

## 原子层沉积前驱体材料的研究进展

袁军平<sup>1,2</sup>, 李卫<sup>1</sup>, 郭文显<sup>1</sup>

(1. 暨南大学 理工学院, 广州 510632; 2. 广州番禺职业技术学院, 广州 511483)

**[摘要]** 介绍了原子层沉积技术的基本原理及其特点, 从无机类材料和有机金属类材料两个方面综述了前驱体材料的研究进展状况, 介绍了单一元素、卤化物等无机类前驱体材料的特点, 以及烷基、环戊二烯基、醇盐、 $\beta$ 二酮、烷基胺、硅胺基和酰胺等有机金属类前驱体材料的特点。结合原子层沉积过程的工艺特点和膜层要求, 强调了在选择前驱体材料时, 需要综合考虑材料的蒸汽压、反应性、化学稳定性、反应产物的活性、材料的安全性及来源等方面的因素。

**[关键词]** 原子层沉积; 前驱体; 材料

**[中图分类号]** 174.2

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)04-0077-06

## The Research Progress of Precursors for Atomic Layer Deposition

YUAN Jun-ping<sup>1,2</sup>, LI Wei<sup>1</sup>, GUO Wen-xian<sup>1</sup>

(1. College of Science & Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Guangzhou Panyu Polytechnic, Guangzhou 511483, China)

**[Abstract]** The basic theory and characteristics of ALD process were introduced in briefly, and the research progress of precursors was summarized from two groups, including inorganic and organometal. The characteristics of single elements and halides as precursors in inorganic group, and those of organometal precursors such as alkyls, cyclopentadienyls, alkoxides,  $\beta$ -diketonates, alkylamides, silylamides and amidinates were discussed. Considering the ALD process characteristics and the requirement for the film, it emphasized that several important factors should be synthetically considered in selection of precursors, including vapor pressure, reactivity, chemical stability, activity of reaction products, safety and source, etc.

**[Key words]** atomic layer deposition; precursor; material

单原子层沉积(atomic layer deposition, ALD), 又称原子层沉积或原子层外延(atomic layer epitaxy), 最初是由芬兰科学家在 20 世纪 70 年代提出。其基本原理是在反应器内脉冲引入前驱体, 即用来制备合成其它化合物的材料, 当前驱体到达沉积衬底表面, 它们会产生化学吸附并发生表面反应, 在两次前驱体脉冲之间需要用惰性气体对原子层沉积反应器进行清洗, 通过将气相前驱体脉冲交替地通入反应器内, 使之在沉积基体上化学吸附并发生反应形成沉积膜<sup>[1-2]</sup>。

原子层沉积技术具有结合强度好、逐层沉积、膜层

厚度一致、成分均匀性好等许多优点, 是一种先进的纳米表面处理技术, 具有广阔的应用前景。但是, 作为一项涉及多学科领域的新技术, 有许多因素会影响沉积膜层的质量和生产效率, 如前驱体材料、形核长大机制、薄膜结构、沉积速率、设备条件等等<sup>[3-4]</sup>, 其中, 前驱体是原子层沉积工艺的基础。

### 1 前驱体材料的研究状况

围绕前驱体材料, 多年来开展了比较广泛的研究,

**[收稿日期]** 2010-05-05; **[修回日期]** 2010-06-03

**[基金项目]** 广州市教育局科研项目(08C013); 广州市教育系统首批建设创新学术团队项目(穗教科 2009-11)

**[作者简介]** 袁军平(1969-), 男, 江西人, 博士生, 教授级高级工程师, 主要研究方向为金属材料及表面技术。

试验了各种不同类型的前驱体。总体来说,用于 ALD 的前驱体主要分为无机类和金属有机类<sup>[5]</sup>,按其物质状态则有气相、液相和固相 3 种。

## 1.1 无机类前驱体

无机类前驱体主要有单一元素类和卤化物类。

### 1.1.1 单一元素前驱体

这是最简单的前驱体,如 Zn, Ga, In, Sn 和 Cd 等,自 20 世纪 70 年代以来就应用于 ALD 的研究中。例如, T. Suntola 等人<sup>[6]</sup>发明了利用原子层沉积技术在基底材料上交替沉积两种单一元素的原子层,最终获得预期复合薄膜的方法; M. Ahonen 等人<sup>[7]</sup>利用蒸发方法,使锌和碲交替蒸发并以单分子层沉积在非晶质基底上,获得了洁净光滑的 ZnTe 薄膜; M. A. Herman 等人<sup>[8]</sup>首次利用原子层沉积技术,在 CdTe(111) B 单晶衬底上制备了  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  三元复合半导体膜。

