



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 G03F 7/022, 7/004, H01L 21/027, C08K 5/28, C08L 61/08, C08G 61/02	A1	(11) 国際公開番号 WO99/00704 (43) 国際公開日 1999年1月7日(07.01.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02707 (22) 国際出願日 1998年6月18日(18.06.98) (30) 優先権データ 特願平9/174578 1997年6月30日(30.06.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) クラリアント インターナショナル リミテッド (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.)[CH/CH] ツェーハー-4132 ムッテンツ1, ロートハウスシュトラッセ61 Muttentz, (CH) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 伊藤裕美(ITO, Hiromi)[JP/JP] 〒192-0033 東京都八王子市高倉町52-18 パーシモンヒルズ403 Tokyo, (JP) 田中初幸(TANAKA, Hatsuyuki)[JP/JP] 〒437-1496 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアント ジャパン株式会社内 Shizuoka, (JP)		(74) 代理人 弁理士 鐘尾宏紀, 外(KANAO, Hiroki et al.) 〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町2丁目10番14号 ばんだいビル むつみ国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, KR, SG, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: RADIATION-SENSITIVE RESIST COMPOSITION WITH HIGH HEAT RESISTANCE (54)発明の名称 高耐熱性放射線感応性レジスト組成物 (57) Abstract A highly radiation-sensitive resist composition which can form a highly heat-resistant resist image. This resist composition comprises a resist material and a polymer obtained by reacting (a) a xylene compound, (b) salicylic acid, and (c) a 9,9'-bis(hydroxyphenyl)fluorene or a 3,3,3',3'-tetramethyl-2,3,2',3'-tetrahydro-(1,1')-spirobiindenediol and having a weight-average molecular weight of 1,000 to 5,000 and a T_g of 100 to 150 °C. Examples of the ingredient (c) include 9,9'-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene and 3,3,3',3'-tetramethyl-2,3,2',3'-tetrahydro-(1,1')-spirobiindene-6,6'-diol. Although the resist material may be either of positive and negative resists, it preferably comprises an alkali-soluble resin and a quinonediazide sensitizer.		

(57)要約

高耐熱性のレジスト画像を形成することができる高感度の放射線感応性レジスト組成物である。この放射線感応性レジスト組成物は、(a)キシリレン化合物、(b)サリチル酸、及び(c)9,9'-ビス-(ヒドロキシフェニル)-フルオレン類又は3,3,3',3'-テトラメチル-2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロビインデンのジオール類を反応させることにより得られた、重量平均分子量が1000~5000で、かつTgが100~150℃の重合体をレジスト材料とともに含有する。(c)の例としては、9,9'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-フルオレン、3,3,3',3'-テトラメチル-2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロビインデン-6,6'-ジオールが挙げられる。レジスト材料としては、ポジ型、ネガ型レジストのいずれでもよいが、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド感光剤とからなるものが好ましく用いられる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

明 細 書

高耐熱性放射線感応性レジスト組成物

5 技術分野

本発明は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線等の放射線に感応性のレジスト組成物、更に詳細には、耐熱性に優れたレジストパターンを形成することのできる、高感度、高解像性の放射線感応性レジスト組成物に関する。

10

背景技術

従来より、集積回路、カラーフィルタ、液晶表示素子等の製造においては微細パターン加工技術が要求され、これに対処するため高解像性の放射線感応性レジスト組成物が用いられている。放射線感応性レジスト組成物を用いて微細パターンを形成するには、例えばシリコン基板等の

15 基板上に、スピコート法、ローラーコート法等の周知或いは公知塗布法を用いて放射線感応性レジスト組成物を塗布し、プリベークして放射線感応性のレジスト膜を形成した後、このレジスト膜を紫外線、遠紫外線、X線、電子線等の放射線によりマスクを介してパターン露光するか、

20 、或いはマスクを用いることなくビーム光で直接描画してパターン状の潜像を形成した後、現像性、耐エッチング性等を改善するためポストベークが行われ、引き続き現像が行われる。こうして形成されたレジストパターンは、ドライエッチング、拡散工程等の所望の後工程に付される。この微細パターン加工技術において使用されるレジストとしては、

25 ポジ型又はネガ型のものが種々知られている。

従来知られているポジ型或いはネガ型レジストの代表的なものを例示

すると、ポジ型では、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド感光剤とからなるものや、化学増幅型レジストなどが、ネガ型では、ポリケイ皮酸ビニル、芳香族アジド化合物、環化ゴムとビスアジド化合物からなるもの、ジアゾ樹脂、付加重合性不飽和化合物を含む光重合性組成物、アルカリ可溶樹脂と架橋剤、酸発生剤からなる化学増幅型ネガレジストなどが挙げられる。例えば、上記アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド感光剤とからなるポジ型レジストにおいては、解像性の観点からアルカリ可溶性樹脂として低分子領域をカットしたノボラック樹脂が好ましいものとして用いられているが、このレジストは感度が低いという欠点を有している。このため増感剤を添加し、感度を向上させることが一般的に行われる。しかし、この増感剤は一般的に分子量の小さいフェノール化合物であるため、レジストの耐熱性には寄与しない。このため、ポストエクスポージャーバーク（PEB）工程或いはドライエッチング工程などの高温処理工程で120～140℃程度の温度にさらされた場合、パターンが変形したり、パターンエッジ部が丸みをおびパターンがいわゆる蒲鉾状を呈する等耐熱性の低下がみられる。このパターンの変形等の現象は、特に残し面積の大きいパターン部において顕著に見られる。この残し面積の大きい部分においてパターンの変形等が見られる理由としては、一般的に次のように説明されている。すなわち、レジストパターンは、プリバーク時の熱によりレジスト中の溶剤が除去されるが、レジスト表面から乾燥を始めるため、レジストの内部はレジストの表面に比べ、残留溶剤を多く含みがちである。その後、レジストパターンは、放射線の照射により、現像液に対して選択的に可溶化されるわけであるが、この時小面積レジストパターンでは、高温処理工程において加熱され、レジスト内部が流動性を示しても、レジストパターン表面で支えられるためパターン寸法の変形等は比較的起こりにくい。しかし、大面積パタ

