

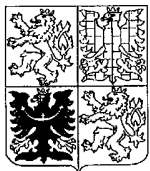
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 3731

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09.04.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.04.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/081249**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.05.2001**
(Věstník č. 5/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/US99/07866**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/52817**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 01 B 6/10

B 01 D 53/04

(71) Přihlašovatel:

UHP MATERIALS, INC., Allentown, PA, US;

(72) Původce:

Rajoria Dalbir S., Glen Gardner, NJ, US;

(74) Zástupce:

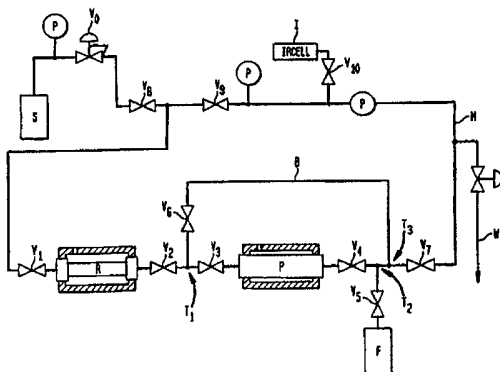
Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob selektivního odstraňování anorganických halogenidů

(57) Anotace:

Způsob spočívá v tom, že se směs obsahující jeden nebo více anorganických hydridů a jeden nebo více anorganických halogenidů uvede do styku s prostředkem obsahujícím jeden nebo více anorganických hydroxidů. Anorganickým hydridem může být např. diboran a anorganickým halogenidem fluorid boritý.



Způsob selektivního odstraňování anorganických halogenidů

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká výroby a čištění diboranu.

5

Dosavadní stav techniky

Diboran (B_2H_6) je hořlavý plyn, který se používá jako dopující látka typu p v průmyslu polovodičů a který se také používá při výrobě borofosfátosilikátového skla. Diboran tvoří širokou řadu komplexů s Lewisovými bázemi jako je borantetrahydrofuran, borandimethylsulfid a řada aminoboranů. Tyto sloučeniny se široce používají jako selektivní redukční činidla při syntéze léčiv, organických sloučenin a pokovovacích lázní bez použití elektrického proudu.

Při teplotě místnosti se diboran pomalu rozkládá na vyšší borany, jejichž fyzické skupenství se pohybuje od plynného až do pevného stavu. To způsobuje změnu parametrů procesu a selhávání funkce zařízení. Aby se snížil rozklad, dodává se někdy diboran jako směs s nereaktivním plynem nebo při nízké teplotě, jako například při teplotě suchého ledu. Další způsob jak předejít problémům s rozkladem je použít tvorbu diboranu přímo v místě použití. Toto vytváření diboranu v místě použití však znemožňovaly obtíže spojené se syntézou a čištěním používanými v současnosti.

V literatuře byla zveřejněna řada možných způsobů syntézy diboranu. Nejtypičtější a komerčně používaný způsob syntézy je reakce borohydridu sodného s fluoridem boritým v etherových rozpouštědlech jako je diglym. Protože se při tomto způsobu používá vysoce hořlavých rozpouštědel, vyžaduje značná bezpečnostní

25

opatření. Navíc diboran tvoří s rozpouštědly komplexy. Tyto komplexy způsobují, že je nesnadné diboran vyčistit.

Výhodný suchý způsob pro syntézu diboranu se popisuje v US patentu 4,388,248. Tento způsob zahrnuje reakci borohydridu lithného nebo sodného s fluoridem boritým (BF_3) v nepřítomnosti rozpouštědla. Jako výhodný způsob popisuje tento patent kondenzaci plynného fluoridu boritého při teplotě kapalného dusíku na borohydridu sodném, potom zahřátí získané směsi na reakční teplotu 0 až 50 °C a udržování směsi při této reakční teplotě 4 až 12 hodin. Předkládaný způsob poskytuje směs obsahující přibližně 95 % diboranu, která také obsahuje nezreagovaný fluorid boritý. Za podobných podmínek probíhá reakce borohydridu lithného s fluoridem boritým pouze zvolna a poskytuje nízké výtěžky.

I když suchý způsob poskytuje diboran prostý kontaminace rozpouštědly, získaný produkt obsahuje podstatné množství nezreagovaného fluoridu boritého. Pro získání diboranu s vysokou čistotou je nutná pro oddělení diboranu od fluoridu boritého namáhavá destilace. Tento způsob je pro výrobu v komerčním měřítku pomalý a jde o vsádkový způsob. Na základě termodynamických úvah by měla být reakce borohydridu lithného s fluoridem boritým výhodnější než srovnatelná reakce s borohydridem sodným, ale pozorování popisovaná v patentu US 4,388,284 ukazují, že reakce s účastí borohydridu lithného v praxi dobře nefunguje.

25 Podstata vynálezu

Předkládaný vynález v jednom provedení poskytuje způsoby zpracování směsí s obsahem diboranu a trihalogenidů boru, jako je fluorid boritý, přivedením této směsi do styku s reagenčním prostředkem obsahujícím jeden nebo více anorganických hydroxidů. Toto hledisko vynálezu se zakládá na objevu, že anorganické

hydroxidy selektivně vychytávají trihalogenidy boru a zvláště BF_3 z plyných směsí s obsahem diboranu. Reagenční prostředek může obsahovat jeden nebo více hydroxidů alkalických kovů, jako hydroxidy sodný, draselný nebo lithný; hydroxidy kovů alkalických zemin, jako je
5 hydroxid berylnatý, vápenatý, strontnatý a barnatý; hydroxid amonný; a hydroxidy přechodových kovů. Je možno použít směsí těchto materiálů. Je žádoucí, aby reagenční prostředek obsahoval podstatné množství anorganického hydroxidu, tj. více než 10 %, a s výhodou více než 20 % hydroxidů. Reagenční prostředek je s výhodou převážně
10 složen z hydroxidu nebo hydroxidů, tj. reagenční prostředek obsahuje více než 50 % molárních hydroxidů. Nejvýhodnější je, jestliže je reagenční prostředek složen v podstatě z hydroxidu nebo hydroxidů. Reagenční prostředek je typicky přítomen v pevné formě jako je prášek, pelety, granule, nebo povlak na inertním nosiči, jako je oxid
15 hlinitý (alumina) nebo oxid křemičitý. Reagenční prostředek může být předem upraven umístěním při zvýšené teplotě před použitím, jako například zahříváním v inertní atmosféře před použitím.

