

(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
2019年3月7日(07.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/044601 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 41/04 (2006.01) H01L 21/302 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/030913

(22) 国際出願日: 2018年8月22日(22.08.2018)

(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 2017-163938 2017年8月29日(29.08.2017) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社
(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/
JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5
2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 長友 真聖 (NAGATOMO, Masakiyo);
〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3

番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所
内 Yamaguchi (JP). 八尾 章史(YAO, Akifumi);
〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5
3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研
究所内 Yamaguchi (JP). 北 拓也(KITA, Takuya);
〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5
3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研
究所内 Yamaguchi (JP). 上島 修平(UESHIMA,
Shuhei); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇
部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式
会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP). 菊池 亜紀
応(KIKUCHI, Akiou); 〒7550001 山口県宇部市大
字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式
会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi
et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番

(54) Title: METHOD FOR PROCESSING TUNGSTEN OXIDE AND METHOD FOR PRODUCING TUNGSTEN
HEXAFLUORIDE

(54) 発明の名称: タングステン酸化物の処理方法及び六フッ化タングステンの製造方法

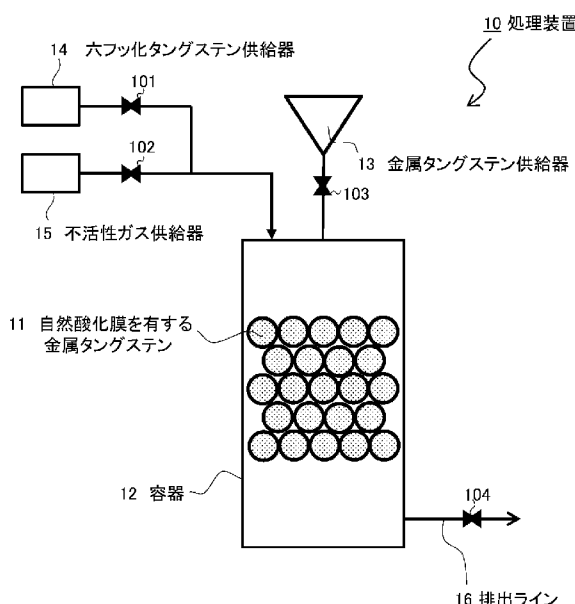


FIG. 1:

- 10 Processing device
- 11 Tungsten metal having natural oxide film
- 12 Container
- 13 Tungsten metal supplying unit
- 14 Tungsten hexafluoride supplying unit
- 15 Inert gas supplying unit
- 16 Discharge line

(57) Abstract: Provided is a method for converting tungsten oxide into a substance having a high vapor pressure selectively with respect to tungsten metal at a reaction temperature that is lower than 500°C without generating oxygen and water due to the reaction. Although tungsten hexafluoride scarcely reacts with tungsten metal, tungsten oxide is brought into contact with tungsten hexafluoride according to the present invention and is converted into a fluorinated tungstate having a high vapor pressure by a reaction expressed by reaction formula (7) or the like. $WO_3 + 2WF_6 \rightarrow 3WOF_4$ Reaction formula (7)

29号 掖済会ビル SHIGA内外国
特許事務所内 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, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.
- (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, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 反応温度が500℃未満で、かつ反応によって酸素及び水を生成させることなく、金属タングステンに対して選択的にタングステン酸化物を蒸気圧の高い物質へ変換する方法を提供する。六フッ化タングステンは金属タングステンとほとんど反応しないが、本発明の方法では、タングステン酸化物を六フッ化タングステンに接触させて、反応式(7)に示す反応などにより、蒸気圧の高いタングステン酸フッ化物に転化される。 $WO_3 + 2WF_6 \rightarrow 3WOF_4$ …反応式(7)

明 細 書

発明の名称：

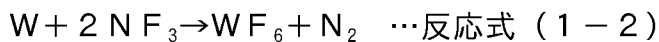
タングステン酸化物の処理方法及び六フッ化タングステンの製造方法

技術分野

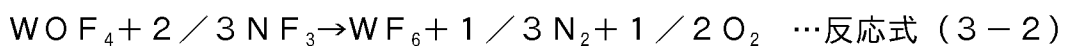
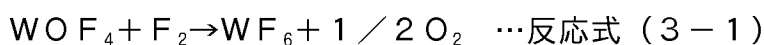
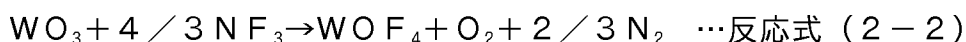
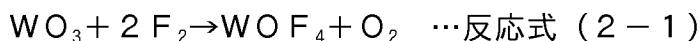
[0001] 本発明は、タングステン酸化物を六フッ化タングステンと化学反応させて、タングステン酸フッ化物へ変換させる処理方法などに関する。