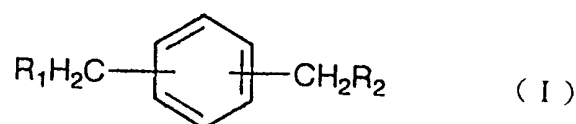
ーンでは、内部のレジストが加熱により流動性を示したとき、流動性を
 示しにくいレジスト表面だけではパターン寸法を一定に支えられず、パ
 ターンの変形が生じる。そして、このような耐熱性の問題は、低分子領
 域をカットしたノボラック樹脂に限らず、低分子量がカットされていな
 5 いもの或いは従来より知られた他のレジスト材料にも見られることであ
 る。高温処理によりレジストパターンが変形したり、蒲鉾状のパターン
 になると、エッチングにより所望の幅或いは解像度を有するパターンを
 形成することが難しい、すなわち寸法制御が難しいということになる。
 よって、レジスト形状の高耐熱化のため高エネルギーである遠紫外線照
 10 射や真空中での紫外線照射により、伝達されるエネルギーの損失を極力
 おさえ、レジストを高分子量化し、ひいては高耐熱特性を得る、いわゆ
 るUVキュア処理が行われていたが、従来の技術においては、上記の問
 題において未だ十分な解決がはかられていないのが現状である。

従って、本発明の目的は、これら従来の欠点のない、高感度、高解像
 15 性を有する耐熱性の高い放射線感応性レジスト組成物を提供すること
 ある。

発明の開示

本発明の上記目的は、レジスト材料と有機溶剤を含む従来周知又は公
 20 知の放射線感応性レジスト組成物に、

(a) 一般式；

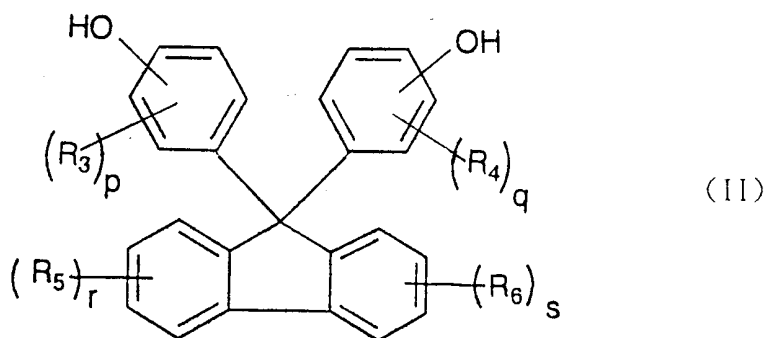


25 (式中、 R_1 、 R_2 は、同一でも異なるものでもよく、ハロゲン原子、
 水酸基又は炭素数1～4のアルコキシ基を表す。)

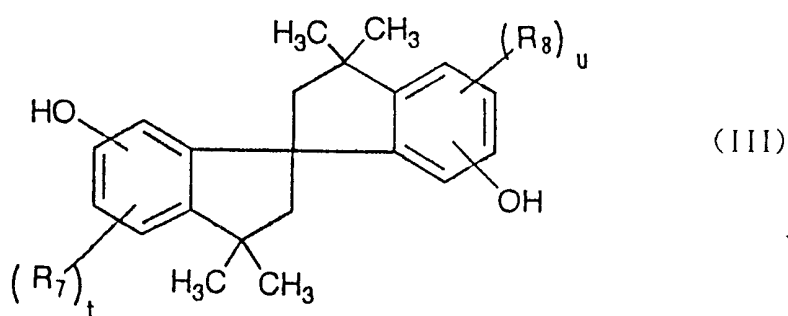
で表されるキシリレン化合物、

(b) サリチル酸、及び

(c) 一般式；



及び／又は、一般式；

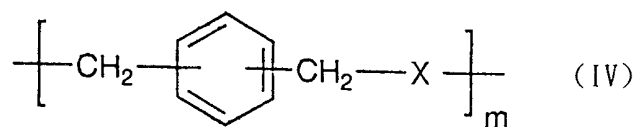


(式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 は、各々同一でも異なるものでもよく、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を表し、 p 、 q は、各々 0 又は 1～3 の整数を、 r 、 s は、各々 0 又は 1～4 の整数を、 t 、 u は、各々 0、1 又は 2 を表す。)

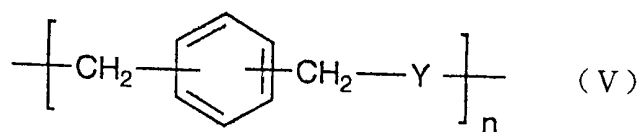
で表されるジヒドロキシ化合物を反応させることにより得られた、重量平均分子量が 1000～5000 で、かつガラス転移点 (T_g) が 100～150℃ の重合体を含有せしめることにより達成できる。

