文章编号: 1007-4252(2025)03-0189-11 DOI: 10.20027/j.gncq.2025.0018 CSTR: 32180.14.j.gncq.2025.0018

基于原子层沉积技术的硼化物生长研究进展

陈鹏宇[1], 温新涛[1], 胡之琛[1], 奚　斌[2,*]
(1. 苏州源展材料科技有限公司, 苏州 215127; 2. 中山大学材料科学与工程学院, 广州 510006)

摘要: 随着半导体技术的不断进步, 以氧化硼和氮化硼为代表的硼化物在多个领域展现出广泛的应用前景, 引发了深入的研究。其中, 氧化硼独特的掺杂特性使其在优化器件性能和提升集成度方面展现出巨大潜力, 因此在超浅硅掺杂中得到了广泛应用, 并在先进互补金属氧化物半导体(CMOS)技术中受到越来越多的关注。与此同时, 氮化硼在半导体铁电存储掺杂领域的重要性也日益显现。综述了基于原子层沉积(ALD)技术生长氧化硼和氮化硼薄膜的最新研究进展, 重点介绍了常用的硼前驱体及共前驱体材料。还对基于硼化物制备的相关薄膜器件的性能进行了分析与总结。基于上述研究进展, 探讨了原子层沉积硼化物技术未来的发展方向, 为半导体行业的研究与开发提供了有价值的参考。

关键词: 硼掺杂; 氧化硼; 氮化硼; 原子层沉积
中图分类号: TB34　　**文献标志码:** A

Research progress on borides growth based on atomic layer deposition technique

CHEN Pengyu[1], WEN Xintao[1], HU Zhichen[1], XI Bin[2,*]
(1. Suzhou Origin Materials Technology Co., Ltd., Suzhou 215127, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Borides, represented by boron oxide and boron nitride, have garnered extensive applications and in-depth research across various fields with the continuous advancement of semiconductor technology. The distinctive doping characteristics of boron oxide demonstrate significant potential for optimizing the device performance and enhancing the integration density. Consequently, boron oxide is widely utilized in ultra-shallow silicon doping and is gaining increasing attention within advanced complementary metal oxide semiconductor (CMOS) technologies. Additionally, the importance of boron nitride in the field of semiconductor ferroelectric memory doping is becoming more pronounced. This article aims to review recent developments in the growth of boron oxide and boron nitride films based on

收稿日期: 2025−01−13;　　**修订日期:** 2025−02−21
基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 21701190).
作者简介: 陈鹏宇 (1990—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为 ALD 用前驱体源材料 (E-mail: chenpengyu@origmt.com).
通信作者: 奚　斌 (1982—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为 ALD 和 ALE 的前驱体及工艺 (E-mail: xibin3@mail.sysu.edu.cn).

atomic layer deposition (ALD) technique, with an emphasis on commonly used boron precursors and co-precursor materials. The performance of related thin-film devices fabricated using these methods is also analyzed and summarized. Based on these advancements, this paper explores future directions for the development of atomic layer deposition techniques for borides and provides valuable insights for research and development in the semiconductor industry.

Key words: boron doping; boron oxide; boron nitride; atomic layer deposition (ALD)

0 引言

含硼(B)化合物作为一类重要的无机化合物，近年来在材料科学与化学合成领域受到广泛关注。由于其独特的化学性质和结构特性，这类化合物在多个应用领域中展现出巨大潜力，尤其是在硅、锗等半导体材料的掺杂方面表现突出。其中，氧化硼和氮化硼是研究最为广泛的代表性材料[1-2]。

随着半导体器件性能和集成度的不断提升以及尺寸的持续缩小，以鳍式场效应晶体管(Fin Field-Effect Transistor, FinFET)、全包围栅场效应晶体管(Gate-All-Around Field-Effect Transistor, GAAFET)、纳米线及其他三维(3D)表面配置为代表的新器件结构不断涌现，并发挥着日益重要的作用。然而，对这些特殊结构器件进行硼掺杂极具挑战性，传统方法往往存在显著的局限性[3]。在此背景下，原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)因其独特优势成为解决这一问题的关键技术[4]。

ALD 是一种基于化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)原理的高精度薄膜沉积技术。该技术通过化学气相反应，以单原子膜的形式逐层将材料沉积到衬底表面，从而实现精确的薄膜生长[5-11]。如图 1 所示，其工艺过程由如下步骤组成：

(1)引入前驱体 A：将前驱体 A 气体通入反应室，并使其在基底表面发生化学吸附。

(2)惰性气体清洗：使用惰性气体(如氮气或氩气)对基底表面进行冲洗，以去除未反应的前驱体 A 及其副产物。

(3)引入共前驱体 B：将共前驱体 B 气体通入反应室，使其与前驱体 A 吸附层发生反应，生成目标产物。

(4)再次清洗：使用惰性气体进行清洗，去除未反应的前驱体 B 及副产物。

(5)重复上述 (1)~(3) 步骤的循环过程来进行薄膜生长。通过筛选前驱体源的种类，可对薄膜的类型进行调控。

根据(1)、(3)步骤中反应形式的不同，可以将 ALD 工艺大致分为两种。一种为热原子层沉积(T-ALD)，是基于热化学反应驱动的原子层沉积工艺；另一种是等离子体增强原子层沉积(PE-ALD)，是利用等离子体激发产生的电子、—OH 基团和自由基促进反应的原子层沉积工艺。值得注意的是，T-ALD 不一定需要加热，部分 T-ALD 可以在室温下进行。

