

Stanisław W. TKACZYK*Instytut Fizyki WSP w Częstochowie*

Rentgenolitografia jako metoda wytwarzania mikrostruktur w cienkich warstwach polimerowych

1. Streszczenie

W pracy przedstawiono rentgenolitografię jako metodę wytwarzania mikrostruktur w cienkich warstwach polimerowych. Obszerna część teoretyczna opisująca parametry charakteryzujące rentgenolitografię jest wynikiem studiów literaturowych. Treści zawarte w teoretycznym opracowaniu pozwalają na przybliżenie tej metody i związanych z nią problemów. Opisane źródła promieniowania rentgenowskiego dotyczą zmodyfikowanych lamp rentgenowskich z pominięciem źródeł synchrotronowych. Przedstawiono także laboratoryjny układ do litografii rentgenowskiej oraz możliwość zastosowania działu elektronowego EVR 211 jako wydajnego źródła miękkiego promieniowania rentgenowskiego. Przedstawione wyniki badań dotyczą grupy polibutadienów. Dla 1,4-cis-polibutadienu BR – 150, poli(2-metylobutadienu-1,3) oraz polibutadienu sulfonowego określono ich użyteczność w procesie litografii rentgenowskiej. Określono ich kontrast i czułość jako podstawowe parametry decydujące o użyteczności w tej technologii. Stwierdzono, że przebadane materiały posiadają wysoki kontrast lecz małą czułość.

2. Wstęp i cel pracy

Ciągły rozwój technologii mikroelektronicznych oraz dążenie do miniaturyzacji poszczególnych elementów w układach scalonych o bardzo dużej skali integracji doprowadził w latach siedemdziesiątych do bariery technologicznej. Bariera ta jest ograniczona zdolność rozdzielcza metod fotolitograficznych. W latach osiemdziesiątych w procesach produkcji mikroobwodów pojawiły się nowe technologie takie jak: elektronolitografia i rentgenolitografia. Przewidywano wówczas, że połowa światowej produkcji mikroobwodów w latach dziewięćdziesiątych będzie produkowana w oparciu o rentgenolitografię. Rentgenolitografia wymaga specjalnych technologii i materiałów do produkcji struktur o szerokości linii poniżej 0,2 μm . Aktualnie konkurencyjną techniką w stosunku do rentgenolitografii jest elektronolitografia. Wysoki koszt elektronolitografii i mała wydajność decyduje o tym, że metoda ta jest wykorzystywana do wytwarzania wysokorozdzielczych masek. Maski te są kopiowane wielokrotnie

metodą litografii rentgenowskiej. Rentgenolitografia znajduje zastosowanie w produkcji mikroobwodów tam, gdzie dysponuje się wydajnymi źródłami miękkiego promieniowania rentgenowskiego. Źródłami takiego promieniowania mogą być synchrotrony. Kraje, które mogą rozwijać tą technologię to: USA, Niemcy, Japonia, Francja, Anglia i Rosja.

Celem pracy było opisanie w oparciu o aktualną literaturę litografii rentgenowskiej i omówienie głównych składników potrzebnych do produkcji mikroobwodów [1,2].

W części eksperymentalnej przedstawiono wyniki długotrwałych badań dotyczących czułości i kontrastu trzech polimerów z grupy polibutadienów. Przedstawiono także parametry źródeł promieniowania rentgenowskiego użytego w badaniach laboratoryjnych [40 – 49].

3. Rentgenolitografia

Rentgenolitografia jest techniką powielania wzorów maski za pomocą promieniowania rentgenowskiego w warstwie polimerowej. Użyteczność tej techniki w produkcji mikroobwodów stwierdzili w 1972 r. Spears i Smith [1,2]. W swoich pracach omówili główne składniki potrzebne do produkcji mikroobwodów, czyli:

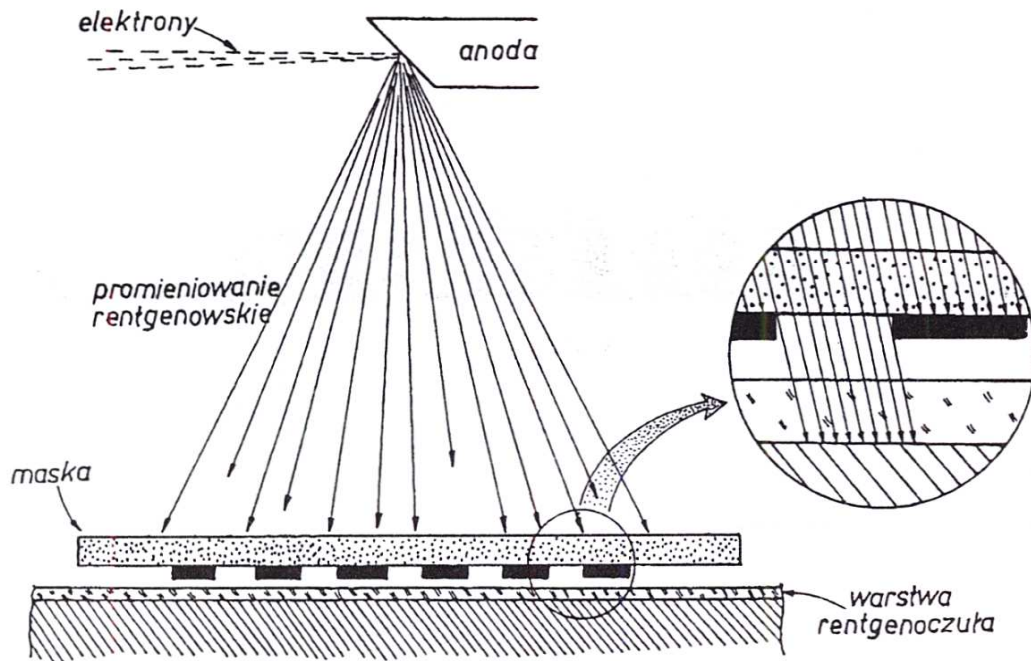
- 1) Maskę zawierającą rysunek sporządzony z materiału absorbującego promieniowanie rentgenowskie.
- 2) Polimer-rentgenorezyst (warstwa maskująca) o wysokiej zdolności rozdzielczej, będący materiałem czułym na promieniowanie rentgenowskie.
- 3) Źródło promieniowania rentgenowskiego o wystarczającej jasności w obszarze promieniowania rentgenowskiego, służące do naświetlania polimerowej warstwy maskującej (rentgenorezystu) przez maskę.

Rysunek 1. przedstawia zasadę rentgenolitografii, natomiast rys. 2. przedstawia dwa typy procesu litograficznego.

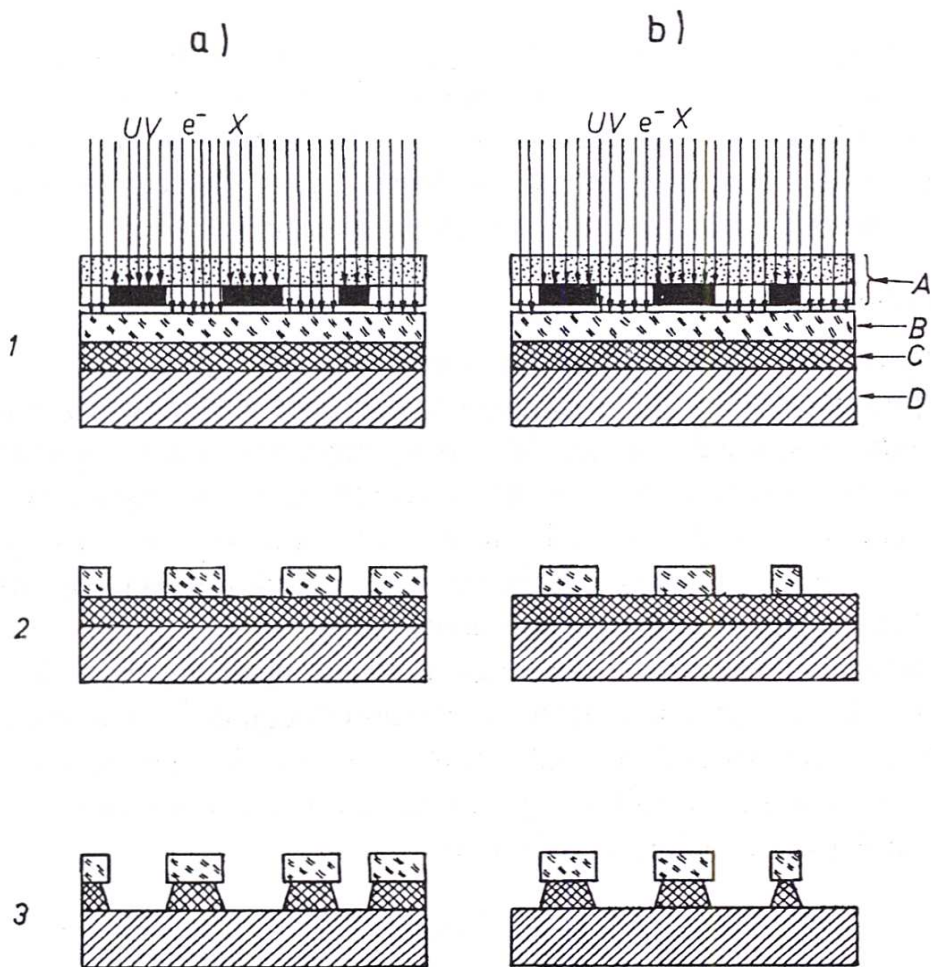
Promieniowanie rentgenowskie jest wzbudzane przez elektrony bombardujące materiał anody (rys. 1). Wzór z substancji pochłaniającej promieniowanie rentgenowskie na masce (rys. 3) osłabia natężenie padającego promieniowania rentgenowskiego. Cieniowy obraz maski jest kopiowany w polimerowej warstwie rezystu.

Promieniowanie rentgenowskie oddziałując w miejscach odsłoniętych zmienia właściwości fizyko-chemiczne polimeru. Materiałami rentgenoczułymi są polimery. Nazywa się je rezystami rentgenoczułymi lub po prostu rezystami. W procesie litografii rentgenowskiej w wyniku fotoefektu wewnętrznego zmieniają się właściwości fizyko-chemiczne warstwy polimerowej [3]. Następuje degradacja lub sieciowanie wyjściowej warstwy polimerowej. Zwykle obydwa te procesy zachodzą jednocześnie. Przewaga jednego z nich określa przynależność danego rezystu do grupy materiałów pozytywowych (degradacja) lub negatywowych (sieciowanie) — rys. 2.

Duża przenikliwość promieni Rentgena powoduje, że rentgenoczułe warstwy są mało wrażliwe na promieniowanie o długości poniżej 0,4 nm. Dlatego do celów rentgenolitografii wykorzystuje się miękkie promieniowanie w zakresie 0,4 – 5,0 nm, a najczęściej od 0,4 do 1,0 nm, gdyż jest ono stosunkowo dobrze pochłaniane przez polimery. Stwarza to jednak znaczne trudności techniczne w konstrukcji źródeł promieniowania rentgenowskiego o wysokiej wydajności i jest przyczyną długich czasów ekspozycji.



Rys. 1. Zasada rentgenolitografii.

