

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 8 月 25 日(25.08.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/102064 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/28 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) H01L 21/3205 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) H01L 33/40 (2010.01)
G03F 7/26 (2006.01) H01S 5/042 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/073768

(22) 国際出願日: 2010 年 12 月 28 日(28.12.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-034545 2010 年 2 月 19 日(19.02.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J
S R 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒
1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 周布本 真
也 (SHUFUMOTO, Shinya) [JP/JP]; 〒 1058640 東京

都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会
社内 Tokyo (JP). 石川 悟司 (ISHIKAWA, Satoshi)
[JP/JP]; 〒 1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番
2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 佐古 明理
(SAKO, Akari) [JP/JP]; 〒 1058640 東京都港区東新
橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo
(JP). 山村 哲也 (YAMAMURA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒
1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J
S R 株式会社内 Tokyo (JP). 有村 雄一朗
(ARIMURA, Yuichiro) [JP/JP]; 〒 1058640 東京都港
区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内
Tokyo (JP). 花村 政暁 (HANAMURA, Masaaki) [JP/
JP]; 〒 1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2
号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT
PATENT FIRM); 〒 1410031 東京都品川区西五反
田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階
Tokyo (JP).

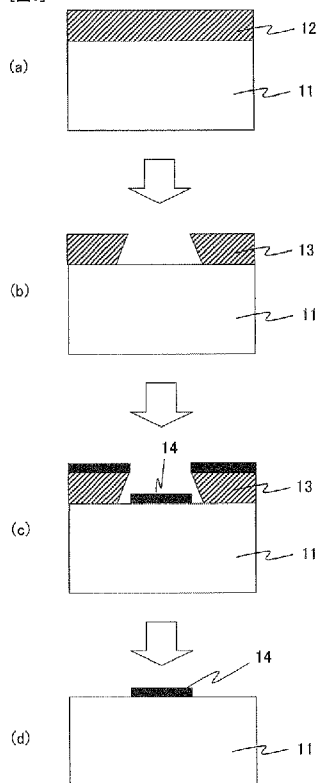
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMATION OF ELECTRODE ON n-TYPE SEMICONDUCTOR LAYER

(54) 発明の名称: n 型半導体層上の電極の形成方法

[図3]



(57) Abstract: Disclosed is a method for forming an electrode on an n-type semiconductor satisfactorily by a lift-off process. Specifically disclosed is a method for forming an electrode on an n-type semiconductor layer, which is characterized by comprising the steps of: forming resist patterns on the n-type semiconductor layer by a lithography technique using a chemically amplified negative-type resist; forming a metal film between the resist patterns; and detaching the resist patterns to produce an electrode that comprises the metal film and is formed on the n-type semiconductor layer.

(57) 要約: 本発明は、リフトオフ法により n 型半導体上に電極を良好に形成できる方法を提供することを目的とする。本発明の n 型半導体層上の電極の形成方法は、化学増幅型ネガ型レジストを用いたリソグラフィー法により n 型半導体層上にレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターン間に金属膜を形成する工程と、前記レジストパターンを剥離し、前記 n 型半導体層上に形成された前記金属膜からなる電極を得る工程とを含むことを特徴とする。



BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： n 型半導体層上の電極の形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、n 型半導体層上の電極の形成方法に関する。より詳しくは、半導体発光素子の n 型半導体層上の電極の形成方法、該形成方法により得られる電極、および該形成方法に用いられる化学増幅型ネガ型レジストに関する。

背景技術

[0002] 半導体レーザー、LED および有機 EL 等の半導体発光素子の製造方法において、電氣的接続を行うために、上部電極や下部電極が形成される。特に上部電極と下部電極が同じ向きとなるトレンチ型の半導体発光素子では、n 型半導体層上に下部電極を形成する必要がある。この電極の形成方法としては、リフトオフ法といわれる、レジストを用いたリソグラフィー法による電極の形成方法が知られている（特許文献 1～3）。

[0003] しかしながら、従来のレジストを用いたリソグラフィー法による電極の形成方法では、電極形成後のレジストの剥離等を考慮してポジ型レジストが用いられてきたが、ポジ型レジストを用いた場合、露光により発生する酸の拡散が n 型半導体層の表面に近い側で阻害される傾向にあった。特に窒化物半導体を用いた場合、この傾向が顕著に表れる。そのため、ポジ型レジストから得られるレジストパターンは、図 1 に示すような、すそ引き形状（フットイング形状）となり、レジスト剥離後の電極はエッジ部分にバリを有するものになってしまうため、電極形成には好ましくないという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開 2009-170655 号公報

特許文献2：特開 2004-047662 号公報

特許文献3：特開平 08-340132 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、上述した従来技術の課題を解決しようとするものであり、リフトオフ法により n 型半導体層上に電極を良好に形成できる方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、図 2 に示すような逆テーパー形状のレジストパターンを形成できるレジストを用いることにより、MOCVD（有機金属気相成長法）等で電極を形成する際に良好な形状の電極を形成できるとともに、電極形成後に良好にレジストを剥離することができることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0007] 本発明としては、例えば以下の態様が挙げられる。
- [0008] [1] 化学増幅型ネガ型レジストを用いたリソグラフィ法により n 型半導体層上にレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターン間に金属膜を形成する工程と、前記レジストパターンを剥離し、前記 n 型半導体層上に形成された前記金属膜からなる電極を得る工程とを含むことを特徴とする n 型半導体層上の電極の形成方法。
- [0009] [2] 前記 n 型半導体層が、半導体発光素子における n 型半導体層であることを特徴とする [1] に記載の n 型半導体層上の電極の形成方法。
- [0010] [3] 前記化学増幅型ネガ型レジストが、前記リソグラフィ法に用いる露光光の波長を光吸収する化合物を含有することを特徴とする [1] または [2] に記載の n 型半導体層上の電極の形成方法。
- [0011] [4] 前記化学増幅型ネガ型レジストが、酸の作用により架橋反応を起こす架橋剤として、メチロール基又はアルコキシメチロール基を有する化合物を含有することを特徴とする [1] ～ [3] のいずれかに記載の n 型半導体層上の電極の形成方法。
- [0012] [5] 前記メチロール基またはアルコキシメチロール基を有する化合物がメラミン化合物であることを特徴とする [4] に記載の n 型半導体層上の

