



(21) 申請案號：107130962

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 04 日

(51) Int. Cl. : G03F7/11 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2017/09/06 美國

62/554,695

(71) 申請人：德商馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72) 發明人：姚 暉蓉 YAO, HUIRONG (US) ; 趙俊衍 CHO, JOONYEON (KR) ; 萊罕 M 戴

莉爾 RAHMAN, M. DALIL (US)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

TW 201443159A

TW 201629624A

TW 201642030A

US 2016/0230019A1

審查人員：黃珈菱

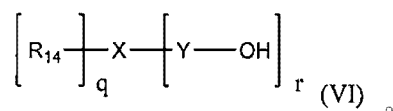
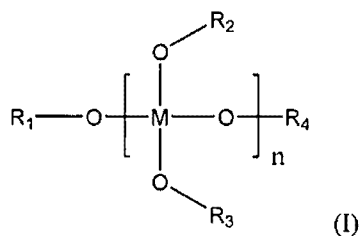
申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 65 頁

(54) 名稱

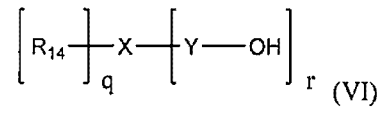
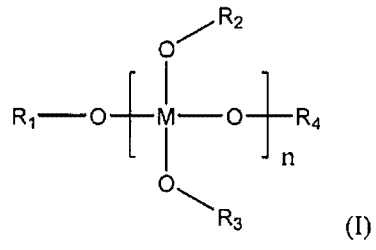
含有旋轉塗佈無機氧化物的組合物、製造電子裝置之方法以及在矽基板上塗佈硬遮罩組合物之方法

(57) 摘要

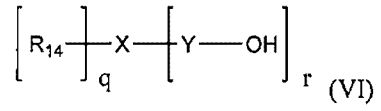
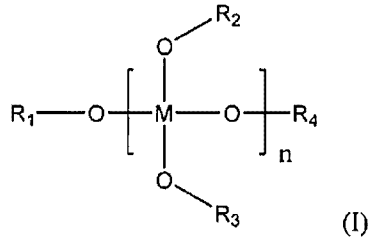
本發明係關於一種包含組分 a、組分 c 及組分 d 及視情況選用之組分 b 的組合物，其中，組分 a 為具有結構(I)之金屬化合物，視情況選用之組分 b 為具有結構(VI)之多元醇添加劑，組分 c 為高效能聚合物添加劑，且組分 d 為溶劑。本發明進一步關於在用於製造電子裝置之方法中使用此組合物，該等方法經由在半導體基板上形成包含金屬氧化物之經圖案化的高 K 材料膜，或經由形成覆蓋半導體基板之經圖案化的金屬氧化物包含層，該層可用於使用氟電漿選擇性蝕刻該半導體基板。



The present invention relates to a composition comprising; components a. c. and d; and optional component b. wherein, component a. is a metal compound having the structure (I), optional component b., is a polyol additive, having structure (VI), component c. is a high performance polymer additive, and component d. is a solvent. The present invention further relates to using this compositions in methods for manufacturing electronic devices through either the formation of a patterned films of high K material comprised of a metal oxide on a semiconductor substrate, or through the formation of patterned metal oxide comprised layer overlaying a semiconductor substrate which may be used to selectively etch the semiconductor substrate with a fluorine plasma.



特徵化學式：





I755564

【發明摘要】

【中文發明名稱】

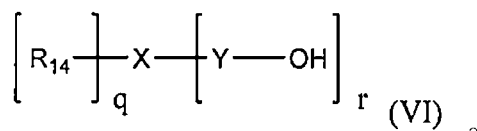
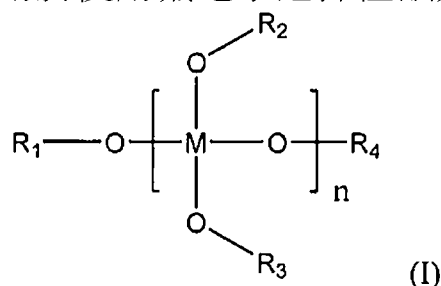
含有旋轉塗佈無機氧化物的組合物、製造電子裝置之方法以及在矽基板上塗佈硬遮罩組合物之方法

【英文發明名稱】

SPIN-ON INORGANIC OXIDE CONTAINING COMPOSITION, METHOD OF MANUFACTURING AN ELECTRONIC DEVICE AND PROCESS OF COATING A HARD MASK COMPOSITION ON SILICON SUBSTRATES

【中文】

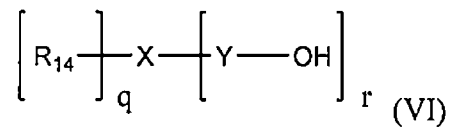
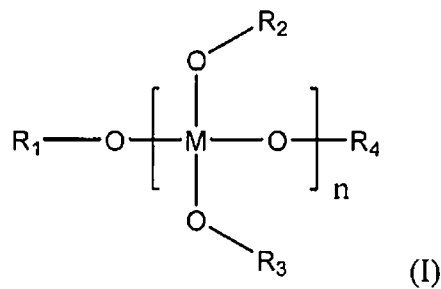
本發明係關於一種包含組分a、組分c及組分d及視情況選用之組分b的組合物，其中，組分a為具有結構(I)之金屬化合物，視情況選用之組分b為具有結構(VI)之多元醇添加劑，組分c為高效能聚合物添加劑，且組分d為溶劑。本發明進一步關於在用於製造電子裝置之方法中使用此組合物，該等方法經由在半導體基板上形成包含金屬氧化物之經圖案化的高K材料膜，或經由形成覆蓋半導體基板之經圖案化的金屬氧化物包含層，該層可用於使用氟電漿選擇性蝕刻該半導體基板。



【英文】

The present invention relates to a composition comprising;

components a, c, and d; and optional component b, wherein, component a, is a metal compound having the structure (I), optional component b, is a polyol additive, having structure (VI), component c, is a high performance polymer additive, and component d, is a solvent. The present invention further relates to using this compositions in methods for manufacturing electronic devices through either the formation of a patterned films of high K material comprised of a metal oxide on a semiconductor substrate, or through the formation of patterned metal oxide comprised layer overlaying a semiconductor substrate which may be used to selectively etch the semiconductor substrate with a fluorine plasma.



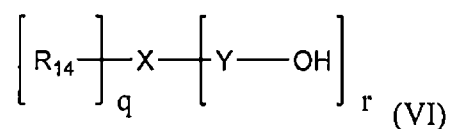
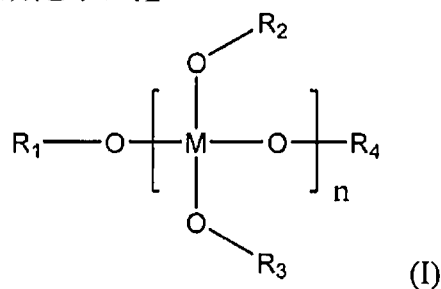
【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

含有旋轉塗佈無機氧化物的組合物、製造電子裝置之方法以及在矽基板上塗佈硬遮罩組合物之方法

【英文發明名稱】

SPIN-ON INORGANIC OXIDE CONTAINING COMPOSITION, METHOD OF MANUFACTURING AN ELECTRONIC DEVICE AND PROCESS OF COATING A HARD MASK COMPOSITION ON SILICON SUBSTRATES

【技術領域】

【0001】 本發明係關於包含可溶性多配位體取代金屬化合物、高效能視情況選用之多元醇添加劑及有用作高K金屬氧化物之空氣穩定前驅體的溶劑的組合物。此等前驅體顯示改良的用於溝槽或通孔微影蝕刻特徵之空隙填充能力，且在加工此等經填充微影特徵之後可得到含有經圖案化的高K金屬氧化物的基質而無需利用化學氣相沈積(chemical vapor deposition, CVD)。此等材料亦可用作硬遮罩材料。

【先前技術】

【0002】 金屬氧化物膜有用於半導體行業中之各種應用，諸如微影硬遮罩、抗反射塗層及電光裝置之底層。

【0003】 舉例而言，光阻組合物用於製造小型化電子組件之微影蝕刻製程中，諸如在製造電腦晶片及積體電路中。一般而言，向基板，諸如用於製造積體電路之矽晶圓施加光阻組合物之薄塗層。隨後焙烤經塗佈之基板以自光阻移除所需量之溶劑。隨後將基板上之光阻膜利於成像地曝露於光化輻射，諸如可見、紫外、遠紫外、電子束、粒子束及X射線輻射，

且顯影以形成圖案。輻射在光阻之曝露區域中引起化學轉化。用顯影劑溶液處理經曝露塗層以溶解且移除光阻之曝露或未曝露於輻射的區域。

【0004】 半導體裝置之小型化趨勢已導致使用對愈來愈短之輻射波長敏感的新型光阻，且亦導致使用複雜多級系統以克服與此小型化相關聯之困難。

【0005】 光微影中之吸收抗反射塗層與底層用於減少由輻射引起之問題，該輻射自通常為高反射性的基板反射。反射輻射引起薄膜干涉效應與反射刻痕。薄膜干涉(或駐波)導致臨界線寬尺寸變化，該等臨界線寬尺寸由隨光阻厚度變化而產生之光阻薄膜中之總光強度的變化造成。反射與入射曝露輻射之干涉會引起駐波效應，其改變穿過厚度之輻射之均勻性。當在含有表面形狀特徵的反射基板上將光阻圖案化時，反射刻痕變得嚴重，該等表面形狀特徵散射穿過光阻膜之光，導致線寬變化，且在極端情況下，形成完全失去所需維度的區域。塗佈於光阻下方及反射基板上之抗反射塗層膜提供光阻之微影效能方面的顯著改良。典型地，在基板上施加底部抗反射塗層且將其固化，隨後施加一層光阻。將光阻利於成像地曝露及顯影。隨後使用各種蝕刻氣體將曝露區域中之抗反射塗層典型地乾燥蝕刻，且由此將光阻圖案傳遞至基板中。

【0006】 含有大量耐火元素之底層可用作硬遮罩以及抗反射塗層。當覆蓋的光阻不能夠提供足夠高的對乾式蝕刻(其用於將圖像傳遞至底層半導體基板中)之耐性時，硬遮罩係有用的。在此類情況中，使用一種稱作硬遮罩的材料，該材料之耐蝕刻性足夠高以將在其上產生之任何圖案傳遞至底層半導體基板中。此成為可能，因為有機光阻不同於底層硬遮罩且有可能找到允許將光阻中之圖像轉移至底層硬遮罩中之蝕刻氣體混合物。

此經圖案化的硬遮罩可隨後與適當蝕刻條件及氣體混合物一起使用以將圖像自硬遮罩轉移至半導體基板中，此為光阻本身藉由單一蝕刻製程不可能實現的任務。

【0007】 在新微影技術中使用多個抗反射層及底層。在光阻不提供足夠乾式蝕刻耐性之情況下，較佳的是在基板蝕刻期間充當硬遮罩且為高蝕刻耐性的光阻之底層及/或抗反射塗層。一種方法為將矽、鈦或其他金屬材料摻入至有機光阻層下方之層中。另外，可將另一高碳含量抗反射或遮罩層置於含有金屬的抗反射層下方，諸如高碳膜/硬遮罩膜/光阻之三層用於改良成像製程之微影效能。可藉由化學氣相沈積(諸如濺鍍)施加習知硬遮罩。但是，與前述習知方法相比，旋轉塗佈之相對簡單性使得膜中具有高濃度金屬材料的新旋轉塗佈硬遮罩或抗反射塗層的研發極合乎需要。

【0008】 已顯示含有金屬氧化物之用於半導體應用的底層組合物提供乾式蝕刻耐性以及抗反射特性。然而，已發現用於形成金屬氧化物膜習知可溶性金屬化合物，諸如金屬醇鹽，對空氣中之濕氣極不穩定，因此產生各種問題，包括存放期穩定性、塗佈問題及效能缺點。金屬氧化物具有在半導體行業中通常使用且認可之溶劑中之溶解性問題。

【0009】 數十年來，二氧化矽(SiO_2)用作閘極氧化物材料。然而，隨著電晶體尺寸之降低，為提高裝置效能，二氧化矽閘極介電質厚度之厚度穩定地降低以增大閘極電容且因此驅動電流。等式1說明電容閘極氧化物與之間之此關係，其中MOSFET (金屬氧化物半導體場效電晶體)建模為簡單平行板電容器，忽略來自Si基板及閘極之量子機械及消耗作用。在等式1中，A為電容器面積； κ 為材料之相對介電常數(對於二氧化矽而言為3.9)； ϵ_0 為自由空間之電容率且t為電容器氧化物絕緣體之厚度。

$$C = \frac{\kappa \epsilon_0 A}{t} \quad \text{等式1}$$

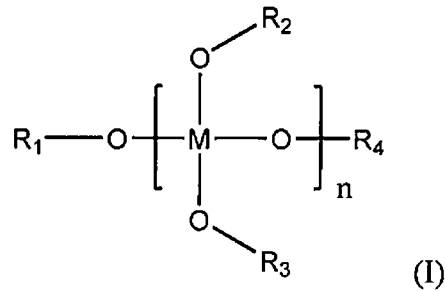
【0010】然而，由於厚度尺度遠低於2 nm，洩漏電流因量子隧穿而大幅度增加。此導致高功率消耗且降低裝置可靠性。為增大閘極電容而無此洩漏電流，二氧化矽閘極介電質需要替換為高 κ (高K)材料(在等式1中亦稱為較大 κ)。某些金屬氧化物有用於作為K值為10或更高的高K金屬氧化物。然而，此等高K金屬氧化物總是使用CVD (化學氣相沈積)沈積。CVD係一種昂貴且需要專用設備的製程，且在具有深通孔或溝槽之圖案基板上不具有良好平坦化。因此存在製備可以自溶液旋轉的且在曝露於空氣之後穩定的旋轉塗佈高K材料的顯著需求。亦存在對此類空氣穩定且熱穩定的高K金屬氧化物調配物之需求，該等調配物可以另外充當良好通孔及溝槽填充材料，顯示出極低空隙形成。此等需求由本發明組合物滿足，本發明組合物可以用高K金屬氧化物前驅體填充經圖案化的基板。在加工此等經填充微影特徵時，得到具有來源於本發明組合物之經圖案化的高K金屬氧化物的基板。除其作為高K材料之用途之外，此等新穎組合物有用於作為硬遮罩且以此能力其亦可用於在半導體基板(例如矽、鍺及類似者)上產生經圖案化的硬遮罩，經由電漿蝕刻製程使基板圖案化。此等硬遮罩圖案可藉由在未經圖案化的基板上經由習知光阻圖案化方法來圖案化新穎組合物塗層產生。替代地此圖案可由填充已經存在於半導體基板或覆蓋的經圖案化的抗蝕物或經圖案化的旋轉塗佈碳層中之形貌產生。在任一硬遮罩施加中，在圖案傳遞至基板完成之後，任何殘留的硬遮罩圖案均可在化學溶液中剝離。

【發明內容】

【0011】本發明係關於一種包含組分a、組分c及組分d以及視情況

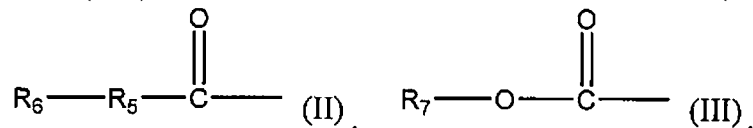
選用之組分b的組合物。

其中，組分a為具有結構(I)之金屬化合物。



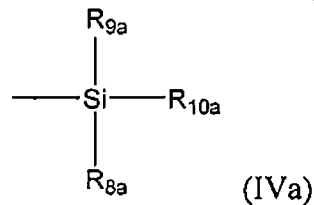
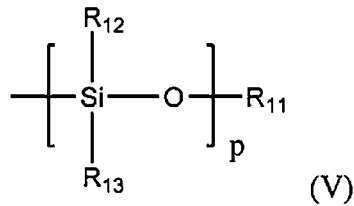
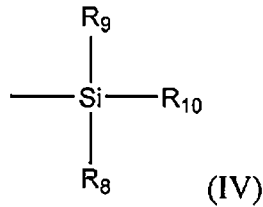
【0012】 在結構(I)中，M為價態為四(4)的金屬；n為1至20的整數，且各R₁、R₂、R₃及R₄為獨立地選自由1)、2)及3)組成之群的部分。

【0013】 在結構(I)中，部分1)為具有結構(II)的第一有機部分。其中，在結構(II)中，R₅選自由以下組成之群：C₂-C₁₀伸烷基、C₃-C₁₂分支鏈伸烷基、C₅-C₁₂伸環烷基、含有C=C雙鍵之C₂-C₁₀伸烷基、含有C=C雙鍵之C₃-C₁₂分支鏈伸烷基及含有C=C雙鍵之C₅-C₁₂伸環烷基；且R₆為氫或具有結構(III)的烷基氧基羰基。其中，在結構(III)中，R₇為C₁-C₈烷基。



【0014】 在結構(I)中，部分2)為帶有矽的有機部分，其具有至少2個碳且具有結構(IV)。其中，在結構(IV)中，R₈及R₉各自獨立地選自由以下組成之群：C₁-C₈烷基、C₃-C₁₂分支鏈烷基、C₁-C₈烷基氧基、C₃-C₁₂分支鏈烷基氧基及C₆-C₁₆芳基；R₁₀選自由以下組成之群：C₁-C₈烷基、C₆-C₁₆芳基及羥基及具有結構(V)之矽氧烷。其中，在結構(V)中，R₁₁選自由以下組成之群：氫、C₁-C₈烷基、經羥基取代之C₁-C₈烷基、C₆-C₁₆芳基、具有(IVa)之矽烷基部分，且R₁₂及R₁₃各自獨立地選自由以下組成之群：C₁-C₈烷基、C₃-C₁₂分支鏈烷基及C₆-C₁₆芳基；且p表示矽氧烷部分(V)中之重複單元數目。其中，在結構(IVa)中，R_{8a}及R_{9a}各自獨立地選自由以下

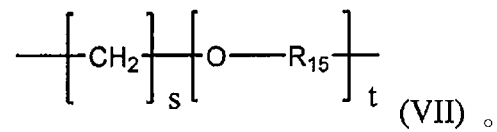
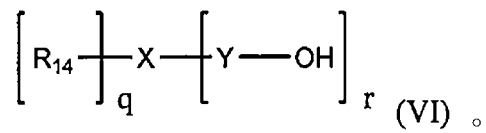
組成之群：C₁-C₈烷基、C₃-C₁₂分支鏈烷基、C₁-C₈烷基氧基、C₃-C₁₂分支鏈烷基氧基及C₆-C₁₆芳基，且R_{10a}選自由C₁-C₈烷基及C₆-C₁₆芳基組成之群。



【0015】在結構(I)中，部分3)為選自由以下組成之群的第二有機部分：C₂-C₈烷基、C₂-C₈烷基羧基、C₆-C₂₀芳基羧基、萸基羧基、氟化C₂-C₈烷基羧基、C₂-C₈烷基磺醯基、氟化C₂-C₈烷基磺醯基及其混合物。

【0016】在結構(I)中，所選部分可為此結構中之前述部分之混合物。

【0017】在前述本發明組合物中，視情況選用之組分b為具有結構(VI)之多元醇添加劑，其中，X為C或N；r至少為2；q為0至2；其限制條件為，當X為C時q與r之總和為4，且當X為N時q與r之總和為3；R₁₄選自由以下組成之群：氫、C₁-C₈烷基及C₂-C₈經烷基。當X為N時，Y為C₁-C₈伸烷基。當X為C時，Y選自由以下組成之群：直接價鍵、C₁-C₈伸烷基及具有結構(VII)之部分。其中，在結構(VII)中，R₁₅為C₂-C₈伸烷基；s為0至2；且t為1至2



