



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201536680 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：104108506

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 17 日

(51) Int. Cl. :

*C01B35/06 (2006.01)**B01D53/00 (2006.01)**B01D53/22 (2006.01)**B01D53/04 (2006.01)**B01D5/00 (2006.01)**B01J8/06 (2006.01)**B01J19/24 (2006.01)*

(30) 優先權：2014/03/18

美國

61/954,599

(71) 申請人：曼瑟森三汽油公司 (美國) MATHESON TRI-GAS, INC. (US)

美國

(72) 發明人：瑞農 馬克 W RAYNOR, MARK W. (US) ; 丹貝爾 丹尼爾 J TEMPEL, DANIEL

J. (US) ; 堯軍平 YAO, JUNPIN (CN) ; 瓦格 賴瑞 WAGG, LARRY (CA) ; 席莫爾

亞當 J SEYMOUR, ADAM J. (US)

(74) 代理人：劉正格

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：32 項 圖式數：4 共 22 頁

(54) 名稱

在三氯化硼中減少四氯化矽之方法

REDUCTION OF SICL IN THE PRESENCE OF BCL

(57) 摘要

本發明係關於三氯化硼(BCl_3)之純化。更具體地，本發明係關於在產生三氯化硼期間最小化四氯化矽(SiCl_4)形成之方法及/或藉由防止/最小化反應腔室中之矽來源而移除三氯化硼產物流中之四氯化矽的方法。此外，一氫化物材料可用於轉變任何四氯化矽存在成甲矽烷，其更易於被移除。最後，結冰分離將取代分餾以從已被部分純化而移除初餾物的三氯化硼中移除四氯化矽。

The present invention relates, in general, to the purification of boron trichloride (BCl_3). More particularly, the invention relates to a process for minimizing silicon tetrachloride (SiCl_4) formation in BCl_3 production and/or the removal of SiCl_4 in BCl_3 product stream by preventing/minimizing the silicon source in the reaction chambers. In addition, a hydride material may be used to convert any SiCl_4 present to SiH_4 which is easier to remove. Lastly freeze separation would replace fractional distillation to remove SiCl_4 from BCl_3 that has been partially purified to remove light boilers.

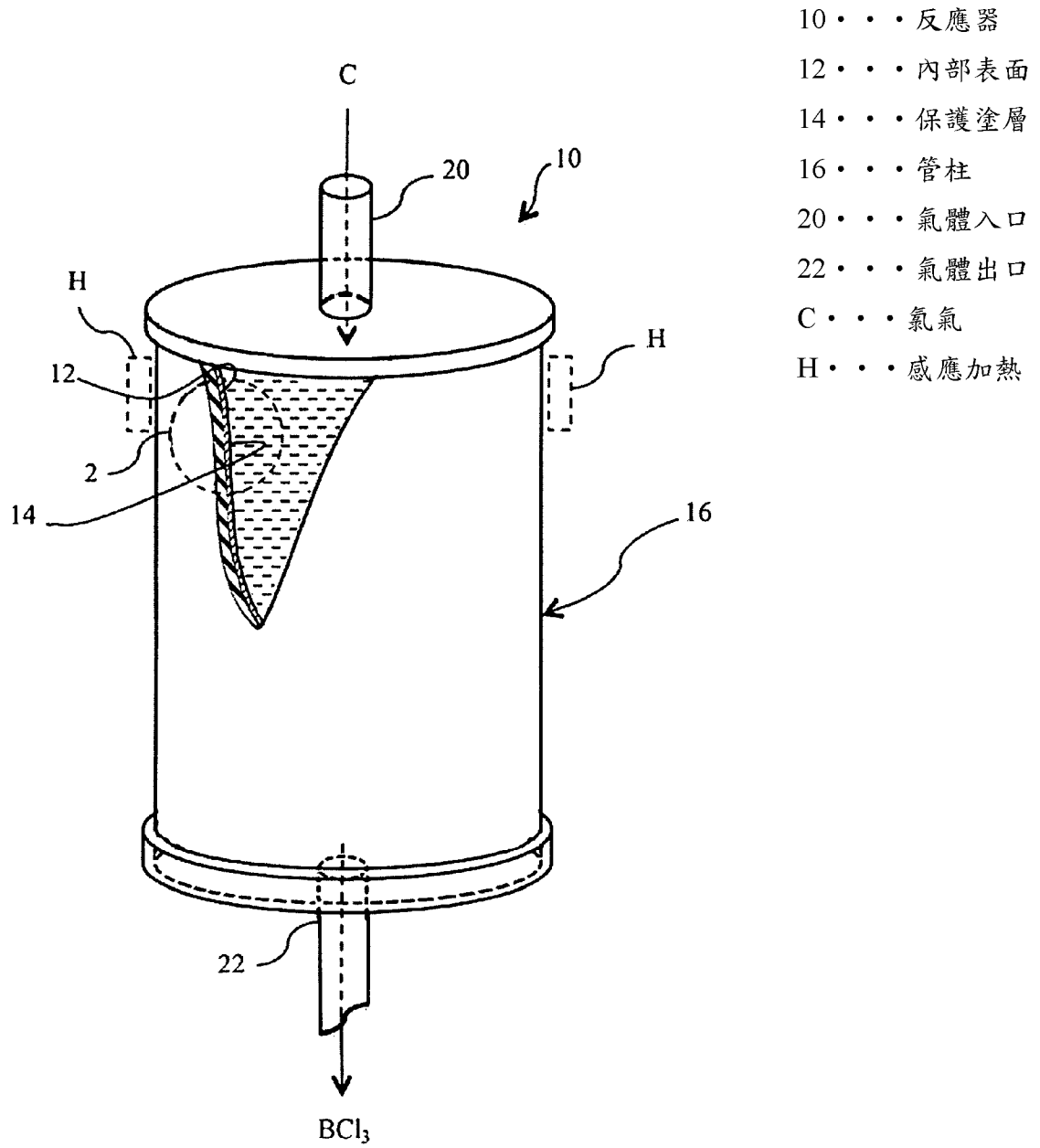


圖 1

201536680

發明摘要

※ 申請案號：104108506

※ 申請日：104.3.17

※IPC 分類：

C01B35/06(2006.01)
 B01D53/00(2006.01)
 B01D53/22(2006.01)
 B01D53/04(2006.01)
 B01D5/00(2006.01)
 B01J8/06(2006.01)
 B01J19/24(2006.01)

