

トータルドライレジストプロセスの展望

服 部 秀 三

名古屋大学工学部電子機械工学科 〒464 名古屋市千種区不老町

(1984年11月10日受理)

A Review of Total Dry Resist Process

Shuzo HATTORI

Nagoya University Department of Electronic
Mechanical Engineering

(Received November 10, 1984)

A progress of total dry resist process for e-beam lithography using plasma polymerization for resist casting and plasma etching for development, mostly by our group, is reviewed. i) Use of flow type reactor, ii) copolymerization of e-beam sensitive monomer with etch-resistive monomer, iii) sensitization by high-z atom, and iv) use of hydrogen plasma for development gave rise to a great extent of e-beam sensitivity which finally reached to $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. A modeling study of dry development have shown a linear dependence of logarithmic film thickness change to the logarithmic scission fraction per monomer unit, λ . A 0.15 of λ is found to be necessary which figure will explain observed decrease of e-beam sensitivity by dry development from that by wet development. Several way to improve dry development process and also dry developable X-ray resist is discussed on the basis of knowleges so far obtained.

1. はじめに

VLSI の集積度が増し、基準線巾が小さくなるに従って、プロセス信頼度を保つために、プロセスのドライ化、プロセスの低温化、平坦構造のためのプロセスなどプロセス技術の高度化が必要となる。プロセスのドライ化は、ドライエッチング、イオン注入が標準のプロセスとなるに及んでプロセス全体がドライ化できると考えられ、一部の洗滌プロセスやリソグラフィープロセス（レジストプロセス）が取残された形となった。

Table 1 はリソグラフィープロセスのドライ化の歴史の要約である。著者等は、レジスト成膜プロセスにプラズマ重合を用いることによってトータルドライレジストプロセスの完成を目ざし、手始めにマスクプロセスのトータルドライ化のために Fig. 1 の装置を試作して研究を開始した。Table 2 はドライプロセスとウェットプロセスの功罪をレジストプロセスを中心に比較したものである。マスクプロセスに関しては、トータルドライレジストプロセスの研究はほぼ目標を達したかに思われ

る。しかし乍ら、此の研究は電子線リソグラフィーに限られたため、現在では特殊な場合を除いて、そのまゝウェハプロセスに適用されることはないと考えられる。何故ならば、研究開始当初の予想に反して、電子線リソグラフィーは、描画データ転送速度を高くすることが高価な技術となるため設備経費 1 億円当りのスループットが経済的要求を満す程度まで上らないことが明らかになったからである。

ウェハ用のリソグラフィープロセスのドライ化は、今後ホトリソグラフィー或いはX線リソグラフィーを目標として進められることになるであろうが、本稿ではこれまでの電子線リソグラフィーのドライ化に関する研究のあとを振り返って、その中で、ホトリソグラフィー或いはX線リソグラフィープロセスのドライ化についての手掛りを求めることにする。

2. プラズマ重合電子線レジストの感度

Table 3 は著者等の研究室で試みられた主なプラズマ重合電子線レジストの感度の一覧表である。

Table 1 Historical review of all dry resist process.

Transfer	Develop	Casting
	1974 Self develop. p (ol. SO ₂) M. J. Boden et. al. Polym. E. S. 14 , 525	
1975 SiO ₂ R. A. H. Heinecke Solid-State Electr. 18 , 1164	1978 Thermal dev. P(α CNEtAcr) T. Asano et. al. Proc. Tokyo Sym. P-E-Jm, 241	
1979 Comp. Etch. Resistivity S. Imamura J. Electrochem SSST 126 , 1628	1979 PDV UV J. N. Smith et. al. Semicon. Intl. 2 , 41	
	1979 CCD Process UV T. C. Penn IEEE Trans ED 26 , 640	
	1980 Plasma dev. X-ray PDPA- NVC G. N. Taylor et. al. J. Electrochem. SSST 128 , 2665	1980 PPMMA CCl ₄ /PI Cr S. Morita et. al. J. Appl Phys 51 , 3938
	1981 Th. p(O ₂) PMAN SiO ₂ /Si H. Hiraoka J. Electrochem. SSST 128 , 1065	1981 PPMMA (FI) Ar-O ₂ PI J. Tamano et. al. P. Chem. P. Proc. 1 , 261

