



(21) 申請案號：111150636 (22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 29 日

(51) Int. Cl. : **G03F1/22 (2012.01)** **G03F1/48 (2012.01)**
B82B1/00 (2006.01) **C01B32/158 (2017.01)**

(30) 優先權：2021/12/29 美國 63/294,719
2022/03/31 美國 17/710,545

(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：趙子昂 CHAO, TZU-ANG (TW)；李明洋 LI, MING-YANG (TW)；鄭兆欽 CHENG,
CHAO-CHING (TW)；汪涵 WANG, HAN (CN)

(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：17 共 54 頁

(54) 名稱

用於極紫外反射罩幕的薄膜及其製造方法

(57) 摘要

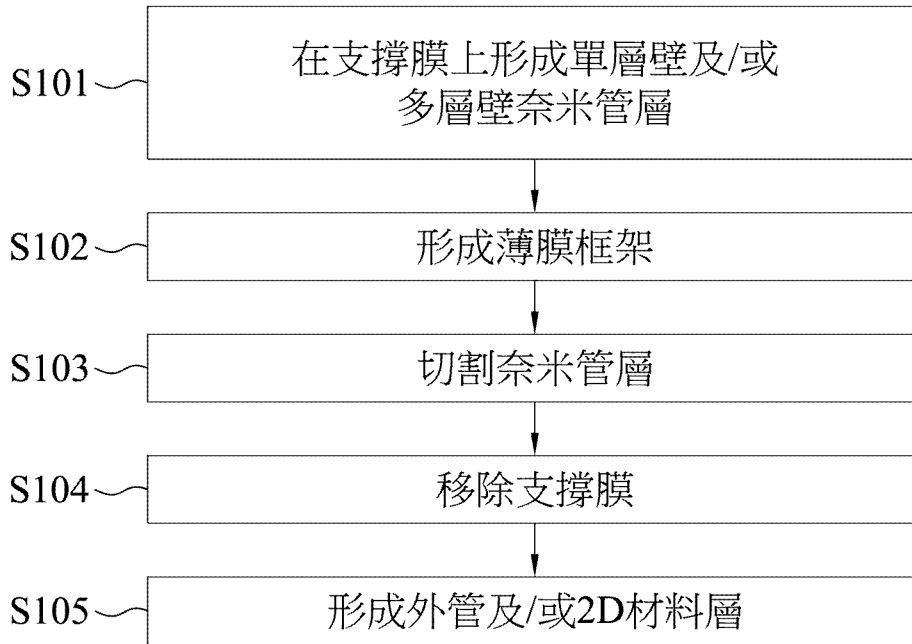
一種用於極紫外(EUV)反射罩幕的薄膜包括薄膜框架及附接至該薄膜框架的主膜。該主膜包括複數個奈米管，每一奈米管包括單一奈米管或同軸奈米管，且該單一奈米管或該同軸奈米管的最外奈米管為非碳基奈米管。

A pellicle for an extreme ultraviolet (EUV) reflective mask includes a pellicle frame and a main membrane attached to the pellicle frame. The main membrane includes a plurality of nanotubes, each of which includes a single nanotube or a co-axial nanotube, and the single nanotube or an outermost nanotube of the co-axial nanotube is a non-carbon based nanotube.

指定代表圖：

符號簡單說明：

S101~S105:區塊



第 15A 圖

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於極紫外微影罩幕的薄膜及其製造方法

【英文發明名稱】

PELLICLE FOR EUV LITHOGRAPHY MASKS
AND METHODS OF MANUFACTURING THEREOF

【中文】

一種用於極紫外(EUV)反射罩幕的薄膜包括薄膜框架及附接至該薄膜框架的主膜。該主膜包括複數個奈米管，每一奈米管包括單一奈米管或同軸奈米管，且該單一奈米管或該同軸奈米管的最外奈米管為非碳基奈米管。

【英文】

A pellicle for an extreme ultraviolet (EUV) reflective mask includes a pellicle frame and a main membrane attached to the pellicle frame. The main membrane includes a plurality of nanotubes, each of which includes a single nanotube or a co-axial nanotube, and the single nanotube or an outermost nanotube of the co-axial nanotube is a non-carbon based nanotube.

【指定代表圖】第(15A)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

S 1 0 1 ~ S 1 0 5 : 區塊

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於極紫外微影罩幕的薄膜及其製造方法

【英文發明名稱】

PELLICLE FOR EUV LITHOGRAPHY MASKS
AND METHODS OF MANUFACTURING THEREOF

【技術領域】

【0001】 無

【先前技術】

【0002】 薄膜為在框架上拉伸的透明薄膜，該框架膠合在光罩的一側上以保護光罩免受損壞、粉塵及/或濕氣。在極紫外(extreme ultra violet, EUV)微影術中，通常需要在EUV波長區域內具有高透明度、高機械強度及低熱膨脹的薄膜。

【發明內容】

【0003】 無

【圖式簡單說明】

【0004】 結合附圖，根據以下詳細描述可以最好地理解本揭示內容的各態樣。注意，根據行業中的標準實務，各種特徵未按比例繪製。實際上，為了討論清楚起見，各種特徵的尺寸可任意增加或減小。

第1A圖及第1B圖示出根據本揭示內容的實施例的用於EUV光罩的薄膜。

第 2 A 圖、第 2 B 圖、第 2 C 圖及第 2 D 圖示出根據本揭示內容的實施例的多層壁奈米管的各種視圖。

第 3 A 圖及第 3 B 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於 E U V 光罩的薄膜的各種網路膜 100。

第 4 A 圖、第 4 B 圖、第 4 C 圖及第 4 D 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於 E U V 光罩的薄膜的網路膜的各種視圖。

第 5 A 圖、第 5 B 圖及第 5 C 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於薄膜的奈米管網路膜的製造。

第 6 A 圖、第 6 B 圖、第 6 C 圖及第 6 D 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於薄膜的奈米管網路膜的製造。

第 7 A 圖示出根據本揭示內容的實施例的網路膜的製造製程，且第 7 B 圖示出根據本揭示內容的實施例的製造製程的流程圖。

第 8 A 圖、第 8 B 圖及第 8 C 圖示出根據本揭示內容的實施例的多層壁奈米管的製造製程。第 8 D 圖及第 8 E 圖示出根據本揭示內容的實施例的多層壁奈米管的結構。

第 9 A 圖、第 9 B 圖及第 9 C 圖示出根據本揭示內容的一些實施例的由具有二維材料層的多層壁奈米管形成的網路膜。

第 10 A 圖及第 10 B 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於製造用於 E U V 光罩的薄膜的各個階段之一的剖面圖及平面圖(俯視圖)。

第 11 A 圖及第 11 B 圖示出根據本揭示內容的實施例的用

於製造用於 EUV 光罩的薄膜的各個階段之一的剖面圖及平面圖(俯視圖)。

第 12 A 圖及第 12 B 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於製造用於 EUV 光罩的薄膜的各個階段之一的剖面圖及平面圖(俯視圖)。

第 13 A 圖及第 13 B 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於製造用於 EUV 光罩的薄膜的各個階段之一的剖面圖及平面圖(俯視圖)。

第 14 A 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於製造用於 EUV 光罩的薄膜的各個階段之一的剖面圖。第 14 B 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於製造 EUV 光罩的薄膜的各個階段的剖面圖。

第 15 A 圖、第 15 B 圖及第 15 C 圖示出根據本揭示內容的實施例製造用於 EUV 光罩的薄膜的流程圖。

第 16 A 圖、第 16 B 圖、第 16 C 圖、第 16 D 圖及第 16 E 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於 EUV 光罩的薄膜的透視圖。

第 17 A 圖示出製造半導體裝置的方法的流程圖，且第 17 B 圖、第 17 C 圖、第 17 D 圖及第 17 E 圖示出根據本揭示內容的實施例的製造半導體裝置的方法的順序製造操作。

【實施方式】

【0005】 應理解，以下揭示內容提供了用於實現本揭露的不同特徵的若干不同的實施例或實例。以下描述元件及佈置的特定實施例或實例用以簡化本揭示內容。當然，該些僅

為實例，並不旨在進行限制。例如，元件的尺寸不限於揭示之範圍或值，而可視製程條件及/或裝置的期望特性而定。此外，在下面的描述中在第二特徵上方或之上形成第一特徵可包括其中第一及第二特徵直接接觸形成的實施例，並且亦可包括其中在第一特徵與第二特徵之間形成附加特徵的實施例，以使得第一特徵及第二特徵可以不直接接觸。為了簡單及清楚起見，可以不同比例任意繪製各種特徵。在隨附圖式中，為簡潔起見，可省略一些層/特徵。

【0006】 進一步地，為了便於描述，本文中可使用諸如「在... ..下方」、「在... ..下」、「下方」、「在... ..上方」、「上方」之類的空間相對術語，來描述如圖中說明的一個元件或特徵與另一元件或特徵的關係。除了在附圖中示出的定向之外，空間相對術語意在涵蓋裝置在使用或操作中的不同定向。裝置可以其他方式定向(旋轉 90 度或以其他定向)，並且本文使用的空間相對描述語亦可被相應地解釋。此外，術語「由... ..製成」可能意味著「包含」或「由... ..組成」。此外，在以下製造製程中，在所描述的操作之間可存在一或多個附加操作，且操作的順序可改變。在本揭示內容中，片語「A、B 及 C 中的至少一者」係指 A、B、C、A+B、A+C、B+C 或 A+B+C 中的任意一者，並不意味著一個來自 A，一個來自 B，一個來自 C，除非另有說明。以一個實施例闡述的材料、組態、結構、操作及/或尺寸可以應用於其他實施例，且可省略其詳細描述。

【0007】 E U V 微影術為擴展摩爾定律的關鍵技術之一。然而，由於波長自 193 nm (ArF) 縮放至 13.5 nm，E U V 光源由於環境吸附而遭受強功率衰減。即使步進機/掃描器室在真空下運行以防止氣體對 E U V 的強吸附，保持自 E U V 光源至晶圓的高 E U V 透射率仍然為 E U V 微影術的重要因素。

【0008】 薄膜通常需要高透明度及低反射率。在 U V 或 D U V 微影術中，薄膜由透明樹脂膜製成。然而，在 E U V 微影術中，樹脂基膜為不可接受的，且使用非有機材料，諸如多晶矽、矽化物或金屬膜。

【0009】 碳奈米管 (carbon nanotube, CNT) 為適用於 E U V 反射光罩的薄膜的材料之一，因為 CNT 具有超過 96.5% 的高 E U V 透射率。通常，E U V 反射罩幕的薄膜需要以下特性：(1) 在 E U V 步進機/掃描器中富含氫自由基的操作環境中的長使用壽命；(2) 最小化真空抽氣及排氣操作期間的下垂效應的強機械強度；(3) 對大於約 20 nm 的粒子(殺傷粒子)具有高或完美的阻擋性能；及(4) 防止薄膜由 E U V 輻射燒壞的良好散熱性。由非碳基材料製成的其他奈米管亦可用於 E U V 光罩的薄膜。在本揭示內容的一些實施例中，奈米管為一維細長管，直徑在約 0.5 nm 至約 100 nm 的範圍內。

【0010】 在本揭示內容中，用於 E U V 光罩的薄膜包括具有複數個多層壁奈米管的網路膜，該些多層壁奈米管形成具有孔隙的網格結構及至少部分地填充孔隙的二維材料層。

這種薄膜具有高 EUV 透射率、改進的機械強度、阻止殺傷粒子落在 EUV 罩幕上及/或具有改進的耐久性。

【0011】 第 1A 圖及第 1B 圖示出根據本揭示內容的實施例的 EUV 薄膜 10。在一些實施例中，用於 EUV 反射罩幕的薄膜 10 包括設置在薄膜框架 15 上方且附接至薄膜框架 15 的主網路膜 100。在一些實施例中，如第 1A 圖所示，主網路膜 100 包括複數個單層壁奈米管 100S，且在其他實施例中，如第 1B 圖所示，主網路膜 100 包括複數個多層壁奈米管 100M。在一些實施例中，單層壁奈米管為碳奈米管，且在其他實施例中，單層壁奈米管為由非碳基材料製成的奈米管。在一些實施例中，非碳基材料包括氮化硼 (BN) 或過渡金屬二硫屬化物 (transition metal dichalcogenide, TMD) 中的至少一者，TMD 由 MX_2 表示，其中 $M = Mo、W、Pd、Pt$ 及/或 Hf ，且 $X = S、Se$ 及/或 Te 。在一些實施例中，TMD 為 $MoS_2、MoSe_2、WS_2$ 或 WSe_2 中的一者。

【0012】 在一些實施例中，多層壁奈米管為具有同軸圍繞內管的兩個或更多個管的同軸奈米管。在一些實施例中，主網路膜 100 僅包括一種類型的奈米管 (單層壁/多層壁或材料)，而在其他實施例中，不同類型的奈米管形成主網路膜 100。

【0013】 在一些實施例中，薄膜 (支撐) 框架 15 附接至主網路膜 100 以在安裝在 EUV 罩幕上時保持薄膜的主網路膜與 EUV 罩幕 (圖案區域) 之間的空間。薄膜的薄膜框架 15

利用適當的接合材料附接至 EUV 光罩的表面。在一些實施例中，接合材料為黏合劑，諸如丙烯酸或矽基膠或 A-B 交聯型膠。框架結構的尺寸大於 EUV 光罩的黑邊區域，使得薄膜不僅覆蓋光罩的電路圖案區域，而且覆蓋黑邊。

【0014】 第 2A 圖、第 2B 圖、第 2C 圖及第 2D 圖示出根據本揭示內容的實施例的多層壁奈米管的各種視圖。

【0015】 在一些實施例中，主網路膜 100 中的奈米管包括多層壁奈米管，亦稱為同軸奈米管。第 2A 圖示出具有三個管 210、220 及 230 的多層壁同軸奈米管的透視圖，且第 2B 圖出多層壁同軸奈米管的剖面圖。在一些實施例中，內管 210 為碳奈米管，且兩個外管 220 及 230 為非碳基奈米管，諸如氮化硼奈米管。在一些實施例中，所有管為非碳基奈米管。

【0016】 多層壁奈米管的管的數量不限於三個。在一些實施例中，多層壁奈米管具有兩個同軸奈米管，如第 2C 圖所示，且在其他實施例中，多層壁奈米管包括最內管 210 及包括最外管 200N 的第一至第 N 奈米管，其中 N 為 1 至約 20 的自然數，如第 2D 圖所示。在一些實施例中，N 至多為 10 或至多為 5。在一些實施例中，第一至第 N 外層中的至少一者為同軸圍繞最內奈米管 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 外層 220、230...200N 由彼此不同的材料製成。在一些實施例中，N 為至少兩個（即，三個或更多個管），且兩個最內奈米管 210 及第一至第 N 外管 220、230...200N 由相同的材料

製成。在其他實施例中，三個最內奈米管 210 及第一至第 N 外管 220、230...200N 由彼此不同的材料製成。

【0017】 在一些實施例中，多層壁奈米管的每一奈米管係選自由碳奈米管、氮化硼奈米管、過渡金屬二硫屬化物 (transition metal dichalcogenide, TMD) 奈米管組成的群組中的一者，其中 TMD 由 MX_2 表示，其中 M 為 Mo、W、Pd、Pt 或 Hf 中的一或多者，且 X 為 S、Se 或 Te 中的一或多者。在一些實施例中，多層壁奈米管的至少兩個管由彼此不同的材料製成。在一些實施例中，多層壁奈米管的相鄰兩層(管)由彼此不同的材料製成。在一些實施例中，多層壁奈米管的最外奈米管為非碳基奈米管。

【0018】 在一些實施例中，多層壁奈米管的最外管或最外層由至少一層氧化物製成，諸如 HfO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 或 La_2O_3 ；至少一層非氧化物，諸如 B_4C 、 YN 、 Si_3N_4 、 BN 、 NbN 、 $RuNb$ 、 YF_3 、 TiN 或 ZrN ；或者至少一層金屬層，例如 Ru、Nb、Y、Sc、Ni、Mo、W、Pt 或 Bi。

【0019】 在一些實施例中，多層壁奈米管包括由彼此不同的材料製成的三個同軸分層管。在其他實施例中，多層壁奈米管包括三個同軸分層管，其中最內管(第一管)及圍繞最內管的第二管由彼此不同的材料製成，且圍繞第二管的第三管由與最內管或第二管相同或不同的材料製成。

【0020】 在一些實施例中，多層壁奈米管包括四個同軸分層管，每一管由不同的材料 A、B 或 C 製成。在一些實施例中，四層材料為自最裡面的(第一)管至第四管，A/B/A/A、

A/B/A/B、A/B/A/C、A/B/B/A、A/B/B/B、A/B/B/C、
A/B/C/A、A/B/C/B 或 A/B/C/C。

【0021】 在一些實施例中，多層壁奈米管的所有管為結晶奈米管。在其他實施例中，一或多個管為環繞一或多個內管的非結晶(例如，非晶形)層。在一些實施例中，最外管由例如 HfO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 B_4C 、 YN 、 Si_3N_4 、 BN 、 NbN 、 RuNb 、 YF_3 、 TiN 、 ZrN 、 Ru 、 Nb 、 Y 、 Sc 、 Ni 、 Mo 、 W 、 Pt 或 Bi 層製成。

【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，多層壁奈米管的直徑(即，最外管的直徑)在約 3 nm 至約 40 nm 的範圍內且在其他實施例中在約 5 nm 至約 20 nm 的範圍內。在一些實施例中，多層壁奈米管的長度在約 0.5 μm 至約 50 μm 的範圍內且在其他實施例中在約 1.0 μm 至約 20 μm 的範圍內。

【0023】 第 3A 圖及第 3B 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於 EUV 光罩的薄膜的各種網路膜 100。

【0024】 在一些實施例中，網路膜 100 包括複數個多層壁奈米管 101，如第 3A 圖所示。在一些實施例中，該些多層壁奈米管隨機排列以形成網路結構，諸如網格結構。在一些實施例中，該些多層壁奈米管在材料及結構(層數)方面僅包括一種類型的多層壁奈米管。在其他實施例中，該些多層壁奈米管在材料及結構(層數)方面包括兩種或更多

種類型的多層壁奈米管。例如，該些多層壁奈米管包括第一類型的多層壁奈米管，例如兩壁奈米管，及第二類型的多層壁奈米管，例如三壁奈米管；第一類型的多層壁奈米管，例如層 A 及層 B 的兩壁奈米管，及第二類型的多層壁奈米管，例如層 A 及層 C 的兩壁奈米管。在一些實施例中，不同的奈米管層被堆疊以形成主網膜 100。

【0025】 在一些實施例中，主網路膜 100 包括複數個一或多種類型的多層壁奈米管 101 及複數個一或多種類型的單層壁奈米管 111，如第 3B 圖所示。在一些實施例中，不同的奈米管層堆疊以形成主網路膜 100。在一些實施例中，單層壁奈米管 111 的數量(重量)小於多層壁奈米管 101 的數量。在一些實施例中，單層壁奈米管 111 的數量(重量)大於多層壁奈米管 101 的數量。在一些實施例中，多層壁奈米管 101 的數量(重量)相對於網路膜 100 的總重量為至少約 20 wt%，或在其他實施例中為至少 40 wt%。當多層壁奈米管的數量小於這些範圍時，可能無法獲得足夠的網路膜強度。