【0018】 在前述本發明組合物中，組分c為高效能聚合物添加劑。

【0019】 在前述本發明組合物中，組分d為溶劑。

【0020】 本發明亦關於使用前述本發明組合物作為高K金屬氧化物之前驅體的製程。本發明進一步關於使用本發明組合物填充基板上之微影特徵，該基板在加工之後得到包含經圖案化的高K金屬氧化物的基板。

【0021】 特定言之，其係關於使用此等新穎空氣穩定組合物塗佈經圖案化的基板，該經圖案化的基板為經圖案化的光阻、經圖案化的旋轉塗佈碳或經圖案化的半導體，其包含以低空隙形成填充空隙之通孔、溝槽、孔洞或其他中空形貌特徵圖案；及在製程中使用此等經填充圖案以在基板上形成經圖案化的金屬氧化物。

【實施方式】

【0022】 應理解，前述一般描述及以下詳細描述皆為說明性及解釋性的，且不欲限制所主張之主題。在本申請案中，除非另外特定陳述，否則單數的使用包括複數個，詞語「一(a)」或「一(an)」意謂「至少一個」，且「或」意謂「及/或」。另外，術語「包括(including)」以及其他形式(諸如「包括(includes)」及「包括(included)」)之使用不具限制性。此外，除非另外特定陳述，否則諸如「要素」或「組分」之術語涵蓋包含一個單位之要素或組分以及包含多於一個單位之要素或組分。如本文中所使用，除非另外規定，否則連接詞「及」意欲為包括性的且連接詞「或」不意欲為排他性的。舉例而言，片語「或替代地」意欲為排他性的。如本

文所使用，術語「及/或」係指前文要素之任何組合，包括使用單一要素。

【0023】 本文所使用之章節標題出於組織目的而不應被理解為限制所描述之主題。在本申請案中所引用之所有文獻或文獻之部分(包括但不限於專利、專利申請案、文章、書籍及論文)在此明確地以全文引用之方式併入本文中用於任何目的。在併入文獻中之一或多者及類似材料以與在本申請案中術語之定義矛盾的方式定義術語的情況下，以本申請案為準。

【0024】 如本文中所使用，除非另外規定，否則連接詞「及」意欲為包括性的且連接詞「或」不意欲為排他性的。舉例而言，片語「或替代地」意欲為排他性的。

【0025】 如本文所使用，術語「及/或」係指前文要素之任何組合，包括使用單一要素。

【0026】 如本文所使用之術語「M為價態為四(4)的金屬」，除非另外規定，否則M及術語「金屬」包括價態為四(4)的類金屬，諸如矽、鍺及類似者。

【0027】 如本文所使用，術語「烷基」係指直鏈或環狀鏈烷基取代基以及任一種其分支鏈異構體。更特定言之，在本文中，除非另外規定，否則烷基係指可為線性、分支鏈(例如甲基、乙基、丙基、異丙基、第三丁基及類似者)或環狀(例如環己基、環丙基、環戊基及類似者)、多環狀(例如降冰片基、金剛烷基及類似者)的烴基。此等烷基部分可如下文所描述地經取代或未經取代。術語烷基係指此類具有C₁至C₂₀碳的部分。應瞭解，出於結構性原因，線性烷基以C₁起，而分支鏈烷基及環狀烷基以C₃起，且多環狀烷基以C₅起。而且，還應理解，除非另外規定，否則衍生自

下文所描述之烷基(諸如經取代之烷基)之部分具有相同碳數範圍。若將烷基長度指定為不同於上文所描述的，則上文所描述之烷基定義就此而言仍成立，涵蓋如上文所描述之所有類型的烷基部分，且關於給定類型之烷基之最小碳數的結構考量仍適用。

【0028】 烷基氧基(亦稱為烷氧基)係指如上文所定義之烷基，其經由氧基(-O-)部分(例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、1,2-異丙氧基、環戊基氧基、環己基氧基及類似者)連接。此等烷基氧基部分可如下文所描述地經取代或未經取代。

【0029】 本文中當稱烷基、烷基氧基部分具有以C₁起之可能範圍的碳原子時，諸如「C₁至C₂₀」烷基或「C₁至C₂₀氟烷基」，作為一非限制性實例，此範圍涵蓋以C₁起之線性烷基、烷基氧基、氟烷基及氟烷基氧基，但僅指示以C₃起之分支鏈烷基、分支鏈烷基氧基、環烷基、環烷基氧基、分支鏈氟烷基及環狀氟烷基。

【0030】 本文中，術語「伸烷基」係指具有兩個或更多個連接點之可為線性、分支鏈或環狀的烴基(例如，有兩個連接點時為：亞甲、伸乙基、1,2-伸異丙基、1,4-伸環己基及類似者；有三個連接點時為：1,1,1-取代甲烷、1,1,2-取代乙烷、1,2,4-取代環己烷及類似者)。本文中同樣，當指示可能範圍的碳時，諸如C₁至C₂₀，作為一非限制性實例，此範圍涵蓋以C₁起之線性伸烷基，但僅指示以C₃起之分支鏈伸烷基或伸環烷基。此等伸烷基部分可如下文所描述地經取代或未經取代。更特定言之，如本文所使用之術語「線性伸烷基」係指直鏈雙官能化伸烷基取代基，其具有通式-CH₂-(CH₂)_n-CH₂-，如本文所使用之術語「分支鏈伸烷基」係指任一具有烷基取代基存在的伸烷基取代基。

【0031】如本文所使用之術語「芳基」係指衍生自芳族環之任何官能基或取代基，諸如苯基、萘基、噻吩基、吡啶基等。更特定言之，本文中術語芳基或芳族基團係指含有6至24個碳原子之此類基團，包括苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基、聯苯、雙苯基、三苯基及類似者。此等芳基可進一步經任一種適當取代基(例如上文所提及之烷基、烷氧基、醯基或芳基)取代。

【0032】術語鹵基係指選自由以下組成之群的鹵取代基：F、Cl、Br及I。

【0033】除非另外規定，否則在文中，當術語「經取代之」指代芳基、烷基、烷氧基時，係指此等部分中之一者亦含有一或多個選自由以下組成之群的取代基：未經取代之烷基、經取代之烷基、未經取代之芳基、烷氧基芳基(烷基-O-芳基-)、二烷氧基芳基((烷基-O-)₂-芳基)、鹵芳基、烷氧基、烷基芳基、鹵烷基、鹵基、羥基、氰基、硝基、乙醯基、烷基羰基。

【0034】除非以其他方式說明，則當術語「經取代之」指示部分時，係指當取代基選自上文所描述之取代基中之任一者時。類似地，術語「未經取代之」係指其中除氫之外無取代基存在的此等相同部分。

【0035】如本文所使用，術語「二酮」係指任何具有兩個酮基團的溶劑，非限制性實例為丁二酮、乙醯基丙酮及己烷-2,5-二酮。

【0036】如本文所使用，術語「組合物」與「調配物」為可互換使用的且意謂相同事物。

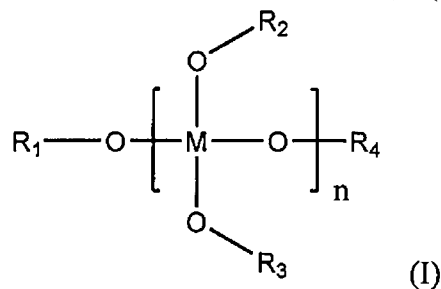
【0037】如本文所使用，術語「旋轉塗佈碳層」與「有機高碳塗層」為可互換的且意謂相同事物。

【0038】本文中，除非另外規定，否則術語「經圖案化的基板」係指以下：1)經圖案化的半導體基板；2)經圖案化的外塗佈光阻的半導體或塗佈有抗反射塗層之底層的半導體；3)半導體基板上之經圖案化的有機高碳塗層，其中初始高碳材料塗層可能衍生自經塗佈的高碳聚合物膜；經塗佈的旋轉塗佈碳材料；或藉由其他手段(諸如藉由氣相沈積製程)沈積在半導體基板上之高碳含量的膜及類似者。

【0039】本文中，如本文所使用，術語高k材料、高k金屬氧化物及包含金屬氧化物之高k材料為可互換的。

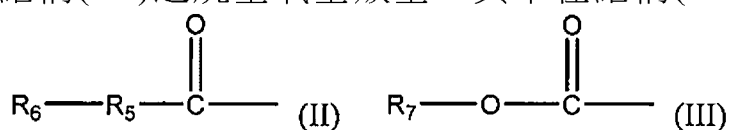
【0040】本發明係關於一種包含組分a、組分c及組分d以及視情況選用之組分b的組合物。

其中，組分a為具有結構(I)之金屬化合物。

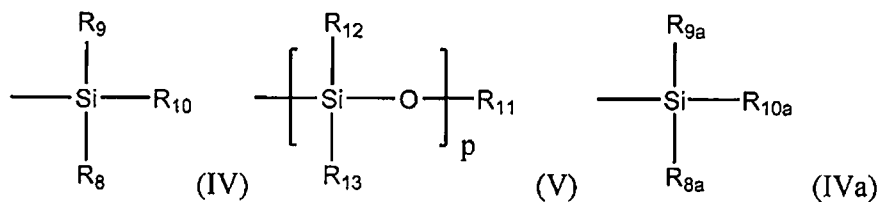


【0041】在結構(I)中，M為價態為四(4)的金屬；n為1至20的整數，且各R₁、R₂、R₃及R₄為獨立地選自由1)、2)及3)組成之群的部分。

【0042】在結構(I)中，部分1)為具有結構(II)的第一有機部分。其中，在結構(II)中，R₅選自由以下組成之群：C₂-C₁₀伸烷基、C₃-C₁₂分支鏈伸烷基、C₅-C₁₂伸環烷基、含有C=C雙鍵之C₂-C₁₀伸烷基、含有C=C雙鍵之C₃-C₁₂分支鏈伸烷基及含有C=C雙鍵之C₅-C₁₂伸環烷基；且R₆為氫或具有結構(III)之烷基氧基羰基，其中在結構(III)中，R₇為C₁-C₈烷基。



【0043】 在結構(I)中，部分2)為帶有矽的有機部分，其具有至少2個碳且具有結構(IV)。其中，在結構(IV)中， R_8 及 R_9 各自獨立地選自由以下組成之群： C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_{12} 分支鏈烷基、 C_1 - C_8 烷基氧基、 C_3 - C_{12} 分支鏈烷基氧基及 C_6 - C_{16} 芳基； R_{10} 選自由以下組成之群： C_1 - C_8 烷基、 C_6 - C_{16} 芳基及羥基及具有結構(V)之矽氧烷。其中，在結構(V)中， R_{11} 選自由以下組成之群：氫、 C_1 - C_8 烷基、經羥基取代之 C_1 - C_8 烷基、 C_6 - C_{16} 芳基、具有(IVa)之矽烷基部分，且 R_{12} 及 R_{13} 各自獨立地選自由以下組成之群： C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_{12} 分支鏈烷基及 C_6 - C_{16} 芳基；且p表示矽氧烷部分(V)中之重複單元數目。在結構(IVa)中， R_{8a} 及 R_{9a} 各自獨立地選自由以下組成之群： C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_{12} 分支鏈烷基、 C_1 - C_8 烷基氧基、 C_3 - C_{12} 分支鏈烷基氧基及 C_6 - C_{16} 芳基，且 R_{10a} 選自由 C_1 - C_8 烷基及 C_6 - C_{16} 芳基組成之群。

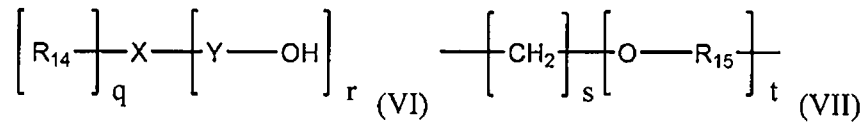


【0044】 在結構(I)中，部分3)為選自由以下組成之群的第二有機部分： C_2 - C_8 烷基、 C_2 - C_8 烷基羧基、 C_6 - C_{20} 芳基羧基、萸基羧基、氟化 C_2 - C_8 烷基羧基、 C_2 - C_8 烷基磺醯基、氟化 C_2 - C_8 烷基磺醯基及其混合物。

【0045】 在結構(I)中，所選部分可為此結構中之前述部分之混合物。

【0046】 在前述本發明組合物中，視情況選用之組分b為具有結構(VI)之多元醇添加劑，其中，X為C或N；r至少為2；q為0至2；其限制條件為，當X為C時q與r之總和為4，且當X為N時q與r之總和為3； R_{14} 選自由以下組成之群：氫、 C_1 - C_8 烷基及 C_2 - C_8 羥烷基。當X為N時Y為 C_1 - C_8 伸烷基。當X為C時，Y選自由以下組成之群：直接價鍵、 C_1 - C_8 伸烷基及具

有結構(VII)之部分。在結構(VII)中， R_{15} 為 C_2-C_8 伸烷基； s 為0至2；且 t 為1至2。



【0047】 在前述本發明組合物中，組分c為高效能聚合物添加劑。

【0048】 在前述本發明組合物中，組分d為溶劑。

組合物

組分a：金屬化合物

【0049】 在前述本發明組合物之一個實施例中，在結構(I)中，M選自由以下組成之群：Si、Zr、Ta、Hf、Ti、Sn、Si、Pb、Nb、Mo、Ge及W。在本發明組合物之此態樣之另一實施例中，M選自由以下組成之群：Zr、Hf、Ti、Ta、Nb及Sn。在又一實施例中，M選自Zr、Hf及Ti。在另一實施例中，M為Zr。在另一實施例中，M為Hf。在又一實施例中，M為Ti。

【0050】 在另一實施例中，組分a為具有結構(I)之兩種或更多種不同金屬化合物之混合物。

【0051】 在另一實施例中，組分a為具有結構(I)且具有不同M之兩種或更多種不同金屬化合物之混合物。

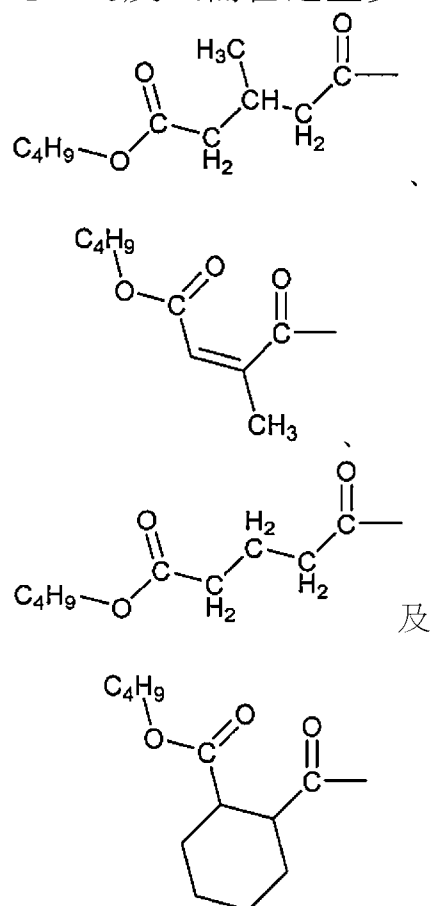
【0052】 在另一實施例中，組分a為具有結構(I)之兩種或更多種不同金屬化合物之混合物，其中M選自由以下組成之群：Si、Zr、Ta、Hf、Ti、Sn、Si、Pb、Nb、Mo、Ge及W，且另外其中，混合物中之至少一種金屬化合物不具有等於Si之M。

【0053】 在另一實施例中，組分a為具有結構(I)之兩種不同金屬化合物之混合物，其中第一金屬化合物之M為Si且第二金屬化合物具有選自

由以下組成之群的M：Zr、Ta、Hf、Ti、Sn、Si、Pb、Nb、Mo、Ge及W。在此實施例之另一態樣中，第二金屬化合物具有等於Zr之M。在此實施例之另一態樣中，第二金屬化合物具有等於Hf之M。在此實施例之另一態樣中，第二金屬化合物具有等於Ti之M。

【0054】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在結構(I)中，針對R₁、R₂、R₃及R₄而言之至少一個部分選自由以下組成之群：具有結構(II)之該第一有機部分及具有至少2個碳且具有結構(IV)之該帶有矽的有機部分。

【0055】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在結構(I)中，針對R₁、R₂、R₃及R₄而言之至少一個部分選自由以下組成之群：



【0056】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在結構(I)中，各R₁、R₂、R₃及R₄獨立地選自由以下組成的群組：具有結構(II)之第一有機

部分及具有至少2個碳且具有結構(IV)之帶有矽的有機部分。

【0057】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在結構(I)中，具有至少2個碳且具有結構(IV)之帶有矽的有機部分以具有結構(I)之金屬化合物之 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 之總莫耳的30莫耳%至60莫耳%的範圍存在。

【0058】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在結構(I)中，其中， n 為2至20。

【0059】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在結構(I)中，其中， n 為1。

【0060】 在前述本發明組合物之另一實施例中，具有結構(II)之第一有機部分中 R_5 為 C_2 - C_{10} 伸烷基、含有 $C=C$ 雙鍵之 C_2 - C_{10} 伸烷基或 C_5 - C_{12} 伸環烷基。在此實施例之另一態樣中， R_5 為 C_2 - C_{10} 伸烷基。在此實施例之另一態樣中， R_5 為含有 $C=C$ 雙鍵之 C_2 - C_{10} 伸烷基。在又一態樣中， R_5 為 C_5 - C_{12} 伸環烷基。

【0061】 在前述本發明組合物之另一實施例中，具有結構(II)之第一有機部分中 R_6 為 C_1 - C_8 烷基氧基羰基。在此實施例之另一態樣中， R_6 為 C_2 - C_6 烷基氧基羰基。在又一實施例中， R_6 為 C_3 - C_4 烷基氧基羰基。

【0062】 在前述本發明組合物之另一實施例中，對於具有結構(II)之第一有機部分， R_6 具有結構(III)，其中 R_7 為 C_1 - C_8 烷基。在此實施例之另一態樣中， R_7 為 C_2 - C_6 烷基。在又一實施例中， R_7 為 C_3 - C_4 烷基。

【0063】 在前述本發明組合物之另一實施例中，此實施例之結構(IV)中 R_8 為甲基、乙基、丙基、丁基或第三丁基。

【0064】 在前述本發明組合物之另一實施例中，此實施例之結構(IV)中 R_9 為甲基、乙基、丙基、丁基或第三丁基。

【0065】 在前述本發明組合物之另一實施例中，此實施例之結構(IV)中 R_8 選自由以下組成之群：C₁-C₈烷基氧基、C₃-C₁₂分支鏈烷基氧基及C₆-C₁₆芳基。

【0066】 在前述本發明組合物之另一實施例中，此實施例之結構(IV)中 R_9 選自由以下組成之群：C₁-C₈烷基氧基、C₃-C₁₂分支鏈烷基氧基及C₆-C₁₆芳基。

【0067】 在前述本發明組合物之另一實施例中，此實施例之結構(IV)中 R_{10} 為C₁-C₈烷基、C₆-C₁₆芳基或羥基。

【0068】 在前述本發明組合物之另一實施例中，此實施例之結構(IV)中 R_{10} 為C₁-C₈烷基或C₆-C₁₆芳基。

【0069】 在前述本發明組合物之另一實施例中，此實施例之結構(IV)中 R_{10} 為C₁-C₈烷基。

【0070】 在前述本發明組合物之另一實施例中，此實施例之結構(IV)中 R_{10} 為具有結構(V)之矽氧烷。

【0071】 在前述本發明組合物之另一實施例中，此實施例之結構(IV)中 R_8 及 R_9 獨立地選自由以下組成的群組：C₁-C₈烷基氧基、C₃-C₁₂分支鏈烷基氧基及C₆-C₁₆芳基； R_{10} 為具有結構(V)之矽氧烷，其中， R_{11} 為具有結構(IVa)之矽烷基部分，其中 R_{8a} 及 R_{9a} 各自獨立地選自：C₁-C₈烷基氧基、C₃-C₁₂分支鏈烷基氧基，且 R_{10a} 為C₆-C₁₆芳基。

