



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202437347 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 16 日

(21) 申請案號：112125737

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 10 日

(51) Int. Cl. : H01L21/027 (2006.01)

G03F1/22 (2012.01)

G03F1/24 (2012.01)

(30) 優先權：2023/03/07

美國

18/118,498

(71) 申請人：台灣積體電路製造股份有限公司 (中華民國) TAIWAN SEMICONDUCTOR
MANUFACTURING COMPANY, LTD. (TW)

新竹市新竹科學工業園區力行六路八號

(72) 發明人：郭家彤 KUO, CHIA-TUNG (TW)；許倍誠 HSU, PEI-CHENG (TW)；李信昌 LEE,
HSIN-CHANG (TW)；林進祥 LIN, CHIN-HSIANG (TW)

(74) 代理人：李世章；秦建譜

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：12 共 62 頁

(54) 名稱

用於極紫外線反射型光罩的薄膜及其製造方法

(57) 摘要

用於極紫外線 (extreme ultraviolet, EUV) 反射型光罩的薄膜包括附接至框架的膜。此膜包括多個奈米管束，各奈米管束包括多個由第一奈米管材料製成並結合在一起的多壁奈米管，以及在多個奈米管束上的第二奈米管材料的多個包裹層，第二奈米管材料不同於第一奈米管材料。此薄膜有利地具有良好的 EUV 透光率，增加了在 EUV 曝光環境下的強度，從而延長了壽命。

A pellicle for an extreme ultraviolet (EUV) reflective mask includes a membrane attached to a frame. The membrane includes a plurality of nanotube bundles, each including a plurality of multi-wall nanotubes made of a first nanotube material and bonded together, and a plurality wrapping layers of a second nanotube material on the plurality of nanotube bundles, the second nanotube material being different from the first nanotube material. The pellicle advantageously has good EUV light transmittance, increased strength under EUV exposure environment, and thereby prolonged lifetime.

指定代表圖：

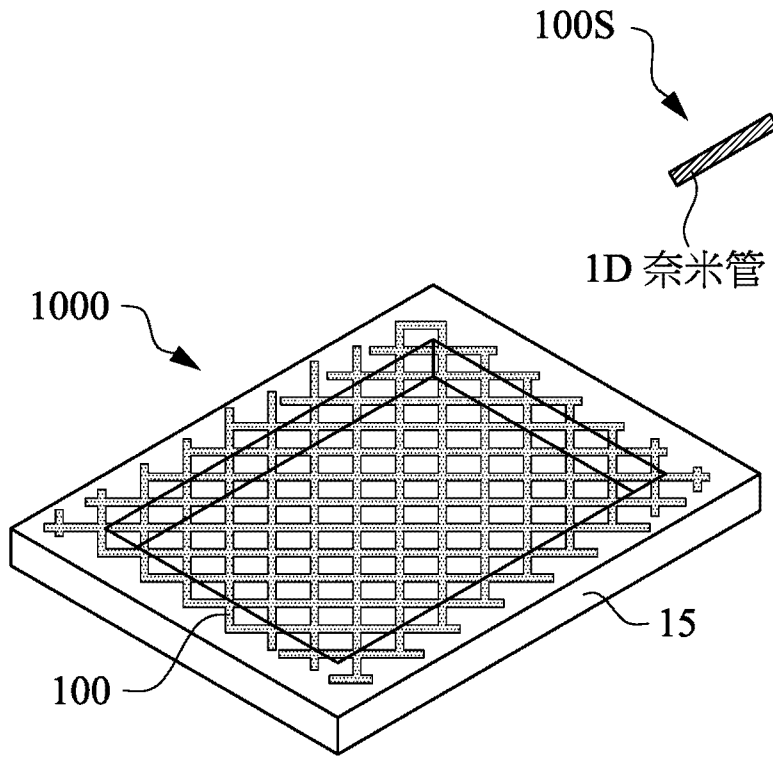
符號簡單說明：

15: 框架

100: 膜

100S: 單壁奈米管

1000: 薄膜



第 1A 圖

【發明摘要】

【中文發明名稱】薄膜及其製造方法

【英文發明名稱】PELLICLE AND METHOD OF MANUFACTURING THEREOF

【中文】

用於極紫外線（*extreme ultraviolet*, EUV）反射型光罩的薄膜包括附接至框架的膜。此膜包括多個奈米管束，各奈米管束包括多個由第一奈米管材料製成並結合在一起的多壁奈米管，以及在多個奈米管束上的第二奈米管材料的多個包裹層，第二奈米管材料不同於第一奈米管材料。此薄膜有利地具有良好的 EUV 透光率，增加了在 EUV 曝光環境下的強度，從而延長了壽命。

【英文】

A pellicle for an extreme ultraviolet (EUV) reflective mask includes a membrane attached to a frame. The membrane includes a plurality of nanotube bundles, each including a plurality of multi-wall nanotubes made of a first nanotube material and bonded together, and a plurality wrapping layers of a second nanotube material on the plurality of nanotube bundles, the second nanotube material being different from the first nanotube material. The pellicle advantageously has good EUV light transmittance, increased strength under EUV exposure environment, and thereby prolonged lifetime.

【指定代表圖】第 1A 圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1 5	:	框 架
1 0 0	:	膜
1 0 0 S	:	單 壁 奈 米 管
1 0 0 0	:	薄 膜

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 薄膜及其製造方法

【英文發明名稱】 PELLICLE AND METHOD OF MANUFACTURING THEREOF

【技術領域】 無

【先前技術】

【0001】 薄膜是一種拉伸在框架上的薄透明膜，此框架黏在光罩的一側以保護光罩免於受損壞、灰塵和濕氣。在極紫外線（*extreme ultraviolet*, EUV）光刻中，通常需要具有高 EUV 透射率、高機械強度、高抗顆粒攻擊性和長壽命的薄膜。

【發明內容】 無

【圖式簡單說明】

【0002】

當結合附圖閱讀時，根據以下詳細描述可以最好地理解本揭露的各態樣。應注意的是，根據業界的標準做法，各特徵並未按比例繪製。事實上，為了能清楚地討論，各種特徵的尺寸可能任意地放大或縮小。

第 1A、1B 及 1C 圖根據本揭露的一些實施例示出用於 EUV 光罩的薄膜。

第 2 A、2 B、2 C 及 2 D 圖根據本揭露的一些實施例示出多壁奈米管的各個視圖。

第 3 A、3 B、3 C 及 3 D 圖根據本揭露的一些實施例示出用於 EUV 光罩的薄膜的各種膜的結構。

第 4 A、4 B 圖根據本揭露的一些實施例示出奈米管束的膜其中包括以各種數量結合的奈米管。

第 5 A、5 B 及 5 C 圖根據本揭露的一些實施例示出奈米管及膜的製造。

第 6 A 及 6 B 圖根據本揭露的一些實施例示出奈米管結合形成奈米管束。

第 7 A 及 7 B 圖根據本揭露的一些實施例示出在奈米管束上形成包裹層。

第 8 A、8 B 及 8 C 圖根據本揭露的一些實施例示出製造用於 EUV 反射型光罩的薄膜的順序操作。

第 9 A 及 9 B 圖是根據本揭露的一些實施例說明從奈米管束還原金屬或含金屬催化劑的示意圖。

根據本揭露的一些實施例，第 10 A 圖示出製造半導體裝置的方法的流程圖，第 10 B、10 C、10 D 及 10 E 示出製造半導體裝置的方法的順序製造操作。

第 11 圖根據本揭露的一實施例示出製造用於 EUV 反射型光罩的薄膜的方法的流程圖。

第 12 圖根據本揭露的另一實施例示出製造用於 EUV 反射型光罩的方法的流程圖。

【實施方式】

【0003】 應當理解，以下公開內容提供了許多不同的實施例或示例，用於實現本揭露的不同特徵。在下文描述部件和配置的特定實施例或示例以簡化本公開。當然，這些僅是示例而並非意欲為限制性的。例如，部件的尺寸不限於所揭露的範圍或值，而是可以取決於製程條件和/或裝置的期望特性。此外，在以下描述中在第二特徵之上或之上形成第一特徵可包括第一特徵和第二特徵形成為直接接觸的實施例，也可以包括在第一特徵和第二特徵之間形成附加特徵，使得第一特徵和第二特徵可以不直接接觸的實施例。為了簡單和清楚起見，可以以不同的比例任意繪製各種特徵。在附圖中，為了簡化可以省略一些層/特徵。

【0004】 此外，為便於描述，本揭露可用空間相對術語，如「在... ..下方」、「在... ..之下」、「下部」、「在... ..上方」、「上部」等來描述一元件或特徵與一或更多個其他元件或特徵的關係，如附圖所示。空間相對術語意欲涵蓋除了附圖所繪示的取向之外，也涵蓋裝置在使用或操作中的不同取向。此裝置可採取其他方式取向（旋轉 90 度或在其他取向上），並且本文中所使用的空間相對描述詞同樣可相應解釋。此外，術語「由... ..製成」可能意旨「包括」或「由... ..組成」。在本揭露中，用語「A、B、C 中的至少一個」意旨「A、B、C、A+B、A+C、B+C 或 A+B+C」中的任一個，除非另有說明，此用語不代表一個來自 A，一個來自 B，一個來自 C。

【0005】 EUV 光刻是擴展摩爾定律的關鍵技術之一。然而，由於波長從 193 奈米 (nanometer, nm) (ArF) 縮小至 13.5 nm (甚至減少至 6.7 nm)，EUV 的光源會因環境吸收而遭受到強烈的功率衰減。儘管已在真空下運行步進機/掃描機腔室以防止氣體強烈吸收 EUV，但保持從 EUV 光源到晶圓的高 EUV 透射率仍然是 EUV 光刻的重要因素。EUV 掃描機可以在高氫氣流量以及少量氮氣和氧氣流量的環境工作，然而碳奈米管 (carbon nanotubes, CNTs) 的薄膜很難承受氫氣/氧氣攻擊。

【0006】 薄膜通常需要高透射率和低反射率，在 UV 或 DUV 的光刻中，薄膜片 (pellicle film) 由透明樹脂膜製成。然而，在 EUV 光刻中，不可接受樹脂基 (resin based) 的膜片，並使用非有機材料，例如多晶矽、矽化物或金屬膜。

【0007】 碳奈米管 (CNTs) 是適用於 EUV 反射型光罩的薄膜的材料之一，因為 CNTs 具有超過 96.5% 的高 EUV 透射率。由非碳基材料製成的其他奈米管也可用於 EUV 光罩的薄膜。通常，用於 EUV 反射型光罩的薄膜需要高 EUV 透射率、高機械強度、在高 EUV 能量及氫/氧原子攻擊下具有高耐受性及良好的散熱性，以防止薄膜被 EUV 輻射燒壞。在本揭露的一些實施例中，奈米管是一維 (one dimensional, 1D) 的細長奈米管，具有約 0.5 nm 至約 100 nm 的範圍內的直徑。

【0008】 在本揭露中，用於 EUV 光罩的薄膜包括框架和附

接到框架的膜。在一些實施例中，膜包括多個奈米管束，各奈米管束包括多個由第一奈米管材料製成並結合在一起的多壁奈米管，以及多個第二奈米管材料的同軸第一包裹層，其中第二奈米管材料不同於多個奈米管束上的第一奈米管材料。在一些實施例中，膜還包括多個第三奈米管材料的同軸第二包裹層，其中第三奈米管材料不同於第一奈米管以及多個同軸第一包裹層上的第二材料。在一些實施例中，第一、第二和第三材料選自由 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。在一些實施例中，第一、第二和第三奈米管材料中任一種的量大於其總重量的 10%。這樣的薄膜具有高 EUV 透射率、改善的機械強度、改善在高 EUC 能量暴露下的耐久性，進而延長壽命。

【0009】 第 1A、1B 及 1C 圖示出根據本揭露的一實施例的 EUV 薄膜 (pellicle) 1000。在一些實施例中，用於 EUV 反射型光罩的薄膜 1000 包括主網膜 100，主網膜 100 設置在薄膜框架 15 上並附接到薄膜框架 15。用語「主網膜 (main network membrane)」、「薄膜 (pellicle membrane)」及「膜 (membrane)」可以互換使用。在一些實施例中，膜 100 可以附接到由例如 Si、Qz 或其他材料形成的邊框 (border)，並可以附接至具有氣孔的框架 15，未在圖中示出。在一些實施例中，主網膜 100 由單一材料製成的單壁或多壁奈米管形成，而在其他實施例中，主網膜 100 由多個不同材料製成的單壁奈米管 100S

或多壁奈米管 100M 形成。在一些實施例中，如第 1A 及 1B 圖所示，單壁奈米管 100S 或多壁奈米管 100M 所形成的束以特定方向分散。在一些實施例中，如第 1C 圖所示，單壁或多壁奈米管束隨機分散。在一些實施例中，奈米管是一維(1D)細長奈米管，其直徑在約 0.5 nm 至約 100 nm 的範圍內，並且在其他實施例中，1D 細長奈米管的直徑在約 10 nm 至約 1000 微米 (micrometer, μm)。

【0010】 在一些實施例中，如第 1A 圖所示，主網膜 100 包括多個單壁奈米管 100S。在一些實施例中，如第 1B 圖所示，主網膜 100 包括多個多壁奈米管 100M。在一些實施例中，單壁奈米管 100S 是碳奈米管，而在其他實施例中，單壁奈米管 100S 是由非碳基材料製成的奈米管。在一些實施例中，多壁奈米管 100M 是碳奈米管，而在其他實施例中，多壁奈米管 100M 是由非碳基材料製成的奈米管。

【0011】 在其他實施例中，如第 1B 圖所示，主網膜 100 包括多個多壁奈米管 100M。在一些實施例中，多壁奈米管 100M 是一種同軸奈米管，具有兩個或更多個管同軸圍繞至少一個內管。在一些實施例中，主網膜 100 僅包括一種類型的奈米管，而在其他實施例中，以不同類型的奈米管形成主網膜 100。

【0012】 在一些實施例中，薄膜框架 15 安裝至 EUV 遮罩 (未示出) 時，薄膜框架 15 附接主網膜 100 以保持薄膜 1000 的主網膜 100 與 EUV 遮罩的圖案之間的空間。在

一些實施例中，膜（例如，由多壁 CNTs 形成）附接到邊框（例如，由 Si、Qz 或其他材料形成），再附接到具有通氣孔的框架（未示出）。薄膜 1000 的薄膜框架 15 藉由適當的結合材料附接至 EUV 光罩的表面。在一些實施例中，結合材料是黏合劑，例如丙烯酸或矽基膠水或 A-B 交聯型膠水。框架結構的尺寸大於 EUV 光罩的黑色邊框，使得薄膜 1000 不僅覆蓋光罩的圖案區域還覆蓋黑色邊框。

【0013】 第 2A、2B、2C 及 2D 圖根據本揭露的一些實施例示出多壁奈米管的各種視圖。在一些實施例中，如第 1B 圖所示，主網膜 100 中的奈米管包括多壁奈米管 100M，在其他實施例中，主網膜 100 中的奈米管包括多壁奈米管 100M，也稱為同軸奈米管 100M。在一些實施例中，多壁奈米管 100M 包括 2 個至 10 個之間的壁。

【0014】 第 2A 圖示出具有三個管 210、220 及 230 的多壁同軸奈米管 100M 的透視圖，第 2B 圖示出其剖面圖。在一些實施例中，內管（或最內管）210 是碳奈米管，而兩個外管 220、230 是非碳基奈米管，例如氮化硼奈米管。在一些實施例中，所有管都是非碳基奈米管。

【0015】 多壁奈米管 100M 的管數不限於三個。在一些實施例中，如第 2C 圖所示，多壁奈米管 100M 具有兩個同軸奈米管。在其他實施例中，多壁奈米管包括最內管 210 及第一至第 N 個奈米管包括最外管 200N，其中 N 是從 1 至約 20 的自然數，如第 2D 圖所示。在一些實施例中，第一至第 N 外層中，至少有一個是同軸地包圍

(surrounding) 最內奈米管 210 的奈米管。在一些實施例中，兩個最內奈米管 210 及第一至第 N 個外層 220、230...200N 由彼此不同的材料製成。在一些實施例中，N 至少為兩個（即三個或更多個管），並且兩個最內奈米管 210 及第一至第 N 個外管 220、230...200N 由相同材料製成。在其他實施例中，三個最內奈米管 210 及第一至第 N 個外管 220、230...200N 由彼此不同的材料製成。

【0016】 在一些實施例中，多壁奈米管 100M 的至少兩個管由彼此不同材料製成。在一些實施例中，多壁奈米管 100M 的相鄰兩層（管）由彼此不同的材料製成。在一些實施例中，多壁奈米管 100M 的最外層奈米管是非碳基奈米管。在一些實施例中，多壁奈米管 100M 的最外管或最外層由至少一層的 BN 製成。

【0017】 在一些實施例中，多壁奈米管 100M 包括由彼此不同的材料製成的三個同軸層狀管。在其他實施例中，多壁奈米管 100M 包括三個同軸層狀管，其中最內管（第一管）和圍繞最內管的第二管由不同材料製成，圍繞第二管的第三管與最內管或第二管的材料相同或不同。

【0018】 在一些實施例中，最內奈米管的直徑在約 0.5 nm 至約 20 nm 的範圍內，並且在其他實施例中，在約 1 nm 至約 10 nm 的範圍內。在一些實施例中，多壁奈米管 100M 的直徑（即，最外管的直徑），在約 3 nm 至約 40 nm 的範圍內，並且在其他實施例中，在約 5 nm 至 20 nm 的範圍內。在一些實施例中，多壁奈米管 100M 的長度在 0.5 μm 至

約 $50\ \mu\text{m}$ 的範圍內，並且在其他實施例中，在 $1.0\ \mu\text{m}$ 至約 $20\ \mu\text{m}$ 的範圍內。

【0019】 第 3 A、3 B、3 C 及 3 D 圖根據本揭露的一些實施例示出用於 EUV 光罩的薄膜的各種膜 100 的結構。在一些實施例中，用於 EUV 反射型光罩的薄膜 1000，如第 1 A 及 1 B 圖所示，包括框架 15 及附接至框架 15 的膜 100。

【0020】 如第 3 A 及 3 B 圖所示，在一些實施例中，膜 100 包括多個奈米管束 20，各奈米管束 20 包括多個由第一材料並結合在一起的單壁或多壁奈米管 10。膜 100 還包括第二材料的多個同軸第一包裹層 30，第二材料不同於第一材料，同軸第一包裹層 30 圍繞多個奈米管束 20。

【0021】 在一些實施例中，如第 3 A 圖所示，當多個多壁奈米管 10 的內直徑 D 等於或小於 $2\ \text{nm}$ ($D \leq 2\ \text{nm}$) 時，多個奈米管 10 不包括填充在多個奈米管 10 的最內壁內的任何一層第二奈米管材料層 30'。換言之，多個奈米管 10 中的每一個皆由相同（單一）材料製成。

【0022】 在其他實施例中，如第 3 B 圖所示，當多個多壁奈米管 10 的內直徑（或最內直徑） D 大於 $2\ \text{nm}$ ($D > 2\ \text{nm}$) 時，第一材料的多個奈米管 10 進一步包括填充在多個奈米管 10 的最內壁內的一層或多層第二奈米管材料層 30'。

【0023】 如第 3 A 及 3 B 圖所示，在一些實施例中，用於形成奈米管 10 的第一材料包括碳基奈米管 (carbon-based nanotube, CNT) 材料，用於形成同軸第一包裹層 30 的

第二奈米管材料包括 BN 奈米管 (BN nanotube, BNNT) 材料。在一些實施例中，用於形成奈米管 10 的第一材料包括碳基材料，用於形成同軸第一包裹層 30 的第二材料包括非碳基材料，例如 BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂。在一些實施例中，用於形成奈米管 10 的第一材料和用於形成同軸第一包裹層 30 的第二材料分別選自 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂。在一些實施例中，用於形成奈米管 10 的第一材料和用於形成同軸第一包裹層 30 的第二材料，其中任一種材料的量大於其總重量的 10%，在其他實施例中，第一材料和第二材料中任一種的量大於其總重量的 15%。

【0024】 如第 3C、3D 圖所示，在其他實施例中，膜 100 包括多個奈米管束 20、多個同軸第一包裹層 30 及多個同軸第二包裹層 40，各奈米管束 20 包括多個由第一材料製成並結合在一起的多壁奈米管 10，第二材料的同軸第一包裹層 30 圍繞多個奈米管束 20，第三材料的同軸第二包裹層 40 圍繞在多個同軸第一包裹層 30 上。用於形成奈米管 10 的第一材料、用於形成同軸第一包裹層 30 的第二材料及用於形成同軸第二包裹層 40 的第三材料彼此不同。

【0025】 如第 3C 及 3D 圖所示，在一些實施例中，用於形成奈米管 10 的第一材料包括碳基奈米管 (CNT) 材料，用於形成同軸第一包裹層 30 的第二奈米材料選自 SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、

ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組，並且用於形成同軸第二包裹層 40 的第三材料為 BN。在一些實施例中，第一、第二及第三奈米管材料彼此不同，並且分別選自由 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。在一些實施例中，用於形成奈米管 10 的第一材料、用於形成同軸第一包裹層 30 的第二材料及用於形成同軸第二包裹層 40 的第三材料，其中任一種的量大於其總重量的 10%。

【0026】 在一些實施例中，如第 3C 圖所示，當多個多壁奈米管 10 的內直徑（或最內直徑）D 等於或小於 2 nm（ $D \leq 2 \text{ nm}$ ）時，多個奈米管 10 不包括填充在多個奈米管 10 的最內壁內的任何第二奈米管材料層 30' 或任何第三奈米管材料層 40'。

【0027】 在其他實施例中，如第 3D 圖所示，當多個多壁奈米管 10 的內直徑（或最內直徑）D 大於 2 nm（ $D > 2 \text{ nm}$ ）時，第一材料的多個奈米管 10 包括填充在多個奈米管 10 的最內壁的一個或多個第二奈米管材料層 30'。此外，當地一材料的多個多壁奈米管 10 的最內壁內一個或多個第二奈米管材料層 30' 的內直徑（或最內直徑）D 大於 2 nm 時，第一材料的多個奈米管 10 包括在一個或多個第二奈米管材料層 30' 的最內壁內的一個或多個第三奈米管材料層 40'。

【0028】 第 4A、4B 圖根據本揭露的一些實施例示出奈米管束 20 的膜 100 其中包括以各種數量結合的奈米管。如

第 4 A 圖所示，奈米管束 20 包括結合 7 個奈米管 10 並且被分類為中等束，中等束被定義為各奈米管束 20 包括結合 2 - 15 個奈米管 10。第 4 B 圖所示，奈米管束 20 包括結合 19 個奈米管 10 並且被分類為大束，大束被定義為各奈米管束 20 包括結合 16 - 100 個奈米管 10。奈米管束 20 包括結合超過 100 個奈米管 10 則被定義為非常大束（圖中未示出）。

【0029】 如第 4 B 圖所示，由各包括 19 個奈米管 10 的奈米管束 20 形成的膜 100，如第 4 A 圖所示，比由各包括 7 個奈米管 10 的奈米管束 20 形成的膜 100 更強。然而，如第 4 B 圖所示的膜 100 的 EUV 透射率低於如第 4 A 圖所示的膜 100 的 EUV 透射率。在一些實施例中，膜 100 的透射率在約 50% 至約 99% 的範圍內，而在其他實施例中，膜 100 的透射率在約 60% 至約 90% 的範圍內。在一些實施例中，膜 100 包括中束和 / 或大束的任一個或兩個。應注意，如上文第 4 A 和 4 B 圖所解釋的構造和 / 或結構可應用於如關於第 3 A - 3 D 圖所解釋的膜中的任一者。