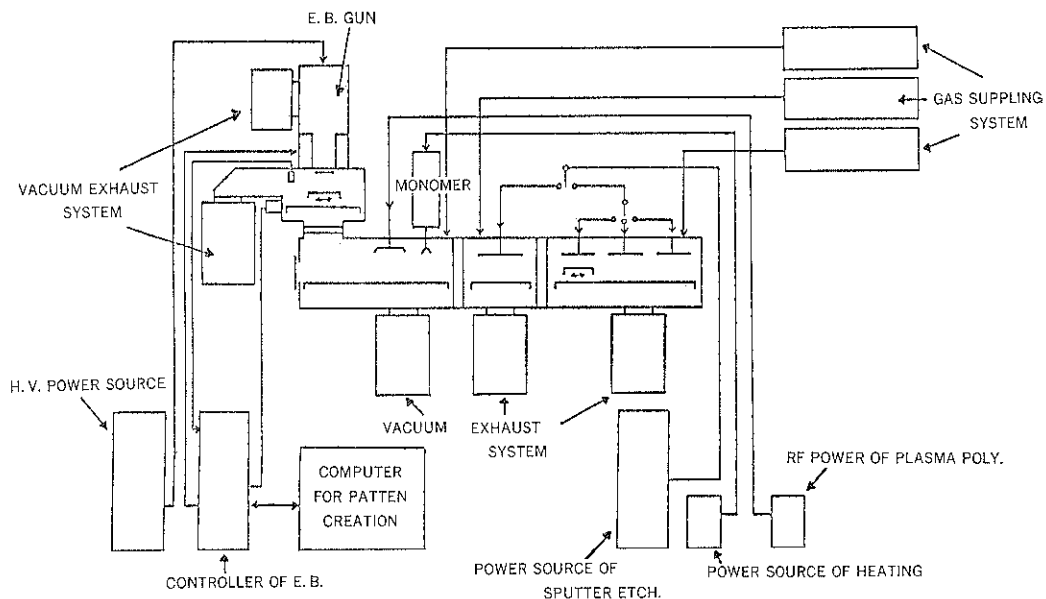
**Fig. 1** A super precision vacuum lithography apparatus.

Table 2 Merits & demerits of dry process.

General	Transfer	Develop	Coating
Reduce Utility	Directional Etching	Avoid Swelling	Fast R & D
Environmental Safety			Handy for Process Engineers
Controllability			Feasibility for Complex Structure
Expensive Instrument		Less Sensitive Less Selective	

Table 3 Sensitivity improvement of plasma-polymerized e-b resist.

Types of Reactor	Monomer	Polymerization Plasma	Developing Plasma	Sensitivity
Parallel Plate	MMA	MMA	CCl ₄	>10 ⁴
Flow	MMA	Ar	Ar+O ₂	10 ³
Flow	MMA+Sty	Ar	Ar+O ₂	10 ²
Flow	MMA+TMT	Ar	Ar+O ₂	20
Flow	6 FBMA+Sty	Ar	H ₂	10 ²
Flow	6 FBMA+Sty+TMT	Ar	H ₂	5

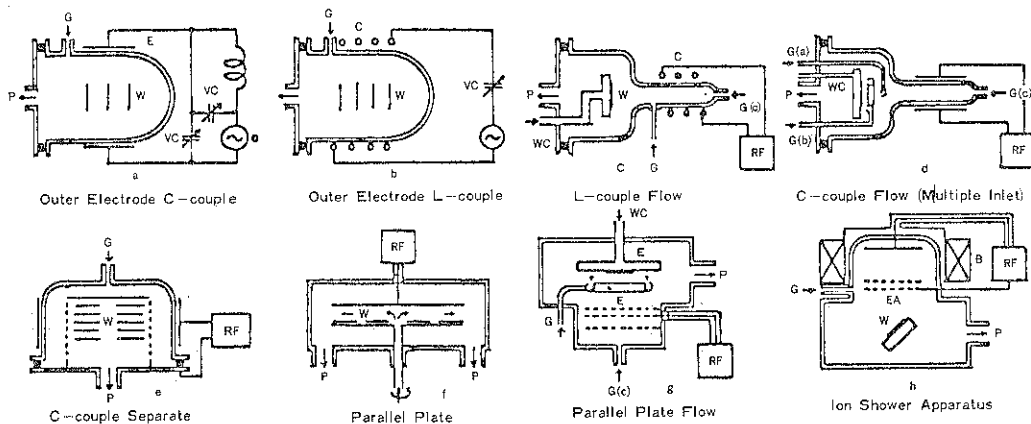


Fig. 2 Various RF plasma reactors

a: Outer electrode C-couple; b: Outer electrode L-couple; c: C-couple flow; d: C-couple flow (multiple inlet); e: C-couple separate; f: Parallel plate reactor; g: Parallel plate flow; h: Ion shower apparatus

P: Pump; W: Water; G: Gas inlet; E: Electrode; WC: Cooling water; B: B Field; RF: RF power supply; EA: Accelerating E; G(a): Monomer gas inlet; G(c): Carrier gas inlet