【發明名稱】在三氯化硼中減少四氯化矽之方法

REDUCTION OF SiCl₄ IN THE PRESENCE OF BCl₃

【中文】

本發明係關於三氯化硼 (BCl₃) 之純化。更具體地，本發明係關於在產生三氯化硼期間最小化四氯化矽 (SiCl₄) 形成之方法及／或藉由防止／最小化反應腔室中之矽來源而移除三氯化硼產物流中之四氯化矽的方法。此外，一氫化物材料可用於轉變任何四氯化矽存在成甲矽烷，其更易於被移除。最後，結冰分離將取代分餾以從已被部分純化而移除初餾物的三氯化硼中移除四氯化矽。

【英文】

The present invention relates, in general, to the purification of boron trichloride (BCl₃). More particularly, the invention relates to a process for minimizing silicon tetrachloride (SiCl₄) formation in BCl₃ production and/or the removal of SiCl₄ in BCl₃ product stream by preventing/minimizing the silicon source in the reaction chambers. In addition, a hydride material may be used to convert any SiCl₄ present to SiH₄ which is easier to remove. Lastly freeze separation would replace fractional distillation to remove SiCl₄ from BCl₃ that has been partially purified to remove light boilers.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10：反應器

12：內部表面

14：保護塗層

16：管柱

20：氣體入口

22：氣體出口

C：氯氣

H：感應加熱

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

【發明名稱】 在三氯化硼中減少四氯化矽之方法

REDUCTION OF SiCl_4 IN THE PRESENCE OF BCl_3

【技術領域】

【0001】 本申請案主張西元 2014 年 3 月 18 日申請之 61/954,599 號美國臨時申請案的優先權，其揭露之內容透過引用全部併入本文。

【0002】 本發明係關於一改良之管柱反應器裝置及三氯化硼 (BCl_3) 的純化方法。更具體地，本發明係關於一裝置，其在三氯化硼生產期間最小化四氯化矽 (SiCl_4) 之形成，且本發明亦揭露了自三氯化硼產物流移除四氯化矽之方法，其係在合成三氯化硼期間所形成的。

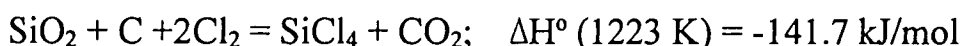
【先前技術】

【0003】 三氯化硼 (BCl_3) 係一種高活性化合物，其在本身之蒸氣壓下呈現為液體且具有多種不同的應用。在各種製程中其主要用作硼的來源。例如，在結構材料的製造中，三氯化硼係作為硼絲的化學氣相沉積 (CVD) 之前驅物，而硼絲係用於加強高性能複合材料。三氯化硼亦用作光纖硼摻雜、防刮塗層硼摻雜及半導體硼摻雜的化學氣相沉積前驅物。一些三氯化硼的非化學氣相沉積應用係半導體積體電路之反應離子蝕刻及金屬合金之精鍊。在冶金應用中，其用於自熔融金屬中移除氧化物、碳化物及氮化物。特別是，三氯化硼係用於鋁及其合金之精鍊以增進抗拉強度。

【0004】 已知有許多製程用於生產三氯化硼，例如藉由在密封管中硼酸酯 (例如：硼酸甲酯) 的氯化作用。請參照例如為 2,943,916 號美國專利。然而，用於製備三氯化硼之最常見的技術製程係硼化合物之反應，如碳化硼 (B_4C) 與氯。在此製程中，製備三氯化硼可藉由於裝填在石英管柱中之碳化硼及任選的碳的混合物通過氯，且其被加熱到至少 800°C 至 1200°C 之升高的溫度。一旦建立反應，反應區慢慢沿著管柱傳播而在反應區產生三氯化硼。氯化反應導致三氯化硼的形成具有雜質，如未反應的氯 (Cl_2)、氯化氫 (HCl) 及光氣 (COCl_2)，其通常藉由蒸餾及／或其他純化方法自原始

三氯化硼流中被移除。然而，也會產生微量的四氯化矽（ SiCl_4 ）且由於其低揮發性而更難以自產物流中藉由上述方法移除。未經加工的產物（即含有四氯化矽副產物之三氯化硼）對於一些用途係有用的；但對於許多用途而言，四氯化矽係不良的雜質，亦即當三氯化硼係用作高純度氯化硼之前驅物時。因此，其在合成期間於裝填的管柱反應器中之最小化及其自所得之三氯化硼產物流中之移除係非常需要的。

【0005】 三氧化二硼（ B_2O_3 ）通常作為雜質存在於碳化硼中，其含量從 1%（重量）至 5%（重量）不等。依據其晶體結構，三氧化二硼之熔點溫度為約 450°C 或約 510°C 。因此，在前述之反應條件下，在碳化硼氯化作用製程中碳化硼中之雜質三氧化二硼會熔化並形成液體。當製程溫度低於液化的三氧化二硼之熔點，其在製程流中最終會形成沉澱物。因在複數次反應週期後沉澱物持續地累積，其可阻擋製程流之流動。通常，裝載活性炭（如木炭）床於反應器之底部以吸收液化的三氧化二硼。在反應器的主要部分中，一旦反應被觸發（經由感應加熱），在硼被氯化且自碳化硼中耗盡後形成多孔碳框架（石墨）。（活性碳床中之碳及在氯化作用製程期間形成之碳）對三氯化硼之純度有不利的影響，亦即碳可在至少為 800°C 至 1200°C 的碳化硼氯化作用溫度下增進石英（ SiO_2 ）的氯化作用，導致四氯化矽的形成，依據以下之反應，其在三氯化硼中係非常不良的雜質：



【0006】 輝光放電質譜法（GDMS）分析指出矽亦存在於碳化硼中（在一批碳化硼中採樣為 0.38%（重量））。因此，三氯化硼流中之四氯化矽亦可歸因於碳化硼（三氯化硼之來源材料）中之矽雜質。

【0007】 因此，極需一種用於合成三氯化硼且不存在矽來源的反應器及／或一種用於移除任何在合成製程期間所形成的四氯化矽雜質之方法。

【發明內容】

【0008】 據此，本發明揭露一種藉由碳化硼（ B_4C ）與氯在 800°C 至 1200°C 溫度下之反應而產生三氯化硼（ BCl_3 ）之方法，該方法係使用一反應器其係若非藉由以一非石英材料形成反應器而消除從反應器產生之矽來

源，就是於石英表面施用一保護屏障，其在反應條件下對於氯攻擊不發生反應以防止／最小化四氯化矽（ SiCl_4 ）之形成。

【0009】 此外，在必須使用石英的情況下，利用一適當的反應性材料或吸附材料自三氯化硼流移除四氯化矽或其他矽氯化物。

【0010】 另外，若緣於石英反應器中的矽係最小化，且四氯化矽的形成係透過碳化硼中之矽雜質，與上述方法相似，一適當的反應性材料或吸附材料可用於自三氯化硼產物流中移除四氯化矽。在這種情況下，本發明教示了使用一氫化物還原劑將四氯化矽轉變為甲矽烷（ SiH_4 ），其較四氯化矽更易於自三氯化硼中分離。透過控制的氧化作用（例如低濃度地暴露於空氣或在一燃料源存在下燃燒）、以一液相氧化媒介物（例如高錳酸鉀（ KMNO_4 ）或次氯酸鈉（ NaOCl ）水溶液）洗滌、以一固相媒介物（例如氫氧化銅（ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ））洗滌或其他可接受的方法在氣相中可容易地處理前述氫化物。