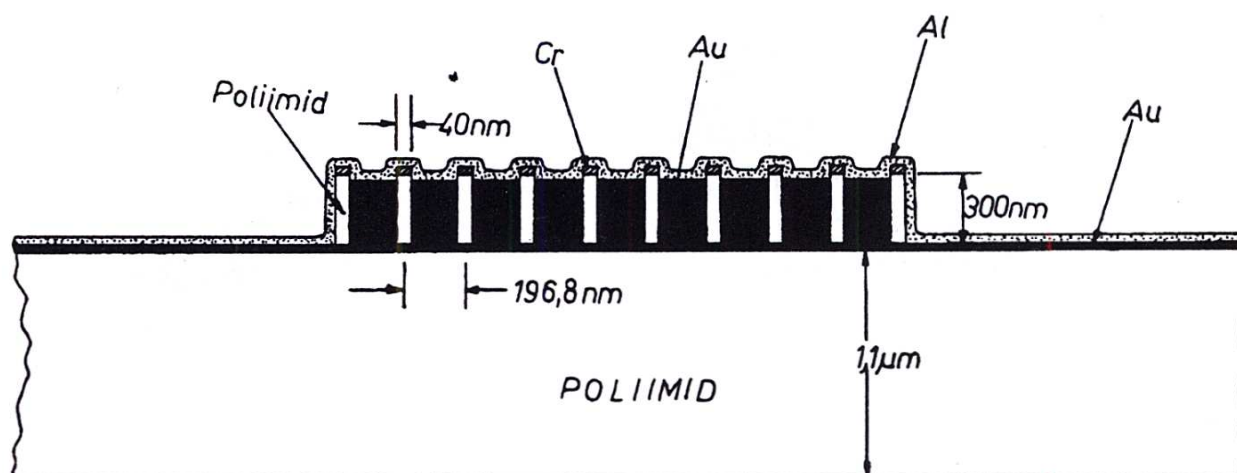


Rys. 2. Proces litografii.

- 1 — naświetlanie
2 — po wywołaniu
3 — po wytrawieniu

- A — maska
B — warstwa polimeru
C — warstwa metalu
D — podłoże

- UV — promieniowanie ultrafioletowe
 e^- — miękka wiązka elektronów
X — promieniowanie rentgenowskie



Rys. 3. Budowa typowej maski używanej w litografii rentgenowskiej (ciemne obszary pochłaniają promieniowanie rentgenowskie).

4. Parametry charakteryzujące rentgenolitografię

Charakteryzując rentgenolitografię należy pamiętać, że parametry tej techniki są nierozdzielnie związane z fizycznymi właściwościami stosowanych w niej polimerowych warstw ochronnych (rentgenorezystorów). Podstawowymi parametrami charakteryzującymi rentgenolitografię są: rozdzielczość, czas ekspozycji, kontrast maski i błędy odwzorowania, czułość i kontrast rentgenorezystu.

4.1. Rozdzielczość

Definiowana jest jako minimalna szerokość linii, jaką można uzyskać po naświetleniu promieniowaniem rentgenowskim i obróbce w warstwie polimerowej przy założeniu, że odległość między liniami jest co najmniej równa połowie szerokości linii.

W opisywanym procesie rentgenolitografii otrzymuje się żądane wzory poprzez maskowanie. Granicą zdolności rozdzielczej rentgenorezystu jest efektywny zasięg fotoelektronów wytworzonych w polimerze. Te fotoelektrony są odpowiedzialne za prawie wszystkie zmiany w warstwie polimerowej [1].

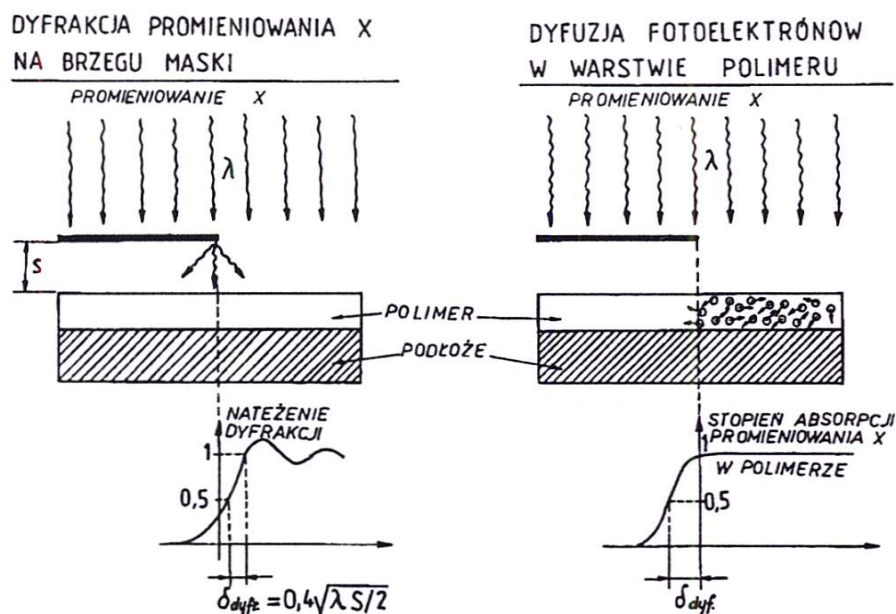
Proces dyfuzji elektronów z obszarów naświetlonych do obszarów osłoniętych maską przed działaniem promieniowania rentgenowskiego dość znacznie obniża zdolność rozdzielczą — rys. 4b, podobnie jak dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego na brzegach maski (obszaru absorbującego promieniowanie rentgenowskie) powoduje zmniejszenie zdolności rozdzielczej o czynnik

$$\delta_{dyfr} = 0,4 \sqrt{\frac{\lambda S}{2}} \quad (4,1)$$

gdzie:

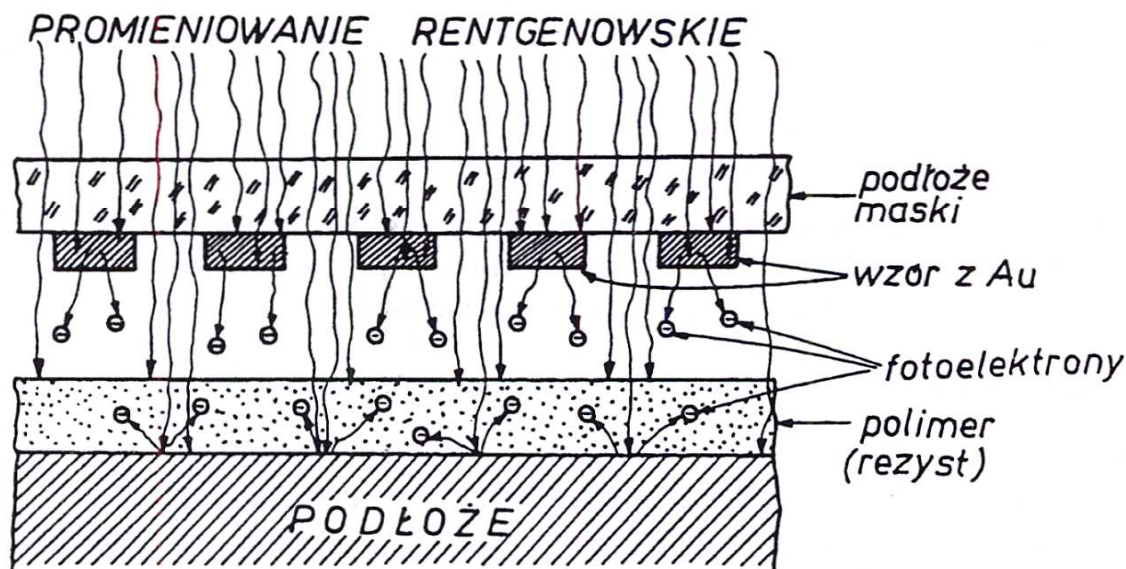
λ — długość fali promieniowania rentgenowskiego,

S — odległość maski od warstwy polimerowej — rys. 4a [4].



Rys. 4. Czynniki ograniczające zdolność rozdzielczą.

Istotnym ograniczeniem zdolności rozdzielczej jest efekt ubocznej emisji fotoelektronów z obszaru maski i podłoża do obszaru polimeru, co przedstawiono na rys. 5 [4].



Rys. 5. Uboczna emisja fotoelektronów z obszaru maski i podłoża.

Głównymi źródłami fotoelektronów są materiały z pierwiastków o dużych liczbach atomowych, a więc substancje, z których wykonywany jest wzór maski i podłoża, na którym jest naniesiony polimer [5]. Zasięg fotoelektronów w rentgenorezycie jest zależny od ich energii [2,4]. Najmniejszy zasięg, a więc i najmniej szkodliwy wpływ mają fotoelektrony niskoenergetyczne.

4.2. Czas ekspozycji

Czas ekspozycji jest czasem potrzebnym na wywołanie pożądanych zmian fizykochemicznych w warstwie polimeru (sieciowanie lub degradacja polimeru w zależ-

ności od jego typu) po zaabsorbowaniu określonej dawki promieniowania rentgenowskiego.

Czas ekspozycji można określić z zależności [6]:

$$t = \frac{D}{\varphi \mu_R} [s] \quad (4.2)$$

gdzie:

D — dawka promieniowania rentgenowskiego wywołująca pożądane zmiany fizykochemiczne $[J(\text{cm}^{-3})]$,

μ_R — współczynnik pochłaniania promieniowania przez polimer $[\text{cm}^{-1}]$,

φ — strumień promieniowania docierający do warstwy polimeru $[W \cdot \text{cm}^{-2}]$.

Wielkość tę możemy wyliczyć ze wzoru [7]:

$$\varphi = \frac{I \varepsilon^* h \nu}{d^2 e} [W \cdot \text{cm}^{-1}] \quad (4.3)$$

gdzie:

I — natężenie prądu elektronowego katoda – anoda w lampie rentgenowskiej,

ε^* — wydajność kwantowa katody,

ν — częstotliwość promieniowania rentgenowskiego emitowanego z anody,

h — stała Plancka,

d — odległość źródła promieniowania rentgenowskiego od warstwy polimerowej (rentgenorezystu),

e — ładunek elektronu.

Z zależności określającej czas ekspozycji wynika, że czas ekspozycji zależy od własności fizycznych rentgenoczułej warstwy ochronnej D , μ_R , od wydajności źródła promieniowania rentgenowskiego i przepuszczalności promieniowania kolejno przez okna źródła, atmosferę w komorze roboczej i podłoże maski.

