



(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 201218254 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100131097

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 30 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/265 (2006.01)**

C01B35/06 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/30 美國

61/378,375

(71)申請人：尖端科技材料股份有限公司(美國) ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS, INC.
(US)

美國

(72)發明人：帛爾歐雷格 BYL, OLEG (UA)；瓊斯愛德華 E JONES, EDWARD E. (US)；比迪奇
藍吉威 PYDI, CHIRANJEEVI (IN)；史溫尼約瑟夫 D SWEENEY, JOSEPH D. (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：61 項 圖式數：7 共 59 頁

(54)名稱

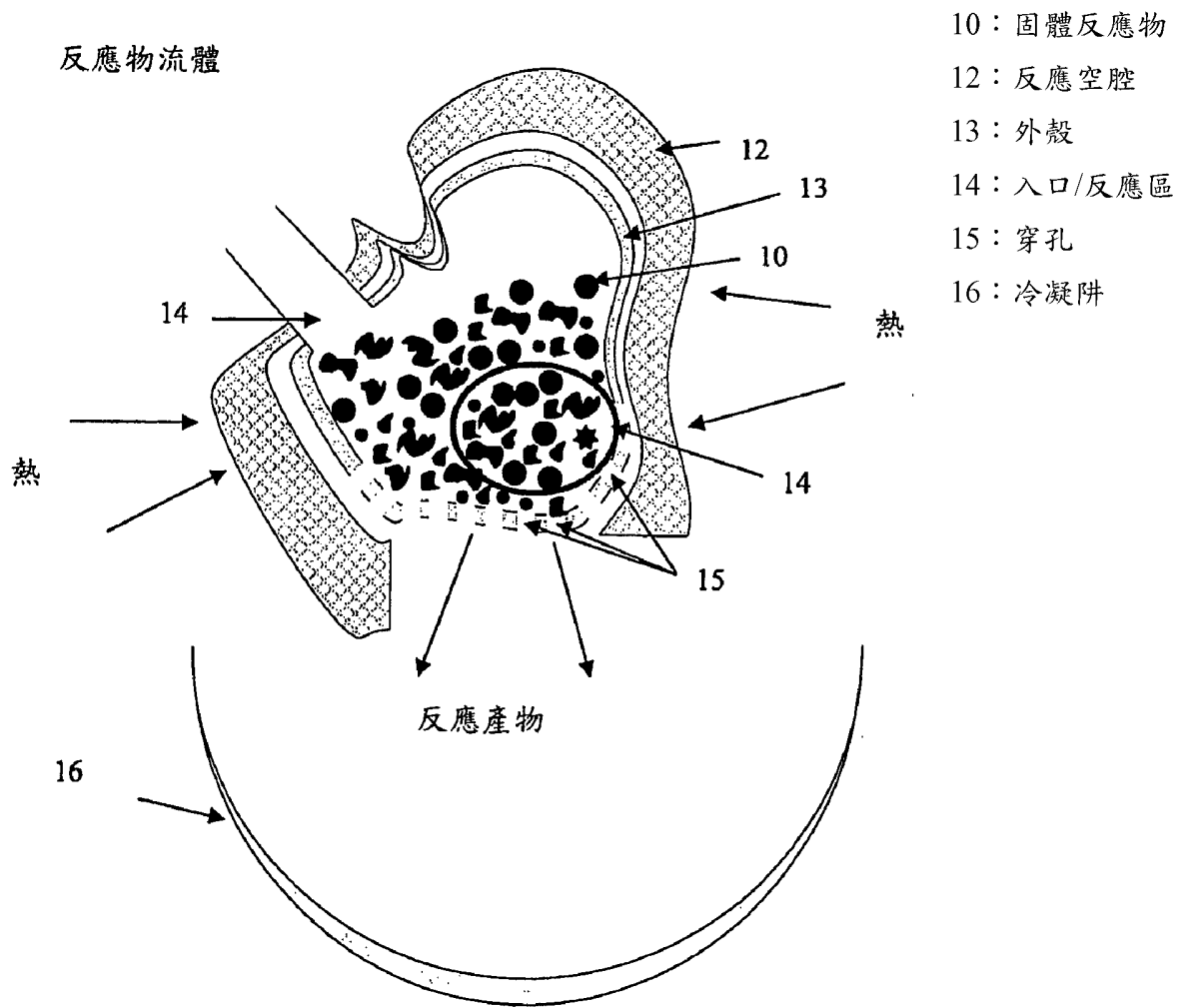
自固體材料製備化合物或其中間體的設備與方法及利用化合物與中間體的方法

APPARATUS AND METHOD FOR PREPARATION OF COMPOUNDS OR INTERMEDIATES

THEREOF FROM A SOLID MATERIAL, AND USING SUCH COMPOUNDS AND INTERMEDIATES

(57)摘要

本發明描述一種設備，包括反應區域及開口，該反應區域用於使反應物氣體與反應性固體在有效形成中間產物之條件下接觸，該開口用於允許氣體試劑之未反應部分及中間產物退出反應區域。可有利地使用該設備以形成最終產物作為中間產物與反應物氣體之反應產物。反應物氣體與反應性固體之反應可在第一反應區中進行，反應物氣體與中間產物之反應在第二反應區中進行。在特定實施中，反應物氣體與中間產物之反應係可逆的，且反應物氣體及中間產物以受控速率或以受控方式流動至第二反應區，以抑制形成反應性固體之逆反應。





(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 201218254 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100131097

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 30 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/265 (2006.01)**

C01B35/06 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/30 美國

61/378,375

(71)申請人：尖端科技材料股份有限公司(美國) ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS, INC.
(US)

美國

(72)發明人：帛爾歐雷格 BYL, OLEG (UA)；瓊斯愛德華 E JONES, EDWARD E. (US)；比迪奇
藍吉威 PYDI, CHIRANJEEVI (IN)；史溫尼約瑟夫 D SWEENEY, JOSEPH D. (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：61 項 圖式數：7 共 59 頁

(54)名稱

自固體材料製備化合物或其中間體的設備與方法及利用化合物與中間體的方法

APPARATUS AND METHOD FOR PREPARATION OF COMPOUNDS OR INTERMEDIATES

THEREOF FROM A SOLID MATERIAL, AND USING SUCH COMPOUNDS AND INTERMEDIATES

(57)摘要

本發明描述一種設備，包括反應區域及開口，該反應區域用於使反應物氣體與反應性固體在有效形成中間產物之條件下接觸，該開口用於允許氣體試劑之未反應部分及中間產物退出反應區域。可有利地使用該設備以形成最終產物作為中間產物與反應物氣體之反應產物。反應物氣體與反應性固體之反應可在第一反應區中進行，反應物氣體與中間產物之反應在第二反應區中進行。在特定實施中，反應物氣體與中間產物之反應係可逆的，且反應物氣體及中間產物以受控速率或以受控方式流動至第二反應區，以抑制形成反應性固體之逆反應。

六、發明說明：

相關申請案的交叉引用

本發明主張以 Oleg Byl、Joseph D. Sweeney、Robert Kaim、Richard S. Ray 及 Edward E. Jones 的名義於 2010 年 8 月 30 日提出申請、標題為「APPARATUS FOR PREPARATION OF COMPOUNDS OR INTERMEDIATES THEREOF FROM A SOLID MATERIAL, AND METHODS OF USING SUCH COMPOUNDS AND INTERMEDIATES」的美國臨時專利申請案第 61/378,375 號之優先權權益。針對所有目的，美國臨時專利申請案第 61/378,375 號之揭示內容在此以引用之方式全部併入本文。

【發明所屬之技術領域】

本案之揭示係關於自固體反應物材料製備化合物或中間體的設備與方法，且係關於利用此類化合物與中間體的方法。在特定態樣中，本案之揭示係關於製備含硼前驅物化合物的此類型之設備與方法，該等含硼前驅物化合物可作為基板中之硼離子植入之前驅物。

【先前技術】

離子植入廣泛利用於微電子元件產品之製造及其他工業應用中。在離子植入製程中，化學物質藉由高能離子撞擊在基板上而沈積於基板中。為了產生所要離子，需

要前驅物，該前驅物易受游離作用影響，從而產生游離化介質，該游離化介質可不同地包括前驅物片段、正離子、負離子，以及重組離子及非離子物質。此游離化介質藉由提取、磁性過濾、加速/減速、分析儀磁鐵處理、準直、掃描及磁力校正處理，以產生撞擊在基板上之所要類型之離子的最終離子束。

利用廣泛變化類型之前驅物以形成對應變化之經植入材料及裝置。說明性前驅物包括氫、氧、氮，以及諸如砷、磷、鍺、硼、矽等等摻雜劑元素之氫化物及鹵化物。硼尤其為極廣泛使用之摻雜劑元素，且近年來已集中關注於增加現有硼前驅物之效率及利用率及開發新的硼前驅物。

許多積體電路之製造中之主要步驟之一涉及將硼植入矽晶圓中。由於元素硼即使在高溫下亦表現出極低之蒸氣壓，故利用揮發性含硼前驅物化合物係必要的。目前，廣泛使用三氟化硼(BF_3)作為硼植入之前驅物。在 2007 年中，全世界用於離子植入之 BF_3 消耗量估計為約 3000 kg 左右，且此用量仍繼續增長。

儘管廣泛利用 BF_3 ，但 BF_3 的確具有缺點。 BF_3 分子極難游離，且所有流入習知游離器之離子源腔室中之 BF_3 之僅約 15% 可被分裂。剩餘部分被丟棄。此外，僅約 30% 之游離化 BF_3 轉換成可用於植入之 B^+ 離子。此舉導致低 B^+ 束流，嚴重限制植入製程的產量。

可藉由改變製程參數，諸如藉由升高提取電流及藉由

增加 BF_3 流速來達成 B^+ 束流之部分增加。然而，此等方法導致離子源之使用壽命縮短、接著引起工具不穩定性之高壓電弧、不良真空及射束能量污染。

歸因於在半導體製造工業中利用較低植入能量之一般趨勢，近年來，在使用 BF_3 時，與低 B^+ 束流相關聯之產量限制已在此類工業中變得更加重要。在較低植入能量下，歸因於空間電荷， B^+ 射束經歷更顯著的滅弧效應。

因此，在特性上可靠且成本有效之硼前驅物之高容量製造能力將為半導體製造技術以及其中使用摻硼之其他離子植入應用提供主要貢獻。

【發明內容】

本案之揭示係關於使固體反應物材料與流體反應以產生中間體及最終產物的設備與方法，以及利用此類中間體及最終產物的方法。在特定態樣中，本案之揭示係關於具有高容量製造硼前驅物之效用的此類型之設備與方法，該等硼前驅物適用於摻硼半導體應用中。