【0026】 第 4A 圖、第 4B 圖、第 4C 圖及第 4D 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於 EUV 光罩的薄膜的網路膜的各種視圖。在一些實施例中，網路膜 100 具有單層結構或多層結構。

【0027】 在一些實施例中，網路膜 100 具有複數個多層壁奈米管的單層 110，如第 4A 圖所示。在一些實施例中，網路膜 100 具有兩層不同類型的多層壁奈米管 110 及 112，

如第 4 B 圖所示。層 110 及層 112 的厚度彼此相同或不同。在一些實施例中，網路膜 100 具有三層奈米管 110、112 及 114，如第 4 C 圖所示。在一些實施例中，至少相鄰層為不同的類型(例如，材料及/或壁號)。層 110、112 及 114 的厚度彼此相同或不同。在一些實施例中，單一奈米管層設置在兩個多層壁奈米管層之間。在一些實施例中，網路膜 100 具有不同類型奈米管的混合物的單層 115，如第 4 D 圖所示。

【0028】 第 5 A 圖、第 5 B 圖及第 5 C 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於薄膜的奈米管網路膜的製造。

【0029】 在一些實施例中，奈米管藉由化學氣相沈積(chemical vapor deposition, CVD)製程形成。在一些實施例中，藉由使用如第 5 A 圖所示的立式爐來執行 CVD 製程，且合成奈米管沈積在支撐膜 80 上，如第 5 B 圖所示。在一些實施例中，碳奈米管由碳源氣體(前驅物)使用合適的催化劑形成。在其他實施例中，非碳基奈米管由含有 B、S、Se、Mo 及/或 W 的適當源氣體形成。然後，形成在支撐膜 80 上的網路膜 100 與支撐膜 80 分離，且轉移至薄膜框架 15 上，如第 5 C 圖所示。

【0030】 在一些實施例中，其上設置有支撐膜 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沈積在支撐膜 80 上。

【0031】 第 6 A 圖、第 6 B 圖、第 6 C 圖及第 6 D 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於薄膜的奈米管網路膜的製造。

在一些實施例中，複數個細長奈米管在垂直爐中由附接至支撐框架或支撐桿的催化劑形成，如第 6 A 圖所示。在一些實施例中，垂直形成的奈米管形成獨立的奈米管片。在一些實施例中，奈米管在片材中彼此纏結。在一些實施例中，奈米管片的長度在約 5 cm 至約 50 cm 的範圍內。

【0032】 在一些實施例中，在自支撐框架或桿上的催化劑生長細長單層壁奈米管之後，形成一或多個外奈米管同軸環繞單層壁奈米管。在一些實施例中，BN 奈米管及/或 TMD 奈米管藉由 CVD 形成在單層壁碳奈米管周圍。在一些實施例中，將金屬源 (Mo、W 等) 及硫屬元素源作為氣體源供應至立式爐中。在一些實施例中，在形成 MoS_2 層的情況下， $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 氣體、 MoCl_5 氣體及/或 MoOCl_4 氣體用作 Mo 源，且 H_2S 氣體及/或二甲基硫醚氣體用作 S 源。

【0033】 在一些實施例中，奈米管片置放在支撐膜 80 上，如第 6 B 圖所示。在一些實施例中，移除 (例如，切除) 支撐框架或桿，且奈米管片切割成期望尺寸以適合標線框架。在一些實施例中，奈米管片的奈米管基本上與特定方向對準，例如，X 方向，如第 6 B 圖所示。在一些實施例中，當第一層的每一個奈米管經受如第 6 C 圖所示的線性逼近時，奈米管片的超過約 90% 的奈米管相對於 X 方向具有 ± 15 度的角度 θ 。在一些實施例中，X 方向與線性逼近奈米管的平均方向一致。

【0034】 在一些實施例中，具有適合薄膜框架的期望形狀的兩個或更多個奈米管片堆疊且附接至形成網路膜的薄膜框

架 15，使得兩個相鄰層的奈米管片具有不同的對準軸(例如，不同定向)，如第 6D 圖所示。在一些實施例中，一層的對準軸與相鄰層的對準軸形成約 30 度至約 90 度的角度。在一些實施例中，奈米管片的層數 N 及相鄰片之間的角度差 A 滿足 $N \times A = n \times 180$ 度，其中 N 為 2 或更大的自然數，且 n 為 1 或更大的自然數。在一些實施例中， N 高達 10。在一些實施例中，在形成奈米管片的堆疊之後，將堆疊的片切割成期望形狀以形成網路膜，然後將網路膜附接至薄膜框架。

【0035】 第 7A 圖示出根據本揭示內容的實施例的網路膜的製造製程，且第 7B 圖示出根據本揭示內容的實施例的製造製程的流程圖。

【0036】 在一些實施例中，奈米管分散在溶液中，如第 7A 圖所示。溶液包括溶劑，諸如水或有機溶劑，及界面活性劑，諸如十二烷基硫酸鈉(SDS)。奈米管為一種或兩種或更多種類型的奈米管(材料及/或壁數)。在一些實施例中，奈米管為單層壁奈米管。在一些實施例中，單層壁奈米管為藉由各種方法形成的碳奈米管，諸如電弧放電、雷射剝蝕或化學氣相沈積(chemical vapor deposition, CVD)方法。類似地，單層壁 BN 奈米管及單層壁 TMD 奈米管亦藉由 CVD 製程形成。

【0037】 如第 7A 圖所示，支撐膜置放在其中設置有奈米管分散溶液的腔室或圓筒與真空室之間。在一些實施例中，支撐膜為有機或無機多孔或網格材料。在一些實施例中，

支撐膜為織造或非織造織物。在一些實施例中，支撐膜具有圓形形狀，其中可以置放 150 mm × 150 mm 見方的薄膜尺寸 (EUV 罩幕的尺寸)。

【0038】 如第 7 A 圖所示，降低真空室中的壓力，使得對腔室或圓筒中的溶劑施加壓力。由於支撐膜的直徑或孔徑比奈米管的尺寸小很多，因此當溶劑穿過支撐膜時奈米管由支撐膜捕獲。將其上沈積有奈米管的支撐膜自第 7 A 圖的過濾設備拆開，然後乾燥。在一些實施例中，重複藉由過濾進行的沈積以獲得期望厚度的奈米管網路層，如第 7 B 圖所示。在一些實施例中，在溶液中沈積奈米管之後，將其他奈米管分散在相同或新溶液中且重複過濾沈積。在其他實施例中，在奈米管乾燥後，進行另一過濾沈積。在重複中，在一些實施例中使用相同類型的奈米管，且在其他實施例中使用不同類型的奈米管。在一些實施例中，分散在溶液中的奈米管包括多層壁奈米管。

【0039】 第 8 A 圖、第 8 B 圖及第 8 C 圖示出根據本揭示內容的實施例的多層壁奈米管的製造製程。在一些實施例中，多層壁奈米管藉由 CVD 使用單層壁奈米管作為種晶形成，如第 8 A 圖所示。在一些實施例中，單層壁奈米管，諸如藉由 CVD 形成的碳奈米管、BN 奈米管或 TMD 奈米管置放在基板上。然後，在具有種晶奈米管的基板上提供源材料，諸如源氣體。

【0040】 在一些實施例中，使用自固體 MoO_3 或 MoCl_5 源昇華的含 Mo 氣體 (例如， MoO_3 氣體) 及 / 或自固體 S 源

昇華的含 S 氣體，如第 8A 圖所示。如第 8A 圖所示，Mo 及 S 的固體源置放在反應室中且含有惰性氣體諸如 Ar、N₂ 及 / 或 He 的載氣在反應室中流動。固體源藉由昇華而加熱以產生氣源，且產生的氣體反應形成 MoS₂ 分子。然後將 MoS₂ 分子沈積在基板上方的種晶奈米管周圍。在一些實施例中，適當地加熱基板。在其他實施例中，整個反應室藉由感應加熱來加熱。

【0041】 在其他實施例中，將固體源之一，例如金屬源 (Mo、W 等) 作為氣體源供應至腔室中，如第 8B 圖所示。在形成 MoS₂ 層的情況下，Mo(CO)₆ 氣體、MoCl₅ 氣體及 / 或 MoOCl₄ 氣體用作 Mo 源。在一些實施例中，當 S 源作為氣體供應時，H₂S 氣體及 / 或二甲硫醚氣體用作 S 源。在一些實施例中，金屬源及硫屬元素源提供為氣體。

【0042】 在一些實施例中，具有 BN 奈米管作為外奈米管的多層壁奈米管藉由 CVD 形成，如第 8C 圖所示。在一些實施例中，B 源為在約 60°C 至 100°C 範圍內的溫度下加熱且由載氣 (例如，Ar 氣) 攜帶的 NH₃BH₃。在一些實施例中，亦使用附加載氣或稀釋氣體。

【0043】 其他 TMD 層亦可藉由 CVD 使用合適的源氣體來形成。諸如 WO₃、PdO₂ 及 PtO₂ 的金屬氧化物可分別用作 W、Pd 及 Pt 的昇華源，且諸如 W(CO)₆、WF₆、WOC₁₄、PtCl₂ 及 PdCl₂ 的金屬化合物亦可用作金屬源。在其他實施例中，將種晶奈米管浸入、分散於或由一或多種金屬前驅物，諸如 (NH₄)WS₄、WO₃、(NH₄)MoS₄ 或 MoO₃

處理且置放在基板上，然後硫氣提供在基板上以形成多層壁奈米管。

【0044】 在一些實施例中，藉由重複上述製程形成三個或更多個同軸奈米管。

【0045】 在一些實施例中，如第 8 D 圖所示，多層壁奈米管包括內奈米管及完全同軸地圍繞該內奈米管的外奈米管。在其他實施例中，當用作種晶層的奈米管形成網路時，外奈米管同軸地圍繞內管，而兩個或更多個內管相互接觸，如第 8 E 圖所示。

【0046】 第 9 A 圖、第 9 B 圖及第 9 C 圖示出根據本揭示內容的一些實施例的由具有二維材料層的多層壁奈米管形成的網路膜。

【0047】 如上所述，形成包括一或多層單層壁奈米管及 / 或多層壁奈米管的網路膜。在一些實施例中，每一層形成具有複數個孔隙或空間的網格結構。如第 9 A 圖及第 9 B 圖所示，形成二維材料層 120 以部分或完全填充孔隙。

【0048】 在一些實施例中，二維材料層 120 包括氮化硼 (BN) 及 / 或過渡金屬二硫屬化物 (transition metal dichalcogenide, TMD) 中的至少一者，TMD 由 MX_2 表示，其中 $M = Mo, W, Pd, Pt$ ，及 / 或 Hf ，且 $X = S, Se$ 及 / 或 Te 。在一些實施例中，TMD 為 $MoS_2, MoSe_2, WS_2$ 或 WSe_2 中的一者。在一些實施例中，二維材料層 120 的厚度在約 0.3 nm 至約 3 nm 的範圍內且在其他實施例中在約 0.5 nm 至約 1.5 nm 的範圍內。在一些實施例中，

二維材料層的數量為 1 至約 20，而在其他實施例中為 2 至約 5。

【0049】 在一些實施例中，二維層藉由 CVD 使用過渡金屬源氣體及硫屬元素源氣體形成，類似於參看第 8A 圖至第 8C 圖所闡述的製程。在一些實施例中，二維層包括藉由 CVD 使用含碳氣體形成的石墨烯。如第 9A 圖所示，二維材料層的生長開始於奈米管網路的作為種晶點的交叉點且自交叉點向外生長。在一些實施例中，二維材料層的生長與外管的生長順序地或單獨地組合。在一些實施例中，BN 或 TMD 外管形成在單層壁(或多層壁)奈米管周圍，且二維層連續形成以填充孔隙。

【0050】 在一些實施例中，網路膜包括孔隙，每一孔隙具有 10 nm^2 至 1000 nm^2 的面積，且二維層在平面圖中以約 30% 至約 100% 的面積(作為表面積)填充每一孔隙。因此，一些孔隙由二維層完全填充或阻擋，而一些孔隙僅由二維層部分填充或阻擋。

【0051】 具有二維材料層的網路膜附接至薄膜框架，如第 9C 圖所示。填充孔隙的二維層提供良好的散熱路徑來釋放熱量。

【0052】 第 10A 圖及第 10B 圖至第 13A 圖及第 13B 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於製造用於 EUV 光罩的薄膜的各個階段的剖面圖(「A」圖)及平面圖(俯視圖)(「B」圖)。應理解，可以在第 10A 圖至第 13B 所示的製程之前、期間及之後提供附加操作，且對於該方法的附加實施例，

可以替換或消除下文描述的一些操作。操作/製程的順序可互換。如針對前述實施例所闡述的材料、組態、方法、製程及/或尺寸適用於以下實施例，且可以省略其詳細描述。

【0053】 藉由如上闡述的一或多種方法在支撐膜 80 上形成奈米管層 90。在一些實施例中，奈米管層 90 包括單層壁奈米管、多層壁奈米管或其混合物。在一些實施例中，奈米管層 90 僅包括單層壁奈米管。在一些實施例中，單層壁奈米管為非碳基奈米管，諸如 BN 奈米管或 TMD 奈米管。

【0054】 然後，如第 11A 圖及第 11B 圖所示，薄膜框架 15 附接至奈米管層 90。在一些實施例中，薄膜框架 15 由一或多層結晶矽、多晶矽、氧化矽、氮化矽、陶瓷、金屬或有機材料形成。在一些實施例中，如第 11B 圖所示，薄膜框架 15 具有矩形(包括正方形)框架形狀，該薄膜框架 15 大於 EUV 罩幕的黑邊區域且小於 EUV 罩幕的基板。

【0055】 然後，如第 12A 圖及第 12B 圖所示，在一些實施例中，將奈米管層 90 及支撐膜 80 切割成與薄膜框架 15 相同或稍大的矩形形狀，然後分離或移除支撐膜 80。當支撐膜 80 由有機材料製成時，支撐膜 80 藉由濕式蝕刻使用有機溶劑移除。

【0056】 然後，在一些實施例中，圍繞每一奈米管(例如，單一奈米管)形成一或多個外奈米管，且/或形成二維材料層以至少部分地填充奈米管層 90 的孔隙，以形成網路膜 100，如第 13A 圖及第 13B 圖所示。在一些實施例中，如上所述，執行 CVD 製程，以使用奈米管層 90 作為種晶

層形成外奈米管及/或二維材料層。重複 CVD 製程所需次數以形成兩個或更多個外管及/或兩層或更多層二維材料。

【0057】 在一些實施例中，當多層壁奈米管層 91 直接形成在支撐膜 80 上方時，如第 14A 圖所示。在一些實施例中，如第 14B 圖所示，在支撐膜 80 上方形成包括單層壁奈米管的奈米管層 90 之後，單奈米管在支撐基板 80 上方轉化為多層壁奈米管，且/或形成二維材料層以至少部分地填充孔隙。在支撐膜上形成包括多層壁奈米管及/或二維材料層的奈米管層 91 之後，附接薄膜框架 15，然後將奈米管層切割成期望形狀。

【0058】 第 15A 圖、第 15B 圖及第 15C 圖示出根據本揭示內容的實施例製造用於 EUV 光罩的薄膜的流程圖。應理解，可以在第 15A 圖至第 15C 圖所示的製程區塊之前、期間及之後提供附加操作，且對於該方法的附加實施例，可以替換或消除下文描述的一些操作。操作/製程的順序可互換。如針對前述實施例所闡述的材料、組態、方法、製程及/或尺寸適用於以下實施例，且可以省略其詳細描述。

【0059】 在一些實施例中，如第 15A 圖所示，在區塊 S101，在支撐膜上形成包括單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的奈米管層。然後，在區塊 S102，薄膜框架附接至奈米管層或形成在奈米管層上方。在區塊 S103，將奈米管層及支撐膜切割成所需形狀，且在區塊 S104，移除支撐膜。在區塊 S105，在單層壁奈米管周圍分別形成一或多個外管，且/

或在奈米管層的孔隙中形成二維材料層。在一些實施例中，在區塊 S 1 0 1 與區塊 S 1 0 2 之間執行區塊 S 0 1 5。在一些實施例中，單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的外奈米管中的一者為非碳基奈米管。在其他實施例中，單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的最內奈米管為碳奈米管。

【0060】 在一些實施例中，如第 1 5 B 圖所示，在區塊 S 2 0 1，在支撐膜上形成包括單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的奈米管層。然後，在區塊 S 2 0 2，在區塊 S 2 0 1 形成的兩個或更多個奈米管層堆疊。在一些實施例中，相鄰兩個奈米管層的定向彼此不同。在區塊 S 2 0 3，將堆疊的奈米管層切割成期望形狀，且在區塊 S 2 0 4，在堆疊的奈米管層上方形成薄膜框架。在一些實施例中，單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的外奈米管中的一者為非碳基奈米管。在其他實施例中，單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的最內奈米管為碳奈米管。

【0061】 在一些實施例中，如第 1 5 C 圖所示，在區塊 S 3 0 1，在支撐膜上形成包括單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的奈米管層。然後，在區塊 S 3 0 2，在奈米管上形成一或多個外管及/或二維材料層。在區塊 S 3 0 3，在 S 3 0 2 形成的兩個或更多個奈米管層堆疊。在一些實施例中，相鄰兩個奈米管層的定向彼此不同。在區塊 S 3 0 4，將堆疊的奈米管層切割成期望形狀，且在區塊 S 3 0 5，在堆疊的奈米管層上方形成薄膜框架。在一些實施例中，單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的外奈米管中的一者為非碳基奈米管。在其他實

施例中，單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的最內奈米管為碳奈米管。

【0062】 第 16 A 圖至第 16 E 圖示出根據本揭示內容的一些實施例的薄膜結構。如針對前述實施例所闡述的材料、組態、方法、製程及/或尺寸適用於以下實施例，且可以省略其詳細描述。

【0063】 在一些實施例中，薄膜的主膜為單層奈米管網路，如第 16 A 圖所示。在一些實施例中，奈米管網路由單層壁奈米管形成。在一些實施例中，單層壁奈米管由非碳基材料製成，諸如 BN 或 TMD。在一些實施例中，將兩個或更多個單層壁奈米管層堆疊以形成如第 16 B 圖所示的主膜。在一些實施例中，兩個相鄰奈米管層的定向彼此不同。在一些實施例中，主膜由多層壁奈米管形成，如第 16 C 圖所示。在一些實施例中，多層壁奈米管包括最內奈米管及一或多個外奈米管，該些外奈米管中的一者由非碳基材料製成，諸如 BN 或 TMD。

【0064】 在一些實施例中，主膜包括具有由單層壁奈米管形成的網格結構的奈米管層，其中網格結構的孔隙部分或完全由二維材料層填充，如第 16 D 圖所示。在一些實施例中，單層壁奈米管由非碳基材料製成，諸如 BN 或 TMD。在其他實施例中，主膜包括具有由多層壁奈米管形成的網格結構的奈米管層，其中網格結構的孔隙部分或完全由二維材料層填充，如第 16 E 圖所示。

