



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월19일

(11) 등록번호 10-1586868

(24) 등록일자 2016년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C01B 6/10* (2006.01) *C01B 6/34* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7010911

(22) 출원일자(국제) 2008년11월03일

심사청구일자 2013년10월31일

(85) 번역문제출일자 2010년05월18일

(65) 공개번호 10-2010-0099126

(43) 공개일자 2010년09월10일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/012473

(87) 국제공개번호 WO 2009/058408

국제공개일자 2009년05월07일

(30) 우선권주장

61/001,633 2007년11월02일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070085067 A\*

KR1020070004640 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

세미이엡, 인코포레이티드

미합중국, 매사추세츠 01862, 빌레리카, 유니트 21호, 설리반 로드 34

(72) 발명자

쿡 케빈 에스

캐나다 엔에스 비4비 1에스5 해몬즈 플레인스 버지니아 드라이브 70

옥스포드 마크

캐나다 엔에스 비3지 0비2 이스턴 페시지 델크래프트 코트35

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 5 항

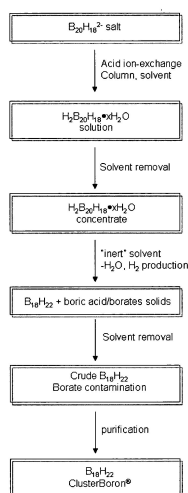
심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 클러스터붕소를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 클러스터붕소( $B_{18}H_{22}$ )의 합성을 위한 새로운 방법을 제공한다. 본 발명의 바람직한 방법은 고수율 및 고순도로  $B_{18}H_{22}$ 을 생산하기 위한  $B_{20}H_{18}^{2-}$ 의 공액 산의 생성 및 용액 내 산의 분해를 포함한다. 본 발명은 동위원소 추가로 농축 보란, 특히 동위원소 농축  $^{10}B_{18}H_{22}$  및  $^{11}B_{18}H_{22}$ 을 제공한다.

대표도 - 도1



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 단계를 포함하는,  $B_{18}H_{22}$ 을 합성하는 방법:

- (a) 제1 용매 내 보란 음이온  $B_{20}H_{18}^{2-}$ 의 염을 산과 접촉시켜  $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 의 용액을 생성하는 단계(여기서 제1 용매는 수성 및 비-수성 용매의 혼합물이며, 상기 비-수성 용매는 부피로 1 내지 99%의 아세토니트릴을 포함하고, 상기 산은 2 미만의 pKa를 갖는 유기산 또는 무기산이거나 산성 이온-교환 수지임); 및
- (b) 아렌 용매로부터 선택되고 시스템 내에서 화학적 불활성으로 남는  $B_{18}H_{22}$  가용화 용매의 존재 하에, 반응 용기로부터 물을 제거하여,  $B_{18}H_{22}$ 를 생성하는 단계(여기서,  $B_{18}H_{22}$ 는 단계 (b) 전에 고체 상태로 생성되지 않음).

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 (a) 이후에  $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 을 포함하는 혼합물을 농축하는 단계를 추가로 더 포함하는 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 단계 (b) 이후에 (i) 여과 및/또는 (ii) 반응 혼합물의 농축, 용해 용매 내로의  $B_{18}H_{22}$ 의 용해 및 부산물의 여과를 통해 반응 혼합물로부터 불용성 부산물을 분리하는 단계를 더 포함하며, 상기 용해 용매는 알칸, 에테르, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 것인 방법.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응 용기로부터 물 제거는 딥 스타크 수분 트랩 내에서 90℃ 내지 120℃의 온도에서 톨루엔이 존재하는 하에서 일어나는 단계인 것인 방법.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 생성물  $B_{18}H_{22}$  내 존재하는 붕소 원자의 적어도 99%가  $^{11}B$ 인 것인 방법.

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 출원은 그 전체가 본 명세서에 참고로 포함되는, 2007년 11월 2일자로 출원된 미국 가출원 제61/001633호의 우선권을 주장한다.

