



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103201824 B

(45)授权公告日 2016.09.07

(21)申请号 201180052929.3

(22)申请日 2011.08.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103201824 A

(43)申请公布日 2013.07.10

(30)优先权数据
61/378,375 2010.08.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.05.02

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2011/049473 2011.08.28

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/030679 EN 2012.03.08

(73)专利权人 恩特格里斯公司
地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 O·比尔 E·E·琼斯 C·派迪
J·D·斯威尼

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 苏萌 钟守期

(51)Int.Cl.

H01L 21/265(2006.01)

(56)对比文件

CN 101291742 A, 2008.10.22,

US 5935293 A, 1999.08.10,

CN 1917947 A, 2007.02.21,

P.L.Timms.Boron-Fluorine Chemistry.

I. Boron Monofluoride and Some

Derivatives.《Journal of the American

Chemical Society》.1967,第7卷(第89期),第
1629-1632页.

P.L.Timms.Boron-Fluorine Chemistry.

I. Boron Monofluoride and Some

Derivatives.《Journal of the American

Chemical Society》.1967,第7卷(第89期),第
1629-1632页.

审查员 林敏

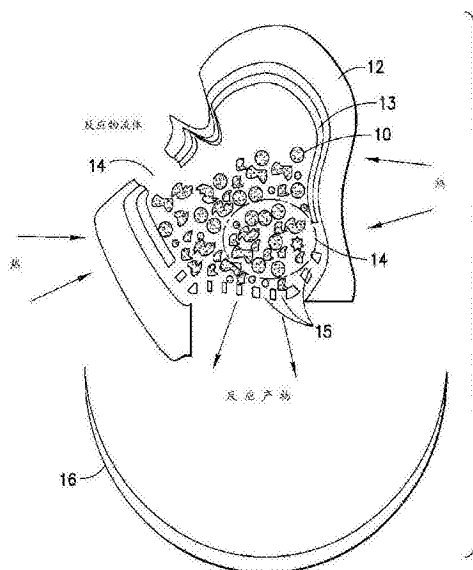
权利要求书3页 说明书14页 附图6页

(54)发明名称

由固体材料制备化合物或其中间体以及使用
该化合物和中间体的设备和方法

(57)摘要

描述了一种设备,包括反应区,用于反应物
气体与反应性固体在有效形成中间产物的条件
下接触,和开口,用于使气体试剂未反应部分和
中间产物离开反应区。本设备可有利地用于形成
作为中间产物与反应物气体的反应产物的最终
产物。反应物气体与反应性固体的反应可在第一
反应区进行,而反应物气体与中间产物的反应在
第二反应区进行。在具体实施中,反应物气体与
中间产物的反应是可逆的,且反应物气体和中间
产物以受控速率或以受控方式流入第二反应区,
从而抑制形成反应性固体的逆反应。



1. 一种由硼固体反应物料制备硼化合物或中间体的设备,包括其中布置有一个套的反应腔,所述套容纳元素硼固体,所述反应腔与气体 BF_3 源偶联,并且构造为用于使气体 BF_3 与元素硼固体接触以在有效形成 BF 作为中间体物质的温度和压力条件下反应;和

开口,用于使气体 BF_3 的未反应部分和中间体物质 BF 离开反应腔,所述开口包括沿套的表面形成的多个开口。

2. 权利要求1的设备,包括过程控制系统,其被设置用于实现所选的反应腔内的温度和压力。

3. 权利要求2的设备,其中构建并配置过程控制系统以确立并维持反应腔的压力为 10^{-6} 至1,000托,和/或反应腔的温度为 1000°C 至 2200°C 。

4. 权利要求1的设备,还包括用于加热反应腔的热源,和容纳元素硼固体用于与气体 BF_3 接触的套。

5. 权利要求4的设备,其中热源适于在反应腔通过包括至少传导加热、感应加热、对流加热、电阻加热和辐射加热之一的加热方式维持预定的温度。

6. 权利要求5的设备,其中热源适于在反应腔内保持可有效地防止反应腔中的材料沉积和/或冷凝的温度的空间和时间分布。

7. 权利要求6的设备,其中反应腔内保持的温度为 1000°C 至 2200°C 。

8. 权利要求1的设备,其中该多个开口具有沿预定方向可变的尺寸。

9. 权利要求8的设备,其中开口的尺寸沿预定方向增大。

10. 权利要求8的设备,其中开口的尺寸沿预定方向减小。

11. 权利要求1的设备,其中元素硼固体包括硼金属。

12. 权利要求1的设备,其中 BF_3 包括 ^{10}B 或 ^{11}B 同位素富集的 BF_3 。

13. 权利要求11的设备,其中硼金属包括 ^{10}B 或 ^{11}B 同位素富集的硼金属。

14. 权利要求1的设备,其中反应腔由含有石墨的材料形成。

15. 权利要求1的设备,包括用于气体 BF_3 流至反应腔的气体流道。

16. 权利要求1的设备,其中元素硼固体为离散颗粒的形式。

17. 权利要求16的设备,其中离散颗粒进行筛分和塑形,以相对于未筛分和塑形的离散颗粒所实现的接触程度增大与气体 BF_3 的接触。

18. 权利要求16的设备,其中离散颗粒包括具有选自球形、圆柱形、不规则形、立方体形、锥形、盘形、粒形、及其结合的形状的颗粒。

19. 权利要求1的设备,其中元素硼固体为颗粒或粉末形式。

20. 前述权利要求任一项的设备,还包括低温区,用于实现中间体物质 BF 与气体 BF_3 的未反应部分之间的反应产生反应产物。

21. 权利要求20的设备,其中所述设备包括过程控制系统,其被设置用于实现所选的低温区的温度和压力条件。

22. 权利要求21的设备,其中所选的温度和压力条件包括深冷温度范围的温度和真空压力范围的压力。

23. 权利要求20的设备,其中中间体物质 BF 与气体 BF_3 的未反应部分之间的反应在低温区的表面处或表面上发生。

24. 权利要求20的设备,被设置为使气体 BF_3 与中间体物质 BF 进行冷凝反应。

25. 权利要求20的设备,其中低温区通过液氮冷却。
26. 权利要求20的设备,还包括用于使额外气体 BF_3 流入低温区的通路,以使其中的反应朝向想要的反应产物进行。
27. 权利要求20的设备,其中中间体物质BF与气体 BF_3 的未反应部分之间的反应在低温区的表面处或表面上发生,还包括用于冷却低温区的表面上的延长表面结构或与用于冷却低温区的表面相连的延长表面结构。
28. 权利要求20的设备,其中中间体物质BF与气体 BF_3 的未反应部分之间的反应在低温区的表面处或表面上发生,还包括用于冷却低温区的冷却器。
29. 权利要求20的设备,其中低温区包括回收装置,其用于回收由在中间体物质BF与气体 BF_3 的未反应部分之间的反应中产生的反应混合物中的反应产物。
30. 权利要求29的设备,其中回收装置包括低温蒸馏装置。
31. 权利要求29的设备,其中低温区包括一个冷阱且回收装置包括至少一个额外冷阱。
32. 权利要求20的设备,其中反应腔与低温区相互绝热。
33. 权利要求1的设备,其中包含含硼组合物或含硼残渣。
34. 权利要求33的设备,其中所述含硼组合物包含至少 BF_3 和 B_2F_4 之一。
35. 权利要求20的设备,包括两个以上适于在所选的反应腔补充固体材料而不打断设备运行的反应腔。
36. 权利要求35的设备,其中所述两个以上反应腔间隔排布。
37. 权利要求35的设备,其中所述两个以上反应腔等间隔排布。
38. 权利要求35的设备,其中所述两个以上反应腔设置为与低温区的内腔流体连通并由低温区外表面径向向外延伸。
39. 权利要求1的设备,其中设置反应腔用于气体 BF_3 与元素硼固体多程接触。
40. 权利要求20的设备,其中反应腔和低温区分别由彼此之间气体流动连通的反应室界定。
41. 一种形成 B_2F_4 作为包括BF的中间体物质与包括 BF_3 的气体反应物的反应产物的方法,其中所述中间体物质是气体反应物与固体元素硼物质的气态反应产物,所述方法包括提供一种权利要求1的设备,在作为第一反应区的所述设备的反应腔中进行气体反应物与固体元素硼物质的反应,并在第二反应区在气体反应物的未反应部分和中间体物质离开反应腔后使之进行反应得到所述 B_2F_4 ,其中第一反应区内气体反应物与固体元素硼物质的反应是可逆的。
42. 权利要求41的方法,其中第一反应区在 1000°C 至 2200°C 的温度下运行,且第二反应区在深冷温度下运行。
43. 权利要求41的方法,其中气体反应物和中间体物质流至沿第一反应区长度方向间隔开的第二反应区。
44. 权利要求41的方法,其中至少气体反应物和固体元素硼物质之一包括 ^{10}B 和 ^{11}B 之一超过天然丰度而同位素富集的含硼材料。
45. 权利要求44的方法,其中所述含硼材料的 ^{10}B 超过天然丰度而同位素富集。
46. 权利要求44的方法,其中所述含硼材料的 ^{11}B 超过天然丰度而同位素富集。
47. 权利要求41的方法,其中所述 B_2F_4 用作前体用于产生离子注入物质。

48. 权利要求47的方法,其中所述离子注入物质被注入基板。
49. 权利要求41的方法,还包括定期清洗至少第一和第二反应区之一。
50. 权利要求49的方法,其中所述定期清洗包括使用二氟化氙作为清洗剂。
51. 权利要求41的方法,还包括从在第二反应区内气体反应物与中间体物质反应产生的反应混合物中回收 B_2F_4 。
52. 权利要求51的方法,其中所述回收包括低温蒸馏。
53. 权利要求51的方法,其中所述回收包括阱到阱回收 B_2F_4 。
54. 权利要求51的方法,其中气体反应物与中间体物质在第二反应区内反应额外形成式 B_xF_y 的硼氟化物,其中 $x>2$ 且 y 具有与 x 相匹配的任何化学计量值,且该方法包括回收或移除式 B_xF_y 的硼氟化物而不经历其瞬间分解。
55. 权利要求54的方法,其中回收或移除式 B_xF_y 的硼氟化物而不经历其瞬间分解包括以有效防止 B_xF_y 快速分解的温度进程进行其受控加热。
56. 权利要求55的方法,其中分布包括加热至 0°C 至 2°C 的温度,随后缓慢加热至 10°C 至 20°C 的温度。

