

(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
2010年6月17日(17.06.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/067485 A1

- (51) 国際特許分類:
H05K 9/00 (2006.01) H05K 1/02 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/003677
- (22) 国際出願日: 2009年8月3日(03.08.2009)
- (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 2008-316554 2008年12月12日(12.12.2008) JP
特願 2009-009671 2009年1月20日(20.01.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社(SONY CHEMICAL & INFORMATION DEVICE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目1番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大門正英(DAIMON, Masahide) [JP/JP]; 〒3228503 栃木県鹿沼市上石川1078 ソニーケミカル&イン

フォメーションデバイス株式会社 鹿沼事業所 第3工場内 Tochigi (JP). 木村武雄(KIMURA, Takeo) [JP/JP]; 〒3228503 栃木県鹿沼市上石川1078 ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社 鹿沼事業所 第3工場内 Tochigi (JP). 石井淳一(ISHII, Junichi) [JP/JP]; 〒3228503 栃木県鹿沼市上石川1078 ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社 鹿沼事業所 第3工場内 Tochigi (JP). 須永友康(SUNAGA, Tomoyasu) [JP/JP]; 〒3228503 栃木県鹿沼市上石川1078 ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社 鹿沼事業所 第3工場内 Tochigi (JP). 野村麻美子(NOMURA, Mamiko) [JP/JP]; 〒3228503 栃木県鹿沼市上石川1078 ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社 鹿沼事業所 第3工場内 Tochigi (JP). 金谷紘希(KANAYA, Hiroki) [JP/JP]; 〒3228503 栃木県鹿沼市上石川1078 ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社 鹿沼事業所 第3工場内 Tochigi (JP).

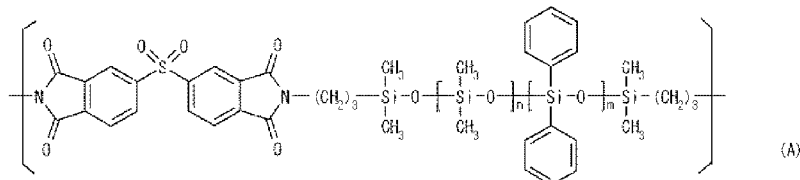
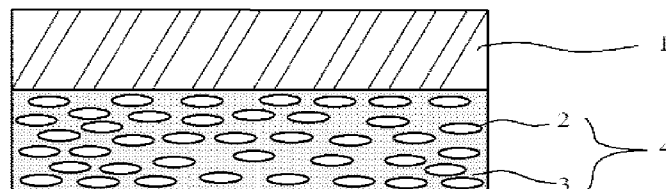
- (74) 代理人: 特許業務法人 田治米国際特許事務所(TAJIME & TAJIME); 〒2140034 神奈川県川崎市

[続葉有]

(54) Title: SHIELD FILM AND SHIELDED CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称: シールドフィルム及びシールド配線板

[図1]



(57) Abstract: A shield film which eliminates the possibility of phosphorus precipitation during solder reflow and also eliminates impairment of electromagnetic shielding even when ground openings are small is formed by laminating to a protective layer an electrically conductive adhesive layer of an electrically conductive filler dispersed in a binder resin. The binder resin contains a siloxane residue-containing polyimide, and the siloxane residue-containing polyimide has a repeating structural unit represented by formula (A). (In the formula, n is an integer from 1-30, and m is an integer from 0-20.)

(57) 要約: ハンダリフロー時にリンの析出の可能性がなく、しかもランド開口が小さい場合でも電磁波シールド性が損なわれないシールドフィルムは、保護層に、導電性フィラーがバインダー樹脂に分散してなる導電性接着層が積層されたものであり、バインダー樹脂がシロキサン残基含有ポリイミドを含有している。シロキサン残基含有ポリイミドは、式(A)の繰り返し構造単位を有する。(式中、nは1~30の整数であり、mは0~20の整数である。)



多摩区三田 1 - 2 6 - 2 8 ニューウェル生田ビル 2 0 1 号室 Kanagawa (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, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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： シールドフィルム及びシールド配線板

技術分野

[0001] 本発明は、電磁波シールド性に優れたシールドフィルム、及びそのシールドフィルムが貼着されたシールド配線板に関する。

背景技術

[0002] パーソナルコンピューター、携帯電話等の近年の精密電子機器は電磁波の影響を受けやすいため、機器内の各種配線板の回路形成面には、回路電磁波シールド性のシールドフィルムが貼着されている。ここで、配線板の回路形成面には、オーバーコート層が設けられており、そのオーバーコート層には、グランド回路とシールドフィルムとを導通させるためのグランド開口が形成されている。

[0003] このようなシールドフィルムとしては、配線板に貼着した後に最外表面に位置する絶縁層にシールド層が積層されたものが提案されている（特許文献１）。この特許文献１の実施例においては、シールド層として、エポキシ樹脂絶縁層に積層された銀蒸着層と、その銀蒸着層に、導電性フィラーとして銀コート銅粉２０重量部を、難燃性で熱硬化性のリン含有エポキシ樹脂１００重量部と、ノンハロゲン系の難燃剤１０～１８０重量部とのブレンド物に均一に分散させて成膜した異方性導電接着層とからなるものが提案されている。

[0004] このようなシールドフィルムを配線板に貼着する場合、配線板の回路形成面にシールドフィルムの異方性導電接着層に積層し、熱プレスすることにより、異方性導電接着層を配線板のグランド開口に押し込みつつ硬化させ、それによりグランド回路と銀蒸着層とを導通させることにより、シールドフィルムの電磁波シールド性を実現している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-294918号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1のシールドフィルムの場合、ハンダリフロー処理時に、リンが析出し、配線や電子部品を損傷させることが懸念される。また、実装密度の向上とともに、グランド開口径が小さくなるため（例えば、0.2mm以下になるため）、異方性導電接着層を十分に押し込むことが困難となり、グランド回路と銀蒸着層との間の導通信頼性が低下し、電磁波シールド特性が低下することも懸念されている。

[0007] 本発明の目的は、以上の従来の技術の課題を解決しようとするものであり、ハンダリフロー時にリンの析出の可能性がなく、しかもグランド開口が小さい場合でも電磁波シールド性が損なわれないシールドフィルムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、グランド開口径との関係で異方性導電接着層の使用に限界が生じていることから、絶縁性の保護層に、導電性フィラーがバインダー樹脂に分散してなる導電性接着層を設けた2層タイプのシールドフィルムにおいて、バインダー樹脂に、柔軟で押し込み性に富んだ熱可塑性樹脂の一種である特定のシロキサン残基含有ポリイミドを含有させることにより、上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、本発明は、保護層に、導電性フィラーがバインダー樹脂に分散してなる導電性接着層が積層されてなるシールドフィルムであって、バインダー樹脂がシロキサン残基含有ポリイミドを含有することを特徴とするシールドフィルムを提供する。

[0010] また、本発明は、上述のシールドフィルムの製造方法であって、以下の工程：

第1の剥離基材に保護層形成用塗料を塗布し、乾燥することにより保護層を形成する工程；

第2の剥離基材に、シロキサン残基含有ポリイミドを含有するバインダー樹脂と導電性フィラーとを含有する導電性接着層形成用塗料を塗布し、乾燥することにより導電性接着層を形成する工程；

保護層と導電性接着層とを互いに貼り合わせることでシールドフィルムを形成する工程

を有することを特徴とする製造方法を提供する。

[0011] 更に、本発明は、グラウンド配線が形成された配線板上に、グラウンド配線と導通するように、上述のシールドフィルムが、その導電性接着層により積層されていることを特徴とするシールド配線板を提供する。

発明の効果

[0012] 本発明のシールドフィルムは、導電性接着層のバインダー樹脂に、リン含有エポキシ樹脂を使用しないので、ハンダリフロー時にリンが析出する可能性はない。また、熱可塑性の特定のシロキサン残基含有ポリイミドを使用しているので、配線板のグラウンド開口が小さい場合でも、グラウンド開口に押し込み易いため、グラウンド回路と導電性接着層との間の導通信頼性が高く、良好な電磁波シールド性を実現することができる。しかも、良好な難燃性を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1] 図1はシールドフィルムの断面図である。

[図2] 図2はシロキサンポリイミド樹脂製造用の合成装置の全体図である。

[図3] 図3はシールド配線板の平面透視図（シールドフィルムが透視状態）である。

[図4] 図4はシールドフィルムのシールド効果測定図である。

[図5] 図5は参考例1で得た減圧回収物AのGC-MSチャートである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を図面を参照しながら説明する。図1は、本発明のシールドフィルム10の断面図である。このシールドフィルム10は、保護層1に、導電性フィラー2がバインダー樹脂3に分散してなる導電性接着層4が積層

