



(21)申請案號：105133981

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 21 日

(51)Int. Cl. : C01B31/04 (2006.01)  
G03F7/20 (2006.01)

G03F1/62 (2012.01)

(30)優先權：2015/10/22	歐洲專利局	15191052.8
2016/02/22	歐洲專利局	16156637.7
2016/05/19	歐洲專利局	16170384.8
2016/09/01	歐洲專利局	16186851.8

(71)申請人：A S M L 荷蘭公司 (荷蘭) ASML NETHERLANDS B.V. (NL)  
荷蘭

(72)發明人：彼得 瑪莉亞 PETER, MARIA (NL)；艾柏格 艾瑞克 阿奇里斯 ABEGG, ERIK  
ACHILLES (NL)；吉斯波爾思 艾利那斯 喬漢斯 瑪麗亞 GIESBERS,  
ADRIANUS JOHANNES MARIA (NL)；克魯特偉傑 喬漢 亨德力克  
KLOOTWIJK, JOHAN HENDRIK (NL)；納莎里維奇 邁可辛 亞歷山德羅維奇  
NASALEVICH, MAXIM ALEKSANDROVICH (RU)；凡 登 艾登 威希姆斯  
勒歐杜斯 安東尼 瓊安尼 VAN DEN EINDEN, WILHELMUS THEODORUS  
ANTHONIUS JOHANNES (NL)；汎 德 贊登 威廉 裘 VAN DER ZANDE,  
WILLEM JOAN (NL)；凡 柔 彼德-珍 VAN ZWOL, PIETER-JAN (NL)；費爾  
莫默朗 約翰內斯 佩特魯斯 馬丁努斯 伯納德斯 VERMEULEN, JOHANNES  
PETRUS MARTINUS BERNARDUS (NL)；凡爾斯 大衛 凡迪奈德 VLES, DAVID  
FERDINAND (NL)；福爾特赫伊曾 威廉-彼德 VOORTHUIJZEN, WILLEM-  
PIETER (NL)

(74)代理人：林嘉興

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：35 項 圖式數：73 共 98 頁

## (54)名稱

製造用於微影設備之表膜的方法、用於微影設備之表膜、微影設備、器件製造方法、用於處理表膜的設備、及用於處理表膜的方法

A METHOD OF MANUFACTURING A PELLICLE FOR A LITHOGRAPHIC APPARATUS, A PELLICLE FOR A LITHOGRAPHIC APPARATUS, A LITHOGRAPHIC APPARATUS, A DEVICE MANUFACTURING METHOD, AN APPARATUS FOR PROCESSING A PELLICLE, AND A METHOD FOR PROCESSING A PELLICLE

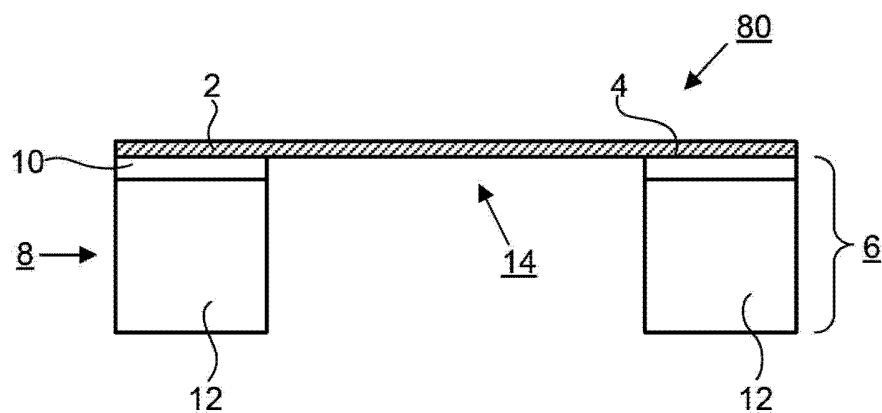
## (57)摘要

本發明揭示一種製造用於一微影設備之一表膜之方法。在一個配置中，該方法包含將至少一個石墨烯層沈積於一基板之一平面表面上。該基板包含一第一基板部分及一第二基板部分。該方法進一步包含移除該第一基板部分以由該至少一個石墨烯層形成一獨立薄膜。該獨立薄膜藉由該第二基板部分支撐。

Methods of manufacturing a pellicle for a lithographic apparatus are disclosed. In one arrangement the method comprises depositing at least one graphene layer on a planar surface of a substrate. The substrate

comprises a first substrate portion and a second substrate portion. The method further comprises removing the first substrate portion to form a freestanding membrane from the at least one graphene layer. The freestanding membrane is supported by the second substrate portion.

指定代表圖：



【圖4】

符號簡單說明：

2 . . . 石墨烯層

4 . . . 平面表面

6 . . . 基板

8 . . . 基礎層

10 . . . 另外的層

12 . . . 第二基板部

分

14 . . . 獨立薄膜

80 . . . 表膜

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

製造用於微影設備之表膜的方法、用於微影設備之表膜、微影設備、器件製造方法、用於處理表膜的設備、及用於處理表膜的方法

### 【英文發明名稱】

A METHOD OF MANUFACTURING A PELLICLE FOR A LITHOGRAPHIC APPARATUS, A PELLICLE FOR A LITHOGRAPHIC APPARATUS, A LITHOGRAPHIC APPARATUS, A DEVICE MANUFACTURING METHOD, AN APPARATUS FOR PROCESSING A PELLICLE, AND A METHOD FOR PROCESSING A PELLICLE

### 【技術領域】

本發明係關於製造微影設備之表膜之方法，微影設備之表膜、微影設備以及器件製造方法。

### 【先前技術】

微影設備為將所要之圖案施加至基板上(通常施加至基板之目標部分上)之機器。微影設備可用於(例如)積體電路(IC)之製造中。在彼例項中，圖案化器件(其替代地被稱作光罩或倍縮光罩)可用以產生待形成於IC之個別層上的電路圖案。可將此圖案轉印至基板(例如，矽晶圓)上之目標部分(例如，包含晶粒之部分、一個晶粒或若干晶粒)上。通常經由成像至提供於基板上之輻射敏感材料(抗蝕劑)層上而進行圖案之轉印。一般而言，單一基板將含有經順次地圖案化之鄰近目標部分的網路。

微影被廣泛地認為是在IC以及其他器件及/或結構之製造中之關鍵步驟中的一者。然而，隨著使用微影所製造之特徵之尺寸變得愈來愈小，微

影正變為使得能夠製造小型IC或其他器件及/或結構之更為關鍵因素。

圖案印刷極限之理論估計可藉由瑞立(Rayleigh)解析度準則而給出，如方程式(1)所展示：

$$CD = k_1 * \frac{\lambda}{NA} \quad (1)$$

其中 $\lambda$ 為所使用輻射之波長，NA為用以印刷圖案之投影系統之數值孔徑， $k_1$ 為程序相依調整因數(亦被稱為瑞立常數)，且CD為經印刷特徵之特徵大小(或臨界尺寸)。自方程式(1)可見，可以三種方式來獲得特徵之最小可印刷大小之縮減：藉由縮短曝光波長 $\lambda$ 、藉由增大數值孔徑NA，或藉由減小 $k_1$ 之值。

為了縮短曝光波長且因此縮減最小可印刷大小，已提議使用極紫外線(EUV)輻射源。EUV輻射為具有在10奈米至20奈米之範圍內(例如，在13奈米至14奈米之範圍內)之波長的電磁輻射。已進一步提議可使用具有小於10奈米(例如，在5奈米至10奈米之範圍內，諸如，6.7奈米或6.8奈米)之波長的EUV輻射。此輻射被稱為極紫外線輻射或軟x射線輻射。舉例而言，可能之源包括雷射產生電漿源、放電電漿源，或基於由電子儲存環提供之同步加速器輻射之源。

微影設備包括圖案化器件(例如，光罩或倍縮光罩)。輻射被提供通過圖案化器件或自圖案化器件反射以在基板上形成影像。可提供表膜以保護圖案化器件免受空浮粒子及其他形式之污染影響。圖案化器件之表面上之污染可造成基板上之製造缺陷。

亦可提供表膜以用於保護除圖案化器件之外的光學組件。亦可使用表膜以在微影設備之彼此密封之區域之間提供用於微影輻射之通路。亦可使用表膜作為濾波器。

表膜可包含獨立石墨烯薄膜。光罩總成可包含保護圖案化器件(例如，光罩)免受粒子污染之表膜。表膜可藉由表膜框架支撐，從而形成表膜總成。表膜可例如藉由將表膜邊界區域膠合至框架而附接至框架。框架可永久地或以可解除方式附接至圖案化器件。可藉由使石墨烯薄膜在液體表面上浮動及將該薄膜收集至矽框架上而形成獨立石墨烯薄膜。以此方式形成之石墨烯薄膜之品質已被認為是可變且難以控制的。此外，難以可靠地產生較大石墨烯薄膜。

已發現包含獨立石墨烯薄膜之表膜之使用期限受到限制。

需要改良使用獨立石墨烯薄膜製造表膜之方法中的一致性及其控制；改良可靠地使用獨立石墨烯薄膜產生較大表膜的能力；或改良表膜之使用期限。

#### 【發明內容】

根據本發明之一態樣，提供製造用於微影設備之表膜之方法，其包含：將至少一個石墨烯層沈積於基板之平面表面上，其中該基板包含第一基板部分及第二基板部分；及移除該第一基板部分以由該至少一個石墨烯層形成獨立薄膜，該獨立薄膜藉由該第二基板部分支撐。

根據本發明之一態樣，提供用於微影設備之表膜，包含形成藉由基板之一部分之平面表面支撐的獨立薄膜之至少一個石墨烯層，該石墨烯層生長於該基板上，在以垂直於平面表面之方向查看時該平面表面位於獨立薄膜外部。

根據本發明之一態樣，提供包含結合至薄膜支撐件之薄膜之表膜，其中：該薄膜包含石墨烯層；及該薄膜結合至薄膜支撐件且藉由薄膜沈積製程形成於薄膜支撐件上。

根據本發明之一態樣，提供器件製造方法，包含：使用圖案化器件以將圖案賦予至輻射光束；使用包含形成獨立薄膜之至少一個石墨烯層之表膜以保護圖案化器件；及使電流通過至少一個石墨烯層以加熱至少一個石墨烯層。

根據本發明之一態樣，提供用於處理表膜之設備，該表膜包含形成獨立薄膜之至少一個石墨烯層，該設備包含：用於驅動電流通過獨立薄膜以加熱至少一個石墨烯層之電流驅動設備。

根據本發明之一態樣，提供處理表膜之方法，該表膜包含形成獨立薄膜之至少一個石墨烯層，該方法包含驅動電流通過獨立薄膜以加熱獨立薄膜。

根據本發明之一態樣，提供處理表膜之方法，該表膜包含形成獨立薄膜之至少一個石墨烯層，該方法包含使用電化學沈積以將碳施加至至少一個石墨烯層。

根據本發明之一態樣，提供製造用於微影設備之表膜之方法，包含：將至少一個石墨烯層自液體表面轉移至包含開口之框架，由此由至少一個石墨烯層形成獨立薄膜，該獨立薄膜橫跨開口且藉由框架支撐，其中與至少一個石墨烯層接觸之框架之一部分為疏水性的。

根據本發明之一態樣，提供製造用於微影設備之表膜之方法，包含：將至少一個石墨烯層自液體表面轉移至包含開口之框架，由此由至少一個石墨烯層形成獨立薄膜，獨立薄膜橫跨開口且藉由框架支撐，其中液體在至少一個石墨烯層轉移至框架期間具有在25°C至80°C範圍內之溫度。

根據本發明之一態樣，提供製造用於微影設備之表膜之方法，包

含：將至少一個石墨烯層自液體表面轉移至包含開口之框架，由此由至少一個石墨烯層形成獨立薄膜，該獨立薄膜橫跨開口且藉由框架支撐，其中液體包含水、醇及並非醇之另一溶劑。

根據本發明之一態樣，提供包含獨立薄膜之表膜，獨立薄膜包含除石墨烯之外的二維材料之至少一個層。

根據本發明之一態樣，提供包含來自至少一個石墨烯層或二維材料之另一層之獨立薄膜之表膜總成及光罩總成。

根據本發明之一態樣，提供製造用於微影設備之表膜之方法，包含：將二維材料之至少一個層沈積於基板之平面表面上，其中該基板包含第一基板部分及第二基板部分；及移除該第一基板部分以由至少一個二維材料層形成獨立薄膜，該獨立薄膜藉由該第二基板部分支撐。