由固体材料制备化合物或其中间体以及使用该化合物和中间体的设备和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 此处根据35USC119要求2010年8月30日以Oleg Byl, Joseph D. Sweeney, Robert Kaim, Richard S. Ray, 和Edward E. Jones的名义提交的名为“APPARATUS FOR PREPARATION OF COMPOUNDS OR INTERMEDIATES THEREOF FROM A SOLID MATERIAL, AND METHODS OF USING SUCH COMPOUNDS AND INTERMEDIATES”的美国临时专利申请61/378,375的优先权。就各方面而言,美国临时专利申请61/378,375的公开内容在此以引用的方式全部纳入本说明书。

[0003] 领域

[0004] 本发明涉及由固体反应物料制备化合物或中间体的设备和方法,以及使用该化合物和中间体的方法。具体而言,本发明涉及这类用于制备含硼前体化合物的设备和方法,所述含硼前体化合物可用作基板中硼离子注入用的前体。

[0005] 背景

[0006] 离子注入在微电子器件产品的生产和其他工业应用中被广泛使用。在离子注入过程中,通过高能离子撞击基板使化学物质沉积在基板上。为了产生想要的离子,需要易于电离的前体从而得到电离介质,所述电离介质可不同地包含前体片段、正离子、负离子、以及重组离子和非离子物质。所述电离介质通过提取、磁性过滤、加速/减速、分析仪磁性处理、平行校正、扫描和磁力校正进行处理产生撞击基板的所需类型离子的最终离子束。

[0007] 各种不同类型的前体用于形成相应不同的注入材料和设备。示例前体包括氩、氧、氢、以及掺杂元素如砷、磷、锗、硼、硅等的氢化物和卤化物。硼特别是非常广泛使用的掺杂元素,且近年来一直关注于提高现存硼前体的效率和利用率并开发新产品。

[0008] 在许多集成电路的生产中主要步骤之一包括将硼注入硅晶片。由于元素硼甚至在高温下也表现出非常低的蒸汽压,因此必须使用挥发性的含硼前体化合物。目前,三氟化硼(BF_3)被广泛用作硼注入用前体。2007年,估计全世界用于离子注入所消耗的 BF_3 为约~3000kg,且这一用量还在继续增长。

[0009] 尽管 BF_3 广泛使用,其确实具有缺陷。 BF_3 分子非常难以电离且仅有流入常规离子发生器的离子源室的全部 BF_3 的约15%可以被击碎。其余部分被丢弃。此外,仅有约30%的离子化的 BF_3 转化为可用于注入的 B^+ 离子。这导致了低 B^+ 射束流,严重限制了注入过程的生产力。

[0010] 通过改变过程参数,如通过提高提取电流和通过提高 BF_3 流速可以实现 B^+ 射束流的一定增大。然而这些方法导致离子源的寿命降低;高压电弧,其进而导致设备不稳定;低真空度以及光束能量污染。

[0011] 近年来,由于在半导体制造工业中使用较低注入能量的一般趋势,在使用 BF_3 中与低 B^+ 射束流相关的生产力限制变得更加重要。在较低的注入能量下,由于空间电荷, B^+ 射束经历更大的熄弧(blow-out)作用。

[0012] 因此可靠且经济有效的硼前体的大批量生产能力会对半导体生产领域以及其他使用硼掺杂的离子注入应用提供重大贡献。

发明内容

[0013] 本发明涉及用于使固体反应物料与流体反应制备中间体和最终产物的设备和方法,以及使用该中间体和最终产物的方法。具体而言,本发明涉及这类用于大批量生产用于硼掺杂半导体应用的硼前体的设备和方法。

[0014] 一方面,本发明涉及一种设备,包括:

[0015] 反应区,用于使气体试剂与固体材料在有效形成中间体物质的温度和压力条件下接触;和

[0016] 开口,用于使气体试剂的未反应部分和中间体物质离开反应区。

[0017] 在该设备中,开口可适于防止其在设备运行过程中堵塞,例如通过对其加热、通过适当改变其相对于反应区的尺寸、或以其他在设备使用中抵抗开口堵塞的方式。

[0018] 另一方面,本发明涉及一种形成作为中间产物与反应物气体的反应产物的最终产物的方法,其中所述中间产物是反应物气体与反应性固体的气态反应产物,该方法包括在第一反应区进行反应物气体与反应性固体的反应,并在第二反应区进行反应物气体与中间产物的反应,其中第一反应区中反应物气体与反应性固体的反应是可逆的,且其中未反应的反应物气体和中间产物以受控速率或以受控方式流入第二反应区。

[0019] 本发明的其他方面、特征和实施方案由随后的说明和所附权利要求将更明显。

附图说明

[0020] 图1是根据本发明一个实施方案的反应器系统的示意图,其用于使固体反应物与流体反应。

[0021] 图2是根据本发明另一个实施方案的反应器系统的示意图,其用于使固体反应物与流体反应。

[0022] 图3是多程高温反应区的示意图,其中提供三个反应物气体流道用于实现与反应性固体的接触。

[0023] 图4和图5示出本发明一个实施方案的示例阱到阱(trap-to-trap)回收设备,其可用于将含 B_2F_4 的粗反应产物混合物的纯度提高至90%纯度(图4设备),随后纯化 B_2F_4 至99.99%纯度(图5设备)。

[0024] 图6是温度(摄氏度)和压力(托)随时间(分钟)变化图,示出可在加热含有大量新捕获的 B_xF_y 的容器过程中出现的温度和压力偏差。

[0025] 图7是温度(摄氏度)和压力(托)随时间(分钟)变化图,示出受控加热含有大量新捕获的 B_xF_y 的容器对抑制图6示出类型的温度和压力偏差的效果。

具体实施方案

[0026] 本发明涉及由流体与固体反应物料反应来制备中间体和最终产物的设备和方法,以及使用所述中间体和最终产物的方法。在一个具体方面,本发明涉及这类用于硼前体生产的设备和方法以及得到的硼前体在离子注入操作中的用途。

[0027] 在一个具体方面,本发明涉及通过使气态反应物与反应性固体反应来制备中间产物,并在明显更低的温度下通过使气态反应物与中间产物反应来形成最终产物的设备和方法。

法。在该设备和方法的另一方面,至少反应性固体和气体反应物之一可以超过一种或多种特定同位素元素的天然丰度而同位素富集。

[0028] 例如,气体反应物和反应性固体之一或两者可包含含硼化合物,该含硼化合物包含浓度或比例大于其天然丰度的浓度或比例的硼同位素,从而中间产物和最终产物可以相应地同位素富集。

[0029] 同位素富集的最终产物可以是用作离子注入用前体的含硼化合物,且前体的同位素富集特征在生产微电子器件和包含其的相应产品中有利。

[0030] 微电子器件目前的发展趋势是朝向更浅的器件结(junction)。这进而产生了对更低能离子注入的需要以实现该浅结。更低能注入进而影响生产力,导致生产力限制,并需要用于器件生产的离子束在低离子束能量环境中高效。

[0031] 如硼前体和离子注入那样,特定的硼前体和更具体地同位素富集的硼前体可提供优于常规非富集(天然丰度)硼前体的显著优势。

[0032] 在本发明的一个具体方面,四氟化二硼(B_2F_4)是提供优于常规三氟化硼前体的优势的前体化合物,特别是当四氟化二硼大于硼的天然丰度浓度或丰度比而同位素富集时。例如,所述同位素富集的四氟化二硼提供比三氟化硼——甚至当三氟化硼自身是同位素富集的时——更高的射束流。同位素富集的四氟化二硼可在被设计使用三氟化硼的系统中使用,且不需要任何用于该调整的新的过程整合。

[0033] 此外,由于硼-硼化学键的性质,四氟化二硼比三氟化硼明显更易于解离和电离。因此,使用四氟化二硼能够实现明显更高的射束流。可以使用AMU磁选机选择与在相同离子注入设备中使用三氟化硼作为前体时所选择的相同的注入用离子(^{11}B 或 $^{11}BF_2$)。此外,四氟化二硼可在安全性增加的容器中供应,例如,压力调节供应容器,如那些以商标VAC由ATMI, Inc.(Danbury, Connecticut, USA)市售可得的那些;或在含有吸附剂的供应容器中,其中该吸附剂用作四氟化二硼的存储介质。

[0034] 四氟化二硼是稳定的可液化气体,熔点为 $-56^{\circ}C$ 且标准沸点为 $-34^{\circ}C$, $21^{\circ}C$ 下蒸汽压为9.54bar。

[0035] 为了根据本发明生产四氟化二硼,在高温下使硼与 BF_3 接触产生中间体BF。然而该反应可导致进行反应的反应腔堵塞。该堵塞进而使反应器无法运行较长时间。

[0036] 根据本发明的一个实施方案,堵塞问题以如下方式克服:将硼固体反应物放置于表面有开口的套(casing)中,该套的底部有保留结构(retention structure),该结构支撑硼固体且将其保持在所述套的内部容积中,同时使反应性气体流过所述保留结构。所述套被插入反应腔,所述反应腔可以是例如由适当材料如石墨形成的中空圆柱体的形状。该石墨圆柱体的内径大于所述套的直径,从而圆柱体内表面与套之间留有空间。在一个具体布置中,所述套和石墨圆柱体可相对于彼此同轴排列,从而在它们之间形成环形空间。所述圆柱体和套与一个冷阱直接流动连通,所述冷阱通过适当的冷却剂冷却,如液氮或其他传热冷却介质,或其他制冷源。

[0037] 在这种布置中,可以将硼固体装入所述套中形成硼固体床,并将所述套放置在具有圆柱体形状的石墨反应腔内。该组件可通过一个管悬挂,三氟化硼通过该管被运至位于所述套预定部位的反应区,使三氟化硼和硼固体在该反应区反应,产生氟化硼(BF)中间体。

[0038] BF中间体和未反应的 BF_3 可由反应区直接排入冷阱,或可首先排入反应腔并随后

进入冷阱。在该布置中的BF中间体和未反应的BF₃在冷阱表面冷凝,同时BF与BF₃反应形成B₂F₄。一旦冷凝了足够量的BF、BF₃、和B₂F₄,停止反应器并将冷阱升至更高温度使反应产物如B₂F₄和B_xF_y以及未反应的BF₃蒸发。随后将含B₂F₄的气体混合物泵出冷阱并进行回收处理如蒸馏以回收B₂F₄,BF₃被同时回收并循环回到反应器或进行其他处置或使用。