[0002] 본 발명은 일반적으로 클러스터붕소(ClusterBoron)로 판매되는, 신(syn) 및 안티(anti) 이성질체의 혼합물로서  $B_{18}H_{22}$ 을 합성하는 방법을 제공한다. 본 발명은 상기에 언급된 방법에 의해 제조된 동위원소 농축  $B_{18}H_{22}$ 을 추가로 제공한다. 구체적으로, 본 발명은 자연 존재비  $B_{18}H_{22}$ ,  $^{10}B$ -농축  $B_{18}H_{22}$  및  $^{11}B$ -농축  $B_{18}H_{22}$ 의 제조에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0003] 큰 수소화붕소 화합물은 반도체 제작 시 붕소 도핑된 P-형 불순물 영역을 위한 중요한 공급 원료(feed stock)가 되어왔다. 더욱 구체적으로, 높은 분자량 수소화붕소 화합물, 예를 들어, 적어도 5개의 붕소 원자 클러스터를 포함하는 수소화붕소 화합물이 분자 붕소 주입을 위한 바람직한 붕소 원자 공급 원료이다.
- [0004] 최신 반도체 기술의 중요한 관점은 더 작고 더 빠른 소자의 지속적인 개발이다. 이 과정을 소위 스케일링(scaling)이라고 한다. 스케일링은 석판 공정법의 계속적인 진전에 의해 추진되며, 집적 회로를 포함하는 반도체 기관에서 점점 더 소형화되는 특징의 정의(definition)를 허용한다. 일반적으로 허용되는 스케일링 이론은, 반도체 장치 디자인의 모든 면을 동시에, 즉 각각의 기술 또는 스케일링 노드에서 적절히 리사이징함에 있어서 칩 제작자를 안내하기 위해 개발되어 왔다. 이온 주입 공정에의 스케일링의 가장 큰 영향은 접합(junction) 깊이의 스케일링이며, 장치 치수가 감소함에 따라 점점 더 얇은 접합이 필요하다. 집적 회로 기술 스케일링으로서의 이러한 점점 더 얇은 접합을 필요로 하는 것은 하기 필요 조건으로 바뀌 말할 수 있다: 이온 주입 에너지는 각각의 스케일링 단계에서 감소되어야 한다. 현대의 서브-0.13 마이크론 장치에 의해 요구되는 극단적으로 얇은 접합은 초박형 접합("Ultra-Shallow Junctions") 또는 USJs라는 용어로 불린다.
- [0005] 붕소 도핑된 P-형 접합을 제조하는 방법은 붕소를 사용한 이온-주입 공정에서의 어려움으로 인해 곤란을 겪어왔다. 경량인(MW=10.8), 단일 붕소 원자는 규소 기관으로 더 깊게 침투할 수 있고 어닐링 또는 기타 고온 공정 동안에 기관 격자 전체에 걸쳐 급속하게 확산될 수 있다.
- [0006] 붕소 클러스터 또는 케이지, 예를 들어, 보란은 분자 붕소 중을 덜 침투시키면서 반도체 기관에 전달하기 위한 공급 원료로서 연구되어 왔다. 국제특허 출원 제PCT/US03/20197호를 참고하시오.
- [0007] 큰 수소화붕소 화합물, 즉 5개 및 약 100개 사이의 붕소 원자를 갖는 붕소 화합물은 반도체 기관에 붕소 원자를 전달하기 위한 분자 이온 주입 방법에 사용하기에 바람직하다. 전형적으로, 수소화붕소 화합물의 이성질체가 존재할 수 있다. 즉 상이한 화학적 특성을 갖지만 동일한 개수의 붕소 및 수소 원자를 갖는 수소화붕소, 즉 구조 이성질체 또는 입체 이성질체가 존재할 수 있다. 또한, 동일한 개수의 붕소 원자를 갖지만 상이한 개수의 수소 원자를 갖는 2개 이상의 관련된 수소화붕소 화합물이 다양한 크기의 붕소 클러스터에 대해 분리되어 왔다. 예를 들어, 펜타보란(9) 및 헵타보란(11)은 각각  $B_5H_9$  및  $B_7H_{11}$ 의 화학식을 갖는다. 이러한 화합물은 종종 클로소(closo)( $B_nH_n$ ), 니도(nido)( $B_nH_{n+2}$ ), 아라크노(arachno)( $B_nH_{n+4}$ ), 하이포(hypho)( $B_nH_{n+6}$ ), 컨정크토(conjuncto)( $B_nH_{n+8}$ ), 등으로 분류된다. 