【0065】 第 17 A 圖示出製造半導體裝置的方法的流程圖，

且第 17B 圖、第 17C 圖、第 17D 圖及第 17E 圖示出根據本揭示內容的實施例的製造半導體裝置的順序製造方法。提供待圖案化以在其上形成積體電路的半導體基板或其他合適的基板。在一些實施例中，半導體基板包括矽。替代地或附加地，半導體基板包括鍺、矽鍺或其他合適的半導體材料，諸如 III-V 族半導體材料。在第 17A 圖的 S801 處，在半導體基板上方形成待圖案化的目標層。在某些實施例中，目標層為半導體基板。在一些實施例中，目標層包括：導電層，諸如金屬層或多晶矽層；介電層，諸如氧化矽、氮化矽、SiON、SiOC、SiOCN、SiCN、氧化鉛或氧化鋁；或半導體層，諸如磊晶形成的半導體層。在一些實施例中，目標層形成在下伏結構上，諸如隔離結構、電晶體或佈線。在第 17A 圖的 S802 處，在目標層上形成光阻劑層，如第 17B 圖所示。在隨後的微影術曝光製程中，光阻劑層對來自曝光源的輻射敏感。在本實施例中，光阻劑層對微影術曝光製程中使用的 EUV 光敏感。光阻劑層可藉由旋塗或其他合適的技術形成在目標層上。可進一步烘烤經塗佈的光阻劑層以驅除光阻劑層中的溶劑。在第 17A 圖的 S803 處，使用具有如上所述的薄膜的 EUV 反射罩幕圖案化光阻劑層，如第 17C 圖所示。對光阻劑層進行圖案化之步驟包括以下步驟：藉由 EUV 曝光系統使用 EUV 罩幕執行微影術曝光製程。在曝光製程中，EUV 罩幕上界定的積體電路 (integrated circuit, IC) 設計圖案經成像至光阻劑層上以在其上形成潛在圖案。對光阻劑層進行圖

案化之步驟進一步包括以下步驟：對曝光的光阻劑層進行顯影以形成具有一或多個開口的圖案化光阻劑層。在光阻劑層為正性光阻劑層的一個實施例中，在顯影製程中移除光阻劑層的曝光部分。對光阻劑層進行圖案化之步驟可進一步包括其他製程步驟，諸如不同階段的各種烘烤步驟。例如，可在微影術曝光製程之後及顯影製程之前實施曝光後烘烤 (post-exposure-baking, PEB) 製程。

【0066】 在第 17A 圖的 S804 處，使用圖案化的光阻劑層作為蝕刻罩幕對目標層進行圖案化，如第 17D 圖所示。在一些實施例中，圖案化目標層之步驟包括以下步驟：使用圖案化的光阻劑層作為蝕刻罩幕對目標層應用蝕刻製程。蝕刻在圖案化光阻劑層的開口內曝露的目標層的部分，而其餘部分則免於蝕刻。進一步地，可藉由濕式剝離或電漿灰化移除圖案化光阻劑層，如第 17E 圖所示。

【0067】 根據本揭示內容的實施例的薄膜提供比常規薄膜更高的強度及熱導率(耗散)以及更高的 EUV 透射率。在上述實施例中，多層壁奈米管用作主網路膜以增加薄膜的機械強度且獲得高 EUV 透射率。進一步地，在奈米管網格網路上直接形成二維材料層，以部分或完全填充網格網路中的孔隙，以增加薄膜的機械強度，提高薄膜的散熱性能且提供殺傷粒子的高或完美阻擋性能。

【0068】 應理解，並非所有優點必須在本文中討論，對於所有實施例或實例不需要特定的優點，並且其他實施例或實例可以提供不同的優點。

【0069】 根據本揭示內容的一個態樣，一種用於極紫外 (extreme ultraviolet, EUV) 反射罩幕的薄膜包括薄膜框架及附接至該薄膜框架的主膜。主膜包括複數個奈米管，每一奈米管包括單一奈米管或同軸奈米管，且單一奈米管或同軸奈米管的最外奈米管為非碳基奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，非碳基奈米管為選自由氮化硼奈米管及過渡金屬二硫屬化物 (transition metal dichalcogenide, TMD) 奈米管組成的群組中的一者，其中 TMD 由 MX_2 表示，其中 M 為鉬 (Mo)、鎢 (W)、鈀 (Pd)、鉑 (Pt) 或鈦 (Hf) 中的一或多者，且 X 為硫 (S)、硒 (Se) 或碲 (Te) 中的一或多者。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管包括具有內管及一或多個外管的同軸奈米管，且內管為碳奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管包括具有內管及由與內管不同材料製成的一或多個外管的同軸奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管包括具有內管及一或多個外管的同軸奈米管，該些管由彼此不同的材料製成。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管包括具有內管及一或多個外管的同軸奈米管，該些管為非碳基奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，主膜包含由該些奈米管形成的網格。

【0070】 根據本揭示內容的另一態樣，一種用於極紫外 (extreme ultraviolet, EUV) 反射罩幕的薄膜包括薄膜框架及附接至該薄膜框架的主膜。主膜包括複數個奈米

管層，且該些奈米管層中的第一層奈米管沿第一軸排列，且與第一層相鄰的複數個奈米管層的第二層奈米管沿與第一軸相交的第二軸排列。在前述及以下實施例中的一或多者中，當第一層的每一奈米管經受線性逼近時，第一層的超過 90% 的奈米管相對於第一軸具有 ± 15 度的角度，且當第二層的每一奈米管經受線性逼近時，第二層的超過 90% 的奈米管相對於第二軸具有 ± 15 度的角度。在前述及以下實施例中的一或多者中，第一軸及第二軸形成 30 度至 90 度的角度。在前述及以下實施例中的一或多個中，該些奈米管層的總層數為 2 至 8。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管層中的一層包含由非碳基材料層覆蓋的複數個單層壁奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，非碳基材料層由選自由氮化硼及過渡金屬二硫屬化物 (transition metal dichalcogenide, TMD) 組成的群組中的一者製成，其中 TMD 由 MX_2 表示，其中 M 為 Mo、W、Pd、Pt 或 Hf 中的一或多者，且 X 為 S、Se 或 Te 中的一或多者。在前述及以下實施例中的一或多者中，至少一個單層壁奈米管接觸另一單層壁奈米管，而不插入非碳基材料層。在前述及以下實施例中的一或多個中，非碳基材料層包含同軸圍繞該些單層壁奈米管中的每一者的奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管層中的每一層包含複數個多層壁奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些多層壁奈米管中的每一者包含內管及由非碳基材料製成的一或多個外管。

【0071】 根據本揭示內容的另一態樣，一種用於極紫外 (extreme ultraviolet, EUV) 反射罩幕的薄膜包括薄膜框架及附接至該薄膜框架的主膜。主膜包括複數個奈米管的網格及至少部分填充網格的空間的二維材料層。在前述及以下實施例中的一或多者中，二維材料層包括選自由氮化硼 (BN)、 MoS_2 、 MoSe_2 、 WS_2 及 WSe_2 組成的群組中的至少一者。在前述及以下實施例中的一或多者中，至少一個空間由二維材料層完全填充，且至少一個空間僅部分由二維材料層填充。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管包括單層壁奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管包括多層壁奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，主膜包括孔隙，每一孔隙具有 10 nm^2 至 1000 nm^2 的面積。

【0072】 根據本揭示內容的另一態樣，在製造用於極紫外 (extreme ultraviolet, EUV) 反射罩幕的薄膜的方法中，形成包括複數個奈米管的奈米管層，且在奈米管層上方形成二維材料層。利用該二維材料層將一薄膜框架附接至該奈米管層。在前述及以下實施例中的一或多者中，奈米管層包含該些奈米管的網格，且二維材料層自網格的交叉點作為多個種晶生長。在前述及以下實施例中的一或多者中，二維材料層為選自由氮化硼及過渡金屬二硫屬化物 (transition metal dichalcogenide, TMD) 組成的群組中的一者，其中 TMD 用 MX_2 表示，其中 M 為鉬 (Mo)、鎢 (W)、鈀 (Pd)、鉑 (Pt) 或鈦 (Hf) 中的一或多者，

且 X 為硫 (S)、硒 (S e) 或碲 (T e) 中的一或多者。在前述及以下實施例中的一或多者中，二維材料層的厚度在 0.3 奈米 (n m) 至 3 奈米 (n m) 的範圍內。在前述及以下實施例中的一或多者中，二維材料層的層數為 1 至 10。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管為單層壁奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，單層壁奈米管由非碳基材料製成。在前述及以下實施例中的一或多者中，非碳基材料為選自由氮化硼及過渡金屬二硫屬化物 (transition metal dichalcogenide , TMD) 組成的群組中的一者，其中 TMD 由 MX_2 表示，其中 M 為鉬 (Mo)、鎢 (W)、鈀 (Pd)、鉑 (Pt) 或鈦 (Hf) 中的一或多者，且 X 為硫 (S)、硒 (S e) 或碲 (T e) 中的一或多者。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管為多層壁奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，每一多層壁奈米管的至少一個管由選自由氮化硼及過渡金屬二硫屬化物 (transition metal dichalcogenide , TMD) 組成的群組中的一者製成，其中 TMD 用 MX_2 表示，其中 M 為鉬 (Mo)、鎢 (W)、鈀 (Pd)、鉑 (Pt) 或鈦 (Hf) 中的一或多者，且 X 為硫 (S)、硒 (S e) 或碲 (T e) 中的一或多者。

【0073】 根據本揭示內容的另一態樣，在製造用於極紫外 (extreme ultraviolet , EUV) 反射罩幕的薄膜的方法中，形成包括複數個奈米管的第一奈米管層，形成包括複數個奈米管的第二奈米管層，且第一奈米管層及第二奈米

管層堆疊在薄膜框架上。第一奈米管層的該些奈米管沿第一軸排列，且第二奈米管層的該些奈米管沿第二軸排列，且第一奈米管層及第二奈米管層堆疊，使得第一軸與第二軸相交。在前述及以下實施例中的一或多者中，當第一奈米管層的該些奈米管中的每一者經受線性逼近時，第一奈米管層的超過 90% 的該些奈米管相對於第一軸具有 ± 15 度的角度，且當第二奈米管層的該些奈米管中的每一者經受線性逼近時，第二奈米管層的超過 90% 的該些奈米管相對於第二軸具有 ± 15 度的角度。在前述及以下實施例中的一或多者中，第一軸及第二軸形成 30 度至 90 度的角度。在前述及以下實施例中的一或多者中，第一奈米管層或第二奈米管層中的至少一者包含由非碳基材料製成的複數個單層壁奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，非碳基材料由選自由氮化硼及過渡金屬二硫屬化物 (transition metal dichalcogenide, TMD) 組成的群組中的一者製成，其中 TMD 由 MX_2 表示，其中 M 為鉬 (Mo)、鎢 (W)、鈀 (Pd)、鉑 (Pt) 或鈦 (Hf) 中的一或多者，且 X 為硫 (S)、硒 (Se) 或碲 (Te) 中的一或多者。在前述及以下實施例中的一或多者中，第一奈米管層或第二奈米管層中的至少一者包含複數個多層壁奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些多層壁奈米管中的每一者包含內管及由非碳基材料製成的一或多個外管。

【0074】 根據本揭示內容的另一態樣，在一種製造用於極紫

外 (extreme ultraviolet, EUV) 反射罩幕的薄膜的方法中，在旋轉支撐基板的同時，將包括複數個奈米管的奈米管層形成在支撐基板上方，薄膜框架附接在奈米管層上，且奈米管層與支撐基板分離。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管包括非碳基材料。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管形成具有孔隙的網格，每一孔隙具有 10 nm^2 至 1000 nm^2 的面積。

【0075】 上文概述了數個實施例或實例的特徵，使得熟習此項技術者可以更好地理解本揭示內容的各態樣。熟習此項技術者應理解，熟習此項技術者可以容易地將本揭示內容用作設計或修改其他製程及結構的基礎，以實現與本文介紹的實施例或實例相同的目的及/或實現相同的優點。熟習此項技術者亦應認識到，該些等效構造不脫離本揭示內容的精神及範疇，並且在不脫離本揭示內容的精神及範疇的情況下，該些等效構造可以進行各種改變、替代及變更。

【符號說明】

【0076】

10	:	薄膜
15	:	薄膜框架
80	:	支撐膜
90	:	奈米管層
91	:	多層壁奈米管層
100	:	網路膜
100S	:	單層壁奈米管

1 0 1	:	多層壁奈米管
1 1 1	:	單層壁奈米管
1 1 0、1 1 2、1 1 4	:	層
1 1 5	:	單層
1 2 0	:	二維材料層
2 0 0 N	:	管 / 層
2 1 0	:	管 / 層
2 2 0、2 3 0	:	管 / 層
S 1 0 1 ~ S 1 0 5、S 2 0 1 ~ S 2 0 4、S 3 0 1 ~ S 3 0 5、S 8 0 1 ~ S 8 0 4	:	區塊
θ	:	角度

【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】一種製造用於極紫外反射罩幕的薄膜的方法，包含以下步驟：

形成包括複數個奈米管的一奈米管層；

在該奈米管層上形成一二維材料層；及

利用該二維材料層將一薄膜框架附接至該奈米管層。

【請求項 2】如請求項 1 所述之方法，其中：

該奈米管層包含該些奈米管的一網格，且

該二維材料層自該網格的多個交叉點作為多個種晶生長。

【請求項 3】如請求項 1 所述之方法，其中該二維材料層係選自由氮化硼及過渡金屬二硫屬化物組成的群組中的一者，其中該過渡金屬二硫屬化物由 MX_2 表示，其中 M 為鉬 (Mo)、鎢 (W)、鈀 (Pd)、鉑 (Pt) 或鈦 (Hf) 中的一或多者，且 X 為硫 (S)、硒 (Se) 或碲 (Te) 中的一或多者。

【請求項 4】如請求項 3 所述之方法，其中該二維材料層的一厚度在 0.3 nm 至 3 nm 的一範圍內。

【請求項 5】如請求項 4 所述之方法，其中該二維材料層的層數為 1 至 10。

【請求項 6】如請求項 1 所述之方法，其中該些奈米管為多個單層壁奈米管。

【請求項 7】如請求項 6 所述之方法，其中該些單層壁奈米管由一非碳基材料製成。

【請求項 8】如請求項 7 所述之方法，其中該非碳基材料係選自由氮化硼及過渡金屬二硫屬化物組成的群組中的一者，其中該過渡金屬二硫屬化物由 MX_2 表示，其中 M 為鉬 (Mo)、鎢 (W)、鈀 (Pd)、鉑 (Pt) 或鈦 (Hf) 中的一或多者，且 X 為硫 (S)、硒 (Se) 或碲 (Te) 中的一或多者。

【請求項 9】如請求項 1 所述之方法，其中該些奈米管為多個多層壁奈米管。

【請求項 10】如請求項 9 所述之方法，其中該些多層壁奈米管中的每一者的至少一個管由選自由氮化硼及過渡金屬二硫屬化物組成的群組中的一者製成，其中該過渡金屬二硫屬化物由 MX_2 表示，其中 M 為鉬 (Mo)、鎢 (W)、鈀 (Pd)、鉑 (Pt) 或鈦 (Hf) 中的一或多者，且 X 為硫 (S)、硒 (Se) 或碲 (Te) 中的一或多者。

【請求項 11】一種製造用於極紫外反射罩幕的薄膜的方法，包含以下步驟：

形成包括複數個奈米管的一第一奈米管層；

形成包括複數個奈米管的一第二奈米管層；及

在一薄膜框架上堆疊該第一奈米管層及該第二奈米管層，其中：

該第一奈米管層的該些奈米管沿一第一軸排列，且該第二奈米管層的該些奈米管沿一第二軸排列，且

該第一奈米管層與該第二奈米管層堆疊，使得該第一軸與該第二軸相交。

【請求項 12】如請求項 11 所述之方法，其中：

當對該第一奈米管層的該些奈米管中的每一者進行線性逼近時，該第一奈米管層的超過 90% 的該些奈米管相對於該第一軸具有 ± 15 度的角度，且

當對該第二奈米管層的該些奈米管中的每一者進行線性逼近時，該第二奈米管層的超過 90% 的該些奈米管相對於該第二軸具有 ± 15 度的角度。

【請求項 13】如請求項 12 所述之方法，其中該第一軸及該第二軸形成 30 度至 90 度的一角度。

【請求項 14】如請求項 12 所述之方法，其中該第一奈米管層或該第二奈米管層中的至少一者包含由一非碳基材料

製成的複數個單層壁奈米管。

【請求項 15】如請求項 14 所述之方法，其中該非碳基材料由氮化硼及過渡金屬二硫屬化物組成的群組中的一者製成，其中該過渡金屬二硫屬化物由 MX_2 表示，其中 M 為鉬 (Mo)、鎢 (W)、鈦 (Pd)、鉑 (Pt) 或鈦 (Hf) 中的一或多者，且 X 為硫 (S)、硒 (Se) 或碲 (Te) 中的一或多者。

【請求項 16】如請求項 12 所述之方法，其中該第一奈米管層或該第二奈米管層中的至少一者包含複數個多層壁奈米管。

【請求項 17】如請求項 16 所述之方法，其中該些多層壁奈米管中的每一者包含一內管及由一非碳基材料製成的一或多個外管。

【請求項 18】一種用於極紫外反射罩幕的薄膜，包含：
一薄膜框架；及
一主膜，附接至該薄膜框架，其中：
該主膜包括複數個奈米管，每一該奈米管包括一單一奈米管或一同軸奈米管，且
該單一奈米管或該同軸奈米管的一最外奈米管為一非碳基奈米管。

【請求項 19】如請求項 18 所述之薄膜，其中該非碳基奈米管係選自由一氮化硼奈米管及一過渡金屬二硫屬化物奈米管組成的群組中的一者，其中過渡金屬二硫屬化物由 MX_2 表示，其中 M 為鉬 (Mo)、鎢 (W)、鈀 (Pd)、鉑 (Pt) 或鈦 (Hf) 中的一或多者，且 X 為硫 (S)、硒 (Se) 或碲 (Te) 中的一或多者。

【請求項 20】如請求項 19 所述之薄膜，其中該些奈米管包括具有一內管及一或多個外管的該同軸奈米管，且該內管為一碳奈米管。

(發明圖式)