4.3. Kontrast maski

Kontrast maski określa się jako stosunek strumienia promieniowania przechodzącego przez obszary odkryte (tj. obszary pozbawione materiału-absorbenta) do strumienia promieniowania przechodzącego przez obszary zakryte wzorem-absorbentem. Kontrast γ_m wyraża się zależnością:

$$\gamma_m = \exp(\mu_A x_A) \quad (4.4)$$

gdzie:

μ_A — współczynnik pochłaniania promieniowania rentgenowskiego przez materiał wzoru-absorbenta

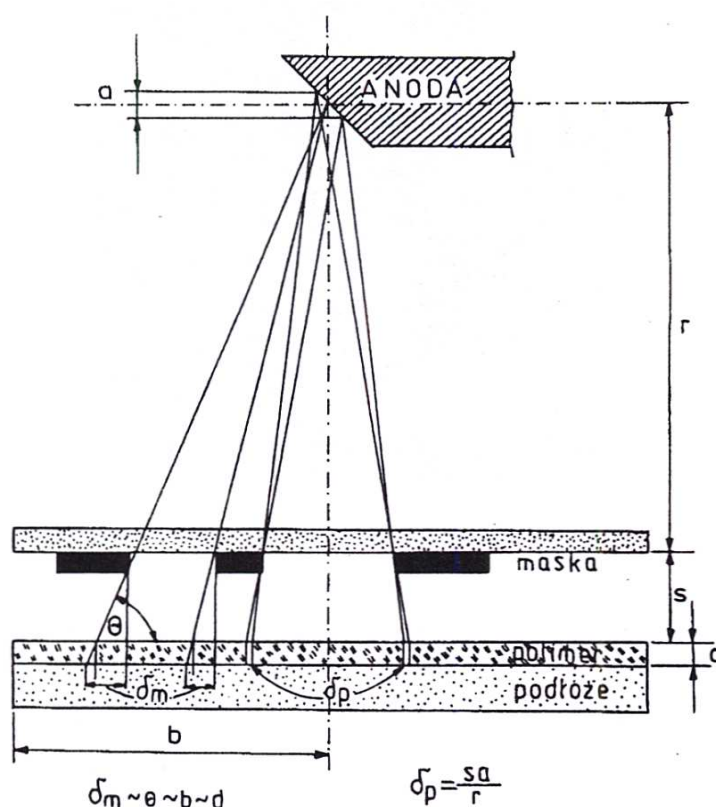
x_A — grubość warstwy absorbującej promieniowanie rentgenowskie

Kontrast maski zależy od materiału wzoru (μ_A) i od jego grubości oraz długości fali użytego promieniowania rentgenowskiego $[\mu_A = f(\lambda)]$. Kontrast powinien być możliwie duży (rzędu 5:1), więc na wykonanie wzorów nadają się materiały z pierwiastków ciężkich, które silnie pochłaniają daną długość fali promieniowania rentgenowskiego.

Powszechnie stosuje się jako absorbent złoto, charakteryzujące się dużym współczynnikiem pochłaniania, a technologia obróbki warstw ze złota należy do najlepiej opanowanych w mikroelektronice.

4.4. Błędy odwzorowania

Na rys. 6 pokazano geometrię układu ekspozycji rentgenolitograficznej i wynikające z niej błędy odwzorowania.



Rys. 6. Geometria układu ekspozycji rentgenolitograficznej. Błędy odwzorowania.

4.4.1. Podświetlenie półcieniowe — δ_p , które występuje na skutek skończonej średnicy źródła a

Błąd ten można oszacować z zależności [8,9,10]:

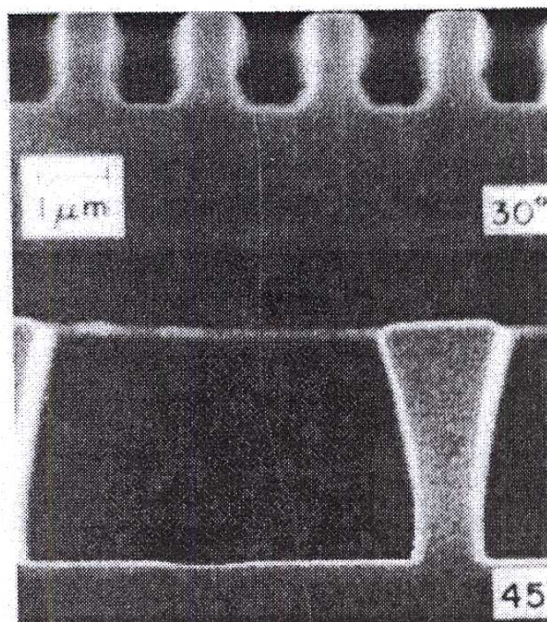
$$\delta_p = \frac{Sa}{r} \quad (4.5)$$

gdzie: S — odstęp maska – polimer [m]
 a — średnica źródła [m]
 r — odległość źródło – maska [m]

Błąd podświetlenia wpływa na profil ścianek rezystu po wywołaniu i może być redukowany przez minimalizację odstęp maska – polimer (rys. 6). Odstęp ten jest konieczny ze względu na subtelą strukturę wzoru (rys. 3), który na skutek zetknięcia z powierzchnią ekspozycyjnej płytki może ulec uszkodzeniu (zwłaszcza przy wielokrotnej ekspozycji). Wzrost odległości: źródło promieniowania – rentgenoczuły rezyst pociąga za sobą wydłużenie czasu naświetleń.

W praktyce dobiera się te odległości kompromisowo, tak by zapewnić zadawalający profil ścianek rezystu i rozsądny czas naświetleń.

4.4.2. Dystorsja geometryczna — δ_m , wynika z nieprostokątnego padania promieniowania na warstwę polimeru przez obszar maski (rys. 6 i 7) [8,9,10]



Rys. 7. Profile ścianek warstwy rentgenorezystu powstałe w wyniku geometrii układu ekspozycyjnego.

Błąd spowodowany dystorsją można oszacować z zależności:

$$\delta_m = S \cdot \tan \Theta \quad (4.6)$$

gdzie:

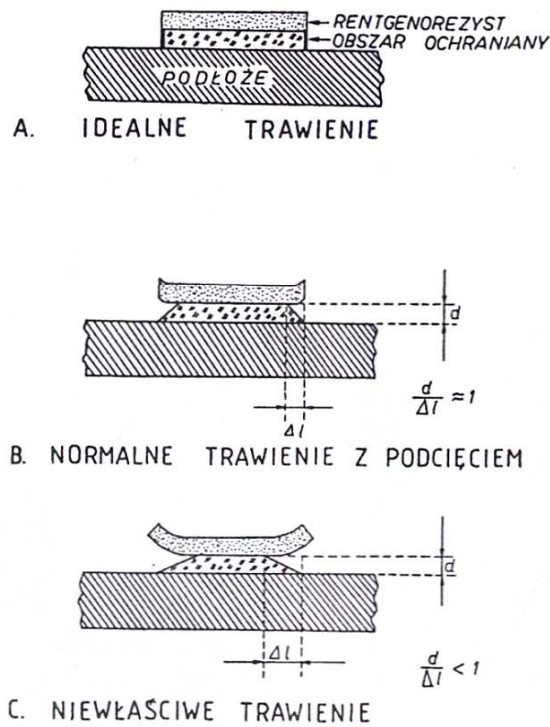
Θ — kąt padania promieniowania rentgenowskiego liczony od normalnej do powierzchni maski

Dystorsja geometryczna jest maksymalna na krańcach maski i będzie tym większa, im większa będzie średnica maski w stosunku do odległości maska – polimer.

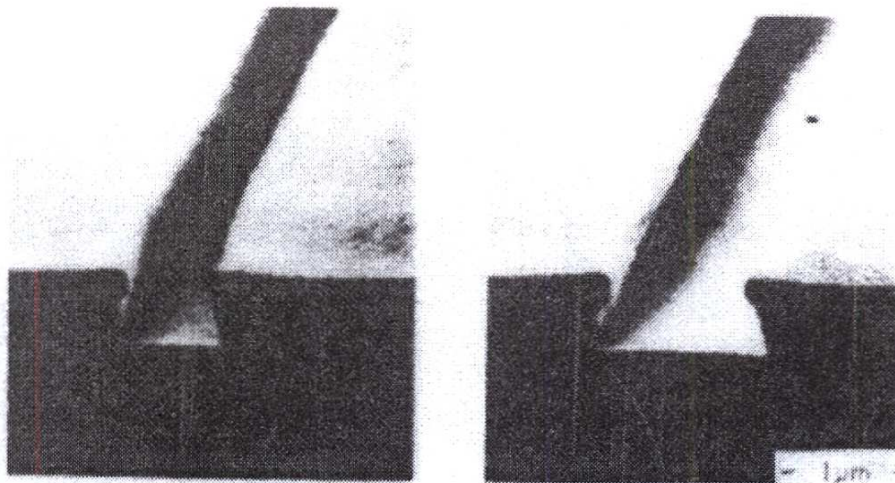
Istotnym parametrem wpływającym na jakość odwzorowania repliki maski w warstwie polimerowej jest adhezja polimeru do podłoża, na którą jest polimer naniesiony [11,12]. Ujawnia się to w procesie wywołania i trawienia warstwy ochranianej przez polimer — rys. 8 [12]. Na rys. 8a przedstawiono idealny przypadek tzn., gdy polimer bardzo dobrze ochrania obszar, na którym jest położony.

W przypadku przedstawionym na rys. 8b mamy do czynienia z sytuacją najczęściej spotykaną w laboratoriach i wówczas stosunek grubości warstwy polimerowej do efektu związanego z podtrawianiem w wyniku obróbki chemicznej jest zbliżony do jedności. Gdy wielkość ta jest mniejsza od jedności, wówczas mamy do czynienia ze zbyt dużymi błędami odwzorowania repliki maski w ochranianej warstwie (rys. 8c). Efekty tego typu podtrawień widzimy na rys. 9 [12].

Mimo tak wielu problemów technicznych i materiałowych w laboratoriach badawczych zajmujących się problemami litografii rentgenowskiej udaje się uzyskać repliki o wysokiej zdolności rozdzielczej i odpowiedniej adhezji do podłoża — rys. 10 – 13 [13,14,15].



Rys. 8. Wpływ adhezji warstwy polimerowej na jakość otrzymanej repliki maski w warstwie ochranianej przez rezyst po procesie trawienia.

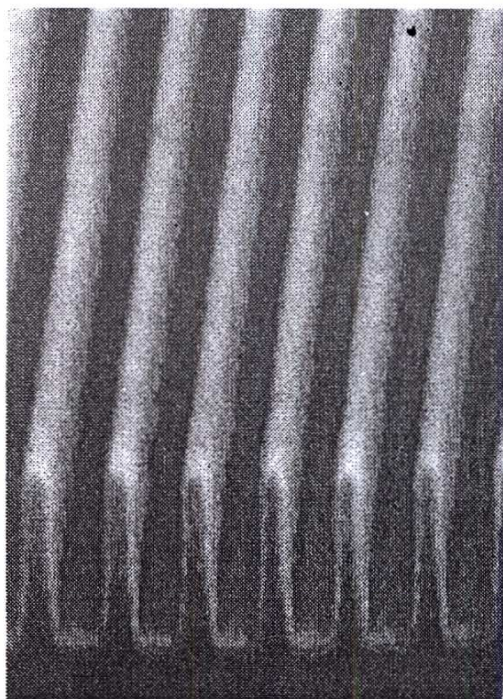


Rys. 9. Widok podtrawień w warstwie polimeru na skutek małej adhezji polimeru do podłoża oraz stosowanie zbyt zgrzesywnych wywołaczy.