【0072】 在前述本發明組合物之另一實施例中，此實施例之結構(IV)中 R_8 及 R_9 獨立地選自由以下組成的群組：C₁-C₈烷基氧基、C₃-C₁₂分支鏈烷基氧基及C₆-C₁₆芳基；且其中， C_{10} 選自由以下組成之群：C₁-C₈烷基、C₃-C₁₂分支鏈烷基、C₁-C₈烷基氧基、C₃-C₁₂分支鏈烷基氧基及C₆-C₁₆

芳基。

【0073】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在結構(IV)中， R_{10} 為甲基、乙基、丙基、丁基或第三丁基。

【0074】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在結構(IV)中， R_{10} 為具有結構(V)之矽氧烷。

【0075】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在結構(IV)中，在結構(V)中， R_{11} 為 C_1 - C_8 烷基或氫。在此實施例之另一態樣中， R_{11} 為 C_1 - C_4 烷基或氫。在又一實施例中， R_{11} 為 C_1 - C_8 烷基。在另一實施例中， R_{11} 為 C_1 - C_4 烷基。在又一實施例中， R_{11} 為氫。

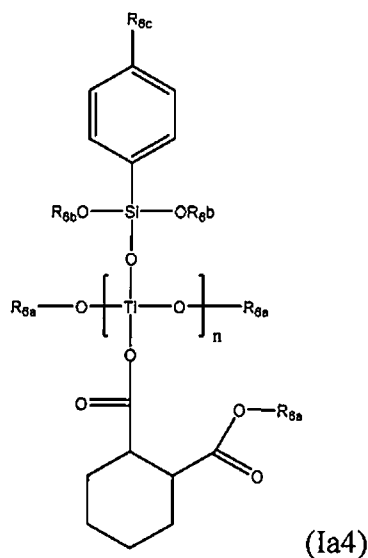
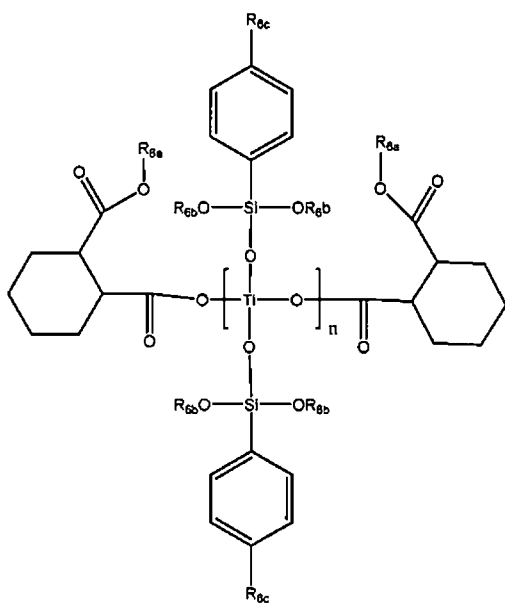
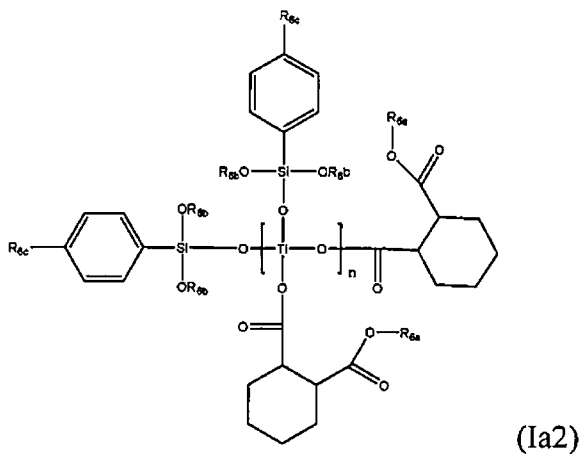
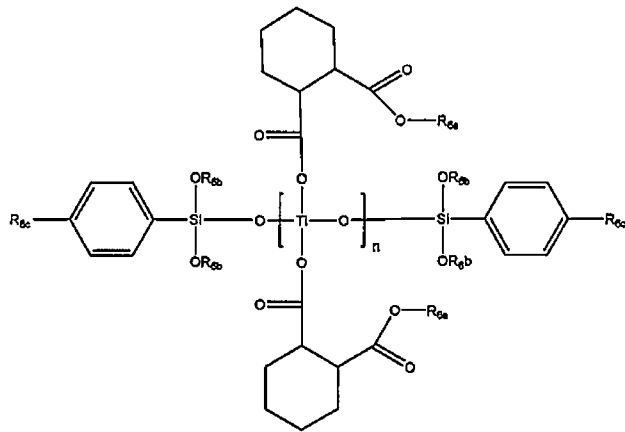
【0076】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在結構(IV)中，在結構(V)中， R_{12} 為 C_1 - C_8 烷基。在此實施例之另一態樣中， R_{12} 為 C_1 - C_6 烷基。在又一實施例中 R_{12} 為 C_1 - C_4 烷基。

【0077】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在結構(IV)中， R_{13} 為 C_1 - C_8 烷基。在此實施例之另一態樣中， R_{13} 為 C_1 - C_6 烷基。在又一實施例中， R_{13} 為 C_1 - C_4 烷基。

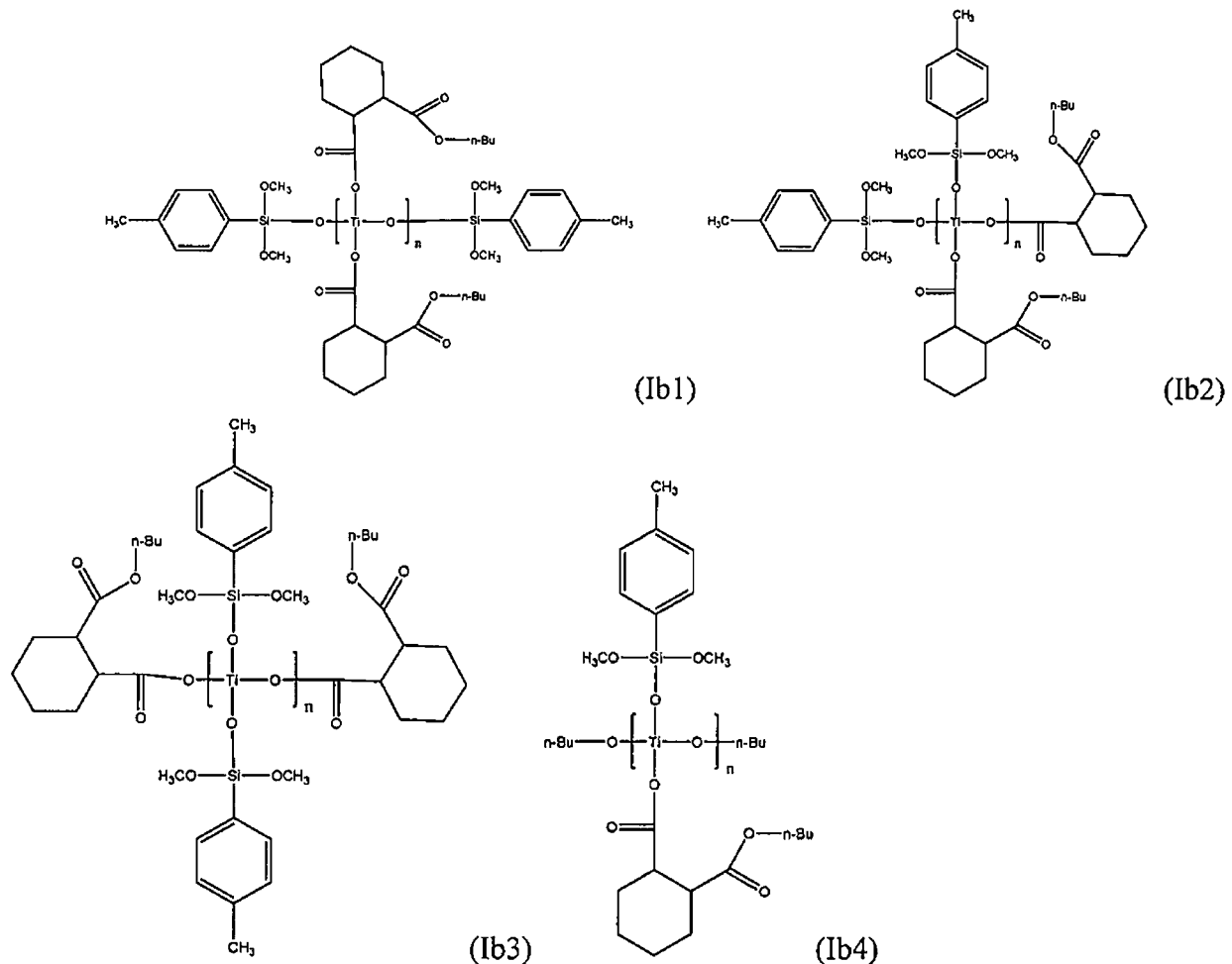
【0078】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在結構(IV)中， p 為 1 至 500。在此實施例之另一態樣中， p 為 1 至 200。在又一實施例中， p 為 1 至 50。

【0079】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其包含具有以下結構之金屬化合物或具有此等結構之化合物之混合物，此等結構各含有由指示 n (重複單元數目) 之重複單元及兩個末端基團：其中，該等結構為結構 (Ia1)、結構 (Ia2)、結構 (Ia3) 或結構 (Ia4)，其中 R_{6a} 、 R_{6b} 及 R_{6c} 獨立地選自 C_1 - C_4 烷基，且另外其中， n 獨立地為 1 至 20 之整數。在本發明之此態樣之

另一實施例中， n 為6至20。在本發明之此態樣之另一實施例中， n 為1。在又一實施例中，當 n 為2至20時，金屬化合物包含由 n 指示之重複單元之混合物及前述結構中存在之兩個末端基團。在本發明之此態樣之另一較佳實施例中， n 為6至10。

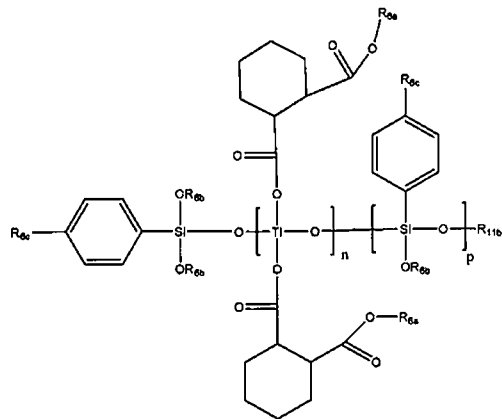


【0080】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其包含具有以下結構之金屬化合物或此等之混合物，此等結構各含有由 n (重複單元數目)指示之重複單元及兩個末端基團：其中，該等結構為(Ib1)、結構(Ib2)、結構(Ib3)或結構(Ib4)，且另外其中， n 獨立地為1至20之整數。在本發明之此態樣之另一實施例中， n 為6至20。在本發明之此態樣之另一實施例中， n 為1。在又一實施例中，當 n 為2至20時，金屬化合物包含由 n 指示之重複單元之混合物及前述結構中存在之兩個末端基團。在本發明之此態樣之另一較佳實施例中， n 為6至10。

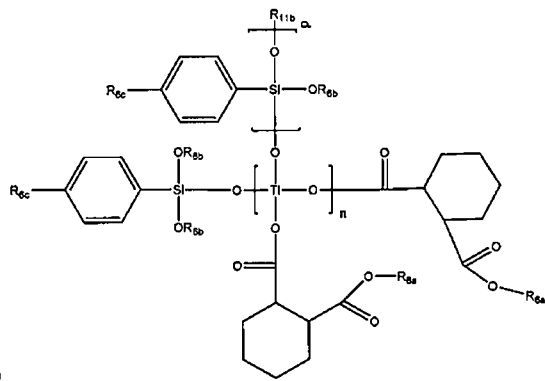


【0081】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其包含具有以下結構之金屬化合物或具有此等結構之化合物之混合物，此等結構各含有由 n (重複單元數目)指示之重複單元及兩個末端基團：其中，該等結構為結構

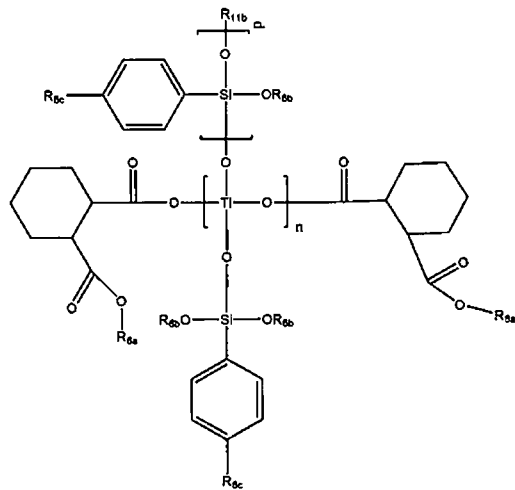
(Ic1)、結構(Ic2)、結構(Ic3)、結構(Ic4)、結構(Ic5)或結構(Ic6)，其中 R_{11b} 選自由以下組成之群：氫、 C_1 - C_8 烷基、經羥基取代之 C_1 - C_8 烷基、 C_6 - C_{16} 芳基及具有結構(IVb)之矽烷基部分，且 R_{6a} 、 R_{6b} 及 R_{6c} 獨立地選自 C_1 - C_4 烷基，其中， n 獨立地為1至20之整數且 p 獨立地為1至500之整數。在本發明之此態樣之另一實施例中， n 為1至20。在本發明之此態樣之另一實施例中， n 為6至20。在本發明之此態樣之另一實施例中， n 為1。在又一實施例中，當 n 為2至20時，金屬化合物包含由 n 指示之重複單元之混合物及前述結構中存在之兩個末端基團。



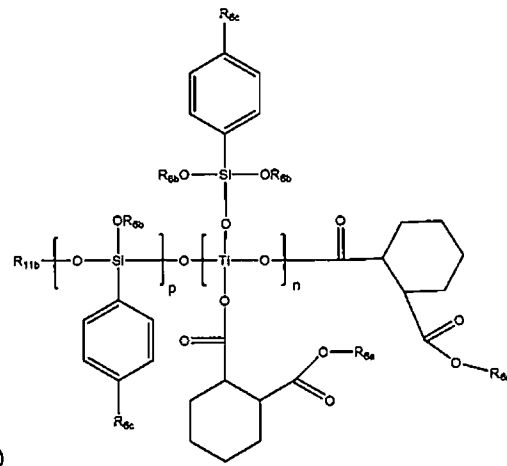
(Ic1)



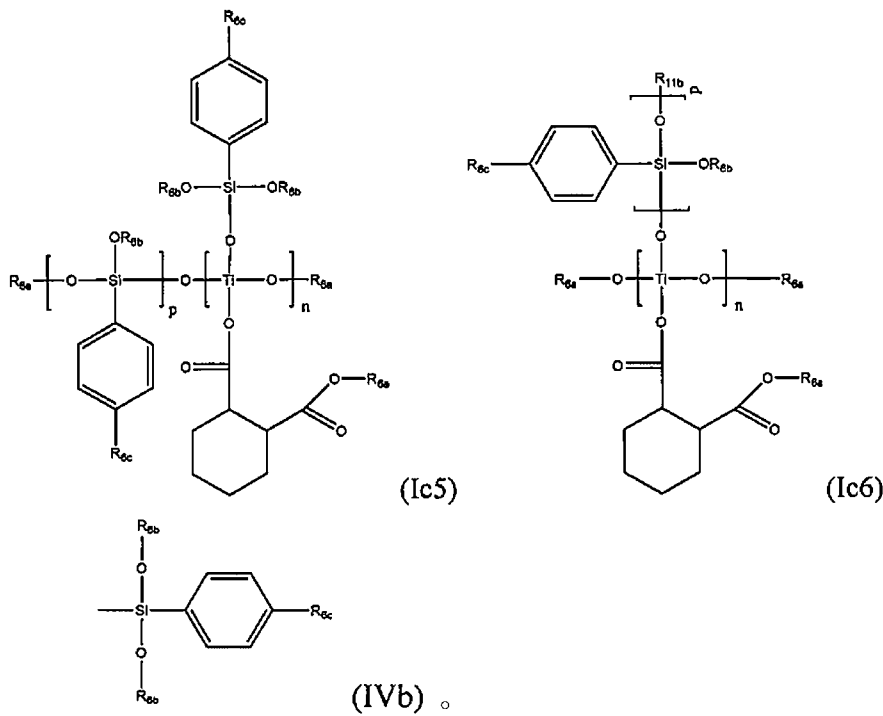
(Ic2)



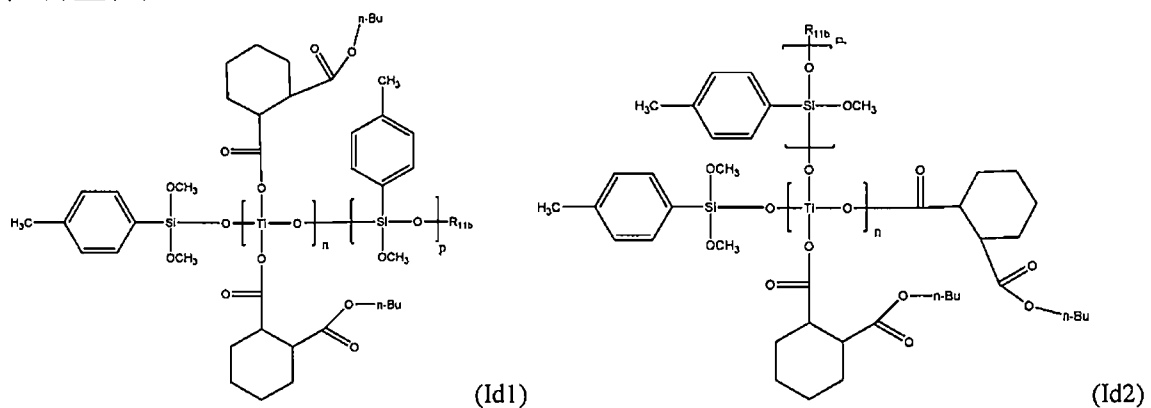
(Ic3)

