アミン塩等の触媒を使用してもよい。市販品としては、キャタリスト ACX、376等を使用することができる。前記触媒は、前記メラミン化合物の全量に対して概ね0.01質量%～10質量%の範囲であることが好ましい。

[0167] また、前記熱架橋剤（a4-2）に使用可能なオキサゾリン化合物としては、例えば2,2'-ビスー（2-オキサゾリン）、2,2'-メチレンービスー（2-オキサゾリン）、2,2'-エチレンービスー（2-オキサゾリン）、2,2'-トリメチレンービスー（2-オキサゾリン）、2,2'-テトラメチレンービスー（2-オキサゾリン）、2,2'-ヘキサメチレンービスー（2-オキサゾリン）、2,2'-オクタメチレンービスー（2-オキサゾリン）、2,2'-エチレンービスー（4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン）、2,2'-p-フェニレンービスー（2-オキサゾリン）、2,2'-m-フェニレンービスー（2-オキサゾリン）、2,2'-m-フェニレンービスー（4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン）、ビスー（2-オキサゾリニルシクロヘキサン）スルフィド、ビスー（2-オキサゾリニルノルボルナン）スルフィド等を使用することができる。

[0168] また、前記オキサゾリン化合物としては、例えば下記付加重合性オキサゾリンと、必要に応じてその他の単量体とを組み合わせ重合して得られるオキ

サゾリン基含有重合体を使用することもできる。

[0169] 前記付加重合性オキサゾリンとしては、例えば、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン等を単独または2種以上組み合わせ使用することができる。なかでも、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンを使用することが、工業的に入手し易いため好ましい。

[0170] また、前記熱架橋剤（a 4-2）に使用可能なカルボジイミド化合物としては、例えばポリ〔フェニレンビス（ジメチルメチレン）カルボジイミド〕、ポリ（メチル-1, 3-フェニレンカルボジイミド）等を使用することができる。市販品では、カルボジライトV-01、V-02、V-03、V-04、V-05、V-06（日清紡ホールディングス株式会社製）、UCAR LINK XL-29SE、XL-29MP（ユニオンカーバイド株式会社製）等を使用することができる。

[0171] 前記架橋剤（a 4）は、種類等によって異なるものの、通常、前記組成物（a）に含まれる樹脂の合計質量100質量部に対して0.01質量%～60質量%の範囲で使用することが好ましく、0.1質量%～10質量%の範囲で使用することがより好ましく、0.1質量%～5質量%の範囲で使用することが、密着性に優れ、かつ、前記耐久性に優れためっき核パターン（B）を形成できるため好ましい。

[0172] 水溶性樹脂に代表されるポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等は、もっぱら水系塗布液に対する塗工性を付与することを目的として使用されている。しかし、前記水系塗布液向けの樹脂層は、溶剤系塗布液への適応性が十分でなく、「抜け」やムラを引き起こして塗布性に問題を生じるのが一般的である。

[0173] 本発明で用いる樹脂組成物（a）は、前記ポリビニルアルコール等の水溶

性樹脂を使用しない、または最小限の使用量であっても、水系塗布液及び溶剤系塗布液のいずれにも適用可能で、後述する、めっき核となる粒子（b 1）を含有するインク（b）において、インク（b）中に含まれる溶媒が、水、水と水溶性の有機溶媒との混合溶媒、水を含まない有機溶媒のいずれを用いた場合であっても優れた塗布性を示す受理層（A）を形成することができる。

[0174] 従って、仮に水溶性樹脂を用いる場合であっても、前記ウレタン樹脂（a 1）とビニル樹脂（a 2）の全量に対して15質量%以下で用いることが好ましく、0質量%～10質量%であることがより好ましく、0質量%～5質量%であることがさらに好ましく、0質量%～0.5質量%であることが特に好ましい。

[0175] また、シリカやアルミナ、澱粉等の充填材は、通常、マイクロポーラスタイプの受理層を形成する際に多量に用いられる。また、膨潤タイプの受理層を形成する際にも当該受理層に耐ブロッキング性を付与する目的で少量使用される場合がある。

[0176] 本発明で用いる樹脂組成物（a）には、前記シリカ等の充填材を使用しないかまたは最小限の使用量であっても、水、水と水溶性の有機溶媒との混合溶媒、水を含まない有機溶媒のいずれを溶媒に用いたインク（b）の場合にも、「抜け」や、ムラを生じることがなく、優れた塗布性を確保することが可能な受理層を形成することができる。

[0177] 従って、仮に充填剤を使用する場合であっても、優れた塗布性を確保することが可能な受理層（A）を形成する観点から、充填材の含有量は、前記ウレタン樹脂（a 1）とビニル樹脂（a 2）との全量に対して15質量%以下で用いることが好ましく、0質量%～10質量%であることが好ましく、0質量%～0.5質量%であることが特に好ましい。特にフィルムなどのフレキシブル基板への密着性の低下を防止する観点からも、前記充填材の使用量が前記範囲内であることが好ましい。

[0178] 前記基材表面に、前記樹脂組成物（a）を塗布する方法としては、受理層

(A) が適正に形成される限り、特に制限はなく、必要に応じて、種々の印刷・塗工手法を、用いる基材の形状、サイズ、剛柔の度合いなどによって適宜選択すれば良く、具体的には、グラビア法、オフセット法、凸版法、凸版反転法、スクリーン法、マイクロコンタクト法、リバース法、エアドクターコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、スクイズコーター法、含浸コーター法、トランスファーロールコーター法、キスコーター法、キャストコーター法、スプレイコーター法、インクジェット法、ダイ法、スピンコーター法、バーコーター法、ディップコート法等が挙げられる。

[0179] また、樹脂組成物 (a) を前記基板上に塗布した後、塗布膜を乾燥する方法は、特に限定されるものではないが、前記基材が、枚葉のフィルム、シート、板の場合には、塗工場所での自然乾燥の他、送風、定温乾燥器などの乾燥器内で行うことができる。また、前記基材がロールシートの場合には、前記印刷・塗布工程に続けて、設置された非加熱または加熱空間内でロールシートを連続的に移動させることにより、乾燥を行うことができる。

[0180] 乾燥温度としては、樹脂組成物 (a) を構成する前記媒体 (a 3) を揮発させることが可能で、かつ支持体である基材に悪影響を与えない範囲の温度に設定すればよい。具体的には、前記熱架橋剤 (a 4-1) を使用する場合には、概ね 25℃～100℃未満の温度で乾燥することが好ましく、熱架橋剤 (a 4-2) を使用する場合には、概ね 100℃以上、好ましくは 120℃～300℃程度の温度であることが好ましい。一方、前記熱架橋剤 (a 4-2) を使用し、かつ、インク (b) を印刷した後に架橋構造を形成しようとする場合には、常温 (25℃) ～100℃程度の比較的低温で乾燥し、印刷前においては架橋構造を形成しないよう調整することが好ましい。

[0181] 前記基材表面に形成される受理層 (A) の層厚としては、基材の種類、厚さによって調整すれば良く、後述するインク (b) 中に含まれる溶媒量を勘案し、また、前記基材の各種特性を維持する観点から、乾燥後の膜厚が 300 μm 以下であることが望ましく、より好ましくは 20 μm 以下である。さらに、前記基材が 50 μm 以下の厚さのフィルム状基材の場合には、1 μm

以下であることが好ましく、より好ましくは、 $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ にすることである。

[0182] 前記で得られる受理層（A）は、後述のインク（b）に含まれる溶媒によって適度に溶解され、前記溶媒を吸収することで、インク（b）に含まれるめっき核となる粒子（b1）を精度よく定着することが可能な膨潤タイプの受理層であるため、にじみのないめっき核パターン（B）を得ることに寄与できる。また、前記受理層（A）を用いることによって、従来知られる多孔質タイプの受理層と比較して透明な樹脂層を形成することが可能である。

[0183] <めっき核となる粒子（b1）を含有するインク（b）>

本発明に用いるめっき核となる粒子（b1）を含有するインク（b）（以下、めっき核インクと略記する。）は、後述する凸版反転印刷法にて、前述で形成された基板上の受理層（A）を被転写体として用いるインクである。

[0184] めっき核となる粒子（b1）の粒子径は体積平均粒径（ $M_v = \text{Mean Volume Diameter}$ ）が $2 \sim 150\text{ nm}$ のものであることが好ましく、 $5 \sim 100\text{ nm}$ の範囲であるものが更に好ましい。これらナノオーダーの粒径を有する粒子を用いることにより、インク（b）の半乾燥状態での粒子間凝集力の向上によると推定される優れた転写印刷特性を得ることができる。また、微粒子にすることにより微細なパターンを形成することができる。