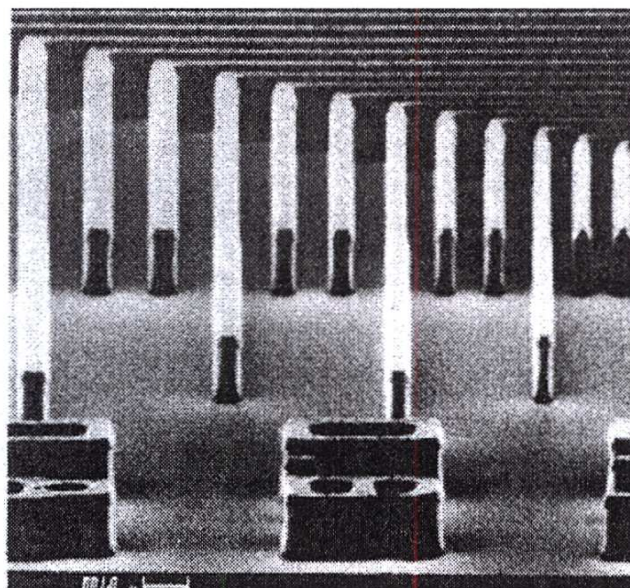
4.5. Czułość i kontrast rentgenorezystu

Aby określić kontrast i czułość warstwy polimerowej stosowanej jako rentgenorezyst należy dokonać serii naświetleń przez testową maskę. Dla rentgenorezystu negatywowego obszary naświetlone po wywołaniu zostają na podłożu. Normalizuje się grubość pozostałej warstwy rezystu (d_k) do grubości początkowej (d_0) i wykreśla się zależność grubości znormalizowanej (d_z) w zależności od dawki ekspozycyjnej [10,37] — rys. 14.

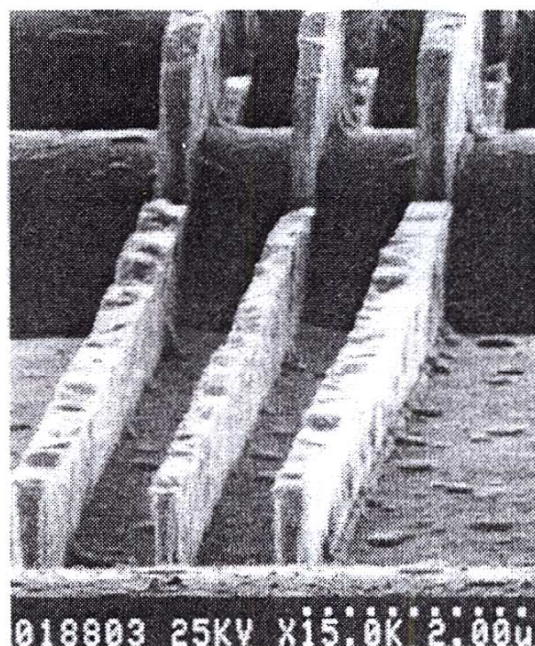
$$d_z = \frac{d_k}{d_0} \quad \text{— grubość znormalizowana} \quad (4.7)$$



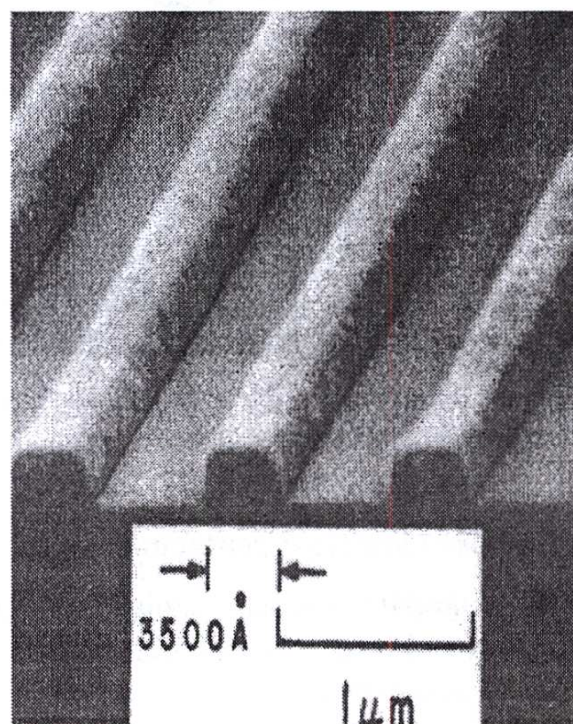
Rys. 10. Ścieżki wykonane rentgenolitograficznie w polimerze



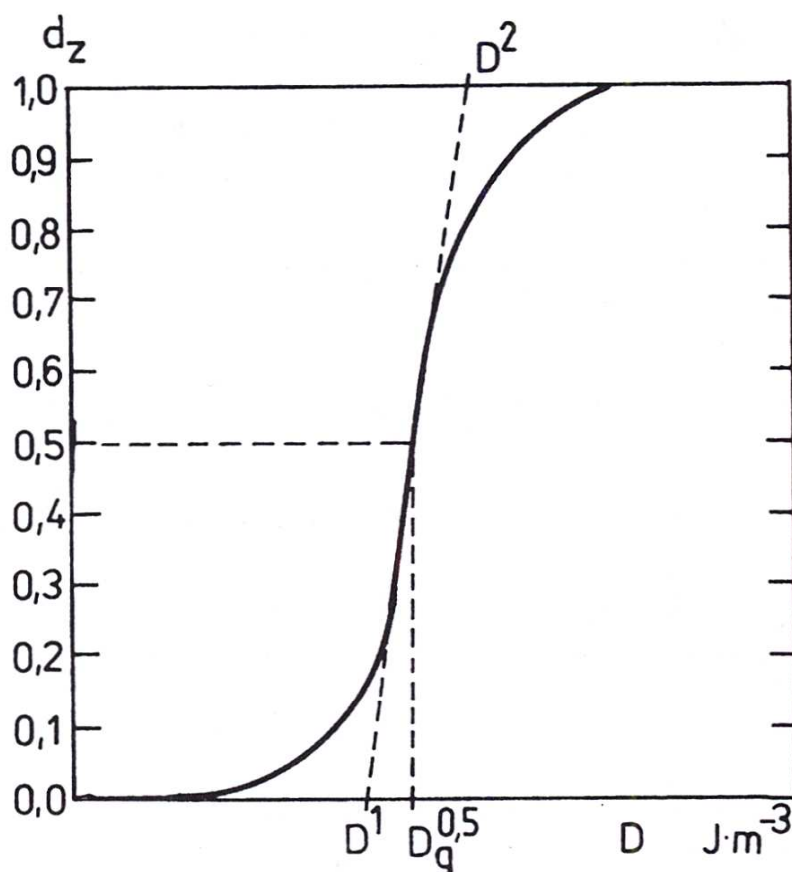
Rys. 11. Ścieżki wykonane rentgenolitograficznie o szer. 0.5 mm i odstęp między liniami 0.8 μm [51]



Rys. 12. Ścieżki Al/Si o szerokości 0.35 mm i odstęp między nimi 1 μm [52,53]



Rys. 13. Ścieżki wykonane rentgenolitograficznie w PMMA o grubości 1 μm [13]



Rys. 14. Zależność grubości znormalizowanej (d_z) od wielkości dawki promieniowania rentgenowskiego (D).

Kontrast — definiuje się następująco [10,37,38]:

$$\gamma = \left[\log \frac{D^2}{D^1} \right]^{-1} \quad (4.8)$$

gdzie:

- D^1 — wielkość dawki promieniowania rentgenowskiego zaabsorbowana przez polimer, powodująca początek procesu przestrzennego sieciowania warstwy ($d_z = 0$)
- D^2 — wielkość dawki promieniowania rentgenowskiego zaabsorbowana przez polimer, powodująca jego całkowite usieciowienie przestrzenne w całej jego objętości ($d_z = 1$)

Na rys. 14 przedstawiony jest praktyczny sposób wyznaczania wielkości D^1 i D^2 .

Czułość polimeru jest najczęściej definiowana jako wielkość dawki promieniowania rentgenowskiego zaabsorbowanego przez polimer, dla którego grubość znormalizowana wynosi $d_z = 0,5$ i określa się ją $D_g^{0,5}$ [10,37,38].

Wzrost czułości warstw polimerowych czułych na promieniowanie rentgenowskie można uzyskać dwoma sposobami:

- przez fizyczne wtrącenie do polimeru związków pierwiastków ciężkich lub czystych pierwiastków. Powstaje wówczas koloidalny roztwór tych związków w polimerze
- przez chemiczne związanie związków pierwiastków ciężkich bądź czystych pierwiastków z molekułami polimeru

Metoda chemiczna jest polecana ze względu na kontrolowany stopień rozkładu pierwiastków ciężkich w objętości rentgenorezystu, podczas gdy metoda fizyczna może dawać produkty o nierównomiernej koncentracji. W charakterze pierwiastków zwiększających czułość polimerów na promieniowanie rentgenowskie stosowane są: Ba, Pb, Fe, Cl, Br, Li, Cs, Er, U, Au [39].

W tab. 1. przedstawiono wykaz wraz z parametrami najczęściej stosowanych polimerów w litografii rentgenowskiej.

Tab. 1. Wykaz niektórych polimerów stosowanych najczęściej w litografii rentgenowskiej wraz z parametrami.
P — rezyst pozytywow; N — rezyst negatywow.

Lp.	Polimer	Typ	Katoda	Czułość [mJ·cm ⁻³]	Kontrast γ	Rozdzielczość [μm]
1	PMMA — Polimetakrylan metylu	P	Al	1 · 10 ³	2	0,5
2	PBS — Polibutadien sulfonowany	P	Al	10	14	—
3	PVRc — Poliwinylferrocen	N	Al	250	1,5	—
4	EPB — Polibutadien epoksydowany	N	Al	1 · 10 ³	0,56	1
5	P(GMA-co-EA) — Kopolimer metakrylanu glicydylu i akrylanu etylu	N	Al	5	1,07	—
6	CEVE-co-VOEA — Kopolimer poli 2-chlorowinyloetanu i tlenku winyloakrylanu	N	—	1,8 · 10 ³	1,1	—
7	Poliakrylan dwuchloroetylu	N	Pd	2,7 · 10 ³	0,75	—
8	Polichloropren	N	Pd	3,3 · 10 ³	0,91	—
9	2-chloroetyloakrylan	N	Pd	2,7 · 10 ³	0,75	—
10	Polifluorobutylo-metakrylan	P	Mo	8 · 10 ³	—	0,3
11	PCLPA — Polidwuchloro-propylo-akrylan	N	C	1 · 10 ⁴	0,85	0,5
12	CoP(MMA-MAA) — modyfikowany PMMA	P	Pd	50 · 10 ³	0,05	—

Rzeczywiste rentgenoczułe warstwy ochronne stosowane w litografii rentgenowskiej powinny posiadać następujące cechy:

- 1) możliwość uzyskania jednorodnych i cienkich warstw w granicach od około 1,2 do 1,5 μm bez mikropęknięć i porów,
- 2) dobrą adhezję do różnych podłoży,
- 3) dużą rozdzielczość,
- 4) dużą czułość,
- 5) duży kontrast,
- 6) brak szkodliwego działania chemicznego na podłoże,
- 7) odporność chemiczną na działania odczynników w kolejnych etapach obróbki powierzchni podłoża,
- 8) łatwe usuwanie po wykonaniu etapów technologicznych, w których rentgenorezyst jest zbędny,
- 9) odpowiednie własności elektryczne w zależności od tego, czy rentgenorezyst ma być elementem czynnym czy biernym w układzie mikroelektronicznym.

5. Oddziaływanie promieniowania jonizującego z polimerami

Sposoby reagowania promieniowania z atomami próbki mogą być bardzo różne, lecz posiadają wspólną cechę — energia niesiona przez kwanty promieniowania jest znacznie większa niż energia wiązania elektronów walencyjnych z jądrem atomu. Przenikając przez organiczne ciało stałe promieniowanie wytraca energię reagując z elektronami i jądrami ośrodka: zachodzi przemieszczanie jąder, powstają wolne elektrony, zjonizowane lub wzbudzone atomy i cząsteczki. Wytworzone nowe produkty oddziaływania mogą następnie reagować ze sobą lub z innymi atomami i cząsteczkami, dając w efekcie nowe związki chemiczne.