따라서, 이성질체 및 다양한 양의 수소를 포함하는 화합물을 포함하는, 상이한 수소화붕소 종은 종종 n개의 붕소 원자를 갖는 수소화붕소로 알려진다. 제임스 등은 다양한 거대다면체(macropolyhedral) 보란 및 n개의 붕소 원자 및 다양한 양의 수소를 갖는 공지된 화합물의 검토를 제공하고 있다(Jemmis, E.D.; Balakrishnarajan, M.M.; Pancharatna, P.D., Electronic Requirements for Macropolyhedral Borans. Chem. Rev. 2002, 102, 93-144; Jemmis, E.D.; Balakrishnarajan, M.M.; Pancharatna, P. D., A unifying Electron-Counting Rule for Macropolyhedral Borans, metallaborans, and Metallocenes. J. Amer. Chem. Soc. 2001, 123, 4313-4323).
- [0008] 이성질체의 혼합물 및 n-붕소 원자 함유 수소화붕소의 혼합물은 기술된 주입 방법에 사용하기에 적합하다. 수소화붕소 혼합물의 이온화 공정에 의해 형성된 분자 이온은 균일하고 좁은 중량 분포를 가질 것이다.
- [0009] 큰 수소화붕소 분자, 예컨대, 12개 초과인 붕소 원자를 갖는 수소화붕소 분자의 제조를 위한 현재의 합성 기술은 종종 복잡한 합성 공정, 낮은 분리 수율, 및/또는 일관성 없는 재현성으로 인해 곤란을 겪었다.
- [0010] 이성질체의 혼합물로서  $B_{18}H_{22}$ 의 제조를 위해 문헌에 보고된 다양한 합성 경로가 있다고 하더라도, 이들은 길고, 종종 현저하게 낮은 수율을 초래하고, 신뢰할 수 없으며, 합성과 관련된 안정성 문제를 가지고 있다.
- [0011] 따라서  $B_{18}H_{22}$ 의 제조를 위한 새로운 방법을 개발하는 것이 바람직할 수 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0012] 본 발명자들은 옥타데카보란,  $B_{18}H_{22}$ 의 제조를 위한 새로운 방법을 발견하였다. 본 발명은 다량의  $B_{18}H_{22}$ 의 용이한 합성 및 정제에 특히 유용하다. 본 발명은 또한 동위원소-농축  $B_{18}H_{22}$ 에 관한 것이다. 반면, 정의에 의해, "농축된"은 붕소 동위원소 자연 존재비의 변경을 의미한다. 공급원에 따라  $^{10}B$  동위원소의 자연 존재비는 19.10 % 내지 20.31 %의 범위이고  $^{11}B$  동위원소의 자연 존재비는 80.90 % 내지 79.69 %의 범위이다.
- [0013] 전형적인  $B_{18}H_{22}$  분자 이온 빔은 2개의 자연 발생적인 동위원소에 기인한 질량의 변화뿐만 아니라 분자 이온으로부터의 다양한 개수의 수소 손실에 기인한 광범위한 범위의 이온 질량을 포함한다. 반도체 제작에 사용된 주입기 장치에서 질량 선택이 가능하기 때문에,  $B_{18}H_{22}$ 에서 동위원소 농축 붕소의 사용은 질량의 퍼짐(spread)을 상당히 감소시킬 수 있으며, 그로 인해 원하는 주입 종의 증가된 빔류(beam current)를 제공한다. 따라서,  $^{11}B$  및  $^{10}B$  동위원소 농축  $B_{18}H_{22}$ 가 또한 상당한 관심의 대상이 된다.
- [0014] 일 양상에서, 본 발명은 옥타데카보란( $B_{18}H_{22}$ )을 합성하는 방법을 제공하는데, 본 방법은 (a) 보란 음이온  $B_{20}H_{18}^{2-}$ 의 염을 산과 접촉시켜  $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 를 생성하는 단계; 및 (b) 시스템 내에서 본질적으로 화학적 불활성으로 남는  $B_{18}H_{22}$  가용화 용매의 존재 하에서 반응 용기로부터 물을 제거하는 단계를 포함한다.