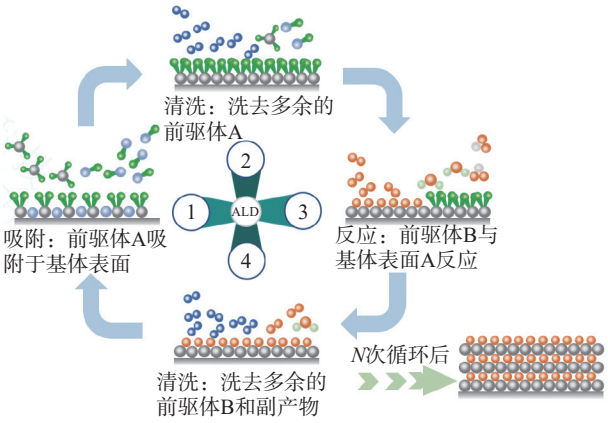

图 1 ALD 的工艺过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the ALD process

生长过程中的表面反应机理已受到广泛关注，2023 年的一篇综述对此进行了详细阐述[9]。这种独特的生长方式赋予 ALD 技术以下显著优势[8-9]：

(1)高精度厚度控制

ALD 技术能够在亚纳米尺度上精确控制薄膜厚度，通过自限制反应逐层生长，确保了极高的均匀性和可重复性。

(2)优异的保形性

ALD 技术可在复杂的三维结构、高纵横比结构或不规则形状表面上沉积高度均匀的薄膜，因此特别适用于微电子器件及其他精密应用领域。

(3)低温工艺兼容性

许多 ALD 工艺过程可在相对较低的温度下进

行, 这对热敏感或无法承受高温处理的基底材料尤为重要。

(4)精确的成分和掺杂控制

通过选择合适的前驱体和工艺参数, 可以精确调控薄膜的化学组成和掺杂水平, 从而实现特定功能特性。

(5)广泛的材料适用性

ALD 技术可用于沉积多种类型的材料, 包括金属、氧化物、氮化物和硫化物等, 为不同的应用场景提供了便利。

(6)低缺陷密度

由于其逐层生长的特性, ALD 技术可以显著减少薄膜中的缺陷(如针孔和裂纹), 从而提高薄膜质量与性能。

目前, ALD 技术已成功实现了工业化大规模生产, 被广泛应用于从研发到制造的不同规模的场景。本综述主要介绍氧化硼和氮化硼薄膜的 ALD 制备工艺研究进展。针对每种薄膜, 将分别对其硼前驱体源、共前驱体源、ALD 生产工艺及薄膜性能进行探讨。

1　氧化硼薄膜的 ALD 工艺

氧化硼薄膜在浅层硅掺杂领域引起了研究者的广泛关注, 特别是在高深宽比 FinFET 结构中[1]。超薄保形含硼原子层沉积薄膜可作为微电子制造中先进晶体管结构的浅层掺杂源[12]。在这些应用中, 薄膜的均匀性和厚度的精确可控性至关重要。几十年来, 研究者们围绕氧化硼的生长开展了大量工作。本文总结了基于 3 种不同类型硼前驱体源的氧化硼 ALD 生长工艺。

1.1　以卤化硼为原料的氧化硼生长

作为无机化合物, 卤化硼的主要优势在于来源广泛且成本低廉, 在工艺可行的情况下具有较高的市场应用潜力。另外, 与有机化合物相比, 无机化合物通常具有更高的热稳定性, 在存储和使用过程中无需过多考虑降解问题。然而, 其缺点也较为明显。卤化物通常挥发性较低($TiCl_4$、$SnCl_4$ 除外), 需要较高的源温才能满足镀膜需求, 且残留的卤素可能对器件性能产生显著影响。以 BBr_3 为例, 在沉积过程中会生成腐蚀性副产物溴化氢(HBr), 并且薄膜中可能残留的部分 Br 会对其性能造成不利影响。下面分别介绍以氟硼化物、氯硼化物和溴硼化物为前驱体的氧化硼薄膜生长的研究进展。

1.1.1　氟硼化合物前驱体

四氟化二硼(B_2F_4)在常温下为气体, 且在 600 ℃下仍可保持热稳定性, 因此可为 ALD 提供便捷的输送条件和较宽的温度窗口。此外, 相较于 BF_3 中较强的 B—F 键, B_2F_4 中相对较弱的 B—B 键可为解离和反应提供低能路径, 促进 ALD 反应的发生。

2016 年, Mane 等[12] 研究了利用 B_2F_4 作为硼前驱体源, 以水为氧源, 在氧化铝表面生长氧化硼薄膜的 ALD 工艺。研究人员采用原位石英晶体微天平评估 B_2F_4 作为 ALD 前驱体的适用性, 每次实验前, 在石英晶体微天平探头表面覆盖一层约 3 nm 厚的氧化铝薄膜。研究表明, 在 300 ℃条件下 ALD 过程随循环次数的增加而逐渐降低。在初期 B_2F_4-H_2O 循环阶段, 沉积速率仅为 0.02 nm·循环$^{-1}$; 经过 20 个循环后, ALD 过程的净质量变化几乎消失, 如表 1 所示。

表 1　以卤化硼为硼源的 B_2O_3 原子层沉积工艺参数

Table 1　Process parameters of ALD for B_2O_3 deposition with boron halide as the B source

硼源	方法	氧源	温度/℃	脉冲时间/s	沉积速率/(nm·循环$^{-1}$)	其他
B_2F_4[12]	T-ALD	H_2O	300	B_2F_4: 4 ; H_2O: 20	0.02(逐渐变慢)	交替生长Al_2O_3/B_2O_3, 可持续生长
BCl_3[1]	T-ALD	H_2O	室温	BCl_3: 360; H_2O: 180	0.25	早期的ALD过程造成氯污染
BBr_3[13]	T-ALD	H_2O	20	H_2O: 超过0.5; 硼源无要求	0.076	未观测到溴污染

研究人员认为, B_2F_4 与氧化铝表面的初始羟基终止发生反应, 一旦基底表面被氟终端覆盖, ALD 过程就会停止。通过再次沉积约 3 nm 厚的氧化铝薄膜, 可重现这一现象。在整个 ALD 工艺过程中, 20 个 B_2F_4-H_2O 循环共生长了 0.4 nm 厚的氧化硼薄膜(约为 1~2 个氧化硼原子层)。在后续 B_2F_4-H_2O

与三甲基铝(TMA)-H_2O 的 ALD 循环中，薄膜以约 0.065 nm·循环$^{-1}$ 的速度持续生长，表明 TMA-H_2O 组合产生的致密 OH 终止面增强了 B_2F_4 前驱体的吸收。

由于质量吸收较低且逐渐饱和，B_2F_4-H_2O 工艺不适合大多数 B_2O_3 的 ALD 工艺。从另一个角度来看，生长终止将薄膜厚度限制在 1~2 个原子层，这可能有助于对掺杂的精准控制。因此，该工艺可用于沉积超薄纯 B_2O_3 层，以实现对 B 的浅掺杂控制。

1.1.2 氯硼化合物前驱体

2018 年，Pilli 等[1] 利用氯化硼(BCl_3)作为硼前驱体源，以水作为氧源，在硅基底上实现了室温条件下的氧化硼生长，相关结果如表 1 所示。研究者观察到高达 0.25 nm·循环$^{-1}$ 的沉积速率，这是目前已知基于 ALD 工艺的最高氧化硼薄膜生长速率。

原位 X 射线光电子能谱(XPS)研究结果显示，在室温条件(约 300 K)下，氯化硼在硅基底上的初期暴露呈现自限制性，吸附过程伴随部分硼氯键的解离和氯硅键的形成。为了将氯硅键转化为氧硅键，从而降低甚至消除氯残留，研究者逐步增加了水的暴露量。然而即使水的暴露量超过 1.7×10^8 L，也只能去除氯硼键中的氯，而无法移除氯硅键中的氯。研究者推测，氯硅键在大量水暴露的情况下仍不能完全反应，是导致薄膜中氯含量较高的原因。