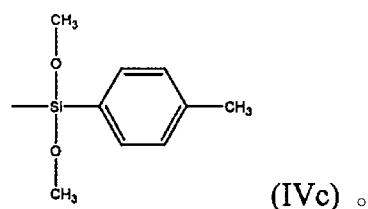
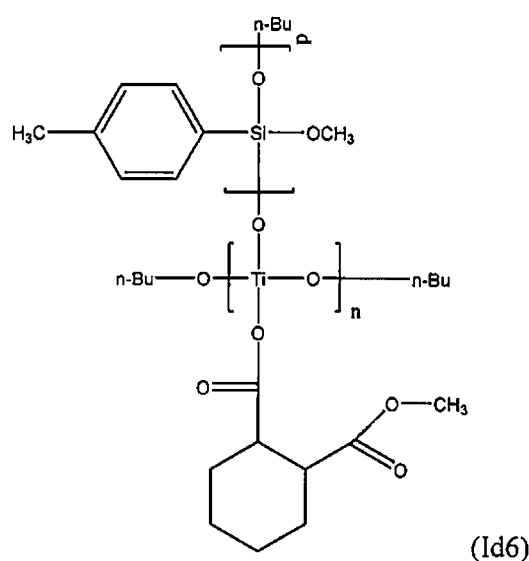
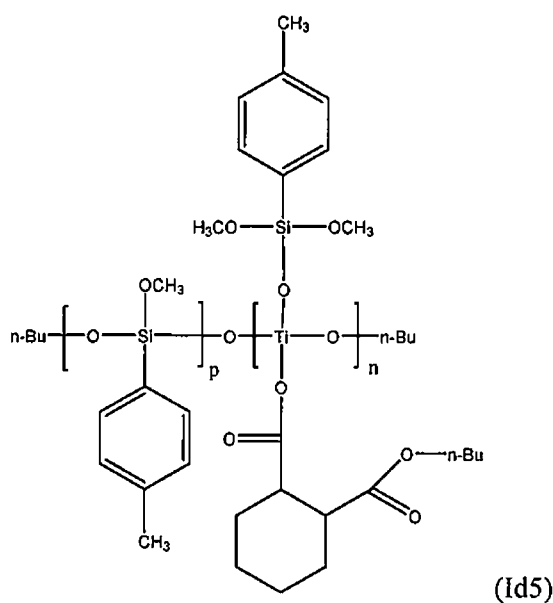
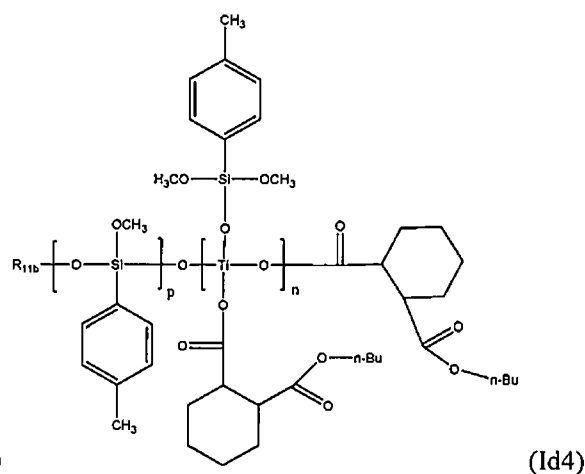
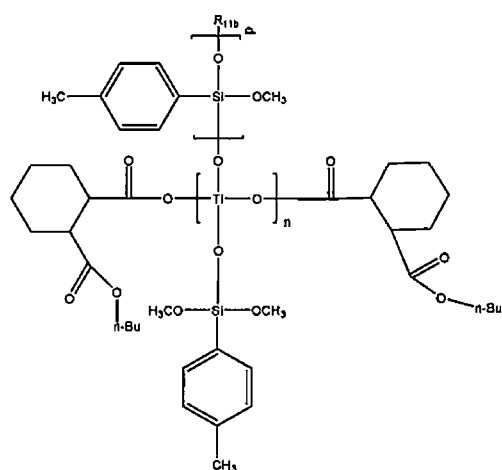


(Ic4)



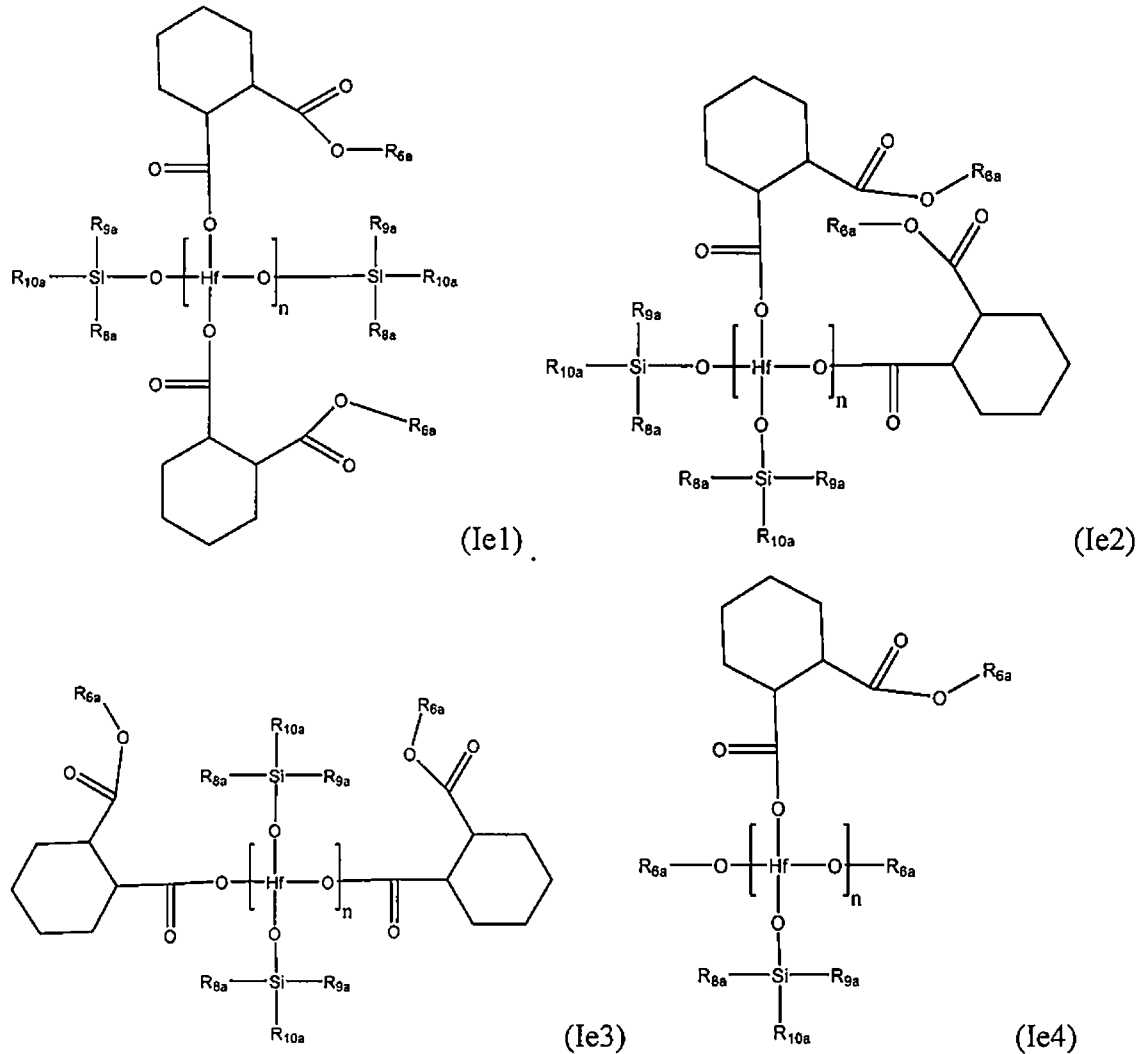
【0082】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其包含具有以下結構之金屬化合物或具有此等結構之化合物之混合物，該等結構各含有由 n (重複單元數目)指示之重複單元及兩個末端基團：其中，該等結構為結構(Id1)、結構(Id2)、結構(Id3)、結構(Id4)、結構(Id5)或結構(Id6)，其中 R_{11a} 為具有結構(IVc)之矽烷基部分，其中， n 獨立地為1至20之整數且 p 獨立地為1至500之整數。在本發明之此態樣之另一實施例中， n 為6至20。在本發明之此態樣之另一實施例中， n 為1。在又一實施例中，當 n 為2至20時，金屬化合物包含由 n 指示之重複單元之混合物及前述結構中存在之兩個末端基團。





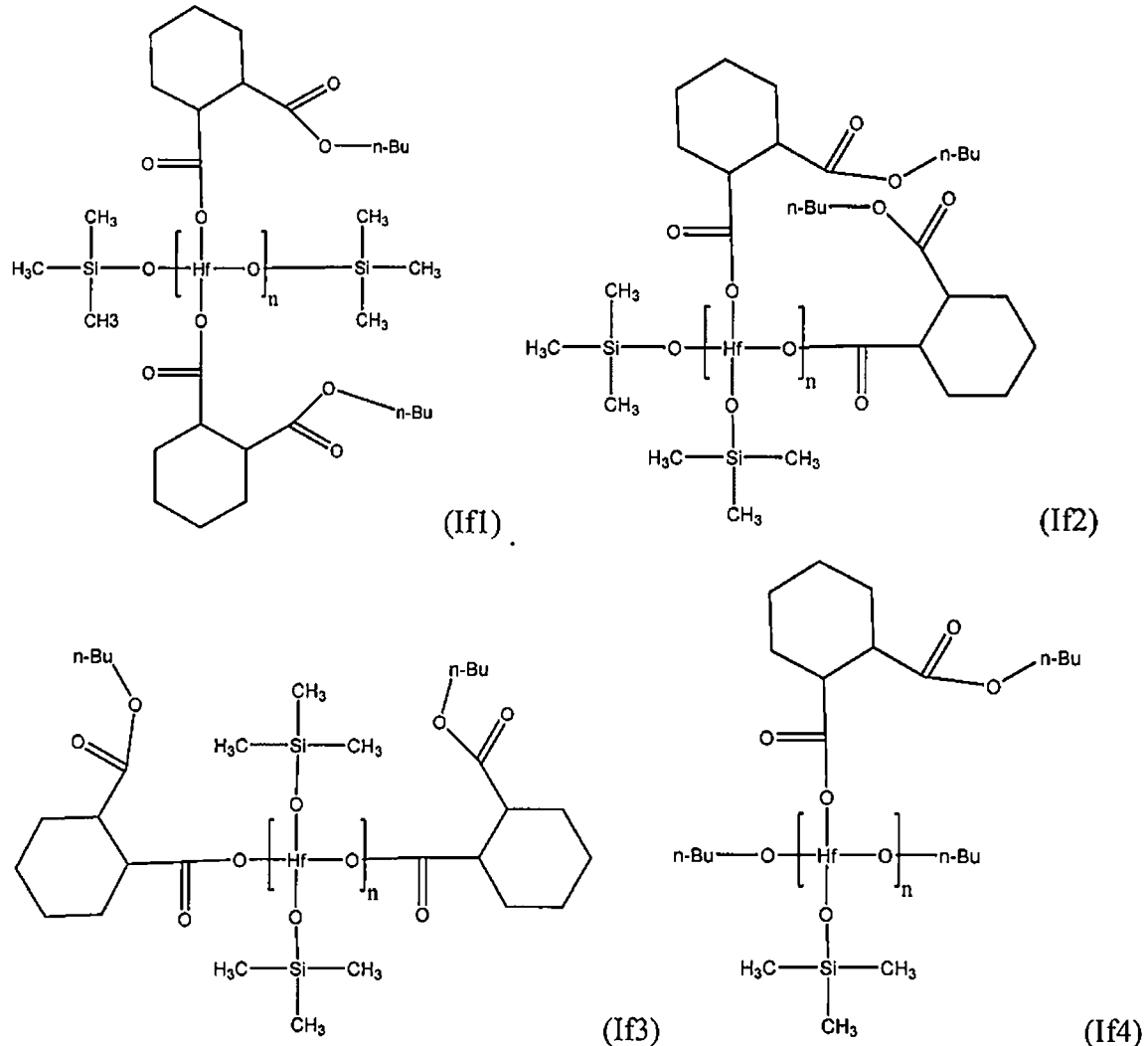
【0083】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其包含具有以下結構之金屬化合物或具有此等結構之化合物之混合物，該等結構各含有由n (重複單元數目)指示之重複單元及兩個末端基團：其中，該等結構為結構(Ie1)、結構(Ie2)、結構(Ie3)或結構(Ie4)，其中 R_{6a} 選自 C_1 - C_4 烷基，且 R_{8a} 及 R_{9a} 各自獨立地選自由以下組成之群： C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_{12} 分支鏈烷基、 C_1 - C_8 烷基氧基、 C_3 - C_{12} 分支鏈烷基氧基及 C_6 - C_{16} 芳基，且 R_{10a} 選自由 C_1 - C_8 烷基及 C_6 - C_{16} 芳基組成之群，其中，n獨立地為1至20之整數。在本發明

之此態樣之另一實施例中， n 為6至20。在本發明之此態樣之另一實施例中， n 為1。在又一實施例中，當 n 為2至20時，金屬化合物包含由 n 指示之重複單元之混合物及前述結構中存在之兩個末端基團。



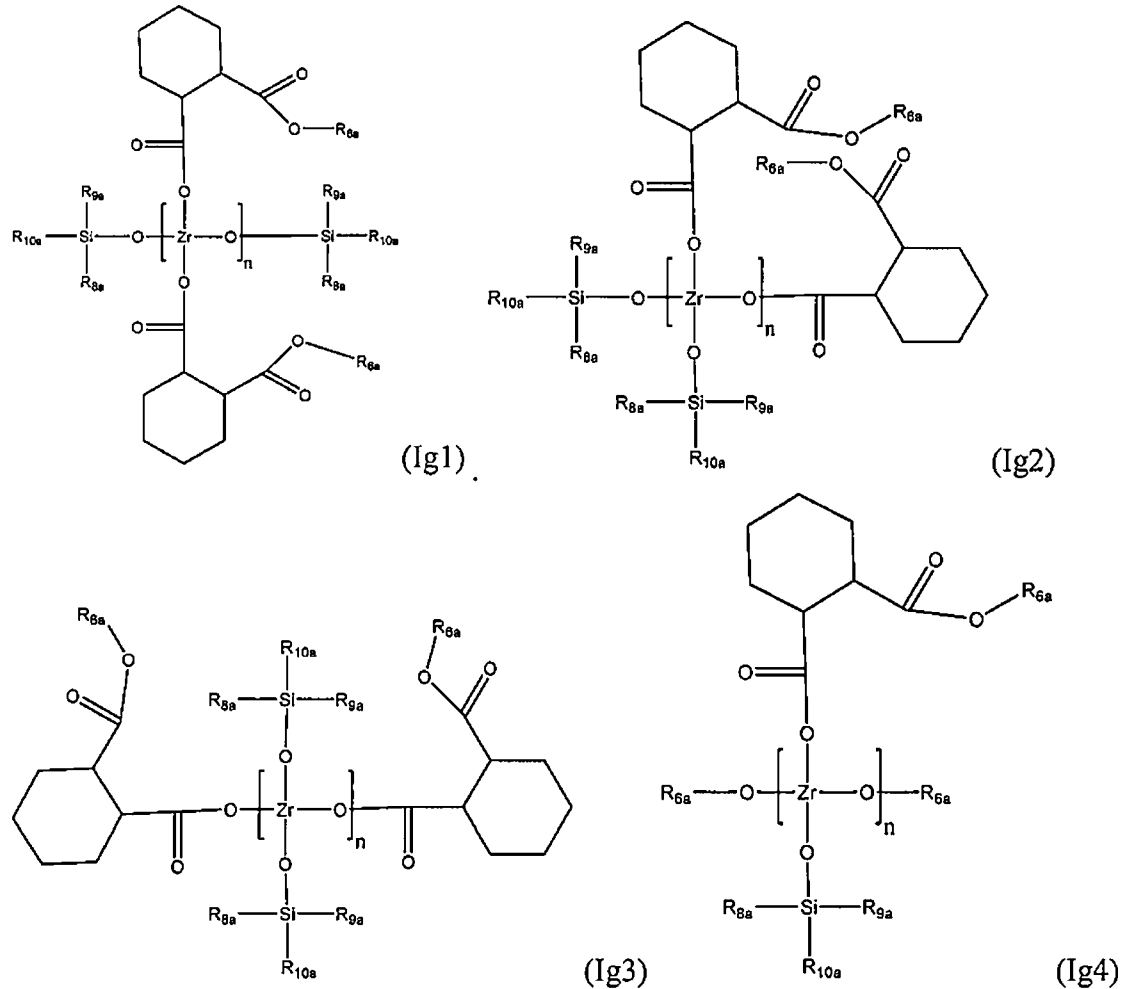
【0084】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其包含具有以下結構之金屬化合物或具有此等結構之化合物之混合物，該等結構各含有由 n (重複單元數目)指示之重複單元及兩個末端基團：其中，該等結構為結構(Ie1)、結構(Ie2)或結構(Ie3)，其中 R_{6a} 選自 C_1 - C_4 烷基，且 R_{8a} 及 R_{9a} 各自獨立地選自由以下組成之群： C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_{12} 分支鏈烷基、 C_1 - C_8 烷基氧基、 C_3 - C_{12} 分支鏈烷基氧基及 C_6 - C_{16} 芳基，且 R_{10a} 選自由 C_1 - C_8 烷基及 C_6 - C_{16} 芳基組成之群，其中， n 為1至20。在本發明之此態樣之另一實施例

中， n 為6至20。在本發明之此態樣之另一實施例中， n 為1。在又一實施例中，當 n 為2至20時，金屬化合物包含由 n 指示之重複單元之混合物及前述結構中存在之兩個末端基團。

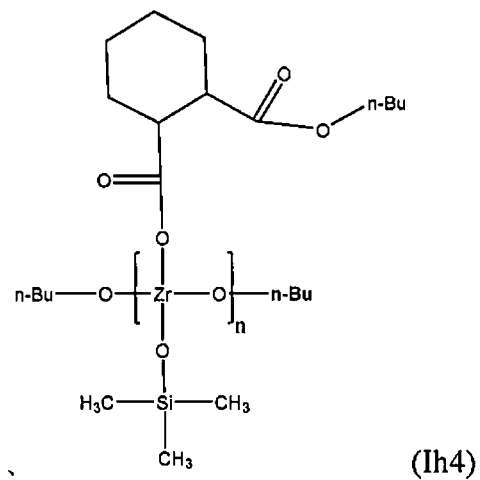
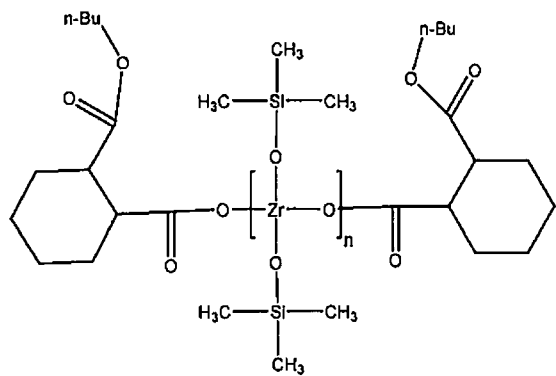
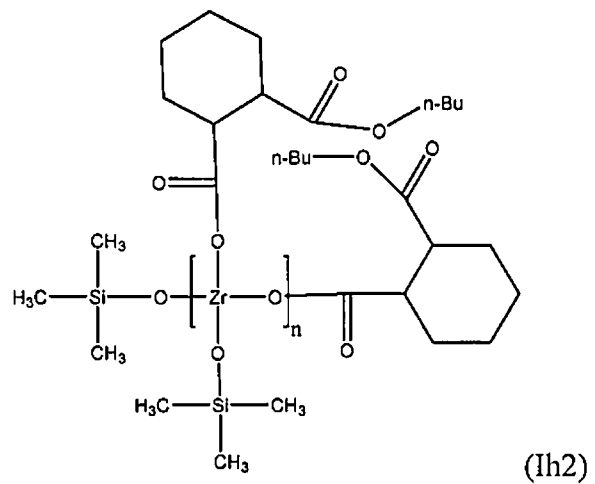
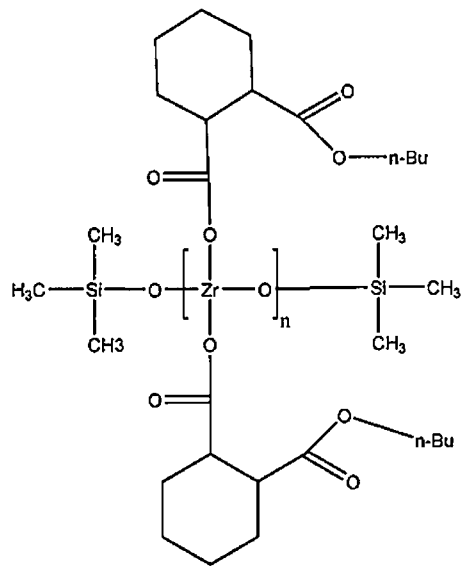