#### 【圖式簡單說明】

現將參看隨附示意性圖式僅藉助於實例來描述本發明之實施例，在該等圖式中，對應參考符號指示對應零件，且在該等圖式中：

圖1描繪根據本發明之實施例之微影設備；

圖2為微影設備之更詳細視圖；

圖3為在處理以形成表膜之前的基板及至少一個石墨烯層之示意性側視截面圖；

圖4描繪在處理以形成表膜之後的圖3之配置；

圖5為圖4之表膜之示意性俯視圖；

圖6為在處理以形成氧化矽層之後的矽基礎層之示意性側視截面圖；

圖7為在進一步處理以在第一石墨烯支撐層上形成至少一個石墨烯層之後的圖6之配置之示意性側視截面圖；

圖8為在進一步處理以形成第二石墨烯支撐層之後的圖7之配置之示意性側視截面圖；

圖9為在進一步處理以在第二石墨烯支撐層上形成另一層及移除下部表面上之氧化矽層之一部分之後的圖8之配置之示意性側視截面圖；

圖10為在進一步處理以形成囊封層或犧牲層之後的圖9之配置之示意性側視截面圖；

圖11為在進一步處理以在至少一個石墨烯層上形成另一層及移除下部表面上之氧化矽層之一部分之後的圖7之配置之示意性側視截面圖；

圖12為在進一步處理以形成囊封層或犧牲層之後的圖11之配置之示意性側視截面圖；

圖13為在在囊封層或犧牲層中光微影形成窗口及沈積另一囊封層或犧牲層之後的圖10之配置之示意性側視截面圖；

圖14為在進一步處理以蝕刻掉基礎層之一部分之後的圖13之配置之示意性側視截面圖；

圖15為在進一步處理以移除另一囊封層或犧牲層之後的圖14之配置之示意性側視截面圖；

圖16為在進一步處理以移除另一層之一部分之後的圖15之配置之示意性側視截面圖；

圖17為在進一步處理以移除第一與第二石墨烯支撐層之部分且藉此形成獨立薄膜之後的圖16之配置之示意性側視截面圖；

圖18為在根據並不使用另一囊封層或犧牲層之替代實施例之進一步處理(該進一步處理包含在囊封層或犧牲層中光微影形成窗口)之後的圖10之配置之示意性側視截面圖；

圖19為在進一步處理以移除另一層之一部分之後的圖18之配置之示意性側視截面圖；

圖20為在進一步處理以移除第一與第二石墨烯支撐層之部分且藉此形成獨立薄膜之後的圖19之配置之示意性側視截面圖；

圖21為供用於替代實施例中的在處理以形成氧化矽層之後的矽基礎層之示意性側視截面圖；

圖22為在處理以移除下部表面上之氧化矽層之一部分及施加囊封層或犧牲層之後的圖21之配置之示意性側視截面圖；

圖23為在光微影處理以在囊封層或犧牲層中形成窗口之後的圖22之配置之示意性側視截面圖；

圖24為在處理以施加石墨烯支撐層之後的圖23之配置之示意性側視截面圖；

圖25為在處理以沈積至少一個石墨烯層之後的圖24之配置之示意性側視截面圖；

圖26為在處理以沈積保護層之後的圖25之配置之示意性側視截面圖；

圖27為在處理以移除至少一個石墨烯層之下的基礎層、氧化矽層以及石墨烯支撐層之一部分之後的圖26之配置之示意性側視截面圖；

圖28為在處理以移除保護層且藉此形成獨立薄膜之後的圖27之配置之示意性側視截面圖；

圖29為供用於替代實施例中的包含基礎層、石墨烯支撐層及至少一個石墨烯層之堆疊之示意性側視截面圖；

圖30為在光微影處理以在堆疊之上部及下部表面上形成光罩層之後

的圖29之配置之示意性側視截面圖；

圖31為在處理以部分地蝕刻基礎層之並不受光罩層保護之區域之後的圖30之配置之示意性側視截面圖；

圖32為在處理以移除石墨烯支撐層之第一部分之後的圖31之配置之示意性側視截面圖；

圖33為在處理以沈積控制層之後的圖32之配置之示意性側視截面圖；

圖34為在處理以完成基礎層之蝕刻從而穿透至石墨烯支撐層之後的圖33之配置之示意性側視截面圖；

圖35為在處理以移除石墨烯支撐層之第二部分之後的圖34之配置之示意性側視截面圖；

圖36為在處理以剝離石墨烯支撐層之第二部分之先前位置上方的層，由此形成獨立薄膜之後的圖35之配置之示意性側視截面圖；

圖37為具有包含至少一個石墨烯層、上部表面上之額外層及下部表面上之額外層之獨立薄膜的表膜之示意性側視截面圖；

圖38為至少一個石墨烯層之一部分之示意性側視截面圖，催化活性金屬層在該至少一個石墨烯層之頂部表面及底部表面上；

圖39為具有催化活性金屬之內部層的至少一個石墨烯層之一部分之示意性側視截面圖；

圖40為具有催化活性金屬之奈米粒子或摻雜原子的至少一個石墨烯層之一部分之示意性側視截面圖；

圖41描繪用於處理表膜之設備；

圖42描繪藉由使基板變形而將張力施加至形成於基板上之至少一個

石墨烯層；

圖43描繪藉由使基板變形而將壓縮力施加至形成於基板上之至少一個石墨烯層；

圖44為至少一個石墨烯層之一部分之示意性側視截面圖，罩蓋層在至少一個石墨烯層之頂部表面及底部表面上；

圖45為至少一個石墨烯層之一部分之示意性側視截面圖，罩蓋層在至少一個石墨烯層之頂部表面及底部表面上，且黏附層在罩蓋層中之每一者與至少一個石墨烯層之間；

圖46描繪用於處理表膜之電化學電池；

圖47至圖52描繪實例處理流程，其中堆疊在囊封層或犧牲層之形成之後具備石墨烯支撐層；

圖53至圖56描繪替代實例處理流程，其中堆疊在囊封層或犧牲層之形成之後具備石墨烯支撐層；

圖57至圖60描繪另一替代實例處理流程，其中堆疊在囊封層或犧牲層之形成之後具備石墨烯支撐層；

圖61至圖67描繪自圖47至圖52中所展示之處理流程繼續且導致獨立薄膜之形成的實例處理流程；

圖68描繪包含Mo層及矽化Mo層之石墨烯支撐層；

圖69描繪石墨烯支撐層之氣相蝕刻；

圖70描繪至少一個石墨烯層自液體表面至框架上之轉移；

圖71描繪包含至少一個石墨烯層與至少一個除石墨烯之外的二維材料交替的交替序列之獨立薄膜；

圖72描繪具有各自包含至少一個除石墨烯之外的二維材料層之罩蓋

層之獨立薄膜；及

圖73描繪至少一個除石墨烯之外的二維材料層包夾在一側上之至少一個石墨烯層與另一側上之至少一個石墨烯層之間的獨立薄膜。

根據下文中結合圖式所闡述之詳細描述，本發明之特徵及優點將變得更顯而易見，在該等圖式中，相似參考字元始終識別對應元件。在該等圖式中，相似參考數字通常指示相同、功能上類似及/或結構上類似之元件。

### 【實施方式】

圖1示意性地描繪根據本發明之一個實施例的包括源收集器模組SO之微影設備100。該設備100包含：

- 照明系統(或照明器) IL，其經組態以調節輻射光束B (例如，EUV輻射)；
  - 支撐結構(例如，光罩台) MT，其經建構以支撐圖案化器件(例如，光罩或倍縮光罩) MA，且連接至經組態以準確地定位該圖案化器件之第一定位器PM；
  - 基板台(例如，晶圓台) WT，其經建構以固持基板(例如，抗蝕劑塗佈晶圓) W，且連接至經組態以準確地定位該基板之第二定位器PW；
- 及
- 投影系統(例如，反射投影系統) PS，其經組態以將由圖案化器件MA賦予至輻射光束B之圖案投影至基板W之目標部分C (例如，包含一或多個晶粒)上。

照明系統IL可包括用於導向、塑形或控制輻射的各種類型之光學組件，諸如，折射、反射、磁性、電磁、靜電或其他類型之光學組件，或其

任何組合。

支撐結構MT以取決於圖案化器件MA之定向、微影設備之設計及其他條件(諸如，該圖案化器件是否被固持於真空環境中)的方式來固持該圖案化器件。支撐結構MT可使用機械、真空、靜電或其他夾持技術以固持圖案化器件MA。支撐結構MT可為(例如)框架或台，其可根據需要而固定或可移動。支撐結構MT可確保圖案化器件MA (例如)相對於投影系統PS處於所要位置。

術語「圖案化器件」應被廣泛地解譯為係指可用以在輻射光束B之橫截面中向輻射光束B賦予圖案以便在基板W之目標部分C中產生圖案的任何器件。被賦予至輻射光束B之圖案可對應於目標部分C中所形成之器件(諸如，積體電路)中之特定功能層。

圖案化器件MA可為透射的或反射的。圖案化器件之實例包括光罩、可程式化鏡面陣列，及可程式化液晶顯示器(LCD)面板。光罩在微影中為吾人所熟知，且包括諸如二元、交變相移及衰減相移之光罩類型，以及各種混合光罩類型。可程式化鏡面陣列之一實例使用小鏡面之矩陣配置，該等小鏡面中之每一者可個別地傾斜，以便使入射輻射光束在不同方向上反射。傾斜鏡面在由鏡面矩陣反射之輻射光束中賦予圖案。

類似於照明系統IL，投影系統PS可包括適於所使用之曝光輻射或適於諸如真空之使用之其他因素的各種類型之光學部件，諸如，折射、反射、磁性、電磁、靜電或其他類型之光學部件，或其任何組合。可需要將真空用於EUV輻射，此係由於其他氣體可吸收過多輻射。因此，可憑藉真空壁及真空泵而將真空環境提供至整個光束路徑。

如此處所描繪，微影設備100屬於反射類型(例如，使用反射光罩)。

微影設備100可屬於具有兩個(雙載物台)或多於兩個基板台WT (及/或兩個或多於兩個支撐結構MT)之類型。在此「多載物台」微影設備中，可並行地使用額外基板台WT (及/或額外支撐結構MT)，或可在一或多個基板台WT (及/或一或多個支撐結構MT)上進行預備步驟，同時將一或多個其他基板台WT (及/或一或多個其他支撐結構MT)用於曝光。

參看圖1，照明系統IL自源收集器模組SO接收極紫外線輻射光束。用以產生EUV光之方法包括但未必限於將材料轉換成含有具有在EUV範圍內之一或多種發射譜線的至少一個元素(例如，氙、鋰或錫)之電漿狀態。在一種此類方法(常常被稱為雷射產生電漿(「LPP」))中，可藉由運用雷射光束來輻照燃料(諸如，具有所需譜線發射元素之材料小滴、流或叢集)而產生所需電漿。源收集器模組SO可為包括雷射(圖1中未展示)之EUV輻射系統之部分，該雷射用於提供激發燃料之雷射光束。所得電漿發射輸出輻射，例如，EUV輻射，該輸出輻射被使用安置於源收集器模組中之輻射收集器來收集。舉例而言，當使用CO<sub>2</sub>雷射以提供用於燃料激發之雷射光束時，雷射及源收集器模組SO可為分離實體。

在此等狀況下，不認為雷射形成微影設備100之部分，且輻射光束B係憑藉包含(例如)合適導向鏡面及/或光束擴展器之光束遞送系統而自雷射傳遞至源收集器模組SO。在其他狀況下，例如當源為放電產生電漿EUV產生器(常常被稱為DPP源)時，該源可為源收集器模組SO之整體部分。

照明系統IL可包含用於調整輻射光束之角強度分佈之調整器。一般而言，可調整照明系統IL之光瞳平面中的強度分佈之至少外部徑向範圍及/或內部徑向範圍(通常分別被稱作 $\sigma$ 外部及 $\sigma$ 內部)。另外，照明系統IL可包含各種其他組件，諸如，琢面化場鏡面器件及琢面化光瞳鏡面器件。照

明系統IL可用以調節輻射光束B，以在其橫截面中具有所要均一性及強度分佈。

輻射光束B入射於經固持於支撐結構(例如，光罩台) MT上之圖案化器件(例如，光罩) MA上，且藉由圖案化器件MA來圖案化。在自圖案化器件(例如，光罩) MA反射之後，輻射光束B穿過投影系統PS，投影系統將該輻射光束B聚焦至基板W之目標部分C上。憑藉第二定位器PW及位置感測器PS2 (例如，干涉量測器件、線性編碼器或電容式感測器)，可準確地移動基板台WT，例如，以便使不同目標部分C定位於輻射光束B之路徑中。類似地，第一定位器PM及另一位置感測器PS1可用以相對於輻射光束B之路徑來準確地定位圖案化器件(例如，光罩) MA。可使用光罩對準標記M1、M2及基板對準標記P1、P2來對準圖案化器件(例如，光罩) MA及基板W。

控制器500控制微影設備100之總體操作，且特別執行下文進一步所描述之操作程序。控制器500可體現為經適當地程式化之通用電腦，其包含中央處理單元、揮發性及非揮發性儲存構件、一或多個輸入及輸出器件(諸如，鍵盤及螢幕)、至微影設備100之各個部分之一或多個網路連接及一或多個介面。應瞭解，控制電腦與微影設備100之間的一對一關係並不必要。在本發明之實施例中，一個電腦可控制多個微影設備100。在本發明之實施例中，多個網路化電腦可用於控制一個微影設備100。控制器500亦可經組態以控制微影製造單元(lithocell)或叢集中之一或多個相關聯的程序器件及基板處置器件，微影設備100形成該微影製造單元或叢集之一部分。控制器500亦可經組態為從屬於微影製造單元或叢集之監督控制系統及/或工廠(fab)之總控制系統。

圖2更詳細地展示微影設備100，其包括源收集器模組SO、照明系統IL及投影系統PS。EUV輻射發射電漿210可由電漿源形成。可藉由氣體或蒸氣(例如，Xe氣體、Li蒸氣或Sn蒸氣)而產生EUV輻射，其中產生輻射發射電漿210以發射在電磁波譜之EUV範圍內之輻射。在一實施例中，提供經激發錫(Sn)電漿以產生EUV輻射。

由輻射發射電漿210發射之輻射自源腔室211傳遞至收集器腔室212中。

收集器腔室212可包括輻射收集器CO。橫穿輻射收集器CO之輻射可聚焦於虛擬源點IF中。虛擬源點IF通常被稱作中間焦點，且源收集器模組SO經配置成使得虛擬源點IF位於圍封結構220中之開口221處或附近。虛擬源點IF為輻射發射電漿210之影像。

隨後，輻射橫穿照明系統IL，照明系統IL可包括琢面化場鏡面器件22及琢面化光瞳鏡面器件24，琢面化場鏡面器件22及琢面化光瞳鏡面器件24經配置以提供在圖案化器件MA處未經圖案化光束21之所要角度分佈，以及在圖案化器件MA處輻射強度之所要均一性。在由支撐結構MT固持之圖案化器件MA處未經圖案化光束21之反射後，就形成經圖案化光束26，且由投影系統PS將經圖案化光束26經由反射元件28、30而成像至由基板台WT固持之基板W上。

通常比所展示元件多之元件可存在於照明系統IL及投影系統PS中。此外，可存在比諸圖中所展示之鏡面多的鏡面，例如，在投影系統PS中可存在比圖2中所展示之反射元件多1至6個的額外反射元件。

或者，源收集器模組SO可為LPP輻射系統之部分。

如圖1中所描繪，在一實施例中，微影設備100包含照明系統IL及投

影系統PS。照明系統IL經組態以發射輻射光束B。投影系統PS係藉由介入空間而與基板台WT分離。投影系統PS經組態以將賦予至輻射光束B之圖案投影至基板W上。該圖案係用於輻射光束B之EUV輻射。

可至少部分抽空介於投影系統PS與基板台WT之間的空間。可在投影系統PS之位置處由固體表面定界介入空間，所使用輻射係自該固體表面經導向朝向基板台WT。

在一實施例中，微影設備100包含動態氣鎖。動態氣鎖包含表膜80。在一實施例中，動態氣鎖包含位於介入空間中之由表膜80覆蓋之中空部分。中空部分位於輻射之路徑周圍。在一實施例中，微影設備100包含鼓風機，鼓風機經組態以用氣流沖洗中空部分之內部。輻射在照射於基板W上之前行進穿過表膜80。

在一實施例中，微影設備100包含表膜80。如上文所解釋，在一實施例中，表膜80用於動態氣鎖。在此狀況下，表膜80充當用於對DUV輻射進行濾波之濾波器。另外或替代地，在一實施例中，表膜80保護光學元件，例如圖案化器件MA。本發明之表膜80可用於動態氣鎖或用於保護光學元件或用於另一目的。

在一實施例中，表膜80經組態以密封圖案化器件MA以保護圖案化器件MA免受空浮粒子及其他形式之污染影響。圖案化器件MA之表面上之污染可造成基板W上之製造缺陷。舉例而言，在一實施例中，表膜80經組態以減小粒子可能遷移至微影設備100中之圖案化器件MA之步進場中之可能性。

若圖案化器件MA未受保護，則污染可要求圖案化器件MA被清潔或捨棄。清潔圖案化器件MA會中斷寶貴的製造時間且捨棄圖案化器件MA

係成本高的。替換圖案化器件MA亦會中斷寶貴的製造時間。

在下文描述之實施例中，相對於側視截面圖之頁面上之定向參考上部/下部、向上/向下、頂部/底部、上方/下方等。表膜之正面面朝上且表膜之背面面朝下。因此，按此規定，基板6始終位於至少一個石墨烯層2之背面上。

圖3至圖5示意性地描繪根據實施例之表膜80之製造方法中之各階段。方法包含將至少一個石墨烯層2沈積於基板6之平面表面4上。該基板6可包含單層材料或多層材料。在實施例中，該基板6包含基礎層8及形成於基礎層8之頂部上之一或多個另外的層10。在實施例中，基礎層8包含矽晶圓。在其他實施例中，基礎層8可由其他材料形成。

在實施例中，該基板6包含第一基板部分11及第二基板部分12。製造表膜80之方法包含移除該第一基板部分11以由至少一個石墨烯層2形成獨立薄膜14。獨立薄膜14藉由該第二基板部分12支撐。在一實施例中，獨立薄膜14對於諸如13.5 nm或6.7 nm之EUV微影設備中所使用之EUV輻射至少80%透明(例如，對於具有13.5 nm或6.7 nm之波長之輻射80%透明)；視需要至少90%透明(例如，對於具有13.5 nm或6.7 nm之波長之輻射90%透明)；視需要至少95%透明(例如，對於具有13.5 nm或6.7 nm之波長之輻射95%透明)。

在下文參看圖3至圖36所描述之實施例中，獨立薄膜14視需要藉由塗佈僅僅由至少一個石墨烯層2之一部分形成。然而，每一實施例及其他實施例可經調適以使得獨立薄膜14包含與石墨烯層2之上部表面上之額外層或石墨烯層2之下部表面上之額外層組合的至少一個石墨烯層2之一部分。此實施例之實例示意性地展示在圖37中，其中額外層3形成於至少一個石