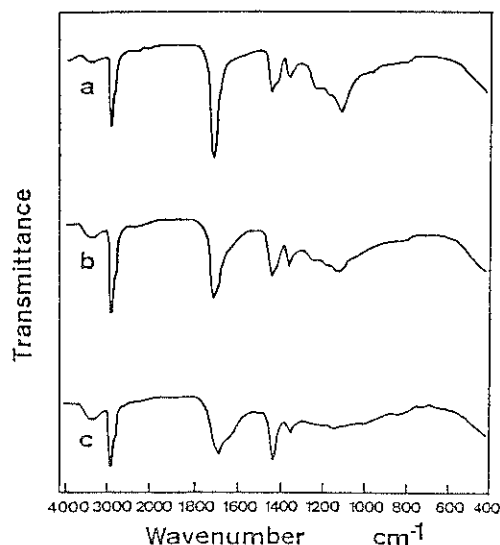
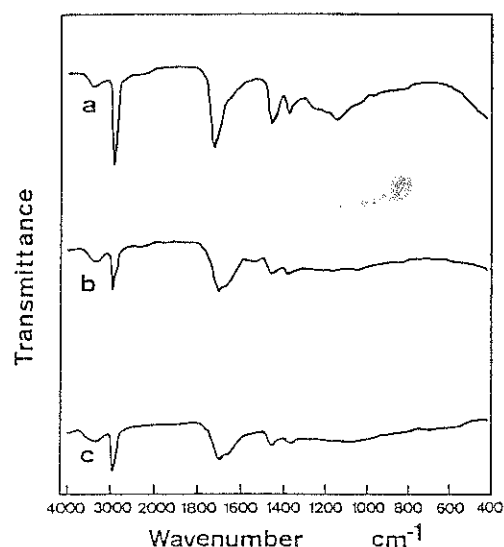
表に見られるような 10^3 以上の感度の改善は、i) 反応装置を平行平板型からフロー型に変更した。ii) 電子線感度の高い高分子とプラズマエッチ耐性の高い高分子との共重合、iii) 原子量の大きい金属原子を混入することによる増感、iv) $\text{Ar} + \text{O}_2$ プラズマから H_2 プラズマに現像プロセスを変更した、という4つの効果によって達

成された。

平行平板型とフロー型の反応装置は、Fig. 2 の f と c にそれぞれ示されるような装置で、平行平板型に於ては基板がプラズマ中に浸漬されていて原料モノマーがプラズマ中で分解され易く、又基板上に成長した重合膜はイオンの衝撃によって架橋の程度を増すのに比して、

Table 4 Method of preparation polymer character condition resist property.

Plasma Polymerization Parallel Plate	highly x-linked fragmented		
Plasma Polymerization Flow	moderately x-linked Preserving monomer str. random	high power low Ar flow r.	high etch resistive less functional
		low power high Ar flow r.	low etch resistive functional
Conventional Polymzt.	chain polymer orderly		

**Fig. 3** The dependence of IR absorption spectra on the gas flow rate of argon at 0.7 Torr and 10 watts: (a) 77 cm³ STP/min, (b) 63 cm³ STP/min, and (c) 42 cm³ STP/min.**Fig. 4** The dependence of IR absorption spectra on the discharge power at 0.7 Torr, 63 cm³ STP/min (Ar) and 6.3 cm³ STP/min (MMA): (a) 10 watts, (b) 20 watts, and (c) 30 watts.

フロー型に於ては、プラズマは主としてキャリアガスの励起種を生成するのに用いられて、プラズマ領域の下流に流入するモノマーの大部分はそのまま基板に達し、キャリアガスの励起種によって作られた励起中間生成物と共に基板上で重合するので、重合膜は原料をモノマーの形状を保存した高分子から成り、架橋も中程度である。

反応装置と重合条件による生成重合膜の性質の差は **Table 4** にまとめられている。同じフロー型反応装置を用いても、キャリアガス流量が小さいか電力密度が高いほど重合膜の性質は平行平板型装置による重合膜のそれに近く、その反対の重合条件では重合膜の性質は通常の方法で重合された高分子のそれに近くなる。

Fig. 3 及び **Fig. 4** は、キャリアガス流量を変えたとき及び電力を変えたときのプラズマ重合 MMA の赤外スペクトルであって上述の事情を示している。

重原子による増感、TMT (四メチル錫) の共重合によって行われた。5% (モル) の TMT は顕著な電子線感度の向上をもたらす。錫を高分子中に取り入れることは、合成技術の上で必ずしも容易ではないのだが、プラズマ重合に於ては原料モノマー気体中に TMT の気体を混入するだけで実に容易に実現する。

共重合の効果、水素プラズマエッチの効果についてはその理由は明確ではないが、エッチング現象の機構に関係しているので、次章に触れることにする。

3. ドライ現象の機構

前章に述べたように、プラズマ重合成膜プラズマエッチ現象電子線レジストは十分な感度を与えることがわかったが、プラズマエッチ現象は電子線レジストの溶解力の低下をもたらすことがわかって来たので、その理由をつきとめるための研究が行われた。

3.1 ドライ現象のモデル考察

i) 直鎖高分子に対して、1モノマー単位当り λ の確率でランダムな主鎖切断が生じ、ガウス型初期分子量分布を出発点として分子量分布の変化を計算する。ii) 蒸気圧が p_v 以上になる低分子はすべて気化して膜外に去ることによって規格化(体積)膜減り $V(\lambda)$ が定まる。という仮定で電子線による自己現象特性を計算してみた。図5は λ の増加に伴う分子量分布の変化を示す。分子量分子はモノマー単位で測った長さ n の関数として

$$N(n, \lambda) = e^{-n\lambda} N(n, 0) + e^{-n\lambda} \int_n^\infty N(n', 0) dn' \quad (1)$$

