



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116218200 B

(45) 授权公告日 2026.02.06

(21) 申请号 202310012322.7

(22) 申请日 2023.01.05

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116218200 A

(43) 申请公布日 2023.06.06

(73) 专利权人 万华化学集团电子材料有限公司
地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区北京中路50号

(72) 发明人 刘振东 王凯 罗建勋 梅英杰
高彦升

(51) Int. Cl.

- C08L 75/08 (2006.01)
- B24B 37/24 (2012.01)
- B24B 37/20 (2012.01)
- C08L 83/04 (2006.01)

(56) 对比文件

- CN 112574386 A, 2021.03.30
- WO 2015127077 A1, 2015.08.27

注意:

申请人在申请日后补交了实验数据, 但该数据并未包含在本授权公告文档中。

审查员 王雅青

权利要求书3页 说明书12页

(54) 发明名称

一种聚氨酯组合物及其制造的化学机械抛光垫窗口

(57) 摘要

本发明涉及一种聚氨酯组合物, 至少包含14.0-20.0wt%的甲苯二异氰酸酯、20.0-38.0wt%的二环己基甲烷二异氰酸酯、39.0-57.0wt%的聚四亚甲基醚二醇和3.0-9.0wt%小分子二元醇的聚氨酯预聚物组分A; 和由芳香族二胺类和聚氧化乙烯二元醇形成的固化剂组分B; 和聚硅氧烷类微球组分C。本发明的聚氨酯组合物经由固化工序得到窗口材料, 进一步制造形成具有整体窗的抛光层。本发明制成的化学机械抛光垫窗口在表面呈现一定粗糙程度 ($Ra \leq 10 \mu m$) 的情况下, 仍具有较高的光透过性; 且其硬度和动态机械性等物性可以容易地被调整, 提供了与抛光垫更高的匹配性。

1. 一种化学机械抛光垫窗口,其特征在于,所述窗口材料由包含聚氨酯预聚物组分A、固化剂组分B、和聚硅氧烷类微球组分C的组合物制备而成;

所述窗口材料的硬度为45-75D,所述化学机械抛光垫窗口的表面粗糙度(Ra) ≤ 10微米;

其中,所述聚氨酯预聚物组分A为包含以下组分的反应产物:

(A1) 14.0-20.0wt%的甲苯二异氰酸酯(TDI)和20.0-38.0wt%的二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI);

(A2) 39.0-57.0wt%的聚四亚甲基醚二醇;

(A3) 3.0-9.0wt%的小分子二元醇;

其中,所述固化剂组分B为至少包含以下组分的混合物,

(B1) 40-70wt%的芳香族二胺类扩链剂;

(B2) 30-60wt%的聚氧化乙烯二元醇;

其中,所述聚硅氧烷类微球组分C的粒径为0.2-8.0微米,折射率为1.40-1.46;

所述聚硅氧烷类微球组分C在聚氨酯预聚物组分A中的添加量为0.01-0.1wt%。

2. 根据权利要求1所述的化学机械抛光垫窗口,其特征在于,聚氨酯预聚物组分A为包含下述组分的反应产物:

(A1) 15.5-18.5wt%的甲苯二异氰酸酯(TDI)和22.0-35.5wt%的二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI);所述甲苯二异氰酸酯是2,4-TDI和2,6-TDI的混合物,其中2,4-TDI的含量为80-100%;所述二环己基甲烷二异氰酸酯中2,4-HMDI的含量为6-10%;

(A2) 42.0-55.0wt%的聚四亚甲基醚二醇;

(A3) 4.0-7.5wt%的小分子二元醇。

3. 根据权利要求2所述的化学机械抛光垫窗口,其特征在于,所述的聚四亚甲基醚二醇分子量为650-1500。

4. 根据权利要求3所述的化学机械抛光垫窗口,其特征在于,所述的聚四亚甲基醚二醇分子量为1000。

5. 根据权利要求2所述的化学机械抛光垫窗口,其特征在于,所述的小分子二元醇的分子量小于200。

6. 根据权利要求5所述的化学机械抛光垫窗口,其特征在于,所述的小分子二元醇选自乙二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、一缩二丙二醇、三丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇或1,6-己二醇中的一种或多种。

7. 根据权利要求6所述的化学机械抛光垫窗口,其特征在于,所述的小分子二元醇为一缩二乙二醇、1,3-丁二醇或其混合物。

8. 根据权利要求1~7任一项所述的化学机械抛光垫窗口,其特征在于,所述聚氨酯预聚物组分A是由反应组分在持续搅拌下反应得到的反应产物,反应温度为40-100℃,反应时间为4-12h;所述聚氨酯预聚物组分A的异氰酸酯基(NCO)含量为7.0-10.0wt%。

9. 根据权利要求8所述的化学机械抛光垫窗口,其特征在于,所述聚氨酯预聚物组分A的异氰酸酯基(NCO)含量为7.5-9.5wt%。

10. 根据权利要求8所述的化学机械抛光垫窗口,其特征在于,所述聚氨酯预聚物组分A中至少包含一种液态聚丁二烯类组分,含量为0.1-0.6wt%。

11. 根据权利要求10所述的化学机械抛光垫窗口,其特征在于,所述液态聚丁二烯类组分的含量为0.2-0.4wt%。

12. 根据权利要求1所述的化学机械抛光垫窗口,其特征在于,所述固化剂组分B为至少包含下述组分的混合物:

(B1) 55-65wt%的芳香族二胺类扩链剂;

(B2) 35-45wt%的聚氧化乙烯二元醇。

13. 根据权利要求12所述的化学机械抛光垫窗口,其特征在于,所述的芳香族二胺类扩链剂至少包含3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二胺(MOCA)、3,5-二甲硫基甲苯二胺(DMTDA)、3,5-二乙基甲苯二胺(DETDA)、4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)(M-CDEA)、4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)(M-DEA)和1,3-丙二醇双(4-氨基苯甲酸酯)(740M)中的一种或多种。