5.1. Promieniowanie rentgenowskie

Przenikając przez materiał organiczny promieniowanie rentgenowskie traci energię wskutek zderzeń z elektronami z obszaru orbitali przez pochłanianie fotoelektryczne. Zwykle oddziaływaniu temu towarzyszy emitowanie jednego lub więcej szybkich elektronów i fotonu promieniowania rentgenowskiego o małej energii [3,16]. Te właśnie elektrony wywołują z kolei jonizację materiału, a jego selektywne wzbudzenia powoduje najwięcej przemian w substancjach organicznych. Fotony promieniowania rentgenowskiego o małej energii (rzędu od jednego do kilku keV) w przypadku atomów o małej masie atomowej (H, C, N, O) mogą być pochłonięte przez elektrony wewnętrznej powłoki elektronowej atomu i emitować elektron.

Energia wtórna elektronu jest równa energii fotonu padającego pomniejszonego o energię wiązania elektronu, która dla atomów C, N, O wynosi kilkaset elektronowoltów [3]. Może przy tym nastąpić przegrupowanie wewnątrz zjonizowanego atomu i ewentualne wybicie jednego lub więcej elektronów o małej energii (zjawisko Augera) lub fotonu promieniowania rentgenowskiego o małej energii. Ponieważ padające promieniowanie rentgenowskie zostaje całkowicie pochłonięte, więc natężenie wiązki maleje wykładniczo

$$I = I_0 e^{-x\tau} \quad (5.1)$$

gdzie:

I_0 — natężenie padającej wiązki promieniowania rentgenowskiego

I — natężenie wiązki promieniowania rentgenowskiego po przejściu przez warstwę polimeru o grubości x

x — grubość warstwy absorbenta (polimeru)

τ — współczynnik pochłaniania fotoelektrycznego polimeru.

Elektrony wybijane wskutek zjawiska fotoelektrycznego tracą swą energię na jonizację i wzbudzenie sąsiednich cząsteczek, a zasięg ich jest mniejszy niż długość tonu padającego fotonu promieniowania rentgenowskiego. Przy monochromatycznym promieniowaniu rentgenowskim o energii mniejszej od 50 keV podział dawki na jonizację i wzbudzenie substancji napromieniowanej ma więc w przybliżeniu charakter wykładniczy. Wytracanie energii fotonów promieniowania rentgenowskiego w przypadku rozpraszania komptonowskiego jest wynikiem zderzeń fotonów promieniowania z elektronami ośrodka, przy czym energia oraz pęd zostają podzielona między te cząstki.

Wskutek zjawiska Comptona wiązka pierwotna promieniowania zostaje rozproszona generując fotony o niższych energiach [17].

5.2. Elektrony

Każdy elektron przechodząc przez obszar próbki traci energię wskutek oddziaływania z elektronami walencyjnymi lub też z jądrami atomów. W drugim przypadku przyciąganie elektryczne będzie powodować gwałtowną zmianę toru elektronu. Ze względu na dużą różnicę mas ilość energii przekazana jądro będzie bardzo mała, a samo zderzenie należy uważać za sprężyste. Maksimum energii, jaką elektron o energii E (w MeV) może przekazać jądro o masie M wynosi w przybliżeniu [3]:

$$E_{\max} = 2200 E(1 + E) / M \text{ [eV]}$$

Tak więc skoro elektron o energii 100 keV przy zderzeniu się z atomem wodoru może mu przekazać najwyżej 240 eV, natomiast w akcie zderzenia z atomem węgla 20 eV, czyli taką ilość energii, która zaledwie wystarczy na rozerwanie wiązania chemicznego. Dla większości polimerów o małej liczbie Z rzeczywisty zasięg elektronów można przedstawić zależnością:

$$R = 1,25 E_e^2 A / \rho Z$$

gdzie:

E_e — energia elektronu (w MeV)

A, Z — masa i liczba atomowa

ρ — gęstość materiału próbki

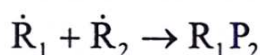
Elektrony wygenerowane w obszarze próbki przez promieniowanie rentgenowskie tracą większość swojej energii oddziaływując z elektronami orbitali i ulegają przy tym odchyleniu w stosunku do toru pierwotnego. Elektron orbitalny związany z atomem czy też cząsteczką uzyskuje energię wystarczającą do całkowitego oderwania się od macierzystego atomu (jonizacja), albo też przechodzi na wyższy poziom energetyczny w atomie (wzbudzenie). Prawdopodobieństwo jonizacji i wzbudzenia zależy od prędkości elektronu i wzrasta szybko w miarę tego, jak prędkość elektronu maleje w końcowej części toru.

Z drugiej strony energia utracona w czasie zderzenia jest większa na początku toru, gdy elektron posiada największą energię [18]. Elektrony uwalniane w procesie jonizacji mogą mieć energię wystarczającą do wywołania dalszej jonizacji i wzbudzeń atomów, a jako produkt wtórny noszą nazwę elektronów δ . Każdy elektron padający o energii 1 keV powoduje powstanie około 10 elektronów wtórnych o mniejszej energii.

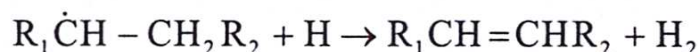
Pod działaniem niewielkich dawek promieniowania o dużej energii wiele polimerów wykazuje wzrost lepkości, wagowo średniej masy cząsteczkowej oraz stopnia rozgałęzienia łańcuchów polimerowych. Są to oznaki powstania polimeru usieciowanego przestrzennie. W niektórych polimerach następuje zaś zmniejszenie średniej masy cząsteczkowej. Spowodowane to jest pękaniem głównego łańcucha pod wpływem promieniowania i jednocześnie przegrupowanie atomów w pobliżu punktu rozerwania [3]. W tym przypadku mamy do czynienia z procesem degradacji polimeru.

Większość polimerów to polimery sieciujące (np. polibutadien, poliizopren, polistyren). Punkt, w którym zaczyna się tworzyć nierozpuszczalna struktura usieciowana przestrzennie nosi nazwę punktu żelowania, a odpowiadająca temu zjawisku dawka promieniowania nosi nazwę dawki żelowania. Struktura usieciowana przestrzennie nazywa jest żelem, podczas gdy pozostała frakcja nosi nazwę zolu. Żel składa się z makrocząsteczek związanych ze sobą i tworzących polimer o trójwymiarowej siatce przestrzennej. Taka siatka, w której każdy atom jest związany z każdym innym, nie da się rozpuścić bez rozkładu chemicznego. Jak wspomniano wcześniej, w polimerach pod wpływem promieniowania może zachodzić szereg reakcji [19]:

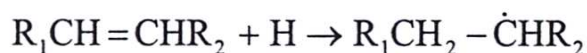
- 1) Jonizacja i wzbudzenie.
- 2) Rozkład zjonizowanych lub wzbudzonych cząsteczek z utworzeniem rodników, a być może i jonów.
- 3) Utworzenie silnie wzbudzonej cząsteczki.
- 4) Konformacyjne przegrupowanie wewnątrz cząsteczki.
- 5) Migracji rodnika wzdłuż łańcucha cząsteczki i reakcje przenoszenia pomiędzy łańcuchami.
- 6) Połączenie dwóch rodników z utworzeniem wiązania poprzecznego.



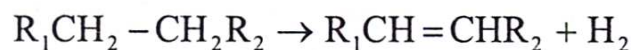
- 7) Oderwanie wodoru od cząsteczki rodnikowej, co prowadzi do powstania wiązania nienasyconego.



- 8) Usunięcie wiązania podwójnego i utworzenia się rodnika.



- 9) Bezpośrednie powstanie wiązania podwójnego przez wydzielenie się cząsteczki wodoru.



Mimo nagromadzenia dużej liczby informacji dotyczących wpływu promieniowania na polimery brak jest do chwili obecnej dobrze opracowanej teorii wyjaśniającej większość obserwowanych zjawisk.

6. Rentgenorezysty

Wszystkie materiały stosowane jako warstwy ochronne zwane rentgenorezystami są błonami organicznych polimerów. W pierwszym etapie żądana warstwa jest pokrywana cienką warstwą polimeru (w większości przypadków przez rozwirowanie lub zanurzenie w roztworze rentgenorezystu w rozpuszczalniku), a następnie suszona. Drugi etap polega na napromieniowaniu warstwy polimerowanej z użyciem maski. Podczas tego procesu rezyst jest modyfikowany w taki sposób, że następujący po nim proces wywoływania (obróbki) potrafi rozróżnić obszary napromieniowane od nienapromieniowanych usuwając jeden z nich. Pozostały rezyst służy jako warstwa ochronna podczas następnych

etapów technologicznych. Czynione są próby uproszczenia tej procedury przez modyfikowanie warstwy elementu wprost przez promieniowanie.

Wszystkie procesy będące praktycznie używane dzisiaj stosują wywoływanie mokre; warstwa z napromieniowanym polimerem jest zanurzona lub skrapiana słabym rozpuszczalnikiem, który usuwa polimer z obszarów naświetlonych i nienaświetlonych z różną szybkością. Znane są również przypadki, że rezyst był usuwany bez jakiegokolwiek procesu mokrego wywoływania albo w czasie napromieniowywania lub też przez suchą obróbkę, jak np. podgrzewanie [20 – 22]. Zaprogramowanie rezystu o nowych własnościach jest obecnie bardzo trudnym zadaniem.

Promieniowanie rentgenowskie oddziałuje z polimerem słabiej niż elektronowa wiązka o dużej gęstości. W przypadku, kiedy foton promieniowania rentgenowskiego zostanie już zaabsorbowany, produkuje on kaskadę elektronów wtórnych, które niosą większość energii padającego fotonu promieniowania, a więc oddziałują silniej z materiałem rentgenorezystu. Dlatego też te wtórne elektrony są praktycznie odpowiedzialne za wszystkie zmiany strukturalne (chemiczne) w warstwie polimerowej (rentgenorezystie) [23]. Napromieniowanie rezystu miękkim promieniowaniem rentgenowskim jest w zasadzie ekspozycją wtórnymi elektronami, jedyna różnica między promieniowaniem rentgenowskim a wiązką elektronową sprowadza się do tego, że elektrony w wiązce mają energię w zakresie 10 – 50 keV, podczas gdy elektrony wtórne wyprodukowane podczas napromieniowania miękkim promieniowaniem rentgenowskim mają dużo mniejsze energie.

Z tego też powodu wszystkie polimery stosowane jako rezysty elektronowe mogą być też stosowane jako rentgenorezysty. Ta sama energia przekazana jednostce objętości polimeru będzie w pierwszym przybliżeniu powodowała te same zmiany bez względu na to, czy ekspozycja była elektryonowa, czy też promieniowaniem rentgenowskim. Tak więc wszystkie prace, które wykonywano dla rezystów elektronowych są użyteczne dla rentgenorezystów.