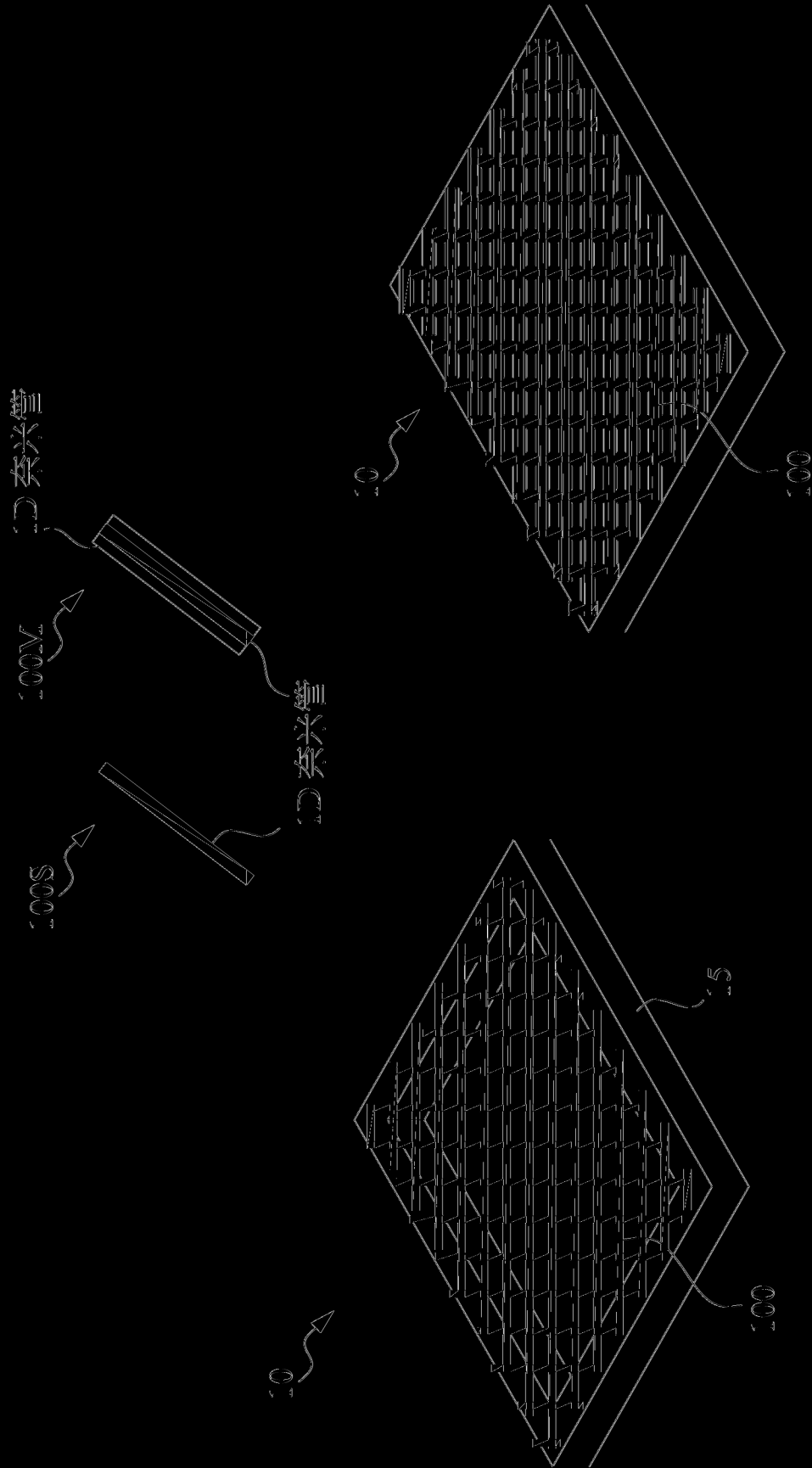
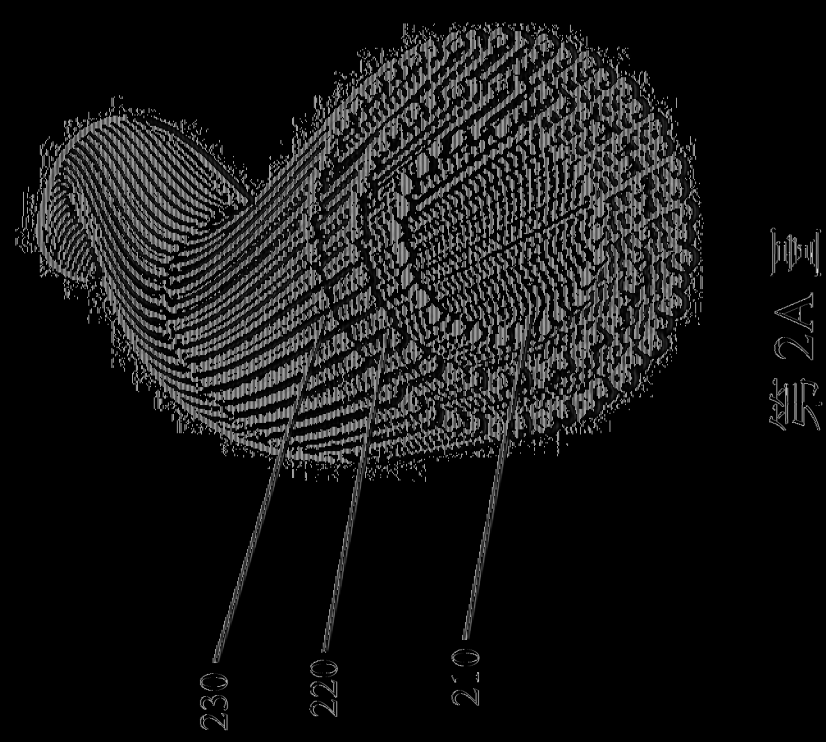
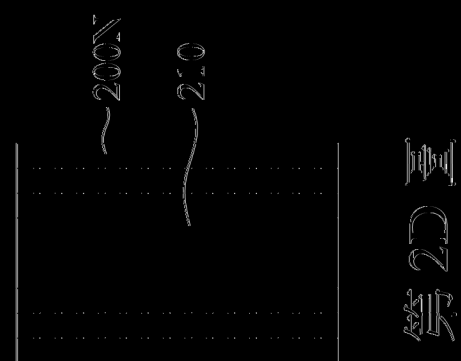
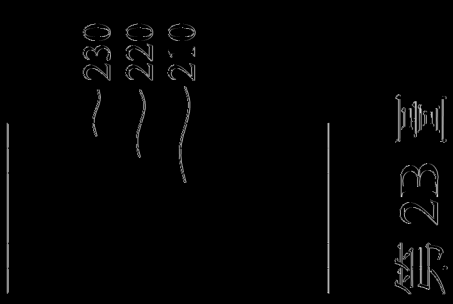
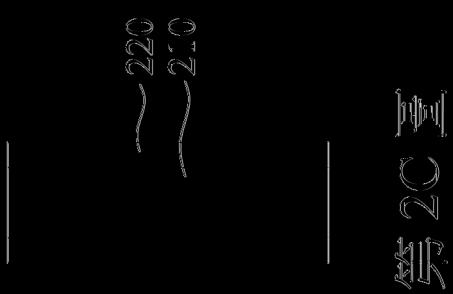
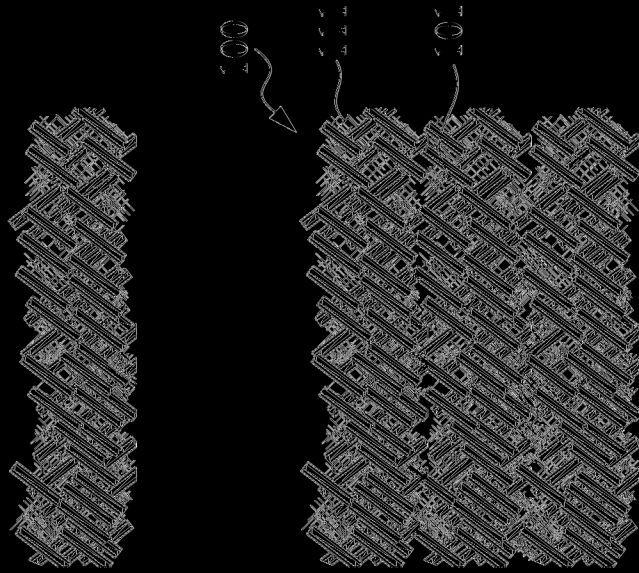


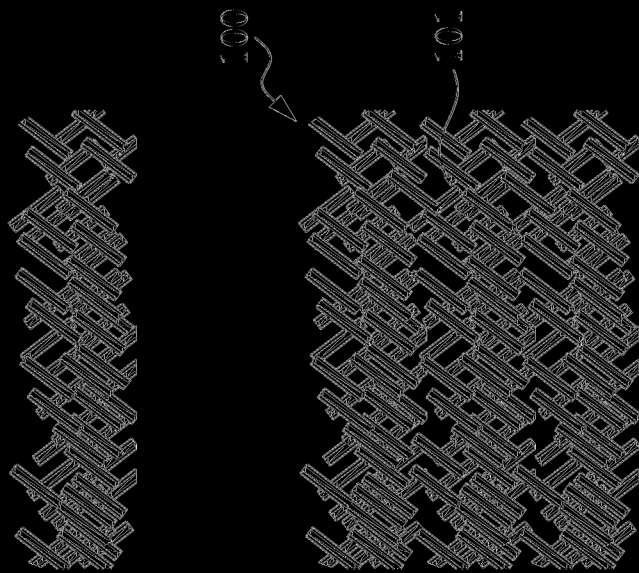
圖 100

圖 100V





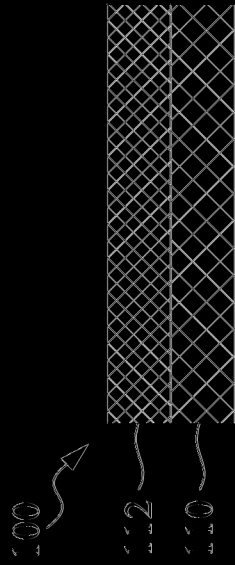
第33圖



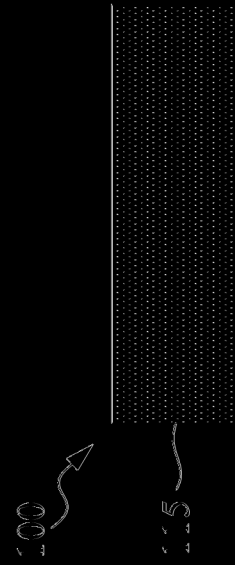
第3A圖

第33圖

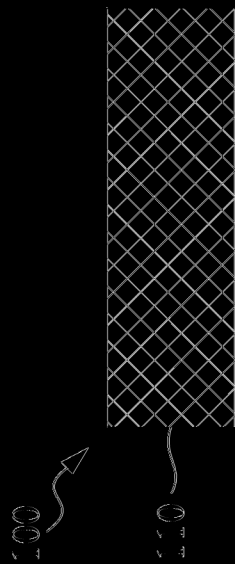
第3A圖



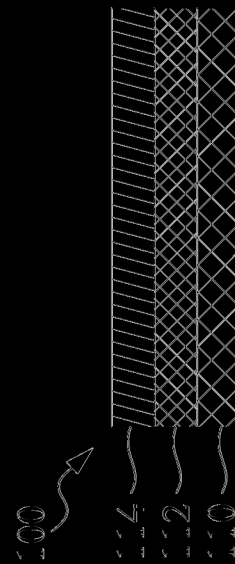
第13圖



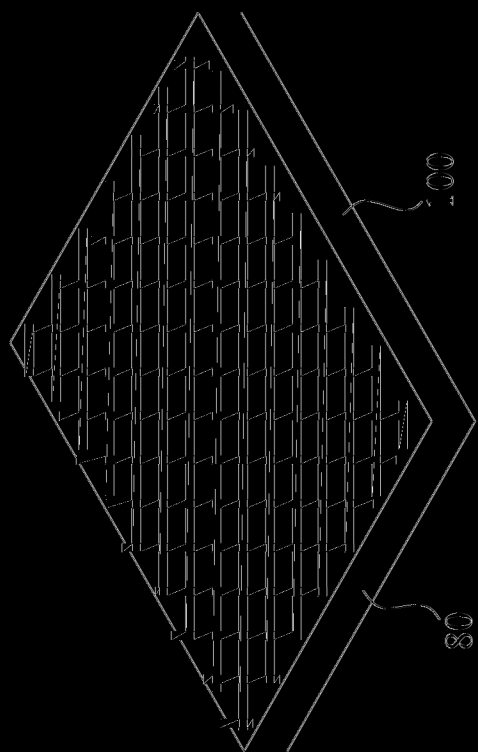
第14圖



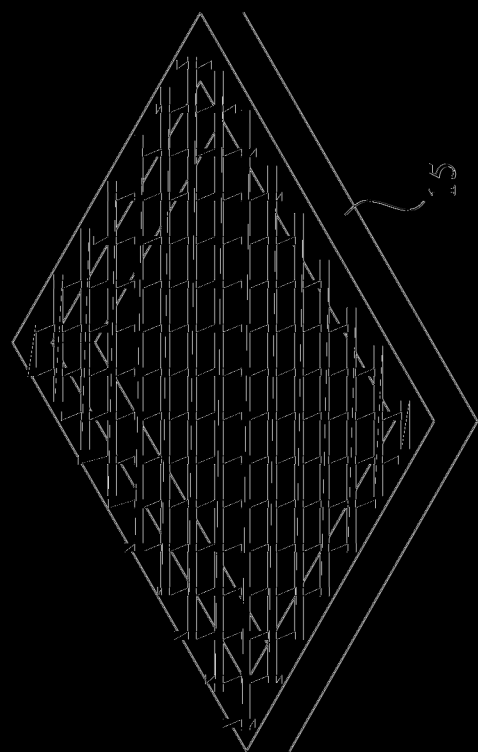
第15圖



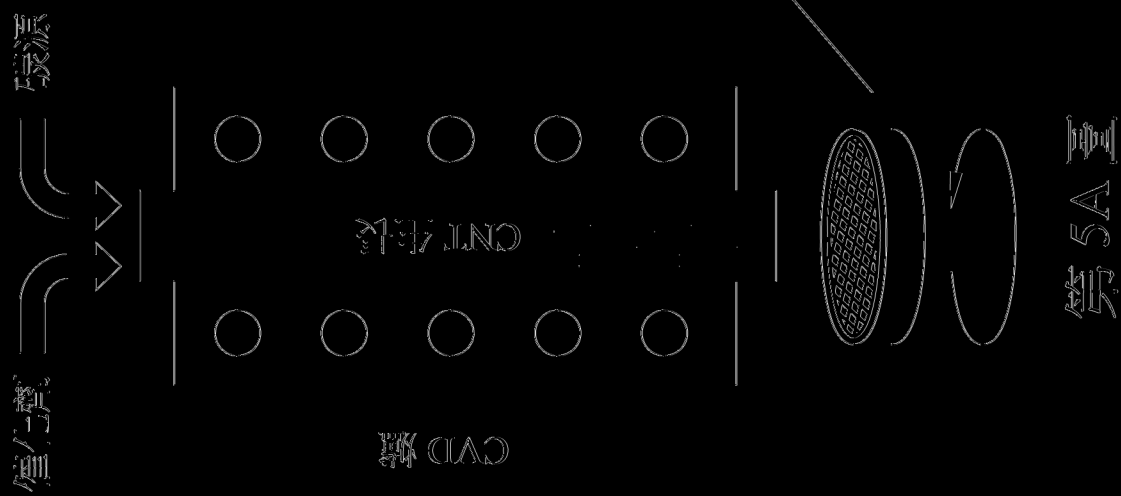
第16圖



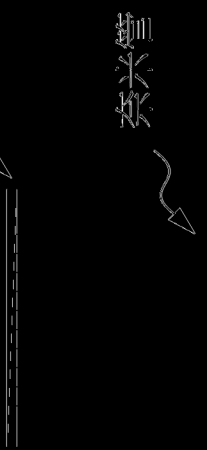
第 53 圖



第 5C 圖



連續的纖維(帶)



纖維

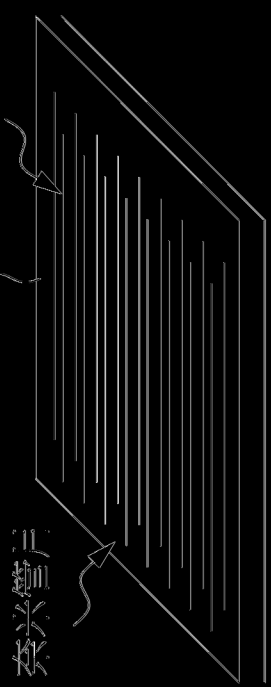


正纖維

第6A圖

纖維

80

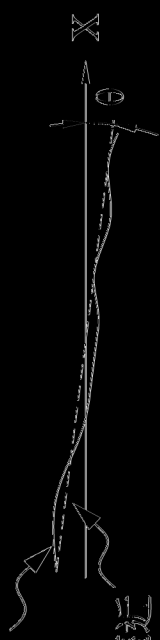


正纖維



第6B圖

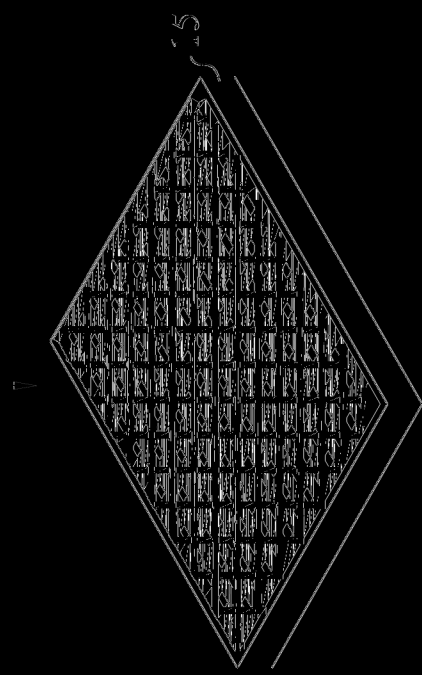
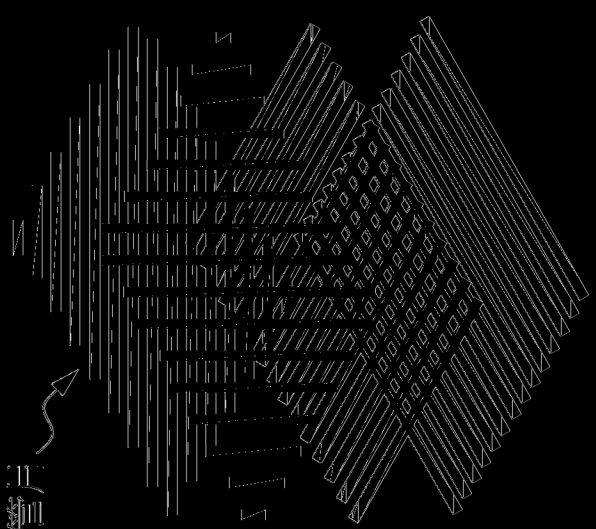
正纖維



