

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007 年 1 月 25 日 (25.01.2007)

PCT

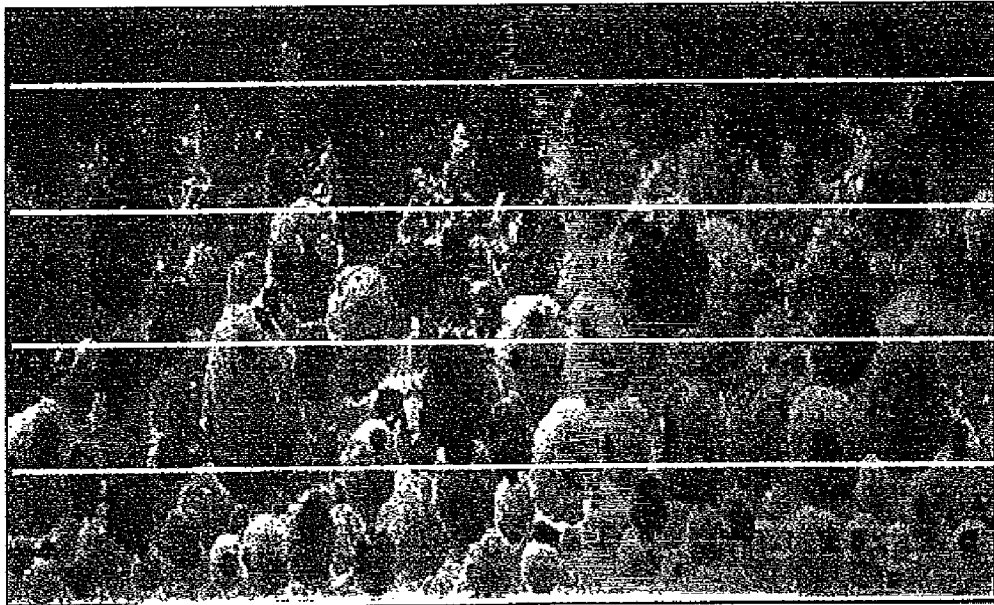
(10) 国際公開番号  
WO 2007/010766 A1

- (51) 国際特許分類:  
B29C 39/12 (2006.01) C08J 9/30 (2006.01)  
B24B 37/04 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)  
B29C 67/20 (2006.01) H01L 21/683 (2006.01)  
B32B 5/20 (2006.01) B29K 75/00 (2006.01)  
C08G 18/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/313597
- (22) 国際出願日: 2006 年 7 月 7 日 (07.07.2006)
- (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2005-206950 2005 年 7 月 15 日 (15.07.2005) JP  
特願2006-072873 2006 年 3 月 16 日 (16.03.2006) JP  
特願2006-072907 2006 年 3 月 16 日 (16.03.2006) JP  
特願2006-072945 2006 年 3 月 16 日 (16.03.2006) JP  
特願2006-072957 2006 年 3 月 16 日 (16.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋ゴム工業株式会社 (TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 廣瀬 純司 (HI-ROSE, Junji) [JP/JP]; 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム工業株式会社内 Osaka (JP). 福田 武司 (FUKUDA, Takeshi) [JP/JP]; 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 崇生, 外 (SUZUKI, Takao et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 1 3-9 新大阪 M T ビル 1 号館 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,

[ 続葉有 ]

(54) Title: LAYERED SHEETS AND PROCESSES FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 積層シート及びその製造方法



(57) Abstract: A process for extremely easily producing a layered sheet which has a holding surface having high surface precision; a process for extremely easily producing a layered sheet which has a holding surface having high surface precision and which has the excellent property of adsorptively holding a material to be ground; a layered sheet which has a holding surface having surface precision and has the excellent property of adsorptively holding a material to be ground and a process for producing the layered sheet; and a layered sheet which has the excellent property of adsorptively holding a material to be ground and has excellent durability. The layered sheets each comprises a base sheet and a polyurethane foam layer.

[ 続葉有 ]

WO 2007/010766 A1



LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 第1発明は、保持面の表面精度が高い積層シートを極めて容易に製造する方法を提供することを目的とする。第2発明は、保持面の表面精度が高く、被研磨材の吸着性に優れる積層シートを極めて容易に製造する方法を提供することを目的とする。第3発明は、保持面の表面精度が高く、被研磨材の吸着性に優れる積層シート及びその製造方法を提供することを目的とする。第4発明は、被研磨材の吸着性に優れ、かつ耐久性に優れる積層シートを提供することを目的とする。本発明の積層シートは、基材シートとポリウレタン発泡層を含む。

## 明 細 書

### 積層シート及びその製造方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明はレンズ、反射ミラー等の光学材料、シリコンウエハ等の半導体ウエハ、ガラス基板、金属基板、及びディスクなどの表面を研磨する際に、これらを研磨ヘッドに保持固定するために使用する積層シート(保持シート、バックリングシート)、半導体ウエハ等の半導体製品や光学系製品等を精密加工する工程において、製品を保持または保護するために使用する積層シート(粘着シート)及びその製造方法に関する。

#### 背景技術

- [0002] 高度の表面平坦性を要求される材料の代表的なものとしては、半導体集積回路(IC、LSI)を製造するシリコンウエハと呼ばれる単結晶シリコンの円盤があげられる。シリコンウエハは、IC、LSI等の製造工程において、回路形成に使用する各種薄膜の信頼できる半導体接合を形成するために、酸化物層や金属層を積層・形成する各工程において、表面を高精度に平坦に仕上げることが要求される。このような研磨仕上げ工程においては、一般的に研磨パッドはプラテンと呼ばれる回転可能な支持円盤に固着され、シリコンウエハ等の被研磨材は研磨ヘッドに固着される。
- [0003] 従来、シリコンウエハやガラス等の被研磨材を研磨ヘッドに固定する方法としては、(1)ワックスを介して研磨ヘッドと被研磨材を固定するワックス・マウンティング法、(2)吸引することにより被研磨材を研磨ヘッドに固定するバキューム・チャック法、又は(3)研磨ヘッドに貼付けた人工皮革や高分子発泡シートにより被研磨材を固定するノーワックス・マウンティング法が採用されている。
- [0004] ワックス・マウンティング法は、ワックスを使用しているため、被研磨材の着脱に手間がかかったり、研磨後に被研磨材を洗浄してワックスを除去する必要があり、作業工程が煩雑であるという問題を有している。
- [0005] バキューム・チャック法は、吸引口部分で被研磨材が変形し、それにより研磨後の被研磨材の表面精度が悪くなるという問題を有している。
- [0006] ノーワックス・マウンティング法は、被研磨材の着脱が容易であり、生産効率に優れ

るという利点があるが、人工皮革や高分子発泡シートの保持面の表面精度が悪い場合には、研磨後の被研磨材の表面平滑性も悪くなるという問題があった。

[0007] 上記ノーワックス・マウンティング法の問題点を解決する方法として、発泡層の表面に樹脂よりなる粘着性樹脂層を設けたバックング材を用いることが提案されている（特許文献1）。また、細長い形状であり、かつ発泡層表面に向かって直径が大きくなる独立気泡を発泡層に設けたことを特徴とするシート状弾性発泡体が提案されている（特許文献2）。

[0008] しかし、特許文献1のバックング材の製造方法は、粘着性樹脂層を別途設ける必要があり、また弾性層を湿式凝固させることにより製造しているため作業工程が煩雑である。また、溶剤を使用しなければならないため環境負荷が大きく、溶剤の抽出に多量の水が必要になる等の製造上の問題がある。また、特許文献2では、上記のような気泡を形成することが困難であり、しかも発泡層表面の空隙率が大きいことため発泡層の変形が大きくなり、その結果、研磨後の被研磨材の表面平滑性が悪くなると考えられる。また、被研磨材を発泡層に貼り付ける際にエア噛みが発生したり、吸水性が低いことため発泡層と被研磨材との間にスラリーの水膜が生じて被研磨材の吸着性が低下するという問題があった。

[0009] 特許文献1:特開2002-355754号公報

特許文献2:特開平6-23664号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 第1発明は、保持面の表面精度が高い積層シートを極めて容易に製造する方法を提供することを目的とする。第2発明は、保持面の表面精度が高く、被研磨材の吸着性に優れる積層シートを極めて容易に製造する方法を提供することを目的とする。第3発明は、保持面の表面精度が高く、被研磨材の吸着性に優れる積層シート及びその製造方法を提供することを目的とする。第4発明は、被研磨材の吸着性に優れ、かつ耐久性に優れる積層シートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す積層シ

ート及びその製造方法により上記目的を達成できることを見出し本発明を完成するに至った。

[0012] 〔第1発明〕

第1発明は、機械発泡法により気泡分散ウレタン組成物を調製する工程、基材シート上に気泡分散ウレタン組成物を塗布する工程、気泡分散ウレタン組成物を硬化させてポリウレタン発泡層を形成する工程、及びポリウレタン発泡層の厚さを均一に調整する工程を含む積層シートの製造方法、に関する。

[0013] また、別の第1発明は、機械発泡法により気泡分散ウレタン組成物を調製する工程、基材シート上に気泡分散ウレタン組成物を塗布する工程、気泡分散ウレタン組成物上に離型シートを積層する工程、押圧手段により厚さを均一にしつつ気泡分散ウレタン組成物を硬化させてポリウレタン発泡層を形成する工程、及びポリウレタン発泡層上の離型シートを剥離する工程を含む積層シートの製造方法、に関する。

[0014] 上記のように、機械発泡法により空気等の気体を微細気泡として原料中に分散させて気泡分散ウレタン組成物を調製し、該気泡分散ウレタン組成物を硬化させることにより気泡径が極めて小さく、かつ球状(略球状ものを含む)の気泡を有するポリウレタン発泡層を極めて容易に形成することができる。また、本発明の機械発泡法では、空気等の気体は原料中に溶解させずに分散させているため、ポリウレタン発泡層の厚さを均一に調整する工程の後に新たな気泡が発生すること(後発泡現象)を抑制することができ、厚み精度や比重をコントロールしやすいという利点がある。また、溶剤を使用する必要がないため、コスト面で優れるだけでなく、環境面からも好ましい。そして、このポリウレタン発泡層は、被研磨材を保持する保持面の表面精度が極めて高いため、該発泡層を有する積層シートを用いて被研磨材を保持した場合には、研磨後の被研磨材の表面平滑性が極めて優れたものとなる。また、上記ポリウレタン発泡層は、球状の気泡を有しているため耐久性に優れている。そのため、該発泡層を有する積層シートを用いて被研磨材を研磨した場合には、研磨速度の安定性が向上する。

[0015] 第1発明の積層シートは、前記製造方法によって得られるものである。

[0016] 前記ポリウレタン発泡層は、平均気泡径20～300  $\mu$  mの球状の微細気泡を有する

ことが好ましい。

[0017] また、ポリウレタン発泡層は、厚み方向における平均気泡径差(平均気泡径最大値－平均気泡径最小値)が $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。ポリウレタン発泡層の厚み方向において気泡径のバラツキが大きい場合には、樹脂密度の低い領域の耐久性が他の領域よりも劣るため、その部分で厚み変化(へたり現象)を起こしやすくなる。その結果、被研磨材を保持する保持面の表面精度が低下し、研磨後の被研磨材の表面平滑性も低下する傾向にある。また、研磨速度の安定性が悪くなる傾向にある。厚み方向における平均気泡径差が $50\mu\text{m}$ 以下であれば、ポリウレタン発泡層の厚み変化を効果的に抑制することができる。

[0018] また、ポリウレタン発泡層の比重は0.2～0.5であることが好ましい。また、ポリウレタン発泡層のアスカーC硬度は10～50度であることが好ましい。さらに、ポリウレタン発泡層の圧縮率は2～10%であることが好ましい。

[0019] [第2発明]

第2発明は、機械発泡法により気泡分散ウレタン組成物を調製する工程、基材シート上に気泡分散ウレタン組成物を塗布する工程、窒素ガス透過速度が $1\times 10^{-7}[\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg}]$ 以下である離型シートを、塗布した気泡分散ウレタン組成物上に積層する工程、押圧手段により厚さを均一にしつつ気泡分散ウレタン組成物を硬化させて連続気泡を有するポリウレタン発泡層を形成する工程を含む積層シートの製造方法、に関する。

[0020] 上記のように、機械発泡法により空気等の気体を微細気泡として原料中に分散させて気泡分散ウレタン組成物を調製し、該気泡分散ウレタン組成物を硬化させることにより気泡径が極めて小さく、かつ球状(楕円球状を含む)の連続気泡を有するポリウレタン発泡層を極めて容易に形成することができる。また、本発明の機械発泡法では、空気等の気体は原料中に溶解させずに分散させているため、ポリウレタン発泡層の厚さを均一に調整する工程の後に新たな気泡が発生すること(後発泡現象)を抑制することができ、厚み精度や比重をコントロールしやすいという利点がある。また、溶剤を使用する必要がないため、コスト面で優れるだけでなく、環境面からも好ましい。

[0021] さらに、第2発明の製造方法では、塗布した気泡分散ウレタン組成物上に窒素ガス

透過速度が $1 \times 10^{-7} [\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$ 以下である離型シートを積層することにより、気泡分散ウレタン組成物中の微細気泡が破泡して連続気泡が形成される際に、微細気泡内部の気体を該組成物中に保持させておくことができ、外部環境に排出されることを防止することができる。それにより、気泡分散ウレタン組成物の厚みが硬化工程時に変化することを抑制でき、硬化後のポリウレタン発泡層の表面精度を高くすることができる。

[0022] 第2発明において、前記基材シートは、窒素ガス透過速度が $1 \times 10^{-7} [\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$ 以下であることが好ましい。該基材シートを用いることにより、上記効果がさらに向上する。

[0023] 第2発明において、前記基材シートはポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムであり、前記離型シートが離型処理を施したポリエチレンテレフタレートフィルムであることが好ましい。PETフィルムは特に窒素ガス透過速度が小さいため好適な材料である。

[0024] 第2発明の積層シートは、前記製造方法によって得られるものである。本発明の積層シートのポリウレタン発泡層は、球状(楕円球状を含む)の連続気泡を有しているため、被研磨材をポリウレタン発泡層に貼り付ける際にエアを噛み込んでも連続気泡を介してエアを外部に排出することができる。それにより、被研磨材を平坦性高くポリウレタン発泡層に貼り付けることが可能である。また、発泡層と被研磨材との間にスラリーが浸入した場合でも、連続気泡を通じてスラリーをポリウレタン発泡層内部に吸収することができるため、発泡層と被研磨材との間にスラリーの水膜が生じることを防止することができる。そのため、被研磨材の吸着性の低下を効果的に防止することができる。また、このポリウレタン発泡層は、被研磨材を保持する保持面の表面精度が極めて高いため、該発泡層を有する積層シートを用いて被研磨材を保持した場合には、研磨後の被研磨材の表面平滑性が極めて優れたものとなる。また、上記ポリウレタン発泡層は、球状の気泡を有しているため耐久性に優れている。そのため、該発泡層を有する積層シートを用いて被研磨材を研磨した場合には、研磨速度の安定性が向上する。

[0025] ポリウレタン発泡層は、連続気泡と共に独立気泡を含んでいてもよいが、該ポリウレ

タン発泡層の連続気泡率は50%以上であり、好ましくは65%以上である。

[0026] 前記ポリウレタン発泡層の連続気泡の平均気泡径は、20～300  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、ポリウレタン発泡層の比重は0.2～0.5であることが好ましい。また、ポリウレタン発泡層のアスカーC硬度は10～50度であることが好ましい。さらに、ポリウレタン発泡層の圧縮率は2～10%であることが好ましい。

[0027] [第3発明]

第3発明の積層シートは、基材シートとポリウレタン発泡層とからなり、前記ポリウレタン発泡層は球状の連続気泡を有しており、該連続気泡の表面には円形孔が形成されていることを特徴とする。