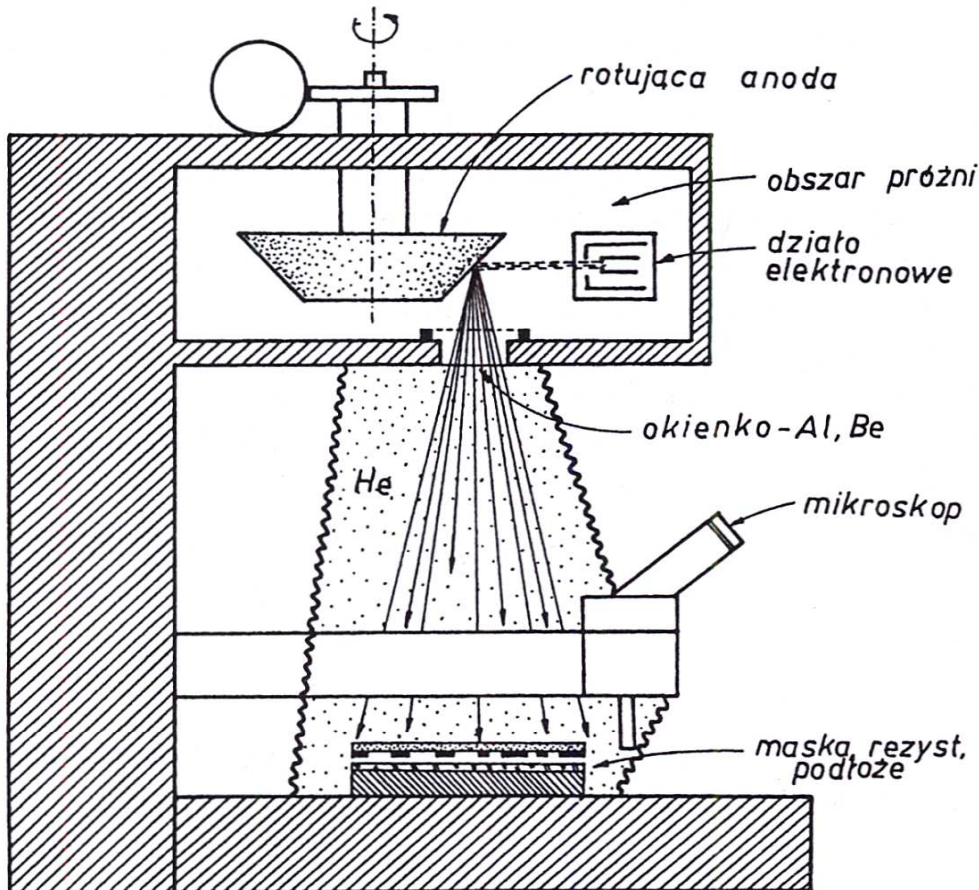
7. Źródła promieniowania rentgenowskiego w procesie litografii

Źródła promieniowania do celów rentgenolitografii powinny zapewnić możliwie maksymalne natężenie promieniowania miękkiego dla $\lambda > 0,4$ nm. Na anody stosuje się obecnie niemal wyłącznie materiały wymienione w tabeli 2.

Tab. 2. Materiały stosowane na anody w litografii rentgenowskiej oraz parametry promieniowania rentgenowskiego emitowanego z tych anod.

Material	Typ linii	Długość fali [nm]	Energia [keV]	Literatura
Pd	L	0,437	2,837	24, 25, 26
Rh	L	0,460	2,695	24
Mo	L	0,540	2,296	24, 25, 26
Si	K	0,713	1,739	24, 25
Al	K	0,834	1,487	24, 25, 26, 27
Cu	L	1,334	0,929	24, 27
C	K	4,480	0,277	27

Przez odpowiedni dobór napięcia przyspieszającego elektrony (8 – 20 kV) można uzyskać z tych anod promieniowanie o dużym udziale składowej charakterystycznej w stosunku do składowej ciągłej widma promieniowania. Konstrukcja anod musi umożliwiać odprowadzenie dużych ilości ciepła i z tego powodu często są one chłodzone wodą, a w źródłach o dużej mocy stosowana jest ich rotacja — rys. 15 [8]. Ważne jest, by konstrukcja układu żarzenia w źródle nie powodowała naparowania wolframu na powierzchnię anody.



Rys. 15. Układ ekspozycyjny z rotującą anodą stosowany w litografii rentgenowskiej.

Niewielkie ilości tego materiału mogą spowodować znaczny spadek natężenia promieniowania użytecznego [6]. Sprawne wyjście promieniowania z próżniowej części źródła do przestrzeni w komorze roboczej o normalnym ciśnieniu atmosferycznym zapewnia się przez zastosowanie okna z cienkiej folii aluminiowej ($\sim 5 \mu\text{m}$) lub berylowej ($\sim 25 \mu\text{m}$) — rys. 15. W tym przypadku okno stanowi szczególnie istotny element źródła, gdyż obok swej podstawowej funkcji spełnia rolę filtra dla promieniowania ciepłego i elektronów rozproszonych z anody. Okno musi ponadto wytrzymać różnicę ciśnień między obszarem roboczym układu a częścią próżniową. Komorę roboczą, w której umieszcza się maskę i ekspozycyjne podłoża, wypełnia się zwykle helem o normalnym ciśnieniu. Hel, obok minimalnego pochłaniania promieniowania posiada dużą przewodność cieplną, a więc ma doskonałe własności jako czynnik chłodzący powierzchnię okna i mask [28].

Wykorzystanie promieniowania synchrotronowego do celów litografii rentgenowskiej przedstawione jest szeroko w literaturze [29,30,31,32,33,34,35,36], podobnie jak i generowanie promieniowania rentgenowskiego z użyciem laserów impulsowych [24, 27].

7.1. Układ laboratoryjny do litografii rentgenowskiej

W litografii rentgenowskiej jest używane miękkie promieniowanie rentgenowskie, najczęściej o długości fali $\lambda = 0.834 \text{ nm}$, ($\text{Al K}\alpha - 1,486 \text{ keV}$) antykatoda w posiadanym stanowisku do litografii rentgenowskiej jest wykonana ze spektralnie czystego glinu. Przekrój lampy rentgenowskiej będącej źródłem takiego promieniowania przedstawia rys. 16. Antykatoda glinowa jest wprasowana w cylinder miedziany, chłodzony olejem transformatorowym w celu odprowadzenia ciepła wydzielonego na antykatodzie. W celu wyeliminowania promieniowania cieplnego i wtórnych elektronów, które mogłyby docierać do warstwy rentgenorezystu, zastosowano filtr z Al (komora robocza lampy rentgenowskiej) co powoduje zredukowanie o 49% ilości kwantów promieniowania rentgenowskiego docierającego do warstwy rentgenorezystu. Dla tego źródła promieniowania rentgenowskiego gęstość mocy promieniowania X docierającego do warstwy polimerowej określono ze wzoru na φ — pkt. 2.2. [7]

Do obliczeń gęstości mocy promieniowania „ φ ” wzięto następujące wartości:

$$\begin{array}{ll} I = 10 \text{ mA} = 10^{-3} \text{ A} & e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \\ \epsilon^* = 1,1 \cdot 10^{-4} & n = 3,597 \cdot 10^{17} \text{ Hz} \\ h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} & d = 0,1 \text{ m} \end{array}$$

Obliczona gęstość mocy promieniowania „ φ ” docierającego z antykatody pomniejszona o absorpcję na filtrze z Al do warstwy rentgenorezystu wynosi:

$$\varphi = 0,08016 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \quad (7.1)$$

Dawkę promieniowania docierającą do polimeru obliczono następująco:

$$D = \varphi \cdot t \quad (7.2)$$

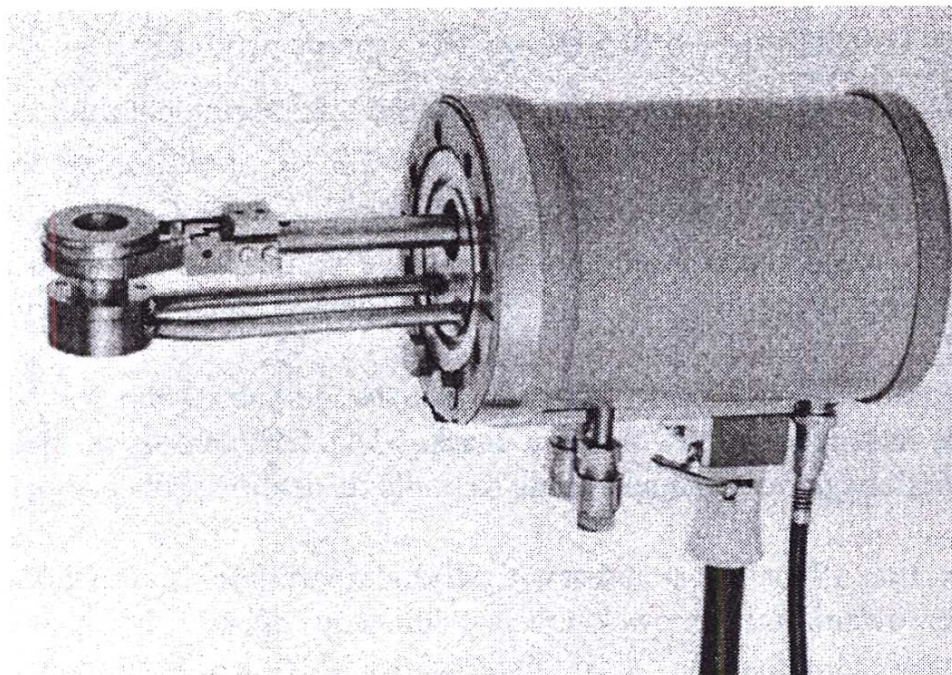
gdzie: t — czas naświetlania

Ze względu na długie czasy naświetleń wynoszące od kilkadziesiąt minut do kilku godzin, co czyniło badania zbyt czasochłonnymi, zdecydowano się na poszukiwanie nowych źródeł promieniowania rentgenowskiego. Wybór padł na działo elektronowe EVR 211 firmy Balzers.

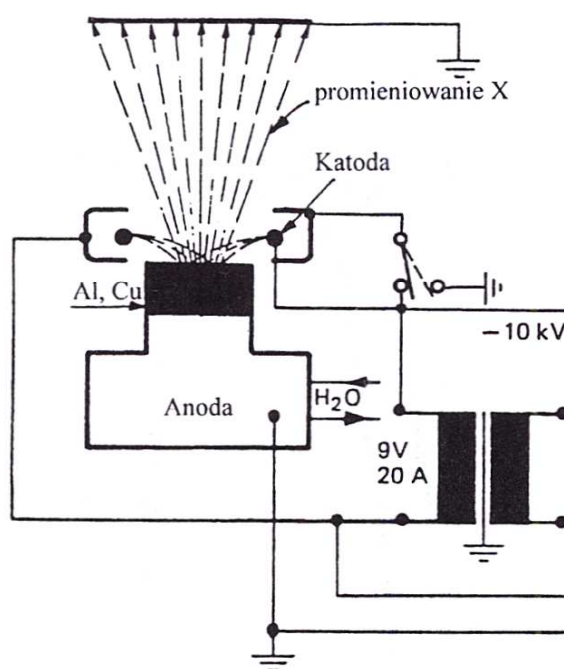
7.2. Układ do litografii rentgenowskiej z użyciem działu elektronowego EVR 211

Ogólny widok źródła promieniowania rentgenowskiego przedstawia rys. 17. Cały układ składa się z trzech podzespołów: źródła promieniowania EVR 211, transformatora wysokiego napięcia EVR3 – V2 i układu sterowania EVR3 – V1.