- [0015] 특정 양상에서, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 방법에 의해  $B_{18}H_{22}$ 를 합성하는 것을 제공한다:
- [0016] (a) 용매 내 보란 음이온  $B_{20}H_{18}^{2-}$ 의 염을 산성 이온-교환수지와 접촉시켜  $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 의 용액을 생성하는 단계;
- [0017] (b)  $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 를 포함하는 혼합물을 농축하는 단계;
- [0018] (c) 시스템 내에서 본질적으로 화학적 불활성으로 남는  $B_{18}H_{22}$  가용화 용매의 존재 하에서 반응 용기로부터 물을 제거하는 단계;
- [0019] (d) (i) 여과 및/또는 (ii) 반응 용매의 농축, 지방족 용매 내로의  $B_{18}H_{22}$ 의 용해 및 부산물의 여과를 통한 반응 혼합물로부터 불용성 부산물을 분리하는 단계; 및
- [0020] (e) 용매를 제거함으로써  $B_{18}H_{22}$ 를 분리하는 단계.
- [0021] 이러한 바람직한 공정은 작업 공정도에 도식적으로 나타난다(도 1). 본 발명의 바람직한 방법은 동위원소적으로 순수한  $B_{18}H_{22}$  및  $B_{18}H_{22}$ 의 구조 이성질체 혼합물을 제조하는데 적합하다. 즉, 본 발명의 방법은 이온 주입에 적합한 분자 이온 빔을 형성할 수 있는  $B_{18}H_{22}$  및 기타 적용에 사용하기 위한 고순도  $B_{18}H_{22}$ 를 제공한다.
- [0022] 본 발명의 일부 양상에서,  $B_{20}H_{18}^{2-}$  음이온의  $B_{20}H_{18}^{2-}$  염 용액은 산 이온-교환 수지와 접촉하고  $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 의 결과 용액은 대부분의 용매를 제거함으로써 농축된다.  $B_{20}H_{18}^{2-}$  염 및  $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 이 모두 용해되지만 파괴되지는 않는 용매 또는 용매 혼합물이 바람직하다. 이러한 용매 및 용매 혼합물에는 물, 알코올, 니트릴, 에테르, 사이클릭 에테르, 설펜, 등이 포함될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일부 양상에서, 보란 음이온의 양이온을 양자로 교환할 수 있는 임의의 산성 이온-교환 수지는 본 발명에 의해 제공되는  $B_{18}H_{22}$ 를 합성하는 방법에 사용하기에 적합하다. 바람직한 산성 이온-교환 수지에는 보란 염의 양이온을 양자로 교환할 수 있는 복수 개의 산성 관능기를 갖는 교차-결합된, 용매-불용성 수지가 포함된다. 특정 바람직한 산성 이온-교환 수지에는 복수 개의 설펜산 잔기를 포함하는 방향족 또는 부분적 방향족 중합체가 포함되고, 더욱 바람직하게는 교차-결합된 이러한 방향족 또는 부분적 방향족 중합체가 포함된다.
- [0024]  $B_{18}H_{22}$ 는 시스템으로부터 동시의 물 제거와 함께 농축물을 화학적으로 불활성인 용매와 접촉시켜 생성된다. 이론에 구속되는 것을 원치 않으면서, 수화된 하이드로늄(hydronium) 이온 염,  $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ (여기서 x는 양의 실수임)으로부터 결정화의 물 및 기타 용매의 제거에 도움이 되는 조건은 또한 부분적 하이드로늄 이온 분해를 유도하는데 적합하다. 전형적으로, 바람직한 분해 조건은 딘 스타크 트랩(Dean Stark trap), 수분 트랩, 수분 소거기의 사용 또는 수화된 하이드로늄 염과 하나 이상의 건조제와의 접촉을 포함한다. 건조제에는 분자 체, 오산화