[0028] 第3発明の積層シートのポリウレタン発泡層は、気泡表面に円形孔(略円形孔を含む)が形成された球状(略球状を含む)の連続気泡を有しているため、被研磨材をポリウレタン発泡層に貼り付ける際にエアを噛み込んでも連続気泡を介してエアを外部に排出することができる。それにより、被研磨材を平坦性高くポリウレタン発泡層に貼り付けることが可能である。また、発泡層と被研磨材との間にスラリーが浸入した場合でも、連続気泡を通じてスラリーをポリウレタン発泡層内部に吸収することができるため、発泡層と被研磨材との間にスラリーの水膜が生じることを防止することができる。そのため、被研磨材の吸着性の低下を効果的に防止することができる。

[0029] 前記連続気泡の平均気泡径は20～300  $\mu\text{m}$ であり、円形孔の平均直径は100  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均気泡径が20  $\mu\text{m}$ 未満の場合には、スラリーを発泡層内部に吸収しにくくなり、発泡層と被研磨材との間にスラリーの水膜が生じやすくなる傾向にある。一方、300  $\mu\text{m}$ を超える場合には、発泡層表面の平滑性が悪化し、局所的な圧縮特性のバラツキが生じやすくなるため、研磨後の被研磨材の表面平滑性が悪くなる傾向にある。また、円形孔の平均直径が100  $\mu\text{m}$ を超える場合には、発泡層の吸水による圧縮特性の変化が起こりやすくなり、研磨後の被研磨材の表面平滑性が悪くなる傾向にある。

[0030] ポリウレタン発泡層は、前記連続気泡と共に独立気泡を含んでいてもよいが、該ポリウレタン発泡層の連続気泡率は50%以上であることが好ましく、より好ましくは65%以上である。

- [0031] 前記ポリウレタン発泡層は、イソシアネート成分と活性水素含有化合物とを原料成分として含有し、前記活性水素含有化合物は、官能基数が2～4、水酸基価が20～100mgKOH/gの高分子量ポリオールを60～85重量%含有することが好ましい。該高分子量ポリオールを特定量用いることにより、目的とする連続気泡を安定的に形成することができ、かつ発泡層の機械的特性が良好になる。
- [0032] また、前記ポリウレタン発泡層は、イソシアネート成分と、高分子量ポリオールを含む活性水素含有化合物とを原料成分として含有し、前記高分子量ポリオールは、アクリロニトリル及び／又はスチレン－アクリロニトリル共重合体からなるポリマー粒子を含むポリマーポリオールを20～100重量%含有することが好ましい。該ポリマー粒子のフィラー効果により気泡膜が破れやすくなり、目的とする連続気泡を容易に形成することができる。
- [0033] また、前記活性水素含有化合物は、水酸基価が400～1830mgKOH/gの低分子量ポリオール及び／又はアミン価が400～1870mgKOH/gの低分子量ポリアミンを2～15重量%含有することが好ましい。該低分子量ポリオール及び／又は低分子量ポリアミンを特定量用いることにより、目的とする連続気泡を安定的に形成することができ、かつ発泡層の機械的特性が良好になる。なお、低分子量ポリオールと低分子量ポリアミンを併用する場合には、合計で2～15重量%用いる。
- [0034] 第3発明の積層シートの製造方法は、イソシアネート成分と、官能基数が2～4、水酸基価が20～100mgKOH/gの高分子量ポリオールを60～85重量%含む活性水素含有化合物とを原料成分として含有する気泡分散ウレタン組成物を機械発泡法により調製する工程、基材シート上に気泡分散ウレタン組成物を塗布する工程、気泡分散ウレタン組成物を硬化させることにより、気泡表面に円形孔が形成された球状の連続気泡を有するポリウレタン発泡層を形成する工程、及びポリウレタン発泡層の厚さを均一に調整する工程を含む。
- [0035] また、別の第3発明の積層シートの製造方法は、イソシアネート成分と、官能基数が2～4、水酸基価が20～100mgKOH/gの高分子量ポリオールを60～85重量%含む活性水素含有化合物とを原料成分として含有する気泡分散ウレタン組成物を機械発泡法により調製する工程、基材シート上に気泡分散ウレタン組成物を塗布する

工程、気泡分散ウレタン組成物上に離型シートを積層する工程、押圧手段により厚さを均一にしつつ気泡分散ウレタン組成物を硬化させることにより、気泡表面に円形孔が形成された球状の連続気泡を有するポリウレタン発泡層を形成する工程、及びポリウレタン発泡層上の離型シートを剥離する工程を含む。

[0036] また、別の第3発明の積層シートの製造方法は、イソシアネート成分と、アクリロニトリル及び／又はスチレンーアクリロニトリル共重合体からなるポリマー粒子を含むポリマーポリオールを含む活性水素含有化合物とを原料成分として含有する気泡分散ウレタン組成物を機械発泡法により調製する工程、基材シート上に気泡分散ウレタン組成物を塗布する工程、気泡分散ウレタン組成物を硬化させることにより、気泡表面に円形孔が形成された球状の連続気泡を有するポリウレタン発泡層を形成する工程、及びポリウレタン発泡層の厚さを均一に調整する工程を含む。

[0037] また、別の第3発明の積層シートの製造方法は、イソシアネート成分と、アクリロニトリル及び／又はスチレンーアクリロニトリル共重合体からなるポリマー粒子を含むポリマーポリオールを含む活性水素含有化合物とを原料成分として含有する気泡分散ウレタン組成物を機械発泡法により調製する工程、基材シート上に気泡分散ウレタン組成物を塗布する工程、気泡分散ウレタン組成物上に離型シートを積層する工程、押圧手段により厚さを均一にしつつ気泡分散ウレタン組成物を硬化させることにより、気泡表面に円形孔が形成された球状の連続気泡を有するポリウレタン発泡層を形成する工程、及びポリウレタン発泡層上の離型シートを剥離する工程を含む。

[0038] 上記のように、機械発泡法により空気等の気体を微細気泡として特定の原料中に分散させて気泡分散ウレタン組成物を調製し、該気泡分散ウレタン組成物を硬化させることにより気泡径が小さく、かつ気泡表面に円形孔(略円形孔を含む)が形成された球状(略球状を含む)の連続気泡を有するポリウレタン発泡層を容易に形成することができる。また、本発明の機械発泡法では、空気等の気体は原料中に溶解させずに分散させているため、ポリウレタン発泡層の厚さを均一に調整する工程の後に新たな気泡が発生すること(後発泡現象)を抑制することができ、厚み精度や比重をコントロールしやすいという利点がある。また、溶剤を使用する必要がないため、コスト面で優れるだけでなく、環境面からも好ましい。そして、このポリウレタン発泡層は、気

泡表面に円形孔(略円形孔を含む)が形成された球状(略球状を含む)の連続気泡を有しているため、被研磨材をポリウレタン発泡層に貼り付ける際にエアを噛み込んでも連続気泡を介してエアを外部に排出することができる。それにより、被研磨材を平坦性高くポリウレタン発泡層に貼り付けることが可能である。また、発泡層と被研磨材との間にスラリーが浸入した場合でも、連続気泡を通じてスラリーをポリウレタン発泡層内部に吸収することができるため、発泡層と被研磨材との間にスラリーの水膜が生じることを防止することができる。そのため、被研磨材の吸着性の低下を効果的に防止することができる。また、上記ポリウレタン発泡層の連続気泡は球状であるため耐久性に優れている。そのため、該発泡層を有する積層シートを用いて被研磨材を研磨した場合には、研磨速度の安定性が向上する。

[0039] また、第3発明は、前記方法によって製造される積層シート、に関する。ポリウレタン発泡層の連続気泡の平均気泡径は、上記と同様の理由により、 $20\sim 300\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、円形孔の平均直径は $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0040] [第4発明]

第4発明は、基材シートとポリウレタン発泡層とを含む積層シートにおいて、前記ポリウレタン発泡層は、長軸がポリウレタン発泡層の厚さ方向に対して平行である楕円気泡を有しており、前記ポリウレタン発泡層の切断面における楕円気泡の平均長径 $L$ と平均短径 $S$ の比( $L/S$ )が $1.5\sim 3$ であることを特徴とする積層シート、に関する。

[0041] 本発明者らは、ポリウレタン発泡層中の気泡を従来のような気泡から楕円気泡(楕円球状の気泡であるが、厳密に均整のとれた楕円球状でなくてもよい)に変え、さらに該楕円気泡の長軸を発泡層の厚さ方向に対して平行(略平行)に配置することにより、従来のポリウレタン発泡層と比べて高弾性率化することができ、発泡層の変形を抑制することができることを見出した。本発明の積層シートは、被研磨材を保持する保持面の表面精度が高いため、該積層シートを用いて被研磨材を保持した場合には、研磨後の被研磨材の表面平滑性が優れたものとなる。また、本発明の積層シートは耐久性に優れるため、該積層シートを用いて被研磨材を保持した場合には、研磨時の研磨速度の安定性が向上する。

[0042] ポリウレタン発泡層中の気泡は球状気泡を含んでいてもよいが、目的とする効果を

十分に発現させるためには楕円気泡の数割合が、全気泡の30%以上であることが好ましい。

- [0043] 前記楕円気泡は連続気泡であることが好ましい。楕円気泡が連続気泡の場合には、被研磨材をポリウレタン発泡層に貼り付ける際にエアを噛み込んでも連続気泡を介してエアを外部に排出することができる。それにより、被研磨材を平坦性高くポリウレタン発泡層に貼り付けることが可能である。また、発泡層と被研磨材との間にスラリーが浸入した場合でも、連続気泡を通じてスラリーをポリウレタン発泡層内部に吸収することができるため、発泡層と被研磨材との間にスラリーの水膜が生じることを防止することができる。そのため、被研磨材の吸着性の低下を効果的に防止することができる。

#### 図面の簡単な説明

- [0044] [図1]実施例1における積層シートのポリウレタン発泡層の顕微鏡写真(SEM写真)  
[図2]実施例2における積層シートのポリウレタン発泡層の顕微鏡写真(SEM写真)  
[図3]実施例3における積層シートのポリウレタン発泡層の顕微鏡写真(SEM写真)  
[図4]比較例1における積層シートのポリウレタン発泡層の顕微鏡写真(SEM写真)  
発明を実施するための最良の形態

- [0045] 第1発明の積層シートの製造方法は、機械発泡法により気泡分散ウレタン組成物を調製する工程、基材シート上に気泡分散ウレタン組成物を塗布する工程、気泡分散ウレタン組成物を硬化させてポリウレタン発泡層を形成する工程、及びポリウレタン発泡層の厚さを均一に調整する工程を含む。

- [0046] 別の第1発明の積層シートの製造方法は、機械発泡法により気泡分散ウレタン組成物を調製する工程、基材シート上に気泡分散ウレタン組成物を塗布する工程、気泡分散ウレタン組成物上に離型シートを積層する工程、押圧手段により厚さを均一にしつつ気泡分散ウレタン組成物を硬化させてポリウレタン発泡層を形成する工程、及びポリウレタン発泡層上の離型シートを剥離する工程を含む。

- [0047] 第2発明の積層シートの製造方法は、機械発泡法により気泡分散ウレタン組成物を調製する工程、基材シート上に気泡分散ウレタン組成物を塗布する工程、窒素ガス透過速度が $1 \times 10^{-7} [\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$ 以下である離型シートを、塗布した気泡

分散ウレタン組成物上に積層する工程、押圧手段により厚さを均一にしつつ気泡分散ウレタン組成物を硬化させて連続気泡を有するポリウレタン発泡層を形成する工程を含む。

[0048] 前記気泡分散ウレタン組成物は、機械発泡法(メカニカルフロス法を含む)により調製されればよく、その他は特に制限されない。例えば、気泡分散ウレタン組成物は、以下の方法により調製される。

[0049] (1) イソシアネート成分及び高分子量ポリオールなどを反応させてなるイソシアネート末端プレポリマーにシリコン系界面活性剤を添加した第1成分を、非反応性気体の存在下で機械攪拌し、非反応性気体を微細気泡として分散させて気泡分散液とする。そして、該気泡分散液に高分子量ポリオールや低分子量ポリオールなどの活性水素含有化合物を含む第2成分を添加し、混合して気泡分散ウレタン組成物を調製する。第2成分には、適宜触媒、カーボンブラックなどのフィラーを添加してもよい。

[0050] (2) イソシアネート成分(又はイソシアネート末端プレポリマー)を含む第1成分、及び活性水素含有化合物を含む第2成分の少なくとも一方にシリコン系界面活性剤を添加し、シリコン系界面活性剤を添加した成分を非反応性気体の存在下で機械攪拌し、非反応性気体を微細気泡として分散させて気泡分散液とする。そして、該気泡分散液に残りの成分を添加し、混合して気泡分散ウレタン組成物を調製する。

[0051] (3) イソシアネート成分(又はイソシアネート末端プレポリマー)を含む第1成分、及び活性水素含有化合物を含む第2成分の少なくとも一方にシリコン系界面活性剤を添加し、前記第1成分及び第2成分を非反応性気体の存在下で機械攪拌し、非反応性気体を微細気泡として分散させて気泡分散ウレタン組成物を調製する。

[0052] ポリウレタンは、機械発泡法により球状の微細気泡や連続気泡を容易に形成することができるため積層シートの発泡層の形成材料として好ましい。

[0053] 第3発明の積層シートは、基材シートとポリウレタン発泡層とからなり、前記ポリウレタン発泡層は球状の連続気泡を有しており、該連続気泡の表面には円形孔が形成されている。

[0054] 前記ポリウレタン発泡層は、例えば、機械発泡法(メカニカルフロス法を含む)により調製された気泡分散ウレタン組成物を基材シート上で硬化させることにより形成する

ことができる。具体的には、気泡分散ウレタン組成物は、前記方法により調製される。

[0055] ポリウレタンは、機械発泡法により、気泡表面に円形孔が形成された球状の連続気泡を容易に形成することができるため積層シートの発泡層の形成材料として好ましい。

[0056] 第4発明の積層シートは、基材シートとポリウレタン発泡層とを含む。

[0057] ポリウレタン樹脂は、機械発泡法により微細な楕円気泡を容易に形成することができるため積層シートの発泡層の形成材料として好ましい。ポリウレタン樹脂は、イソシアネート成分、ポリオール成分(高分子量ポリオール、低分子量ポリオール等)、及び鎖延長剤からなるものである。

[0058] イソシアネート成分としては、ポリウレタンの分野において公知の化合物を特に限定なく使用できる。例えば、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 2'-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、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックMDI、カルボジイミド変性MDI(例えば、商品名ミリオネートMTL、日本ポリウレタン工業製)、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネートが挙げられる。これらは1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0059] イソシアネート成分としては、上記ジイソシアネート化合物の他に、3官能以上の多官能ポリイソシアネート化合物も使用可能である。多官能のイソシアネート化合物としては、デスモジュールN(バイエル社製)や商品名デュラネート(旭化成工業社製)として一連のジイソシアネートアダクト体化合物が市販されている。

[0060] 上記のイソシアネート成分のうち、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート又はカルボジイミド変性MDIを用いることが好ましい。

[0061] 活性水素含有化合物とは、イソシアネート成分と反応する活性水素を有する高分

子量ポリオール、低分子量ポリオール、及び低分子量ポリアミンなどである。

[0062] 高分子量ポリオールとしては、ポリウレタンの技術分野において、通常用いられるものを挙げることができる。例えば、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエチレングリコール等に代表されるポリエーテルポリオール、ポリブチレンアジペートに代表されるポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカプロラクトンのようなポリエステルグリコールとアルキレンカーボネートとの反応物などで例示されるポリエステルポリカーボネートポリオール、エチレンカーボネートを多価アルコールと反応させ、次いでえられた反応混合物を有機ジカルボン酸と反応させたポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリヒドロキシル化合物とアリアルカーボネートとのエステル交換反応により得られるポリカーボネートポリオール、ポリマー粒子を分散させたポリエーテルポリオールであるポリマーポリオールなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。ポリウレタン発泡層を独立気泡構造にする場合には、ポリエーテルポリオールのみを用いることが好ましい。