された構造を有し、バインダー樹脂 3 がシロキサン残基含有ポリイミドを含有することを特徴としている。

[0015] (I) 保護層 1

本発明のシールドフィルム 10 を構成する保護層 1 は、シールドフィルムを配線板などの被着体に適用した際に、外表面に位置するものであり、被着体の外部から力や湿度などから保護する機能を有するものであり、前述した導電性接着層 4 の支持体としても機能するものである。

[0016] このような保護層 1 としては、従来のシールドフィルム 10 における保護層と同じ構成を採用することができる。例えば、厚さ 5 ~ 15 μm の樹脂フィルム、例えば、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム等を使用することができる。中でも、難燃性、柔軟性、可撓性の点から、後述する導電性接着層 4 のバインダー樹脂を構成するシロキサン残基含有ポリイミドを成膜したものを好ましく使用することができる。この場合、シロキサン残基含有ポリイミド単独で成膜することが好ましいが、シロキサン残基含有ポリイミドを含有するバインダー樹脂から成膜したものでもよい。

[0017] (I I) 導電性接着層 4

本発明のシールドフィルム 10 を構成する導電性接着層 4 は、シールドフィルム 10 を配線板などの被着体に貼着させ、且つ電磁波シールド性を発揮する層である。

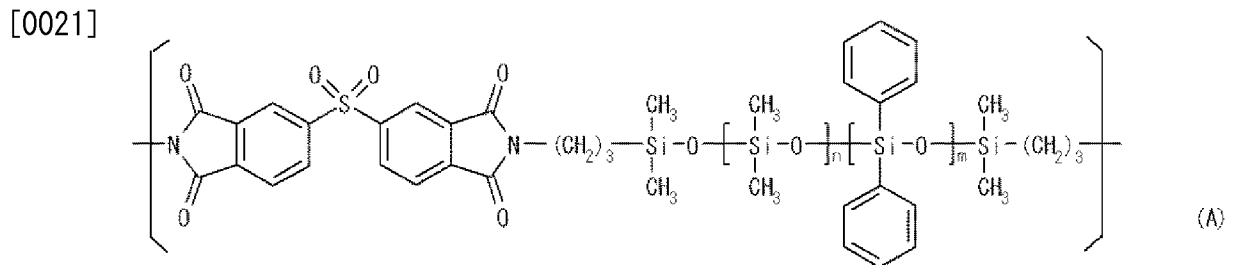
[0018] このような導電性接着層 4 の厚みは、薄すぎると導電性とシールド性とが不十分となり、厚過ぎると柔軟性と可撓性とが低下するので、好ましくは 5 ~ 20 μm 、より好ましくは 7 ~ 15 μm である。

[0019] (I I A) バインダー樹脂 3 を構成するシロキサン残基含有ポリイミド

上述したように、本発明では、シロキサン残基含有ポリイミドを導電性接着層に配合するが、この樹脂は熱可塑性であり、しかも熔融時の流動性向上に寄与するシロキサン残基を有する。また、難燃性に寄与するイミド結合とベンゼン環とを有している。従って、本発明のシールドフィルムは、ハンダ

リフロー時にリンが析出する可能性はない。また、配線板のグランド開口が小さい場合でも、グランド回路と導電性接着層との間の導通信頼性を向上させることができ、良好な電磁波シールド性を実現することができる。しかも、良好な難燃性を実現することができる。

[0020] 本発明において、好ましいシロキサン残基含有ポリイミドとしては、式（A）の繰り返し構造単位を有するものが挙げられる。

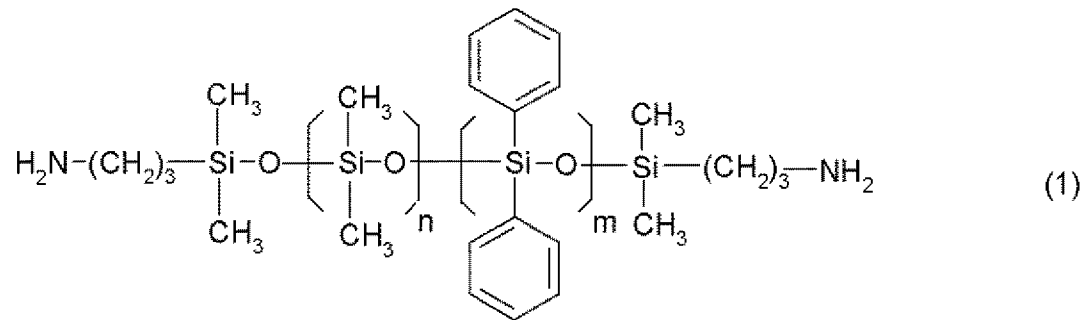


[0022] 式（A）中、 n は1～30の整数、好ましくは1～20の整数であり、 m は0～20の整数、好ましくは1～20の整数である。難燃性が特に必要ない場合には、シロキサンジアミンとして m が0のものを使用し、難燃性が必要な場合は m が1以上のものを使用することが好ましい。式（A）のシロキサン残基含有ポリイミドの具体例としては、 $m=0$ として、X-22-161A、X-22-161B、KF8008、KF8012（以上、信越化学工業社）、BY16-871、BY16-853C、BY16-853u（以上、東レ・ダウコーニング社）、サイラエースFM3311（チッソ社）等を挙げることができ、 $m>1$ として、X-22-1660B3（信越化学工業社）等を挙げることができる。

[0023] このような式（A）のシロキサン残基含有ポリイミドのシロキサン残基は、好ましくはポリイミドを製造する際のシロキサンジアミン成分に由来するものであり、具体的には式（1）のシロキサンジアミンに由来するものである。なお、式（1）中、 n 、 m は式（A）において説明したとおりである。このようなシロキサンジアミンの具体例としては、信越化学工業社製のKF-8010（ $m=0$ ）、X-22-9409（ $m>1$ ）を挙げることができる。なお、シロキサンジアミンとして、アミノ基がtert-ブトキシカル

ポニル基などのカルバメート系、フタロイル基などのイミド系、p-tert-ブチルエンスルホン基などのスルホンアミド系により保護されているものも使用できる。

[0024]



[0025] 本発明のシールドフィルム10の導電性接着層4におけるシロキサン残基含有ポリイミドの含有量は、少なすぎるとグランド開口への押し込みが困難となり、多すぎると相対的に導電性フィラーの含有量が減じ、いずれも導通信頼性が低下するので、好ましくは4～12質量%、より好ましくは6～9質量%である。

[0026] (IIB) シロキサン残基含有ポリイミドの製造方法

本発明で使用するシロキサン残基含有ポリイミドとしては、公知の方法で製造したものを使用することもできるが、少なくともテトラカルボン酸二無水物とシロキサンジアミンとを反応させてシロキサンポリイミド樹脂を製造する方法により得られたものを好ましく使用することができる。具体的には、以下の工程(a)～(c)を有する製造方法により得られたものを好ましく使用することができる。

[0027] (a) 溶媒中で第1のテトラカルボン酸二無水物とシロキサンジアミンとを還流条件下でイミド化反応させて酸無水物末端又はアミン末端シロキサンイミドオリゴマーを含む反応混合物を得る工程；

(b) 工程(a)で得られた反応混合物を減圧濃縮して反応濃縮物を得る工程；及び

(c) 工程(b)で得られた反応濃縮物に、溶媒とシロキサン非含有ジアミンとを添加し、シロキサン非含有ジアミンと反応濃縮物中の酸無水物末端

シロキサンイミドオリゴマーとをイミド化反応させ、又は溶媒と第2のテトラカルボン酸二無水物とを添加し、第2のテトラカルボン酸二無水物と反応濃縮物中のアミン末端シロキサンイミドオリゴマーとをイミド化反応させ、それによりシロキサンポリイミド樹脂を得る工程。

- [0028] 以下に工程毎に説明するが、この製造方法の効果について付言しておく。
- 即ち、この製造方法においては、ジアミン成分のうちシロキサンジアミンを、まず、テトラカルボン酸二無水物成分とイミド化反応させて酸無水物末端又はアミン末端シロキサンイミドオリゴマーを得ておき、その反応終了後に、減圧下で溶媒と共に環状シロキサンオリゴマー等の揮発性不純物を除去する。このため、6量体までの環状のシロキサンオリゴマーのみならず、ブリードアウトする7量体以上のシロキサンオリゴマーや遊離シロキサン化合物を除去することができる。従って、酸無水物末端又はアミン末端シロキサンイミドオリゴマーに対し、追加的にシロキサン非含有ジアミン又はテトラカルボン酸二無水物をイミド化反応させる際に、シロキサンポリイミド樹脂の特性に影響を与えるような環状シロキサンオリゴマーの開環は生じない。よって、この製造方法で得られるシロキサン残基含有ポリイミドを使用したシールドフィルムは、環状シロキサンオリゴマーのブリードアウト現象が防止され、また、再加熱の際の環状シロキサンオリゴマー由来のアウトガスの発生量が大きく低減されているので、様々な電子部品用の配線板の電磁波シールド用途に好適なものとなる。