【0011】 在另一實施例中，可將四氯化矽藉由結冰純化進一步自三氯化硼流中移除。三氯化硼及四氯化矽之大氣壓力沸點分別約為 12.6°C 及 57.65°C 。而凝固點約為 -107.3°C 及 -68.74°C 。這顯示了可藉由凝結及冷卻三氯化硼產物而移除固體的四氯化矽。

【0012】 其他實施例及特徵係列舉於以下敘述中，而在本發明技術領域具有通常知識者檢查本說明書後將會某種程度上明瞭，或可藉由實施揭露之實施例而習得。所揭露之實施例的特徵及優點則可藉由本說明書中所描述之儀器、組合及方法而實現並得到。

【圖式簡單說明】

【0013】 附圖示出了本發明之較佳實施例且與敘述一起用於說明本發明之原理，且附圖包含於說明書中並形成說明書之一部分。

【0014】

圖 1 為本發明之管柱反應器裝置之一透視圖，且部分剖開以顯示如其所組裝之內部結構。

圖 2A 為圖 1 中以虛線表示之管柱反應器裝置之保護塗層的一放大詳細

視圖。

圖 2B 為本發明之一放大詳細視圖，其相似於圖 2A 所示之視圖但具有多重保護塗層且覆蓋於彼此。

圖 2C 為本發明之保護塗層的一放大詳細視圖，其相似於圖 2A 所示之視圖且具有一另外的保護屏障與保護塗層的表面接觸。

圖 2D 為如圖 2C 所示之本發明之一放大詳細視圖，其示出了另一實施例，其中缺少保護塗層且保護屏障直接與內部的管柱反應器側壁及反應性媒介物接觸。

圖 3 為圖 2D 之過濾器之一側面剖面圖且外加一過濾床。

圖 4 為圖 3 所示位置顯示之管柱反應器裝置之一頂視平面圖。

【實施方式】

【0015】 現已發現在合成三氯化硼 (BCl_3) 的期間，在三氯化硼中發現之四氯化矽 (SiCl_4) 雜質的存在可被最小化及／或自三氯化硼產物流中移除，從而產生一純化的三氯化硼。

【0016】 依據本發明，歸因於反應器之矽來源若非透過由在反應條件下對於氯攻擊不發生反應之一非石英材料構成一反應器管柱而消除，就是透過在管柱反應器之內部側壁與用於合成三氯化硼的反應性材料（例如但不限於碳化硼）之間插入一保護塗層或屏障而最小化。此保護塗層或屏障從而最小化雜質（如四氯化矽）之形成，其係由內部的石英反應器壁與反應器內之反應性化學物質發生反應所產生的。

【0017】 在一實施例中，如圖 1 所示之本發明反應器 10 係使用一惰性非反應性材料 14 以於石英管柱 16 之內表面 12 上形成一緻密無孔的薄保護塗層或薄保護層，而惰性非反應性材料 14 顯示了對於氯攻擊之耐受性，例如但不限於石墨、石墨烯或氮氧化矽或耐火陶瓷材料。在本發明中有用的陶瓷，包含但不限於碳化矽、碳化鋯、氮化鋯、氮化矽或氮化硼。這樣的保護塗層 14 必須有接近石英的耐熱性能，以避免／最小化由於在升高溫度時之熱膨脹所造成的層壓作用及／或應力／張力。

【0018】 請參照圖 2A，保護塗層 14 係並置於內部的反應器 10 壁之

內部表面 12 及反應性材料 R 之間，而反應性材料 R 例如但不限於一硼化合物如碳化硼 (B_4C)。通常，保護塗層 14 如一石墨烯塗層係藉由化學氣相沉積 (CVD) 製程在接近 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的溫度下利用甲烷或乙醇作為前驅物形成於具有一內部表面及一外部表面之石英管柱 16 的內部表面 12 上。此外，保護塗層 14 可為一氮氧化矽層，其係藉由在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 快速流動氮氣而形成於石英材料之內部表面 12 上。一緻密的耐火陶瓷塗層通常係藉由一化學氣相沉積製程與適當的前驅物所形成。例如，氮化硼之一薄層可透過三氯化硼 (或其他硼化合物) 與氨之間的化學反應而沉積於一石英管柱表面上。此外，一或多層額外的塗層 (未示出) 可形成於石英管柱 16 之內部表面 12 上的保護塗層 14 之上。

【0019】 如圖 2B 所示，若反應器 10 包含一或多種不同的塗層 17 覆蓋於保護塗層 14' 之表面 15 之上及/或之下，且保護塗層 14' 沉積於石英管柱 16 之內部表面 12 之上，則不同的塗層可形成相鄰之層且依次覆蓋於彼此，或者一或多的塗層可穿入甚或穿過一或多的其他塗層。因此，可將不同的塗層相當地描述為通常形成於管柱「上」或「之上」，無論係如何或到何種程度之任何特定塗層接觸任何其它塗層及/或管柱本身。同樣地，當將一材料敘述為通常被施用於管柱，可將這種材料直接施用於石英管柱，或者可將這種材料施用於石英管柱在已存在於石英管柱上之一或多層的塗層之上。

【0020】 在另一實施例中，如圖 2C 所示，降低石英管柱 16 之表面溫度係可藉由於石英管柱 16 中裝填一較大直徑及/或較少孔及/或具有較低反應性之顆粒 (例如但不限於氮化硼、純硼等) 的同軸環而在石英管柱 16 之保護塗層 14 及反應性材料 R (例如為碳化硼 (B_4C)) 之間形成一屏障 18。此外，如圖 2D 所示，屏障 18' 可形成為與管柱 16 之內部表面 12 直接接觸。如在圖 4 最佳地示出，材料的同軸環可形成為與石英管柱 16 之內部側壁表面 12 並置，或者如圖 2C 所示，其可具有介於其與石英表面之間的石墨、石墨烯、或氮氧化矽或耐火陶瓷材料。在另一實施例中 (未示出)，一屏障可利用一非反應性管形成於管柱 16 內，而非將鬆散顆粒裝填至管柱 16 中。在此實施例中，管狀屏障之外徑會略小於管柱 16 之內徑，以致當滑