【0085】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其包含具有以下結構之金屬化合物或具有此等結構之化合物之混合物，該等結構各含有由 n (重複單元數目)指示之重複單元及兩個末端基團：其中，該等結構為結構(Ig1)、結構(Ig2)、結構(Ig3)或結構(Ig4)，其中 R_{6a} 選自 C_1 - C_4 烷基，且 R_{8a} 及 R_{9a} 各自獨立地選自由以下組成之群： C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_{12} 分支鏈烷基、 C_1 - C_8 烷基氧基、 C_3 - C_{12} 分支鏈烷基氧基及 C_6 - C_{16} 芳基，且 R_{10a} 選自由 C_1 - C_8 烷基及 C_6 - C_{16} 芳基組成之群，其中， n 為1至20。在本發明之此態樣之另

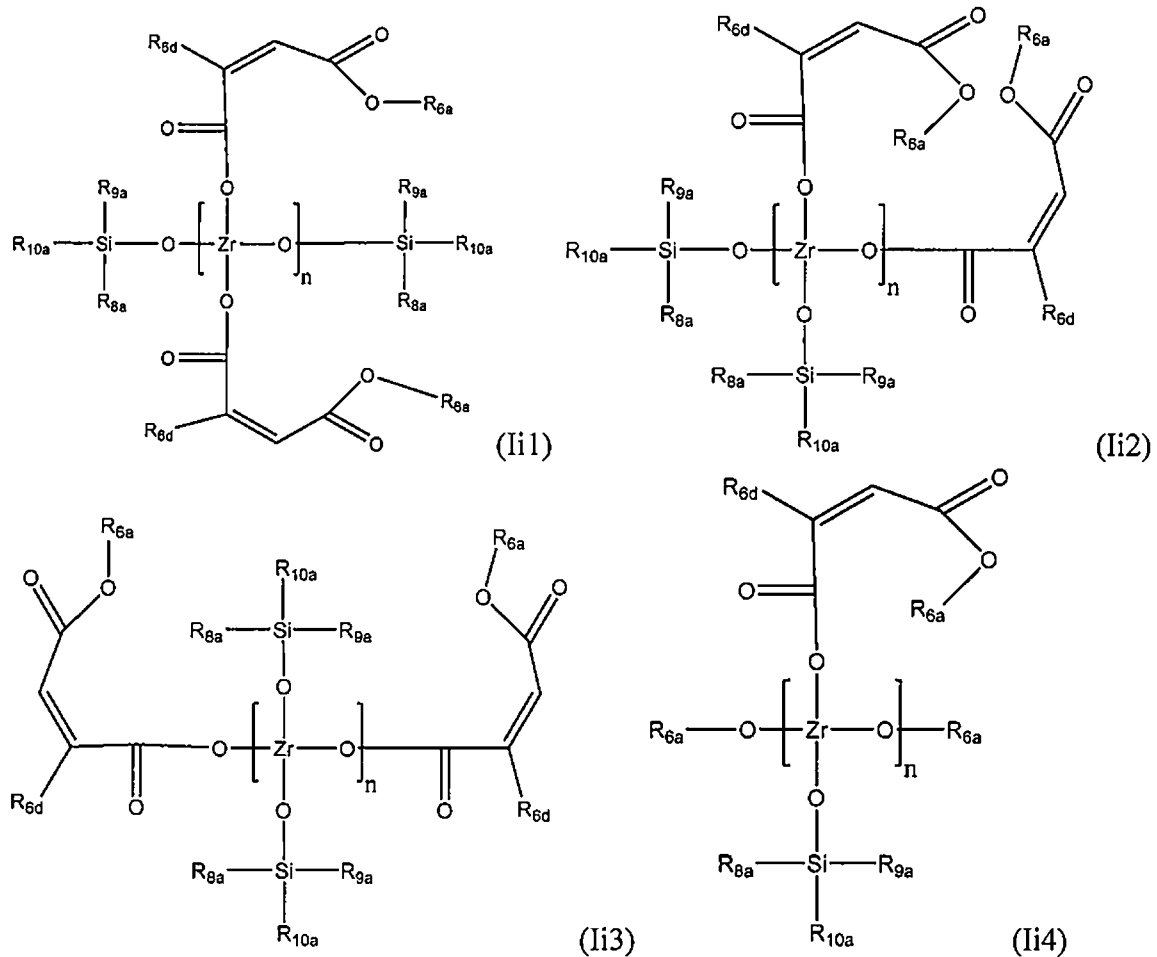
一實施例中， n 為6至20。在本發明之此態樣之另一實施例中， n 為1。在又一實施例中，當 n 為2至20時，金屬化合物包含由 n 指示之重複單元之混合物及前述結構中存在之兩個末端基團。



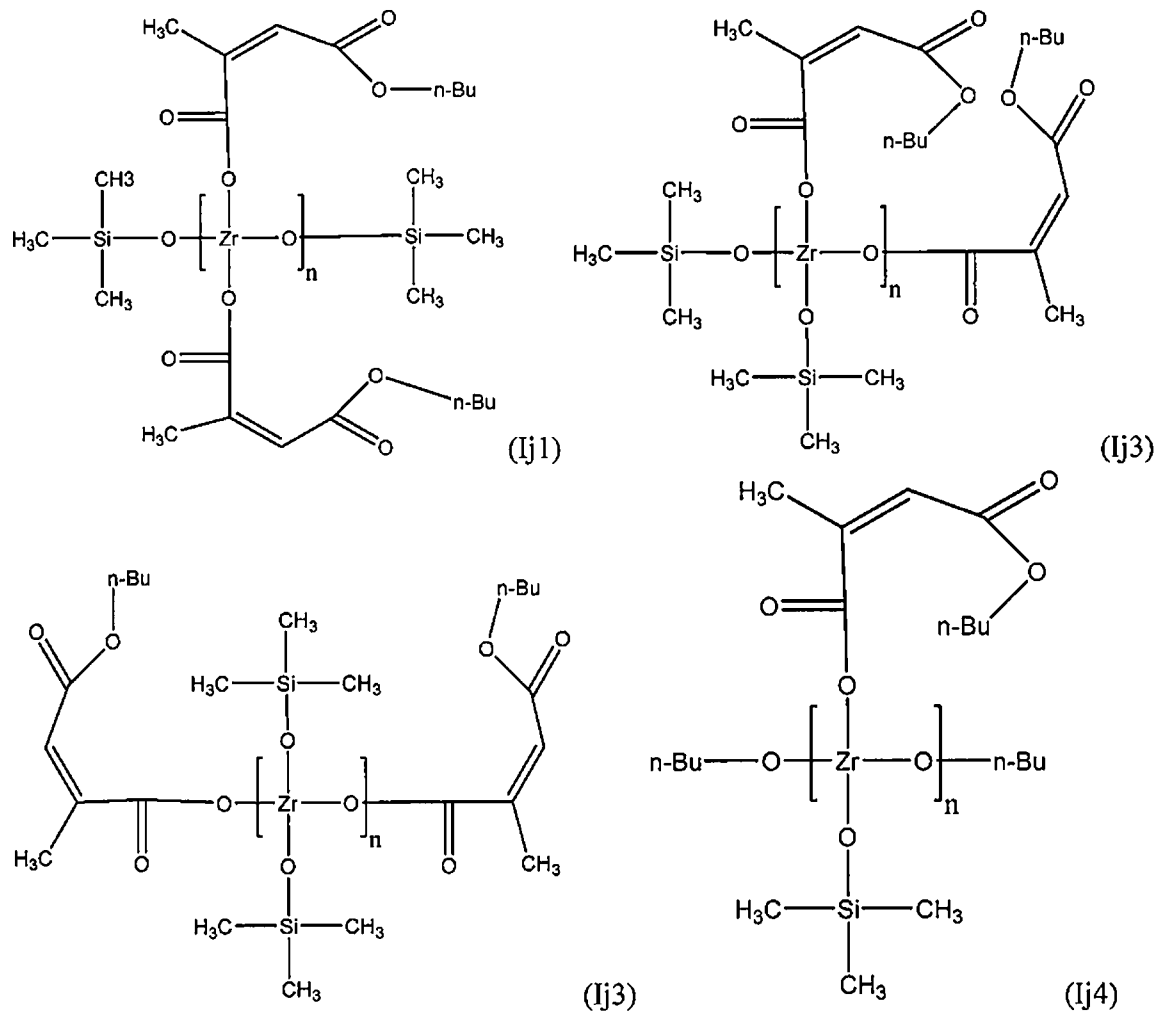
【0086】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其包含具有以下結構之金屬化合物或具有此等結構之化合物之混合物，該等結構各含有由 n (重複單元數目)指示之重複單元及兩個末端基團：其中，該等結構為結構(Ih1)、結構(Ih2)、結構(Ih4)或結構(Ih3)，其中， n 為1至20。在本發明之此態樣之另一實施例中， n 為6至20。在本發明之此態樣之另一實施例中， n 為1。在又一實施例中，當 n 為2至20時，金屬化合物包含由 n 指示之重複單元之混合物及前述結構中存在之兩個末端基團。



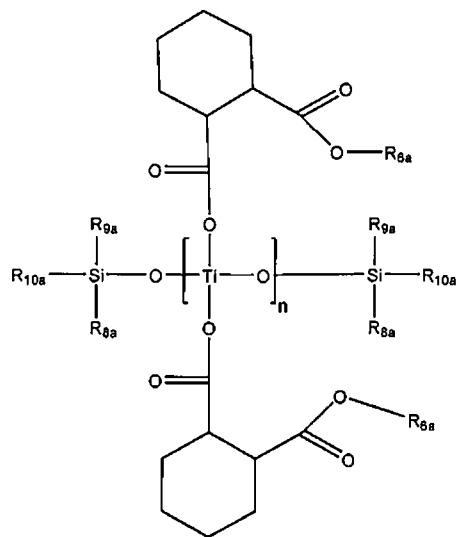
【0087】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其包含具有以下結構之金屬化合物或具有此等結構之化合物之混合物，該等結構各含有由n (重複單元數目)指示之重複單元及兩個末端基團：其中，該等結構為結構(Ii1)、結構(Ii2)、結構(Ii3)或結構(Ii4)，其中 R_{6a} 及 R_{6d} 獨立地選自 C_1 - C_4 烷基，且 R_{8a} 及 R_{9a} 各自獨立地選自由以下組成之群： C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_{12} 分支鏈烷基、 C_1 - C_8 烷基氧基、 C_3 - C_{12} 分支鏈烷基氧基及 C_6 - C_{16} 芳基，且 R_{10a} 選自由 C_1 - C_8 烷基及 C_6 - C_{16} 芳基組成之群，且另外其中，n為1至20。在本發明之此態樣之另一實施例中，n為6至20。在本發明之此態樣之另一實施例中，n為1。在又一實施例中，當n為2至20時，金屬化合物包含由n指示之重複單元之混合物及前述結構中存在之兩個末端基團。



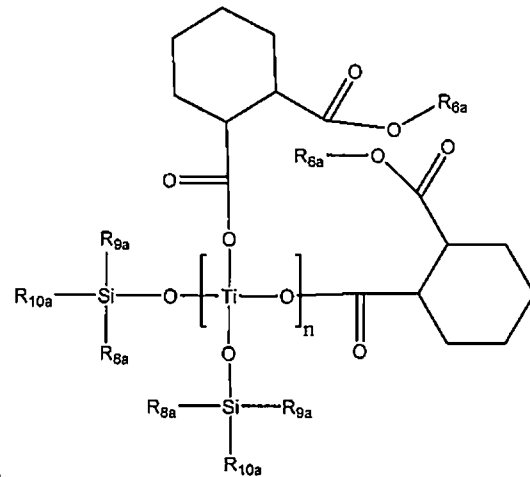
【0088】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其包含具有以下結構之金屬化合物或具有此等結構之化合物之混合物，該等結構各含有由n (重複單元數目)指示之重複單元及兩個末端基團：其中，該等結構為結構(Ij1)、結構(Ij2)、結構(Ij3)或結構(Ij4)，其中，n為1至20。在本發明之此態樣之另一實施例中，n為6至20。在本發明之此態樣之另一實施例中，n為1。在又一實施例中，當n為2至20時，金屬化合物包含由n指示之重複單元之混合物及前述結構中存在之兩個末端基團。



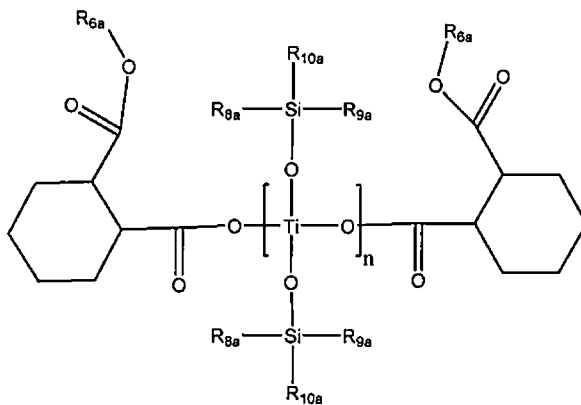
【0089】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其包含具有以下結構之金屬化合物或具有此等結構之化合物之混合物，該等結構各含有由 n (重複單元數目)指示之重複單元及兩個末端基團：其中，該等結構為結構(Ik1)、結構(Ik2)、結構(Ik3)或結構(Ik4)，其中 R_{6a} 選自 C_1 - C_4 烷基，且 R_{8a} 及 R_{9a} 各自獨立地選自由以下組成之群： C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_{12} 分支鏈烷基、 C_1 - C_8 烷基氧基、 C_3 - C_{12} 分支鏈烷基氧基及 C_6 - C_{16} 芳基，且 R_{10a} 為 C_1 - C_8 烷基，其中， n 為6至20。在又一實施例中，當 n 為6至20時，金屬化合物包含由 n 指示之重複單元之混合物及前述結構中存在之兩個末端基團。



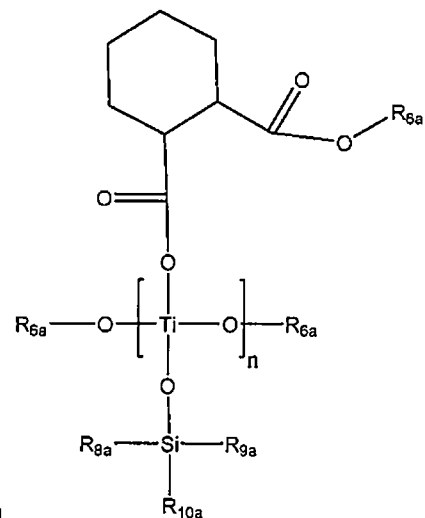
(Ik1).



(Ik2)

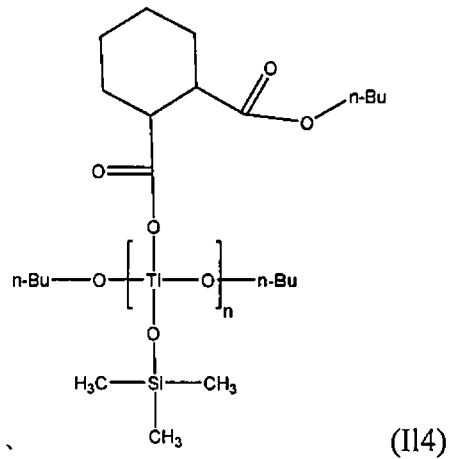
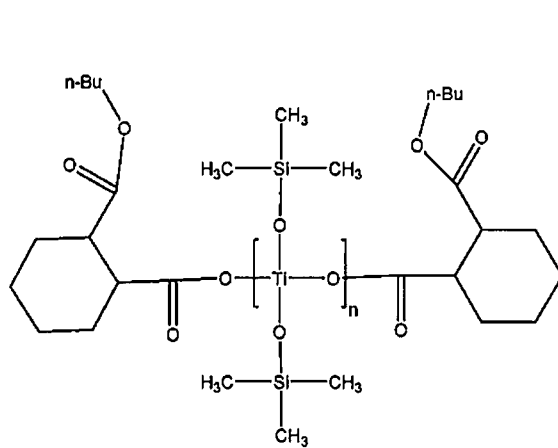
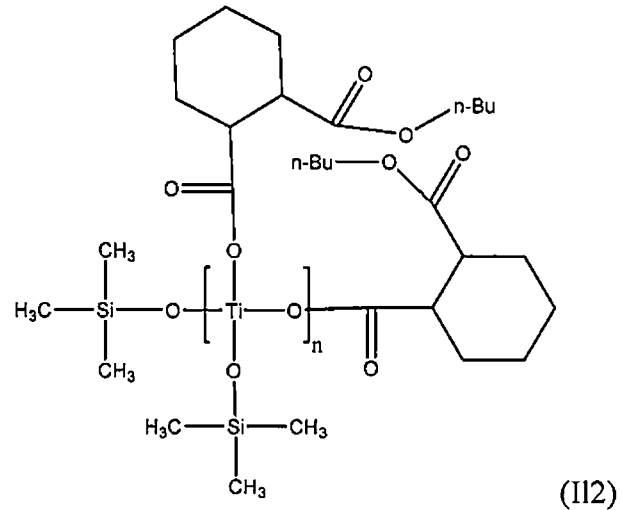
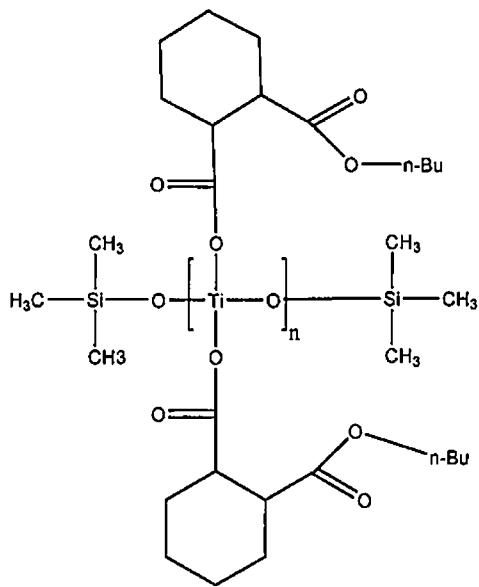


(Ik3)



(Ik4)

【0090】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其包含具有以下結構之金屬化合物或具有此等結構之化合物之混合物，該等結構各含有由n (重複單元數目)指示之重複單元及兩個末端基團：其中，該等結構為結構(I11)、結構(I12)、結構(I13)或結構(I14)，其中，n為6至20。在又一實施例中，當n為6至20時，金屬化合物包含由n指示之重複單元之混合物及前述結構中存在之兩個末端基團。



【0091】 在前述本發明組合物之另一實施例中，當存在組分b多元醇時，按所有固體組分之總wt.%，組分a金屬化合物wt.%為約20 wt.%至約98 wt.%。在此實施例之另一態樣中，總固體組分wt.%為約25 wt.%至約80 wt.%。在此實施例之另一態樣中，總固體組分wt.%為約30 wt.%至約70 wt.%。在此實施例之另一態樣中，總固體組分wt.%為約35 wt.%至約65 wt.%。在此實施例之另一態樣中，總固體組分wt.%為約40 wt.%至約60 wt.%。在此實施例之另一態樣中，總固體組分wt.%為約45 wt.%至約60 wt.%。在此實施例之另一態樣中，總固體組分wt.%為約50 wt.%至約60 wt.%。在此實施例之另一態樣中，總固體組分wt.%為約55 wt.%至約60 wt.%。

【0092】 在前述本發明組合物之另一較佳實施例中，當存在組分b多元醇時，組分a金屬化合物wt.%呈約20 wt.%至約85 wt.%。在此實施例之另一態樣中，總固體組分a wt.%為約30 wt.%至約80 wt.%。在此實施例之另一態樣中，總固體組分a wt.%為約50 wt.%至約75 wt.%。

【0093】 在其中存在組分b多元醇之所有上述實施例中，若不存在另外的固體組分，則總組合固體含量總計達100 wt.%。若存在另外的固體組分，則所有固體組分a、組分b、組分c及任何另外的組分之總固體wt.%總計達100 wt.%之總固體。