【0030】 第 5 A、5 B 及 5 C 圖根據本揭露的一些實施例示出奈米管 10 及膜 100 的製造。奈米管 10 及膜 100 不限於僅以這種方式形成，還可以通過其他方式形成。

【0031】 在一些實施例中，藉由化學氣相沉積（CVD）處理形成奈米管 10。在一些實施例中，使用如第 5 A 圖所示的立式爐 500 來執行 CVD 處理，並且如第 5 B 圖所示，將合成的奈米管沉積在支撐膜 80 上。在一些實施例中，從

碳源氣體（前驅物）使用合適的催化劑形成碳基奈米管，此催化劑選自由 Fe、CoFe、Co、CoNi、Ni、CoMo 和 FeMo 所組成的群組。在其他實施例中，非碳基奈米管由非碳源氣體形成，非碳源氣體是含有 B、S、Se、M 和 / 或 W 的前驅物，並使用選自由 Fe、CoFe、Co、CoNi、Ni、CoMo 和 FeMo 所組成的群組的合適催化劑。接著，如第 5C 圖所示，將形成在支撐膜 80 上的膜 100 與支撐膜（或過濾器）80 分離，並轉移至薄膜框架 15。在一些實施例中，設置有支撐膜 80 的平台或基座連續或間歇地（逐步方式）旋轉，使得合成的奈米管以不同或隨機方向沉積在支撐膜 80 上。

【0032】 第 6A 及 6B 圖根據本揭露的一些實施例示出形成膜 100（如第 3A、3B、3C 或 3D 圖所示）的由奈米管 10 結合成的奈米管束 20。膜 100 的奈米管 10 的奈米管束 20 不限於僅以如第 6A 及 6B 圖所示的方式形成，也可以採用其他方式形成。

【0033】 如第 6A 圖所示，膜 100 和薄膜 1000 的框架 15（如第 1A 和 1B 圖所示）放置在絕緣支撐件 50 上，並且被一部分地絕緣支撐件 50 和電極 55 夾持在薄膜的邊緣部分。在一些實施例中，絕緣支撐件 50 由陶瓷製成，電極 55 由金屬製成，例如鎢、銅或鋼。電極 55 被附接以接觸膜 100。在一些實施例中，電極 55 被附接至膜 100 的兩個側部（例如，左側和右側）。在一些實施例中，電極 55 的長度大於膜 100 和框架 15 的側邊的長度。在一些實施

例中，將膜 100 和框架 15 水平支撐。在一些實施例中，電極 55 通過電線連接到電流源（電源）58。

【0034】 如第 6A 圖所示，焦耳加熱裝置 600 上安裝有由一種或多種奈米管材料形成的膜 100，並且焦耳加熱裝置 600 放置在真空室 60 中。在一些實施例中，真空室 60 包括底部和上部，其中焦耳加熱裝置 600 放置在底部，並且將墊片（例如，O 形環）設置在底部和上部之間。焦耳加熱裝置 600 的電線連接到外部電線，外部電線連接到電源 58。

【0035】 在一些實施例中，在焦耳加熱處理中，將真空室 60 的壓力抽空（*evacuated*）至等於或低於 10 Pa。在一些實施例中，壓力大於 0.1 Pa。電源 58 向膜 100 施加電流，使得電流通過膜 100 而產生熱量。在一些實施例中，電流為直流（DC），而在其他實施例中，電流為交流（AC）或脈衝電流。

【0036】 在一些實施例中，調節來自電源 58 的電流，以將膜 100 在約 800 °C 至 2000 °C 的溫度範圍內加熱。在一些實施例中，溫度的下限為約 1000 °C、1200 °C 或 1500 °C，而上限為約 1500 °C、1600 °C 或 1800 °C。在一些實施例中，可以調節溫度使得金屬顆粒（例如，鐵作為剩餘催化劑）在真空下蒸發並抽空。以此方式，在形成由奈米管 10 製成的膜 100 時，由於在形成奈米管束 20 的過程中所採用的高溫，使用選自於由 Fe、CoFe、Co、CoNi、Ni、CoMo 及 FeMo 所組成的群組的催化劑從膜 100 中大大減

少，從而有利地提高膜 100 的透射率。

【0037】 當溫度低於這些範圍時，污染物可能無法完全去除，而當溫度高於這些範圍時，膜 100 和/或框架 15 可能會損壞。在一些實施例中，薄膜框架 15 由陶瓷或者由比碳奈米管膜 100 具有更高電阻的金屬或金屬材料 (metallic material) 製成。

【0038】 在一些實施例中，焦耳加熱處理在惰性氣體環境中進行，例如 N₂ 和/或 Ar。在一些實施例中，焦耳加熱處理進行約 5 秒至約 60 分鐘，而在其他實施例中進行約 30 秒至約 15 分鐘。當加熱時間短於這些範圍時，污染物可能無法完全去除，而當加熱時間長於這些範圍時，循環時間或製程效率可能降低。

【0039】 如第 6B 圖所示，在一些實施例中，焦耳加熱處理導致單個分離的奈米管 (單壁或多壁奈米管) 連接 (join) 並形成具有無縫石墨結構的奈米管 10 的奈米管束 20，其中奈米管牢固地結合或以不僅僅是彼此接觸地連接。兩個或多個奈米管 10 可以連通 (connected) (結合或連接) 以形成奈米管 10 的奈米管束 20。在一些實施例中，2-15 個奈米管束 10 結合並形成中等的奈米管束 20。在一些實施例中，16-100 個奈米管 10 結合並形成大的奈米管束 20。在一些實施例中，超過 100 個奈米管 10 結合並形成非常大的奈米管束 20。

【0040】 在一些實施例中，在焦耳加熱處理之前的形成的碳奈米管 (CNT) 膜 100 不包括或包括少量奈米管束，並且

在焦耳加熱處理之後，碳奈米管束的數量增加。

【0041】 在其他實施例中，以另一種形成 CNT 束的方式，在 CNT 膜已經形成後，將 CNT 膜浸入高沸點溶劑（如乙酸異戊酯）中，然後進行洗滌並乾燥，使得膜的 CNTs 在溶劑蒸發過程中互相接觸並結合，從而形成 CNT 束。

【0042】 第 7A 圖根據本揭露的一些實施例示出在形成薄膜 100（如第 3A 圖和第 3B 圖所示）的第一材料的奈米管 10 的奈米管束 20 上使用立式爐 700 形成第二材料的同軸第一包裹層 30，其中如第 7A 圖所示包括多個奈米管束 20 的薄膜 100 水平放置在立式爐 700 中。

【0043】 第 7B 圖根據本揭露的一些實施例示出在形成膜 100（如第 3A 圖和第 3B 圖所示）的第一材料的奈米管 10 的奈米管束 20 上使用臥式的爐 700 形成第二材料的同軸第一包裹層 30，其中如第 7B 圖所示包括多個奈米管束 20 的膜 100 水平放置在臥式爐 700 中。

【0044】 在一些實施例中，第一材料包括 C，第二材料包括 BN。在一些實施例中，第一材料和第二材料不同，並且分別選自於由 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 和 TiO₂ 所組成的群組。

【0045】 在一些實施例中，爐 700 中的工作溫度在約 500°C 至 600°C 的範圍內。在一些實施例中，爐 700 中的工作溫度在約 900°C 至約 1000°C 的範圍內。在一些實施例中，爐 700 中的工作溫度在約 1000°C 至約 1100°C 的範圍內。

【0046】 如第 3 B 圖所示，在一些實施例中，由於爐 700 中的高工作溫度，當第一材料（例如 C）的多個多壁奈米管 10 的內直徑 D 大於 2 nm ($D > 2\text{ nm}$) 時，一層或多層第二奈米管材料層 30'（例如 BN）填充至多個奈米管 10 的最內壁中。

【0047】 如第 3 D 圖所示，在一些實施例中，由於爐 700 中的高工作溫度，當第一材料（例如 C）的多個多壁奈米管 10 的內直徑 D 大於 2 nm ($D > 2\text{ nm}$) 時，一層或多層第二奈米管材料層 30'（例如 SiC）填充至多個奈米管 10 的最內壁中。進一步地，如第 3 C 圖所示，在一些實施例中，由於爐 700 中的高工作溫度，當一層或多層第二奈米管材料層 30' 的內直徑 D' 大於 2 nm ($D' > 2\text{ nm}$) 時，一層或多層第三奈米管材料層 40'（例如 BN）填充至多個奈米管 10 內的一層或多層第二奈米管材料層 30' 的最內壁中。

【0048】 在一些實施例中，以 H_3BO_3 用作 B 的前驅物，以 N_2 用作 N 的前驅物，以 Ar 氣體用作載體氣體，並且 Ar 氣體也用作吹掃氣，在形成膜 100（如第 3 A 圖和第 3 B 圖所示）的第一材料的奈米管 10 的奈米管束 20 上沉積第二材料（例如 BN）的同軸第一包裹層 30，約 60 分鐘。在一些實施例中，工作溫度在約 800°C 至約 1200°C 的範圍內，並且在其他實施例中在約 900°C 至約 1100°C 的範圍內。在一些實施例中，工作壓力在約 0.8 atm 至約 1.2 atm 的範圍內，並且在其他實施例中在約 0.9 atm 至約 1.1 atm 的範圍內。

【0049】 在一些實施例中，以 B O_3 用作 B 的前驅物，以 N H_3 用作 N 的前驅物，以 Ar 氣體用作載體氣體（ N H_3 和 Ar 的比例為 1:4），並且 Ar 氣體也用作吹掃氣，在形成膜 100（如第 3A 圖和第 3B 圖所示）的第一材料的奈米管 10 的奈米管束 20 上沉積第二材料（例如 BN）的同軸第一包裹層 30，約 60 分鐘。在一些實施例中，工作溫度在約 1000°C 至約 1400°C 的範圍內，並且在其他實施例中在約 1100°C 至約 1300°C 的範圍內。在一些實施例中，工作壓力在約 0.8 atm 至約 1.2 atm 的範圍內，並且在其他實施例中在約 0.9 atm 至約 1.1 atm 的範圍內。

【0050】 在一些實施例中，以 $\text{H}_3\text{B O}_3$ 用作 B 的前驅物， N H_3 以標準立方公分每分鐘（standard cubic centimeter per minute, sccm）的流速用作 N 的前驅物，以 Ar 氣體用作載體氣體，並且 Ar 氣體也用作吹掃氣，在形成膜 100（如第 3A 圖和第 3B 圖所示）的第一材料的奈米管 10 的奈米管束 20 上沉積第二材料（例如 BN）的同軸第一包裹層 30，約 60 分鐘。在一些實施例中，工作溫度在約 800°C 至約 1000°C 的範圍內。在一些實施例中，工作壓力在約 0.9 atm 至約 1.1 atm 的範圍內。

【0051】 在一些實施例中，將 N a B H_4 （通常為粉末型態）昇華以用作 B 的前驅物，以 $\text{N H}_4\text{C l}$ 用作 N 的前驅物，以 Ar 氣體用作吹掃氣，在形成膜 100（如第 3A 圖和第 3B 圖所示）的第一材料的奈米管 10 的奈米管束 20 上沉積第二材料（例如 BN）的同軸第一包裹層 30，約 10 小

時。在一些實施例中，工作溫度在約 400°C 至約 700°C 的範圍內，並且在其他實施例中在約 500°C 至約 600°C 的範圍內。在一些實施例中，工作壓力在約 0.8 atm 至約 1.2 atm 的範圍內，並且在其他實施例中在約 0.9 atm 至約 1.1 atm 的範圍內。

【0052】 在其他實施例中，使用其他源材料作為前驅物以在膜 100 的第一材料的奈米管 10 的奈米管束 20 上沉積除了 BN 以外的其他材料（例如 SiC 或 MoS_2 ）的包裹層。

【0053】 在一些實施例中，SiC 通過 CVD 形成或生長，使用矽烷（ SiH_4 ）和輕烴（ C_2H_4 或 C_3H_8 ）作為前驅物，在大量氫氣（ H_2 ）流中稀釋，生長溫度在約 1500°C 至約 1600°C 的範圍內，並且壓力在約 100 毫巴（mbar）至約 300 mbar 的範圍內。

【0054】 在一些實施例中，使用 MoO_3 或 MoCl_5 作為 Mo 前驅物，並透過 CVD 形成或生長 MoS_2 ，其中通常為粉末形態的固體 MoO_3 或 MoCl_5 透過在高溫與 S 蒸氣反應而蒸發並轉化為 MoS_2 。將 MoO_3 或 MoCl_5 放置在爐子的最熱區域（溫度 $>800^{\circ}\text{C}$ ）以蒸發 MoO_3 或 MoCl_5 。透過加熱硫粉並用 Ar 氣流攜帶（carry）蒸氣將作為 S 前驅物的硫蒸氣引入爐中。這些前驅物反應生成 MoS_2 。

【0055】 第 8A、8B 及 8C 圖根據本揭露的一些實施例示出製造用於 EUV 反射型光罩的薄膜的順序操作。

【0056】 第 8A 圖根據本揭露的一實施例的形成或生長 CNT 的 CVD 操作。在一些實施例中，使用碳或含碳材料

作為前驅物，在工作溫度約 500°C 至約 1100°C 的範圍內，在 CNT 製造反應器中形成或生長 CNT。在一些實施例中，使用 Fe 或含 Fe 材料作為生長 CNT 的催化劑。在一些實施例中，使用支持膜過濾形成後的碳奈米管，例如濾紙。在一些實施例中，為了使 CNT 均勻分散，施加壓力控制來吸取形成後的 CNT。

【0057】 第 8B 圖示出形成 CNT 束的操作。在一些實施例中，CNTs 連同濾紙轉移至另一個地方並且由邊框（支撐框架）為界。之後，將濾紙從碳奈米管上剝離，用乙醇蒸氣等溶劑的蒸氣對碳奈米管進行處理。將 CNT 用較高沸點的溶劑（例如乙酸異戊酯）洗滌並乾燥以緻密化並成束，從而形成 CNT 束。

【0058】 第 8C 圖示出形成將 CNT 束包裹的 BNNT 層的低壓高溫 CVD 操作。在一些實施例中，以 H_3NBH_3 用作 B 和 N 的前驅物以在形成的束上沉積包裹 BN 層，以流速 300 sccm 的 Ar 氣流（具有 3-10% 的 H_2 ）用作載體氣體，並且 Ar 氣體也用作吹掃氣體。在一些實施例中，工作溫度在約 900°C 至約 1200°C 的範圍內，並且在其他實施例中在約 1000°C 至約 1100°C 的範圍內。在一些實施例中，工作壓力在約 280 Pa 至約 320 Pa 的範圍內，並且在其他實施例中在約 290 Pa 至約 310 Pa 的範圍內。由於形成 BNNT 包裹層過程中的高溫，CNTs 或 CNT 束中的 Fe 或含 Fe 催化劑會減少甚至完全去除，從而提高膜的 EUV 透射率。

【0059】 第 9 A 圖及第 9 B 圖是根據本揭露的一些實施例說明從奈米管束 20 還原金屬或含金屬催化劑的示意圖。第 9 A 圖示出在形成同軸第一包裹層（包裹 BNNT 層）30 之前的包含奈米管束 20 的薄膜 100。第 9 B 圖示出在奈米管束 20 上形成同軸第一包裹層（包裹 BNNT 層）30 之後的薄膜 100。

【0060】 如上所述，在一些實施例中，在形成奈米管（如第 3 A 圖 - 第 3 D 圖所示的奈米管 10），引入選自於由 Fe、CoFe、Co、CoNi、Ni、CoMo 和 FeMo 所組成的群組的金屬或含金屬催化劑用於生長 CNT 奈米管。如第 9 A 圖所示，在奈米管束 20 上形成同軸第一包裹層（包裹 BNNT 層）30 之前，在膜 100 中包括殘留金屬或含金屬催化劑顆粒 89。

【0061】 如上所述，在一些實施例中，在高溫（例如在約 1000°C 至約 1200°C 的範圍內）下的爐中（如第 7 A 圖和第 7 B 圖中所示），同軸第一包裹層（包裹 BNNT 層）30 形成在多個奈米管束上。如第 9 B 圖所示，在奈米管束（CNT 束）20 上形成同軸第一包裹層（包裹 BNNT 層）30 之後，由於在形成第一同軸包裹層（包裹 BNNT 層）30 的過程中的高溫奈米管束 20 中的金屬或含金屬催化劑顆粒 89 大大減少，從而提高膜 100 的透射率。在一些實施例中，如第 9 B 圖所示，在膜 100 中的奈米管束 20 的交叉點 35 處形成較厚的同軸第一包裹層（包裹 BNNT 層）30。

【0062】 根據本揭露的一些實施例，第 10A 圖示出製造半導體裝置的方法的流程圖，第 10B、10C、10D 及 10E 示出製造半導體裝置的方法的順序製造操作。提供半導體基板或在其他合適的基板以在基板上形成積體電路。在一些實施例中，半導體基板包括矽。或者，半導體基板包括鍺、矽鍺或其他合適的半導體材料，例如 III-V 族半導體材料。

【0063】 在第 10A 圖的 S1001，在半導體基板上形成待圖案化的目標層。在某些實施例中，目標層是半導體基板。在一些實施例中，目標層包括導電層，例如金屬層或多晶矽層；介電層，例如氧化矽、氮化矽、SiON、SiOC、SiOCN、SiCN、氧化鉛或氧化鋁；半導體層，例如磊晶形成的半導體層。在一些實施例中，目標層形成在例如隔離結構、電晶體或配線的下層結構之上。

【0064】 在第 10A 圖的 S1002，光阻層形成在目標層之上，如第 10B 圖所示。在隨後的光刻曝光製程中，光阻層對來自曝光源的輻射敏感。在本實施例中，光阻層對光刻曝光製程中使用的 EUV 光敏感。可以透過旋塗或其他合適的技術，在目標層上方形成光阻層。可以進一步地對塗布的光阻層進行烘烤，以去除光阻層中的溶劑。

【0065】 在第 10A 圖的 S1003，如第 10C 圖所示，使用具有上述薄膜的 EUV 反射型光罩將光阻層塗案化。光阻層的圖案化包括使用 EUV 遮罩透過 EUV 曝光系統執行光刻曝光製程。在曝光製程中，將在 EUV 遮罩上定義的積體電

路 (IC) 設計圖案成像至光阻層，以在光阻層上形成潛在 (latent) 圖案。光阻層的圖案化還包括將曝光後的光阻層顯影，以形成具有一個或多個開口的圖案化光阻層。在光阻層是正光阻層的實施例中，在顯影過程中去除光阻層的曝光部分。光阻層的圖案化還可以包括其他製程步驟，如不同階段的各種烘烤步驟。例如可以在光刻曝光製程之後和顯影製程之前執行曝光後烘烤 (post-exposure-baking, PEB) 製程。

【0066】 在第 10A 圖的 S1004，如第 10D 圖所示，利用圖案化的光阻層作為蝕刻遮罩對目標層進行圖案化。在一些實施例中，圖案化目標層包括使用圖案化的光阻層作為蝕刻遮罩對目標層執行蝕刻製程。暴露於圖案化的光阻層的開口內的目標層的部分會被蝕刻，而其餘部分則被保護而免於蝕刻。進一步地，可以通過濕式剝離或等離子蝕刻去除圖案化的光阻層，如第 10E 圖所示。

【0067】 第 11 圖根據本揭露的一實施例示出製造用於 EUV 反射型光罩的薄膜的方法的流程圖。應當理解，對於此方法的附加實施例，可以在第 11 圖所示的製程之前、期間和之後提供附加操作，並且可以替換或消除下面描述的一些操作。操作/製程的順序可以互換。如關於前述實施例解釋的材料、配置、方法、製程和/或尺寸適用於以下實施例，並且可以省略其詳細描述。

【0068】 如第 1A 圖和第 1B 圖所示，在一些實施例中，薄膜 1000 包括框架 15 以及附接到框架 15 的膜 100。如第

3 A 圖和第 3 B 圖所示，在一些實施例中，膜 100 包括多個奈米管束 20，各奈米管束 20 包括第一材料的多個奈米管 10，以及圍繞多個奈米管束 20 的第二材料的多個同軸第一包裹層 30。在一些實施例中，第一和第二奈米管材料彼此不同。

【0069】 在第 11 圖的 S1101，形成第一材料的多個多壁奈米管 10（如第 3 A 圖和第 3 B 圖所示）。在一些實施例中，第一奈米管材料是 C，並且在其他實施例中，第一奈米管材料選自於由 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 和 TiO₂ 所組成的群組。如第 5 A 圖至第 5 C 圖所示，在一些實施例中，透過化學氣相沉積（CVD）製程使用爐（例如立式爐）500 形成奈米管 10，並由此形成膜 100。在一些實施例中，在形成第一材料的奈米管 10 期間，使用選自於由 Fe、CoFe、Co、CoNi、Ni、CoMo 和 FeMo 組成的群組的合適催化劑，以幫助多壁奈米管 10 的生長。

【0070】 在第 11 圖的 S1102，將多個奈米管 10 結合成多個奈米管束 20（如第 3 A 圖和第 3 B 圖所示）。在一些實施例中，中等的束中的奈米管數量在 2 至 15 的範圍內；在其他的實施例中，大的束中的奈米管數量在 6 至 100 的範圍內；並且在進一步地其他實施例中，非常大的束中的奈米管束量大於 100。如第 6 A 圖和第 6 B 圖所示，在一些實施例中，透過使用焦耳加熱裝置 600 在約 800°C 至約 2000°C 的範圍內的溫度下形成單壁或多壁奈米管 10 的

奈米管束 20。多壁奈米管 10 的奈米管束 20 不限於以這種方式形成，並且能以其他方式形成。

【0071】 在第 11 圖的 S1103，以不同於第一奈米管材料的第二材料形成多個同軸第一包裹層 30 以包圍各個奈米管束 20（以第 3A 圖和第 3B 圖所示）。在一些實施例中，第二奈米管材料是 BN 或 hBN，並且在其他實施例中，第二奈米管材料 SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 或 TiO₂。在一些實施例中，任何第一奈米管材料和第二奈米管材料的量大於其總重量的 10%。

【0072】 在一些實施例中，如第 7A 圖和第 7B 圖所示，第二材料的同軸第一包裹層 30 沉積在第一材料的奈米管 10 的束 20 上，在立式或臥式爐 700 中形成膜 100。在一些實施例中工作溫度在約 500°C 至約 1200°C 的範圍內，並且可調節以使得金屬顆粒（例如，作為殘餘的催化劑的鐵）在真空下蒸發並被抽空。如此一來，由於在形成奈米管束 20 的過程中採用的高溫，在形成奈米管 10 時引入的金屬或含金屬催化劑（例如 Fe、CoFe、Co、CoNi、Ni、CoMo 和 / 或 FeMo）從膜 100 大大減少，從而有利地提高膜 100 的透射率。

【0073】 在一些實施例中，如第 3A 圖所示，在形成多個第二材料（例如 BN）的同軸第一包裹層 30 以包圍第一材料（例如 C）的奈米管 10 的奈米管束 20 期間，當給定的奈米管 10 的內直徑 D 等於或小於 2 nm（ $D \leq 2 \text{ nm}$ ）時，則第二奈米管材料不會填充到多個多壁奈米管 10 的最內壁