上記反応により得られた重合体には、下記一般式 (IV) 及び／又は一般式 (V) で表される繰り返し単位を分子内に有する重合体が包含され

ていると考えられる。

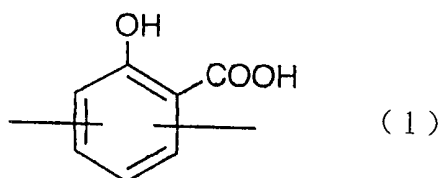


5



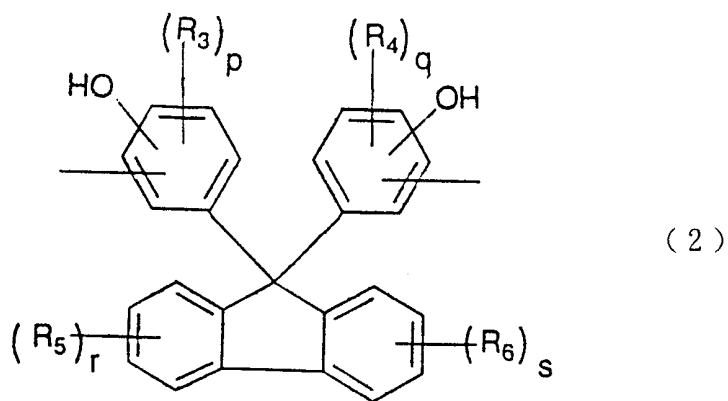
(式中、Xは、基；

10



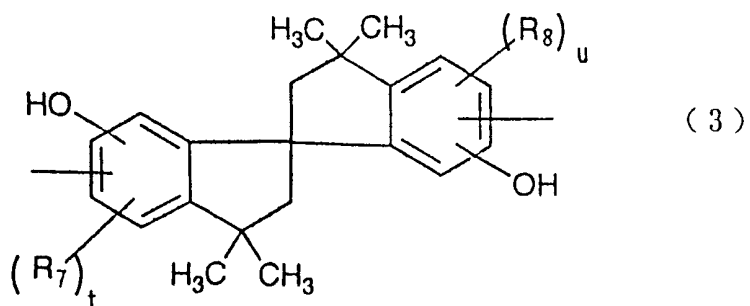
を表し、Yは、基；

15



20

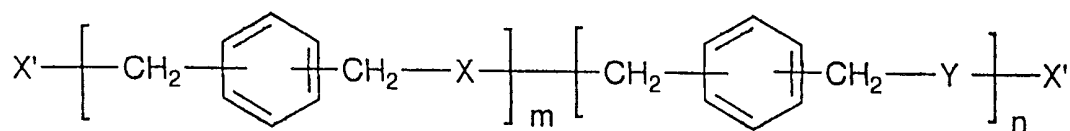
又は、基；



25

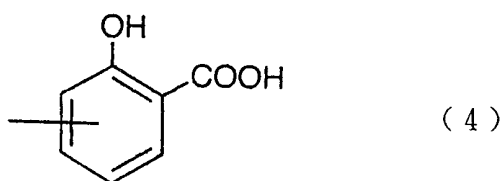
を表し、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 は、上記と同じものを表し、 m 、 n は、各々 1 以上の整数を、 p 、 q は、各々 0 又は 1～3 の整数を、 r 、 s は、各々 0 又は 1～4 の整数を、 t 、 u は、各々 0、1 又は 2 を表す。)

- 5 上記繰り返し単位 (IV) 及び (V) を同一分子内に有する重合体としては、例えば下記一般式 (VI) で表されるものが考えられる。



10 (VI)

(式中、 X 、 Y は、上記と同じものを表し、 X' は、基；



15

を表す。)

- 本発明において用いられる重合体は、上記のように一般式 (I) で表されるキシリレン化合物、サリチル酸、及び一般式 (II) 及び／又は (I II) で表されるジヒドロキシ化合物を反応させることにより得られたものであるが、一般式 (I) で表されるキシリレン化合物として好ましい化合物としては、例えば α 、 α' - ジクロロ - p - キシレン、 α 、 α' - ジブロモ - p - キシレン、 α 、 α' - ジヨード - p - キシレン、 α 、 α' - ジヒドロキシー - p - キシレン、 α 、 α' - ジメトキシ - p - キシレン、 α 、 α' - ジエトキシ - p - キシレン、 α 、 α' - ジ - n - プロポキシ - p - キシレン、 α 、 α' - ジイソプロポキシ - p - キシレン、 α 、 α' - ジ - n - ブトキシ - p - キシレン、 α 、 α' - ジ - sec -
- 20
- 25

プトキシ-p-キシレン、 α 、 α' -ジイソプトキシ-p-キシレン等が挙げられる。

また、上記一般式(II)又は(III)で表されるジヒドロキシ化合物の R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 のうち、アルキル基としては、例
5 えば炭素数1~10のアルキル基が、アルコキシ基としては、炭素数1~10のアルコキシ基が、好ましいものとして挙げられる。また、p、q、r、s、t、uは、0又は1が好ましい。

一般式(II)で示される化合物として好ましいものとしては、例えば次の化合物が挙げられる。

- 10 1) 9, 9'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-フルオレン
- 2) 9, 9'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルフルオレン
- 3) 9, 9'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3-エトキシフルオレン
- 15 4) 9, 9'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3-クロロフルオレン
- 5) 9, 9'-ビス-(2-ヒドロキシフェニル)-フルオレン

また、一般式(III)で示される化合物として好ましいものとしては、例えば次の化合物が挙げられる。

- 20 1) 3, 3, 3', 3'-テトラメチル-2, 3, 2', 3'-テトラヒドロ-(1, 1')-スピロビインデン-6, 6'-ジオール
- 2) 3, 3, 3', 3', 4, 4'-ヘキサメチル-2, 3, 2', 3'-テトラヒドロ-(1, 1')-スピロビインデン-6, 6'-ジオール
- 25 3) 3, 3, 3', 3', 5, 5'-ヘキサメチル-2, 3, 2', 3'-テトラヒドロ-(1, 1')-スピロビインデン-6, 6'-ジ

オール

- 4) 5, 5' - ジエチル - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 2, 3, 2', 3' - テトラヒドロ - (1, 1') - スピロビインデン - 6, 6' - ジオール
- 5 5) 5, 5' - ジイソプロピル - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 2, 3, 2', 3' - テトラヒドロ - (1, 1') - スピロビインデン - 6, 6' - ジオール
- 6) 7, 7' - ジエチル - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 2, 3, 2', 3' - テトラヒドロ - (1, 1') - スピロビインデン - 6, 6' - ジオール
- 10 7) 5, 5' - ジエトキシ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 2, 3, 2', 3' - テトラヒドロ - (1, 1') - スピロビインデン - 6, 6' - ジオール
- 8) 7, 7' - ジエトキシ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 2, 3, 2', 3' - テトラヒドロ - (1, 1') - スピロビインデン - 6, 6' - ジオール
- 15 9) 5, 5' - ジクロロ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 2, 3, 2', 3' - テトラヒドロ - (1, 1') - スピロビインデン - 6, 6' - ジオール
- 20 10) 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 2, 3, 2', 3' - テトラヒドロ - (1, 1') - スピロビインデン - 5, 5' - ジオール
- 11) 7, 7' - ジクロロ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 2, 3, 2', 3' - テトラヒドロ - (1, 1') - スピロビインデン - 5, 5' - ジオール

25 なお、上記化合物は、一般式 (I)、(II) 又は (III) で表される化合物の例として挙げたものであって、キシリレン化合物及びジヒドロキ

シ化合物がこれら具体的に例示されたものに限定されるわけではない。
また、キシリレン化合物及びジヒドロキシ化合物は、各々単独で又は二種以上を併用して用いることもできる。