[0063] 一方、ポリウレタン発泡層を連続気泡構造にする場合には、ポリマーポリオールを用いることが好ましく、特にアクリロニトリル及び／又はスチレンーアクリロニトリル共重合体からなるポリマー粒子を分散させたポリマーポリオールを用いることが好ましい。該ポリマーポリオールは、使用する全高分子量ポリオール中に20～100重量%含有させることが好ましく、より好ましくは30～60重量%である。

[0064] また、上記高分子量ポリオールのうち、官能基数が2～4、水酸基価が20～100mgKOH/gの高分子量ポリオールを用いることが好ましい。水酸基価は25～60mgKOH/gであることがより好ましい。官能基数が5以上の場合には、ポリウレタン発泡体の架橋度が高くなりすぎて被研磨材の吸着性が低下する傾向にある。水酸基価が20mgKOH/g未満の場合には、ポリウレタンのハードセグメント量が少なくなって耐久性が低下する傾向にあり、100mgKOH/gを超える場合には、ポリウレタン発泡体の架橋度が高くなりすぎて被研磨材の吸着性が低下する傾向にある。

[0065] これら特定の高分子量ポリオールは、活性水素含有化合物中に60～85重量%含有させることが好ましく、より好ましくは70～80重量%である。前記特定の高分子量ポリオールを特定量用いることにより気泡膜が破れやすくなり、連続気泡構造を形成

しやすくなる。

- [0066] 高分子量ポリオールの数平均分子量は特に限定されるものではないが、得られるポリウレタンの弾性特性等の観点から1500～6000であることが好ましい。数平均分子量が1500未満であると、これを用いたポリウレタンは十分な弾性特性を有さず、脆いポリマーとなりやすい。そのためこのポリウレタンからなる発泡層は硬くなりすぎ、ウエハやガラスの保持性が悪くなる傾向にある。一方、数平均分子量が6000を超えると、これを用いたポリウレタン樹脂は軟らかくなりすぎるため、このポリウレタンからなる発泡層は耐久性が悪くなる傾向にある。
- [0067] 高分子量ポリオールと共に、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、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、1, 4-シクロヘキサジメタノール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン等の低分子量ポリオールを用いてもよい。また、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、ジエレントリアミン等の低分子量ポリアミンを併用してもよい。また、上記低分子量ポリオール又は低分子量ポリアミンにエチレンオキサイドや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させたポリオールを併用してもよい。
- [0068] ポリウレタン発泡層を連続気泡構造にする場合には、これらのうち、水酸基価が400～1830mgKOH/gの低分子量ポリオール及び／又はアミン価が400～1870mgKOH/gの低分子量ポリアミンを用いることが好ましい。水酸基価は700～1250mgKOH/gであることがより好ましく、アミン価は400～950mgKOH/gであることがより好ましい。水酸基価が400mgKOH/g未満又はアミン価が400mgKOH/g未満の場合には、連続気泡化の向上効果が十分に得られない傾向にある。一方、水酸基価が1830mgKOH/gを超える場合又はアミン価が1870mgKOH/gを超える場合には、ポリウレタンのハードセグメント間の距離が短くなり、被研磨材の吸着性の向上効果が十分に得られない傾向にある。特に、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、又は1, 4-ブタンジオールを用いることが好ましい。
- [0069] 高分子量ポリオールと低分子量ポリオール等の比は、これらから製造されるポリウレ

タン発泡層に要求される特性により決められる。

[0070] ポリウレタン発泡層を連続気泡構造にする場合には、これら低分子量ポリオール及び／又は低分子量ポリアミンは、活性水素含有化合物中に2～15重量%含有させることが好ましく、より好ましくは5～10重量%である。上記低分子量ポリオール及び／又は低分子量ポリアミンを特定量用いることにより気泡膜が破れやすくなり、連続気泡を形成しやすくなるだけでなく、ポリウレタン発泡層の機械的特性が良好になる。

[0071] ポリウレタンをプレポリマー法により製造する場合において、イソシアネート末端プレポリマーの硬化には鎖延長剤を使用する。鎖延長剤は、少なくとも2個以上の活性水素基を有する有機化合物であり、活性水素基としては、水酸基、第1級もしくは第2級アミノ基、チオール基(SH)等が例示できる。具体的には、4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン) (MOCA)、2, 6-ジクロロ-p-フェニレンジアミン、4, 4'-メチレンビス(2, 3-ジクロロアニリン)、3, 5-ビス(メチルチオ)-2, 4-トルエンジアミン、3, 5-ビス(メチルチオ)-2, 6-トルエンジアミン、3, 5-ジエチルトルエン-2, 4-ジアミン、3, 5-ジエチルトルエン-2, 6-ジアミン、トリメチレングリコール-ジ-p-アミノベンゾエート、1, 2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、N, N'-ジ-sec-ブチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、m-キシリレンジアミン、N, N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、及びp-キシリレンジアミン等に例示されるポリアミン類、あるいは、上述した低分子量ポリオールや低分子量ポリアミンを挙げることができる。これらは1種で用いても、2種以上を混合しても差し支えない。

[0072] 第2及び第3発明において、使用する活性水素含有化合物の平均水酸基価(OHVav)は下記式の範囲内であることが好ましい。

$$(350 - 80 \times \text{fav} - 120 / \text{fav}) \leq \text{OHVav} \leq (350 - 80 \times \text{fav} + 120 / \text{fav})$$

上記式において、OHVav及びfav(平均官能基数)は下記式により算出される。

[数1]

$$\text{OHVav} = \sum_{i=1}^n (a_i \times c_i) / \sum_{i=1}^n c_i$$

[数2]

$$f_{av} = \frac{\sum_{i=1}^n (b_i \times c_i)}{\sum_{i=1}^n c_i}$$

上記式において、nはポリオール成分の数、 $a_i$ は水酸基価、 $b_i$ は官能基数、 $c_i$ は添加重量部である。

例えば、使用する活性水素含有化合物が第1～第nポリオール成分までである場合、第1ポリオール成分の水酸基価を $a_1$ 、官能基数を $b_1$ 、及び添加重量部を $c_1$ とし、・・・、第nポリオール成分の水酸基価を $a_n$ 、官能基数を $b_n$ 、及び添加重量部を $c_n$ とする。ただし、ポリマーポリオールについてはポリマー粒子が分散しているため、どの種類においても官能基数は3として計算する。

[0073] 第2及び第3発明において、ポリウレタンをプレポリマー法により製造する場合、イソシアネート末端プレポリマーの合成時及び硬化時に使用する活性水素含有化合物の種類、配合比は特に制限されないが、イソシアネート末端プレポリマーの合成時には活性水素含有化合物中に高分子量ポリオールを80重量%以上用い、イソシアネート末端プレポリマーの硬化時には活性水素含有化合物中に低分子量ポリオール及び／又は低分子量ポリアミンを80重量%以上使用することが好ましい。このような活性水素含有化合物の使い分けは、得られるポリウレタンの物理特性の安定性及び生産性の観点から好ましい方法である。

[0074] イソシアネート成分、ポリオール、及び鎖延長剤の比は、各々の分子量やポリウレタン発泡層の所望物性などにより種々変え得る。所望する特性を有する発泡層を得るためには、ポリオールと鎖延長剤の合計活性水素基(水酸基+アミノ基)数に対するイソシアネート成分のイソシアネート基数は、0.80～1.20であることが好ましく、さらに好ましくは0.99～1.15である。イソシアネート基数が前記範囲外の場合には、硬化不良が生じて要求される、気泡、比重、硬度、及び圧縮率などが得られない傾向にある。

[0075] なお、イソシアネート末端プレポリマーは、分子量が1000～10000程度、好ましくは1000～5000のものが加工性、物理的特性等が優れており好適である。また、プ

レポリマーが常温で固体の場合には適宜の温度に予熱し溶融して使用する。

- [0076] シリコン系界面活性剤としては、例えば、ポリアルキルシロキサンとポリエーテルの共重合体を含むものが挙げられる。かかるシリコン系界面活性剤としては、SH-192及びL5340（東レ・ダウコーニング・シリコン社製）等が好適な化合物として例示される。
- [0077] なお、必要に応じて、酸化防止剤等の安定剤、滑剤、顔料、充填剤、帯電防止剤、その他の添加剤を加えてもよい。
- [0078] 前記微細気泡を形成するために使用される非反応性気体としては、可燃性でないものが好ましく、具体的には窒素、酸素、炭酸ガス、ヘリウムやアルゴン等の希ガスやこれらの混合気体が例示され、乾燥して水分を除去した空気の使用がコスト的にも最も好ましい。
- [0079] 非反応性気体を微細気泡状にして分散させる攪拌装置としては、公知の攪拌装置を特に限定なく使用可能であり、具体的にはホモジナイザー、ディゾルバー、2軸遊星型ミキサー（プラネタリーミキサー）、メカニカルフロス発泡機などが例示される。攪拌装置の攪拌翼の形状も特に限定されないが、ホイッパー型の攪拌翼の使用にて微細気泡が得られ好ましい。目的とするポリウレタン発泡層を得るためには、攪拌翼の回転数は500～2000rpmであることが好ましく、より好ましくは800～1500rpmである。また、攪拌時間は目的とする密度に応じて適宜調整する。
- [0080] なお、発泡工程において気泡分散液を調製する攪拌と、第1成分と第2成分を混合する攪拌は、異なる攪拌装置を使用することも好ましい態様である。混合工程における攪拌は気泡を形成する攪拌でなくてもよく、大きな気泡を巻き込まない攪拌装置の使用が好ましい。このような攪拌装置としては、遊星型ミキサーが好適である。気泡分散液を調製する発泡工程と各成分を混合する混合工程の攪拌装置を同一の攪拌装置を使用しても支障はなく、必要に応じて攪拌翼の回転速度を調整する等の攪拌条件の調整を行って使用することも好適である。
- [0081] そして、上記方法で調製した気泡分散ウレタン組成物を基材シート上に塗布し、該気泡分散ウレタン組成物を硬化させてポリウレタン発泡層を形成する。
- [0082] 基材シートの形成材料は特に制限されず、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポ

リエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリフルオロエチレンなどの含フッ素樹脂、ナイロン、セルローズなどを挙げることができる。

[0083] 第1及び第3発明において、基材シートの厚さは特に制限されないが、強度、可とう性等の観点から0.05～0.3mm程度であることが好ましい。

[0084] 第2発明において使用する基材シートは、窒素ガス透過速度が $1 \times 10^{-7} [\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-8} [\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$ 以下である。該条件を満たす形成材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、及びポリエチレンなどが挙げられる。

[0085] 第2発明において、基材シートの厚さは特に制限されないが、ポリウレタン発泡層に内包されるガスの透過性を抑制すること、強度、可とう性等の観点から0.025～0.3mmであることが好ましく、より好ましくは0.05～0.2mmである。

[0086] 気泡分散ウレタン組成物を基材シート上に塗布する方法としては、例えば、グラビア、キス、コンマなどのロールコーター、スロット、ファンテンなどのダイコーター、スクイズコーター、カーテンコーターなどの塗布方法を採用することができるが、基材シート上に均一な塗膜を形成できればいかなる方法でもよい。

[0087] 気泡分散ウレタン組成物を基材シート上に塗布して流動しなくなるまで反応したポリウレタン発泡体を加熱し、ポストキュアすることは、ポリウレタン発泡体の物理的特性を向上させる効果があり、極めて好適である。ポストキュアは、40～70℃で10～60分間行うことが好ましく、また常圧で行うと気泡形状が安定するため好ましい。

[0088] ポリウレタン発泡層の製造において、第3級アミン系等の公知のポリウレタン反応を促進する触媒を使用してもかまわない。触媒の種類や添加量は、各成分の混合工程後、基材シート上に塗布するための流動時間を考慮して選択する。

[0089] ポリウレタン発泡層の製造は、各成分を計量して容器に投入し、機械攪拌するバッチ方式であってもよく、また攪拌装置に各成分と非反応性気体を連続して供給して機械攪拌し、気泡分散ウレタン組成物を送り出して成形品を製造する連続生産方式であってもよい。

[0090] 第1及び第3発明の積層シートの製造方法においては、基材シート上にポリウレタ

ン発泡層を形成した後又はポリウレタン発泡層を形成すると同時に、ポリウレタン発泡層の厚さを均一に調整することが必要である。ポリウレタン発泡層の厚さを均一に調整する方法は特に制限されないが、例えば、研磨材でバフがけする方法、プレス板でプレスする方法などが挙げられる。バフがけした場合には、ポリウレタン発泡層の表面にスキン層を有さない積層シートが得られ、プレスした場合には、ポリウレタン発泡層の表面にスキン層を有する積層シートが得られる。プレスする際の条件は特に制限されないが、ガラス転移点以上に温度調節することが好ましい。

[0091] また、上記方法で調製した気泡分散ウレタン組成物を基材シート上に塗布し、該気泡分散ウレタン組成物上に離型シートを積層する。その後、押圧手段により厚さを均一にしつつ気泡分散ウレタン組成物を硬化させてポリウレタン発泡層を形成してもよい。該方法は、積層シートの厚さを極めて均一に制御することができるため特に好ましい方法である。

[0092] 離型シートの形成材料は特に制限されず、前記基材シートと同様の樹脂や紙などを挙げるができる。離型シートは、熱による寸法変化が小さいものが好ましい。なお、離型シートの表面は離型処理が施されていてもよい。

[0093] 一方、第2発明の積層シートの製造方法においては、気泡分散ウレタン組成物を基材シート上に塗布した後、該気泡分散ウレタン組成物上に離型シートを積層する。その後、押圧手段により厚さを均一にしつつ気泡分散ウレタン組成物を硬化させてポリウレタン発泡層を形成する。離型シートを使用することにより、ポリウレタン発泡層の表面にはスキン層が形成される。

[0094] 第2発明において使用する離型シートは、窒素ガス透過速度が $1 \times 10^{-7} [\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$ 以下であることが必要であり、好ましくは $1 \times 10^{-8} [\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$ 以下である。該条件を満たす形成材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、及びポリエチレンなどが挙げられる。離型シートは、熱による寸法変化が小さいものが好ましい。また、離型シートの表面は離型処理が施されていてもよい。また、離型シートは、積層シートの製造後に剥離せずにそのまま保護シートとして使用してもよい。

[0095] 第2発明において、離型シートの厚さは特に制限されないが、ポリウレタン発泡層に

内包されるガスの透過性を抑制すること、強度、可とう性等の観点から0.025～0.3 mmであることが好ましく、より好ましくは0.05～0.2mmである。

- [0096] 基材シート、気泡分散ウレタン組成物(気泡分散ウレタン層)、及び離型シートからなるサンドイッチシートの厚さを均一にする押圧手段は特に制限されないが、例えば、コーターロール、ニップロールなどにより一定厚さに圧縮する方法が挙げられる。圧縮後に発泡層中の気泡が1.2～2倍程度大きくなることを考慮して、圧縮に際しては、 $(\text{コーター又はニップのクリアランス}) - (\text{基材シート及び離型シートの厚み}) = (\text{硬化後のポリウレタン発泡層の厚みの} 50 \sim 85\%)$ とすることが好ましい。また、比重が0.2～0.5のポリウレタン発泡層を得るためには、ロールを通過する前の気泡分散ウレタン組成物の比重は0.24～1であることが好ましい。
- [0097] そして、前記サンドイッチシートの厚さを均一にした後に、流動しなくなるまで反応したポリウレタン発泡体を加熱し、ポストキュアしてポリウレタン発泡層を形成する。ポストキュアの条件は前記と同様である。
- [0098] その後、ポリウレタン発泡層上の離型シートを剥離して積層シートを得る。この場合、ポリウレタン発泡層上にはスキン層が形成されている。なお、離型シートを剥離した後にポリウレタン発泡層をバフがけ等することによりスキン層を除去してもよい。
- [0099] ポリウレタン発泡層の厚さは特に制限されないが、0.2～1.2mmであることが好ましく、より好ましくは0.6～1mmである。
- [0100] 第1発明において、ポリウレタン発泡層中の気泡は、独立気泡であってもよく連続気泡であってもよい。
- [0101] 第2発明の方法で製造されたポリウレタン発泡層は、主として連続気泡構造を有し、その連続気泡率は50%以上であり、好ましくは65%以上である。
- [0102] 第3発明において、ポリウレタン発泡層は、気泡表面に円形孔が形成された球状の連続気泡を有している。なお、該連続気泡はクラッシングにより形成されたものではない。
- [0103] ポリウレタン発泡層中の気泡の平均気泡径は、20～300  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは50～150  $\mu\text{m}$ である。この範囲から逸脱する場合は、研磨後の被研磨材の表面平滑性が悪くなる傾向にある。また、第3発明において、気泡表面の円形孔