電極の形成方法。

- [0013] [6] 前記 n 型半導体層が n 型窒化物半導体からなることを特徴とする [1] ～ [5] のいずれかに記載の n 型半導体層上の電極の形成方法。
- [0014] [7] [1] ～ [6] のいずれかに記載の n 型半導体層上の電極の形成方法により得られたことを特徴とする n 型半導体層上の電極。
- [0015] [8] [1] ～ [6] のいずれかに記載の n 型半導体層上の電極の形成方法に用いられる化学増幅型ネガ型レジスト。
- [0016] [9] アルカリ可溶性重合体 (A)、感放射線性酸発生剤 (B) および酸の作用により架橋反応を起こす架橋剤 (C) を含有することを特徴とする [8] に記載の化学増幅型ネガ型レジスト。
- [0017] [10] 前記 n 型半導体層上の電極の形成方法におけるリソグラフィー法に用いる露光光の波長を光吸収する化合物 (D) をさらに含有することを特徴とする [9] に記載の化学増幅型ネガ型レジスト。

発明の効果

- [0018] 本発明によれば、n 型半導体層上に良好な逆テーパ形状のレジストを形成できるため、良好な形状の電極を形成できるとともに、電極形成後に良好にレジストを剥離することができる。特に、本発明は、フットィング形状となる傾向が強い窒化物半導体層上においても、良好な逆テーパ形状のレジストを形成できるという格別な効果を奏するものである。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1] ポジ型レジストを用いた場合のパターン形状 (フットィング形状) を示す模式図である。
- [図2] ネガ型レジストを用いた場合のパターン形状 (逆テーパ形状) を示す模式図である。
- [図3] 本発明の電極形成方法の概略図である。
- [図4] 電流阻止型の半導体発光素子の断面図である。

発明を実施するための形態

- [0020] 以下、本発明に係る n 型半導体層上の電極の形成方法について詳細に説明

する。

[0021] 本発明に係る n 型半導体層上の電極の形成方法は、化学増幅型ネガ型レジスト（以下、単に「ネガ型レジスト」または「レジスト」ともいう。）を用いたリソグラフィ法により n 型半導体層上にレジストパターンを形成する工程（以下「工程（１）」ともいう。）と、前記レジストパターン間に金属膜を形成する工程（以下「工程（２）」ともいう。）と、前記レジストパターンを剥離し、前記 n 型半導体層上に形成された前記金属膜からなる電極を得る工程（以下「工程（３）」ともいう。）とを含むことを特徴とする。なお、リソグラフィ法とは、感放射線性組成物から得られる塗膜に、必要に応じてマスクを介して、放射線（波長の限定はない）を選択的に照射し、その後現像することによりパターンを形成する方法の総称である。

[0022] [n 型半導体層]

上記 n 型半導体層は、n 型半導体からなること以外は特に限定されないが、n 型窒化物半導体からなることが好ましく、該窒化物半導体としては、例えば、GaN、AlN、InN、InGa_xN_{1-x}、AlGa_xN_{1-x}、InAlGa_xN_{1-x}、GaPN、Ga_xN_{1-x}As、InGa_xPN、InGa_xAsN、AlGa_xPN、AlGa_xAsN、AlInGa_xPN、AlInGa_xAsN、AlGa_xPAsN、InGa_xPAsN、AlInGa_xPAsNなどが挙げられる。本発明によれば、ポジ型レジストを用いた場合にフットイング形状となる傾向が強い窒化物半導体層上にも良好な逆テーパ形状のレジストパターンを形成することができ、その結果、良好な形状の電極を形成することができる。また、上記 n 型半導体層が半導体発光素子における n 型半導体層であることが、本発明の好ましい態様である。

[0023] [半導体発光素子]

半導体発光素子の電極の構成や形状としては、例えば、上部電極と下部電極が対向するような通常型、および、上部電極と下部電極が同じ向きにあるトレンチ型などが挙げられる。また、半導体発光素子の半導体層の構成や形状としては、例えば、ダブルヘテロ接合型および量子井戸接合型などが挙げ

られる。

[0024] 半導体発光素子の構成や形状の具体例としては、例えば、特開２００９－１７０６５５号公報、特開２００７－１７３５３０号公報、特開２００７－１５７７７８号公報、特開２００５－２９４８７０号公報、特開２００４－２９６９７９号公報、特開２００４－０４７６６２号公報、特開２００３－２４３７０３号公報、特開２００３－８６８４１号公報、特開２００２－３２９８８５号公報、特開２００２－０６４２２１号公報、特開２００１－２７４４５６号公報、特開２００１－１９６６２９号公報、特開２００１－１７７１４７号公報、特開２００１－０６８７８６号公報、特開２０００－２６１０２９号公報、特開２０００－１２４５０２号公報、特開平１０－２９４５３１号公報、特開平０９－３１２４４２号公報および特開平０９－２３７９１６号公報に記載の構成や形状が挙げられる。

[0025] 半導体発光素子の代表例として、図４に電流阻止型の半導体発光素子の断面図を示す。図４の半導体発光素子は、サファイヤ基板１００上に、バッファ層１０１、半導体層１１０、電流拡散層１２０、上部電極１３１の順に設けられている。そして、前記上部電極１３１に接せず上部電極の下方に位置し、かつ前記電流拡散層１２０により覆われるように、電流阻止層１４０が設けられている。半導体層１１０はダブルヘテロ接合型であり、バッファ層１０１上に、ｎ型クラッド層１１１、活性層１１２、ｐ型クラッド層１１３の順に設けられている。下部電極１３２は、前記ｎ型クラッド層の一部分上に設けられ上部電極１３１と同じ向きに設けられている。

[0026] バッファ層１０１、半導体層１１０、電流拡散層１２０および電流阻止層１４０は、公知の方法、例えば、気相エピタキシャル成長法、液相エピタキシャル成長法、ハイドライド気相成長法、有機金属気相成長法（ＭＯＣＶＤ法）、分子線エピタキシャル法（ＭＢＥ法）、有機金属分子線エピタキシャル法（ＭＯＭＢＥ法）およびスパッタ法などにより膜を形成後、必要に応じて、レジストをマスクとしたエッチングや研削により形成することができる。

[0027] [工程（１）]

本発明の工程（１）では、ネガ型レジストを用いたリソグラフィ法により n 型半導体層上にレジストパターンを形成する。

[0028] より具体的には、図 3（a）、（b）に示すように、 n 型半導体層 11 の直上に、ネガ型レジスト組成物を n 型半導体層 11 と接するように塗布して乾燥することによりレジスト膜（塗膜）12 を形成し、該レジスト膜 12 に、必要に応じて所望のパターンを有するマスクを介して、放射線を照射（露光）した後、現像することによりレジストパターン 13 を形成する。

[0029] レジスト組成物の塗布方法としては、例えば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピンコート法などが挙げられる。なお、塗膜の厚さは、塗布手段やレジスト組成物の固形分濃度および粘度等を調整することにより、適宜制御することができる。例えば、スピンコート法の場合、回転数を変えることで塗膜の厚さを制御することができる。