また、反応は、好ましくは一般式 (I) で表されるキシリレン化合物
5 1 モルに対し、サリチル酸と一般式 (II) 及び／又は (III) で表される
ジヒドロキシ化合物とを合計量で 1 ～ 5 モル、更に好ましくは 1. 1 ～
3 モルの範囲で、かつサリチル酸はジヒドロキシ化合物 1 モルに対し 1
～ 8 モル用いて、酸触媒の存在下で加熱して行う。反応温度は、110
℃以上、通常反応を短時間で終了させるため 120 ～ 250℃の範囲、
10 好ましくは 130 ～ 180℃の範囲である。また、反応時間は、1 ～ 3
0 時間程度である。酸触媒としては、無機或いは有機の酸、例えば、塩
酸、硫酸、燐酸などの鉱酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン
酸などの有機スルホン酸、さらに塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化第
二錫、塩化第二鉄などのフリーデルクラフト型触媒、ジメチル硫酸、ジ
15 エチル硫酸などの硫酸エステル、トリフロロメタンスルホン酸、三フッ
化ホウ素などの超強酸等を単独で、或いは併用して使用することができ
る。触媒の使用量は仕込み原料の総重量の約 0. 0001 ～ 10 重量%
、好ましくは 0. 001 ～ 1 重量%程度である。本発明の重合体を製造
する方法は、上記した以外にも各化合物を溶解し、かつ反応に不活性な
20 溶媒を使用する方法によることもできる。

反応の形態としては、原料を一括して装入し反応する方法や、ジヒド
ロキシ化合物等と触媒の混合物の中にキシリレン化合物を添加して、順
次反応させる方法など、任意の方法が選択される。反応が進行するにつ
れて生成するアルコール等はトラップし、系外に除去する。反応終了後
25 、揮発成分を除去して、そのまま排出し、冷却すれば、固くて脆い重合
体を得られる。また、排出する前に、真空蒸留又はアルカリ水溶液によ

る抽出および水洗等の手段によって、未反応ジヒドロキシ化合物を除去することもできる。

上記のようにして製造することにより、重量平均分子量1000～5000で、かつTgが、100～150℃の重合体を得ることができるが、重合体の重量平均分子量が1000以下である場合には、分子量が
5 低すぎ耐熱性の向上には寄与しにくい。また5000以上の重合体は、ジヒドロキシ化合物の構造により立体障害が生じやすくなるためと思われるが、重合反応が困難であったり、またはレジストへの溶解性が悪くなる等レジスト膜の特性に悪影響を与える場合がある。

10 重量平均分子量が1000～5000の重合体のTgは、分子量の増加とともに100～150℃を示す。

また、重合体中、サリチル酸とジヒドロキシ化合物の重合体中でのモル比率は、60/40～98/2が好ましい。

これら重合体は、一般にはレジスト材料の固形成分100重量部に対し、0.1～40重量部、好ましくは0.5～30重量部の範囲で用い
15 られる。なお、レジスト材料としてキノンジアジド感光剤とアルカリ可溶性樹脂からなるものが用いられる場合には、重合体は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して1～30重量部用いるのが好ましく、更に好ましくは5～20重量部である。

20 本発明のレジスト組成物におけるレジスト材料としては、従来知られたポジ型或いはネガ型レジストのいずれのものも用いることができる。ポジ型レジストとしては、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド感光剤とからなるもの、化学増幅型レジストが好ましいものとして挙げられる。アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド感光剤とからなるポジ型レジ
25 ストは従来より種々のものが知られており、本発明においてはそのいずれのものでも良く、特に限定されるものではない。

これらアルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなるポジ型レジストにおいて用いられるキノンジアジド感光剤の一例をあげると、例えば、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸、これらのスルホン酸のエステル或いはアミドなどである。スルホン酸のエステル或いはアミド化合物は、該当するキノンジアジドスルホン酸或いはキノンジアジドスルホニルクロリドと、水酸基を有する化合物或いはアミノ基を有する化合物との縮合反応により得られる。この水酸基を有する化合物としては、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フェノール、ナフトール、p-メトキシフェノール、ビスフェノールA、ピロカテコール、ピロガロール、ピロガロールメチルエーテル、没食子酸、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、トリス(ヒドロキシフェニル)メタン等が、またアミノ基を有する化合物としてはアニリン、p-アミノジフェニルアミン等が挙げられる。これらキノンジアジド系感光剤は、単独で或いは2種以上の混合物として用いることができる。

一方、アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、アクリル酸或いはメタクリル酸の重合体などが挙げられる。ノボラック樹脂としては、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、キシレノール、トリメチルフェノール、t-ブチルフェノール、エチルフェノール、2-ナフトール、1, 3-ジヒドロキシナフタレン等のフェノール類の1種又は2種以上と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド等のアルデヒド類との縮重合生成物が挙げられる。これら、ノボラック樹脂等のアルカリ可溶性樹脂は、必要に応じ2種以上を組み合わせ用

いることができ、更には皮膜形成性等の改善のため、他の樹脂を添加することもできる。また、キノンジアジドスルホン酸エステルとして、フェノール類とアルデヒド類或いはケトン類との重縮合物とキノンジアジドスルホン酸とのエステルを用いることもできる。これらの中でも、低分子領域をカットした、重量平均分子量2000～20000、更には5000～15000の範囲のノボラック樹脂が好ましい。

上記キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂との使用割合は、具体的に使用される感光剤及びアルカリ可溶性樹脂により異なり、一般的には重量比で1：1～1：20の範囲が好ましいが、本発明がこれに限定されるものではない。

また、化学増幅型レジストは、放射線照射により照射部に酸を発生させ、この酸の触媒作用によるレジストの化学変化により放射線照射部分の現像液に対する溶解性を変化させてパターンを形成するもので、例えば、放射線照射により酸を発生させる酸発生化合物と、酸の存在下に分解しフェノール性水酸基或いはカルボキシル基のようなアルカリ可溶性基が生成される酸感応性基含有樹脂を含むものである。

上記放射線照射により酸を発生させる酸発生化合物としては、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタンのようなビススルホニルジアゾメタン類、メチルスルホニル p-トルエンスルホニルメタンのようなビススルホニルメタン類、シクロヘキシルスルホニルシクロヘキシルカルボニルジアゾメタンのようなスルホニルカルボニルジアゾメタン類、2-メチル-2-（4-メチルフェニルスルホニル）プロピオフェノンのようなスルホニルカルボニルアルカン類、2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネートのようなニトロベンジルスルホネート類、ピロガロールトリスメタンスルホネートのようなアルキル或いはアリールスルホネート類、ベンゾイントシレートのようなベンゾインスルホネート類、N