在一態樣中，本案之揭示係關於一種設備，該設備包含：

反應區域，該反應區域用於使氣體試劑與固體材料在有效形成中間體物質的溫度及壓力條件下接觸；以及

開口，該開口用於允許氣體試劑之未反應部分及中間體物質退出該反應區域。

在此類設備中，該開口可用於防止該開口在設備操作期間堵塞，例如藉由加熱該開口、藉由相對於該反應區域適當調整該開口大小或以在設備之使用中抵抗該開口堵塞之其他方式。

在另一態樣中，本案之揭示係關於一種形成最終產物的方法，該最終產物作為中間產物與反應物氣體之反應產物，其中該中間產物為該反應物氣體與反應性固體之氣體反應產物，此類方法包含以下步驟：在第一反應區中進行反應物氣體與反應性固體之反應，以及在第二反應區中進行反應物氣體與中間產物之反應，其中第一反應區中之反應物氣體與反應性固體之反應係可逆的，且其中未反應之反應物氣體及中間產物以受控速率或以受控方式流動至第二反應區。

本案揭示之其他態樣、特徵及實施例將由隨後的描述及隨附申請專利範圍更充分地顯而易見。

【實施方式】

本案之揭示係關於自流體與固體反應物材料之反應產生中間體及最終產物的設備與方法，且係關於利用此類中間體及最終產物的方法。在特定態樣中，本案之揭示係關於製造硼前驅物的此類型之設備與方法及在離子植入操作中使用所得硼前驅物的方法。

在特定態樣中，本案之揭示係關於藉由氣體反應物與

反應性固體反應產生中間產物，且藉由氣體反應物與中間產物在實質較低之溫度下反應形成最終產物的設備與方法。在此類設備與方法之又一態樣中，反應性固體及氣體反應物中之至少一者可富含超過天然豐度含量的特定同位素或元素。

舉例而言，氣體反應物及反應性固體中之一者或兩者可包含含硼化合物，該含硼化合物含有硼同位素，該硼同位素之濃度或比例大於該硼同位素之天然豐度濃度或比例，中間產物及最終產物可藉此對應地富含同位素。

富含同位素之最終產物可為含硼化合物，該含硼化合物具有作為離子植入前驅物之效用，其中該前驅物之富含同位素之特性在微電子元件及含有微電子元件之對應產品的製造中提供益處。

微電子元件進化之目前趨勢係朝向較淺元件接面。此舉又造成需要較低能量離子植入以達成此類淺接面。較低能量植入又影響生產力，從而引入產量限制，且要求用於元件製造之離子束在低離子束能量環境中為高效的。

當應用於硼前驅物及離子植入時，特定硼前驅物且更特定言之富含同位素之硼前驅物可提供優於習知非富含（天然豐度）硼前驅物之顯著優點。

在本案揭示之特定態樣中，四氟化二硼(B_2F_4)為前驅物化合物，該前驅物化合物提供優於傳統三氟化硼前驅物之優點，尤其當四氟化二硼中富含之硼同位素超過天

然豐度濃度或豐度比時。舉例而言，此類富含同位素之四氟化二硼比三氟化硼提供更高的束流，即使當三氟化硼本身富含同位素時。富含同位素之四氟化二硼能夠在為使用三氟化硼而設計之系統中利用，且不要求用於此類佈署之任何新的製程整合。

此外，由於硼-硼化學鍵之性質，四氟化二硼比三氟化硼更顯著地容易分解及游離。因此，使用四氟化二硼能夠顯著達成較高之束流。可利用 AMU 磁鐵選擇，以選擇與在同一離子植入工具中使用三氟化硼作為前驅物時所選離子相同的植入離子 (^{11}B 或 $^{11}\text{BF}_2$)。此外，可在增強型安全容器中供應四氟化二硼，例如，壓力調節供應容器，諸如可購自商標 VAC 下之 ATMI Inc. (Danbury, Connecticut, USA) 之容器，或在含有吸附劑之供應容器中供應四氟化二硼，其中吸附劑充當四氟化二硼之儲存介質。

四氟化二硼為穩定的可液化氣體，具有 -56°C 之熔點及 -34°C 之正常沸點，以及在 21°C 下 9.54bar 之蒸汽壓。

為了根據本案之揭示產生四氟化二硼，使硼在高溫下與 BF_3 接觸以生成 BF 作為中間體。然而，此反應可導致堵塞進行反應所在之反應空腔。此類堵塞又阻止反應器操作達延長之時間週期。

根據本案揭示之一實施例，藉由在表面上具有開口、底部具備保留結構之外殼內部置放硼固體反應物，同時允許反應性氣體流經該保留結構來解決該堵塞問題，該

保留結構支撐硼固體且保持硼固體處於外殼之內部體積中。將外殼插入反應空腔中，反應空腔可例如為空心圓筒形狀，該空心圓筒由諸如石墨之適合材料製成。此類石墨圓筒之內徑大於外殼之直徑，以便內圓筒表面與外殼為隔開關係。在特定配置中，外殼及石墨圓筒可相對於彼此為同軸配置，以便在該外殼與石墨圓筒之間形成環狀空間。圓筒及外殼與冷凝阱(cold trap)直接流動相通，冷凝阱由諸如液氮或其他熱傳遞冷卻劑之適合冷卻劑或其他冷凍源冷卻。

在此配置中，可在外殼中裝填硼固體，從而形成硼固體床，外殼安置於圓柱狀幾何形狀之石墨反應空腔中。可用管子懸掛此組件，三氟化硼經由該管子輸送至位於外殼之預定部分中的反應區，使得三氟化硼在此反應區中與硼固體反應，而產生氟化硼(BF)中間體。

BF 中間體及未反應之 BF_3 可自反應區直接排放至冷凝阱中，或可先排放至反應空腔中，然後排放至冷凝阱中。如此配置之 BF 中間體及未反應之 BF_3 縮合在冷凝阱之表面上，其中 BF 與 BF_3 反應以形成 B_2F_4 。一旦足量之 BF、 BF_3 及 B_2F_4 已縮合，則阻塞反應器，且引起冷凝阱溫度升高，以允許蒸發諸如 B_2F_4 及 B_xF_y 之反應產物以及未反應之 BF_3 。然後含 B_2F_4 之氣體混合物可自冷凝阱抽出且進行諸如蒸餾之回收處理以回收 B_2F_4 ，其中 BF_3 被同時回收且反向循環至反應器或進行其他處置或使用。

在此配置之特定實施例中，在高達 2200°C 之高溫（例如，1000°C 至 2200°C 範圍內之溫度）下，經由具有反應區之硼固體床傳遞三氟化硼。可在特定應用中有效使用之此類 1000°C 至 2200°C 之寬範圍內溫度之子範圍包括：該子範圍之溫度下限可具有任何適合值的子範圍，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，且其中此類子範圍之上限具有大於該子範圍之下限的值，例如，在特定實施例中 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 之溫度上限。在本案揭示之廣泛實踐中可使用其他溫度範圍以產生 BF₃，或當在其他中間體及最終產物之產生中使用本文揭示之設備與方法時，可利用適合特性之其他溫度範圍。

反應區之位置可由外殼及反應空腔之幾何形狀以及外殼及反應空腔之空間配置決定，亦由反應區中之空間溫度分佈決定。

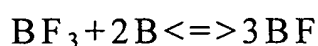
在特定實施例中，硼固體與三氟化硼之反應壓力可為任何適合值，例如，10⁻⁶ torr 至 1,000 torr 範圍內之壓力。

用於形成中間體 BF₃ 之硼固體可具有任何適合的大小

及形狀特性，例如，准許該等固體裝填至外殼中的大小及形狀特性，以便外殼中之反應性固體與三氟化硼充分接觸，以產生所要量之氟化硼(BF)中間體，外殼安裝在輸送 BF₃ 所至之反應空腔中。

取決於用於保持固體處於反應空腔內的外殼中之反應器設備及保留結構之尺度，硼固體可例如具有 1 mm 直至 5 cm 或 5 cm 以上範圍內之直徑或特性主要尺寸。保留結構可為任何適合類型，包括例如網版、柵格、棒條體、膠印版、杯、金屬或非金屬棉塞，等等。硼固體可以任何適合方式配置，該任何適合方式准許 BF 中間體自外殼排出，以便在冷凝阱中擷取 BF 中間體。

上述配置藉由以下方法來避免堵塞：提供有效出口以供 BF 自外殼及反應空腔排出，而不實質減少 BF₃ 與 B 之間的接觸區域；以及維持反應空腔及外殼中之適當溫度分佈，以維持反應之平衡



處於正反應方向，以免由該反應之反向（亦即，逆反應）產生的硼金屬沈積所引起之堵塞。

在一特定實施例中，將硼固體裝填在圓柱狀外殼中，該圓柱狀外殼亦可由石墨或替代地由另一適合的建構材料製成，然後，在圓柱狀反應空腔中佈署外殼，較佳以使得外殼居中於圓柱狀空腔，但亦可實現其他非居中配置。在外殼之下部區段中有利地具備孔，以使得 BF₃ 自外殼之頂部進入，從而通過硼固體且抵達穿孔區段，反

應區位於該穿孔區段中。在反應區中由 BF_3 與 B 反應物之反應生成的 BF 離開外殼之孔，然後向下流入冷凝阱中。藉由在外殼與反應空腔之間提供間隙來減少外殼及反應空腔底部的堵塞。

包括外殼及反應空腔之反應器組件之設置可使用水平或垂直定向，或處於該反應器組件之水平位置與垂直位置之間任何角度的角定向。安置於反應空腔之穿孔外殼中之開口的形狀在特性上可為均勻的或不均勻的，且可為圓形或可具有其他幾何形狀，而符合維持開口路徑用於氟化硼及三氟化硼流出外殼之目標，同時實現三氟化硼與硼固體之間的適當接觸。硼固體之形狀及/或大小在特性上可為均勻的或不均勻的。

更大體而言，反應空腔內之外殼中之開口的特性，以及在反應中佈署之硼固體之形態、形狀、結晶性及大小為可個別或結合定製的參數以最佳化硼固體與三氟化硼之間的反應。

慮及在三氟化硼與元素硼反應以形成一氟化硼所在之高溫反應器下游提供的較低溫度反應器（例如，冷凝阱），應注意，冷凝阱之大小、形狀及特性為額外參數，該等額外參數可經調整以最佳地達成來自含中間體流之材料的更均勻沈積，同時維持冷凝阱中之適合的真空條件，該含中間體流自較高溫度反應區流動至冷凝阱。可在冷凝阱中提供延伸表面結構（例如，冷指 (cold finger)、翼片等等），以增大用於縮合含中間體流中之材

料的表面區域，該含中間體流自較高溫度反應區流動至冷凝阱。

可用水定期清潔冷凝阱以移除固體氟化硼殘餘物，例如，化學式 B_xF_y 之高/聚合氟化硼物質，其中 x 及 y 具有化學計量適當值。在操作中，可用液氮或其他適合的凍劑來冷卻冷凝阱。當液氮被用作冷卻劑時，冷凝阱底部之溫度可為 -196°C 左右。

亦可在特定實施中操作冷凝阱，以預縮合冷凝阱中之三氟化硼，以藉此在含中間體反應混合物隨後流動至冷凝阱時，增加四氟化二硼之產生。

自冷凝阱提取或卸載之反應產物混合物可含有 5%、10%、20%、30%、40%、50% 或更高濃度之四氟化二硼，其餘部分為三氟化硼及微量的揮發性重氟化硼。

本案揭示之反應系統可利用各種特定特徵及以各種特定配置來佈署，以用於高效連續操作。舉例而言，高溫反應器組件可具備多個獨立反應空腔及可獨立於彼此操作、維持及再填充之多個外殼，來取代含有單個反應空腔及裝填有硼之單個外殼的反應器。

