



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I886195 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：109145813

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 23 日

(51)Int. Cl. : C23C16/26 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

G03F1/22 (2012.01)

G03F1/62 (2012.01)

G03F1/64 (2012.01)

(30)優先權：2019/12/23 歐洲專利局

19219382.9

(71)申請人：比利時商愛美科公司 (比利時) IMEC VZW (BE)

比利時

(72)發明人：堤爾曼 瑪莉那 TIMMERMANS, MARINA (RU)；修格伯特 西德瑞克

HUYGHEBAERT, CEDRIC (BE)；波力堤爾 艾恩 POLLENTIER, IVAN (BE)；史

凱普曼 伊利 SCHAPMANS, ELIE (BE)；葛拉爾 艾蜜莉 GALLAGHER, EMILY

(US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201947315A

CN 110546573A

EP 3404485A1

US 2019/0108997A1

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：7 共 26 頁

(54)名稱

一種形成極紫外光微影護膜的方法

(57)摘要

根據本發明概念之一態樣，提供一種用於形成一 EUVL 護膜之方法，該方法包括：

塗佈一碳奈米管(CNT)膜片，及

將該 CNT 膜片安裝至一護膜框架，

其中塗佈該 CNT 膜片包括：

用一晶種材料預塗佈該膜片之 CNT，及

在該等經預塗佈 CNT 上形成一外塗層，該外塗層覆蓋該等經預塗佈 CNT，該外塗層之該形成包括藉由原子層沈積來將一塗佈材料沈積於該等經預塗佈 CNT 上。

According to an aspect of the present inventive concept there is provided a method for forming an EUVL pellicle, the method comprising:

coating a carbon nanotube (CNT) membrane, and

mounting the CNT membrane to a pellicle frame,

wherein coating the CNT membrane comprises:

pre-coating CNTs of the membrane with a seed material, and

forming an outer coating on the pre-coated CNTs, the outer coating covering the pre-coated CNTs, the

forming of the outer coating comprising depositing a coating material on the pre-coated CNTs by atomic layer deposition.

指定代表圖：

符號簡單說明：

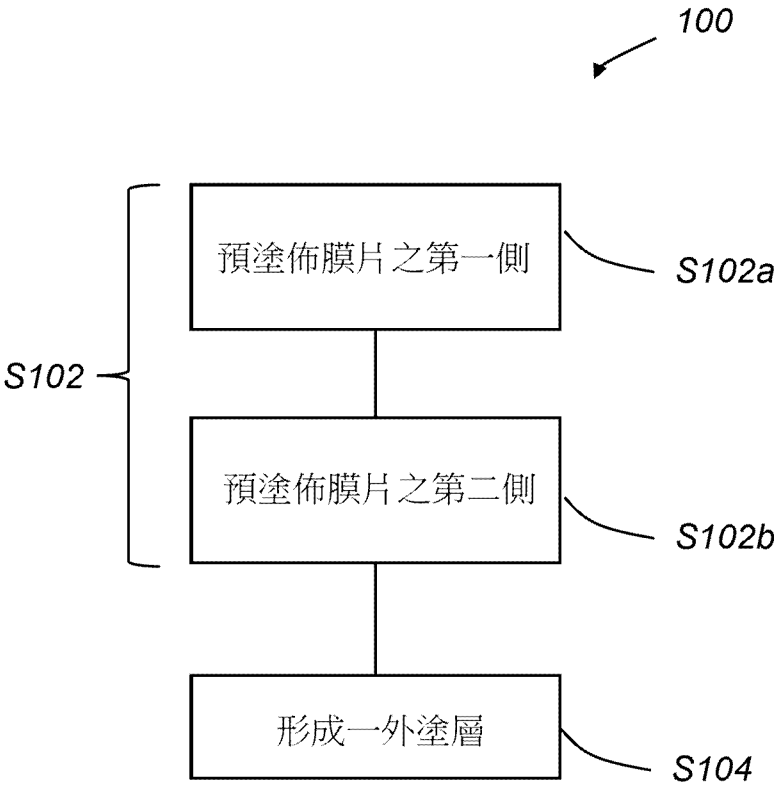
100:塗佈程序

S102:預塗佈步驟

S102a:第一子步驟

S102b:第二子步驟

S104:步驟



【圖2】



I886195

【發明摘要】

【中文發明名稱】

一種形成極紫外光微影護膜的方法

【英文發明名稱】

A METHOD FOR FORMING AN EUVL PELLICLE

【中文】

根據本發明概念之一態樣，提供一種用於形成一EUVL護膜之方法，該方法包括：

塗佈一碳奈米管(CNT)膜片，及

將該CNT膜片安裝至一護膜框架，

其中塗佈該CNT膜片包括：

用一晶種材料預塗佈該膜片之CNT，及

在該等經預塗佈CNT上形成一外塗層，該外塗層覆蓋該等經預塗佈CNT，該外塗層之該形成包括藉由原子層沈積來將一塗佈材料沈積於該等經預塗佈CNT上。

【英文】

According to an aspect of the present inventive concept there is provided a method for forming an EUVL pellicle, the method comprising:

coating a carbon nanotube (CNT) membrane, and

mounting the CNT membrane to a pellicle frame,

wherein coating the CNT membrane comprises:

pre-coating CNTs of the membrane with a seed material, and

forming an outer coating on the pre-coated CNTs, the outer coating covering the pre-coated CNTs, the forming of the outer coating comprising depositing a coating material on the pre-coated CNTs by atomic layer deposition.

【指定代表圖】

圖2

【代表圖之符號簡單說明】

100: 塗佈程序

S102: 預塗佈步驟

S102a: 第一子步驟

S102b: 第二子步驟

S104: 步驟

【發明說明書】

【中文發明名稱】

一種形成極紫外光微影護膜的方法

【英文發明名稱】

A METHOD FOR FORMING AN EUVL PELLICLE

【技術領域】

【0001】本發明概念係關於一種用於形成一EUVL護膜之方法。

【先前技術】

【0002】為用極紫外光(EUV)微影(EUVL)達成高容量製造，需要一護膜來保護倍縮光罩免受任何降臨之粒子。包括一碳奈米管(CNT)膜片之一EUVL護膜係一有前景護膜解決方案，足夠透明以限制成像影響同時足夠強健以經得住處置且能夠阻止粒子。然而，實現一基於CNT之護膜仍存在一相當大主要挑戰係在大曝光次數(例如較佳地約數以萬計或更多次)期間使其經受EUV掃描器之氬電漿環境。已提出塗佈一CNT膜片以使其對於曝光於氬電漿較不敏感。然而，由於CNT膜片之經互連網狀結構及相對惰性CNT表面，因此達成具有一充分維持之高及均勻EUV傳輸之一經塗佈CNT膜片不係不重要的。