の平均直径は100  $\mu$  m以下であることが好ましく、より好ましくは50  $\mu$  m以下である。

- [0104] ポリウレタン発泡層は、厚み方向における平均気泡径差(平均気泡径最大値－平均気泡径最小値)が50  $\mu$  m以下であることが好ましく、より好ましくは30  $\mu$  m以下である。平均気泡径差の算出方法は、詳しくは実施例の記載による。
- [0105] ポリウレタン発泡層の比重は、0.2～0.5であることが好ましく、より好ましくは0.25～0.4である。比重が0.2未満の場合には、気泡率が高くなりすぎて耐久性が悪くなる傾向にある。一方、比重が0.5を超える場合には、ある一定の弾性率にするために材料を低架橋密度にする必要がある。その場合、永久ひずみが増大し、耐久性が悪くなる傾向にある。
- [0106] ポリウレタン発泡層の硬度は、アスカ－C硬度にて10～50度であることが好ましく、より好ましくは15～35度である。アスカ－C硬度が10度未満の場合には、耐久性が低下したり、研磨後の被研磨材の表面平滑性が悪くなる傾向にある。一方、50度を超える場合には、被研磨材の保持性が悪くなる傾向にある。
- [0107] ポリウレタン発泡層の圧縮率は、2～10%であることが好ましく、より好ましくは4～8%である。圧縮率が2%未満の場合には、被研磨材の保持性が悪くなり、圧縮率が10%を超える場合には、耐久性や研磨後の被研磨材の表面平滑性が悪くなる傾向にある。
- [0108] ポリウレタン発泡層の厚みバラツキは、100  $\mu$  m以下であることが好ましく、より好ましくは60  $\mu$  m以下である。厚みバラツキが100  $\mu$  mを越えるものは、積層シートが大きいうねりを持ったものとなる。その結果、研磨後の被研磨材の表面平滑性が悪くなる傾向にある。
- [0109] 第2発明の製造方法により得られる積層シートは、保持面の表面精度が極めて高いため、別途研磨材で保持面をバフがけしなくても使用可能であるが、必要に応じてバフがけしてもよい。
- [0110] 第1～第3発明のポリウレタン発泡層上にスキン層を有する積層シートは、保持面の表面精度が高く、スキン層自体が粘着性を有するため被研磨材を十分保持することができるが、別途粘着層を設けてもよい。
- [0111] 第1～第3発明のポリウレタン発泡層上にスキン層を有しない積層シートは、保持面

の表面精度が高く、保持面を水等で湿らせることにより被研磨材を十分保持することができるが、別途粘着層を設けてもよい。

[0112] 積層シートの基材シート表面には、研磨ヘッドに貼り付けるための両面テープが設けられていてもよい。両面テープは、不織布やフィルム等の基材の両面に接着層を設けた一般的な構成を有するものである。接着層の組成としては、例えば、ゴム系接着剤やアクリル系接着剤等が挙げられる。

[0113] また、第4の積層シートの製造方法を以下に説明する。

[0114] ポリウレタン発泡層の形成材料であるポリウレタン発泡体は、熔融法、溶液法など公知のウレタン化技術を応用して製造することができるが、コスト、作業環境などを考慮した場合、熔融法で製造することが好ましい。

[0115] ポリウレタン発泡体の製造は、プレポリマー法、ワンショット法のどちらでも可能である。

[0116] 前記ポリウレタン発泡体の製造は、イソシアネート基含有化合物を含む第1成分、及び活性水素基含有化合物を含む第2成分を混合して硬化させるものである。プレポリマー法では、イソシアネート末端プレポリマーがイソシアネート基含有化合物となり、鎖延長剤が活性水素基含有化合物となる。ワンショット法では、イソシアネート成分がイソシアネート基含有化合物となり、鎖延長剤及びポリオール成分が活性水素基含有化合物となる。

[0117] 前記ポリウレタン発泡体は、機械的発泡法、化学的発泡法等により製造することができる。なお、必要により中空ビーズを添加する方法を併用してもよい。

[0118] 特に、ポリアルキルシロキサンとポリエーテルの共重合体であるシリコン系界面活性剤を使用した機械的発泡法が好ましい。かかるシリコン系界面活性剤としては、SH-192、SH-193、及びL5340（東レ・ダウコーニング・シリコーン社製）等が好適な化合物として例示される。

[0119] なお、必要に応じて、酸化防止剤等の安定剤、滑剤、顔料、充填剤、帯電防止剤、その他の添加剤を加えてもよい。

[0120] 第4発明の楕円気泡を有するポリウレタン発泡層を製造する方法の例について以下に説明する。かかるポリウレタン発泡層の製造方法は、以下の工程を有する。

[0121] 1) 気泡分散ウレタン組成物を作製する発泡工程及び混合工程

ケースA. イソシアネート成分及び高分子量ポリオールなどを反応させてなるイソシアネート末端プレポリマーにシリコン系界面活性剤を添加した第1成分を、非反応性気体の存在下で機械攪拌し、非反応性気体を微細気泡として分散させて気泡分散液とする。そして、該気泡分散液に高分子量ポリオールや低分子量ポリオールなどの活性水素含有化合物を含む第2成分を添加し、混合して気泡分散ウレタン組成物を調製する。第2成分には、適宜触媒、カーボンブラックなどのフィラーを添加してもよい。

ケースB. イソシアネート成分(又はイソシアネート末端プレポリマー)を含む第1成分、及び活性水素含有化合物を含む第2成分の少なくとも一方にシリコン系界面活性剤を添加し、シリコン系界面活性剤を添加した成分を非反応性気体の存在下で機械攪拌し、非反応性気体を微細気泡として分散させて気泡分散液とする。そして、該気泡分散液に残りの成分を添加し、混合して気泡分散ウレタン組成物を調製する。

ケースC. イソシアネート成分(又はイソシアネート末端プレポリマー)を含む第1成分、及び活性水素含有化合物を含む第2成分の少なくとも一方にシリコン系界面活性剤を添加し、前記第1成分及び第2成分を非反応性気体の存在下で機械攪拌し、非反応性気体を微細気泡として分散させて気泡分散ウレタン組成物を調製する。

[0122] 2) 注型工程

上記の気泡分散ウレタン組成物を金型に流し込んだ後、金型の型締めを行う。

[0123] 3) 硬化工程

金型に流し込まれた気泡分散ウレタン組成物を加熱して反応硬化させつつ金型内部を圧縮又は減圧し、流動しなくなるまでその状態を保持する。

[0124] 前記微細気泡を形成するために使用される非反応性気体としては、可燃性でないものが好ましく、具体的には窒素、酸素、炭酸ガス、ヘリウムやアルゴン等の希ガスやこれらの混合気体が例示され、乾燥して水分を除去した空気の使用がコスト的にも最も好ましい。

[0125] 非反応性気体を微細気泡状にしてシリコン系界面活性剤を含む第1成分等に分散させる攪拌装置としては、公知の攪拌装置は特に限定なく使用可能であり、具体的

にはホモジナイザー、ディゾルバー、2軸遊星型ミキサー(プラネタリーミキサー)等が例示される。攪拌装置の攪拌翼の形状も特に限定されないが、ホイッパー型の攪拌翼の使用にて微細気泡が得られ好ましい。

[0126] なお、発泡工程において気泡分散液を作成する攪拌と、その後の混合工程における活性水素含有化合物を添加して混合する攪拌は、異なる攪拌装置を使用することも好ましい態様である。特に混合工程における攪拌は気泡を形成する攪拌でなくともよく、大きな気泡を巻き込まない攪拌装置の使用が好ましい。このような攪拌装置としては、遊星型ミキサーが好適である。発泡工程と混合工程の攪拌装置を同一の攪拌装置を使用しても支障はなく、必要に応じて攪拌翼の回転速度を調整する等の攪拌条件の調整を行って使用することも好適である。

[0127] 上記のように、楕円気泡を含むポリウレタン発泡体を製造するためには、注型工程及び硬化工程において従来の機械的発泡法とは異なる操作を行うことが必要である。詳しくは、以下の操作を行う。

[0128] 1) ケース1

前記注型工程において、1側面又は対向する側面が可動式の金型に気泡分散ウレタン組成物を50体積%程度の量を流し込んだ後、金型上面に上蓋をして型締めを行う。金型の上蓋には、金型を圧縮した時に余分な気泡分散ウレタン組成物を排出するためのベントホールが設けられていることが好ましい。その後、硬化工程において、気泡分散ウレタン組成物を加熱して反応硬化させつつ、金型の側面を動かして金型を圧縮し、流動しなくなるまでその状態を保持する。圧縮の程度は、元の横幅の50～95%にすることが好ましく、より好ましくは80～90%である。また、ベントホールから余分な気泡分散ウレタン組成物が十分に排出される程度圧縮することが好ましい。この場合、楕円気泡の長軸は、金型側面の移動方向に対してほぼ垂直になる。

[0129] 2) ケース2

前記注型工程において、金型に気泡分散ウレタン組成物を50体積%程度の量を流し込んだ後、金型上面に上蓋をして型締めを行う。金型の少なくとも1側面には、金型を圧縮した時に余分な気泡分散ウレタン組成物を排出するためのベントホール

が設けられていることが好ましい。その後、硬化工程において、気泡分散ウレタン組成物を加熱して反応硬化させつつ、金型の上蓋及び／又は下面を動かして金型を圧縮し、流動しなくなるまでその状態を保持する。圧縮の程度は、元の高さの50～98%にすることが好ましく、より好ましくは85～95%である。また、ベントホールから余分な気泡分散ウレタン組成物が十分排出される程度圧縮することが好ましい。この場合、楕円気泡の長軸は、金型の上蓋又は下面の移動方向に対してほぼ垂直になる。

[0130] 3) ケース3

前記注型工程において、金型に気泡分散ウレタン組成物を空間ができる程度の量を流し込んだ後、金型上面に上蓋をして型締めを行う。該上蓋には金型内部を減圧するための孔が設けられている。その後、硬化工程において、気泡分散ウレタン組成物を加熱して反応硬化させつつ、金型内部を減圧し、流動しなくなるまで減圧状態を保持する。減圧の程度は、90～30kPaにすることが好ましく、より好ましくは90～70kPaである。この場合、楕円気泡の長軸は、金型の高さ方向に対してほぼ垂直になる。

[0131] 前記ポリウレタン発泡体の製造方法においては、流動しなくなるまで反応した発泡体ブロックを、加熱、ポストキュアすることは、発泡体の物理的特性を向上させる効果があり、極めて好適である。

[0132] ポリウレタン発泡体において、第3級アミン系等の公知のポリウレタン反応を促進する触媒を使用してもかまわない。触媒の種類、添加量は、混合工程後、所定形状の型に流し込む流動時間等を考慮して選択する。

[0133] その後、得られたポリウレタン発泡体ブロックを鉋状、あるいはバンドソー状のスライサーを用いてスライスしてポリウレタン発泡層を作製する。その際には、楕円気泡の長軸が発泡層の厚さ方向に対して平行になるようにスライスする。

[0134] 前記製造方法で得られたポリウレタン発泡層は、長軸がポリウレタン発泡層の厚さ方向に対して平行である楕円気泡を有しており、該発泡層の切断面における前記楕円気泡の平均長径Lと平均短径Sの比(L/S)は1.5～3であり、好ましくは1.5～2である。L/Sが1.5未満の場合には、発泡層を高弾性率化することができないため

、発泡層の変形を効果的に抑制することができない。その結果、被研磨材を保持する保持面の表面精度が悪くなり、該積層シートを用いて被研磨材を保持した場合には、研磨後の被研磨材の表面平滑性が低下する。また、積層シートの耐久性も低下するため、該積層シートを用いて被研磨材を保持した場合には、研磨時の研磨速度の安定性が低下する。一方、 $L/S$ が3を超える場合には、発泡層にスラリーが浸透しやすくなり、それにより発泡層が膨潤して研磨速度の安定性が悪くなる。

[0135] また、楕円気泡の平均長径は $50\sim 150\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、平均短径は $10\sim 100\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。この範囲から逸脱する場合は、研磨速度の安定性が悪くなる傾向にある。

[0136] また、ポリウレタン発泡層中の気泡は球状気泡を含んでいてもよいが、目的とする効果を十分に発現させるためには楕円気泡の数割合が、全気泡の30%以上であることが好ましく、より好ましくは40%以上である。楕円気泡の数割合は、金型の圧縮又は金型内部の減圧の程度を調整することにより目的の範囲に調整することができる。

[0137] ポリウレタン発泡層の厚さは特に制限されないが、 $0.2\sim 1.2\text{mm}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.6\sim 1\text{mm}$ である。

[0138] ポリウレタン発泡層の比重は、 $0.2\sim 0.5$ であることが好ましく、より好ましくは $0.25\sim 0.4$ である。比重が $0.2$ 未満の場合には、気泡率が高くなりすぎて耐久性が悪くなる傾向にある。一方、比重が $0.5$ を超える場合には、ある一定の弾性率にするために材料を低架橋密度にする必要がある。その場合、永久ひずみが増大し、耐久性が悪くなる傾向にある。

[0139] ポリウレタン発泡層の硬度は、アスカーC硬度にて $10\sim 50$ 度であることが好ましく、より好ましくは $15\sim 35$ 度である。アスカーC硬度が $10$ 度未満の場合には、耐久性が低下したり、研磨後の被研磨材の表面平滑性が悪くなる傾向にある。一方、 $50$ 度を超える場合には、被研磨材の保持性が悪くなる傾向にある。

[0140] ポリウレタン発泡層の圧縮率は、 $2\sim 10\%$ であることが好ましく、より好ましくは $4\sim 8\%$ である。圧縮率が $2\%$ 未満の場合には、被研磨材の保持性が悪くなり、圧縮率が $10\%$ を超える場合には、耐久性や研磨後の被研磨材の表面平滑性が悪くなる傾向に

ある。

- [0141] ポリウレタン発泡層の厚みバラツキは、100  $\mu$  m以下であることが好ましく、より好ましくは60  $\mu$  m以下である。厚みバラツキが100  $\mu$  mを越えるものは、積層シートが大きいうねりを持ったものとなる。その結果、研磨後の被研磨材の表面平滑性が悪くなる傾向にある。発泡層の厚みバラツキを抑える方法としては、所定厚みにスライスした発泡層表面をバフイングする方法が挙げられる。また、バフイングする際には、粒度などが異なる研磨材で段階的に行うことが好ましい。
- [0142] 基材シートの形成材料は特に制限されず、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリフルオロエチレンなどの含フッ素樹脂、ナイロン、セルローズなどを挙げることができる。
- [0143] 基材シートの厚さは特に制限されないが、強度、可とう性等の観点から0.05～0.3mm程度であることが好ましい。
- [0144] 第4発明の積層シートは、前記基材シートとポリウレタン発泡層とを貼り合わせることでにより製造することができる。
- [0145] 基材シートとポリウレタン発泡層とを貼り合わせる手段としては、例えば、接着剤を介して貼り合わせる方法、基材シートとポリウレタン発泡層とを両面テープで挟みプレスする方法などが挙げられる。両面テープは、不織布やフィルム等の基材の両面に接着層を設けた一般的な構成を有するものである。接着層の組成としては、例えば、ゴム系接着剤やアクリル系接着剤等が挙げられる。
- [0146] 積層シートの基材シート表面には、研磨ヘッドに貼り付けるための両面テープが設けられていてもよい。