慮及用於藉由一氟化硼與三氟化硼反應產生四氟化二硼之較低溫度反應器，此類反應器可提供為冷凝阱，該冷凝阱包含充分冷卻表面元件，諸如平板構件或具有延伸表面之平板構件，該充分冷卻表面元件傳送至冷凝阱之空腔中，以接收及縮合 BF 、 BF_3 及 B_2F_4 。一旦縮合材料充分覆蓋此類接收平板構件，則該接收平板構件自該

空腔傳送出來，且以新的接收平板構件置換。

在另一配置中，高溫組件可設置在反應器內之低溫間隔冷凝阱上方。此類組件可以任何適合方式移動至反應器之不同隔室，其中特定冷凝阱隔室相對於反應器之剩餘部分以隔離狀態沈積 BF 、 BF_3 及 B_2F_4 （例如，反應器之剩餘部分經歷清潔或「卸載」已沈積於其他冷凝阱隔室中之縮合產物）。

反應器系統（包括用於固體/流體反應以形成中間體之高溫組件）及用於流體與中間體進一步反應之冷凝阱可具有任何適合的幾何形狀、大小及尺度，其中反應區及冷凝阱流體流動相通，以准許包括中間產物之氣體混合物流入冷凝阱區中以用於進一步反應，以形成最終產物。

現參看圖式，第 1 圖為用於使固體反應物 10 與流體（「反應物流體」）反應的反應器系統的示意圖。在此配置中，高溫組件包括反應空腔 12，反應空腔 12 包含外殼 13，在外殼 13 中裝填反應性固體 10。將反應物氣體經由入口 14 引入反應性固體床中。以任何適合方式向組件供熱，以達成組件內之有利的溫度空間分佈，且建立反應區 14，中間產物在反應區 14 中形成。反應區之位置由反應空腔 12、外殼 13 之幾何形狀及溫度分佈決定。中間產物連同未反應流體自反應區經由外殼中之穿孔 15 排出，且流出反應空腔進入冷凝阱 16 中。在冷凝阱中，中間產物與反應物氣體反應以形成最終產物。

在特定實施中，反應物氣體與中間產物之反應係可逆

的，且反應物氣體及中間產物以受控速率或以受控方式流動至第二反應區（冷凝阱 16），以抑制形成反應性固體之逆反應。

在第 2 圖所示之另一實施例中，將 BF_3 引入拉長的高溫組件，而與經加熱至適當溫度之硼金屬之固體粒子反應。在外殼中提供如此配置之硼金屬之固體粒子，該外殼與包圍外殼之圓柱狀反應器外罩同軸。在外殼之反應區中，硼金屬及三氟化硼反應以形成 BF ，且 BF 及未反應之 BF_3 自反應區排出。

外殼可為多孔的，或該外殼中可具有開口。舉例而言，外殼可在該外殼之側壁中具備任何適合大小、形狀及特性之開口。在一實施例中，沿外殼之表面形成複數個開口。該複數個開口可具有沿預定方向可變之大小。該等開口之大小可沿預定方向增大或者減小。該等開口可以任何適合方式配置，以最大化反應腔室中之所要中間體 BF 之產生。

高溫組件可水平定向、垂直定向或以兩者之間的任何角度定向。

將認識到，用於使三氟化硼與硼金屬固體接觸之反應區可為任何廣泛多樣之配置及建構，僅需要四氟化二硼製造設備包括較高溫度反應區及較低溫度回收區，該較高溫度反應區用於形成氣態一氟化硼中間體，該一氟化硼在該較低溫度回收區中縮合成固態且與可用之三氟化硼反應以形成四氟化二硼。

將進一步認識到，儘管前述及後續揭示內容係主要針對合成四氟化二硼，但本發明之設備與方法可應用於合成多種不同的中間體化合物，該等中間體化合物由固體反應物物質與反應性氣體所形成，以產生可縮合成液態或固態之氣體產物，液體或固體以該液態或固態與可用氣體進一步反應以形成最終產物。

作為所示特定配置之替代性配置，如圖所示，外殼中之固體可包裝在外殼與反應空腔壁之間的環形空間中，而非包裝在外殼之內部體積中，或可以其他方式支撐該固體以用於呈現給氣體反應物。

外殼及反應空腔可有利地由石墨或其他碳質材料製成。為達成此類目的，較佳地使用石墨，因為可由諸如振盪電流在此類材料中迅速阻性地產生熱，該等電流係由電氣線圈之射頻(radio frequency; RF)場所誘導，該電氣線圈相對於圓柱狀空腔及含有反應性固體之外殼環繞地設置。RF 線圈提供簡單且有效的配置，以達成三氟化硼與硼固體在容納此類固體之外殼中反應所要求之高溫。如先前描述之外殼在特性上可為多孔的，該外殼由多孔吸附劑滲透性材料建構，或者在該外殼中具有一或更多開口，以用於流出中間體，該中間體在該外殼之高溫反應中形成。

儘管石墨較佳用於建構含硼固體之外殼，但可使用陶瓷或其他高溫材料，只要該等材料承受高達 2000℃ 之溫度，且在所關心之全部溫度範圍內對三氟化硼為惰性的。

因此，在本案揭示之範疇內涵蓋各種反應器建構，其中三氟化硼與元素硼在高溫下反應以形成一氟化硼，且所得一氟化硼與三氟化硼在低溫（例如，冷凍溫度）下反應以形成四氟化二硼(B_2F_4)及較重氟化硼化合物。由於三氟化硼與元素硼之反應係可逆的，故反應器建構理想地用於以控制對應反應以促成 BF 產生之任何適合方式來最大化中間體一氟化硼之產生。

在各種實施例中，高溫反應器提供為垂直拉長的反應器，該反應器界定內部反應空腔，在該內部反應空腔中，外殼中容納之元素硼固體可與以向下流動之操作模式在反應器上端引入之三氟化硼接觸，以及含有在反應器下端排出之包括 BF 之反應產物及未反應之 BF_3 。為了控制反應且最大化 BF 之產生，可配置第二三氟化硼入口，用以在垂直反應器之中間部分引入三氟化硼，藉由過量添加三氟化硼使反應朝正向驅動。

除用於使三氟化硼氣體與硼固體接觸之單程（單流）流動配置之外，本案之揭示涵蓋如下配置之供應：在該配置中，將三氟化硼再循環，且藉由在在循環迴路中引入補給之三氟化硼而添加三氟化硼，以達成氟化硼(BF)之高速連續產生。

本案之揭示亦涵蓋多程高溫反應區之供應，在該等多程高溫反應區中，三氟化硼氣體沿延長之流徑與硼固體接觸，該流徑涉及反應物氣體與反應性固體之多程。在第 3 圖中圖示此類型之高溫反應區之說明性實例。如第

3 圖所示，三氟化硼反應物氣體在外層罩殼上端進入高溫反應區。倒置杯形擋板結構位於外罩之內部體積中，且終程管狀流動通道安置於該倒置杯形擋板結構內，其中以反應性固體（含硼固體）填充外罩內之全部體積。一氟化硼(BF)及未反應之三氟化硼在外罩下端自終程管狀流動通道排出。

與前述論述一致，用於本案揭示之廣泛實踐中之反應性固體可以任何大小粒子或不連續形式提供，包括粉末、顆粒、小丸、小片、基板載體粒子上之固體膜，等等。此外，可使用多峰粒子大小分佈，以減少固體反應性粒子床中之空隙體積，且最大化每單位體積外殼的反應性固體量，固體反應性粒子床靜置於該外殼中。

在用於縮合固體中間體(BF)之較低溫度區中，液氮已被描述為說明性冷卻劑。可在特定應用中使用其他冷凍劑介質，包括（但不限於）液氧、液氮，等等。

關於使用石墨材料用於反應物氣體流經之反應性固體接觸區，以及使用 RF 線圈以電阻性加熱此類石墨材料至反應溫度，將瞭解，線圈間距、直徑、形狀、使用多個線圈等等將影響外加 RF 場之幾何形狀及強度。基於本文之揭示內容，在熟習此項技術者將瞭解，RF 線圈可經適當建構及配置以在高溫反應區內部提供有效的軸向及徑向溫度分佈，以便達成有效產生 BF 中間體作為反應區中之反應性固體與反應物氣體之反應產物。

大體而言，在較低溫度反應區（冷凝阱）中產生之反

應產物可進行任何適合的回收技術及製程，藉此回收所要產物。該回收可需要不同類型之純化技術，以獲得高純度及高容量之所要產物，例如 B_2F_4 。舉例而言，自較低溫度區回收最終產物可藉由使用冷凍蒸餾及/或阱間(trap to trap)分離技術來實現。

再循環來自較低溫度反應區之反應產物成分可適用於本揭示之特定實施中。舉例而言，來自較低溫度反應區之反應產物混合物之 B_xF_y 成分可進行加熱以分解自身，以形成固體硼作為較低溫度反應區反應製程之經回收副產物。

此外，在較低溫度反應區中產生之反應產物混合物可進行同位素分離，以提供富含超過天然豐度之 ^{11}B 的四氟化二硼作為產物，該產物可高度適用於諸如離子植入程序之應用。在此類程序中，可使用 AMU 磁性分離以選擇含 ^{11}B 之離子或離子片段，以達成諸如較高離子束流之改良。亦可在電漿浸沒植入製程中以及在其他類型之離子植入中利用富含同位素之四氟化二硼。

更大體而言，可利用本案之揭示之設備與方法以製備多種硼化合物，該等硼化合物富含超過天然豐度的同位素 ^{10}B 及 ^{11}B 之其中之一者。此類硼化合物可適用於游離作用以產生離子物質，例如，選自由以下組成之群組之一或更多離子物質： $B_2F_4^+$ 、 $B_2F_3^+$ 、 $B_2F_2^+$ 、 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^{+++} 及 F^{+++} 及上述離子物質的混合物，該等離子物質中之含硼離子物質富含超過天然豐度的同位素 ^{10}B 或 ^{11}B 。

廣泛多樣類型之含硼化合物可利用與反應物氣體接觸之硼固體合成，且該含硼化合物可包括任何數目之硼原子。在一實施例中，含硼化合物含有至少兩個硼原子。在另一實施例中，含硼化合物含有 2 至 80 個硼原子，包括諸如 B_2F_4 之二硼化合物、三硼化合物、諸如 $(\text{F}_2\text{B})_3\text{BCO}$ 之四硼化合物、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、十二硼化合物等等，直至諸如 B_{80} 之富勒烯類似物之 B_{80} 化合物。

在其他實施例中，含硼化合物可含有 2、3、4、5、6、7、8、9、10 或 11 個硼原子。額外實施例可包含簇硼化合物。在另一些實施例中，含硼化合物可為二硼化合物。在其他實施例中，含硼化合物可包含除特定含硼化合物物質以外的二硼化合物，例如，除二硼烷以外的二硼化合物。因此將瞭解，本案之揭示涵蓋多種類別之含硼化合物，作為屬於本揭示之廣泛範疇內。