墨烯層2之上部表面上且額外層5形成於至少一個墨烯層2之下部表面上。此類額外層可例如藉由在已完成移除鄰近於至少一個墨烯層2之層之前停止經組態以移除該層之蝕刻製程而形成。在圖37中所示之特定實例中，額外層3及額外層5藉由在達至至少一個墨烯層2之前停止蝕刻墨烯支撐層36及38，由此由形成墨烯支撐層36及38之材料之薄層形成額外層3及5而形成。關於墨烯支撐層36及38之另外細節在下文中給出。在其他實施例中，額外層3及5可具有不同組成物。額外層3及5可提供用於獨立薄膜14之額外機械支撐。額外層3及5經組態以足夠薄，使得獨立薄膜14對於傳輸穿過獨立薄膜14之輻射(例如，EUV輻射，如上文所描述)保持充分透明。

在薄膜之領域中，應理解，獨立薄膜區別於區別於網狀物支撐薄膜。獨立薄膜自由地橫跨連續區而無定位於該區內之任何支撐件(當垂直於獨立薄膜查看時)。相比之下，網狀物支撐薄膜藉由定位於薄膜橫跨之區(當垂直於薄膜查看時)中之網狀物支撐。

在實施例中，至少一個墨烯層2由單層墨烯、雙層墨烯或多於兩個單層墨烯(例如，3層墨烯與50層墨烯之間，視需要10層墨烯與50層墨烯之間)組成。單層墨烯或小數目之墨烯層提供良好透明度，尤其在褶皺及其他瑕疵最小化之處。較高數目之墨烯層更為穩固。在實施例範圍內已發現10層或更多層墨烯提供令人滿意的剛度。在實施例範圍內亦已發現，少於50層墨烯提供令人滿意的透明度(例如，EUV輻射之90%透射率)。

墨烯經理解意謂一個原子厚的墨層：呈六角或蜂巢晶格之 $sp^2$ 鍵結之碳原子之層。多層墨烯有時被稱作石墨，尤其在層之數目大於約10

層時。隨著石墨烯薄片之數目增大，電子結構變得愈來愈類似於塊體石墨且最終無法與塊體石墨區分。多層石墨烯(或石墨)有時亦被稱作石墨奈米片或石墨烯奈米片。

在一實施例中，至少一個石墨烯層2中的層中之一或多者可包含石墨烯衍生物之一或多個層，諸如，官能化之石墨烯或經改質之石墨烯，諸如經氧化石墨烯、石墨烷、石墨炔、經氟化之石墨烯、石墨烯溴化物、石墨烯氯化物、石墨烯碘化物及具有附接至石墨烯之其他官能基之石墨烯。石墨烯及石墨烯衍生物具有其均為具有碳sp<sup>2</sup>鍵結基底之薄膜的共同點。石墨烯衍生物之機械性質可相同或類似於石墨烯之機械性質，但化學性質可不同。石墨烯氟化物可提供其具有在由EUV輻射照明時相較於石墨烯鍵較不易斷裂的鍵的優點。

在一實施例中，塗層提供於獨立薄膜14上。塗層經組態以保護獨立薄膜14之至少一個石墨烯層2。塗層可提供熱保護、機械保護及化學保護中之一或多者。

在圖3至圖5中所展示之實例中，獨立薄膜14包含藉由標記該第一基板部分11之邊緣之邊界線15 (參見圖5)定界的至少一個石墨烯層2之一部分。獨立薄膜14因此由位於該第一基板部分11上方之至少一個石墨烯層2之該部分形成。獨立薄膜14因此不由緊密地位於獨立薄膜14下方之任何材料支撐(亦即，沿著垂直於基板6之平面表面4之方向)。

在實施例中，藉由選擇性蝕刻該基板6來移除該第一基板部分11。在實施例中，囊封層或犧牲層在移除該第一基板部分11期間至少塗佈在包含至少一個石墨烯層2及該基板6之堆疊之前表面及側表面上方。囊封層或犧牲層在移除該第一基板部分11之處理期間提供對該堆疊之機械支撐，該處

理可涉及相對長的蝕刻步驟。側表面之覆蓋防止蝕刻劑自側面不合需要地進入至堆疊中。囊封層或犧牲層可包含耐受移除該第一基板部分11所需的處理步驟(例如，蝕刻)之任何合適之材料。在一實施例中，囊封層或犧牲層包含有機聚合物。在一實施例中，囊封層或犧牲層包含聚(對-二甲苯)聚合物，諸如聚對二甲苯基或ProTEK®類型材料。在一實施例中，囊封層或犧牲層包含PMMA。在其他實施例中，囊封或犧牲材料包含無機材料，諸如金屬層。參看圖6至圖36之詳細實例在下文中提及不同囊封或犧牲層之實例。

在實施例中，該第一基板部分11包含位於將形成獨立薄膜14之至少一個石墨烯層2之一部分下方的材料之連續容積。在實施例中，該第一基板部分11在以垂直於該基板6之平面表面4的方向(亦即，以呈諸圖中之側視截面圖之定向的頁面中之垂直方向)查看時由該第二基板部分12環繞。以此方式組態該第二基板部分12有助於提供對於獨立薄膜14的可靠的且在空間上均質的支撐。在此實施例中，移除該第一基板部分11形成在垂直於平面表面4之方向上穿過該基板6之孔。該孔被獨立薄膜14連續地(亦即，無間隙)橫跨。以此方式形成之表膜80可經組態使得獨立薄膜14連續地(亦即，無間隙)橫跨待由表膜80保護之光學元件(例如，圖案化器件MA)。

獨立薄膜14藉由該第二基板部分12支撐。在一實施例中，由至少一個石墨烯層2之一部分與該第二基板部分12之黏附提供該支撐。在圖5中所展示之實例中，黏附出現在邊界線15外部之區域中。獨立薄膜14因此經由位於該第二基板部分12上方之至少一個石墨烯層之該部分側向支撐。

獨立薄膜14可甚至在已移除該第一基板部分11之後保持實質上平

面。或者，獨立薄膜14可因其自身重量而下垂。可藉由改變獨立薄膜14中之張力來控制下垂量。可接受的下垂量將取決於表膜80之特定應用。在表膜80保護光學元件(諸如，圖案化器件MA)的實施例中，可能需要將下垂配置得足夠小以避免表膜80與該光學元件之間的接觸。舉例而言，在一個實施例中，表膜80距圖案化器件MA約 $2\pm 0.5$  mm而定位且設定獨立薄膜14中之張力以使得在使用中之最大下垂將不超過約500微米。

在一實施例中，當以垂直於該基板6之平面表面4的方向查看時，獨立薄膜14具有至少 $1\text{ mm}^2$ 、較佳為至少 $10\text{ mm}^2$ 、較佳為至少 $100\text{ mm}^2$ 、較佳為至少 $1000\text{ mm}^2$ 、較佳為至少 $5000\text{ mm}^2$ 、較佳為至少 $10000\text{ mm}^2$ 之表面積。獨立薄膜14的最小大小將取決於所討論之特定應用且可顯著大於此值。當表膜80將保護光學組件時，獨立薄膜14通常將經組態以至少與橫截面積一樣大，入射於該光學元件上的所有輻射及/或離開該光學元件的所有輻射通過該橫截面積。

使用上述方法形成獨立薄膜14提供若干益處。在該第二基板部分12與至少一個石墨烯層2之間實現高品質黏附，由於至少一個石墨烯層2保持處於上面沈積石墨烯層2之表面上。避免在處置在液體上浮動之石墨烯膜時出現的已經觀測到的摺疊、氣泡滯留及石墨烯撕裂問題。可準確且可靠地控制獨立薄膜14中之張力。避免在處置在液體上浮動之石墨烯膜時出現的已經觀測到的歸因於不可預測黏附及處置變化的張力之變化。包括沈積石墨烯及處理該基板以選擇性地移除該基板之一部分的方法中所使用之技術可按比例擴大以允許可靠地形成較大獨立薄膜。

圖6及圖7示意性地描繪根據實施例之製造表膜80之方法中的初始階段。在此實施例中，處理包含矽晶圓之基礎層8以在矽晶圓之外部表面上

形成氧化矽層34 ( $\text{SiO}_2$ )(圖6)。該處理可包含熱處理。

在後續步驟中，石墨烯支撐層36形成於氧化矽層34之上部表面上。在一實施例中，石墨烯支撐層36包含金屬層或呈矽化形式之金屬。在實施例中，石墨烯支撐層36包含以下各者中之一或多者：過渡金屬，諸如Mo、Ni、Ru、Pt、Cu、Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta、W、Cr、矽化Mo、矽化Ni、矽化Ru、矽化Pt、矽化Cu、矽化Ti、矽化V、矽化Zr、矽化Nb、矽化Hf、矽化Ta、矽化W、矽化Cr、Mo碳化物、Ni碳化物、Ru碳化物、Pt碳化物、Cu碳化物、Ti碳化物、V碳化物、Zr碳化物、Nb碳化物、Hf碳化物、Ta碳化物、W碳化物、Cr碳化物。

在此上下文中，對矽化金屬之提及經理解意謂在表面處由金屬矽化物層覆蓋之金屬層。已發現，金屬矽化物相較於對應金屬趨向於具有較低熔點，此意謂石墨烯可在石墨烯支撐層之金屬部分為固體且石墨烯支撐層之金屬矽化物部分為液體或相似於液體的條件下生長。由金屬矽化物提供之液體或相似於液體之表面提供石墨烯層之極光滑的表面，由此改良石墨烯層之品質。使用Mo或矽化Mo可為尤其合意的，由於有可能使用CVD在Mo或矽化Mo上直接合成高品質多層石墨烯。多層石墨烯相較於單層石墨烯可更為穩固，同時仍提供對於輻射的恰當的透明度。當使用Mo或矽化Mo時，可藉由控制CVD製程實現可控制且均勻厚度。直接合成避免手動地轉移使用其他過程形成(例如，在由Cu形成之石墨烯支撐層上使用CVD)之多個個別單層的需要。相對於直接形成而無任何轉移，轉移個別單層之過程將往往會提高缺陷度。多層石墨烯亦可直接形成於包含Ni之石墨烯支撐層上，但品質相較於Mo或矽化Mo往往會較差。舉例而言，可形成包含片之非連續層。

石墨烯之品質在藉由CVD生長時可很大程度上受其生長之催化劑表面影響，主要由於所生長石墨烯將保形地遵循催化劑表面。催化劑表面可在生長石墨烯所需之高溫下提供形態變化。催化劑表面之晶界可出現且石墨烯可偶發地生長在表面晶界上方。可藉由針對較大粒徑的最佳化；藉由透過形成磊晶層或單晶層影響對晶體定向之生長率相關性；藉由改良CVD生長石墨烯之層厚度及層厚度均一性及/或藉由改良或改變催化劑表面粗糙度而實現晶界之降低。可藉由最佳化粒徑來最佳化催化劑表面，該最佳化受溫度、生長時間、內應力及粗糙度影響。可藉由濺鍍或CVD或任何其他PVD技術形成磊晶或單晶表面。較好品質的石墨烯將改良成像效能及表膜使用期限。

來自週期表中之族IVB、VB及VIB中之金屬的過渡金屬碳化物(諸如，上文所提及之Mo碳化物、Ni碳化物、Ru碳化物、Pt碳化物、Cu碳化物、Ti碳化物、V碳化物、Zr碳化物、Nb碳化物、Hf碳化物、Ta碳化物、W碳化物、Cr碳化物)呈現類似於貴金屬之催化活性的催化活性。此等催化劑對於烴之脫氫及芳構化尤其具有活性且因此提供對於石墨烯之合成的尤其合適的支援。實際上，當石墨烯在來自族IVB、VB或VIB之金屬之標稱裸面上生長時，預期對於一些金屬，作為在石墨烯支撐層36上形成至少一個石墨烯層2之過程之部分，最初將形成金屬碳化物層(例如，金屬之表面層將部分或完全地轉換成碳化物)。舉例而言，在Mo的狀況下歸因於形成Mo<sub>2</sub>C之負焓而預期此情形。對於並未出現此情形之金屬或製程，可提供用於在形成至少一個石墨烯層2之前在金屬上形成碳化物之單獨製程。在預期至少一個石墨烯層2將形成於碳化物層上的任一狀況下，用於形成至少一個石墨烯層2之製程(例如，CVD)應經調適以考慮碳化物層。

碳化物層提供採取不同策略以最佳化至少一個石墨烯層2之生長之機會。舉例而言，有可能控制碳化物之表面之性質以改良至少一個石墨烯層2之形成。舉例而言，可控制諸如表面形態、粒徑及晶體定向的性質。可考慮碳化物上之至少一個石墨烯層2之生長機制。生長機制可涉及例如藉由等溫生長或在冷卻之後偏析自塊體的生長或藉由化性吸附自表面的生長。生長機制可涉及在所需晶體定向之情況下藉由石墨烯之直接沈積的磊晶生長。可基於擴散係數對比晶體定向的差異控制至少一個石墨烯層2之總體厚度。

在對以上實施例之變體中，省略形成氧化矽層之步驟且石墨烯支撐層36直接形成於基礎層8上(例如，直接在矽晶圓上)。

歸因於Mo中C之相對低固體溶解度及C中Mo之相對高擴散係數，至少一個石墨烯層2在Mo上之生長之限速步驟為低固體溶解度。低固體溶解度將限制可高效地直接生長於Mo上的至少一個石墨烯層2之厚度。在實施例中，至少一個石墨烯層2生長在矽化Mo (例如， $\text{MoSi}_2$ )上。 $\text{MoSi}_2$ 中C之固體溶解度高於Mo中C之固體溶解度，由此允許至少一個石墨烯層2之厚度增大。在實施例中，以四方相形式提供矽化Mo (例如， $\text{MoSi}_2$ )。四方相形式提供與至少一個石墨烯層2之較好磊晶匹配( $\text{MoSi}_2$ 與石墨烯之晶格相較於Mo與石墨烯之晶格更為類似)。提供經改良磊晶匹配將促進至少一個石墨烯層2在較少缺陷及晶界之情況下之生長。在實施例中，石墨烯支撐層36包含Mo層及生長於Mo層上之矽化Mo (例如， $\text{MoSi}_2$ )之層。在一實施例中，Mo層具有50至100 nm之厚度且矽化Mo (例如， $\text{MoSi}_2$ )之層具有5至50 nm之厚度。可藉由濺鍍(或任何其他合適的物理或化學沈積技術)來生長矽化Mo (例如， $\text{MoSi}_2$ )之層。在一實施例中，執行退火步驟以驅動

矽化Mo (例如， $\text{MoSi}_2$ )之所生長層自六方相至所需四方相之相轉變。在一實施例中，退火包含在 $1000^\circ\text{C}$ 之最低溫度下加熱矽化Mo (例如， $\text{MoSi}_2$ )之層達20分鐘之最小時間。圖68描繪石墨烯支撐層36包含Mo層36A及矽化Mo (例如， $\text{MoSi}_2$ )層36B之實例組態。矽化Mo (例如， $\text{MoSi}_2$ )層36B直接生長於Mo層36A上且隨後如上文所論述經退火以提供呈四方(磊晶匹配)相之矽化Mo (例如， $\text{MoSi}_2$ )。

在後續步驟中，至少一個石墨烯層2形成於石墨烯支撐層36上。在實施例中，藉由化學氣相沈積(CVD)形成至少一個石墨烯層2。至少一個石墨烯層2中石墨烯層2之數目可取決於石墨烯支撐層36之組成物。舉例而言，當石墨烯支撐層36包含Cu時，CVD通常將產生單層石墨烯。Ni或Mo上之CVD可產生多層。圖7中展示所得結構。