Schematyczne przedstawienie połączeń oraz ideę działania nowego źródła promieniowania rentgenowskiego przedstawia rys. 18.



Rys. 17. Widok źródła promieniowania rentgenowskiego (zaadaptowane działo elektronowe EVR 211) firmy Balzers.



Rys. 18. Sposób podłączeń i idea działania źródła do wytwarzania miękkiego promieniowania rentgenowskiego.

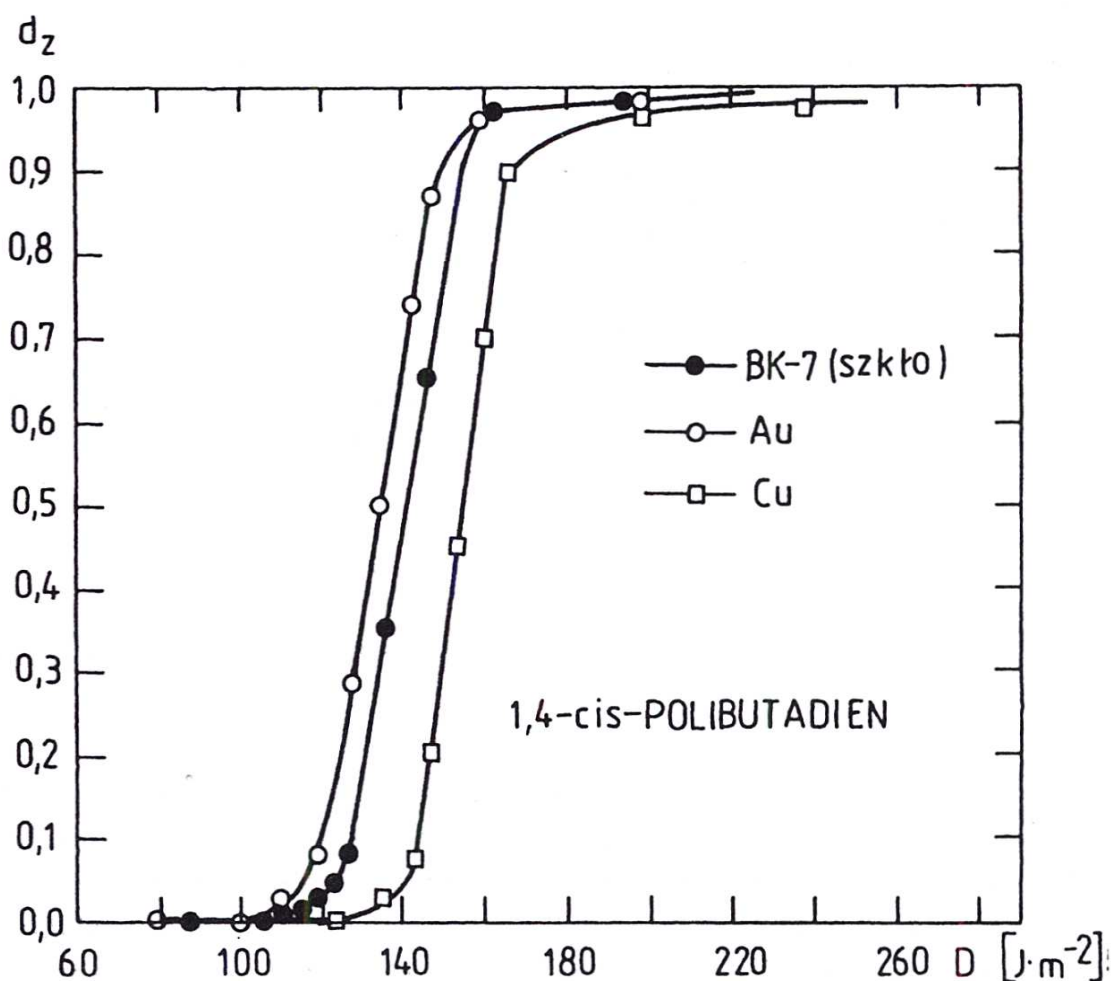
Jako tarcz użyto aluminium i miedzi w specjalnie skonstruowanych w tym celu anodach, które są oryginalnym opracowaniem. Część robocza źródła promieniowania rentgenowskiego podłączona jest do układu próżniowego wytwarzającego próżnię rzędu $5 \cdot 10^{-5}$ hPa. Istnieje możliwość zmiany odległości promieniowania rentgenowskiego od obszarów naświetleń w zakresie od 0,2 – 0,6 m. Prąd elektronowy katoda – anoda może wynosić od 0 – 0,3 A. Gęstość mocy promieniowania docierającego do warstw naświetlonych może wynosić od $0,1364 - 1,23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, czyli czas potrzebny na uzyskanie procesów fizykochemicznych w warstwach polimerowych uległ 15-krotnemu skróceniu.

8. Polimery butadienowe dla litografii rentgenowskiej

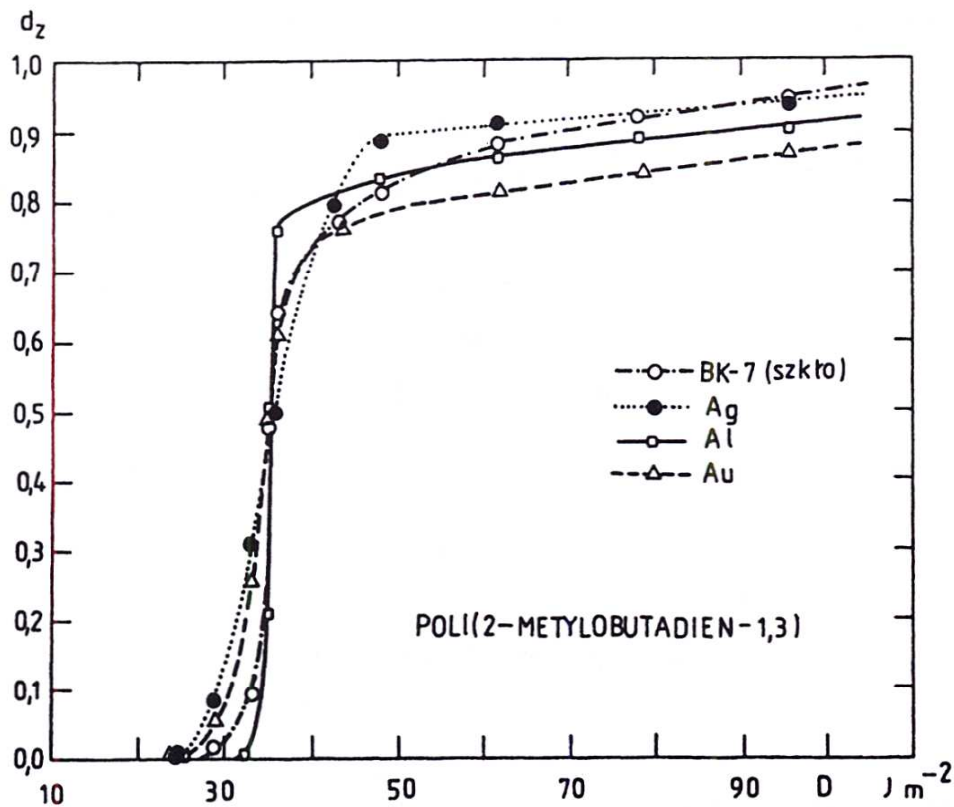
Przedmiotem prac prowadzonych przez autora było określenie czułości i kontrastu takich polimerów, jak: 1,4-cis-polibutadien o $\bar{M} = 2,3 \cdot 10^5$, poli(2-metylobutadien-1,3) o $\bar{M} = 1,5 \cdot 10^6$ oraz 1,4-cis-polibutadien sulfonowany — PBS. Cienkie warstwy o grubości ok. 1 μm uzyskiwano stosując odwirowanie polimeru z roztworu przy użyciu specjalnie skonstruowanej wirówki [40 – 43]. Stosowano układ ekspozycyjny, opisany w rozdziale 7.1.

W celu określenia czułości i kontrastu warstw polimerowych (rezystu) należało dokonać serii naświetleń przez testową maskę. Dla tentgenorezystu negatywowego obszary naświetlone po wywołaniu zostają na podłożu, natomiast dla pozytywowego jest ich brak.

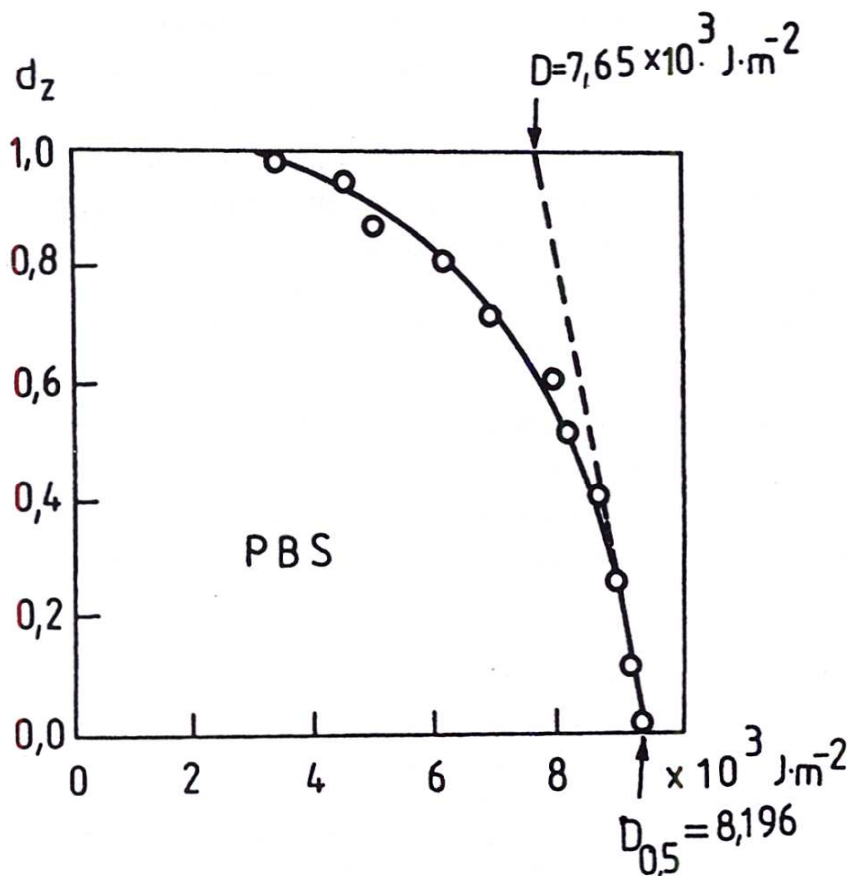
Rysunek 19a, 19b i 19c przedstawia zależność grubości znormalizowanej d_z od dawki promieniowania rentgenowskiego pochłoniętego przez warstwę polimerową D . Określono czułość i kontrast dla tych polimerów nakładanych na różne podłoża, a wyniki przedstawiono w tabeli 3 [44 – 49]. Opis oznaczeń użytych w tabeli przedstawiono w rozdziale 4.6 (wzór 4.8 z wyjaśnieniami). Przebadane polibutadieny okazały się być materiałami o wysokim kontraście lecz o małej czułości, co było powodem długich czasów ekspozycji.



Rys. 19A. Zależność grubości znormalizowanej „ d_z ” od dawki promieniowania rentgenowskiego pochłoniętego przez warstwę polimeru (rezystu) — D [45 – 50] dla 1,4-cis-polibutadienu BR – 150.