## 実施例

- [0147] 以下、本発明を実施例を上げて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。
- [0148] [測定、評価方法]  
(平均気泡径の測定)  
作製したポリウレタン発泡層を厚み1mm以下になるべく薄くカミソリ刃で平行に切り

出したものをサンプルとした。サンプルをスライドガラス上に固定し、SEM(S-3500 N、日立サイエンスシステムズ(株))を用いて100倍で観察した。得られた画像を画像解析ソフト(WinRoof、三谷商事(株))を用いて、任意範囲の全気泡径を測定し、その値から平均気泡径を算出した。

[0149] (平均気泡径差の測定)

作製したポリウレタン発泡層の断面をSEMを用いて65倍で観察した。ポリウレタン発泡層を厚み方向に4等分する3本の直線を得られた画像上に引いた。該直線の任意2mm間において、気泡と交わる直線の線分長さの平均値を求め、これを平均気泡径とした。3本の直線についてそれぞれ平均気泡径を求め、得られた平均気泡径の最大値と最小値から厚み方向における平均気泡径差(最大値－最小値)を求めた。

[0150] (連続気泡率の測定)

連続気泡率はASTM-2856-94-C法に準拠して測定した。ただし、円形に打ち抜いたポリウレタン発泡層を10枚重ねたものを測定サンプルとした。測定器は、空気比較式比重計930型(ベックマン株式会社製)を用いた。連続気泡率は下記式により算出した。

$$\text{連続気泡率(\%)} = [(V - V1) / V] \times 100$$

V: サンプル寸法から算出した見かけ容積( $\text{cm}^3$ )

V1: 空気比較式比重計を用いて測定したサンプルの容積( $\text{cm}^3$ )

[0151] (連続気泡の平均気泡径、及び円形孔の平均直径の測定)

作製したポリウレタン発泡層を厚み1mm以下になるべく薄くカミソリ刃で平行に切り出したものをサンプルとした。サンプルをスライドガラス上に固定し、SEM(S-3500 N、日立サイエンスシステムズ(株))を用いて100倍で観察した。得られた画像を画像解析ソフト(WinRoof、三谷商事(株))を用いて、任意範囲の連続気泡の気泡径を全て測定し、その値から平均気泡径を算出した。また、任意範囲の連続気泡の円形孔の直径を全て測定し、その値から平均直径を算出した。

[0152] (楕円気泡の平均長径及び平均短径、楕円気泡の割合の測定)

作製したポリウレタン発泡体シートをマイクロームカッターで厚み方向に切断したもの

を測定用試料とした。測定用試料の切断面を走査型電子顕微鏡(日立サイエンスシステムズ社製、S-3500N)で100倍にて撮影した。そして、画像解析ソフト(MITANIコーポレーション社製、WIN-ROOF)を用いて、任意範囲の全楕円気泡の長径及び短径を測定し、その測定値から平均長径L、平均短径S、及びL/Sを算出した。また、全気泡に対する楕円気泡の数割合(%)を算出した。

[0153] (窒素ガス透過速度の測定)

基材シート及び離型シートの窒素ガス透過速度[ $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ ]は、ASTM-D-1434に準拠して測定した。具体的には下記方法により測定した。基材シート及び離型シートを12cmφの大きさに切り出してサンプルを作製した。10cmφの気体透過面積を持つ2枚のプレートで前記サンプルを挟み込み、該サンプルの両面に圧力差をつけ、25℃における窒素ガス透過体積の、時間に対する変化の勾配から窒素ガス透過速度を算出した。ただし、サンプルが樹脂の場合には圧力差を0.5MPaとし、サンプルが紙の場合には圧力差を0.3MPaとした。

[0154] (比重の測定)

JIS Z8807-1976に準拠して行った。作製したポリウレタン発泡層を4cm×8.5cmの短冊状(厚み:任意)に切り出したものをサンプルとし、温度23℃±2℃、湿度50%±5%の環境で16時間静置した。測定には比重計(ザルトリウス社製)を用い、比重を測定した。

[0155] (硬度の測定)

JIS K-7312に準拠して行った。作製したポリウレタン発泡層を5cm×5cm(厚み:任意)の大きさに切り出したものをサンプルとし、温度23℃±2℃、湿度50%±5%の環境で16時間静置した。測定時には、サンプルを重ね合わせ、厚み10mm以上とした。硬度計(高分子計器社製、アスカーC型硬度計、加圧面高さ:3mm)を用い、加圧面を接触させてから30秒後の硬度を測定した。

[0156] (圧縮率の測定)

直径7mmの円(厚み:任意)に切り出したポリウレタン発泡層をサンプルとし、温度23℃±2℃、湿度50%±5%の環境で40時間静置した。測定には熱分析測定器TMA(SEIKO INSTRUMENTS製、SS6000)を用い、圧縮率を測定した。圧縮率

の計算式を下記に示す。

$$\text{圧縮率(\%)} = \{(T1 - T2) / T1\} \times 100$$

T1:ポリウレタン発泡層に無負荷状態から4.9KPa (50g/cm<sup>2</sup>)の応力を負荷して60秒間保持した時のポリウレタン発泡層の厚み。

T2:T1の状態から29.4KPa (300g/cm<sup>2</sup>)の応力を負荷して60秒間保持した時のポリウレタン発泡層の厚み。

[0157] (研磨速度安定性の評価)

研磨装置としてSPP600S(岡本工作機械社製)を用いた。作製した積層シートにガラス板を貼りあわせて研磨速度安定性の評価を行った。研磨条件は以下の通りである。

ガラス板:6インチφ、厚さ1.1mm(光学ガラス、BK7)

スラリー:セリアスラリー(CeO<sub>2</sub>、5wt%)

スラリー量:250ml/min

研磨パッド:MH C14B(ニッタ・ハース製)

研磨加工圧力:20kPa

研磨定盤回転数:45rpm

ガラス板回転数:40rpm

研磨時間:10min/枚

研磨したガラス板枚数:500枚

まず、研磨したガラス板1枚ごとの平均研磨速度(Å/min)を算出する。算出方法は以下の通りである。

$$\text{平均研磨速度} = [\text{研磨前後のガラス板の重量変化量[g]} / (\text{ガラス板密度[g/cm}^3\text{]} \times \text{ガラス板の研磨面積[cm}^2\text{]} \times \text{研磨時間[min]})] \times 10^8$$

研磨速度安定性(%)は、ガラス板1枚目から処理枚数(100枚、300枚、又は500枚)までにおける最大平均研磨速度、最小平均研磨速度、及び全平均研磨速度(1枚目から処理枚数までの各平均研磨速度の平均値)を求めて、その値を下記式に代入することにより算出する。研磨速度安定性(%)は数値が低いほど、多数のガラス板を研磨しても研磨速度が変化しにくいことを示す。本発明においては、500枚処理し

た後の研磨速度安定性が10%以内であることが好ましい。

研磨速度安定性(%) = {(最大平均研磨速度 - 最小平均研磨速度) / 全平均研磨速度} × 100

[0158] (吸着性の評価)

平滑面を持つガラス板(50mm φ × 10mm厚)を自在継手を介して荷重センサーに吊り下げた状態で、支持板に貼り付けられた積層シート(□80mm)上に150g/cm<sup>2</sup>の圧力で10秒間吸着させた。その後、一定速度でガラス板を上方に引張り(引張り速度:200mm/min)、ガラス板が積層シートから剥離する際の剥離強さ(kPa)を測定した。

[0159] (表面精度の評価)

作製したポリウレタン発泡層の表面精度(十点平均粗さ:Rz)は、KLA-Tencor社製の表面粗さ測定装置P-15を用いて下記条件にて測定した。

測定長さ:800 μm

測定速度:20 μm/s

測定荷重:2mg

[0160] [第1発明]

実施例1

容器にEP330N(三井武田ケミカル社製)90重量部、ジエチレングリコール10重量部、シリコン系界面活性剤(SH-192、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)5重量部、及び触媒(No. 25、花王製)0.2重量部を入れて混合した。そして、攪拌翼を用いて、回転数900rpmで反応系内に気泡を取り込むように約4分間激しく攪拌を行った。その後、ミリオネートMTL(日本ポリウレタン工業製)38.5重量部を添加し、約1分間攪拌して気泡分散ウレタン組成物を調製した。

[0161] 調製した気泡分散ウレタン組成物を基材シート(ポリエチレンテレフタレート、厚さ:0.2mm)上に塗布して気泡分散ウレタン層を形成した。そして、該気泡分散ウレタン層上に離型処理した離型シート(ポリエチレンテレフタレート、厚さ:0.2mm)を被せた。ニップロールにて気泡分散ウレタン層を1.0mmの厚さにし、その後70℃で40分間キュアしてポリウレタン発泡層を形成した。その後、ポリウレタン発泡層上の離型シ

ートを剥離した。次に、バフ機(アミテック社製)を用いてポリウレタン発泡層の表面をバフ処理して厚さを0.8mmにし、厚み精度を調整した。その後、ポリウレタン発泡層のバフ面にテンプレートを貼り付け、さらに基材シート表面にラミ機を使用して両面テープ(ダブルタックテープ、積水化学工業製)を貼りあわせて積層シートを作製した。図1に該ポリウレタン発泡層の断面の顕微鏡写真を示す。ポリウレタン発泡層中に球状の気泡が形成されていることがわかる。

[0162] 実施例2

実施例1で調製した気泡分散ウレタン組成物を基材シート(ポリエチレンテレフタレート、厚さ:0.2mm)上に塗布して気泡分散ウレタン層を形成した。その後、70℃で40分間キュアしてポリウレタン発泡層を形成した。次に、バフ機(アミテック社製)を用いてポリウレタン発泡層の表面をバフ処理して厚さを0.8mmにし、厚み精度を調整した。その後、ポリウレタン発泡層のバフ面にテンプレートを貼り付け、さらに基材シート表面にラミ機を使用して両面テープ(ダブルタックテープ、積水化学工業製)を貼りあわせて積層シートを作製した。図2に該ポリウレタン発泡層の断面の顕微鏡写真を示す。ポリウレタン発泡層中に球状の気泡が形成されていることがわかる。

[0163] 実施例3

実施例1で調製した気泡分散ウレタン組成物を基材シート(ポリエチレンテレフタレート、厚さ:0.2mm)上に塗布して気泡分散ウレタン層を形成した。そして、該気泡分散ウレタン層上に離型処理した離型シート(ポリエチレンテレフタレート、厚さ:0.2mm)を被せた。ニップロールにて気泡分散ウレタン層を0.8mmの厚さにし、その後70℃で40分間キュアしてポリウレタン発泡層を形成した。その後、ポリウレタン発泡層上の離型シートを剥離した。該ポリウレタン発泡層上にはスキン層が形成されていた。その後、該スキン層上にテンプレートを貼り付け、さらに基材シート表面にラミ機を使用して両面テープ(ダブルタックテープ、積水化学工業製)を貼りあわせて積層シートを作製した。図3に該ポリウレタン発泡層の断面の顕微鏡写真を示す。ポリウレタン発泡層中に球状の気泡が形成されていることがわかる。

[0164] 比較例1

熱可塑性ウレタン(レザミン7285、大日精化製)10重量部をジメチルホルムアミド9

0重量部に溶解させてウレタン溶液を調製し、該ウレタン溶液を基材シート(ポリエチレンテレフタレート、厚さ:0.2mm)上に塗布してウレタン膜を形成した。その後、ウレタン膜－基材シートをDMF－水混合液(DMF／水＝30／70)に30分間浸漬し、さらに水中に24時間浸漬してジメチルホルムアミドを水で置換してポリウレタン発泡層を形成した。その後、ポリウレタン発泡層の表面にテンプレートを貼り付け、さらに基材シート表面にラミ機を使用して両面テープ(ダブルタックテープ、積水化学工業製)を貼りあわせて積層シートを作製した。図4に該ポリウレタン発泡層の断面の顕微鏡写真を示す。ポリウレタン発泡層中に細長い雫状の気泡が形成されていることがわかる。

[表1]

|      | 平均気泡径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 平均気泡径差<br>( $\mu\text{m}$ ) | 比重   | C硬度<br>(度) | 圧縮率<br>(%) | 平均研磨速度<br>( $\text{\AA}/\text{min}$ ) | 研磨速度安定性(%) |      |      |
|------|----------------------------|-----------------------------|------|------------|------------|---------------------------------------|------------|------|------|
|      |                            |                             |      |            |            |                                       | 100枚       | 300枚 | 500枚 |
| 実施例1 | 80                         | 12.0                        | 0.26 | 22         | 4.3        | 3700                                  | 6          | 7    | 9    |
| 実施例2 | 60                         | 25.4                        | 0.27 | 21         | 4.0        | 3550                                  | 7          | 7    | 8    |
| 実施例3 | 70                         | 21.1                        | 0.29 | 23         | 4.2        | 3650                                  | 8          | 8    | 9    |
| 比較例1 | —                          | 102.0                       | 0.26 | 27         | 4.5        | 3600                                  | 8          | 16   | 22   |

[0165] 表1から明らかなように、本発明の製造方法により作製された積層シートを用いることにより、多数のウエハを研磨しても研磨速度が変化しにくいことがわかる。

[0166] [第2発明]

#### 実施例1

容器に高分子量ポリオールEX-5030(旭硝子株式会社製、OHV:33、官能基数:3)60重量部、ポリカプロラクトントリオール(ダイセル化学(株)製、プラクセル305、OHV:305、官能基数:3)40重量部、シリコン系界面活性剤(SH-192、東レ・ダ

ウコーニング・シリコーン社製)5重量部、及び触媒(No. 25、花王製)0.18重量部を入れ、混合して第2成分(25℃)を調製した。なお、平均水酸基価(OHVav)は、141.8mgKOH/g(計算値)、平均官能基数(fav)は、3(計算値)である。そして、攪拌翼を用いて、回転数900rpmで反応系内に気泡を取り込むように約4分間激しく攪拌を行った。その後、第1成分であるカルボジイミド変性MDI(日本ポリウレタン工業(株)製、ミリオネートMTL、NCOwt%:29wt%、25℃)40.3重量部を前記第2成分に添加し(NCO/OH=1.1)、約1分間攪拌して気泡分散ウレタン組成物を調製した。

- [0167] 調製した気泡分散ウレタン組成物を基材シート(ポリエチレンテレフタレート、東洋紡績株式会社製、東洋紡エステルE5001、厚さ:0.188mm、窒素ガス透過速度: $3.72 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$ )上に塗布して気泡分散ウレタン層を形成した。そして、該気泡分散ウレタン層上に離型処理した離型シート(ポリエチレンテレフタレート、東洋紡績株式会社製、東洋紡エステルE7002、厚さ:0.05mm、窒素ガス透過速度: $1.15 \times 10^{-10} [\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$ )を被せた。ニップロール(クリアランス:0.75mm)にて気泡分散ウレタン層を0.8mmの厚さにし、その後40℃で60分間キュアしてポリウレタン発泡層を形成した。その後、ポリウレタン発泡層上の離型シートを剥離した。ポリウレタン発泡層上にはスキン層が形成されていた。そして、基材シート表面にラミ機を使用して両面テープ(ダブルタックテープ、積水化学工業製)を貼りあわせて積層シートを作製した。ポリウレタン発泡層の断面を顕微鏡で観察したところ、気泡表面に円形孔が形成された球状の連続気泡が主に形成されていた。

[0168] 実施例2

実施例1に記載の離型シートの代わりに、離型シート(ポリプロピレン、東洋紡績株式会社製、トヨパールーSS P4256、厚さ:0.05mm、窒素ガス透過速度: $2.33 \times 10^{-9} [\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$ )を用いた以外は実施例1と同様の方法で積層シートを作製した。ポリウレタン発泡層の断面を顕微鏡で観察したところ、気泡表面に円形孔が形成された球状の連続気泡が主に形成されていた。