由于硼氯键的解离和氯硅键的形成仅发生在 BCl_3 与硅基底相互作用的早期数个 ALD 循环中，因此氯污染仅出现在工艺开始阶段。然而，早期 ALD 过程对氧化物成核至关重要，因此氯硅键的形成成为一个必须解决的问题。显然，该工艺并非理想选择。

1.1.3 溴硼化合物前驱体

2006 年，Putkonen 等[13] 利用溴化硼(BBr_3)作为硼前驱体源，以水作为共前驱体，成功开发了一种在室温条件下生长氧化硼薄膜的 ALD 工艺。

研究者在 20~400 ℃ 的沉积温度范围内，探索了氧化硼薄膜的 ALD 生长工艺。结果表明：当生长温度保持在 20 ℃ 时，可沉积均匀且符合标准化学计量比的 B_2O_3 薄膜，沉积速率为 0.076 nm·循环$^{-1}$，如表 1 所示；当温度升至 50 ℃ 时，沉积速率迅速下降至 0.005 nm·循环$^{-1}$。

此外，当成品薄膜暴露于空气中时，可观察到高度透明的薄膜在不到一分钟的时间内迅速变得不透明。研究者推测，薄膜具有吸湿性，会与周围大气快速反应并降解。由于薄膜在空气中的快速降解妨碍了对其性质的测量，研究者通过增加 ALD 处理过的 Al_2O_3 保护层来避免 B_2O_3 薄膜与环境的剧烈反应。

X 射线荧光光谱(XRF)和飞行时间弹性反冲检测分析(TOF-ERDA)结果表明，薄膜中无溴污染，氢和碳含量(质量分数)极低，其原子占比分别小于 0.2% 和 0.1%。X 射线衍射(XRD)结果显示，B_2O_3 薄膜为非晶态。这些结果表明，该工艺可用于制备高品质的 B_2O_3 薄膜。

1.2 以硼酸三甲酯为原料的氧化硼生长

除了以上述的卤化硼为前驱体外，有机化合物也引起了研究者的兴趣，硼酸三甲酯(TMB)便是其中之一。硼酸三甲酯不含卤素，在常温常压下为液态，具有非常高的饱和蒸气压。

2014 年，Kim 等[3] 利用 TMB 作为硼前驱体源，分别以臭氧(O_3)、氧等离子体(O_2 plasma)和水(H_2O)作为共反应物，成功开发了在 150 ℃ 条件下于硅衬底上生长 B_2O_3 薄膜的工艺。为防止暴露的 B_2O_3 薄膜与环境中的水蒸气反应，研究者在其表面镀了一层氧化硅作为保护层。相关实验结果如表 2 所示。

当 TMB 与 O_3 和 O_2 plasma 反应时，硼前驱体在 2 s 的脉冲时间内即可实现饱和吸附，其沉积速率分别为 0.035 nm·循环$^{-1}$ 和 0.040 nm·循环$^{-1}$。结果显示，膜厚随循环次数增加呈线性增长，且不存在明显的成核延迟周期。相比之下，TMB 与 H_2O 反应时的沉积速率较低，仅为 0.01~0.02 nm·循环$^{-1}$。研究者推测，这可能是由于沉积过程中生成了挥发性的 H_3BO_3。

以 O_2 plasma 作为氧源生长的 B_2O_3 薄膜中，B/O 比接近 2∶3。通过 XPS 对薄膜进行表征，发现碳(C)含量低于 XPS 的检测限(1%)，研究者推测这是由于具有高反应活性的氧自由基可有效去除配体。将 1 nm 的 SiO_2 附着在 B_2O_3 上作为钝化层，测算得出 B_2O_3 的有效介电常数为 3.2。进一步，作者系统研究了 B/(B+Si) 成分中 B 掺杂对 SiO_2 层的影响。研究发现，无论 B/Si 比例如何改变，均未出现成核延迟，并且所有薄膜均表现出线性生长特性。

这表明此工艺适用于低碳薄膜的快速沉积。

表 2　以 TMB 为硼源的 B_2O_3 原子层沉积工艺参数

Table 2 Process parameters of ALD for B_2O_3 deposition with TMB as the B source

硼源	TMB[3]		
方法	T-ALD	PE-ALD	T-ALD
氧源	O_3	O_2等离子体	H_2O
温度/℃	150	150	150
衬底	硅	硅	硅
保护层	氧化硅	氧化硅	氧化硅
脉冲时间/s	约2	约2	约2
沉积速率/(nm·循环$^{-1}$)	0.035	0.040	0.01~0.02
其他	无明显成核延迟周期	1. 无明显成核延迟周期; 2. 碳含量低; 3. 任何B/Si比例下, 均无成核延迟	沉积过程中疑似生成挥发性H_3BO_3

1.3　以三(二甲基氨基)硼为原料的氧化硼生长

三(二甲基氨基)硼(TDMAB)是另一种有机硼源。与 TMB 相比, TDMAB 的挥发性相对较低, 在使用过程中对设备性能及温度有一定的要求。2015 年, Kalkofen 等[14]研究了利用 TDMAB 作为硼前驱体源, 以氧等离子体作为共前驱体, 在硅表面生长氧化硼薄膜的等离子体增强原子层沉积工艺(PE-ALD), 并通过快速热退火技术(RTA)成功在硅表面制备了浅硼掺杂源。

研究者观察到, ALD 型生长必须通过 TDMAB 前驱体和氧等离子体的协同来实现, 单独使用 TDMAB 或氧气均无法生长。在室温下, TDMAB 脉冲仅需 25 ms 即可达到饱和, 而 O_2 plasma 需要约 15 s 才能达到饱和。在 PE-ALD 初始阶段, 薄膜生长无延迟, 后续薄膜厚度也随循环次数的增加呈线性增长。室温下沉积速率为 0.13 nm·循环$^{-1}$; 随着沉积温度的升高, 沉积速率逐渐降低。详细工艺参数如表 3 所示。

为防止暴露的氧化硼薄膜与空气发生反应, 研究者尝试了原位生长氧化锑保护膜。然而实验结果表明, 这种保护方式并不理想, 样品降解速度随氧化硼薄膜厚度的增加而加快。利用扫描电子显微镜(SEM)对样品进行分析发现, 较厚的 B_2O_3 薄膜会在封盖层产生应力, 导致裂纹的形成, 并在裂纹处出现气泡状特征。