【發明內容】

【0003】本發明概念之一目標係解決此挑戰且提供一種形成具有以一經改良方式塗佈之一基於CNT之護膜膜片之一EUVL護膜的方法。可依據下文理解進一步及替代目標。

【0004】根據本發明概念之一態樣，提供一種用於形成一EUVL護膜之方法，該方法包括：

塗佈一碳奈米管(CNT)膜片，及

將該CNT膜片安裝至一護膜框架，

其中塗佈該CNT膜片包括：

用一晶種材料預塗佈膜片之CNT，及

在該等經預塗佈CNT上形成一外塗層，該外塗層覆蓋該等經預塗佈CNT，該外塗層之該形成包括藉由原子層沈積來將一塗佈材料沈積於該等經預塗佈CNT上。

【0005】原子層沈積(ALD)係允許形成具有一高控制度及極好均勻性之原子薄膜或層的一程序。然而，初始生長階段處用於薄膜錨定及成核之少量作用位點由CNT提供(通常僅由CNT膜片之缺陷位點提供)，施加至CNT之ALD往往導致經局部化島之形成，從而導致部分未經塗佈之CNT，即使執行大量ALD循環。

【0006】然而，如由發明者所實現，在ALD之前加上用一晶種材料預塗佈CNT(亦即其外表面)之一動作允許可用於ALD程序之作用位點之數目增加至可獲得具有一足夠覆蓋度及均勻性之一外塗層(用於EUVL應用)之此一程度。較佳地，該外塗層經形成以完全囊封該等經預塗佈CNT。

【0007】如可瞭解，該膜片可包括CNT之束。因此，用一晶種材料預塗佈CNT可包括CNT束之經曝露外表面之預塗佈。在該等經預塗佈CNT上對應地形成一外塗層可包括將塗佈材料沈積於該等CNT束之經曝露外表面上及該等CNT束之經預塗佈外表面(亦即覆蓋有晶種材料之CNT表面)上。

【0008】與用於功能化CNT以減少表面惰性之其他技術(例如(僅舉幾例)臭氧及電漿處理)相比，藉由一晶種材料之預塗佈使得能夠以一良性

方式達成上文所闡述之功能化。可期望塗佈程序不對CNT造成顯著結構損壞。損壞CNT將破壞CNT膜片之機械穩定性及完整性，此對於護膜之機械可靠性及粒子阻止功能具相當大重要性。

【0009】CNT膜片可有利地係一獨立CNT膜片。該等CNT可係單壁(SWCNT)或多壁(MWCNT)的。如本文中所使用，術語MWCNT意欲亦囊括雙壁CNT(DWCNT)。

【0010】可使用一非ALD沈積技術來預塗佈該CNT膜片。用於沈積該晶種材料之若干有利沈積技術包含：諸如熱或電子束蒸鍍、遠端電漿濺鍍之物理汽相沈積(PVD)方法；以及另一選擇係電化學沈積(ECD)及電鍍。此等沈積技術之一共同特性係，其等對於CNT係良性的且允許一晶種材料預塗層之形成，該晶種材料預塗層既係薄的且亦提供足以允許藉由ALD之一足夠均勻外塗層之一覆蓋度。此等技術中之任一者單獨地將不能夠在一CNT膜片上產生一塗層來滿足前述設計目標。然而，組合晶種材料預塗佈步驟與一外塗層ALD步驟提供在一CNT膜片上達成一塗層之一增效效應，從而以對EUV傳輸之一最小影響提供一可靠保護。

【0011】晶種材料可有利地經沈積以形成具有0.5 nm至4 nm、較佳地0.5 nm至3 nm、更佳地1 nm至2 nm之一範圍中之一平均厚度的一晶種層。如可自上文理解，該預塗佈可不導致一均勻及連續層之形成。然而，將晶種材料沈積至CNT上直至獲得具有此範圍中之一平均厚度之一晶種層提供足夠數目個成核位點以促進塗佈材料之後續ALD，同時使該晶種層保持薄以限制塗層之總厚度(晶種層厚度加上外塗層厚度)。藉由平均厚度在此意指膜片之所有經曝露外CNT表面(成束或不成束)上方之晶種層(其可係連續的或由複數個離散晶種層部分形成)之一平均厚度。

【0012】塗佈材料可經沈積以形成具有0.5 nm至4 nm、較佳地1 nm至2 nm之範圍中之一平均厚度之一外塗層。此等厚度範圍中之一外塗層允許對CNT之一可靠保護以免受氬電漿環境影響，同時限制對EUV傳輸之影響。

【0013】晶種材料可以0.7埃/s或更低之一速率沈積。0.7埃/s或更低之一沈積速率已經識別以允許一足夠品質之晶種材料預塗佈，亦允許薄層。

【0014】晶種材料可選自以下各項之群組：C、Zr、ZrN、Hf、HfN、B、B₄C、BN、Y、YN、La、LaN、SiC、SiN、Ti、TiN、W、Be、Au、Ru、Al、Mo、MoN、Sr、Nb、Sc、Ca、Ni、Ni-P、Ni-B、Cu或Ag。此等材料可為一廣泛類別之材料提供一種晶功能，該等材料可藉由ALD來沈積且可形成具有足夠可靠性及EUV傳輸之一外塗層。

【0015】塗佈材料可選自以下各項之群組：Zr、Al、B、C、Hf、La、Nb、Mo、Ru、Si、Ti或Y；或其碳化物、氮化物或氧化物。

【0016】有利地，晶種材料及塗佈材料可選自以下各項之群組：Zr晶種材料及ZrO₂塗佈材料；B晶種材料及ZrO₂塗佈材料、HfO₂塗佈材料或Al₂O₃塗佈材料；B₄C晶種材料及ZrO₂塗佈材料、HfO₂塗佈材料或Al₂O₃塗佈材料；Zr晶種材料及Al₂O₃塗佈材料或ZrAlO_x塗佈材料；或Mo晶種材料及ZrO₂塗佈材料。

【0017】根據某些實施例，用晶種材料預塗佈CNT包括藉由PVD來沈積晶種材料。可藉由熱蒸鍍或電子束蒸鍍或藉由遠端電漿濺鍍有利地沈積晶種材料。此等沈積技術之共同點係其等允許在相對低溫度處及在不引入對CNT結構之顯著損壞之情況下將材料沈積於CNT上之薄膜中。

【0018】使用PVD(諸如前述技術中之任一者)用晶種材料預塗佈CNT可包括：自膜片之一第一側沈積晶種材料(例如藉由蒸鍍或遠端電漿濺鍍)，及自膜片之一第二相對側沈積晶種材料(例如藉由蒸鍍或遠端電漿濺鍍)。藉此，晶種材料可首先沈積於膜片之一第一側/第一主表面上，且然後沈積於膜片之一第二側/第二主表面上。此促進針對後續ALD程序提供具有一足夠覆蓋度及均勻性之一預塗層。

【0019】可在包括支撐膜片之一基板固持器之一沈積工具中執行預塗佈膜片之CNT之動作。自膜片之第一側沈積晶種材料可包括將膜片安裝至基板固持器，其中膜片之第一側/第一主表面面朝向一品種材料蒸氣通量。對應地，自膜片之第二側沈積晶種材料可包括將膜片安裝至基板固持器，其中膜片之第二側/第二主表面面朝向一品種材料蒸氣通量。如可瞭解，將膜片之一側/主表面朝向晶種材料通量定向暗指將該側/主表面朝向固持晶種材料源(亦即待汽化之目標材料)之沈積工具之一坩堝定向。