인, 알루미늄, 실리카, 규산염 등, 또는 이들의 조합이 포함될 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 반응 용매는  $B_{18}H_{22}$  또는 임의의 출발 물질 또는 반응 과정 중에 생성된 중간체의 분해를 유발하지 않아야 한다. 이들에는 방향족 및 아렌 용매, 알칸 용매, 에테르, 설펜, 에스테르, 등이 포함되지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 시스템으로부터의 물 제거를 촉진하는 반응 온도는  $0^{\circ}C$  내지 약  $250^{\circ}C$ 의 범위이다.

[0025] 바람직한 양상에서, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 방법에 의해  $B_{18}H_{22}$ 를 합성하는 것을 제공한다:

[0026] (a) 부피로 6:1 아세트니트릴:물 용매 혼합물 내 보란 음이온  $B_{20}H_{18}^{2-}$ 을 앰버라이트(Amberlite) 산 이온-교환수지와 접촉시켜  $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 의 용액을 생성하는 단계;

[0027] (b)  $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 을 포함하는 혼합물을 농축하는 단계;

[0028] (c) 딥 스타크 수분 트랩의 사용을 통해 뜨거운 톨루엔( $90^{\circ}C$  내지  $120^{\circ}C$ )의 존재 하에서 반응 용기로부터 물을 제거하는 단계(예를 들어, 도 2 참조);

[0029] (d) 여과를 통해 반응 혼합물로부터 불용성 부산물을 분리하는 단계;

[0030] (e) 톨루엔을 제거하거나 농축하여 붕산 및 붕산염으로 오염된 조  $B_{18}H_{22}$ 를 얻는 단계;

[0031] (f) 조  $B_{18}H_{22}$ 을 핵산 내로 용해시키고 불용성 물질을 여과하는 단계; 및

[0032] (g) 핵산을 제거하여  $B_{18}H_{22}$ 을 분리하는 단계

[0033] 본 발명의 바람직한 방법은 이온 주입에 적합한 분자 이온 빔을 형성할 수 있는  $B_{18}H_{22}$  및 기타 적용에 사용하기 위한 고순도  $B_{18}H_{22}$ 를 제공하기에 적합하다.

[0034] 높은 분리 수율(>50%) 및 적은 합성 절차로  $B_{18}H_{22}$ 를 제공하는 합성 방법은 동위원소 농축  $B_{18}H_{22}$ , 예컨대, 자연 존재비를 초과하는  $^{10}B$  또는  $^{11}B$ 의 동위원소 농축을 제조하는데 사용하기에 적합하다. 동위원소 농축  $^{10}B$  또는  $^{11}B$ ,  $B_{18}H_{22}$ 의 제조는 제한된 개수의 합성 단계, 질량 효율, 및 높은 전체 합성 수율( $B_{20}H_{18}^{2-}$ 로부터 >65 %)로 인해 본 발명의 합성 방법을 사용하는 것이 실용적이다.

[0035] 본 발명의 다른 양상은 하기에 기술된다.