在涉及根據本案之揭示合成富含同位素之含硼化合物的一實施例中，所需之同位素為原子量為 10 的硼，且天然豐度濃度為約 19.9%。在特定組成的變化例中，在此類硼化合物中，原子量為 10 的硼同位素之濃度可例如為大於 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%。舉例而言，原子量為10的硼同位素之濃度可為20至25%、25至30%、30至35%、35至40%、40至45%、45至50%、50至55%、55至60%、60至65%、65至70%、70至75%、75至80%、80至85%、85至90%、90至95%、95至99%或95至99.9%。在其他實施例中，原子量為10的硼同位素之濃度可為20至30%、30至40%、40至50%、50至60%、60至70%、70至80%、80至90%或90至99%。在此等各種實施例中之各種實施例中，該含硼化合物含有兩個硼原子。本文所有同位素百分數為莫耳百分數。

在涉及根據本案之揭示合成富含同位素之含硼化合物的另一實施例中，所需之同位素為原子量為11的硼，且天然豐度濃度為約80.1%。在特定組成的變化例中，在此類硼化合物中，原子量為11的硼同位素之濃度可例如為大於80.1%、85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.9%或99.99%。舉例而言，原子量為11的硼同位素之濃度可為81至85%、85至90%、90至95%、95至99%、95至99.9%。在一特定實施例中，原子量為11的硼同位素之濃度可為81至90%或90至99%。在此等各種實施例中之各種實施例中，該含硼化合物含有兩個硼原子。

在涉及如根據本案之揭示所製造之如上所述富含同位素之含硼化合物之各種實施例中，含硼化合物具有化學式 B_2F_4 。在合成如上所述富含同位素之含硼化合物之各

種其他實施例中，含硼化合物可含有任何適合數目之硼原子，例如，3、4、5、6、7、8、9、10 或 11 個硼原子。

可在許多不同的應用中利用根據本案之揭示所製造之含硼化合物，包括作為離子植入之前驅物化合物，在該離子植入中，使含硼化合物游離化以生成硼離子，然後在基板中植入該等硼離子。

儘管在高溫反應器表面上沈積之發生率低，該高溫反應器用於藉由固體硼與三氟化硼反應形成一氟化硼，但一些殘餘物將在反應器中形成且在長時期之操作中積聚，而需要定期清潔反應器。此類清潔可以任何適合方式、用任何適合的清潔試劑來實現。在各種實施例中，清潔反應器表面可用諸如氟、二氟化氫、三氟化氫等等之汽相清潔試劑來實現，並以電漿活化此類清潔劑或不以電漿活化此類清潔劑。

根據本案之揭示，較低溫度反應區可以各種方式擴充，以移除反應產物混合物之特定成分，諸如可對下游泵、壓縮機或其他流路系統組件有害之物質。可提供多個阱用於產物回收。

在特定設備配置中，可用其上安裝反應空腔之軸件懸掛本案之揭示之高溫組件，在該軸件上安裝反應空腔，且配置本案之揭示之高溫組件以便在加熱空腔之後同時加熱此軸件。此舉可有益於預熱反應物氣體 BF_3 ，且此類預熱可由專用加熱器或熱交換配置進一步擴充，而實現升高反應物氣體溫度至所需位準。

本案之揭示之反應器系統可使用任何適合的監視及控制構件、組件及配置，以在處理饋入氣體與反應性固體接觸以形成中間產物期間，以及中間體之後續反應以獲得最終產物期間達成所需操作條件。舉例而言，可監視冷凝阱之壓力以確保維持阱中穩定的低真空條件，且可使用諸如質量流量控制器、流量控制閥、限制流量孔口元件、氣流調節器、壓力開關等等之流量控制器以調節反應物氣體流動至用於與反應性固體接觸之較高溫度反應區。大體而言，可實施任何適合的監視及控制配置，該等配置用以有利地操作反應器系統，以獲得適當特性之中間體及最終產物。

因此，可使用監視及控制構件、組件及配置以控制反應性固體接觸反應區中以及用於產生最終產物之中間產物處理區中之溫度及壓力。或者，可使用其他監視及控制模態以調節其他系統變數及參數，以達成製程系統之有利操作。

在較高溫度反應區中使用之反應性固體可為任何適當類型。在諸如四氟化二硼之硼化合物之產生中，已將固體硼說明性地描述為適合的固體反應物。在其他實施例中，可能需要使用除硼金屬以外用於接觸之反應性固體。舉例而言，碳化硼、矽化硼或其他硼化合物可用作反應性固體以用於產生中間產物，隨後處理該等中間產物以形成最終產物。

因此，應瞭解，本案之揭示可以廣泛不同之形式實施。

以下概述本案之揭示之設備與方法之各種態樣及特徵。

在一態樣中，本案之揭示涵蓋一種設備，該設備包含：

反應區域，用於使氣體試劑與固體材料在有效形成中間體物質的溫度及壓力條件下接觸；以及

開口，用於允許氣體試劑之未反應部分及中間體物質退出反應區域，其中配置該開口以防止該開口在該設備操作期間堵塞。

在特定實施例中，開口可不同地由單個開口或者由許多開口組成，以適應自反應區域排出中間體物質及未反應之氣體試劑。開口可由內腔(lumen)或通道或其他結構配置組成，該其他結構配置使中間體物質及未反應之氣體試劑能夠指定地排放至例如又一反應器，在該又一反應器中，中間體物質與未反應之氣體試劑進一步反應以形成最終產物。

此類設備可包括製程控制系統，該製程控制系統建構且配置成建立及維持該反應區域中選定的溫度及壓力條件，例如，選定範圍內的反應區域中之壓力，及/或 1000℃至 2200℃範圍內的反應區域中之溫度。可維持反應區域中之壓力處於任何適合位準。在各種實施例中，反應區域中之壓力可在 10^{-6} 至 1,000torr 之範圍內，且更佳在 0.10torr 至 10torr 之範圍內。壓力梯度自反應區域之上游部分至下游部分存在於反應區域中。在反應區域在圓柱形反應器外罩之內部體積中的特定實例中，各種實施例中之圓柱出口處的壓力可在 10^{-2} torr 至 10^{-3} torr 之範圍

內。

可選擇氣體試劑之流速以提供中間產物生成之適當含量。在氣體試劑為三氟化硼的一實施例中，在有效冷卻之情況下，流速可在 500 sccm 至 1200 sccm 之範圍內，或甚至更高，且可改變流動方向以最佳化與反應性固體之接觸。在按比例放大至大型反應器之情況下，可相應地利用 BF_3 之較大的流動。

該設備可進一步包括熱源，該熱源用於加熱反應區域。舉例而言，熱源可用於藉由加熱模態維持反應區域中之預定溫度，該加熱模態包含傳導加熱、感應加熱、對流加熱、電阻加熱及輻射加熱中之至少一者。在此方面，熱源可用於維持反應區域中之溫度，該溫度有效防止在反應區域中之材料沈積及/或縮合，例如， 1000°C 至 2200°C 之範圍內的反應區域中之溫度。

在特定實施例中，為了防止可冷凝或可凝固之材料在此類開口處堆積，可將開口加熱至預定溫度，該開口用於自反應區域排出中間體及未反應之氣體反應物。

該用於產生中間體之設備可包含反應腔室，該反應腔室包含反應區域或被包含在反應區域中。此類反應腔室可包含複數個開口，該複數個開口沿此類反應腔室之表面形成。如先前論述，該複數個開口可具有沿預定方向可變的大小，例如，大小沿預定方向增大或大小沿預定方向減小。反應腔室可由包含石墨之材料製成。該設備在特定實施例中可包括氣流通道，該氣流通道用於使氣

體反應物流動至反應腔室。

在該設備中，前述開口可與引入氣體試劑之方向同軸，或者可與該方向非同軸。

在該設備之特定實施例中，氣體試劑包含 BF_3 且固體材料包含硼金屬。該 BF_3 可包含富含同位素 ^{10}B 或 ^{11}B 之 BF_3 。獨立地，該硼金屬或其他反應性含硼材料可富含同位素 ^{10}B 或 ^{11}B 。

在該設備中，固體材料可呈離散粒子之形式。相對於由未經如此調整大小及形狀之離散粒子達成之接觸程度，可調整此類離散粒子的大小及形狀以增強與氣體試劑之接觸。該等離散粒子可包含具有選自由以下組成之群組之形狀的粒子：球形、圓柱形、不規則形狀、立方形、錐形、圓盤形、顆粒狀及上述形狀的組合。

在該設備中，固體試劑呈顆粒或粉末形式。

在上文所述設備之任何實施例中，該設備可進一步包含降低溫度區域，該降低溫度區域用於實現中間體物質與氣體試劑之未反應部分之間的反應，以產生反應產物。此類設備可包含製程控制系統，該製程控制系統配置成實現降低溫度區域中之選定溫度及壓力條件，例如，冷凍溫度範圍內之溫度及真空壓力範圍內之壓力。

在該設備中，可由液氮冷卻該降低溫度區域。

可配置該設備，使得中間體物質與氣體試劑之未反應部分之間的反應發生在該降低溫度區域之表面處或表面上，該設備進一步包括冷卻器，該冷卻器用於冷卻該降

低溫度區域。可另外或替代地配置該設備，以便氣體試劑及中間體物質經歷縮合。

該設備可進一步包含通道，該通道用於使額外氣體試劑流入降低溫度區域中，以驅動該降低溫度區域中之反應朝向所需的反應產物。

在中間體物質與氣體試劑之未反應部分之間的反應發生在降低溫度區域之表面處或表面上的設備中，該設備可進一步包含延伸表面結構，該延伸表面結構在該表面上或與該表面結合，用於冷卻該降低溫度區域。

亦可配置該設備，使得降低溫度區域包括回收設備，該回收設備用於自混合物回收反應產物，該混合物在中間體物質與氣體試劑之未反應部分之間的反應中產生。在一實施例中，此類回收設備包括冷凍蒸餾設備。在另一實施例中，該降低溫度區域包括冷凝阱，且回收設備包括至少一個額外冷凝阱。可配置該設備，使得反應區域之至少一個構件與該降低溫度區域熱隔離。

可組成該設備，該設備中包含含硼組合物或含硼殘餘物，例如，含有 BF_3 及 B_2F_4 中之至少一者的含硼組合物。

可配置該設備，使得反應區域及降低溫度區域分別由反應腔室界定，該等反應腔室以氣體流動相通彼此耦接。

該設備可由反應區域建構，該反應區域配置成用於氣體試劑與固體材料之多程接觸。

可配置該設備，該設備包含兩個或兩個以上反應區域，該等反應區域係用於准許在選定反應區域中補充固

體材料而不中斷設備之操作。在此類設備中，該兩個或兩個以上反應區域可以隔開關係配置，例如，以等距隔開關係來配置。該兩個或兩個以上反應區域可安置成與該降低溫度區域之內部空腔流體流動相通，且自該降低溫度區域之外表面向外徑向延伸。