Rys. 19B. Zależność grubości znormalizowanej „ d_z ” od dawki promieniowania rentgenowskiego pochłoniętego przez warstwę polimeru (rezystu) — D [45 – 50] dla poli (2-metylobutadienu-1,3).



Rys. 19C. Zależność grubości znormalizowanej „ d_z ” od dawki promieniowania rentgenowskiego pochłoniętego przez warstwę polimeru (rezystu) — D [45 – 50] dla polibutadienu sulfonowanego PBS.

Tab. 3. Zestawienie wartości określających przydatność badanych polibutadienów jako rentgenorezysty [45 – 49].

1,4-cis-polibutadien BR – 150				
Podłoże	D₀ [J · m⁻²]	D₁ [J · m⁻²]	D_{0,5} [J · m⁻²]	Kontrast γ
szkło BK – 7	125,0	158,0	141,5	9,83
Au	119,0	152,0	135,0	9,41
Cu	142,0	168,0	155,0	13,70
poli(2-metylobutadien-1,3)				
szkło BK – 7	33,3	36,7	35,0	24,15
Au	31,7	38,3	35,0	12,05
Ag	30,0	40,0	35,0	8,00
Al	33,3	35,0	35,0	47,20
polibutadien sulfonowany — PBS				
szkło BK – 7	7650	9450	8200	10,90

9. Podsumowanie i wnioski

Wytwarzanie mikrostruktur w cienkich warstwach polimerowych przy użyciu litografii rentgenowskiej wymaga znajomości wielu zagadnień z zakresu fizyki atomowej, jądra atomowego i ciała stałego oraz fizyki i chemii polimerów. Aby uczynić opisywaną metodę użyteczną w technologii należy dysponować bardzo dobrze wyposażonym laboratorium. Eksperymentator powinien posiadać dostęp do wysokorozdzielczych masek wykonanych metodą elektronolitografii. Główną barierą są źródła miękkiego promieniowania rentgenowskiego o dużej jasności. Najlepiej w warunkach laboratoryjnych i produkcyjnych rolę tę spełniają synchrotrony. Powyższe wnioski nasuwają się po przeprowadzeniu szerokiego studium literaturowego.

Po przeprowadzeniu badań laboratoryjnych stwierdzono, że:

- adaptacja działu elektronowego EVR – 211 znacznie skraca czas ekspozycji,
- 1,4-cis-polibutadien BR – 150 oraz poli(2-metylobutadien-1,3-) są rezystami pozytywowymi,
- polibutadien sulfonowany jest rezystem negatywowym,
- wysoką czułość i duży kontrast posiada poli(2-metylobutadien-1,3-),
- wysoki kontrast i średnią czułość posiada 1,4-cis-polibutadien BR – 150,
- wysoki kontrast i małą czułość posiada polibutadien sulfonowany.

Literatura

- [1] D.L. Spears, H.I. Smith, *Electron Letters*, **8**, 102 (1972).
- [2] D.L. Spears, H.I. Smith, *Solid State Technol.*, **15**, 21 (1972).
- [3] A. Charlesby, *Chemia radiacyjna polimerów*, WNT Warszawa, 1962.
- [4] B. Fay, J. Trotel, *Microlithography by Electrons and X-Rays in Micron and Submicron Technology* — Raport firmy Thompson — CSF, LSR nr BF/AC – 194/78 – S.ML.
- [5] R. Feder, E. Spiller, J. Topalin, *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 6 (1975).
- [6] D.L. Spears, H.I. Smith, E. Stern, Proc. 6-th Int. Conf. On Electron and Ion Beam and Technology, R. Bakish Ed. (Houston, Tex., May 1972) published by *The Electrochem. Soc.* (1972).

- [7] P.V. Lenzo, E.G. Spencer, *Appl. Phys. Letter*, **24**, 6 (1974).
- [8] G.P. Hyghes, R.C. Fink, *Electronics*, Nov. 9 (1978).
- [9] R.K. Watts, *Solid State Technol.*, May 1979.
- [10] E.N. Fuls, *Optical Eng.*, **22**, 2 (1983).
- [11] K.L. Mittal, R.O. Lussow, *Adhesion and Adsorption of Polymer*, ed. Lieng-Huang Lee, New York, N.Y. 10011, part B (1980).
- [12] K.L. Mittal, *J. Vac. Sci. technol.*, **13**, 1 (1976).
- [13] D.C. Flanders, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 6 (1979).
- [14] R.E. Howard, E.L. Hu, L.D. Jackel, *IEEE Trans Electr. Dev.* **ED-28**, 11 (1981).
- [15] B.J. Curtis, H.R. Brunner, M. Ebnoether, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 11 (1983).
- [16] H.A. Enge, M.R. Wehr, J.A. Richards, „Wstęp do fizyki atomowej”, PWN, Warszawa 1983.
- [17] L.V. Azaroff, W.L. Baun i inni, „Spektroskopia promieniowania rentgenowskiego”, PWN, Warszawa 1980.
- [18] D.E. Lea, *Action of Radiation on Living Cells*, Cambridge University Press, 1955.
- [19] K.H. Sun, *Mod. Plast.*, **32**, 141, Seria 1, Sept. 1954.
- [20] R. Feder, F.P. Laming, E. Spiller, J. Topalin, *IBM Tech. Discl. Bull.*, **19**, 316 (1976).
- [21] W.J. McGill, *J. Appl. Polymer Science*, **19**, 2781 (1972).
- [22] M.J. Bowden, L.F. Thompson, *J. Appl. Polymer Sci.*, **17**, 3211 (1973).
- [23] A. Papaulis, *Random Variables and Stochastic Processes* (Mc Graw-Hill New York 1965).
- [24] K. Jain, C.G. Lin, *IBM J. Res. Develop.*, **26**, 2 (1982).
- [25] K. Okada, J. Matsui, *Jap. J. Appl. Phys.*, **22**, 12 (1983).
- [26] P. Tischer, *Electronics to Microelectronics*, ed. W.A. Kaiser and W.E. Proebster, North-Holland Publ. Comp., 1980.
- [27] G.N. Taylor, G.A. Cougin, S. Somekh, *Polymer Eng. Sci.*, **17**, 6 (1977).
- [28] J.H. McCoy, P.A. Sullivan, *Proc. 6-th Int. Conf. on Electron and Ion Beam Science and Technology*, R. Bakish Ed. (Houston, Tex., May 1972), published by The Electrochem. Soc. 1972.
- [29] J.H. McCoy, P.A. Sullivan, *Solid State technology*, p. 59, Sept. 1972.
- [30] J.R. Schnaider, P. Tischer, *Simens Forsch, Entwickl. Ber.*, **12**, 5 (1983).
- [31] A.R. Neureuter, K.J. Kim, A.C. Thompson, E. Hoyer, *Raport U.S. Department of Energy under Contract DE - ACO3 - 76SF00098, USA*.
- [32] W.D. Grobman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B1**, 4 (1983).
- [33] R.P. Haelbich, J.P. Silverman, W.D. Grobman, J.R. Maldonado, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B1**, 4 (1983).
- [34] E.E. Koch, *Handbook on Synchrotron Radiation*, Hamburg 1983.
- [35] J.P. Silverman, R.P. Haelbich, *SPIE - X-Ray Lithography and Applications of Soft-X-Rays to Technology*, **448**, 4 (1984).
- [36] J.P. Silverman, R.P. Haelbich, W.D. Grobman, *SPIE - X-Rays and Ion Beam Techniques for Submicron Lithography*, **393**, 1983.
- [37] S. Imamura, S. Sugawara, K. Murase, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 7 (1977).
- [38] L.F. Thompson, E.D. Feit, M.J. Bowden, P.V. Lenzo, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 11 (1974).
- [39] H.J. Queisser (ed.), *X-Ray Optics*, **22**, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1977.
- [40] S. Tkaczyk, J. Świątek, A. Kwiatkowska, „Efekty powierzchniowe w cienkich warstwach polibutadienu”, *Materiały Konferencji „Kryształy Molekularne 83”*, T. I, Kraków 1983, Raport No 1225 PS IFJ, s. 132.
- [41] S. Tkaczyk, A. Kwiatkowska, J. Świątek, „Surface Microstructure of Polybutadiene Films During Dissolution”, *17-th Europhysics Conf. on Molecular Physics, Morphology of Polymers*, Prague, Czechoslovakia, July 15 - 18, 1985, *Europhysics Conference Abstracts*, **9E**, p. 46.
- [42] S. Tkaczyk, A. Kwiatkowska, J. Świątek, „On Development of Cellular Structure on the Surface of Polybutadiene During Dissolution”, *J. of Crystal Growth*, **72** (1985), p. 639.
- [43] S. Tkaczyk, A. Kwiatkowska, J. Świątek, „Surface Microstructure of Polybutadiene Films During Dissolution”, *Morphology of Polymers*, Ed. B. Sedlacek, Walter de Gruyter and Co., Berlin - New York, 1986, s. 669.
- [44] S. Tkaczyk, J. Świątek, A. Kwiatkowska, „Polybutadienes as Materials for X-ray lithography”, *Materials Science*, **XIII**, No. 1 - 2, p. 275, 1987.
- [45] S. Tkaczyk, A. Kwiatkowska, J. Świątek, „Rentgenolitograficzne parametry polibutadienów”, *Materiały XXIX Zjazdu Fizyków Polskich*, Łódź, 21 - 25 IX 1987, *Streszczenie komunikatów*, s. 127.
- [46] P. Jędrasik, A. Krawczyk, S. Michalak, S. Tkaczyk, A. Wronka, „Application of lithography method for microstructure creation on the surface”, *2nd Conference on Surface Physics, Proceedings*, Wrocław, December 9th - 10th, 1987, Vol. IV, p. 87.

- [47] J. Świątek, S. Tkaczyk, „Some lithographic parameters of polybuthadienes”, Fifth Czechoslovak Conference on Microelectronics”, 5 – 7.09.98, Bratislava, Czechoslovakia.
- [48] S. Tkaczyk, J. Świątek, A. Kwiatkowska, „Polybutadienes as possible materials for x ray lithography”, *J. of Molecular Electronics*, April – June 1990, 6, No 2, p. 71 – 74.
- [49] S. Tkaczyk, „Materiały polimerowe dla litografii rentgenowskiej”, V konferencja Naukowa TECHNOLOGIA ELEKTRONOWA ELTE'94, Szczyrk, 20 – 23.04.1994, Tom 1, s. 374.
- [50] K. Suzuki, M. Matsuda, N. Hayashi, „Polymer resist material for excimer ablation lithography”, *Appl. Surf. Sci.*, **127 – 129**, p. 905 – 910 (1998).
- [51] W.C. McColgin, R.C. Daly, J. Jech, T.B. Brust, SPIE „Silicon-added bilayer resist (SABRE) system”, **920** Adv. In res. Tech. And Proc., PP 260 – 267 (1988).
- [52] D. Zwicker, L. Csepregi, H.L. Huber, W. Windbracke, A. Hauberger, SPIE, **923**, Electron-Beam, X-Ray, and Ion-Beam technology: Submicrometer Lithographies VII, PP 55 – 62 (1988).
- [53] W. Windbracke, H.L. Huber, P. Staudt, G. Zwicker, *Microelectronic Eng.*, **9**, PP 109 – 112 (1989).