入到位時，管狀屏障的外部表面會與管柱 16 之內部表面接觸。如果管狀屏障之外徑係顯著地小於管柱 16 之內徑，則會形成同軸環狀空間或間隙，其可進一步以一較大直徑及／或較少孔及／或具有較低反應性之顆粒（如用於前述屏障 18 的那些）的環裝填。

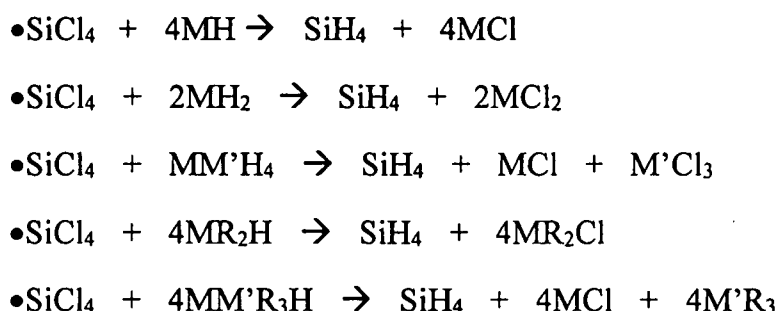
【0021】 透過使用如本文所揭露之反應器 10 的一實施例，製備三氯化硼可藉由透過氣體入口 20 引入氯氣 C，從而通過裝填在石英管柱 16 中之碳化硼及任選的碳，且利用感應加熱 H（圖 1）將其加熱到至少 800 °C 至 1200 °C 之升高的溫度。一旦建立反應，反應區慢慢沿著管柱傳播而在反應區產生三氯化硼。氯化反應導致三氯化硼的形成，且由於建立於反應性材料及石英基底間之保護屏障，通常在三氯化硼中所發現之四氯化矽（ SiCl_4 ）雜質的存在於三氯化硼合成期間被最小化。將在下面更詳細揭露的是，由於在反應性材料 R 中一矽來源之存在，任何最終形成之四氯化矽可利用本文所述之方法而移除，從而產生一純化之三氯化硼，且其透過氣體出口 22 的途徑離開反應器 10。

【0022】 如前面所討論，不論為了消除從反應器中產生之矽來源所採取的步驟，四氯化矽雜質仍可因碳化硼中矽來源之存在而形成。因此，本發明更設想了用於純化三氯化硼產物而移除所形成之任何四氯化矽雜質的方法，不論管柱之內部側壁是否被如上所述之一塗層或一屏障保護。如圖 3 所示，以下之實施例設想了具有一保護塗層或屏障；然而，本發明技術領域具有通常知識者還將認識到如本發明所揭露之純化床亦可用於一標準石英管柱（未示出）。如圖 3 所示及根據本發明，一薄純硼區 120 或純化床係形成於反應器 110 之底部且維持在石英管柱 116 內，利用一陶瓷熔塊或另外的硼放置在一加熱的分離床（未示出）以與任何四氯化矽反應而形成三氯化硼及固體之矽，使四氯化矽雜質從三氯化硼流中被移除。此外，可利用適當的分子篩材料，其係具有對四氯化矽之良好的親合力及適當的孔洞大小以使四氯化矽分子擴散進入孔洞且被吸附於吸附材料之內部表面上，而排除三氯化硼分子進入孔洞（四氯化矽及三氯化硼之動力學直徑分別為 5.81 埃（Å）及 6.00 埃）。

【0023】 純化床 120 亦可利用一反應性元素材料、混合材料或其他化

合物而形成以與四氯化矽反應而形成例如為 M_xCl_y ，其中 $x = 1 - 4$ 且 $y = 1 - 8$ ，且在三氯化硼中作為一雜質存在之四氯化矽的元素矽會大致上被移除。反應性材料係至少部分地被消耗且作為一四氯化矽吸收劑。反應之副產物或多個副產物可能需自三氯化硼中分離，但應較四氯化矽之分離便利。較佳之材料係元素鈦（例如海綿鈦）、90%氯化鈉／10%元素硼、元素鋅（例如熔融的）及氧化鋁（ Al_2O_3 ）。

【0024】 一氫化物還原劑更可用於將四氯化矽轉變為甲矽烷，其較四氯化矽更易於自三氯化硼中分離。透過控制的氧化作用（例如低濃度地暴露於空氣或在一燃料源存在下燃燒）、以一液相氧化媒介物（例如高錳酸鉀或次氯酸鈉水溶液）洗滌、以一固相媒介物（例如氫氧化銅）洗滌或其他可接受的方法在氣相中可容易地處理前述氫化物。不希望受理論束縛，一般反應方案可包含例如：



其中 M 包含一鹼土金屬、鹼金屬或其他主族金屬或類金屬，而 R 包含一烴基。

【0025】 氫化物還原劑可包含但不限於以下一或多個：氫化鋰（LiH）、氫化鈉（NaH）、氫化鉀（KH）、氫化鈣（ CaH_2 ）、氫化鋁鋰（ $LiAlH_4$ ）、硼氫化鈉（ $NaBH_4$ ）、二異丁基氫化鋁（DIBAL）及三乙基硼氫化鋰（ $LiB(Et)_3H$ ）。未包含於此名單中之其他氫化物還原劑亦可能是有效的。理想的情況下，還原劑對四氯化矽具有超過三氯化硼之一高度選擇性，且會產生一副產物或多個副產物，其對於後續之處理不具有一顯著的負面影響。

【0026】 從反應度及副產物形成之觀點來看，最好的選擇係硼氫化鈉，因其較鹼土金屬氫化物及鹼金屬氫化物反應性較低且會產生氯化鈉（NaCl）及三氯化硼。二異丁基氫化鋁（DIBAL）亦可為一好選擇，因副產物二異丁基氫化鋁係一非常高沸點的液體其在製程中不會產生固體。

【0027】 可將四氯化矽藉由結冰純化進一步自三氯化硼流中移除。三氯化硼及四氯化矽之大氣壓力沸點分別約為 12.6 °C 及 57.65 °C。而凝固點約為-107.3 °C 及-68.74 °C。這顯示了可藉由凝結及冷卻三氯化硼產物而移除固體的四氯化矽。

【0028】 無需進一步闡述，相信本發明技術領域具有通常知識者利用以上的敘述可將本發明利用至其最大限度。

【0029】 對於所揭露之數個實施例，本發明所屬技術領域具有通常知識者將能明瞭，使用各種修改、替代的建構及均等物，均不脫離所揭露之實施例之精神。此外，為了避免對本發明產生不必要模糊，數個習知的流程與元件並未加以描述。因此，以上所述應非為限制本發明之範疇。