- [0029] 工程（a）

まず、溶媒中で第1のテトラカルボン酸二無水物とシロキサンジアミンとを還流条件下でイミド化反応させて酸無水物末端又はアミン末端シロキサンイミドオリゴマーを含む反応混合物を得る。

- [0030] 酸無水物末端シロキサンイミドオリゴマーを得るためには、シロキサンジアミンよりも第1のテトラカルボン酸二無水物のモル量を多くすればよい。逆に、アミン末端シロキサンイミドオリゴマーを得るためには、シロキサンジアミンよりも第1のテトラカルボン酸二無水物のモル量を少なくすればよ

い。ただし、シロキサンジアミンの使用量は、全テトラカルボン酸二無水物 1 モルに対し、少なすぎると接着性、可撓性の維持が困難になる傾向があり、多すぎると耐熱性が低下する傾向があるので、好ましくは、0.1～0.9 モル、より好ましくは、0.3～0.8 モルである。

[0031] 工程（a）において、イミド化反応を還流条件下で行う理由は、ディーンスターク分離管等を用いてイミド化水を溶媒と共沸させて除くためである。従って、溶媒としては、テトラカルボン酸二無水物とシロキサンジアミンとの間のイミド化反応が生ずる温度で還流する溶媒であって、共沸により水を分離できる溶媒を使用する。このような溶媒としては、ジグライム、トリグライム等のグライム類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒や、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン系溶媒、それらの混合物を使用することができる。また、発明の効果を損なわない限り、トルエン、キシレン、ベンゼン、メシチレン等の非極性溶媒、N-メチル-2-ピロリドン等の溶媒を併用してもよい。本工程（a）では、還流温度等の点から好ましくはグライム類と非極性溶媒との混合溶媒、中でもトリグライムと、ベンゼン、トルエン、キシレン及びメシチレンからなる群より選択される少なくとも一種との混合溶媒（w/w=1/（0.1～10））を好ましく使用できる。

[0032] 工程（a）における溶媒の使用量は、溶媒や反応基質の種類により異なるが、少なすぎるとモノマー分散不良や還流効率の低下を引き起こし、多すぎると溶媒の気化熱が大きくなり反応槽内の温度が上がりにくくなるので、第1のテトラカルボン酸二無水物とシロキサンジアミンとの合計の質量が5～60質量%となる量で使用する事が好ましい。

[0033] イミド化反応の反応温度は、溶媒や反応基質の種類や使用量により異なるが、低すぎるとイミド化反応が完結せず、高すぎるとイミド化反応以外の副反応が生じる可能性があるので、好ましくは150～220℃、より好ましくは160～200℃である。反応時間は、理論量のイミド化水を除去するに要した時間であり、通常0.5～12時間、好ましくは1～8時間である。

。

[0034] 本発明で使用する第1のテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、9, 9-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物、9, 9-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]フルオレン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2, 2, 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビストリメリート二無水物、2, 2-ビス(4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン二無水物等を挙げることができる。中でも、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物を好ましく使用できる。

[0035] 本発明で使用するシロキサンジアミンとしては、少なくとも分子内にジメチルシリレン骨格を有する化合物であり、従来より、ポリイミド樹脂のシロキサン変性に用いられているものを使用できる。中でも、難燃性、相溶性確保の点から前述した式(1)の構造を有するものを好ましく使用できる。

[0036] なお、工程(a)におけるイミド化の際に、必要に応じてトリエチルアミン等の3級アミン、芳香族系イソキノリン、ピリジン等の塩基性触媒や、安息香酸、パラヒドロキシ安息香酸などの酸触媒を添加してもよい。

[0037] 工程(b)

工程(a)の反応終了後、工程(a)で得られた反応混合物を減圧濃縮して反応濃縮物を得る。この工程(b)は、工程(a)で使用するシロキサンジアミン中に環状シロキサンオリゴマーが不純物として含有されていた場合に、その環状シロキサンオリゴマーを除去する工程となる。即ち、減圧濃縮することにより、溶媒と微量の水と共に、揮発性の環状シロキサンオリゴマ

一、更に遊離シロキサン化合物（例えば低分子量シロキサンモノアミン、低分子量シロキサン）とを効率よく除去することができる。この減圧濃縮の際の温度は、低すぎると環状シロキサンオリゴマーまたは遊離シロキサン化合物の除去効率が悪化するので、工程（a）のイミド化反応温度と同温または、大気圧での溶剤沸点温度とすることが好ましい。

[0038] 減圧濃縮の際の圧力は、減圧度が十分でないと環状シロキサンオリゴマーまたは遊離シロキサン化合物の除去効率が悪化し、逆に減圧しすぎることは処理コストの過度の増大を招くので、好ましくは0.3～91 kPa、より好ましくは11～51 kPaである。

[0039] 工程（c）

次に、工程（b）で得られた反応濃縮物が酸無水物末端シロキサンイミドオリゴマーである場合には、反応濃縮物に、溶媒とシロキサン非含有ジアミンとを添加し、シロキサン非含有ジアミンと酸無水物末端シロキサンイミドオリゴマーとをイミド化反応させ、それによりシロキサンポリイミド樹脂を得る。この場合、必要に応じてシロキサン非含有ジアミンと共に第2のテトラカルボン酸二無水物を添加してもよい。

[0040] または、反応濃縮物がアミン末端シロキサンイミドオリゴマーである場合には、反応濃縮物に、溶媒と第2のテトラカルボン酸二無水物とを添加し、第2のテトラカルボン酸二無水物と反応濃縮物中のアミン末端シロキサンイミドオリゴマーとをイミド化反応させ、それによりシロキサンポリイミド樹脂を得る。この場合、必要に応じて第2のテトラカルボン酸二無水物と共にシロキサン非含有ジアミンを添加してもよい。

[0041] 工程（b）の後で溶媒を添加するのは、溶剤調整のためであり、その工程によりポリイミド固形分濃度を調整する事が可能となる。溶媒としては、工程（a）で用い得るものを使用できる。特に、シロキサンポリイミド樹脂をワニスとして使用する場合には、コーティング時の吸湿によるポリイミド析出を防ぐために、比較的吸湿性の低い溶媒であるエーテル系溶媒、ラクトン系溶媒、非極性溶媒などを単独、または混合して使用することができる。特

に、本工程（c）では、トリグリム（別名：トリエチレングリコールジメチルエーテル）と γ -ブチロラクトンとの混合溶媒（w/w=1/（0.1～10））を好ましく使用できる。

[0042] 工程（c）において使用する“シロキサン非含有ジアミン”としては、分子内にジメチルシリレン骨格を持たないジアミンを使用することができ、その具体例としては、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2'-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 4'-ジアミノフェノール、9, 9'-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）フルオレン等のジアミノフェノール誘導体；p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、1, 3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、5, 5'-メチレン-ビス（アントラニク酸）、9, 9'-ビス〔4-（4-アミノフェノキシフェニル）〕フルオレン、9, 9'-ビス（4-アミノフェノキシ）フルオレン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル、1, 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、o-トリジンスルホン等の芳香族ジアミン；trans-1, 4-シクロヘキサレンジアミン、cis-1, 4-シクロヘキサレンジアミン、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）等の脂肪族ジアミンを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0043] 他方、“第2のテトラカルボン酸二無水物”としては、既に例示した第1

のテトラカルボン酸二無水物と同様のものを使用することができる。ここで、第1のテトラカルボン酸二無水物と第2のテトラカルボン酸二無水物とは同一でも異なってもよい。

[0044] 工程（b）で得られた反応濃縮物が酸無水物末端シロキサンイミドオリゴマーの場合、工程（c）で使用するシロキサン非含有ジアミンの使用量は、機械特性が十分なカバーレイを得るための分子量を確保するために、シロキサンジアミンと合算したモル数が、全テトラカルボン酸二無水物1モルに対して、好ましくは0.1～0.9モル、より好ましくは0.3～0.8モルとなる量である。