Teplota při kontaktním kroku je s výhodou teplota místnosti (přibližně 20 °C) nebo nižší a výhodněji přibližně 0 °C nebo nižší.
20 Ještě výhodnější jsou teploty nižší než přibližně -20 °C, vhodně pod přibližně -40 °C. Použití takových nízkých teplot minimalizuje rozklad diboranu při provádění způsobu. Nejvýhodněji je směs obsahující diboran při styku se reagenčním prostředkem v plyném stavu. Proto je teplota při kontaktním kroku vhodně vyšší než teplota varu diboranu
25 při použitém tlaku. Jinými slovy, tlak převažující při kontaktním kroku je nižší než rovnovážný tlak par diboranu při teplotě použité pro kontaktní krok. Teplota varu diboranu je při atmosférickém tlaku přibližně -92 °C, a proto je teplota při kontaktním kroku vhodně vyšší než přibližně -92 °C, jestliže se tento kontaktní krok provádí při
30 přibližně atmosférickém tlaku. Zvláště výhodná je teplota suchého ledu (přibližně -80 °C).

Doba styku mezi směsí obsahující diboran a reagenčním prostředkem může být několik sekund až několik hodin, i když jsou výhodnější velmi krátké doby styku několik sekund. Kontaktní krok může být prováděn vsádkově, nebo s výhodou kontinuálně, prováděním směsi kontinuálně přes nádobu obsahující reagenční prostředek. Rychlost průtoku nádobou a rozměry nádoby a množství reakční směsi je možno zvolit tak, aby bylo dosaženo požadované doby kontaktu. Je vhodné, jestliže se čištění a zvláště kontaktní krok provádějí v místě, kde má být vyčištěný diboran použit, a jestliže se
10 diboran čistí přibližně 4 hodiny nebo méně před použitím. Nejvýhodněji se diboran čistí bezprostředně před použitím.

I když bylo toto provedení vynálezu shrnuto výše v souvislosti s čištěním diboranu, tento způsob může být také použit pro čištění jiných anorganických hydridů a odstraňování anorganických halogenidů jiných než jsou trihalogenidy boru, jako například BF_3 .
15 Tento způsob je tedy použitelný pro odstraňování anorganických halogenidů z anorganických hydridů zvolených ze skupiny diboran, silan (SiH_4), german (GeH_4), fosfin (PH_3), arsin (AsH_3), stibin (SbH_3) a jejich směsí. Odstraňované anorganické halogenidy jsou výhodně ze
20 skupiny BF_3 , SiF_4 , GeF_4 , PF_3 , PF_5 , AsF_3 , AsF_5 , SbF_3 , SbF_5 a jejich směsí.

Další provedení vynálezu zahrnuje zjištění, že styk směsi obsahující diboran s reagenčním prostředkem s obsahem hydroxidu bude také sloužit pro odstranění oxidu uhličitého, jestliže je oxid
25 uhličitý ve směsi přítomen. Způsoby podle tohoto provedení vynálezu tedy zahrnují kroky přivedení směsi obsahující diboran nebo jiný anorganický hydrid jak bylo uvedeno výše a oxid uhličitý, do styku s prostředkem obsahujícím hydroxid. Podmínky procesu mohou být, jak bylo uvedeno výše, v souvislosti s odstraňováním halogenidů. Jestliže
30 obsahuje směs plynů jak halogenidy, tak i oxid uhličitý, mohou být obě látky odstraněny v jediném kontaktním kroku.

Ještě další provedení vynálezu poskytuje způsoby syntézy diboranu, které zahrnují reakci borohydridového reakčního činidla včetně borohydridu draselného (KBH_4) s trihalogenidem boritým, nejvýhodněji BF_3 za vytvoření reakčního produktu. Reakce se vhodně provádí při reakční teplotě od přibližně $-130\text{ }^\circ\text{C}$ do přibližně $20\text{ }^\circ\text{C}$. Reakční činidlo (reaktant) vhodně obsahuje alespoň 20 % borohydridu draselného, s výhodou se skládá výhradně z borohydridu draselného, nebo obsahuje borohydrid draselný společně s borohydridem sodným (NaBH_4). Reakční krok se vhodně provádí v nepřítomnosti rozpouštědla a označuje se zde proto jako „suchý“ proces. Reakce se vhodně provádí kontinuálním prováděním trihalogenidu boritého v plynné formě nádobou s obsahem borohydridového reakčního činidla (reaktantu) v pevné formě. Reakce také může být prováděna vsádkově, jako například kondenzací halogenidu boritého na reakčním činidlem v nádobě a potom zahřátím reakční nádoby, reakčního činidla a halogenidu boritého. Toto provedení vynálezu zahrnuje zjištění, že vyšší konverze fluoridu boritého na diboran se dosahuje jeho reakcí s borohydridem draselným než v případě reakce s borohydridem lithným nebo sodným. Reakce s borohydridem draselným zvláště dobře probíhá při výhodných teplotách od přibližně $-130\text{ }^\circ\text{C}$ do přibližně $20\text{ }^\circ\text{C}$. Nejvýhodněji jsou reakční podmínky zvoleny tak, že v průběhu alespoň části reakce je ve styku s borohydridovým reakčním činidlem přítomen kapalný BF_3 . Je tedy vhodné, jestliže BF_3 na borohydridovém činidle kondenzuje.