14. 根据权利要求13所述的化学机械抛光垫窗口,其特征在于,所述的芳香族二胺类扩链剂为MOCA或MOCA与M-CDEA的混合物。

15. 根据权利要求12所述的化学机械抛光垫窗口,其特征在于,所述的聚氧化乙烯二元醇(B2)的相对分子质量为600-1500。

16. 根据权利要求15所述的化学机械抛光垫窗口,其特征在于,所述的聚氧化乙烯二元醇(B2)的相对分子质量为1000。

17. 根据权利要求1或12所述的化学机械抛光垫窗口,其特征在于,所述固化剂组分B为至少包含的芳香族二胺类扩链剂和聚氧化乙烯二元醇组分在60-110°C物料温度下,持续搅拌下形成的均匀、稳定混合物。

18. 根据权利要求1所述的化学机械抛光垫窗口,其特征在于,所述聚硅氧烷类微球组分C的粒径为1.0-6.0微米;折射率为1.42-1.45。

19. 根据权利要求18所述的化学机械抛光垫窗口,其特征在于,所述聚硅氧烷类微球组分C在聚氨酯预聚物组分A中的添加量为0.03-0.06wt%。

20. 一种权利要求1~19任一项所述的化学机械抛光垫窗口的制备方法,其特征在于,由包括以下的步骤制备而成:

步骤1,提供聚氨酯组合物,所述聚氨酯组合物至少包含:聚氨酯预聚物组分A,固化剂组分B,聚硅氧烷类微球组分C;

步骤2,将聚氨酯预聚物组分A、固化剂组分B和聚硅氧烷类微球组分C形成反应性混合物;

步骤3,使反应性混合物经历真空脱气工序;

步骤4,使反应性混合物经历固化工序。

21. 根据权利要求20所述的化学机械抛光垫窗口的制备方法,其特征在于,所述固化剂组分B和聚氨酯预聚物组分A的反应性基团的化学计量比(即 $([\text{OH}]+[\text{NH}_2])/[\text{NCO}]$)为0.8-1.0。

22. 根据权利要求20所述的化学机械抛光垫窗口的制备方法,其特征在于,所述真空脱气工序为将反应性混合物注入模具,在不大于-99KPa的相对真空度下停留6-20Min。

23. 根据权利要求22所述的化学机械抛光垫窗口的制备方法,其特征在于,所述固化工序为将反应性混合物在80-120°C的温度氛围下停留12-48h。

24. 根据权利要求23所述的化学机械抛光垫窗口的制备方法,其特征在于,所述固化工

序为将反应性混合物在95-115℃的温度氛围下停留16-24h。

一种聚氨酯组合物及其制造的化学机械抛光垫窗口

技术领域

[0001] 本发明涉及化学机械抛光技术领域,具体涉及一种用于制造化学机械抛光垫窗口材料的聚氨酯组合物及其制造的化学机械抛光垫窗口。

背景技术

[0002] 化学机械抛光(Chemical Mechanical Polishing, CMP)是一种用于制造半导体器件的工艺技术,主要用于对硅晶圆或其它衬底材料进行全局平坦化处理。CMP工艺是通过化学作用和机械研磨作用的结合,实现晶圆或其它衬底表面微米/纳米级材料的去除,所涉及的主要耗材包括抛光液和抛光垫。

[0003] 化学机械抛光垫(CMP Pad)根据工艺制程及抛光对象的不同而被细分为多种规格,不同规格主要是基于抛光垫材料的物性和内部孔隙率。抛光垫的硬度(Hardness)是其一项重要物性,根据不同应用,目前已出现45-70D范围内的多种硬度规格。

[0004] CMP工艺控制的一项关键技术是如何确定抛光终点,现已开发出基于力学、光学和电磁学等的多种终点监测方法。其中,基于光学终点监测方法的实现需要在抛光垫的特定位置设置一个相对透明区域,用于进行光信号的传输,该区域常被称作抛光垫窗口(Window)。窗口作为抛光垫的一部分,在整个抛光寿命中,不仅要发挥光信号传输功能,还须与抛光垫一同经历抛光时的机械研磨作用。因而,对窗口材料的选型,不仅要考虑在整个抛光寿命中透光性能的持续稳定,还应兼顾窗口与不同抛光垫力学性能的匹配。

[0005] 现有技术制造的抛光垫窗口,如CN102310366 B所披露的窗口材料是包含异氰酸酯封端的预聚物与胺类固化剂(如3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二胺,MOCA)的反应产物。具体地说,预聚物由芳族异氰酸酯(包含最优选小于12重量%的脂族异氰酸酯),与聚四氢呋喃二醇(PTMEG)反应形成,NC0含量为8.75-9.40wt%。窗口材料是基于以胺部分与未反应的NC0部分的化学计量比为1:1至1:1.25而制造,由其获得的窗口材料在670nm下的透光率为20-50%(厚度约为1.27mm),不仅缺乏高要求抛光应用所需的透光性,且因窗口材料的硬度被局限在窄范围内(64-70D),并不适用于所有硬度规格的抛光垫。

[0006] 已报道发明案例,如CN100347826 C和CN102161182 B,主要以脂肪族异氰酸酯为基本组分,形成脂肪族的聚氨酯窗口材料,实现改进窗口透光性的目的。

[0007] J·V·H·罗伯茨在CN100347826 C中披露,窗口材料由脂肪族聚异氰酸酯和含羟基材料形成的预聚物,与固化剂反应形成。在一个实施例中,通过将保持在65.6℃的Adiprene®LW520或LW570(市售的包含脂肪族异氰酸酯的预聚物)和室温下的固化剂混合并脱气,形成窗口材料。包含该窗口材料的抛光垫窗口具有改善的激光信号透射性,提供了更大的光信号强度(例如当光束离开/进入该窗口时的相对强度)。

[0008] 在CN102161182B中,A·洛亚克等披露,窗口材料由脂族或脂环族异氰酸酯与多元醇形成的预聚物,和胺类增链剂反应形成,由其加工的抛光垫窗口具有高透光性和抛光应用所需的耐久性,并且不会发生窗的外凸。