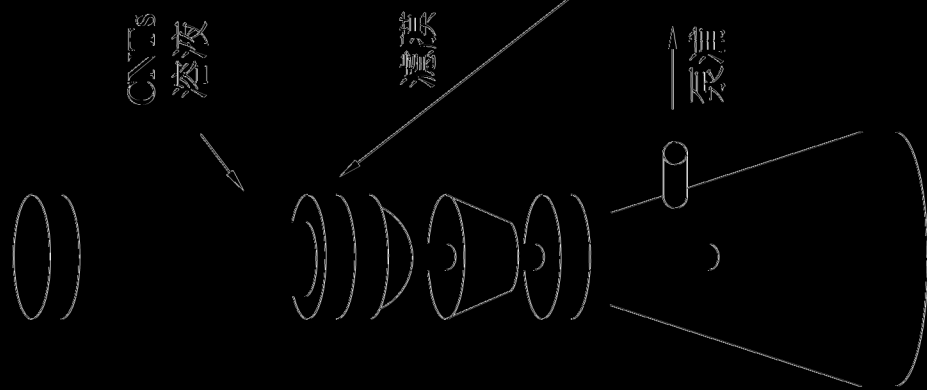
纖維

第6C圖

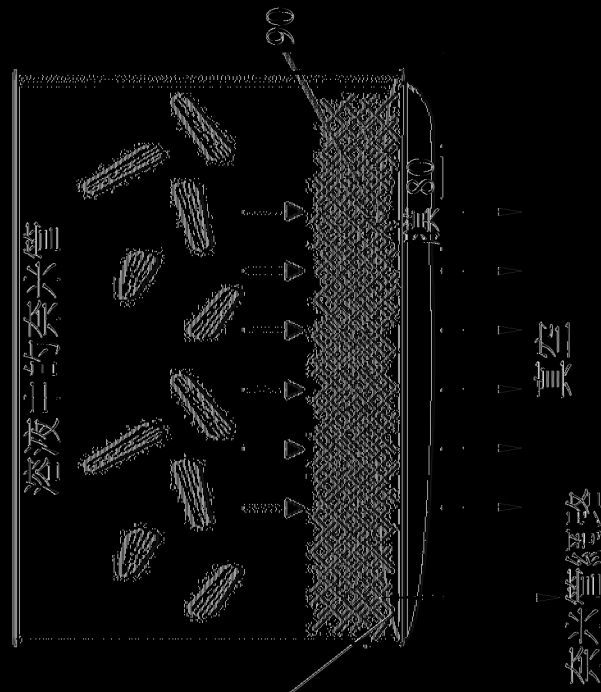
正纖維



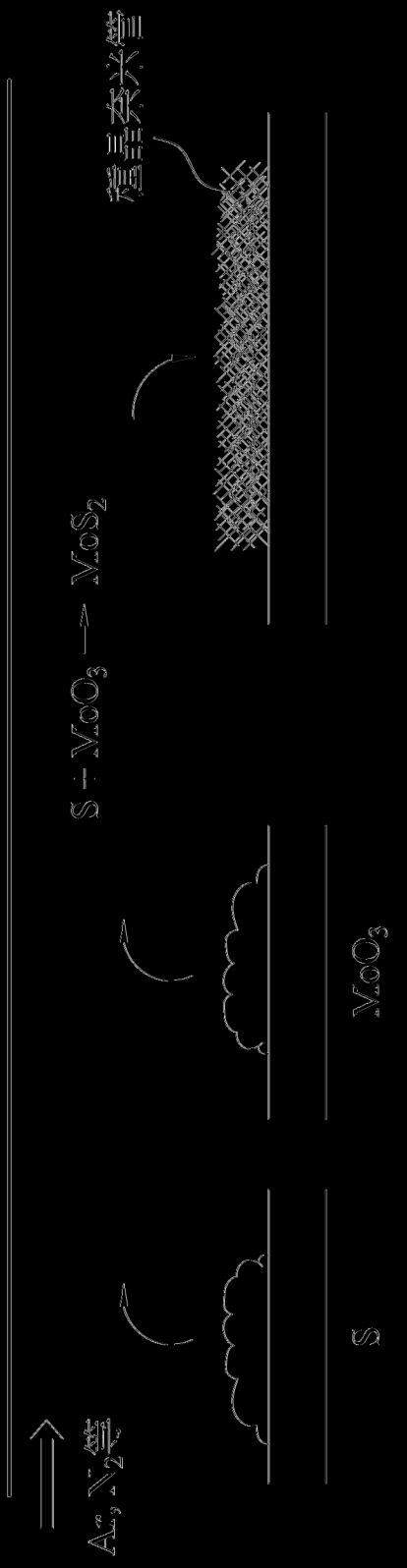
第6E圖



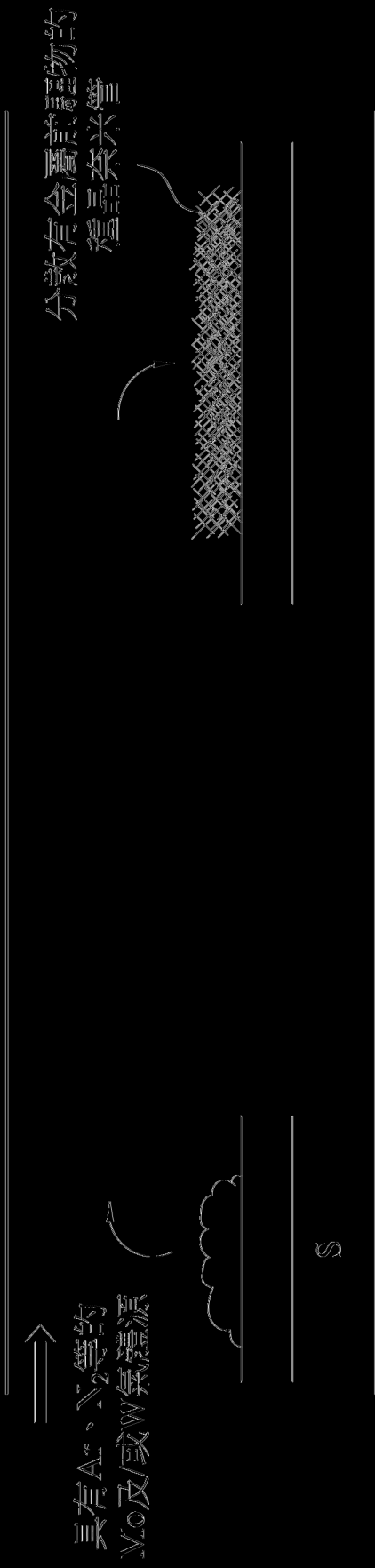
第7B圖



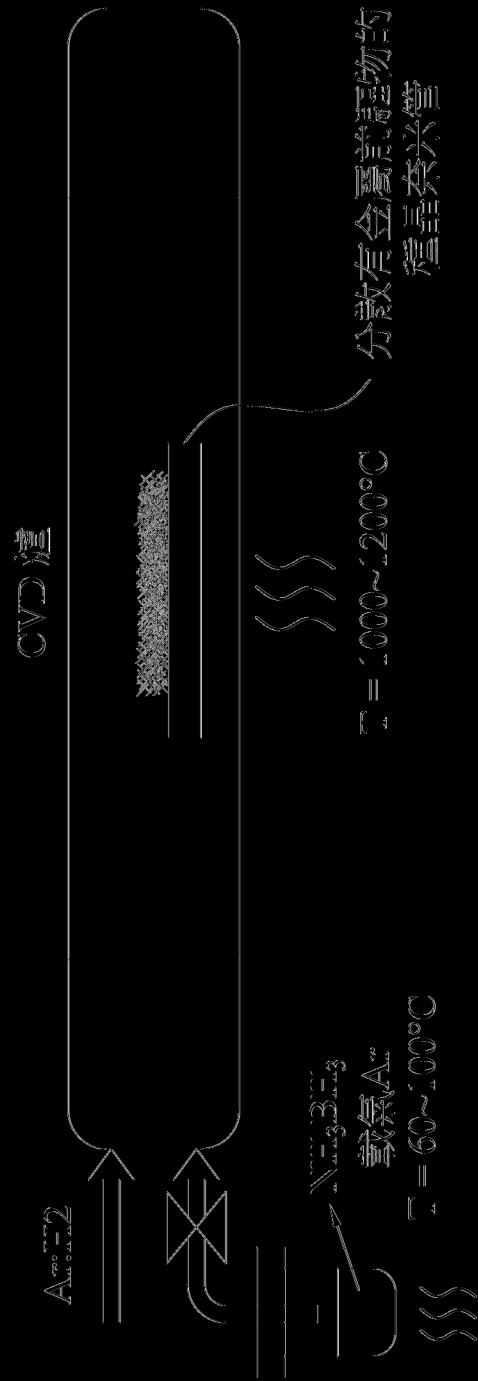
第7A圖



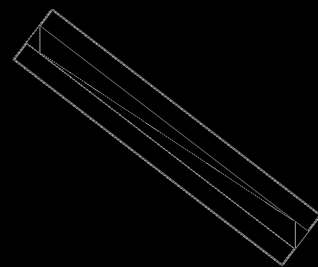
第 8A 圖



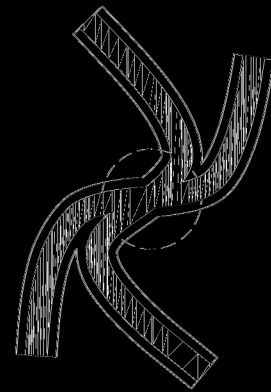
第 8B 圖



第 8C 圖



第 8D 圖

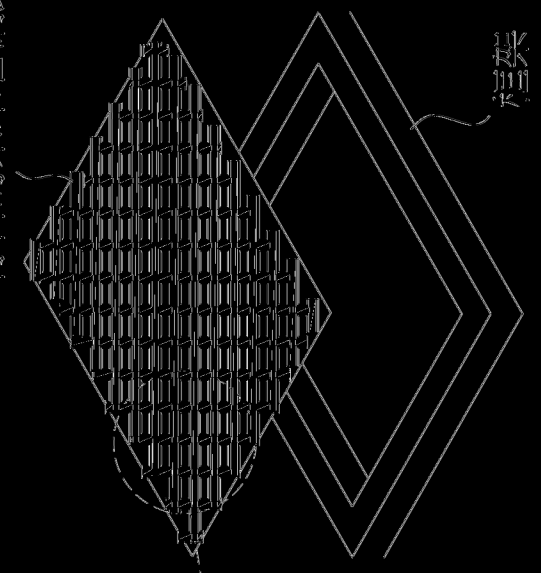


第 8E 圖



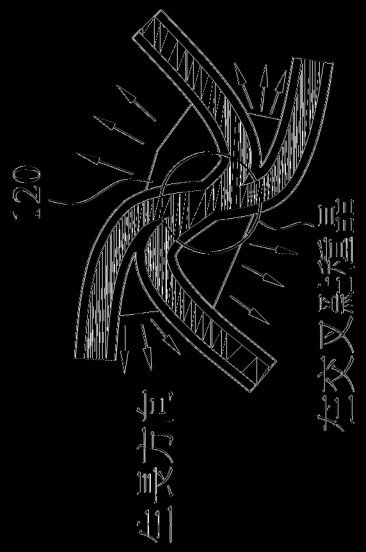
第 9B 图

具有直接生长的2D
纤维的奈米管网络



第 9C 图

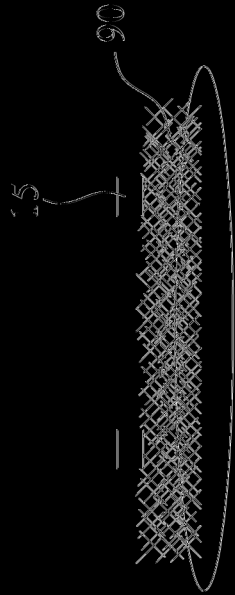
具有直接生长的2D
纤维的奈米管网络



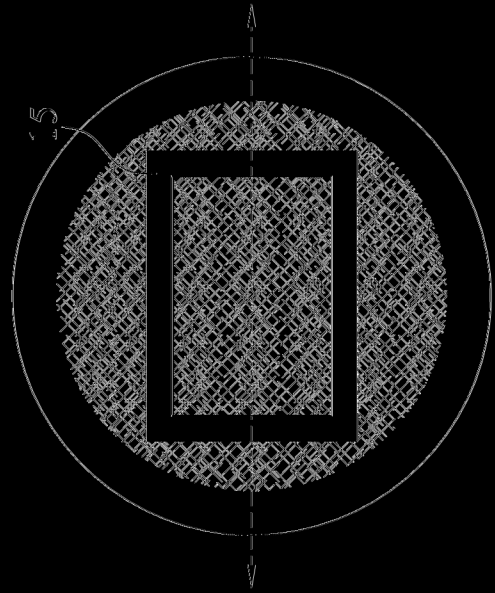
第 9A 图



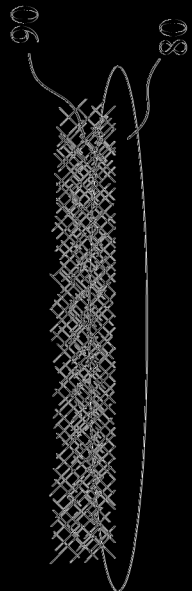
第 9D 图



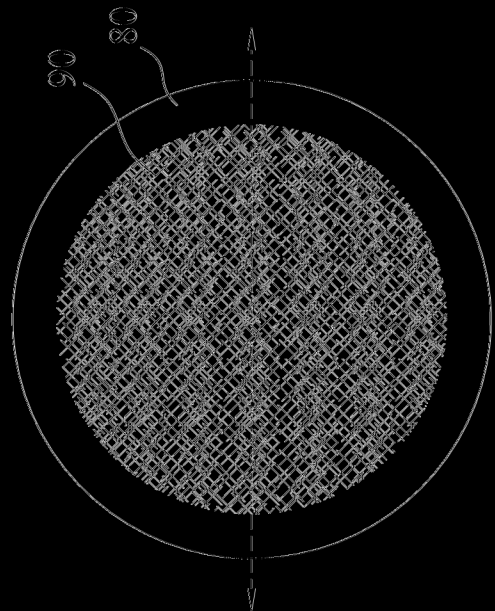
第9A圖



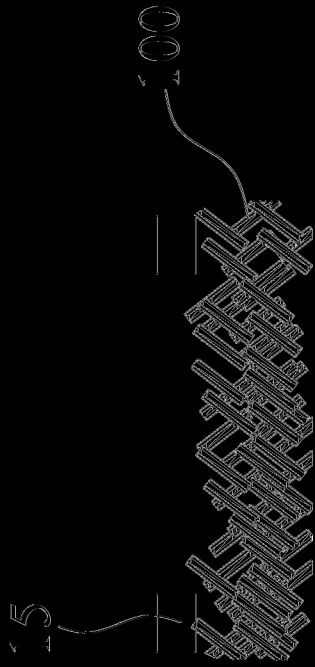
第9B圖



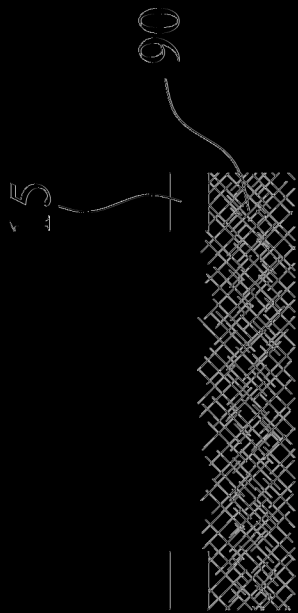
第10A圖



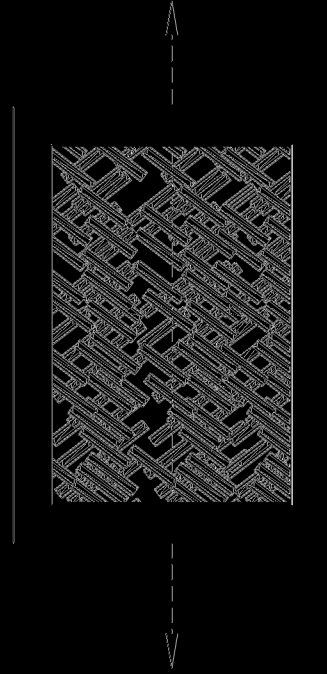
第10B圖



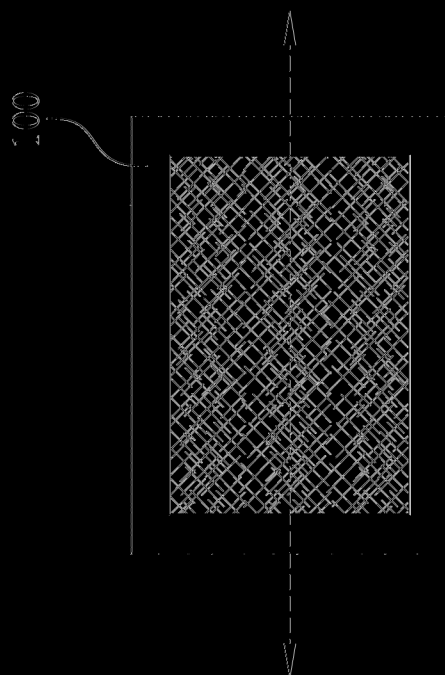
第 13A 圖



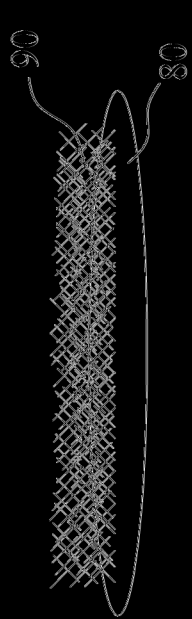
第 12A 圖



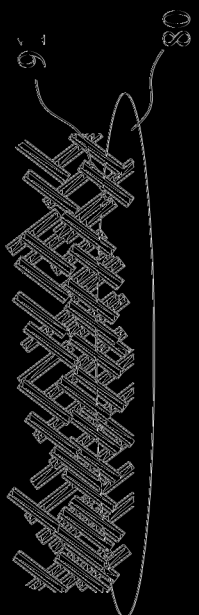
第 13B 圖



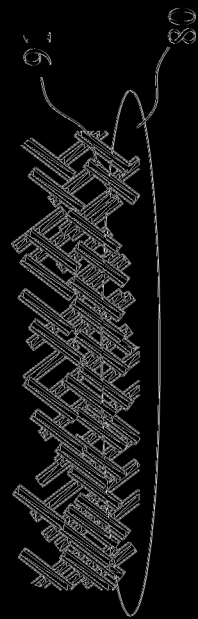
第 12B 圖



第 1A 圖



1



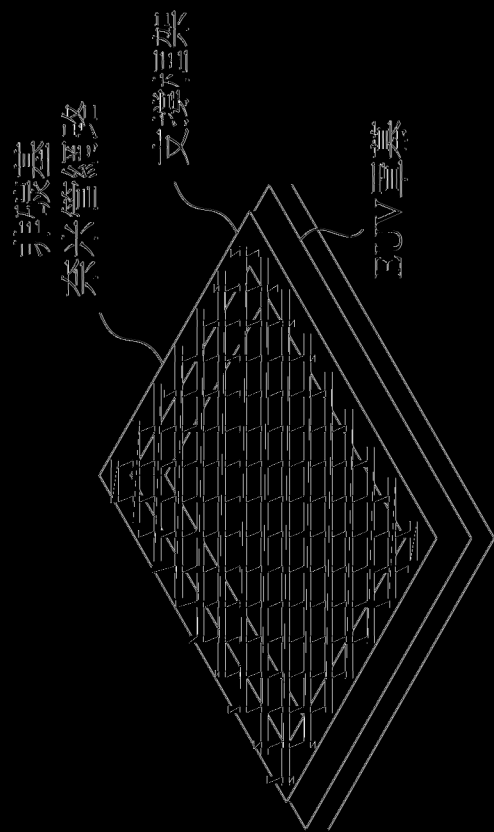
第 1B 圖

~S201	形成獨立的多層壁及/或多層壁奈米管層
~S202	堆疊兩個或更多個奈米管層
~S203	切割奈米管層
~S204	附接薄膜框架

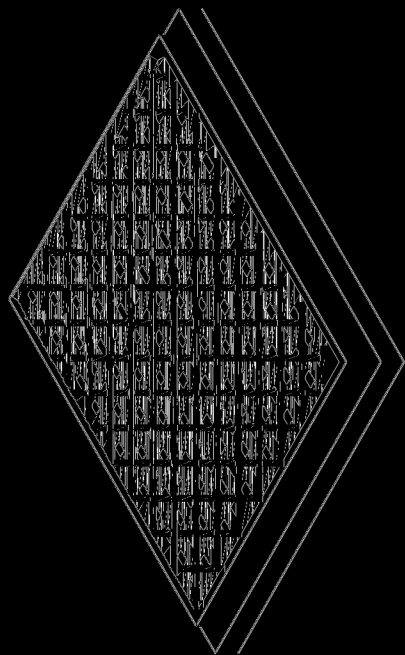
S101~	在文薄膜上形成多層壁及/或多層壁奈米管層
S102~	形成薄膜框架
S103~	切割奈米管層
S104~	移除文薄膜
S105~	形成外管及/或2D材料層