在一實施例中，石墨烯支撐層36具有小於5 nm、視需要小於1 nm、視需要小於0.5 nm、視需要小於0.1 nm之均方根粗糙度。提高石墨烯支撐層36之平滑度減小在移除下伏石墨烯支撐層36時形成獨立薄膜14之至少一個石墨烯層2之該部分中的顯著摺疊之風險或對該部分之其他破壞。提高平滑度亦將傾向於增大獨立薄膜14中之張力，由於石墨烯之表面積在石墨烯層不必遵循上面沈積有石墨烯層之表面的較大不規則性時將往往會較小。相反地，降低平滑度將傾向於減小獨立薄膜14中之張力。在一實施例中，選擇石墨烯支撐層36之平滑度以在使用期間達成獨立薄膜14中之所需張力。或者，可對至少一個石墨烯層2及/或對一或多個環繞層施加熱處理及化學處理中之一者或兩者以在使用期間達成獨立薄膜14中之所需張力。

在實施例中，該基板6包含基礎層8、第一石墨烯支撐層36及第二石

墨烯支撐層38。至少一個石墨烯層2形成於第一石墨烯支撐層36上且第二石墨烯支撐層形成於至少一個石墨烯層2之頂部上。第一石墨烯支撐層36及第二石墨烯支撐層38可具有相同組成物或不同組成物。

配置第一石墨烯支撐層36與第二石墨烯支撐層38以具有相同組成物(例如，兩者均包含Mo或矽化Mo)及/或相同厚度可理想地平衡在濕式蝕刻步驟期間施加於至少一個石墨烯層2上之毛細管力。

配置第一石墨烯支撐層36與第二石墨烯支撐層38以具有不同組成物或厚度可用於控制待形成之獨立薄膜14中之張力。舉例而言，在已形成獨立薄膜14之後仍可存在之第二石墨烯支撐層38可經選擇以充當用於控制張力之控制層。舉例而言，第二石墨烯支撐層38可由可經處理以改變獨立薄膜14中之張力之材料形成。舉例而言，該材料可在加熱時收縮且藉此將獨立薄膜14牽拉至較高張力狀態中。在下文中，尤其關於參看圖29至36所論述之實施例更詳細地論述控制層。

在一個實施例中，第一石墨烯支撐層36包含金屬或矽化金屬且第二石墨烯支撐層38包含六角形氮化硼。六角形氮化硼相較於石墨烯在化學上更為惰性，因此六角形氮化硼之薄層可保留在至少一個石墨烯層2上作為塗層或額外層以保護石墨烯及/或用來減小DUV反射。

第一石墨烯支撐層36與第二石墨烯支撐層38之組合在後續處理步驟期間保護至少一個石墨烯層2(例如，防止對石墨烯或對石墨烯與其他層之間的黏附之損壞)；提供對至少一個石墨烯層2之機械支撐(例如，促進處置)；或兩者。

圖8至圖10描繪在提供第一石墨烯支撐層36及第二石墨烯支撐層38兩者之狀況下始於圖7之配置的製造方法中之實例階段。在此實例中，藉由

電子束蒸發(或其他沈積技術)形成第二石墨烯支撐層38以提供圖8中所示之配置。隨後，另一層40形成於第二石墨烯支撐層38上。另一層40可包含以下各者中之一或多者：黏附層、電漿增強型化學氣相沈積(PECVD)正矽酸四乙酯(TEOS)層或PECVD氧化物層。另一層40在後續處理步驟期間提供進一步保護。另一層40提供與囊封層或犧牲層42或另一囊封層或犧牲層48 (例如，聚對二甲苯基)之可預測且因此可靠的黏附。另一層40可保護石墨烯支撐層38免受蝕刻步驟(諸如，如下所述之 $O_2$ 機筒蝕刻)侵蝕。另一層40亦可提高堆疊之對稱性，由此提供對於至少一個石墨烯層2之經改良機械支撐。

在後續步驟中，藉由蝕刻移除基礎層8之下部表面上之氧化矽層34以提供圖9中所示之結構。

在後續步驟中，該結構囊封於囊封層或犧牲層42 (其可被稱為蝕刻光罩)中以提供圖10中所示之結構。在一實施例中，囊封層或犧牲層42包含 $Si_xN_y$ ，但亦可取決於用於後續步驟中之蝕刻製程而使用其他材料。囊封層或犧牲層42應耐受在後續步驟中所使用之蝕刻劑之至少一子集。在其他實施例中，自堆疊之頂部省略囊封層或犧牲層42。

在示意性地描繪於圖11及圖12中的一替代實施例中，省略形成第二石墨烯支撐層38之步驟。在此狀況下，另一層40直接形成於至少一個石墨烯層2上，如圖11中所示。圖12展示施加囊封層或犧牲層42之結果。

圖13至圖17描繪始於圖10之配置之實例後續處理階段。亦可始於圖12之配置進行相同處理。

為了達成圖13中所示之配置，圖10之配置經光微影圖案化且接著經處理以在囊封層或犧牲層42中(例如，藉由在 $Si_xN_y$ 中之乾式蝕刻)形成窗

口44及46。另一囊封層或犧牲層48接著沈積在所得配置周圍且經處理(例如，藉由乾式蝕刻或選擇性沈積)以敞開窗口50。另一囊封層或犧牲層48可包含聚(對-二甲苯)聚合物，諸如聚對二甲苯基或ProTEK®類型材料。

在後續步驟中，KOH蝕刻用於移除形成基礎層8之矽，由此產生圖14中所示之配置。在此處理期間另一囊封層或犧牲層48之存在提供機械強度以促進處置，且亦用以保護並未經蝕刻之層(例如，防止對至少一個石墨烯層2自身之損壞或對至少一個石墨烯2與其他層之間的黏附之品質的損壞)。

在後續步驟中，移除另一囊封層或犧牲層48以產生圖15中所示之配置。在一實施例中，使用O<sub>2</sub>機筒蝕刻、Rie蝕刻或其他移除技術移除另一囊封層或犧牲層48。

在後續步驟中，移除窗口44內另一層40之一部分及窗口46中氧化矽層34之一部分以產生圖16中所示之配置。在一實施例中，使用緩衝氧化物蝕刻移除此等層。在後續步驟中，移除第一石墨烯支撐層36與第二石墨烯支撐層38之部分(經由窗口44及46)以保留獨立薄膜14，如圖17中所示。在實施例中，使用金屬蝕刻移除第一石墨烯支撐層36與第二石墨烯支撐層38。

圖18至圖20描繪始於圖10之配置之替代後續處理階段。亦可始於圖12之配置進行相同處理。圖18至20之處理並不需要另一囊封層或犧牲層48(如上文參看圖13至17所描述之處理中所使用)。在另一囊封層或犧牲層48包含聚對二甲苯基之狀況下，並不使用此層之處理可被稱為無聚對二甲苯基之處理流程。

為了產生圖18中所示之配置，圖10之配置經光微影圖案化且接著經

處理以在囊封層或犧牲層42中(例如，藉由在 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 中之乾式蝕刻)形成窗口44及46。

在後續步驟中，緩衝氧化物蝕刻用於移除窗口44中另一層40之一部分。KOH蝕刻用於移除窗口46內形成基礎層8之矽之一部分，由此產生圖19之配置。

在後續步驟中，移除窗口44及46中第一石墨烯支撐層36與第二石墨烯支撐層38之各部分以保留獨立薄膜14，如圖20中所示。在實施例中，使用合適的蝕刻移除第一石墨烯支撐層36與第二石墨烯支撐層38之部分。

上文參看圖13至20所描述之方法為實例實施例，其中包含至少一個石墨烯層2之堆疊在移除該第一基板部分11期間在堆疊之至少前表面及側表面上方被囊封層或犧牲層42囊封。在所展示特定實例中，當始於圖12之配置時，堆疊包含基礎層8、氧化矽層34、第一石墨烯支撐層36、至少一個石墨烯層2以及另一層40。當始於圖10之配置時，堆疊進一步包括第二石墨烯支撐層38。該第一基板部分11包含經移除以便形成獨立薄膜14之基礎層8、氧化矽層34及第一石墨烯支撐層36之部分，如例如图17及20中所示。囊封層或犧牲層42在用於移除該第一基板部分11且形成獨立薄膜14之處理步驟期間保護至少一個石墨烯層2免受損壞。提供於至少一個石墨烯層2上方之層亦可增強堆疊之機械剛度，由此促進在移除該第一基板部分11之處理期間堆疊之安全處置。

圖21至圖28描繪替代實施例中之各階段。在此實施例中，處理包含矽晶圓之基礎層8以在矽晶圓之外部表面上形成氧化矽層34 ( $\text{SiO}_2$ )(圖21)。在後續步驟中，蝕刻堆疊之下部側部以移除基礎層8之下部側部上之

氧化矽層34。在後續步驟中，塗覆囊封層或犧牲層42以產生圖22中所示之配置。在此實施例中之囊封層或犧牲層42可包含例如PECVD氮化物蝕刻光罩。

在後續步驟中，圖22之配置經光微影圖案化且接著經處理以在囊封層或犧牲層42 (例如，藉由 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 乾式/濕式蝕刻)中形成窗口44及46，如圖23中所示。

在後續步驟中，形成填充窗口44之石墨烯支撐層36。石墨烯支撐層36可呈上文所描述之形式中之任一者(例如，包含金屬或金屬矽化物)。

在後續步驟中，至少一個石墨烯層2形成於石墨烯支撐層36上以產生圖25中所示之配置。至少一個石墨烯層2可呈上文所描述之形式中之任一者(例如，使用CVD形成)。

在後續步驟中，保護層43施加於至少一個石墨烯層2上方以產生圖26中所示之配置。在一實施例中，保護層43包含PMMA或另一有機材料。可在對先前沈積層(例如，至少一個石墨烯層2或任何其他層)之破壞或損壞之風險最小之情況下塗覆PMMA (例如，藉由旋塗)。已知PMMA與石墨烯相容且各種技術已為吾人所知用於有效地移除PMMA而不會損壞石墨烯層。

在後續步驟中，在至少一個石墨烯層2下方之區域中移除窗口46中基礎層8、氧化矽層34及石墨烯支撐層36之一部分以產生圖27中所示之配置。在一實施例中，使用 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 之乾式/濕式蝕刻後接KOH蝕刻實施移除。

在後續步驟中，移除至少一個石墨烯層2上方之保護層43以保留獨立薄膜14，如圖28中所示。在一實施例中，藉由熱分解或藉由液體/蒸氣溶合移除保護層43。

在一實施例中，控制層44提供於獨立薄膜14外部之至少一個石墨烯層2之一部分上方。控制層44可用於控制獨立薄膜14中之張力。舉例而言，在一實施例中，控制層44經處理(例如，藉由加熱或冷卻)以引起控制層44之內部結構的改變。內部結構的改變將力轉移至獨立薄膜，由此引起獨立薄膜14中之張力的改變。內部結構的改變可如此以便在停止處理(例如，藉由加熱或冷卻)之後保持。在實施例中，控制層44以使得該層之密度低於穩態容積密度的方式沈積於至少一個石墨烯層2上。使此層經受外部影響(例如，藉由施加熱)可使得該層收縮以便使得密度更接近於容積密度。此收縮為有效改變獨立薄膜14中之張力的控制層44之內部結構的改變之實例(例如，隨著控制層44收縮提高張力)。在其他實施例中，控制層44可經處理以藉由使得控制層44經歷相轉變；藉由薄化控制層44(例如，藉由乾式或濕式蝕刻)或藉由改變控制層44之化學組成物而改變獨立薄膜14中之張力。

在一實施例中，獨立薄膜14中之張力經控制以使得獨立薄膜14在使用期間將保持充分平坦。若獨立薄膜14中之張力太低，則獨立薄膜14可不當地飄動，從而導致過度下垂或起皺。起皺可導致獨立薄膜14之非均一厚度。鬆散或具有非均一厚度之獨立薄膜14可具有較差成像性質。若獨立薄膜14中之張力過高，則獨立薄膜14可為脆性的且較易斷裂。因此，需要在製造階段將獨立薄膜14中之張力控制在目標範圍內。

在一實施例中，在製造階段處控制獨立薄膜14中之張力以使得在使用期間轉移至獨立薄膜14的熱(例如，歸因於藉由吸收微影輻射的加熱)並不引起獨立薄膜14之屈曲或其他變形或斷裂。

在實施例中，在製造階段處控制張力以使得在使用期間對獨立薄膜

14之預期加熱導致獨立薄膜14中之張力達至所需值範圍。舉例而言，在在使用中之加熱增大獨立薄膜14中之張力之狀況下，可在製造階段處控制張力低於所需值範圍某一量，該量使得加熱之預期等級將使得張力升高至所需值範圍內之值。

在實施例中，提供製造表膜80之方法，其尤其非常適用於提供具有用於控制獨立薄膜14中之張力之控制層80之表膜80。圖29至圖36示意性地描繪此實施例之實例中之各階段。

在此實施例中，提供具有基礎層8及石墨烯支撐層36之基板6。至少一個石墨烯層2形成於石墨烯支撐層36上。圖29示意性地描繪此配置。可根據上文所論述之實施例中之任一者形成石墨烯支撐層36及基礎層8。石墨烯支撐層36可包含例如金屬層或金屬矽化物層。基礎層8可包含例如矽晶圓。可根據上文所論述之實施例中之任一者形成至少一個石墨烯層2。可使用例如CVD形成至少一個石墨烯層2。

該方法包含移除石墨烯支撐層36之第一部分48而不移除沈積於石墨烯支撐層36之該第一部分48上之至少一個石墨烯層2之部分50。圖30至圖32示意性地描繪可實現此情形之一種方式。

如圖30中所示，光罩層46沈積於堆疊之前部及後部上。光罩層46經光微影處理以使得光罩層46覆蓋堆疊之前部及後部上之所選區域。在實施例中，當垂直於該基板6之平面表面4查看時，堆疊之前部上之所選區域含有待形成獨立薄膜14之區域。當垂直於該基板6之平面表面4查看時，堆疊之後部上之所選區域在待形成獨立薄膜14之區域外部。

在後續步驟中，並不受堆疊之後部上之光罩層46保護之基礎層8之區域經部分地蝕刻以產生圖31中所示之配置。在基礎層8由矽晶圓形成之狀

況下，可使用KOH蝕刻。

在後續步驟中，進行側蝕(其亦可被稱作底切)以移除石墨烯支撐層36之該第一部分48。待移除之該第一部分48在圖31中藉由陰影指示。在移除之後的配置展示於圖32中。在該第一部分48之移除之後，至少一個石墨烯層2之先前上覆部分50向下下降且黏附至先前下伏基礎層8。

方法進一步包含將控制層44沈積於至少一個石墨烯層2上方。所得配置之實例展示於圖33中。可例如使用濺鍍或蒸發(例如，電子束蒸發)沈積控制層44。在後續步驟中，繼續自堆疊之後部蝕刻基礎層8(例如，使用KOH蝕刻)以便穿透至石墨烯支撐層36，由此達成圖34中所示之配置。

方法進一步包含移除石墨烯支撐層36之第二部分。移除石墨烯支撐層36之該第二部分使得至少一個石墨烯層2與定位於石墨烯支撐層36之該第二部分上方之層之間的黏附之減弱或移除(緊接在移除石墨烯支撐層36之該第二部分之前)。圖35示意性地描繪實例處理。在此特定實例中，石墨烯支撐層36之該第二部分由所有剩餘石墨烯支撐層36組成。因此，在此實施例中，移除石墨烯支撐層36之該第二部分導致石墨烯支撐層36之完全移除。

方法進一步包含剝離定位於石墨烯支撐層36之該第二部分上方之層，由此形成獨立薄膜14，如圖36中所示。

在實施例中，使用側蝕執行移除石墨烯支撐層36之該第一部分48及石墨烯支撐層36之該第二部分中之任一者或兩者。

在實施例中，在製造表膜期間藉由處理最初上面沈積有至少一個石墨烯層2之基板6而控制獨立薄膜14中之張力。可在移除該第一基板部分11之前或之後執行該基板6之處理。在一實施例中，該基板6之處理包含