中。

【0074】 在一些實施例中，如第 3 B 圖所示，在形成多個第二材料（例如 BN）的同軸第一包裹層 30 以包圍第一材料（例如 C）的奈米管 10 的奈米管束 20 期間，當給定的奈米管 10 的內直徑 D 大於 2 nm ($D > 2\text{ nm}$) 時，則至少一層第二奈米管材料填充到多個多壁奈米管 10 的最內壁中。

【0075】 在第 11 圖的 S1104，將被包圍的多個奈米管束 20 附接至框架 15，從而形成薄膜 1000（如第 1 A 圖和第 1 B 圖所示）。在一些實施例中，膜 100 的透射率在約 50% 至約 99% 的範圍內。

【0076】 在其他實施例中，在已經形成具有 CNT 束的膜之後，將 CNT 膜連接到邊框（例如由 Si、Qz 其他材料製成），施加第二奈米管材料以包裹 CNT 束，並將第三奈米管材料施加至第二奈米管材料。之後將膜連接到帶有通氣孔的框架上，從而形成薄膜。然後將薄膜安裝至 EUV 光罩上。

【0077】 第 12 圖根據本揭露的另一實施例示出製造用於 EUV 反射型光罩的方法的流程圖。如第 1 A 圖和第 1 B 圖所示，在一些實施例中，薄膜 1000 包括框架 15 以及附接到框架 15 的膜 100。如第 3 C 圖和第 3 D 圖所示，在一些實施例中，膜 100 包括多個奈米管束 20，各奈米管束 20 包括多個由第一材料製成並結合在一起的多壁奈米管 10；多個奈米管束上的多個同軸的第二材料的同軸第一包裹層 30；多個同軸第一包裹層 30 上的第三材料的多個同軸的

同軸第二包裹層 40。在一些實施例中，第一、第二和第三材料彼此不同。

【0078】 應當理解，對於此方法的附加實施例，可以在第 12 圖所示的製程之前、期間和之後提供附加操作，並且可以替換或消除下面描述的一些操作。操作/製程的順序可以互換。如關於前述實施例解釋的材料、配置、方法、製程和/或尺寸適用於以下實施例，並且可以省略其詳細描述。

【0079】 在第 12 圖的 S1201，形成第一奈米管材料（例如 C）的多個多壁奈米管 10。在一些實施例中，第一奈米管材料是 C，在其他實施例中，第一奈米管材料選自於由 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 和 TiO₂ 所組成的群組的其中一種。如第 5A 圖至第 5C 圖所示，在一些實施例中，透過化學氣相沉積（CVD）製程使用爐（例如立式爐）500 形成奈米管 10，並由此形成膜 100 並附接到框架 15 上。在一些實施例中，在形成第一材料的奈米管 10 期間，引入選自於由 Fe、CoFe、Co、CoNi、Ni、CoMo 和 FeMo 組成的群組的合適催化劑，以幫助多壁奈米管 10 的生長。

【0080】 在第 12 圖的 S1202，將多個奈米管 10 結合成多個奈米管束 20，各奈米管束 20 包括至少兩個第一奈米管材料的多壁奈米管 10。在一些實施例中，中等的束中的奈米管數量在 2 至 15 的範圍內；在其他的實施例中，大的束中的奈米管數量在 6 至 100 的範圍內；並且在進一步地其他實施例中，非常大的束中的奈米管束量大於 100。如第

6 A 圖和第 6 B 圖所示，在一些實施例中，透過使用焦耳加熱裝置 600 在約 800°C 至約 2000°C 的範圍內的溫度下形成多壁奈米管 10 的奈米管束 20。多壁奈米管 10 的奈米管束 20 不限於以這種方式形成，並且能以其他方式形成。

【0081】 在第 12 圖的 S1203，以不同於第一奈米管材料（例如 C）的第二奈米管材料（例如 SiC）形成多個同軸第一包裹層 30 以包圍各個奈米管束 20 在一些實施例中，第二奈米管材料是 BN 或 hBN，並且在其他實施例中，第二奈米管材料是 MoS_2 、 MoSe_2 、 WS_2 、 WSe_2 、 SnS_2 、 SnS 、 ZrO_2 、ZrO 或 TiO_2 。在一些實施例中，任何第一奈米管材料和第二奈米管材料的量大於其總重量的 10%。在一些實施例中，在約 1000°C 至約 1200°C 範圍內的溫度下，第二奈米管材料的多個同軸第一包裹層 30 在爐中形成在膜 100 的多個奈米管束 20 上，從而將金屬或含金屬催化劑從膜 100 的多個奈米管束 20 中部分地或全部去除，進而提高膜 100 的透射率。

【0082】 在第 12 圖的 S1204，第二奈米管材料層 30' 填充到多個奈米管束 20 內的多個多壁奈米管 10 的最內壁。在一些實施例中，如第 3C 圖所示，在沉積多個第二材料的同軸第一包裹層 30 以包圍第一材料的奈米管 10 的奈米管束 20 期間，當奈米管 10 的內直徑 D 等於或小於 2 nm ($D \leq 2\text{ nm}$) 時，則第二奈米管材料不會填充到多個多壁奈米管 10 的最內壁中。在一些實施例中，如第 3D 圖所示，

在沉積多個第二材料的同軸第一包裹層 30 以包圍第一材料的奈米管 10 的奈米管束 20 期間，當給定的奈米管 10 的內直徑 D 大於 2 nm ($D > 2\text{ nm}$) 時，則一層或多層第二奈米管材料層 30' 填充到多個多壁奈米管 10 的最內壁中。

【0083】 此外，如第 3C 圖和第 3D 圖所示，在一些實施例中，透過改變 S1203/S1204 中的一種或多種源氣體，形成多個第三奈米管材料（例如 BN）的同軸第二包裹層 40 以包圍多個第二奈米管材料（例如 SiC）的同軸第一包裹層 30。在一些實施例中，如第 3C 圖和第 3D 圖所示，第一材料為 C；第二材料選自於由 SiC、 MoS_2 、 MoSe_2 、 WS_2 、 WSe_2 、 SnS_2 、 SnS 、 ZrO_2 、 ZrO 和 TiO_2 所組成的群組；第三材料選自於由 BN 和 hBN 所組成的群組。在一些實施例中，第一材料、第二材料、第三材料中任一種的重量大於其總重量的 10%。

【0084】 在一些實施例中，如第 3C 圖所示，在沉積多個第二材料（例如 SiC）的同軸第一包裹層 30 以包圍第一材料（例如 C）的奈米管 10 的奈米管束 20 期間，當奈米管 10 的內直徑 D 等於或小於 2 nm ($D \leq 2\text{ nm}$) 時，則第二奈米管材料、第三奈米管材料不會填充到多個多壁奈米管 10 的最內壁中。

【0085】 在一些實施例中，如第 3D 圖所示，在沉積多個第二材料（例如 SiC）的同軸第一包裹層 30 以包圍第一材料（例如 C）的奈米管 10 的束 20 期間，當奈米管 10 的

內直徑 D 大於 2 nm ($D > 2 \text{ nm}$) 時，則至少一層第二奈米管材料層 30' 填充到多個多壁奈米管 10 的最內壁中。此外，在沉積多個第三材料（例如 BN）的同軸第二包裹層 40 以包圍多個第二材料（例如 SiC）的同軸包裹層 30 的過程中，當奈米管 10 的內直徑 D' 大於 2 nm ($D' > 2 \text{ nm}$) 時，至少一層第三奈米管材料層 40' 填充到多個奈米管 10 的最內壁。如此一來，提高了膜 100 的機械強度，從而提高了膜 100 的壽命。

【0086】 在第 12 圖的 S1205，將被包圍的多個奈米管束 20 附接到框架 15，從而形成薄膜 1000（如第 1A 圖和第 1B 圖所示）。在一些實施例中，膜 100 的透射率在約 60% 至約 90% 的範圍內。

【0087】 根據本揭露的實施例，用於 EUV 反射型光罩的薄膜包括附接到框架的膜。在一些實施例中，膜包括多個奈米管束，各奈米管束包括多個由第一奈米管材料製成並結合在一起的多個奈米管 10，以及在多個奈米管束上的第二奈米管材料的包裹層，第二奈米管材料不同於第一奈米管材料。薄膜有利地具有良好的 EUV 透射率，增加了在 EUV 曝光環境下的強度，從而提高了品質及延長了壽命。

【0088】 應當理解，並非所有優點都已在本文中進行了必要的討論，所有實施例或示例都不需要特定的優點，其他實施例或示例可以提供不同的優點。

【0089】 根據本揭露的一個態樣，一種用於極紫外線反射型光罩的薄膜的製造方法，包括：以第一奈米管材料形成多

個奈米管；將奈米管結合成多個奈米管束；以不同於第一奈米管材料的第二奈米管材料形成多個同軸包裹層以包圍各奈米管束；及將被同軸包裹層包裹的奈米管束附接到薄膜框架。在一個或多個上述和以下實施例中，當奈米管的內直徑大於 2 奈米，將第二奈米管材料的至少一奈米管層填充至奈米管束內的奈米管的最內壁中。在一個或多個上述和以下實施例中，其中第一奈米管材料包括碳基材料，並且其中第二奈米管材料選自由 BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。在一個或多個上述和以下實施例中，第一奈米管材料和第二奈米管材料中任一種的含量大於其總重量的 10%。在一個或多個上述和以下實施例中，其中各奈米管束中奈米管的數量在 2 個至 15 個之間。在一個或多個上述和以下實施例中，其中各奈米管束中奈米管的數量在 16 個至 100 個之間。在一個或多個上述和以下實施例中，其中各奈米管束中奈米管的數量超過 100 個。

【0090】 根據本揭露的另一態樣，一種用於極紫外線反射型光罩的薄膜的製造方法，包括：以第一奈米管材料形成多個奈米管；將奈米管結合成多個奈米管束，各奈米管束中包括至少兩個第一奈米管材料的奈米管；以不同於第一奈米管材料的第二奈米管材料形成多個同軸第一包裹層以包裹各奈米管束；將第二奈米管材料填充至奈米管束內的多壁奈米管的最內壁中；及將被同軸第一包裹層包裹的奈米管束附接到薄膜框架。在一個或多個上述和以下實施例中，

第一奈米管材料包括碳基材料，並且其中第二奈米管材料包括氮化硼基材料。在一個或多個上述和以下實施例中，第一奈米管材料與第二奈米管材料選自由 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。在一個或多個上述和以下實施例中，在形成第一奈米管材料的奈米管期間，引入選自於由 Fe、CoFe、Co、CoNi、Ni、CoMo 及 FeMo 所組成的群組之金屬或含金屬催化劑用於生長奈米管。在一個或多個上述和以下實施例中，在約 1000°C 至約 1200°C 溫度範圍內的一爐中，第二奈米管材料的同軸第一包裹層形成在奈米管束上，並且其中從奈米管束中部分地去除金屬或含金屬催化劑。在一個或多個上述和以下實施例中，在第二奈米管材料的同軸第一包裹層上形成一第三奈米管材料（例如 SiC）的多個同軸第二包裹層。在一個或多個上述和以下實施例中，第三奈米管材料不同於第一及第二奈米管材料並且第三奈米管材料選自於由 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。在一個或多個上述和以下實施例中，第三奈米管材料是 BN 或 hBN。在一個或多個上述和以下實施例中，第一奈米管材料、第二奈米管材料及第三奈米管材料中任一種的含量大於其總重量的 10%。

【0091】 根據本揭露的另一態樣，一種用於極紫外線反射型光罩的薄膜，包括：框架；及膜，附接在框架上，其中膜包括多個奈米管束，各奈米管束包括：以第一奈米管材料

形成並互相結合在一起的多個多壁奈米管；及多個同軸第一包裹層，以不同於第一奈米管材料的第二奈米管材料形成同軸第一包裹層以包圍奈米管束。在一個或多個上述和以下實施例中，當多壁奈米管的內直徑大於 2 奈米，在各奈米管的最內壁中包括至少一層第二奈米管材料。在一個或多個上述和以下實施例中，第一奈米管材料包括碳基材料，並且其中第二奈米管材料選自由 BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。在一個或多個上述和以下實施例中，薄膜進一步包括：第三奈米管材料的多個同軸第二包裹層同軸地包裹第二奈米管材料的同軸第一包裹層，其中第三奈米管材料不同於第二奈米管材料，並且第三奈米管材料選自由 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。在一個或多個上述和以下實施例中，膜的透射率在約 50% 至約 90% 之間，並且其中奈米管束以特定方向分散或隨機分散。

【0092】 上文概述數個實施例的特徵，使得本領域技術人員可以更好地理解本揭露的內容各態樣。本領域技術人員應當理解，可容易地將本揭露的內容用作設計或修改用於執行本文介紹的實施例的相同目的和/或實現相同優點的其他製程及結構的基礎。本領域技術人員亦應意識到，此類的等效結構不脫離本揭露的精神及範疇，本領域技術人員可在本文中進行各種改變、替換及變更。

【符號說明】

【0093】

1 0	:	奈米管
1 5	:	框架 / 薄膜框架
2 0	:	奈米管束
3 0	:	同軸第一包裹層
3 0 ′	:	第二奈米管材料層
3 5	:	交叉點
4 0	:	同軸第二包裹層
4 0 ′	:	第三奈米管材料層
5 0	:	絕緣支撐件
5 5	:	電極
5 8	:	電源
6 0	:	真空室
8 0	:	支撐膜
8 9	:	金屬或含金屬催化劑顆粒
1 0 0	:	膜 / 主網膜
1 0 0 M	:	多壁奈米管
1 0 0 S	:	單壁奈米管
2 1 0	:	內管
2 2 0 , 2 3 0 , 2 0 0 N	:	外管
5 0 0 , 7 0 0	:	爐
1 0 0 0	:	薄膜

D, D' : 直徑

S 1 0 0 1, S 1 0 0 2, S 1 0 0 3, S 1 0 0 4, S 1 1 0 1, S 1 1 0 2, S 1 1 0 3
, S 1 1 0 4, S 1 2 0 1, S 1 2 0 2, S 1 2 0 3, S 1 2 0 4, S 1 2 0 5 :

步驟

【生物材料寄存】

國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種用於極紫外線反射型光罩的薄膜的製造方法，包括：

以一第一奈米管材料形成複數個奈米管；

將該些奈米管結合成複數個奈米管束；

以不同於該第一奈米管材料的一第二奈米管材料形成複數個同軸包裹層以包裹各該些奈米管束；及

將被該些同軸包裹層包裹的該些奈米管束附接到一薄膜框架。

【請求項 2】如請求項 1 所述之方法，進一步包括：當該些奈米管的內直徑大於 2 奈米，將該第二奈米管材料的至少一奈米管層填充至該些奈米管束內的該些奈米管的最內壁中。

【請求項 3】如請求項 1 所述之方法，其中該第一奈米管材料包括碳基材料，並且其中該第二奈米管材料選自由 BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。

【請求項 4】如請求項 1 所述之方法，其中該第一奈米管材料和該第二奈米管材料中任一種的含量大於其總重量的 10%。

【請求項 5】如請求項 1 所述之方法，其中各該些奈米管束中該些奈米管的數量在 2 個至 15 個之間。

【請求項 6】如請求項 1 所述之方法，其中各該些奈米管束中該些奈米管的數量在 16 個至 100 個之間。

【請求項 7】如請求項 1 所述之方法，其中各該些奈米管束中該些奈米管的數量超過 100 個。

【請求項 8】一種用於極紫外線反射型光罩的薄膜的製造方法，包括：

以一第一奈米管材料形成複數個奈米管；

將該些奈米管結合成複數個奈米管束，各該些奈米管束中包括至少兩個該第一奈米管材料的該些奈米管；

以不同於該第一奈米管材料的一第二奈米管材料形成複數個同軸第一包裹層以包裹各該些奈米管束；

將該第二奈米管材料填充至該些奈米管束內的該些奈米管的最內壁中；及

將被該些同軸第一包裹層包裹的該些奈米管束附接到一薄膜框架。

【請求項 9】如請求項 8 所述之方法，其中該第一奈米管材料包括碳基材料，並且其中該第二奈米管材料包括氮化硼基材料。

【請求項 10】如請求項 8 所述之方法，其中該第一奈米管材料與該第二奈米管材料選自由 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。

【請求項 11】如請求項 8 所述之方法，其中在形成該第一奈米管材料的該些奈米管期間，引入選自於由 Fe、CoFe、Co、CoNi、Ni、CoMo 及 FeMo 所組成的群組之金屬或含金屬催化劑用於生長該些奈米管。

【請求項 12】如請求項 11 所述之方法，其中在約 1000°C 至約 1200°C 溫度範圍內的一爐中，該第二奈米管材料的該些同軸第一包裹層形成在該些奈米管束上，並且其中從該些奈米管束中部分地去除金屬或含金屬催化劑。

【請求項 13】如請求項 8 所述之方法，進一步包括：在該第二奈米管材料的該些同軸第一包裹層上形成一第三奈米管材料的複數個同軸第二包裹層。

【請求項 14】如請求項 13 所述之方法，其中該第三奈米管材料是 BN 或 hBN。

【請求項 15】如請求項 13 所述之方法，其中該第一奈米

管材料、該第二奈米管材料及該第三奈米管材料中任一種的含量大於其總重量的 10%。

【請求項 16】一種用於極紫外線反射型光罩的薄膜，包括：

一框架；及

一膜，附接在該框架上，其中該膜包括；

複數個奈米管束，各該些奈米管束包括以一第一奈米管材料形成並互相結合在一起的複數個奈米管；及

複數個同軸第一包裹層，以不同於該第一奈米管材料的一第二奈米管材料形成該些同軸第一包裹層以包圍該些奈米管束。

【請求項 17】如請求項 16 所述之薄膜，其中當該些奈米管的內直徑大於 2 奈米，在各該些奈米管的最內壁中包括至少一層該第二奈米管材料。

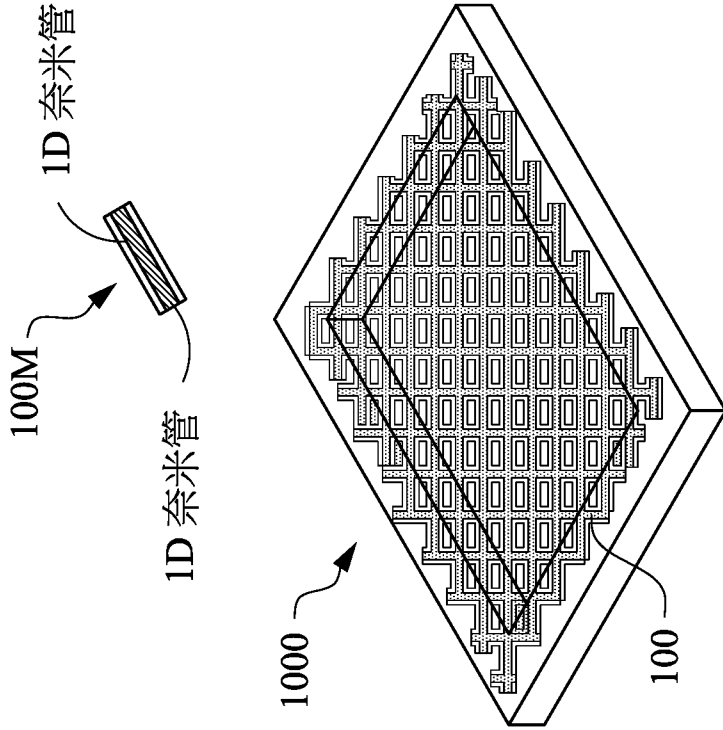
【請求項 18】如請求項 16 所述之薄膜，其中該第一奈米管材料包括碳基材料，並且其中該第二奈米管材料選自由 BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。

【請求項 19】如請求項 16 所述之薄膜，進一步包括：一第三奈米管材料的複數個同軸第二包裹層同軸地包裹該第

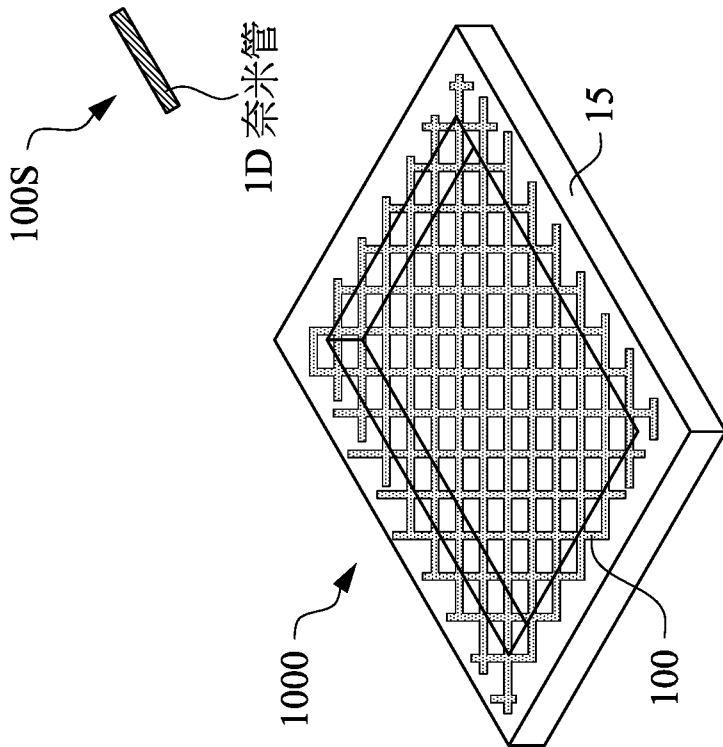
二奈米管材料的該些同軸第一包裹層，其中該第三奈米管材料不同於該第二奈米管材料，並且該第三奈米管材料選自由 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。