【0030】 當提供之數值以範圍呈現時，應明瞭的是，除非明文指出，其亦明確揭露在該範圍上限與下限值之間的每一個中間值，精確到其下限值單位的十分之一。在任何明訂之數值或在明訂範圍中的中間值與在該明訂範圍中其他任何明訂或中間值之間的較小數值範圍，均包含在本發明中。這些較小數值範圍的上限與下限可獨立地被包含於該範圍中或排除於該範圍外，且每一數值範圍中之極限值之任一、兩者皆不或兩者皆是包含於該些較小數值範圍內亦係包含於本發明中，並受到該明訂範圍中之任何特定排除之限制。當該明訂範圍包含一或兩個極限值時，排除所含極限值之任一或兩者之範圍亦包含在內。

【0031】 如本文中及所附申請專利範圍所使用的，非有明文排除，單數形式「一」、「一個」及「該」包含複數所指對象。因此，例如，提及「一方法」時包含複數個該種類之方法，而提及「該介電材料」時包含指稱本發明所屬技術領域具有通常知識之人所知之一種或多種介電材料以及其等之等效物。

【0032】 此外，當「包含」及「包括」等語詞用於本說明書與後附之申請專利範圍中時，係意在用以明確說明所述的特徵、整數、元件或步驟的存在，但其並不排除有一個或多個其它特徵、整數、元件、步驟、動作或群組的存在或附加。

【符號說明】

【0033】

10、110：反應器

12：內部表面

14、14'：保護塗層

15：保護塗層之表面

16：管柱

17：塗層

18、18'：屏障

20：氣體入口

22：氣體出口

116：石英管柱

120：純化床

C：氯氣

H：感應加熱

R：反應性材料

申請專利範圍

- 1、一種用於產生三氯化硼同時減少四氯化矽及其他為一雜質之矽氯化物形成之方法，包含：
以碳化硼（ B_4C ）及任選一反應性材料或一吸附材料或兩者裝填具有一內表面之一非反應性管柱，其與該內表面接觸；
將一氯氣通過該非反應性管柱；以及
回收一氣態三氯化硼產物。
- 2、如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該非反應性管柱係由石英以外之一材料所形成。
- 3、如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該非反應性管柱係由一石英材料所形成，其中該內表面係以對於氯攻擊不發生反應之一材料塗覆。
- 4、如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中用於塗覆該內表面之該材料係選自於由石墨烯或氮氧化矽或耐火陶瓷材料所組成的群組。
- 5、如申請專利範圍第 4 項所述之方法，其中該耐火陶瓷材料係選自於由碳化矽、碳化鋯或氮化鋯或氮化矽或氮化硼所組成的群組。
- 6、如申請專利範圍第 1 項所述之方法，更包含將該氣態三氯化硼產物流過一純化床，其幫助該四氯化矽及其他矽氯化物雜質自該氣態三氯化硼分離。
- 7、如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中該床係使用純硼而形成。
- 8、如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中該純化床係使用分子篩材料而形成，該些分子篩材料具有對四氯化矽之親合力及適當的孔洞大小以排除三氯化硼分子而允許四氯化矽分子擴散進入該些孔洞並被吸附於該吸附材料之內部表面上。
- 9、如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中該吸附材料之該孔洞大小係小於 6.00 埃。
- 10、如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中該床包含一反應性材料、混合材料或其他化合物以與四氯化矽反應。
- 11、如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中該反應性材料包含元素鈦、

- 90%氯化鈉／10%元素硼、元素鋅、氧化鋁 (Al_2O_3)、一氫化物還原劑及／或其組合。
- 12、如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中該還原劑包含氫化鋰、氫化鈉、氫化鉀、氫化鈣、氫化鋁鋰、硼氫化鈉、二異丁基氫化鋁 (DIBAL)、三乙基硼氫化鋰 ($\text{LiB}(\text{Et})_3\text{H}$) 及／或其組合。
 - 13、如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中可將該四氯化矽及其他矽氯化物雜質藉由結冰純化進一步自該三氯化硼產物流中移除。
 - 14、如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中該純化床係裝填在該非反應性管柱中或位於該非反應性管柱之下游側。
 - 15、如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該非反應性管柱係由一石英材料所形成，其中將一大直徑及／或較少孔及／或具有較低反應性之顆粒的同軸環裝填至該管柱中形成介於該碳化硼及該石英管柱之內表面間之一屏障。
 - 16、如申請專利範圍第 15 項所述之方法，其中該大直徑及／或較少孔及／或較低反應性之顆粒包含硼化物的氫化物、純硼及／或其組合。
 - 17、一種用於純化含有四氯化矽雜質之三氯化硼之方法，包含：
 - 將具有一四氯化矽雜質之三氯化硼暴露於一氫化物還原劑以將四氯化矽及其他矽氯化物轉變為甲矽烷；
 - 將甲矽烷自三氯化硼分離；
 - 在氣相中氧化甲矽烷；以及
 - 回收一氣態三氯化硼產物。
 - 18、如申請專利範圍第 17 項所述之方法，其中該氫化物還原劑係選自於由以下一或多個所組成的群組：氫化鋰、氫化鈉、氫化鉀、氫化鈣、氫化鋁鋰、硼氫化鈉、二異丁基氫化鋁 (DIBAL) 及三乙基硼氫化鋰 ($\text{LiB}(\text{Et})_3\text{H}$)。
 - 19、一種石英管柱反應器裝置，用於形成一純化的三氯化硼，包含：
 - 一氣體入口及一氣體出口；
 - 一石英管柱反應器，其具有內側壁及外側壁；以及
 - 一非反應性屏障，其形成在該內側壁之表面上。

- 20、如申請專利範圍第 19 項所述之反應器裝置，其中該非反應性屏障係選自於由石墨烯或氮化矽或耐火陶瓷材料所組成的群組。
- 21、如申請專利範圍第 20 項所述之反應器裝置，其中該耐火陶瓷材料係選自於由碳化矽、碳化鋯或氮化鋯或氮化矽或氮化硼所組成的群組。
- 22、如申請專利範圍第 20 項所述之反應器裝置，其中該反應性屏障至少係一層厚。
- 23、如申請專利範圍第 19 項所述之反應器裝置，更包括一純化床，其中該純化床係使用分子篩材料而形成，該些分子篩材料具有對四氯化矽之親合力及適當的孔洞大小以排除三氯化硼分子而允許四氯化矽分子擴散進入該些孔洞並被吸附於該吸附材料之內部表面上。
- 24、如申請專利範圍第 23 項所述之反應器裝置，其中該吸附材料之該孔洞大小係小於 6.00 埃。
- 25、如申請專利範圍第 23 項所述之反應器裝置，其中該床包含一反應性材料、混合材料或其他化合物以與四氯化矽反應。
- 26、如申請專利範圍第 25 項所述之反應器裝置，其中該反應性材料包含元素鈦、90%氯化鈉／10%元素硼、元素鋅、氧化鋁 (Al_2O_3)、一氫化物還原劑及／或其組合。
- 27、如申請專利範圍第 26 項所述之反應器裝置，其中該還原劑包含氫化鋰、氫化鈉、氫化鉀、氫化鈣、氫化鋁鋰、硼氫化鈉、二異丁基氫化鋁 (DIBAL)、三乙基硼氫化鋰 ($\text{LiB}(\text{Et})_3\text{H}$) 及／或其組合。
- 28、如申請專利範圍第 19 項所述之反應器裝置，其中形成在該內側壁之表面上之該非反應性屏障係藉由同軸地放置具有外部側壁及內部側壁之一非反應性管於該管柱中所形成。
- 29、如申請專利範圍第 28 項所述之反應器裝置，其中該管之該外部側壁與該管柱之該內部側壁接觸。
- 30、如申請專利範圍第 28 項所述之反應器裝置，其中該非反應性管之外徑係小於該管柱之內徑，以致當該非反應性管與該管柱放置在一起時會形成一同軸環狀空間，然後將具有一大直徑及／或較少孔及／或較低反應性之顆粒之一材料裝填至該環狀空間中。