【0020】可在包括支撐膜片之一基板固持器之一沈積工具中執行預塗佈膜片之CNT之動作。針對一更均勻晶種材料沈積，可在基板固持器之連續旋轉期間執行晶種材料之沈積。藉由旋轉基板固持器，膜片可相對於一品種材料蒸氣通量，或相當於相對於固持晶種材料源(亦即待汽化之目標材料)之沈積工具之一坩堝旋轉。此達成晶種材料之一更均勻散佈。

【0021】根據某些實施例，用晶種材料預塗佈CNT包括藉由電化學沈積或電鍍來沈積晶種材料。此等沈積技術之共同點係其等允許在相對低溫度處將材料沈積於CNT上之薄膜中，同時限制損壞CNT膜片之一風險。

【0022】可藉由熱ALD或電漿增強ALD(PEALD)來沈積塗佈材料。

熱ALD較之PEALD可對於CNT更良性且可因此在某些情形中係較佳的。

【0023】較佳地在安裝至護膜框架之前塗佈CNT膜片。在塗佈之前，可將CNT膜片與一膜片邊框組裝。

【圖式簡單說明】

【0024】

將透過以下說明性及非限制性詳細說明，參考隨附圖式更好地理解本發明概念之上述以及額外目標、特徵及優點。在圖式中，相同元件符號將用於相同元件，除非另外說明。

圖1係一EUVL護膜及一倍縮光罩系統之一示意圖解說明。

圖2係塗佈一CNT護膜膜片之一方法之一流程圖。

圖3係一電子束蒸鍍器工具之一示意圖。

圖4a、4b展示藉由繼一預塗佈步驟之後的一ALD步驟獲得的一塗佈實例。

圖5a、5b展示在不具有一前述預塗佈步驟之情況下藉由一ALD步驟獲得的一比較塗佈實例。

圖6a、6b分別展示在不具有一前述預塗佈步驟之情況下藉由ALD獲得的一比較塗佈實例及在具有一前述預塗佈步驟之情況下的一塗佈實例。

圖7展示藉由繼一預塗佈步驟之後的一ALD步驟獲得的塗層之若干進一步實例。

【實施方式】

【0025】圖1示意地圖解說明用於一EUVL護膜20及包括護膜20及一倍縮光罩22(亦即一「護膜的倍縮光罩」)之一倍縮光罩系統24之製作之基礎結構及步驟。在一示意剖面側視圖中展示圖1中之結構。

【0026】護膜20包括一護膜膜片10或較短「膜片」。膜片10係一CNT膜片且可因此由一CNT薄膜、SWCNT或MWCNT之一或多個層形成。一SWCNT可經闡述為一單個石墨烯片之一圓柱形或管狀分子。SWCNT可具有0.5 nm至2 nm之範圍中之一直徑。MWCNT可具有5 nm至30 nm之範圍中之一直徑。

【0027】膜片10可有利地形成為一獨立CNT膜片。獨立CNT膜片之性質以及製作技術在此項技術中係已知的且因此將不在本文中詳細地論述。為了完整起見，然而應注意係獨立或自我支撐的一CNT膜片當藉由(例如)一護膜框架懸掛時能夠支撐其自身重量。換言之，一獨立CNT護膜膜片當具有與微影中之使用相關之一大小時能夠支撐其自身重量而不具有任何明顯下垂。

【0028】CNT護膜膜片可包括以一經堆疊方式配置於彼此之頂部上之複數個CNT薄膜。膜片10可(舉例而言)包括1個、2個、3個、4個或多於4個CNT薄膜，僅給出一些非限制實例。每一CNT薄膜可包含CNT之一隨機或規則網格或柵格。CNT薄膜可接合在一起以便形成CNT護膜膜片。

【0029】CNT亦可形成束，其中一CNT薄膜可由CNT束之一網格形成。以實例之方式，一CNT束可包含(例如)2個至20個個別CNT。在一CNT束中，個別CNT可沿著其縱向方向對準且連結。一束之CNT亦可端對端地連結使得CNT束之長度大於個別CNT之長度。CNT可通常藉由凡得瓦(van der Waals)力連結。

【0030】仍參考圖1，膜片10可與一邊框12組裝(如由步驟S10所指示)。膜片10可沿著其邊緣附接至邊框12。膜片10可(例如)藉由一黏合劑、藉由冷熔接、凡得瓦接合或以此項技術中已知的任何其他習用方式來

附接至邊框。

【0031】塗佈膜片10(如由步驟S12所指示)。如將在下文更詳細地揭示，塗佈程序包括一預塗佈步驟及一後續第二塗佈步驟以形成具有一塗層14之一經塗佈膜片16，該塗層具有可期望用於EUVL應用之一覆蓋度及均勻性。塗層14之一部分形成於膜片10之一第一側或第一主表面10a上。塗層14之一部分形成於與第一側/第一主表面相對的膜片10之一第二側或第二主表面10b上。

【0032】經塗佈膜片16及邊框12可與一護膜框架18組裝(如由步驟S14所指示)以形成護膜20。邊框12可(例如)藉由一黏合劑、藉由冷熔接或藉由機械固定結構(諸如，夾子)附接至框架18。框架18可(例如)由Si、SiN、SiO₂或石英形成。然而，其他材料亦係可能的，諸如金屬、塑膠或陶瓷材料。

【0033】步驟S16繪示包括安裝於倍縮光罩22上方之護膜20之倍縮光罩系統24的總成。可使用一黏合劑將框架18附接至倍縮光罩22。倍縮光罩可形成為界定待轉印至一晶圓之一圖案之一反射倍縮光罩。

【0034】膜片10可具有一矩形形狀，儘管亦可想到諸如圓形、橢圓或多邊形形狀之其他形狀。邊框12及框架18可具有對應於膜片10之形狀之一形狀。

【0035】在如上文所揭示在步驟S12之塗佈程序之前將膜片10與邊框12組裝可促進塗佈程序期間之膜片10的處置。然而，首先塗佈膜片10且其後將經塗佈膜片10與邊框12組裝亦係可能的。省略一邊框且替代地將一護膜膜片與一護膜框架直接組裝(例如，藉由使用一黏合劑來將膜片直接附接至框架)亦係一選項。

【0036】應注意，圖1中展示之元件之相對尺寸(諸如，膜片10及塗層14相對於(例如)邊框12及框架18之厚度尺寸及高度/尺寸)僅係示意的，且出於圖解說明清晰之目的可不同於一實體結構。

【0037】圖2繪示用於在一護膜膜片上形成一塗層(諸如，圖1中之膜片10之塗層14)之一塗佈程序100之一流程圖。塗佈程序100包括一預塗佈步驟S102，後續接著藉由ALD在經預塗佈膜片上形成一外塗層之一步驟S104。