【請求項 20】如請求項 16 所述之薄膜，其中該膜的一透射率在約 50% 至約 90% 之間，並且其中該些奈米管束以特定方向分散或隨機分散。

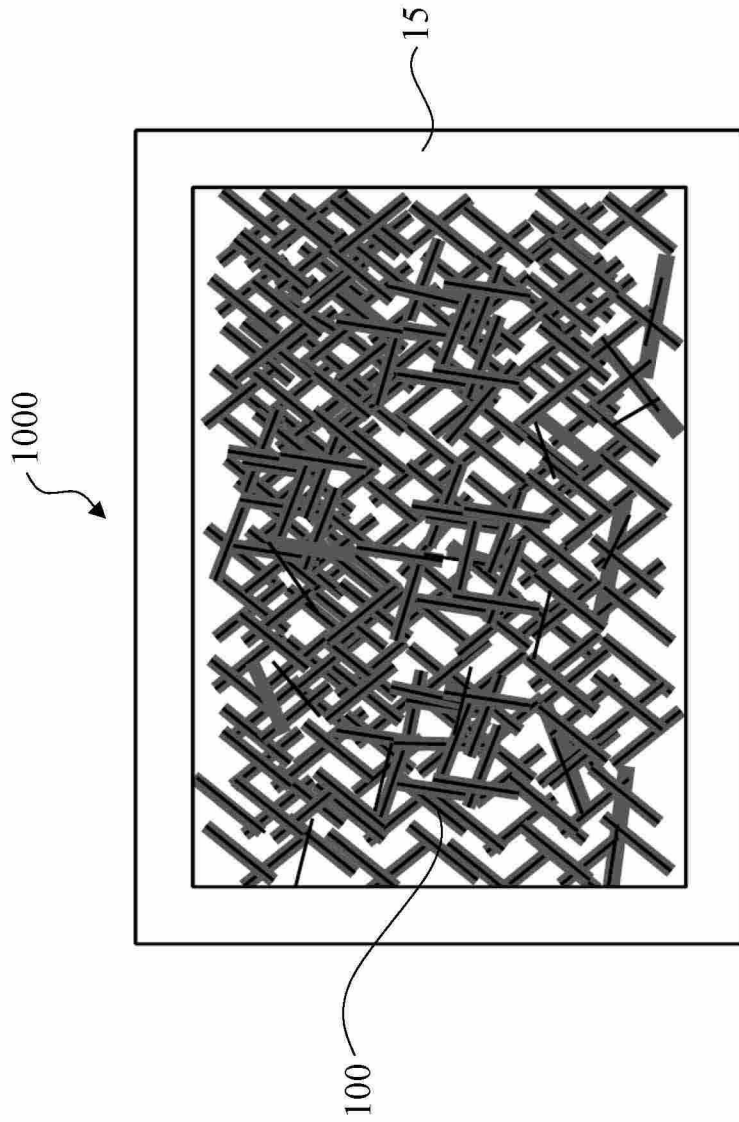
【發明圖式】



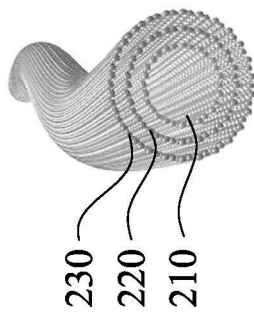
第1B圖



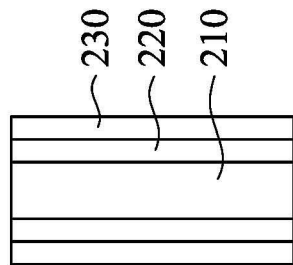
第1A圖



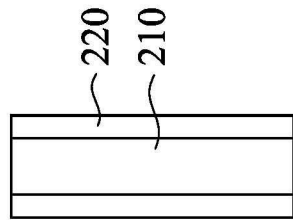
第1C圖



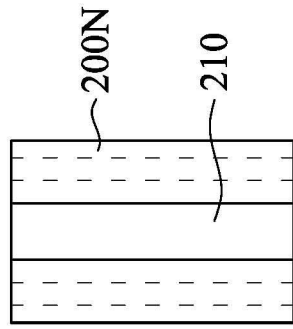
第 2A 圖



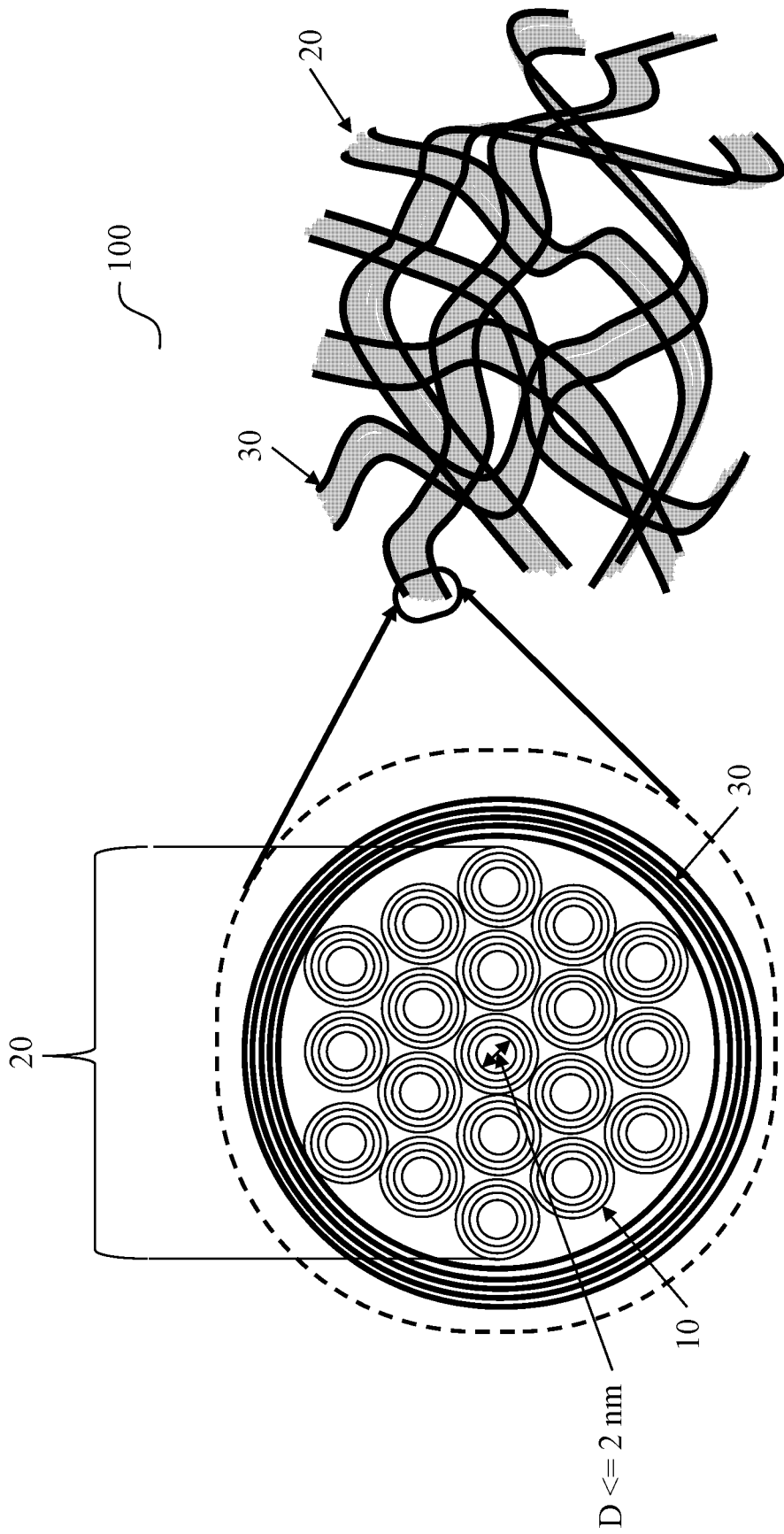
第 2B 圖



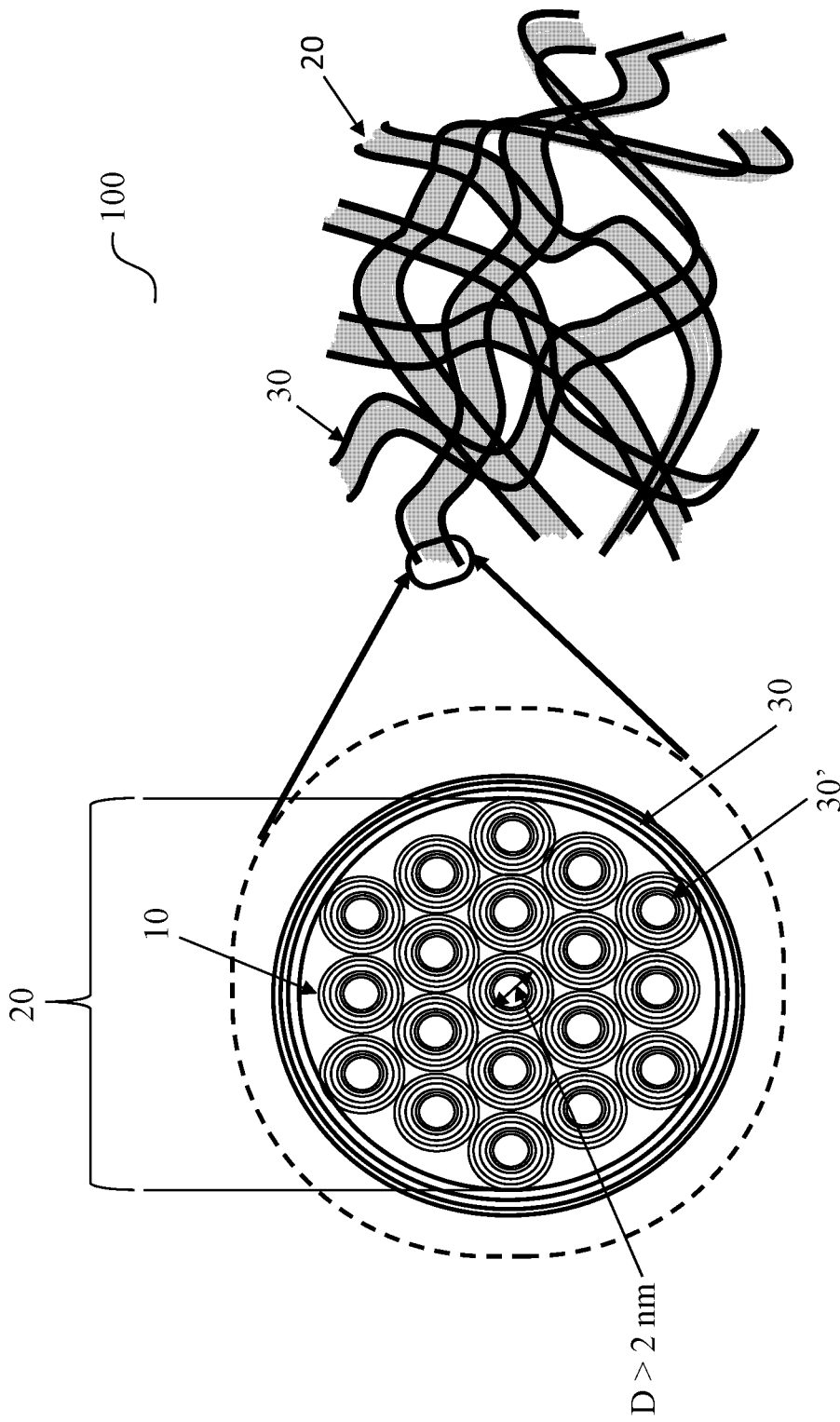
第 2C 圖



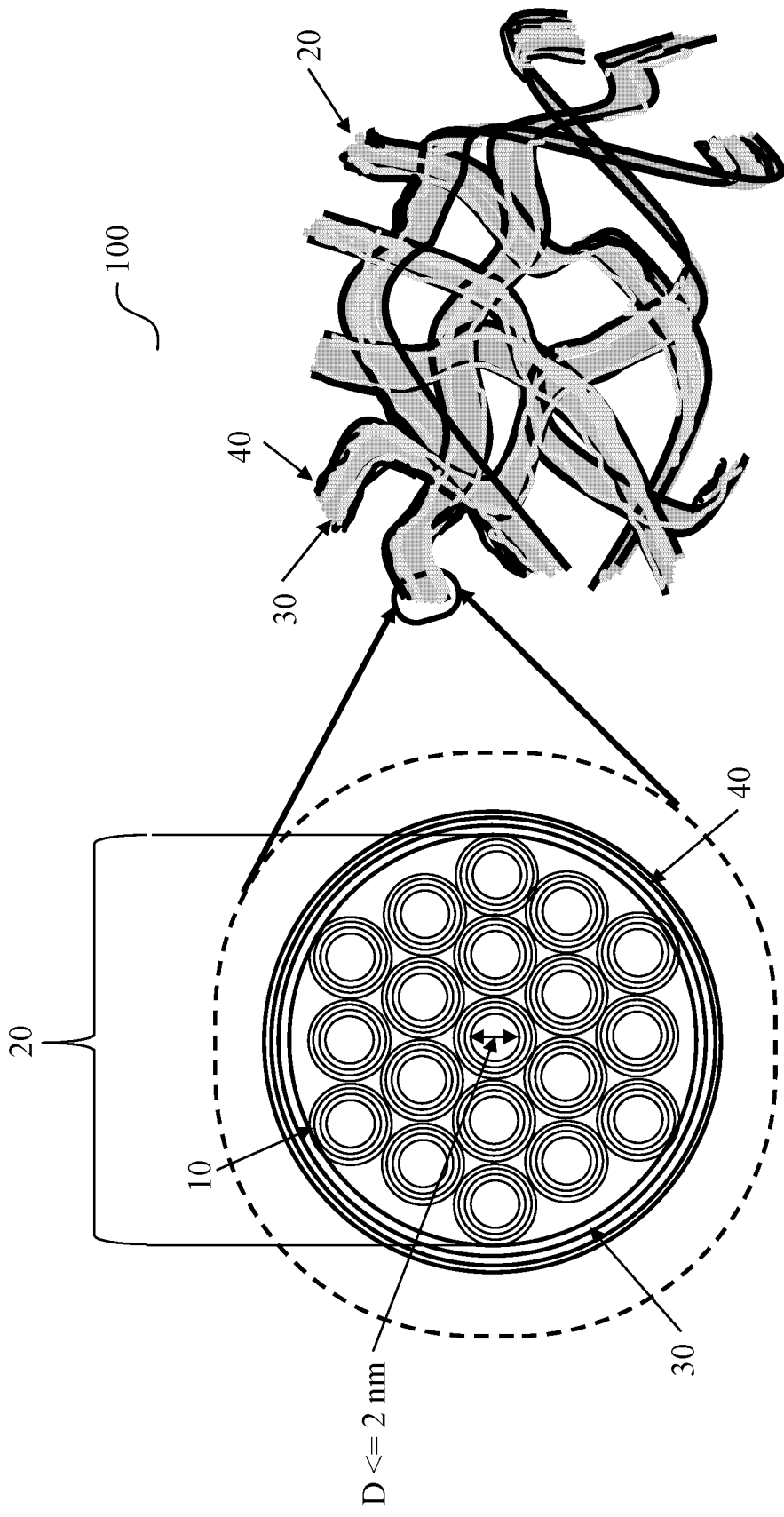
第 2D 圖



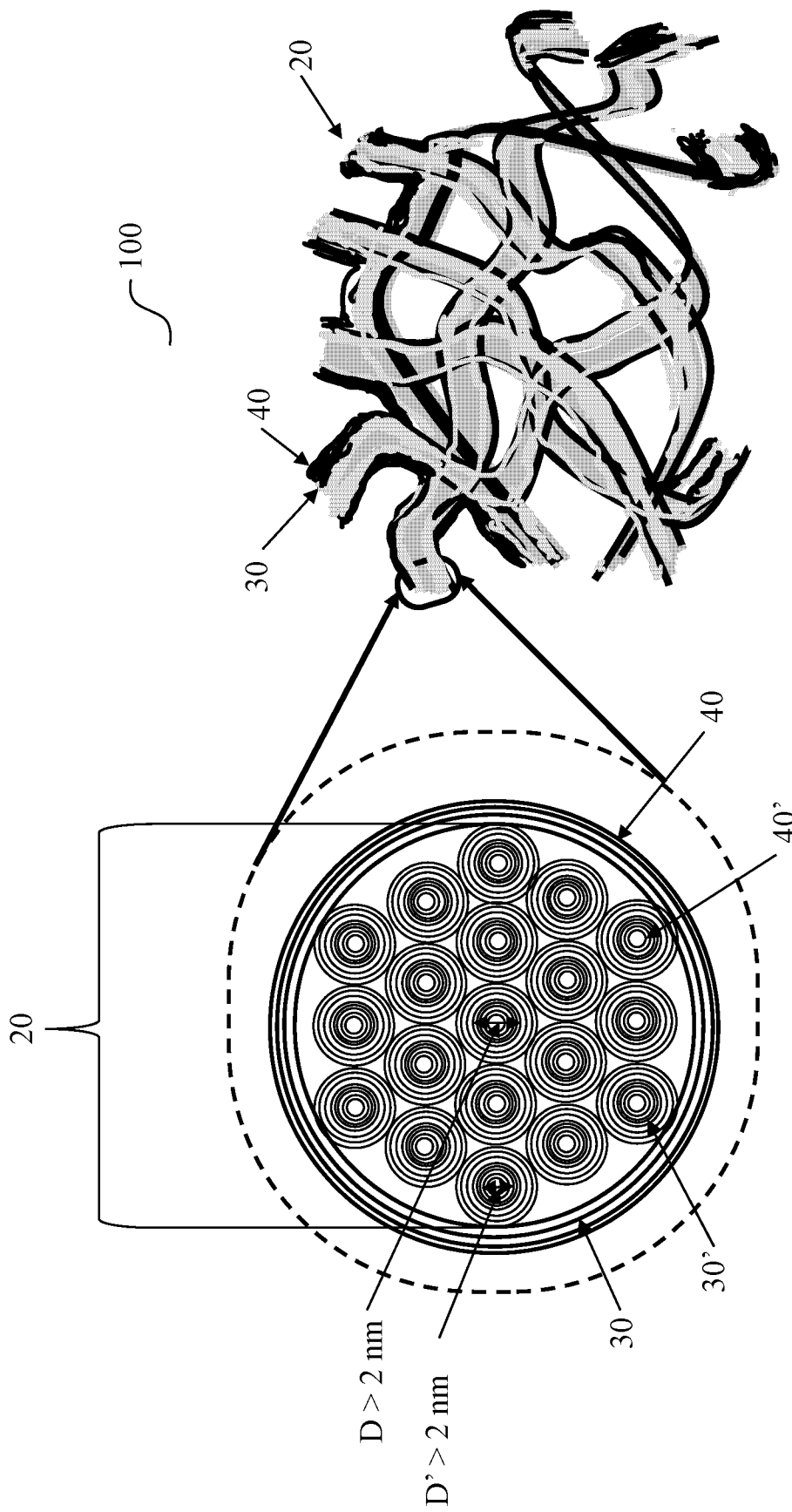
第3A圖



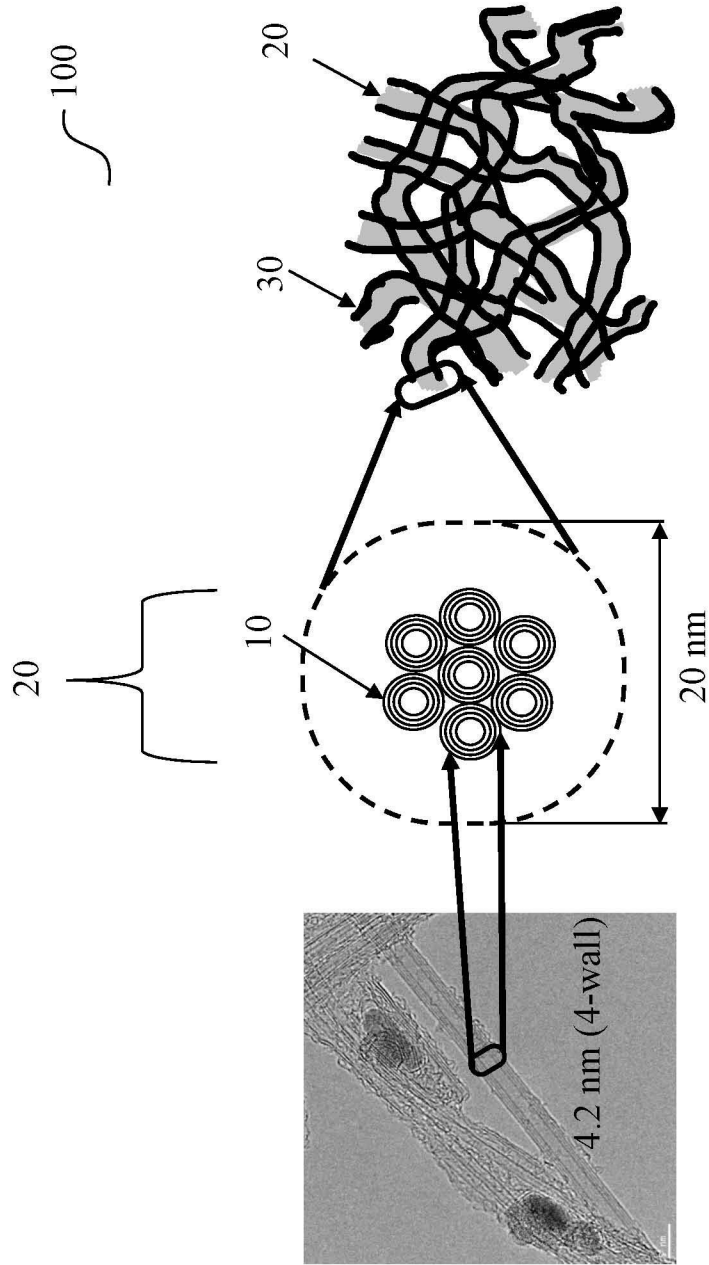
第3B圖



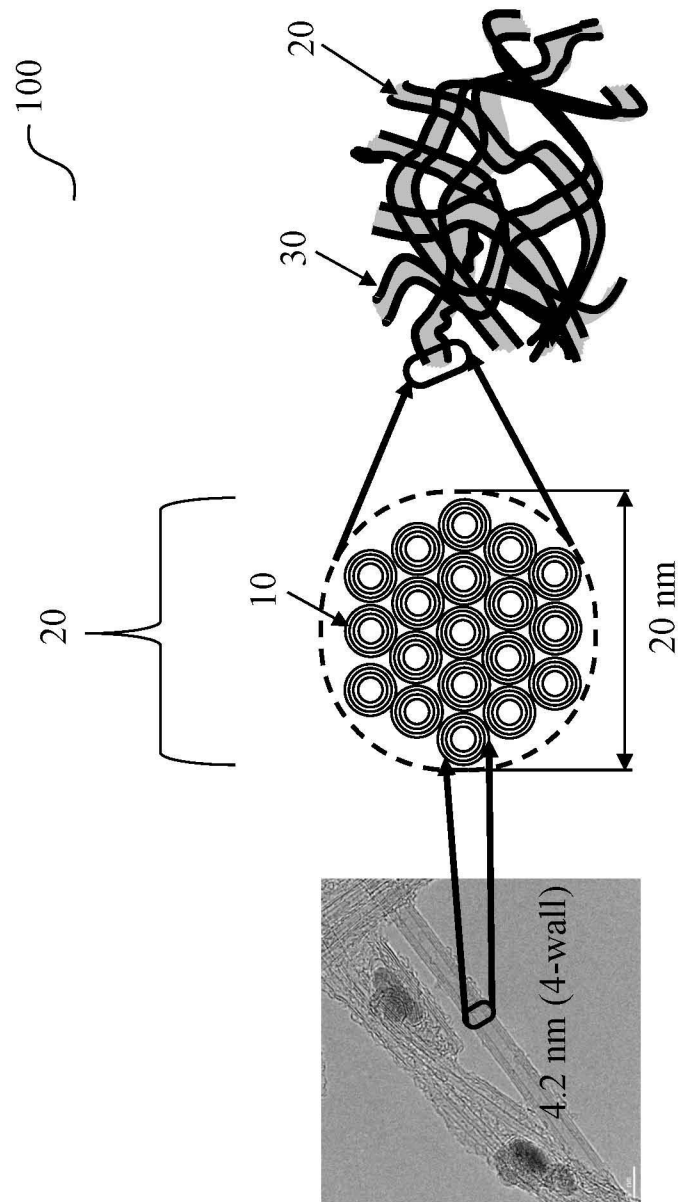
第3C圖



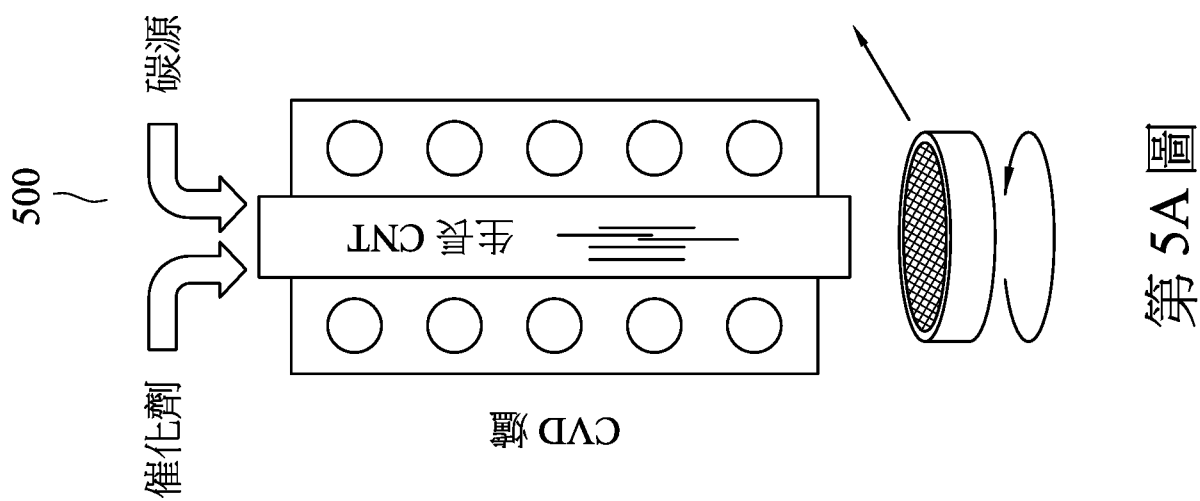
第3D圖



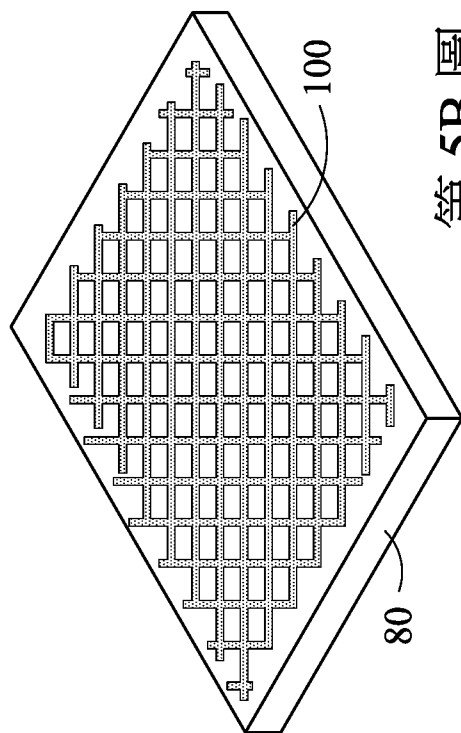
第4A圖



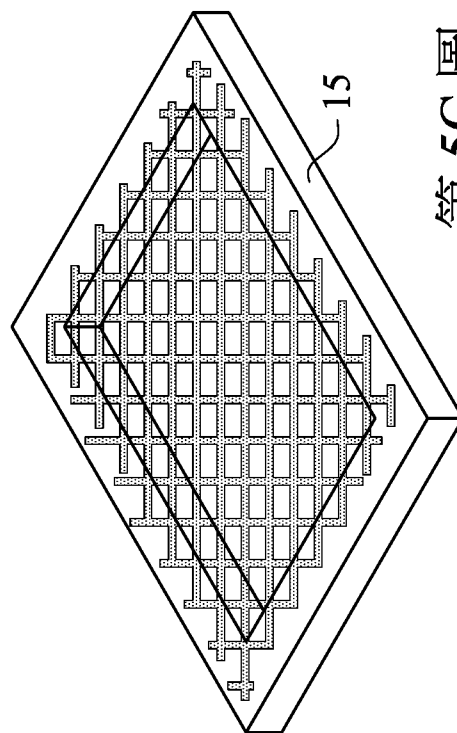
第 4B 圖



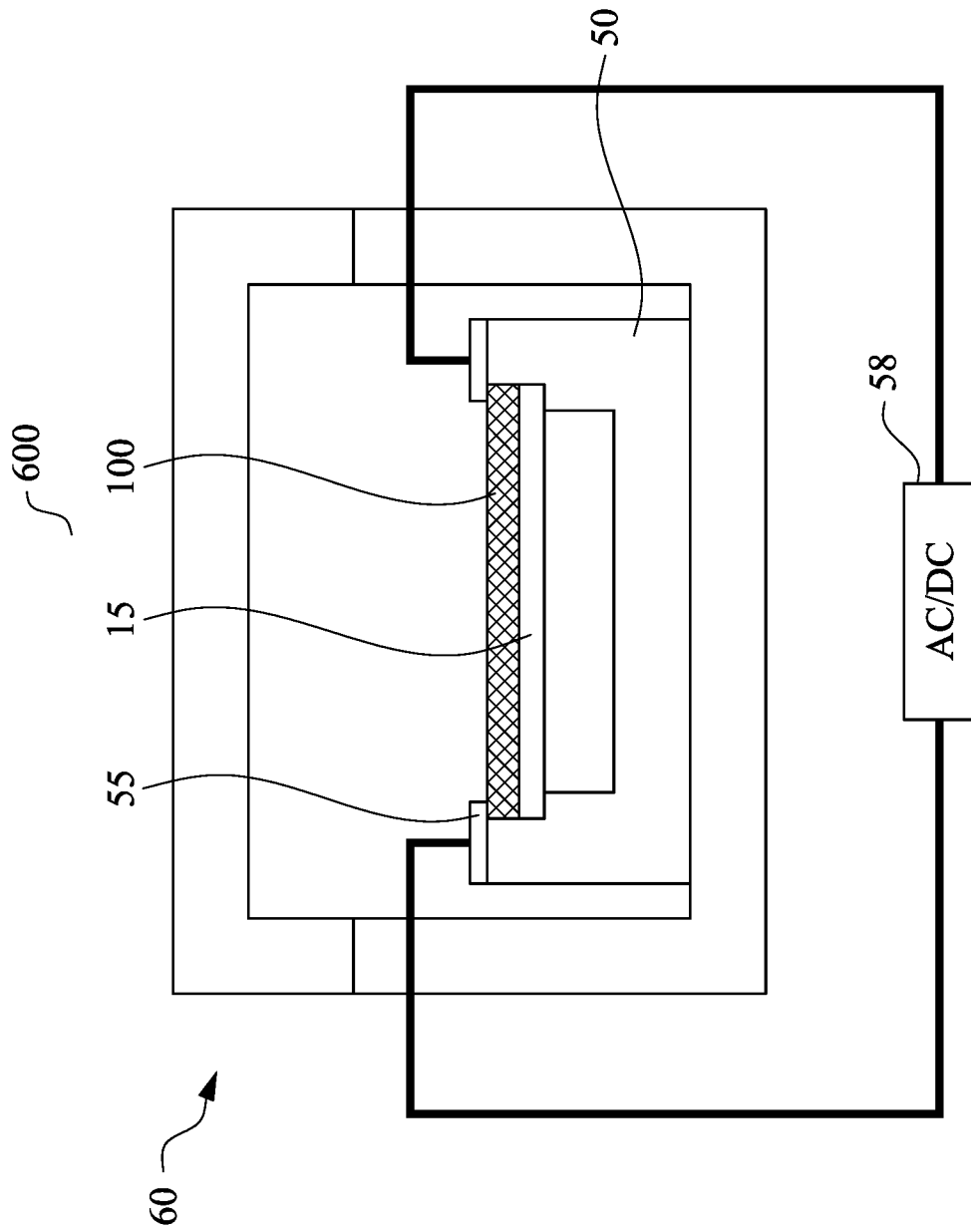
第 5A 圖



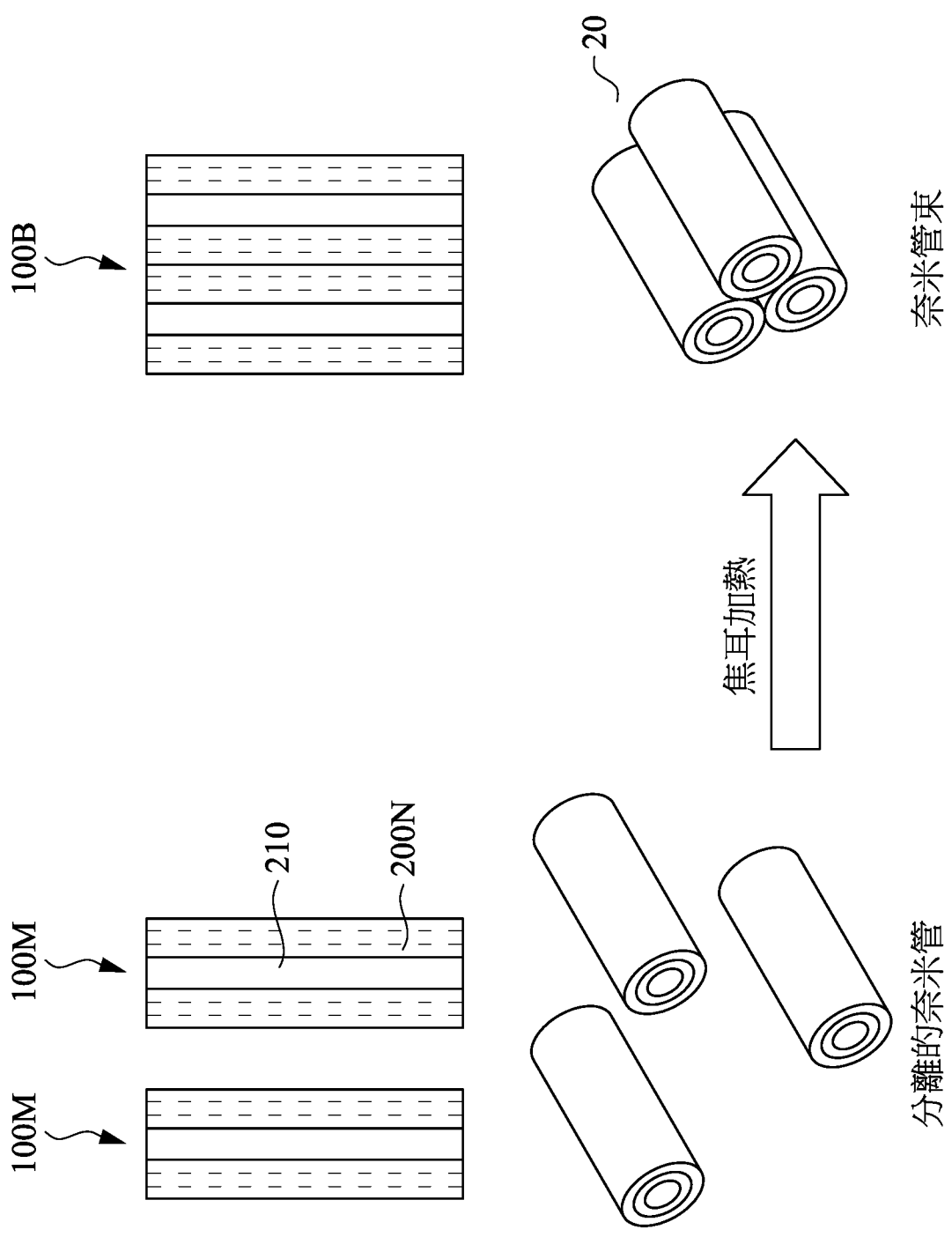
第 5B 圖



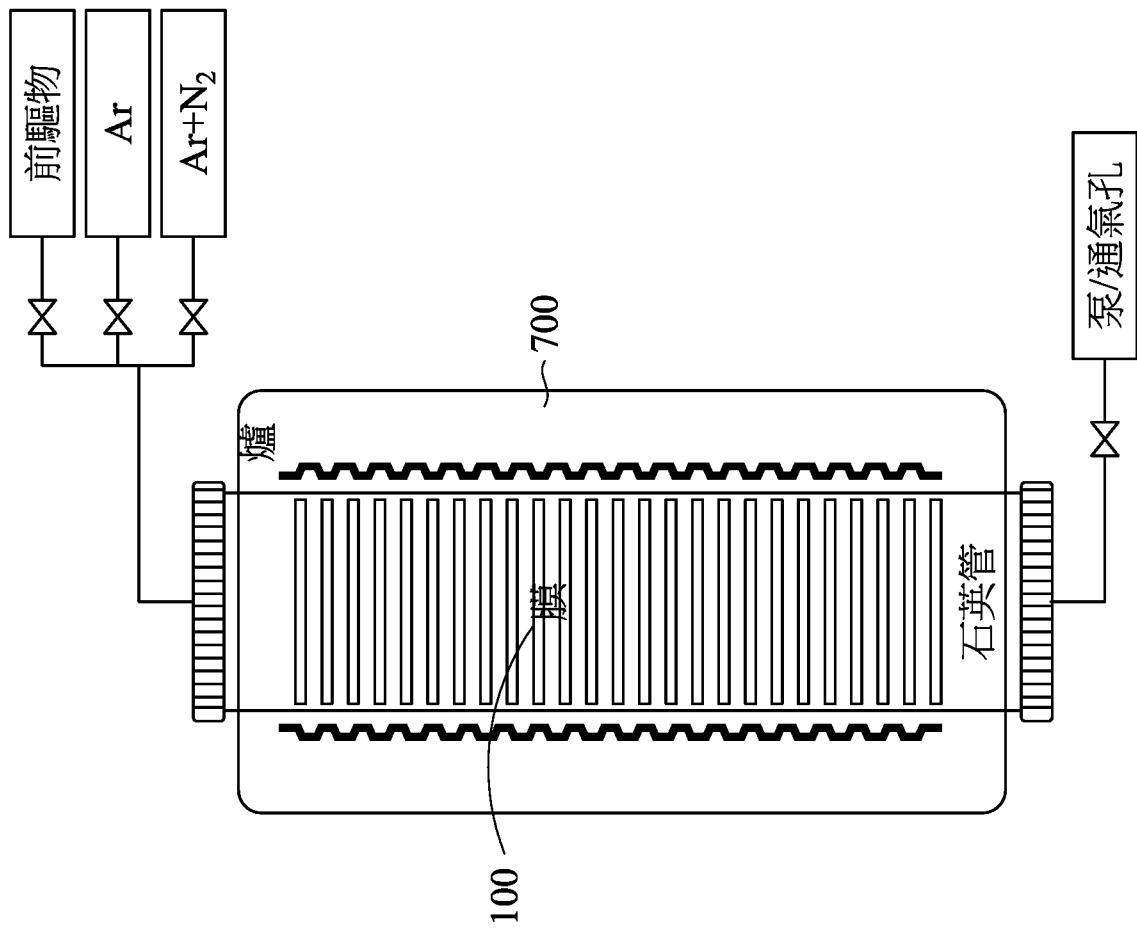
第 5C 圖



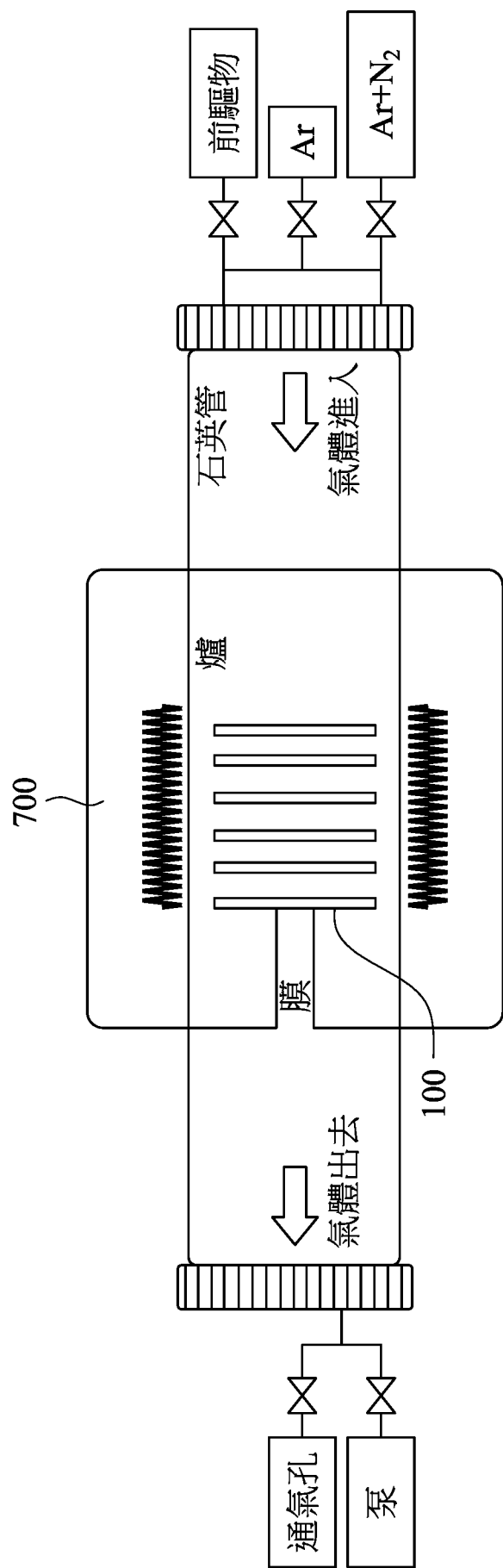
第 6A 圖



第 6B 圖

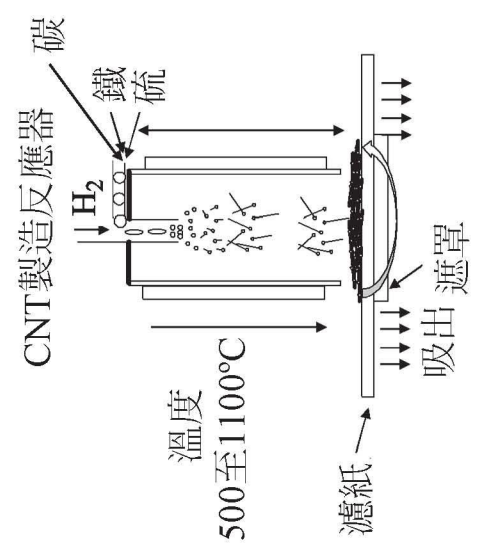


第7A圖



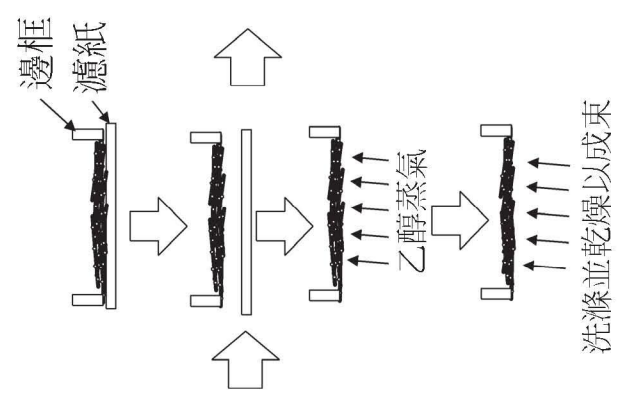
第 7B 圖

步驟1：生長CNT



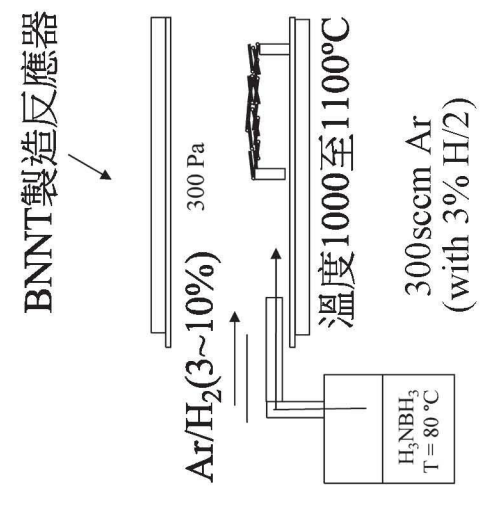
第8A圖

步驟2：緻密化和/或成束



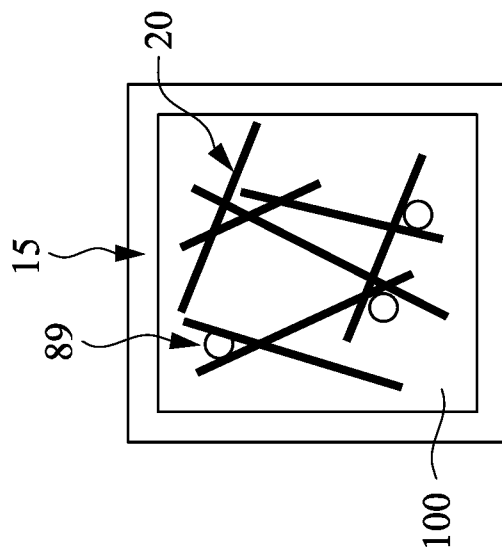
第8B圖

步驟3：生長BNNT



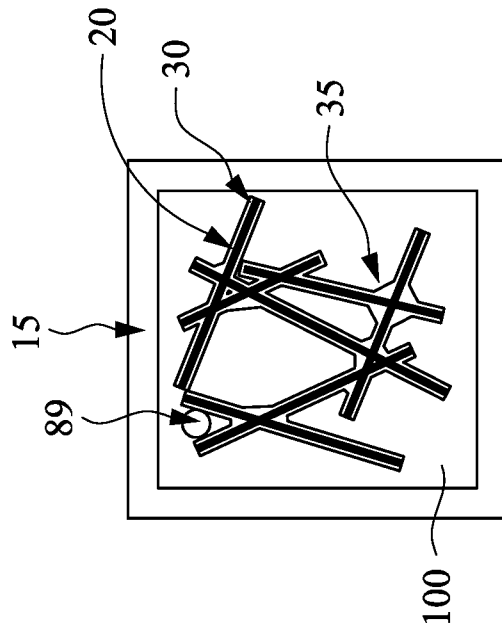
第8C圖

包裹BNNT前

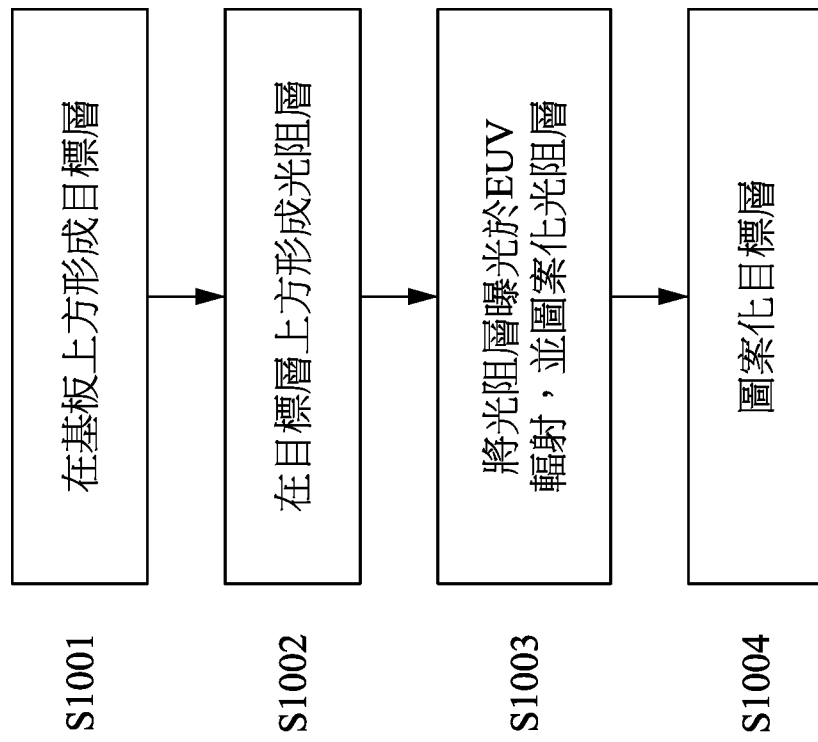


第9A圖

包裹BNNT後



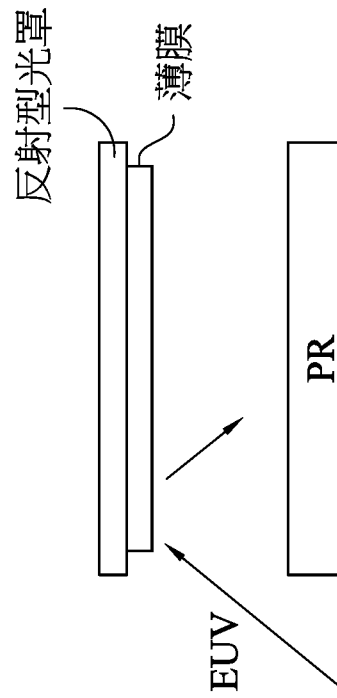
第9B圖



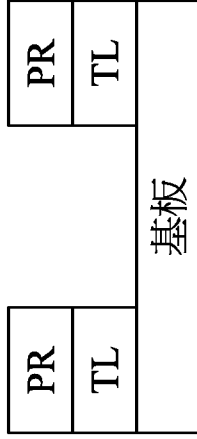
第 10A 圖



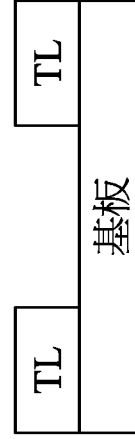
第 10B 圖



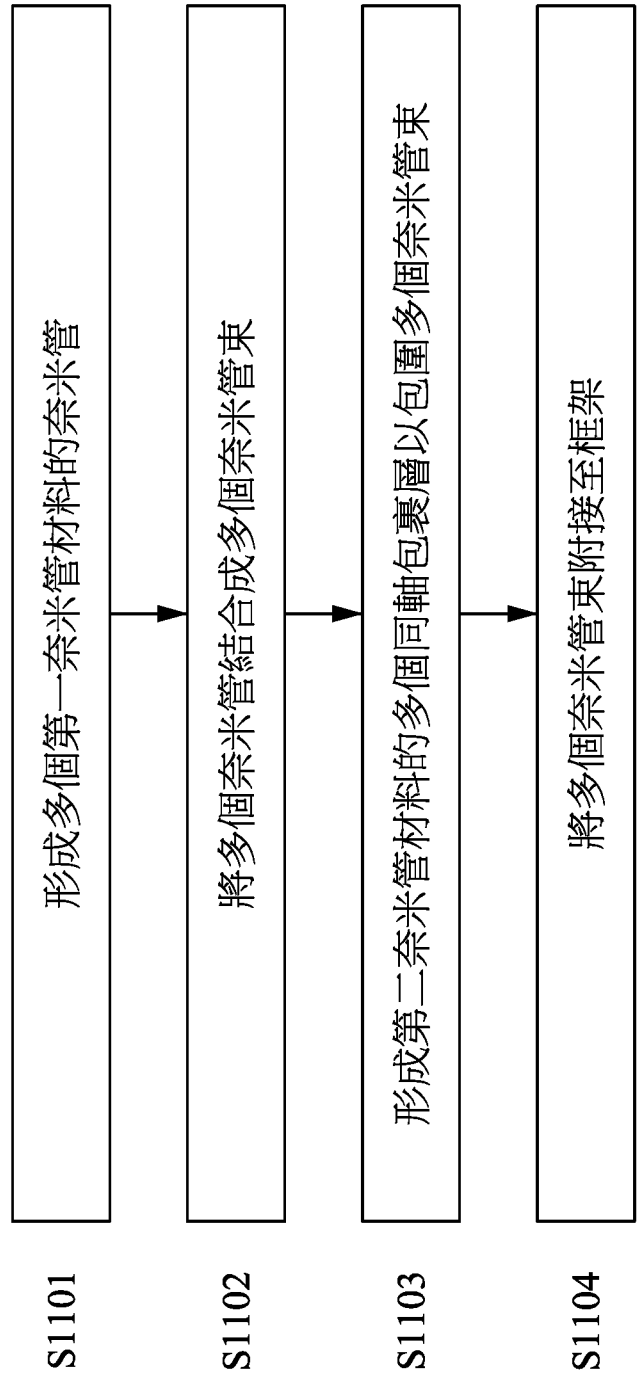
第 10C 圖



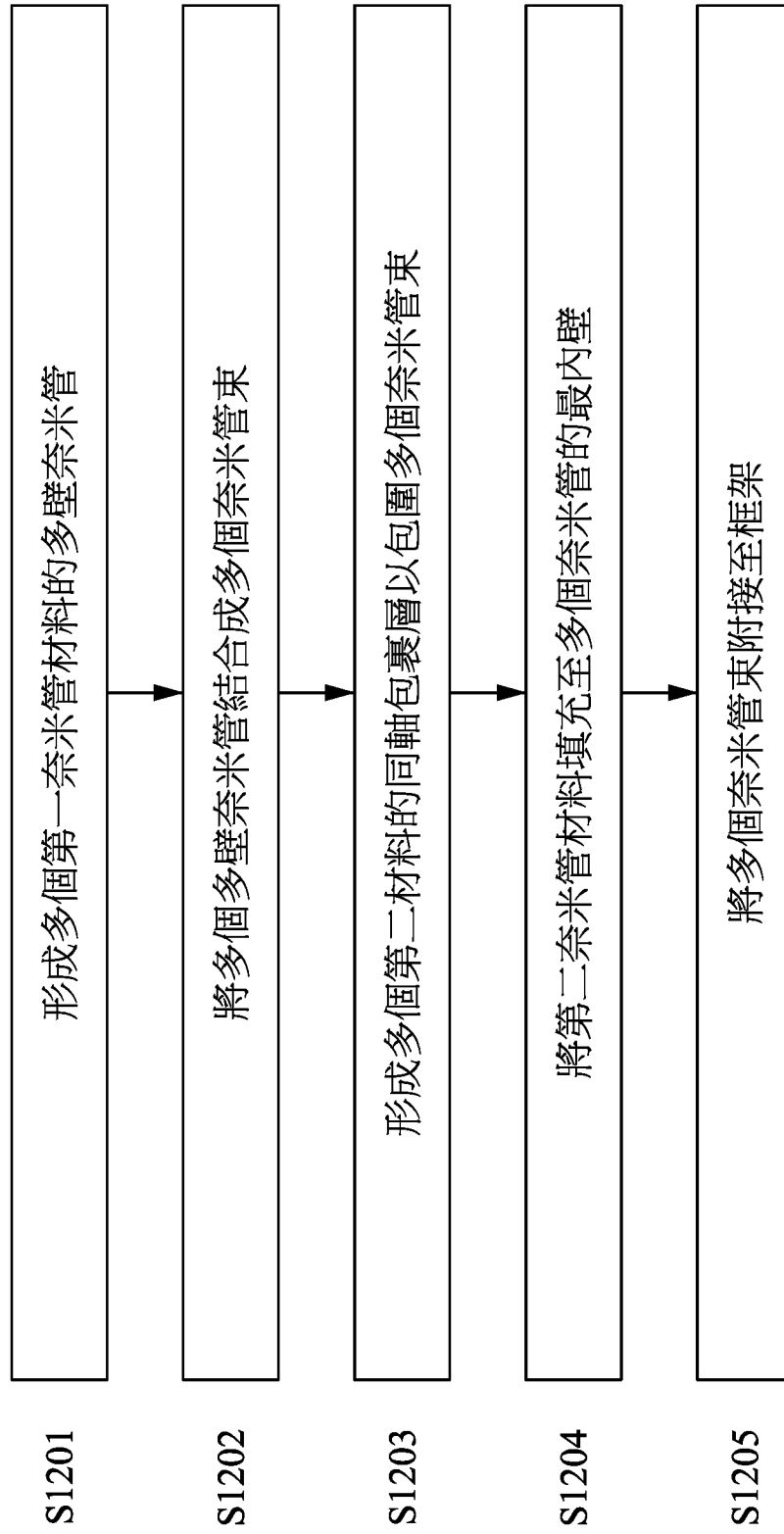
第 10D 圖



第 10E 圖



第 11 圖



第 12 圖



【發明摘要】

【中文發明名稱】用於極紫外線反射型光罩的薄膜及其製造方法

【英文發明名稱】 PELLICLE FOR EXTREME ULTRAVIOLET REFLECTIVE MASK AND METHOD OF MANUFACTURING THEREOF

【中文】

用於極紫外線（*extreme ultraviolet*, EUV）反射型光罩的薄膜包括附接至框架的膜。此膜包括多個奈米管束，各奈米管束包括多個由第一奈米管材料製成並結合在一起的多壁奈米管，以及在多個奈米管束上的第二奈米管材料的多個包裹層，第二奈米管材料不同於第一奈米管材料。此薄膜有利地具有良好的 EUV 透光率，增加了在 EUV 曝光環境下的強度，從而延長了壽命。

【英文】

A pellicle for an extreme ultraviolet (EUV) reflective mask includes a membrane attached to a frame. The membrane includes a plurality of nanotube bundles, each including a plurality of multi-wall nanotubes made of a first nanotube material and bonded together, and a plurality wrapping layers of a second nanotube material on the plurality of nanotube bundles, the second nanotube material being different from the first nanotube material. The pellicle advantageously has good EUV light transmittance, increased strength under EUV exposure environment, and thereby prolonged lifetime.

【指定代表圖】第 1A 圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1 5	:	框 架
1 0 0	:	膜
1 0 0 S	:	單 壁 奈 米 管
1 0 0 0	:	薄 膜

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】用於極紫外線反射型光罩的薄膜及其製造方法