### 과제의 해결 수단

[0036] 도 1은 본 발명의 특히 바람직한 공정을 나타낸다.

[0037] 상기에 논의된 바와 같이, 상기 방법에서, 물은 예컨대 수분 트랩, 수분 소거기, 또는 분자 체, 오산화인, 알루미늄, 실리카, 규산염 등, 또는 이들의 조합과 같은 하나 이상의 건조제의 사용을 포함하는 다양한 방법에 의해 반응 혼합물로부터 제거될 수 있다. 딥-스타크 트랩은 도 2에 예시된 바와 같이 그렇게 바람직할 수 있다.

[0038] 본 발명의 방법에서,  $^{10}B$  원자의 동위원소 농축이 적당히 자연 존재비를 초과할 수 있고, 예컨대 생성물  $B_{18}H_{22}$  내에 존재하는 붕소 원자의 적어도 약 50%가  $^{10}B$ 이거나, 생성물  $B_{18}H_{22}$  내에 존재하는 붕소 원자의 적어도 약 80%가  $^{10}B$ 이거나, 생성물  $B_{18}H_{22}$  내에 존재하는 붕소 원자의 적어도 약 90%가  $^{10}B$ 이거나, 생성물  $B_{18}H_{22}$  내에 존재하는 붕소 원자의 적어도 약 95%가  $^{10}B$ 이거나, 생성물  $B_{18}H_{22}$  내에 존재하는 붕소 원자의 적어도 약 99%가  $^{10}B$ 이다.

[0039] 본 발명의 방법에서,  $^{11}B$  원자의 동위원소 농축은 적당히 자연 존재비를 초과할 수 있고, 예컨대 생성물  $B_{18}H_{22}$  내에 존재하는 붕소 원자의 적어도 약 90%가  $^{11}B$ 이거나, 생성물  $B_{18}H_{22}$  내에 존재하는 붕소 원자의 적어도 약 95%가  $^{11}B$ 이거나, 생성물  $B_{18}H_{22}$  내에 존재하는 붕소 원자의 적어도 약 99%가  $^{11}B$ 이다.

**발명의 효과**

[0040] 본 발명은 다량의  $B_{18}H_{22}$ 의 용이한 합성 및 정제에 특히 유용하다.

**도면의 간단한 설명**

[0041] 도 1은 본 발명의 바람직한 공정을 도식적으로 나타낸다.

도 2는 본 발명의 바람직한 공정에 따른 반응 기구(set-up)의 사용을 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0042] 도 1은 본 발명의 특히 바람직한 공정을 나타낸다.

[0043] 상기에 논의된 바와 같이, 상기 방법에서, 물은 예컨대 수분 트랩, 수분 소거기, 또는 분자 체, 오산화인, 알루미늄, 실리카, 규산염 등, 또는 이들의 조합과 같은 하나 이상의 건조제의 사용을 포함하는 다양한 방법에 의해 반응 혼합물로부터 제거될 수 있다. 단-스타크 트랩은 도 2에 예시된 바와 같이 그렇게 바람직할 수 있다.

[0044] 본 발명의 방법에서,  $^{10}B$  원자의 동위원소 농축이 적당히 자연 존재비를 초과할 수 있고, 예컨대 생성물  $B_{18}H_{22}$  내에 존재하는 붕소 원자의 적어도 약 50%가  $^{10}B$ 이거나, 생성물  $B_{18}H_{22}$  내에 존재하는 붕소 원자의 적어도 약 80%가  $^{10}B$ 이거나, 생성물  $B_{18}H_{22}$  내에 존재하는 붕소 원자의 적어도 약 90%가  $^{10}B$ 이거나, 생성물  $B_{18}H_{22}$  내에 존재하는 붕소 원자의 적어도 약 95%가  $^{10}B$ 이거나, 생성물  $B_{18}H_{22}$  내에 존재하는 붕소 원자의 적어도 약 99%가  $^{10}B$ 이다.