表 3　以 TDMAB 为硼源的 B_2O_3 原子层沉积工艺参数

Table 3 Process parameters of ALD for B_2O_3 deposition with TDMAB as the B source

硼源	TDMAB[14]	
方法	PE-ALD	T-ALD
氧源	O_2 plasma	O_3
温度/℃	20	52
脉冲时间	TDMAB: 25 ms; O_2 plasma: 约15 s	未提供
沉积速率/(nm·循环$^{-1}$)	0.13	0.05~0.08
其他	1. 无成核延迟; 2. 沉积速率随温度升高而减小; 3.原位生长Sb_2O_3保护膜	经B_2O_3处理的p-MOSFET在室温和150 ℃下均显示出优异的电气特性

文献[12-14]尚未就氧化铝、氧化硅等保护膜对氧化硼的防护效能进行充分比较, 因此本文不对这些保护方法的优劣进行分析。鉴于此, 建议从事氧化硼沉积研究的相关学者在后续实验设计中重点关注以下 3 个因素: 保护膜材料的选择、氧化硼层厚度以及保护膜层厚度。综合考量这些变量, 有助于深入理解各因素对氧化硼防护效果的影响机制, 从而为优化工艺参数提供理论依据。此外, 探索不同条件下上述因素之间的相互作用, 将有利于进一步揭示 B_2O_3 及其保护膜的实际应用潜力。

2024 年, 为开发用于 4H-SiC p-MOSFET 栅介质层的超薄 B_2O_3 薄膜, Ashik 等[15]采用 TDMAB 作为硼源, 臭氧作为共反应物, 探索了 ALD 沉积工艺。研究人员在 52 ℃ 低温条件下实现了 10 个周期的 B_2O_3沉积, 形成了超薄(0.5~0.8 nm)的 B_2O_3 层, 沉积速率为 0.05~0.08 nm·循环$^{-1}$。这一研究成果为未来优化 B_2O_3 薄膜的生长提供了重要参考, 并展示了低温 ALD 工艺在生长超薄功能层方面的潜力。

实验数据表明, B_2O_3 层有效钝化了 SiC 界面, 减小了界面态密度, 使 p-MOSFET 的场效应迁移率提高。拉曼光谱、XRD 和透射电子显微镜(TEM)

结果均表明 B_2O_3 层具有非晶结构。MOS 电容器的频率分散和界面态密度测量结果表明，B_2O_3 层有效减少了界面陷阱，提高了界面质量。经 B_2O_3 处理后，样品的场效应迁移率达到 12.23 $cm^2 \cdot (V \cdot s)^{-1}$，阈值电压为−12.23 V，而未处理样品的场效应迁移率为 9.01 $cm^2 \cdot (V \cdot s)^{-1}$，阈值电压为−13.79 V。此外，经 B_2O_3 处理的 p-MOSFET 在室温和 150 ℃ 下均表现出优异的电气特性，体现出其在高温应用中的潜力。MOS 电容器的泄漏电流测量结果表明，B_2O_3 层有效降低了栅泄漏电流，提高了器件可靠性。输出特性测试显示，经 B_2O_3 处理的样品的饱和电流是未处理样品的 2 倍，进一步证实了其在提升器件性能方面的优势。该工艺兼容现有的半导体制造工艺，为 4H-SiC p-MOSFET 的性能提升提供了新的解决方案，有望在高温和高电压应用中发挥重要作用。B_2O_3 优异的界面特性和电气性能，体现了其在下一代高性能电子器件应用中的潜力。

2 氮化硼薄膜的 ALD 工艺

氮化硼薄膜因其优异的电绝缘性和热传导性能，被广泛用作半导体材料的保护层或散热层，也可用于制造高频电子器件（如微波设备中的绝缘层）。以最具代表性的二维绝缘材料之一的六方氮化硼（h-BN）为例，其具有类似于石墨的层状结构，在可见光至红外波段表现出优异的透光性，因而在电子和光电子器件中展现出优良的性能。传统的机械剥离法可扩展性差，难以实现大规模生产[16]，ALD 技术的引入为 h-BN 的规模化制备提供了有效途径。

2.1 以卤化硼为原料的氮化硼生长

2.1.1 氯硼化合物前驱体

氯化硼是开发氮化硼原子层沉积工艺时最常用的前驱体之一[2,16-21]。2020 年，Lee 等[2] 利用氯化硼（BCl_3）作为硼前驱体，氨气（NH_3）作为共前驱体，研究了 400~800 ℃ 温度下以热氧化硅为衬底的氮化硼薄膜 ALD 工艺。研究表明，无需任何导电种子层即可顺利生长 BN 薄膜。如图 2 所示，随着沉积温度的升高，薄膜的生长速率不断上升，当沉积温度达到 600 ℃ 时，其生长速率达到饱和状态，约为 0.04 nm·循环$^{-1}$，如表 4 所示。并且，薄膜厚度随循环次数增加呈线性增长，未观察到明显的成核延迟现象，如图 3 所示。

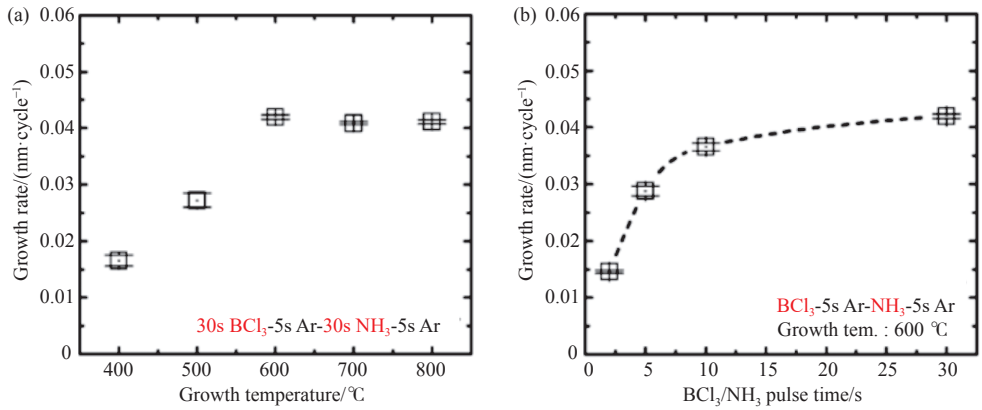

图 2 (a) 生长速率随生长温度的变化；(b) 生长温度 600 ℃ 时生长速率随 BCl/NH_3 前驱体暴露时间的变化[2]

Fig. 2 (a) Growth rate as a function of growth temperatures. (b) Growth rate as a function of exposure time of precursor BCl_3/NH_3 at a growth temperature of 600 ℃[2]