使上面最初形成有至少一個石墨烯層2之基板6之平面表面變形。實例變形示意性地描繪在圖42及43中。在圖42中，基板6已經處理以使得該基板6在上面已沈積有至少一個石墨烯層2之該基板6之側部上向外弓曲。此將張力施加至至少一個石墨烯層2。在圖43中，基板6已經處理以使得該基板6在上面已沈積有至少一個石墨烯層2之該基板6之側部上向內弓曲。此將壓縮力施加至至少一個石墨烯層2。可以各種方式執行該基板6之變形。在一個實施例中，藉由對該基板6非均一地施加加熱或冷卻而實現變形。非均一加熱或冷卻引起對應非均一熱膨脹或收縮，此可使基板2變形。

當在EUV微影設備中使用包含石墨烯之表膜時，存在表膜附近之EUV光子、氧、氫及/或水可形成石墨烯晶格中之缺陷。缺陷亦可歸因於用於沈積石墨烯之製程(例如，CVD製程)中之固有限制而存在。損壞或固有缺陷可減小石墨烯之機械穩固性且藉此提高表膜損壞之機率。無缺陷之石墨烯更為穩固而免於由EUV光子、氧、氫及/或水誘發之損壞。將在缺陷位點處優先地進行自石墨烯不當地蝕刻掉碳。減小缺陷之數目將因此減小不當蝕刻之範圍及/或速率。減小不當蝕刻將幫助表膜較長地維持其透射性質及側向成像均一性。

非晶碳沈積對於EUV之使用為固有的。由於碳減小表膜透射率，因此此製程對於表膜通常為不合需要的。然而，對於具有包含一或多個石墨烯層之獨立薄膜之表膜，非晶碳在表膜表面上之沈積可用於修復固有地存在之缺陷或由EUV光子、氧、氫及/或水所誘發之缺陷。非晶碳至石墨烯之轉換可i)經熱激活；ii)經催化激活；或iii)藉由施加剪力而實現。下文描述採用(i)及(ii)之實施例。

在實施例中，使用熱激活。此途徑可尤其適用於獨立薄膜包含至少

一個石墨烯層及無罩蓋層之實例。在微影設備中正使用的表膜之溫度將取決於微影設備之特定操作參數。通常，預期在1000 W電源功率之正常使用情況下將達至約500 K與800 K之間的溫度。若表膜之厚度並不伴隨地減小，則此類表膜溫度將僅在提高電源功率之後提高。對於對非晶碳至石墨烯之轉換之熱激活，大於800 K之表膜溫度較佳。

在實施例中，提供器件製造方法，其中包含形成獨立薄膜14之至少一個石墨烯層2之表膜80用於保護圖案化器件MA。電流穿過至少一個石墨烯層2以加熱該至少一個石墨烯層2。該加熱熱激活非晶碳至單層或多層石墨烯之轉換，由此實現對存在於至少一個石墨烯層2中之缺陷或損壞之修復。表膜80由此至少部分地經原位修復，從而改良表膜80之平均效能及耐久性。

在實施例中，將至少一個石墨烯層2加熱至大於800 K、視需要大於850 K、視需要大於900 K、視需要大於1000 K。

在實施例中，包含碳源之材料流可提供至表膜80上。該流可包含以下各者中之一者或兩者：經蒸發碳(例如，非晶碳)流；及基於碳之前驅氣體流。基於碳之前驅氣體為充當碳源(例如，非晶碳)之氣體。基於碳之前驅氣體可包含例如以下各者中之一或多者：甲烷(CH<sub>4</sub>)或乙炔(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)。提供包含碳源之材料流使得有可能控制碳之供應。控制碳之供應例如對於確保修復製程之均一性及/或避免碳之過度沈積(其可減損通過表膜之透射率)可為合意的。可在加熱獨立薄膜期間施加材料流。碳之提供不限於上述實例方法。碳可以任何形式提供。

在實施例中，表膜80具備兩個或多於兩個導電接觸區域314，其經定位以允許經由該兩個或多於兩個導電接觸區域314將電流驅動通過獨立薄

膜14。該兩個或多於兩個導電接觸區域314可與至少一個石墨烯層2直接接觸而形成。在離線修復表膜80之狀況下，具備導電接觸區域314之表膜80之實例描繪在圖41中。然而，表膜80亦可以此方式經組態以用於允許在表膜80原位處於微影設備內(例如，保護微影設備之光學元件，諸如圖案化器件)時施加加熱。導電(例如，金屬)接觸區域之製造可易於整合於製造製程(例如，其中製造基於CMOS/MEMS)中。

在實例展示於圖41及46中之實施例中，提供用於處理(例如，修復)表膜80之設備300。設備300可經組態以離線或線內操作。在離線使用時，設備300可用於在表膜80最初用於微影設備中之前修復至少一個石墨烯層中之固有缺陷。替代或另外地，設備300可用於在表膜80在微影設備中之使用期間已經損壞之後修復表膜80。表膜80包含形成獨立薄膜14之至少一個石墨烯層2。舉例而言，表膜80可呈本申請案中其他處所揭示之各種形式中之任一者。舉例而言，表膜80可為藉由本申請案中所揭示之方法中之任一者可獲得或獲得。

在實施例中，如圖41中所示，設備300包含用於驅動電流通過獨立薄膜14以加熱獨立薄膜(且因此亦加熱獨立薄膜14中之至少一個石墨烯層2)之電流驅動設備312。電流驅動設備312可包含適合於驅動所需電流通過獨立薄膜14之任何類型之電源。電流驅動設備312可包含用於連接至導電接觸區域314之合適的導線及/或電連接件。

在實施例中，設備300包含用於將包含碳源(例如，非晶碳)之材料流施加至表膜80上之一或多個供應口316、318。設備300可包含用於儲存包含碳源之材料之合適的容器。當碳源包含經蒸發碳時，可提供用於蒸發碳之設備。

在實施例中，設備300進一步包含用於在修復表膜80期間含有表膜80之殼體310。在此實施例中，一或多個供應口316、318可將包含碳源之材料流自殼體310外部傳送至殼體310內部。

在實施例中，如圖46中所示，設備300經組態以使用電化學沈積以將碳施加至至少一個石墨烯層2。此可使用電化學電池實現。在電化學電池中，獨立薄膜14浸沒在含有電解質及/或碳前驅物之溶液426之槽424中。獨立薄膜14充當工作電極。當施加電化學電位時，在獨立薄膜14之表面上的氧化還原反應將發生。有機前驅體形成碳(藉由還原或氧化)且碳沈積在獨立薄膜14之表面上。獨立薄膜14因此視需要經處理(例如，修復)。

電化學電池之許多合適的組態為可用的。在圖46中所展示之實例中，設備300包含具有三個電極之電化學電池：獨立薄膜14(作為工作電極)、反電極422以及參考電極423。三電極電化學電池之操作原理在此項技術中已熟知。亦可使用其他類型之電化學電池(例如，兩電極或四電極)。

可在文獻中找到用於在一般內容脈絡中執行電化學碳沈積之細節。此等技術可用於根據本發明方法處理表膜。下文中給出實例。

在Surface and Coatings Technology 124 (2000) 196至200中，Q. Fu等人揭示各種有機溶劑作為碳前驅物之使用且研究碳前驅物(DMF、CH<sub>3</sub>CN等)對藉由電沈積於氧化銻錫上而獲得之膜中sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>碳比率之影響。

在電化學協會期刊，155 5 E49-E55 2008中，Sadoway等人揭示類鑽碳(DLC)塗層在基板上之電化學生長。

在用於電化學碳沈積之許多所描述技術中，使用相對較大正電位(例

如，在1000 V之區域中)，但亦存在在較低電壓下及在室溫下執行沈積之所描述技術。在ACS Nano，2016，10(1)，第1539至1545頁中，Kim等人展示缺陷位點及晶界處之電流密度較高，因此實現此等位點上之選擇性電化學沈積。

在J. Mater. Chem.，2008，18，3071至3083中，Burghard等人展示可藉由電化學地獲得之聚合物修飾碳奈米管。在Small 2011，7，1203至1206中，Liu等人揭示可由石墨烯氧化物電化學地獲得石墨烯。

在US 2013/0098768 A1中，描述替代方法。使石墨懸置於溶劑中且摻雜有路易斯(Lewis)酸或布朗斯特(Brönsted)酸以形成帶正電之石墨薄片。接著將負電位施加於基板上以使得經摻雜石墨遷移至形成石墨烯之基板之表面。該方法適合於許多類型的基板。在一實施例中，獨立薄膜14用作該基板。該方法因此用於將碳沈積於獨立薄膜14之至少一個石墨烯層2上。

在ACS Nano 2012，6，205至211中，Z. Yang等人揭示用具有相較於碳之較低負電性之原子(諸如，硼(B))摻雜石墨烯可提供正電荷在石墨烯表面上之分佈。在實施例中，將此類摻雜施加於石墨烯且負電位施加於獨立薄膜14以使得石墨自石墨烯遷移至獨立薄膜14之表面。

在實施例中，促進碳至單層或多層石墨烯之轉換之催化活性金屬提供於表膜80之至少一個石墨烯層2內或與該至少一個石墨烯層2接觸。催化性金屬可以任何形式提供，包含例如以下各者中之一或多者：原子、分子、奈米粒子、蒸氣或薄膜。可在製造製程之任何階段處提供催化性金屬。當在表膜80之使用期間或在使用之後修復表膜80之處理期間存在時，催化活性金屬可使得碳至單層或多層石墨烯之合意的轉換能夠在相較

於在無催化活性金屬之情況下將有可能之轉換的較低溫度下高效進行。在實施例中，在沈積至少一個石墨烯層2之前或期間提供催化活性金屬。催化活性金屬可在此狀況下改良至少一個石墨烯層2之品質。催化活性金屬可減小存在於至少一個石墨烯層2中之缺陷之數目。催化活性金屬可作為蒸氣提供。在此狀況下，可理想地避免在表膜80之製造期間蝕刻掉代替金屬蒸氣提供的金屬膜之要求。替代或另外地，金屬蒸氣而非金屬膜之使用可藉由允許粒徑及/或表面形態之經改良最佳化而改良至少一個石墨烯層2之品質，因為石墨烯通常並不保形地黏附至金屬表面。在一實施例中，至少一個石墨烯層2生長於介電表面上，同時由金屬蒸氣提供催化性激活。視情況，介電基板在至少一個石墨烯層2之生長之前經加種晶。可例如藉由在介電質上沈積小的經剝落石墨烯薄片而執行加種晶。

在實施例中，催化活性金屬包含過渡金屬。在實施例中，催化活性金屬包含Fe、Co、Ni及Cu中之一或多者，但可使用其他材料。

在實施例中(圖38中示意性地描繪該實施例之實例)，經由催化活性金屬層302、304在至少一個石墨烯層2之一側或兩側上之形成而提供催化活性金屬。在所示特定實例中，層302、304提供於兩側上但此並非必需的。該層可僅提供於頂側上或僅提供於底側上。

替代或另外地，在實施例中(圖39中示意性地描繪該實施例之實例)，經由催化活性金屬層306在至少一個石墨烯層2內之形成而提供催化活性金屬。

替代或另外地，在實施例中(圖40中示意性地描繪該實施例之實例)，經由在至少一個石墨烯層2內包括催化活性金屬之奈米粒子308而提供催化活性金屬。

替代或另外地，在實施例中，經由用催化活性金屬之原子摻雜至少一個石墨烯層中之石墨烯而提供催化活性金屬。

在實施例中，藉由在存在催化活性金屬之蒸氣的情況下執行至少一個石墨烯層2之沈積(例如，藉由CVD)而提供催化活性金屬。

在實施例中(圖44中示意性地描繪該實施例之實例)，獨立薄膜14形成有在至少一個石墨烯層2之任一側或兩側上之罩蓋層402、404。在圖44中所示之特定實例中，罩蓋層402、404提供於至少一個石墨烯層2之兩側上。罩蓋層402、404保護至少一個石墨烯層2免受自由基物質(諸如，氫、氧及羥基自由基物質)之化學侵蝕。此類自由基物質在掃描條件期間有可能存在且可在不存在罩蓋層402、404之情況下引起獨立薄膜14之降解。本發明人已執行表明例如石墨曝露於氫(H\*)自由基之通量之效應的實驗。在氫自由基產生器中之28小時曝露之後，二次電子影像(SEM)中可見之孔之數目顯著大於曝露之前。

在一實施例中，罩蓋層402、404包含金屬或金屬氧化物。由金屬或金屬氧化物形成之罩蓋層402、404已經被發現在保護石墨烯上尤其有效。在實施例中，罩蓋層包含選自以下群組之一或多種材料：Ru、Mo、B、MoSi<sub>2</sub>、h-BN(六角形氮化硼)、HfO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。金屬Ru及Mo、化合物MoSi<sub>2</sub>及h-BN、以及金屬氧化物HfO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>已經被發現作為罩蓋層402、404尤其有效。亦可使用其他高k介電材料。

可使用各種技術(包括例如物理氣相沈積(PVD)、化學氣相沈積(CVD)、蒸發或原子層沈積(ALD))沈積罩蓋層402、404。罩蓋層402、404應相對薄(為奈米級)以便最小化EUV透射損失。本發明人已發現ALD

對於產生極薄且仍已完全閉合之層尤其有效。

在實施例中(圖45中展示該實施例之實例)，藉由在罩蓋層402、404與至少一個石墨烯層2之間提供黏附層412、414而改良罩蓋層402、404與至少一個石墨烯層2之間的黏附。在不存在任何黏附層之情況下，石墨烯與石墨烯上塗佈之材料之間的黏附可較差。有可能藉由在表面上形成親水性-OH基團而改良黏附。舉例而言，在表面上之親水性-OH基團允許氧化物之良好黏附。然而，已發現在表面上形成親水性-OH基團可藉由破壞 $sp^2$ 鍵結網路而損害石墨烯之電子穩定性。損害電子穩定性可使得原子位點形成，其充當進一步缺陷產生之起點。

在一實施例中，黏附層412、414經組態以減小或避免對石墨烯之電子穩定性之損害。在實施例中，黏附層412、414包含具有 $sp^2$ 鍵結之碳及親水性基團之材料。 $sp^2$ 鍵結之碳之存在減小或避免對石墨烯之電子穩定性之損害。親水性基團之存在促進良好黏附。在一實施例中，黏附層412、414包含非晶碳(a-C)。在一實施例中，非晶碳部分經氧化。預期部分經氧化之非晶碳具有 $sp^2$ 鍵結之碳及親水性基團兩者(諸如， $C_n-OH$ 或 $C_n-COOH$ )。

在上文所描述之實施例中，提供石墨烯支撐層36。石墨烯支撐層包含以下各者中之一或多者：過渡金屬，諸如Mo、Ni、Ru、Pt、Cu、Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta、W；或其矽化物，諸如矽化Mo、矽化Ni、矽化Ru、矽化Pt、矽化Cu、矽化Ti、矽化V、矽化Zr、矽化Nb、矽化Hf、矽化Ta、矽化W。歸因於處理設備之污染風險，在正進行某些高溫處理步驟時存在此等材料中之一些為不當的。舉例而言，在低壓化學氣相沈積(LPCVD)製程(其通常可在約 $800^\circ C$ 下執行)期間存在Mo或矽化Mo為不當

的。已發現，此LPCVD製程可用於形成 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 之尤其有效的囊封或犧牲層42。PECVD亦可用以形成 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 之囊封層或犧牲層42，但已發現，囊封層或犧牲層42中之針孔可允許後續濕式蝕刻步驟中的蝕刻劑(例如，KOH)穿過囊封層或犧牲層42。已進一步發現至至少一個石墨烯層2之黏附較差，此限制在已形成至少一個石墨烯層2之後可進行處理步驟之範圍。已進一步發現，尤其在包含Mo或矽化Mo時。石墨烯支撐層36中之應力可藉由在高溫下處理而改變。石墨烯支撐層36中應力之控制因此藉由當存在石墨烯支撐層36時進行之每一高溫處理步驟而變得更為複雜。下文參看圖47至67描述避免或減少上述問題之處理流程。在每一處理流程中，提供堆疊，其中在形成囊封層或犧牲層42之後形成石墨烯支撐層36。三個替代處理流程分別描繪在圖47至52、圖53至56及圖57至60中。每一處理流程自矽晶圓(以及其原生氧化物)開始且產生多層結構，其中在形成石墨烯支撐層36之前及在形成至少一個石墨烯層2之前使用LPCVD形成經圖案化囊封層或犧牲層42。