- 31、一種石英管柱反應器裝置，用於形成一純化的三氯化硼，包含：
- 一氣體入口及一氣體出口；
 - 一石英管柱反應器，其具有內側壁及外側壁；以及
 - 一純化床，其中使用一反應性材料及／或一吸附劑形成該純化床，其中該吸附劑包含分子篩材料，該些分子篩材料具有對四氯化矽之親合力及適當的孔洞大小以排除三氯化硼分子而允許四氯化矽分子擴散進入該些孔洞並被吸附於該吸附材料之內部表面上。
- 32、一種用於純化含有一四氯化矽雜質之三氯化硼之方法，包含：
- 將含有該些四氯化矽雜質之該三氯化硼暴露於溫度下，該溫度會導致該四氯化矽結冰以產生一固體而允許三氯化硼仍為一液體；
 - 將甲矽烷自三氯化硼分離；以及
 - 回收一液態三氯化硼產物。

圖式

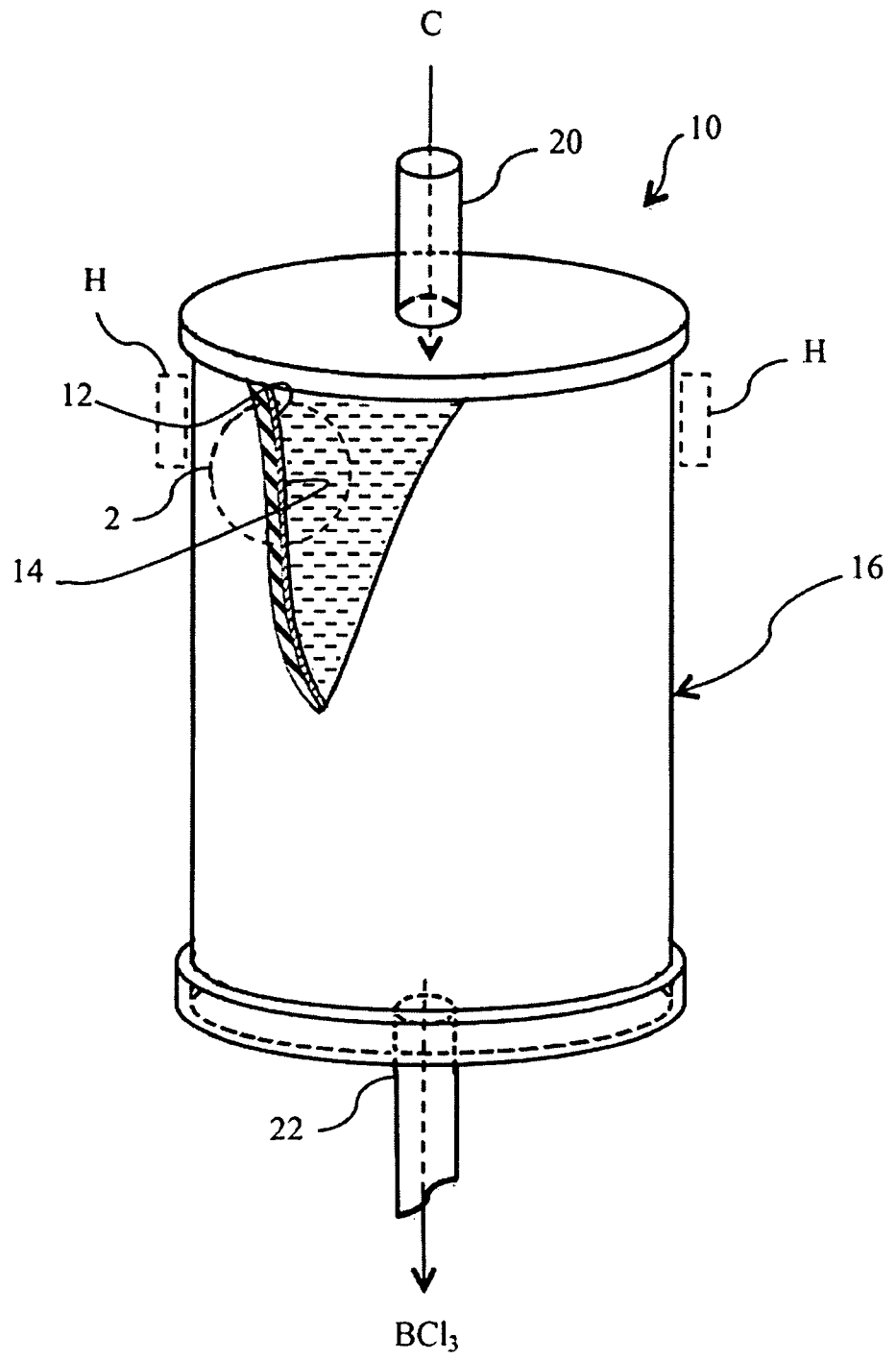


圖 1

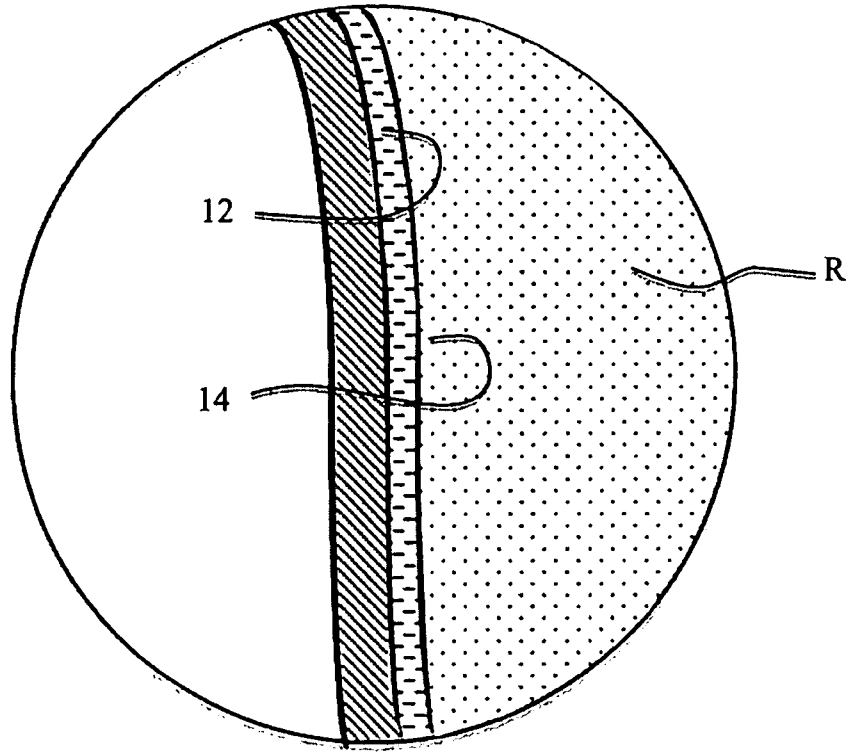


圖 2A