【0094】 在前述本發明組合物之另一實施例中，當不存在組分b多元醇時，按所有固體組分之總wt.%，組分a金屬化合物wt.%為約20 wt.%至約98 wt.%。在此實施例之另一態樣中，總固體組分wt.%為約25 wt.%至約80 wt.%。在此實施例之另一態樣中，總固體組分wt.%為約30 wt.%至約70 wt.%。在此實施例之另一態樣中，總固體組分wt.%為約35 wt.%至約65 wt.%。在此實施例之另一態樣中，總固體組分wt.%為約40 wt.%至約60 wt.%。在此實施例之另一態樣中，總固體組分wt.%為約45 wt.%至約55 wt.%。在此實施例之另一態樣中，總固體組分wt.%為約50 wt.%。在其中不存在組分b之所有上述實施例中，組分a及組分c之固體之總組合固體wt.%，若不存在其他另外的固體組分。若存在另外的固體組分，則所有固體組分a、組分c及任何另外的其他組分之總固體wt.%總計達100 wt.%之總固體。

視情況選用之組分b：多元醇

【0095】 在前述本發明組合物之一個實施例中，存在組分b多元醇。

【0096】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在此實施例之組分 b (呈具有結構(VI)之多元醇添加劑)中，X為C。

【0097】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在此實施例之組分 b (呈具有結構(VI)之多元醇添加劑)中，X為N。

【0098】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在此實施例之組分 b (呈具有結構(VI)之多元醇添加劑)中，Y為直接鍵、亞甲基、伸乙基或具有結構(VII)之部分。

【0099】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在此實施例之組分 b (呈具有結構(VI)之多元醇添加劑)中，r為2、3或4。

【0100】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在此實施例之組分 b (呈具有結構(VI)之多元醇添加劑)中，R₁₄為氫。

【0101】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在此實施例之組分 b (呈具有結構(VI)之多元醇添加劑)中，q為0、1或2。

【0102】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在此實施例之組分 b (呈具有結構(VI)之多元醇添加劑)中，s為0或2。

【0103】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在此實施例之組分 b (呈具有結構(VI)之多元醇添加劑)中，s為0。

【0104】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在此實施例之組分 b (呈具有結構(VI)之多元醇添加劑)中，s為2。

【0105】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在此實施例之組分 b (呈具有結構(VI)之多元醇添加劑)中，s為1。

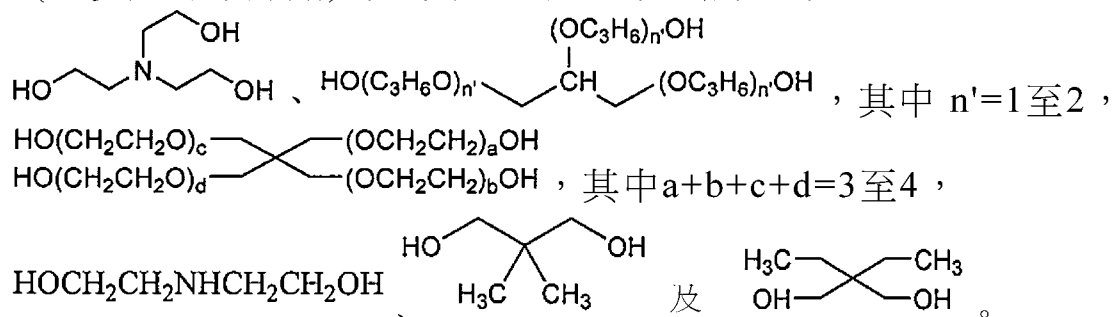
【0106】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在此實施例組分 b (呈具有結構(VI)之多元醇添加劑)中，當X為N時Y為C₁-C₈伸烷基，或當X

為C時Y選自由以下組成之群：直接價鍵、C₁-C₈伸烷基及具有結構(VII)之部分，R₁₅為伸乙基或伸丙基。

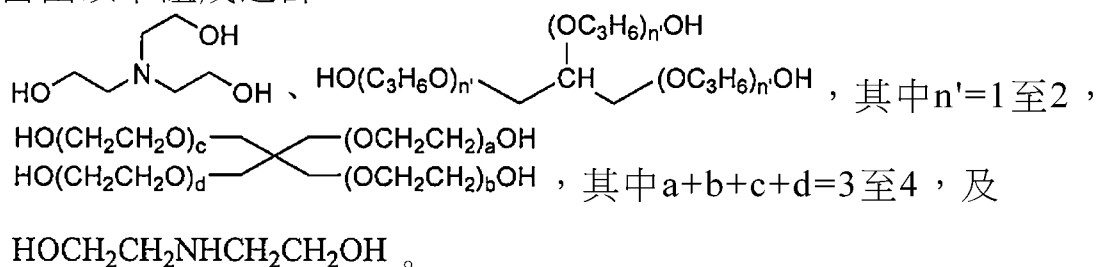
【0107】 在前述本發明組合物之另一實施例中，在此實施例組分b (呈具有結構(VI)之多元醇添加劑)中，當X為N時Y為C₁-C₈伸烷基，或當X為C時Y選自由以下組成之群：直接價鍵、C₁-C₈伸烷基及具有結構(VII)之部分，t為1。

【0108】 在前述本發明組合物之另一實施例中，此實施例之組分b (呈多元醇添加劑)選自由以下組成之群：四乙二醇、三乙二醇、丙三醇、三乙醇胺、二乙醇胺、新戊二醇、丙三醇、甘油丙氧基化物及季戊四醇乙氧基化物。

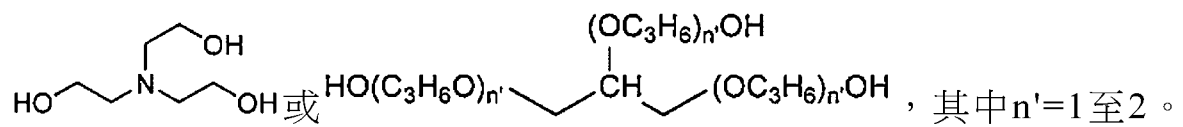
【0109】 在前述本發明組合物之另一實施例中，當此實施例中存在組分b (呈多元醇添加劑)時，其選自由以下組成之群：



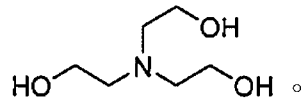
【0110】 在前述本發明組合物之另一實施例中，當存在組分b)時，其選自由以下組成之群：



在前述本發明組合物之另一實施例中，組分b)選自



在前述本發明組合物之另一實施例中，組分b)選自



【0111】 在前述本發明組合物之另一實施例中，當存在組分b多元醇時，按所有固體組分之wt.%，此組分之wt.%為約1 wt.%至約30 wt.%。在此實施例之另一態樣中，總固體組分wt.%為約5 wt.%至約30 wt.%。在此實施例之另一態樣中，按總固體組分之wt.%，此組分b wt.%為約10 wt.%至約25 wt.%。在此實施例之另一態樣中，按總固體組分之wt.%，此組分b wt.%為約10 wt.%至約20 wt.%。在此實施例之另一態樣中，按總固體組分之wt.%，此組分b wt.%為約12 wt.%至約15 wt.%。在其中存在組分b之所有上述實施例中，若不存在另外的組分，則總組合固體含量總計達100 wt.%之總固體，若存在另外的組分，則所有固體組分a、組分b、組分c及任一種此等另外的組分之總固體wt.%總計為100 wt.%之總固體。

【0112】 在前述本發明組合物之另一實施例中，此實施例之組分b (呈多元醇添加劑)之分子量小於500。

【0113】 在前述本發明組合物之另一實施例中，此實施例之組分b (呈多元醇添加劑)之分子量小於300。

【0114】 在前述本發明組合物之另一實施例中，組分b多元醇添加劑之沸點為至少200°C。

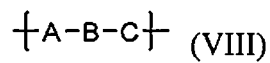
【0115】 在前述本發明組合物之另一實施例中，多元醇添加劑之沸點為至少250°C。

【0116】 在前述本發明組合物之另一實施例中，多元醇添加劑之沸點為至少400°C。

【0117】 在前述本發明組合物之另一實施例中，組分c高效能聚合物添加劑選自由以下組成之群：聚醚、聚酯、聚砜及聚醚砜。

組分c：高效能聚合物

【0118】 在前述本發明組合物之另一實施例中，組分c高效能聚合物組分包含具有結構(VIII)之單元：

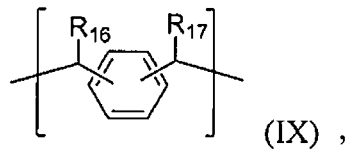


【0119】

其中，

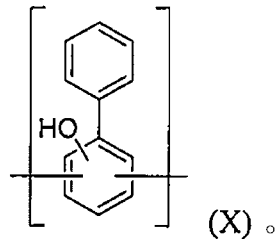
A包含稠合芳族環；

B具有結構(IX)：

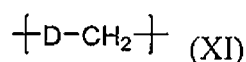


其中，R₁₆及R₁₇各自獨立地為氫或C₁-C₄烷基；且

C為具有結構(X)之羥基聯苯：



【0120】 在前述本發明組合物之另一實施例中，組分c高效能聚合物添加劑包含具有結構(VIII)之單元，其中A具有結構(XI)：

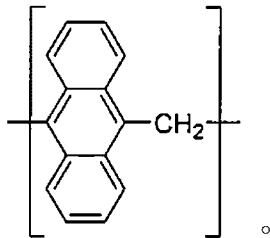


其中，D為包含2至8個稠合芳族環之基團。

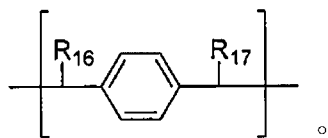
【0121】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其中組分c高效能聚合物添加劑包含具有結構(VIII)之單元，在此實施例中A具有結構(XI)，且另外其中，在此結構中D為蔥。

【0122】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其中組分c高效能聚合物添加劑包含具有結構(VIII)之單元，在此實施例中A為蔥。

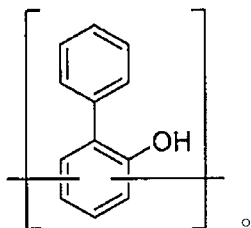
【0123】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其中組分c高效能聚合物添加劑包含具有結構(VIII)之單元，在此實施例中A具有以下結構：



【0124】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其中組分c高效能聚合物添加劑包含具有結構(VIII)之單元，在此實施例中B具有以下結構：

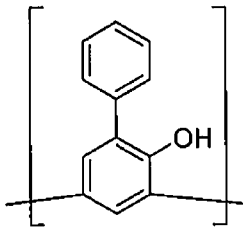


【0125】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其中組分c高效能聚合物添加劑包含具有結構(VIII)之單元，在此實施例中C具有以下結構：



【0126】 在前述本發明組合物之另一實施例中，組分c高效能聚合

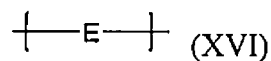
物添加劑包含具有結構(VIII)之單元，其中C具有以下結構：



【0127】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其中高效能聚合物添加劑包含具有結構(VIII)之單元，其中A包含稠合芳族環，B具有結構(IX)， R_{17} 為氫或 C_1-C_4 烷基，且C為具有結構(X)之羥基聯苯，在此實施例中， R_{16} 為氫或甲基。

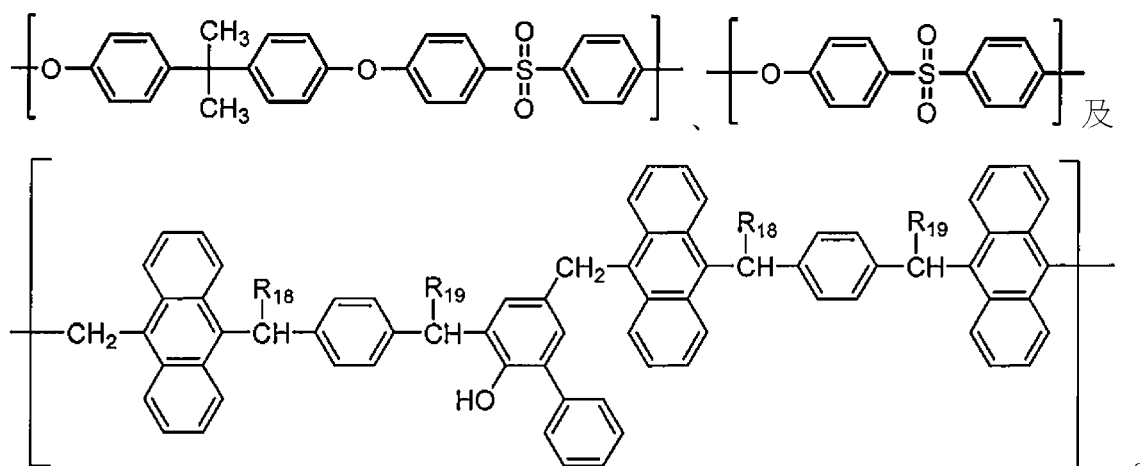
【0128】 在另一實施例中，其中高效能聚合物添加劑包含具有結構(VIII)之單元，其中A包含稠合芳族環，B具有結構(IX)， R_{16} 為氫或 C_1-C_4 烷基，且C為具有結構(X)之羥基聯苯，在此實施例中， R_{17} 為氫或甲基。

【0129】 在前述本發明組合物之另一實施例中，其中高效能聚合物添加劑包含具有結構(VIII)之單元，其中A包含稠合芳族環，B具有結構(IX)， R_{16} 及 R_{17} 獨立地選自氫或 C_1-C_4 ，且C為具有結構(X)之羥基聯苯，高效能聚合物添加劑之此實施例另外包含具有結構(XVI)之單元：



其中，E為包含2至8個稠合芳族環之基團。

【0130】 在前述本發明組合物之另一實施例中，組分c高效能聚合物添加劑包含具有選自由以下組成之群之結構的單元：



【0131】 在此實施例之另一態樣中，R₁₈及R₁₉各自獨立地為氫或C₁-C₄烷基。在又一實施例中，R₁₈為氫或甲基。在另一實施例中，R₁₉為氫或甲基。

【0132】 在前述本發明組合物之另一實施例中，組分c高效能聚合物添加劑以金屬化合物之約1 wt.%至至多約50 wt.%之量存在。

【0133】 在前述本發明組合物之另一實施例中，當存在組分b多元醇時，按總固體組分之wt.%，組分c高效能聚合物添加劑呈約1 wt.%至約50 wt.%。在此實施例之另一態樣中，組分b呈約5 wt.%至約50 wt.%。在此實施例之另一態樣中，組分b呈約10 wt.%至約50 wt.%。在此實施例之另一態樣中，組分b呈約15 wt.%至約50 wt.%。在此實施例之另一態樣中，組分b呈約20 wt.%至約50 wt.%。在此實施例之另一態樣中，組分b呈約20 wt.%至約45 wt.%。在此實施例之另一態樣中，組分b呈約20 wt.%至約40 wt.%。在此實施例之另一態樣中，組分b呈約25 wt.%至約35 wt.%。在此等實施例之所有態樣，若不存在另外的固體組分，則固體組分a、b及c之總wt.%總計達100 wt.%。若存在另外的固體組分，則所有固體組分a、組分b、組分c及任何另外的組分之總固體wt.%總計達100 wt.%之總固體。

【0134】 在前述本發明組合物之另一實施例中，當不存在組分b時，按總固體之wt.%，組分c高效能聚合物添加劑呈約1 wt.%至約60 wt.%。在此實施例之另一態樣中，組分c呈約5 wt.%至約60 wt.%。在此實施例之另一態樣中，組分c呈約10 wt.%至約60 wt.%。在此實施例之另一態樣中，組分c呈約15 wt.%至約55 wt.%。在此實施例之另一態樣中，組分c呈約20 wt.%至約55 wt.%。在此實施例之另一態樣中，組分c呈約25 wt.%至約55 wt.%。在此實施例之另一態樣中，組分c呈約30 wt.%至約55 wt.%。在此實施例之另一態樣中，組分c呈約35 wt.%至約55 wt.%。在此實施例之另一態樣中，組分c呈約40 wt.%至約55 wt.%。在此實施例之另一態樣中，組分c呈約45 wt.%至約55 wt.%。在此實施例之另一態樣中，組分c呈約50 wt.%。在此等實施例之所有態樣中，當不存在組分b時，若不存在其他另外的固體組分，則固體組分a及c之總wt.%總計達100 wt.%。若存在另外的固體組分，則所有固體組分a、組分c及任何其他另外的組分之總固體wt.%總計達100 wt.%之總固體。

組分d：溶劑

【0135】 溶劑通常為含有以下之溶劑或溶劑混合物：醇、酯、酮、內酯、二酮。可添加另外的組分(<1%)，諸如界面活性劑，以改良塗層品質。在以上條件下，經焙烤膜之組合物含有20至70%之總氧化物。

【0136】 在上文所描述之新穎組合物中，固體組分可溶解於作為有機溶劑之溶劑組分f)中。適合有機溶劑之實例包括但不限於：乙酸1-甲氧基-2-丙酯(PGMEA)、1-甲氧基-2-丙醇(PGME)、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸環己酯、乙酸3-甲氧基丁酯、甲基乙基酮、甲基戊基酮、環己酮、環戊酮、乙基-3-乙氧基丙酸酯、甲基-3-乙氧基丙酸酯、甲基-3-甲氧基丙酸

酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、二丙酮醇、特戊酸甲酯、特戊酸乙酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚丙酸酯、丙二醇單乙醚丙酸酯、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、N-甲基吡咯啉酮、二甲亞砜、 γ -丁內酯、 γ 戊內酯、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、四亞甲基砜、丙二醇二甲醚、二丙二醇二甲醚、乙二醇二甲醚或二乙二醇二甲醚及苯甲醚。此等溶劑可單獨使用或以兩種或更多種之混合物形式使用。

【0137】在一個實施例中，固體組分溶解在 70:30之 PGMEA/PGME 中。

【0138】在前述本發明組合物之另一實施例中，組分d溶劑選自由以下組成之群：醇、酯、酮、內酯、二酮、芳族部分、羧酸、醯胺及其混合物。

【0139】在一個實施例中，溶劑為環己酮。

視情況選用之組分

【0140】在前述本發明組合物之另一實施例中，除了組分a、組分b、組分c及組分d之外，此等組合物可能另外包含選自由以下組成之群之至少一種其他組分：界面活性劑、調平劑、交聯添加劑及熱活化催化劑。

【0141】可以少量，諸如小於1 wt.%之含量，添加視情況選用之組分(諸如界面活性劑)以改良塗層品質。

【0142】更特定言之，與本文中所揭示之且所主張之新穎組合物具有相容性且可根據需求添加至本文中所揭示之且所主張之新穎組合物中的物質包括：輔助樹脂、增塑劑、用以改良表面上之經塗佈的組合物之特性

的表面調平劑及穩定劑，及類似者。表面調平劑可包括界面活性劑。關於界面活性劑不存在特定限制，且其實例包括：聚氧乙烯烷基醚，諸如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬酯基醚、聚氧乙烯十六烷基醚及聚氧乙烯油精醚；聚氧乙烯烷基芳基醚，諸如聚氧乙烯醚及聚氧乙烯壬基苯酚醚；聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物；去水山梨醇脂肪酸酯，諸如去水山梨醇單月桂酸酯、去水山梨醇單棕櫚酸酯及去水山梨醇單硬脂酸酯；聚氧乙烯去水山梨醇脂肪酸酯之非離子界面活性劑，諸如聚氧乙烯去水山梨醇單月桂酸酯、聚氧乙烯去水山梨醇單棕櫚酸酯、聚氧乙烯去水山梨醇單硬脂酸酯、聚氧乙烯去水山梨醇三油酸酯及聚氧乙烯去水山梨醇三硬酯酸酯；氟化界面活性劑，諸如F-Top EF301、EF303及EF352 (由Jemco有限公司製造)、Megafac F171、F172、F173、R08、R30、R90及R94 (由Dainippon Ink & Chemicals有限公司製造)、Florad FC-430、FC-431、FC-4430及FC-4432 (由Sumitomo 3M有限公司製造)、Asahi Guard AG710、Surflon S-381、S-382、S-386、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106、Surfinol E1004、KH-10、KH-20、KH-30及KH-40 (由Asahi Glass有限公司製造)；有機矽氧烷聚合物，諸如KP-341、X-70-092及X-70-093 (由Shin-Etsu Chemical有限公司製造)；及丙烯酸或甲基丙烯酸聚合物，諸如Polyflow No. 75及No. 95 (由Kyoisha Yushikagaku Kogyo K. K.製造)。