[0009] 根据上述现有技术的报道中,本申请的发明人也进行了相应的验证,虽然脂肪族

的聚氨酯窗口材料具有高透光性的优势,但也存在诸多的劣势,主要是脂肪族聚氨酯窗口材料的固化成型慢,硬度可调范围窄,动态机械性能和磨削特性与形成抛光层的芳香族聚氨酯材料有较大不同。

[0010] 目前,随着对CMP工艺的应用要求在不断提高,相相对于抛光垫窗口的特性有更加差异化和精细化的要求,具体表现为:1)已在IC 1000标准化产品(约60D)的基础上,出现了45-70D范围内的多种硬度规格的抛光垫,相应窗口的硬度和动态机械性等物性也应有一定的差异化;2)有更高的光透过性,尤其是在窗口上、下呈现一定粗糙程度($Ra \leq 10\mu m$)的应用工况下。

发明内容

[0011] 研究发现,由一种包含聚氨酯预聚物组分A、固化剂组分B和聚硅氧烷类微球组分C的组合物而制造的浇注型聚氨酯弹性体,它具有高的光透过性,且其硬度和动态机械性等物性可以容易的被调整,适宜用作化学机械抛光垫窗口材料,从而完成了本发明。

[0012] 本发明的目的是提供一种聚氨酯组合物及由其制成的性能改进的化学机械抛光垫窗口,由其形成的抛光垫窗口在表面呈现一定粗糙程度($Ra \leq 10\mu m$)的情况下,仍具有较高的光透过性,且它的硬度和动态机械性等物性可以容易的被调整,以与不同物性规格的抛光垫具有更高的匹配性。

[0013] 为实现上述发明目的,本发明采用如下的技术方案:

[0014] 一种聚氨酯组合物,所述组合物至少包含:聚氨酯预聚物组分A、固化剂组分B、和聚硅氧烷类微球组分C;

[0015] 其中,所述聚氨酯预聚物组分A为包含以下组分的反应产物:

[0016] (A1) 14.0-20.0wt%的甲苯二异氰酸酯(TDI)和20.0-38.0wt%的环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI);

[0017] (A2) 39.0-57.0wt%的聚四亚甲基醚二醇;

[0018] (A3) 3.0-9.0wt%的小分子二元醇;

[0019] 其中,所述固化剂组分B为至少包含以下组分的混合物,

[0020] (B1) 40-70wt%的芳香族二胺类扩链剂;

[0021] (B2) 30-60wt%的聚氧化乙烯二元醇;

[0022] 其中,所述聚硅氧烷类微球组分C的粒径为0.2-8.0微米,折射率为1.40-1.46;优选地,所述聚硅氧烷类微球组分C在聚氨酯预聚物组分A中的添加量为0.01-0.1wt%。

[0023] 在一个具体的实施方案中,聚氨酯预聚物组分A为包含下述组分的反应产物:

[0024] (A1) 15.5-18.5wt%的甲苯二异氰酸酯(TDI)和22.0-35.5wt%的二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI);所述甲苯二异氰酸酯是2,4-TDI和2,6-TDI的混合物,其中2,4-TDI的含量为80-100%;所述环己基甲烷二异氰酸酯中2,4-HMDI的含量为6-10%;

[0025] (A2) 42.0-55.0wt%的聚四亚甲基醚二醇;优选地,所述的聚四亚甲基醚二醇分子量为650-1500,优选分子量为1000;

[0026] (A3) 4.0-7.5wt%的小分子二元醇;优选地,所述的小分子二元醇的分子量小于200,优选选自乙二醇、一缩乙二醇、二缩乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、一缩丙二醇、三丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇或1,6-己二醇中的一种或多种,更优选

为一缩二乙二醇、1,3-丁二醇或其混合物。

[0027] 在一个具体的实施方案中,所述聚氨酯预聚物组分A是由反应组分在持续搅拌下反应得到的反应产物,反应温度为40-100℃,反应时间为4-12h;所述聚氨酯预聚物组分A的异氰酸酯基(NCO)含量为7.0-10.0wt%,优选为7.5-9.5wt%。

[0028] 在一个具体的实施方案中,所述聚氨酯预聚物组分A中至少包含一种液态聚丁二烯类组分,含量为0.1-0.6wt%,优选为0.2-0.4wt%。

[0029] 在一个具体的实施方案中,所述固化剂组分B为至少包含下述组分的混合物:

[0030] (B1) 55-65wt%的芳香族二胺类扩链剂,优选地,所述的芳香族二胺类扩链剂至少包含3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二胺(MOCA)、3,5-二甲硫基甲苯二胺(DMTDA)、3,5-二乙基甲苯二胺(DETDA)、4,4'亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)(M-CDEA)、4,4'亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)(M-DEA)和1,3-丙二醇双(4-氨基苯甲酸酯)(740M)中的一种或多种,优选为MOCA或MOCA与M-CDEA的混合物;

[0031] (B2) 35-45wt%的聚氧化乙烯二元醇;优选地,所述的聚氧化乙烯二元醇(B2)的相对分子质量为600-1500,优选相对分子质量为1000。

[0032] 在一个具体的实施方案中,所述固化剂组分B为至少包含的芳香族二胺类扩链剂和聚氧化乙烯二元醇组分在60-110℃物料温度下,持续搅拌下形成的均匀、稳定混合物。

[0033] 在一个具体的实施方案中,所述聚硅氧烷类微球组分C的粒径为1.0-6.0微米;折射率为1.42-1.45;优选地,所述聚硅氧烷类微球组分C在聚氨酯预聚物组分A中的添加量为0.03-0.06wt%。

[0034] 另一方面,一种化学机械抛光垫窗口,窗口材料的硬度45-75D,所述窗口材料由包括以下的步骤制备而成:

[0035] 步骤1,提供权利要求1~7任一项所述的聚氨酯组合物,所述聚氨酯组合物至少包含:聚氨酯预聚物组分A,固化剂组分B,聚硅氧烷类微球组分C;

[0036] 步骤2,将聚氨酯预聚物组分A、固化剂组分B和聚硅氧烷类微球组分C形成反应性混合物;

[0037] 步骤3,使反应性混合物经历真空脱气工序;

[0038] 步骤4,使反应性混合物经历固化工序。

[0039] 在一个具体的实施方案中,所述固化剂组分B和聚氨酯预聚物组分A的反应性基团的化学计量比(即 $([OH]+[NH_2])/[NCO]$)为0.8-1.0。

[0040] 在一个具体的实施方案中,所述真空脱气工序为将反应性混合物注入模具,在不大于-99KPa的相对真空度下停留6-20Min;优选地,所述固化工序为将反应性混合物在80-120℃的温度氛围下停留12-48h,优选在95-115℃的温度氛围下停留16-24h。

[0041] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0042] 本发明的聚氨酯组合物包含聚氨酯预聚物组分A、固化剂组分B和聚硅氧烷类微球组分C,由其制造的浇注型聚氨酯弹性体,具有高的光透过性,且其硬度和动态机械性等物性可以容易的被调整,适宜用作化学机械抛光垫窗口材料。

[0043] 采用本发明聚氨酯组合物制成的抛光垫窗口材料,窗口材料的硬度在45-75D范围内可调,可适配不同硬度规格的抛光垫;并且,窗口表面在一定粗糙程度($R_a \leq 10$ 微米)下,在630nm附近波长光的单透过率和双透过率高。

具体实施方式

[0044] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0045] 本发明所述的聚氨酯组合物至少包含:聚氨酯预聚物组分A、固化剂组分B、和聚硅氧烷类微球组分C。

[0046] 其中,所述的聚氨酯预聚物组分A,它是由一定量的甲苯二异氰酸酯(TDI)和二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)的混合物,与一定量的聚四亚甲基醚二醇(PTMEG),与一定量的小分子二元醇的反应产物。

[0047] 具体地,所述聚氨酯预聚物组分A为包含以下组分的反应产物:

[0048] (A1) 14.0-20.0wt%的甲苯二异氰酸酯(TDI)和20.0-38.0wt%的二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI);

[0049] (A2) 39.0-57.0wt%的聚四亚甲基醚二醇;

[0050] (A3) 3.0-9.0wt%的小分子二元醇。

[0051] 一个优选的方案中,所述聚氨酯预聚物组分A为包含下述组分的反应产物:

[0052] (A1) 15.5-18.5wt%的甲苯二异氰酸酯(TDI)和22.0-35.5wt%的二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI);

[0053] (A2) 42.0-55.0wt%的聚四亚甲基醚二醇;优选地,所述的聚四亚甲基醚二醇分子量为650-1500,优选分子量为1000;

[0054] (A3) 4.0-7.5wt%的小分子二元醇;优选地,所述的小分子二元醇的分子量小于200,优选选自乙二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、一缩二丙二醇、三丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇或1,6-己二醇中的一种或多种,更优选为一缩二乙二醇、1,3-丁二醇或其混合物。

[0055] 本发明涉及的甲苯二异氰酸酯(TDI)是常见工业化学品,万华化学、巴斯夫及科思创等均有市售产品。TDI工业品以2,4-TDI和2,6-TDI质量比80:20的混合物(简称TDI-80)为主,此外还有TDI-100(纯2,4-TDI)。

[0056] 本发明涉及的甲苯二异氰酸酯,2,4-TDI的含量为80-100%。本发明中,通过按一定质量比掺混TDI-100和TDI-80工业品,获得2,4-TDI质量分数为80-100%的TDI。

[0057] 在本发明中,以聚氨酯预聚物的反应物总量计,甲苯二异氰酸酯(TDI)在反应物中的用量为14.0-20.0wt%,例如包括但不限于14wt%、15wt%、16wt%、17wt%、18wt%、19wt%、20wt%,优选15.5-18.5wt%。

[0058] 本发明涉及的二环己基甲烷二异氰酸酯是一种脂环族二异氰酸酯,简称为HMDI,HMDI分子内有两个对称的环己基,与甲苯二异氰酸酯相比具有低的反应活性,且适宜制造具有优异光稳定性的透明聚氨酯材料。HMDI包括2,4-HMDI和4,4-HMDI两种异构体,常见HMDI工业品以4,4-HMDI异构体为主。本发明涉及的HMDI包含了6-10%的2,4-HMDI,市售产品如科思创Desmodur W和万华化学Wannate H1210。

[0059] 本发明中,二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)在反应物中的用量为20.0-38.0wt%,例如包括但不限于20wt%、22wt%、24wt%、26wt%、28wt%、30wt%、32wt%、34wt%、36wt%、38wt%,优选为22.0-35.5wt%。

[0060] 本发明中,聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)在反应物中的用量为39.0-57.0wt%,例如

包括但不限于39wt%、40wt%、41wt%、42wt%、43wt%、44wt%、45wt%、46wt%、47wt%、48wt%、49wt%、50wt%、51wt%、52wt%、53wt%、54wt%、55wt%、56wt%、57wt%，优选42.0-55.0wt%；聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG) 优选分子量为650-1500，例如为650、700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500等，更优选分子量为1000，例如美国INVISTA公司、日本三菱化学、德国巴斯夫公司等均有相应的市售产品。

[0061] 本发明中，小分子二元醇在反应物中的用量为3.0-9.0wt%，例如包括但不限于3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%，优选4.0-7.5wt%；所述的小分子二元醇的分子量小于200，如选自乙二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、一缩二丙二醇、三丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和1,6-己二醇的一种或多种的混合物，优选一缩二乙二醇 (简称为DEG)、1,3-丁二醇 (简称为1,3-BG) 或其混合物。