ー（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミドのようなNー
スルホニルオキシイミド類、（4ーフルオローベンゼンスルホニルオキ
シ）ー3, 4, 6ートリメチルー2ーピリドンのようなピロリドン類、
2, 2, 2ートリフルオロー1ートリフルオロメチルー1ー（3ービニ
5 ルフェニル）ーエチル4ークロロベンゼンスルホネートのようなスルホ
ン酸エステル類、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートのよう
なオニウム塩類等があげられ、これらの化合物は、単独で又は2種以上
を混合して用いることができる。

また、酸の存在下に分解しフェノール性水酸基或いはカルボキシル基
10 のようなアルカリ可溶性基を生成する酸感応性基含有樹脂は、酸の存在
下に分解する酸感応性基とアルカリ可溶性基を有するアルカリ可溶性樹
脂部からなる。前記酸感応性基としては、1ーメトキシエチル基、1ー
ベンジルオキシエチル基などの1ー置換エチル基、tーブチル基などの
1ー分岐アルキル基、トリメチルシリル基などのシリル基、トリメチル
15 ゲルミル基などのゲルミル基、tーブトキシカルボニル基などのアルコ
キシカルボニル基、アセチル基などのアシル基、テトラヒドロピラニル
基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒ
ドロチオフラニル基などの環式酸分解基等が挙げられる。これらの酸分
解性基のうち好ましいものは、tーブチル基、ベンジル基、tーブトキ
20 シカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、
テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基等である。

また、フェノール性水酸基或いはカルボキシル基のようなアルカリ可
溶性基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えばヒドロキシスチレ
ン、ヒドロキシー α ーメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、ビ
25 ニル安息香酸、カルボキシメチルスチレン、カルボキシメトキシスチレ
ン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸

、シトラコン酸、メサコン酸、ケイ皮酸などのビニル単量体からの重合体或いは重合体、これら単量体少なくとも1種と他の単量体との重合体、ノボラック樹脂のような縮重合樹脂が挙げられる。

また、化学増幅型レジストとしては、上記のものの他にも、アルカリ
5 可溶性樹脂、酸発生剤、酸の存在下に分解され、アルカリ可溶性樹脂の溶解性制御効果を低下させる或いはアルカリ可溶性樹脂の溶解性を促進させる化合物を含有するものも知られており、このようなものも使用し得る。

また、本発明の重合体は、例えば、ポリケイ皮酸ビニル等の感光性基
10 を有する高分子化合物を含むもの、芳香族アジド化合物或いは環化ゴムとビスアジド化合物からなるようなアジド化合物を含有するもの、ジアゾ樹脂を含むもの、付加重合性不飽和化合物を含む光重合性組成物などのネガ型レジストにも用い得るものである。

これらのレジスト材料は、公知或いは周知のレジスト用有機溶剤に溶
15 解されてレジスト組成物とされる。ここで溶剤は、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。溶剤の中で好ましいものとしては、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メチルアミルケトン等が挙げられる。

更に、本発明のレジスト組成物には、使用目的に応じて界面活性剤、
20 増感剤等の従来から公知の各種レジスト用添加剤を配合することもできる。

本発明のレジスト組成物を用いてのレジストパターンの形成は、具体的には例えば次のようにして行われる。

まず、レジスト材料を重合体と共に上記有機溶剤に溶解し、必要に応
25 じフィルタろ過により不溶物を除去して放射線感応性レジスト組成物を形成し、スピンコート、ロールコート、リバースロールコート、流延塗

布、ドクターコートなど従来から公知の塗布法により、プリベーク後の膜厚が例えば0.01～1000 μm となるようシリコン、ガラス等の基板上に塗布する。基板に塗布されたレジスト組成物は、例えばホットプレート上でプリベークされて溶剤が除去され、レジスト膜が形成される。プリベーク温度は、用いる溶剤或いはレジストの種類により異なり、通常30～200℃、好ましくは50～150℃程度の温度で行われる。

レジスト膜が形成された後露光が行われるが、使用するレジストにより各々感光域が異なるため、レジストの感光域に応じた露光光源を用いて露光が行なわれる。露光は、例えば高圧水銀灯、メタルハライドランプ、超高圧水銀ランプ、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、軟X線照射装置、電子線描画装置などの照射装置を用い、必要に応じマスクを介し、紫外線、遠紫外線、X線、電子線等により所望のパターンの照射が行われる。

露光後、必要に応じ、120から140℃程度で高温処理が行われる。この高温処理の主な目的としては、

1. レジスト中の残留溶剤や水分の除去
 2. 膜質がより密になることにより、次工程（例えば、ウエットエッチング、ドライエッチング、拡散工程等）でのレジスト耐性の向上
 3. レジストの基板との接着性の向上及びウエットエッチング処理時のサイドエッチ（アンダーカット）の減少
- が挙げられる。

この高温処理の後、現像が行われ、現像後、必要に応じドライエッチングが行われる。このドライエッチング工程では、ガスプラズマ等により、反射防止膜や基板がエッチングされるが、この操作により熱が発生し、レジストは場合によっては150℃以上の高温になったり、或いは

エッチング時のイオン化したガス種やラジカル等により応力を受けて、パターン寸法が変動しやすいといった現象が報告されている。

上記レジストの現像には、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウムなどの無機アルカリ類、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、ベンジルアミンなどのアミン類、ホルムアミドなどのアミド類、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリンなどの第4級アンモニウム塩類、ピロール、ピペラジンなどの環状アミン類等を溶解した水溶液或いは水性溶液が通常用いられ、IC、LSIなどのパターン形成には金属イオンを含まない有機アミン、特にTMAHやコリンの水溶液が好ましいものとして用いられる。