本案之揭示亦涵蓋一種形成最終產物的方法，該最終產物為中間產物與反應物氣體之反應產物，其中該中間產物為該反應物氣體與反應性固體之氣體反應產物，其中此類方法包含以下步驟：在第一反應區中進行反應物氣體與反應性固體之反應，以及在第二反應區中進行反應物氣體與中間產物之反應，其中第一反應區中之反應物氣體與反應性固體之反應係可逆的，且其中未反應之反應物氣體及中間產物以受控速率或以受控方式流動至第二反應區。

在此類方法中，第一反應區可在 1000°C 至 2200°C 範圍內之溫度下操作，且第二反應區可在冷凍溫度下操作。

可實現該方法，其中反應物氣體及中間產物沿第一反應區之長度以隔開之間隔流動至第二反應區。

在該方法之特定實施例中，反應物氣體包含三氟化硼，反應性固體包含硼，中間產物包含一氟化硼，且最終產物包含四氟化二硼。

可在特定實施中實現該方法，在該特定實施中，反應物氣體及反應性固體中之至少一者包含含硼材料，該含硼材料富含超過天然豐度的同位素 ^{10}B 及 ^{11}B 之其中一

者。該含硼材料可例如為富含超過天然豐度的同位素 ^{10}B ，或為富含超過天然豐度的同位素 ^{11}B 。

本揭示之方法可以涉及定期清潔第一反應區及第二反應區之至少一反應區的方式實施。此類清潔可例如包含使用二氟化氫作為清潔劑。

可實現該方法，該方法涉及自反應混合物回收最終產物，該反應混合物由第二反應區中之反應物氣體與中間產物之反應生成。 B_2F_4 之此類回收及純化可包含最終產物之冷凍蒸餾或阱間回收。

第 4 圖及第 5 圖根據本案揭示之一實施例圖示說明性阱間回收設備，該阱間回收設備可用於增加粗含 B_2F_4 反應產物混合物之純度。該粗反應產物混合物可例如含有 25 重量%之 B_2F_4 及 75 重量%之 BF_3 。可使用第 4 圖所示設備來處理此類粗反應產物混合物，以將 B_2F_4 之純度自初始的 25% 純度增加至 90% 純度，隨後 90% 純度的 $\text{B}_2\text{F}_4/\text{BF}_3$ 混合物可進一步由第 5 圖所示設備處理，以將 B_2F_4 純度自初始的 90% 值增加至 99.9% 純度。

在第 4 圖設備中，粗反應產物 $\text{B}_2\text{F}_4/\text{BF}_3$ 混合物（「自反應器」）經由入口管線流入阱 1 之容器 30 中，該入口管線含有流量控制閥 AV-12。將阱 1 維持在適合於較 BF_3 優先縮合 B_2F_4 之溫度下。接著在能夠讓氣體混合物最佳地流動至阱 1 中之壓力下操作反應器，以維持優先擷取 B_2F_4 。氣體混合物自阱 1 之容器 30 流動進入含有閥 AV-13 之排出管線中至歧管管線，該歧管管線含有容器

旁通閥 AV-9、AV-10 及 AV-11 且該歧管管線與排氣/再循環管線耦接，該等排氣/再循環管線分別含有閥 AV-22 及 AV-25。

為了擷取通過阱 1 之 B_2F_4 ，在歧管管線中來自阱 1 之氣體混合物流入含有流量控制閥 AV-14 之入口管線中進入阱 2 之容器 32 中，且，氣體混合物自阱 2 之容器 32 流動進入含有閥 AV-15 之排出管線中至歧管管線，且然後流動進入含有流量控制閥 AV-16 之入口管線中進入阱 3 之容器 34 中。將阱 2 及阱 3 維持在適合於進一步優先縮合 B_2F_4 之溫度下。然後將實質上由 BF_3 所組成之 B_2F_4 耗乏氣體自容器 34 流動進入含有閥 AV-17 之排出管線中進入歧管管線中，該氣體自歧管管線流動至 BF_3 收集容器 44（開啟閥 AV-19 及 MV-3 以達成此目的，且在粗反應器流出物氣體混合物流經阱 1 至阱 3 期間，關閉閥 AV-9、AV-10、AV-11、AV-18、AV-22 及 AV-25）。

在粗反應器流出物氣體混合物經由阱 1 至阱 3 如此串流期間，將 BF_3 收集容器維持在適合於縮合 BF_3 之溫度下。在粗反應器流出物氣體混合物經由阱 1 至阱 3 串流期間，在該三個阱中將 B_2F_4 及 B_xF_y 擷取為固體，且 BF_3 流動直至在 BF_3 收集容器中將 BF_3 擷取為止。此製程繼續直至所有粗反應器流出物自反應器轉移為止。

一旦完成將粗反應器流出物轉移至第 4 圖系統後，則關閉反應器以進一步流動，且關閉 BF_3 收集容器之閥頭組件中之閥。冷卻一或更多 B_2F_4 收集容器（在第 4 圖中

圖示為容器陣列，包括容器 36、38、40 及 42)，且將 B_2F_4 收集容器維持在 -195°C 之溫度下。

接著使包括容器 30、32 及 34 之三個阱緩慢升溫，以便固體 B_2F_4 汽化且流入一或更多 B_2F_4 收集容器中，從而將大部分 B_xF_y 化合物留在該等阱內部。容器陣列中之 B_2F_4 收集容器可連續或同時由提取自阱系統之 B_2F_4 填充。可藉由改變阱溫度、反應器壓力及管線設計（例如，管直徑、阱深寬比等等）來最佳化阱中縮合之 B_2F_4 之純度，然而，通常達成大於 90% 之純度。

隨後，可進一步加溫含有 B_xF_y 化合物之阱以回收此類化合物，然後該等化合物可再循環、經進一步處理或交付至其他處置或使用。

或者，在蒸發自反應器之氣體混合物之管線內可安裝額外阱系統，且將額外阱系統冷卻至優先擷取 B_xF_y 之最佳溫度。

隨後藉由第 5 圖之設備中之處理將 90%+ 純度的 B_2F_4 純化至更高純度。自第 4 圖系統中之收集歧管移除曾經充滿 90%+ 純度 B_2F_4 之 B_2F_4 收集容器，且冷卻 B_2F_4 收集容器，且將 B_2F_4 收集容器維持在一溫度，在該溫度下 BF_3 與 B_2F_4 之飽和蒸汽壓比適用於有效選擇性移除 BF_3 。

第 5 圖圖示冷浴腔室 52 中之說明性 B_2F_4 收集容器 54。可用凍劑填充冷浴腔室 52，或以其他方式冷卻冷浴腔室 52 以維持 B_2F_4 收集容器之溫度處於適當位準，在該溫度位準下， B_2F_4 濃度降低以允許優先移除 BF_3 。然

後開啟容器 54 之閥頭組件 55 中之閥，且富含 BF_3 之氣體混物流經排出管線 56，且穿過流量控制閥 60 至阱腔室 70、72 及 74 中之一系列容器。該等阱腔室含有冷凍劑，或該等阱腔室以其他方式冷卻以維持該等阱腔室中之容器之溫度處於適合於優先再擷取與 BF_3 一起自收集容器移除之 B_2F_4 之位準，其中阱腔室 70 含有容器 64 及 66，阱腔室 72 含有容器 76 及 78，且阱腔室 74 含有容器 80 及 82。各個容器藉由歧管區塊 86 以歧管配置互連，流路系統連接阱腔室中之各個容器。

藉由流經各個阱及管線 88(含有流量控制閥 90 及 92)中之歧管區塊 86 流路系統擷取在含 $90\%+\text{B}_2\text{F}_4$ 之氣體混合物中之少量 BF_3 ，最終將該少量 BF_3 傳遞至冷浴腔室 98 中之 BF_3 擷取容器 96，其中開啟容器 96 之閥頭 94 中之閥以達成此目的。冷浴腔室含有冷凍劑，或以其他方式冷卻冷浴腔室，使得 BF_3 擷取容器 96 之溫度可維持在適用於縮合 BF_3 之位準。

接著隔離該系統且關閉各個容器，隨後使 B_2F_4 收集容器升溫至室溫。

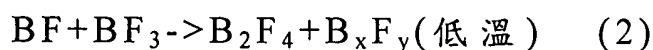
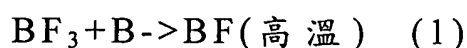
此後重複前述循環直至達成 B_2F_4 之所需純度為止。為了達成此目的，經回收 B_2F_4 之純度可藉由任何適合的分析技術或儀器（諸如 FT-IR 分析儀）來分析。藉由第 5 圖之製程系統， $90\%+\text{B}_2\text{F}_4$ 氣體之純度可增加至 $99\%+$ 。

在另一實施例中，可利用最終產物作為前驅物以生成離子植入物質，例如供束線離子植入器或電漿浸沒離子

植入系統使用。電漿浸沒離子植入有時被稱作 PLAD 或 Piii。可在基板中植入此類離子植入物質。電漿植入系統不使用質譜分析儀來選擇特定同位素，且電漿植入系統植入電漿中生成之所有同位素。

電漿植入系統藉由使用富含硼同位素之前驅物或其他前驅物物質並可藉由同位素物質之受控分佈而得益。藉由控制衍生自前驅物材料之同位素之分佈，可實現增強之可重複性及製程控制改良。電漿植入製程亦可得益於四氟化二硼相對於三氟化硼之增強的分解能力。因此，富含同位素之四氟化二硼可在使用富含同位素之四氟化二硼之各種實施例中提供實質的操作優點。

本揭示之另一態樣係關於一種當藉由以下二階段反應方案產生 B_2F_4 時，用於防止重氟化硼在 B_2F_4 生成中即時分解的方法，



其中反應(1)藉由三氟化硼(BF_3)流經元素硼固體床在高溫下實現，其中 BF_3 化學計量過量甚多，以使該反應朝產生一氟化硼(BF)移動且提供足夠之 BF_3 用於反應(2)，其中反應(2)在低（例如冷凍）溫下進行，除 B_2F_4 之外亦產生通式 B_xF_y 之重氟化硼為副產物。 B_xF_y 副產物可例如包括 B_3F_5 及 B_8F_{12} ，以及其中 $x > 8$ 且 y 具有所涉及組合物之任何適當化學計量值之化合物。

已知 B_3F_5 在 -50°C 以上不穩定，且 B_3F_5 之分解在大於

-20°C 之溫度下為劇烈的。 B_8F_{12} 亦分解，但 B_8F_{12} 之分解能量較少。其他 B_xF_y 組合物經歷緩慢分解成為諸如 B_2F_4 及 BF_3 之較輕氟化硼，以及較重聚合的 B_xF_y 組合物，且最終成為硼金屬。

根據本案之揭示之 B_2F_4 生成可以批次處理模式實現，其中反應(1)及(2)在同一反應器之不同部分中同時實現。在批次處理結束時，反應產物及未反應之 BF_3 自反應器移除且經進一步處理以分離 B_2F_4 。 BF_3 之部分分離可藉由阱間方法在產物提取期間實現，該阱間方法涉及以下步驟：傳遞含有 B_2F_4 及 BF_3 之反應產物流通過在不同溫度下冷卻之一系列容器，以自 BF_3 擷取且分離 B_2F_4 。取決於串接容器組件之設計， B_xF_y 可在與 B_2F_4 相同的擷取容器中或不同的容器中積聚。進一步處理包含以下步驟：加溫擷取容器以允許 B_2F_4 之蒸發且隨後在臨時容器中再擷取 B_2F_4 以用於進一步處理。