【英文發明名稱】 PELLICLE FOR EXTREME ULTRAVIOLET REFLECTIVE MASK AND METHOD OF MANUFACTURING THEREOF

【技術領域】

【0001】 本揭露是有關一種薄膜及其製造方法，尤其是一種用於極紫外線反射型光罩的薄膜及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 薄膜是一種拉伸在框架上的薄透明膜，此框架黏在光罩的一側以保護光罩免於受損壞、灰塵和濕氣。在極紫外線（*extreme ultraviolet*, EUV）光刻中，通常需要具有高 EUV 透射率、高機械強度、高抗顆粒攻擊性和長壽命的薄膜。

【發明內容】

【0003】 根據本揭露的一些實施例，一種用於極紫外線反射型光罩的薄膜的製造方法，包括：以第一奈米管材料形成複數個奈米管；將奈米管結合成複數個奈米管束；以不同於第一奈米管材料的第二奈米管材料形成複數個同軸包裹層以包圍各奈米管束；及將被同軸包裹層包裹的奈米管束附接到薄膜框架。

【0004】 根據本揭露的一些實施例，一種用於極紫外線反射型光罩的薄膜的製造方法，包括：以第一奈米管材料形成複數個奈米管；將奈米管結合成複數個奈米管束，各奈米管束中包括至少兩個第一奈米管材料的奈米管；以不同於第一奈米管材料的第二奈米管材料形成複數個同軸第一包裹層以包裹各奈米管束；將第二奈米管材料填充至奈米管束內的多壁奈米管的最內壁中；及將被同軸第一包裹層包裹的奈米管束附接到薄膜框架。

【0005】 根據本揭露的一些實施例，一種用於極紫外線反射型光罩的薄膜，包括：框架；及膜，附接在框架上，其中膜包括複數個奈米管束，各奈米管束包括：以第一奈米管材料形成並互相結合在一起的複數個多壁奈米管；及複數個同軸第一包裹層，以不同於第一奈米管材料的第二奈米管材料形成同軸第一包裹層以包圍奈米管束。

【圖式簡單說明】

【0006】

當結合附圖閱讀時，根據以下詳細描述可以最好地理解本揭露的各態樣。應注意的是，根據業界的標準做法，各特徵並未按比例繪製。事實上，為了能清楚地討論，各種特徵的尺寸可能任意地放大或縮小。

第 1 A、1 B 及 1 C 圖根據本揭露的一些實施例示出用於 EUV 光罩的薄膜。

第 2 A、2 B、2 C 及 2 D 圖根據本揭露的一些實施例示出多

壁奈米管的各個視圖。

第 3 A、3 B、3 C 及 3 D 圖根據本揭露的一些實施例示出用於 E U V 光罩的薄膜的各種膜的結構。

第 4 A、4 B 圖根據本揭露的一些實施例示出奈米管束的膜其中包括以各種數量結合的奈米管。

第 5 A、5 B 及 5 C 圖根據本揭露的一些實施例示出奈米管及膜的製造。

第 6 A 及 6 B 圖根據本揭露的一些實施例示出奈米管結合形成奈米管束。

第 7 A 及 7 B 圖根據本揭露的一些實施例示出在奈米管束上形成包裹層。

第 8 A、8 B 及 8 C 圖根據本揭露的一些實施例示出製造用於 E U V 反射型光罩的薄膜的順序操作。

第 9 A 及 9 B 圖是根據本揭露的一些實施例說明從奈米管束還原金屬或含金屬催化劑的示意圖。

根據本揭露的一些實施例，第 10 A 圖示出製造半導體裝置的方法的流程圖，第 10 B、10 C、10 D 及 10 E 示出製造半導體裝置的方法的順序製造操作。

第 11 圖根據本揭露的一實施例示出製造用於 E U V 反射型光罩的薄膜的方法的流程圖。

第 12 圖根據本揭露的另一實施例示出製造用於 E U V 反射型光罩的方法的流程圖。

【實施方式】

【0007】 應當理解，以下公開內容提供了許多不同的實施例或示例，用於實現本揭露的不同特徵。在下文描述部件和配置的特定實施例或示例以簡化本公開。當然，這些僅是示例而並非意欲為限制性的。例如，部件的尺寸不限於所揭露的範圍或值，而是可以取決於製程條件和/或裝置的期望特性。此外，在以下描述中在第二特徵之上或之上形成第一特徵可包括第一特徵和 second 特徵形成為直接接觸的實施例，也可以包括在第一特徵和 second 特徵之間形成附加特徵，使得第一特徵和 second 特徵可以不直接接觸的實施例。為了簡單和清楚起見，可以以不同的比例任意繪製各種特徵。在附圖中，為了簡化可以省略一些層/特徵。

【0008】 此外，為便於描述，本揭露可用空間相對術語，如「在... .. 下方」、「在... .. 之下」、「下部」、「在... .. 上方」、「上部」等來描述一元件或特徵與一或更多個其他元件或特徵的關係，如附圖所示。空間相對術語意欲涵蓋除了附圖所繪示的取向之外，也涵蓋裝置在使用或操作中的不同取向。此裝置可採取其他方式取向（旋轉 90 度或在其他取向上），並且本文中所使用的空間相對描述詞同樣可相應解釋。此外，術語「由... .. 製成」可能意旨「包括」或「由... .. 組成」。在本揭露中，用語「A、B、C 中的至少一個」意旨「A、B、C、A+B、A+C、B+C 或 A+B+C」中的任一個，除非另有說明，此用語不代表一個來自 A，一個來自 B，一個來自 C。

【0009】 EUV 光刻是擴展摩爾定律的關鍵技術之一。然而，由於波長從 193 奈米 (nanometer, nm) (ArF) 縮小至 13.5 nm (甚至減少至 6.7 nm)，EUV 的光源會因環境吸收而遭受到強烈的功率衰減。儘管已在真空下運行步進機/掃描機腔室以防止氣體強烈吸收 EUV，但保持從 EUV 光源到晶圓的高 EUV 透射率仍然是 EUV 光刻的重要因素。EUV 掃描機可以在高氫氣流量以及少量氮氣和氧氣流量的環境工作，然而碳奈米管 (carbon nanotubes, CNTs) 的薄膜很難承受氫氣/氧氣攻擊。

【0010】 薄膜通常需要高透射率和低反射率，在 UV 或 DUV 的光刻中，薄膜片 (pellicle film) 由透明樹脂膜製成。然而，在 EUV 光刻中，不可接受樹脂基 (resin based) 的膜片，並使用非有機材料，例如多晶矽、矽化物或金屬膜。

【0011】 碳奈米管 (CNTs) 是適用於 EUV 反射型光罩的薄膜的材料之一，因為 CNTs 具有超過 96.5% 的高 EUV 透射率。由非碳基材料製成的其他奈米管也可用於 EUV 光罩的薄膜。通常，用於 EUV 反射型光罩的薄膜需要高 EUV 透射率、高機械強度、在高 EUV 能量及氫/氧原子攻擊下具有高耐受性及良好的散熱性，以防止薄膜被 EUV 輻射燒壞。在本揭露的一些實施例中，奈米管是一維 (one dimensional, 1D) 的細長奈米管，具有約 0.5 nm 至約 100 nm 的範圍內的直徑。