Ještě další provedení vynálezu poskytují zařízení pro provádění výše popisovaných způsobů. Jedno provedení vynálezu tedy poskytuje čisticí zařízení pro selektivní odstranění anorganických halogenidů, jako je BF_3 a oxidu uhličitého ze směsí s obsahem diboranu nebo směsí s obsahem jiných anorganických hydridů, a poskytuje také systém pro vytváření diboranu s použitím tohoto čisticího zařízení. Další provedení vynálezu poskytuje generátor pro výrobu diboranu s použitím reakce s borohydridem draselným popsané výše, který

může také zahrnovat čisticí zařízení popsané výše. Zařízení podle těchto provedení vynálezu může být instalováno v místě použití a vhodně je připojeno přímo na zařízení využívající diboranu pro kontinuální nebo dávkový přenos diboranu vyrobeného nebo
5 vyčištěného v zařízení pro výrobu diboranu do zařízení využívajícího diboran.

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 je schéma zařízení podle jednoho provedení vynálezu.

10 Obr. 2b je infračervené spektrum směsi obsahující diboran a BF_3 .

Obr. 2a je infračervené spektrum směsi z obr. 2b po čištění podle jednoho provedení vynálezu.

15 Obr. 3b je infračervené spektrum další směsi obsahující diboran a BF_3 .

Obr. 3a je infračervené spektrum směsi z obr. 3b po čištění podle dalšího provedení vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

20 Popis způsobů provádění vynálezu

Zařízení podle jednoho provedení předkládaného vynálezu zahrnuje vakuově těsný uzavřený systém z nerezové oceli. Válec na plyn $\underline{S}$ opatřený redukčním ventilem pro řízení tlaku $\underline{V}_0$ je propojen s reakčním válcem $\underline{R}$ obsahujícím borohydridové reakční činidlo v
25 pevné formě. Reakční válec $\underline{R}$ má na vstupu a výstupu vstupní ventil $\underline{V}_1$ a výstupní ventil $\underline{V}_2$. Reakční válec je opatřen pláštěm pro umožnění chlazení a průběhu reakcí při nízké teplotě. Výstupní ventil $\underline{V}_2$ válce $\underline{R}$ je připojen na T-kus $\underline{T}_1$. Jedna větev T-kusu $\underline{T}_1$ je připojena

na čisticí válec nebo probublávací zařízení P opatřeného vstupním ventilem V₃ a výstupním ventilem V₃. Čisticí válec obsahuje hydroxidový reagenční prostředek v pevné formě. Výstupní ventil čisticího válce P je propojen přes další T-kus T₂ a ventil V₅ na zařízení pro jímání plynu E. Zařízení E může být jímací válec pro uchovávání diboranu nebo může jít o část zařízení pro provádění procesu spotřebovávajícího diboran, jako je systém pro ukládání tenkého filmu u polovodičů nebo jiný reaktor.

Obtokový ventil V₆ a obtokové potrubí B propojuje T-kus T₁ s dalším T-kusem T₃, který je spojený s T-kusem T₂. Zbývající větev T-kusu T₃ je spojena přes další ventil V₇ do rozdělovače vakua M opatřeného zařízeními pro měření tlaku a vakua. Tento rozdělovač je opatřen propojením do odpadu W navázaným na čerpadlo a pračku odpadních plynů. Rozdělovač je také připojen na celou infračerveného spektrofotometru I a potrubí jsou opatřena dalšími ventily V₈, V₉ a V₁₀. V místě zdroje S, v místě ventilu V₃ a na dalších místech podle potřeby mohou být upraveny průtokoměry a/nebo řídicí prvky (nejsou ukázány) pro monitorování procesu pro získání požadované kapacity generátoru. Obtokové potrubí a spektrofotometr se používají pro účely vyhodnocení v níže uvedených příkladech; tyto prvky a s nimi spojené ventily mohou být v produkčních systémech vynechány.

Při provozu se reakční válec R naplní borohydridovým reakčním činidlem jak bylo uvedeno výše a čisticí válec P se reagenčním prostředkem s obsahem hydroxidu, jak bylo rovněž uvedeno výše. Úplný systém se evakuuje přes odpadní potrubí W a připojené čerpadlo. Jakmile se dosáhne udržení požadované reakční teploty ve válci R a požadované teploty kontaktu v čisticím válci P, válec s plynem S a redukční ventil V₀ se otevřou tak, aby byl umožněn přístup fluoridu boritého do reakčního válce R přes ventil V₁. BF_3 reaguje ve válci R s borohydridem za získání směsi obsahující diboran a BF_3 . Výstupní ventil V₂ a ventily čističe V₃ a V₄ zůstávají otevřeny, takže směs z válce R prochází čističem P za vytvoření čistěného diboranu,

který prochází dále do jímacího válce nebo se používá v zařízení E.
Určité množství vyčištěného diboranu se odkloní ventilem V₇ do
rozdělovače M a infračerveného spektrofotometru I. Pro monitorování
složení směsi z reaktoru R jsou ventily V₃, V₄ a V₅ uzavřeny, zatímco
5 ventil V₆ je otevřen pro odklonění směsi kolem čističe P.

Použitím reakčního činidla borohydridu draselného v reaktoru R
dojde k optimální konverzi BF_3 na diboran při reakční teplotě od
přibližně -120 do přibližně 30 °C. Jestliže se reakce provádí při vyšší
teplotě, pozoruje se vyšší koncentrace fluoridu boritého ve směsi
10 diboran/fluorid boritý získané při reakci. Podobně je obsah fluoridu
boritého ve směsi vyšší, jestliže se namísto borohydridu draselného
použije borohydrid sodný. Protože hydroxid v čističi P účinně
vychytává fluorid boritý ze směsi, může být v reaktoru R použit
i borohydrid sodný nebo lithný při zachování vysoce čistého diboranu
15 na výstupu z čističe. To je však méně výhodné, protože se snižuje
kapacita čističe. V čističi se dosáhne optimální selektivity vychytávání
s použitím hydroxidu lithného, sodného nebo draselného.
Nejvýhodnější hydroxid pro použití v čističi je hydroxid lithný. Jak bylo
uvedeno výše, čistič P se vhodně používá při teplotě nižší než je
20 teplota místnosti, výhodněji při teplotě suchého ledu.