[0169] 比較例1

実施例1に記載の離型シートの代わりに、離型シート(王子製紙製、セパレーター7

OGS、厚さ:0.058mm、窒素ガス透過速度: $1.06 \times 10^{-6} [\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$ )  
を用いた以外は実施例1と同様の方法で積層シートを作製した。ポリウレタン発泡層  
の断面を顕微鏡で観察したところ、気泡表面に円形孔が形成された球状の連続気泡  
が主に形成されていた。

[表2]

|      | 窒素ガス透過速度<br>( $\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ ) | 平均気泡径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 連続気泡率<br>(%) | 比重   | C硬度<br>(度) | 圧縮率<br>(%) | 吸着性<br>(kPa) | 表面粗さ: Rz<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|--------------|------|------------|------------|--------------|-------------------------------|
| 実施例1 | $1.15 \times 10^{-10}$                                                       | 75.5                       | 66           | 0.35 | 31         | 3.47       | 20.0         | 3.78                          |
| 実施例2 | $2.33 \times 10^{-9}$                                                        | 74.9                       | 65           | 0.36 | 32         | 3.52       | 19.6         | 3.88                          |
| 比較例1 | $1.06 \times 10^{-6}$                                                        | 59.3                       | 61           | 0.41 | 36         | 8.42       | 8.2          | 12.94                         |

[0170] 実施例の積層シートは、表面精度が非常に高いため吸着性に優れることがわかる。

一方、比較例の積層シートは、表面精度が低く吸着性に劣ることがわかる。

[0171] [第3発明]

## 実施例1

容器に高分子量ポリオールEX-5030(旭硝子株式会社製、OHV:33、官能基数:3)60重量部、ポリカプロラクトントリオール(ダイセル化学(株)製、プラクセル305、OHV:305、官能基数:3)40重量部、シリコン系界面活性剤(SH-192、東レ・ダウコーニング・シリコン社製)5重量部、及び触媒(No. 25、花王製)0.18重量部を入れ、混合して第2成分(25℃)を調製した。なお、平均水酸基価(OHVav)は、141.8mgKOH/g(計算値)、平均官能基数(fav)は、3(計算値)である。そして、攪拌翼を用いて、回転数900rpmで反応系内に気泡を取り込むように約4分間激しく攪拌を行った。その後、第1成分であるカルボジイミド変性MDI(日本ポリウレタン工業(株)製、ミリオネートMTL、NCOwt%:29wt%、25℃)40.3重量部を前記第2成分に添加し(NCO/OH=1.1)、約1分間攪拌して気泡分散ウレタン組成物を調製した。

- [0172] 調製した気泡分散ウレタン組成物を基材シート(ポリエチレンテレフタレート、厚さ:0.2mm)上に塗布して気泡分散ウレタン層を形成した。そして、該気泡分散ウレタン層上に離型処理した離型シート(ポリエチレンテレフタレート、厚さ:0.2mm)を被せた。ニップロール(クリアランス:0.75mm)にて気泡分散ウレタン層を0.8mmの厚さにし、その後40℃で60分間キュアしてポリウレタン発泡層を形成した。その後、ポリウレタン発泡層上の離型シートを剥離した。そして、基材シート表面にラミ機を使用して両面テープ(ダブルタックテープ、積水化学工業製)を貼りあわせて積層シートを作製した。ポリウレタン発泡層の断面を顕微鏡で観察したところ、気泡表面に円形孔が形成された球状の連続気泡が主に形成されていた。

## [0173] 実施例2

容器にEX-5030(85重量部)、プラクセル305(13重量部)、ジエチレングリコール(OHV:1057、官能基数:2)2重量部、SH-192(5重量部)、及び触媒(No. 25)0.34重量部を入れ、混合して第2成分(25℃)を調製した。なお、平均水酸基価(OHVav)は、88.84mgKOH/g(計算値)、平均官能基数(fav)は、2.98(計算値)である。そして、攪拌翼を用いて、回転数900rpmで反応系内に気泡を取り込むように約4分間激しく攪拌を行った。その後、第1成分であるミリオネートMTL(25.2

重量部、25℃)を前記第2成分に添加し( $\text{NCO}/\text{OH}=1.1$ )、約1分間攪拌して気泡分散ウレタン組成物を調製した。その後、実施例1と同様の方法で積層シートを作製した。ポリウレタン発泡層の断面を顕微鏡で観察したところ、気泡表面に円形孔が形成された球状の連続気泡が主に形成されていた。

[0174] 実施例3

容器にスチレン-アクリロニトリル共重合体からなるポリマー粒子を分散させたポリマーポリオールEX-940(旭硝子株式会社製、OHV:28、官能基数:3と換算)45重量部、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(三菱化学工業(株)製、PTMG2000、OHV:56、官能基数:2)35重量部、プラクセル305(10重量部)、ジエチレングリコール(10重量部)、SH-192(5重量部)、及び触媒(No. 25)0.25重量部を入れ、混合して第2成分(25℃)を調製した。なお、平均水酸基価(OHV<sub>av</sub>)は、137.4mgKOH/g(計算値)、平均官能基数(f<sub>av</sub>)は、2.55(計算値)である。そして、攪拌翼を用いて、回転数900rpmで反応系内に気泡を取り込むように約4分間激しく攪拌を行った。その後、第1成分であるミリオネートMTL(39重量部、25℃)を前記第2成分に添加し( $\text{NCO}/\text{OH}=1.1$ )、約1分間攪拌して気泡分散ウレタン組成物を調製した。その後、実施例1と同様の方法で積層シートを作製した。ポリウレタン発泡層の断面を顕微鏡で観察したところ、気泡表面に円形孔が形成された球状の連続気泡が主に形成されていた。

[0175] 実施例4

容器にPTMG2000(700重量部)、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(三菱化学工業(株)製、PTMG650、OHV:173、官能基数:2)150重量部を入れ、攪拌しながら減圧脱水を約1時間行った。その後、反応容器内を窒素置換した。そして、反応容器内にミリオネートMT(日本ポリウレタン工業(株)製、ピュアMDI)436重量部を添加した。その後、反応系内の温度を約80℃に保持しつつ約4時間反応させてイソシアネート末端プレポリマーA( $\text{NCO wt}\%:7.53\text{wt}\%$ )を合成した。

[0176] 容器にイソシアネート末端プレポリマーA(128重量部)、及びSH-192(5重量部)を入れて混合し、40℃に調整して減圧脱泡して第1成分を調製した。そして、攪拌翼を用いて、回転数900rpmで反応系内に気泡を取り込むように約4分間激しく攪拌

を行った。その後、25℃に温調したトリエチレングリコール(OHV:747、官能基数:2)15重量部、及び触媒(No. 25)0.12重量部を混合した第2成分を前記第1成分を添加し( $\text{NCO}/\text{OH}=1.15$ )、約1分間攪拌して気泡分散ウレタン組成物を調製した。なお、平均水酸基価(OHVav)は、177.2mgKOH/g(計算値)、平均官能基数(fav)は、2(計算値)である。その後、実施例1と同様の方法で積層シートを作製した。ポリウレタン発泡層の断面を顕微鏡で観察したところ、気泡表面に円形孔が形成された球状の連続気泡が主に形成されていた。

[0177] 比較例1

容器にEX-5030(90重量部)、プラクセル305(8重量部)、ジエチレングリコール(2重量部)、SH-192(5重量部)、及び触媒(No. 25)0.36重量部を入れ、混合して第2成分(25℃)を調製した。なお、平均水酸基価(OHVav)は、75.24mgKOH/g(計算値)、平均官能基数(fav)は、2.98(計算値)である。そして、攪拌翼を用いて、回転数900rpmで反応系内に気泡を取り込むように約4分間激しく攪拌を行った。その後、第1成分であるミリオネートMTL(21.4重量部、25℃)を前記第2成分に添加し( $\text{NCO}/\text{OH}=1.1$ )、約1分間攪拌して気泡分散ウレタン組成物を調製した。その後、実施例1と同様の方法で積層シートを作製した。ポリウレタン発泡層の断面を顕微鏡で観察したところ、ほとんどが独立気泡であった。

[0178] 比較例2

容器にPTMG650(850重量部)を入れ、攪拌しながら減圧脱水を約1時間行った。その後、反応容器内を窒素置換した。そして、反応容器内にミリオネートMT(635重量部)を添加した。その後、反応系内の温度を約80℃に保持しつつ約4時間反応させてイソシアネート末端プレポリマーB( $\text{NCOwt}\%:6.99\text{wt}\%$ )を合成した。

[0179] 容器にイソシアネート末端プレポリマーB(150重量部)、及びSH-192(5重量部)を入れて混合し、40℃に調整して減圧脱泡して第1成分を調製した。そして、攪拌翼を用いて、回転数900rpmで反応系内に気泡を取り込むように約4分間激しく攪拌を行った。その後、25℃に温調したトリエチレングリコール(15重量部)、及び触媒(No. 25)0.1重量部を混合した第2成分を前記第1成分を添加し( $\text{NCO}/\text{OH}=1.25$ )、約1分間攪拌して気泡分散ウレタン組成物を調製した。なお、平均水酸基価(OH

Vav)は、259.1mgKOH/g(計算値)、平均官能基数(fav)は、2(計算値)である。その後、実施例1と同様の方法で積層シートを作製した。ポリウレタン発泡層の断面を顕微鏡で観察したところ、ほとんどが独立気泡であった。

[0180] 比較例3

容器にPTMG2000(550重量部)、及びPTMG650(200重量部)を入れ、撹拌しながら減圧脱水を約1時間行った。その後、反応容器内を窒素置換した。そして、反応容器内にミリオネートMT(620重量部)を添加した。その後、反応系内の温度を約80℃に保持しつつ約4時間反応させてイソシアネート末端プレポリマーC(NCOwt%:11.73wt%)を合成した。

[0181] 容器にイソシアネート末端プレポリマーC(137重量部)、及びSH-192(5重量部)を入れて混合し、40℃に調整して減圧脱泡して第1成分を調製した。そして、撹拌翼を用いて、回転数900rpmで反応系内に気泡を取り込むように約4分間激しく撹拌を行った。その後、25℃に温調したトリエチレングリコール(25重量部)、及び触媒(No. 25)0.08重量部を混合した第2成分を前記第1成分を添加し(NCO/OH=1.15)、約1分間撹拌して気泡分散ウレタン組成物を調製した。なお、平均水酸基価(OHVav)は、252.15mgKOH/g(計算値)、平均官能基数(fav)は、2(計算値)である。その後、実施例1と同様の方法で積層シートを作製した。ポリウレタン発泡層の断面を顕微鏡で観察したところ、ほとんどが独立気泡であった。

[表3]

|      | 平均気泡径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 平均直径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 連続気泡率<br>(%) | 比重   | C硬度<br>(度) | 圧縮率<br>(%) | 吸着性<br>(kPa) |
|------|----------------------------|---------------------------|--------------|------|------------|------------|--------------|
| 実施例1 | 75.5                       | 24.2                      | 66           | 0.35 | 31         | 3.47       | 20.0         |
| 実施例2 | 67.1                       | 23.6                      | 65           | 0.37 | 19         | 7.65       | 43.1         |
| 実施例3 | 65.8                       | 25.5                      | 65           | 0.36 | 18         | 4.28       | 23.9         |
| 実施例4 | 60.5                       | 22.3                      | 57           | 0.45 | 25         | 9.90       | 10.0         |
| 比較例1 | 59.3                       | —                         | 11           | 0.46 | 26         | 2.90       | 48.1         |
| 比較例2 | 55.6                       | —                         | 21           | 0.51 | 79         | 2.20       | 2.2          |
| 比較例3 | 56.6                       | —                         | 15           | 0.44 | 68         | 1.40       | 3.9          |

[0182] 実施例1～4の積層シートは、連続気泡構造を有するため表面精度が高く、かつ吸着性にも優れるものであった。比較例1の積層シートは独立気泡構造を有しており、吸着性には優れるものであったが、表面精度が悪かった。そのため、研磨時の被研磨材の研磨均一性が低下する。比較例2及び3の積層シートは独立気泡構造を有しており、吸着性及び表面精度が共に悪かった。

[0183] [第4発明]

実施例1

容器に高分子量ポリオールEX-5030(旭硝子株式会社製、OHV:33、官能基数:3)60重量部、ポリカプロラクトントリオール(ダイセル化学(株)製、プラクセル305、OHV:305、官能基数:3)40重量部、シリコン系界面活性剤(SH-192、東レ・ダ

ウコーニング・シリコーン社製)5重量部、及び触媒(No. 25、花王製)0.18重量部を入れ、混合して第2成分(25℃)を調製した。そして、攪拌翼を用いて、回転数900 rpmで反応系内に気泡を取り込むように約4分間激しく攪拌を行った。その後、第1成分であるカルボジイミド変性MDI(日本ポリウレタン工業(株)製、ミリオネートMTL、NCOwt%:29wt%、25℃)40.3重量部を前記第2成分に添加し(NCO/OH=1.1)、約1分間攪拌して気泡分散ウレタン組成物を調製した。

[0184] 前記気泡分散ウレタン組成物を金型(横800mm、縦1300mm、高さ35mm)へ液面高さが31mm(88体積%)になるまで流し込んだ。その後、該金型上面に、 $\phi$ 3mmのベントホールが3mm間隔で設けられた上蓋を被せて型締めを行った。その後、該組成物を70℃で加熱して反応硬化させつつ、金型の側面を動かして金型の横幅を800mmから700mmまで圧縮し、混合液が流動しなくなるまでその状態を保持した。なお、ベントホールからは余分な組成物が排出されていた。その後、70℃で1時間ポストキュアを行い、ポリウレタン発泡体ブロックを得た。

[0185] バンドソータイプのスライサー(フェッケン社製)を使用して該ポリウレタン発泡体ブロックを、楕円気泡の長軸が厚さ方向に対して平行になるようにスライスし、ポリウレタン発泡体シートを得た。次に、バフ機(アミテック社製)を使用して、厚さ0.8mmになるまで該シートの表面バフ処理をし、厚み精度を調整した。このバフ処理をしたシートを直径17cmの大きさに打ち抜いてポリウレタン発泡層を得た。その後、両面テープ(積水化学工業社製、ダブルタックテープ)を用いてポリウレタン発泡層と基材シート(ポリエチレンテレフタレート、厚さ:0.2mm)とを貼り合わせた。その後、ポリウレタン発泡層のバフ面にテンプレートを貼り付け、さらに基材シート表面にラミ機を使用して両面テープ(ダブルタックテープ、積水化学工業製)を貼りあわせて積層シートを作製した。

#### [0186] 実施例2

容器にスチレン-アクリロニトリル共重合体からなるポリマー粒子を分散させたポリマーポリオールEX-940(旭硝子株式会社製、OHV:28、官能基数:3と換算)45重量部、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(三菱化学(株)製、PTMG2000、OHV:56、官能基数:2)35重量部、プラクセル305(10重量部)、ジエチレングリコー

ル(10重量部)、SH-192(5重量部)、及び触媒(No. 25)0.25重量部を入れ、混合して第2成分(25℃)を調製した。そして、攪拌翼を用いて、回転数900rpmで反応系内に気泡を取り込むように約4分間激しく攪拌を行った。その後、第1成分であるミリオネートMTL(39重量部、25℃)を前記第2成分に添加し(NCO/OH=1.1)、約1分間攪拌して気泡分散ウレタン組成物を調製した。その後、実施例1と同様の方法で積層シートを作製した。

[0187] 実施例3

実施例1と同様の方法で気泡分散ウレタン組成物を調製した。前記気泡分散ウレタン組成物を金型(横800mm、縦1300mm、高さ35mm)へ液面高さが31mm(88体積%)になるまで流し込んだ。その後、該金型上面に、φ3mmのベントホールが3mm間隔で設けられた上蓋を被せて型締めを行った。その後、該金型を真空オープン中に入れ、該組成物を70℃で加熱して反応硬化させつつ、80kPaに減圧し、混合液が流動しなくなるまでその状態を保持した。なお、ベントホールからは余分な組成物が排出されていた。その後、70℃で1時間ポストキュアを行い、ポリウレタン発泡体ブロックを得た。その後、実施例1と同様の方法で積層シートを作製した。