[0185] これらめっき核となる粒子（b1）として、例えば、金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、亜鉛（Zn）、アルミ（Al）、鉄（Fe）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、スズ（Sn）、クロム（Cr）、鉛（Pb）等の金属粒子及びパラジウム合金（Ag/Pd）等のこれら金属の合金およびコアシェル粒子；酸化亜鉛（ZnO）、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化インジウム酸化亜鉛（IZO）等の導電性金属酸化物粒子のほか、必要に応じて；カルボン酸銀塩、アミノカルボン酸銀塩等の金属錯体、酸化銀（ Ag_2O ）等の 200°C 以下の焼成で熱分解して導電性金属を与える熱分解性化合物；ポリエチレンジオキシチオフェン／ポリスチレン

スルホン酸（PEDOT／PSS）等の導電性高分子粒子を含んでいてもよい。

[0186] これらの粒子中でも、銀及び／又は銅の粒子、すなわち、ナノ銀粒子、ナノ銅銀粒子、銀と銅の合金ナノ粒子、銀及び／または銅をコアとするコアシェル粒子が良好なめっき析出性を得ることができ好ましい。

[0187] めっき核となる粒子（b 1）は、その大きさがナノメートルオーダーであることが好ましい観点より、当該粒子（b 1）を有機化合物で保護し安定化されていることが好ましい。

[0188] めっき核となる粒子（b 1）の保護剤として使用できる有機化合物は、各種分散剤、界面活性剤として知られている化合物を用いることができ、例えばポリエチレンジアミン、ポリビニルピロリドン等のアミン系の高分子分散剤、またポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース等の分子中にカルボン酸基を有する炭化水素系の高分子分散剤、ポリエチレングリコール、アルキルチオール、ポリビニルアルコール、スチレンーマレイン酸共重合体、オレフィンーマレイン酸共重合体、或いは1分子中にポリエチレンジアミン部分とポリエチレンオキサイド部分とを有する共重合体等の極性基を有する高分子分散剤等を使用することができる。これらの混合、共重合体が一般的に使用されているが、前述の受理層（A）との密着性を考慮すると、前述の受理層（A）中のウレタン樹脂（a 1）、ビニル樹脂（a 2）、それらの複合樹脂粒子中に含まれる官能基と反応性を有する官能基を含有する有機化合物であることが好ましく、イミノ基、1級アミノ基、2級アミノ基等などの塩基性窒素原子を含有する有機化合物であることが、インキ（b）の保存安定性、受理層（A）との密着性等の性能バランスに優れる点から好ましいものである。

[0189] めっき核インキには、種々のバインダー樹脂を含んでいてもよく、具体例としては、天然ゴム、オレフィン系樹脂、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等のポリエーテル類、不飽和ポリエステル系樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、エポキ

シ樹脂、ウレタン樹脂、ビニルポリエステル系樹脂、石油系樹脂、ロジン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、酢酸ビニル、塩化ビニル酢酸ビニル共重体等のビニル系樹脂、セルロース系樹脂、天然多糖類等が挙げられる。

[0190] めっき核となる粒子（b 1）の保護剤として用いられる有機化合物や、任意に添加されるバインダー成分は、めっき核パターン（B）からの無電解めっきによる金属析出を良好とする観点より、めっき核インクに含まれるめっき核となる粒子（b 1）の全質量に対して15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下であることが好ましい。

[0191] また、めっき核インクには、凸版反転印刷法による印刷を良好とするために、表面エネルギー調整剤を含んでいることが好ましい。表面エネルギー調整剤としては、フッ素系表面エネルギー調整剤及び／またはシリコン系表面エネルギー調整剤が好適に使用できる。フッ素系の表面エネルギー調整剤として、例えば、D I C株式会社のメガファックシリーズや3 M社のノベックシリーズが適用できる。中でも、D I C株式会社製のフッ素化（メタ）アクリル重合体かなるフッ素系表面エネルギー調整剤が好適に適用できる。シリコン系表面エネルギー調整剤としてビッグケミー・ジャパンのB Y Kシリーズが好適に使用できる。さらに好ましくはフッ素系表面エネルギー調整剤と水相溶性のシリコン系表面エネルギー調整剤との併用である。両者の併用により、インクへのより少ない添加量でブランケットの離形面でのインク微細なハジキを抑制することができる。フッ素系表面エネルギー調整剤とシリコン系表面エネルギー調整剤の混合割合に特に制限は無いが、フッ素系表面エネルギー調整剤／シリコン系表面エネルギー調整剤の混合割合が1／1～1／0.1で有効な効果を得ることができる。

[0192] これら表面エネルギー調整剤の添加は、ブランケット上でのインクはじきの防止、塗膜の均一性と、焼成後のインク塗膜のめっき析出性の観点より、全インク（b）中0.05～5.0質量%、好ましくは0.1～0.5質量%の範囲で用いる。

- [0193] めっき核インクは、上述の表面エネルギー調整剤を添加して、めっき核インクの25℃における表面エネルギーを25 mN/m以下に調整することが好ましい。これによりブランケットの撥液性の離形面に塗布されたインク塗膜の平滑性が向上しより均一な皮膜を得ることができる。
- [0194] また、ブランケットの離形面でのインクの微小ハジキの抑制を目的として、離形面をオゾンUVやオゾンプラズマ処理を行ってもよい。
- [0195] 本発明でのめっき核インクには、画線パターンの形成性、パターン転写性を向上する目的で必要に応じ離型剤を添加することができる。離型剤としては、信越化学製KF96シリーズや東レ・ダウコーニング製SH28（いずれも商品名）等のシリコンオイルが好適に挙げられる。特に、シリコンの2～30量体である低分子シリコン（分子量にして148～2220程度）がインクパターンニング、焼成後の塗膜のめっき析出性への影響が少なく好ましい。このようなシリコンオイルとしては、信越化学製KF96シリーズの25℃の動的粘度が20 mm²/s以下のシリコンが挙げられる。この離型剤の含有率は、全インク（b）中0.05～5.0質量%、好ましくは0.1～1.0質量%である。この離型剤を添加することにより、溶剤や表面エネルギーの調整によってインクのブランケットへの濡れ性を増大させても、ブランケットからの剥離性を確保することができる。これにより、凸版反転印刷法における転写性を改善することができる。
- [0196] 本発明でのめっき核インクには必要に応じて、めっき核となる粒子（b1）のさらなる分散性安定化や低温焼成促進を目的として、例えばジエチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミン等のアルキルアミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のエタノールアミン類、各種アンモニウムカルボナート、各種アンモニウムカーバメート類、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、硝酸、リン酸、過酸化水素、硝酸アミン等のアミン化合物、無機酸、有機酸等が添加しても良い。
- [0197] めっき核インクに適用できる分散溶媒としては、適用する粒子（b1）を単独また混合体で安定的に分散できるものであれば特に制限無く適用できる

。これら溶媒として例えば水、メタノール、エタノール、ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メトキシブタノール、ターシャリーブタノール等のアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類；酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸メトキシブチル、乳酸エチル等のエステル類およびジメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート等の炭酸エステル類；イソプロピルエーテル、ジオキサン、メチルターシャリーブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等のケトン類；メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールnプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールアセテート類；メチルモノグリム、メチルジグリム、メチルトリグリム、エチルモノグリム等のグリコールジエーテル類；シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール等の脂環式炭化水素類；ノルマルヘキサン等の脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；クロルベンゼン、オルトジクロロベンゼン等の塩化芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン等の塩化脂肪族炭化水素類から選ばれる単独又は混合溶媒が適宜適用できる。中でもアルコール系溶剤を主体とする混合形溶剤が好ましい。

[0198] また、インク（b）の微小ハジキが無く欠陥の無い均質なインク膜を形成することを目的とし、溶媒にブランケット離形面膨潤性の溶媒を含有させてもよい。凸版反転印刷は、先ずブランケットの平滑表面撥液性の離形面上に

欠陥の無い均一なインク薄膜を形成することが要求される。この際、微小なハジキが発生するとパターン欠陥となる。全溶媒中のブランケット離形面膨潤性溶媒含有率は質量基準で5～70%が好ましく、さらに好ましくは20～50%である。ここで言うブランケット膨潤性液体とは、例えばブランケット離形面にシリコンゴムを用いた場合、シリコンゴムを溶剤に15分間浸漬したときのゴム重量増加率が10%以上さらに好ましくは20%以上の溶剤が好適に適用できる。これら溶剤としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、酢酸イソプロピル、酢酸nプロピル、酢酸ブチル、酢酸メトキシブチル、ジオキサン、イソプロピルアルコール、メチルモノグリム、エチルモノグリム、メチルジグリム、エチルジグリム、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が好適に使用できる。