[0045] 一方、工程（b）で得られた反応濃縮物がアミン末端シロキサンイミドオリゴマーの場合には、工程（c）で使用する第2のテトラカルボン酸二無水物の使用量は、機械特性が十分なカバーレイを得るための分子量を確保するために、第1のテトラカルボン酸二無水物と第2のテトラカルボン酸二無水物とを合算したモル数1モルに対して、シロキサンジアミンとシロキサン非含有ジアミンとを合算した全ジアミン成分が好ましくは0.8～1.2モル、より好ましくは0.9～1.1モルとなる量である。

[0046] なお、工程（c）におけるイミド化の際に、工程（a）の場合と同様に、必要に応じてトリエチルアミン等の3級アミン、芳香族系イソキノリン、ピリジン等の塩基性触媒や、安息香酸、パラヒドロキシ安息香酸などの酸触媒を添加してもよい。

[0047] 工程（c）において極性基を有する酸二無水物やジアミン成分を使用した場合には、ワイゼルベルグ効果により生成したシロキサンポリイミド樹脂の粘度が増大し、攪拌棒の周囲に巻き付く現象が生ずることがある。生成したシロキサンポリイミド樹脂の粘度の増大を避けるためには、反応系中に水を存在させることが好ましい。この場合、水の量が少なすぎると増粘する危険性が高まり、多すぎるとポリイミドの分子量が低下する恐れがあるので、反応混合物中に0.01～1.1質量%の割合で水を存在させることが好ましい。

- [0048] 工程（c）におけるイミド化の際の反応温度は、溶媒や反応基質の種類や使用量により異なるが、低すぎるとイミド化反応が完結せず、高すぎるとイミド化反応以外の副反応が生じる可能性があるので、好ましくは、150～220℃、より好ましくは、160～200℃である。反応時間は、通常0.5～12時間、好ましくは、1～8時間である。これにより、環状シロキサンオリゴマーおよび遊離シロキサン化合物の含有量が少ないシロキサン残基含有ポリイミドがワニス状態で得られる。
- [0049] 本発明で使用するシロキサン残基含有ポリイミドは、図2に示す合成装置によりワンバッチで製造することが可能である。
- [0050] 図2はシロキサンポリイミド樹脂を製造するための合成装置の全体図である。この合成装置は、加熱装置21で加熱可能な反応容器22と、反応容器22の上方に装着された凝縮器23と、凝縮器23で凝縮した凝縮物をトラップする凝縮トラップ槽24と、反応容器22内にガスを導入するためのガス導入管25とを有する。凝縮トラップ槽24には貯留した凝縮物を系外に排出するためのドレイン24aが設置されている。凝縮トラップ槽24と反応容器22との間は、所定量以上の凝縮物が凝縮トラップ槽24に貯留された場合に、過剰の凝縮物を反応容器22に戻すためのオーバーフロー管26で連結されている。また、ガス導入管25はオーバーフロー管26のオーバーフロー面26aよりも下方に位置するように反応容器22に設置されている。更に、反応容器22には減圧装置27が連結されている。ここで、ガス導入管25を、オーバーフロー管26のオーバーフロー面26aよりも下方に位置するように反応容器22に設置する理由は、ガス導入管25から反応容器22内の反応混合物RMの液面近くに導入されたガスが、反応混合物RMの液面から揮発した環状シロキサンオリゴマーと水と溶媒とを、ガス流に乗せて効率良く凝縮器23へ導くことができるためである。また、反応容器22には攪拌装置28が設置されている。また、図示してはいないが温度測定装置も設置されている。
- [0051] 図2の合成装置を構成する個々の部品は、従来の化学反応装置で用いられ

ているものを適宜選択して利用することができる。

[0052] (I I C) バインダー樹脂 3 のシロキサン残基含有ポリイミド以外の成分

(I I C a) エポキシ樹脂とエポキシ樹脂用硬化剤

導電性接着層 4 を構成するバインダー樹脂 3 には、シールドフィルムの導通信頼性を確保すべく、熱硬化性を導電性接着層 4 に付与するために、種々の熱硬化性樹脂とそのための硬化剤とを配合することができる。特に好ましい熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を使用することができる。エポキシ樹脂としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等を使用することができる。これらは液状であっても固形状であってもよい。また、エポキシ樹脂用の硬化剤としては、公知の硬化剤（例えば、アミン系硬化剤、イミダゾール系硬化剤、ポリメルカプタン系硬化剤、酸無水物系硬化剤等）を挙げることができる。中でも、硬化温度が相対的に高いものの、ポットライフが比較的長く、バランスのよい電気的特性、化学的特性及び機械的特性の硬化物を与えることのできる酸無水物系硬化剤（例えば、無水フタル酸等の芳香族酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸等の脂環式酸無水物、無水コハク酸等の脂肪族酸無水物）を好ましく使用することができる。中でも、室温で低粘度な液体であることから、脂環式酸無水物を好ましく使用することができる。

[0053] バインダー樹脂が、シロキサン残基含有ポリイミドに加えてエポキシ樹脂とエポキシ樹脂用硬化剤とを併用する場合、シロキサン残基含有ポリイミド 100 質量部に対し、エポキシ樹脂を 65～230 質量部含むことが好ましく、100～140 質量部含むことがより好ましい。また、エポキシ樹脂用硬化剤を 45～150 質量部含むことが好ましく、70～100 質量部含むことがより好ましい。

[0054] (I I C b) 導電性フィラー

本発明において使用する導電性フィラー 2 としては、いわゆる導電ペーストに使用されているような導電性フィラーを使用することができる。例えば

、扁平な銀、銅などの金属粉、銀コート銅粉等の金属コート金属粉、扁平スチレン粒子コアのNiコート、Auフラッシュメッキ物等の金属コート樹脂粉等を使用することができる。異方性導電接着剤において使用されているような球状の導電性粒子も使用することが可能である。両者を混合して使用してもよい。

[0055] このような導電性フィラー2の平均粒子径は、小さすぎると導電性が不十分となり、大きすぎるとランドへの押し込み性が悪くなるので、好ましくは $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 10 \mu\text{m}$ である。なお、導電性フィラーが扁平な場合、粒径は長径に相当し、厚みは長径の $5 \sim 40\%$ であることが好ましい。

[0056] 導電性接着層4中における導電性フィラー2の含有量は、少な過ぎるとシールドフィルムの導通信頼性が不十分となり、多すぎると導電性接着層4自体の膜強度が低下するので、好ましくは $65 \sim 85$ 質量%、より好ましくは $70 \sim 80$ 質量%である。

[0057] (I I C c) その他の成分

本発明における導電性接着層4には、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリエステル、ポリアミド等の熱可塑性樹脂、着色剤、防腐剤、分散剤等を必要に応じて含有させることができる。

[0058] (I I D) シールドフィルムの製造

本発明のシールドフィルムは、常法に従って製造することができる。例えば、シロキサン残基含有ポリイミド、導電性フィラー、更に必要に応じてエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂用硬化剤をトルエン等の溶剤溶媒と共に、公知のミキサーを用いて均一に混合することにより導電性接着層形成用塗料を調製し、得られた塗料を、保護層1となる樹脂フィルムに塗布・乾燥することにより製造することができる。必要に応じ、シールドフィルムの導電性接着層側には剥離シートを積層しておくことができる。また、保護層1となる樹脂フィルムとして、剥離PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム上に、シロキサン残基含有ポリイミドやそれにエポキシ樹脂や他の熱可塑性樹

脂を混合した樹脂液を塗布・乾燥することにより得た剥離PET付き保護層フィルムを使用することもできる。

[0059] また、本発明のシールドフィルムは、別法として、以下の工程：

第1の剥離基材に、保護層形成用塗料を塗布し、乾燥することにより保護層を形成する工程；

第2の剥離基材に、シロキサン残基含有ポリイミドを含有するバインダー樹脂と導電性フィラーとを含有する導電性接着層形成用塗料を塗布し、乾燥することにより導電性接着層を形成する工程；

保護層と導電性接着層とを互いに貼り合わせるによりシールドフィルムを形成する工程

を有する製造方法により製造することができる。

[0060] 第1の剥離基材としては、例えば、公知の剥離処理されたポリエステルフィルムやポリオレフィンフィルム、ナイロンフィルム等を使用することができる。保護層形成用塗料としては、絶縁性の樹脂系塗料を広く使用することができるが、本発明を特徴づけるシロキサン残基含有ポリイミドを、トリグリライムやγ-ブチロラクトンなどの溶剤に溶解した塗料を、難燃性、柔軟性及び絶縁性の点で好ましく使用することができる。なお、保護層形成用塗料の塗布、乾燥は、公知の技術、条件を採用することができる。