在加溫具有大量新擷取之 B_xF_y 之容器期間，即時壓力及溫度偏移可在抵達某一溫度之後發生，如第 6 圖所示。此類偏移之氣體及固體產物分析指出， BF_3 為主要氣體產物，且包含元素硼之黑色粉末為固體產物。

B_xF_y 之此類即時分解係有問題的，因為伴隨之壓力及溫度尖波可破壞壓敏裝備及/或甚至導致氣體釋放。此外，形成的元素硼輸送貫穿製程系統，且該元素硼可導致管線堵塞且破壞對微粒敏感之製程系統構件。此外， B_xF_y 之高能分解可觸發所欲產物 B_2F_4 之分解及損失。

本案之揭示涵蓋一種藉由控制含有 B_xF_y 之容器之加溫速率來防止或至少顯著降低 B_xF_y 之即時分解的發生率及速率的方法。在一實施例中，允許含有 B_xF_y 之容器之溫度升至 0°C 至 2°C ，且然後將容器浸入含有冰之水浴中。此類受控加溫之結果圖示在第 7 圖中。如此圖所示，排除了在無控加溫期間觀察到的溫度尖波，且實質降低壓力提升。在相同系統之其他測試中，未觀察到壓力提升。此受控加溫製程中之容器有利地保持在水浴中隔夜，以允許極緩慢地升溫至 $+10^{\circ}\text{C}$ 至 $+20^{\circ}\text{C}$ 之溫度，此後該容器用於 B_2F_4 分離之另一循環。

因此，受控加溫導致更不穩定之重氟化硼之分解大大減慢，而不引發容器中全部儲量之 B_xF_y 分解。實現受控加溫之製程系統中所使用之裝備之檢查及測試已證實，藉由受控加溫達成微粒生成之實質減少。在受控加溫期間微粒生成之低位準對應地降低製程系統中之堵塞之概率。具體而言，歸因於固體生成之閥破壞可自 40 至 60% 百分數之位準降低至 7 至 15% 百分數之位準，且在某些情況中降低至零。

因此，本揭示涵蓋一種形成最終產物的方法，該最終產物為中間產物與反應物氣體之反應產物，其中該中間產物為反應物氣體與反應性固體之氣體反應產物。此方法包含以下步驟：在第一反應區中進行反應物氣體與反應性固體之反應，且在第二反應區中進行反應物氣體與中間產物之反應，其中第一反應區中之反應物氣體與反

應性固體之反應係可逆的。該方法進一步包含以下步驟：自反應混合物回收最終產物，例如，包括最終產物之冷凍蒸餾及/或阱間回收，該反應混合物由第二反應區中之反應物氣體與中間產物之反應生成。在此方法中，第二反應區中之反應物氣體與中間產物之反應形成化學式 B_xF_y 之氟化硼，其中 $x > 2$ ，且 y 具有符合 x 之任何化學計量值。該方法包含以下步驟：例如藉由加溫化學式 B_xF_y 之氟化硼至 0°C 至 2°C 範圍內之溫度，繼之以緩慢升溫至 10°C 至 20°C 範圍內之溫度來回收或移除化學式 B_xF_y 之氟化硼，而不介導(mediate)化學式 B_xF_y 之氟化硼之即時分解。

如在此上下文中使用，術語「緩慢升溫至 10°C 至 20°C 範圍內之溫度」意謂自 0°C 至 2°C 範圍內之初始溫度升高至 10°C 至 20°C 範圍內之溫度之溫度升高歷時至少六個小時時段之溫度實質遞增而實現。

本揭示對應地涵蓋一種抑制化學式為 B_xF_y 之冷凍溫度氟化硼在與周圍溫度平衡期間即時分解的方法，其中 $x > 2$ 且 y 具有符合 x 之任何化學計量值，該方法包含以下步驟：加溫冷凍溫度氟化硼至 0°C 至 2°C 範圍內之溫度，繼之以緩慢升溫至 10°C 至 20°C 範圍內之溫度。

儘管已根據各種態樣、實施及實施例描述了設備與方法，但將瞭解，任何此類態樣、實施及實施例可以與本揭示之任何其他態樣、實施及實施例之任何組合存在。因此將認為本揭示綜合在此類特徵之對應集合體中個別

或具體描述之相容特徵的所有排列及組合。將進一步認識到，在本案之揭示之設備與方法之特定實施中，如本案之揭示之又一實施例，本文具體揭示之任何一或更多的個別特徵中可被選擇性地排除在本文揭示之任何其他特徵或特徵組合之外，。

因此，本文已參閱特定態樣、特徵及說明性實施例闡述本揭示，但將瞭解，本文揭示之設備與方法並不因此受到限制，而是如基於本文之描述，在本案之揭示領域之習知技術者想到的一般，本文揭示之設備與方法擴充至且包含眾多其他變化、修改及替代性實施例。對應地，意圖將如下文所主張之本發明廣泛理解及解釋為落入本發明之精神及範疇內之所有此類變化、修改及替代性實施例。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為根據本揭示之一實施例之用於使固體反應物與流體反應的反應器系統的示意圖。

第 2 圖為根據本揭示之另一實施例之用於使固體反應物與流體反應的反應器系統的示意圖。

第 3 圖為多程高溫反應區的示意圖，在該多程高溫反應區中提供反應物氣體之三個流程以達成與反應性固體接觸。

第 4 圖及第 5 圖顯示根據本揭示之一實施例之說明性

阱間回收設備，該阱間回收設備可用於將含 B_2F_4 的粗反應產物混合物之純度增加至 90% 純度（第 4 圖設備），隨後將 B_2F_4 純化至 99.99% 純度（第 5 圖設備）。

第 6 圖為溫度（以攝氏度為單位）及壓力（以 torr 為單位）隨著時間（以分鐘為單位）變化的曲線圖，該曲線圖圖示可發生在加溫含有大量新擷取 B_xF_y 之容器期間的溫度及壓力偏移。

第 7 圖為溫度（以攝氏度為單位）及壓力（以 torr 為單位）隨著時間（以分鐘為單位）變化的曲線圖，該曲線圖圖示受控加溫含有大量新擷取 B_xF_y 之容器對抑制第 6 圖之曲線圖中所示類型之溫度及壓力偏移的有效性。

【主要元件符號說明】

10	固體反應物	12	反應空腔
13	外殼	14	入口/反應區
15	穿孔	16	冷凝阱
30	容器	32	容器
34	容器	36	容器
38	容器	40	容器
42	容器	44	BF_3 收集容器
52	冷浴腔室	54	B_2F_4 收集容器
55	閥頭組件	56	排出管線
60	流量控制閥	64	容器

66	容 器	70	腔 室
72	腔 室	74	腔 室
76	容 器	78	容 器
80	容 器	82	容 器
86	歧 管 區 塊	88	管 線
90	流 量 控 制 閥	92	流 量 控 制 閥
94	閥 頭	96	BF ₃ 擷 取 容 器
98	冷 浴 腔 室		

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※ 申請案號：100131097

※ 申請日期：100 年 8 月 30 日

※IPC 分類：

H01C 21/265
C01B 31/06

2006.01

2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

自固體材料製備化合物或其中間體的設備與方法及利用化合物與中間體的方法

APPARATUS AND METHOD FOR PREPARATION OF COMPOUNDS OR INTERMEDIATES THEREOF FROM A SOLID MATERIAL, AND USING SUCH COMPOUNDS AND INTERMEDIATES

二、中文發明摘要：

本發明描述一種設備，包括反應區域及開口，該反應區域用於使反應物氣體與反應性固體在有效形成中間產物之條件下接觸，該開口用於允許氣體試劑之未反應部分及中間產物退出反應區域。可有利地使用該設備以形成最終產物作為中間產物與反應物氣體之反應產物。反應物氣體與反應性固體之反應可在第一反應區中進行，反應物氣體與中間產物之反應在第二反應區中進行。在特定實施中，反應物氣體與中間產物之反應係可逆的，且反應物氣體及中間產物以受控速率或以受控方式流動至第二反應區，以抑制形成反應性固體之逆反應。

三、英文發明摘要：

An apparatus is described, as including a reaction region for contacting a reactant gas with a reactive solid under conditions effective to form an intermediate product, and an opening for allowing an unreacted portion of the

gaseous reagent and the intermediate product to exit the reaction region. The apparatus can be beneficially employed to form a final product as a reaction product of the intermediate product and the reactant gas. The reaction of the reactant gas and reactive solid can be conducted in a first reaction zone, with the reaction of the reactant gas and intermediate product conducted in a second reaction zone. In a specific implementation, the reaction of the reactant gas and intermediate product is reversible, and the reactant gas and intermediate product are flowed to the second reaction zone at a controlled rate or in a controlled manner, to suppress back reaction forming the reactive solid.

七、申請專利範圍：

1. 一種設備，該設備包含：

一反應區域，該反應區域用於使一氣體試劑與一固體材料在有效形成一中間體物質的溫度及壓力條件下接觸；以及

一開口，該開口用於允許該氣體試劑之一未反應部分及該中間體物質退出該反應區域，視需要，其中該開口係用於在操作該設備期間防止該開口堵塞。

2. 如請求項 1 所述之設備，該設備包含一製程控制系統，該製程控制系統配置成實現該反應區域中之選定溫度及壓力條件。

3. 如請求項 2 所述之設備，其中該製程控制系統建構且配置成建立及維持該反應區域中之壓力在 10^{-6} torr 至 1,000 torr 之一範圍內，及/或該反應區域中之溫度在 1000 °C 至 2200 °C 之一範圍內。

4. 如請求項 1 所述之設備，該設備進一步包含一熱源及一反應腔室，該熱源用於加熱該反應區域，該反應腔室係用於保持一數量之該固體材料，用於與該氣體試劑接觸。

5. 如請求項 4 所述之設備，其中該熱源係用於藉由一加熱

模態維持該反應區域中之預定溫度，該加熱模態包含傳導加熱、感應加熱、對流加熱、電阻加熱及輻射加熱中之至少一者。

6. 如請求項 5 所述之設備，其中該熱源係用於維持該反應區域中之溫度空間及時間分佈，該溫度空間及時間分佈有效防止在該反應區域中之材料沈積及/或縮合。
7. 如請求項 6 所述之設備，其中該反應區域中所維持之該溫度在 1000°C 至 2200°C 之一範圍內。
8. 如請求項 1 所述之設備，其中加熱該開口至一預定溫度，以防止堆積可冷凝或可凝固的材料。
9. 如請求項 1 所述之設備，該設備包含一反應腔室。
10. 如請求項 9 所述之設備，該設備包含複數個開口，該複數個開口沿該反應腔室之一表面形成。
11. 如請求項 10 所述之設備，其中該複數個開口具有沿一預定方向可變的大小。
12. 如請求項 11 所述之設備，其中開口之該大小沿該預定方向增大。