[0039] 在该布置的具体实施方案中,三氟化硼通过硼固体床,此时反应区处于最高达2200°C的升高的温度下,例如1000°C至2200°C范围内的温度。在具体应用中可以使用的所述1000°C至2200°C宽范围内的温度子范围包括其中温度下限可以具有任何适当的值的子范围,所述适当的值例如,1000°C、1050°C、1100°C、1150°C、1200°C、1250°C、1300°C、1350°C、1400°C、1450°C、1500°C、1550°C、1600°C、1650°C、1700°C、1750°C、1800°C、1850°C、1900°C、1950°C、2000°C、2050°C、2100°C或2150°C,且其中所述子范围的上限的值大于该子范围的下限,例如,在具体实施方案中温度上限为1050°C、1100°C、1150°C、1200°C、1250°C、1300°C、1350°C、1400°C、1450°C、1500°C、1550°C、1600°C、1650°C、1700°C、1750°C、1800°C、1850°C、1900°C、1950°C、2000°C、2050°C、2100°C、2150°C或2200°C。在广泛实施本发明中可以使用其他温度范围来制备BF,或当本文公开的设备和方法用于其他中间体和最终产物的生产时,可以使用其他适当的温度范围。

[0040] 反应区的位置可由套和反应腔的几何形状、及其空间排列、以及反应区内的空间温度分布而确定。

[0041] 在具体实施方案中,硼固体与三氟化硼的反应压力可以是任何适当数值,例如压力范围为10⁻⁶至1,000托。

[0042] 用于形成中间体BF的硼固体可以具有任何适当的尺寸和形状特征,例如能使所述固体装入置于反应腔(BF₃输送至此)内的套的尺寸和形状特征,从而使套内的反应性固体与三氟化硼充分接触以制备所需量的氟化硼(BF)中间体。

[0043] 根据反应设备和用于将固体保持在反应腔内的套中的保留结构的尺寸,硼固体可例如具有1mm至5cm以上的直径或特征主要尺寸。保留结构可以是任何一种或多种适当的类型,包括例如筛形、栅格、棒形、偏置板(offset plates)形、杯形、金属或非金属毛塞。可以任意适当的能使BF中间体由套排出从而使其在冷阱被捕获的方式放置硼固体。

[0044] 上述排列通过以下方式避免了堵塞:提供有效的出口用于BF由套和反应腔排出,而不会显著减小BF₃和B之间的接触面积;且保持反应腔和套中适当的温度分布从而反应平衡

[0045] $\text{BF}_3 + 2\text{B} \rightleftharpoons 3\text{BF}$

[0046] 保持在正向反应方向上,从而避免由逆向反应(即,逆反应)导致的硼金属沉积引发的堵塞。

[0047] 在一个具体实施方案中,将硼固体装入圆柱体套中,该套也可由石墨、或其他适当的结构材料形成,且随后将该套置于圆柱体反应腔中,优选地使该套位于圆柱形腔的中心,但也可使用其他非中心排列。在套下部有利地提供孔,从而使BF₃由套顶部进入,穿过硼固体到达反应区所位于的穿孔部分。在反应区由BF₃和B反应物反应产生的BF由套的孔排出并随后向下流进冷阱。在套和反应腔底部的堵塞通过在套和反应腔之间提供间隙而减少。

[0048] 包括套和反应腔的反应器组件的布置可采用水平或垂直取向或采用反应器组件的水平和垂直方向之间任意角度的斜向取向。反应腔内放置的穿孔套的开口形状可以是均

一或非均一的,且可以是圆形或可具有其他几何形状,与保持氟化硼和三氟化硼流出套的开放通路且同时实现三氟化硼和硼固体之间适当接触的目标相一致。硼固体的形状和/或尺寸可以是均一或非均一的。

[0049] 更通常地,反应腔内的套的开口的特征,以及反应中使用的硼固体的形貌、形状、结晶度和尺寸是可以单独或结合调整来使硼固体和三氟化硼之间的反应最优化的参数。

[0050] 考虑到在其中三氟化硼和单质硼反应形成单氟化硼的高温反应器的下游提供的低温反应器(例如,冷阱),应当注意的是冷阱的尺寸、形状和特征是这样的另外参数:可以调节该参数从而最佳地实现材料从由高温反应区流向冷阱的含有中间体的物流中更均匀的沉积,并在冷阱中保持适当的真空条件。可在冷阱中提供延长的表面结构,例如,指形冷冻器、冷却片等,从而提高用于冷凝从高温反应区流向冷阱的含有中间体的物流中的材料的表面积。

[0051] 可以使用水定期清洗冷阱移除固体氟化硼残渣,例如,式 B_xF_y 的高级/聚合氟化硼物质,其中x和y具有化学计量上适当的数值。在操作中,可以使用液氮或其他适当的冷冻剂冷却冷阱。当使用液氮作为冷却剂时,冷阱底部的温度可以约为 -196°C 。

[0052] 在具体实施方案中也可以操作冷阱使其中的三氟化硼预冷凝,由此当含有中间体的反应混合物随后流至冷阱时,提高四氟化二硼的产生。

[0053] 提取的或由冷阱卸出的反应产物混合物中可包含5%、10%、20%、30%、40%、50%或更高浓度的四氟化二硼,且剩余部分为三氟化硼和痕量可挥发的重质硼氟化物。

[0054] 可以各种具体特征并在各种用于高效连续运行的具体布置中使用本发明的反应系统,例如,代替含有单一反应腔和装载硼的单一的套的反应器,高温反应器组件可以具有可相互独立地运行、维持、和重新装填的多个独立的反应腔和多个套。

[0055] 考虑到用于通过单氟化硼和三氟化硼反应来产生四氟化二硼的低温反应器,该反应器可作为包含充分冷却的表面元件——如板元件或具有延长表面的板元件——的冷阱,所述元件被移至冷阱腔内接收和冷凝 BF 、 BF_3 和 B_2F_4 。一旦该接收板元件被经冷凝的材料充分覆盖,则将其由腔室移出并用新的接收板元件替代。

[0056] 在另一布置中,高温组件可位于反应器内的低温隔间冷阱之上。该组件可以任何适当的方式转化为反应器的不同隔间,且特定的冷阱隔间以相对于反应器其余部分隔离的状态沉积 BF 、 BF_3 和 B_2F_4 (例如,对反应器其余部分进行清洗或“卸出”已经在其他冷阱隔间沉积的冷凝产物)。

[0057] 反应器系统包括用于固体/流体反应形成中间体的高温组件,和用于流体与中间体进一步反应的冷阱,所述反应器系统可具有任何适当的几何形状、尺寸和规模,其中反应区和冷阱处于流体流动连通,使含有中间产物的气体混合物流入冷阱区进一步反应形成最终产物。

[0058] 现在参考附图,图1是用于使固体反应物10与流体(“反应物流体”)反应的反应器系统示意图。在该布置中,高温组件包括反应腔12,其含有装载反应性固体10的套13。反应物气体通过入口14被引入反应性固体床。以任何适当的方式为组件提供热量从而在所述组件内实现有利的温度空间分布并产生反应区14,在该反应区14形成中间产物。反应区的位置由反应腔12、套13的几何形状、以及温度分布决定。中间产物和未反应的流体通过套上的穿孔15从反应区排出并流出反应腔流入冷阱16。在冷阱中,中间产物与反应物气体反应形

成最终产物。

[0059] 在具体实施方案中,反应物气体和中间产物的反应是可逆的,且使反应物气体和中间产物以受控速率或受控方式流至第二反应区(冷阱16)从而抑制形成反应性固体的逆反应。

[0060] 在另一实施方案中,示于图2,将 BF_3 通入延长的高温组件与加热至适当温度的硼金属固体颗粒反应。在该布置中的硼金属固体颗粒被供给至套中,该套与其周围的圆柱形反应器外壳同轴。在套中的反应区中,硼金属和三氟化硼反应形成BF,且BF和未反应的 BF_3 由反应区排出。

[0061] 套可以是多孔的,或其中可具有开口。例如,所述套可在其侧壁具有任何适当尺寸、形状和特征的开口。在一个实施方案中,沿着套的表面形成多个开口。所述多个开口可具有沿着预定方向可变的尺寸。开口的尺寸沿着该预定方向可以增大或减小。可以任何适当的方式布置开口从而使反应室中所需中间体BF的生产最大化。

[0062] 高温组件可以是水平方向、垂直方向或其间的任何角度方向的取向。

[0063] 应认识到,用于使三氟化硼与硼金属固体接触的反应区可以具有多种不同的布置和构造中的任一种,仅需要的是四氟化二硼生产设备包括用于形成气态形式的单氟化硼中间体的高温反应区,以及其中单氟化硼冷凝成固体形式并与可用的三氟化硼反应形成四氟化二硼的低温回收区。

[0064] 还应认识到,前述和随后的公开主要针对四氟化二硼的合成,本发明的设备和方法可用于合成各种不同的由固体反应物与反应性气体形成的中间体化合物,从而产生可冷凝为液态或固态形式的气体产物,在所述液态或固态形式下液体或固体与可用气体进一步反应形成最终产物。

[0065] 作为示出的具体布置的替代方案,不是如所示将套中的固体装入套的内部容积,而是将其装入套和反应腔壁之间的环形空间,或另外可以支撑固体以暴露于气体反应物。

[0066] 套和反应腔可有利地由石墨或其他碳质材料形成。石墨之所以优选是因为在石墨中可容易地产生电阻热,如通过由围绕圆柱形腔室和含有反应性固体的套的电线圈的射频(RF)场产生的振荡电流产生。RF线圈为实现三氟化硼与硼固体在含有所述固体的套中反应所需的高温提供了简单有效的布置。前述套可以是多孔的,由多孔吸附渗透性材料构成,或其中带有一个或多个开口用于排出在其中的高温反应中形成的中间体。

[0067] 尽管石墨优选用于构成含有硼固体的套,但也可以使用陶瓷或其他高温材料,只要它们耐受最高达 2000°C 的温度,且在感兴趣的整个温度范围对三氟化硼是惰性的。