[0199] <凸版反転印刷による、めっき核パターン（B）の形成>

以下、図1を用い凸版反転印刷によりめっき核パターンを形成の基本工程を示す。

[0200] （インクング行程）図1（a）

ブランケット（図1-2）の離形面上にめっき核インクを塗布して均一なインク膜（図1-1）を形成し、凸版によるパターン形成が可能な状態まで適度に乾燥させる。この際雰囲気温度、湿度を制御し、乾燥条件をコントロールすることが好ましい。さらに乾燥時間の短縮のためドライ空気をインク膜面に吹きかけてもよい。インクが乾燥不足であると、次工程（抜き版によるパターン形成工程）にて、画線のニジミ、曲がり、寸法変化（収縮）が発生し、抜き版の形状を正確に再現できない。反対に過度のインク乾燥を施した場合、画線直線性が低下し、最悪の場合、インクがブランケットに強く密着し、抜き版による不要パターンを取り除くことが困難となる。当然であるが、その後のブランケットより被転写体へ画線パターンの転写不可能となるブランケット上へのインク膜の形成方法に制限は無く、例えばスリットコー

ト、バーコート、スピンコートで所定の膜厚のインク膜を形成することができる。塗布するインクのウェット膜厚は $0.1\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ で調整するのが、その後の微細パターン形成性、乾燥性の観点から好ましい。ブランケット離形面を形成する材質は一般に撥液性のゴムが使用される。例えばビニルシリコンゴム、フッ素化シリコンゴム等のシリコン系エラストマー、各種フッ素樹脂系エラストマー、エチレンプロピレンゴム、オレフィン系エラストマーなどが用いられる。中でもシリコン系エラストマーおよびフッ素系エラストマーは撥液性がすぐれ、パターンの離形性に優れることから好適に使用できる。特にシリコン系エラストマーは適度の撥液性、耐溶剤性、溶剤膨潤性を有しておりブランケットの離形面用ゴムとして特に優れている。ブランケットの構造にも特に制限はないが、印刷面の圧力の均一化のためウレタンフォーム等のスポンジで裏打ちされたものが好適に使用できる。

[0201] (抜き版によるパターン形成工程) 図1 (b)

次いで、必要とするめっき核パターンのネガパターンを有する凸版(図1-3)を上記インク膜に軽く押し当て次いで離すことにより抜き版の凸部と接触するパターンを取り除く。これによりめっき核パターンをブランケット離形面上に形成する。抜き版のブランケット上のインク膜面への接触はできるだけ軽くすることが肝要である。過剰な接触圧は、ブランケットの離形面を形成するゴムの過剰な変形を引き起こし、インク膜の抜き版の凹部への接触によるパターン欠陥(底当たり)、ブランケット変形によるパターン位置精度低下を引き起こすために好ましくない。

[0202] 抜き版の材質はインク膜をブランケット離形面よりインクを除去できるものであれば特に限定されるものは無く、例えば、ガラス、シリコン、ステンレス等の各種金属、各種樹脂(フォトレジスト材料)が使用できる。これらの凸版への加工方法にも制限は無く、材質、パターン精度、凸版深さ等に最適な方法を選択できる。例えばガラス、シリコンを材質とする場合はウェットエッチング、ドライエッチング等の加工方法が適用できる。金属の場合はウェットエッチング、電鍍加工、サンドブラスト等が適用できる。また樹脂

を材質とする場合はフォトリソエッチング、レーザー描画、収束イオンビーム描画等の加工方法が好適に適用できる。

[0203] (転写工程) 図 1 (c)

ブランケット離形面上に形成しためっき核パターンを前述で作成した、受理層 (A) が形成された基板である被転写体 (図 1 - 4) に軽く押し当て該パターンを全転写する。

[0204] 形成しためっき核パターンは一般的なインク焼成方法により乾燥、及び／または焼結させる。一般的なインク加熱焼成方法として例えば、熱風オーブン焼成、赤外輻射焼成、キセノンランプ等による光焼成、プラズマ焼成、電磁波焼成等が適用できる。

[0205] 本発明での凸版反転印刷法のパターン転写機構に特に制限は無く、例えば平行平版方式で抜き版とブランケットを接触させる方法や、ロールに巻きつけたブランケットを平板の抜き版上を転がし接触させる方法、ロール側に抜き版を形成し平板のブランケット上を転がし接触させる方法、ブランケット及び抜き版をロール上に形成し両者を接触させる方法等適用できる。

[0206] <金属析出のプロセス：無電解めっき>

[0207] 本発明では、前記方法によって形成されためっき核パターン (B) の表面に、無電解めっき法によって金属を析出させて、金属パターンを形成する。

[0208] 無電解めっき処理法は、例えば前記めっき核パターンを構成するめっき核となる粒子 (b 1) に、無電解めっき液を接触させることで、前記無電解めっき液中に含まれる銅等の金属を析出させ金属皮膜からなる無電解めっき層 (被膜) を形成する方法である。

[0209] 前記無電解めっき液としては、例えば、銅、ニッケル、クロム、コバルト、スズ等の金属からなる導電性物質と、還元剤と、水性媒体や有機溶剤等の溶媒とを含むものを使用することができる。

[0210] 前記還元剤としては、例えば、ジメチルアミノボラン、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、水素化ホウ素ナトリウム、フェノール類等を使用することができる。

[0211] また、前記無電解めっき液としては、必要に応じて、酢酸、蟻酸等のモノカルボン酸；マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸；リンゴ酸、乳酸、グリコール酸、グルコン酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸；グリシン、アラニン、イミノジ酢酸、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸；イミノジ酢酸、ニトリロトリ酢酸、エチレンジアミンジ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸等のアミノポリカルボン酸等の有機酸類、これらの有機酸類の可溶性塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどのアミン類等の錯化剤を含むものであってもよい。

前記無電解めっき液を使用する際の前記無電解めっき液の温度は、概ね20℃～98℃の範囲であることが好ましい。

[0212] 前記方法で得られた金属パターンは、各層間の剥離等を引き起こすことなく、格段に優れた耐久性を付与できることから、積層セラミックコンデンサ（MLCC）の層間電極、チップオンフィルム（COF）の接合などに用いるマイクロバンプ等、耐久性の求められる用途に好適に使用することができる。

実施例

[0213] 以下、実施例をもって本発明を具体的に説明する。また、特に断りのない場合、「%」は質量基準によるものとする。

[0214] <有機化合物で保護されてなる銀ナノ粒子の分散体の合成>

[トシル化ポリエチレングリコールの合成]

クロロホルム150mlに片末端メトキシ化ポリエチレングリコール（以下、PEGM）〔数平均分子量（Mn）5000〕（アルドリッチ社製）150g〔30mmol〕とピリジン24g（300mmol）とを混合した溶液と、トシルクロライド29g（150mmol）とクロロホルム30mlとを均一に混合した溶液をそれぞれ調製した。

[0215] PEGMとピリジンの混合溶液を20℃で攪拌しながら、ここにトシルク

ロライドのトルエン溶液を滴下した。滴下終了後、40℃で2時間反応させた。反応終了後、クロロホルム150mlを加えて希釈し、5% HCl水溶液250ml（340mmol）で洗浄後、飽和食塩水と水で洗浄した。得られたクロロホルム溶液を硫酸ナトリウムで乾燥した後、エバポレータで溶媒を留去し、さらに乾燥した。収率は100%であった。¹H-NMRスペクトルにより各ピークの帰属を行い（2.4ppm：トシル基中のメチル基、3.3ppm：PEG末端のメチル基、3.6ppm：PEGのEG鎖、7.3～7.8ppm：トシル基中のベンゼン環）、トシル化ポリエチレングリコールであることを確認した。

[0216] [PEG-分岐PEI構造を有する化合物の合成]

上記1-1で得られたトシル化ポリエチレングリコール23.2g（4.5mmol）と、分岐状ポリエチレンイミン（日本触媒株式会社製、エポミン SP200）15.0g（1.5mmol）をジメチルアセトアミド（以下、DMA）180mlに溶解後、炭酸カリウム0.12gを加え、窒素雰囲気下、100℃で6時間反応させた。反応終了後、固形残渣を除去し、酢酸エチル150mlとヘキサン450mlの混合溶媒を加え、沈殿物を得た。該沈殿物をクロロホルム100mlに溶解し、再度酢酸エチル150mlとヘキサン450mlの混合溶媒を加えて再沈させた。これをろ過し、減圧下で乾燥した。¹H-NMRスペクトルにより各ピークの帰属を行い（2.3～2.7ppm：分岐PEIのエチレン、3.3ppm：PEG末端のメチル基、3.6ppm：PEGのEG鎖）、PEG-分岐PEI構造を有する化合物であることを確認した。収率は99%であった。