【0038】更詳細地，預塗佈步驟S102可包括藉由電子束蒸鍍在膜片10之CNT上沈積一晶種材料。圖3示意地繪示一電子束蒸鍍裝置200。裝置200包括含有目標材料206之一坩堝204。出於預塗佈程序之目的，目標材料206係晶種材料。裝置200進一步包括一電子束源208及一基板固持器或沈積載物台214。基板固持器214經調適以在預塗佈程序期間支撐護膜膜片。基板固持器214可如所指示經調適以支撐多於一個膜片10以允許複數個膜片之並行預塗佈。坩堝204及基板固持器214可容納於裝置200之一真空室202中。真空室202可由一真空泵抽空。

【0039】在使用中，電子束源208朝向目標材料發射一束電子，該目標材料藉此蒸鍍以形成朝向基板固持器214的目標/晶種材料之一蒸氣通量212。箭頭指示自坩堝204(或相當於自目標/源材料206)朝向基板固持器214之視線，其中箭頭z表示通量212之一主軸。蒸氣將塗佈由基板固持器214支撐之膜片10之經曝露表面。因此，目標/晶種材料可經沈積以在膜片10之CNT上形成一晶種層。

【0040】為改良晶種層沈積之均勻性，預塗佈步驟102可包括預塗佈膜片10之第一側10a之一第一子步驟S102a及預塗佈膜片10之第二側10b之

一第二子步驟S102b。亦即，膜片10可首先配置於基板固持器214上，其中第一側10a面朝向坩堝204使得第一側10a可面朝向蒸氣通量。然後可將晶種材料蒸鍍至膜片10上。然後可中斷預塗佈程序，其中膜片10可在基板固持器214上重新定向，其中第二側10b面朝向坩堝204，使得第二側10b可面朝向蒸氣通量。

【0041】用以改良晶種層沈積之均勻性之一進一步措施可係在基板固持器214之連續旋轉期間沈積晶種材料。此可在第一及第二預塗佈子步驟102a、102b兩者期間執行。

【0042】用以改良晶種層沈積之均勻性之一進一步措施係重定向膜片10，使得主通量軸z偏離至面向蒸氣通量212之膜片10之(一平面平行於)主表面上之法向入射(亦即偏離 0° 之一入射角)。此可藉由一經成角度基板固持器214(如圖3中所指示)來達成。圖3中指示之角度x對應於主通量軸z自法向入射之偏離。舉例而言，角度x可在10度至20度之一範圍中。一非零入射角(尤其在與沈積期間的一連續旋轉組合之情況下)可允許原本被沿著視線較靠近於坩堝之CNT遮蔽之CNT表面待曝露於蒸氣通量212，且因此用晶種材料預塗佈。

【0043】晶種材料可通常被選擇為可提供用於後續ALD步驟之一種晶功能之任何材料。晶種材料可(舉例而言)選自以下群組：C、Zr、ZrN、Hf、HfN、B、B₄C、BN、Y、YN、La、LaN、SiC、SiN、Ti、TiN、W、Be、Au、Ru、Al、Mo、MoN、Sr、Nb、Sc、Ca、Ni、Ni-P、Ni-B、Cu、Ag。

【0044】可將晶種材料蒸鍍至膜片10上直至一晶種層已形成有(例如)0.5 nm至4 nm、0.5 nm至3 nm或1 nm至2 nm之一範圍中之一平均厚

度。在實務中，可藉由基於膜片10上之複數個(隨機地)經選擇量測位置處之厚度量測計算一平均厚度來估計晶種層之一平均厚度。可藉由限制一沈積速率來改良一晶種層品質。實驗指示0.7埃/s或更低之一晶種材料沈積速率可產生一令人滿意的預塗佈品質。在蒸鍍期間，跨越膜片10之氣流可經控制以確保膜片10可經受泵/通氣循環。可工具之真空室維持在約 10^{-5} 毫巴或更低(舉例而言約 10^{-6} 毫巴或更低)之一壓力處。

【0045】儘管上文所闡述之沈積裝置200係一電子束蒸鍍器工具，但應注意可亦使用諸如熱蒸鍍(在此意欲囊括諸如(例如)藉由電阻加熱蒸鍍進行之熱蒸鍍以及分子束磊晶之非電子束技術)或遠端電漿濺鍍之其他PVD技術以一對應方式執行一預塗佈步驟。

【0046】繼預塗佈步驟S102之後，可將膜片10自裝置200移除且轉移至一ALD工具(未展示)。ALD工具可係為諸如一熱ALD工具或一PE-ALD之一習用類型。若使用一PE-ALD，則一遠端PE-ALD可歸因於電漿損壞經預塗佈膜片10之CNT之較低風險而係有利的。在ALD工具中，一塗佈材料可沈積/磊晶地生長於膜片10之經預塗佈CNT上以形成覆蓋該等經預塗佈CNT之一外塗層。

【0047】與上文論述一致，預塗佈於膜片10之CNT上之晶種材料/晶種層增加可用於ALD程序之作用位點之數目。舉例而言，外塗層可經形成以完全囊封膜片10之經預塗佈CNT。

【0048】塗佈材料可通常被選擇為可藉由ALD沈積之任何材料，提供CNT免受氫氣氛之足夠保護且達成具有足夠EUV傳輸之一外塗層。塗佈材料可選自以下各項之群組：Zr、Al、B、C、Hf、La、Nb、Mo、Ru、Si、Ti或Y。前述物種之碳化物、氮化物或氧化物亦係可能之塗佈材

料。

【0049】塗佈材料可經沈積以形成具有(舉例而言)0.5 nm至4 nm或1 nm至2 nm之範圍中之一平均厚度之一外塗層。增加厚度進一步可導致膜片10之一極低EUV傳輸。

【0050】可適合用於預期EUVL應用之晶種材料與塗佈材料之組合包含：

- 用Zr進行預塗佈，後續接著 ZrO_2 、 Al_2O_3 或 ZrAlO_x 之ALD
- 用B進行預塗佈，後續接著 ZrO_2 、 HfO_2 或 Al_2O_3 之ALD，
- 用 HfO_2 進行預塗佈，後續接著 Al_2O_3 之ALD，
- 用 B_4C 進行預塗佈，後續接著 ZrO_2 、 Al_2O_3 或 HfO_2 之ALD；
- 用Mo晶種進行預塗佈，後續接著 ZrO_2 之ALD。

【0051】舉例而言，可在280°C至350°C之一範圍中之一溫度(諸如300°C)處沈積一 ZrO_2 ALD塗層。諸如 ZrCl_4 及 H_2O 之前體氣體可交替地脈衝輸送至真空室中。塗層之一生長速率可(例如)係0.04至0.06 nm/循環，諸如0.05 nm/循環。一經減少生長速率促進塗佈層、亦極薄塗佈層之厚度控制。如可瞭解，此等程序條件及前體僅係實例且程序條件及/或前體組合可針對不同塗佈材料及ALD工具而變化。