Ilustrativní příklady

Některá provedení vynálezu budou osvětlena v následujících
příkladech:

25

Příklad 1

50 g borohydridu draselného bylo vloženo v atmosféře helia
uvnitř měchu opatřeného rukavicemi do válcového reaktoru R
z nerezové oceli (objem 195 cm³) opatřeného na obou koncích
30 přírubami. Reaktor byl uzavřen namontováním přírub s ventily

- v uzavřeném stavu. Tento složený reaktor byl vložen do prázdné válcové nádoby opatřené pláštěm. Jako čistič P byl použit probublávač z nerezové oceli (972 cm^3) s ponořenou trubicí a přivařenou vrchní částí se vstupními a výstupními ventily opatřenými spojkami typu VCR.
- 5 Čistič byl více než z poloviny naplněn přes plnicí otvor peletami hydroxidu draselného. Plnění čističe bylo prováděno uvnitř měchu opatřeného rukavicemi za průtoku helia. Plnicí otvor byl uzavřen záklopkou typu VCR o průměru 12,7 mm. Reaktor a čistič byly propojeny tak jak je znázorněno na obr. 1. Všechny části sestavy
- 10 včetně reaktoru a čističe byly evakuovány. Čistič P byl při evakuaci mírně zahříván, aby se dosáhlo vysušení hydroxidu draselného. Nádoba opatřená pláštěm upravená kolem reaktoru byla naplněna suchým ledem. Čistič byl chlazen použitím Dewarovy nádoby naplněné suchým ledem, do které byl čistič vložen.
- 15 Fluorid boritý byl do reaktoru R přiváděn z válce na plyn S s redukčním ventilem nastaveným pro udržování vstupního tlaku 1100 torr (146,7 kPa) do reaktoru. Vstupní ventil V₁ reaktoru byl uzavřen a výstupní ventil V₂ byl otevřen pro umožnění průchodu vzorku zreagované směsi přes čistič P. Vzorek procházející čističem P
- 20 při výstupním tlaku 24 torr (3,20 kPa) byl jímán v předem evakuované IR cele I. Skan IR byl prováděn na IR spektrofotometru Buck Scientific. Obr. 2a ukazuje infračervené spektrum vzorku; ukazuje čistý diboran. IR cela byla připojena zpět na rozdělovač a byla evakuována. Oba ventily V₃ a V₄ na čističi byly uzavřeny. Do IR cely byl jímán další
- 25 vzorek směsi z reaktoru při tlaku 19 torr (2,53 kPa) otevřením výstupního ventilu V₂ reaktoru a obtokového ventilu V₆ do obtokového potrubí B. IR spektrum vzorku je ukázáno na obr. 2b. Toto spektrum ukazuje diboran a ukazuje také absorpci při vlnočtu 1450 cm^{-1} charakteristickou pro BF_3 . Tyto výsledky ukazují, že čistič úspěšně
- 30 odstranil BF_3 ze směsi, přičemž diboran zůstal v podstatě nedotčen.

Příklad 2

Postup z příkladu 1 byl v podstatě opakován s tím rozdílem, že čistič P s hydroxidem draselným byl udržován při teplotě místnosti. Vzorek procházející přes čistič byl jímán při tlaku 53 torr (7,07 kPa) a byl proveden skan IR. Spektrum ukazuje pouze malé množství diboranu a žádný BF_3 . I když byl další vzorek jímán přes obtokové potrubí B při tlaku 14 torr (1,87 kPa), tedy procházel mimo čistič P, obsahoval diboran a určité množství fluoridu boritého. Spektrum tohoto vzorku bylo podobné obr. 2b. Tyto výsledky ukazují, že při teplotě místnosti odstraní čistič fluorid boritý úplně, ale dojde k určitému rozkladu diboranu.

Příklad 3

Opakuje se v podstatě způsob popsáný v příkladu 1 s tím rozdílem, že čistič byl naplněn natronovým vápnem (směs hydroxidu sodného, oxidu vápenatého a hydroxidu vápenatého). Reaktor a čistič byly chlazeny na teplotu suchého ledu. Vzorek z reaktoru procházející čističem byl jímán při tlaku 51 torr (6,80 kPa) a další vzorek neprocházející čističem byl jímán při tlaku 19 torr (2,53 kPa). Srovnání IR skanů pro tyto vzorky potvrdilo, že čistič vychytá fluorid boritý ze směsi diboran/fluorid boritý. V případě natronového vápna byl však pozorován určitý rozklad diboranu na nekondenzovatelný vodík.

Srovnávací příklad 4

Reaktor použitý v příkladu 1 byl vyčištěn, vysušen a potom naplněn 62,4 g borohydridu sodného a napojen na sestavu podle obr. 1 a rozdělovač vakua. Čistič P použitý v příkladu 1 byl naplněn 247 g hydroxidu lithného. Čistič P použitý v příkladu 1 byl zahřát na 60 °C, opakovaně propláchnut heliem a evakuován. Plášť reaktoru R a Dewarova nádoba čističe P byly naplněny suchým ledem a ponechány

ochladit na teplotu suchého ledu. Fluorid boritý byl napuštěn do reaktoru při tlaku 760 torr (1013 kPa). Vstupní ventil V_1 reaktoru byl uzavřen a výstupní ventil V_2 byl otevřen do obtokového potrubí B a rozdělovače. Vzorek byl jímán při tlaku 50 torr (6,67 kPa) do předem
5 evakuované cely IR. Obr. 3b ukazuje IR skan vzorku, na kterém je vidět diboran a podstatně vyšší množství nezreagovaného fluoridu boritého, než bylo nalezeno v příkladu 1 v přítomnosti borohydridu draselného.

10 Příklad 5

Cela IR byla opět evakuována a z reaktoru ze srovnávacího příkladu 4 byl otevřením přes čistič P odebrát vzorek při tlaku 22,4 torr (2,93 kPa). Získaný skan IR ukázaný na obr. 3a ukazuje pouze diboran bez přítomnosti jakéhokoli fluoridu boritého.