背景技術

[0002] 金属タングステンおよびタングステン化合物を化学気相蒸着する際の前駆体として、六フッ化タングステンが知られている。これら前駆体の工業的な製造方法として、反応式（１－１）～（１－２）に示すように、金属タングステンとフッ素又は三フッ化窒素を接触させる方法が知られている。

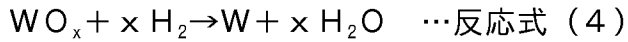


[0003] 六フッ化タングステンの工業的な製造方法では、金属タングステンが使用されているが、大気に一度でも暴露された金属タングステンは表面酸化物で覆われている。この酸化物は、反応式（２－１）、（２－２）、（３－１）、（３－２）に示すように、 F_2 、及び $N F_3$ によってタングステン酸フッ化物及び六フッ化タングステンに転化される。しかし、これらの転化反応は、金属タングステンと F_2 、及び $N F_3$ との反応（反応式（１－１）、（１－２））よりも、見掛けの反応速度が遅いため、反応初期では F_2 と $N F_3$ の転化率が低下する。



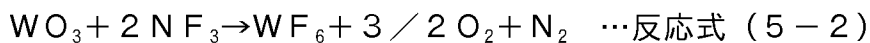
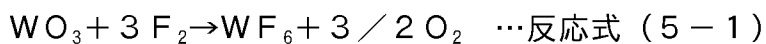
[0004] そこで、転化率を向上させるために、金属タングステンの表面酸化物を除去することが求められる。

[0005] 金属タングステンの表面酸化物を除去するための考えられる一つ目の方法は、酸化物を還元させる方法であり、還元剤が水素ガスの場合、温度800 K以上でタングステン酸化物は還元されて金属タングステンに変換されることが報告されている（反応式（4）参照）。

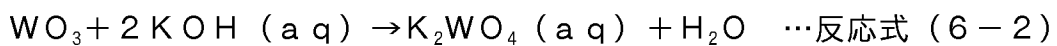
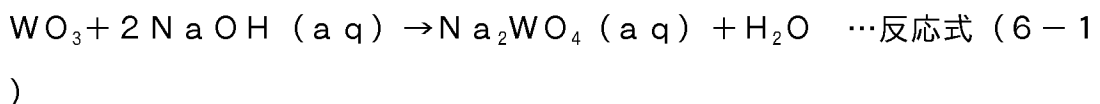


[0006] 二つ目の方法として、排気系内に堆積したタングステン酸化物と F_2 またはフッ素含有ハロゲン間化合物（ ClF 、 ClF_3 、 ClF_5 、 BrF 、 BrF_3 、 BrF_5 、 IF_3 、 IF_5 、 IF_7 等）とを接触させ、タングステン酸化物を蒸気圧の高い化合物に変換して除去する方法が開示されている（特許文献1参照）。

[0007] フッ化ナトリウムを成型助剤として成型したタングステン酸化物と、フッ素又は三フッ化窒素を400℃程度で反応させ、六フッ化タングステンを得る方法が開示されている（特許文献2、3参照）。この方法から、三つ目の方法として、酸化物に F_2 と NF_3 を接触させ、六フッ化タングステンに変換して除去できることが予想される（反応式（5-1）、（5-2）参照）。



[0008] 四つ目の方法として、アルカリ水溶液（水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を酸化物に接触させて、タングステン酸塩に変換させることで酸化物を除去する方法が考えられる（反応式（6-1）、（6-2）参照）。



[0009] 表1に WF_6 、 WOF_4 、 WO_3 の1気圧での沸点と融点を示す。

[表1]

	沸点	融点
WF_6	17℃	2℃
WOF_4	187℃	106℃
WO_3	1800℃	1400℃

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平9－249975号公報

特許文献2：特開平1－234302号公報

特許文献3：特開平1－234304号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、タングステン酸化物を金属タングステンに還元するために水素ガスを利用する前記反応式（4）の方法を、工業的規模の製造を行う装置に適用する場合、可燃性ガスの水素を利用するため、支燃性ガスである六フッ化タングステン、フッ素、及び三フッ化窒素との接触で爆発的に反応するおそれがあり危険を伴う。また、還元させる際の温度が500℃以上と高く、さらに、還元により生じた水分を除去する必要があるため、適用することは難しい。

[0012] また、特許文献1に記載の方法は、ハロゲン間化合物に含まれる塩素、臭素、ヨウ素が六フッ化タングステンに不純物として混入するおそれがあるため、適用することが難しい。また、ハロゲン間化合物の反応性が高いため、酸化物だけでなく、下地層、例えば金属タングステンやウエハ基板など、とも反応するため、適用することが難しい。

[0013] 特許文献2、3による酸化膜の除去方法（前記反応式（5－1）、（5－2））については、生成する酸素が金属タングステンと反応して再び酸化物を形成するため、除去するために時間を要する。また、フッ素と三フッ化窒素は反応性が高いため、酸化物だけでなく、下地層のタングステンとも前記の反応式（1－1）、（1－2）のとおり優先的に且つ局所的に反応するため、金属タングステンの酸化物を均一且つ選択的に除去させることが難しい。