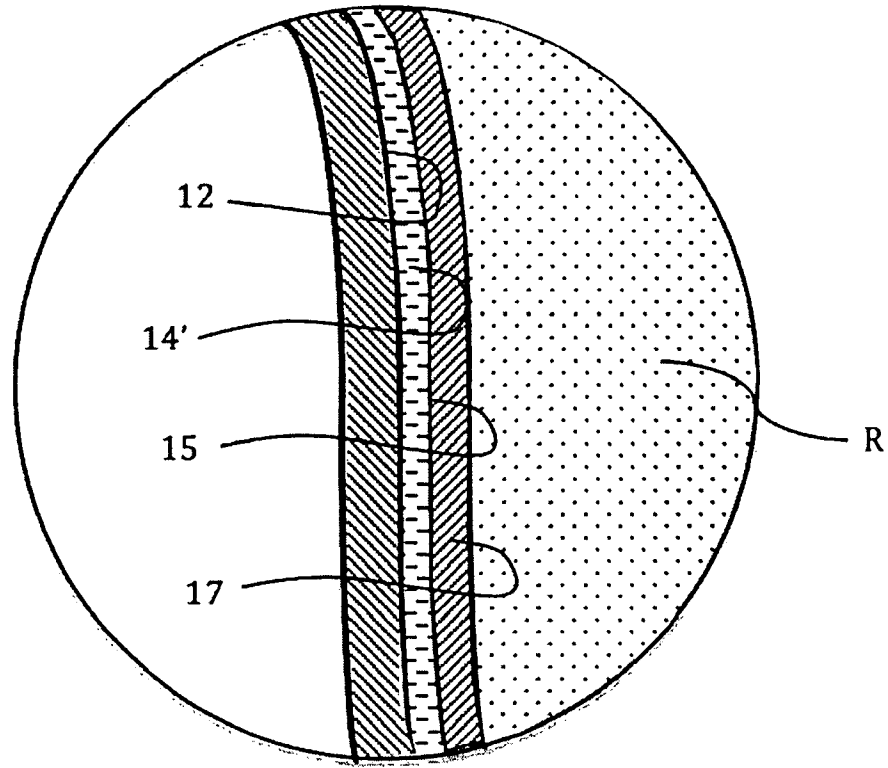


圖 2B

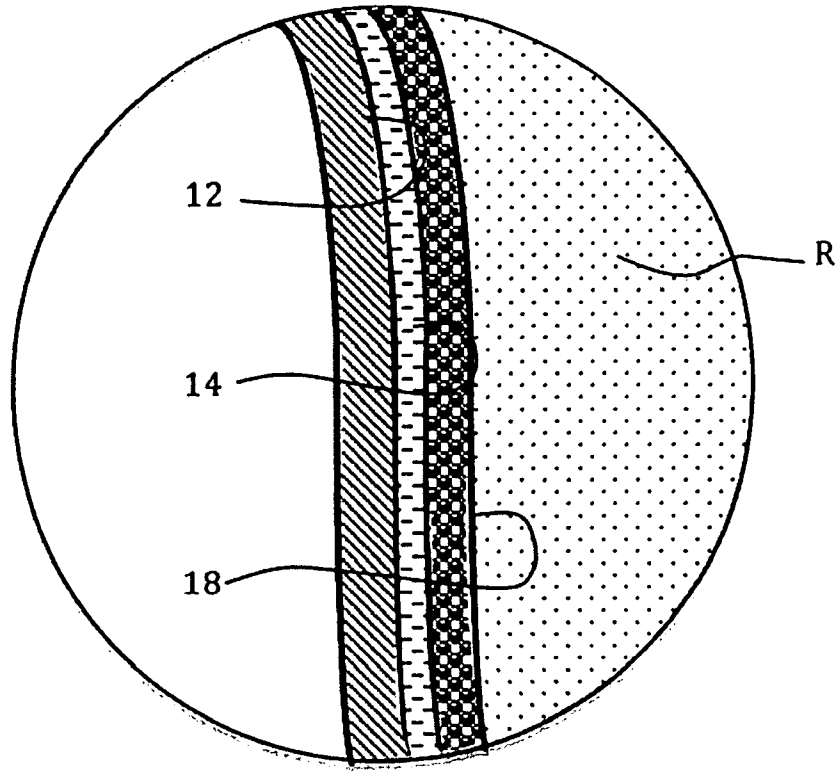


圖 2C

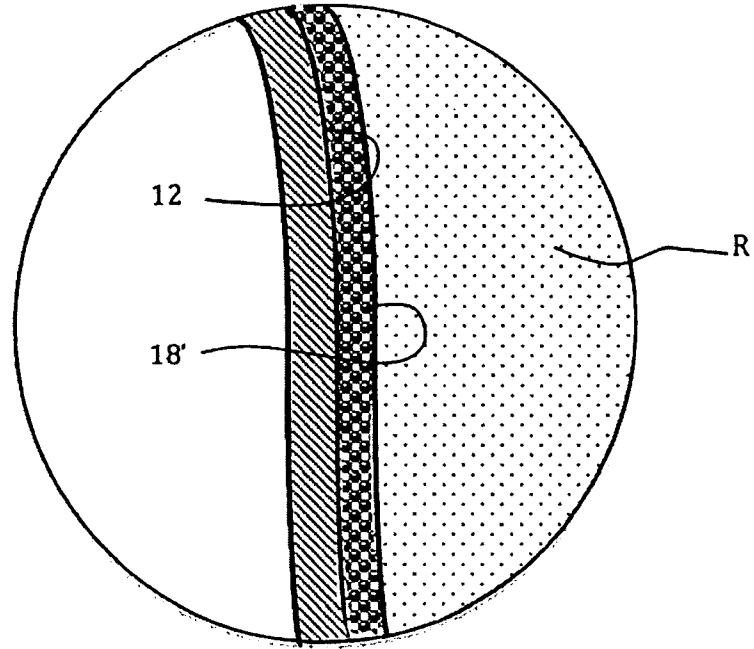


圖 2D

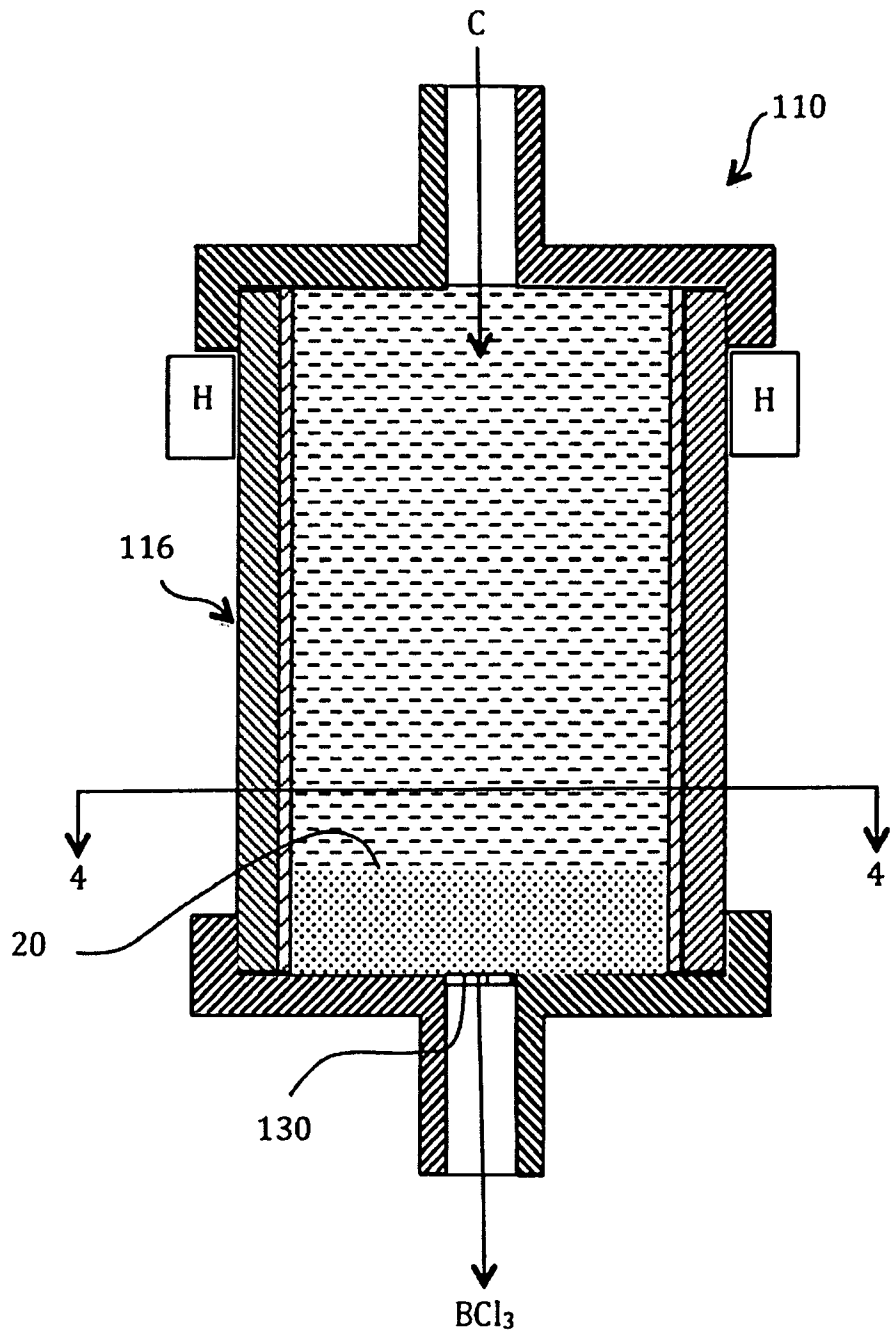


圖 3

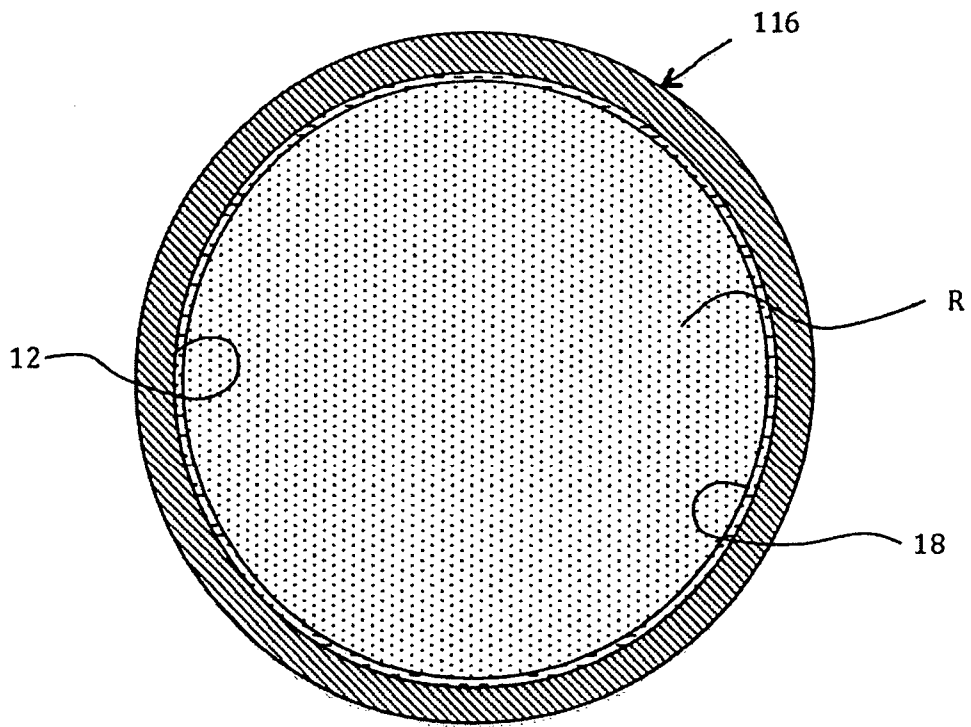


圖 4