在圖47至52之處理流程中，處理包含矽晶圓之基礎層8 (圖47)以在矽晶圓之外部表面上形成氧化矽層34 ( $\text{SiO}_2$ )(圖48)。舉例而言，氧化矽層34可在約 $1000^\circ\text{C}$ 下使用熱氧化經形成。在後續步驟中，蝕刻堆疊之下側以移除基礎層8之下側上之氧化矽層34 (圖49)。在後續步驟中，塗覆囊封層或犧牲層42以產生圖50中所示之配置。在此實施例中之囊封層或犧牲層42包含LPCVD  $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層(在例如約 $800^\circ\text{C}$ 下經沈積)。在後續步驟中，圖50之配置經光微影圖案化且接著經處理以在囊封層或犧牲層42中形成窗口44及46 (例如，藉由RIE)，如圖51中所示。在後續步驟中，形成填充窗口44之石墨烯支撐層36。石墨烯支撐層36可呈上文所描述之形式中之任一

者(例如，包含金屬或金屬矽化物，例如Mo或矽化Mo)。在一實施例中，石墨烯支撐層36包含在20°C下(或在較高溫度下，例如室溫與約1000°C之間的任何溫度)使用CVD沈積之Mo。

在圖53至56之處理流程中，處理包含矽晶圓之基礎層8 (圖53)以在基礎層8周圍塗覆囊封層或犧牲層42 (圖54)。在此實施例中之囊封層或犧牲層42包含LPCVD  $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層(在例如約800°C下經沈積)。在後續步驟中，圖54之配置經光微影圖案化且接著經處理以在囊封層或犧牲層42中形成窗口46 (例如，藉由RIE)，如圖55中所示。在後續步驟中，石墨烯支撐層36形成於堆疊之上側上以提供圖56中所示之配置。石墨烯支撐層36可呈上文所描述之形式中之任一者(例如，包含金屬或金屬矽化物，例如Mo或矽化Mo)。在一實施例中，石墨烯支撐層36包含在20°C下(或在較高溫度下，例如室溫與約1000°C之間的任何溫度)使用CVD沈積之Mo。

在圖57至60之處理流程中，處理包含矽晶圓之基礎層8 (圖57)以在基礎層8周圍塗覆囊封層或犧牲層42 (圖58)。在此實施例中之囊封層或犧牲層42包含LPCVD  $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層(在例如約800°C下經沈積)。在後續步驟中，圖58之配置經光微影圖案化且接著經處理以在囊封層或犧牲層42中形成窗口46 (例如，藉由RIE)。TEOS層504接著在例如400°C下使用PECVD或LPCVD形成於堆疊之上側上以提供圖59中所示之配置。在後續步驟中，石墨烯支撐層36形成於堆疊之上側上以提供圖60中所示之配置。石墨烯支撐層36可呈上文所描述之形式中之任一者(例如，包含金屬或金屬矽化物，例如Mo或矽化Mo)。在一實施例中，石墨烯支撐層36包含在20°C下(或在較高溫度下，例如室溫與約1000°C之間的任何溫度)使用CVD沈積之Mo。

圖61至67描繪已在較早階段處使用高溫LPCVD製程形成囊封層或犧牲層42 (例如，在約800°C下形成LPCVD  $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層)之後提供石墨烯支撐層36之處理流程(諸如，圖47至52之處理流程、圖53至56之處理流程或圖57至60之處理流程)之後執行之實例處理流程。

在圖61至67之特定實例中，處理流程自圖52之配置開始。處理圖52之配置以在石墨烯支撐層36之上部表面上形成至少一個石墨烯層2 (圖61)。至少一個石墨烯層2可呈上文所描述之形式中之任一者(例如，在900至1000°C之溫度下使用CVD形成)。在後續步驟中，另一石墨烯支撐層38形成於至少一個石墨烯層2上以產生圖62中所示之配置。在一實施例中，另一石墨烯支撐層38與石墨烯支撐層36具有相同組成物且使用相同方法形成。在實施例中，石墨烯支撐層36及另一石墨烯支撐層38兩者包含在20°C下(或在較高溫度下，例如室溫與約1000°C之間的任何溫度)使用CVD沈積之Mo。在後續步驟中，藉由另一囊封層或犧牲層48囊封堆疊以產生圖63中所示之配置。在一實施例中，另一囊封層或犧牲層48包含使用CVD沈積之聚對二甲苯基。

在後續步驟中，KOH蝕刻(或藉由深RIE之部分蝕刻後接KOH蝕刻)用於移除在窗口46內形成基礎層8之矽之一部分，由此產生圖64之配置。在後續步驟中，移除另一囊封層或犧牲層48 (例如，在機筒蝕刻器中藉由 $\text{O}_2$ 微波電漿)以產生圖65之配置。在後續步驟中，將氧化物蝕刻(例如，BHF)施加於堆疊之下側以移除石墨烯支撐層36下方之氧化矽層34之曝露部分(圖66)。最後，移除石墨烯支撐層36及另一石墨烯支撐層38 (例如，使用濕式 $\text{H}_2\text{O}_2$ 蝕刻或氣相蝕刻製程)以保留獨立薄膜14，如圖67中所示。

在上文參看圖47至68所描述之實施例中，可在沈積期間將囊封層或

犧牲層42、石墨烯支撐層36及/或另一石墨烯支撐層38中之應力自張力調至壓縮力或自壓縮力調至張力，以便控制獨立薄膜14中之應力。

在至少一個石墨烯層2形成於石墨烯支撐層36上之實施例中，移除該第一基板部分11以形成獨立薄膜14將包含移除待形成獨立薄膜14之至少一個石墨烯層2之一部分下方之石墨烯支撐層36之一部分。上文參看圖16與圖17之間、圖19與圖20之間、圖26與圖27之間、圖34與圖35之間以及圖66與圖67之間的轉變而描述石墨烯支撐層36之此部分之移除。有可能使用濕式蝕刻移除石墨烯支撐層36之該部分。舉例而言，可使用包含水中之過氧化氫之濕式蝕刻移除Mo。然而，本發明人已發現濕式蝕刻可引起對獨立薄膜14之損壞且減小良率。本發明人已發現可藉由使用氣相蝕刻製程而非濕式蝕刻製程而提高良率。相對於濕式蝕刻，良率之改良被認為歸因於毛細管力效應、濃度梯度效應及布朗(Brownian)運動效應之降低或移除。毛細管力效應、濃度梯度效應及布朗運動效應之降低或移除亦促進製造表膜之方法按比例放大至較大大小表膜。

用於使用氣相蝕刻製程移除石墨烯支撐層36之一部分之實例設備500描繪在圖69中。在此實例中，加熱含有待蒸發之液體(例如，水)之儲集器502以產生蒸氣(例如，蒸汽)。堆疊(諸如，描繪於圖16、圖19、圖34及圖66中之任一者中)經定位以使得石墨烯支撐層36之一部分曝露於蒸氣。選擇蒸氣以使得藉由氣相蝕刻移除石墨烯支撐層36之曝露部分。本發明人已發現此途徑在石墨烯支撐層36包含Mo或矽化Mo (例如， $\text{MoSi}_2$ )且蒸氣包含蒸汽時尤其適用。

上述製造方法及其他製造方法提供包含結合至薄膜支撐件之薄膜之表膜80。在上文所論述之方法的上下文中，薄膜支撐件被稱作第二基板部

分12。在彼等方法中，藉由自基板移除第一基板部分11而製造該第二基板部分12。然而，以此方式形成薄膜支撐件並非必需的。

薄膜包含石墨烯層(例如，至少一個石墨烯層2，如上文所描述)。薄膜藉由薄膜沈積製程結合至薄膜支撐件且形成於薄膜支撐件上。薄膜沈積製程可包含化學氣相沈積或另一薄膜沈積製程。薄膜與薄膜支撐件之間的結合為由薄膜層至薄膜支撐件上之薄膜沈積製程所誘發之薄膜與薄膜支撐件之間的固有結合。該結合可為由石墨烯層至薄膜支撐件上之薄膜沈積製程所誘發之石墨烯層與薄膜支撐件之間的固有結合。視需要對於表膜相對於重力方向之所有定向，固有結合具有使得薄膜在作用於薄膜上之重力下保持結合至薄膜支撐件的結合強度。

在一替代實施例中，如圖70中示意性地描繪，藉由將至少一個石墨烯層2自液體608之表面轉移至框架600上而製造用於微影設備之表膜。框架600包含開口606及環繞開口606之邊界區域604。在圖70中，自側部展示框架600，因此開口604並不直接可見。藉由虛線描繪開口604之邊界。開口604包含在圖70中所示之定向上自框架600之右側穿透至框架600之左側之孔。在轉移至框架600之後，至少一個石墨烯層2橫跨開口606，由此形成獨立薄膜14。在圖70中所展示之實施例中，框架600在垂直於液體608之表面的方向上(亦即，在所展示定向上垂直地)浸漬至液體608中且接著經移除。毛細管力及黏附力將至少一個石墨烯層2拖曳至框架600上。然而，其他配置為可能的。產生具有高良率之較大獨立薄膜14為具有挑戰性的。歸因於獨立薄膜之高縱橫比，表面張力及毛細管力效應可引起獨立薄膜14之撕裂或破裂。亦難以確保至少一個石墨烯層2與框架600之間的可靠的黏附。

在實施例中，液體608具有減小表面張力或毛細管效應且藉此減小撕裂或破裂之風險的組成物。在實施例中，液體608包含水、醇(例如，濃度小於50%之乙醇)及並非醇之另一溶劑(例如，酮，諸如丙酮；或乙腈)之混合物。較佳地，選擇另一溶劑以便減小在至少一個石墨烯層2轉移至框架600之後完全橫跨框架600中之開口606之液體小滴之形成之可能性或防止該液體小滴之形成(相對於液體僅包含水及醇(例如，濃度小於50%之乙醇)之狀況)。在另一溶劑並不存在且完全橫跨開口606之液體小滴形成時，此小滴之破裂可歸因於施加於獨立部件14之表面張力或毛細管力而引起獨立薄膜14之損壞。在一實施例中，另一溶劑與水及/或水與醇(例如，濃度小於50%之乙醇)之混合物充分可互溶。另一溶劑由此能夠顯著形成及破壞溶液中之氫鍵。在實施例中，另一溶劑具有比不具有另一溶劑之液體608之沸點小至少10°C(視需要至少20°C、視需要至少25°C)之沸點。舉例而言，在另一溶劑為丙酮之狀況下，沸點將為約57°C，而水與乙醇之混合物之沸點通常在85°C至90°C範圍內。以此方式將另一溶劑之沸點配置得明顯不同可促進較小小滴在獨立薄膜14上之形成。較小小滴之形成將使得表面張力效應較為局域的且因此不大可能引起獨立薄膜14之損壞。對於具有較為類似於水/乙醇混合物之沸點(例如，高於丙酮之沸點)但具有明顯不同的蒸氣壓力(例如，低於丙酮)之另外的溶劑組合物，可實現類似效應。乙腈為此類另一溶劑組合物之實例。

在實施例中，藉由組態框架600使得與至少一個石墨烯層2接觸之框架600的至少一部分(圖70的實例中之邊界區域604)為疏水性而改良至少一個石墨烯層2至框架600之黏附。在實施例中，藉由由已經處理以在表面處形成Si-H(例如，藉由將Si浸沒在HF溶液中，例如48%HF溶液)之Si形

成框架600的至少一部分而提供該疏水性部分。

在實施例中，當液體具有在20°C至80°C、較佳地25°C至80°C、更佳地25°C至60°C、更佳地30°C至55°C、特定而言30°C至40°C範圍內或實質上35°C下之溫度時執行至少一個石墨烯層2至框架600之轉移。已發現，此情形修改表面張力以便減小表面張力或毛細管效應引起獨立薄膜14之損壞之風險。

在實施例中，製造表膜之方法經調適以使得獨立薄膜14包含具有不同化學組成物之層之序列，其中該序列包含至少一個石墨烯層2及至少一個除石墨烯之外的二維材料層700。實例配置描繪於圖71至圖73中。

廣泛種類之二維材料為可用的。在作為單層提供時，二維材料有時被稱作2D拓撲材料或單層材料，且包含單層原子。不同2D材料之分層組合有時被稱作凡得瓦爾(van der Waals)異質結構。2D材料之實例包括石墨烯、石墨炔、硼墨烯、矽烯、錫烯、磷烯、輝鉬礦、石墨烷、h-BN (六角形氮化硼)、鍺烷、二維過渡金屬碳(氫)化物以及過渡金屬二硫屬化物、包括例如MoS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>及WSe<sub>2</sub>。二維過渡金屬碳(氫)化物為具有M<sub>n+1</sub>X<sub>n</sub>T<sub>x</sub>之通式的分層過渡金屬碳化物及碳氮化物，其中M表示早期過渡金屬、X表示碳及/或氮且T<sub>x</sub>表示表面封端(主要為=O、-OH或-F)。

除石墨烯之外的二維材料之一或多個層併入至獨立薄膜14中可提供各種益處。

首先，除石墨烯之外的二維材料之一或多個層可用於控制(例如，減少)在微影中表膜之使用期間自由基(諸如，H<sup>\*</sup>及OH<sup>\*</sup>)之蝕刻。蝕刻之控制改良表膜可靠性及效能。

其次，除石墨烯之外的二維材料之一或多個層可將額外機械強度提

供至獨立薄膜14。額外機械強度改良表膜穩固性及使用期限。磷烯，其中每一C原子為P原子之石墨烯之類似物，可維持高達30%的抗張應變且在化學上為惰性。磷烯尤其適合於併入至獨立薄膜14中以將額外機械強度提供至獨立薄膜14。

第三，除石墨烯之外的二維材料之一或多個層可改良獨立薄膜14之熱性質。該改良可包含例如藉由改良DUV發射特性而減小在使用期間獨立薄膜14上之熱負荷。h-BN尤其適合於此應用。h-BN具有約6 eV之帶隙，其允許DUV發射。h-BN在化學上亦為惰性且在高達1500 K時熱穩定。此外，h-BN與其他二維材料(包括石墨烯)之間存在良好原子晶格匹配，此有利於始於二維材料(諸如，h-BN)之包括石墨烯之堆疊的磊晶生長。

圖71至圖73說明將除石墨烯之外的二維材料的至少一個層700併入至獨立薄膜14中之三個不同模式。

圖71描繪配置，在該配置中提供包含至少一個石墨烯層2與至少一個除石墨烯之外的二維材料層700交替的交替序列之層之序列。因此，一或多個石墨烯層2後接一或多個不同二維材料層700，該一或多個不同二維材料層又後接一或多個石墨烯層2，以此類推。此類型之配置可保護至少一個石墨烯層2免受來自自由基之化學侵蝕；將額外機械強度提供至獨立薄膜14及/或改良獨立薄膜14之熱性質。

圖72描繪除石墨烯之外的二維材料之層作為罩蓋層提供於獨立薄膜14之外部上的配置。此類型之配置尤其適合於保護至少一個石墨烯層2免受來自自由基之化學侵蝕。

圖73描繪至少一個除石墨烯之外的二維材料層700包夾在一側上之至

少一個石墨烯層2與另一側上之至少一個石墨烯層2之間的配置。此類型之配置尤其適合於在使用期間提供額外機械強度及/或控制獨立薄膜14之蝕刻。

圖71至圖73之配置中(及包含石墨烯層及除石墨烯之外的二維材料層之其他配置中)之層中之每一者可以各種不同方式形成，包括CVD、ALD、PVD或適合於所選材料之任何其他沈積技術。