[0188] 実施例4

容器にEX-5030(90重量部)、プラクセル305(8重量部)、ジエチレングリコール(2重量部)、SH-192(5重量部)、及び触媒(No. 25)0.36重量部を入れ、混合して第2成分(25℃)を調製した。そして、攪拌翼を用いて、回転数900rpmで反応系内に気泡を取り込むように約4分間激しく攪拌を行った。その後、第1成分であるミリオネートMTL(21重量部、25℃)を前記第2成分に添加し(NCO/OH=1.1)、約1分間攪拌して気泡分散ウレタン組成物を調製した。その後、実施例1と同様の方法で積層シートを作製した。

[0189] 比較例1

実施例1と同様の方法で気泡分散ウレタン組成物を調製した。前記気泡分散ウレタン組成物を金型(横800mm、縦1300mm、高さ35mm)へ流し込んだ。その後、該組成物を70℃で加熱して反応硬化させた。その後、70℃で1時間ポストキュアを行い、ポリウレタン発泡体ブロックを得た。その後、実施例1と同様の方法で積層シート

を作製した。

[0190] 比較例2

実施例1と同様の方法でポリウレタン発泡体ブロックを得た。バンドソータイプのスライサー(フェッケン社製)を使用して該ポリウレタン発泡体ブロックを、楕円気泡の長軸が厚さ方向に対して垂直になるようにスライスし、ポリウレタン発泡体シートを得た。その後、実施例1と同様の方法で積層シートを作製した。

[表4]

|      | 発泡層の厚さ方向に対する<br>楕円気泡の長軸の方向 | 平均長径L<br>( $\mu\text{m}$ ) | 平均短径S<br>( $\mu\text{m}$ ) | L/S | 楕円気泡の割合<br>(%) | 連続気泡率<br>(%) | 比重   | C硬度<br>(度) | 圧縮率<br>(%) | 吸着性<br>(kPa) | 研磨速度安定性(%) |      |      |
|------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----|----------------|--------------|------|------------|------------|--------------|------------|------|------|
|      |                            |                            |                            |     |                |              |      |            |            |              | 100枚       | 300枚 | 500枚 |
| 実施例1 | 平行                         | 125                        | 70                         | 1.8 | 50             | 60           | 0.25 | 22         | 4.6        | 25.4         | 5          | 6    | 7    |
| 実施例2 | 平行                         | 145                        | 65                         | 2.2 | 60             | 67           | 0.26 | 26         | 4.1        | 27.8         | 5          | 7    | 8    |
| 実施例3 | 平行                         | 180                        | 65                         | 2.8 | 70             | 61           | 0.29 | 30         | 4.2        | 30.1         | 6          | 7    | 8    |
| 実施例4 | 平行                         | 140                        | 70                         | 2.0 | 65             | 13           | 0.27 | 25         | 4.3        | 24.1         | 6          | 8    | 10   |
| 比較例1 | 平行                         | 95                         | 75                         | 1.3 | 18             | 62           | 0.26 | 25         | 4.1        | 18.3         | 6          | 10   | 15   |
| 比較例2 | 垂直                         | 125                        | 70                         | 1.8 | 50             | 60           | 0.25 | 8          | 12         | 16.8         | 9          | 15   | 24   |

[0191] 表4から明らかなように、本発明の積層シートは、被研磨材の吸着性に優れ、かつ耐久性に優れるため長時間研磨速度の安定性に優れることがわかる。

## 請求の範囲

- [1] 機械発泡法により気泡分散ウレタン組成物を調製する工程、基材シート上に気泡分散ウレタン組成物を塗布する工程、気泡分散ウレタン組成物を硬化させてポリウレタン発泡層を形成する工程、及びポリウレタン発泡層の厚さを均一に調整する工程を含む積層シートの製造方法。
- [2] 機械発泡法により気泡分散ウレタン組成物を調製する工程、基材シート上に気泡分散ウレタン組成物を塗布する工程、気泡分散ウレタン組成物上に離型シートを積層する工程、押圧手段により厚さを均一にしつつ気泡分散ウレタン組成物を硬化させてポリウレタン発泡層を形成する工程、及びポリウレタン発泡層上の離型シートを剥離する工程を含む積層シートの製造方法。
- [3] 請求項1又は2記載の方法によって製造される積層シート。
- [4] ポリウレタン発泡層は、平均気泡径20～300  $\mu\text{m}$ の球状の微細気泡を有する請求項3記載の積層シート。
- [5] ポリウレタン発泡層は、厚み方向における平均気泡径差(平均気泡径最大値－平均気泡径最小値)が50  $\mu\text{m}$ 以下である請求項4記載の積層シート。
- [6] ポリウレタン発泡層の比重が0.2～0.5である請求項3記載の積層シート。
- [7] ポリウレタン発泡層のアスカーC硬度が10～50度である請求項3記載の積層シート。
- [8] ポリウレタン発泡層の圧縮率が2～10%である請求項3記載の積層シート。
- [9] 機械発泡法により気泡分散ウレタン組成物を調製する工程、基材シート上に気泡分散ウレタン組成物を塗布する工程、窒素ガス透過速度が $1 \times 10^{-7} [\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$ 以下である離型シートを、塗布した気泡分散ウレタン組成物上に積層する工程、押圧手段により厚さを均一にしつつ気泡分散ウレタン組成物を硬化させて連続気泡を有するポリウレタン発泡層を形成する工程を含む積層シートの製造方法。
- [10] 前記基材シートは、窒素ガス透過速度が $1 \times 10^{-7} [\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$ 以下である請求項9記載の積層シートの製造方法。
- [11] 前記基材シートがポリエチレンテレフタレートフィルムであり、前記離型シートが離型処理を施したポリエチレンテレフタレートフィルムである請求項9記載の積層シートの製造方法。

- [12] 請求項9記載の方法によって製造される積層シート。
- [13] 連続気泡の平均気泡径が20～300  $\mu\text{m}$ である請求項12記載の積層シート。
- [14] ポリウレタン発泡層の比重が0.2～0.5である請求項12記載の積層シート。
- [15] ポリウレタン発泡層のアスカーC硬度が10～50度である請求項12記載の積層シート。
- [16] ポリウレタン発泡層の圧縮率が2～10%である請求項12記載の積層シート。
- [17] 基材シートとポリウレタン発泡層とからなる積層シートにおいて、前記ポリウレタン発泡層は球状の連続気泡を有しており、該連続気泡の表面には円形孔が形成されていることを特徴とする積層シート。
- [18] 連続気泡の平均気泡径が20～300  $\mu\text{m}$ であり、円形孔の平均直径が100  $\mu\text{m}$ 以下である請求項17記載の積層シート。
- [19] 前記ポリウレタン発泡層は、イソシアネート成分と活性水素含有化合物とを原料成分として含有し、前記活性水素含有化合物は、官能基数が2～4、水酸基価が20～100mgKOH/gの高分子量ポリオールを60～85重量%含有する請求項17記載の積層シート。
- [20] 前記ポリウレタン発泡層は、イソシアネート成分と、高分子量ポリオールを含む活性水素含有化合物とを原料成分として含有し、前記高分子量ポリオールは、アクリロニトリル及び／又はスチレン-アクリロニトリル共重合体からなるポリマー粒子を含むポリマーポリオールを20～100重量%含有する請求項17記載の積層シート。
- [21] 前記ポリマーポリオールは、官能基数が2～4、水酸基価が20～100mgKOH/gである請求項20記載の積層シート。
- [22] 前記活性水素含有化合物は、水酸基価が400～1830mgKOH/gの低分子量ポリオール及び／又はアミン価が400～1870mgKOH/gの低分子量ポリアミンを2～15重量%含有する請求項19記載の積層シート。
- [23] イソシアネート成分と、官能基数が2～4、水酸基価が20～100mgKOH/gの高分子量ポリオールを60～85重量%含む活性水素含有化合物とを原料成分として含有する気泡分散ウレタン組成物を機械発泡法により調製する工程、基材シート上に気泡分散ウレタン組成物を塗布する工程、気泡分散ウレタン組成物を硬化させることに

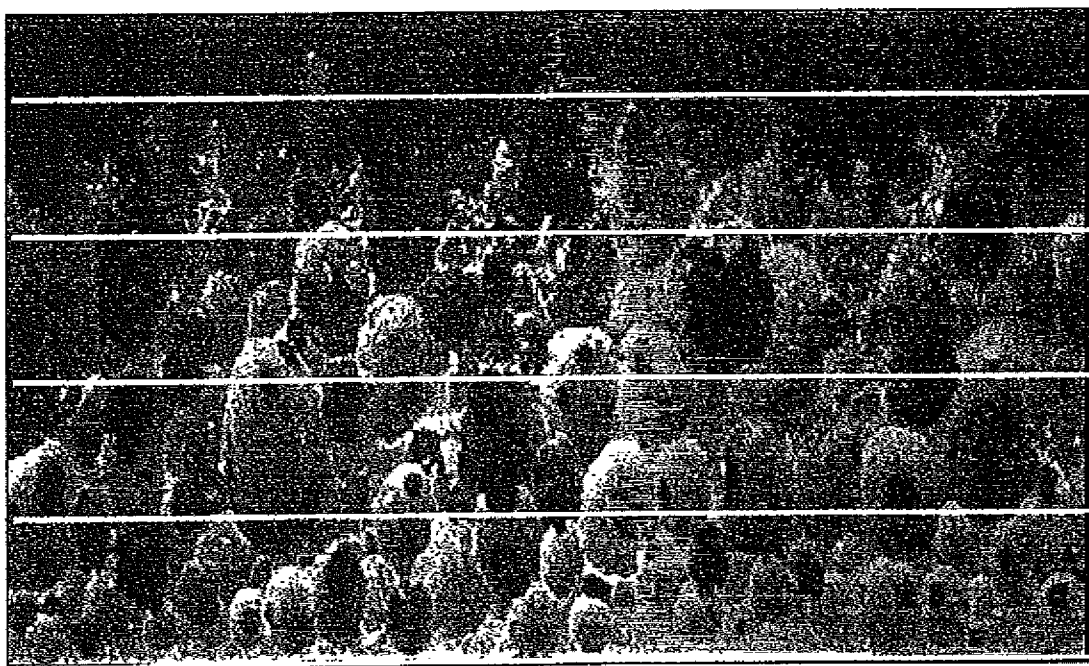
より、気泡表面に円形孔が形成された球状の連続気泡を有するポリウレタン発泡層を形成する工程、及びポリウレタン発泡層の厚さを均一に調整する工程を含む積層シートの製造方法。

- [24] イソシアネート成分と、官能基数が2～4、水酸基価が20～100mgKOH/gの高分子量ポリオールを60～85重量%含む活性水素含有化合物とを原料成分として含有する気泡分散ウレタン組成物を機械発泡法により調製する工程、基材シート上に気泡分散ウレタン組成物を塗布する工程、気泡分散ウレタン組成物上に離型シートを積層する工程、押圧手段により厚さを均一にしつつ気泡分散ウレタン組成物を硬化させることにより、気泡表面に円形孔が形成された球状の連続気泡を有するポリウレタン発泡層を形成する工程、及びポリウレタン発泡層上の離型シートを剥離する工程を含む積層シートの製造方法。
- [25] イソシアネート成分と、アクリロニトリル及び／又はスチレンーアクリロニトリル共重合体からなるポリマー粒子を含むポリマーポリオールを含む活性水素含有化合物とを原料成分として含有する気泡分散ウレタン組成物を機械発泡法により調製する工程、基材シート上に気泡分散ウレタン組成物を塗布する工程、気泡分散ウレタン組成物を硬化させることにより、気泡表面に円形孔が形成された球状の連続気泡を有するポリウレタン発泡層を形成する工程、及びポリウレタン発泡層の厚さを均一に調整する工程を含む積層シートの製造方法。
- [26] イソシアネート成分と、アクリロニトリル及び／又はスチレンーアクリロニトリル共重合体からなるポリマー粒子を含むポリマーポリオールを含む活性水素含有化合物とを原料成分として含有する気泡分散ウレタン組成物を機械発泡法により調製する工程、基材シート上に気泡分散ウレタン組成物を塗布する工程、気泡分散ウレタン組成物上に離型シートを積層する工程、押圧手段により厚さを均一にしつつ気泡分散ウレタン組成物を硬化させることにより、気泡表面に円形孔が形成された球状の連続気泡を有するポリウレタン発泡層を形成する工程、及びポリウレタン発泡層上の離型シートを剥離する工程を含む積層シートの製造方法。
- [27] 請求項23～26のいずれかに記載の方法によって製造される積層シート。
- [28] 連続気泡の平均気泡径が20～300  $\mu$  mであり、円形孔の平均直径が100  $\mu$  m以下

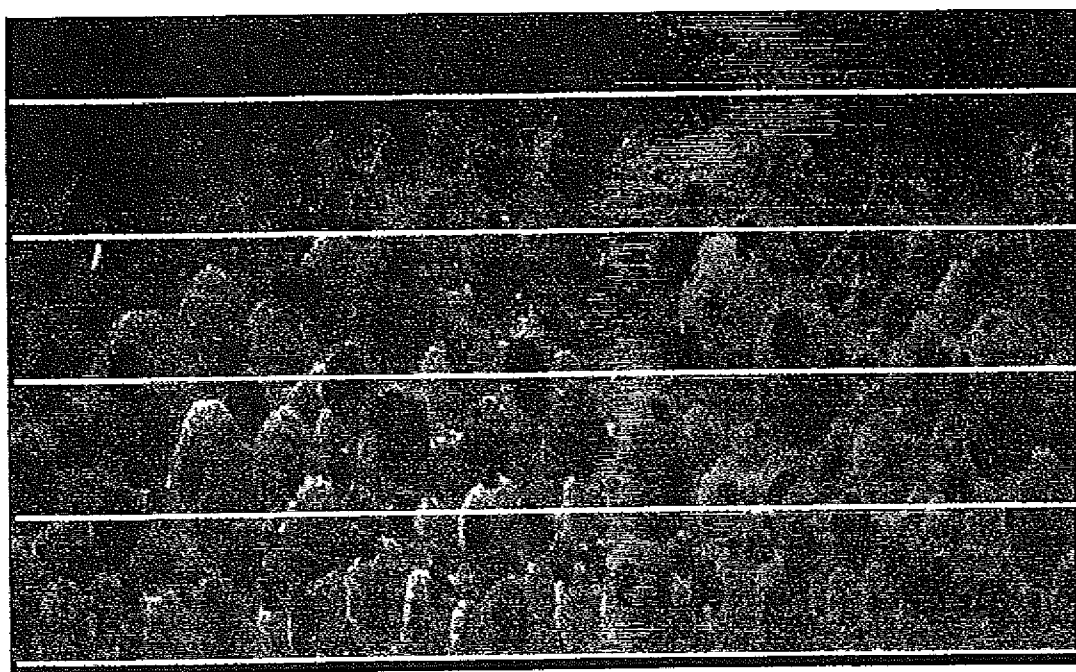
である請求項27記載の積層シート。

- [29] 基材シートとポリウレタン発泡層とを含む積層シートにおいて、前記ポリウレタン発泡層は、長軸がポリウレタン発泡層の厚さ方向に対して平行である楕円気泡を有しており、前記ポリウレタン発泡層の切断面における楕円気泡の平均長径 $L$ と平均短径 $S$ の比( $L/S$ )が1.5～3であることを特徴とする積層シート。
- [30] 前記楕円気泡の数割合が、全気泡の30%以上である請求項29記載の積層シート。
- [31] 前記楕円気泡は連続気泡である請求項29記載の積層シート。