発明を実施するための最良の形態

以下合成例、実施例、比較例をあげて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

まず、本発明の放射線感応性レジスト組成物に用いられる重合体の製造を、合成例により説明する。

合成例 1

反応器に、 α ， α' －ジメトキシ－p－キシレン 166 g（1 モル）、サリチル酸 138 g（1 モル）及び 3，3，3'，3'－テトラメチル－2，3，2'，3'－テトラヒドロ－（1，1'）－スピロビインデン－6，6'－ジオール 308 g（1 モル）を装入し、加熱溶解させた。内温度 120℃で、攪拌下に、酸触媒であるメタンスルホン酸 1.0 g を添加した。ゆっくり昇温し、内温 160℃で 8 時間熟成させた。この時生成するメタノールは系外へ除去した。熟成後、アスピレーター

の減圧下で揮発分を除去し、生成物を精製した。得られた化合物の収量は350gであった。得られた重合体は、Tgが136℃であり、また重量平均分子量(Mw)が2310であった。さらに、重合体中のサリチル酸と3, 3, 3', 3'-テトラメチル-2, 3, 2', 3'-テトラヒドロ-(1, 1')-スピロビインデン-6, 6'-ジオールとの比は、NMRデータの解析より、モル比で85:15であった。¹H-NMR(アセトン-d₆)、TMS標準(400MHz)は、1.25(b, 12H)、3.90(T, 4H)にシグナルを示した。

合成例2

10 反応器に、 α , α' -ジメトキシ-p-キシレン166g(1モル)、サリチル酸165g(1.2モル)及び3, 3, 3', 3'-テトラメチル-2, 3, 2', 3'-テトラヒドロ-(1, 1')-スピロビインデン-6, 6'-ジオール246g(0.8モル)を装入し、加熱溶解させた。内温度120℃で、攪拌下に、酸触媒であるメタンスルホン酸1.0gを添加した。ゆっくり昇温し、内温160℃で8時間熟成させた。この時生成するメタノールは系外へ除去した。熟成後、アスピレーターの減圧下で揮発分を除去し、生成物を精製した。得られた化合物の収量は300gであった。得られた重合体は、Tgが125℃であり、また重量平均分子量(Mw)が1170であった。さらに、重合体中のサリチル酸と3, 3, 3', 3'-テトラメチル-2, 3, 2', 3'-テトラヒドロ-(1, 1')-スピロビインデン-6, 6'-ジオールとの比は、NMRデータの解析より、モル比で97:3であった。¹H-NMR(アセトン-d₆)、TMS標準(400MHz)は、1.23(b, 12H)、3.86(T, 4H)にシグナルを示した。

25 合成例3

反応器に、 α , α' -ジメトキシ-p-キシレン166g(1モル)

、サリチル酸 138 g (1 モル) 及び 9, 9' -ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -フルオレン 350 g (1 モル) を装入し、加熱溶解させた。内温度 120℃ で、攪拌下に、酸触媒であるメタンスルホン酸 1.0 g を添加した。ゆっくり昇温し、内温 160℃ で 8 時間熟成させた。

- 5 この時生成するメタノールは系外へ除去し、熟成後、アスピレーターの減圧下で揮発分を除去した。熟成後、生成物を精製した。得られた化合物の収量は 300 g であった。得られた重合体は、Tg が 137℃ であり、また重量平均分子量 (Mw) が 3280 であった。さらに、重合体中のサリチル酸と 9, 9' -ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -フルオレンとの比は、NMR データの解析より、モル比で 70 : 30 であった。
- 10 ¹H-NMR (アセトン-d₆)、TMS 標準 (400 MHz) は、3.86 (T, 4H)、7.11 (b, 4H と 14H の重なり) にシグナルを示した。

合成例 4

- 15 反応器に、 α , α' -ジメトキシ-p-キシレン 166 g (1 モル)、サリチル酸 165 g (1.2 モル) 及び 9, 9' -ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -フルオレン 280 g (0.8 モル) を装入し、加熱溶解させた。内温度 120℃ で、攪拌下に、酸触媒であるメタンスルホン酸 1.0 g を添加した。ゆっくり昇温し、内温 160℃ で 8 時間熟成
- 20 させた。この時生成するメタノールは系外へ除去した。熟成後、アスピレーターの減圧下で揮発分を除去し、生成物を精製した。得られた化合物の収量は 320 g であった。得られた重合体は、Tg が 125℃ であり、また平均分子量 (Mw) が 1230 であった。さらに、重合体中のサリチル酸と 9, 9' -ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -フルオレンとの比は、NMR データの解析より、モル比で 80 : 20 であった。
- 25 ¹H-NMR (アセトン-d₆)、TMS 標準 (400 MHz) は、3

． 86 (T, 4H)、7.08 (b, 4Hと14Hの重なり) にシグナルを示した。

5 なお、各合成例における重量平均分子量は、次の条件下に昭和電工製 Shodex カラムを用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した値である。

流速	1.0 mL/min
移動相	THF (テトラヒドロフラン)
カラム温度	40℃
インジェクション量	100 μL

10 実施例 1

下記に記載のノボラック樹脂 84 重量部、キノンジアジド感光剤 37.5 重量部及び上記合成例 1 で得た重合体 16 重量部を、乳酸エチル (溶剤) に溶解して、レジスト組成物を得た。

(ノボラック樹脂)

15 m-クレゾール/p-クレゾール=60/40 とホルムアルデヒドの縮重合物 (300 以下の分子量はカット)

(キノンジアジド感光剤)

2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物

20 このレジスト組成物をシリコンウエハー上にスピンコート法により、プリベーク (90℃、60 秒間) 後の膜厚が 1.07 μm となるように塗布した。これを、i-線ステッパーを用いで露光 (露光装置 LD-5015; CW) したのち、パドル法により 2.38 重量% TMAH 水溶液で 60 秒間現像した。得られたパターンを 100、110、120、
25 130、140 及び 150℃で 5 分間ダイレクトホットプレートにて加熱し、加熱後のパターン形状を、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観

察し、パターン形状を次の3段階評価し、下表に示す結果を得た。

○：原形を保持 △：角がとれ始めている ×：角が丸くなっている

実施例 2

重合体として、合成例 1 のものに代えて合成例 2 で得たものを用いる
5 他は実施例 1 を繰り返して、下表に示す結果を得た。

実施例 3

重合体として、合成例 1 のものに代えて合成例 3 で得たものを用いる
他は実施例 1 を繰り返して、下表に示す結果を得た。

実施例 4

10 重合体として、合成例 1 のものに代えて合成例 4 で得たものを用いる
他は実施例 1 を繰り返して、下表に示す結果を得た。

比較例

合成例 1 の重合体に代えて T P P A（本州化学社製のトリスフェノール系化合物）を使用したことを除いて、実施例 1 を繰り返し、下表に示
15 す結果を得た。