TEM 测试结果表明，在 600 ℃ 下生长的 BN 薄膜呈现层状结构，并形成了纳米晶体，其晶粒尺寸小于 20 nm。XPS 测量结果显示，B_xO_y的含量约为 4.4%，这可能是由于多晶 BN 膜表面暴露于空气时发生氧化，或 BCl_3 与 ALD 腔室中残余的氧反应生成硼氧键。XPS 分析表明，BN 膜的 B/N 比约为 0.95∶1，接近 h-BN 的理论化学计量比。同时，B1s 和 N1s 的敏感因子分别为 0.159 和 0.477。此外，BN 薄膜中 Cl 2p 峰的强度低于 XPS 检测限（原子百分比约为 0.05%），表明 BCl_3 与 NH_3 完全反应，并在氩气（Ar）吹扫过程中去除了副产物氯化氢（HCl）。进一步分析表明，厚度为 8.5 nm 的 BN 薄

膜的带隙约为 5.1 eV。

表 4　以卤化硼为硼源的 BN 原子层沉积工艺参数

Table 4　Process parameters of BN ALD with boron halide as the B source

硼源	BCl_3[2]	BBr_3[22]
方法	T-ALD	T-ALD
氮源	NH_3	NH_3
温度/℃	600	750
衬底	氧化硅	氧化硅
脉冲时间/s	BCl_3: 30; Ar: 5; NH_3: 30	BBr_3: 1; NH_3: 5
沉积速率/(nm·循环$^{-1}$)	0.04	0.08
其他	1. 无成核延迟; 2. BN薄膜有纳米晶体; 3. BCl_3与NH_3反应完全	1. 亲水性弱; 2. 无成核延迟; 3. 高深宽比保型性好

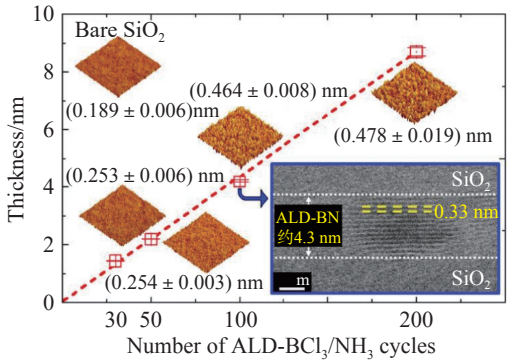

图 3　在自限条件下沉积的 BN 薄膜的厚度和表面粗糙度的循环依赖性。插图为通过 100 次 ALD 循环沉积的 BN 的高分辨率 TEM 图像[2]

Fig. 3　Cycle dependence of thickness and surface roughness of the BN films deposited under self-limiting conditions. The inset shows a high resolution TEM image of ALD-BN deposited using 100 ALD cycles[2]

研究者评估了上述 BN 薄膜在器件电学性能中的表现。结果表明, 随着膜厚从 1.4 nm 增加到 8.7 nm, 器件的泄漏电流密度有所降低。测量结果显示, 其击穿场强为 8.5 MV·cm^{-1}, 介电常数约为 3.8, 接近 h-BN 的理论值, 并且该结果与 BN 厚度及电容器面积无关。

2.1.2　溴硼化合物前驱体

2017 年, Weber 等[22] 以溴化硼(BBr_3)为硼前驱体源, NH_3 为共前驱体, 研究了在 750 ℃ 温度下以热氧化硅为衬底生长氮化硼薄膜的 ALD 工艺。研究发现, 当 BBr_3 脉冲时间达到 1 s 时, 生长过程趋于饱和, 生长速率约为 0.08 nm·循环$^{-1}$, 如表 4 所示。同时, 薄膜厚度随循环次数呈线性增长, 且未观察到明显的成核延迟, 如图 4 所示。

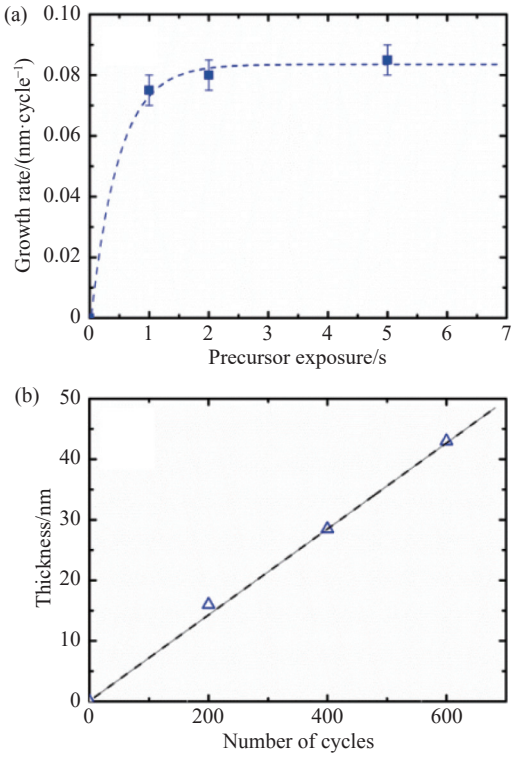

图 4　(a) BBr_3 暴露时间与生长速率的关系; (b) 沉积温度为 750 ℃ 时, BN 薄膜厚度与循环次数的关系[22]

Fig. 4　(a) Growth rate as a function of BBr_3 exposure time. (b) Thickness of BN film as a function of the number of cycles under the deposition temperature of 750 ℃[22]

利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)进行深入分析后, 研究者发现红外光谱呈现出 h-BN 的特征峰, 如图 5 所示。其中, 以 1370 cm^{-1} 为中心的强吸收带对应于 h-BN 的面内环振动特征(sp^2 BN 的 E_{2g} 模式), 而以 823 cm^{-1} 为中心的振动峰则反映了 h-BN 的面外振动特征。此外, 2411 cm^{-1} 处的峰以及 3429 cm^{-1} 处的弱吸收带则分别归属于 B—H 和 N—H 的拉伸振动。研究者推测, B—H 和 N—H 振动的存在可能与涡轮层结构中的非晶相有关。随后, 在 25 ℃ 环境下使用接触角测角仪对薄膜进行测量, 结果显示其接触角为(81±3)°, 表明所制备的 BN 材料具有较弱的亲水性。