で与えられる。 λ は電子線ドーズ D から

$$\lambda = \frac{M_0}{M_f} = M_0 \frac{EG_s D}{100 g \rho A} \quad (2)$$

の如く求められる。 E は電子当り吸収エネルギー (eV) G_s は吸収エネルギー100 eV 当り切断確率、 ρ は平方 cm 当りの膜重量、 M_0 はモノマー分子量 M_f は数平均分子量、 A はアボガドロ数である。 $V(\lambda) = 1 - (\text{残膜率})$ は、蒸気圧 p_v を与える分子を n_v オリゴマーとして

$$V(\lambda) = n \int_0^{n_v} n \cdot N(n, \lambda) dn \quad (3)$$

から求められる。 p_v は n の関数として経験式

$$p_v = BT^{1/2} \exp \{1 - (1.5)^{\log_{10} n} E / (kT)\} \quad (4)$$

で与えられるが、MMA オリゴマーについては、 $B = 2.1 \times 10^{11}$ (dynes cm⁻² K^{-1/2})、 $E = 7.3 \times 10^{-13}$ (ergs mol⁻¹) を用いた。

MMA に対する計算の結果は Fig. 5 のごとく曲線を与える。 p_v としては 1 m Torr を用いた。Fig. 6 をみると電子線自己現象特性は

$$V(\lambda) = c \cdot \lambda^\alpha \quad (5)$$

で良く近似されることがわかる。 α は MMA については 1.2, 3 が得られた。式(5)は溶液現象の溶解度 R を与える式

$$R = R_0 + \beta (\lambda / M_0)^\alpha \quad (6)$$

ときめて良く似ている。但し溶液現象の場合は α が高分子の構造(時に側鎖)と溶媒との組み合わせによって変わるのに対して、電子線自己現象の場合は一定値である。又、溶液現象の場合 $\lambda = 0.015$ 付近で MMA については分子量 6000) で $R_0 > \beta (\lambda / M_0)$ となって現象加能に

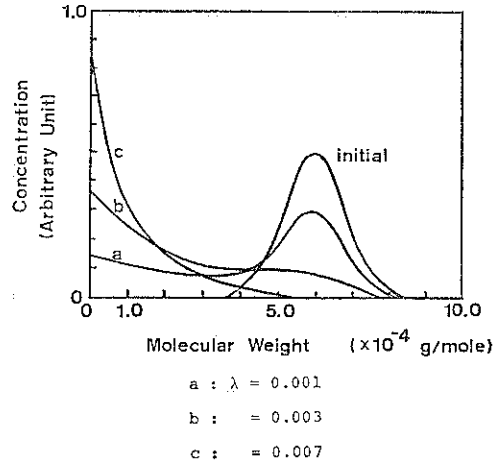


Fig. 5 Change of number average molecular weight distribution function for various random scission fraction, starting from Gaussian initial distribution.

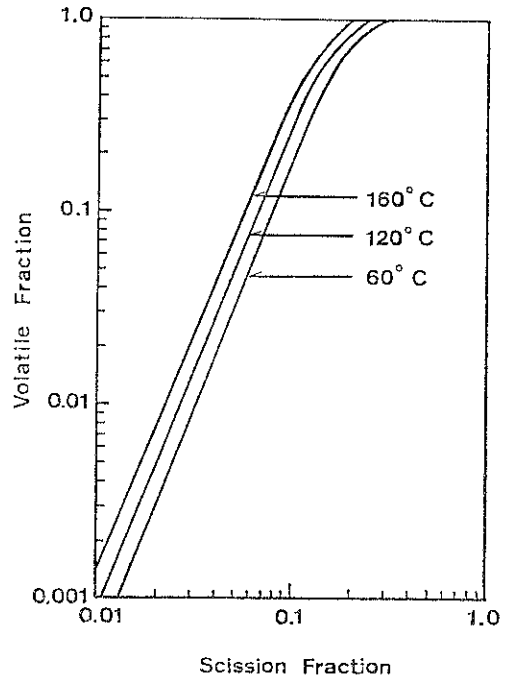


Fig. 6 Dependence of volatile fraction of polymer layer on random scission fraction.

なるものの比べて、電子線自己現象では $\lambda = 0.15$ (6-オリゴマー) になって始めて現象可能となる。

3.2 実験との比較

Fig. 7 は、PMMA についての電子線自己現象特性が、(図中O) 式(5)によってよく説明されることを示している。又 Fig. 8 は他のプラズマ重合電子線レジス

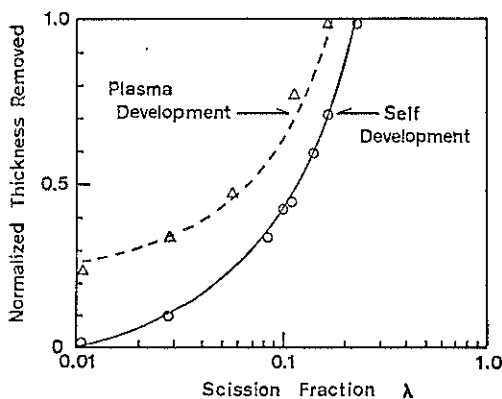


Fig. 7 Theoretical and experimental dry development characteristics, — Theoretical self development, Theoretical plasma development, O Experimental self development, Δ Experimental plasma development.

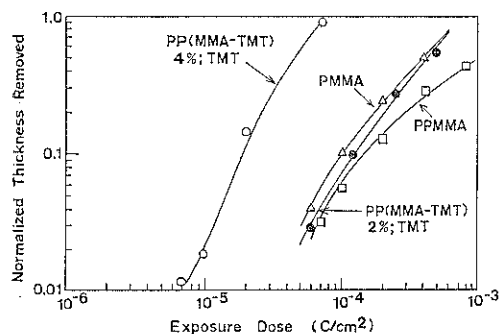


Fig. 8 Experimental self development characteristics.