[0061] 第2の剥離基材としては、第1の剥離基材と同様のものを使用することができる。導電性接着層形成用塗料は、シロキサン残基含有ポリイミドを含有するバインダー樹脂と導電性フィラーとを、トリグリライムやγ-ブチロラクトンなどの溶剤に溶解・分散したものである。導電性接着層形成用塗料の塗布・乾燥は、公知の技術、条件を採用することができる。

[0062] 保護層と導電性接着層との貼り合わせは、好ましくは100～130℃の熱ラミネーター、熱プレス板で行うことができる。

[0063] 具体的なシールドフィルムの製造例としては、まず、シリコーン剥離処理済みPETフィルム上に、シロキサン残基含有ポリイミドワニスやそれにエポキシ樹脂や他の熱可塑性樹脂を混合した樹脂液を、バーコーターで塗布し

、 $100\sim150^{\circ}\text{C}$ の乾燥炉に投入して乾燥することにより剥離PET付き保護層1を形成する。それとは別に、剥離PETフィルム上に、導電性接着層形成用ワニス塗布・乾燥することにより、剥離PET付き導電性接着層4を形成する。そして、保護層1と導電性接着層4とを互いに重ね、 $100\sim130^{\circ}\text{C}$ の熱ラミネーターで貼り合わせるにより両面が剥離PETフィルムで挟持されたシールドフィルムを製造することができる。このようなシールドフィルムは、導電性接着層側の剥離PETフィルムを剥離し、導電性接着層を被着体に接触させ、熱プレスすることにより使用される。

[0064] (III) シールド配線板

以上説明した本発明のシールドフィルムは、グランド配線が形成された配線板を電磁波シールドするために好ましく使用することができる。図3にシールド配線板30の平面透視図を示す。このシールド配線板30は、フレキシブル基板、ガラスエポキシ基板等の公知の配線板31上にグランド配線32が形成されており、更にその上にポリイミドフィルムなどの厚さ $10\sim37\mu\text{m}$ のカバーコート層33が積層されている。カバーコート層33には、グランド配線32まで、 $0.2\sim1.8\mu\text{m}$ 径のグランド開口34が形成されている。そして、配線板31のカバーコート層33に対し、シールドフィルム35が、その導電性接着層側から熱プレスにより貼着され且つグランド開口34に押し込まれている。また、配線板31の端部には導通計測用開口36が形成されている。

[0065] このシールド配線板30は、ハンダリフロー処理されてもリンが析出することはない、また、異方性導電接着剤を使用せずに、熱可塑性の特定のシロキサン残基含有ポリイミドを使用しているので、導電性接着層がグランド開口に十分に押し込むことができ、良好な磁波シールド性が実現される。また、難燃性も良好なものとなる。

[0066] このようなシールド配線板30は、例えば、両面が剥離PETフィルムで挟持されたシールドフィルムを使用して製造することができる。即ち、両面が剥離PETフィルムで挟持されたシールドフィルムの導電性接着層側の剥

離PETフィルムを剥離し、導電性接着層を基板のグランド配線側に重ね、剥離PETフィルム側から熱プレスすることにより製造することができる。最後に、表面の剥離PETフィルムを取り去ればよい。

実施例

[0067] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

[0068] 参考例1（酸無水物末端シロキサンイミドオリゴマーを経由してシロキサン残基含有ポリイミドを合成する例）

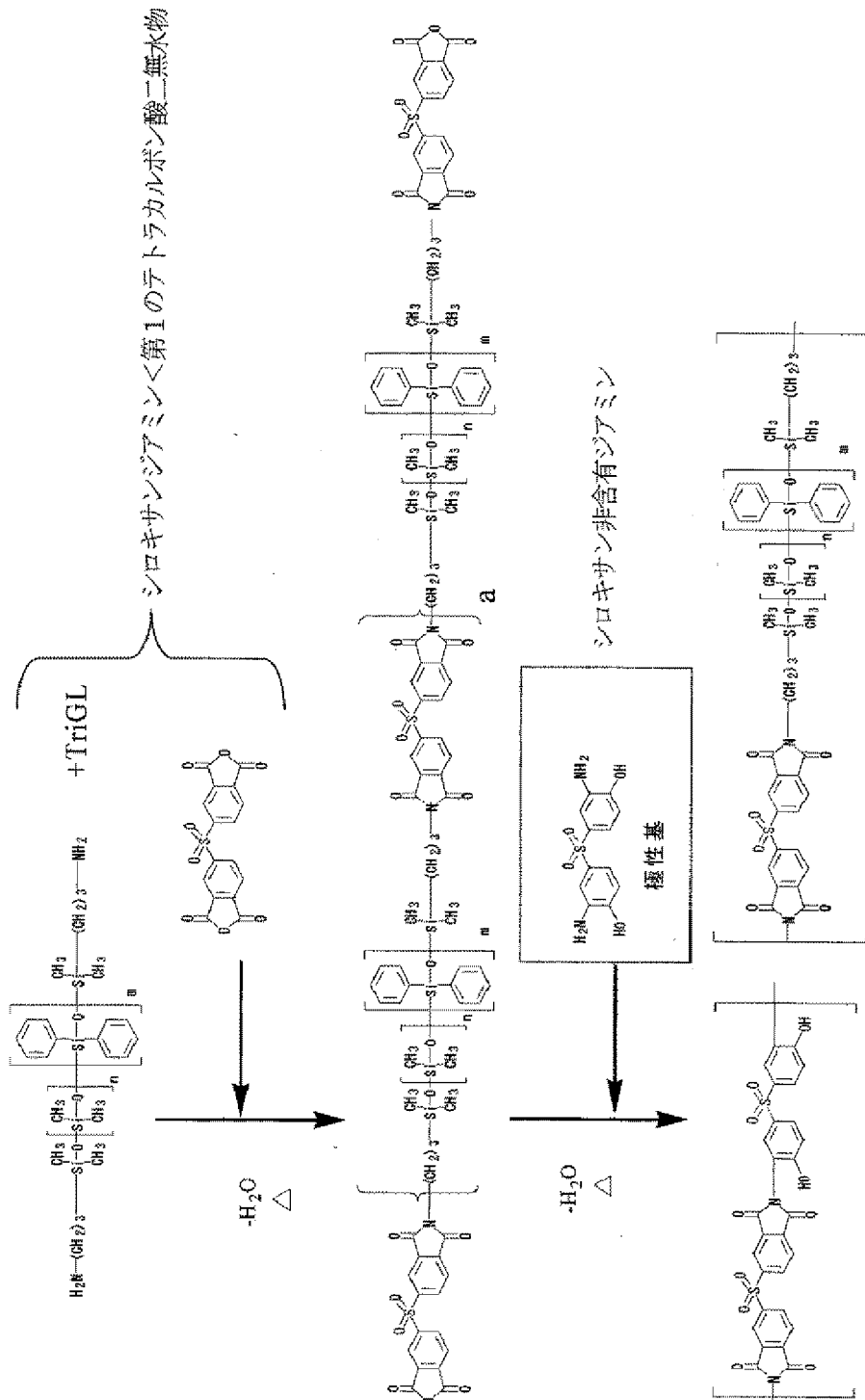
図2のシロキサン残基含有ポリイミド用合成装置の反応容器（20L）に、4372.65g（3.24mol）のジアミノシロキサン（アミン当量675g/mol、X-22-9409、信越化学工業社製）と、1994.54g（5.54mol）の3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物（リカシッドDSDA、新日本理化社製；純度99.6%）と、3000gのトリグリムと、1100gのトルエンとを投入し、混合物を2時間十分に攪拌した。その後、185℃まで昇温させ、2時間その温度を保ち、凝縮トラップ槽で水を回収しながら、反応液を還流攪拌した。

[0069] 反応液の温度185℃に保持したまま、系内の圧力を11KPaまで減圧し、溶媒、水、環状シロキサンオリゴマーを含有する減圧回収物Aを取得すると共に、反応濃縮物（酸無水物末端シロキサンイミドオリゴマー）を得た。酸化皮膜が除去されたシリコンウェハー上にオリゴマー溶液を塗布し、100℃で10分間乾燥させFT-IR透過法によって末端官能基の同定を行った。1780cm⁻¹付近にイミドカルボニルの吸収が出現し、1860cm⁻¹付近に環状酸無水物カルボニル伸縮振動の吸収が確認できることから酸無水物末端シロキサンイミドオリゴマーの生成が確認できた。

[0070] 反応濃縮物を80℃まで放冷し、反応濃縮物に632.81g（2.25mol）の3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（BSDA、小西化学工業製；純度99.7%）と、3300gのトリグリム（TriGL）と700gのγ-ブチロラクトンとを投入し、室温で