【0052】圖4a係展示可表示一膜片(諸如圖1中之膜片10)之一CNT之一SWCNT 300之上文所闡述塗佈程序的一示意繪示，在預塗佈之前(左)，繼用一晶種材料預塗佈之後形成一晶種層302(中心)，及藉由ALD 304最終形成一外塗層(右)。晶種層302及外ALD塗層304形成一經組合塗層306(例如，對應於圖1中之塗層14)。圖4b展示以一對應方式塗佈之一SWCNT膜片之一部分的SEM影像：已用1 nm之一平均厚度之一 B_4C 晶種

層預塗佈CNT。已藉由ALD ZrO_2 (27個循環)在經 B_4C 預塗佈CNT上形成一外塗層。如可看到，已獲得囊封CNT之一均勻外塗層。

【0053】圖5a係其中在無一前述預塗佈步驟之情況下藉由ALD塗佈一SWCNT 400之一比較塗佈程序之一示意繪示。如可看到，結果係一不完整及非均勻塗層402。圖5b展示以一對應方式，亦即在無一前述預塗佈步驟之情況下藉由ALD塗佈之一SWCNT膜片之SEM影像。如可看到，已獲得一非均勻不完整塗層。

【0054】圖6展示在不具有(圖6a)以及在具有(圖6b)藉由Zr之一前述電子束預塗佈之情況下，藉由ALD ZrO_2 (22個循環)塗佈之一MWCNT之SEM影像。圖6a展示一可比較非均勻及似粒子塗層。在比較中，圖6b展示一均勻塗層。圖6b中之外塗層之一平均厚度係大約2.8 nm。

【0055】圖7展示藉由電子束蒸鍍預塗佈之SWCNT上之不同ALD塗層之SEM影像。此外，塗層之均勻性係顯而易見的。

【0056】在上文中，已參考有限數目個實例主要地闡述本發明概念。然而，如由熟習此項技術者容易地瞭解，除上文所揭示之實施例之外的其他實施例在本發明概念之範疇內係同等可能的，如由隨附申請專利範圍所界定。

【0057】舉例而言，儘管在上文中已參考PVD技術主要地論述預塗佈，但用於預塗佈CNT膜片之其他程序係可能的。舉例而言，可用晶種材料藉由電化學沈積(ECD)、無電極電鍍或電鍍來預塗佈CNT。電鍍以及無電極電鍍可包括將膜片(例如，與邊框12組裝之前或之後的膜片10)浸沒於特定於待沈積於CNT上之晶種材料之一溶液中。在電鍍中，另外需要將膜片10連接至一電流源。在任一情形中，可將晶種材料沈積於膜片之CNT

上以在其上形成薄晶種層。其後，可使用ALD為經預塗佈膜片提供一外塗層，如上文所論述。

【符號說明】

【0058】

- 10: 護膜膜片/膜片/經塗佈膜片
- 12: 邊框
- 14: 塗層
- 16: 經塗佈膜片
- 18: 護膜框架/框架
- 20: 極紫外光微影護膜/護膜
- 22: 倍縮光罩
- 24: 倍縮光罩系統
- 100: 塗佈程序
- 200: 電子束蒸鍍裝置/裝置/沈積裝置
- 202: 真空室
- 204: 坩堝
- 206: 目標材料/源材料
- 208: 電子束源
- 212: 蒸氣通量/通量
- 214: 基板固持器/沈積載物台
- 300: 單壁碳奈米管
- 302: 晶種層
- 304: 原子層沈積/外原子層沈積塗層

306: 經組合塗層

400: 單壁碳奈米管

402: 不完整及非均勻塗層

S10: 步驟

S12: 步驟

S14: 步驟

S16: 步驟

S102: 預塗佈步驟

S102a: 第一子步驟

S102b: 第二子步驟

S104: 步驟

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種用於形成一EUVL護膜之方法，該方法包括：

塗佈一碳奈米管(CNT)膜片，及

將該CNT膜片安裝至一護膜框架，

其中塗佈該CNT膜片包括：

用一晶種材料預塗佈該CNT膜片之CNT，其中以0.7埃/s或更低之一速率沈積該晶種材料，及

在該等經預塗佈CNT上形成一外塗層，該外塗層覆蓋該等經預塗佈CNT，該外塗層之該形成包括藉由原子層沈積來將一塗佈材料沈積於該等經預塗佈CNT上。

【請求項2】

如請求項1之方法，其中該晶種材料經沈積以形成具有0.5 nm至4 nm之一範圍中之一平均厚度之一晶種層。

【請求項3】

如請求項1之方法，其中該塗佈材料經沈積以形成具有0.5 nm至4 nm之該範圍中之一平均厚度之一外塗層。

【請求項4】

如請求項1之方法，其中該晶種材料選自以下各項之群組：C、Zr、ZrN、Hf、HfN、B、B₄C、BN、Y、YN、La、LaN、SiC、SiN、Ti、TiN、W、Be、Au、Ru、Al、Mo、MoN、Sr、Nb、Sc、Ca、Ni、Ni-P、Ni-B、Cu或Ag。