[0217] 上記で得られた化合物0.592gを含む水溶液138.8gに酸化銀10.0gを加えて25℃で30分間攪拌した。引き続き、ジメチルエタノールアミン46.0gを攪拌しながら徐々に加えたところ、反応溶液は黒赤色に変わり、若干発熱したが、そのまま放置して25℃で30分間攪拌した。その後、10%アスコルビン酸水溶液15.2gを攪拌しながら徐々に加えた。その温度を保ちしながらさらに20時間攪拌を続けて、黒赤色の分散体

を得た。

[0218] 上記で得られた反応終了後の分散液にイソプロピルアルコール200mlとヘキサン200mlの混合溶剤を加えて2分間攪拌した後、3000rpmで5分間遠心濃縮を行った。上澄みを除去した後、沈殿物にイソプロピルアルコール50mlとヘキサン50mlの混合溶剤を加えて2分間攪拌した後、3000rpmで5分間遠心濃縮を行った。上澄みを除去した後、沈殿物にさらに水20gを加えて2分間攪拌して、減圧下有機溶剤を除去して銀ナノ粒子のペーストを得た。これに水を加え、固形分約70%水分散体を得た。

[0219] 得られた分散体をサンプリングし、希釈液の可視吸収スペクトル測定により400nmにプラズモン吸収スペクトルのピークが認められ、銀ナノ粒子の生成を確認した。また、TEM観察より球形の銀ナノ粒子（平均粒子径17.5nm）が確認された。TG-DTAを用いて、固体中の銀含有率を測定した結果、97.2%を示した。

[0220] <反転印刷用めっき核インク（b-1）の調製>

前記で得られた、固形分約70%水分散体を24%、F-555（DIC株式会社社製フッ素系表面エネルギー調整剤）を0.5%、BYK333（ビッグケミー社製シリコン系表面エネルギー調整剤）を0.1%、エタノールを74.6%、グリセリンを0.8%、を配合することにより、銀ナノ粒子をめっき核となる粒子とする、凸版反転印刷用のインク（b-1）を調製した。

[0221] <IJ印刷用めっき核インク（b'）の調製>

前記で得られた、固形分約70%の有機化合物で保護されてなる銀ナノ粒子の水分散体を43%、KF-351A（信越シリコン社製シリコン系表面エネルギー調整剤）を0.1%、エタノールを18%、1,3-ブチレングリコールを27%、グリセリンを10%、蒸留水を2%、を配合することにより、IJ印刷用めっき核インク（b'）を調製した。

[0222] <反転印刷用めっき核インク（b-2）の調製>

日本ペイント株式会社製ナノ銀分散体ファインスフェアSVE102（固形分約30%）を48%、メガファックF-555（DIC株式会社製フッ素系表面エネルギー調整剤）を1.1%、KF96-1cs（信越シリコン社製シリコン系離型剤）を0.2%、エタノールを30.2%、酢酸イソプロピルを20%、プロピレンカーボネートを0.5%、を配合することにより、銀ナノ粒子をめっき核となる粒子とする凸版反転印刷用のインク（b-2）を調製した。

[0223] 合成例1＜ウレタン樹脂（a1-1）の合成＞

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリエステルポリオール100質量部（1,4-シクロヘキサジメタノールとネオペンチルグリコールとアジピン酸とを反応させて得られたポリエステルポリオール、水酸基当量1000g/当量）と2,2-ジメチロールプロピオン酸17.4質量部と1,4-シクロヘキサジメタノール21.7質量部とジシクロヘキシルメタンジイソシアネート106.2質量部とを、メチルエチルケトン178質量部中で混合し反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液を得た。次いで、前記ウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液に、ペンタエリスリトールトリアクリレート44.7質量部を混合し、前記ウレタンプレポリマーとペンタエリスリトールトリアクリレートとを反応させることで、ビニル基とカルボキシル基とを有するウレタン樹脂の有機溶剤溶液を得た。次いで、前記ウレタン樹脂の有機溶剤溶液にトリエチルアミンを14.8質量部加えることで前記ウレタン樹脂が有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、さらに水380質量部を加え十分に攪拌することによりウレタン樹脂の水分散液を得た。次いで、前記水分散液に、25質量%のエチレンジアミン水溶液を8.8質量部加え、攪拌することによって、粒子状のポリウレタン樹脂を鎖伸長させ、次いでエージング・脱溶剤することによって、固形分濃度30質量%のウレタン樹脂（a1-1）の水分散液を得た。ここで得られたウレタン樹脂（a1-1）は、酸価が30、重量平均分子量が82,000であ

った。

[0224] 合成例2<ウレタン樹脂(a1-2)の合成>

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリエステルポリオール100質量部(1,4-シクロヘキサンジメタノールとネオペンチルグリコールとアジピン酸とを反応させて得られたポリエステルポリオール、水酸基当量1000g/当量)と2,2-ジメチロールプロピオン酸17.4質量部と1,4-シクロヘキサンジメタノール21.7質量部とジシクロヘキシルメタンジイソシアネート106.2質量部とを、メチルエチルケトン178質量部中で混合し反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液を得た。次いで、前記ウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液にトリエチルアミンを13.3質量部加えることで前記ウレタン樹脂が有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、さらに水277質量部を加え十分に攪拌することにより、カルボキシル基を有するウレタン樹脂の水分散液を得た。次いで、前記水分散液に、25質量%のエチレンジアミン水溶液を8質量部加え、攪拌することによって、粒子状のポリウレタン樹脂を鎖伸長させ、次いでエージング・脱溶剤することによって、固形分濃度30質量%のウレタン樹脂(a1-2)の水分散液を得た。ここで得られたウレタン樹脂(a1-2)は、酸価が30、重量平均分子量が55,000であった。

[0225] 合成例3<ウレタン樹脂(a1-3)の合成>

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ビスフェノールAにプロピレンオキサイドが付加したポリエーテルポリオール(水酸基当量1000g/当量)100質量部と1,4-シクロヘキサンジメタノール21.6質量部とジシクロヘキシルメタンジイソシアネート66.8質量部とを、メチルエチルケトン178質量部中に混合し反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液を得た。次いで、前記ウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液に、メチルエチルケトンオキシム9.6質量部を混合し、前記ウレタンプレポリマー

とメチルエチルケトンオキシムとを反応させることで、ブロックイソシアネート基を有するウレタン樹脂（a 1-3）の有機溶剤溶液を得た。

[0226] 合成例4＜ビニル樹脂（a 2-1）の合成＞

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水115質量部、ラテムルE-118B（花王株式会社製：有効成分25質量%）4質量部を入れ、窒素を吹き込みながら75℃まで昇温した。攪拌下、反応容器中に、メタクリル酸メチル48質量部、アクリル酸n-ブチル45質量部、メタクリル酸2質量部及びメタクリル酸2-ヒドロキシエチル5質量部を含有するビニル単量体混合物と、アクアロンKH-1025（第一工業製薬株式会社製：有効成分25質量%）4質量部と脱イオン水15質量部とを混合して得られたモノマープレエマルジョンの一部（5質量部）を添加し、続いて過硫酸カリウム0.1質量部を添加し、反応容器内温度を75℃に保ちながら60分間で重合させた。次いで、反応容器内の温度を75℃に保ちながら、残りのモノマープレエマルジョン（114質量部）と、過硫酸カリウムの水溶液（有効成分1.0質量%）30質量部とを、各々別の滴下漏斗を使用して、180分間かけて滴下した。滴下終了後、同温度にて60分間攪拌した。前記反応容器内の温度を40℃に冷却し、反応容器中の水分散体のpHが8.5になるようにアンモニア水（有効成分10質量%）を使用した。次いで、不揮発分が20質量%になるように脱イオン水を使用した後、200メッシュ濾布で濾過することによって、カルボキシル基を有するビニル樹脂（a 2-1）の水分散体を得た。

[0227] 合成例5＜ビニル樹脂（a 2-2）の合成＞

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に、脱イオン水115質量部、ラテムルE-118B（花王株式会社製：有効成分25質量%）4質量部を入れ、窒素を吹き込みながら75℃まで昇温した。攪拌下、反応容器中に、メタクリル酸メチル46質量部、アクリル酸n-ブチル45質量部、メタクリル酸2質量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル5質量部及びN-メチロールアクリルアミド2質量部を含有するビニ