12時間攪拌した。攪拌後、185℃まで昇温し、その温度で2時間加熱攪拌した。その後、室温まで冷却し、シロキサン残基含有ポリイミドのワニスを得た。本参考例では、全酸二無水物／全ジアミン比は1.01であった。合成経路については以下に示す。

[0071]



[0072] 実施例 1

参考例 1 で調製したシロキサン残基含有ポリイミドワニスを、トリグリライムと γ -ブチロラクトンとの 9 : 1 (質量比) の混合溶媒で樹脂割合が 4 8

質量%となるように希釈した。得られた希釈液は、剥離PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム上に、バーコーターで乾燥厚が7 μ mとなるように塗布・乾燥することにより剥離PETフィルム付き保護層を形成した。

[0073] これとは別に、エポキシ樹脂混合物[6質量部のJER828US（ジャパンエポキシレジン社）および2質量部のJER807（ジャパンエポキシレジン社）の混合物]8質量部、平均粒径7 μ mの銀コート銅粒子（Agコート1400YP、三井金属工業社）78質量部、参考例1のシロキサン残基含有ポリイミドワニス8質量部、および酸無水物系硬化剤（リカシットMH-700、新日本理化社）6質量部の混合物を、トリグリムと γ -ブチロラクトンとの9：1（重量比）の混合溶媒で、固形割合が93質量%となるように希釈して得た樹脂液を、別の剥離PET上に、バーコーターで乾燥厚が10 μ mとなるように塗布・乾燥することにより剥離PETフィルム付き導電性接着層を形成した。

[0074] 上述したように得られた剥離PETフィルム付き保護層と剥離PETフィルム付き導電性接着層とを、それぞれの剥離PETフィルムが外側になるように重ね、120℃の熱ラミネーターを通過させ、両面が剥離PETフィルムで挟持されたシールドフィルムを得た。

[0075] 実施例2

実施例1で得られたシールドフィルムを、導電性接着層側の剥離PETフィルムを剥がした後に、導電性接着層側から、図3に示すような、グラウンド配線32に対して表1に示す大きさのグラウンド開口34が形成されたカバーコート層33を有する配線板31に仮貼りし、真空高温プレス（160～180℃、1～4MPa、45～75分）により、導電性接着層をグラウンド開口34内に押し込みつつ熱硬化させることにより配線板31上にシールドフィルム35を積層し、シールド配線板を得た。ここで、カバーコート層33の両端部に、導通計測用開口36を形成した。なお、各開口底部のグラウンド配線には、1～6 μ m厚の無電解ニッケルメッキ層を形成し、更に0.03～0.15 μ m厚の無電解金メッキ層を形成した。

[0076] <評価>

導通抵抗値測定

実施例2で得られたシールド配線板について、導通抵抗値を測定した。得られた結果を表1に示す。実用上、導通抵抗値は1Ω以下であることが望ましい。表1からわかるように、グランド開口径が0.2mmであっても1Ω以下であり、良好な導通抵抗値を示しており、十分に電磁波シールドされていることがわかる。

[0077] [表1]

グランド開口径(mm)	0.2	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
抵抗値(Ω)	0.315	0.212	0.180	0.174	0.147	0.147

[0078] 難燃性試験 (UL-94 VTM試験)

20μm厚のポリイミドフィルム（エスパネックMシリーズ、新日鐵化学社）の両面に、実施例1のシールドフィルムを仮貼りし、真空高温プレス（160～180℃、1～4MPa、45～75分）により貼り合わせた試験シートを作成し、それに対しUL-94のVTM試験を行った。その結果VTM-0を達成し、良好な難燃性を示した。

[0079] シールド効果測定

難燃性試験で作成したものと同一の試験シートを作成し、KEC法（関西電子工業振興センター法）でシールド効果の測定を行った。得られた結果を図4に示す。対照として18μm厚の銅箔のシールド効果測定結果も併せて図4に示す。図4の結果から、実施例1のシールドフィルムは、70MHz付近までは、銅箔と同等の良好なシールド効果を有していることがわかる。

[0080] 参考例1のシロキサン残基含有ポリイミド製造時の常圧回収物Aの分析

減圧回収物Aを、GC-MS（6890/5973GC-MS、Agilent社製）を用いて測定した。得られた結果を図5に示す。これらの図から解るように、3～6量体の環状シロキサンオリゴマーだけでなく、7量体（D7）の環状シロキサンオリゴマーや更に分子量の大きい遊離シロキサン

化合物までも回収除去できたことが解る。

産業上の利用可能性

[0081] 本発明のシールドフィルムは、導電性接着層のバインダー樹脂に、リン含有エポキシ樹脂を使用しないので、ハンダリフロー時にリンが析出する可能性はない。また、熱可塑性の特定のシロキサン残基含有ポリイミドを使用しているので、配線板のグランド開口が小さい場合でも、グランド開口に押し込み易いため、グランド回路と導電性接着層との間の導通信頼性が高く、良好な電磁波シールド性を実現することができる。しかも、良好な難燃性を実現することができる。従って、本発明のシールドフィルムは、各種配線板の電磁波シールド材として有用である。

符号の説明

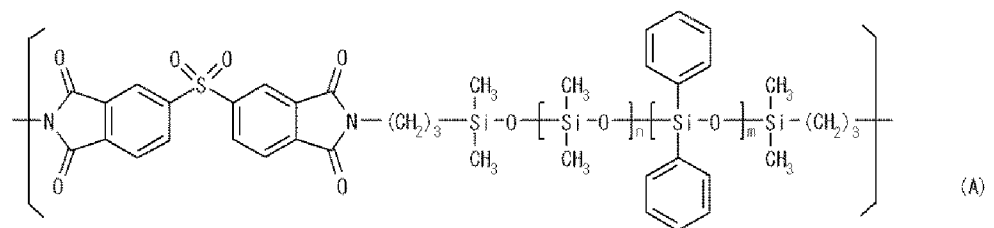
- [0082]
- 1 保護層
 - 2 導電性フィラー
 - 3 バインダー樹脂
 - 4 導電性接着層
 - 10 シールドフィルム
 - 21 加熱装置
 - 22 反応容器
 - 23 凝縮器
 - 24 凝縮トラップ槽
 - 24a ドレイン
 - 25 ガス導入管
 - 26 オーバーフロー管
 - 26a オーバーフロー面
 - 27 減圧装置
 - 28 攪拌装置
 - RM 反応混合物
 - 30 シールド配線板

- 3 1 配線板
- 3 2 グランド配線
- 3 3 カバーコート層
- 3 4 グランド開口
- 3 5 シールドフィルム
- 3 6 導通計測用開口

請求の範囲

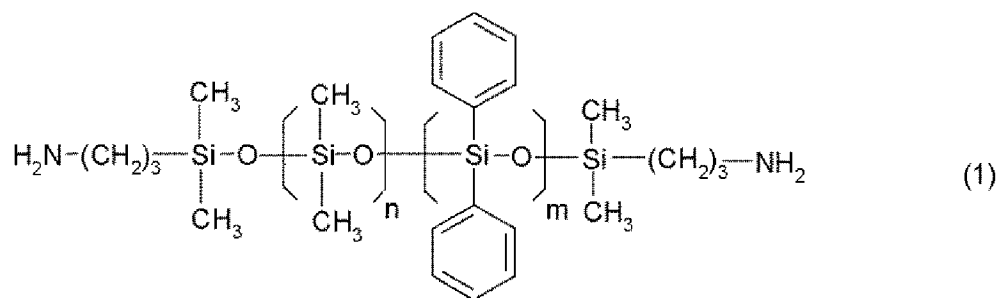
[請求項1] 保護層に、導電性フィラーがバインダー樹脂に分散してなる導電性接着層が積層されてなるシールドフィルムであって、バインダー樹脂がシロキサン残基含有ポリイミドを含有することを特徴とするシールドフィルム。

[請求項2] シロキサン残基含有ポリイミドが、式（A）の繰り返し構造単位を有する請求項1記載のシールドフィルム。



（式中、nは1～30の整数であり、mは0～20の整数である。）

[請求項3] シロキサン残基含有ポリイミドのシロキサン残基が、式（1）のシロキサンジアミン由来である請求項2記載のシールドフィルム。



（式中、nは1～30の整数であり、mは0～20の整数である。）

[請求項4] バインダー樹脂が、更に、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂用硬化剤とを含有する請求項1～3のいずれかに記載のシールドフィルム。