- 13.如請求項 11 所述之設備，其中開口之該大小沿該預定方向減小。
- 14.如請求項 1 所述之設備，其中該開口與引入該氣體試劑之一方向同軸。
- 15.如請求項 1 所述之設備，其中該開口與引入該氣體試劑之一方向不同軸。
- 16.如請求項 1 所述之設備，其中該氣體試劑包含 BF_3 且該固體材料包含硼金屬。
- 17.如請求項 16 所述之設備，其中該 BF_3 包含富含同位素 ^{10}B 或 ^{11}B 的 BF_3 。
- 18.如請求項 16 所述之設備，其中該硼金屬包含富含同位素 ^{10}B 或 ^{11}B 的硼金屬。
- 19.如請求項 9 所述之設備，其中該反應腔室由包含石墨的一材料製成。
- 20.如請求項 9 所述之設備，該設備包含一氣流通道，該氣流通道用於使該氣體反應物流動至該反應腔室。

- 21.如請求項 1 所述之設備，其中該固體材料呈離散粒子之形式。
- 22.如請求項 21 所述之設備，其中相對於由未經如此調整大小及形狀之離散粒子達成之一接觸程度，調整該等離散粒子之大小及形狀以增強與該氣體試劑之接觸。
- 23.如請求項 21 所述之設備，其中該等離散粒子包含具有選自由以下組成之群組之形狀的粒子：球形、圓柱形、不規則形狀、立方形、錐形、圓盤形、顆粒狀及上述形狀的組合。
- 24.如請求項 1 所述之設備，其中該固體試劑呈一顆粒或粉末形式。
- 25.如前述請求項中任一項所述之設備，該設備進一步包含一降低溫度區域，該降低溫度區域用於實現該中間體物質與該氣體試劑之該未反應部分之間的反應，以產生一反應產物。
- 26.如請求項 25 所述之設備，其中該設備包含一製程控制系統，該製程控制系統配置成實現該降低溫度區域中之選定溫度及壓力條件。

- 27.如請求項 26 所述之設備，其中該等選定溫度及壓力條件包括一冷凍溫度範圍內之溫度及一真空壓力範圍內之壓力。
- 28.如請求項 25 所述之設備，其中該中間體物質與該氣體試劑之該未反應部分之間的反應發生在該降低溫度區域之一表面處或表面上。
- 29.如請求項 25 所述之設備，配置該設備，使得該氣體試劑及中間體物質經歷一縮合反應。
- 30.如請求項 25 所述之設備，其中該降低溫度區域由液氮冷卻。
- 31.如請求項 25 所述之設備，該設備進一步包含一通道，該通道用於使額外氣體試劑流入該降低溫度區域中，以驅動該降低溫度區域中之反應朝向一所需反應產物。
- 32.如請求項 25 所述之設備，其中該中間體物質與該氣體試劑之該未反應部分之間的反應發生在該降低溫度區域之一表面處或表面上，該設備進一步包含一延伸表面結構，該延伸表面結構在該表面上或與該表面結合，用於冷卻該降低溫度區域。

- 33.如請求項 25 所述之設備，其中該中間體物質與該氣體試劑之該未反應部分之間的反應發生在該降低溫度區域之一表面處或表面上，該設備進一步包含一冷卻器，該冷卻器用於冷卻該降低溫度區域。
- 34.如請求項 25 所述之設備，其中該降低溫度區域包括一回收設備，該回收設備用於自一反應混合物回收該反應產物，該反應混合物在該中間體物質與該氣體試劑之該未反應部分之間的該反應中產生。
- 35.如請求項 34 所述之設備，其中該回收設備包括一冷凍蒸餾設備。
- 36.如請求項 34 所述之設備，其中該降低溫度區域包括一冷凝阱，且該回收設備包括至少一個額外冷凝阱。
- 37.如請求項 25 所述之設備，其中該反應區域之至少一個構件與該降低溫度區域熱隔離。
- 38.如請求項 1 所述之設備，該設備中包含一含硼組合物或含硼殘餘物。
- 39.如請求項 38 所述之設備，其中該含硼組合物含有 BF_3

及 B_2F_4 中之至少一者。

40. 如請求項 1 所述之設備，該設備包含兩個或兩個以上反應區域，該等反應區域係用於准許在一選定反應區域中補充該固體材料而不中斷該設備之操作。

41. 如請求項 40 所述之設備，其中該兩個或兩個以上反應區域以一隔開關係配置，或其中該兩個或兩個以上反應區域以一等距隔開關係配置。

42. 如請求項 40 所述之設備，其中該兩個或兩個以上反應區域安置成與該降低溫度區域之一內部空腔流體流動相通，且該兩個或兩個以上反應區域自該降低溫度區域之一外表面向外徑向延伸。

43. 如請求項 1 所述之設備，其中該反應區域配置成用於該氣體試劑與固體材料之多程接觸。

44. 如請求項 25 所述之設備，其中該反應區域及降低溫度區域分別由反應腔室界定，該等反應腔室以氣體流動相通彼此耦接。

45. 一種形成一最終產物的方法，該最終產物為一中間產物與一反應物氣體之一反應產物，其中該中間產物為該反

應物氣體與一反應性固體之一氣體反應產物，該方法包含以下步驟：在一第一反應區中進行該反應物氣體與反應性固體之一反應，以及在一第二反應區中進行該反應物氣體與中間產物之一反應，其中該第一反應區中之該反應物氣體與反應性固體之該反應係可逆的。

46.如請求項 45 所述之方法，其中該第一反應區在 1000°C 至 2200°C 之一範圍內之溫度下操作，且該第二反應區在冷凍溫度下操作。

47.如請求項 45 所述之方法，其中反應物氣體及中間產物沿該第一反應區之一長度以隔開之間隔流動至該第二反應區。

48.如請求項 45 所述之方法，其中該反應物氣體包含三氟化硼，該反應性固體包含硼，該中間產物包含氟化硼，且該最終產物包含四氟化二硼。

49.如請求項 45 所述之方法，其中該反應物氣體及反應性固體中之至少一者包含一含硼材料，該含硼材料富含超過天然豐度的同位素 ^{10}B 及 ^{11}B 中之其中一者。

50.如請求項 49 所述之方法，其中該含硼材料富含超過天然豐度的同位素 ^{10}B 。

51.如請求項 49 所述之方法，其中該含硼材料富含超過天然豐度的同位素 ^{11}B 。

52.如請求項 45 所述之方法，其中利用該最終產物作為一前驅物以生成一離子植入物質。

53.如請求項 52 所述之方法，其中在一基板中植入該離子植入物質。

54.如請求項 48 所述之方法，該方法進一步包含以下步驟：
定期清潔該第一反應區及該第二反應區中之至少一反應區。

55.如請求項 54 所述之方法，其中該定期清潔包含使用二氟化氬作為一清潔劑。

56.如請求項 45 所述之方法，該方法進一步包含以下步驟：
自一反應混合物回收該最終產物，該反應混合物由該第二反應區中之該反應物氣體與中間產物之該反應生成。

57.如請求項 56 所述之方法，其中該回收包含冷凍蒸餾。

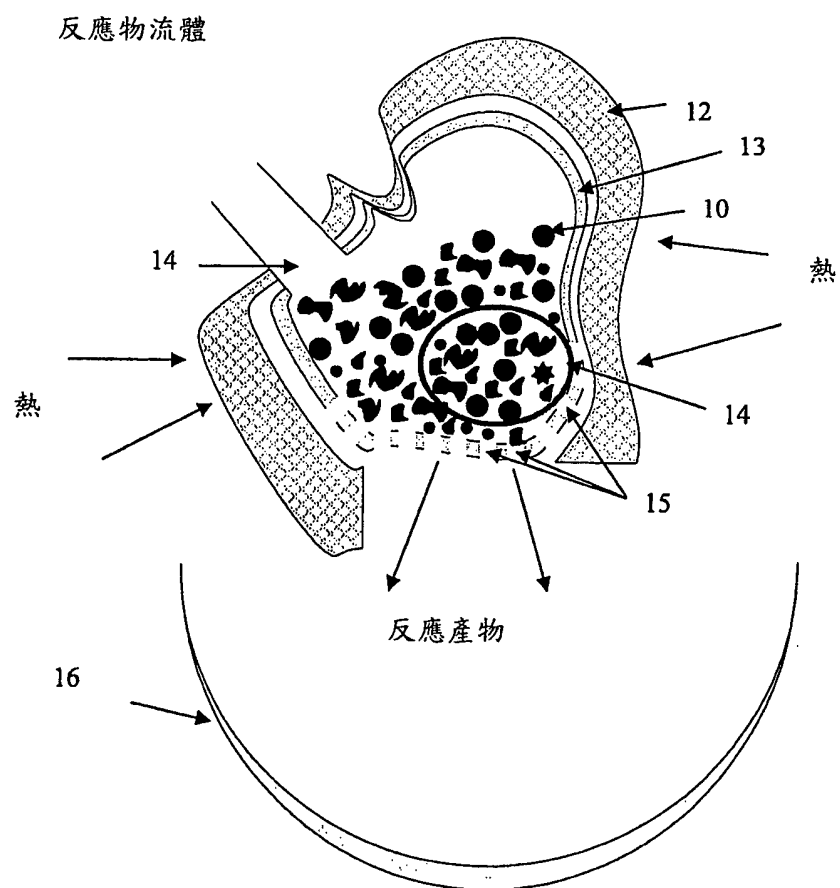
58.如請求項 56 所述之方法，其中該回收包含該最終產物

之阱間回收。

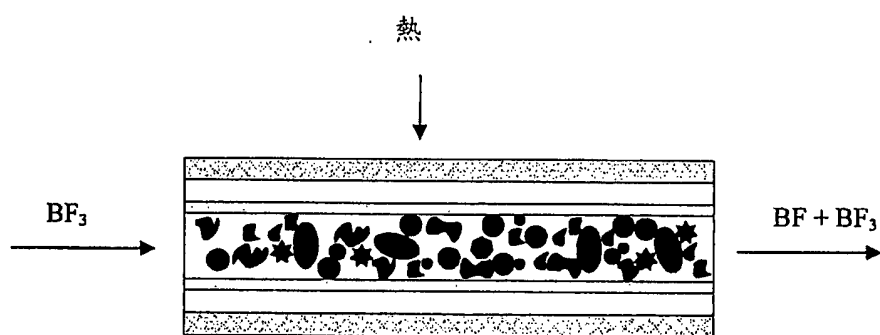
59.如請求項 56 所述之方法，其中該第二反應區中之該反應物氣體與中間產物之該反應形成化學式 B_xF_y 之氟化硼，其中 $x > 2$ 且 y 具有符合 x 之任何化學計量值，且該方法包含以下步驟：回收或移除化學式 B_xF_y 之該氟化硼，而不介導化學式 B_xF_y 之該氟化硼之即時分解。

60.如請求項 59 所述之方法，其中該回收或移除化學式 B_xF_y 之該氟化硼而不介導化學式 B_xF_y 之該氟化硼之即時分解之步驟包含以下步驟：以一溫度遞增受控加溫化學式 B_xF_y 之該氟化硼，該溫度遞增有效防止 B_xF_y 之快速分解。