[0045] 본 발명의 방법에서,  $^{11}B$  원자의 동위원소 농축은 적당히 자연 존재비를 초과할 수 있고, 예컨대 생성물  $B_{18}H_{22}$  내에 존재하는 붕소 원자의 적어도 약 90%가  $^{11}B$ 이거나, 생성물  $B_{18}H_{22}$  내에 존재하는 붕소 원자의 적어도 약 95%가  $^{11}B$ 이거나, 생성물  $B_{18}H_{22}$  내에 존재하는 붕소 원자의 적어도 약 99%가  $^{11}B$ 이다.

[0046] 본 발명은 이제 일반적으로 기술된 것이며, 이는 단지 본 발명의 특정 양상 및 실시형태의 설명을 목적으로 포함되고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는, 하기 실시예를 참고로 하여 더욱 용이하게 이해될 것이다.

[0047] 실시예 1

[0048]  $(HNEt_3)_2B_{10}H_{10}$  (333.0 g, 1.03 mol)으로부터 제조된 재-결정화되지만 건조되지 않은  $(HNEt_3)_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 를 3 L의 아세토니트릴 및 500 mL의 물에 용해시킨다. 이어서 이 용액을 10 kg 칼럼의 앰버라이트 IR-120 산 이온 교환 수지와 접촉시킨다.  $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$  용액을 추가의 3 L의 아세토니트릴로 용출하고 용출물과 세척액을 혼합한다. 혼합물을 농축하여 점성의 황색 오일을 수득하고 혼합물을 도 3에 나타낸 플라스크로 옮긴다. 1.5 L의 톨루엔을 첨가하고 딥 스타크 트랩을 부가적인 톨루엔으로 충전한다. 45분간 아르곤으로 정화한 후, 이 용액을 빠른 교반 하에 환류시킨다. 반응물로부터 대부분의 물을 제거한 후, 수소 발생이 현저히 증가하고 침전물이 형성되기 시작한다. 수소 발생이 정지할 때, 반응물을 냉각하고 불용성 물질을 여과하여 제거한다. 톨루엔 용액을 건조될 때까지 농축하여 4 L의 헥산으로 추출되는 밝은 황색 분말을 수득한다. 임의의 불용성 물질을 여과로 제거한다. 헥산 용액을 제거하여 흰색 내지 회색이 도는 흰색  $B_{18}H_{22}$  (77.4 g, 69.1 %)를 수득한다.

[0049] 실시예 2

[0050]  $(HNEt_3)_2^{11}B_{10}H_{10}$  (5.00 g, 15.4 mmol)으로부터 제조된 재-결정화되지만 건조되지 않은  $(HNEt_3)_2^{11}B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 를 200 mL의 아세토니트릴 및 25 mL의 물에 용해시킨다. 이어서 이 용액을 500 g 칼럼의 앰버라이트 IR-120 산 이온



교환 수지와 접촉시킨다.  $H_2^{11}B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$  용액을 추가의 300 mL의 아세토니트릴로 용출하고 용출물과 세척액을 혼합한다. 혼합물을 농축하여 점성의 황색 오일을 수득하고 혼합물을 도 3에 나타낸 플라스크로 옮긴다. 150 mL의 톨루엔을 첨가하고 딥 스타크 트랩을 부가적인 톨루엔으로 충전한다. 45분간 아르곤으로 정화한 후, 이 용액을 빠른 교반 하에 환류시킨다. 반응물로부터 대부분의 물을 제거한 후, 수소 발생이 현저히 증가하고 침전물이 형성되기 시작한다. 수소 발생이 정지할 때, 반응물을 냉각하고 불용성 물질을 여과하여 제거한다. 톨루엔 용액을 건조될 때까지 농축하여 200 mL의 헥산으로 추출되는 밝은 황색 분말을 수득한다. 헥산 용액을 제거하여 흰색 내지 회색이 도는 흰색  $^{11}B_{18}H_{22}$  (1.17 g, 69.0 %)를 수득한다.  $^{11}B$  농축은 출발 물질의 것(> 98.6 %  $^{11}B$  동위원소 농축)인 것으로 결정되었다.