[0030] 露光に用いられる放射線としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、 g 線ステッパ、 h 線ステッパ、 i 線ステッパ、 KrF ステッパ、 ArF ステッパ、EB 露光装置等から照射される、紫外線、電子線およびレーザ光線などが挙げられる。また、露光量は、使用する光源および塗膜の膜厚などによって適宜設定することができ、例えば、高圧水銀灯から照射される紫外線の場合、塗膜の膜厚 $0.05 \sim 50 \mu m$ では、 $100 \sim 20,000 J/m^2$ 程度とすることができる。

[0031] 通常、露光後の塗膜に対して加熱処理（以下、この加熱処理を「PEB」ともいう。）を行う。PEBを行うことにより、露光によって発生した酸をより効率よく作用させることができる。PEB 条件は、塗膜形成に用いられたレジスト組成物の成分および固形分濃度、ならびに塗膜の膜厚等によって異なるが、通常、 $50 \sim 180^\circ C$ 、好ましくは $60 \sim 150^\circ C$ で、 $1 \sim 60$ 分程度である。

[0032] その後、未露光部を、アルカリ性現像液等により現像して、溶解、除去することにより、所望のパターンを形成することができる。現像方法としては

、例えば、シャワー現像法、スプレー現像法、浸漬現像法およびパドル現像法などが挙げられる。現像条件は、通常、20～40℃で0.5～10分程度である。

[0033] アルカリ性現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等のアルカリ性化合物を、1～10質量%濃度となるように水に溶解させたアルカリ性水溶液が挙げられる。また、アルカリ性水溶液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性の有機溶剤および界面活性剤などを適量配合することもできる。なお、アルカリ性現像液で現像した後は、通常、水で洗浄し、乾燥させる。

[0034] 現像後、加熱処理を行ってレジストパターンをさらに硬化させてもよい。このような硬化条件は特に限定されないが、通常、50～600℃の温度で、より好ましくは、1分～10時間程度である。この現像後の加熱処理は、得られたレジストパターンの硬化を十分に進行させたり、その変形を防止するために、二段階以上の工程で実施してもよい。例えば、第一段階で100～250℃の温度で5分～2時間程度加熱し、第二段階で250～500℃の温度で10分～10時間程度加熱することにより、レジストパターンを硬化させてもよい。

[0035] [ネガ型レジスト]

上記ネガ型レジストとしては、特に限定されないが、例えば、アルカリ可溶性重合体と、ラジカル重合性の不飽和結合基を有する化合物と、感放射線性ラジカル発生剤とを含有する組成物；アルカリ可溶性重合体と、酸の作用により架橋反応を起こす化合物と、感放射線性酸発生剤とを含有する組成物；アルカリ可溶性であり、かつラジカル重合性の不飽和結合基を有する重合体と、感放射線性ラジカル発生剤とを含有する組成物；アルカリ可溶性であり、かつ酸の作用により架橋反応起こす基を有する重合体と、感放射線性酸発生剤とを含有する組成物などが挙げられる。これらの中では、アルカリ可溶性重合体（A）、感放射線性酸発生剤（B）（以下「酸発生剤（B）」と

もいう。) および酸の作用により架橋反応を起こす架橋剤 (C) を含有する組成物が好ましい。また、上記ネガ型レジストは、上記リソグラフィ法に用いる露光光の波長を光吸収する化合物 (D) (以下「光吸収化合物 (D)」ともいう。) をさらに含有することが、より好ましい。さらに、上記ネガ型レジストは、本発明の効果を損なわない範囲で、他の成分を含有してもよい。以下、本発明で用いられるネガ型レジストとして好ましい態様を説明するが、本発明は下記態様に限定されるものではない。

[0036] <アルカリ可溶性重合体 (A)>

上記アルカリ可溶性重合体とは、該重合体からなる塗膜の、2.38質量%のテトラアンモニウムハイドロオキサイド水溶液 (アルカリ性の液) に対する溶解度が、100 Å/秒以上となる (共) 重合体のことである。

[0037] このようなアルカリ可溶性重合体 (A) としては、例えば、ノボラック樹脂の他、ポリヒドロキシスチレンおよびその共重合体、フェノールーキシリレングリコール縮合樹脂、クレゾールーキシリレングリコール縮合樹脂、フェノールージシクロペンタジエン縮合樹脂、ポリベンゾオキサゾール前駆体などが挙げられる。これらの中では、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンおよびその共重合体、ならびにポリベンゾオキサゾール前駆体が好ましい。これらの樹脂は、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

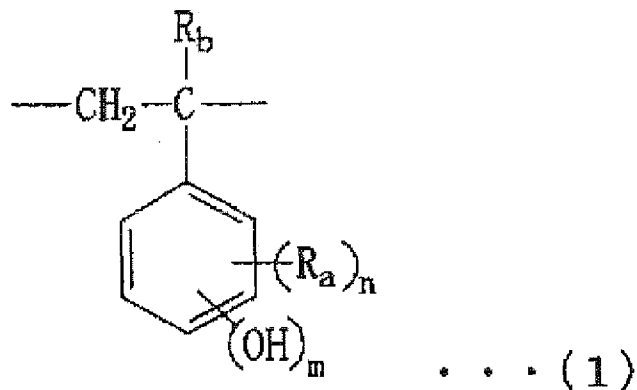
[0038] 上記ノボラック樹脂は、触媒の存在下でフェノール類とアルデヒド類とを縮合させて得られる。上記フェノール類としては、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-ブチルフェノール、*m*-ブチルフェノール、*p*-ブチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、 α -ナフトール、 β -ナフトールなどが挙げられる。また、上記アルデヒド類としては、例えば

、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒドなどが挙げられる。

[0039] このようなノボラック樹脂としては、具体的には、フェノール／ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、クレゾール／ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、フェノール－ナフトール／ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂などが挙げられる。

[0040] 上記ポリヒドロキシスチレンおよびその共重合体としては、具体的には、下記一般式（１）で示される構造単位（１）および下記一般式（２）で示される構造単位（２）からなる共重合体（Ａ１）が好適に用いられる。前記共重合体（Ａ１）は、構造単位（１）を形成し得るモノマーと、構造単位（２）を形成し得るモノマーとの共重合体である。

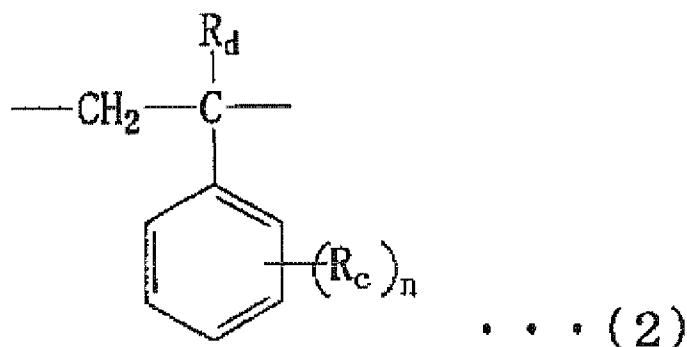
[0041] [化１]