形成獨立的單層壁及/ 多層壁奈米管層	~S301
形成外管及/或2D材料層	~S302
堆疊兩層或更多層奈米管層	~S303
切割奈米管層	~S304
直接澆灌建築	~S305

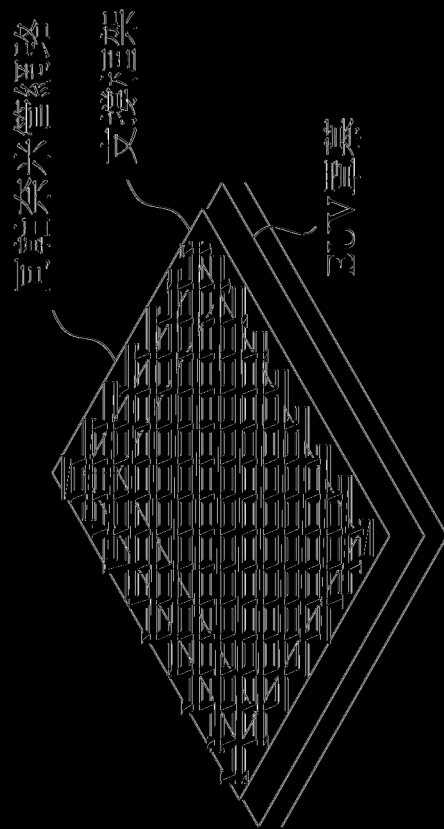
第 15C 頁



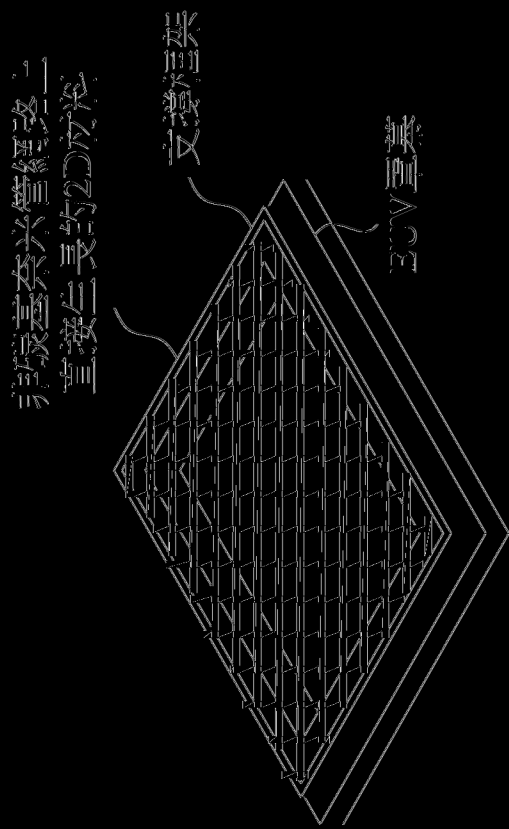
第 6A 圖



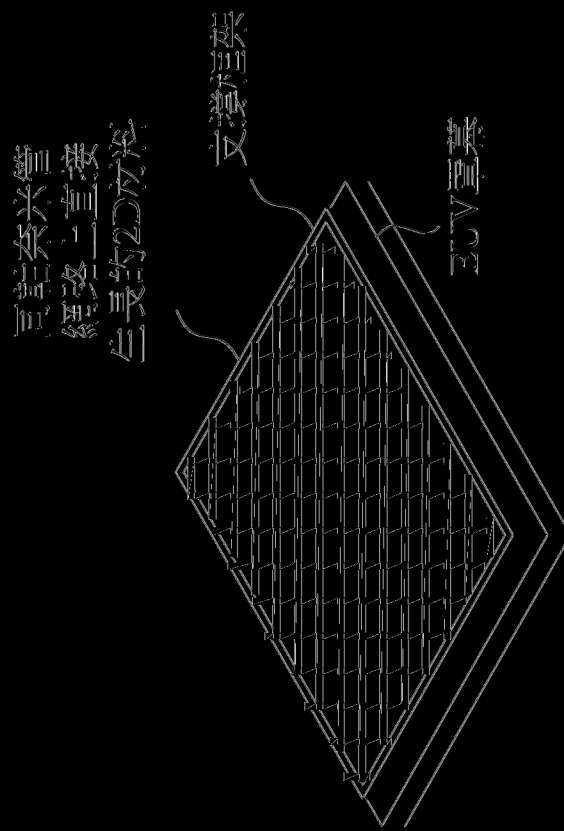
第 6B 圖



第 6C 圖



第16D圖



第16E圖

反射層

遮膜

UV

S801 左基板二形成三標層

S802 左三標層二形成光阻層

S803 將光阻層環塗於UV照射，
三圖案化光阻層

S804 圖案化三標層

第17A圖

光阻層(PR)

三標層(TL)

基板

第17B圖

PR

TL

基板

第17C圖

PR

TL

基板

第17D圖

TL

基板

第17E圖



【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於極紫外反射罩幕的薄膜及其製造方法

【英文發明名稱】

PELLICLE FOR EUV REFLECTIVE MASKS AND
METHODS OF MANUFACTURING THEREOF

【中文】

一種用於極紫外(EUV)反射罩幕的薄膜包括薄膜框架及附接至該薄膜框架的主膜。該主膜包括複數個奈米管，每一奈米管包括單一奈米管或同軸奈米管，且該單一奈米管或該同軸奈米管的最外奈米管為非碳基奈米管。

【英文】

A pellicle for an extreme ultraviolet (EUV) reflective mask includes a pellicle frame and a main membrane attached to the pellicle frame. The main membrane includes a plurality of nanotubes, each of which includes a single nanotube or a co-axial nanotube, and the single nanotube or an outermost nanotube of the co-axial nanotube is a non-carbon based nanotube.

【指定代表圖】第(15A)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

S 1 0 1 ~ S 1 0 5 : 區塊

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於極紫外反射罩幕的薄膜及其製造方法

【英文發明名稱】

PELLICLE FOR EUV REFLECTIVE MASKS AND
METHODS OF MANUFACTURING THEREOF

【技術領域】

【0001】 本揭露關於一種用於極紫外微影罩幕的薄膜及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 薄膜為在框架上拉伸的透明薄膜，該框架膠合在光罩的一側上以保護光罩免受損壞、粉塵及/或濕氣。在極紫外(extreme ultra violet, EUV)微影術中，通常需要在EUV波長區域內具有高透明度、高機械強度及低熱膨脹的薄膜。

【發明內容】

【0003】 根據本揭露之一些實施例，一種製造用於極紫外反射罩幕的薄膜的方法包含以下步驟。形成包括複數個奈米管的一奈米管層。在該奈米管層上形成一二維材料層。利用該二維材料層將一薄膜框架附接至該奈米管層。

【0004】 根據本揭露之一些實施例，一種製造用於極紫外反射罩幕的薄膜的方法包含以下步驟。形成包括複數個奈米管的一第一奈米管層。形成包括複數個奈米管的一第二奈米管層。在一薄膜框架上堆疊該第一奈米管層及該第二奈米管層。

米管層，其中該第一奈米管層的該些奈米管沿一第一軸排列，且該第二奈米管層的該些奈米管沿一第二軸排列，且該第一奈米管層與該第二奈米管層堆疊，使得該第一軸與該第二軸相交。

【0005】 根據本揭露之一些實施例，一種用於極紫外反射罩幕的薄膜包含一薄膜框架；及一主膜，附接至該薄膜框架，其中該主膜包括複數個奈米管，每一該奈米管包括一單一奈米管或一同軸奈米管，且該單一奈米管或該同軸奈米管的一最外奈米管為一非碳基奈米管。

【圖式簡單說明】

【0006】 結合附圖，根據以下詳細描述可以最好地理解本揭示內容的各態樣。注意，根據行業中的標準實務，各種特徵未按比例繪製。實際上，為了討論清楚起見，各種特徵的尺寸可任意增加或減小。

第 1 A 圖及第 1 B 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於 EUV 光罩的薄膜。

第 2 A 圖、第 2 B 圖、第 2 C 圖及第 2 D 圖示出根據本揭示內容的實施例的多層壁奈米管的各種視圖。

第 3 A 圖及第 3 B 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於 EUV 光罩的薄膜的各種網路膜 100。

第 4 A 圖、第 4 B 圖、第 4 C 圖及第 4 D 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於 EUV 光罩的薄膜的網路膜的各種視圖。

第 5 A 圖、第 5 B 圖及第 5 C 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於薄膜的奈米管網路膜的製造。

第 6 A 圖、第 6 B 圖、第 6 C 圖及第 6 D 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於薄膜的奈米管網路膜的製造。

第 7 A 圖示出根據本揭示內容的實施例的網路膜的製造製程，且第 7 B 圖示出根據本揭示內容的實施例的製造製程的流程圖。

第 8 A 圖、第 8 B 圖及第 8 C 圖示出根據本揭示內容的實施例的多層壁奈米管的製造製程。第 8 D 圖及第 8 E 圖示出根據本揭示內容的實施例的多層壁奈米管的結構。

第 9 A 圖、第 9 B 圖及第 9 C 圖示出根據本揭示內容的一些實施例的由具有二維材料層的多層壁奈米管形成的網路膜。

第 10 A 圖及第 10 B 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於製造用於 EUV 光罩的薄膜的各個階段之一的剖面圖及平面圖(俯視圖)。

第 11 A 圖及第 11 B 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於製造用於 EUV 光罩的薄膜的各個階段之一的剖面圖及平面圖(俯視圖)。

第 12 A 圖及第 12 B 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於製造用於 EUV 光罩的薄膜的各個階段之一的剖面圖及平面圖(俯視圖)。

第 13 A 圖及第 13 B 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於製造用於 EUV 光罩的薄膜的各個階段之一的剖面圖及

平面圖(俯視圖)。

第 14 A 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於製造用於 E U V 光罩的薄膜的各個階段之一的剖面圖。第 14 B 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於製造 E U V 光罩的薄膜的各個階段的剖面圖。

第 15 A 圖、第 15 B 圖及第 15 C 圖示出根據本揭示內容的實施例製造用於 E U V 光罩的薄膜的流程圖。

第 16 A 圖、第 16 B 圖、第 16 C 圖、第 16 D 圖及第 16 E 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於 E U V 光罩的薄膜的透視圖。

第 17 A 圖示出製造半導體裝置的方法的流程圖，且第 17 B 圖、第 17 C 圖、第 17 D 圖及第 17 E 圖示出根據本揭示內容的實施例的製造半導體裝置的方法的順序製造操作。

【實施方式】

【0007】 應理解，以下揭示內容提供了用於實現本揭露的不同特徵的若干不同的實施例或實例。以下描述元件及佈置的特定實施例或實例用以簡化本揭示內容。當然，該些僅為實例，並不旨在進行限制。例如，元件的尺寸不限於揭示之範圍或值，而可視製程條件及/或裝置的期望特性而定。此外，在下面的描述中在第二特徵上方或之上形成第一特徵可包括其中第一及第二特徵直接接觸形成的實施例，並且亦可包括其中在第一特徵與第二特徵之間形成附加特徵的實施例，以使得第一特徵及第二特徵可以不直接接觸。為了簡單及清楚起見，可以不同比例任意繪製各種特徵。

在隨附圖式中，為簡潔起見，可省略一些層/特徵。

【0008】 進一步地，為了便於描述，本文中可使用諸如「在... ..下方」、「在... ..下」、「下方」、「在... ..上方」、「上方」之類的空間相對術語，來描述如圖中說明的一個元件或特徵與另一元件或特徵的關係。除了在附圖中示出的定向之外，空間相對術語意在涵蓋裝置在使用或操作中的不同定向。裝置可以其他方式定向(旋轉 90 度或以其他定向)，並且本文使用的空間相對描述語亦可被相應地解釋。此外，術語「由... ..製成」可能意味著「包含」或「由... ..組成」。此外，在以下製造製程中，在所描述的操作之間可存在一或多個附加操作，且操作的順序可改變。在本揭示內容中，片語「A、B 及 C 中的至少一者」係指 A、B、C、A+B、A+C、B+C 或 A+B+C 中的任意一者，並不意味著一個來自 A，一個來自 B，一個來自 C，除非另有說明。以一個實施例闡述的材料、組態、結構、操作及/或尺寸可以應用於其他實施例，且可省略其詳細描述。

【0009】 EUV 微影術為擴展摩爾定律的關鍵技術之一。然而，由於波長自 193 nm (ArF) 縮放至 13.5 nm，EUV 光源由於環境吸附而遭受強功率衰減。即使步進機/掃描器室在真空下運行以防止氣體對 EUV 的強吸附，保持自 EUV 光源至晶圓的高 EUV 透射率仍然為 EUV 微影術的重要因素。

【0010】 薄膜通常需要高透明度及低反射率。在 UV 或

DUV 微影術中，薄膜由透明樹脂膜製成。然而，在 EUV 微影術中，樹脂基膜為不可接受的，且使用非有機材料，諸如多晶矽、矽化物或金屬膜。

【0011】 碳奈米管 (carbon nanotube, CNT) 為適用於 EUV 反射光罩的薄膜的材料之一，因為 CNT 具有超過 96.5% 的高 EUV 透射率。通常，EUV 反射罩幕的薄膜需要以下特性：(1) 在 EUV 步進機/掃描器中富含氫自由基的操作環境中的長使用壽命；(2) 最小化真空抽氣及排氣操作期間的下垂效應的強機械強度；(3) 對大於約 20 nm 的粒子(殺傷粒子)具有高或完美的阻擋性能；及(4) 防止薄膜由 EUV 輻射燒壞的良好散熱性。由非碳基材料製成的其他奈米管亦可用於 EUV 光罩的薄膜。在本揭示內容的一些實施例中，奈米管為一維細長管，直徑在約 0.5 nm 至約 100 nm 的範圍內。

【0012】 在本揭示內容中，用於 EUV 光罩的薄膜包括具有複數個多層壁奈米管的網路膜，該些多層壁奈米管形成具有孔隙的網格結構及至少部分地填充孔隙的二維材料層。這種薄膜具有高 EUV 透射率、改進的機械強度、阻止殺傷粒子落在 EUV 罩幕上及/或具有改進的耐久性。

【0013】 第 1A 圖及第 1B 圖示出根據本揭示內容的實施例的 EUV 薄膜 10。在一些實施例中，用於 EUV 反射罩幕的薄膜 10 包括設置在薄膜框架 15 上方且附接至薄膜框架 15 的主網路膜 100。在一些實施例中，如第 1A 圖所示，主網路膜 100 包括複數個單層壁奈米管 100S，且在其他

實施例中，如第 1 B 圖所示，主網路膜 100 包括複數個多層壁奈米管 100 M。在一些實施例中，單層壁奈米管為碳奈米管，且在其他實施例中，單層壁奈米管為由非碳基材料製成的奈米管。在一些實施例中，非碳基材料包括氮化硼 (BN) 或過渡金屬二硫屬化物 (transition metal dichalcogenide, TMD) 中的至少一者，TMD 由 MX_2 表示，其中 $M = Mo, W, Pd, Pt$ 及 / 或 Hf ，且 $X = S, Se$ 及 / 或 Te 。在一些實施例中，TMD 為 $MoS_2, MoSe_2, WS_2$ 或 WSe_2 中的一者。

【0014】 在一些實施例中，多層壁奈米管為具有同軸圍繞內管的兩個或更多個管的同軸奈米管。在一些實施例中，主網路膜 100 僅包括一種類型的奈米管 (單層壁 / 多層壁或材料)，而在其他實施例中，不同類型的奈米管形成主網路膜 100。

【0015】 在一些實施例中，薄膜 (支撐) 框架 15 附接至主網路膜 100 以在安裝在 EUV 罩幕上時保持薄膜的主網路膜與 EUV 罩幕 (圖案區域) 之間的空間。薄膜的薄膜框架 15 利用適當的接合材料附接至 EUV 光罩的表面。在一些實施例中，接合材料為黏合劑，諸如丙烯酸或矽基膠或 A-B 交聯型膠。框架結構的尺寸大於 EUV 光罩的黑邊區域，使得薄膜不僅覆蓋光罩的電路圖案區域，而且覆蓋黑邊。

【0016】 第 2 A 圖、第 2 B 圖、第 2 C 圖及第 2 D 圖示出根據本揭示內容的實施例的多層壁奈米管的各種視圖。

【0017】 在一些實施例中，主網路膜 100 中的奈米管包括

多層壁奈米管，亦稱為同軸奈米管。第 2A 圖示出具有三個管 210、220 及 230 的多層壁同軸奈米管的透視圖，且第 2B 圖出多層壁同軸奈米管的剖面圖。在一些實施例中，內管 210 為碳奈米管，且兩個外管 220 及 230 為非碳基奈米管，諸如氮化硼奈米管。在一些實施例中，所有管為非碳基奈米管。

【0018】 多層壁奈米管的管的數量不限於三個。在一些實施例中，多層壁奈米管具有兩個同軸奈米管，如第 2C 圖所示，且在其他實施例中，多層壁奈米管包括最內管 210 及包括最外管 200N 的第一至第 N 奈米管，其中 N 為 1 至約 20 的自然數，如第 2D 圖所示。在一些實施例中，N 至多為 10 或至多為 5。在一些實施例中，第一至第 N 外層中的至少一者為同軸圍繞最內奈米管 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 外層 220、230...200N 由彼此不同的材料製成。在一些實施例中，N 為至少兩個（即，三個或更多個管），且兩個最內奈米管 210 及第一至第 N 外管 220、230...200N 由相同的材料製成。在其他實施例中，三個最內奈米管 210 及第一至第 N 外管 220、230...200N 由彼此不同的材料製成。

【0019】 在一些實施例中，多層壁奈米管的每一奈米管係選自由碳奈米管、氮化硼奈米管、過渡金屬二硫屬化物 (transition metal dichalcogenide, TMD) 奈米管組成的群組中的一者，其中 TMD 由 MX_2 表示，其中 M 為 Mo、W、Pd、Pt 或 Hf 中的一或多者，且 X 為 S、Se 或