トの自己現像特性を示すが、この特性を直線で近似すれば、やはり式(5)が当てはまる。

さらに興味あることは、PMMA について電子線描画後プラズマエッチ現像した場合の現像特性 (図中Δ) が、自己現像の場合と同じ α を用いて

$$V_d(\lambda) = C \cdot (\lambda + \lambda_d)^\alpha \quad (7)$$

で (図中破線) で良く説明されることである。(Fig. 7 の場合は $\lambda_d = 0.05$) このことは、プラズマエッチの効果が、電子線の効果と同質で主鎖の切断の程度を増すことになることを意味している。式(7)の関係を再度両対数グラフ上の直線で近似して

$$V_d(\lambda) = C(\lambda + \lambda_d)^\alpha \approx c/\lambda^A \quad (8)$$

とすると A は α に比べて小さい数字となる。このことはプラズマエッチ現像が、低い解像力を与えることを説明している。云いかえれば、描画プロセスの効果が現像プロセスの効果が加算的である限り良い解像力を与えないことがわかる。

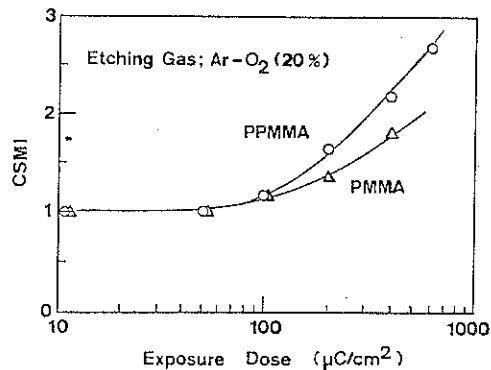


Fig. 9 Chemical structure modification index (CSMI) for plasma-polymerized methylmethacrylate (PPMMA) and poly methylmethacrylate (PMMA).

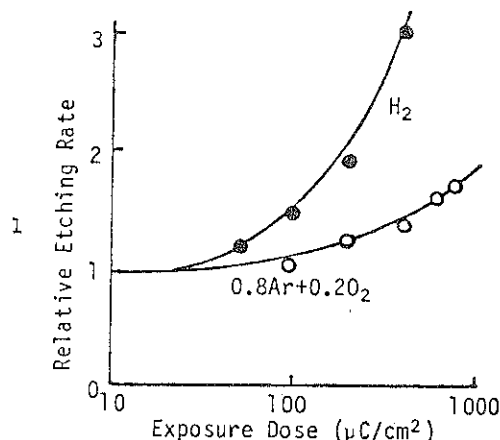


Fig. 10 Effect of plasma etching gas on the resist development.

実験で得られた現像効果と式(7)の与える現像効果の比を化学作用指数 CSMI と定義すると、

$$CSMI = \frac{c \{ (\lambda + \lambda_d)^\alpha - \lambda^\alpha \}}{[V_d(\lambda)]_{\text{exp}} - c\lambda^\alpha} \quad (9)$$

CSMI は現像効果と電子線効果の加算性からの外れ、もしくは主鎖切断以外の電子線の化学変化の目安を与える。その一例はFig. 9のごとく、プラズマ重合 PPMMA と通常の PMMA にあられる。

前章で実験事実に触れた、対エッチ性高分子と高電子線感度高分子の共重合の効果も、現像効果と電子線効果の加算性からの外れに関係して理解されねばならない。スチレンと 50% 共重合の MMA は未照射部分では PMMA の約 4 倍の耐プラズマエッチ性を有する。所がこの共重合膜が PMMA の 7 分の 1 の電子線ドーズでプラズマエッチ現像されるということは、40 モノマー単

位程度の分子量まで電子線によって分子量が低下したときに、PMMA と同程度の対プラズマエッチ性まで下がることを意味する。一方 気化現象完了の $\lambda_e=0.15$ の 7 分の 1 の λ と未照射部を 25% 減膜するに必要な $\lambda_e=0.048$ の和 $\lambda+\lambda_d=0.069$ では現象完了の 38% しか説明できない。

水素プラズマによる現象の効果についても同様のことが言える。Fig. 10 は PMMA に対する水素プラズマのエッチ速度と 20% 酸素混入アルゴンプラズマのエッチ速度を比較したものである。水素プラズマに対しては、分子量変化が、(気化現象の分子量の 1 桁上の分子量で) エッチ速度に影響を及ぼすのである。

Table 5 Plasma polymerization parameter of multiple layer film.