[0051] 본 발명은 그의 바람직한 실시형태를 참고로 더욱 상세히 기술되었다. 그러나, 명세서를 고려하여, 당해 분야의 숙련자가 본 발명의 요지 및 범주 내에서 변경 및 개선을 만들 수 있음이 이해될 것이다.

[0052] 참조:

[0053] Jemmis, E.D.; Balakrishnarajan, M.M.; Pancharatna, P.D., Electronic Requirements for Macropolyhedral Borans. Chem. Rev. 2002, 102, 93-144;

[0054] Jemmis, E.D.; Balakrishnarajan, M.M.; Pancharatna, P. D., A unifying Electron-Counting Rule for Macropolyhedral Borans, metallaborans, and Metallocenes. J. Amer. Chem. Soc. 2001, 123, 4313-4323

[0055] Pitochelli, A. R.; Hawthorne, M. F., The Preparation of a New Boron Hydride  $B_{18}H_{22}$ . J. Amer. Chem. Soc. 1962, 84, 3218.

[0056] Hawthorne, M. F.; Pilling, R. L.; Stokely, P. F., The preparation and rearrangement of the three isomeric  $B_{20}H_{18}^{4-}$  ions. J Am. Chem. Soc. 1965, 87, 1893- 1899.

[0057] Olsen, F. P.; Vasavada, R. C; Hawthorne, M. F., The chemistry of  $n-B_{18}H_{22}$  and  $i-B^{18,22}H$ . J. Am. Chem. Soc. 1968, 90,(15), 3946-3951.

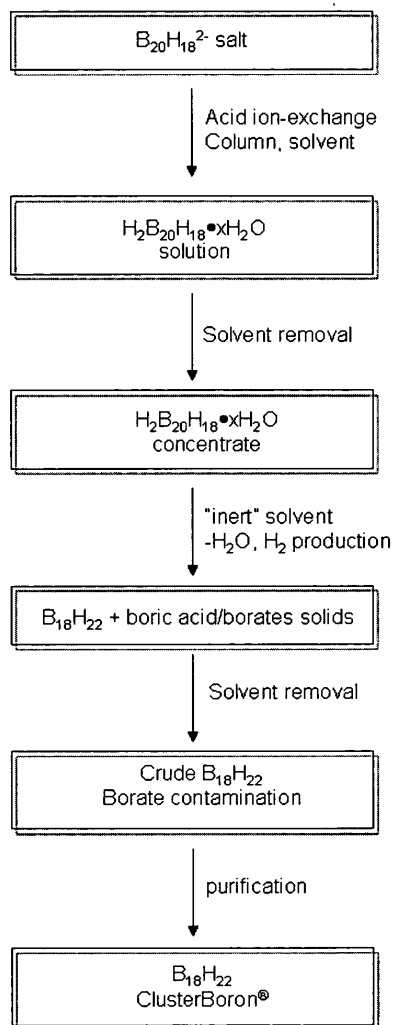
[0058] Chamberland, E. L.; Muettterties, E. L., Chemistry of Borans. XVIII. Oxidation Of  $B_{10}H_{10}^{-2}$  and its derivatives. Inorg. Chem. 1964, 3, 1450-1456.

[0059] 본 명세서에 언급된 모든 특허 및 간행물은 참고로서 본 명세서에 포함된다.

[0060] 당해 분야의 숙련자는 단지 통상적인 실험만을 사용하여 본 명세서에 기술된 특정 실시형태와 동등한 많은 것을 인지하거나, 또는 확인할 수 있을 것이다. 이러한 동등물은 하기 청구범위에 포함되는 것으로 의도된다.

도면

도면1



도면2