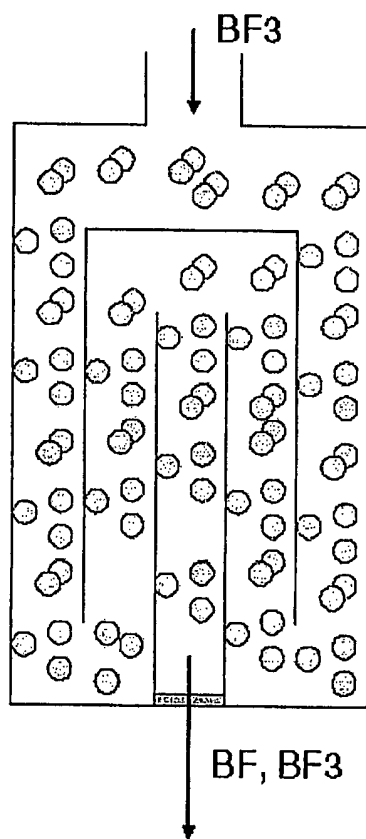
61.如請求項 60 所述之方法，其中該分佈包含加溫至 0°C 至 2°C 之一範圍內的溫度，繼之以緩慢升溫至 10°C 至 20°C 之一範圍內的溫度。



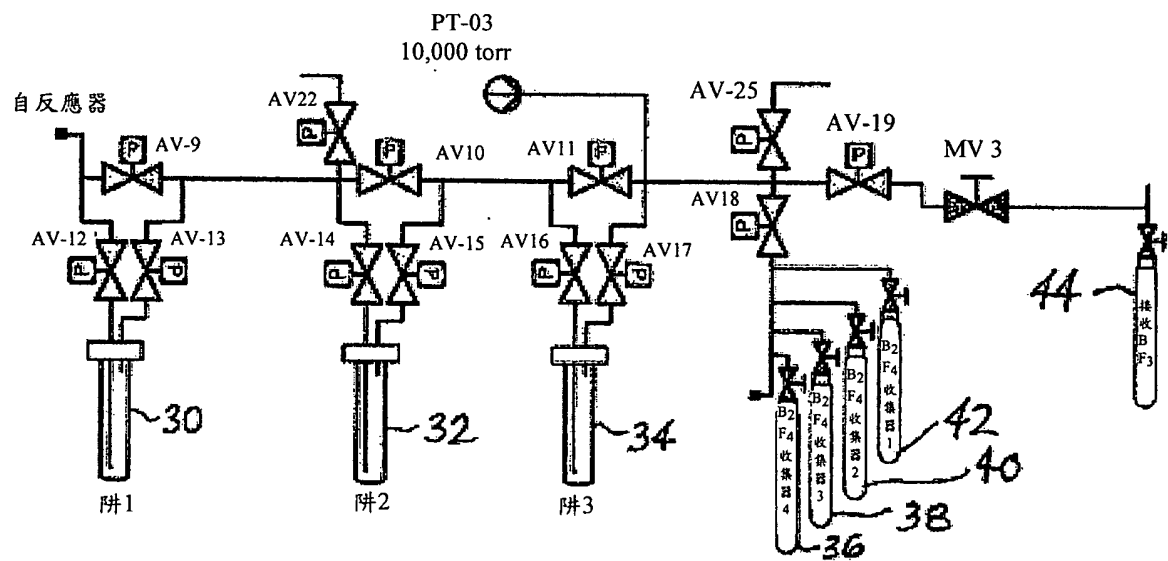
第1圖



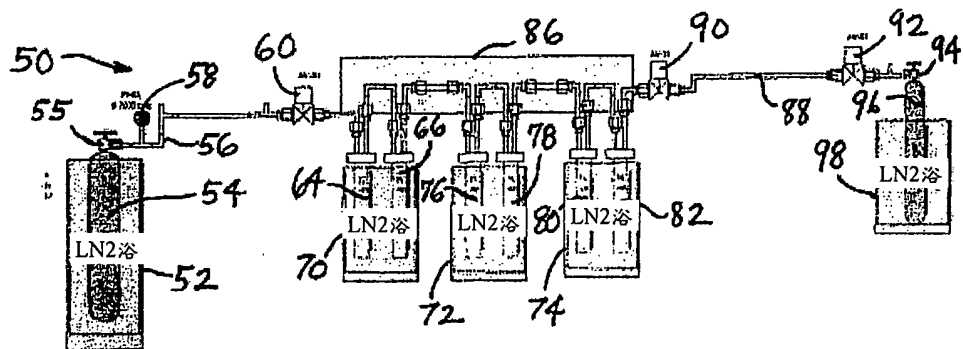
第2圖



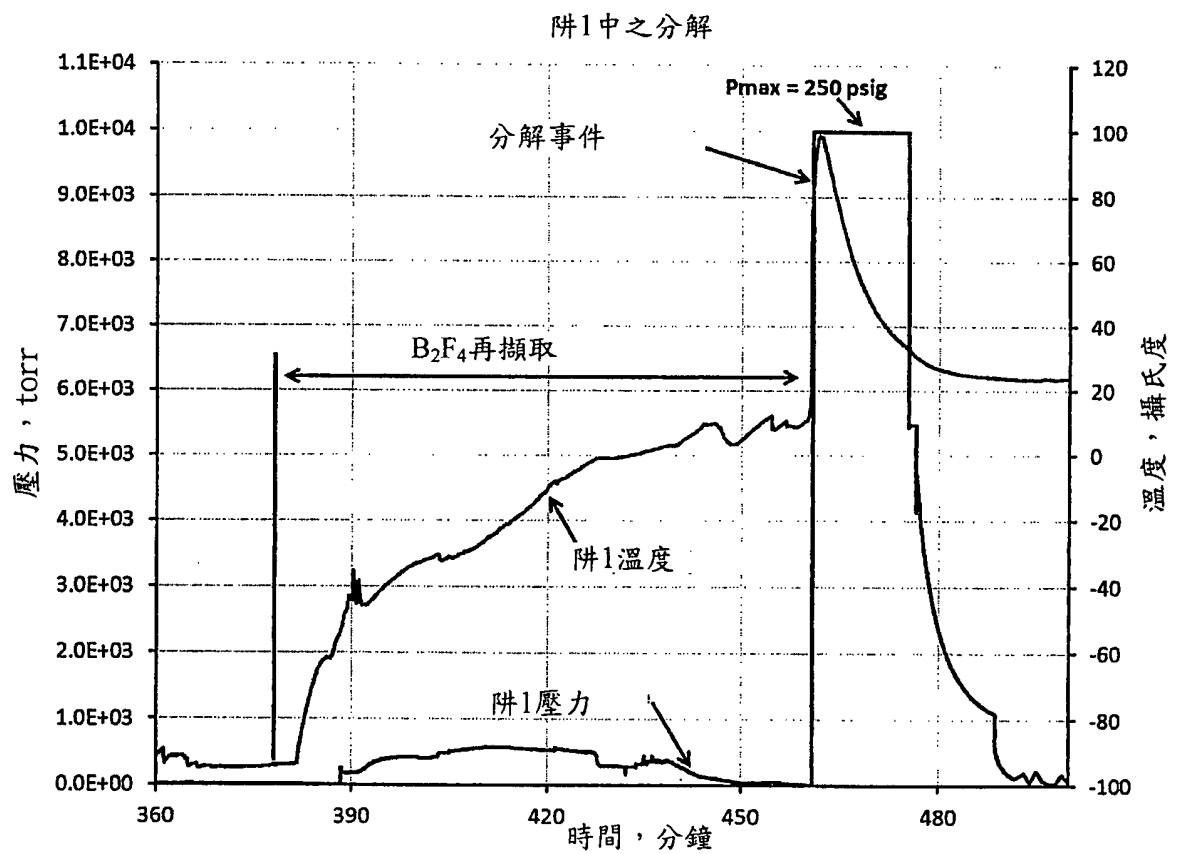
第3圖



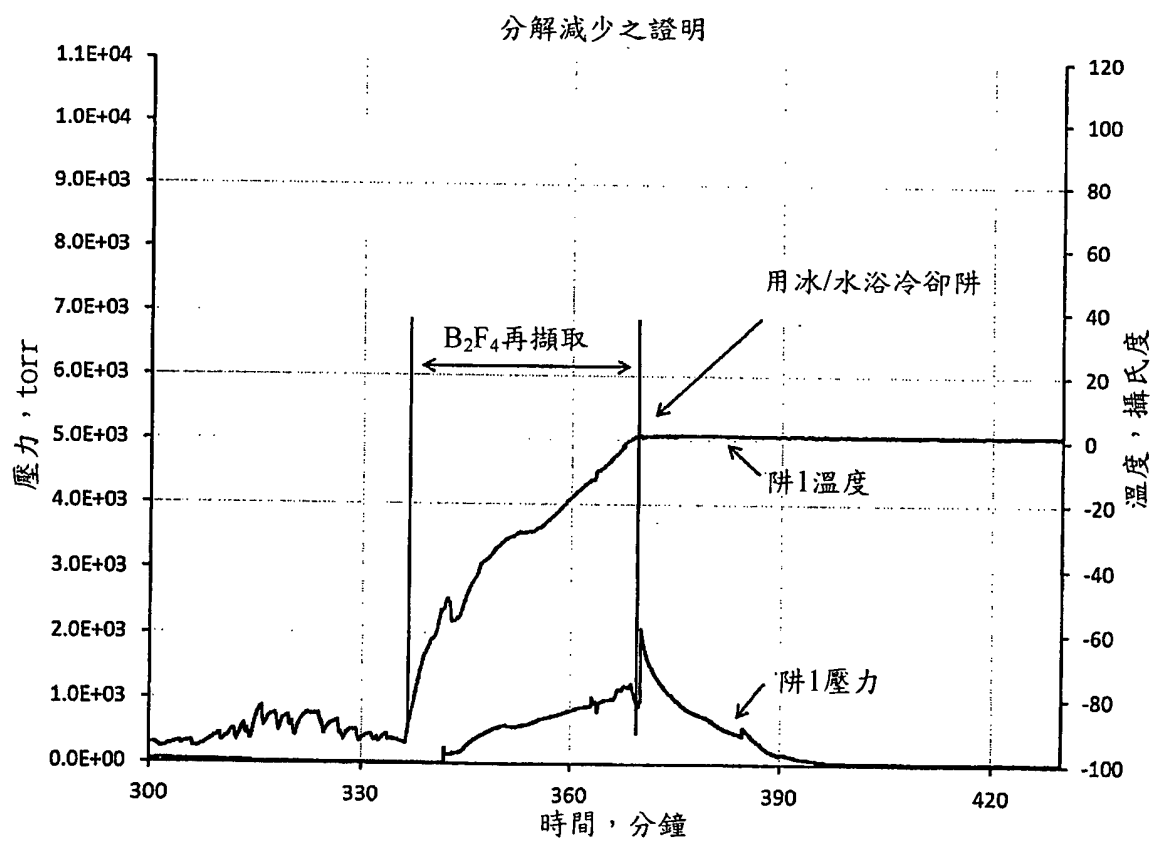
第4圖



第5圖



第6圖



第7圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	固體反應物	12	反應空腔
13	外殼	14	入口/反應區
15	穿孔	16	冷凝阱

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無