[0068] 因此,在本发明的范围内提出各种反应器结构,其中三氟化硼与单质硼在高温下反应形成单氟化硼,且得到的单氟化硼与三氟化硼在低温——例如深冷温度下——反应形成四氟化二硼(B_2F_4)和重质硼氟化合物。由于三氟化硼与单质硼的反应是可逆的,反应器结构理想地适用于以任何适当的控制相应反应有利于BF生产的方式使中间体单氟化硼的生产最大化。

[0069] 在各种实施方案中,提供界定了内部反应腔的垂直延长的反应器作为高温反应器,在所述内部反应腔中,包含于套中的单质硼固体可以向下流动的运行模式与在反应器顶端引入的三氟化硼接触,而包含BF和未反应 BF_3 的反应产物在反应器底端排出。为了控制反应并使BF产生最大化,可设置另一个三氟化硼入口,从而在垂直反应器的中间部位引入

三氟化硼,从而通过过量加入的三氟化硼使反应正向进行。

[0070] 除了用于三氟化硼气体与硼固体接触的单程(通过一次)流动布置外,本发明考虑提供以下布置:三氟化硼再循环,并通过在再循环回路中加入的补充三氟化硼而增多三氟化硼,以实现氟化硼(BF)的高速连续产生。

[0071] 本发明也考虑提供多程高温反应区,其中三氟化硼气体与硼固体沿着延长的包含反应物气体与反应性固体的多程的流动通路而接触。这类高温反应区的示例实例示于图3。如图3所示,三氟化硼反应物气体在外壳的顶端进入高温反应区。壳体的内部容积中具有倒置杯形挡板结构,且在倒置杯形挡板结构中装有最终程管状流动通路,且壳体内部的全部容积被反应性固体(含硼固体)充满。由该最终程管状流动通路,单氟化硼(BF)和未反应的三氟化硼在壳体底端排出。

[0072] 与先前讨论一致,在本发明的多种实施中使用的反应性固体可以任何尺寸的颗粒或非连续的形式,包括粉末、颗粒、丸状、片状、底物载体颗粒上的固体膜等提供。此外,可以使用多峰颗粒尺寸分布,以减小固体反应性颗粒床的空隙体积,并使其中装有固体反应性颗粒床的套的每单位体积的反应性固体量最大化。

[0073] 在用于凝固态中间体(BF)的低温区,述及液氮作为示例冷却剂。在具体应用中可以使用其他冷冻介质,包括但不限于,液氧、液氦等。

[0074] 关于将石墨材料用于反应物气体通过的反应性固体接触区,以及将RF线圈用于电阻加热该石墨材料至反应温度,应当了解线圈间距、直径、形状、多个线圈的使用等将影响所施加的RF场的几何形状和强度。为了实现作为反应性固体与反应物气体在反应区的反应产物的BF中间体的有效生产,基于本发明的公开内容,在本领域技术范围内,可以适当地构建并排布RF线圈以在高温反应区内部提供有效的轴向和径向温度分布。

[0075] 通常,在低温反应区(冷阱)产生的反应产物可进行任何适当的回收技术和方法,从而回收想要的产物。回收可伴随各种类型的纯化技术以得到想要的产物,例如高纯度和高含量的 B_2F_4 。例如,由低温反应区回收最终产物可通过使用低温蒸馏和/或阱到阱分离技术而进行。

[0076] 在本发明的具体实施方案中可回收来自低温反应区的反应产物组分。例如,来自低温反应区的反应产物混合物的 B_xF_y 组分可被加热,分解形成作为低温反应区反应过程的回收副产物的固体硼。

[0077] 此外,在低温反应区产生的反应产物混合物可以进行同位素分离,以提供超过天然丰度而富集 ^{11}B 的四氟化二硼,作为可在如离子注入过程的应用中相当有用的产物。在该过程中,可以使用AMU磁选机分离来选择含有 ^{11}B 的离子或离子片段,以实现改进如更高的离子束流。同位素富集的四氟化二硼也可在等离子体浸没注入方法,以及其他类型的离子注入中使用。

[0078] 更通常地,本发明的设备和方法可用于制备其中 ^{10}B 和 ^{11}B 之一超过天然丰度而同位素富集的各种硼化合物。这类硼化合物可用于电离产生离子物质,例如选自 $B_2F_4^+$ 、 $B_2F_3^+$ 、 $B_2F_2^+$ 、 BF_3^+ 、 BF_2^+ 、 BF^+ 、 B^+ 、 F^+ 、 $B_2F_4^{++}$ 、 $B_2F_3^{++}$ 、 $B_2F_2^{++}$ 、 BF_3^{++} 、 BF_2^{++} 、 BF^{++} 、 B^{++} 、 F^{++} 、 $B_2F_4^{+++}$ 、 $B_2F_3^{+++}$ 、 $B_2F_2^{+++}$ 、 BF_3^{+++} 、 BF_2^{+++} 、 BF^{+++} 、 B^{+++} 、和 F^{+++} 及其混合物中的一种或多种离子物质,其中含硼部分超过 ^{10}B 或 ^{11}B 的天然丰度而同位素富集。

[0079] 各种不同类型的含硼化合物可使用与反应物气体接触的硼固体合成,并可含有任

何数量的硼原子。在一个实施方案中,所述含硼化合物含有至少两个硼原子。在另一实施方案中,所述含硼化合物含有2至80个硼原子,包括二硼化合物如 B_2F_4 、三硼化合物、四硼化合物如 $(F_2B)_3BCO$ 、五硼化合物、六硼化合物、七硼化合物、八硼化合物、九硼化合物、十硼化合物、十一硼化合物、十二硼化合物等,最高达 B_{80} 化合物如富勒烯的 B_{80} 类似物。

[0080] 在其他实施方案中,含硼化合物可包含2、3、4、5、6、7、8、9、10、或11个硼原子。另外的实施方案可包括硼簇(cluster boron)化合物。在其他实施方案中,含硼化合物可以是二硼化合物。在其他实施方案中,含硼化合物可包括除了特定含硼化合物外的二硼化合物,例如除了乙硼烷外的二硼化合物。因此应当了解本发明考虑各种类型的含硼化合物,包括在本发明的宽泛范围内。

[0081] 在一个实施方案中,包括根据本发明合成同位素富集的含硼化合物,想要的同位素是原子量10的硼且天然丰度浓度为约19.9%。在该硼化合物中,原子量10的硼同位素在具体组成方案中的浓度例如大于19.9%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.9%、或99.99%。例如,原子量10的硼同位素的浓度可以为20-25%、25-30%、30-35%、35-40%、40-45%、45-50%、50-55%、55-60%、60-65%、65-70%、70-75%、75-80%、80-85%、85-90%、90-95%、95-99%或95-99.9%。在其他实施方案中,原子量10的硼同位素的浓度可以为20-30%、30-40%、40-50%、50-60%、60-70%、70-80%、80-90%、或90-99%。在这些不同实施方案中,含硼化合物含有两个硼原子。本文中所有同位素百分比是摩尔百分比。

[0082] 在另一实施方案中,包括根据本发明合成同位素富集的含硼化合物,想要的同位素是原子量11的硼且天然丰度浓度为约80.1%。在该硼化合物中,原子量11的硼同位素在具体组成方案中的浓度例如大于80.1%、85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.9%或99.99%。例如,原子量11的硼同位素的浓度可以为81-85%、85-90%、90-95%、95-99%、95-99.9%。在具体实施方案中,原子量11的硼同位素的浓度可以为81-90%或90-99%。在这些不同实施方案中,含硼化合物含有两个硼原子。

[0083] 在包括上述同位素富集的含硼化合物的多种实施方案中,如根据本发明所制备的,含硼化合物具有化学式 B_2F_4 。在合成上述同位素富集的含硼化合物的各种其他实施方案中,含硼化合物可包含任何适当数量的硼原子,例如3、4、5、6、7、8、9、10、或11个硼原子。

[0084] 根据本发明生产的含硼化合物可在许多不同应用中使用,包括用作离子注入用前体化合物,其中含硼化合物电离产生硼离子,其随后被注入基板。

[0085] 尽管在用于通过固态硼与三氟化硼反应形成单氟化硼的高温反应器的表面发生沉积的概率较低,但一些残余物仍将在反应器内形成并在长时间运行后堆积,需要定期清洗反应器。这种清洗可以任何适当的方式,使用任何适当的清洗制剂进行。在各种实施方案中,反应器表面的清洗可以使用汽相清洗剂如氟、二氟化氙、三氟化氮等进行,该清洗剂可进行或无需进行等离子体活化。

[0086] 根据本发明,低温反应区可以各种方式扩大以移除反应产物混合物的特定成分,如可能对下游泵、压缩机或其他流路部件有害的物质。可以提供多个阱用于产物回收。

[0087] 在具体装置布局中,本发明的高温组件可通过轴悬挂,反应腔安装在该轴上并设置为当加热该腔室时同时加热该轴。这有益于预热反应物气体 BF_3 ,且该预热可通过专用加热器或换热装置进一步增强,用于将反应物气体温度升高至想要水平。

[0088] 本发明的反应器系统可采用任何适当的监测和控制部件、组件和配置,从而在处理进料气体过程中实现想要的运行条件,所述进料气体用于与反应性固体接触形成中间产物,且该中间产物随后反应得到最终产物。例如,可监测冷阱压力以确保冷阱中保持一致的低真空条件,并且可以使用流量控制器如质量流量控制器、流量控制阀、限流孔板元件、气体流量调节器、压力开关等调节反应物气体流量至高温反应区与反应性固体接触。通常,可以采用任何适当的监测和控制布置,其有利地用于运行反应系统,从而得到具有适当特征的中间体和最终产物。

[0089] 因此,可以使用监测和控制部件、组件和布置来控制反应性固体接触反应区,以及用于生产最终产物的中间产物加工区内的温度和压力。或者,可以使用其他监测和控制方式调节其他系统变量和参数,以实现加工系统的有利运行。

[0090] 高温反应区使用的反应性固体可以是任何适当的类型。在生产硼化合物如四氟化二硼中,已经示例地描述固态硼作为适当的固体反应物。在其他实施方案中,有利的是使用除了硼金属以外的反应性固体用于接触。例如,碳化硼、硅化硼、或其他硼化合物可用作生产随后加工形成最终产物的中间产物的反应性固体。