[0062] 本发明的聚氨酯预聚物，可以由本领域的常规方法制备。例如由包括异氰酸酯组分、聚四亚甲基醚二醇和小分子二元醇等的原料组分在持续搅拌下完成。通常反应温度为40-100℃，例如40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃，优选60-80℃，反应时间为4-12h，例如4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h、12h，优选6-10h。

[0063] 所述的聚氨酯预聚物组分A的异氰酸酯基 (NCO) 含量为7.0-10.0wt%，例如7wt%、7.5wt%、8wt%、8.5wt%、9wt%、9.5wt%、10wt%，优选7.5-9.5wt%。

[0064] 本发明的聚氨酯预聚物中优选至少还包含一种液态聚丁二烯类组分，所述聚丁二烯是非官能化的液态聚丁二烯和/或马来酸酐接枝液态聚丁二烯，平均分子量为2000-6000g/mol。本发明涉及的非官能化的液体聚丁二烯和马来酸酐接枝液体聚丁二烯没有特别限定，但例如可以举出POLYVEST 110 (EVONIK)、POLYWEST 130 (EVONIK) 等非官能化的液体聚丁二烯；POLYVEST EP MA120 (EVONIK)、OLYVEST MA75 (EVONIK) 等马来酸酐接枝液体聚丁二烯。

[0065] 在本发明中，为便于向聚氨酯预聚物中添加所述聚丁二烯，通常将聚丁二烯溶解于脂肪族二酸酯类化合物中，形成低粘度的聚丁二烯溶液。一般地，聚丁二烯化物与脂肪族二酸酯类化合物的质量比为1:0.5-1:5，例如1:0.5、1:1、1:1.5、1:2、1:2.5、1:3、1:3.5、1:4、1:4.5、1:5等，优选1:1-1:3。

[0066] 所述脂肪族二酸酯类化合物选自己二酸二甲酯、己二酸二丁酯、己二酸二正己酯、己二酸二辛酯、癸二酸二乙酯、癸二酸二丁酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二辛酯中的一种或两种以上。

[0067] 本发明的聚氨酯预聚物组分A中，液态聚丁二烯类组分的含量为0.1-0.6wt%，例如0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%、0.6wt%等，优选为0.2-0.4wt%。

[0068] 本发明的聚氨酯预聚物组分A中，任选地，在制备过程中可以添加一定量的酸性物质，包括：酰氯类，如己二酰氯、苯甲酰氯和苯磺酰氯的一种或多种混合物，磷酸酯类，如磷酸二正丁酯、磷酸二异辛酯的一种或多种混合物。添加量一般为10-200ppm，以聚氨酯预聚物总量计。

[0069] 本发明所述的聚氨酯组合物包含的固化剂组分B，它是由芳香族二胺类扩链剂和聚氧化乙烯二元醇形成的混合物。具体地，所述固化剂组分B为至少包含以下组分的混合物，

[0070] (B1) 40-70wt%的芳香族二胺类扩链剂；

[0071] (B2) 30-60wt %的聚氧化乙烯二元醇。

[0072] 一个优选的方案中,所述固化剂组分B为至少包含以下组分的混合物,

[0073] (B1) 55-65wt %的芳香族二胺类扩链剂;

[0074] (B2) 35-45wt %的聚氧化乙烯二元醇。

[0075] 本发明所述的芳香族二胺类扩链剂至少包含3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二胺(MOCA),也可以包括3,5-二甲硫基甲苯二胺(DMTDA)、3,5-二乙基甲苯二胺(DETDA)、4,4'亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)(M-CDEA)、4,4'亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)(M-DEA)和1,3-丙二醇双(4-氨基苯甲酸酯)(740M)的一种或多种,优选为MOCA或MOCA与M-CDEA的混合物;所述固化剂组分按100质量份计,其中芳香族二胺类扩链剂用量为40-70wt %,例如包括但不限于40wt %、45wt %、50wt %、55wt %、60wt %、65wt %、70wt %,优选含量为55-65wt %;

[0076] 本发明所述的聚氧化乙烯二元醇的相对分子质量为600-1500,例如600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500等,优选相对分子质量为1000;所述固化剂组分按100质量份计,其中聚氧化乙烯二元醇的用量为30-60wt %,例如30wt %、35wt %、40wt %、45wt %、50wt %、55wt %、60wt %,优选用量为35-45wt %。

[0077] 本发明所述的聚氧化乙烯二元醇的金属离子(铁钠钾)含量应小于5ppm,尤其是钾离子,控制其最大含量分别为3ppm,优选最大含量分别为2ppm。金属离子的测定方法参考《GB/T 12008.4-2009塑料聚醚多元醇第4部分:钠和钾的测定》所述方法。相应的市售产品,如陶氏化学商品名为CARBOWAX SENTRY PEG600、PEG1000和PEG1500的产品,韩农化学商品名为KOREMUL PEG600A、PEG1000A和PEG1500A的产品。

[0078] 本发明中固化剂组分B的形成方法,包括,首先将片状固体MOCA在110-120℃下加热熔融形成液体化合物的过程,再将聚氧化乙烯二元醇维持在60-110℃物料温度的过程,最后将一定质量比的液体MOCA与聚氧化乙烯二元醇的种组分在续搅拌下形成均匀、稳定混合物的过程。在形成固化剂组分B的过程中,除MOCA外还包括其它芳香族二胺类扩链剂,优选为MOCA与M-CDEA的混合物,M-CDEA在固化剂组分B中的含量为≤3%,优选≤2%。

[0079] 本发明中,聚硅氧烷类微球组分C具有0.2-8.0微米的直径分布,优选其直径分布为1.0-6.0微米;聚硅氧烷类微球组分C的折射率为1.40-1.46,优选为1.42-1.45。

[0080] 本发明中,聚硅氧烷类微球组分C是施加于聚氨酯预聚物中,经持续搅拌形成均匀混合物,聚硅氧烷类微球组分C在聚氨酯预聚物中添加量为0.01-0.1wt %,优选为0.03-0.06wt %。