ル単量体混合物と、アクアロンKH-1025（第一工業製薬株式会社製：有効成分25質量%）4質量部と脱イオン水15質量部とを混合して得られたモノマープレエマルジョンの一部（5質量部）を添加し、続いて過硫酸カリウム0.1質量部を添加し、反応容器内温度を75℃に保ちながら60分間で重合させた。次いで、反応容器内の温度を75℃に保ちながら、残りのモノマープレエマルジョン（114質量部）と、過硫酸カリウムの水溶液（有効成分1.0質量%）30質量部とを、各々別の滴下漏斗を使用して、180分間かけて滴下した。滴下終了後、同温度にて60分間攪拌した。前記反応容器内の温度を40℃に冷却し、反応容器中の水分散体のpHが8.5になるようにアンモニア水（有効成分10質量%）を使用した。次いで、不揮発分が20質量%になるように脱イオン水を使用した後、200メッシュ濾布で濾過することによって、カルボキシル基及びN-メチロールアクリルアミド基を有するビニル樹脂（a2-2）の水分散体を得た。

[0228] 合成例6＜ビニル樹脂（a2-3）の合成＞

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水115質量部、ラテムルE-118B（花王株式会社製：有効成分25質量%）4質量部を入れ、窒素を吹き込みながら75℃まで昇温した。攪拌下、反応容器中に、メタクリル酸メチル46質量部、アクリル酸n-ブチル43質量部、メタクリル酸2質量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル5質量部及びジアセトンアクリルアミド4質量部を含有するビニル単量体混合物と、アクアロンKH-1025（第一工業製薬株式会社製：有効成分25質量%）4質量部と脱イオン水15質量部とを混合して得られたモノマープレエマルジョンの一部（5質量部）を添加し、続いて過硫酸カリウム0.1質量部を添加し、反応容器内温度を75℃に保ちながら60分間で重合させた。次いで、反応容器内の温度を75℃に保ちながら、残りのモノマープレエマルジョン（114質量部）と、過硫酸カリウムの水溶液（有効成分1.0質量%）30質量部とを、各々別の滴下漏斗を使用して、180分間かけて滴下した。滴下終了後、同温度にて60分間攪拌した。前記反応容

器内の温度を40℃に冷却し、反応容器中の水分散体のpHが8.5になるようにアンモニア水（有効成分10質量%）を使用した。次いで、不揮発分が20質量%になるように脱イオン水を使用した後、200メッシュ濾布で濾過することによって、カルボキシル基とケト基を有するビニル樹脂（a2-3）の水分散体を得た。

[0229] 合成例7<ビニル樹脂（a2-4）の合成>

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器中に、メタクリル酸メチル48質量部、アクリル酸n-ブチル43質量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル5質量部及び「カレンズMOI-BM」（昭和電工株式会社製、ブロックイソシアネート基含有ビニル単量体）4質量部を含有するビニル単量体混合物と、酢酸エチル400質量部とを混合し、窒素雰囲気下で攪拌しながら50℃まで昇温し、その後、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）を2質量部仕込み、24時間反応させることによって、ブロックイソシアネート基を有する重量平均分子量40万のビニル重合体と酢酸エチルとを含有する混合物500質量部（不揮発分20質量%）のビニル樹脂（a2-4）の酢酸エチル溶液を得た。

[0230] 合成例8<ビニル樹脂（a2-5）の合成>

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器中に、メタクリル酸メチル48質量部、アクリル酸n-ブチル43質量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル5質量部及びメタクリル酸グリシジル4質量部を含有するビニル単量体混合物と、酢酸エチル400質量部とを混合し、窒素雰囲気下で攪拌しながら50℃まで昇温し、その後、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）を2質量部仕込み、24時間反応させることによって、グリシジル基を有する重量平均分子量40万のビニル重合体と酢酸エチルとを含有する混合物500質量部（不揮発分20質量%）のビニル樹脂（a2-5）の酢酸エチル溶液を得た。

[0231] 合成例9<ビニル樹脂（a2-6）の合成>

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器中

に、メタクリル酸メチル 48 質量部、アクリル酸 *n*-ブチル 45 質量部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 5 質量部及び無水マレイン酸 2 質量部を含有するビニル単量体混合物と、酢酸エチル 400 質量部とを混合し、窒素雰囲気下で攪拌しながら 50℃まで昇温し、その後、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)を 2 質量部仕込み、24 時間反応させることによって、無水カルボン酸基を有する重量平均分子量 40 万のビニル重合体と酢酸エチルとを含む混合物 500 質量部(不揮発分 20 質量%)のビニル樹脂(a2-6)の酢酸エチル溶液を得た。

[0232] 合成例 10<ウレタン樹脂とビニル樹脂との複合樹脂粒子 1 の合成>

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリエステルポリオール 100 質量部(1, 4-シクロヘキサンジメタノールとネオペンチルグリコールとアジピン酸とを反応させて得られたポリエステルポリオール、水酸基当量 1000 g/当量)と 2, 2-ジメチロールプロピオン酸 17.4 質量部と 1, 4-シクロヘキサンジメタノール 21.7 質量部とジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 106.2 質量部とを、メチルエチルケトン 178 質量部中で混合し反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液を得た。次いで、前記ウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液にトリエチルアミンを 13.3 質量部加えることで前記ウレタン樹脂が有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、さらに水 277 質量部を加え十分に攪拌することにより、カルボキシル基を有するウレタン樹脂の水分散液を得た。次いで、前記水分散液に、25 質量%のエチレンジアミン水溶液を 8 質量部加え、攪拌することによって、粒子状のポリウレタン樹脂を鎖伸長させ、次いでエージング・脱溶剤することによって、固形分濃度 30 質量%のウレタン樹脂の水分散液を得た。ここで得られたウレタン樹脂は、酸価が 30、重量平均分子量が 55,000 であった。

[0233] 攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、単量体混合物滴下用滴下漏斗、重合触媒滴下用滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水 280 質量部、前

記で得たウレタン樹脂の水分散液 333 質量部を入れ、窒素を吹き込みながら 80℃まで昇温した。80℃まで昇温した反応容器内に、攪拌下、コア層を構成するビニル重合体を得るべく、メタクリル酸メチル 48 質量部、アクリル酸 n-ブチル 44 質量部及びメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 8 質量部を含む単量体混合物と、過硫酸アンモニウム水溶液（濃度：0.5 質量%）20 質量部とを別々の滴下漏斗から、反応容器内温度を 80±2℃に保ちながら 120 分間かけて滴下し重合した。滴下終了後、同温度にて 60 分間攪拌した後、前記反応容器内の温度を 40℃に冷却し、次いで、不揮発分が 20 質量%になるように脱イオン水を使用した後、200 メッシュ濾布で濾過することによって、前記ウレタン樹脂からなるシェル層と、カルボキシル基を有するビニル重合体からなるコア層とによって構成される複合樹脂粒子 1 の水分散体を得た。

[0234] 合成例 11 <ウレタン樹脂とビニル樹脂との複合樹脂粒子 2 の合成>

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリエステルポリオール 100 質量部（1, 4-シクロヘキサンジメタノールとネオペンチルグリコールとアジピン酸とを反応させて得られたポリエステルポリオール、水酸基当量 1000 g/当量）と 2, 2-ジメチロールプロピオン酸 17.4 質量部と 1, 4-シクロヘキサンジメタノール 21.7 質量部とジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 106.2 質量部とを、メチルエチルケトン 178 質量部中で混合し反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液を得た。次いで、前記ウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液にトリエチルアミンを 13.3 質量部加えることで前記ウレタン樹脂が有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、さらに水 277 質量部を加え十分に攪拌することにより、カルボキシル基を有するウレタン樹脂の水分散液を得た。次いで、前記水分散液に、25 質量%のエチレンジアミン水溶液を 8 質量部加え、攪拌することによって、粒子状のポリウレタン樹脂を鎖伸長させ、次いでエージング・脱溶剤することによって、固形分濃度 30 質量%のウレタン樹脂の水分

散液を得た。ここで得られたウレタン樹脂は、酸価が30、重量平均分子量が55,000であった。

[0235] 攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、単量体混合物滴下用滴下漏斗、重合触媒滴下用滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水280質量部、前記で得たウレタン樹脂の水分散液333質量部を入れ、窒素を吹き込みながら80℃まで昇温した。80℃まで昇温した反応容器内に、攪拌下、コア層を構成するビニル重合体を得るべく、メタクリル酸メチル46質量部、アクリル酸n-ブチル45質量部、メタクリル酸2質量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル4質量部及びN-n-ブトキシメチルアクリルアミド4質量部を含有するビニル単量体混合物と、アクアロンKH-1025（第一工業製薬株式会社製：有効成分25質量%）4質量部と脱イオン水15質量部とを混合して得られたモノマープレエマルジョンと、過硫酸アンモニウム水溶液（濃度：0.5質量%）20質量部を別々の滴下漏斗から、反応容器内温度を80±2℃に保ちながら120分間かけて滴下し重合した。滴下終了後、同温度にて60分間攪拌した後、前記反応容器内の温度を40℃に冷却し、次いで、不揮発分が20質量%になるように脱イオン水を使用した後、200メッシュ濾布で濾過することによって、前記ウレタン樹脂からなるシェル層と、カルボキシル基及びN-n-ブトキシメチルアクリルアミド基を有するビニル重合体からなるコア層とによって構成される複合樹脂粒子2の水分散体を得た。