[0091] 因此,应当了解本发明可以各种不同形式实现。本发明的设备和方法的各种方面和特征在下文概述。

[0092] 一方面,本发明考虑一种设备,包括

[0093] 反应区,用于气体试剂与固体材料在有效形成中间物质的温度和压力条件下接触;和

[0094] 开口,用于使气体试剂的未反应部分和中间体物质离开反应区,其中开口适于在设备运行中防止其堵塞。

[0095] 在具体实施方案中,可由单一开口或由多个开口不同地构成开口以适应由反应区排出中间体物质和未反应气体试剂。开口可由以下结构构成:管腔或通道、或其他能指定排出中间体物质和未反应气体试剂例如至其他反应器的结构配置,在所述其他反应器中,中间体物质和未反应气体试剂进一步反应形成最终产物。

[0096] 所述设备可包括过程控制系统,该系统被构建并配置为建立并保持反应区域内所选的温度和压力条件,例如,反应区域内的压力在所选的范围内,和/或反应区域内的温度在 1000°C 至 2200°C 内。反应区域内的压力可保持在任何适当的水平。在各种实施方案中,反应区域内的压力可以为 10^{-6} 至1,000托,且更优选 0.10 托至 10 托。从反应区域上游部分至下游部分存在压力梯度。在一个具体实施例中,反应区域在圆柱形反应器壳体的内部容积中,在各个实施方案中在圆柱体出口处的压力可为 10^{-2} 至 10^{-3} 托。

[0097] 可以选择气体试剂的流速以提供生产中间产物的适当水平。在一个实施方案中,其中气体试剂是三氟化硼,流速可以为 500sccm 至 1200sccm ,或在更有效冷却下甚至更高,且可以改变流动方向使与反应性固体的接触最优化。随着扩大至大尺寸反应器,可以使用相应地更大的 BF_3 流量。

[0098] 所述设备还可包括用于加热反应区域的热源。例如,所述热源可适于通过包括至少一种如下的加热方式保持反应区域内的预定温度,所述加热方式为传导加热、感应加热、对流加热、电阻加热和辐射加热。在这方面热源可适于保持可有效防止反应区域中的材料沉积和/或冷凝的反应区域温度,例如反应区域温度为 1000°C 至 2200°C 。

[0099] 在具体实施方案中,用于排来自反应区域的中间体和未反应气体反应物的开口可加热至预定温度,从而防止可冷凝或可凝固材料在该开口积聚。

[0100] 用于产生中间体的设备可包括反应室,该反应室包含反应区域或被包含于反应区域内。该反应室可包括沿其表面形成的多个开口。如前文讨论,所述多个开口可具有沿预定方向可变的尺寸,例如,沿预定方向尺寸增大或沿预定方向尺寸减小。反应室可由包括石墨的材料形成。具体实施方案中设备可包括气流通道用于气体反应物流至反应室。

[0101] 在设备中,上述开口可与气体试剂引入方向同轴,或可与其非同轴。

[0102] 在设备的具体实施方案中,气体试剂包括 BF_3 且固体材料包括硼金属。 BF_3 可包括 ^{10}B 或 ^{11}B 同位素富集的 BF_3 。硼金属或其他反应性含硼材料可独立地为 ^{10}B 或 ^{11}B 同位素富集。

[0103] 在设备中,固体材料可以是离散颗粒的形式。所述离散颗粒可进行筛分和塑形,以相对于未筛分和塑形的离散颗粒所实现的接触程度增大与气体试剂的接触。离散颗粒可包括具有选自球形、圆柱形、不规则形、立方体形、锥形、盘形、粒形、及其结合的形状的颗粒。

[0104] 在设备中,固体试剂可以是颗粒或粉末形式。

[0105] 在上述设备的任何实施方案中,所述设备还可包括低温区,用于进行中间体物质与气体试剂未反应部分的反应生产反应产物。这类设备可包括过程控制系统,该系统被配置为实现选定的低温区的温度和压力条件,例如,深冷温度范围内的温度和真空压力范围内的压力。

[0106] 在设备中,低温区可通过液氮冷却。

[0107] 可设置设备,使中间体物质与气体试剂未反应部分的反应发生在低温区的表面处或表面上,且所述设备还包括用于冷却低温区的冷却器。可额外或替代地设置设备使气体试剂和中间体物质进行冷凝。

[0108] 设备还可包括通路,用于额外的气体试剂流入低温区以驱动其中的反应得到想要的反应产物。

[0109] 在设备中,中间体物质与气体试剂未反应部分之间的反应发生在低温区的表面处或表面上时,该设备还可包括用于冷却低温区的表面上的延长的表面结构或与用于冷却低温区的表面相连的延长的表面结构。

[0110] 也可以设置设备使低温区包括用于由在中间体物质与气体试剂未反应部分之间的反应中产生的混合物回收反应产物的回收装置。在一个实施方案中该回收装置包括低温蒸馏装置。在另一实施方案中,低温区包括一个冷阱且回收装置包括至少一个另外的冷阱。可以设置设备使反应区域的至少一个部分与低温区之间绝热。

[0111] 设备可以构成其中包含含硼组合物或含硼残渣,例如含有至少 BF_3 和 B_2F_4 之一的含硼组合物。

[0112] 可以设置设备使反应区和低温区各自由彼此之间气体流动连通的反应室界定。

[0113] 设备可以构建为,反应区设置为气体试剂和固体材料多程接触。

[0114] 可以设置设备为包括两个以上适于在所选的反应区补充固体材料而不打断设备运行的反应区。在该设备中,所述两个以上反应区可以间隔的关系、例如等间隔的关系排布。所述两个以上反应区可以设置为与低温区内腔流体连通,并可由低温区外表面径向向外延伸。

[0115] 本申请也考虑一种形成作为中间产物与反应物气体的反应产物的最终产物的方

法,其中中间产物是反应物气体与反应性固体的气态反应产物,其中该方法包括在第一反应区进行反应物气体和反应性固体的反应,并在第二反应区进行反应物气体和中间产物的反应,其中第一反应区内反应物气体与反应性固体的反应是可逆的,且其中未反应的反应物气体和中间产物以受控速率或以受控方式流至第二反应区。

[0116] 在这种方法中,可以在1000°C至2200°C范围内的温度下运行第一反应区,且可在深冷温度下运行第二反应区。

[0117] 可进行该方法,其中反应物气体和中间产物流至沿第一反应区长度方向间隔开的第二反应区。

[0118] 在本方法的具体实施方案中,反应物气体含有三氟化硼,反应性固体含有硼,中间产物含有单氟化硼,且最终产物包含四氟化二硼。

[0119] 在具体实施方案中,可进行所述方法,其中至少反应物气体和反应性固体之一含有¹⁰B和¹¹B之一超过天然丰度而同位素富集的含硼材料。含硼材料可例如是¹⁰B超过天然丰度而同位素富集,或可以是¹¹B超过天然丰度而同位素富集。

[0120] 本发明的方法可以包括定期清洗至少第一和第二反应区之一的方式实施。该清洗可例如包括使用二氟化氙作为清洗剂。

[0121] 可进行该方法,以包括从通过反应物气体与中间产物在第二反应区的反应产生的反应混合物回收最终产物。所述B₂F₄的回收和纯化可包括最终产物的低温蒸馏,或阱到阱回收。

[0122] 图4和5示出本发明一个实施方案的示例阱到阱回收装置,其可用于提高含B₂F₄粗反应产物混合物的纯度。该粗反应产物混合物可例如含有25重量%的B₂F₄和75重量%的BF₃。图4中示出的装置可用于处理所述粗反应产物混合物,将B₂F₄的纯度由初始的25%纯度,提高至90%纯度,随后90%纯度的B₂F₄/BF₃混合物可通过图5示出的设备进一步处理将B₂F₄的纯度由初始的90%提高至99.9%纯度。

[0123] 在图4装置中,粗反应产物B₂F₄/BF₃混合物(“来自反应器”)流过入口管线(其包含流量控制阀AV-1)进入阱1的容器30。阱1保持在适于B₂F₄比BF₃优先冷凝的温度下。为了维持优先捕获B₂F₄,反应器在能够提供气体混合物流入阱1的最佳流量的压力下运行。由阱1的容器30,气体混合物从包含阀AV-13的排出管线中流至包含容器旁通阀AV-9、AV-10、和AV-11的歧管线,且该歧管线分别与包含阀AV-22和AV-25的排气/回收管线相连。

[0124] 为了捕获通过阱1的B₂F₄,歧管线中来自阱1的气体混合物由入口管线(其包含流量控制阀AV-14)流入阱2的容器32,且气体混合物由阱2的容器32,在包含阀AV-15的排出管线中流至歧管线,并随后在含有流量控制阀AV-16的入口管线中流入阱3的容器34。阱2和阱3保持在适于进一步优先冷凝B₂F₄的温度下。基本由BF₃组成的B₂F₄耗尽气体由容器34在包含阀AV-17的排出管线中流入歧管线,并由歧管线流入BF₃收集容器44(为此阀AV-19和MV-3打开,且阀AV-9、AV-10、AV-11、AV-18、AV-22和AV-25在粗反应器排出气体混合物通过阱1-3的过程中关闭)。

[0125] 在粗反应器排出气体混合物连续流过阱1-3的过程中,BF₃收集容器保持在适于BF₃冷凝的温度下。在粗反应器排出气体混合物连续流过阱1-3的过程中,B₂F₄和B_xF_y在三个阱中作为固体捕获,且BF₃流动直至BF₃收集容器被捕获。该过程持续进行直至所有的粗反应器排出物从反应器中移出。

[0126] 一旦粗反应器排出物转移至图4系统的过程结束,反应器隔绝其他流动,且 BF_3 收集容器的阀头组件中的阀关闭。一个或多个 B_2F_4 收集容器(示于图4,作为包括容器36、38、40、和42的容器阵列)冷却并保持在 -195°C 温度下。

[0127] 包括容器30、32和34的三个阱随后缓慢升温,使固态 B_2F_4 蒸发并流入 B_2F_4 收集容器,使大部分 B_xF_y 化合物留在阱中。容器阵列中的 B_2F_4 收集容器可顺序或同时填充由阱系统提取的 B_2F_4 。在阱中冷凝的 B_2F_4 的纯度可通过改变阱温度、反应器压力和线路设计(例如管直径、阱长宽比等)最优化,然而,一般达到纯度大于90%。