15

Srovnávací příklad 6

Postup ze srovnávacího příkladu 4 byl v podstatě opakován s tím rozdílem, že reaktor R byl udržován při teplotě místnosti. Fluorid boritý byl do reaktoru vpuštěn při tlaku 800 torr (106,7 kPa)
20 a uzavřeném vstupním ventilu. Vzorek s tlakem 50 torr (6,67 kPa) byl odebrán do IR cely mimo čistič. IR spektrum ukázalo převážně fluorid boritý, což znamená, že se vytvořilo pouze malé množství diboranu nebo žádný.

25 Příklad 7

Byl opakován postup ze srovnávacího příkladu 6, ale s použitím reaktoru obsahujícího borohydrid draselný. Spektrum IR ukazuje podstatně vyšší obsah diboranu, než který byl dosažen ve srovnávacím příkladu 6.

Příklad 8

Při tomto uspořádání byly měřeny účinnost konverze a výtěžek diboranu z reakce BF_3 a borohydridu draselného. Do vzorkovacího válce z nerezové oceli o objemu 75 ml bylo uvnitř měchu opatřeného rukavicemi v atmosféře helia vloženo 7,75 g (0,1437 mol) borohydridu draselného. Válec byl uzavřen membránovým ventilem a napojen na rozdělovač vakua. Do válce byl převeden fluorid boritý, který tam byl kondenzován v šesti různých pokusech. Válec byl naplněn kapalným dusíkem. Množství převedeného fluoridu boritého se při těchto pokusech pohybovalo od 0,01 do 0,077 mol. Pokaždé byl fluorid boritý převedený do vzorkovacího válce, zvážen a uchováván při 0 °C v chladničce. Reakční směs přítomná ve válci byla analyzována vždy při tlaku 30 torr (4,00 kPa) pomocí IR skanu. Po analýze byl produkt převeden a vzorkovací válec byl zvážen a znovu naplněn fluoridem boritým. V každém z těchto šesti pokusů byl pomocí IR skanu pozorován úplný výtěžek diboranu při reakci. Na diboran reagovalo úplně celkem 0,19 mol fluoridu boritého. V příštím pokusu bylo přidáno 0,01 mol fluoridu boritého a ponecháno jeden týden v chladničce, přičemž produkt obsahoval hlavně fluorid boritý, což ukazuje na vyčerpání borohydridu draselného. Experiment ukázal, že 4 mol fluoridu boritého úplně reagují s 3 mol borohydridu draselného za získání diboranu.

Příklad 9

Při tomto experimentu bylo 21,1 g borohydridu draselného převedeno do nerezového válce o objemu 175 ml (reaktorový válec), který byl potom uzavřen nerezovým membránovým ventilem. Válec byl evakuován a zvážen a namontován zpět na rozdělovač vakua. Ve válci byl kondenzován při teplotě kapalného dusíku fluorid boritý v množství 8,2 g (0,1209 mol) a válec byl umístěn v chladničce při teplotě -40 °C

na jeden týden. Válec byl vyjmut z chladničky a nasazen na vstupní stranu čističe obsahujícího hydroxid lithný. Výstupní strana čističe na rozdělovači vakua byla připojena na předem evakuovaný nerezový válec o objemu 175 ml (jímač). Čistič byl chlazen suchým ledem a jímač byl chlazen kapalným dusíkem. Pára (diboran) z výše
5 popsaného válce byla převedena přes čistič a do vychlazeného jímacího válce. Bylo převedeno celkem 1,6 g vzorku, jak bylo zjištěno úbytkem hmotnosti v reaktorovém válci. Byl pozorován přírůstek hmotnosti v jímacím válci rovněž 1,6 g. Analýza vzorku ukázala čistý
10 diboran s obsahem nečistoty CO_2 méně než 10 ppm. Experiment tedy ukazuje účinnost čističe při odstraňování nečistoty oxidu uhličitého. Čistič v příkladu by také účinně odstraňoval případné vyšší borany.

V rámci vynálezu, tak jak je definován v nárocích, je možno využívat jak předcházející, tak i další možné obměny a kombinace
15 výše popsaných parametrů, přičemž výše uvedený popis výhodných provedení by měl být považován pouze za ilustraci a nikoli za omezení vynálezu definovaného v nárocích.

Průmyslová využitelnost

20 Předkládaný vynález může být použit při syntéze a čištění hydridů například při výrobě polovodičů, výrobě skla nebo dalších syntézách průmyslových chemikálií.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob selektivního odstraňování anorganických halogenidů ze směsi obsahující jeden nebo více anorganických hydridů a jednoho nebo více anorganických halogenidů, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se směs uvede do styku s prostředkem obsahujícím jeden nebo více anorganických hydroxidů.
- 10 2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e jeden nebo více anorganických hydridů se volí ze skupiny diboran, silan, german, fosfin, arsin, stibin a jejich směsí.
- 15 3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e jeden nebo více anorganických halogenidů se v podstatě skládá z jednoho nebo více anorganických fluoridů zvolených ze skupiny BF_3 , SiF_4 , GeF_4 , PF_3 , PF_5 , AsF_3 , AsF_5 , SbF_3 , SbF_5 a jejich směsí.
- 20 4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e anorganický hydrid se v podstatě skládá z diboranu a jeden nebo více anorganických fluoridů se v podstatě skládá z BF_3 .
- 25 5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e uvedený prostředek se v podstatě skládá z uvedeného jednoho nebo více hydroxidů.

6. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím,
že uvedený prostředek zahrnuje jeden nebo více hydroxidů
alkalických kovů.
- 5
7. Způsob podle nároku 6, vyznačující se tím,
že prostředek zahrnuje hydroxid lithný.
8. Způsob podle nároku 6, vyznačující se tím,
že prostředek zahrnuje hydroxid sodný.
- 10
9. Způsob podle nároku 6, vyznačující se tím,
že prostředek zahrnuje hydroxid draselný.
10. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím,
že prostředek zahrnuje jeden nebo více hydroxidů kovů
alkalických zemin.
- 15
11. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím,
že prostředek zahrnuje hydroxid amonný.
- 20
12. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím,
že prostředek zahrnuje jeden nebo více hydroxidů
přechodových kovů.
- 25
13. Způsob podle nároku 4, vyznačující se tím,
že uvedený kontaktní krok se provádí při teplotě nižší než
přibližně 0 °C.

14. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e se použije teploty mezi přibližně -90 °C a -40 °C.
- 5 15. Způsob podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e se použije teploty přibližně -80 °C.
- 10 16. Způsob podle některého z nároků 1 až 15,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e dále zahrnuje krok
použití vyčištěného diboranu v místě spotřeby, přičemž
uvedený kontaktní krok se provádí v místě spotřeby.
- 15 17. Způsob podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e diboran čistí a používá v průběhu 4 hodin po vyčištění.
- 20 19. Způsob podle některého z nároků 1 až 15,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e uvedený kontaktní krok
se provádí průchodem uvedené směsi přes uvedený
prostředek, přičemž tento prostředek je v pevné fázi.
- 25 20. Způsob podle nároku 19, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e uvedený kontaktní krok se provádí při tlaku nižším než je
rovnovážný tlak par diboranu při teplotě převažující při
kontaktním kroku.

21. Způsob podle nároku 19, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e uvedený kontaktní krok se provádí průchodem souvislého
toku uvedené směsi nádobou obsahující uvedený prostředek.
- 5 22. Způsob podle nároku 19, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e uvedený prostředek je ve formě prášku, pelet nebo
granulí.
- 10 23. Způsob podle některého z nároků 1 až 15,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e uvedený prostředek je
ve formě povlaku na v podstatě inertním nosiči.
- 15 24. Způsob podle některého z nároků 1 až 15,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e dále zahrnuje krok
předběžného působení tepla na reagenční prostředek, přičemž
reagenční prostředek je umístěn v inertní atmosféře.
- 20 25. Způsob podle některého z nároků 1 až 15,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e tato směs zahrnuje
oxid uhličitý a reagenční prostředek odstraní při kontaktním
kroku oxid uhličitý ze směsi.
- 25 26. Způsob odstraňování oxidu uhličitého ze směsi oxidu uhličitého
a anorganického hydridu, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e zahrnuje krok, při kterém se uvedená směs přivede do
styku s reagenčním prostředkem obsahujícím jeden nebo více
anorganických hydroxidů.

27. Způsob podle nároku 26, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e uvedený anorganický hydrid se skládá v podstatě
z diboranu.
- 5 28. Způsob výroby diboranu, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e zahrnuje reakci reaktantu s obsahem borohydridu
draselného s trihalogenidem boritým za vytvoření reakčního
produktu.
- 10 29. Způsob podle nároku 28, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e uvedený reaktant se v podstatě skládá z borohydridu
draselného.
- 15 30. Způsob podle nároku 28, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e uvedený reaktant obsahuje borohydrid draselný spolu
s borohydridem sodným.
- 20 31. Způsob podle některého z nároků 28 až 30,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se uvedený reakční
krok provádí v nepřítomnosti rozpouštědla při reakční teplotě
od přibližně -130°C do přibližně 20°C .
- 25 32. Způsob podle některého z nároků 28 až 30,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e trihalogenidem boru je
fluorid boritý.
33. Způsob podle nároku 32, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e fluorid boritý je přítomen při styku s uvedeným reaktantem
v průběhu alespoň části reakce v kapalném stavu.

- 5 34. Způsob podle některého z nároků 28 až 30, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e dále zahrnuje krok odstranění nezreagovaného trihalogenidu boritého z reakčního produktu reagenčním prostředkem obsahujícím jeden nebo více anorganických hydroxidů za získání vyčištěného diboranu.
- 10 35. Způsob podle nároku 34, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e dále zahrnuje krok využití uvedeného vyčištěného diboranu v místě spotřeby, přičemž kroky reakce a odstraňování se provádějí v tomto místě spotřeby.
- 15 36. Způsob podle nároku 35, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e uvedené kroky reakce a odstraňování se provádějí souběžně s krokem využití, takže diboran se čistí a používá v průběhu přibližně 4 hodin po jeho vytvoření.
- 20 37. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e diboran se čistí bezprostředně po jeho vytvoření a používá se bezprostředně po jeho vyčištění.
- 25 38. Způsob výroby diboranu, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e zahrnuje reakci borohydridu alkalického kovu s trihalogenidem boritým a odstranění nezreagovaného trigalogenidu boritého z reakčního produktu uvedením tohoto reakčního produktu do styku s reagenčním prostředkem obsahujícím jeden nebo více anorganických hydroxidů za získání vyčištěného diboranu.

39. Zařízení pro syntézu diboranu, v y z n a č u j í c í s e
t í m , ž e zahrnuje
(a) zdroj trihalogenidu boritého; a
(b) reakční nádobu obsahující reagenční prostředek s obsahem
5 borohydridu draselného napojenou na uvedený zdroj.
40. Zařízení podle nároku 39, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e reagenční prostředek se v podstatě skládá z borohydridu
draselného.
- 10 41. Zařízení podle nároku 39, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e reagenční prostředek zahrnuje borohydrid draselný spolu
s borohydridem sodným.
- 15 42. Zařízení podle některého z nároků 39 až 41,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e dále zahrnuje chladičí
zařízení upravené pro udržování reakční nádoby při teplotě
mezi -130 °C a 20 °C.
- 20 43. Zařízení podle nároku 39, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e dále obsahuje čisticí nádobu obsahující prostředek
s obsahem jednoho nebo více anorganických hydroxidů,
přičemž tato čisticí nádoba je připojena k reakční nádobě tak,
že uvedené reakční produkty z reakční nádoby mohou
25 procházet do uvedené čisticí nádoby.
44. Zařízení pro čištění směsi obsahující anorganický hydrid
a jeden nebo více anorganických halogenidů,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e obsahuje čisticí

nádobu obsahující prostředek s obsahem jednoho nebo více anorganických hydroxidů a zdroj uvedené směsi připojený na tuto čisticí nádobu.