【0143】 在前述本發明組合物之另一實施例中，界面活性劑以小於組合物之總重量之1%之量存在。

組成：溶劑中之總固體組分之含量

【0144】 在一個實施例中，對此等新穎組合物而言，溶劑中之所有

固體組分之總固體含量wt.% (wt/wt)在此溶劑中之總固體組分之約1 wt.%至約40 wt.%範圍內。在另一實施例中，約2 wt.%至約40 wt.%。在本發明之此態樣之又一實施例中，約5 wt.%至約35 wt.%。在本發明之此態樣之又一實施例中，固體組分wt.%為約10 wt.%至約35 wt.%。在本發明之此態樣之又一實施例中，約10 wt.%至約35 wt.%。在本發明之此態樣之另一實施例中，固體組分wt.%為約15 wt.%至約30 wt.%。在另一實施例中，約20 wt.%至約30 wt.%。在本發明之此態樣之又一實施例中，固體組分wt.%為約25 wt.%。

使用組合物之方法

用於填充具有形貌特徵之基板中之空隙的製程。

【0145】 本發明之一個態樣為製造電子裝置之製程，其藉由形成經圖案化的高K材料，藉由填充諸如經圖案化基板中之此類通孔之空隙產生，該等填充藉由使用任一種上文所描述之新穎組合物之塗佈製程。經圖案化的基板可為經圖案化的半導體(矽、鍺及類似者)、經圖案化的旋轉塗佈碳或經圖案化的抗蝕物。所得經圖案化的材料，除其作為高K材料之效用之外，可替代地用於電子裝置之製造中起硬遮罩之作用。此經圖案化的硬遮罩，藉助於本發明組合物中之金屬化合物內含物之耐火本質，其賦予各種電漿高耐蝕刻性，且使圖案得以蝕刻且傳遞至基板中。

【0146】 新穎組合物可施加至基板(未經圖案化或經圖案化的基板)以形成如下塗層膜：

- a) 將任一種上文所描述之本發明組合物施加至基板上以形成塗層膜；及
- b) 將塗層膜在150°C與400°C之間之溫度下加熱一段30至240秒之

時間，形成固化塗層膜。

【0147】 在此實施例之另一態樣中，將塗層膜加熱一段至多120秒之時間。在另一態樣中，藉由旋轉塗佈製程將本發明硬遮罩組合物施加在基板上。在又一態樣中，在步驟a)中藉由一步旋轉塗佈製程將此組合物塗覆在基板上以形成塗層膜。

【0148】 在此製程之一個實施例中，關於本發明組合物作為空隙填充材料之效用，經塗佈組合物以形成塗佈膜的基板係包含形貌特徵之經圖案化的基板。在此實例中，該塗層膜以足夠在步驟b)中形成該塗層膜及固化塗層膜之厚度塗佈，覆蓋該等形貌特徵，且另外其中，在步驟b)中焙烤該膜後，製程另外包含如下之另外的步驟，步驟c)：

c) 使用化學剝離劑或氟化電漿蝕刻移除覆蓋形貌上部之該固化塗層膜之部分，從而產生經填充的形貌特徵，其中固化塗層膜與該等形貌特徵上部齊平。

【0149】 在本發明製程之此空隙填充態樣之另一實施例中，該等形貌特徵處於覆蓋矽基板之經圖案化的旋轉塗佈碳層中。在此製程之另一實施例中，該等形貌特徵處於經圖案化的半導體，諸如矽、鍺及類似者中。在另一實施例中，該等形貌特徵處於覆蓋該半導體基板之經圖案化的抗蝕物中。在任一種此等本發明空隙填充製程之又一實施例中，經填充之該等形貌特徵為通孔。在任一種此等空隙填充製程之又一實施例，該等形貌特徵為接觸孔洞、通孔或二者之混合物。

【0150】 在任一種此等製程之另一實施例中，當形貌特徵為覆蓋半導體基板(例如矽、鍺及類似者)之經圖案化的光阻或經圖案化的有機高碳塗層時，在步驟c)之後製程另外包含如下之另外的步驟，步驟d)：

d) 使用氧電漿移除該經圖案化的有機高碳塗層或該經圖案化的光阻，從而形成該經圖案化的光阻或該經圖案化的有機高碳塗層之負型圖像，其中，在移除該經圖案化的光阻或該經圖案化的有機高碳塗層之後，殘留的該等經填充之表面形貌特徵形成包含金屬氧化物之圖案。在本發明之一個態樣中，包含金屬氧化物之此圖案具有作為經圖案化的高K材料之效用，適用於摻入此類高K材料製備微電子組件。替代地，在本發明之另一態樣中，包含金屬氧化物之圖案可用作經圖案化的硬遮罩用於使用近似電漿(諸如氟化電漿及類似者)將圖案傳遞至底層半導體基板中。

【0151】 在本發明製程中，其中在步驟d)之後殘留的經圖案化的新穎組合物不用作經圖案化的高K材料而是作為經圖案化的硬遮罩，在步驟d)之後上文本發明製程包含如下之另外的步驟，步驟e)：

e) 使用包含金屬氧化物之該圖案作為經圖案化的硬遮罩、蝕刻阻障，且使用氟化電漿蝕刻至半導體基板中。

【0152】 在任一種此等上文製程(亦已知為產生經圖案化的高K材料或經圖案化的硬遮罩)之另一實施例中，該等形貌特徵之縱橫比為1:1至10:1。在任一種此等製程之另一實施例中，該等形貌特徵之縱橫比為1比10且可選自臨界尺寸(critical dimension, CD)在5 nm至100 nm範圍內的。

【0153】 在任何上文所描述之製程之另一實施例中，在步驟b)中在150°C至400°C溫度下焙烤膜係在兩個焙烤步驟b1)及b2)中進行，其中焙烤步驟b1)係在250°C至275°C下進行且焙烤步驟b2)係在300°C至400°C下進行。在此實施例之另一態樣中，該焙烤步驟b1)為200°C至250°C且焙烤步驟b2)為350°C至400°C。在此態樣之另一實施例中，該焙烤步驟b1)為250

°C 且焙烤步驟b2)為400°C。在又一態樣中，該焙烤步驟b1)進行30至120秒且該焙烤步驟b2)進行60至120秒。在另一態樣中，該焙烤步驟b1)進行60秒至120秒且該焙烤步驟b2)進行90秒至120秒。在又一態樣中，該焙烤步驟b1)進行在60秒。在另一態樣中，該焙烤步驟b2)進行120秒。

【0154】 在另一態樣中，該焙烤步驟b1)進行1分鐘且該焙烤步驟b2)進行120秒。在又一態樣中，該焙烤步驟b1)進行在60秒。在另一態樣中，該焙烤步驟b2)進行120秒。

用於在矽基板上使用本發明組合物以產生經圖案化的硬遮罩的製程

【0155】 本發明之另一方面係用於使用任一種上文所描述之本發明硬遮罩組合物在未經圖案化的基板上產生經圖案化的硬遮罩，且使用此圖案產生經圖案化的基板的製程，其中此製程包含如下之步驟a3)至h3)：

a3) 將如技術方案1至94中任一項之組合物施加至該基板上以形成塗層膜，

b3) 在150°C至400°C之溫度下焙烤塗層膜以形成硬遮罩膜，

c3) 在該硬遮罩膜上塗佈底層抗反射塗層，

d3) 在該抗反射塗層上塗佈光阻，

e3) 圖案化該光阻以形成光阻圖案，

f3) 使用氟化電漿蝕刻穿過不受該光阻圖案保護之該底層抗反射塗層至硬遮罩塗層，

g3) 使用氯電漿蝕刻穿過不受該底層抗反射塗層及該光阻圖案保護之該硬遮罩膜至矽基板，產生經圖案化的硬遮罩膜，

h3) 使用氟化電漿蝕刻至該矽基板中不受該經圖案化的硬遮罩膜保護之彼等區域中，產生處於矽特徵中之形貌特徵。

【0156】 在此製程之另一態樣中，在步驟b3)中在150°C至400°C之溫度下焙烤膜係在兩個焙烤步驟b1')及b2')中進行，其中焙烤步驟b1')在150°C至250°C下進行且焙烤步驟b2')在300°C至400°C下進行。在此實施例之另一態樣中，該焙烤步驟b1')為200°C至250°C且焙烤步驟b2')為350°C至400°C。在此實施例之另一態樣中，該焙烤步驟b1')為250°C且焙烤步驟b2')為400°C。在又一態樣中，該焙烤步驟b1')進行30秒至120秒且該焙烤步驟b2')進行60秒至120秒。

【0157】 在另一態樣中，焙烤步驟b1')進行90至120秒。在又一態樣中，該焙烤步驟b2')進行90秒至120秒。

【0158】 在另一實施例中，該焙烤步驟b1')進行60秒且該焙烤步驟b2')進行120秒。

【0159】 在一個實施例中，如上文所描述地固化之本發明組合物之固化膜含有約15 wt.%至約75 wt.%總金屬氧化物。在此實施例之另一態樣中，固化膜含有約20 wt.%至約70 wt.%金屬氧化物。

【0160】 如上文所論述，用作經圖案化的硬遮罩之經圖案化的經固化的本發明組合物膜以如下之兩個方式產生：1)經由填充半導體基板上之包含經圖案化的光阻或經圖案化的有機高碳塗層之形貌特徵；或2)經由未經圖案化的半導體基板上之本發明組合物之固化膜之光阻圖案化製程。在任一情況下，在此傳遞之後，使用氟電漿蝕刻傳遞一部分經圖案化的硬遮罩。在此實例中，任何殘留的硬遮罩圖案可在化學溶液中剝去。

實例

【0161】 現將參照本發明的更特定實施例及對此等實施例提供支持之實驗結果。然而，申請人提示，以下揭示內容僅出於說明性目的且不意

欲以任何方式限制所主張之主題之範疇。

【0162】 在凝膠滲透層析儀上量測聚合物之分子量，該量測使用 Water 2695 群團分離模組(Water 2695 Alliance Separation Module)或配備有 Waters 雙波長 UV 檢測器(型號 2487 或等效物)的等效物，及 Waters 示差折射計、型號 2414 偵測器等效物、如下 Shodex 管柱組：一個 Shodex GPC KF-801 (1.5×10^3) 管柱、兩個 Shodex GPC KF-802 (5×10^3) 管柱及一個 Shodex GPC KF-804 (4×10^5) 管柱。移動相為 UV 穩定的 HPLC 級 THF 且分子量標準品為一組由 American Standards 公司及 Millipore 公司提供之聚苯乙烯標準品或等效物。

【0163】 AZ®ArF (ArF 稀釋劑)(亦稱為 70/30 PGMEA/PGME) 獲自 EMD Performance Materials 公司(70, Meister Ave., Somerville, NJ)。除非另外規定，否則 Ti(IV)、丁醇鹽聚合物(BTP)、季戊四醇乙氧基化物(3/4 EO/OH) 及其他化學品均購自 Sigma-Aldrich 公司 (St. Louis, MO, USA)。

【0164】 以下實例金屬氧化物塗層之折射率(n)及消光係數(k)值在 J. A. Woollam VASE32 橢圓偏光計上量測。

【0165】 用於量測 Ti wt.% 或其他金屬含量之熱重量量測使用 Perkin Elmer 熱重量分析儀 TGA7 且伴隨著在 O₂ 氛圍中以 120°C/min 之加熱速率在 50°C 至 800°C 下加熱且保持此溫度 60 分鐘進行。

【0166】 用於量測以 wt.% 計之 Ti 或其他金屬內含物含量及以 wt.% 計之 Si 含量之元素分析藉由 Whitehouse NJ 之 Intertek 進行。

【0167】 高效能聚合物添加劑之量通常小於金屬化合物之 100%，較佳小於金屬化合物之 50%。

【0168】 溶劑通常為含有以下之溶劑或溶劑混合物：醇、酯、酮、內酯、二酮。可添加另外的組分(<1%)，諸如界面活性劑，以改良塗層品質。

合成實例1

【0169】 將200 g Hf(IV)四正丁醇鹽(0.4247莫耳)溶解在276 g 70/30 PGMEA/PGME中且在N₂下倒入反應容器中。在攪拌下將溫度升高至50°C同時在N₂下在攪拌下將76 g (0.8426莫耳)三甲基矽烷醇逐滴添加至上文溶液中。將反應保持在60°C下持續2小時。隨後將127 g 1,2-環己烷二甲酸酐(0.8238莫耳)及127 g 70/30 PGMEA/PGME與上文反應混合物混合且將反應持續在60°C下持續約一小時。在冷卻至室溫隔夜之後，將產物儲存在棕色瓶中且小心地密封。在250°C下焙烤60秒之後，測得膜之總Hf含量為45 wt.%。

合成實例2

【0170】 將200 g Zr四正丁醇鹽(80%，於正丁醇中)(0.4170莫耳)溶解在246.5 g 70/30 PGMEA/PGME中且在N₂下倒入反應容器中。在攪拌下將溫度升高至50°C同時在N₂下在攪拌下將77.5 g (0.8592莫耳)三甲基矽烷醇逐滴添加至上文溶液中。將反應保持在60°C下持續2小時。隨後將103 g 1,2-環己烷二甲酸酐(0.66814莫耳)及103 g 70/30 PGMEA/PGME與上文反應混合物混合且將反應持續在60°C下持續約一小時。在冷卻至室溫隔夜之後，將產物儲存在棕色瓶中且小心地密封。採集產物溶液在環己烷中之FT-IR譜圖。在1559 cm⁻¹及1456 cm⁻¹處之共振歸因於Zr錯合物中之COO伸縮頻率。在250°C下焙烤60秒之後測得膜中之總Zr含量為26.8 wt.%。

合成實例3

【0171】 將20 g Zr四正丁醇鹽(80%，於正丁醇中)(0.0417莫耳)溶解在27.6 g 70/30 PGMEA/PGME中且在N₂下倒入反應容器中。在攪拌下將溫度升高至50°C同時在N₂下在攪拌下將7.6 g (0.08426莫耳))三甲基矽烷醇逐滴添加至上文溶液中。將反應保持在60°C下持續2小時。隨後將9.3 g 甲基順丁烯二酸酐及9.3 g (0.08300莫耳)70/30 PGMEA/PGME與上文反應混合物混合且使反應在60°C下持續約一小時。在冷卻至室溫隔夜之後，將產物儲存在棕色瓶中且小心地密封。採集產物溶液在環己烷中之FT-IR譜圖。在1565 cm⁻¹及1454 cm⁻¹處之共振歸因於Zr錯合物中之COO伸縮頻率。在250°C下焙烤60秒之後測得膜中之總Zr含量為25.4 wt.%。

合成實例4

【0172】 製備溶液，其由以下各者組成：12.76 g (0.075莫耳) 2-苯基苯酚、15.62 g (0.075莫耳) 9-蒎甲醇、9.76 g (0.075莫耳)二乙炔基苯，其溶解於25 g環戊基甲醚(CPME)及90 g二乙二醇二甲醚(DEGME)，且將混合物在配備有頂置機械攪拌器、冷凝器、溫度錶、Dean Stark分離器及N₂吹掃之250 mL 4頸燒瓶中攪拌5分鐘。此後，將1.14 g三氟甲磺酸(單體之3 wt%)添加至經攪拌之混合物中，且攪拌另外5分鐘。隨後將經攪拌之混合物之溫度升高至140°C且加熱3小時。在冷卻反應混合物且使用250 mL環戊基甲醚(CPME)將其稀釋之後，將其轉移至分液漏斗，且用兩等分試樣之去離子(DI)水洗滌(2×200 mL)。藉由浸沒至己烷中沈澱聚合物。將聚合物過濾、洗滌且乾燥。將聚合物溶解在THF中且使用己烷分離另外兩次以移除所有單體及寡聚物。此過程自起始材料產生40%成品聚合物。聚合物之重量平均分子量為1,859，且多分散性為1.40。

合成實例5

【0173】 將40 g 鈦(IV)丁醇鹽聚合物(Ti(IV)BTP聚合物)(Sigma-Aldrich公司, St Louis Missouri)(0.1174莫耳)溶解在52 g 70/30 PGMEA/PGME溶劑中且在N₂下倒入反應容器中。攪拌此溶液且將其溫度升高至50°C同時在N₂下逐滴添加12 g (0.1330莫耳)三甲基矽烷醇。將反應混合物保持在60°C持續2小時，之後將20 g 1,2-環己烷二甲酸酐(0.1297莫耳)及20 g 70/30 PGMEA/PGME與上文反應混合物混合且使反應在60°C下持續約一小時。在冷卻至室溫隔夜之後，將產物儲存在棕色瓶中且小心地密封。採集產物溶液在環己烷中之FT-IR譜圖。在970 cm⁻¹處之共振歸因於Ti-O-Si伸縮頻率。在150°C下焙烤60秒之後測得膜中之總金屬氧化物含量為28 wt.%。

合成實例6

【0174】 將40 g Ti(IV)BTP聚合物(0.1175莫耳)溶解在58 g 70/30 PGMEA/PGME溶劑中且在N₂下倒入反應容器中。在攪拌下將溫度升高至50°C且在N₂下逐滴添加18 g (0.1996莫耳)三甲基矽烷醇。將反應保持在60°C下持續2小時。隨後將20 g 1,2-環己烷二甲酸酐(0.1297莫耳)及20 g 70/30 PGMEA/PGME溶劑與反應混合物混，且使反應在60°C下持續約一小時。在冷卻至室溫隔夜之後，將產物儲存在棕色瓶中且小心地密封。在150°C下焙烤60秒之後測得膜中之總金屬氧化物含量為32 wt.%。

合成實例7

【0175】 將7.99 g [0.0235莫耳] Ti(IV)BTP聚合物溶解在14.36 g 70/30 PGMEA/PGME溶劑中且在N₂下倒入反應容器中。在攪拌下將溫度升高至50°C且隨後在N₂下緩慢添加7.0 g [0.0455莫耳] 1,2-環己烷二甲酸

酸酐及10.5 g 70/30 PGMEA/PGME溶劑。將反應保持在60°C下持續2小時。隨後添加9.8 g [0.0465莫耳]對甲苯基三甲氧基矽烷且使反應在60°C下持續約三小時。在冷卻至室溫隔夜之後，將產物儲存在棕色瓶中且小心地密封。採集產物溶液之FT-IR譜圖。在1568.06 cm^{-1} 及970 cm^{-1} 處之共振分別歸因於Ti-O-C及Ti-O-Si伸縮頻率。

調配物及塗層實例1

【0176】在PGMEA/PGME 70:30溶劑中製備含有20.0 wt.%合成實例1之金屬化合物及5.0%三乙醇胺的25% wt/wt溶液。在充分混合之後，將溶液旋轉塗佈在矽晶圓上且在250°C下焙烤60秒。藉由XSEM照片，經塗佈之晶圓顯示良好塗層品質。

調配物及塗層實例2

【0177】在PGMEA/PGME 70:30溶劑中製備含有20 wt.%合成實例2 (或合成實例3)之金屬化合物及5%三乙醇胺的25% wt/wt溶液。在充分混合之後，將溶液旋轉塗佈在矽晶圓上且在250°C下焙烤60秒。藉由XSEM照片，經塗佈之晶圓顯示良好塗層品質。