Discharge frequency	13.56 MHz						
Discharge power	20 W						
Flow rate of Ar	500 SCCM						
Monomer (M_1) (source (S_1)))	MMA	MA	MMA	MMA	MMA	MMA	MMA
			+5%TMT	+5%TMT			
Flow rate (cc/min)	200	300	100	100	200	200	200
Gas pressure (Pa)	13.3	16	13.3	13.3	14	14	—
Discharge duration (min)	5	10	20	15	5	10	—
Monomer (M_2) (source (S_2)))	—	—	—	—	MA	S	S
Flow rate (cc/min)	—	—	—	—	300	150	150
Gas pressure (Pa)	—	—	—	—	16	13.3	17
Discharge duration (min)	—	—	—	—	5	5	6
Monomer (M_1) (source (S_1)))	MMA	MMA	MMA	MMA	MMA	MMA	MMA
	+5%TMT	+5%TMT	+50%S	+10%MIPK	+5%TMT	+5%TMT	+5%TMT
Flow rate (cc/min)	100	100	100	100	100	100	100
Gas pressure (Pa)	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3
Discharge duration (min)	5	5	20	30	5	5	4
Repeat cycle	3	4	3	3	3	2	3
Film thickness (Å)	2500	4000	12000	6000	2500	5000	5000

Table 6 Plasma etching parameter and etching rate.

Discharge frequency	13.56 MHz			13.56 MHz		
Discharge power	50 W			50 W		
Etching gas	Ar+40%O ₂			CCl ₄		
Gas pressure	13.3 Pa			13.3 Pa		
Plasma polymerization film	Dis-charge duration (min)	Thick-ness removed (Å)	Etching rate (Å/min)	Dis-charge duration (min)	Thick-ness removed (Å)	Etching rate (Å/min)
MMA	3	2500	830	5	2500	500
MA	2	2000	1000	5	1000	200
S	10	4000	400	5	2000	400
(MMA+5%TMT)	5	2000	400	5	1000	200
(MMA+50%S)	10	5000	500	10	2500	250
MMA-(MMA+5%TMT)	5	2500	—	5	1500	—
MA-(MMA+5%TMT)	8	3000	—	10	1500	—
(MMA+5%TMT)-(MMA+50%S)	15	7000	—	30	5500	—
(MMA+5%TMT)-(MMA+10%MIPK)	8	5000	—	10	3000	—
MMA-MA-(MMA+5%TMT)	3	1500	—	8	1500	—
MMA-S-(MMA+5%TMT)	3	1800	—	10	2500	—
(MMA-S)	4	2500	630	7	2000	290
(MMA-S)-(MMA+5%TMT)	4	2500	—	8	2000	—
Cr	—	—	—	10	700	70

4. 現像機構に関する新しい試み

プラズマエッチ現像の効果がその本質に於て電子線の効果と加算的であることに基づく解像度の低下を回避する目的で、電子線の効果と異質のものを含む現像プロセスを求めて二つの試みがなされた。それらは未だ優れたレジストプロセスを完成するに至っていないが、今後の研究に対して示唆に富むものである。

4.1 繰返し多層構造レジスト

プラズマ重合によれば多層構造レジストを作することは容易である。著者等は Table 5 に示すごとく7種の3層繰返しあるいは2層繰返しレジストを試みた。電子線照射後 Table 6 に示すごとくプラズマエッチ条件で現像した。電子線照射の効果とプラズマエッチの効果は加算性から大きく外れエッチ速度自体が Fig. 11 の如く顕著なドーズ依存性を示した。構成層のレジスト特性の平均値と異なる、このような繰返し多層レジストの特性

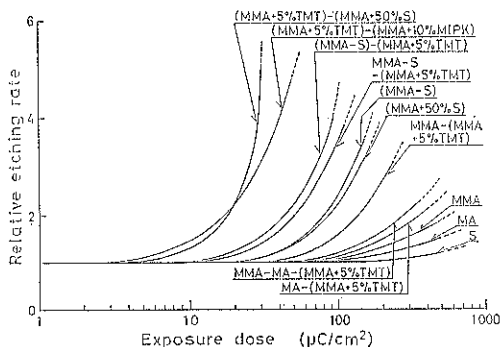


Fig. 11 Effect of plasma etching gas on the film properties. Etching gas; Ar+40%O₂.

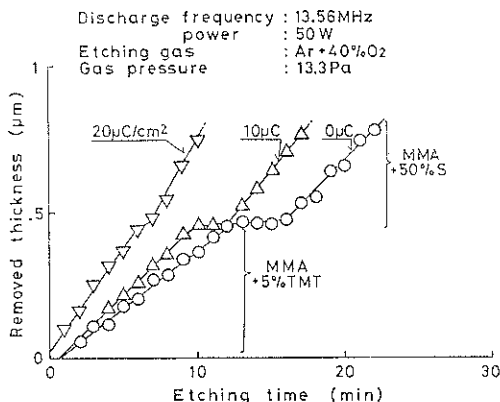


Fig. 12 Plasma etching progress of e-b exposed multilayer resist film including transition layer.