[0014] アルカリ水溶液による酸化膜の湿式除去方法は、タングステン酸化物を効

率良く除去できるが、水分を除去するのに乾燥させる際に再度酸化膜が形成されるため、適用することが難しい。

[0015] 本発明の課題は、反応温度が500℃未満で、かつ反応によって酸素及び水を生成させることなく、金属タングステンに対して選択的にタングステン酸化物を蒸気圧の高い物質へ変換する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、六フッ化タングステンは金属タングステンとほとんど反応しないが、タングステン酸化物を六フッ化タングステンに接触させると、反応式(7)に示す反応などにより、蒸気圧の高いタングステン酸フッ化物に転化され、タングステン酸化物を除去できることに着目し、本発明にいたった。



発明の効果

[0017] 本発明によれば、反応温度が500℃未満で、かつ反応によって酸素及び水を生成させることなく、金属タングステンに対して選択的にタングステン酸化物を蒸気圧の高い物質へ変換することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の一実施形態に係る自然酸化膜の処理装置10を示す図である。

[図2]本発明の他の実施形態に係るタングステン酸化物膜の処理装置20を示す図である。

[図3]実施例・比較例における処理装置30を示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明のタングステン酸化物の処理方法などの実施形態を、詳細に説明する。しかしながら、本発明は、以下に示す実施の形態に限定されるものではない。

[0020] 本発明のタングステン酸化物の処理方法は、一般式 WO_x ($0 < x \leq 3$)で表されるタングステン酸化物を六フッ化タングステンと温度0℃以上500

℃未満で接触させて、化学反応によって、蒸気圧の高いタングステン酸フッ化物 $\text{WO}_y\text{F}_{6-2y}$ ($0 < y < 3$) へ変換することを特徴とする。タングステン酸化物としては、例えば、 WO_3 、 WO_2 、 W_2O_3 からなる群から選ばれる物質を挙げることができ、タングステン酸フッ化物としては、例えば、 WOF_4 、 WO_2F_2 からなる群から選ばれる物質を挙げることができる。六フッ化タングステンは、金属タングステンとほとんど反応せず、金属タングステンに対して選択的にタングステン酸化物と反応する。

[0021] 例えば、タングステン酸化物 WO_3 （融点 1400°C 、沸点 1800°C ）を六フッ化タングステン WF_6 と接触させると、前述の反応式（7）に示すように、化学反応によって酸素を発生させることなく、タングステン酸フッ化物 WOF_4 （融点 106°C 、沸点 187°C ）に変換することができる。 WOF_4 は、 WO_3 よりも遥かに蒸気圧が高いため、 80°C 程度で容易に除去される。

[0022] <温度>

タングステン酸化物と六フッ化タングステンが接触するときの温度として、 0°C 以上 500°C 未満であることが好ましく、 80°C 以上 350°C 以下であることがより好ましい。 0°C 未満では六フッ化タングステンが固化して、タングステン酸化物との反応が遅くなるため好ましくない。 80°C 未満ではタングステン酸化物と六フッ化タングステンは反応し、タングステン酸フッ化物 WOF_4 が生成するが、生成物を気化させるための後処理が別途必要となる。後処理の方法は特に限定されないが、例えば、加熱、脱気、不活性ガスによるパージなどがある。不活性ガスとしては、金属タングステン、六フッ化タングステンと反応しない材料、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン、四フッ化炭素などを使用することができる。 350°C を超える場合、本発明を実施するための容器の材質が制限されるため好ましくない。 500°C 以上の場合、本発明を実施するための容器の材質が更に制限されるため好ましくない。特に、 180°C 以上であると、短時間でタングステン酸化物をタングステン酸フッ化物に変換することができる点で好ましい、

[0023] <六フッ化タングステンとタングステン酸化物の接触方法>

タングステン酸化物と接触させる際の六フッ化タングステンの状態として、液体及び気体の状態を選択することができるが、六フッ化タングステンは融点 2℃、沸点 17℃であることから、取扱いやすい気体の状態が好ましい。

[0024] タングステン酸化物と六フッ化タングステンを接触させる方法として、バッチ式、連続式の何れでもよい。六フッ化タングステンは静止（固定）していてもよく、移動（流動）していてもよい。接触されるタングステン酸化物についても同様である。

[0025] <六フッ化タングステンの供給方法>

タングステン酸化物と接触させる際の六フッ化タングステンの供給方法として、タングステン酸化物に接触するガス中に六フッ化タングステンが含まれていればよく、六フッ化タングステンを直接供給する方法だけに限定されず、間接的に供給する方法でもよい。間接的に供給する方法として、例えば、原料としてフッ素、三フッ化窒素、及び金属タングステンを使用して反応式（1-1）、（1-2）によって生成した六フッ化タングステンを接触させてもよい。但し、未反応のフッ素、三フッ化窒素が六フッ化タングステンに含まれている場合、未反応のフッ素、三フッ化窒素が処理対象となるタングステン酸化物の下地層と反応するおそれがあるため、フッ素、三フッ化窒素の転化率は 99%以上が好ましい。