表

	膜ヌケ感度	加熱温度 (℃)						
		非加熱	100	110	120	130	140	150
実施例 1	+10%	○	○	○	○	○	△	△～×
20 実施例 2	+ 5%	○	○	○	○	○	△	×
実施例 3	+15%	○	○	○	○	○	△	△～×
実施例 4	± 0%	○	○	○	○	○	△	×
比較例	0%	○	○	○	○	△	×	×

25

なお、膜ヌケ感度は、実施例 1 と同様の塗布、現像条件を用い、露光

量を変化させ、レジスト膜が完全に溶解除去された露光量を、比較例の露光量を基準として次の式で算出した。

$$\text{膜ヌケ感度 (\%)} = 100 - (\text{実施例の露光量} / \text{比較例の露光量}) \times 100$$

- 5 上記表から明らかなように、本発明の重合体を含有するレジスト組成物は、耐熱性が上がるとともに感度も上昇する。

発明の効果

- 10 以上、詳述したように、本発明においては一般式（I）で表されるキシリレン化合物、サリチル酸及び一般式（II）及び／又は一般式（III）で表されるジヒドロキシ化合物の反応により得られた重合体を放射線感応性レジスト組成物中に含有せしめることにより、レジスト膜の耐熱性が上がり、PEB工程又はドライエッチング工程等の高温処理の際におけるレジスト膜のパターン変形が改善され、このためレジストパターン、
15 エッチングパターン等の寸法制御が改善される。また、キノンジアジド感光剤とノボラック樹脂を用いるレジスト組成物においては、本発明の重合体を用いることにより、感度の改善も行われ、高耐熱化、高感度化が図れるという効果がある。

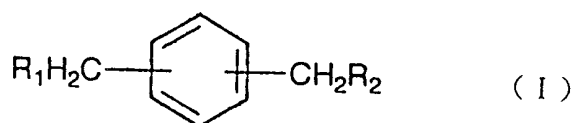
20 産業上の利用可能性

本発明の放射線感応性レジスト組成物は、半導体集積回路素子などを製造する際のレジスト膜を形成する材料として使用される。

請 求 の 範 囲

1. 少なくともレジスト材料と有機溶剤を含有する放射線感応性レジスト組成物において、該組成物が、

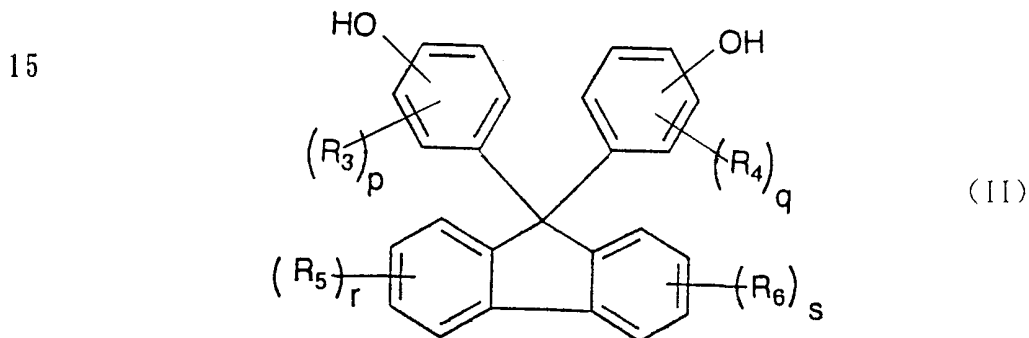
5 (a) 一般式；



10 (式中、 R_1 、 R_2 は、同一でも異なるものでもよく、ハロゲン原子、水酸基又は炭素数 1～4 のアルコキシ基を表す。) で表されるキシリレン化合物、

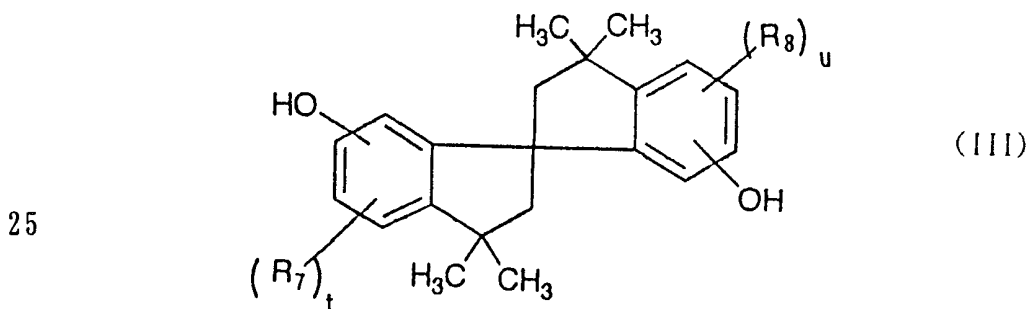
(b) サリチル酸、及び

(c) 一般式；



20

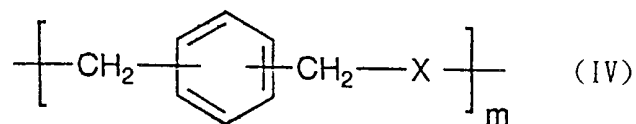
及び／又は一般式；



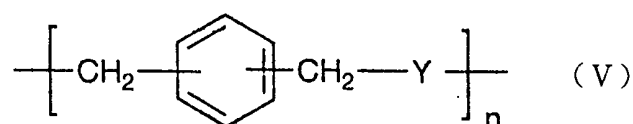
(式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 は、各々同一でも異なるものでもよく、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を表し、 p 、 q は、各々0又は1～3の整数を、 r 、 s は、各々0又は1～4の整数を、 t 、 u は、各々0、1又は2を表す。)

5 で表されるジヒドロキシ化合物を反応させることにより得られた、重量平均分子量が1000～5000で、かつガラス転移点(T_g)が100～150℃の重合体を含むことを特徴とする放射線感応性レジスト組成物。