[0236] 合成例12＜ウレタン樹脂とビニル樹脂との複合樹脂粒子3の合成＞

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリエステルポリオール100質量部（1,4-シクロヘキサジメタノールとネオペンチルグリコールとアジピン酸とを反応させて得られたポリエステルポリオール、水酸基当量1000g/当量）と2,2-ジメチロールプロピオン酸17.4質量部と1,4-シクロヘキサジメタノール21.7質量部とジシクロヘキシルメタンジイソシアネート106.2質量部とを、メチルエチルケトン178質量部中で混合し反応させることによって、分子末端

にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液を得た。次いで、前記ウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液にトリエチルアミンを13.3質量部加えることで前記ウレタン樹脂が有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、さらに水277質量部を加え十分に攪拌することにより、カルボキシル基を有するウレタン樹脂の水分散液を得た。次いで、前記水分散液に、25質量%のエチレンジアミン水溶液を8質量部加え、攪拌することによって、粒子状のポリウレタン樹脂を鎖伸長させ、次いでエージング・脱溶剤することによって、固形分濃度30質量%のウレタン樹脂の水分散液を得た。ここで得られたウレタン樹脂は、酸価が30、重量平均分子量が55,000であった。

[0237] 攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、単量体混合物滴下用滴下漏斗、重合触媒滴下用滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水280質量部、前記で得たウレタン樹脂の水分散液400質量部を入れ、窒素を吹き込みながら80℃まで昇温した。80℃まで昇温した反応容器内に、攪拌下、コア層を構成するビニル重合体を得るべく、メタクリル酸メチル34質量部、アクリル酸n-ブチル30質量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル6質量部及びジアセトンアクリルアミド10質量部を含有する単量体混合物と、過硫酸アンモニウム水溶液（濃度：0.5質量%）20質量部を別々の滴下漏斗から、反応容器内温度を80±2℃に保ちながら120分間かけて滴下し重合した。滴下終了後、同温度にて60分間攪拌した後、前記反応容器内の温度を40℃に冷却し、次いで、不揮発分が20質量%になるように脱イオン水を使用した後、200メッシュ濾布で濾過することによって、前記ウレタン樹脂からなるシェル層とカルボキシル基及びケト基を有するビニル重合体からなるコア層とによって構成される複合樹脂粒子3の水分散体を得た。

[0238] 合成例13<ウレタン樹脂とビニル樹脂との複合樹脂粒子4の合成>

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリエステルポリオール100質量部（1,4-シクロヘキサジメタノールとネオペンチルグリコールとを反応させて得られたポリエステル

ポリオール、水酸基当量 1000 g/当量) と 2, 2-ジメチロールプロピオン酸 17.4 質量部と 1, 4-シクロヘキサジメタノール 21.7 質量部とジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 106.2 質量部とを、メチルエチルケトン 178 質量部中で混合し反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液を得た。次いで、前記ウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液にトリエチルアミンを 13.3 質量部加えることで前記ウレタン樹脂が有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、さらに水 277 質量部を加え十分に攪拌することにより、カルボキシル基を有するウレタン樹脂の水分散液を得た。次いで、前記水分散液に、25 質量%のエチレンジアミン水溶液を 8 質量部加え、攪拌することによって、粒子状のポリウレタン樹脂を鎖伸長させ、次いでエージング・脱溶剤することによって、固形分濃度 30 質量%のウレタン樹脂の水分散液を得た。ここで得られたウレタン樹脂は、酸価が 30、重量平均分子量が 55,000 であった。

[0239] 攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、単量体混合物滴下用滴下漏斗、重合触媒滴下用滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水 280 質量部、前記で得たウレタン樹脂の水分散液 400 質量部を入れ、窒素を吹き込みながら 80℃まで昇温した。80℃まで昇温した反応容器内に、攪拌下、コア層を構成するビニル重合体を得るべく、メタクリル酸メチル 36 質量部、アクリル酸 n-ブチル 34 質量部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 6 質量部及びメタクリル酸グリシジル 4 質量部を含有する単量体混合物と、過硫酸アンモニウム水溶液（濃度：0.5 質量%）20 質量部を別々の滴下漏斗から、反応容器内温度を 80±2℃に保ちながら 120 分間かけて滴下し重合した。滴下終了後、同温度にて 60 分間攪拌した後、前記反応容器内の温度を 40℃に冷却し、ついで、不揮発分が 20 質量%になるように脱イオン水を使用した後、200 メッシュ濾布で濾過することによって、前記ウレタン樹脂からなるシェル層と、グリシジル基を有するビニル重合体からなるコア層とによって構成される複合樹脂粒子 4 の水分散体を得た。

[0240] 合成例 14 <ウレタン樹脂とビニル樹脂との複合樹脂粒子 5 の合成>

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリエステルポリオール（1，4-シクロヘキサジメタノールとネオペンチルグリコールとアジピン酸とを反応させて得られたポリエステルポリオール、前記ポリエステルポリオール中の脂肪族環式構造含有量は 1426 mmol/kg 、水酸基当量 1000 g/当量 ）を 100 質量部、2，2-ジメチロールプロピオン酸 17.6 質量部、1，4-シクロヘキサジメタノール 21.7 質量部、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 106.2 質量部を、メチルエチルケトン 178 質量部の混合溶剤中で反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液を得た。次いで、前記ウレタン樹脂の有機溶剤溶液にトリエチルアミンを 13.3 質量部加えることで、前記ウレタン樹脂が有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、さらに水 380 質量部を加え十分に攪拌することにより、脂肪族環式構造とカルボキシル基とを有するウレタン樹脂の水性分散液を得た。次いで、前記水性分散液に、25 質量%のエチレンジアミン水溶液を 8.8 質量部加え、攪拌することによって、粒子状のポリウレタン樹脂を鎖伸長させ、次いでエージング・脱溶剤することによって、固形分濃度 30 質量%のウレタン樹脂の水性分散液を得た。ここで得られたウレタン樹脂は、酸価が 30、仕込み原料比から算出した脂肪族環式構造含有量が 4452 mmol/kg 、重量平均分子量が 53000 であった。

[0241] 攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、単量体混合物滴下用滴下漏斗、重合触媒滴下用滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水 140 質量部、前記で得たウレタン樹脂の水分散体 100 質量部を入れ、窒素を吹き込みながら 80°C まで昇温した。 80°C まで昇温した反応容器内に、攪拌下、コア層を構成するビニル重合体を得るべく、メタクリル酸メチル 50.0 質量部、アクリル酸 *n*-ブチル 30.0 質量部、*N*-*n*-ブトキシメチルアクリルアミド 20.0 質量部からなる単量体混合物と、過硫酸アンモニウム水溶液（濃度：0.5 質量%）20 質量部を別々の滴下漏斗から、反応容器内温度を

80±2℃に保ちながら120分間かけて滴下し重合した。滴下終了後、同温度にて60分間攪拌することによって、前記ウレタン樹脂からなるシェル層と、前記ビニル重合体からなるコア層とによって構成される複合樹脂粒子の水分散体を得た。

前記反応容器内の温度を40℃に冷却し、ついで、不揮発分が20.0質量%になるように脱イオン水を使用した後、200メッシュ濾布で濾過することによって、本発明で使用する複合樹脂粒子5の水分散体を得た。