【0012】 在本揭露中，用於 EUV 光罩的薄膜包括框架和附

接到框架的膜。在一些實施例中，膜包括多個奈米管束，各奈米管束包括多個由第一奈米管材料製成並結合在一起的多壁奈米管，以及多個第二奈米管材料的同軸第一包裹層，其中第二奈米管材料不同於多個奈米管束上的第一奈米管材料。在一些實施例中，膜還包括多個第三奈米管材料的同軸第二包裹層，其中第三奈米管材料不同於第一奈米管以及多個同軸第一包裹層上的第二材料。在一些實施例中，第一、第二和第三材料選自由 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。在一些實施例中，第一、第二和第三奈米管材料中任一種的量大於其總重量的 10%。這樣的薄膜具有高 EUV 透射率、改善的機械強度、改善在高 EUV 能量暴露下的耐久性，進而延長壽命。

【0013】 第 1A、1B 及 1C 圖示出根據本揭露的一實施例的 EUV 薄膜 (pellicle) 1000。在一些實施例中，用於 EUV 反射型光罩的薄膜 1000 包括主網膜 100，主網膜 100 設置在薄膜框架 15 上並附接到薄膜框架 15。用語「主網膜 (main network membrane)」、「薄膜 (pellicle membrane)」及「膜 (membrane)」可以互換使用。在一些實施例中，膜 100 可以附接到由例如 Si、Qz 或其他材料形成的邊框 (border)，並可以附接至具有氣孔的框架 15，未在圖中示出。在一些實施例中，主網膜 100 由單一材料製成的單壁或多壁奈米管形成，而在其他實施例中，主網膜 100 由多個不同材料製成的單壁奈米管 100S

或多壁奈米管 100M 形成。在一些實施例中，如第 1A 及 1B 圖所示，單壁奈米管 100S 或多壁奈米管 100M 所形成的束以特定方向分散。在一些實施例中，如第 1C 圖所示，單壁或多壁奈米管束隨機分散。在一些實施例中，奈米管是一維(1D)細長奈米管，其直徑在約 0.5 nm 至約 100 nm 的範圍內，並且在其他實施例中，1D 細長奈米管的直徑在約 10 nm 至約 1000 微米 (micrometer, μm)。

【0014】 在一些實施例中，如第 1A 圖所示，主網膜 100 包括多個單壁奈米管 100S。在一些實施例中，如第 1B 圖所示，主網膜 100 包括多個多壁奈米管 100M。在一些實施例中，單壁奈米管 100S 是碳奈米管，而在其他實施例中，單壁奈米管 100S 是由非碳基材料製成的奈米管。在一些實施例中，多壁奈米管 100M 是碳奈米管，而在其他實施例中，多壁奈米管 100M 是由非碳基材料製成的奈米管。

【0015】 在其他實施例中，如第 1B 圖所示，主網膜 100 包括多個多壁奈米管 100M。在一些實施例中，多壁奈米管 100M 是一種同軸奈米管，具有兩個或更多個管同軸圍繞至少一個內管。在一些實施例中，主網膜 100 僅包括一種類型的奈米管，而在其他實施例中，以不同類型的奈米管形成主網膜 100。

【0016】 在一些實施例中，薄膜框架 15 安裝至 EUV 遮罩 (未示出) 時，薄膜框架 15 附接主網膜 100 以保持薄膜 1000 的主網膜 100 與 EUV 遮罩的圖案之間的空間。在

一些實施例中，膜（例如，由多壁 CNTs 形成）附接到邊框（例如，由 Si、Qz 或其他材料形成），再附接到具有通氣孔的框架（未示出）。薄膜 1000 的薄膜框架 15 藉由適當的結合材料附接至 EUV 光罩的表面。在一些實施例中，結合材料是黏合劑，例如丙烯酸或矽基膠水或 A-B 交聯型膠水。框架結構的尺寸大於 EUV 光罩的黑色邊框，使得薄膜 1000 不僅覆蓋光罩的圖案區域還覆蓋黑色邊框。

【0017】 第 2A、2B、2C 及 2D 圖根據本揭露的一些實施例示出多壁奈米管的各種視圖。在一些實施例中，如第 1B 圖所示，主網膜 100 中的奈米管包括多壁奈米管 100M，在其他實施例中，主網膜 100 中的奈米管包括多壁奈米管 100M，也稱為同軸奈米管 100M。在一些實施例中，多壁奈米管 100M 包括 2 個至 10 個之間的壁。

【0018】 第 2A 圖示出具有三個管 210、220 及 230 的多壁同軸奈米管 100M 的透視圖，第 2B 圖示出其剖面圖。在一些實施例中，內管（或最內管）210 是碳奈米管，而兩個外管 220、230 是非碳基奈米管，例如氮化硼奈米管。在一些實施例中，所有管都是非碳基奈米管。

【0019】 多壁奈米管 100M 的管數不限於三個。在一些實施例中，如第 2C 圖所示，多壁奈米管 100M 具有兩個同軸奈米管。在其他實施例中，多壁奈米管包括最內管 210 及第一至第 N 個奈米管包括最外管 200N，其中 N 是從 1 至約 20 的自然數，如第 2D 圖所示。在一些實施例中，第一至第 N 外層中，至少有一個是同軸地包圍

(surrounding) 最內奈米管 210 的奈米管。在一些實施例中，兩個最內奈米管 210 及第一至第 N 個外層 220、230...200N 由彼此不同的材料製成。在一些實施例中，N 至少為兩個（即三個或更多個管），並且兩個最內奈米管 210 及第一至第 N 個外管 220、230...200N 由相同材料製成。在其他實施例中，三個最內奈米管 210 及第一至第 N 個外管 220、230...200N 由彼此不同的材料製成。

【0020】 在一些實施例中，多壁奈米管 100M 的至少兩個管由彼此不同材料製成。在一些實施例中，多壁奈米管 100M 的相鄰兩層（管）由彼此不同的材料製成。在一些實施例中，多壁奈米管 100M 的最外層奈米管是非碳基奈米管。在一些實施例中，多壁奈米管 100M 的最外管或最外層由至少一層的 BN 製成。

【0021】 在一些實施例中，多壁奈米管 100M 包括由彼此不同的材料製成的三個同軸層狀管。在其他實施例中，多壁奈米管 100M 包括三個同軸層狀管，其中最內管（第一管）和圍繞最內管的第二管由不同材料製成，圍繞第二管的第三管與最內管或第二管的材料相同或不同。