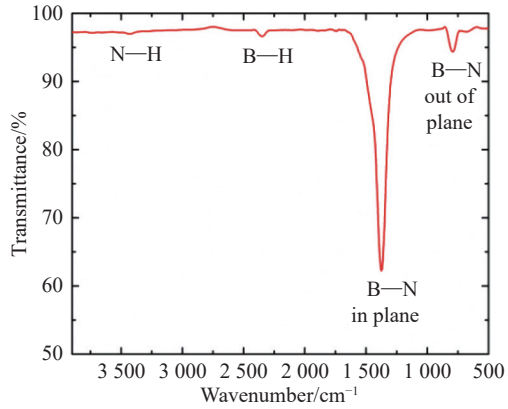

图 5 在 750 ℃ 下 ALD 生长的 BN 薄膜的红外光谱[22]

Fig. 5 Infrared spectra of a BN film deposited by ALD at 750 ℃[22]

此外，研究者还将 BN 薄膜用作阳极氧化铝(AAO)纳米孔模板的涂层。在 20∶1 的深宽比下，该薄膜依旧表现出很好的均匀性。

2.2 以三(甲乙氨基)硼为原料的氮化硼生长

2016 年，Park 等[16]采用三(甲乙氨基)硼(TEMAB)作为前驱体，通过等离子体增强原子层沉积(PE-ALD)技术实现了大规模均匀 h-BN 薄膜的制备。所制备的薄膜表面平整度高、均匀性优异，并且在低温(250~350 ℃)条件下能够实现厚度的精确可控。如表 5 所示，其生长速率为 0.11 nm·循环$^{-1}$，前驱体暴露时间为 5 s。另外，薄膜厚度与循环次数同样呈线性关系，如图 6(a)所示。

研究者发现，不同于 CVD 工艺，采用 ALD 技术生长的 h-BN 薄膜无需转移过程，因此薄膜表面不会产生皱纹或聚合物残留，表现出极高的表面平坦性。原子力显微镜(AFM)图像显示，尺寸为 5 μm×5 μm 的 h-BN 薄膜的均方根粗糙度(RMS)仅为 0.2 nm，如图 6(b)所示。

拉曼光谱显示，在 200 ℃、250 ℃、300 ℃ 和 350 ℃ 的温度下沉积的 h-BN 的拉曼峰均位于 1374 cm^{-1} 附近，与文献报道的 h-BN 特征值一致[23-24]。该峰对应于 B—N 键的 E_{2g} 面内振动模式，证实了六方氮化硼的成功制备。研究还揭示，ALD 温度窗口在 200~250 ℃ 之间，傅里叶光谱数据进一步支持了这一结论。此外，X 射线光电子能谱(XPS)显示，B 和 N 的原子比为 0.94，接近其理想化学计量；俄歇电子能谱(AES)结果显示，在 Au 钝化层下方的 B 和 N 原子比为 0.96，与 XPS 结果一致。

表 5 基于有机硼源的 BN 原子层沉积工艺参数

Table 5 Process parameters of BN ALD based on rganic B source

硼源	TEMAB[16]	TEB[4]
方法	PE-ALD	PE-ALD
氮源	NH_3	NH_3
晶型	h-BN	a-BN
RMS/nm	0.20	0.27
温度/℃	250~350	300~350
脉冲时间/s	BCl_3: 5; NH_3: 5	TEB: 超过3; NH_3: 超过5
沉积速率/(nm·循环$^{-1}$)	0.110	0.012
其他	1. 表面平坦性好; 2. 晶型为h-BN; 3. 介电常数约为3	1. 表面光滑; 2. 晶型为a-BN; 3. 最低k值为1.43

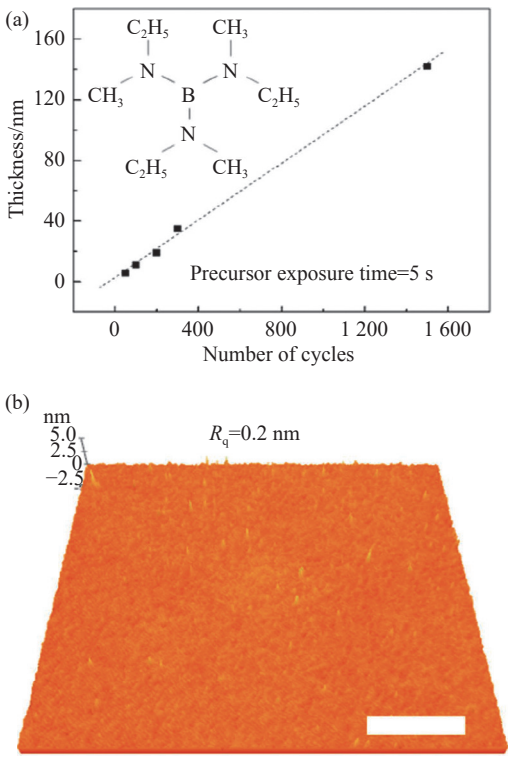

图 6 (a)ALD 沉积 h-BN 薄膜的厚度随循环次数的变化，插图为 TEMAB 前驱体的分子结构；(b)硅衬底上沉积的 h-BN 薄膜的 AFM 图像[16]，图中比例尺长度为 1 μm

Fig. 6 (a) Film thickness of h-BN films as a function of the number of the ALD cycles. The inset shows the molecular structure of the precursor TEMAB. (b) An AFM image of the h-BN film on a Si substrate[16]. The scale bar corresponds to 1 μm

Park 等[16] 通过制备半导体电容器评估了 PE-ALD生长的 h-BN 薄膜的电学性能, 如图 7 所示。对 10 种不同电容器进行测试后发现, 其电容值和漏电流密度的变化非常小(小于 4%)。这表明, 由于 ALD工艺的自限制特性, h-BN 薄膜实现了高度均匀的沉积。基于单位面积电容值和薄膜厚度, 利用平行板电容器的公式计算得出介电常数为 3, 与文献 [25-26] 中报道的机械剥离法和 CVD 法生长的 h-BN 薄膜的介电常数一致。上述结果表明, 采用 PE-ALD 技术在低温(250~350 ℃)条件下可实现厚度可控且均匀的 h-BN 薄膜合成, 其综合性能与机械剥离法和 CVD 法生长的 h-BN 薄膜相当。因此, 该工艺有望用于电子器件所需要的高度均匀 h-BN 薄膜的大规模制备。