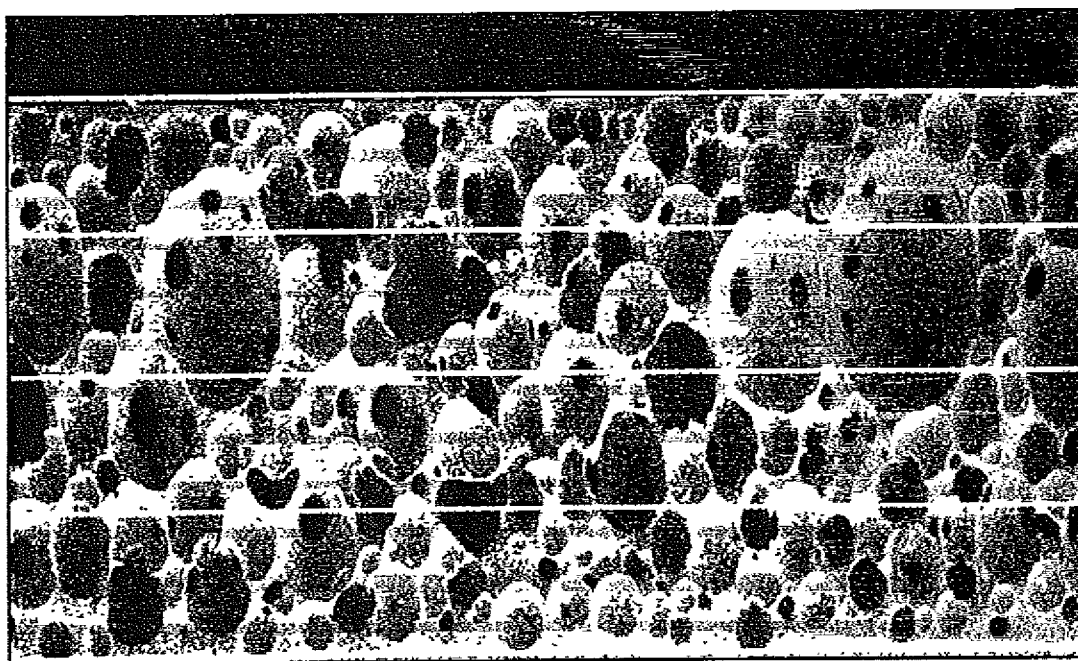
[図1]



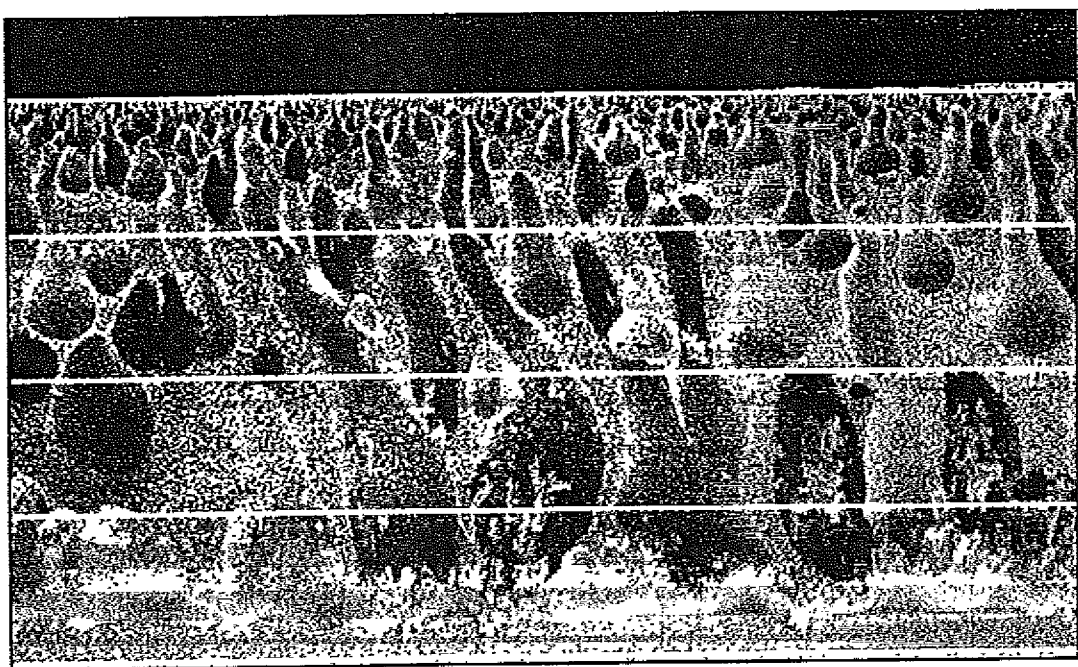
[図2]



[図3]



[図4]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313597

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C39/12(2006.01)i, B24B37/04(2006.01)i, B29C67/20(2006.01)i, B32B5/20(2006.01)i, C08G18/40(2006.01)i, C08J9/30(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i, H01L21/683(2006.01)i, B29K75/00(2006.01)n

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)

B29C39/00-39/44, B29C43/00-43/58

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 | 1996-2006 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2006 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2006 |

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<br>Y    | JP 60-42431 A (Mitsui Nisso Uretan Kabushiki Kaisha),<br>06 March, 1985 (06.03.85),<br>Claim 2; page 6, lower left column, line 4 to lower right column, line 17<br>(Family: none) | 1, 3<br>2, 4-28       |
| Y         | JP 6-262633 A (Seiren Co., Ltd.),<br>20 September, 1994 (20.09.94),<br>Par. Nos. [0013], [0014]<br>(Family: none)                                                                  | 2, 24, 26             |
| Y         | JP 2004-188716 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.),<br>08 July, 2004 (08.07.04),<br>Par. Nos. [0013], [0016]<br>(Family: none)                                                      | 4-7, 13-15,<br>18, 28 |

☒ 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  
15 September, 2006 (15.09.06)

Date of mailing of the international search report  
26 September, 2006 (26.09.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313597

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                           | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 2003-304951 A (Inoac Corp.),<br>28 October, 2003 (28.10.03),<br>Claim 1; Par. Nos. [0012] to [0014]; Figs.<br>1, 2, 4<br>(Family: none)                                   | 29-31<br>8,16         |
| Y         | JP 5-329852 A (Fuji Kobunshi Kabushiki Kaisha),<br>14 December, 1993 (14.12.93),<br>Par. No. [0010]<br>(Family: none)                                                        | 9-16                  |
| Y         | JP 11-207758 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.),<br>03 August, 1999 (03.08.99),<br>Claim 1<br>(Family: none)                                                                     | 10,11                 |
| Y         | JP 2002-60452 A (Toho Chemical Industry Co.,<br>Ltd.),<br>26 February, 2002 (26.02.02),<br>Claims 1, 2<br>(Family: none)                                                     | 17-24,27,28           |
| Y         | JP 2004-2788 A (Sanyo Chemical Industries,<br>Ltd.),<br>08 January, 2004 (08.01.04),<br>Par. Nos. [0034], [0037], [0039], [0041]<br>(Family: none)                           | 20,21,25,26           |
| Y         | JP 4-202215 A (Tokyo Sheet Kabushiki Kaisha),<br>23 July, 1992 (23.07.92),<br>Page 11, lower right column, line 4 to page 12,<br>lower left column, line 2<br>(Family: none) | 22                    |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/313597

**Box No. II      Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III      Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
See extra sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**  
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/313597

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Document (1) is considered to describe a process for producing a multilayered product which comprises the step of preparing a urethane composition containing air, the step of applying the urethane composition to a sheet, the step of curing the urethane composition to form a polyurethane foam, and the step of pressing the resultant structure to make the thickness of the polyurethane foam even.

In document (2) is described a process for producing a foam composite using a release sheet.

Document 1: JP 60-42431 A (Mitsui Nisso Uretan Kabushiki Kaisha); 06 March, 1985 (06.03.85); claim 2; p.6, from left lower column, line 4 to right lower column, line 17

Document 2: JP 6-262633 A (Seiren Co., Ltd.), 20 September, 1994, (20.09.94), [0013] and [0014]

In view of this, "to comprise the step of preparing a bubbled urethane composition by the mechanical foaming method, the step of applying the bubbled urethane composition to a base sheet, the step of curing the bubbled urethane composition to form a polyurethane foam layer, and the step of making the thickness of the polyurethane foam layer even," which is a matter common among claims 1-31, is disclosed in the document (1) and is hence known. To use a release sheet, which is a matter common among claims 2, 9-11, 24, and 26, is obvious to persons skilled in the art in view of the documents (1) and (2). These matters cannot hence be regarded as special technical features which contribute to the prior art.

Therefore, the subject matters of claims 1-31 do not have a common special technical feature which contributes to the prior art. This international application is hence not considered to comply with the requirement of unity of invention.

Next, an investigation is made on the number of inventions linked so as to form a general inventive concept which are claimed in the claims of this international application.

(1) First, as stated above, claims 1 and 3 are known as apparent from the fact that they are described in the document (1), while claim 2 is obvious from the documents (1) and (2). Claims 1 to 3 hence do not have a special technical feature which contributes to the prior art.

(2) Claims 4 and 5 have a matter common between these which resides in that the polyurethane foam layer has spherical microfine cells having an average cell diameter of 20-300  $\mu\text{m}$ .

(3) Likewise, claims 6-8 are characterized by the respective polyurethane foam layer structures, which differ from each other.

(4) Claims 9-16 have a matter common among these which resides in that a release sheet having a nitrogen gas permeation rate of  $1 \times 10^{-7}$  [ $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ ] is used.

(5) Claims 17-22 have a matter common among these which resides in that the polyurethane foam layer has spherical interconnected cells, the interconnected cells having circular pores on the surface thereof. When the description is taken into account, claims 23-28 are considered to have a matter common among the processes for production.

(continued to the next sheet)

(6) Claims 29-31 have a matter common among these which resides in that the polyurethane foam layer has oval cells whose major axes are parallel to the thickness direction for the polyurethane foam layer and that the oval cells in a section of the polyurethane foam layer have a ratio of the average major-axis length (L) to the average minor-axis length (S), (L/S), of from 1.5 to 3.

Consequently, claims "1-5 and 9-16", "6," "7," "8," "17-28," and "29-31" respectively constitute separate inventions.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                        |                                                       |          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. B29C39/12(2006.01)i, B24B37/04(2006.01)i, B29C67/20(2006.01)i, B32B5/20(2006.01)i, C08G18/40(2006.01)i, C08J9/30(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i, H01L21/683(2006.01)i, B29K75/00(2006.01)n                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                        |                                                       |          |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. B29C39/00-39/44, B29C43/00-43/58                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                        |                                                       |          |
| 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<br><div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国実用新案公報</div> <div>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国公開実用新案公報</div> <div>1 9 7 1 - 2 0 0 6 年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国実用新案登録公報</div> <div>1 9 9 6 - 2 0 0 6 年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国登録実用新案公報</div> <div>1 9 9 4 - 2 0 0 6 年</div> </div>                                                                |                                                                        |                                                       |          |
| 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<br>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<br>請求の範囲の番号                                      |          |
| X<br>Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | JP 60-42431 A（三井日曹ウレタン株式会社）1985.03.06, 請求項2、第6頁左下欄第4行-右下欄第17行（ファミリーなし） | 1, 3<br>2, 4-28                                       |          |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | JP 6-262633 A（セーレン株式会社）1994.09.20, 【0013】、【0014】（ファミリーなし）              | 2, 24, 26                                             |          |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | JP 2004-188716 A（東洋ゴム工業株式会社）2004.07.08, 【0013】、【0016】（ファミリーなし）         | 4-7, 13-15, 18<br>, 28                                |          |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                        |                                                       |          |
| <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p> </div> </div> |                                                                        |                                                       |          |
| 国際調査を完了した日<br>1 5 . 0 9 . 2 0 0 6                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                        | 国際調査報告の発送日<br>2 6 . 0 9 . 2 0 0 6                     |          |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（I S A / J P）<br>郵便番号100-8915<br>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）<br>高田 和孝<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3430 | 4 F 3550 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                 |                  |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
| X<br>Y                | JP 2003-304951 A (株式会社イノアックコーポレーション)<br>2003. 10. 28, 請求項 1、【0012】 - 【0014】、図 1, 2, 4 (ファミリーなし) | 29-31<br>8, 16   |
| Y                     | JP 5-329852 A (富士高分子株式会社) 1993. 12. 14, 【0010】 (ファミリーなし)                                        | 9-16             |
| Y                     | JP 11-207758 A (日立化成工業株式会社) 1999. 08. 03, 請求項 1 (ファミリーなし)                                       | 10, 11           |
| Y                     | JP 2002-60452 A (東邦化学工業株式会社) 2002. 02. 26, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)                                   | 17-24, 27, 28    |
| Y                     | JP 2004-2788 A (三洋化成工業株式会社) 2004. 01. 08, 【0034】、<br>【0037】、【0039】、【0041】 (ファミリーなし)             | 20, 21, 25, 26   |
| Y                     | JP 4-202215 A (東京シート株式会社) 1992. 07. 23, 第 11 頁右下欄<br>第 4 行-第 12 頁左下欄第 2 行 (ファミリーなし)             | 22               |

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。

### ＜第Ⅲ欄の続き＞

文献1には、空気を混入したウレタン組成物を調製する工程、シート上にウレタン組成物を塗布する工程、ウレタン組成物を硬化させてポリウレタンフォームを形成する工程、及びポリウレタンフォームの厚さを均一にプレスする工程を含む多層体の製造方法が記載されていると認められる。

文献2には、離型シートを用いたフォーム複合体の製造方法が記載されている。

文献1：JP 60-42431 A（三井日曹ウレタン株式会社）1985.03.06，請求項2、第6頁

左下欄第4行-右下欄第17行

文献2：JP 6-262633 A（セーレン株式会社）1994.09.20，【0013】、【0014】

そうすると、請求の範囲1－31の共通の事項である「機械発泡法により気泡分散ウレタン組成物を調製する工程、基材シート上に気泡分散ウレタン組成物を塗布する工程、気泡分散ウレタン組成物を硬化させてポリウレタン発泡層を形成する工程、及びポリウレタン発泡層の厚さを均一に調整する工程を含む」点は、文献1により公知であり、請求の範囲2，9－11，24，26に共通の事項である離型シートを使用する点は、文献1及び2により当業者にとって自明のことであるから、これらの点は、先行技術に対して貢献する特別の技術的特徴とはなり得ない。

したがって、請求の範囲1－31に記載されている発明は、先行技術に対して貢献する特別の技術的特徴を共有しないから、この国際出願は発明の単一性の要件を満たしていないと認める。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の数について検討する。

（1）まず、上記のとおり、請求の範囲1，3は、文献1に記載されているから公知であり、請求の範囲2は、文献1及び2により自明であるから、先行技術に対して貢献する特別の技術的特徴を有しない。

（2）請求の範囲4，5は、ポリウレタン発泡層が平均気泡径20～300  $\mu\text{m}$ の球状の微細気泡を有する点で共通する。

（3）同様に、請求の範囲6－8は、それぞれポリウレタン発泡層の異なった構造において特徴がある。

（4）請求の範囲9－16は、窒素ガス透過速度が $1 \times 10^{-7} [\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}]$ 以下である離型シートを使用する点で共通する。

（5）請求の範囲17－22は、ポリウレタン発泡層が球状の連続気泡を有しており、該連続気泡の表面には円形孔が形成されている点で共通する。また、明細書を参酌すると、請求の範囲23－28は、その製造方法において共通する事項を有すると認められる。

（6）請求の範囲第29－31項は、ポリウレタン発泡層は、長軸がポリウレタン発泡層の厚さ方向に対して平行である楕円気泡を有しており、前記ポリウレタン発泡層の切断面における楕円気泡の平均長径Lと平均短径Sの比（ $L/S$ ）が1.5～3である点で共通する。

よって、請求の範囲「1－5，9－16」、「6」、「7」、「8」、「17－28」、「29－31」のそれぞれは、別々の発明を構成する。