を理解するために、プラズマエッチによる膜減りの状況をくわしく調べた所、Fig. 12 に示すように構成層の間には極めて耐エッチ性の高い境界層が形成されて居り、しかも境界層は低ドーズの電子線照射によって消滅することがわかった。

4.2 照射後グラフト反応

Fig. 1 の装置を用いれば、電子線照射後外気に曝することなく分子蒸気中に基板を移すことができる。著者等は、プラズマ重合醋酸ビニールに電子線照射した後スチレン蒸気中に設け置した所 Fig. 13 に示す如く照射部に膜厚の増加を観察した。この膜を酸素プラズマエッチすると Fig. 14 に示すようなネガ型のレジスト特性が得られた。50 μC/cm² の照射で約 10⁻⁵ gv/cm² のグラフト増量がみられたわけであるから、照射された電子1個当たり2分子のスチレンが捕獲されたことがわかる。

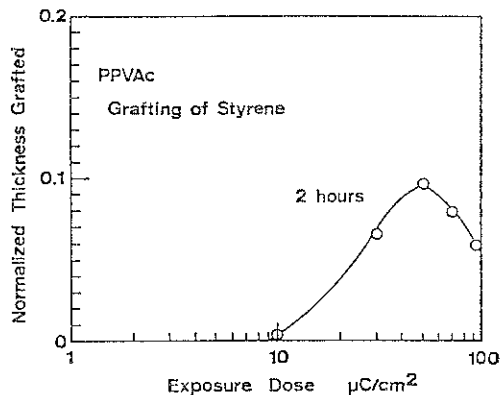


Fig. 13 Film thickness increase of plasma-polymerized vinylacrylate (PPVAc) by after e-b exposure grafting of styrene.

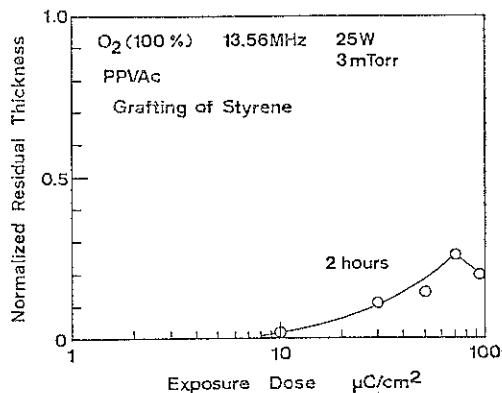


Fig. 14 Plasma development characteristics of plasma-polymerized vinylacrylate (PPVAc) grafted styrene after e-b exposure.

5. 今後のドライ現像リソグラフィ

5.1 ドライ現像レジストに関する考察

ポジ電子線あるいはX線レジストに対する溶液現像では、主鎖切断によって60モノマー程度の中分子量になったときに、高分子の分子運動が盛んになることによって溶媒分子が高分子膜中に拡散し溶解速度が増加する。ポジホトレジストに於いては光化学反応によって高分子の溶媒に対する新和力を増し可溶化する。これに対し、ドライ現像が可能となるためには、最終的に数モノマーの低分子量まで切断を進行させる効果が必要である。

これまでの知見から、次のような効果はドライ現像ホトレジストあるいはドライ現像X線レジストの実現のために利用できることが推測される。i) スチレンのごとき耐エッチ性の高いモノマーについて、耐エッチ性には分子量依存性（高分子量で高耐エッチ性）がある。ii) 架橋の程度の増加も耐エッチ性を増す。iii) 超薄耐エッチ層は特異な高エネルギー照射感度を示す。iv) 中程度の分子量では溶媒のみでなく低分子気体の拡散も盛んになる。v) グラフト反応による2次的な性質の変化を利用する。vi) レジストに吸蔵された低分子の拡散除去も利用できる。

5.2 高感度X線レジストに関する考察

Fig. 15 は線源の広がり D にもとづく半影ボケ Δ とギャップ変動 dG にもとづく位置ずれ ϵ とが、線源とマスクの距離 L 、マスクとウエハのギャップ G 、照射領域寸法 d とどのような関係にあるかを示す。これ等は

$$\Delta = D(G/L) \quad (10)$$

$$\epsilon = dG(L/d) \quad (11)$$

の関係で与えられる。 Δ を小さくするためには D を小さく L を大きくする必要があるが、 D を小さくすると単位面積当りの電子線入力が大きくなるので冷却能力にもとづく限界がある。対陰極を円推状凹みとすることによって冷却面積を増したものが固定対陰極X線源としては最も輝度が高く、3mm ϕ に4kWの電子線を照射することができた。

電子線入力 P とX線束 Φ の関係は

$$\Phi = 30 \cdot 10^{-6} (P/L^2) \quad (12)$$

で与えられ、感度 s と照射時間 T とは

$$s = \Phi T \quad (13)$$

で結ばれる。これからスループット (秒/cm²) は

$$T/A_0 = (30 \cdot 10^{-6})^{-1} P^{-1} (L/d)^2 s \quad (14)$$

で与えられる。Table 7 にまとめたように、2mJ/cmの感度のX線レジストがあれば0.6sec/cm²のスループットが得られ固定対陰極X線源で十分なスループットが