[0128] 随后,含有 B_xF_y 化合物的阱可进一步加热以回收这类化合物,其可随后再循环、进一步处理、或进行其他处置或使用。

[0129] 或者,可以在从反应器蒸发的气体混合物的管线内安装额外的阱系统,并冷却至对于优先捕获 B_xF_y 最佳的温度。

[0130] 90%+纯度的 B_2F_4 随后通过在图5设备中处理而纯化至更高纯度。一旦充满90%+纯度的 B_2F_4 ,将 B_2F_4 收集容器由图4系统中的收集歧管中移出,冷却并保持在 BF_3 和 B_2F_4 饱和蒸汽压之比对于有效选择移除 BF_3 最佳的温度。

[0131] 图5示出冷浴室52中的示例 B_2F_4 收集容器54。冷浴室52可充满冷冻剂,或可冷却从而将 B_2F_4 收集容器的温度保持在适当水平上,在该水平上可减小 B_2F_4 浓度从而优先移除 BF_3 。随后打开容器54的阀头组件55中的阀, BF_3 富集的气体混合通过排出管线56和流量控制阀60流至阱室70、72和74中的一系列容器。阱室含有制冷剂或以其他方式冷却从而保持其中的容器温度在适于优先再捕获从收集容器与 BF_3 一起移除的 B_2F_4 的水平上,且阱室70包含容器64和66,阱室72包含容器76和78,阱室74包含容器80和82。各个容器通过歧管区块86以设置歧管的方式相互连接,流路在阱室中连接各个容器。

[0132] 含有90%+ B_2F_4 的气体混合物中的少量 BF_3 通过以下方式捕获:流过各个阱以及歧管区块86流路进入管线88(含有流量控制阀90和92),最后到达 BF_3 捕获容器96进入冷浴室98,且为此容器96的阀头94中的阀打开。冷浴室含有制冷剂或以其他方式冷却从而使 BF_3 捕获容器96的温度保持在对 BF_3 冷凝最佳的水平上。

[0133] 随后隔离该系统并关闭各个容器,随后将 B_2F_4 收集容器加热至室温。

[0134] 随后重复前述循环直到达到想要的 B_2F_4 纯度。为此回收 B_2F_4 的纯度可通过任何适当的分析技术或仪器(如FT-IR分析仪)分析。通过图5的处理系统,90%+ B_2F_4 气体的纯度可增大至99%+。

[0135] 在另一实施方案中,最终产物可用作前体以产生离子注入物质,例如,用于束线离子注入机或等离子体浸没离子注入系统。等离子体浸没离子注入有时被称为PLAD或Pi ii。这类离子注入物质可被注入基板。等离子体注入系统不使用质量分析仪选择特定同位素,它们注入等离子体中产生的所有同位素。

[0136] 有利的是,等离子体注入系统通过使用硼同位素富集的前体或其他前体物质由同位素物质进行受控分布。通过控制源自前体材料的同位素分布,可以实现增强的可重复性和方法控制改进。等离子体注入方法增强四氟化二硼相对于三氟化硼的解离能力也是有益的。因此,同位素富集的四氟化二硼可在使用其的各个实施方案中提供显著的运行优势。

[0137] 本发明的另一方面涉及一种用于当通过以下两步反应路线生产 B_2F_4 时防止 B_2F_4 制备中重质硼氟化物瞬间分解的方法

[0138] $\text{BF}_3 + \text{B} \rightarrow \text{BF}$ (高温) (1)

[0139] $\text{BF} + \text{BF}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{F}_4 + \text{B}_x\text{F}_y$ (低温) (2)

[0140] 其中反应(1)在高温下通过三氟化硼(BF_3)流过单质硼固体床而进行,且为了使反应朝向产生单氟化硼(BF)且提供足够 BF_3 的用于反应(2), BF_3 化学计量上大幅过量,其中反应(2)在低温、例如深冷温度下进行从而除了 B_2F_4 ,还产生作为副产物的通式 B_xF_y 的重质硼氟化物。 B_xF_y 副产物可例如包括 B_3F_5 和 B_8F_{12} ,以及其中 $x > 8$ 且 y 具有任何适于所述组合物的化学计量值的化合物。

[0141] 已知 B_3F_5 在 -50°C 以上不稳定,且在 $> -20^\circ\text{C}$ 温度下 B_3F_5 剧烈分解。 B_8F_{12} 也分解,但其分解较不剧烈。其他 B_xF_y 组合缓慢分解为轻质硼氟化物如 B_2F_4 和 BF_3 ,以及重质聚合 B_xF_y 组合,并最后分解为硼金属。

[0142] 根据本发明可以间歇过程模式进行 B_2F_4 生产,其中反应(1)和反应(2)在相同反应器的不同部位同时进行。在间歇过程结束时,将反应产物和未反应的 BF_3 由反应器移除并进一步处理以分离 B_2F_4 。 BF_3 的部分分离可在提取产物的过程中通过阱到阱方法进行,所述阱到阱方法包括使含有 B_2F_4 和 BF_3 的反应产物料流通过一系列在不同温度下冷却的容器,从而捕获 B_2F_4 并与 BF_3 分离。根据串联连接的容器的组件设计, B_xF_y 可在与 B_2F_4 相同的捕获容器中或不同的容器中积聚。进一步处理包括加热捕获容器使 B_2F_4 蒸发并随后在用于进一步处理的临时容器中再捕获。

[0143] 在加热含有大量新捕获的 B_xF_y 的容器过程中,当达到某些温度时可能发生瞬时压力和温度偏差,如图6所示。分析具有这类偏差的气体和固体产物表明 BF_3 是主要气体产物,且含有单质硼的黑色粉末是固体产物。

[0144] 这种 B_xF_y 的瞬间分解是有问题的,这是因为伴随的压力和温度突变可能损害压力敏感仪器和/或甚至导致放气。此外,形成的单质硼在整个处理系统中输送并可导致管线堵塞并损害对微粒敏感的处理系统部件。更进一步地, B_xF_y 的剧烈分解可引发目的产物 B_2F_4 的分解和损失。

[0145] 本发明考虑一种通过控制含 B_xF_y 的容器的加热速率,来防止或至少显著降低 B_xF_y 瞬间分解的发生率和速率的方法。在一个实施方案中,含 B_xF_y 的容器的温度可升高至 $0-2^\circ\text{C}$ 并随后将该容器浸入含冰的水浴中。这类控制加热的结果示于图7。如该图所示,在未控制加热过程中观察的温度突变被消除且压力增大显著降低。在相同系统的其他测试中,没有观察到压力增大。在该受控加热方法中的容器被有利地在水浴中保持过夜,从而非常缓慢的加热至 $+10^\circ\text{C}$ 至 $+20^\circ\text{C}$ 的温度,随后该容器用于 B_2F_4 分离的另一次循环。

[0146] 因此,受控加热导致更不稳定的重质硼氟化物的更缓慢分解,而不引发容器中全部 B_xF_y 的分解。对在进行受控加热的处理系统所使用的设备的检查和测试已经证实通过受控加热实现了微粒产生的显著减少。在受控加热过程中低水平的微粒产生相应地降低了处理系统堵塞的可能性。具体地,由于固体产生导致的阀门损坏可由40-60%降低至7-15%且在有些情况下降低至零。

[0147] 因此,本发明考虑一种形成作为中间产物与反应物气体的反应产物的最终产物的方法,其中中间产物是反应物气体和反应性固体的气体反应产物。该方法包括在第一反应区进行反应物气体与反应性固体的反应,并在第二反应区进行反应物气体与中间产物的反应,其中第一反应内反应物气体与反应性固体的反应是可逆的。该方法还包括由第二反应

区内反应物气体与中间产物的反应产生的反应混合物回收最终产物,例如包括最终产物的低温蒸馏和/或阱到阱回收。在该方法中,第二反应区内反应物气体与中间产物的反应形成式 B_xF_y 的硼氟化物,其中 $x>2$ 且 y 具有与 x 相匹配的任何化学计量值。该方法包括回收或移除式 B_xF_y 的硼氟化物,而不经历其瞬间分解,例如,通过将其加热至 0°C 至 2°C 的温度,随后缓慢加热至 10°C 至 20°C 的温度。

[0148] 如本文中所使用,术语“缓慢加热至 10°C 至 20°C 的温度”意味着将温度由 0°C 至 2°C 的初始温度升高至 10°C 至 20°C 的温度的过程在温度基本逐步升高的至少6小时期间内进行。

[0149] 本发明相应地考虑一种在平衡至室温的过程中,抑制式 B_xF_y 的深冷温度硼氟化物瞬间分解的方法,其中 $x>2$ 且 y 具有与 x 相匹配的任何化学计量值,所述方法包括将深冷温度氟化硼加热至 0°C 至 2°C 的温度,并随后缓慢加热至 10°C 至 20°C 的温度。

[0150] 虽然已针对各种方面、方案和实施方案对所述设备和方法进行描述,但应当了解,任何所述方面、方案和实施方案均可以与本发明的任何其他方面、方案和实施方案结合存在。因此本发明被认为是包括在特征的相应集合中单独或具体描述的相容特征的所有排列和结合。还应该了解,在本发明设备和方法的具体实施方案中,如其他实施方案一样,本文具体公开的任何一个或多个单独特征可以被选择性地排除在本文公开的任何其他特征或特征结合之外。

[0151] 因此,本发明已经参考具体方面、特征和示例实施方案而提出,应当了解,本文公开的设备和方法并不由此被限制,而是延伸并包含许多其他改变、改进和替代方案,这一点对于本发明领域的普通技术人员基于本文的描述是显而易见的。相应地,如下文要求保护的本发明旨在被宽泛地解释和说明,包括所有在其主旨和范围内的改变、改进和替代方案。