[0026] <六フッ化タングステンとタングステン酸化物を接触させる際の雰囲気>

タングステン酸化物と六フッ化タングステンを接触させるとき、容器及び装置の雰囲気に水分及び酸素が含まれると、タングステン酸化物の下地層が酸化されるおそれがあるため、水分及び酸素が極力含まれない、例えば、水分と酸素の濃度が 100 体積 ppm 未満の雰囲気が好ましい。容器及び装置の雰囲気として、不活性ガスを挙げることができる。

[0027] <圧力>

六フッ化タングステンとタングステン酸化物を接触させる際の圧力が絶対圧で 0.01 kPa 以上 300 kPa 以下であることが好ましく、絶対圧で

0.01kPa以上100kPa以下であることがより好ましい。絶対圧0.01kPa未満では、圧力を保持するための設備の負荷が大きくなるため、好ましくない。300kPa以上では、六フッ化タングステンが液化する可能性がある上に、装置から六フッ化タングステンが漏れいするおそれがあるため好ましくない。

[0028] (金属タングステンの自然酸化膜のクリーニング方法)

本発明のタングステン酸化物の処理方法を用いたクリーニング方法の一実施形態を、図1を用いて説明する。図1に示す自然酸化膜の処理装置10は、自然酸化膜を有する金属タングステン11が充填された容器12、金属タングステン供給器13、六フッ化タングステングス供給器14、不活性ガス供給器15、排出ライン16で構成される。金属タングステン供給器13からは、金属タングステンが供給される。金属タングステンの形状は特に限定されないが、粉末状、粒状、塊状、棒状、板状などの形状が挙げられる。排出ライン16の後段は図示しない真空脱気ポンプ及び無害化装置に接続されている。処理装置10は図示しない温度調整器によって温度制御できる。

[0029] 以下、金属タングステンの自然酸化膜のクリーニング方法を説明する。金属タングステン供給器13から容器12に金属タングステン11を供給する。排出ライン16と不活性ガス供給器15を用いて、容器12を複数回ガス置換する。容器12を減圧にして、六フッ化タングステン供給器14から六フッ化タングステンを供給し、反応式(7)の進行によって圧力が減少する。容器12を所定温度に加熱し、所定時間経過後、排出ライン16から、未反応の六フッ化タングステングス、及び生成した酸フッ化金属をガスとして排気する。なお、不活性ガス供給器15から不活性ガスを供給しながら、不活性ガスを同伴させて排出ライン16から酸フッ化金属をガスとして排気してもよい。

[0030] 金属タングステン供給器13から容器12に金属タングステン11を供給する方法として、連続的及び間欠的、いずれの供給方式でもよい。金属タングステン供給器13の雰囲気は通常は不活性ガスであるが、雰囲気に六フッ

化タングステングスを添加して、金属タングステンを供給する際に六フッ化タングステングスを同伴させてもよい。供給する方法として、例えば、ホッパーにロータリーバルブ、スクリュフィーダー、テーブルフィーダー、ビンディスチャージャーなどの供給器を接続し、容器１２に供給する方法を用いることができる。また、ホッパーから容器１２に直接、自由落下によって供給してもよい。

[0031] 該クリーニング方法により、金属タングステンの自然酸化膜を、下地層の金属タングステンを反応させず、且つ反応によって酸素と水を発生させることなく、プラズマレスで５００℃未満で除去することができる。

[0032] このようにして自然酸化膜を除去した金属タングステンに対して、フッ素ガスや三フッ化窒素ガスを供給して、前記の反応式（１－１）、（１－２）の反応により、六フッ化タングステンを得ることができる。自然酸化膜が無い場合、反応初期より、金属タングステンとフッ素ガスなどが反応し、 F_2 又は NF_3 の転化率が高くなる。

[0033] （タングステン膜の酸化膜のクリーニング方法）

本発明の酸化膜の処理方法を用いたクリーニング方法の他の実施形態を、図２を用いて説明する。図２に示すタングステン酸化物膜の処理装置２０は、チャンバー２１、ステージ２２、六フッ化タングステングス供給器２３、窒素ガス供給器２４、排出ライン２５で構成され、ステージ２２上には、サンプル２６が設置されている。排出ライン２５の後段は図示しない真空脱気ポンプ及び無害化装置に接続されている。処理装置２０は図示しない温度調整器によって温度制御できる。

[0034] サンプル２６は、金属タングステンを含む膜の上にタングステン酸化物膜を形成したサンプルであり、例えば、シリコンウェハなどの基板に金属タングステンを含む膜が形成され、その上にさらにタングステン酸化物膜が形成されたサンプルが挙げられる。金属タングステンを含む膜には、金属タングステンの膜だけでなく、タングステンと他の金属の合金の膜も含まれる。また、タングステン酸化物膜には、スパッタリング法などにより形成されたタ