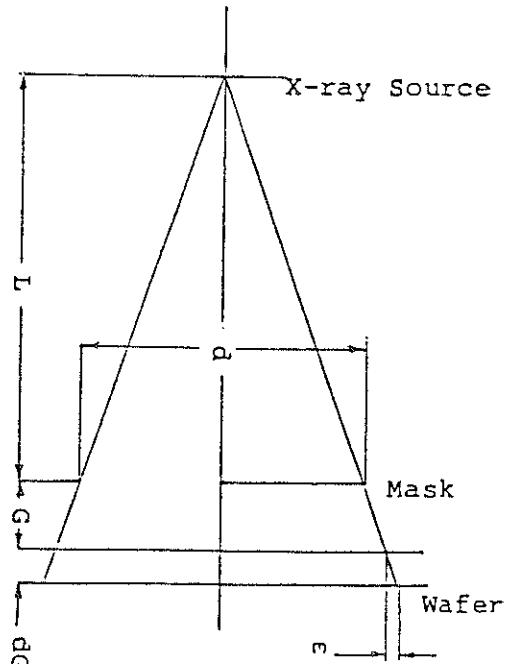
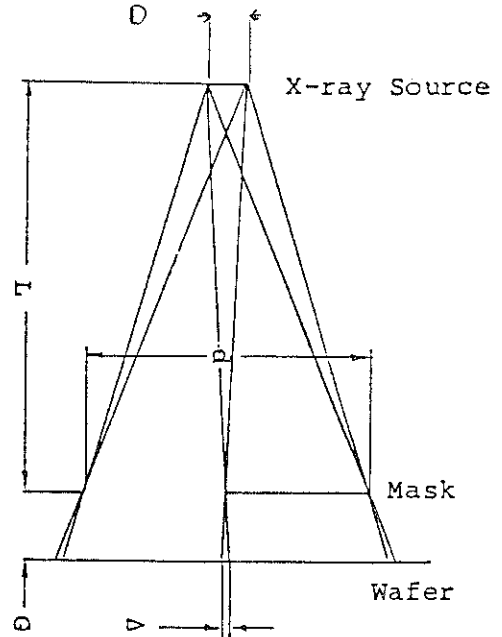


Fig. 15 Origin of diffuse exposure resolution limit Δ and pattern shift ϵ with proximity X-ray lithography.

得られることわかる。

Table 8 は現在知られているX線レジストの感度を示す。ネガレジストについては必要な感度に近いものがある。

Table 7 Requirement for X-ray resist sensitivity.

$\Delta = (GD)/L$	$\Phi = 30 \cdot 10^{-6} \cdot P/L^2$	$s = \Phi T$
$T/A_0 = T/nA = (30 \cdot 10^{-6})^{-1} P^{-1} (L/d)^2 s$		
Δ : Nominal Resolution	G : Proximity Gap	
D : Effective Diameter of X-Ray Source		
L : Distance from Source to Mask		
s : Sensitivity	Φ : X-Ray Flux	
P : Electron Beam Power		
n : Number of Steps	A : Area of Exposure	
A_0 : Area of Wafer		
T : Total Exposure Time		
$(L/d)=6$	$P=4 \text{ kW}$	$s=2 \text{ mJ/cm}^2$
$T/nA=0.6 \text{ sec/cm}^2$		

Table 9 High sensitivity X-ray resist design.

High Sensitivity E-Beam Resist			
$Q_e = (A/M)d\lambda_0 q/(i_{ev} V_e)$	Scission/eV		
$A=6 \cdot 10^{23}$	$M=100$	$d=10^{-4}$	
$q=1.6 \times 10^{-19}$	$j_{ev}=5 \cdot 10^{-6}$	$\lambda_0=0.15$	
$Q_e=0.14$	$V_e=2 \cdot 10^4$		
High Sensitivity X-Ray Resist			
$Q_x = (A/M)d'\lambda_m q/(J_{xm} V)$	$a=2$		
$Q_x = a \cdot Q_e$	$\lambda_m=0.015$		
$(J_{xm} V_x) = (A/M)d'\lambda_m q/Q_x$	$d'=4 \times 10^{-4}$		
	$(J_{xm} V_x)=2 \times 10^{-3} \text{ J/cm}^2$		

Table 8 Sensitivity and γ value of typical negative-working and positive-working X-ray resist.

negative working	$n(dl/g)$	sensitivity (mJ/cm ²)		γ		positive working	sensitivity (mJ/cm ²)		γ
		s^0	$s^{0.5}$				s_0		
	COP	0.45	59	185	1.0		PMMA	2500	2
	DCPA	1.85	3.5	8.4	1.3		FBM	53	2.5

るが、ポジレジストについては25倍ほどの感度の増加が必要である。又この値は溶液現像についてのものであるからドライ現像によって2 mJ/cm²の感度を実現するには、さらに10倍ほどの感度の増加を必要とする。しかしながら前節の考察はドライ現像でも溶液現像と同じ程度の分子量低下によって現像完了に至るプロセスを考えうる可能性を示している。又25倍の感度の増加の大部分は、電子線レジストの場合と同様重原子による増感によって達成できうるものと考えられる。**Table 9**はこのような考え方でX線レジスト設計の方針をまとめたものである。

6. おわりに

本稿では著者の研究室に於ける知見以外の知見を十分

紹介することができなかったが、今後の研究に関する考察には他の研究が参考にされている。又文献を引用する煩雑を避けた。以下の解説中の文献表を参考にされたい。

- 「超 LSI 時代のプラズマ化学」4章, 8章, (工業調査会・1983年)
- 「プラズマ反応を応用した新材料創生技術の展開の可能性に関する調査」(未来工学研究所 1983年)
(科学技術振興調整費による)
- 堀勝・服部秀三・森田慎三・谷橋慎太郎「プラズマ重合メタクリル酸メチル重合機構とレジスト特性評価」(日化誌 No. 10, 1984)