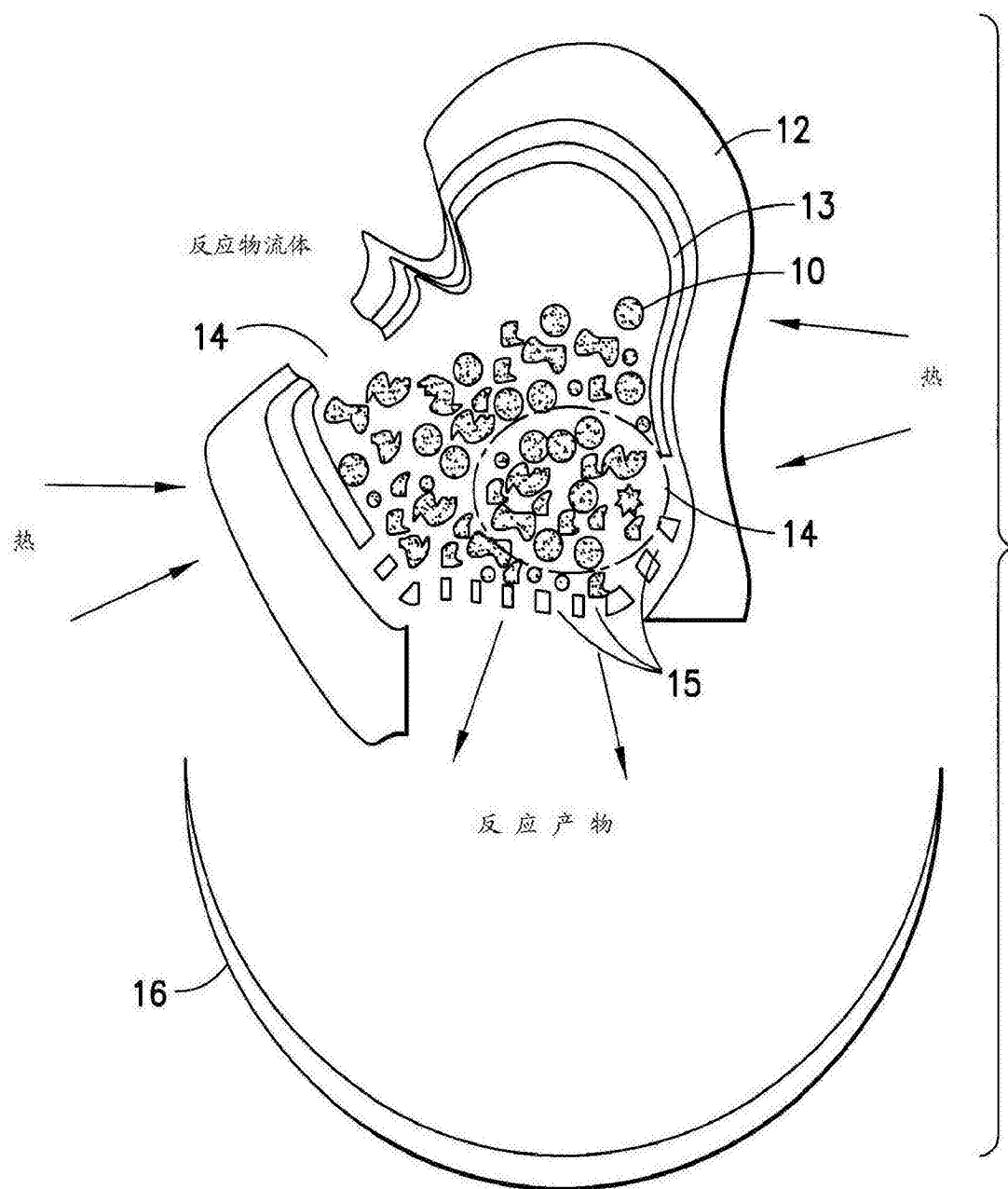


图1

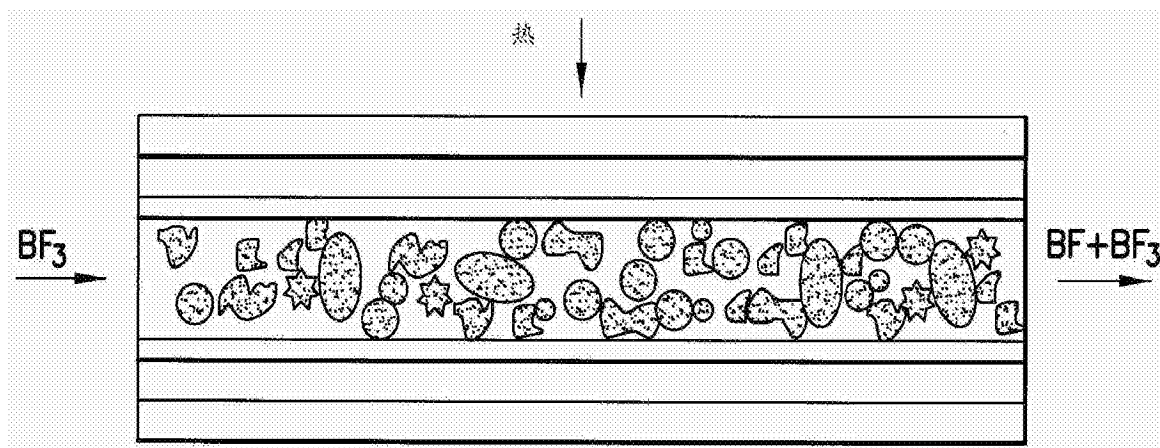


图2

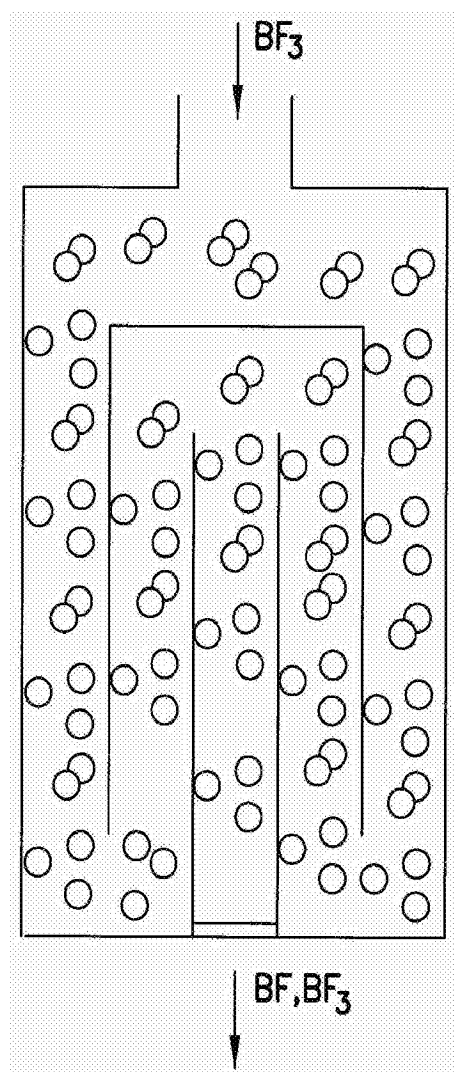


图3

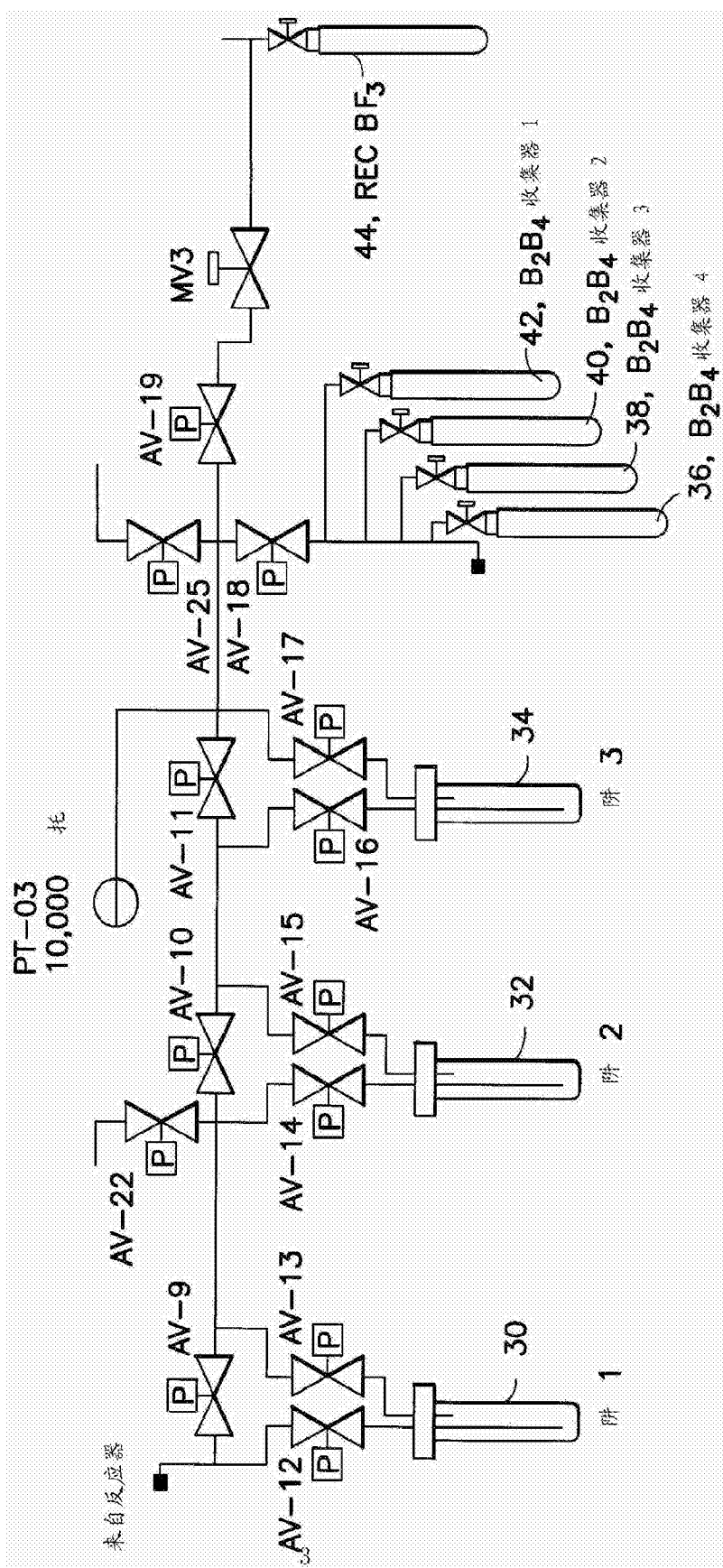