[0042] 式（１）中、Raは炭素数１～４のアルキル基、アルコキシ基またはアリル基を表す。Rbは水素原子またはメチル基を表す。nは０～３の整数、mは１～３の整数である。

[0043]

[化2]



[0044] 式(2)中、Rcは炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基またはアリル基を表す。Rdは水素原子またはメチル基を表す。nは0～3の整数である。

[0045] 上記構造単位(1)を形成し得るモノマーとしては、例えば、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、m-イソプロペニルフェノール、o-イソプロペニルフェノールなどが挙げられる。これらの中では、p-ヒドロキシスチレンおよびp-イソプロペニルフェノールが好ましい。

[0046] 上記構造単位(1)は、例えば、t-ブチル基、アセチル基などで水酸基が保護されたモノマーを重合して得てもよい。得られた重合体または共重合体は、公知の方法、たとえば、酸触媒下で脱保護することにより、ヒドロキシスチレン系構造単位に変換される。

[0047] 上記構造単位(2)を形成し得るモノマーとしては、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン、p-メトキシスチレンなどが挙げられる。これらの中では、スチレンおよびp-メトキシスチレンが好ましく、スチレンがより好ましい。

[0048] これらのモノマーは、それぞれ1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0049] 上記共重合体(A1)は、構造単位(1)を形成し得るモノマーと、構造単位(2)を形成し得るモノマーとの共重合体であり、本質的に構造単位(1)および構造単位(2)のみからなることが好ましいが、その他のモノマ

ーが共重合されていてもよい。

- [0050] 上記その他のモノマーとしては、例えば、不飽和カルボン酸またはそれらの酸無水物類、上記不飽和カルボン酸のエステル類、不飽和ニトリル類、不飽和アミド類、不飽和イミド類、脂環式骨格を有する化合物、不飽和アルコール類、N-ビニルーε-カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾールなどが挙げられる。
- [0051] 上記共重合体（A1）において、構造単位（1）と構造単位（2）との合計100質量部に対して、その他のモノマーから形成される構造単位の量は100質量部以下であり、好ましくは50質量部以下であり、より好ましくは25質量部以下である。
- [0052] 上記共重合体（A1）中、構造単位（1）の含有量は10～99モル%であり、好ましくは20～97モル%、より好ましくは30～95モル%であり、構造単位（2）の含有量は90～1モル%であり、好ましくは80～3モル%、より好ましくは70～5モル%である（ただし、共重合体（A1）を構成する構造単位の全量を100モル%とする。）。構造単位（1）および構造単位（2）の含有量が上記範囲外であると、パターニング特性が低下することがあり、硬化膜の熱衝撃性などの物性が低下することがある。
- [0053] 上記共重合体（A1）において、構造単位（1）と構造単位（2）と上記その他のモノマーから形成される構造単位との配列は特に限定されず、共重合体（A1）はランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれであっても構わない。
- [0054] 上記共重合体（A1）を得るには、構造単位（1）を形成し得る化合物またはその水酸基を保護した化合物と、構造単位（2）を形成し得るモノマーと、必要に応じて上記その他のモノマーとを、開始剤の存在下、溶剤中で重合させればよい。重合方法は特に限定されず、所望の分子量の化合物を得るために、ラジカル重合やアニオン重合などにより行えばよい。
- [0055] 上記重合体（A）の分子量は特に限定されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法で測定したポリスチレン換算の重量平均分

子量 (M_w) が、たとえば 200,000 以下、好ましくは 2,000 ~ 100,000 である。 M_w が前記下限未満であると、硬化膜の耐熱性や伸びなどの物性が低下することがあり、前記上限を超えると、他成分との相溶性が低下したり、パターンニング特性が低下することがある。

[0056] <感放射線性酸発生剤 (B)>

上記酸発生剤 (B) は、上記露光により酸を発生する成分である。酸発生剤 (B) により発生した酸の触媒作用により、架橋剤 (C) が架橋反応を起こし、ネガ型のパターンを形成することができる。

[0057] 上記酸発生剤 (B) としては、放射線などの照射により酸を発生する化合物であれば特に限定されないが、例えば、オニウム塩化合物 (チオフェニウム塩化合物を含む)、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物などを挙げることができる。これらの中でも、ネガ型レジストの解像度や感度の点から、オニウム塩化合物およびハロゲン含有化合物が好ましく、チオフェニウム塩化合物およびトリアジン構造を有するハロゲン含有化合物がより好ましい。

[0058] 上記オニウム塩化合物としては、例えば、4,7-ジ- n -ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウム塩化合物、1-(4- n -ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩化合物、1-(6- n -ブトキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩化合物、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム塩化合物などのチオフェニウム塩化合物；ビス(4- t -ブチルフェニル)ヨードニウム塩化合物、ジフェニルヨードニウム塩化合物などのヨードニウム塩化合物；トリフェニルスルホニウム塩化合物、4- t -ブチルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物などのスルホニウム塩化合物；ホスホニウム塩化合物；ジアゾニウム塩化合物；ピリジニウム塩化合物などが挙げられる。

[0059] 上記ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物などが挙げられる。具体的には、1, 10-ジブロモ-n-デカン、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン、ならびに、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、4-メトキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、スチリル-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-トリクロロメチル(ピペロニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-(4-メトキシスチリル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(1, 3-ベンゾジオキサール-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジンおよび2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エチニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン等のトリアジン構造を有する化合物などが挙げられる。

[0060] 上記酸発生剤(B)は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、上記酸発生剤(B)の配合量は、ネガ型レジストの感度、解像度、パターン形状などを確保する観点から、上記重合体(A) 100質量部に対して、好ましくは0.1~30質量部であり、より好ましくは0.1~20質量部であり、さらに好ましくは0.1~15質量部である。配合量が前記範囲内にあると、感度および解像性に優れ、組成物が十分に硬化して硬化膜の耐熱性が向上するとともに、放射線に対して良好な透明性を有し、パターン形状の劣化が起こりにくくなる。

[0061] <架橋剤(C)>

上記架橋剤(C)は、放射線の作用により上記酸発生剤(B)より発生する酸の存在下で、架橋構造を形成し得る化合物である。このような架橋剤(C)としては、前記作用を示す化合物であれば特に限定されないが、金属膜形成時におけるレジストパターンへの負荷に対抗できるパターンを形成できることから、メチロール基またはアルコキシメチロール基を有する化合物が