【0022】 在一些實施例中，最內奈米管的直徑在約 0.5 nm 至約 20 nm 的範圍內，並且在其他實施例中，在約 1 nm 至約 10 nm 的範圍內。在一些實施例中，多壁奈米管 100M 的直徑（即，最外管的直徑），在約 3 nm 至約 40 nm 的範圍內，並且在其他實施例中，在約 5 nm 至 20 nm 的範圍內。在一些實施例中，多壁奈米管 100M 的長度在 0.5 μm 至

約 $50\ \mu\text{m}$ 的範圍內，並且在其他實施例中，在 $1.0\ \mu\text{m}$ 至約 $20\ \mu\text{m}$ 的範圍內。

【0023】 第 3 A、3 B、3 C 及 3 D 圖根據本揭露的一些實施例示出用於 EUV 光罩的薄膜的各種膜 100 的結構。在一些實施例中，用於 EUV 反射型光罩的薄膜 1000，如第 1 A 及 1 B 圖所示，包括框架 15 及附接至框架 15 的膜 100。

【0024】 如第 3 A 及 3 B 圖所示，在一些實施例中，膜 100 包括多個奈米管束 20，各奈米管束 20 包括多個由第一材料並結合在一起的單壁或多壁奈米管 10。膜 100 還包括第二材料的多個同軸第一包裹層 30，第二材料不同於第一材料，同軸第一包裹層 30 圍繞多個奈米管束 20。

【0025】 在一些實施例中，如第 3 A 圖所示，當多個多壁奈米管 10 的內直徑 D 等於或小於 $2\ \text{nm}$ ($D \leq 2\ \text{nm}$) 時，多個奈米管 10 不包括填充在多個奈米管 10 的最內壁內的任何一層第二奈米管材料層 30'。換言之，多個奈米管 10 中的每一個皆由相同（單一）材料製成。

【0026】 在其他實施例中，如第 3 B 圖所示，當多個多壁奈米管 10 的內直徑（或最內直徑） D 大於 $2\ \text{nm}$ ($D > 2\ \text{nm}$) 時，第一材料的多個奈米管 10 進一步包括填充在多個奈米管 10 的最內壁內的一層或多層第二奈米管材料層 30'。

【0027】 如第 3 A 及 3 B 圖所示，在一些實施例中，用於形成奈米管 10 的第一材料包括碳基奈米管 (carbon-based nanotube, CNT) 材料，用於形成同軸第一包裹層 30 的

第二奈米管材料包括 BN 奈米管 (BN nanotube, BNNT) 材料。在一些實施例中，用於形成奈米管 10 的第一材料包括碳基材料，用於形成同軸第一包裹層 30 的第二材料包括非碳基材料，例如 BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂。在一些實施例中，用於形成奈米管 10 的第一材料和用於形成同軸第一包裹層 30 的第二材料分別選自 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂。在一些實施例中，用於形成奈米管 10 的第一材料和用於形成同軸第一包裹層 30 的第二材料，其中任一種材料的量大於其總重量的 10%，在其他實施例中，第一材料和第二材料中任一種的量大於其總重量的 15%。

【0028】 如第 3C、3D 圖所示，在其他實施例中，膜 100 包括多個奈米管束 20、多個同軸第一包裹層 30 及多個同軸第二包裹層 40，各奈米管束 20 包括多個由第一材料製成並結合在一起的多壁奈米管 10，第二材料的同軸第一包裹層 30 圍繞多個奈米管束 20，第三材料的同軸第二包裹層 40 圍繞在多個同軸第一包裹層 30 上。用於形成奈米管 10 的第一材料、用於形成同軸第一包裹層 30 的第二材料及用於形成同軸第二包裹層 40 的第三材料彼此不同。

【0029】 如第 3C 及 3D 圖所示，在一些實施例中，用於形成奈米管 10 的第一材料包括碳基奈米管 (CNT) 材料，用於形成同軸第一包裹層 30 的第二奈米材料選自 SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、

ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組，並且用於形成同軸第二包裹層 40 的第三材料為 BN。在一些實施例中，第一、第二及第三奈米管材料彼此不同，並且分別選自由 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。在一些實施例中，用於形成奈米管 10 的第一材料、用於形成同軸第一包裹層 30 的第二材料及用於形成同軸第二包裹層 40 的第三材料，其中任一種的量大於其總重量的 10%。

【0030】 在一些實施例中，如第 3C 圖所示，當多個多壁奈米管 10 的內直徑（或最內直徑）D 等於或小於 2 nm（ $D \leq 2 \text{ nm}$ ）時，多個奈米管 10 不包括填充在多個奈米管 10 的最內壁內的任何第二奈米管材料層 30' 或任何第三奈米管材料層 40'。

【0031】 在其他實施例中，如第 3D 圖所示，當多個多壁奈米管 10 的內直徑（或最內直徑）D 大於 2 nm（ $D > 2 \text{ nm}$ ）時，第一材料的多個奈米管 10 包括填充在多個奈米管 10 的最內壁的一個或多個第二奈米管材料層 30'。此外，當地一材料的多個多壁奈米管 10 的最內壁內一個或多個第二奈米管材料層 30' 的內直徑（或最內直徑）D 大於 2 nm 時，第一材料的多個奈米管 10 包括在一個或多個第二奈米管材料層 30' 的最內壁內的一個或多個第三奈米管材料層 40'。

【0032】 第 4A、4B 圖根據本揭露的一些實施例示出奈米管束 20 的膜 100 其中包括以各種數量結合的奈米管。如

第 4 A 圖所示，奈米管束 20 包括結合 7 個奈米管 10 並且被分類為中等束，中等束被定義為各奈米管束 20 包括結合 2 - 15 個奈米管 10。第 4 B 圖所示，奈米管束 20 包括結合 19 個奈米管 10 並且被分類為大束，大束被定義為各奈米管束 20 包括結合 16 - 100 個奈米管 10。奈米管束 20 包括結合超過 100 個奈米管 10 則被定義為非常大束（圖中未示出）。

【0033】 如第 4 B 圖所示，由各包括 19 個奈米管 10 的奈米管束 20 形成的膜 100，如第 4 A 圖所示，比由各包括 7 個奈米管 10 的奈米管束 20 形成的膜 100 更強。然而，如第 4 B 圖所示的膜 100 的 EUV 透射率低於如第 4 A 圖所示的膜 100 的 EUV 透射率。在一些實施例中，膜 100 的透射率在約 50% 至約 99% 的範圍內，而在其他實施例中，膜 100 的透射率在約 60% 至約 90% 的範圍內。在一些實施例中，膜 100 包括中束和 / 或大束的任一個或兩個。應注意，如上文第 4 A 和 4 B 圖所解釋的構造和 / 或結構可應用於如關於第 3 A - 3 D 圖所解釋的膜中的任一者。

【0034】 第 5 A、5 B 及 5 C 圖根據本揭露的一些實施例示出奈米管 10 及膜 100 的製造。奈米管 10 及膜 100 不限於僅以這種方式形成，還可以通過其他方式形成。

【0035】 在一些實施例中，藉由化學氣相沉積（CVD）處理形成奈米管 10。在一些實施例中，使用如第 5 A 圖所示的立式爐 500 來執行 CVD 處理，並且如第 5 B 圖所示，將合成的奈米管沉積在支撐膜 80 上。在一些實施例中，從

碳源氣體（前驅物）使用合適的催化劑形成碳基奈米管，此催化劑選自由 Fe、CoFe、Co、CoNi、Ni、CoMo 和 FeMo 所組成的群組。在其他實施例中，非碳基奈米管由非碳源氣體形成，非碳源氣體是含有 B、S、Se、M 和 / 或 W 的前驅物，並使用選自由 Fe、CoFe、Co、CoNi、Ni、CoMo 和 FeMo 所組成的群組的合適催化劑。接著，如第 5C 圖所示，將形成在支撐膜 80 上的膜 100 與支撐膜（或過濾器）80 分離，並轉移至薄膜框架 15。在一些實施例中，設置有支撐膜 80 的平台或基座連續或間歇地（逐步方式）旋轉，使得合成的奈米管以不同或隨機方向沉積在支撐膜 80 上。

【0036】 第 6A 及 6B 圖根據本揭露的一些實施例示出形成膜 100（如第 3A、3B、3C 或 3D 圖所示）的由奈米管 10 結合成的奈米管束 20。膜 100 的奈米管 10 的奈米管束 20 不限於僅以如第 6A 及 6B 圖所示的方式形成，也可以採用其他方式形成。

【0037】 如第 6A 圖所示，膜 100 和薄膜 1000 的框架 15（如第 1A 和 1B 圖所示）放置在絕緣支撐件 50 上，並且被一部分地絕緣支撐件 50 和電極 55 夾持在薄膜的邊緣部分。在一些實施例中，絕緣支撐件 50 由陶瓷製成，電極 55 由金屬製成，例如鎢、銅或鋼。電極 55 被附接以接觸膜 100。在一些實施例中，電極 55 被附接至膜 100 的兩個側部（例如，左側和右側）。在一些實施例中，電極 55 的長度大於膜 100 和框架 15 的側邊的長度。在一些實施

例中，將膜 100 和框架 15 水平支撐。在一些實施例中，電極 55 通過電線連接到電流源（電源）58。

【0038】 如第 6A 圖所示，焦耳加熱裝置 600 上安裝有由一種或多種奈米管材料形成的膜 100，並且焦耳加熱裝置 600 放置在真空室 60 中。在一些實施例中，真空室 60 包括底部和上部，其中焦耳加熱裝置 600 放置在底部，並且將墊片（例如，O 形環）設置在底部和上部之間。焦耳加熱裝置 600 的電線連接到外部電線，外部電線連接到電源 58。

【0039】 在一些實施例中，在焦耳加熱處理中，將真空室 60 的壓力抽空（evacuated）至等於或低於 10 Pa。在一些實施例中，壓力大於 0.1 Pa。電源 58 向膜 100 施加電流，使得電流通過膜 100 而產生熱量。在一些實施例中，電流為直流（DC），而在其他實施例中，電流為交流（AC）或脈衝電流。

【0040】 在一些實施例中，調節來自電源 58 的電流，以將膜 100 在約 800 °C 至 2000 °C 的溫度範圍內加熱。在一些實施例中，溫度的下限為約 1000 °C、1200 °C 或 1500 °C，而上限為約 1500 °C、1600 °C 或 1800 °C。在一些實施例中，可以調節溫度使得金屬顆粒（例如，鐵作為剩餘催化劑）在真空下蒸發並抽空。以此方式，在形成由奈米管 10 製成的膜 100 時，由於在形成奈米管束 20 的過程中所採用的高溫，使用選自於由 Fe、CoFe、Co、CoNi、Ni、CoMo 及 FeMo 所組成的群組的催化劑從膜 100 中大大減

少，從而有利地提高膜 100 的透射率。

【0041】 當溫度低於這些範圍時，污染物可能無法完全去除，而當溫度高於這些範圍時，膜 100 和/或框架 15 可能會損壞。在一些實施例中，薄膜框架 15 由陶瓷或者由比碳奈米管膜 100 具有更高電阻的金屬或金屬材料 (metallic material) 製成。

【0042】 在一些實施例中，焦耳加熱處理在惰性氣體環境中進行，例如 N₂ 和/或 Ar。在一些實施例中，焦耳加熱處理進行約 5 秒至約 60 分鐘，而在其他實施例中進行約 30 秒至約 15 分鐘。當加熱時間短於這些範圍時，污染物可能無法完全去除，而當加熱時間長於這些範圍時，循環時間或製程效率可能降低。

【0043】 如第 6B 圖所示，在一些實施例中，焦耳加熱處理導致單個分離的奈米管 (單壁或多壁奈米管) 連接 (join) 並形成具有無縫石墨結構的奈米管 10 的奈米管束 20，其中奈米管牢固地結合或以不僅僅是彼此接觸地連接。兩個或多個奈米管 10 可以連通 (connected) (結合或連接) 以形成奈米管 10 的奈米管束 20。在一些實施例中，2-15 個奈米管束 10 結合並形成中等的奈米管束 20。在一些實施例中，16-100 個奈米管 10 結合並形成大的奈米管束 20。在一些實施例中，超過 100 個奈米管 10 結合並形成非常大的奈米管束 20。

【0044】 在一些實施例中，在焦耳加熱處理之前的形成的碳奈米管 (CNT) 膜 100 不包括或包括少量奈米管束，並且

在焦耳加熱處理之後，碳奈米管束的數量增加。

【0045】 在其他實施例中，以另一種形成 CNT 束的方式，在 CNT 膜已經形成後，將 CNT 膜浸入高沸點溶劑（如乙酸異戊酯）中，然後進行洗滌並乾燥，使得膜的 CNTs 在溶劑蒸發過程中互相接觸並結合，從而形成 CNT 束。

【0046】 第 7A 圖根據本揭露的一些實施例示出在形成薄膜 100（如第 3A 圖和第 3B 圖所示）的第一材料的奈米管 10 的奈米管束 20 上使用立式爐 700 形成第二材料的同軸第一包裹層 30，其中如第 7A 圖所示包括多個奈米管束 20 的薄膜 100 水平放置在立式爐 700 中。

【0047】 第 7B 圖根據本揭露的一些實施例示出在形成膜 100（如第 3A 圖和第 3B 圖所示）的第一材料的奈米管 10 的奈米管束 20 上使用臥式的爐 700 形成第二材料的同軸第一包裹層 30，其中如第 7B 圖所示包括多個奈米管束 20 的膜 100 水平放置在臥式爐 700 中。

【0048】 在一些實施例中，第一材料包括 C，第二材料包括 BN。在一些實施例中，第一材料和第二材料不同，並且分別選自於由 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 和 TiO₂ 所組成的群組。

【0049】 在一些實施例中，爐 700 中的工作溫度在約 500°C 至 600°C 的範圍內。在一些實施例中，爐 700 中的工作溫度在約 900°C 至約 1000°C 的範圍內。在一些實施例中，爐 700 中的工作溫度在約 1000°C 至約 1100°C 的範圍內。

【0050】 如第 3 B 圖所示，在一些實施例中，由於爐 700 中的高工作溫度，當第一材料（例如 C）的多個多壁奈米管 10 的內直徑 D 大於 2 nm ($D > 2\text{ nm}$) 時，一層或多層第二奈米管材料層 30'（例如 BN）填充至多個奈米管 10 的最內壁中。

【0051】 如第 3 D 圖所示，在一些實施例中，由於爐 700 中的高工作溫度，當第一材料（例如 C）的多個多壁奈米管 10 的內直徑 D 大於 2 nm ($D > 2\text{ nm}$) 時，一層或多層第二奈米管材料層 30'（例如 SiC）填充至多個奈米管 10 的最內壁中。進一步地，如第 3 C 圖所示，在一些實施例中，由於爐 700 中的高工作溫度，當一層或多層第二奈米管材料層 30' 的內直徑 D' 大於 2 nm ($D' > 2\text{ nm}$) 時，一層或多層第三奈米管材料層 40'（例如 BN）填充至多個奈米管 10 內的一層或多層第二奈米管材料層 30' 的最內壁中。

【0052】 在一些實施例中，以 H_3BO_3 用作 B 的前驅物，以 N_2 用作 N 的前驅物，以 Ar 氣體用作載體氣體，並且 Ar 氣體也用作吹掃氣，在形成膜 100（如第 3 A 圖和第 3 B 圖所示）的第一材料的奈米管 10 的奈米管束 20 上沉積第二材料（例如 BN）的同軸第一包裹層 30，約 60 分鐘。在一些實施例中，工作溫度在約 800°C 至約 1200°C 的範圍內，並且在其他實施例中在約 900°C 至約 1100°C 的範圍內。在一些實施例中，工作壓力在約 0.8 atm 至約 1.2 atm 的範圍內，並且在其他實施例中在約 0.9 atm 至約 1.1 atm 的範圍內。

【0053】 在一些實施例中，以 B O_3 用作 B 的前驅物，以 N H_3 用作 N 的前驅物，以 Ar 氣體用作載體氣體（ N H_3 和 Ar 的比例為 1:4），並且 Ar 氣體也用作吹掃氣，在形成膜 100（如第 3A 圖和第 3B 圖所示）的第一材料的奈米管 10 的奈米管束 20 上沉積第二材料（例如 BN）的同軸第一包裹層 30，約 60 分鐘。在一些實施例中，工作溫度在約 1000°C 至約 1400°C 的範圍內，並且在其他實施例中在約 1100°C 至約 1300°C 的範圍內。在一些實施例中，工作壓力在約 0.8 atm 至約 1.2 atm 的範圍內，並且在其他實施例中在約 0.9 atm 至約 1.1 atm 的範圍內。

【0054】 在一些實施例中，以 $\text{H}_3\text{B O}_3$ 用作 B 的前驅物， N H_3 以標準立方公分每分鐘（standard cubic centimeter per minute, sccm）的流速用作 N 的前驅物，以 Ar 氣體用作載體氣體，並且 Ar 氣體也用作吹掃氣，在形成膜 100（如第 3A 圖和第 3B 圖所示）的第一材料的奈米管 10 的奈米管束 20 上沉積第二材料（例如 BN）的同軸第一包裹層 30，約 60 分鐘。在一些實施例中，工作溫度在約 800°C 至約 1000°C 的範圍內。在一些實施例中，工作壓力在約 0.9 atm 至約 1.1 atm 的範圍內。

【0055】 在一些實施例中，將 N a B H_4 （通常為粉末型態）昇華以用作 B 的前驅物，以 $\text{N H}_4\text{C l}$ 用作 N 的前驅物，以 Ar 氣體用作吹掃氣，在形成膜 100（如第 3A 圖和第 3B 圖所示）的第一材料的奈米管 10 的奈米管束 20 上沉積第二材料（例如 BN）的同軸第一包裹層 30，約 10 小

時。在一些實施例中，工作溫度在約 400°C 至約 700°C 的範圍內，並且在其他實施例中在約 500°C 至約 600°C 的範圍內。在一些實施例中，工作壓力在約 0.8 atm 至約 1.2 atm 的範圍內，並且在其他實施例中在約 0.9 atm 至約 1.1 atm 的範圍內。

【0056】 在其他實施例中，使用其他源材料作為前驅物以在膜 100 的第一材料的奈米管 10 的奈米管束 20 上沉積除了 BN 以外的其他材料（例如 SiC 或 MoS_2 ）的包裹層。

【0057】 在一些實施例中，SiC 通過 CVD 形成或生長，使用矽烷（ SiH_4 ）和輕烴（ C_2H_4 或 C_3H_8 ）作為前驅物，在大量氫氣（ H_2 ）流中稀釋，生長溫度在約 1500°C 至約 1600°C 的範圍內，並且壓力在約 100 毫巴（mbar）至約 300 mbar 的範圍內。

【0058】 在一些實施例中，使用 MoO_3 或 MoCl_5 作為 Mo 前驅物，並透過 CVD 形成或生長 MoS_2 ，其中通常為粉末形態的固體 MoO_3 或 MoCl_5 透過在高溫與 S 蒸氣反應而蒸發並轉化為 MoS_2 。將 MoO_3 或 MoCl_5 放置在爐子的最熱區域（溫度 $> 800^{\circ}\text{C}$ ）以蒸發 MoO_3 或 MoCl_5 。透過加熱硫粉並用 Ar 氣流攜帶（carry）蒸氣將作為 S 前驅物的硫蒸氣引入爐中。這些前驅物反應生成 MoS_2 。

【0059】 第 8A、8B 及 8C 圖根據本揭露的一些實施例示出製造用於 EUV 反射型光罩的薄膜的順序操作。

【0060】 第 8A 圖根據本揭露的一實施例的形成或生長 CNT 的 CVD 操作。在一些實施例中，使用碳或含碳材料

作為前驅物，在工作溫度約 500°C 至約 1100°C 的範圍內，在 CNT 製造反應器中形成或生長 CNT。在一些實施例中，使用 Fe 或含 Fe 材料作為生長 CNT 的催化劑。在一些實施例中，使用支持膜過濾形成後的碳奈米管，例如濾紙。在一些實施例中，為了使 CNT 均勻分散，施加壓力控制來吸取形成後的 CNT。

【0061】 第 8B 圖示出形成 CNT 束的操作。在一些實施例中，CNTs 連同濾紙轉移至另一個地方並且由邊框（支撐框架）為界。之後，將濾紙從碳奈米管上剝離，用乙醇蒸氣等溶劑的蒸氣對碳奈米管進行處理。將 CNT 用較高沸點的溶劑（例如乙酸異戊酯）洗滌並乾燥以緻密化並成束，從而形成 CNT 束。

【0062】 第 8C 圖示出形成將 CNT 束包裹的 BNNT 層的低壓高溫 CVD 操作。在一些實施例中，以 H_3NBH_3 用作 B 和 N 的前驅物以在形成的束上沉積包裹 BN 層，以流速 300 sccm 的 Ar 氣流（具有 3-10% 的 H_2 ）用作載體氣體，並且 Ar 氣體也用作吹掃氣體。在一些實施例中，工作溫度在約 900°C 至約 1200°C 的範圍內，並且在其他實施例中在約 1000°C 至約 1100°C 的範圍內。在一些實施例中，工作壓力在約 280 Pa 至約 320 Pa 的範圍內，並且在其他實施例中在約 290 Pa 至約 310 Pa 的範圍內。由於形成 BNNT 包裹層過程中的高溫，CNTs 或 CNT 束中的 Fe 或含 Fe 催化劑會減少甚至完全去除，從而提高膜的 EUV 透射率。

【0063】 第 9 A 圖及第 9 B 圖是根據本揭露的一些實施例說明從奈米管束 20 還原金屬或含金屬催化劑的示意圖。第 9 A 圖示出在形成同軸第一包裹層（包裹 BNNT 層）30 之前的包含奈米管束 20 的薄膜 100。第 9 B 圖示出在奈米管束 20 上形成同軸第一包裹層（包裹 BNNT 層）30 之後的薄膜 100。

【0064】 如上所述，在一些實施例中，在形成奈米管（如第 3 A 圖 - 第 3 D 圖所示的奈米管 10），引入選自於由 Fe、CoFe、Co、CoNi、Ni、CoMo 和 FeMo 所組成的群組的金屬或含金屬催化劑用於生長 CNT 奈米管。如第 9 A 圖所示，在奈米管束 20 上形成同軸第一包裹層（包裹 BNNT 層）30 之前，在膜 100 中包括殘留金屬或含金屬催化劑顆粒 89。

【0065】 如上所述，在一些實施例中，在高溫（例如在約 1000°C 至約 1200°C 的範圍內）下的爐中（如第 7 A 圖和第 7 B 圖中所示），同軸第一包裹層（包裹 BNNT 層）30 形成在多個奈米管束上。如第 9 B 圖所示，在奈米管束（CNT 束）20 上形成同軸第一包裹層（包裹 BNNT 層）30 之後，由於在形成第一同軸包裹層（包裹 BNNT 層）30 的過程中的高溫奈米管束 20 中的金屬或含金屬催化劑顆粒 89 大大減少，從而提高膜 100 的透射率。在一些實施例中，如第 9 B 圖所示，在膜 100 中的奈米管束 20 的交叉點 35 處形成較厚的同軸第一包裹層（包裹 BNNT 層）30。