[請求項5] バインダー樹脂が、シロキサン残基含有ポリイミド100質量部に対し、エポキシ樹脂を65～230質量部、エポキシ樹脂用硬化剤を45～150質量部の割合で含有する請求項4記載のシールドフィルム。

[請求項6] エポキシ樹脂用硬化剤が、酸無水物系硬化剤である請求項4又は5

記載のシールドフィルム。

[請求項7]

シロキサン残基含有ポリイミドが、少なくともテトラカルボン酸二無水物とシロキサンジアミンとを反応させてシロキサンポリイミド樹脂を製造する方法であって、以下の工程（a）～（c）：

（a）溶媒中で第1のテトラカルボン酸二無水物とシロキサンジアミンとを還流条件下でイミド化反応させて酸無水物末端又はアミン末端シロキサンイミドオリゴマーを含む反応混合物を得る工程

（b）工程（a）で得られた反応混合物を減圧濃縮して反応濃縮物を得る工程

（c）工程（b）で得られた反応濃縮物に、溶媒とシロキサン非含有ジアミンとを添加し、シロキサン非含有ジアミンと反応濃縮物中の酸無水物末端シロキサンイミドオリゴマーとをイミド化反応させ、又は溶媒と第2のテトラカルボン酸二無水物とを添加し、第2のテトラカルボン酸二無水物と反応濃縮物中のアミン末端シロキサンイミドオリゴマーとをイミド化反応させ、それによりシロキサンポリイミド樹脂を得る工程

を有する製造方法により製造されたものである請求項1記載のシールドフィルム。

[請求項8]

請求項1記載のシールドフィルムの製造方法であって、以下の工程：

第1の剥離基材に保護層形成用塗料を塗布し、乾燥することにより保護層を形成する工程；

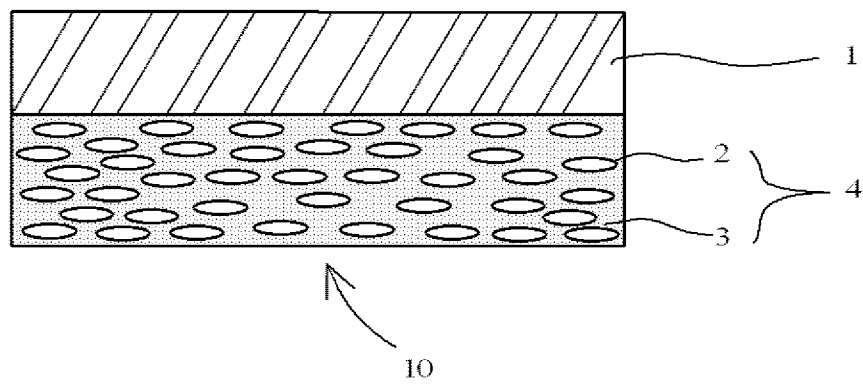
第2の剥離基材に、シロキサン残基含有ポリイミドを含有するバインダー樹脂と導電性フィラーとを含有する導電性接着層形成用塗料を塗布し、乾燥することにより導電性接着層を形成する工程；

保護層と導電性接着層とを互いに貼り合わせることによりシールドフィルムを形成する工程

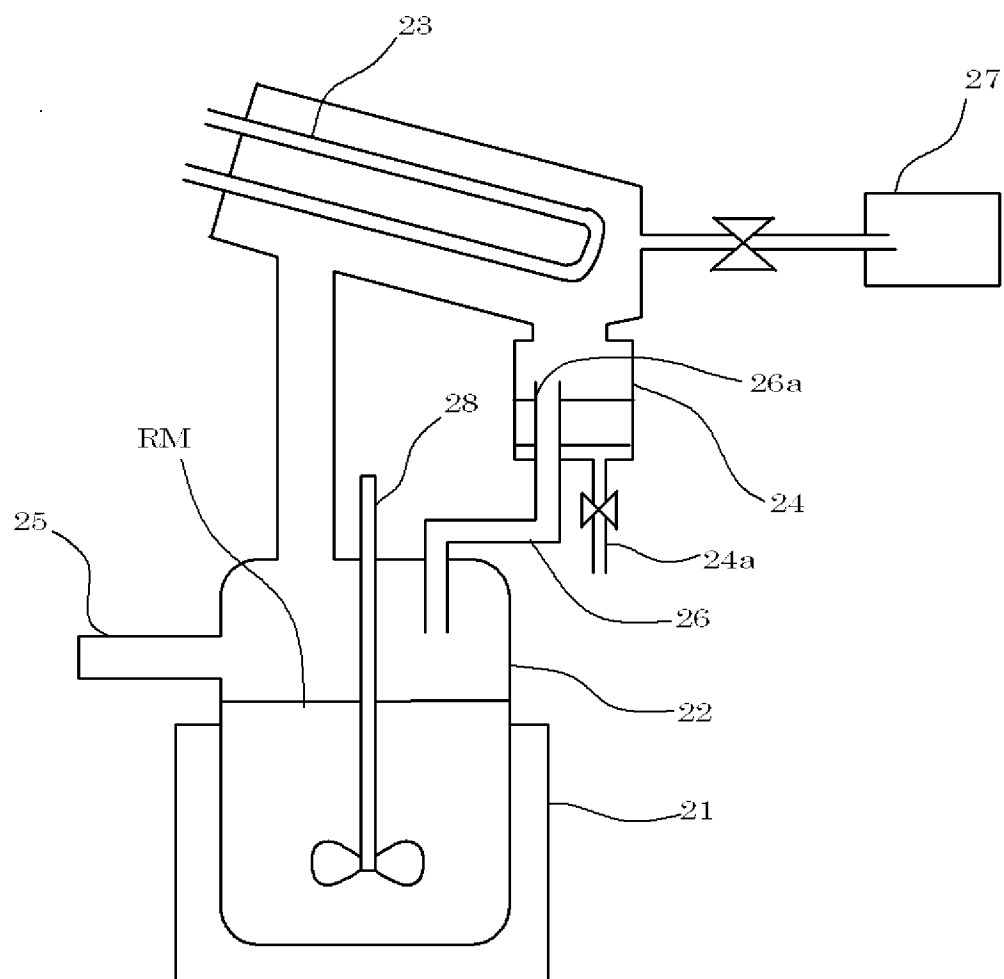
を有することを特徴とする製造方法。

- [請求項9] 保護層形成用塗料が、シロキサン残基含有ポリイミドを含有する請求項 8 記載の製造方法。
- [請求項10] グラウンド配線が形成された配線板上に、グラウンド配線と導通するように、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のシールドフィルムが、その導電性接着層により積層されていることを特徴とするシールド配線板。

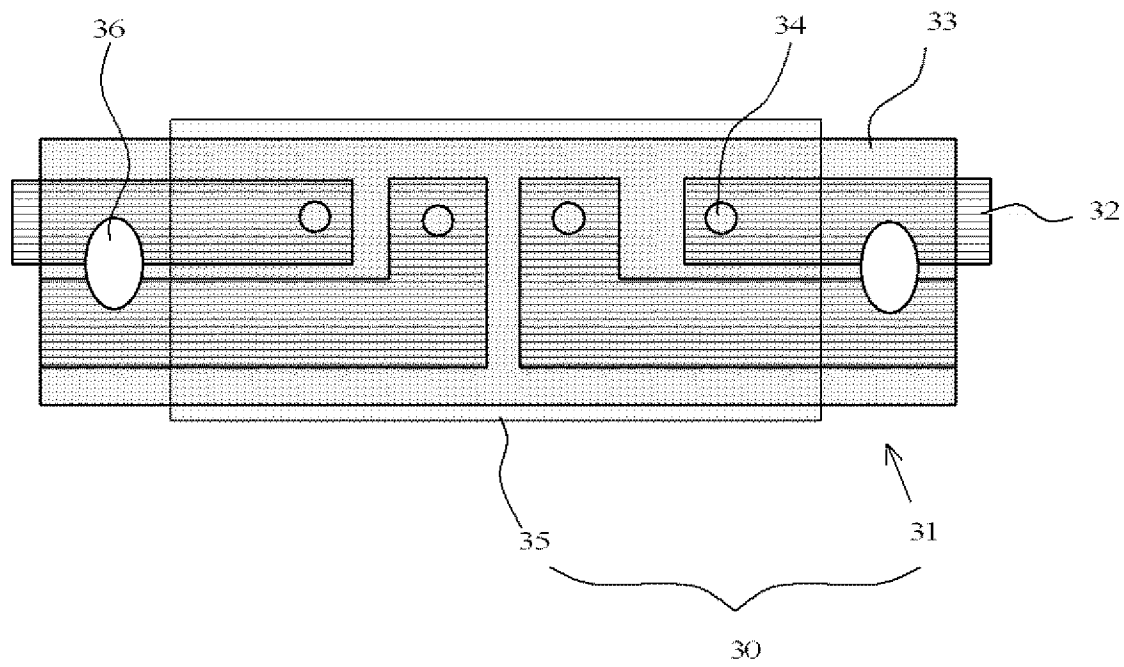
[図1]