好ましい。

[0062] 上記メチロール基またはアルコキシメチロール基を有する化合物としては、たとえば、メチロール基またはアルコキシメチロール基を有する、メラミン系化合物、尿素系化合物、ベンゾグアナミン系化合物およびグリコールウリル系化合物などが挙げられる。これらの中では、メチロール基またはアルコキシメチロール基を有する、メラミン化合物、ベンゾグアナミン系化合物およびグリコールウリル系化合物が好ましく、特に、金属膜形成時にかかる熱履歴に対抗できる耐熱性に優れたパターンを形成できることから、メチロール基またはアルコキシメチロール基を有するメラミン化合物が好ましい。

[0063] 上記メチロール基またはアルコキシメチロール基を有するメラミン化合物としては、例えば、メトキシメチル化メラミン、エトキシメチル化メラミン、*n*-プロポキシメチル化メラミン、*n*-ブトキシメチル化メラミン等が挙げられ、さらに具体的には、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミンなどが挙げられる。

[0064] 上記メチロール基またはアルコキシメチロール基を有するベンゾグアナミン系化合物としては、例えば、テトラメチロールベンゾグアナミン、アルキル化メチロールベンゾグアナミン（アルキル化の数は1～4個である。またアルキルとは炭素数1～6のアルキル基のことである。）などが挙げられる。

[0065] 上記メチロール基またはアルコキシメチロール基を有するグリコールウリル系化合物としては、例えば、メトキシメチル化グリコールウリル、エトキシメチル化グリコールウリル、*n*-プロポキシメチル化グリコールウリル、*n*-ブトキシメチル化グリコールウリル等が挙げられ、さらに具体的には、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラブトキシメチルグリコールウリルなどが挙げられる。

[0066] 上記架橋剤（C）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、上記架橋剤（C）の配合量は、上記重合体（A）100質量部に対して、好ましくは3～60質量部、より好ましくは3～40質

量部、さらに好ましくは5～30質量部である。この場合、架橋剤の配合量が少なすぎると、架橋反応を十分進行させることが困難となり、レジストとして、残膜率が低下したり、パターンの膨潤や蛇行等を来しやすくなり、また架橋剤の配合量が多すぎると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

[0067] <光吸収化合物(D)>

上記光吸収化合物(D)は、上記リソグラフィ法に用いる露光光の波長を光吸収する化合物であり、上記ネガ型レジストが該光吸収化合物(D)を含有することにより、光がn型半導体基板まで透過できなくなるため、より大きな逆テーパー形状のレジストパターンを形成することができる。

[0068] 上記光吸収化合物(D)としては、例えば、クルクミン、3-メチル-5-ヒドロキシ-1-(フェニル)-4-(トリルアゾ)-ピラゾールなどが挙げられる。

[0069] 上記光吸収化合物(D)は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、上記光吸収化合物(D)の配合量は、上記重合体(A)100質量部に対して、好ましくは0.01～20質量部、より好ましくは0.05～10質量部、さらに好ましくは0.1～5質量部である。配合量が前記範囲内にあると、レジストパターンの逆テーパー形状が良好に形成でき、かつ、感度を落とさずにレジストパターンを形成することができる。

[0070] <他の成分>

上記他の成分としては、例えば、溶剤、界面活性剤、溶解性補助剤、架橋ポリマー粒子、密着助剤、レベリング剤、消泡剤、架橋促進剤、酸拡散制御剤、増感剤、増感助剤などが挙げられる。

[0071] 上記溶剤は、レジスト組成物の取り扱い性を向上させたり、粘度や保存安定性を調節するために添加される。このような溶剤としては、特に限定されないが、例えば、

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコール

モノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；

プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、ブチルカルビトール等のカルビトール類；

乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル等の乳酸エステル類；

酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；

N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチル

アセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；

γ-ブチロラクトン等のラクトン類

などの有機溶媒が挙げられる。

[0072] 上記溶剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、溶剤の配合量は、組成物を均一な状態にすることができれば特に制限されないが、上記重合体100質量部に対して、好ましくは10～500質量部、より好ましくは100～300質量部、さらに好ましくは150～250質量部である。

[0073] 上記界面活性剤は、塗膜平坦化、基板外周平坦化、ストリエーションなどを改善するために添加される。このような界面活性剤としては、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、アクリル系界面活性剤などが挙げられる。より具体的には、エフトップEF301、EF303、EF352（トーケムプロダクツ社製）、メガファックF171、F172、F173（大日本インキ化学工業社製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム社製）、サーフロンS-381、S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子社製）、フタージェント250、251、222F、FTX-218（ネオス社製）等のフッ素系界面活性剤などが挙げられる。

[0074] 上記界面活性剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、上記界面活性剤は、上記重合体（A）100質量部に対して、好ましくは0.01～1質量部、より好ましくは0.01～0.5質量部である。

[0075] 上記溶解性補助剤としては、例えば、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルエタン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1,3-ビス[1-（4-ヒドロキシフェニル）-1-メチルエチル]ベンゼン、1,4-ビス[1-（4-ヒドロキシフェニル）-1-メチルエチル]ベンゼン、4,6-ビ

ス [1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタン、1, 1, 2, 2-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、4, 4'-[1-{4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル}エチリデン]ビスフェノール、4, 4'-[1-{4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル}エチリデン]ビスフェノールなどが挙げられる。

[0076] 上記溶解性補助剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、上記溶解性補助剤の配合量は、上記重合体(A) 100質量部に対して、好ましくは1~50質量部、より好ましくは2~30質量部、さらに好ましくは3~20質量部である。

[0077] 上記酸拡散制御剤としては、特開2008-192774号公報に記載の酸拡散制御剤、例えば、

n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類；

ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類；

トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；

尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア

、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリ-*n*-ブチルチオウレア等のウレア化合物；

イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチル-1*H*-イミダゾール等のイミダゾール類；

ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン、2, 2' : 6' , 2' ' -ターピリジン等のピリジン類；

ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類；

N, N-ジシクロヘキシルカルバミン酸-1, 1-ジメチルエチルエステル、N-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-アダマンチルアミン、(S)-(−)-1-(*t*-ブトキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、(R)-(+) -1-(*t*-ブトキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、N-*t*-ブトキシカルボニルピロリジン、N-*t*-ブトキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール、N-*t*-アミロキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-*t*-アミロキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-アミロキシカルボニル-2-アダマンチルアミン、(S)-(−)-1-(*t*-アミロキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、(R)-(+) -1-(*t*-アミロキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、N-*t*-アミロキシカルボニルピロリジン、N-*t*-アミロキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン、N-*t*-アミロキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のカルバミン酸エステル構造を有するアミン；

ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、
 ピペリジン、ピペリジンエタノール、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジ
 オール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1-(4-モルホリニル)エ
 タノール、4-アセチルモルホリン、3-(N-モルホリノ)-1, 2-プ
 ロパンジオール、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-
 ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-
 ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-
 -(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(
 3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(
 4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェ
 ニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフ
 ェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル
)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル、1-(2-ヒド
 ロキシエチル)-2-イミダゾリジノン、2-キノキサリノール、N, N,
 N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N
 , N, N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン等のその
 他アミン類などが挙げられる。

[0078] これら酸拡散制御剤の中でも、良好な逆テーパ形状が得やすいことから、カルバミン酸エステル構造を有するアミンが好ましい。

[0079] 上記酸拡散制御剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、上記酸拡散制御剤の配合量は、上記重合体(A) 100質量部に対して、好ましくは0.001~10質量部、より好ましくは0.005~5質量部、さらに好ましくは0.01~1質量部である。

[0080] [工程(2)]

本発明の工程(2)では、図3(c)に示すように、上記工程(1)で形成されたレジストパターン13間に金属膜14を形成する。このようにしてレジストパターン間に形成された金属膜が電極となる。金属膜の形成方法と

しては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法などが挙げられる。電極を構成する金属材料は特に限定されないが、例えば、金、銀、銅、白金、パラジウム、ニッケル、アルミニウムや、これらの２種以上の合金が挙げられる。

[0081] [工程（３）]

本発明の工程（３）では、図３（ｄ）に示すように、上記工程（２）における金属膜１４の形成後、レジストパターン１３を剥離することにより、前記ｎ型半導体層１上に形成された前記金属膜からなる電極１４を得る。レジストパターンの剥離方法としては、特に限定されないが、例えば、２０～８０℃程度の剥離液に基板を１～３０分間程度浸漬する方法などが挙げられる。前記剥離液としては、例えば、ジメチルスルホキシド、Ｎ，Ｎ-ジメチルホルムアミド、Ｎ-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミンおよびそれらの混合溶剤などが挙げられる。本発明では、逆テーパー形状のレジストパターンを形成しているため、電極の形状を損なうことなく、レジストパターンを良好に剥離することができる。

[0082] 上述した本発明のｎ型半導体層上の電極の形成方法により、ｎ型半導体基板上に良好な形状の電極を形成することができる。

実施例

[0083] 以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

[0084] [実施例１～１９、比較例１～２]

〔１〕レジスト組成物の調製

下記表１に示す量で各成分を配合して溶解することにより、レジスト組成物を調製した。なお、表１における成分量の単位は質量部である。

[0085]

[表1]

表 1

	A1	A2	A3	A4	RA1	B1	B2	B3	B4	B5	B6	C1	C2	C3	D1	D2	E1	F1	G1	G2	H1	H2	H3
実施例1	85							1				17.5			1		0.02	15	190				
実施例2	100							1						3		1	0.02		190				
実施例3	85							1				17.5				1	0.02	15	190				
実施例4			85					1				17.5			1		0.02	15	190				
実施例5			85					1					17.5		1		0.02	15	190				
実施例6			85					1				17.5				1	0.02	15	190				
実施例7			85				1					17.5			1		0.02	15	190				
実施例8			85			1						17.5			1				190				
実施例9			100					1						3		1	0.02		190				
実施例10		100					1						17.5			1	0.02		190				
実施例11		100					1						17.5			1	0.02		190				
実施例12		100					1						17.5			1	0.02		190				
実施例13		85					2						17.5				0.02	15	190				
実施例14		85							1			17.5				1	0.02	15	190				
実施例15				85		1							17.5		1		0.02	15	190				
実施例16				100		1								3		1	0.02		190				
実施例17			85						1				5		2		0.10	15	190		0.05		
実施例18			100					1						3		1	0.02		190		0.05		
実施例19	85							1				17.5			1		0.02	15	190				0.05
比較例1			50		50					1							0.02			190			
比較例2		100									10								190				

[0086] 上記表 1 中の各成分は以下のとおりである。なお、下記における重量平均分子量は、GPCにより下記条件で測定した標準ポリスチレン換算の重量平均分子量である。

装置：東ソー（株）製「HLC-8120C」

カラム：東ソー（株）製「TSK-gel Multipore HXL-M」

溶離液：テトラヒドロフラン、流量 0.5 mL/min、負荷量 5.0%、100 μ L

カラム温度：40℃。

[0087] <A成分；樹脂成分>

A1成分：p-ヒドロキシスチレンからなる単位 80 モル%およびスチレンからなる単位 20 モル%を含む共重合体（重量平均分子量：10,000）。

A2成分：m-クレゾール：3,5-キシレノール=70：30（モル比）の混合フェノール類をホルマリンと重縮合して得られたノボラック樹脂（重量平均分子量：8,000）。

A3成分：m-クレゾール：p-クレゾール=50：50（モル比）の混合フェノール類をホルマリンと重縮合して得られたノボラック樹脂（重量平均分子量：7,000）。

A4成分：p-ヒドロキシスチレンからなる単位 80 モル%、スチレンからなる単位 10 モル%およびヒドロキシブチルアクリレートからなる単位 10 モル%を含む共重合体（重量平均分子量：10,000）。

RA1成分：1-エチルシクロヘキシルメタクリレート構成単位 50 質量%および2-エトキシエチルアクリレート構成単位 50 質量%を含む共重合体（重量平均分子量：350,000）。

[0088] <B成分；酸発生剤>

B1成分：2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス-(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン。

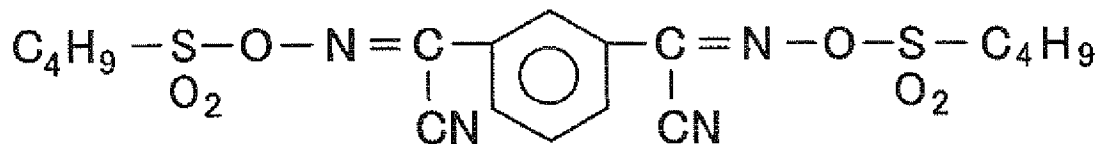
B 2 成分：2, 4-トリクロロメチル（ピペロニル）-1, 3, 5-トリアジン。

B 3 成分：2, 4-トリクロロメチル-（4-メトキシスチリル）-1, 3, 5-トリアジン。

B 4 成分：1-（4, 7-ジブトキシ-1-ナフタレニル）テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホナート。

B 5 成分：下記式で表される化合物。

[0089] [化3]



[0090] B 6 成分：4, 4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール（1.0モル）と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド（2.0モル）の縮合物。