【請求項5】

如請求項1之方法，其中該塗佈材料係Zr、Al、B、C、Hf、La、Nb、Mo、Ru、Si、Ti、Y或其碳化物、氮化物或氧化物。

【請求項6】

如請求項1之方法，其中該晶種材料及該塗佈材料選自以下各項之群組：

Zr晶種材料及ZrO₂塗佈材料；

B晶種材料及ZrO₂塗佈材料、HfO₂塗佈材料或Al₂O₃塗佈材料；

B₄C晶種材料及ZrO₂塗佈材料、HfO₂塗佈材料或Al₂O₃塗佈材料；

Zr晶種材料及Al₂O₃塗佈材料或ZrAlO_x塗佈材料；或

Mo晶種材料及ZrO₂塗佈材料。

【請求項7】

如請求項1之方法，其中用晶種材料預塗佈該等CNT包括藉由物理汽相沈積來沈積晶種材料。

【請求項8】

如請求項7之方法，其中藉由熱蒸鍍、電子束蒸鍍或遠端電漿濺鍍來沈積該晶種材料。

【請求項9】

如請求項7之方法，其中用晶種材料預塗佈該等CNT包括自該CNT膜片之一第一側沈積晶種材料，且然後自該CNT膜片之一第二相對側沈積晶種材料。

【請求項10】

如請求項9之方法，其中在包括支撐該CNT膜片之一基板固持器之一沈積工具中執行預塗佈，且其中在該基板固持器之連續旋轉期間執行晶種

材料之該沈積。

【請求項11】

如請求項1之方法，其中用晶種材料預塗佈該等CNT包括藉由電化學沈積或電鍍來沈積晶種材料。

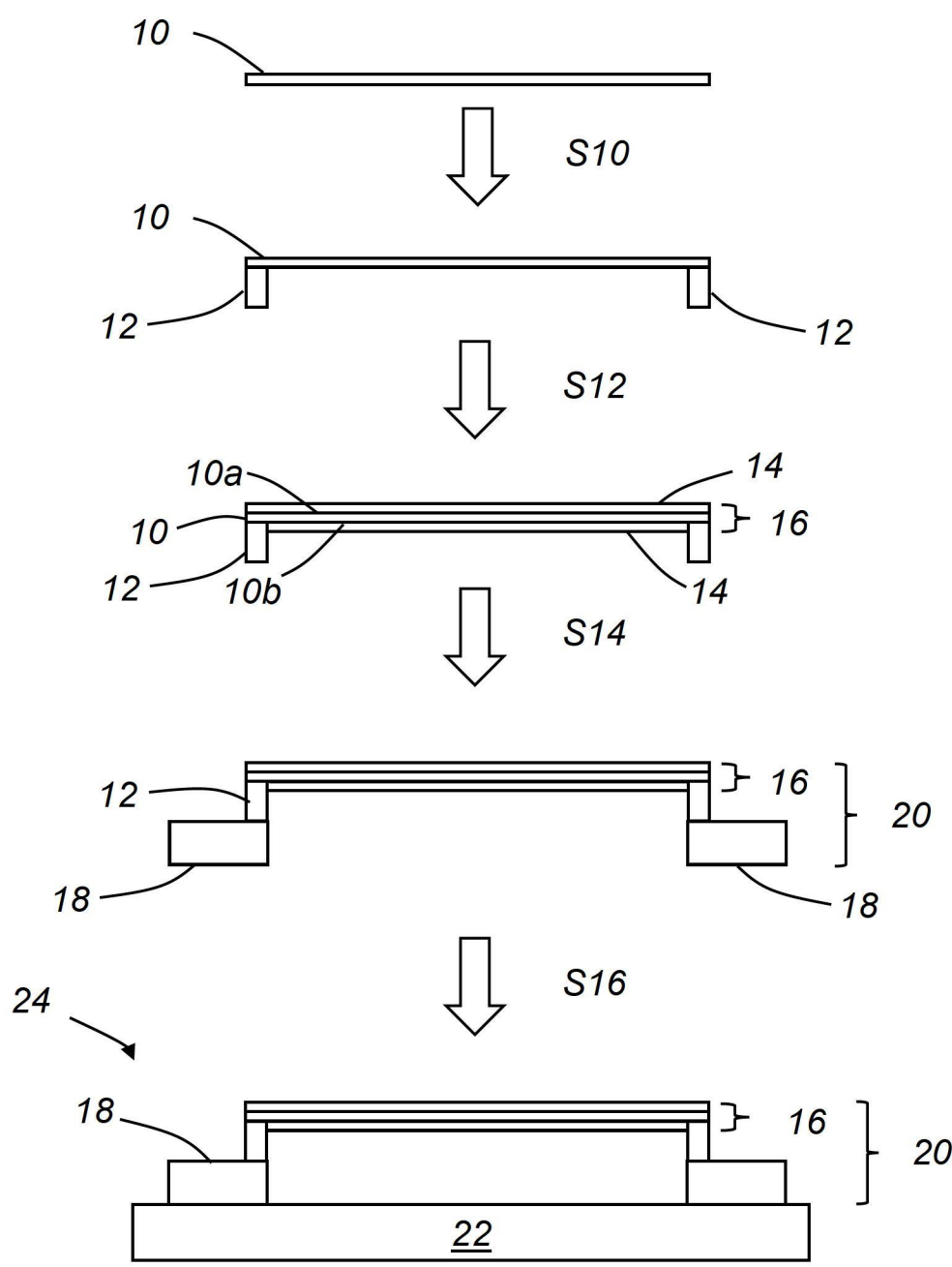
【請求項12】

如請求項1之方法，其中藉由熱原子層沈積來沈積該塗佈材料。

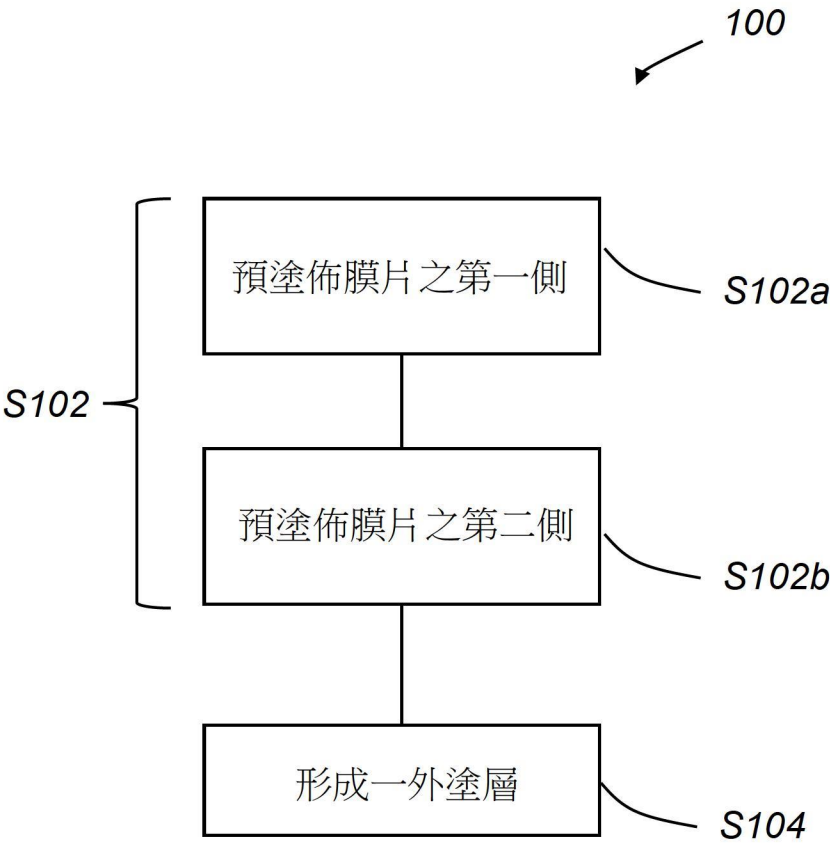
【請求項13】

如請求項1之方法，其中在安裝至該護膜框架之前塗佈該CNT膜片。