調配物及塗層實例3

【0178】在PGMEA/PGME 70:30溶劑中製備含有14 wt.%合成實例2 (或合成實例3)之金屬化合物及6%三乙醇胺的20% wt/wt溶液。在充分混合之後，將溶液旋轉塗佈在矽晶圓上且在250°C下焙烤60秒。藉由XSEM照片，經塗佈之晶圓顯示良好塗層品質。

調配物及塗層實例4

【0179】在PGMEA/PGME 70:30溶劑中製備含有13.3 wt.%合成實例1之金屬化合物及3.3%三乙醇胺及3.3%合成實例4之聚合物的20%

wt/wt溶液。在充分混合之後，將溶液旋轉塗佈在矽晶圓上且在250°C下焙烤60秒。藉由XSEM照片，經塗佈之晶圓顯示良好塗層品質。

調配物及塗層實例5

【0180】 在PGMEA/PGME 70:30溶劑中製備含有13.3 wt.%合成實例2之金屬化合物及3.3%三乙醇胺及3.3%合成實例4之聚合物的20% wt/wt溶液。在充分混合之後，將溶液旋轉塗佈在矽晶圓上且在250°C下焙烤60秒。藉由XSEM照片，經塗佈之晶圓顯示良好塗層品質。

調配物及塗層實例6

【0181】 在環己酮溶劑中製備含有11.4 wt.%合成實例5之金屬化合物、2.9 wt.%三乙醇胺及5.7 wt.%合成實例4之聚合物的20% wt/wt溶液。在充分混合之後，將溶液旋轉塗佈在矽晶圓上且在250°C下焙烤60秒。藉由XSEM照片，經塗佈之晶圓顯示良好塗層品質。

調配物及塗層實例7

【0182】 在PGMEA/PGME 70:30溶劑中製備含有10 wt.%合成實例6之金屬化合物及10 wt.%合成實例4之聚合物的20% wt/wt溶液。在充分混合之後，將溶液旋轉塗佈在矽晶圓上且在250°C下焙烤60秒。藉由XSEM照片，經塗佈之晶圓顯示良好塗層品質。

在焙烤實例1之後測定膜中之金屬wt.%

【0183】 將調配物實例1至5塗佈在矽晶圓上且以適當溫度，通常250°C/60秒至300°C/60秒焙烤。膜中之金屬wt.%藉由元素分析及TGA重量損失量測來量測。兩種方法之結果一致。在250°C/60秒至300°C/60秒焙烤條件下，測得膜中之總金屬氧化物含量在20至40 wt.%範圍內。在所有情況下根據元素分析，膜主要包含金屬化合物，具有極少矽含量。

通孔填充效能評估實例1

【0184】 將調配物實例1至5以膜厚度250 nm為目標塗佈且以適當溫度，通常250°C/60秒焙烤。實例4至5之經塗佈之晶圓隨後在來自Albany之矽晶圓上以400°C/120秒焙烤。Albany晶圓具有650 nm深通孔且通孔尺寸為130、140、160、200及300 nm。以各種間距：密集、半密集及隔離，且以孔洞比空間比率為1:1、1:1.4及1:6將通孔孔洞圖案化。所使用之其他通孔晶圓具有700 nm深通孔且通孔尺寸為約140 nm。在掃描電子顯微鏡下檢查經塗佈之晶圓。在上文加工條件下，觀測到良好填充效能且無任何空隙。

溝槽填充效能評估實例1

【0185】 將具有經調節之固體含量的調配物實例1至5的溶液以在250°C/60秒焙烤溫度下最終膜厚度為250 nm為目標以旋轉速度1500 rpm旋轉塗佈在具有尺寸為100 nm (深度)×15 nm (寬度)且線/空間(L/S) 1:1之溝槽的經圖案化的晶圓上。調配物實例4至5之經塗佈之晶圓隨後以400°C/120秒焙烤。橫截面掃描電子顯微鏡(XSEM)數據顯示出極佳膜塗層品質及良好填充效能。

比較組通孔填充效能評估實例1

【0186】 將調配物實例1至5以膜厚度250 nm為目標塗佈且以適當溫度，通常250°C/60秒焙烤。實例1至3之經塗佈之晶圓隨後在來自Albany之矽晶圓上以300°C/120秒焙烤。Albany晶圓具有650 nm深通孔且通孔尺寸為130、140、160、200及300 nm。以各種間距：密集、半密集及隔離，且以孔洞比空間比率為1:1、1:1.4及1:6將通孔孔洞圖案化。所使用之其他通孔晶圓具有700 nm深通孔且通孔尺寸為約140 nm。在掃描電子顯

微鏡下檢查經塗佈之晶圓。藉由橫截面成像觀測到通孔中之空隙。

比較組溝槽填充效能評估實例1

【0187】 將具有經調節之固體含量的調配物實例1至5的溶液以在250°C/60秒焙烤溫度下最終膜厚度為250 nm為目標以旋轉速度1500 rpm旋轉塗佈在具有尺寸為100 nm (深度)×15 nm (寬度)且線/空間(L/S) 1:1之溝槽的經圖案化的晶圓上。調配物實例1至3之經塗佈之晶圓隨後以300°C/120秒焙烤。橫截面掃描電子顯微鏡(XSEM)數據顯示出填充溝槽中之空隙。

調配物及塗層實例8

【0188】 在PGMEA/PGME 70:30溶劑中製備含有80.0 wt.%合成實例7之金屬化合物及20.0%三乙醇胺及20.0% u-981聚合物的100% wt/wt溶液。在充分混合之後，將溶液旋轉塗佈在矽晶圓上且在250°C下焙烤60秒。藉由XSEM照片，經塗佈之晶圓顯示良好塗層品質。

在焙烤實例2之後測定膜中之金屬wt.%

【0189】 將調配物實例7塗佈在矽晶圓上且以適當溫度，通常250°C/60秒焙烤。膜中之金屬wt.%藉由元素分析及TGA重量損失量測來量測。兩種方法之結果一致。在250°C/60秒焙烤條件下，測得膜中之總金屬氧化物含量為29.735 wt.%。

通孔填充效能評估實例2

【0190】 將調配物實例7以膜厚度250 nm為目標塗佈且以適當溫度下，通常250°C/60秒焙烤。Albany晶圓具有650 nm深通孔且通孔尺寸為130、140、160、200及300 nm。以各種間距：密集、半密集及隔離，且以孔洞比空間比率為1:1、1:1.4及1:6將通孔孔洞圖案化。所使用之其他通

孔晶圓具有700 nm深通孔且通孔尺寸為約140 nm。在掃描電子顯微鏡下檢查經塗佈之晶圓。在上文加工條件下，觀測到良好填充效能且無任何空隙。

通孔填充效能評估實例3

【0191】 將調配物實例6以膜厚度250 nm為目標塗佈在矽晶圓上且以適當溫度焙烤，通常250°C/60秒隨後以400°C/60秒焙烤。Albany晶圓具有600 nm深通孔且通孔尺寸為70、75、80、90及100 nm。以各種間距：密集、半密集及隔離，且以孔洞比空間比率為1:1、1:1.5及1:9將通孔孔洞圖案化。在掃描電子顯微鏡下檢查經塗佈之晶圓。在上文加工條件下，觀測到良好填充效能且無任何空隙。

通孔填充效能評估實例4

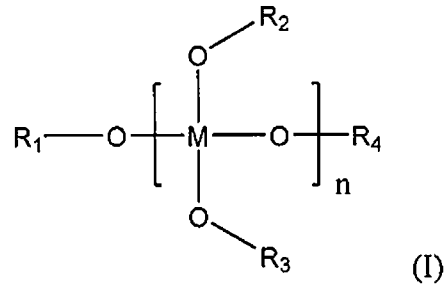
【0192】 將調配物實例7以膜厚度250 nm為目標塗佈在矽晶圓上且以適當溫度焙烤，通常250°C/60秒隨後以400°C/60秒焙烤。Albany晶圓具有600 nm深通孔且通孔尺寸為70、75、80、90及100 nm。以各種間距：密集、半密集及隔離，且以孔洞比空間比率為1:1、1:1.5及1:9將通孔孔洞圖案化。在掃描電子顯微鏡下檢查經塗佈之晶圓。在上文加工條件下，觀測到良好填充效能且無任何空隙。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種組合物，其包含：

a 具有結構(I)之金屬化合物：



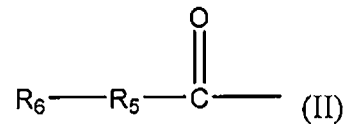
其中：

M為價態為四(4)的金屬；

n為1至20之整數；

各R₁、R₂、R₃及R₄獨立地選自由以下組成之群：

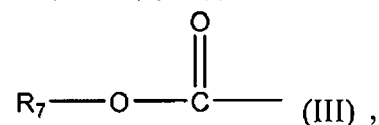
1)具有結構(II)之第一有機部分：



其中：

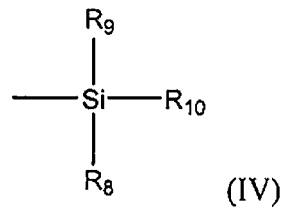
R₅選自由以下組成之群：C₂-C₁₀伸烷基、C₃-C₁₂分支鏈伸烷基、C₅-C₁₂伸環烷基、含有C=C雙鍵之C₂-C₁₀伸烷基、含有C=C雙鍵之C₃-C₁₂分支鏈伸烷基及含有C=C雙鍵之C₅-C₁₂伸環烷基；且

R₆為氫或具有結構(III)之烷基氧基羰基



其中，R₇為C₁-C₈烷基；

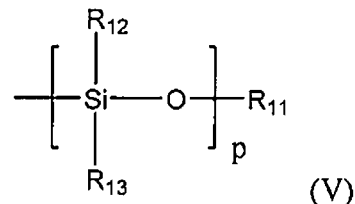
2)具有至少2個碳且具有結構(IV)之帶有矽的有機部分：



其中：

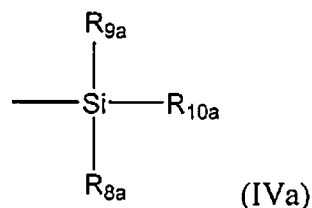
R_8 及 R_9 各自獨立地選自由以下組成之群：C₁-C₈烷基、C₃-C₁₂分支鏈烷基、C₁-C₈烷基氧基、C₃-C₁₂分支鏈烷基氧基及C₆-C₁₆芳基；

R_{10} 選自由以下組成之群：C₁-C₈烷基、C₆-C₁₆芳基、羥基及具有結構(V)之矽氧烷：



其中，

R_{11} 選自由以下組成之群：氫、C₁-C₈烷基、經羥基取代之C₁-C₈烷基、C₆-C₁₆芳基及具有結構(IVa)之矽烷基部分，其中 R_{8a} 及 R_{9a} 各自獨立地選自由以下組成之群：C₁-C₈烷基、C₃-C₁₂分支鏈烷基、C₁-C₈烷基氧基、C₃-C₁₂分支鏈烷基氧基及C₆-C₁₆芳基，且 R_{10a} 選自由C₁-C₈烷基及C₆-C₁₆芳基組成之群；



R_{12} 及 R_{13} 各自獨立地選自由以下組成之群：C₁-C₈烷基、C₃-C₁₂分支鏈烷基、C₁-C₈烷基氧基、C₃-C₁₂分支鏈烷基氧基及C₆-C₁₆芳基；且

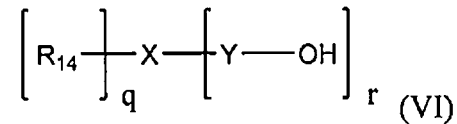
p表示矽氧烷部分(V)中之重複單元數目；

3)選自由以下組成之群的第二有機部分：C₂-C₈烷基、C₂-C₈烷基羧

基、C₆-C₂₀芳基羧基、萸基羧基、氟化C₂-C₈烷基羧基、C₂-C₈烷基磺醯基、氟化C₂-C₈烷基磺醯基及其混合物；及

4)其混合物；

b 視情況選用之組分，其包含具有結構(VI)之多元醇添加劑：



其中，

X為C或N；

r至少為2；

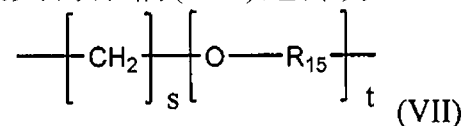
q為0至2；

其限制條件為，當X為C時q與r之總和為4，且當X為N時q與r之總和為3；

R₁₄選自由以下組成之群：氫、C₁-C₈烷基及C₂-C₈經烷基；

當X為N時Y為C₁-C₈伸烷基，或當X為C時Y選自由以下組成之群：

直接價鍵、C₁-C₈伸烷基及具有結構(VII)之部分：



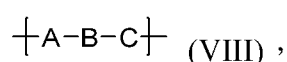
其中，

R₁₅為C₂-C₈伸烷基；

s為0至2；且

t為1至2；

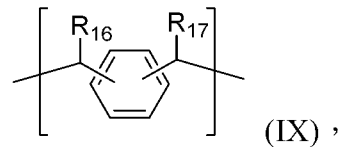
c 包含具有結構(VIII)之單元之高效能聚合物添加劑：



其中，

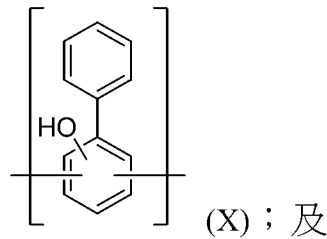
A包含稠合芳族環；

B具有結構(IX)：



其中， R_{16} 及 R_{17} 各自獨立地為氫或 C_1 - C_4 烷基；且

C為具有結構(X)之羥基聯苯：



d 溶劑。

【第2項】

如請求項1之組合物，其中M選自由以下組成之群： Zr 、 Ta 、 Hf 、 Ti 、 Sn 、 Si 、 Pb 、 Nb 、 Mo 、 Ge 及 W 。

【第3項】

如請求項1之組合物，其中組分a為兩種或更多種不同的具有結構(I)之金屬化合物之混合物。

【第4項】

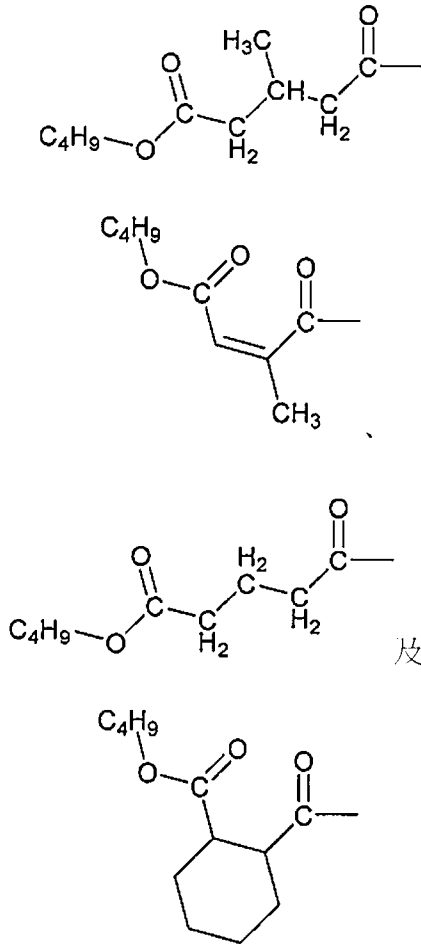
如請求項1之組合物，其中該混合物中至少一種金屬化合物不具有等於Si之M。

【第5項】

如請求項1之組合物，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 中之至少一者選自由以下組成之群：具有該結構(II)之第一有機部分及具有至少2個碳且具有該結構(IV)之帶有矽的有機部分。

【第6項】

如請求項1之組合物，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 中之至少一者選自由以下組成之群：



【第7項】

如請求項1之組合物，其中各 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 獨立地選自由以下組成的群組：具有該結構(II)之第一有機部分及具有至少2個碳且具有該結構(IV)之帶有矽的有機部分。

【第8項】

如請求項1之組合物，其中 n 為2至20。

【第9項】

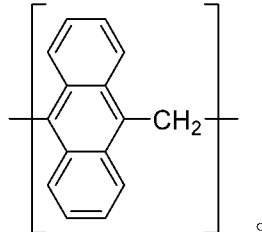
如請求項1之組合物，其中 n 為1。

【第10項】

如請求項1組合物，其中A為蔥。

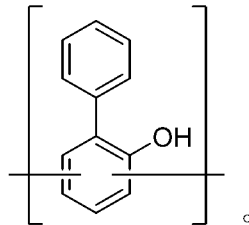
【第11項】

如請求項1組合物，其中A具有以下結構：



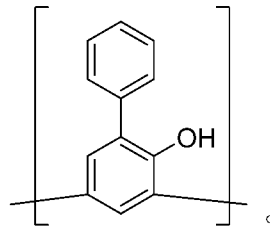
【第12項】

如請求項1組合物，其中C具有以下結構：



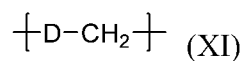
【第13項】

如請求項1組合物，其中C具有以下結構：



【第14項】

如請求項1組合物，其中A具有以下結構：



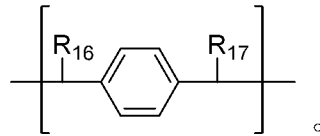
其中，D為包含2至8個稠合芳族環之基團。

【第15項】

如請求項14組合物，其中D為蔥。

【第16項】

如請求項1組合物，其中B具有以下結構：

**【第17項】**

如請求項16組合物，其中R₁₆及R₁₇各自獨立地為氫或甲基。

【第18項】

一種製造電子裝置之方法，其包含：

a)將如請求項1之組合物施加至基板上以形成塗層膜；及

b)將該塗層膜在150°C與400°C之間之溫度下加熱一段30至240秒之時間，從而形成固化塗層膜。

【第19項】

如請求項18之方法，其中該基板為包含含有形貌特徵之形貌，該方法進一步包含以下一或多個步驟：

c)使用化學剝離劑或氟化電漿蝕刻移除覆蓋該形貌上部之該固化塗層膜之部分，從而產生經填充的形貌特徵，其中該固化塗層膜與該等形貌特徵上部齊平；

d)使用氧電漿移除該經圖案化的有機高碳塗層或該經圖案化的光阻，從而形成該經圖案化的光阻或該經圖案化的有機高碳塗層之負型圖像，其中，在移除該經圖案化的光阻或該經圖案化的有機高碳塗層之後，殘留的該等經填充之表面形貌特徵形成包含金屬氧化物之圖案；及

e)使用包含金屬氧化物之該圖案作為經圖案化的硬遮罩、電漿蝕刻阻障，且使用氟化電漿蝕刻至該半導體基板中。

【第20項】

如請求項19之方法，其中該等形貌特徵之縱橫比為1:1至10:1。

【第21項】

如請求項19之方法，其中該等形貌特徵之縱橫比為1比10且選自範圍在10 nm至100 nm內的臨界尺寸(CD)。

【第22項】

一種在矽基板上塗佈硬遮罩組合物之方法，其包含：

a3) 將如請求項1之組合物施加至該矽基板上以形成塗層膜，

b3) 焙烤該塗層膜以形成硬遮罩膜，

c3) 在該硬遮罩膜上塗佈底層抗反射塗層，

d3) 在該抗反射塗層上塗佈光阻，

e3) 圖案化該光阻以形成光阻圖案，

f3) 使用氟化電漿蝕刻穿過不受該光阻圖案保護之該底層抗反射塗層至該硬遮罩塗層，

g3) 使用氬電漿蝕刻穿過不受該底層抗反射塗層及該光阻圖案保護之該硬遮罩膜至該矽基板，產生經圖案化的硬遮罩膜，及

h3) 使用氟化電漿蝕刻至該矽基板中不受該經圖案化的硬遮罩膜保護之彼等區域中，將形貌特徵產生於該等矽特徵中。