[0242] 合成例15<ウレタン樹脂とビニル樹脂との複合樹脂粒子6の合成>

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリエステルポリオール（1，4-シクロヘキサジメタノールとネオペンチルグリコールとアジピン酸とを反応させて得られたポリエステルポリオール、前記ポリエステルポリオール中の脂肪族環式構造含有量は1426mmol/kg、水酸基当量1000g/当量）を100質量部、2，2-ジメチロールプロピオン酸17.6質量部、1，4-シクロヘキサジメタノール21.7質量部、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート106.2質量部を、メチルエチルケトン178質量部の混合溶剤中で反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液を得た。次いで、前記ウレタン樹脂の有機溶剤溶液にトリエチルアミンを13.3質量部加えることで、前記ウレタン樹脂が有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、さらに水380質量部を加え十分に攪拌することにより、脂肪族環式構造とカルボキシル基とを有するウレタン樹脂の水性分散液を得た。次いで、前記水性分散液に、25質量%のエチレンジアミン水溶液を8.8質量部加え、攪拌することによって、粒子状のポリウレタン樹脂を鎖伸長させ、次いでエージング・脱溶剤することによって、固形分濃度30質量%のウレタン樹脂の水性分散液を得た。ここで得られたウレタン樹脂は、酸価が30、仕込み原料比から算出した脂肪族環式構造含有量が4452mmol/kg、重量平均分子量が53000であった。

[0243] 攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、単量体混合物滴下用滴下漏斗

、重合触媒滴下用滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水 140 質量部、前記で得たウレタン樹脂の水分散体 100 質量部を入れ、窒素を吹き込みながら 80℃まで昇温した。80℃まで昇温した反応容器内に、攪拌下、コア層を構成するビニル重合体を得るべく、メタクリル酸メチル 40.0 質量部、アクリル酸 n-ブチル 30.0 質量部、N-n-ブトキシメチルアクリルアミド 20.0 質量部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 10.0 質量部からなる単量体混合物と、過硫酸アンモニウム水溶液（濃度：0.5 質量%）20 質量部を別々の滴下漏斗から、反応容器内温度を 80±2℃に保ちながら 120 分間かけて滴下し重合した。滴下終了後、同温度にて 60 分間攪拌することによって、前記ウレタン樹脂からなるシェル層と、前記ビニル重合体からなるコア層とによって構成される複合樹脂粒子の水分散体を得た。前記反応容器内の温度を 40℃に冷却し、ついで、不揮発分が 20.0 質量%になるように脱イオン水を使用した後、200 メッシュ濾布で濾過することによって、本発明で使用する複合樹脂粒子 6 の水分散体を得た。

[0244] 実施例 1～15

ポリイミドフィルム（東レ・デュポン株式会社製 K a p t o n 200H）からなる被印刷体（基材）表面に、前記合成例 1～15 で得られた組成物をスピンコーターを用いて、その乾燥膜厚が 0.1 μm となるように塗布し、次いで、熱風乾燥機を用いて乾燥することによって、前記被印刷体（基材）表面に受理層（A）を形成した。

[0245] 反転印刷用めっき核インク（b-1）、約 20 μm のライン状凹部（ネガパターン）を有するガラス製の抜き版を用い、以下に示す凸版反転印刷手順にて線幅約 20 μm のライン状めっき核パターンを受理層付ポリイミドフィルム上に作製した。

[0246] 雰囲気温度 25℃、相対湿度 48% の雰囲気中、ブランケットの離形面となるシリコン平滑面にスリットコーターによりウェット膜厚が約 2 μm になるようインクを均一に塗布し、1 分間放置（待機時間）自然乾燥させた後、抜き版となるネガパターンのガラス凸版をブランケット上のインク塗布面

へ軽くタッチし次いで離してインクを除去し、線幅約 $20\ \mu\text{m}$ のライン状画線をブランケット上に形成した。抜き版によるインクの切れは良好でシャープなエッジを有する画線を形成できた。次いでブランケット上に形成されたインクパターンを被印刷体となる受理層付ポリイミドフィルムに押し付け転写、 150°C の条件下で1時間乾燥することで、めっき核インクパターンを得た。

[0247] 次いで、めっき核パターン表面を、A P - T O 1（積水化学工業株式会社製、常圧プラズマ処理装置、ガス：空気（酸素濃度約21質量%）、流量；20リットル／分、出力；150W、処理時間5秒）を用いてコロナ放電処理した。

[0248] 次いで、無電解めっき処理を行った。はじめにキャタリスト浴（奥野製薬工業株式会社製O P C S A L M / O P C - 8 0）に、前記コロナ放電処理された層を5分間浸漬し、次いで、水洗する。次いで、 25°C に調整したアクセラレーター浴（奥野製薬工業株式会社製O P C - 5 5 5）に5分間浸漬、水洗した後、 30°C に調整した無電解銅めっき浴（奥野製薬工業株式会社製A T S アドカップ）に浸漬し、水洗することによってめっき層を形成した。

[0249] 実施例16～17

合成例14及び15で得られた組成物をスピンコーターを用いて、実施例1～15と同様にして、その乾燥膜厚が $0.1\ \mu\text{m}$ となるように塗布し、次いで、熱風乾燥機を用いて乾燥することによって、前記被印刷体表面に受理層を形成した。

[0250] 反転印刷用めっき核インク（b-1）の代わりに、反転印刷用めっき核インク（b-2）を用いる以外は実施例1～15と同様にして金属パターンを得た。

[0251] 比較例1～15

ポリイミドフィルム（東レ・デュポン株式会社製K a p t o n 2 0 0 H）からなる被印刷体表面に、前記合成例1～15で得られた組成物をスピンコ

ーターを用いて、その乾燥膜厚が $0.1\mu\text{m}$ となるように塗布し、次いで、熱風乾燥機を用いて乾燥することによって、前記被印刷体表面に受理層を形成した。

[0252] I J 印刷用めっき核インク (b') を、インクジェットプリンター (コニカミノルタ I J (株) 製インクジェット試験機 E B 1 5 0、評価用プリンタヘッド K M 5 1 2 M) を用いて印刷し、次いで 150°C の条件下で 1 時間乾燥することによって、線幅約 $100\mu\text{m}$ のライン状めっき核パターンを受理層付ポリイミドフィルム上に作製した。

[0253] 次いで、めっき核パターン表面を、A P - T O 1 (積水化学工業株式会社製、常圧プラズマ処理装置、ガス：空気 (酸素濃度約 21 質量%)、流量； 20リットル/分 、出力； 150W 、処理時間 5 秒) を用いてコロナ放電処理した。

[0254] 次いで、無電解めっき処理を行った。はじめにキャタリスト浴 (奥野製薬工業株式会社製 O P C S A L M / O P C - 8 0) に、前記コロナ放電処理された層を 5 分間浸漬し、次いで、水洗する。次いで、 25°C に調整したアクセラレーター浴 (奥野製薬工業株式会社製 O P C - 5 5 5) に 5 分間浸漬、水洗した後、 30°C に調整した無電解銅めっき浴 (奥野製薬工業株式会社製 A T S アドカップ) に浸漬し、水洗することによってめっき層を形成した。

[0255] 比較例 1 6

受理層を用いない以外は、実施例 1 ~ 1 5 と同様の方法により、金属パターンの形成を試みた。

[0256] 比較例 1 7

受理層を用いない以外は、実施例 1 6 ~ 1 7 と同様の方法により、金属パターンの形成を試みた。

[0257] [めっき核パターンの密着性の評価方法]

めっき核パターンの表面にセロハン粘着テープ (ニチバン株式会社製, C T 4 0 5 A P - 2 4, 24mm) を指で圧着した後、前記セロハン粘着テ

プを、前記めっき核パターンの表面に対して90度方向に剥離した。剥離したセロハン粘着テープの粘着面を目視で観察し、その付着物の有無に基づいて前記密着性を評価した。

- [0258] 前記剥離したセロハン粘着テープの粘着面に、めっき核パターンが全く付着していなかったものを「A」、前記めっき核パターンと粘着テープとが接触した面積に対して3%未満の範囲のめっき核パターンが受理層から剥離し、粘着テープの粘着面に付着したものを「B」、前記めっき核パターンと粘着テープとが接触した面積に対して3%以上30%未満の範囲のめっき核パターンが受理層から剥離し、粘着テープの粘着面に付着したものを「C」、前記めっき核パターンと粘着テープとが接触した面積に対して30%以上の範囲のめっき核パターンが受理層から剥離し、粘着テープに付着したものを「D」と評価した。

- [0259] [金属パターンの断面形状の評価方法]

得られた金属パターンの断面形状を光干渉顕微鏡（菱化システム（株）製、マイクロマップ）により観察した。金属パターンの断面形状が平坦であったものを「○」、前記金属パターンの断面形状が凹型（コーヒーリング状）、もしくは凸型（蒲鉾型）であったものを「×」と評価した。

- [0260] [金属パターンの密着性の評価方法]

前記で得た金属パターンを構成するめっき層が外側となるように180度折り曲げた後、元の状態に戻した。その際、金属パターンの剥離を目視で確認できなかったものを「A」、金属パターンのごく一部が剥離したものを「B」、金属パターンの一部が剥離したものを「C」、前記めっき工程の途中で、めっき核パターンの一部が受理層から剥離したものを「D」と評価した。