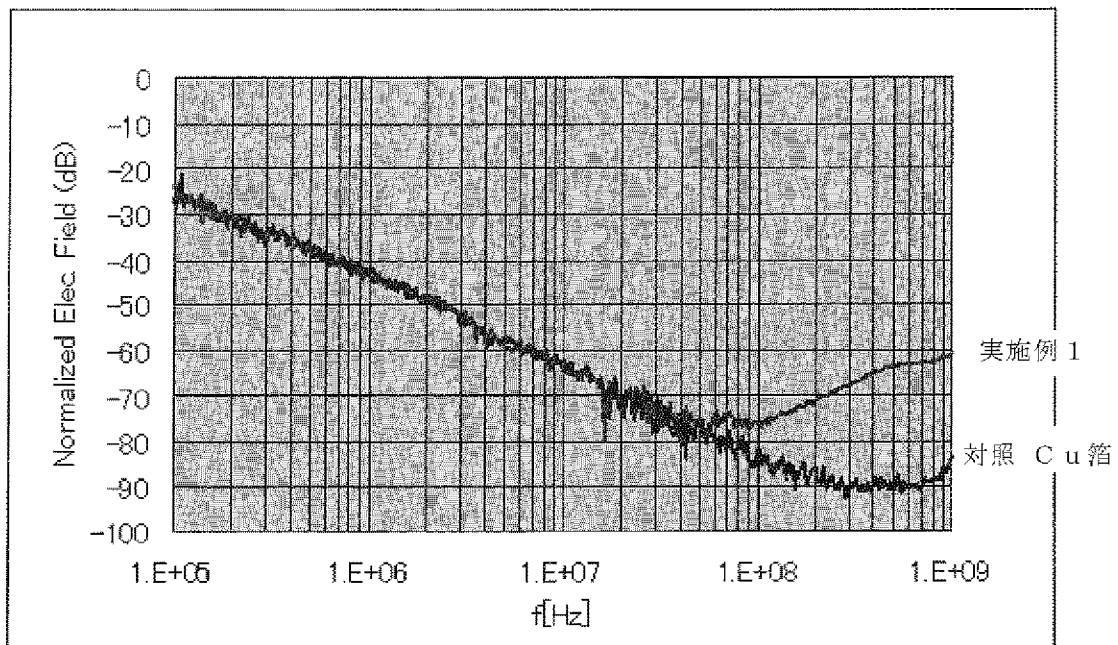
[図2]



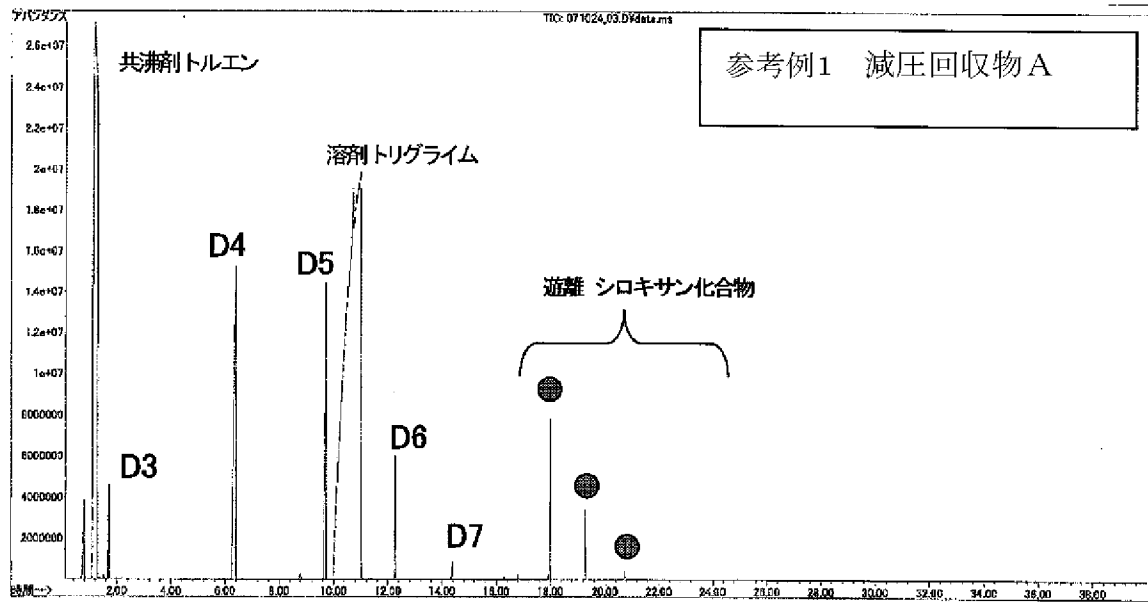
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/003677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K9/00(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, H05K1/02(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)

H05K9/00, C08G73/10, H05K1/02

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
Y	JP 2004-273577 A (Sumitomo Electric Printed Circuits, Inc.), 30 September, 2004 (30.09.04), Par. Nos. [0014], [0019], [0020], [0027], [0030]; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-10
Y	JP 11-45618 A (International Business Machines Corp.), 16 February, 1999 (16.02.99), Par. No. [0026]; Fig. 3 & US 6238599 B1	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
04 September, 2009 (04.09.09)

Date of mailing of the international search report
15 September, 2009 (15.09.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/003677

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-15225 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 20 January, 1992 (20.01.92), Description, page 2, upper left column, line 10 to page 4, upper right column, line 2 & US 005206337 A1 & EP 00456512 A2 & DE 069123078 T & KR 10-0183989 B	2-6,10
Y	JP 4-222889 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 12 August, 1992 (12.08.92), Claim 2; Par. Nos. [0005] to [0007], [0012] (Family: none)	2-6,10
Y	JP 5-25453 A (Ube Industries, Ltd.), 02 February, 1993 (02.02.93), Par. Nos. [0011] to [0013], [0030] to [0033], [0048], [0051], [0052] & US 005180627 A1	4-7,10
Y	JP 2002-69419 A (Ube Industries, Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), Claim 1; Par. No. [0029] (Family: none)	4-6,10
Y	JP 2006-7589 A (Sumitomo Electric Printed Circuits, Inc.), 12 January, 2006 (12.01.06), Par. Nos. [0011], [0014], [0015], [0019], [0038] to [0042]; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-10
A	JP 2005-109160 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 21 April, 2005 (21.04.05), Full text; all drawings (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05K9/00(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, H05K1/02(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. H05K9/00, C08G73/10, H05K1/02

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 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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
Y	JP 2004-273577 A（住友電工プリントサーキット株式会社） 2004.09.30, 段落【0014】、【0019】、【0020】、【0027】、【0030】、【図1】、 【図2】（ファミリーなし）	1-10
Y	JP 11-45618 A（インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コー ポレイション）1999.02.16, 段落【0026】、【図3】 & US 6238599 B1	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

0 4 . 0 9 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 9 . 2 0 0 9

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100-8915

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）

川内野 真介

3 S

4 4 8 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 9 1

C (続き) . 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
Y	JP 4-15225 A (住友ベークライト株式会社) 1992. 01. 20, 明細書第 2 ページ左上欄第 10 行ー第 4 ページ右上欄第 2 行 & US 005206337 A1 & EP 00456512 A2 & DE 069123078 T & KR 10-0183989 B	2-6, 10
Y	JP 4-222889 A (住友ベークライト株式会社) 1992. 08. 12, 【請求項 2】, 段落【0005】ー【0007】, 【0012】 (ファミリーなし)	2-6, 10
Y	JP 5-25453 A (宇部興産株式会社) 1993. 02. 02, 段落【0011】ー【0013】, 【0030】ー【0033】, 【0048】, 【0051】, 【0052】 & US 005180627 A1	4-7, 10
Y	JP 2002-69419 A (宇部興産株式会社) 2002. 03. 08, 【請求項 1】, 段落【0029】 (ファミリーなし)	4-6, 10
Y	JP 2006-7589 A (住友電工プリントサーキット株式会社) 2006. 01. 12, 段落【0011】, 【0014】, 【0015】, 【0019】, 【0038】ー【0042】, 【図 1】, 【図 2】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2005-109160 A (東海ゴム工業株式会社) 2005. 04. 21, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10