[0081] 本发明中,聚硅氧烷类微球组分C是可选自信越化学牌号为KMP-590、KMP-702、KMP-701、X-52-854和X-52-1621的一种或两种以上。

[0082] 本发明所述的化学机械抛光垫窗口材料,由聚氨酯预聚物组分A、固化剂组分B和聚硅氧烷类微球组分C按照一定配比形成的反应性混合物而得到。其中,固化剂组分B和聚氨酯预聚物组分A的反应性基团的化学计量比(即([OH]+[NH₂])/[NCO])为0.8-1.0,优选0.84-0.92;所述反应性混合物是在一定物料温度下,持续搅拌一定时间而得到。

[0083] 通常,聚氨酯预聚物组分A为50-60℃,固化剂组分B为60-110℃;适宜的搅拌桨型式包括圆饼形桨、“工”字和“王”字桨。在本发明的一个实施例中,反应性混合物的质量为600克,适宜的转速为600rpm,适宜的搅拌时间为2Min。

[0084] 在本发明中,所述化学机械抛光垫窗口材料的制造包括使反应性混合物经历真空

脱气工序,具体是将搅拌形成的反应性混合物快速注入模具中,在不大于-99KPa的相对真空度下停留6-20Min;在本发明的实施例中,将搅拌形成的反应性混合物快速注入铝材质的长方体模具中(模腔内壁涂覆有特氟龙内衬),并将模具放入80℃的真空烘箱中,在-100KPa的相对真空度下停留10Min。

[0085] 在本发明中,所述化学机械抛光垫窗口材料的制造,包括使真空脱气后的成型物经历固化工序,所述固化工序为将真空脱气后的成型物在80-120℃的温度氛围下停留12-48h,优选在95-115℃的温度氛围下停留16-24h。

[0086] 在本发明中,经所述固化工序后的窗口材料的硬度在24-26℃下为45-75D。

[0087] 本发明具有整体窗(Integral Window)的化学机械抛光垫的制造包括:

[0088] 通过切割、铣、磨的方法而加工形成特定形状的窗口块,通常是长方体,长度约为57mm,宽度约为19mm,高度为30-60mm;

[0089] 将窗口块固定于圆形模具基座的特定位置,位置变化主要依据于圆形模具直径不同(主要包括660mm和906mm两个规格);

[0090] 在模具中心浇注形成抛光垫的反应性聚氨酯混合物,使混合物在模具中自然流动形成类似于蛋糕(Cake)的制品,Cake高度一般为30-60mm;

[0091] 使包含整体窗的Cake在一定条件下,反应性的活性基团进行完全发生,一般在105℃下停留16H;使Cake维持一定温度,一般是50-100℃,优选65-85℃,将Cake切割形成片材,或根据需要将其表面进行砂磨处理。

[0092] 在本发明中,按照上述制造过程得到的化学机械抛光垫的整体窗的表面粗糙度(Ra)≤10微米,在630nm波长下具有较高的光透过率。

[0093] 下面通过更具体的实施例进一步解释说明本发明,但不构成任何的限制。

[0094] 以下实施例和比较例中所涉及的主要原料如下:

[0095] TDI-80:甲苯二异氰酸酯,2,4-TDI的质量分数约为80%,万华化学产品牌号为Wannate TDI-80。

[0096] TDI-100:甲苯二异氰酸酯,2,4-TDI的质量分数约为99.9%,万华化学产品牌号为Wannate TDI-100。

[0097] TDI-90:甲苯二异氰酸酯,2,4-TDI的质量分数约为90%,由Wannate TDI-80和Wannate TDI-100按照质量比为1:1配制。

[0098] HMDI:二环己基甲烷二异氰酸酯,2,4-HMDI含量约为9.5wt%,万华化学产品牌号为Wannate H1210。

[0099] P-1000:分子量为1000,日本三菱化学产品PTMEG-1000。

[0100] DEG:一缩二乙二醇,纯度>99.9wt%,科密欧。

[0101] 1,3-BG:1,3-丁二醇,纯度>99.9wt%,阿拉丁。

[0102] Polyvest 130,平均分子量约为g/mol,Evonik产品。按质量比5:1:4,分别称取己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯和Polyvest 130,混合均匀形成Polyvest 130混合物,记做5132。

[0103] 磷酸二异辛酯(IOAP):纯度>99.4wt%,阿拉丁。

[0104] MOCA:3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二胺,中国台湾双邦。

[0105] M-CDEA:4,4'亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺),苏州湘园。

[0106] PEG-1000A:聚氧乙烯二醇,Mn约为1000,Fe:1.8ppm,Na:1.2ppm,K:1.5ppm,韩农化学。

[0107] KMP-702:信越化学,折射率为1.43,平均直径为2微米。

[0108] KMP-701:信越化学,折射率为1.43,平均直径为3.5微米。

[0109] 聚氨酯预聚物组分A的制备

[0110] 预聚物A-1的制备:

[0111] 首先,根据预聚物A-1配方TDI-80:HMDI:PTMEG-1000:DEG:1,3-BG=16.5:24.8:54.4:3.6:0.7(质量比),准备原料。

[0112] 其次,取洁净的1000ml三口烧瓶及搅拌桨等,烘干备用,检查油浴加热系统。称取165.0g的TDI-80、248.0g的HMDI和0.15g的IOAP,并加入至干燥的三口烧瓶中,20±2℃下持续搅拌(转速约150rpm)15min,使其充分混合,备用。称取544.0g的PTMEG-1000,并加入至烧瓶中,并持续搅拌(转速约220rpm),加入期间确保反应混合物温度≤85℃,加料结束后,维持反应物温度70±2℃。约2h后(PTMEG-1000加料结束开始计),将36.0g的DEG和7.0g的1,3-BG加入至烧瓶,并维持反应物温度70±2℃,约3h后(DEG加料结束开始计),将0.28g的5132加入至烧瓶。约4h后(DEG加料结束开始计),测定NCO含量,测试至为7.7±0.2%,即达到反应终点。