- 5 45. Zařízení podle nároku 43 nebo 44, v y z n a č u j í c í s e
t í m , ž e dále obsahuje chladicí zařízení upravené pro
chlazení čisticí nádoby.
- 10 46. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e jeden nebo více anorganických halogenidů zahrnuje jeden
nebo více anorganických fluoridů zvolených ze skupiny BF_3 ,
 SiF_4 , GeF_4 , PF_3 , PF_5 , AsF_3 , AsF_5 , SbF_3 , SbF_5 a jejich směsí.
- 15 47. Způsob podle nároku 46, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e anorganický hydrid zahrnuje diboran a jeden nebo více
anorganických fluoridů zahrnuje BF_3 .
- 20 48. Způsob podle nároku 47, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e uvedený kontaktní krok se provádí při teplotě nižší než
0 °C.
49. Způsob podle nároku 48, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e uvedená teplota je mezi -92 °C a -40 °C.
- 25 50. Způsob podle nároku 48, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e uvedená teplota je přibližně -80 °C.

51. Způsob podle nároku 47, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e dále zahrnuje krok použití vyčištěného diboranu v místě
spotřeby, kde uvedený kontaktní krok se provádí v tomto místě
spotřeby.
- 5
52. Způsob podle nároku 51, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e uvedený diboran se čistí a používá v průběhu 4 hodin po
jeho vyčištění.
- 10
53. Způsob podle nároku 51, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e uvedený diboran se po vyčištění přivádí přímo do
zařízení, ve kterém se využívá.
- 15
54. Způsob podle nároku 53, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e toto převádění se provádí kontinuálně.
55. Způsob podle nároku 53, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e toto převádění se provádí po jednotlivých dávkách.
- 20
56. Způsob podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e diboran se po vyčištění převádí přímo do zařízení pro jeho
využití.
- 25
57. Způsob podle nároku 56, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e toto převádění se provádí kontinuálně.
58. Způsob podle nároku 56, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e toto převádění se provádí po jednotlivých dávkách.

59. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e uvedený prostředek se v podstatě skládá z jednoho nebo
více hydroxidů alkalických kovů.

5

60. Způsob podle nároku 59, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e uvedený anorganický hydrid se skládá v podstatě
z diboranu a uvedený jeden nebo více anorganických fluoridů
se skládá v podstatě z BF_3 .

10

61. Způsob podle nároku 60, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e kontaktní krok se provádí při teplotě nižší než přibližně
 0°C .

15

62. Způsob podle nároku 60, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e uvedená teplota je mezi přibližně -92°C a -40°C .

63. Způsob podle nároku 60, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e uvedená směs se skládá v podstatě z hydroxidu lithného.

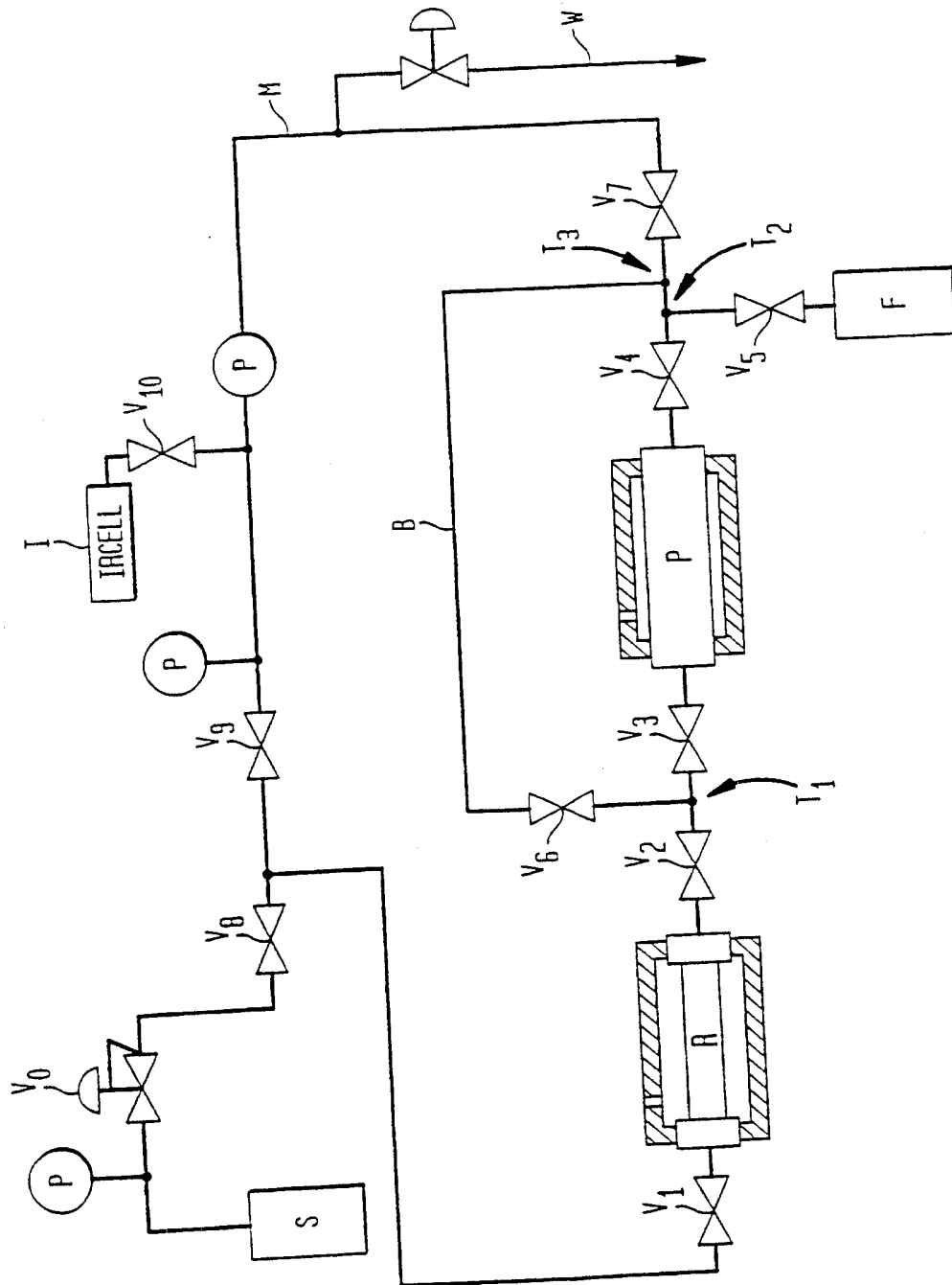
20

64. Způsob podle nároku 63, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e uvedený kontaktní krok se provádí při teplotě nižší než
přibližně 0°C .