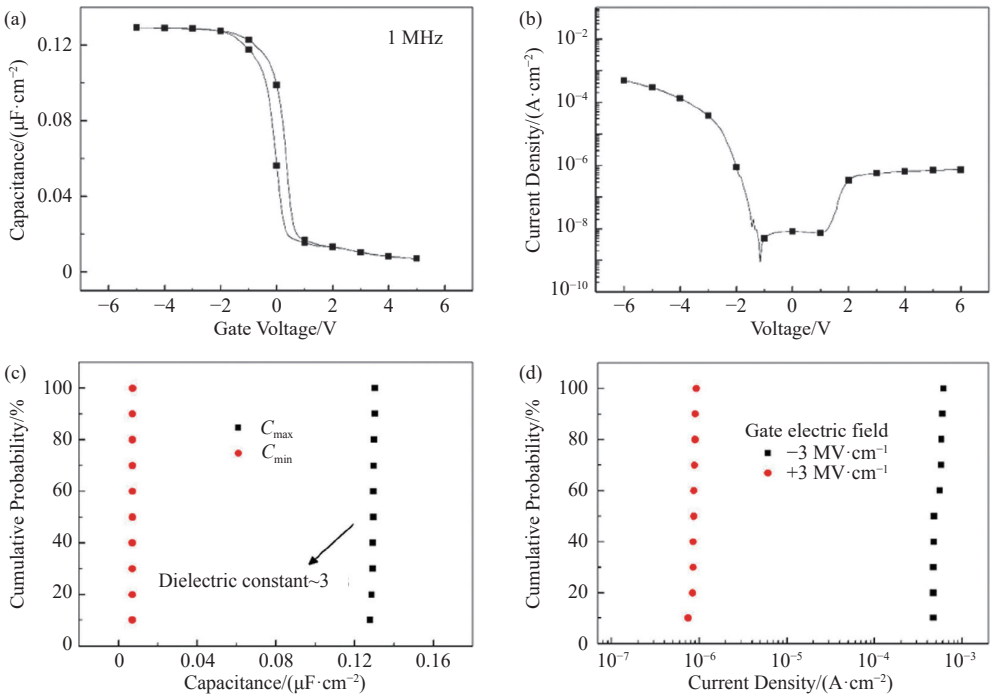

图 7　含 h-BN 的电容器的电学性能: (a) 电容-电压曲线; (b) 漏电流密度-电压曲线; (c) 在外加栅极电场为−3 MV·cm^{-1} 和 +3 MV·cm^{-1} 时测得的电容最大值与最小值以及 (d) 漏电流密度的累积概率分布[16]

Fig. 7　Electrical properties of the h-BN-containing capacitors. (a) Capacitance-voltage and (b) leakage current density-voltage curves for the capacitors. Cumulative probabilities of the (c) maximum and minimum values of capacitance and (d) leakage current density measured at applied gate electric fields of −3 MV·cm^{-1} and +3 MV·cm^{-1}[16]

2.3　以三乙基硼为原料的氮化硼生长

随着金属互连尺寸的缩小和电路密度的增加, 开发低介电常数(*k* 值)材料成为关键。2024 年, Sohn 等[4] 研究了一种通过等离子体增强原子层沉积(PE-ALD)技术制备超低 *k* 值非晶氮化硼(a-BN)薄膜的工艺。该工艺采用三乙基硼烷 (TEB) 作为硼源, NH_3 等离子体作为反应物, 在 300~350 ℃ 的低温条件下实现了 4 nm a-BN 薄膜的均匀沉积, 并且薄膜厚度随循环次数呈线性增长, 沉积速率为 0.012 nm·循环$^{-1}$, 如表 5 所示。

通过 AFM 检测发现, a-BN 薄膜展现出良好的平整度: 当薄膜厚度为 3 nm 时, 其 RMS 为 0.27 nm; 而当厚度增至 30 nm 时, 其 RMS 为 1.23 nm。同时, 研究发现薄膜厚度对 *k* 值具有显著影响。在 1 MHz 频率下, 4 nm 厚的 a-BN 薄膜的 *k* 值低至 1.43, 接近空气的介电常数 ($k = 1$)。然而, 随着薄膜厚度增加至 11 nm, *k* 值升至 5~6。研究者将此现象归因于纳米晶相的形成。

研究者进一步探讨了反应物流量对薄膜纯度的影响。结果表明, 随着反应物流量的增加, NH_3 等离子体中的 $NH/N_2/N_2^+$浓度相应增加。XPS 分析结果显示, 当 NH_3 等离子体流量从 150 sccm(1 sccm = 标准状况下 1 cm^3·min^{-1})提升至 500 sccm 时, a-BN 薄膜中的氧杂质含量从 12.9% 显著降低至 6.8%, B—O 键合率从 6.7% 降至 1%, 且 B、N 化学计量比接近 1∶1, 满足高纯度介电材料的要求。研

究者还对薄膜的晶型进行了表征。拉曼光谱(未观察到 1373 cm^{-1} 特征峰)、XRD(无结晶峰)和 TEM(无晶格条纹)等实验结果均证实了所合成薄膜的非晶特性。

此外,在工艺设计和前处理环节,研究者选用了钌(Ru)作为顶部电极以消除界面层效应,并采用稀氢氟酸 (DHF) 清洗以去除硅基板表面的天然氧化物。对比发现,在经过 RCA 清洗的基板上合成的 a-BN 薄膜的介电常数及其标准差分别为 1.58±0.32 和 0.2254;而在经过 DHF 清洗的基板上合成的 a-BN 薄膜的相应值分别为 1.43±0.16 和 0.0895,如表 6 所示。这表明,基板与 a-BN 之间的氧化物界面层对 a-BN 的电学性能具有显著影响。

表 6 4 nm 厚度 a-BN 在 RCA 和 DHF 清洗条件下的电学性能[4]

Table 6 Electrical properties of 4 nm a-BN under cleaning conditions of RCA and DHF[4]

清洗方法	介电常数	介电常数标准差
RCA	1.58±0.32	0.2254
DHF	1.43±0.16	0.0895

综合上述研究结果可以看出,研究者开发的这种新型 ALD 工艺,可用于沉积超低 k 值的非晶氮化硼薄膜。该薄膜具有高纯度和优异的电学性能,适用于下一代高性能存储器件的制造。

3 总结与展望

本文综述了基于原子层沉积(ALD)技术的氧化硼和氮化硼薄膜的生长和应用进展,探讨了不同类型硼源及共前驱体对薄膜生长的影响,并分析了热原子层沉积(T-ALD)和等离子体增强原子层沉积(PE-ALD)两种主要工艺的技术特点,同时讨论了几种旨在减缓薄膜降解的保护策略。

ALD 技术为制备含硼薄膜提供了一种高度可控的方法,它能够在精确调控薄膜厚度的同时确保其均匀性。特别是该技术的低温沉积特性,对于解决半导体制造中面临的高温瓶颈问题具有重要意义。根据国际设备和系统路线图,在未来几年内,需要加速推进超低 k 值介电材料的发展,目标是将其 k 值降低到 2 以下[4]。氮化硼薄膜因其超低介电常数,在以 3D DRAM 和单片三维集成器件为代表的下一代高密度电子器件中展现出巨大的应用潜力[4]。然而,现有的 ALD 工艺在沉积 a-BN 时通常需要超过 700 ℃ 的高温,这与后端工艺(BEOL)要求的低沉积温度(低于 400 ℃)不兼容。因此,开发新型低 k 材料(如 a-BN)并实现低温沉积,将是满足未来技术需求的关键方向,也将成为未来研究的重点。