[0091] <C成分；架橋剤>

C 1 成分：ヘキサメトキシメチルメラミン。

C 2 成分：テトラメトキシメチルグリコールウリル。

C 3 成分：テトラメチロールベンゾグアナミン。

[0092] <D成分；光吸収化合物>

D 1 成分：クルクミン。

D 2 成分：3-メチル-5-ヒドロキシ-1-（フェニル）-4-（トリルアゾ）-ピラゾール。

[0093] <E成分；界面活性剤>

E 1 成分：フッ素系界面活性剤（商品名「フタージェント251」、ネオス社製）。

[0094] <F成分；溶解性補助剤>

F 1 成分：4, 4'-[1-[4-[1-（4-ヒドロキシフェニル）-1-

メチルエチル] フェニル] エチリデン] ビスフェノール。

[0095] <G成分；溶剤>

G 1 成分：3-メトキシプロピオン酸メチル。

G 2 成分：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート。

[0096] <H成分；酸拡散抑制剤>

H 1 成分：N, N-ジシクロヘキシルカルバミン酸-1, 1-ジメチルエチルエステル。

H 2 成分：N-tert-ブトキシカルボニルピロリジン。

H 3 成分：N-tert-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール。

[0097] [2] 評価

[2-1] パターン形状

n型Ga₂N基板もしくはITO基板上に、[1]で調製した各レジスト組成物をスピコートし、その後、ホットプレートを用いて95℃で90秒間加熱し、厚さ5μmの塗膜を作製した。次いで、アライナー（Karl Suss社製、型式「MA-200e」）を使用し、高圧水銀灯から照射される紫外線（波長365nm）を、ホールパターンマスクを介して塗膜に露光した。その後、露光処理した基板を、ホットプレートを用いて95℃で2分間加熱（PEB）した後、2.38質量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液中に、23℃で60秒間浸漬処理することにより現像した。得られたパターンを電子顕微鏡にて観察し、下記基準にて評価した。評価結果を表2に示す。

[0098] <評価基準>

良好：得られたパターンが、フットイングがない、良好な逆テーパー形状である。

不良：得られたパターンが、フットイング及び順テーパー形状の少なくとも1つ以上の形状である。

[0099] なお、各基板の表面状態は以下のとおりである。

n 型 G a N 基板：高さ $1.2\ \mu\text{m} \sim 0.4\ \mu\text{m}$ の突起を有する表面状態。n 型 G a N 基板の場合の塗膜の膜厚は、高さ $1.2\ \mu\text{m}$ の突起からの厚さを示す。

I T O 基板：表面にスズドープ酸化インジウム膜を有する略平坦な表面状態である。

[0100] 〔 2 - 2 〕 耐熱性

前記〔 2 - 1 〕で得られたパターンを、ホットプレートを用いて 100°C 10 分間加熱し、加熱後のパターンを電子顕微鏡にて観察し、下記基準にて評価した。評価結果を表 2 に示す。

[0101] < 評価基準 >

良好：加熱前後でパターン形状はほとんど変化なし。

不良：加熱前後でパターン形状が変化し、パターンが埋まるなど、良好な逆テーパパターンとならない。

[0102]

[表2]

表2

	パターン形状		耐熱性
	n 型 GaN 基板	ITO 基板	
実施例1	良好	良好	良好
実施例2	良好		不良
実施例3	良好		良好
実施例4	良好	良好	良好
実施例5	良好		不良
実施例6	良好		良好
実施例7	良好		良好
実施例8	良好		良好
実施例9	良好	良好	不良
実施例10	良好		不良
実施例11	良好		不良
実施例12	良好		不良
実施例13	良好		不良
実施例14	良好		良好
実施例15	良好		不良
実施例16	良好		不良
実施例17	良好	良好	良好
実施例18	良好	良好	良好
実施例19	良好	良好	良好
比較例1	不良	不良	
比較例2	不良	不良	

[0103] [3] n型半導体層上の電極の形成

実施例1で作製した、レジストパターンが形成された基板上に、スパッタ

装置（サンヨー電子社製「クイックオートコーターSC-704AT」）を用いて、金からなる金属膜を形成した。次いで、N-メチルピロリドンを用いて23℃でレジストパターンを剥離することにより、基板上に良好な形状の電極を形成することができた。

符号の説明

- [0104]
- 1 n型半導体層
 - 2 ポジ型レジストパターン
 - 3 ネガ型レジストパターン
 - 1 1 n型半導体層
 - 1 2 レジスト膜
 - 1 3 レジストパターン
 - 1 4 金属膜（電極）
 - 1 0 0 サファイヤ基板
 - 1 0 1 バッファ層
 - 1 1 0 半導体層
 - 1 1 1 n型クラッド層
 - 1 1 2 活性層
 - 1 1 3 p型クラッド層
 - 1 2 0 電流拡散層
 - 1 3 1 上部電極
 - 1 3 2 下部電極
 - 1 4 0 電流阻止層

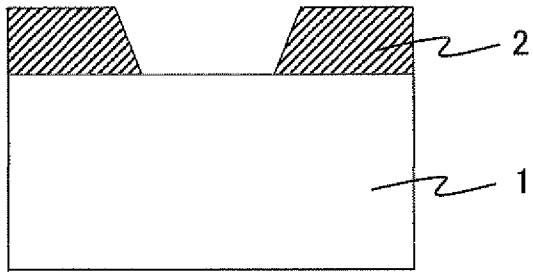
請求の範囲

- [請求項1] 化学増幅型ネガ型レジストを用いたリソグラフィー法により n 型半導体層上にレジストパターンを形成する工程と、
前記レジストパターン間に金属膜を形成する工程と、
前記レジストパターンを剥離し、前記 n 型半導体層上に形成された前記金属膜からなる電極を得る工程と
を含むことを特徴とする n 型半導体層上の電極の形成方法。
- [請求項2] 前記 n 型半導体層が、半導体発光素子における n 型半導体層であることを特徴とする請求項 1 に記載の n 型半導体層上の電極の形成方法。
- [請求項3] 前記化学増幅型ネガ型レジストが、前記リソグラフィー法に用いる露光光の波長を光吸収する化合物を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の n 型半導体層上の電極の形成方法。
- [請求項4] 前記化学増幅型ネガ型レジストが、酸の作用により架橋反応を起こす架橋剤として、メチロール基又はアルコキシメチロール基を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の n 型半導体層上の電極の形成方法。
- [請求項5] 前記メチロール基またはアルコキシメチロール基を有する化合物がメラミン化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載の n 型半導体層上の電極の形成方法。
- [請求項6] 前記 n 型半導体層が n 型窒化物半導体からなることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の n 型半導体層上の電極の形成方法。
- [請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の n 型半導体層上の電極の形成方法により得られたことを特徴とする n 型半導体層上の電極。
- [請求項8] 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の n 型半導体層上の電極の形成方法に用いられる化学増幅型ネガ型レジスト。
- [請求項9] アルカリ可溶性重合体 (A)、感放射線性酸発生剤 (B) および酸の作用により架橋反応を起こす架橋剤 (C) を含有することを特徴と