ングステン酸化物の膜だけでなく、金属タングステンを含む膜の自然酸化膜も含まれる。

[0035] 以下、サンプル 26 のタングステン酸化物膜のクリーニング方法を説明する。排出ライン 25 と不活性ガス供給器 24 を用いて、チャンバー 21 を複数回、不活性ガスで置換する。チャンバー 21 を減圧にして、六フッ化タングステン供給器 23 から六フッ化タングステンを供給し、反応式 (7) の進行によって圧力が減少する。チャンバー 21 を所定温度に加熱し、所定時間経過後、排出ライン 25 から、未反応の六フッ化タングステンガス、及び生成した酸フッ化金属をガスとして排気する。なお、不活性ガス供給器 24 から不活性ガスを供給しながら、排出ライン 25 から不活性ガスに同伴させて酸フッ化金属ガスを排気してもよい。

[0036] 該クリーニング方法により、金属タングステンを含む膜の上に形成されたタングステン酸化物膜を、下地層の金属タングステンを反応させず、且つ酸素と水を発生させることなく、プラズマレスで 500℃未満で除去することができる。

[0037] また、本発明のタングステン酸化物の処理方法により自然酸化膜を除去した金属タングステンに、フッ素ガスまたは三フッ化窒素ガスを供給・反応させることにより、六フッ化タングステンを好適に得ることができる。

実施例

[0038] 具体的な実施例により、本発明のタングステン酸化物の処理方法を説明する。実施例におけるタングステン酸化物の処理を評価する実験装置を図 3 に示す。しかしながら、本発明のタングステン酸化物の処理方法は、以下の実施例により限定されるものではない。以下の実施例・比較例では、表面にタングステン酸化物を有する金属タングステン板を用いて、六フッ化タングステンとタングステン酸化物又は金属タングステンとの反応を評価した。

[0039] [実施例 1]

タングステン酸化物を除去する処理装置 30 に関して、Ni 製の外径 25.4 mm、内径 22.1 mm、長さ 300 mm の容器 32 に、ヒーター 36

が具備され、タングステン酸化物を処理するための処理ガス供給器 33、装置をガス置換するための窒素ガス供給器 34、真空ポンプが後段に設置されている排出ライン 35 が接続されている。容器 32 に大気暴露によってタングステン酸化物が表面に形成された金属タングステン板（厚さ 2 mm、縦 10 mm、横 10 mm）を設置し、排出ライン 35 で真空脱気、及び窒素ガス供給器 34 から窒素ガスの供給を複数回実施して、容器 32 を窒素ガスで置換した。処理ガスで処理する前の金属タングステン板の表面を X 線光電子分光分析装置（ULVAC-PHI 製、PHI 5000 Versa Probe II シリーズ）で表面を分析した結果、金属タングステン（軌道 4f7/2、束縛エネルギー 31.6 eV）に対するタングステン酸化物（軌道 4f7/2、束縛エネルギー 36.1 eV）のピーク面積比 WO_x/W は 2.5 を超えていた。ヒーター 36 を温度 80℃ に加熱して、処理ガス供給器 33 から六フッ化タングステンガスを流量 10 sccm（0℃、1 atm における体積流量 cm^3/min ）で 60 分間流通後、排出ライン 35 と窒素ガス供給器 34 を利用して容器 32 を窒素ガスで置換した。容器 32 が室温程度まで降温したことを確認して、大気に暴露させないように金属タングステン板を取り出して、X 線光電子分光分析装置による表面分析では $WO_x/W = 0.9$ であり、重量変化は ±0.1% 未満だった。

[0040] [実施例 2]

ヒーター 36 の温度を 110℃ にする以外は、実施例 1 と同様に金属タングステン板を処理した。X 線光電子分光分析装置による表面分析では WO_x/W は 0.8 であり、重量変化は ±0.1% 未満だった。

[0041] [実施例 3]

ヒーター 36 の温度を 180℃ にする以外は、実施例 1 と同様に金属タングステン板を処理した。X 線光電子分光分析装置による表面分析では WO_x/W は 0.01 未満であり、重量変化は ±0.1% 未満だった。

[0042] [実施例 4]

ヒーター 36 の温度を 200℃ にする以外は、実施例 1 と同様に金属タン

グステン板を処理した。X線光電子分光分析装置による表面分析では WO_x/W は0.01未満であり、重量変化は±0.1%未満だった。

[0043] [比較例1]

処理ガス供給器33から供給する処理ガスを窒素ガスとする以外は、実施例4と同様に金属タングステン板を処理した。X線光電子分光分析装置による表面分析では WO_x/W は2.5を超えており、重量変化は±0.1%未満だった。

[0044] [比較例2]