此外,未来研究的另一个重点可能集中在其他新型含硼材料的应用上,例如氮化铝硼(AlBN)。作为一种有前景的铁电材料,该材料已在电子器件和传感器领域展现出广阔的应用前景[27-28]。尽管目前氮化铝硼作为铁电材料的研究多基于物理气相沉积和化学气相沉积,但随着 ALD技术的进步,预期将出现更多利用 ALD 制备高质量含硼薄膜的研究结果。这将进一步推动含硼薄膜材料在半导体精密加工及其他领域的应用与发展。

总之,随着科学技术的不断进步和对高性能材料需求的增长,含硼薄膜及与之相关的 ALD 技术将在未来的电子工业中发挥更加关键的作用。

参考文献:

[1] PILLI A, JONES J, LEE V, et al. In situ XPS study of low temperature atomic layer deposition of B_2O_3 films on Si using BCl_3 and H_2O precursors[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2018, 36(6): 061503.

[2] LEE J, RAVICHANDRAN A V, MOHAN J, et al. Atomic layer deposition of layered boron nitride for large-area 2D electronics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(32): 36688-36694.

[3] KIM W H, OH I K, KIM M K, et al. Atomic layer deposition of B_2O_3/SiO_2 thin films and their application in an efficient diffusion doping process[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(29): 5805-5811.

[4] SOHN I, CHOI T, KIM J, et al. Ultra low-k properties of atomic layer deposited amorphous boron nitride for futuristic inter metal dielectric[C]//Proceedings of the 2024 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC). New York: IEEE, 2024: 1-3.

[5] LESKELÄ M, RITALA M. ALD precursor chemistry: Evolution and future challenges[J]. Le Journal de Physique IV, 1999, 9(PR8): 837-852.

[6] JOHNSON A L, PARISH J D. Recent developments in molecular precursors for atomic layer deposition[M]//

Organometallic Chemistry. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2018: 1-53.

[7] PUTKONEN M, NIINISTÖ L. Organometallic precursors for atomic layer deposition[M]//Precursor Chemistry of Advanced Materials. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005: 125-145.

[8] JOHNSON R, HULTQVIST A, BENT S. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications[J]. Materials Today, 2014, 17(5): 236-246.

[9] LI J, CHAI G, WANG X. Atomic layer deposition of thin films: from a chemistry perspective[J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2023, 5(3): 032003.

[10] GUO D, WAN Z, FANG G, et al. A tandem interfaced (Ni_3S_2-MoS_2)@TiO_2 composite fabricated by atomic layer deposition as efficient HER electrocatalyst[J]. Small, 2022, 18(24): 2201896.

[11] TANG W J, CHEN Q, ZHANG Y F, et al. Investigation of plasma polymerized maleic anhydride film in a middle frequency dielectric barrier discharge[J]. Plasma Science and Technology, 2008, 10(2): 176-179.

[12] MANE A U, ELAM J W, GOLDBERG A, et al. Atomic layer deposition of boron-containing films using B_2F_4[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2016, 34(1): 01A132.

[13] PUTKONEN M, NIINISTÖ L. Atomic layer deposition of B_2O_3 thin films at room temperature[J]. Thin Solid Films, 2006, 514(1/2): 145-149.

[14] KALKOFEN B, AMUSAN A A, BUKHARI M S K, et al. Use of B_2O_3 films grown by plasma-assisted atomic layer deposition for shallow boron doping in silicon[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2015, 33(3): 031512.

[15] ASHIK E, MISRA V, LEE B. High mobility 4H-SiC P-MOSFET via ultrathin ALD B_2O_3 interlayer between SiC and SiO_2[J]. Solid State Phenomena, 2024, 359: 171-180.

[16] PARK H, KIM T K, CHO S W, et al. Large-scale synthesis of uniform hexagonal boron nitride films by plasma-enhanced atomic layer deposition[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 40091.

[17] CONSIGLIO S, CLARK R D, O'MEARA D, et al. Comparison of B_2O_3 and BN deposited by atomic layer deposition for forming ultrashallow dopant regions by solid state diffusion[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2016, 34(1): 01A102.

[18] DRIVER M S, BEATTY J D, OLANIPEKUN O, et al. Atomic layer epitaxy of h-BN(0001) multilayers on Co(0001) and molecular beam epitaxy growth of graphene on h-BN(0001)/Co(0001)[J]. Langmuir, 2016, 32(11): 2601-2607.

[19] BEATTY J, CAO Y, TANABE I, et al. Atomic layer-by-layer deposition of h-BN(0001) on cobalt: a building block for spintronics and graphene electronics[J]. Materials Research Express, 2014, 1(4): 046410.

[20] JONES J, BEAUCLAIR B, OLANIPEKUN O, et al. Atomic layer deposition of h-BN(0001) on RuO_2(110)/Ru(0001)[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2017, 35(1): 01B139.

[21] FERGUSON J, WEIMER A, GEORGE S. Atomic layer deposition of boron nitride using sequential exposures of BCl_3 and NH_3[J]. Thin Solid Films, 2002, 413(1/2): 16-25.

[22] WEBER M, KOONKAEW B, BALME S, et al. Boron nitride nanoporous membranes with high surface charge by atomic layer deposition[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(19): 16669-16678.

[23] SONG L, CI L, LU H, et al. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers[J]. Nano Letters, 2010, 10(8): 3209-3215.

[24] SHI Y, HAMSEN C, JIA X, et al. Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition[J]. Nano Letters, 2010, 10(10): 4134-4139.

[25] KIM S M, HSU A, PARK M H, et al. Synthesis of large-area multilayer hexagonal boron nitride for high material performance[J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 8662.

[26] KIM K K, HSU A, JIA X, et al. Synthesis and characterization of hexagonal boron nitride film as a dielectric layer for graphene devices[J]. ACS Nano, 2012, 6(10): 8583-8590.

[27] HAYDEN J, HOSSAIN M D, XIONG Y, et al. Ferroelectricity in boron-substituted aluminum nitride thin films[J]. Physical Review Materials, 2021, 5(4): 044412.

[28] DENG B, ZHANG Y, SHI Y. Examining the ferroelectric characteristics of aluminum nitride-based thin films[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2023, 107(3): 1571-1581.