在本文中描述之任一實施例中，至少一個石墨烯層2可由除石墨烯之外的二維材料之至少一個層替換。可由此提供例如包含獨立薄膜14 (包含除石墨烯之外的二維材料之至少一個層且視情況不含有石墨烯)之表膜。除石墨烯之外的二維材料之至少一個層包含以下各者中之一或多者之至少一個層：石墨炔、硼墨烯、矽烯、錫烯、磷烯、輝鉬礦、石墨烷、h-BN、鍍烷、二維過渡金屬碳(氫)化物、過渡金屬二硫屬化物、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WSe}_2$ 。

在本文中描述之任一實施例中，表膜可附接至經配置以將額外支撐件提供至獨立薄膜之框架。附接至框架之表膜形成表膜總成。表膜總成可永久地或以可解除方式附接至圖案化器件(諸如，微影光罩)，由此形成光罩總成。

儘管在本文中可特定地參考微影設備在IC製造中之使用，但應理解，本文中所描述之微影設備可具有其他應用，諸如，製造整合式光學系統、用於磁疇記憶體之導引及偵測圖案、平板顯示器、液晶顯示器(LCD)、薄膜磁頭，等等。可在曝光之前或之後在(例如)自動化光阻塗佈及顯影系統(通常將抗蝕劑層施加至基板且顯影經曝光之抗蝕劑之工具)、計量工具及/或檢測工具中處理本文中所提及之基板。在適用情況下，可

將本文中之揭示內容應用於此等及其他基板處理工具。另外，可將基板處理一次以上，例如，以便產生多層IC，使得本文中所使用之術語「基板」亦可指已經含有多個經處理層之基板。

儘管上文已描述本發明之特定實施例，但將瞭解，可以與所描述不同之其他方式來實踐本發明。舉例而言，可用執行相同功能之非漆層替換各種漆層。

以上描述意欲為說明性而非限制性的。因此，對於熟習此項技術者將顯而易見，可在不脫離下文所闡述之申請專利範圍及條項之範疇的情況下對所描述之本發明進行修改。

1. 一種製造用於微影設備之表膜之方法，其包含：

將至少一個石墨烯層沈積於基板之平面表面上，其中該基板包含第一基板部分及第二基板部分；及

移除該第一基板部分以由該至少一個石墨烯層形成獨立薄膜，該獨立薄膜藉由該第二基板部分支撐。

2. 如條項1之方法，其中在垂直於該基板之平面表面的方向上查看時該第一基板部分由該第二基板部分環繞。

3. 如前述條項中任一項之方法，其中該獨立薄膜對於具有13.5 nm波長之輻射至少為80%透明。

4. 如前述條項中任一項之方法，其中當在垂直於基板之平面表面的方向上查看時，該獨立薄膜具有至少1 mm<sup>2</sup>之表面積。

5. 如前述條項中任一項之方法，其中該至少一個石墨烯層包含複數個石墨烯層。

6. 如前述條項中任一項之方法，其中該獨立薄膜包含至少一個石

墨烯層及該至少一個石墨烯層之上部表面或下部表面上之至少一個額外層之一部分。

7. 如前述條項中任一項之方法，其中包含該至少一個石墨烯層及該基板之堆疊在該第一基板部分之移除期間在該堆疊之至少前表面及側表面上方塗佈有囊封層或犧牲層。

8. 如前述條項中任一項之方法，其中藉由選擇性蝕刻該基板而移除該第一基板部分。

9. 如前述條項中任一項之方法，其中使用化學氣相沈積來沈積該至少一個石墨烯層。

10. 如前述條項中任一項之方法，其中：

該基板包含基礎層及石墨烯支撐層；

該至少一個石墨烯層沈積於該石墨烯支撐層上。

11. 如條項10之方法，其中該石墨烯支撐層包含以下各者中之一或多者：Mo、Ni、Ru、Pt、Cu、Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta、W、Cr、矽化Mo、矽化Ni、矽化Ru、矽化Pt、矽化Cu、矽化Ti、矽化V、矽化Zr、矽化Nb、矽化Hf、矽化Ta、矽化W、矽化Cr、Mo碳化物、Ni碳化物、Ru碳化物、Pt碳化物、Cu碳化物、Ti碳化物、V碳化物、Zr碳化物、Nb碳化物、Hf碳化物、Ta碳化物、W碳化物、Cr碳化物。

12. 如條項10或11之方法，其中：

包含該至少一個石墨烯層及該基板之堆疊包含在該第一基板部分之移除期間塗佈在該堆疊之至少前表面及側表面上方的囊封層或犧牲層；及在形成該囊封層或犧牲層之後形成該石墨烯支撐層。

13. 如條項12之方法，其中使用LPCVD形成該囊封層或犧牲層且

該石墨烯支撐層包含Mo或矽化Mo。

14. 如條項10至13中任一項之方法，其中移除該第一基板部分以形成該獨立薄膜包含使用氣相蝕刻製程移除該石墨烯支撐層之一部分之步驟。

15. 如前述條項中任一項之方法，其中：

該基板包含基礎層及第一石墨烯支撐層；

該至少一個石墨烯層沈積於該第一石墨烯支撐層上；及

第二石墨烯支撐層沈積於該至少一個石墨烯層上。

16. 如條項15之方法，其中該第一石墨烯支撐層及該第二石墨烯支撐層具有相同組成物。

17. 如前述條項中任一項之方法，其中當在垂直於基板之平面表面的方向上查看時，控制層提供於獨立薄膜外部之至少一個石墨烯層之一部分上方，該控制層可用以控制獨立薄膜中之張力。

18. 如前述條項中任一項之方法，其中：

該基板包含基礎層及石墨烯支撐層；

該至少一個石墨烯層沈積於該石墨烯支撐層上；及

該方法包含以下步驟以便：

移除該石墨烯支撐層之第一部分而不移除沈積於該石墨烯支撐層之該第一部分上的該至少一個石墨烯層之一部分；

將控制層沈積在該至少一個石墨烯層上方；

移除該石墨烯支撐層之第二部分，從而引起該至少一個石墨烯層與定位於該石墨烯支撐層之該第二部分上方之層之間的黏附之減弱或移除；及

剝離定位於該石墨烯支撐層之該第二部分上方的該等層，由此形成該獨立薄膜。

19. 如條項18之方法，其中使用側蝕執行該石墨烯支撐層之該第一部分及該石墨烯支撐層之該第二部分中之任一者或兩者之移除。

20. 如條項17至19中任一項之方法，其進一步包含處理該控制層以改變該控制層之內部結構且藉此改變獨立薄膜中之張力。

21. 如前述條項中任一項之方法，其中該表膜經組態以保護微影設備中之光學元件。

22. 如前述條項中任一項之方法，其中該獨立薄膜經組態以連續地橫跨微影設備中之圖案化器件。

23. 如前述條項中任一項之方法，其進一步包含形成兩個或多於兩個導電接觸區域，該等區域經定位以允許經由該兩個或多於兩個導電接觸區域驅動電流通過獨立薄膜。

24. 如前述條項中任一項之方法，其中促進碳至單層或多層石墨烯之轉換之催化活性金屬提供於該至少一個石墨烯層內或與該至少一個石墨烯層接觸。

25. 如條項24之方法，其中該催化活性金屬包含過渡金屬。

26. 如條項24或25之方法，其中經由以下操作中之一或多者提供該催化活性金屬：藉由該催化活性金屬之原子摻雜該至少一個石墨烯層；在該至少一個石墨烯層內形成該催化活性金屬層；在該至少一個石墨烯層之一側或兩側上形成該催化活性金屬層；及在該至少一個石墨烯層內包括該催化活性金屬之奈米粒子。

27. 如條項24至26中任一項之方法，其中藉由在存在催化活性金屬

之蒸氣的情況下執行至少一個石墨烯層之沈積而提供該催化活性金屬。

28. 如前述條項中任一項之方法，其進一步包含在沈積該至少一個石墨烯層之後處理該基板以使基板之平面表面變形，由此改變獨立薄膜中之張力。

29. 如條項28之方法，其中對該基板之處理使得該基板在上面已沈積有該至少一個石墨烯層之該基板之側部上向內弓曲，由此將壓縮力施加至該至少一個石墨烯層；或使得該基板在上面已沈積有該至少一個石墨烯層之該基板之側部上向外弓曲，由此將張力施加至該至少一個石墨烯層。

30. 如條項28或29之方法，其中對該基板之處理包含將加熱或冷卻非均勻地施加至該基板。

31. 如前述條項中任一項之方法，其中該獨立薄膜形成有在該至少一個石墨烯層之任一側或兩側上之罩蓋層。

32. 如條項31之方法，其中該罩蓋層經組態以保護該至少一個石墨烯層免受自由基物質之化學侵蝕。

33. 如條項31或32之方法，其中該罩蓋層包含金屬或金屬氧化物。

34. 如條項33之方法，其中該罩蓋層包含選自以下群組之一或多種材料：Ru、Mo、B、MoSi<sub>2</sub>、h-BN、HfO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

35. 如條項31至34中任一項之方法，其中該罩蓋層藉由原子層沈積形成。

36. 如條項31至35中任一項之方法，其中黏附層提供於該罩蓋層與該至少一個石墨烯層之間。

37. 如條項36之方法，其中該黏附層包含具有sp<sup>2</sup>鍵結之碳及親水性

基團的材料。

38. 如條項35或36之方法，其中該黏附層包含非晶碳。

39. 如條項38之方法，其中該非晶碳部分經氧化。

40. 如前述條項中任一項之方法，其中該獨立薄膜包含具有不同化學組成物之層之序列，其中該序列包含該至少一個石墨烯層及除石墨烯之外的二維材料之至少一個層。

41. 如條項40之方法，其中層之該序列包含至少一個石墨烯層與除石墨烯之外的二維材料之至少一個層交替的交替序列。

42. 如條項40或41之方法，其中層之該序列包含包夾在一側上之石墨烯之至少一個層與另一側上之石墨烯之至少一個層之間的除石墨烯之外的二維材料之至少一個層。

43. 如條項31至39中任一項之方法，其中該罩蓋層包含除石墨烯之外的二維材料之至少一個層。

44. 如條項40至43中任一項之方法，其中除石墨烯之外的二維材料之該至少一個層包含以下各者中之一或多者之至少一個層：石墨炔、硼烯、矽烯、錫烯、磷烯、輝鉬礦、石墨烷、h-BN、鍺烷、二維過渡金屬碳(氫)化物、過渡金屬二硫屬化物、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WSe}_2$ 。

45. 一種製造用於微影設備之表膜之方法，其包含：

將至少一個石墨烯層自液體表面轉移一包含開口之框架，由此由至少一個石墨烯層形成獨立薄膜，該獨立薄膜橫跨該開口且藉由該框架支撐，其中與該至少一個石墨烯層接觸之該框架之一部分為疏水性的。

46. 一種製造用於微影設備之表膜之方法，其包含：

將至少一個石墨烯層自液體表面轉移至包含開口之框架，由此由該

至少一個石墨烯層形成獨立薄膜，該獨立薄膜橫跨該開口且藉由該框架支撐，其中該液體在將該至少一個石墨烯層轉移至該框架期間具有在25°C至80°C範圍內之溫度。

47. 一種製造用於微影設備之表膜之方法，其包含：

將至少一個石墨烯層自液體表面轉移至包含開口之框架，由此由該至少一個石墨烯層形成獨立薄膜，該獨立薄膜橫跨該開口且藉由該框架支撐，其中該液體包含水、醇及並非醇之另一溶劑。

48. 如條項47之方法，其中相對於另一溶劑並不存在於該液體中之情況，該另一溶劑使得減小在將該至少一個石墨烯層轉移至該框架之後形成完全橫跨該框架中之開口之液體小滴之可能性或防止該液體小滴之形成。

49. 一種用於微影設備之表膜，其包含形成藉由基板之一部分之平面表面支撐之獨立薄膜的至少一個石墨烯層，在該基板上生長該石墨烯層，當以垂直於該平面表面之方向查看時該平面表面定位在該獨立薄膜外部。

50. 如條項49之表膜，其中該至少一個石墨烯層為該基板上藉由化學氣相沈積形成之層。

51. 如條項49或50之表膜，其經組態以保護微影設備中之光學元件。

52. 如條項49至51中任一項之表膜，其經組態以連續地橫跨微影設備中之圖案化器件。

53. 如條項49至52中任一項之表膜，其中該獨立薄膜包含該至少一個石墨烯層之任一側或兩側上之罩蓋層。

54. 如條項53之表膜，其中該罩蓋層經組態以保護該至少一個石墨烯層免受自由基物質之化學侵蝕。

55. 如條項53或54之表膜，其中該罩蓋層包含金屬或金屬氧化物。

56. 如條項55之表膜，其中該罩蓋層包含選自以下群組之一或多種材料：Ru、Mo、B、MoSi<sub>2</sub>、h-BN、HfO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

57. 如條項53至56中任一項之表膜，其中該罩蓋層藉由原子層沈積形成。

58. 如條項53至57中任一項之表膜，其中黏附層提供於該罩蓋層與該至少一個石墨烯層之間。

59. 如條項58之表膜，其中該黏附層包含具有sp<sup>2</sup>鍵結之碳及親水性基團的材料。

60. 如條項58或59之表膜，其中該黏附層包含非晶碳。

61. 如條項60之表膜，其中該非晶碳部分經氧化。

62. 如條項49至61中任一項之表膜，其中該獨立薄膜包含具有不同化學組成物之層之序列，其中該序列包含該至少一個石墨烯層及除石墨烯之外的二維材料之至少一個層。

63. 如條項62之表膜，其中層之該序列包含至少一個石墨烯層與除石墨烯之外的二維材料之至少一個層交替的交替序列。

64. 如條項62或63之表膜，其中層之該序列包含包夾在一側上之石墨烯之至少一個層與另一側上之石墨烯之至少一個層之間的除石墨烯之外的二維材料之至少一個層。

65. 如條項53至61中任一項之表膜，其中該罩蓋層包含除石墨烯之

外的二維材料之至少一個層。

66. 如條項62至65中任一項之表膜，其中除石墨烯之外的二維材料之該至少一個層包含以下各者中之一或多者之至少一個層：石墨炔、硼墨烯、矽烯、錫烯、磷烯、輝鉬礦、石墨烷、h-BN、鍺烷、二維過渡金屬碳(氫)化物、過渡金屬二硫屬化物、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WSe}_2$ 。