- [0261] 上記の結果を表1～2に示す。

- [0262]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
樹脂組成物	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5
めっき核インク	反転印刷用めっき核インク(b-1)				
めっき核パターンの密着性	A	B	B	B	A
高精細金属パターンの断面形状	O	O	O	O	O
高精細金属パターンの密着性	A	B	B	B	A
	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
樹脂組成物	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10
めっき核インク	反転印刷用めっき核インク(b-1)				
めっき核パターンの密着性	A	B	A	A	B
高精細金属パターンの断面形状	O	O	O	O	O
高精細金属パターンの密着性	A	B	A	B	B
	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
樹脂組成物	合成例11	合成例12	合成例13	合成例14	合成例15
めっき核インク	反転印刷用めっき核インク(b-1)				
めっき核パターンの密着性	A	A	A	A	B
高精細金属パターンの断面形状	O	O	O	O	O
高精細金属パターンの密着性	A	A	A	A	A
	実施例16	実施例17			
樹脂組成物	合成例14	合成例15			
めっき核インク	反転印刷用めっき核インク(b-2)				
めっき核パターンの密着性	B	B			
高精細金属パターンの断面形状	O	O			
高精細金属パターンの密着性	C	C			

[0263] [表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
樹脂組成物	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5
めっき核インク	IJ印刷用めっき核インク(b')				
めっき核パターンの密着性	A	B	B	B	A
高精細金属パターンの断面形状	x	x	x	x	x
高精細金属パターンの密着性	A	B	B	B	A
	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
樹脂組成物	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10
めっき核インク	IJ印刷用めっき核インク(b')				
めっき核パターンの密着性	A	B	A	A	B
高精細金属パターンの断面形状	x	x	x	x	x
高精細金属パターンの密着性	A	B	A	B	B
	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
樹脂組成物	合成例11	合成例12	合成例13	合成例14	合成例15
めっき核インク	IJ印刷用めっき核インク(b')				
めっき核パターンの密着性	A	A	A	A	A
高精細金属パターンの断面形状	x	x	x	x	x
高精細金属パターンの密着性	A	A	A	A	A
	比較例11	比較例12			
樹脂組成物	無	無			
めっき核インク	(b-1)	(b-2)			
めっき核パターンの密着性	C	D			
高精細金属パターンの断面形状	O	O			
高精細金属パターンの密着性	D	D			

産業上の利用可能性

[0264] 本発明のパターン形成法により形成された高精細金属パターンは、積層セラミックコンデンサ（MLCC）の層間電極、チップオンフィルム（COF）の接合などに用いるマイクロバンプ等の用途に使用することが可能である。

符号の説明

- [0265] 1 : インク膜
2 : ブランケット
3 : 抜き版
4 : 被転写体

請求の範囲

- [請求項1] (1) 基板上に、重量平均分子量5千以上のウレタン樹脂(a1)又はビニル樹脂(a2)と、媒体(a3)とを含む樹脂組成物(a)を塗布してなる受理層(A)を形成する工程、
- (2) めっき核となる粒子(b1)を含有するインク(b)を凸版反転印刷法にて印刷し、受理層(A)上にめっき核パターン(B)を形成する工程、
- (3) 工程(2)で形成しためっき核パターン(B)上へ無電解めっき法により金属を析出させる工程、
- を有することを特徴とする高精細金属パターン形成方法。
- [請求項2] 前記ウレタン樹脂(a1)が全量に対して2,000mmol/kg～5,500mmol/kgの脂肪族環式構造と、親水基とを有するものである請求項1記載の高精細金属パターン形成方法。
- [請求項3] 前記ビニル樹脂(a2)が、メタクリル酸メチル10～70質量%と、炭素原子数2～12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル10～50質量%を含有するビニル単量体混合物を重合して得られるものである請求項1記載の高精細金属パターン形成方法。
- [請求項4] 前記樹脂組成物(a)が、ウレタン樹脂(a1)からなるシェル層と、ビニル樹脂(a2)からなるコア層によって構成される複合樹脂粒子を含有するものである請求項1～3の何れか1項記載の高精細金属パターン形成方法。
- [請求項5] めっき核となる粒子(b1)が体積平均粒子径(Mv)が2～100nmの金属ナノ粒子であって、当該金属ナノ粒子が塩基性窒素原子を含有する有機化合物で保護されて前記インク(b)中の分散されているものである請求項1～4の何れか1項記載の高精細金属パターン形成方法。
- [請求項6] 前記樹脂組成物(a)中のウレタン樹脂(a1)又はビニル樹脂(a

2) 中に、金属ナノ粒子を保護している塩基性窒素原子を含有する有機化合物と架橋反応できる官能基を有している請求項5記載の高精細金属パターン形成方法。

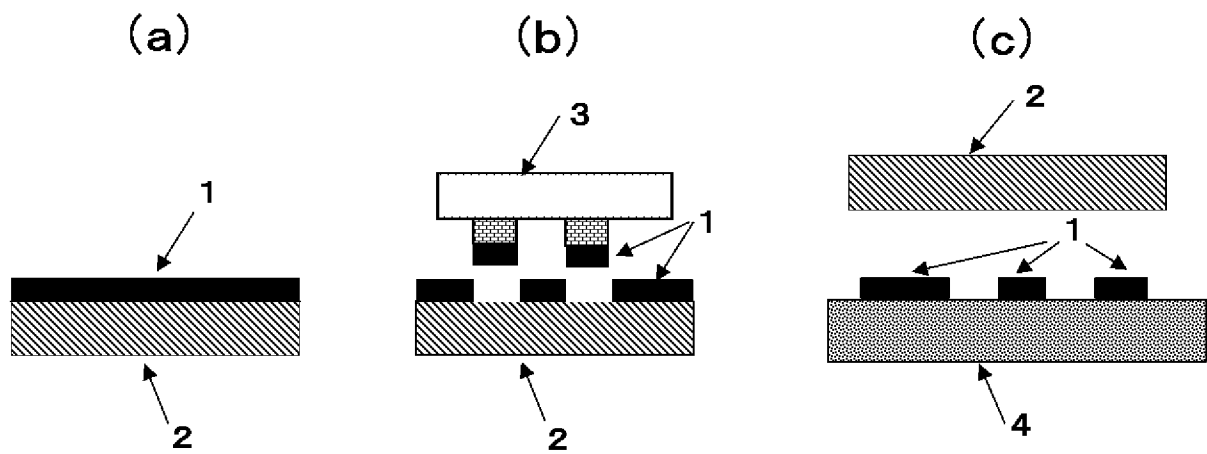
[請求項7] 前記インク (b) 中に更に、フッ素系表面エネルギー調整剤、及び／又はシリコン系表面エネルギー調整剤を含有する請求項1～6の何れか1項記載の高精細金属パターン形成方法。

[請求項8] 前記凸版反転印刷法が、
(i) ブランケットの撥液表面上に均一なインク膜を形成し、
(ii) 該インク膜面に凸版を押圧して該凸版に接触する部分のインクをブランケット上から除去したのち、
(iii) ブランケット上に残ったインクを被印刷体に転写し、目的とするパターンを形成する印刷法である請求項1～7の何れか1項記載の高精細金属パターン形成方法。

[請求項9] 請求項1～8の何れか1項記載のパターン形成方法により形成されることを特徴とする高精細金属パターン。

[請求項10] 請求項9記載の高精細金属パターンを含むことを特徴とする電子部品。
。

[図1]



[図2]

評価	○	×	×
めっき核断面図			
めっき後断面図			
	断面形状／矩形	断面形状／凹型	断面形状／凸型

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C18/30(2006.01) i, H05K3/18(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C18/30, H05K3/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2013/015056 A1 (DIC Corp.), 31 January 2013 (31.01.2013), entire text & JP 5218878 B & TW 201311080 A	1, 3, 5-10 2, 4
P, X	JP 5177607 B1 (DIC Corp.), 03 April 2013 (03.04.2013), claims & EP 2620290 A1 & WO 2013/035582 A1 & CN 103201117 A & TW 201317302 A	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 March, 2014 (27.03.14)

Date of mailing of the international search report
08 April, 2014 (08.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C18/30(2006.01)i, H05K3/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C18/30, H05K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2013/015056 A1 (D I C株式会社) 2013.01.31, 文献全体 & JP 5218878 B & TW 201311080 A	1, 3, 5-10 2, 4
P, X	JP 5177607 B1 (D I C株式会社) 2013.04.03, 特許請求の範囲 & EP 2620290 A1 & WO 2013/035582 A1 & CN 103201117 A & TW 201317302 A	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

川村 健一

4 E

9 6 2 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5