Te 中的一或多者。在一些實施例中，多層壁奈米管的至少兩個管由彼此不同的材料製成。在一些實施例中，多層壁奈米管的相鄰兩層(管)由彼此不同的材料製成。在一些實施例中，多層壁奈米管的最外奈米管為非碳基奈米管。

【0020】 在一些實施例中，多層壁奈米管的最外管或最外層由至少一層氧化物製成，諸如 HfO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 或 La_2O_3 ；至少一層非氧化物，諸如 B_4C 、 YN 、 Si_3N_4 、 BN 、 NbN 、 RuNb 、 YF_3 、 TiN 或 ZrN ；或者至少一層金屬層，例如 Ru 、 Nb 、 Y 、 Sc 、 Ni 、 Mo 、 W 、 Pt 或 Bi 。

【0021】 在一些實施例中，多層壁奈米管包括由彼此不同的材料製成的三個同軸分層管。在其他實施例中，多層壁奈米管包括三個同軸分層管，其中最內管(第一管)及圍繞最內管的第二管由彼此不同的材料製成，且圍繞第二管的第三管由與最內管或第二管相同或不同的材料製成。

【0022】 在一些實施例中，多層壁奈米管包括四個同軸分層管，每一管由不同的材料 A、B 或 C 製成。在一些實施例中，四層材料為自最裡面的(第一)管至第四管， $A/B/A/A$ 、 $A/B/A/B$ 、 $A/B/A/C$ 、 $A/B/B/A$ 、 $A/B/B/B$ 、 $A/B/B/C$ 、 $A/B/C/A$ 、 $A/B/C/B$ 或 $A/B/C/C$ 。

【0023】 在一些實施例中，多層壁奈米管的所有管為結晶奈米管。在其他實施例中，一或多個管為環繞一或多個內管的非結晶(例如，非晶形)層。在一些實施例中，最外管由例如 HfO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 B_4C 、 YN 、 Si_3N_4 、 BN 、 NbN 、 RuNb 、 YF_3 、 TiN 、 ZrN 、 Ru 、

Nb、Y、Sc、Ni、Mo、W、Pt 或 Bi 層製成。

【0024】 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，多層壁奈米管的直徑(即，最外管的直徑)在約 3 nm 至約 40 nm 的範圍內且在其他實施例中在約 5 nm 至約 20 nm 的範圍內。在一些實施例中，多層壁奈米管的長度在約 0.5 μm 至約 50 μm 的範圍內且在其他實施例中在約 1.0 μm 至約 20 μm 的範圍內。

【0025】 第 3 A 圖及第 3 B 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於 EUV 光罩的薄膜的各種網路膜 100。

【0026】 在一些實施例中，網路膜 100 包括複數個多層壁奈米管 101，如第 3 A 圖所示。在一些實施例中，該些多層壁奈米管隨機排列以形成網路結構，諸如網格結構。在一些實施例中，該些多層壁奈米管在材料及結構(層數)方面僅包括一種類型的多層壁奈米管。在其他實施例中，該些多層壁奈米管在材料及結構(層數)方面包括兩種或更多種類型的多層壁奈米管。例如，該些多層壁奈米管包括第一類型的多層壁奈米管，例如兩壁奈米管，及第二類型的多層壁奈米管，例如三壁奈米管；第一類型的多層壁奈米管，例如層 A 及層 B 的兩壁奈米管，及第二類型的多層壁奈米管，例如層 A 及層 C 的兩壁奈米管。在一些實施例中，不同的奈米管層被堆疊以形成主網膜 100。

【0027】 在一些實施例中，主網路膜 100 包括複數個一或

多種類型的多層壁奈米管 101 及複數個一或多種類型的單層壁奈米管 111，如第 3B 圖所示。在一些實施例中，不同的奈米管層堆疊以形成主網路膜 100。在一些實施例中，單層壁奈米管 111 的數量(重量)小於多層壁奈米管 101 的數量。在一些實施例中，單層壁奈米管 111 的數量(重量)大於多層壁奈米管 101 的數量。在一些實施例中，多層壁奈米管 101 的數量(重量)相對於網路膜 100 的總重量為至少約 20 wt%，或在其他實施例中為至少 40 wt%。當多層壁奈米管的數量小於這些範圍時，可能無法獲得足夠的網路膜強度。

【0028】 第 4A 圖、第 4B 圖、第 4C 圖及第 4D 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於 EUV 光罩的薄膜的網路膜的各種視圖。在一些實施例中，網路膜 100 具有單層結構或多層結構。

【0029】 在一些實施例中，網路膜 100 具有複數個多層壁奈米管的單層 110，如第 4A 圖所示。在一些實施例中，網路膜 100 具有兩層不同類型的多層壁奈米管 110 及 112，如第 4B 圖所示。層 110 及層 112 的厚度彼此相同或不同。在一些實施例中，網路膜 100 具有三層奈米管 110、112 及 114，如第 4C 圖所示。在一些實施例中，至少相鄰層為不同的類型(例如，材料及/或壁號)。層 110、112 及 114 的厚度彼此相同或不同。在一些實施例中，單一奈米管層設置在兩個多層壁奈米管層之間。在一些實施例中，網路膜 100 具有不同類型奈米管的混合物的單層 115，如

第 4 D 圖所示。

【0030】 第 5 A 圖、第 5 B 圖及第 5 C 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於薄膜的奈米管網路膜的製造。

【0031】 在一些實施例中，奈米管藉由化學氣相沈積 (chemical vapor deposition, CVD) 製程形成。在一些實施例中，藉由使用如第 5 A 圖所示的立式爐來執行 CVD 製程，且合成奈米管沈積在支撐膜 80 上，如第 5 B 圖所示。在一些實施例中，碳奈米管由碳源氣體 (前驅物) 使用合適的催化劑形成。在其他實施例中，非碳基奈米管由含有 B、S、Se、Mo 及 / 或 W 的適當源氣體形成。然後，形成在支撐膜 80 上的網路膜 100 與支撐膜 80 分離，且轉移至薄膜框架 15 上，如第 5 C 圖所示。

【0032】 在一些實施例中，其上設置有支撐膜 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沈積在支撐膜 80 上。

【0033】 第 6 A 圖、第 6 B 圖、第 6 C 圖及第 6 D 圖示出根據本揭示內容的實施例的用於薄膜的奈米管網路膜的製造。在一些實施例中，複數個細長奈米管在垂直爐中由附接至支撐框架或支撐桿的催化劑形成，如第 6 A 圖所示。在一些實施例中，垂直形成的奈米管形成獨立的奈米管片。在一些實施例中，奈米管在片材中彼此纏結。在一些實施例中，奈米管片的長度在約 5 cm 至約 50 cm 的範圍內。

【0034】 在一些實施例中，在自支撐框架或桿上的催化劑生長細長單層壁奈米管之後，形成一或多個外奈米管同軸環

繞單層壁奈米管。在一些實施例中，BN 奈米管及/或 TMD 奈米管藉由 CVD 形成在單層壁碳奈米管周圍。在一些實施例中，將金屬源(Mo、W 等)及硫屬元素源作為氣體源供應至立式爐中。在一些實施例中，在形成 MoS_2 層的情況下， $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 氣體、 MoCl_5 氣體及/或 MoOCl_4 氣體用作 Mo 源，且 H_2S 氣體及/或二甲基硫醚氣體用作 S 源。

【0035】 在一些實施例中，奈米管片置放在支撐膜 80 上，如第 6B 圖所示。在一些實施例中，移除(例如，切除)支撐框架或桿，且奈米管片切割成期望尺寸以適合標線框架。在一些實施例中，奈米管片的奈米管基本上與特定方向對準，例如，X 方向，如第 6B 圖所示。在一些實施例中，當第一層的每一個奈米管經受如第 6C 圖所示的線性逼近時，奈米管片的超過約 90% 的奈米管相對於 X 方向具有 ± 15 度的角度 θ 。在一些實施例中，X 方向與線性逼近奈米管的平均方向一致。

【0036】 在一些實施例中，具有適合薄膜框架的期望形狀的兩個或更多個奈米管片堆疊且附接至形成網路膜的薄膜框架 15，使得兩個相鄰層的奈米管片具有不同的對準軸(例如，不同定向)，如第 6D 圖所示。在一些實施例中，一層的對準軸與相鄰層的對準軸形成約 30 度至約 90 度的角度。在一些實施例中，奈米管片的層數 N 及相鄰片之間的角度差 A 滿足 $N \times A = n \times 180$ 度，其中 N 為 2 或更大的自然數，且 n 為 1 或更大的自然數。在一些實施例中，N 高達 10。在一些實施例中，在形成奈米管片的堆疊之後，將堆疊的

片切割成期望形狀以形成網路膜，然後將網路膜附接至薄膜框架。

【0037】 第 7 A 圖示出根據本揭示內容的實施例的網路膜的製造製程，且第 7 B 圖示出根據本揭示內容的實施例的製造製程的流程圖。

【0038】 在一些實施例中，奈米管分散在溶液中，如第 7 A 圖所示。溶液包括溶劑，諸如水或有機溶劑，及界面活性劑，諸如十二烷基硫酸鈉 (SDS)。奈米管為一種或兩種或更多種類型的奈米管(材料及/或壁數)。在一些實施例中，奈米管為單層壁奈米管。在一些實施例中，單層壁奈米管為藉由各種方法形成的碳奈米管，諸如電弧放電、雷射剝蝕或化學氣相沈積(chemical vapor deposition, CVD)方法。類似地，單層壁 BN 奈米管及單層壁 TMD 奈米管亦藉由 CVD 製程形成。

【0039】 如第 7 A 圖所示，支撐膜置放在其中設置有奈米管分散溶液的腔室或圓筒與真空室之間。在一些實施例中，支撐膜為有機或無機多孔或網格材料。在一些實施例中，支撐膜為織造或非織造織物。在一些實施例中，支撐膜具有圓形形狀，其中可以置放 150 mm × 150 mm 見方的薄膜尺寸(EUV 罩幕的尺寸)。

【0040】 如第 7 A 圖所示，降低真空室中的壓力，使得對腔室或圓筒中的溶劑施加壓力。由於支撐膜的目徑或孔徑比奈米管的尺寸小很多，因此當溶劑穿過支撐膜時奈米管由支撐膜捕獲。將其上沈積有奈米管的支撐膜自第 7 A 圖的

過濾設備拆開，然後乾燥。在一些實施例中，重複藉由過濾進行的沈積以獲得期望厚度的奈米管網路層，如第 7 B 圖所示。在一些實施例中，在溶液中沈積奈米管之後，將其他奈米管分散在相同或新溶液中且重複過濾沈積。在其他實施例中，在奈米管乾燥後，進行另一過濾沈積。在重複中，在一些實施例中使用相同類型的奈米管，且在其他實施例中使用不同類型的奈米管。在一些實施例中，分散在溶液中的奈米管包括多層壁奈米管。

【0041】 第 8 A 圖、第 8 B 圖及第 8 C 圖示出根據本揭示內容的實施例的多層壁奈米管的製造製程。在一些實施例中，多層壁奈米管藉由 CVD 使用單層壁奈米管作為種晶形成，如第 8 A 圖所示。在一些實施例中，單層壁奈米管，諸如藉由 CVD 形成的碳奈米管、BN 奈米管或 TMD 奈米管置放在基板上。然後，在具有種晶奈米管的基板上提供源材料，諸如源氣體。

【0042】 在一些實施例中，使用自固體 MoO_3 或 MoCl_5 源昇華的含 Mo 氣體(例如， MoO_3 氣體)及/或自固體 S 源昇華的含 S 氣體，如第 8 A 圖所示。如第 8 A 圖所示，Mo 及 S 的固體源置放在反應室中且含有惰性氣體諸如 Ar、 N_2 及/或 He 的載氣在反應室中流動。固體源藉由昇華而加熱以產生氣源，且產生的氣體反應形成 MoS_2 分子。然後將 MoS_2 分子沈積在基板上方的種晶奈米管周圍。在一些實施例中，適當地加熱基板。在其他實施例中，整個反應室藉由感應加熱來加熱。

【0043】 在其他實施例中，將固體源之一，例如金屬源 (Mo 、 W 等) 作為氣體源供應至腔室中，如第 8 B 圖所示。在形成 MoS_2 層的情況下， $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 氣體、 MoCl_5 氣體及 / 或 MoOCl_4 氣體用作 Mo 源。在一些實施例中，當 S 源作為氣體供應時， H_2S 氣體及 / 或二甲硫醚氣體用作 S 源。在一些實施例中，金屬源及硫屬元素源提供為氣體。

【0044】 在一些實施例中，具有 BN 奈米管作為外奈米管的多層壁奈米管藉由 CVD 形成，如第 8 C 圖所示。在一些實施例中， B 源為在約 60°C 至 100°C 範圍內的溫度下加熱且由載氣 (例如， Ar 氣) 攜帶的 NH_3BH_3 。在一些實施例中，亦使用附加載氣或稀釋氣體。

【0045】 其他 TMD 層亦可藉由 CVD 使用合適的源氣體來形成。諸如 WO_3 、 PdO_2 及 PtO_2 的金屬氧化物可分別用作 W 、 Pd 及 Pt 的昇華源，且諸如 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 WF_6 、 WOCl_4 、 PtCl_2 及 PdCl_2 的金屬化合物亦可用作金屬源。在其他實施例中，將種晶奈米管浸入、分散於或由一或多種金屬前驅物，諸如 $(\text{NH}_4)\text{WS}_4$ 、 WO_3 、 $(\text{NH}_4)\text{MoS}_4$ 或 MoO_3 處理且置放在基板上，然後硫氣提供在基板上以形成多層壁奈米管。

【0046】 在一些實施例中，藉由重複上述製程形成三個或更多個同軸奈米管。

【0047】 在一些實施例中，如第 8 D 圖所示，多層壁奈米管包括內奈米管及完全同軸地圍繞該內奈米管的外奈米管。在其他實施例中，當用作種晶層的奈米管形成網路時，外

奈米管同軸地圍繞內管，而兩個或更多個內管相互接觸，如第 8 E 圖所示。

【0048】 第 9 A 圖、第 9 B 圖及第 9 C 圖示出根據本揭示內容的一些實施例的由具有二維材料層的多層壁奈米管形成的網路膜。

【0049】 如上所述，形成包括一或多層單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的網路膜。在一些實施例中，每一層形成具有複數個孔隙或空間的網格結構。如第 9 A 圖及第 9 B 圖所示，形成二維材料層 120 以部分或完全填充孔隙。

【0050】 在一些實施例中，二維材料層 120 包括氮化硼 (BN) 及/或過渡金屬二硫屬化物 (transition metal dichalcogenide, TMD) 中的至少一者，TMD 由 MX_2 表示，其中 $M = Mo, W, Pd, Pt$ ，及/或 Hf ，且 $X = S, Se$ 及/或 Te 。在一些實施例中，TMD 為 $MoS_2, MoSe_2, WS_2$ 或 WSe_2 中的一者。在一些實施例中，二維材料層 120 的厚度在約 0.3 nm 至約 3 nm 的範圍內且在其他實施例中在約 0.5 nm 至約 1.5 nm 的範圍內。在一些實施例中，二維材料層的數量為 1 至約 20，而在其他實施例中為 2 至約 5。

【0051】 在一些實施例中，二維層藉由 CVD 使用過渡金屬源氣體及硫屬元素源氣體形成，類似於參看第 8 A 圖至第 8 C 圖所闡述的製程。在一些實施例中，二維層包括藉由 CVD 使用含碳氣體形成的石墨烯。如第 9 A 圖所示，二維材料層的生長開始於奈米管網路的作為種晶點的交叉點且

自交叉點向外生長。在一些實施例中，二維材料層的生長與外管的生長順序地或單獨地組合。在一些實施例中，BN或TMD外管形成在單層壁(或多層壁)奈米管周圍，且二維層連續形成以填充孔隙。

【0052】 在一些實施例中，網路膜包括孔隙，每一孔隙具有 10 nm^2 至 1000 nm^2 的面積，且二維層在平面圖中以約30%至約100%的面積(作為表面積)填充每一孔隙。因此，一些孔隙由二維層完全填充或阻擋，而一些孔隙僅由二維層部分填充或阻擋。

【0053】 具有二維材料層的網路膜附接至薄膜框架，如第9C圖所示。填充孔隙的二維層提供良好的散熱路徑來釋放熱量。

【0054】 第10A圖及第10B圖至第13A圖及第13B圖示出根據本揭示內容的實施例的用於製造用於EUV光罩的薄膜的各個階段的剖面圖(「A」圖)及平面圖(俯視圖)(「B」圖)。應理解，可以在第10A圖至第13B圖所示的製程之前、期間及之後提供附加操作，且對於該方法的附加實施例，可以替換或消除下文描述的一些操作。操作/製程的順序可互換。如針對前述實施例所闡述的材料、組態、方法、製程及/或尺寸適用於以下實施例，且可以省略其詳細描述。

【0055】 藉由如上闡述的一或多種方法在支撐膜80上形成奈米管層90。在一些實施例中，奈米管層90包括單層壁奈米管、多層壁奈米管或其混合物。在一些實施例中，奈米管層90僅包括單層壁奈米管。在一些實施例中，單層壁

奈米管為非碳基奈米管，諸如 BN 奈米管或 TMD 奈米管。

【0056】 然後，如第 11A 圖及第 11B 圖所示，薄膜框架 15 附接至奈米管層 90。在一些實施例中，薄膜框架 15 由一或多層結晶矽、多晶矽、氧化矽、氮化矽、陶瓷、金屬或有機材料形成。在一些實施例中，如第 11B 圖所示，薄膜框架 15 具有矩形(包括正方形)框架形狀，該薄膜框架 15 大於 EUV 罩幕的黑邊區域且小於 EUV 罩幕的基板。

【0057】 然後，如第 12A 圖及第 12B 圖所示，在一些實施例中，將奈米管層 90 及支撐膜 80 切割成與薄膜框架 15 相同或稍大的矩形形狀，然後分離或移除支撐膜 80。當支撐膜 80 由有機材料製成時，支撐膜 80 藉由濕式蝕刻使用有機溶劑移除。

【0058】 然後，在一些實施例中，圍繞每一奈米管(例如，單一奈米管)形成一或多個外奈米管，且/或形成二維材料層以至少部分地填充奈米管層 90 的孔隙，以形成網路膜 100，如第 13A 圖及第 13B 圖所示。在一些實施例中，如上所述，執行 CVD 製程，以使用奈米管層 90 作為種晶層形成外奈米管及/或二維材料層。重複 CVD 製程所需次數以形成兩個或更多個外管及/或兩層或更多層二維材料。

【0059】 在一些實施例中，當多層壁奈米管層 91 直接形成在支撐膜 80 上方時，如第 14A 圖所示。在一些實施例中，如第 14B 圖所示，在支撐膜 80 上方形成包括單層壁奈米管的奈米管層 90 之後，單奈米管在支撐基板 80 上方轉化

為多層壁奈米管，且/或形成二維材料層以至少部分地填充孔隙。在支撐膜上形成包括多層壁奈米管及/或二維材料層的奈米管層 91 之後，附接薄膜框架 15，然後將奈米管層切割成期望形狀。