67. 一種微影設備，其包含：

圖案化器件，其經組態以將圖案賦予至輻射光束；及

表膜，其藉由如條項1至48中任一項之方法製造且經組態以保護該圖案化器件。

68. 一種微影設備，其包含：

圖案化器件，其經組態以將圖案賦予至輻射光束；及

如條項49至66中任一項之表膜，其經組態以保護該圖案化器件。

69. 一種器件製造方法，其包含使用如條項67或68之微影設備以使用微影製造器件。

70. 一種表膜，其藉由如條項1至48中任一項之製造方法可獲得或獲得。

71. 一種包含結合至薄膜支撐件之薄膜之表膜，其中：

該薄膜包含石墨烯層；及

該薄膜藉由薄膜沈積製程而結合至該薄膜支撐件且形成於該薄膜支撐件上。

72. 如條項71之表膜，其中該結合為藉由該薄膜在該薄膜支撐件上之該薄膜沈積製程所誘發的該薄膜與該薄膜支撐件之間的固有結合。

73. 如條項72之表膜，其中該固有結合具有使得薄膜在作用於該薄

膜之重力下保持結合至薄膜支撐件的結合強度。

74. 如條項71至73中任一項之表膜，其中該薄膜沈積製程為化學氣相沈積製程。

75. 一種器件製造方法，其包含：

使用圖案化器件以將圖案賦予至輻射光束；

使用包含形成獨立薄膜之至少一個石墨烯層之表膜以保護該圖案化器件；及

使電流通過該至少一個石墨烯層以加熱該至少一個石墨烯層。

76. 如條項75之方法，其中將該至少一個石墨烯層加熱至碳至單層或多層石墨烯之轉換經熱激活的溫度。

77. 如條項75或76之方法，其中將該至少一個石墨烯層加熱至高於800K。

78. 如條項75至77中任一項之方法，其進一步包含將包含碳源之材料流施加至表膜上。

79. 一種用於處理表膜之設備，該表膜包含形成獨立薄膜之至少一個石墨烯層，該設備包含：

用於驅動電流通過該獨立薄膜以加熱該獨立薄膜之電流驅動設備。

80. 如條項79之設備，其進一步包含用於將包含碳源之材料流施加至表膜上之供應口。

81. 如條項80之設備，其進一步包含用於在表膜之處理期間含有表膜之殼體，其中該供應口經組態以將包含碳源之材料流自殼體外部傳送至殼體內部。

82. 如條項79至81中任一項之設備，其中該表膜為藉由如條項1至

48中任一項之製造方法可獲得或獲得。

83. 一種處理表膜之方法，該表膜包含形成獨立薄膜之至少一個石墨烯層，該方法包含驅動電流通過該獨立薄膜以加熱該獨立薄膜。

84. 如條項83之方法，其進一步包含在藉由電流加熱該獨立薄膜期間將包含碳源之材料流施加至表膜上。

85. 如條項83或84之方法，其中該表膜為藉由如條項1至48中任一項之製造方法可獲得或獲得。

86. 一種處理表膜之方法，該表膜包含形成獨立薄膜之至少一個石墨烯層，該方法包含使用電化學沈積以將碳施加至該至少一個石墨烯層。

87. 一種表膜，其包含獨立薄膜，該獨立薄膜包含除石墨烯之外的二維材料之至少一個層。

88. 如條項87之表膜，其中該獨立薄膜藉由上面生長有獨立薄膜之基板之一部分之平面表面支撐，當在垂直於該平面表面之方向上查看時該平面表面定位在該獨立薄膜外部。

89. 如條項87之表膜，其中該獨立薄膜結合至薄膜支撐件，其中該獨立薄膜藉由薄膜沈積製程結合至該薄膜支撐件且形成於該薄膜支撐件上。

90. 如條項87至89之表膜，其中除石墨烯之外的二維材料之該至少一個層包含以下各者中之一或多者之至少一個層：石墨炔、硼墨烯、矽烯、錫烯、磷烯、輝鉬礦、石墨烷、h-BN、鍺烷、二維過渡金屬碳(氫)化物、過渡金屬二硫屬化物、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WSe}_2$ 。

91. 一種製造用於微影設備之表膜之方法，其包含：

將二維材料之至少一個層沈積於基板之平面表面上，其中該基板包

含第一基板部分及第二基板部分；及

移除該第一基板部分以由二維材料之該至少一個層形成獨立薄膜，該獨立薄膜由該第二基板部分支撐。

92. 一種適合用於微影製程中之表膜總成，該表膜總成包含：  
如條項49至66或87至90中任一項之表膜；及  
經組態以支撐該表膜之框架。

93. 一種適合用於微影製程中之光罩總成，該光罩總成包含：  
圖案化器件；  
如條項49至66或87至90中任一項之表膜；及  
經組態以支撐該表膜之框架。

#### 【符號說明】

2	石墨烯層
3	額外層
4	平面表面
5	額外層
6	基板
8	基礎層
10	另外的層
11	第一基板部分
12	第二基板部分
14	獨立薄膜
15	邊界線
21	未經圖案化光束

22	琢面化場鏡面器件
24	琢面化光瞳鏡面器件
26	經圖案化光束
28	反射元件
30	反射元件
34	氧化矽層
36	石墨烯支撐層/第一石墨烯支撐層
36A	Mo層
36B	矽化Mo層
38	第二石墨烯支撐層
40	另一層
42	囊封層或犧牲層
43	保護層
44	窗口/控制層
46	窗口/光罩層
48	另一囊封層或犧牲層/第一部分
50	窗口/部分
80	表膜/控制層
100	微影設備
210	輻射發射電漿
211	源腔室
212	收集器腔室
220	圍封結構

221	開口
300	設備
302	層/催化活性金屬層
304	層/催化活性金屬層
306	催化活性金屬層
308	奈米粒子
310	殼體
312	電流驅動設備
314	導電接觸區域
316	供應口
318	供應口
402	罩蓋層
404	罩蓋層
412	黏附層
414	黏附層
422	反電極
423	參考電極
424	槽
426	溶液
500	控制器/設備
502	儲集器
504	TEOS層
600	框架

604	開口/邊界區域
606	開口
608	液體
700	除石墨烯之外的二維材料層
B	輻射光束
C	目標部分
CO	輻射收集器
IF	虛擬源點
IL	照明系統
M1	光罩對準標記
M2	光罩對準標記
MA	圖案化器件
MT	支撐結構
P1	基板對準標記
P2	基板對準標記
PM	第一定位器
PS	投影系統
PS1	位置感測器
PS2	位置感測器
PW	第二定位器
SO	源收集器模組
WT	基板台
W	基板



## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

製造用於微影設備之表膜的方法、用於微影設備之表膜、微影設備、器件製造方法、用於處理表膜的設備、及用於處理表膜的方法

### 【英文發明名稱】

A METHOD OF MANUFACTURING A PELLICLE FOR A LITHOGRAPHIC APPARATUS, A PELLICLE FOR A LITHOGRAPHIC APPARATUS, A LITHOGRAPHIC APPARATUS, A DEVICE MANUFACTURING METHOD, AN APPARATUS FOR PROCESSING A PELLICLE, AND A METHOD FOR PROCESSING A PELLICLE

### 【中文】

本發明揭示一種製造用於一微影設備的一表膜之方法。在一個配置中，該方法包含將至少一個石墨烯層沈積於一基板之一平面表面上。該基板包含一第一基板部分及一第二基板部分。該方法進一步包含移除該第一基板部分以由該至少一個石墨烯層形成一獨立薄膜。該獨立薄膜藉由該第二基板部分支撐。

### 【英文】

Methods of manufacturing a pellicle for a lithographic apparatus are disclosed. In one arrangement the method comprises depositing at least one graphene layer on a planar surface of a substrate. The substrate comprises a first substrate portion and a second substrate portion. The method further comprises removing the first substrate portion to form a freestanding membrane from the at least one graphene layer. The freestanding membrane is supported by the second substrate portion.

【指定代表圖】

圖4

【代表圖之符號簡單說明】

2	石墨烯層
4	平面表面
6	基板
8	基礎層
10	另外的層
12	第二基板部分
14	獨立薄膜
80	表膜

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種製造用於一微影設備之一表膜之方法，其包含：

將至少一個石墨烯層沈積於一基板之一平面表面上，其中該基板包含一第一基板部分及一第二基板部分；及

移除該第一基板部分以由該至少一個石墨烯層形成一獨立薄膜，該獨立薄膜藉由該第二基板部分支撐。

### 【第2項】

如請求項1之方法，其中包含該至少一個石墨烯層及該基板之一堆疊在該第一基板部分之該移除期間在該堆疊之至少一前表面及一側表面上方塗佈有一囊封層或犧牲層。

### 【第3項】

如請求項1或2之方法，其中：

該基板包含一基礎層及一石墨烯支撐層；

該至少一個石墨烯層沈積於該石墨烯支撐層上。

### 【第4項】

如請求項3之方法，其中該石墨烯支撐層包含以下各者中之一或多者：Mo、Ni、Ru、Pt、Cu、Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta、W、Cr、矽化Mo、矽化Ni、矽化Ru、矽化Pt、矽化Cu、矽化Ti、矽化V、矽化Zr、矽化Nb、矽化Hf、矽化Ta、矽化W、矽化Cr、Mo碳化物、Ni碳化物、Ru碳化物、Pt碳化物、Cu碳化物、Ti碳化物、V碳化物、Zr碳化物、Nb碳化物、Hf碳化物、Ta碳化物、W碳化物、Cr碳化物。

### 【第5項】

如請求項3之方法，其中：

包含該至少一個石墨烯層及該基板之一堆疊包含在該第一基板部分之該移除期間塗佈在該堆疊之至少一前表面及一側表面上方的一囊封層或犧牲層；及

在形成該囊封層或犧牲層之後形成該石墨烯支撐層。

**【第6項】**

如請求項1或2之方法，其中：

該基板包含一基礎層及一第一石墨烯支撐層；

該至少一個石墨烯層沈積於該第一石墨烯支撐層上；及

一第二石墨烯支撐層沈積於該至少一個石墨烯層上。

**【第7項】**

如請求項1或2之方法，其中：

該基板包含一基礎層及一石墨烯支撐層；

該至少一個石墨烯層沈積於該石墨烯支撐層上；及

該方法包含以下步驟以便：

移除該石墨烯支撐層之一第一部分而不移除沈積於該石墨烯支撐層之該第一部分上的該至少一個石墨烯層的一部分；

將一控制層沈積在該至少一個石墨烯層上方；

移除該石墨烯支撐層之一第二部分，從而引起該至少一個石墨烯層與定位於該石墨烯支撐層之該第二部分上方之層之間的黏附之減弱或移除；及

剝離定位於該石墨烯支撐層之該第二部分上方的該等層，由此形成該獨立薄膜。

**【第8項】**

如請求項1或2之方法，其中促進碳至單層或多層石墨烯之轉換之一催化活性金屬提供於該至少一個石墨烯層內或與該至少一個石墨烯層接觸。

**【第9項】**

如請求項8之方法，其中該催化活性金屬包含一過渡金屬。

**【第10項】**

如請求項8之方法，其中經由以下各種操作中之一或多者提供該催化活性金屬：藉由該催化活性金屬之原子摻雜該至少一個石墨烯層；在該至少一個石墨烯層內形成該催化活性金屬之一層；在該至少一個石墨烯層之一側或兩側上形成該催化活性金屬之一層；及將該催化活性金屬之奈米粒子包括在該至少一個石墨烯層內。

**【第11項】**

如請求項8之方法，其中藉由在該催化活性金屬之一蒸氣存在的情況下執行該至少一個石墨烯層之該沈積而提供該催化活性金屬。

**【第12項】**

如請求項1或2之方法，其中該獨立薄膜包含具有不同化學組成物之層之一序列，其中該序列包含該至少一個石墨烯層及除石墨烯之外的一二維材料之至少一個層。

**【第13項】**

如請求項12之方法，其中層之該序列包含至少一個石墨烯層與除石墨烯之外的一二維材料之至少一個層交替的一交替序列。

**【第14項】**

如請求項12之方法，其中層之該序列包含包夾在一側上之石墨烯之至少一個層與另一側上之石墨烯之至少一個層之間的除石墨烯之外的一二維材料之至少一個層。

**【第15項】**

如請求項1或2之方法，其中該獨立薄膜形成有在該至少一個石墨烯層之任一側或兩側上之一罩蓋層，且其中該罩蓋層包含除石墨烯之外的一二維材料之至少一個層。

**【第16項】**

如請求項12之方法，其中除石墨烯之外的一二維材料之該至少一個層包含以下各者中之一或多者之至少一個層：石墨炔、硼烯、矽烯、錫烯、磷烯、輝鉬礦、石墨烷、h-BN、鍺烷、一二維過渡金屬碳(氫)化物、一過渡金屬二硫屬化物、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WSe}_2$ 。

**【第17項】**

一種用於一微影設備之表膜，其包含形成藉由一基板之一部分之一平面表面支撐之一獨立薄膜的至少一個石墨烯層，在該基板上生長該石墨烯層，當以垂直於該平面表面之一方向查看時該平面表面定位在該獨立薄膜外部。

**【第18項】**

如請求項17之表膜，其中該獨立薄膜包含該至少一個石墨烯層之任一側或兩側上之一罩蓋層。

**【第19項】**

如請求項18之表膜，其中該罩蓋層包含一金屬或金屬氧化物。

**【第20項】**

如請求項19之表膜，其中該罩蓋層包含選自以下群組之一或多種材料：Ru、Mo、B、MoSi<sub>2</sub>、h-BN、HfO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

**【第21項】**

如請求項17至20中任一項之表膜，其中該獨立薄膜包含具有不同化學組成物之層之一序列，其中該序列包含該至少一個石墨烯層及除石墨烯之外的一二維材料之至少一個層。

**【第22項】**

如請求項21之表膜，其中層之該序列包含至少一個石墨烯層與除石墨烯之外的一二維材料之至少一個層交替的一交替序列。

**【第23項】**

如請求項21之表膜，其中層之該序列包含包夾在一側上之石墨烯之至少一個層與另一側上之石墨烯之至少一個層之間的除石墨烯之外的一二維材料之至少一個層。

**【第24項】**

如請求項18至20中任一項之表膜，其中該罩蓋層包含除石墨烯之外的一二維材料之至少一個層。

**【第25項】**

如請求項21之表膜，其中除石墨烯之外的一二維材料之該至少一個層包含以下各者中之一或多者之至少一個層：石墨炔、硼墨烯、矽烯、錫烯、磷烯、輝鉬礦、石墨烷、h-BN、鍺烷、一二維過渡金屬碳(氫)化物、一過渡金屬二硫屬化物、MoS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub>。

**【第26項】**

一種微影設備，其包含：

一圖案化器件，其經組態以將一圖案賦予至一輻射光束；及

如請求項17至25中任一項之該表膜，其經組態以保護該圖案化器件。

**【第27項】**

一種包含結合至一薄膜支撐件之一薄膜之表膜，其中：

該薄膜包含一石墨烯層；及

該薄膜結合至該薄膜支撐件且藉由一薄膜沈積製程而形成於該薄膜支撐件上。

**【第28項】**

如請求項27之表膜，其中該結合為藉由該薄膜在該薄膜支撐件上之該薄膜沈積製程所誘發的該薄膜與該薄膜支撐件之間的一固有結合。

**【第29項】**

一種表膜，其包含一獨立薄膜，該獨立薄膜包含除石墨烯之外的一二維材料之至少一個層。

**【第30項】**

如請求項29之表膜，其中該獨立薄膜藉由一基板之一部分之一平面表面支撐，該獨立薄膜生長於該基板上，該平面表面在以垂直於該平面表面之一方向查看時定位在該獨立薄膜外部。

**【第31項】**

如請求項29之表膜，其中該獨立薄膜結合至一薄膜支撐件，其中該獨立薄膜結合至該薄膜支撐件且藉由一薄膜沈積製程而形成於該薄膜支撐件上。

**【第32項】**

如請求項29至31之表膜，其中除石墨烯之外的一二維材料之該至少一個層包含以下各者中之一或多者之至少一個層：石墨炔、硼墨烯、矽烯、錫烯、磷烯、輝鉬礦、石墨烷、h-BN、鍺烷、一二維過渡金屬碳(氫)化物、一過渡金屬二硫屬化物、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WSe}_2$ 。

**【第33項】**

一種製造用於一微影設備之一表膜之方法，其包含：

將一二維材料之至少一個層沈積於一基板之一平面表面上，其中該基板包含一第一基板部分及一第二基板部分；及

移除該第一基板部分以由一二維材料之該至少一個層形成一獨立薄膜，該獨立薄膜由該第二基板部分支撐。

**【第34項】**

一種適合用於一微影製程中之表膜總成，該表膜總成包含：

如請求項17至25或29至32中任一項之一表膜；及

經組態以支撐該表膜之一框架。

**【第35項】**

一種適合用於一微影製程中之光罩總成，該光罩總成包含：

一圖案化器件；

如請求項17至25或29至32中任一項之一表膜；及

經組態以支撐該表膜之一框架。

















