25

65. Způsob podle nároku 63, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e uvedená teplota je mezi přibližně -92°C a -40°C .

FIG. 1



22.12.00

PV 2000-3731

2/3

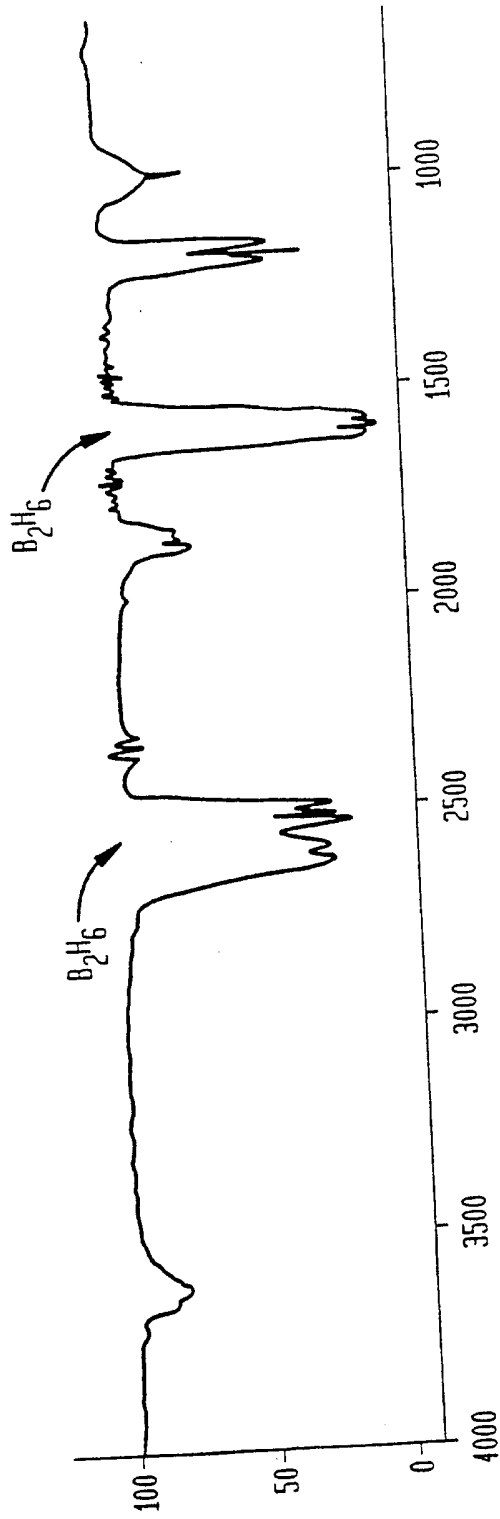


FIG. 2A

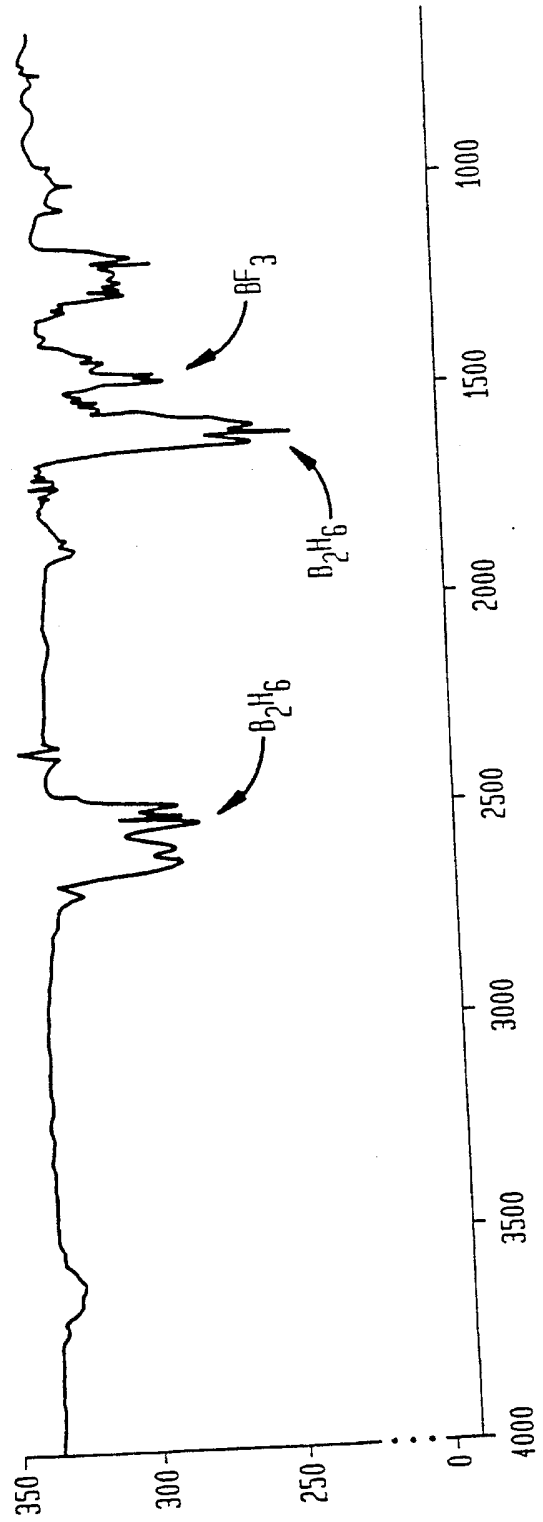


FIG. 2B

22.12.00

PV 2000-3731

3/3