图4

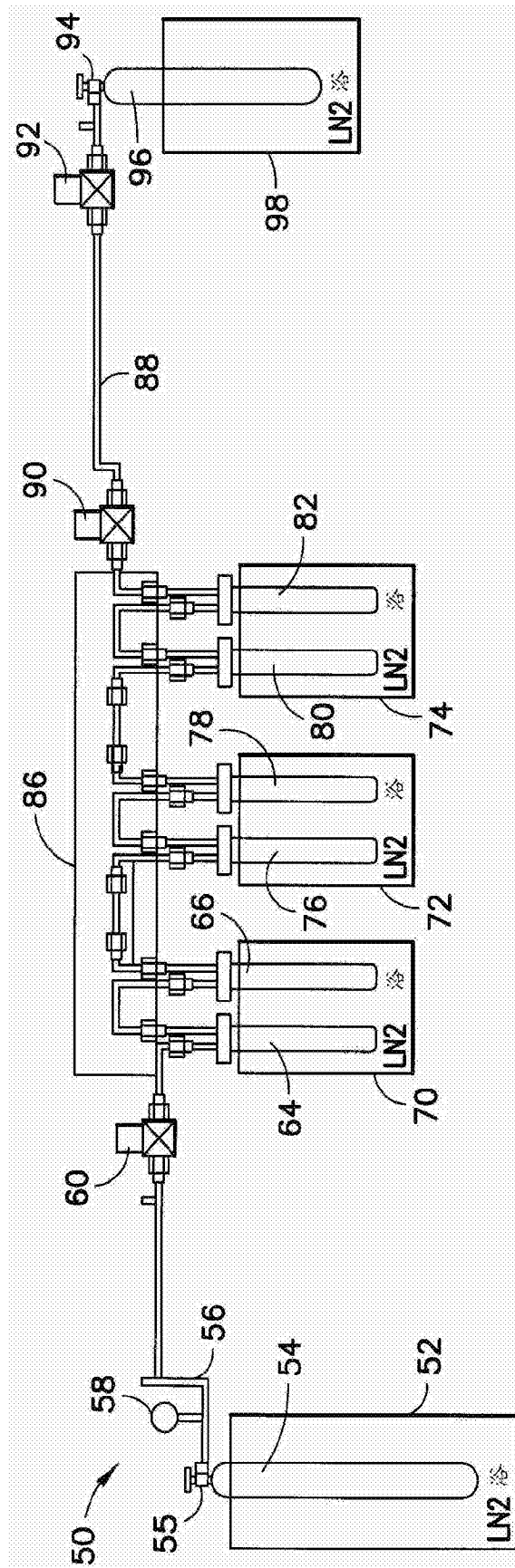


图5

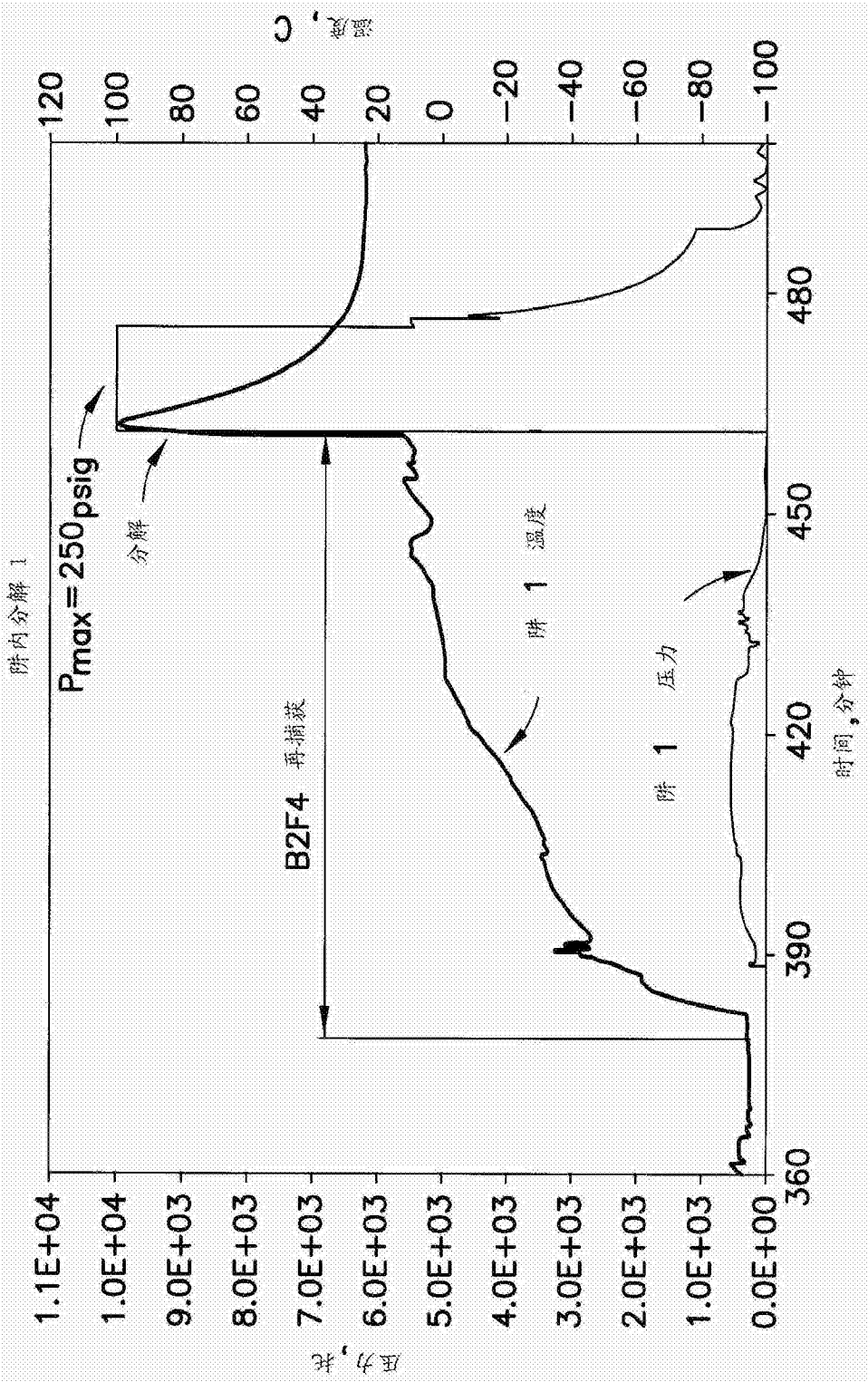


图6

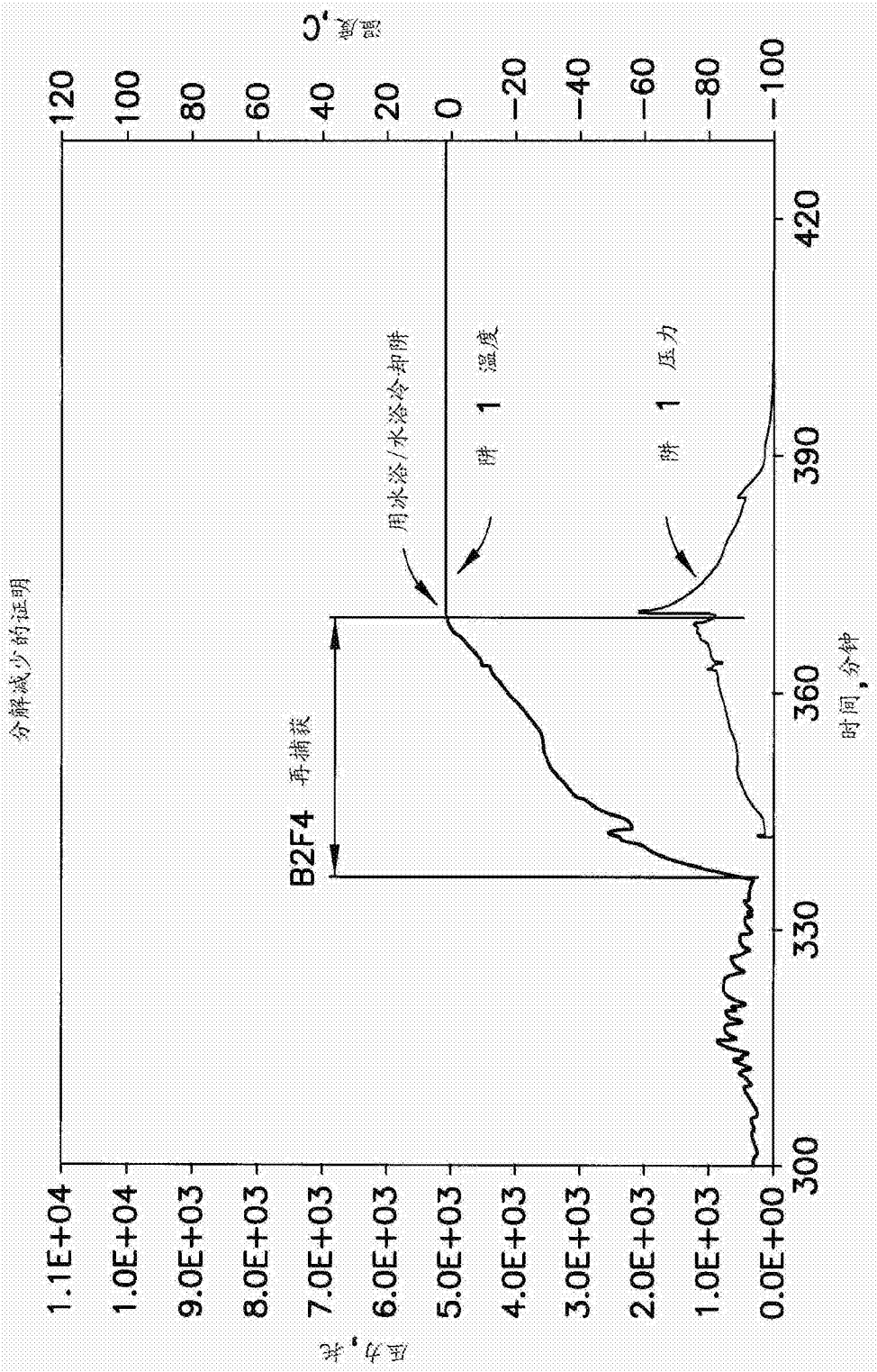


图7