【0060】 第 15 A 圖、第 15 B 圖及第 15 C 圖示出根據本揭示內容的實施例製造用於 EUV 光罩的薄膜的流程圖。應理解，可以在第 15 A 圖至第 15 C 圖所示的製程區塊之前、期間及之後提供附加操作，且對於該方法的附加實施例，可以替換或消除下文描述的一些操作。操作/製程的順序可互換。如針對前述實施例所闡述的材料、組態、方法、製程及/或尺寸適用於以下實施例，且可以省略其詳細描述。

【0061】 在一些實施例中，如第 15 A 圖所示，在區塊 S101，在支撐膜上形成包括單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的奈米管層。然後，在區塊 S102，薄膜框架附接至奈米管層或形成在奈米管層上方。在區塊 S103，將奈米管層及支撐膜切割成所需形狀，且在區塊 S104，移除支撐膜。在區塊 S105，在單層壁奈米管周圍分別形成一或多個外管，且/或在奈米管層的孔隙中形成二維材料層。在一些實施例中，在區塊 S101 與區塊 S102 之間執行區塊 S015。在一些實施例中，單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的外奈米管中的一者為非碳基奈米管。在其他實施例中，單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的最內奈米管為碳奈米管。

【0062】 在一些實施例中，如第 15 B 圖所示，在區塊 S201，在支撐膜上形成包括單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的

奈米管層。然後，在區塊 S 2 0 2，在區塊 S 2 0 1 形成的兩個或更多個奈米管層堆疊。在一些實施例中，相鄰兩個奈米管層的定向彼此不同。在區塊 S 2 0 3，將堆疊的奈米管層切割成期望形狀，且在區塊 S 2 0 4，在堆疊的奈米管層上方形成薄膜框架。在一些實施例中，單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的外奈米管中的一者為非碳基奈米管。在其他實施例中，單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的最內奈米管為碳奈米管。

【0063】 在一些實施例中，如第 1 5 C 圖所示，在區塊 S 3 0 1，在支撐膜上形成包括單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的奈米管層。然後，在區塊 S 3 0 2，在奈米管上形成一或多個外管及/或二維材料層。在區塊 S 3 0 3，在 S 3 0 2 形成的兩個或更多個奈米管層堆疊。在一些實施例中，相鄰兩個奈米管層的定向彼此不同。在區塊 S 3 0 4，將堆疊的奈米管層切割成期望形狀，且在區塊 S 3 0 5，在堆疊的奈米管層上方形成薄膜框架。在一些實施例中，單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的外奈米管中的一者為非碳基奈米管。在其他實施例中，單層壁奈米管及/或多層壁奈米管的最內奈米管為碳奈米管。

【0064】 第 1 6 A 圖至第 1 6 E 圖示出根據本揭示內容的一些實施例的薄膜結構。如針對前述實施例所闡述的材料、組態、方法、製程及/或尺寸適用於以下實施例，且可以省略其詳細描述。

【0065】 在一些實施例中，薄膜的主膜為單層奈米管網路，

如第 16 A 圖所示。在一些實施例中，奈米管網路由單層壁奈米管形成。在一些實施例中，單層壁奈米管由非碳基材料製成，諸如 BN 或 TMD。在一些實施例中，將兩個或更多個單層壁奈米管層堆疊以形成如第 16 B 圖所示的主膜。在一些實施例中，兩個相鄰奈米管層的定向彼此不同。在一些實施例中，主膜由多層壁奈米管形成，如第 16 C 圖所示。在一些實施例中，多層壁奈米管包括最內奈米管及一或多個外奈米管，該些外奈米管中的一者由非碳基材料製成，諸如 BN 或 TMD。

【0066】 在一些實施例中，主膜包括具有由單層壁奈米管形成的網格結構的奈米管層，其中網格結構的孔隙部分或完全由二維材料層填充，如第 16 D 圖所示。在一些實施例中，單層壁奈米管由非碳基材料製成，諸如 BN 或 TMD。在其他實施例中，主膜包括具有由多層壁奈米管形成的網格結構的奈米管層，其中網格結構的孔隙部分或完全由二維材料層填充，如第 16 E 圖所示。

【0067】 第 17 A 圖示出製造半導體裝置的方法的流程圖，且第 17 B 圖、第 17 C 圖、第 17 D 圖及第 17 E 圖示出根據本揭示內容的實施例的製造半導體裝置的順序製造方法。提供待圖案化以在其上形成積體電路的半導體基板或其他合適的基板。在一些實施例中，半導體基板包括矽。替代地或附加地，半導體基板包括鍺、矽鍺或其他合適的半導體材料，諸如 III-V 族半導體材料。在第 17 A 圖的 S 8 0 1 處，在半導體基板上方形成待圖案化的目標層。在某些實

施例中，目標層為半導體基板。在一些實施例中，目標層包括：導電層，諸如金屬層或多晶矽層；介電層，諸如氧化矽、氮化矽、SiON、SiOC、SiOCN、SiCN、氧化鉛或氧化鋁；或半導體層，諸如磊晶形成的半導體層。在一些實施例中，目標層形成在下伏結構上，諸如隔離結構、電晶體或佈線。在第 17A 圖的 S802 處，在目標層上形成光阻劑層，如第 17B 圖所示。在隨後的微影術曝光製程中，光阻劑層對來自曝光源的輻射敏感。在本實施例中，光阻劑層對微影術曝光製程中使用的 EUV 光敏感。光阻劑層可藉由旋塗或其他合適的技術形成在目標層上。可進一步烘烤經塗佈的光阻劑層以驅除光阻劑層中的溶劑。在第 17A 圖的 S803 處，使用具有如上所述的薄膜的 EUV 反射罩幕圖案化光阻劑層，如第 17C 圖所示。對光阻劑層進行圖案化之步驟包括以下步驟：藉由 EUV 曝光系統使用 EUV 罩幕執行微影術曝光製程。在曝光製程中，EUV 罩幕上界定的積體電路 (integrated circuit, IC) 設計圖案經成像至光阻劑層上以在其上形成潛在圖案。對光阻劑層進行圖案化之步驟進一步包括以下步驟：對曝光的光阻劑層進行顯影以形成具有一或多個開口的圖案化光阻劑層。在光阻劑層為正性光阻劑層的一個實施例中，在顯影製程中移除光阻劑層的曝光部分。對光阻劑層進行圖案化之步驟可進一步包括其他製程步驟，諸如不同階段的各種烘烤步驟。例如，可在微影術曝光製程之後及顯影製程之前實施曝光後烘烤 (post-exposure-baking, PEB) 製程。

【0068】 在第 17 A 圖的 S 8 0 4 處，使用圖案化的光阻劑層作為蝕刻罩幕對目標層進行圖案化，如第 17 D 圖所示。在一些實施例中，圖案化目標層之步驟包括以下步驟：使用圖案化的光阻劑層作為蝕刻罩幕對目標層應用蝕刻製程。蝕刻在圖案化光阻劑層的開口內曝露的目標層的部分，而其餘部分則免於蝕刻。進一步地，可藉由濕式剝離或電漿灰化移除圖案化光阻劑層，如第 17 E 圖所示。

【0069】 根據本揭示內容的實施例的薄膜提供比常規薄膜更高的強度及熱導率(耗散)以及更高的 EUV 透射率。在上述實施例中，多層壁奈米管用作主網路膜以增加薄膜的機械強度且獲得高 EUV 透射率。進一步地，在奈米管網格網路上直接形成二維材料層，以部分或完全填充網格網路中的孔隙，以增加薄膜的機械強度，提高薄膜的散熱性能且提供殺傷粒子的高或完美阻擋性能。

【0070】 應理解，並非所有優點必須在本文中討論，對於所有實施例或實例不需要特定的優點，並且其他實施例或實例可以提供不同的優點。

【0071】 根據本揭示內容的一個態樣，一種用於極紫外(extreme ultraviolet, EUV)反射罩幕的薄膜包括薄膜框架及附接至該薄膜框架的主膜。主膜包括複數個奈米管，每一奈米管包括單一奈米管或同軸奈米管，且單一奈米管或同軸奈米管的最外奈米管為非碳基奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，非碳基奈米管為選自由氮化硼奈米管及過渡金屬二硫屬化物(transition metal

dichalcogenide, TMD) 奈米管組成的群組中的一者，其中 TMD 由 MX_2 表示，其中 M 為鉬 (Mo)、鎢 (W)、鈦 (Pd)、鉑 (Pt) 或鈷 (Hf) 中的一或多者，且 X 為硫 (S)、硒 (Se) 或碲 (Te) 中的一或多者。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管包括具有內管及一或多個外管的同軸奈米管，且內管為碳奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管包括具有內管及由與內管不同材料製成的一或多個外管的同軸奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管包括具有內管及一或多個外管的同軸奈米管，該些管由彼此不同的材料製成。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管包括具有內管及一或多個外管的同軸奈米管，該些管為非碳基奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，主膜包含由該些奈米管形成的網格。

【0072】 根據本揭示內容的另一態樣，一種用於極紫外 (extreme ultraviolet, EUV) 反射罩幕的薄膜包括薄膜框架及附接至該薄膜框架的主膜。主膜包括複數個奈米管層，且該些奈米管層中的第一層奈米管沿第一軸排列，且與第一層相鄰的複數個奈米管層的第二層奈米管沿與第一軸相交的第二軸排列。在前述及以下實施例中的一或多者中，當第一層的每一奈米管經受線性逼近時，第一層的超過 90% 的奈米管相對於第一軸具有 ± 15 度的角度，且當第二層的每一奈米管經受線性逼近時，第二層的超過 90% 的奈米管相對於第二軸具有 ± 15 度的角度。在前述及以下

實施例中的一或多者中，第一軸及第二軸形成 30 度至 90 度的角度。在前述及以下實施例中的一或多個中，該些奈米管層的總層數為 2 至 8。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管層中的一層包含由非碳基材料層覆蓋的複數個單層壁奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，非碳基材料層由選自由氮化硼及過渡金屬二硫屬化物 (transition metal dichalcogenide, TMD) 組成的群組中的一者製成，其中 TMD 由 MX_2 表示，其中 M 為 Mo、W、Pd、Pt 或 Hf 中的一或多者，且 X 為 S、Se 或 Te 中的一或多者。在前述及以下實施例中的一或多者中，至少一個單層壁奈米管接觸另一單層壁奈米管，而不插入非碳基材料層。在前述及以下實施例中的一或多個中，非碳基材料層包含同軸圍繞該些單層壁奈米管中的每一者的奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管層中的每一層包含複數個多層壁奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些多層壁奈米管中的每一者包含內管及由非碳基材料製成的一或多個外管。

【0073】 根據本揭示內容的另一態樣，一種用於極紫外 (extreme ultraviolet, EUV) 反射罩幕的薄膜包括薄膜框架及附接至該薄膜框架的主膜。主膜包括複數個奈米管的網格及至少部分填充網格的空間的二維材料層。在前述及以下實施例中的一或多者中，二維材料層包括選自由氮化硼 (BN)、 MoS_2 、 $MoSe_2$ 、 WS_2 及 WSe_2 組成的群組中的至少一者。在前述及以下實施例中的一或多者中，

至少一個空間由二維材料層完全填充，且至少一個空間僅部分由二維材料層填充。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管包括單層壁奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管包括多層壁奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，主膜包括孔隙，每一孔隙具有 10 nm^2 至 1000 nm^2 的面積。

【0074】 根據本揭示內容的另一態樣，在製造用於極紫外 (extreme ultraviolet, EUV) 反射罩幕的薄膜的方法中，形成包括複數個奈米管的奈米管層，且在奈米管層上方形成二維材料層。利用該二維材料層將一薄膜框架附接至該奈米管層。在前述及以下實施例中的一或多者中，奈米管層包含該些奈米管的網格，且二維材料層自網格的交叉點作為多個種晶生長。在前述及以下實施例中的一或多者中，二維材料層為選自由氮化硼及過渡金屬二硫屬化物 (transition metal dichalcogenide, TMD) 組成的群組中的一者，其中 TMD 用 MX_2 表示，其中 M 為鉬 (Mo)、鎢 (W)、鈦 (Pd)、鉑 (Pt) 或鈦 (Hf) 中的一或多者，且 X 為硫 (S)、硒 (Se) 或碲 (Te) 中的一或多者。在前述及以下實施例中的一或多者中，二維材料層的厚度在 0.3 奈米 (nm) 至 3 奈米 (nm) 的範圍內。在前述及以下實施例中的一或多者中，二維材料層的層數為 1 至 10。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管為單層壁奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，單層壁奈米管由非碳基材料製成。在前述及以下實施例中的一或

多者中，非碳基材料為選自由氮化硼及過渡金屬二硫屬化物(transition metal dichalcogenide, TMD)組成的群組中的一者，其中 TMD 由 MX_2 表示，其中 M 為鉬(Mo)、鎢(W)、鈀(Pd)、鉑(Pt)或鈦(Hf)中的一或多者，且 X 為硫(S)、硒(Se)或碲(Te)中的一或多者。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管為多層壁奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，每一多層壁奈米管的至少一個管由選自由氮化硼及過渡金屬二硫屬化物(transition metal dichalcogenide, TMD)組成的群組中的一者製成，其中 TMD 用 MX_2 表示，其中 M 為鉬(Mo)、鎢(W)、鈀(Pd)、鉑(Pt)或鈦(Hf)中的一或多者，且 X 為硫(S)、硒(Se)或碲(Te)中的一或多者。

【0075】 根據本揭示內容的另一態樣，在製造用於極紫外(extreme ultraviolet, EUV)反射罩幕的薄膜的方法中，形成包括複數個奈米管的第一奈米管層，形成包括複數個奈米管的第二奈米管層，且第一奈米管層及第二奈米管層堆疊在薄膜框架上。第一奈米管層的該些奈米管沿第一軸排列，且第二奈米管層的該些奈米管沿第二軸排列，且第一奈米管層及第二奈米管層堆疊，使得第一軸與第二軸相交。在前述及以下實施例中的一或多者中，當第一奈米管層的該些奈米管中的每一者經受線性逼近時，第一奈米管層的超過 90% 的該些奈米管相對於第一軸具有 ± 15 度的角度，且當第二奈米管層的該些奈米管中的每一者經受

線性逼近時，第二奈米管層的超過 90% 的該些奈米管相對於第二軸具有 ± 15 度的角度。在前述及以下實施例中的一或多者中，第一軸及第二軸形成 30 度至 90 度的角度。在前述及以下實施例中的一或多者中，第一奈米管層或第二奈米管層中的至少一者包含由非碳基材料製成的複數個單層壁奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，非碳基材料由選自由氮化硼及過渡金屬二硫屬化物 (transition metal dichalcogenide, TMD) 組成的群組中的一者製成，其中 TMD 由 MX_2 表示，其中 M 為鉬 (Mo)、鎢 (W)、鈀 (Pd)、鉑 (Pt) 或鈦 (Hf) 中的一或多者，且 X 為硫 (S)、硒 (Se) 或碲 (Te) 中的一或多者。在前述及以下實施例中的一或多者中，第一奈米管層或第二奈米管層中的至少一者包含複數個多層壁奈米管。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些多層壁奈米管中的每一者包含內管及由非碳基材料製成的一或多個外管。

【0076】 根據本揭示內容的另一態樣，在一種製造用於極紫外 (extreme ultraviolet, EUV) 反射罩幕的薄膜的方法中，在旋轉支撐基板的同時，將包括複數個奈米管的奈米管層形成在支撐基板上方，薄膜框架附接在奈米管層上，且奈米管層與支撐基板分離。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管包括非碳基材料。在前述及以下實施例中的一或多者中，該些奈米管形成具有孔隙的網格，每一孔隙具有 10 nm^2 至 1000 nm^2 的面積。

【0077】 上文概述了數個實施例或實例的特徵，使得熟習此項技術者可以更好地理解本揭示內容的各態樣。熟習此項技術者應理解，熟習此項技術者可以容易地將本揭示內容用作設計或修改其他製程及結構的基礎，以實現與本文介紹的實施例或實例相同的目的及/或實現相同的優點。熟習此項技術者亦應認識到，該些等效構造不脫離本揭示內容的精神及範疇，並且在不脫離本揭示內容的精神及範疇的情況下，該些等效構造可以進行各種改變、替代及變更。

【符號說明】

【0078】

1 0	:	薄膜
1 5	:	薄膜框架
8 0	:	支撐膜
9 0	:	奈米管層
9 1	:	多層壁奈米管層
1 0 0	:	網路膜
1 0 0 S	:	單層壁奈米管
1 0 1	:	多層壁奈米管
1 1 1	:	單層壁奈米管
1 1 0 、 1 1 2 、 1 1 4	:	層
1 1 5	:	單層
1 2 0	:	二維材料層
2 0 0 N	:	管 / 層
2 1 0	:	管 / 層

220、230 : 管 / 層

S101~S105、S201~S204、S301~S305、S801~S804

: 區塊

θ : 角度

【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】一種製造用於極紫外反射罩幕的薄膜的方法，包含以下步驟：

形成包括複數個奈米管的一奈米管層；

在該奈米管層上形成一二維材料層；及

利用該二維材料層將一薄膜框架附接至該奈米管層。

【請求項 2】如請求項 1 所述之方法，其中：

該奈米管層包含該些奈米管的一網格，且

該二維材料層自該網格的多個交叉點作為多個種晶生長。

【請求項 3】如請求項 1 所述之方法，其中該二維材料層係選自由氮化硼及過渡金屬二硫屬化物組成的群組中的一者，其中該過渡金屬二硫屬化物由 MX_2 表示，其中 M 為鉬（ Mo ）、鎢（ W ）、鈀（ Pd ）、鉑（ Pt ）或鈦（ Hf ）中的一或多者，且 X 為硫（ S ）、硒（ Se ）或碲（ Te ）中的一或多者。

【請求項 4】如請求項 3 所述之方法，其中該二維材料層的一厚度在 0.3 nm 至 3 nm 的一範圍內。

【請求項 5】如請求項 4 所述之方法，其中該二維材料層的層數為 1 至 10。

【請求項 6】如請求項 1 所述之方法，其中該些奈米管為多個單層壁奈米管。

【請求項 7】如請求項 6 所述之方法，其中該些單層壁奈米管由一非碳基材料製成。

【請求項 8】如請求項 1 所述之方法，其中該些奈米管為多個多層壁奈米管。

【請求項 9】一種製造用於極紫外反射罩幕的薄膜的方法，包含以下步驟：

形成包括複數個奈米管的一第一奈米管層；

形成包括複數個奈米管的一第二奈米管層；及

在一薄膜框架上堆疊該第一奈米管層及該第二奈米管層，其中：

該第一奈米管層的該些奈米管沿一第一軸排列，且該第二奈米管層的該些奈米管沿一第二軸排列，且

該第一奈米管層與該第二奈米管層堆疊，使得該第一軸與該第二軸相交。

【請求項 10】一種用於極紫外反射罩幕的薄膜，包含：

一薄膜框架；及

一主膜，附接至該薄膜框架，其中：

該主膜包括複數個奈米管，每一該奈米管包括一單一奈米管或一同軸奈米管，且

該單一奈米管或該同軸奈米管的一最外奈米管為一非碳基奈米管。