処理ガス供給器33から供給する処理ガスを水素ガスとする以外は、実施例4と同様に金属タングステン板を処理した。X線光電子分光分析装置による表面分析では WO_x/W は2.5を超えており、重量変化は±0.1%未満だった。

[0045] [比較例3]

ヒーター36の温度を250℃とし、処理ガス供給器33から供給する処理ガスをフッ素とする以外は、実施例1と同様に金属タングステン板を処理した。処理中、容器の温度が初期の設定温度より上昇した。X線光電子分光分析装置による表面分析では WO_x/W は<0.01であり、重量は30%減少した。

[0046] [比較例4]

処理ガス供給器33から供給する処理ガスを三フッ化窒素とする以外は、比較例3と同様に金属タングステン板を処理した。処理中、容器の温度が初期の設定温度より上昇した。X線光電子分光分析装置による表面分析では WO_x/W は<0.01であり、重量は38%減少した。

[0047] [比較例5]

ヒーター36の温度を25℃とし、処理ガス供給器33から供給する処理ガスを三フッ化塩素とする以外は、比較例3と同様に金属タングステン板を処理した。処理中、容器の温度が初期の設定温度より上昇した。X線光電子分光分析装置による表面分析では WO_x/W は<0.01であり、重量は32

%減少した。

[0048] 以上の実施例、比較例を以下の表にまとめた。

[表2]

実施例・ 比較例	条件					結果	
	処理ガス	流量 [sccm]	時間 [min]	流通量 [mol]	初期温度 [°C]	表面分析 WO _x /W	W板重量変化 [%]
実施例1	WF6	10	60	0.027	80	0.9	<±0.1
実施例2	WF6	10	60	0.027	110	0.8	<±0.1
実施例3	WF6	10	60	0.027	180	<0.01	<±0.1
実施例4	WF6	10	60	0.027	200	<0.01	<±0.1
比較例1	N2	10	60	0.027	200	>2.5	<±0.1
比較例2	H2	10	60	0.027	200	>2.5	<±0.1
比較例3	F2	10	60	0.027	250	<0.01	-30
比較例4	NF3	10	60	0.027	250	<0.01	-38
比較例5	ClF3	10	60	0.027	25	<0.01	-32

[0049] 以上の通り、処理ガスとして、六フッ化タングステンをを用いた場合、タングステン酸化物（膜）の下地材である金属タングステンと反応することなく、タングステン酸化物を選択的に除去できた。一方、従来の技術である水素を処理ガスとして用いた場合、六フッ化タングステンでは酸化物を除去できた200℃では、タングステン酸化物を除去及び還元することはできなかった。また、処理ガスとして、フッ素、三フッ化窒素、及び三フッ化塩素を処理ガスとして用いた場合、タングステン酸化物を除去することはできたが、下地材である金属タングステンと反応し、タングステン酸化物のみを選択的に除去することはできなかった。

符号の説明

- [0050] 10： 処理装置
- 11： 自然酸化膜を有する金属タングステン
- 12： 容器
- 13： 金属タングステン供給器
- 14： 六フッ化タングステン供給器
- 15： 不活性ガス供給器
- 16： 排出ライン