[0113] 最后,将预聚物A真空脱泡0.5h,密封,备用。

[0114] 预聚物A-(2-9)的制备:

[0115] 制备方法与预聚物A-1的相同,合成配方如表1,其中,TDI、HMDI、PTMEG-1000、DEG、1,3-BG和5132的百分比是指各自占这六种原料质量之和的比例;IOAP的比例是指其占TDI、HMDI、PTMEG-1000、DEG和1,3-BG质量之和的比例。

[0116] 表1预聚物A-(1-9)的配方组成

	TDI (wt%)	HMDI (wt%)	P-1000 (wt%)	DEG (wt%)	1,3-BG (wt%)	5132 (wt%)	IOAP (ppm)	NCO 含量 (wt%)
A-1	TDI-80 16.5	24.8	54.4	3.6	0.7	0.28	150	7.70
A-2	TDI-80 15.8	29.3	49.5	4.7	0.7	0.29	150	8.32
A-3	TDI-80 18.1	31.2	43.7	7.0	0	0.28	150	9.30
[0117] A-4	TDI-90 16.4	24.8	54.3	3.6	0.7	0.34	120	7.76
A-5	TDI-90 15.8	29.3	49.5	4.7	0.7	0.32	120	8.35
A-6	TDI-90 18.1	31.2	43.7	7.0	0	0.32	120	9.32
A-7	TDI-100 16.5	24.8	54.4	3.6	0.7	0.36	100	7.72
A-8	TDI-100 15.8	29.3	49.5	4.7	0.7	0.35	100	8.26
A-9	TDI-100 18.1	31.2	43.7	7.0	0	0.36	100	9.28

[0118] 实施例1

[0119] 反应性混合物制备:

[0120] 首先,按照表2中实施例1的基础配比,PEG-1000A/MOCA=22.2/27.1形成固化剂B。具体步骤为,取洁净的1000ml三口烧瓶及搅拌桨等,烘干备用;将固体MOCA放置于120℃烘箱中加热融化成液态备用;称取222克PEG-1000A加入三口烧瓶中,维持料温约100℃,约100rpm的持续搅拌;向三口烧瓶中加入271克备用的液态MOCA,持续搅拌30Min以上,得到均匀、稳定的固化剂组分B。

[0121] 称取402.0g的聚氨酯预聚物A-1,放置于55℃烘箱中备用。

[0122] 然后,称取0.12g的KMP-702加入预聚物A-1中,在100rpm下混合30min得到均匀混合物,再将198g的固化剂B加入上述混合物中,并用圆饼形桨在600rpm下搅拌2Min,之后快速注入铝材质的模具中,模腔的大小为长*宽*高=152.4*76.2*76.2mm,模腔内壁涂覆有特氟龙内衬;将模具放入80℃的真空烘箱中,在-100KPa的相对真空度下停留10Min。

[0123] 最后,将真空脱气后的成型物在105℃的温度氛围下停留16h,完成固化。

[0124] 将实施例1制得的试样,进行硬度和模量测试,方法如下:

[0125] 硬度:采用日本TECLOCK邵氏D型硬度计,按照GB/T 531.1-2008测试。

[0126] 储能模量(E'):定量表征聚氨酯弹性体材料响应于所施加的变形而表现出的弹性行为的能力,它由型号为DMA861e (METTLER公司)在剪切模式下测得,频率为1Hz,升温速率为3℃/min。

[0127] 经测量,实施例1制得试样在24℃下硬度为48D, E' 在40℃和50℃的数值分别为79.2和66.6MPa。

[0128] 实施例2-18

[0129] 参照实施例1,实施例2-18的反应性混合物的制备、固化及物性测试结果如表2所示。

[0130] 对比例1、2分别是行业内应用的两款商业化产品,对比例3是CN 112574386B中所披露的窗口材料。

[0131] 所列举对比例1-3中的窗口材料具有大致相同的原料组成,但均又不同于本发明所述的原料组成。对比例是由甲苯二异氰酸(TDI)、环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI,它预聚物中的含量<12wt%)和聚四氢呋喃二醇(PTMEG)、一缩二乙二醇(DEG)形成的聚氨酯预聚物,与3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二胺(MOCA)得到的聚氨酯窗口材料。

[0132] 相比实施例1-18,对比例4-9是由不含聚硅氧烷类微球组分C的组合物而得到。

[0133] 表2实施例1-18的反应性混合物的组成及物性

[0134]

	预聚体 A 组分	固化剂配比及占比			C 组分	硬度 (D)	储能模量 (MPa)	
		PEG-1000A	MOCA	M-CDEA			40°C	50°C
实施例 1	A-1, 100	22.2, 45%	27.1, 55%	0, 0	KMP-702 0.03%	48D	79.2	66.6
实施例 2	A-1, 100	21.8, 44%	27.9, 56%	0, 0	KMP-702 0.036%	50D	81.6	73.0
实施例 3	A-1, 100	20.4, 42%	27.3, 56%	0.97, 2%	KMP-702 0.04%	54D	97.8	83.0
实施例 4	A-1, 100	18.9, 40%	28.4, 60%	0, 0	KMP-702 0.05%	58D	118.2	93.4
实施例 5	A-1, 100	17.5, 38%	27.8, 60.2%	0.83, 1.8%	KMP-701 0.032%	61D	128.8	98.4
实施例 6	A-1, 100	12.3, 30%	28.8, 70%	0, 0	KMP-701 0.05%	65D	149.2	116.6
实施例 7	A-5, 100	27.2, 48%	29.4, 52%	0, 0	KMP-702 0.028%	47D	74.3	62.8
实施例 8	A-5, 100	23.7, 44%	30.2, 56%	0, 0	KMP-702 0.035%	50D	82.4	72.8
实施例 9	A-5, 100	20.5, 40%	30.3, 59%	0.5, 1%	KMP-702 0.042%	55D	98.6	83.8
实施例 10	A-5, 100	18.9, 41%	28.4, 59%	0, 0	KMP-702 0.05%	59D	120.0	94.6
实施例 11	A-5, 100	17.6, 36%	30.2, 62%	0.98, 2%	KMP-701 0.036%	65D	150.6	117.0