【0066】 根據本揭露的一些實施例，第 10 A 圖示出製造半導體裝置的方法的流程圖，第 10 B、10 C、10 D 及 10 E 示出製造半導體裝置的方法的順序製造操作。提供半導體基板或在其他合適的基板以在基板上形成積體電路。在一些實施例中，半導體基板包括矽。或者，半導體基板包括鍺、矽鍺或其他合適的半導體材料，例如 III-V 族半導體材料。

【0067】 在第 10 A 圖的 S1001，在半導體基板上形成待圖案化的目標層。在某些實施例中，目標層是半導體基板。在一些實施例中，目標層包括導電層，例如金屬層或多晶矽層；介電層，例如氧化矽、氮化矽、SiON、SiOC、SiOCN、SiCN、氧化鉛或氧化鋁；半導體層，例如磊晶形成的半導體層。在一些實施例中，目標層形成在例如隔離結構、電晶體或配線的下層結構之上。

【0068】 在第 10 A 圖的 S1002，光阻層形成在目標層之上，如第 10 B 圖所示。在隨後的光刻曝光製程中，光阻層對來自曝光源的輻射敏感。在本實施例中，光阻層對光刻曝光製程中使用的 EUV 光敏感。可以透過旋塗或其他合適的技術，在目標層上方形成光阻層。可以進一步地對塗布的光阻層進行烘烤，以去除光阻層中的溶劑。

【0069】 在第 10 A 圖的 S1003，如第 10 C 圖所示，使用具有上述薄膜的 EUV 反射型光罩將光阻層塗案化。光阻層的圖案化包括使用 EUV 遮罩透過 EUV 曝光系統執行光刻曝光製程。在曝光製程中，將在 EUV 遮罩上定義的積體電

路 (IC) 設計圖案成像至光阻層，以在光阻層上形成潛在 (latent) 圖案。光阻層的圖案化還包括將曝光後的光阻層顯影，以形成具有一個或多個開口的圖案化光阻層。在光阻層是正光阻層的實施例中，在顯影過程中去除光阻層的曝光部分。光阻層的圖案化還可以包括其他製程步驟，如不同階段的各種烘烤步驟。例如可以在光刻曝光製程之後和顯影製程之前執行曝光後烘烤 (post-exposure-baking, PEB) 製程。

【0070】 在第 10 A 圖的 S1004，如第 10 D 圖所示，利用圖案化的光阻層作為蝕刻遮罩對目標層進行圖案化。在一些實施例中，圖案化目標層包括使用圖案化的光阻層作為蝕刻遮罩對目標層執行蝕刻製程。暴露於圖案化的光阻層的開口內的目標層的部分會被蝕刻，而其餘部分則被保護而免於蝕刻。進一步地，可以通過濕式剝離或等離子蝕刻去除圖案化的光阻層，如第 10 E 圖所示。

【0071】 第 11 圖根據本揭露的一實施例示出製造用於 EUV 反射型光罩的薄膜的方法的流程圖。應當理解，對於此方法的附加實施例，可以在第 11 圖所示的製程之前、期間和之後提供附加操作，並且可以替換或消除下面描述的一些操作。操作/製程的順序可以互換。如關於前述實施例解釋的材料、配置、方法、製程和/或尺寸適用於以下實施例，並且可以省略其詳細描述。

【0072】 如第 1 A 圖和第 1 B 圖所示，在一些實施例中，薄膜 1000 包括框架 15 以及附接到框架 15 的膜 100。如第

3 A 圖和第 3 B 圖所示，在一些實施例中，膜 100 包括多個奈米管束 20，各奈米管束 20 包括第一材料的多個奈米管 10，以及圍繞多個奈米管束 20 的第二材料的多個同軸第一包裹層 30。在一些實施例中，第一和第二奈米管材料彼此不同。

【0073】 在第 11 圖的 S1101，形成第一材料的多個多壁奈米管 10（如第 3 A 圖和第 3 B 圖所示）。在一些實施例中，第一奈米管材料是 C，並且在其他實施例中，第一奈米管材料選自於由 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 和 TiO₂ 所組成的群組。如第 5 A 圖至第 5 C 圖所示，在一些實施例中，透過化學氣相沉積（CVD）製程使用爐（例如立式爐）500 形成奈米管 10，並由此形成膜 100。在一些實施例中，在形成第一材料的奈米管 10 期間，使用選自於由 Fe、CoFe、Co、CoNi、Ni、CoMo 和 FeMo 組成的群組的合適催化劑，以幫助多壁奈米管 10 的生長。

【0074】 在第 11 圖的 S1102，將多個奈米管 10 結合成多個奈米管束 20（如第 3 A 圖和第 3 B 圖所示）。在一些實施例中，中等的束中的奈米管數量在 2 至 15 的範圍內；在其他的實施例中，大的束中的奈米管數量在 6 至 100 的範圍內；並且在進一步地其他實施例中，非常大的束中的奈米管束量大於 100。如第 6 A 圖和第 6 B 圖所示，在一些實施例中，透過使用焦耳加熱裝置 600 在約 800°C 至約 2000°C 的範圍內的溫度下形成單壁或多壁奈米管 10 的

奈米管束 20。多壁奈米管 10 的奈米管束 20 不限於以這種方式形成，並且能以其他方式形成。

【0075】 在第 11 圖的 S1103，以不同於第一奈米管材料的第二材料形成多個同軸第一包裹層 30 以包圍各個奈米管束 20（以第 3A 圖和第 3B 圖所示）。在一些實施例中，第二奈米管材料是 BN 或 hBN，並且在其他實施例中，第二奈米管材料 SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 或 TiO₂。在一些實施例中，任何第一奈米管材料和第二奈米管材料的量大於其總重量的 10%。

【0076】 在一些實施例中，如第 7A 圖和第 7B 圖所示，第二材料的同軸第一包裹層 30 沉積在第一材料的奈米管 10 的束 20 上，在立式或臥式爐 700 中形成膜 100。在一些實施例中工作溫度在約 500°C 至約 1200°C 的範圍內，並且可調節以使得金屬顆粒（例如，作為殘餘的催化劑的鐵）在真空下蒸發並被抽空。如此一來，由於在形成奈米管束 20 的過程中採用的高溫，在形成奈米管 10 時引入的金屬或含金屬催化劑（例如 Fe、CoFe、Co、CoNi、Ni、CoMo 和 / 或 FeMo）從膜 100 大大減少，從而有利地提高膜 100 的透射率。

【0077】 在一些實施例中，如第 3A 圖所示，在形成多個第二材料（例如 BN）的同軸第一包裹層 30 以包圍第一材料（例如 C）的奈米管 10 的奈米管束 20 期間，當給定的奈米管 10 的內直徑 D 等於或小於 2 nm（ $D \leq 2 \text{ nm}$ ）時，則第二奈米管材料不會填充到多個多壁奈米管 10 的最內壁

中。

【0078】 在一些實施例中，如第 3 B 圖所示，在形成多個第二材料（例如 BN）的同軸第一包裹層 30 以包圍第一材料（例如 C）的奈米管 10 的奈米管束 20 期間，當給定的奈米管 10 的內直徑 D 大於 2 nm ($D > 2\text{ nm}$) 時，則至少一層第二奈米管材料填充到多個多壁奈米管 10 的最內壁中。

【0079】 在第 11 圖的 S1104，將被包圍的多個奈米管束 20 附接至框架 15，從而形成薄膜 1000（如第 1 A 圖和第 1 B 圖所示）。在一些實施例中，膜 100 的透射率在約 50% 至約 99% 的範圍內。

【0080】 在其他實施例中，在已經形成具有 CNT 束的膜之後，將 CNT 膜連接到邊框（例如由 Si、Qz 其他材料製成），施加第二奈米管材料以包裹 CNT 束，並將第三奈米管材料施加至第二奈米管材料。之後將膜連接到帶有通氣孔的框架上，從而形成薄膜。然後將薄膜安裝至 EUV 光罩上。

【0081】 第 12 圖根據本揭露的另一實施例示出製造用於 EUV 反射型光罩的方法的流程圖。如第 1 A 圖和第 1 B 圖所示，在一些實施例中，薄膜 1000 包括框架 15 以及附接到框架 15 的膜 100。如第 3 C 圖和第 3 D 圖所示，在一些實施例中，膜 100 包括多個奈米管束 20，各奈米管束 20 包括多個由第一材料製成並結合在一起的多壁奈米管 10；多個奈米管束上的多個同軸的第二材料的同軸第一包裹層 30；多個同軸第一包裹層 30 上的第三材料的多個同軸的

同軸第二包裹層 40。在一些實施例中，第一、第二和第三材料彼此不同。

【0082】 應當理解，對於此方法的附加實施例，可以在第 12 圖所示的製程之前、期間和之後提供附加操作，並且可以替換或消除下面描述的一些操作。操作/製程的順序可以互換。如關於前述實施例解釋的材料、配置、方法、製程和/或尺寸適用於以下實施例，並且可以省略其詳細描述。

【0083】 在第 12 圖的 S1201，形成第一奈米管材料（例如 C）的多個多壁奈米管 10。在一些實施例中，第一奈米管材料是 C，在其他實施例中，第一奈米管材料選自於由 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 和 TiO₂ 所組成的群組的其中一種。如第 5A 圖至第 5C 圖所示，在一些實施例中，透過化學氣相沉積（CVD）製程使用爐（例如立式爐）500 形成奈米管 10，並由此形成膜 100 並附接到框架 15 上。在一些實施例中，在形成第一材料的奈米管 10 期間，引入選自於由 Fe、CoFe、Co、CoNi、Ni、CoMo 和 FeMo 組成的群組的合適催化劑，以幫助多壁奈米管 10 的生長。

【0084】 在第 12 圖的 S1202，將多個奈米管 10 結合成多個奈米管束 20，各奈米管束 20 包括至少兩個第一奈米管材料的多壁奈米管 10。在一些實施例中，中等的束中的奈米管數量在 2 至 15 的範圍內；在其他的實施例中，大的束中的奈米管數量在 6 至 100 的範圍內；並且在進一步地其他實施例中，非常大的束中的奈米管束量大於 100。如第

6 A 圖和第 6 B 圖所示，在一些實施例中，透過使用焦耳加熱裝置 600 在約 800°C 至約 2000°C 的範圍內的溫度下形成多壁奈米管 10 的奈米管束 20。多壁奈米管 10 的奈米管束 20 不限於以這種方式形成，並且能以其他方式形成。

【0085】 在第 12 圖的 S1203，以不同於第一奈米管材料（例如 C）的第二奈米管材料（例如 SiC）形成多個同軸第一包裹層 30 以包圍各個奈米管束 20 在一些實施例中，第二奈米管材料是 BN 或 hBN，並且在其他實施例中，第二奈米管材料是 MoS_2 、 MoSe_2 、 WS_2 、 WSe_2 、 SnS_2 、 SnS 、 ZrO_2 、 ZrO 或 TiO_2 。在一些實施例中，任何第一奈米管材料和第二奈米管材料的量大於其總重量的 10%。在一些實施例中，在約 1000°C 至約 1200°C 範圍內的溫度下，第二奈米管材料的多個同軸第一包裹層 30 在爐中形成在膜 100 的多個奈米管束 20 上，從而將金屬或含金屬催化劑從膜 100 的多個奈米管束 20 中部分地或全部去除，進而提高膜 100 的透射率。

【0086】 在第 12 圖的 S1204，第二奈米管材料層 30' 填充到多個奈米管束 20 內的多個多壁奈米管 10 的最內壁。在一些實施例中，如第 3C 圖所示，在沉積多個第二材料的同軸第一包裹層 30 以包圍第一材料的奈米管 10 的奈米管束 20 期間，當奈米管 10 的內直徑 D 等於或小於 2 nm ($D \leq 2\text{ nm}$) 時，則第二奈米管材料不會填充到多個多壁奈米管 10 的最內壁中。在一些實施例中，如第 3D 圖所示，

在沉積多個第二材料的同軸第一包裹層 30 以包圍第一材料的奈米管 10 的奈米管束 20 期間，當給定的奈米管 10 的內直徑 D 大於 2 nm ($D > 2\text{ nm}$) 時，則一層或多層第二奈米管材料層 30' 填充到多個多壁奈米管 10 的最內壁中。

【0087】 此外，如第 3C 圖和第 3D 圖所示，在一些實施例中，透過改變 S1203/S1204 中的一種或多種源氣體，形成多個第三奈米管材料（例如 BN）的同軸第二包裹層 40 以包圍多個第二奈米管材料（例如 SiC）的同軸第一包裹層 30。在一些實施例中，如第 3C 圖和第 3D 圖所示，第一材料為 C；第二材料選自於由 SiC、 MoS_2 、 MoSe_2 、 WS_2 、 WSe_2 、 SnS_2 、 SnS 、 ZrO_2 、 ZrO 和 TiO_2 所組成的群組；第三材料選自於由 BN 和 hBN 所組成的群組。在一些實施例中，第一材料、第二材料、第三材料中任一種的重量大於其總重量的 10%。

【0088】 在一些實施例中，如第 3C 圖所示，在沉積多個第二材料（例如 SiC）的同軸第一包裹層 30 以包圍第一材料（例如 C）的奈米管 10 的奈米管束 20 期間，當奈米管 10 的內直徑 D 等於或小於 2 nm ($D \leq 2\text{ nm}$) 時，則第二奈米管材料、第三奈米管材料不會填充到多個多壁奈米管 10 的最內壁中。

【0089】 在一些實施例中，如第 3D 圖所示，在沉積多個第二材料（例如 SiC）的同軸第一包裹層 30 以包圍第一材料（例如 C）的奈米管 10 的束 20 期間，當奈米管 10 的

內直徑 D 大於 2 nm ($D > 2 \text{ nm}$) 時，則至少一層第二奈米管材料層 30' 填充到多個多壁奈米管 10 的最內壁中。此外，在沉積多個第三材料（例如 BN）的同軸第二包裹層 40 以包圍多個第二材料（例如 SiC）的同軸包裹層 30 的過程中，當奈米管 10 的內直徑 D' 大於 2 nm ($D' > 2 \text{ nm}$) 時，至少一層第三奈米管材料層 40' 填充到多個奈米管 10 的最內壁。如此一來，提高了膜 100 的機械強度，從而提高了膜 100 的壽命。

【0090】 在第 12 圖的 S1205，將被包圍的多個奈米管束 20 附接到框架 15，從而形成薄膜 1000（如第 1A 圖和第 1B 圖所示）。在一些實施例中，膜 100 的透射率在約 60% 至約 90% 的範圍內。

【0091】 根據本揭露的實施例，用於 EUV 反射型光罩的薄膜包括附接到框架的膜。在一些實施例中，膜包括多個奈米管束，各奈米管束包括多個由第一奈米管材料製成並結合在一起的多個奈米管 10，以及在多個奈米管束上的第二奈米管材料的包裹層，第二奈米管材料不同於第一奈米管材料。薄膜有利地具有良好的 EUV 透射率，增加了在 EUV 曝光環境下的強度，從而提高了品質及延長了壽命。

【0092】 應當理解，並非所有優點都已在本文中進行了必要的討論，所有實施例或示例都不需要特定的優點，其他實施例或示例可以提供不同的優點。

【0093】 根據本揭露的一個態樣，一種用於極紫外線反射型光罩的薄膜的製造方法，包括：以第一奈米管材料形成多

個奈米管；將奈米管結合成多個奈米管束；以不同於第一奈米管材料的第二奈米管材料形成多個同軸包裹層以包圍各奈米管束；及將被同軸包裹層包裹的奈米管束附接到薄膜框架。在一個或多個上述和以下實施例中，當奈米管的內直徑大於 2 奈米，將第二奈米管材料的至少一奈米管層填充至奈米管束內的奈米管的最內壁中。在一個或多個上述和以下實施例中，其中第一奈米管材料包括碳基材料，並且其中第二奈米管材料選自由 BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。在一個或多個上述和以下實施例中，第一奈米管材料和第二奈米管材料中任一種的含量大於其總重量的 10%。在一個或多個上述和以下實施例中，其中各奈米管束中奈米管的數量在 2 個至 15 個之間。在一個或多個上述和以下實施例中，其中各奈米管束中奈米管的數量在 16 個至 100 個之間。在一個或多個上述和以下實施例中，其中各奈米管束中奈米管的數量超過 100 個。

【0094】 根據本揭露的另一態樣，一種用於極紫外線反射型光罩的薄膜的製造方法，包括：以第一奈米管材料形成多個奈米管；將奈米管結合成多個奈米管束，各奈米管束中包括至少兩個第一奈米管材料的奈米管；以不同於第一奈米管材料的第二奈米管材料形成多個同軸第一包裹層以包裹各奈米管束；將第二奈米管材料填充至奈米管束內的多壁奈米管的最內壁中；及將被同軸第一包裹層包裹的奈米管束附接到薄膜框架。在一個或多個上述和以下實施例中，

第一奈米管材料包括碳基材料，並且其中第二奈米管材料包括氮化硼基材料。在一個或多個上述和以下實施例中，第一奈米管材料與第二奈米管材料選自由 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。在一個或多個上述和以下實施例中，在形成第一奈米管材料的奈米管期間，引入選自於由 Fe、CoFe、Co、CoNi、Ni、CoMo 及 FeMo 所組成的群組之金屬或含金屬催化劑用於生長奈米管。在一個或多個上述和以下實施例中，在約 1000°C 至約 1200°C 溫度範圍內的一爐中，第二奈米管材料的同軸第一包裹層形成在奈米管束上，並且其中從奈米管束中部分地去除金屬或含金屬催化劑。在一個或多個上述和以下實施例中，在第二奈米管材料的同軸第一包裹層上形成一第三奈米管材料（例如 SiC）的多個同軸第二包裹層。在一個或多個上述和以下實施例中，第三奈米管材料不同於第一及第二奈米管材料並且第三奈米管材料選自於由 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。在一個或多個上述和以下實施例中，第三奈米管材料是 BN 或 hBN。在一個或多個上述和以下實施例中，第一奈米管材料、第二奈米管材料及第三奈米管材料中任一種的含量大於其總重量的 10%。

【0095】 根據本揭露的另一態樣，一種用於極紫外線反射型光罩的薄膜，包括：框架；及膜，附接在框架上，其中膜包括多個奈米管束，各奈米管束包括：以第一奈米管材料

形成並互相結合在一起的多個多壁奈米管；及多個同軸第一包裹層，以不同於第一奈米管材料的第二奈米管材料形成同軸第一包裹層以包圍奈米管束。在一個或多個上述和以下實施例中，當多壁奈米管的內直徑大於 2 奈米，在各奈米管的最內壁中包括至少一層第二奈米管材料。在一個或多個上述和以下實施例中，第一奈米管材料包括碳基材料，並且其中第二奈米管材料選自由 BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。在一個或多個上述和以下實施例中，薄膜進一步包括：第三奈米管材料的多個同軸第二包裹層同軸地包裹第二奈米管材料的同軸第一包裹層，其中第三奈米管材料不同於第二奈米管材料，並且第三奈米管材料選自由 C、BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。在一個或多個上述和以下實施例中，膜的透射率在約 50% 至約 90% 之間，並且其中奈米管束以特定方向分散或隨機分散。

【0096】 上文概述數個實施例的特徵，使得本領域技術人員可以更好地理解本揭露的內容各態樣。本領域技術人員應當理解，可容易地將本揭露的內容用作設計或修改用於執行本文介紹的實施例的相同目的和/或實現相同優點的其他製程及結構的基礎。本領域技術人員亦應意識到，此類的等效結構不脫離本揭露的精神及範疇，本領域技術人員可在本文中進行各種改變、替換及變更。

【符號說明】

【0097】

1 0	:	奈米管
1 5	:	框架 / 薄膜框架
2 0	:	奈米管束
3 0	:	同軸第一包裹層
3 0 ′	:	第二奈米管材料層
3 5	:	交叉點
4 0	:	同軸第二包裹層
4 0 ′	:	第三奈米管材料層
5 0	:	絕緣支撐件
5 5	:	電極
5 8	:	電源
6 0	:	真空室
8 0	:	支撐膜
8 9	:	金屬或含金屬催化劑顆粒
1 0 0	:	膜 / 主網膜
1 0 0 M	:	多壁奈米管
1 0 0 S	:	單壁奈米管
2 1 0	:	內管
2 2 0 , 2 3 0 , 2 0 0 N	:	外管
5 0 0 , 7 0 0	:	爐
1 0 0 0	:	薄膜

D, D' : 直徑

S1001, S1002, S1003, S1004, S1101, S1102, S1103
, S1104, S1201, S1202, S1203, S1204, S1205 :

步驟

【生物材料寄存】

國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種用於極紫外線反射型光罩的薄膜的製造方法，包括：

以一第一奈米管材料形成複數個奈米管；

將該些奈米管結合成複數個奈米管束；

以不同於該第一奈米管材料的一第二奈米管材料形成複數個同軸包裹層以包裹各該些奈米管束；及

將被該些同軸包裹層包裹的該些奈米管束附接到一薄膜框架。

【請求項 2】如請求項 1 所述之方法，進一步包括：當該些奈米管的內直徑大於 2 奈米，將該第二奈米管材料的至少一奈米管層填充至該些奈米管束內的該些奈米管的最內壁中。

【請求項 3】如請求項 1 所述之方法，其中該第一奈米管材料包括碳基材料，並且其中該第二奈米管材料選自由 BN、hBN、SiC、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂、SnS₂、SnS、ZrO₂、ZrO 及 TiO₂ 所組成的群組。

【請求項 4】如請求項 1 所述之方法，其中該第一奈米管材料和該第二奈米管材料中任一種的含量大於其總重量的 10%。

【請求項 5】一種用於極紫外線反射型光罩的薄膜的製造方法，包括：

以一第一奈米管材料形成複數個奈米管；

將該些奈米管結合成複數個奈米管束，各該些奈米管束中包括至少兩個該第一奈米管材料的該些奈米管；

以不同於該第一奈米管材料的一第二奈米管材料形成複數個同軸第一包裹層以包裹各該些奈米管束；

將該第二奈米管材料填充至該些奈米管束內的該些奈米管的最內壁中；及

將被該些同軸第一包裹層包裹的該些奈米管束附接到一薄膜框架。

【請求項 6】如請求項 5 所述之方法，其中在形成該第一奈米管材料的該些奈米管期間，引入選自於由 Fe、CoFe、Co、CoNi、Ni、CoMo 及 FeMo 所組成的群組之金屬或含金屬催化劑用於生長該些奈米管。

【請求項 7】如請求項 6 所述之方法，其中在約 1000°C 至約 1200°C 溫度範圍內的一爐中，該第二奈米管材料的該些同軸第一包裹層形成在該些奈米管束上，並且其中從該些奈米管束中部分地去除金屬或含金屬催化劑。

【請求項 8】如請求項 5 所述之方法，進一步包括：在該第二奈米管材料的該些同軸第一包裹層上形成一第三奈米

管材料的複數個同軸第二包裹層。

【請求項 9】一種用於極紫外線反射型光罩的薄膜，包括：

一框架；及

一膜，附接在該框架上，其中該膜包括：

複數個奈米管束，各該些奈米管束包括以一第一奈米管材料形成並互相結合在一起的複數個奈米管；及

複數個同軸第一包裹層，以不同於該第一奈米管材料的一第二奈米管材料形成該些同軸第一包裹層以包圍該些奈米管束。

【請求項 10】如請求項 9 所述之薄膜，其中該膜的一透射率在約 50% 至約 90% 之間，並且其中該些奈米管束以特定方向分散或隨機分散。