101、102、103、104：仕切弁

20：処理装置

21：チャンバー

22：ステージ

23：六フッ化タングステン供給器

24：不活性ガス供給器

25：排出ライン

26：サンプル

201、202、203：仕切弁

30：処理装置

31：自然酸化膜を有する金属タングステン板

32：容器

33：処理ガス供給器

34：窒素ガス供給器

35：排出ライン

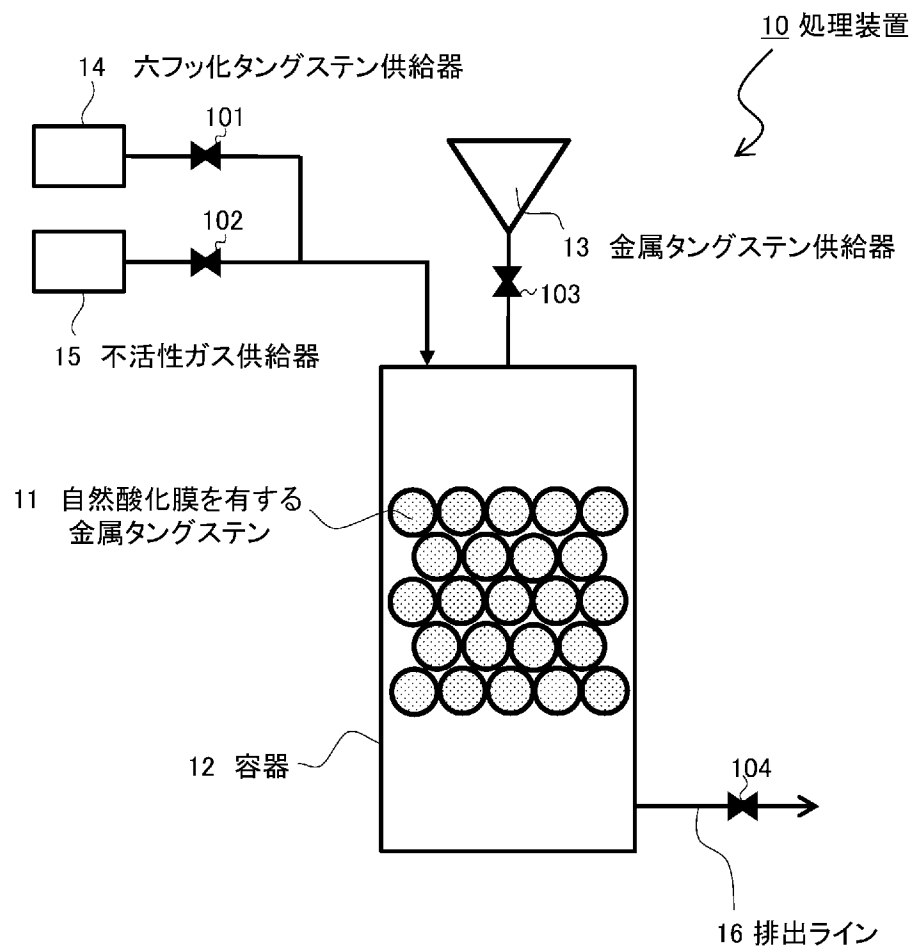
36：ヒーター

301、302、303：仕切弁

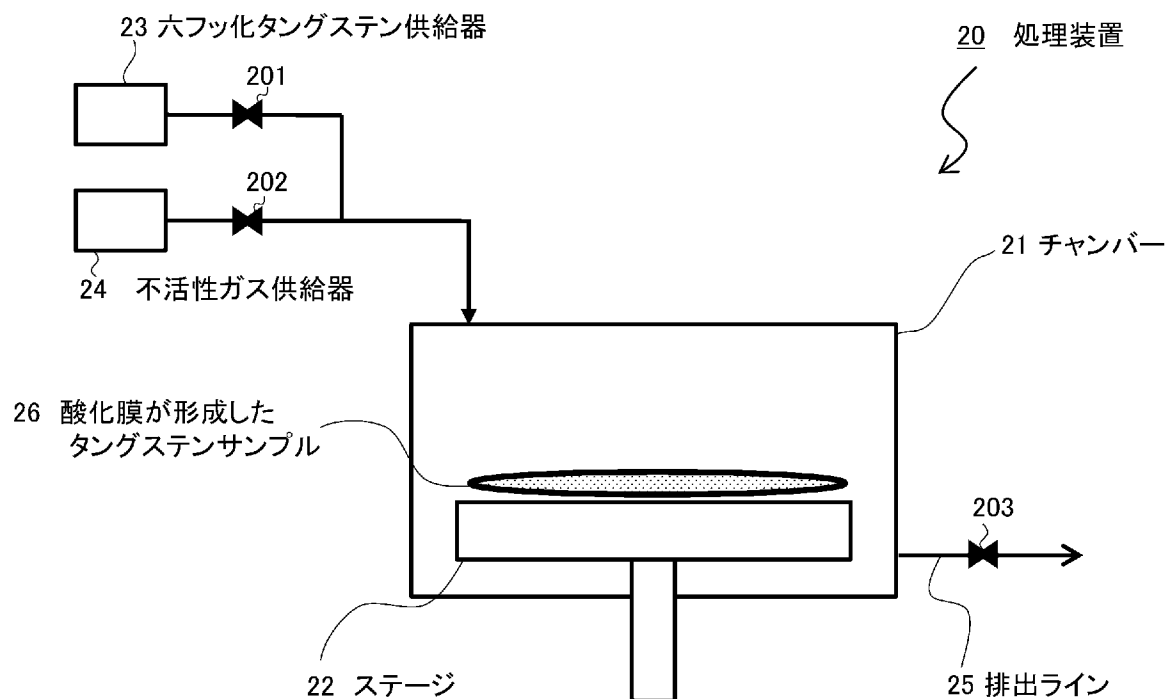
請求の範囲

- [請求項1] 一般式 WO_x ($0 < x \leq 3$) で表されるタングステン酸化物を、温度 0°C 以上 500°C 未満で六フッ化タングステンと接触させて、化学反応によって一般式 WO_yF_{6-2y} ($0 < y < 3$) で表されるタングステン酸フッ化物へ変換することを特徴とするタングステン酸化物の処理方法。
- [請求項2] 前記温度が 80°C 以上 500°C 未満であることを特徴とする請求項1に記載のタングステン酸化物の処理方法。
- [請求項3] 前記タングステン酸化物が、金属タングステンの自然酸化膜であることを特徴とする請求項1に記載のタングステン酸化物の処理方法。
- [請求項4] 前記タングステン酸化物が、金属タングステンを含む膜の上に形成されたタングステン酸化物膜であることを特徴とする請求項1に記載のタングステン酸化物の処理方法。
- [請求項5] 金属タングステンの自然酸化膜を、請求項1に記載のタングステン酸化物の処理方法により除去する工程と、
自然酸化膜を除去した前記金属タングステンにフッ素ガスまたは三フッ化窒素ガスを供給し、化学反応によって六フッ化タングステンを得る工程と、
を有することを特徴とする六フッ化タングステンの製造方法。