[0135]	实施例 12	A-5, 100	14.0, 30%	31.2, 70%	0, 0	KMP-701 0.052%	70D	194.4	150.6
	实施例 13	A-9, 100	32.2, 50%	32.2, 50%	0, 0	KMP-702 0.034%	49D	81.0	68.8
	实施例 14	A-9, 100	27.3, 45%	33.4, 55%	0, 0	KMP-702 0.04%	54D	96.9	82.4
	实施例 15	A-9, 100	22.8, 40%	33.5, 58.6%	0.80, 1.4%	KMP-702 0.05%	59D	122.0	94.0
	实施例 16	A-9, 100	22.7, 40%	34.2, 60%	0, 0	KMP-702 0.056%	63D	142.0	110.6
	实施例 17	A-9, 100	16.3, 32%	34.3, 67%	0.5, 1%	KMP-701 0.03%	68D	172.4	134.5
	实施例 18	A-9, 100	15.5, 31%	34.7, 69%	0, 0	KMP-701 0.05%	75D	234.2	190.0
	对比例 1	-	--	-	-	-	66D	152.3	118.0
	对比例 2	-	--	-	-	-	64D	148.0	112.2
	对比例 3	-	-	-	-	-	72D	109.4	82.5
	对比例 4	A-1, 100	22.2, 45%	27.1, 55%	0, 0	0	48D	81.2	69.5
	对比例 5	A-1, 100	18.9, 40%	28.4, 60%	0, 0	0	58D	115.2	93.3
	对比例 6	A-5, 100	27.2, 48%	29.4, 52%	0, 0	0	47D	74.0	65.1
	对比例 7	A-5, 100	18.9, 41%	28.4, 59%	0, 0	0	59D	116.0	93.8
	对比例 8	A-9, 100	32.2, 50%	32.2, 50%	0, 0	0	49D	76.8	65.7
	对比例 9	A-9, 100	22.7, 40%	34.2, 60%	0, 0	0	63D	146.0	105.8

[0136] 在本发明中,使用包含聚氨酯预聚物组分A、固化剂组分B和聚硅氧烷类微球组分C的组合物,并通过对各组分比例控制得到的抛光垫窗口材料,具有可调整的硬度和动态机械性等物性,将与不同物性的抛光垫具有更高的匹配性。相反的,对比例1、2和3窗口材料的硬度和动态机械性特征调整范围受限。

[0137] 将实施例1-18制得的试样,在数控机床上通过切割和铣加工形成长方体,长度约为57mm,宽度约为19mm,高度为40mm;进一步制作形成具有整体窗(Integral Window)的化学机械抛光层,其根据应用需求具有不同的表面粗糙度。

[0138] 本发明中,窗口光透过率的测试方法如下:

[0139] 首先,在配置有360-1100nm的光纤光谱仪和360-2500nm卤钨灯光源的光透过率测试设备中,预先处理去除测试设备和环境的噪声;接着,将包含整体窗的抛光层放置于测试系统支架上,调整抛光层位置,使经准直透镜入射的光透过窗口中部,透射光经准直透镜接收,并经过光纤耦合到光谱仪中,由此测得在360-1100nm范围内的单透光率,如表3;通过将测试设备重新配置进行双透过率的测试,具体包括,选用一根反射光纤(6V1的分叉光纤)代替透射光纤,分别与光纤光谱仪和光源连接,反射光纤探头置于测试系统支架上的整体窗正下方;选用一块硅覆晶片置于整体窗上,由此测得在360-1100nm范围内的双透光率,如表

3。

[0140] 表3具有一定粗糙度的整体窗的光透过率

抛光层	窗口	厚度 (mm)	Ra (μm)	630nm 波长单透过率 (%)	630nm 波长双透过率 (%)
TP-1	实施例 2	2.04	0.8	56.8	43.2
TP-2	实施例 8	2.02	1.1	60.4	44.0
TP-3	实施例 13	2.03	1.0	63.0	44.6
TP-4	实施例 5	2.03	0.9	57.9	39.6
TP-5	实施例 10	2.05	1.2	62.2	45.0
TP-6	实施例 15	2.02	4.2	51.0	38.8
TP-7	实施例 6	2.03	5.6	47.4	37.8
TP-8	实施例 11	2.04	5.8	49.6	42.2
TP-9	实施例 16	2.03	8.2	44.0	38.2
TP-10	实施例 17	2.02	8.4	45.8	37.8
TP-11	实施例 12	2.03	5.0	66.6	46.7
TP-12	对比例 4	2.05	0.8	57.2	36.2
TP-13	对比例 5	2.02	1.2	60.6	37.2
TP-14	对比例 6	2.04	1.0	64.0	38.4
TP-15	对比例 7	2.03	0.9	66.2	38.7
TP-16	对比例 8	2.02	5.4	50.2	34.0
TP-17	对比例 9	2.03	8.0	48.0	34.6
	对比例 1	2.03	5.4	35.2	24.0
	对比例 2	2.04	3.0	34.8	23.4
	对比例 3	2.03	5.2	44.0	30.4

[0143] 在本发明中,由包含聚氨酯预聚物组分A、固化剂组分B和聚硅氧烷类微球组分C的组合物得到的窗口材料,经进一步的浇注、固化、切片和砂光后所得到的含整体窗的抛光层,窗口表面在一定粗糙程度 ($Ra \leq 10$ 微米) 下,在630nm附近波长光的单透过率和双透过率明显优于对比例1-3;此外,由不含聚硅氧烷类微球组分C的组合物而得到的抛光垫窗口,相对于本发明实施例的抛光垫窗口,也具有较差的双透光率。

[0144] 本领域技术人员可以理解,在本说明书的教导之下,可对本发明做出一些修改或调整。这些修改或调整也应当在本发明权利要求所限定的范围之内。