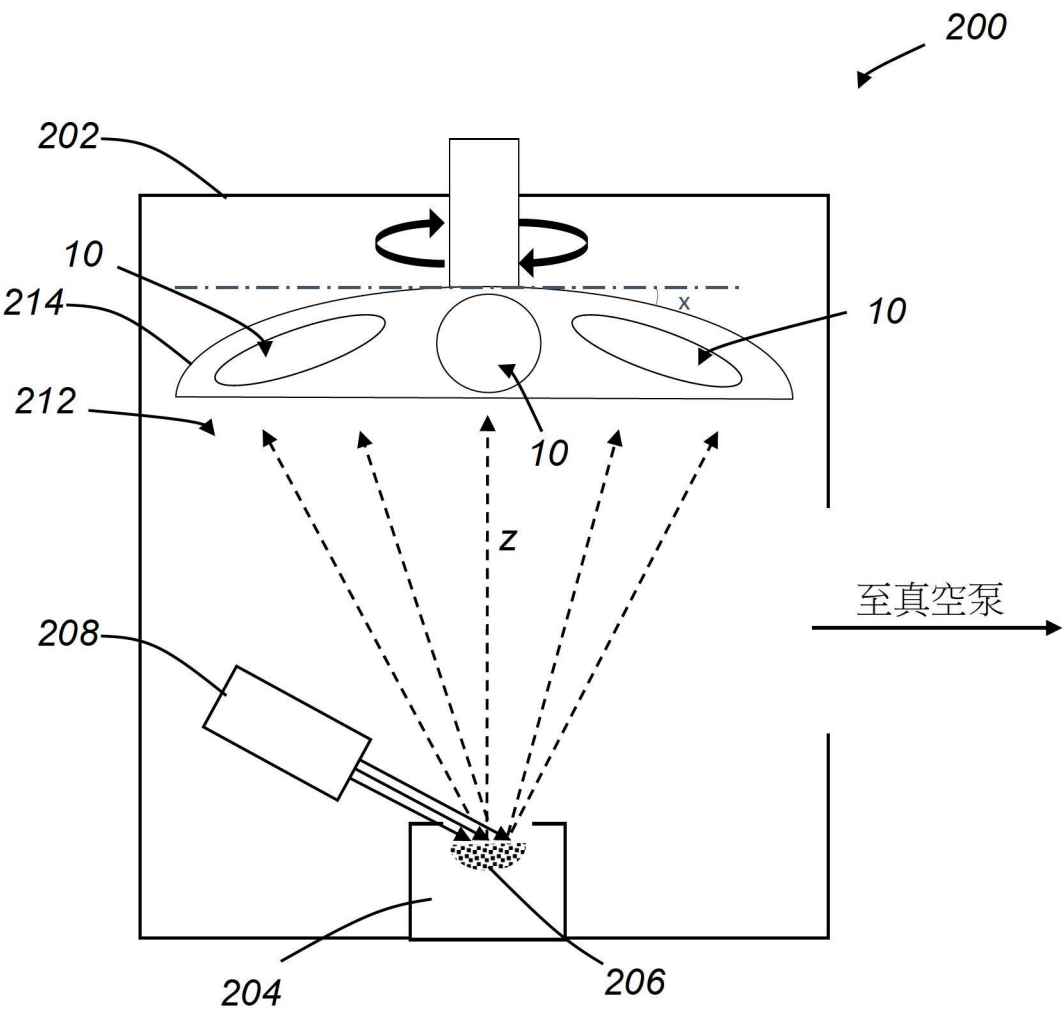
【發明圖式】



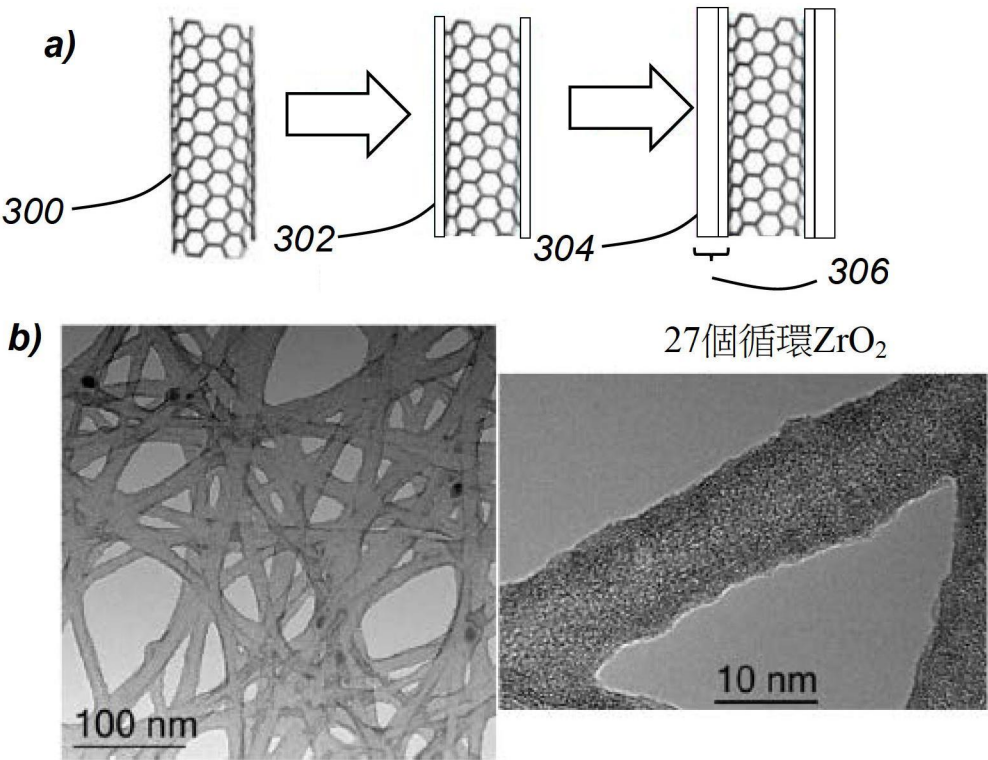
【圖1】



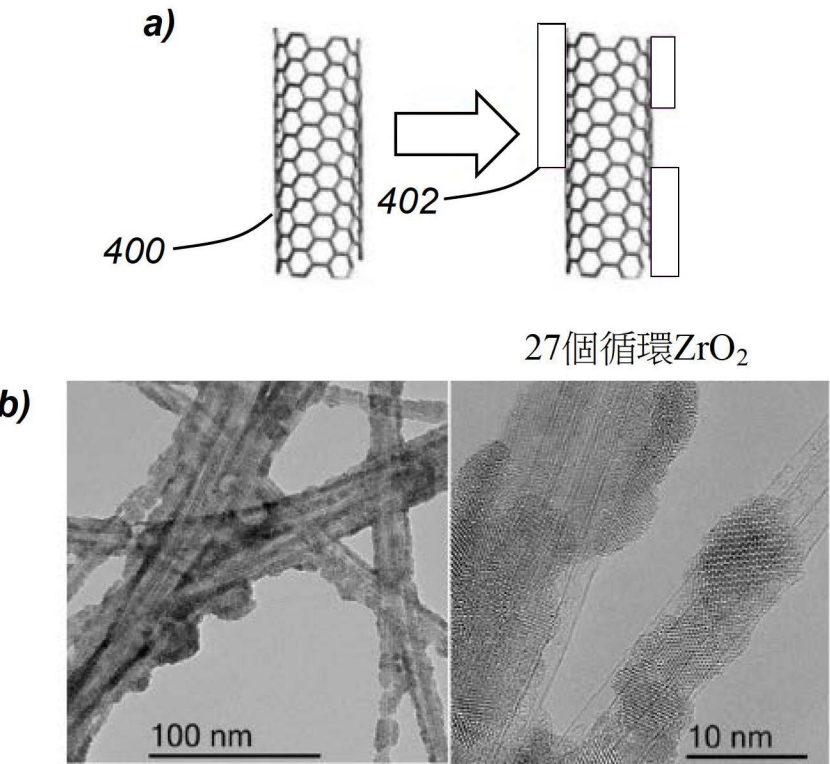
【圖2】



【圖3】

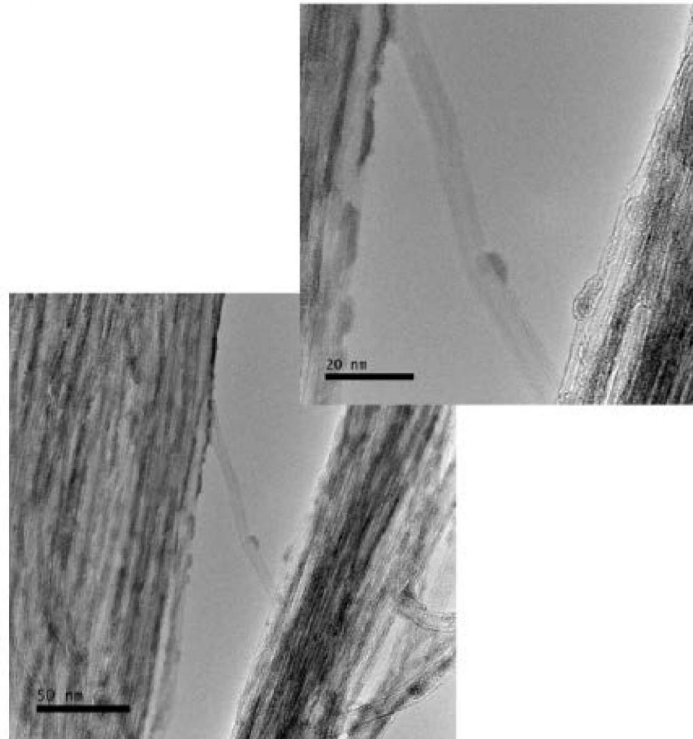


【圖4】

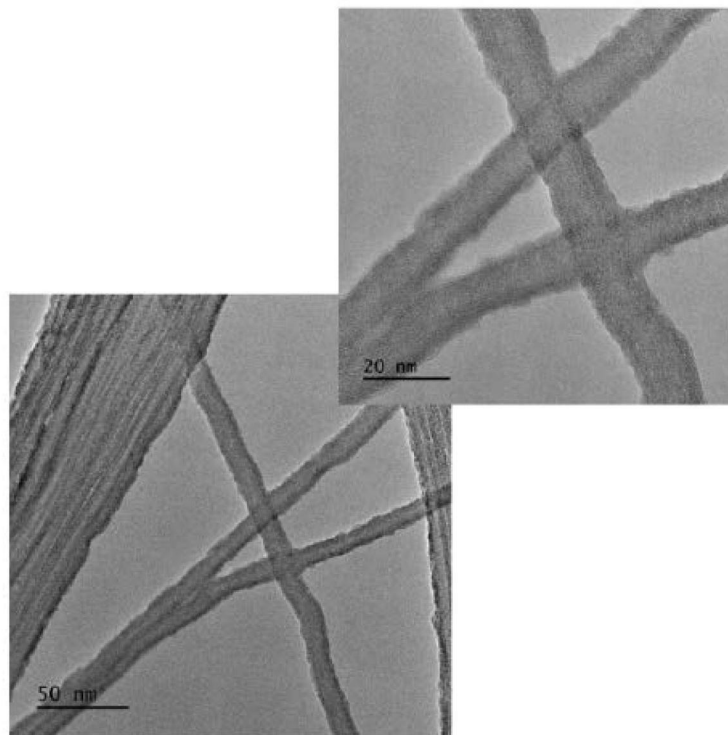


【圖5】

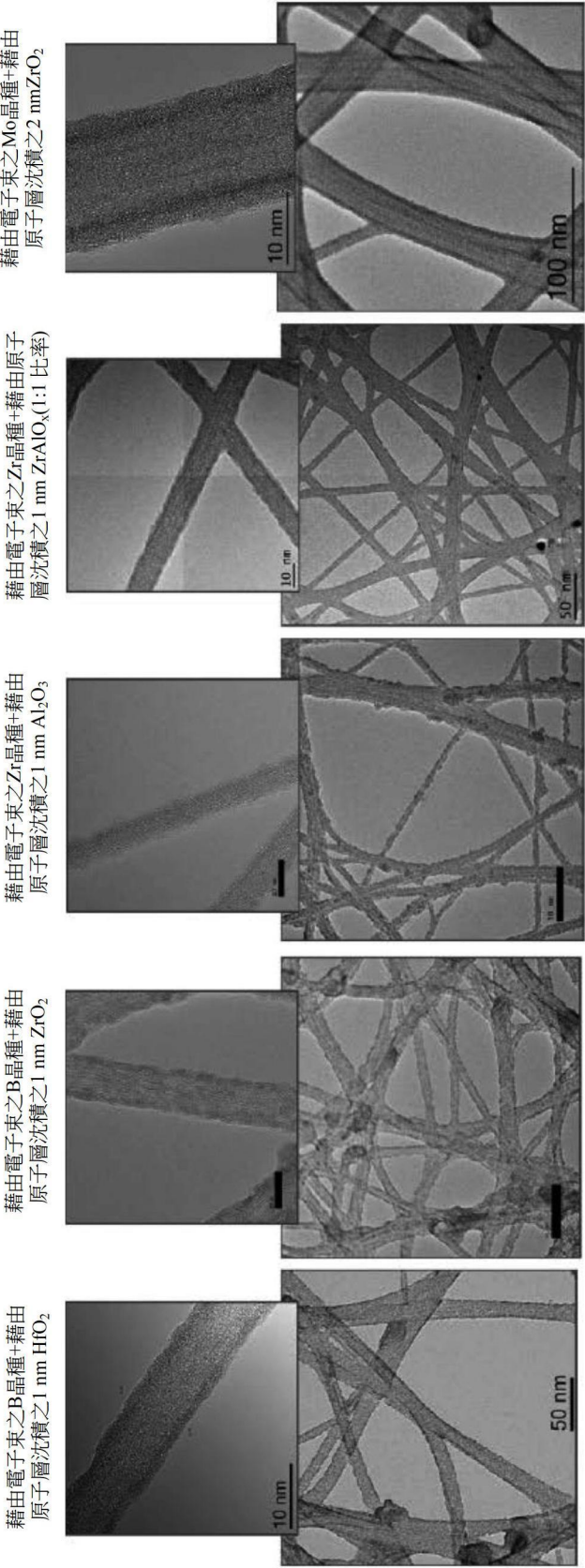
(a) 不具有晶種層之原子層沈積 ZrO_2 (22個循環)



(b) 具有Zr晶種層之原子層沈積 ZrO_2 (22個循環)



【圖6】



【圖7】