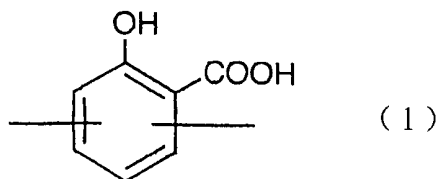
2. 上記重合体が、下記一般式(IV)及び／又は一般式(V)で表される
10 る繰り返し単位を有する重合体を含むものであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の放射線感応性レジスト組成物。



15

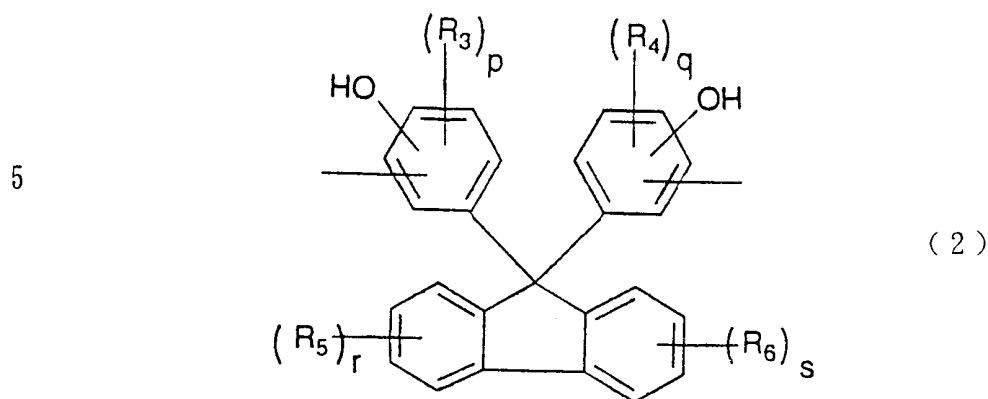


20 (式中、Xは、基；

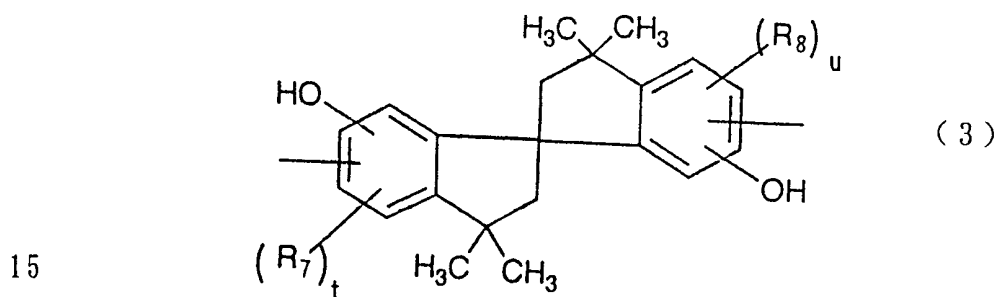


25

を表し、Yは、基；



10 又は、基；



を表し、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 は、各々同一でも異なるものでもよく、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を表し、 m 、 n は、各々1以上の整数を、 p 、 q は、各々0又は1～3の整数を、 r 、 s は、各々0又は1～4の整数を、 t 、 u は、各々0、1又は2を表す。)

3. 上記重合体において、サリチル酸とジヒドロキシ化合物の重合体中でのモル比率が、60/40～98/2であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の放射線感応性レジスト組成物。

25 4. レジスト材料が、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド感光剤を含むポジ型レジストであることを特徴とする請求の範囲第1～3項のいず

れか1項に記載の放射線感応性レジスト組成物。

5. アルカリ可溶性樹脂がノボラック樹脂である請求の範囲第4項記載の放射線感応性レジスト組成物。

6. 上記重合体を、放射線感応性レジスト固形成分100重量部に対し

5 0. 1～40重量部含有することを特徴とする請求の範囲第1～5項のいずれか1項に記載の放射線感応性レジスト組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ G03F7/022, G03F7/004, H01L21/027, C08K5/28, C08L61/08, C08G61/02

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)

Int.Cl⁶ G03F7/00, H01L21/027, C08K5/28, C08L61/08, C08G61/02

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

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.
P, X	JP, 10-45880, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), February 17, 1998 (17. 02. 98), Claims (Family: none)	1-6
Y	JP, 8-165335, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), June 25, 1996 (25. 06. 96), Claim 2 ; Par. Nos. [0002], [0003] & DE, 19530545, A & CN, 1127763, A	1-2, 4-5
Y	JP, 9-90624, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), April 4, 1997 (04. 04. 97), Claim 1 ; Par. Nos. [0033], [0024] (Family: none)	1, 2, 4-6
A	JP, 5-127374, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), May 25, 1993 (25. 05. 93), Claims & EP, 539778, A & US, 5275919, A & CA, 2078830, A & TW, 269019, A & MX, 185163, A	1-8



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 document 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

August 1, 1998 (01. 08. 98)

Date of mailing of the international search report

August 18, 1998 (18. 08. 98)

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 (IPC))

Int. Cl.⁶ G03F7/022, G03F7/004, H01L21/027,
C08K5/28, C08L61/08, C08G61/02

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 (IPC))

Int. Cl.⁶ G03F7/00, H01L21/027,
C08K5/28, C08L61/08, C08G61/02

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 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1998年
日本国登録実用新案公報 1994-1998年
日本国実用新案登録公報 1996-1998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 請求の範囲の番号
P, X	J P, 10-45880, A (三井東圧化学株式会社), 17. 2月. 1998 (17. 02. 98), 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P, 8-165335, A (三井東圧化学株式会社), 25. 6月. 1996 (25. 06. 96), 【請求項2】 【0002】 - 【0003】, & DE, 19530545, A & CN, 1127763, A	1-2, 4-5
Y	J P, 9-90624, A (日本ゼオン株式会社), 4. 4月. 1997 (04. 04. 97), 【請求項1】 【0033】 【0024】 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6

☒ 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」 先行文献ではあるが、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

01. 08. 98

国際調査報告の発送日

18.08.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
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)

山鹿 勇次郎

2H

9223

電話番号 03-3581-1101 内線 3232

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 請求の範囲の番号
A	JP, 5-127374, A (住友化学工業株式会社), 25. 5月. 1993 (25. 05. 93), 【特許請求の範囲】 &EP, 539778, A&US, 5275919, A &CA, 2078830, A&TW, 269019, A &MX, 185163, A	1-8