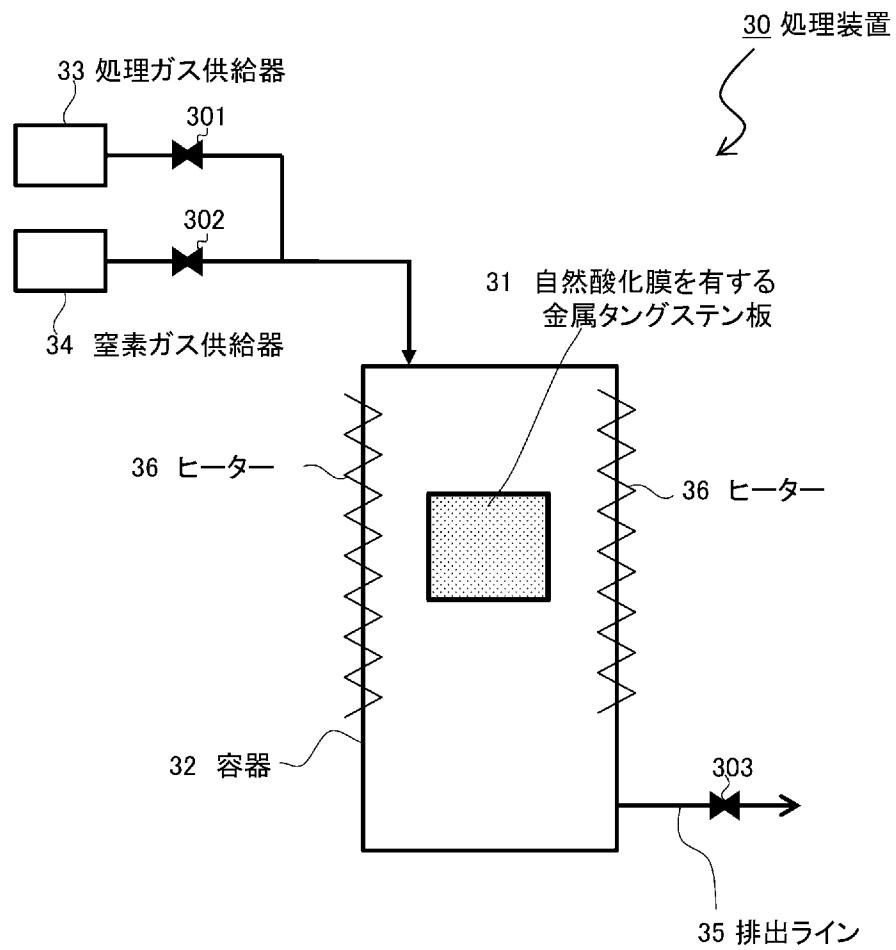
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/030913

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01G41/04 (2006.01) i, H01L21/302 (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)

Int.Cl. C01G41/04, H01L21/302

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-31932 A (HITACHI, LTD.) 02 February 1996, paragraphs [0041]-[0047] (Family: none)	1-2, 4 1-5
X Y	US 2017/0148670 A1 (APPLIED MATERIALS, INC.) 25 May 2017, claim 14, paragraph [0030] & WO 2017/091571 A1 & KR 10-2018-0075701 A	1-2 1-5
Y	KR 10-1376827 B1 (CHOI, Byung-Koo) 20 March 2014, claim 1, paragraphs [0031], [0032], examples (Family: none)	1-5

☐ 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

"I" 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
18 October 2018 (18.10.2018)

Date of mailing of the international search report
30 October 2018 (30.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G41/04(2006.01)i, H01L21/302(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 (IPC))

Int.Cl. C01G41/04, H01L21/302

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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
X Y	JP 8-31932 A (株式会社日立製作所) 1996.02.02, [0041] - [0047] (ファミリーなし)	1-2, 4 1-5
X Y	US 2017/0148670 A1 (APPLIED MATERIALS, INC.) 2017.05.25, 請求 項14、[0030] & WO 2017/091571 A1 & KR 10-2018-0075701 A	1-2 1-5
Y	KR 10-1376827 B1 (CHOI, Byung Koo) 2014.03.20, 請求項1、[0 031]、[0032]、実施例 (ファミリーなし)	1-5

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

18.10.2018

国際調査報告の発送日

30.10.2018

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)

手島 理

4G

5083

電話番号 03-3581-1101 内線 3416