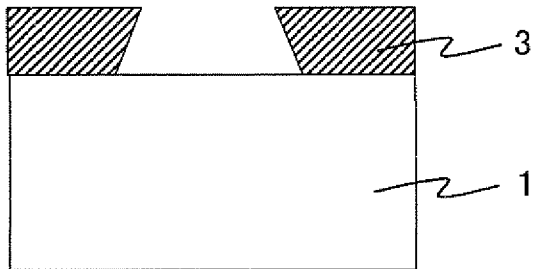
する請求項 8 に記載の化学増幅型ネガ型レジスト。

[請求項10] 前記 n 型半導体層上の電極の形成方法におけるリソグラフィー法に用いる露光光の波長を光吸収する化合物（D）をさらに含有することを特徴とする請求項 9 に記載の化学増幅型ネガ型レジスト。

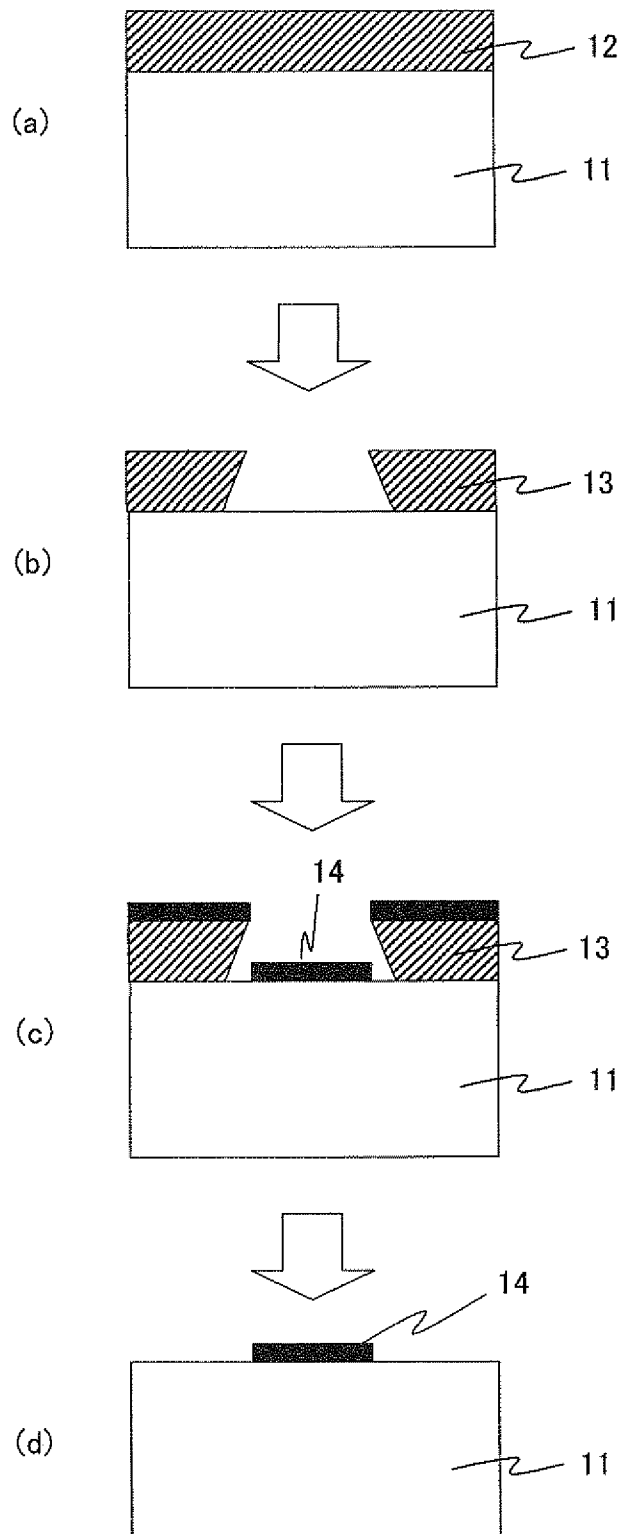
[図1]



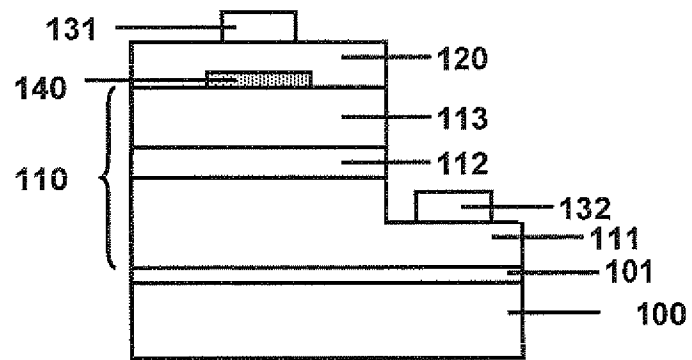
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/073768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/28(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H01L21/3205(2006.01)i, H01L33/40(2010.01)i, H01S5/042(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/28, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/26, H01L21/027, H01L21/3205, H01L33/40, H01S5/042

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2001/061410 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 23 August 2001 (23.08.2001), column 5, line 18 to column 7, line 2; column 11, line 20 to column 12, line 12; column 17, line 25 to column 18, line 9; column 23, line 12 to column 25, line 10 (Family: none)	1-6, 8-10
Y X	JP 2009-170655 A (Sharp Corp.), 30 July 2009 (30.07.2009), paragraphs [0029] to [0047]; fig. 1 to 5 (Family: none)	1-6, 8-10 7
Y	JP 10-186660 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 14 July 1998 (14.07.1998), paragraph [0019] & US 6042988 A	4-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 January, 2011 (17.01.11)

Date of mailing of the international search report
25 January, 2011 (25.01.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/28(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i,
H01L21/027(2006.01)i, H01L21/3205(2006.01)i, H01L33/40(2010.01)i, H01S5/042(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/28, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/26, H01L21/027, H01L21/3205, H01L33/40, H01S5/042

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2001/061410 A1 (日本ゼオン株式会社) 2001.08.23, 第5欄第18行~第7欄第2行、第11欄第20行~第12欄第12行、第17欄第25行~第18欄第9行、第23欄第12行~第25欄第10行 (ファミリーなし)	1-6, 8-10
Y X	JP 2009-170655 A (シャープ株式会社) 2009.07.30, 段落【0029】~【0047】、図1~5 (ファミリーなし)	1-6, 8-10 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

4 L

3 2 3 9

▲辻▼ 弘輔

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 10-186660 A (東京応化工業株式会社) 1998.07.14, 段落【0019】 & US 6042988 A	4-5