单一元素前驱体既能与非金属元素反应,又能与氢的化合物反应,可用于沉积很多类型的材料,而且它们不会携带额外的配位体,膜层内不会出现配位体夹杂,由配位体引起的位阻效应就减轻了<sup>[9]</sup>。

但是,由于具有足够高的蒸汽压的元素很少,而且元素的吸收过程可能是可逆的,不利于自限制反应,因此目前单一元素前驱体的应用大大减少了。

### 1.1.2 卤化物前驱体

卤化物是研究应用最早的前驱体之一,它们具有较高的反应性和热稳定性,可以生成多种材料。例如, T. S. Suntola 等人<sup>[10]</sup>发明了利用  $ZnCl_2$ ,  $TaCl_5$ ,  $MnCl_2$  和  $AlCl_3$  等卤化物前驱体与  $H_2O$ ,  $H_2S$  等反应制备  $Ta_2O_5$ ,  $ZnS(Mn)$ ,  $Ta_2O_5 + ZnS(Mn) + Ta_2O_5$  和  $Al_2O_3$  等膜层的方法。M. Pessa 等人<sup>[11]</sup>则用  $TaCl_5$  ( $ZnCl_2$ ) 和  $H_2O$  ( $H_2S$ ) 前驱体,通过连续的表面交换反应制备  $Ta_2O_5$  和  $ZnS$  薄膜,并研究了膜层的生长机制。

R. L. Puurunen 等人<sup>[12]</sup>的研究表明,卤化物配位体的尺寸小,减少了位阻效应,对沉积也是有利的。因此,近年来卤化物前驱体广泛用于沉积高介电常数的氧化物。但是这种前驱体的缺点也较明显。首先,很多卤化物是固态,要使其蒸发比较困难,因而沉积速度较慢,且颗粒容易进入薄膜内形成夹杂。K. E. Elers 等人<sup>[13]</sup>的研究表明,用  $TaCl_5$  前驱体制备 NbN 膜层,沉积速率只有 0.02 nm/循环,制备  $Ta_2O_5$  膜层时不能获得合格的膜层,而是形成稳定的  $NbOCl_3$  和  $NbO_2Cl$  中间相。其次,用含氢的非金属前驱体(如  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$  等)与卤化物反应时,反应副产品是 HF, HCl, HBr 和 HI, 这些气体具有腐蚀性,会腐蚀

膜层组分或前驱体材料。Jaan Aarik 等人<sup>[14]</sup>研究了  $TaCl_5$  前驱体的浓度对  $Ta_2O_5$  膜层生长的影响,结果表明,当  $TaCl_5$  浓度高时,膜层不仅不会生长,反而会被侵蚀,且侵蚀速率随温度升高而增大。此外,气相反应产品也可能被吸附到膜层局部表面上,占据了卤化物前驱体的位置,阻碍该区域的反应,引起膜层厚度减薄和不均匀<sup>[15]</sup>。

## 1.2 金属有机类前驱体

金属有机类前驱体可进一步分成有机金属化合物<sup>[16]</sup>和没有金属—碳键的化合物。前者采用了烷基化合物和环戊二烯基化合物,后者采用了醇盐、 $\beta$ 二酮、酰胺等。

### 1.2.1 烷基前驱体

烷基化合物在 20 世纪 80 年代中期开始用作 ALD 前驱体材料,现在主要用于铝和锌的前驱体。烷基化合物是真正的有机金属化合物,具有很好的反应性。有多种材料可由烷基前驱体形成,如氧化物、氮化物、硫化物、砷化物等。例如, A. Hunter 等人<sup>[17]</sup>利用二甲基锌和硫化氢气体源制备 ZnS 多晶薄膜,获得了纯度高、晶体质量好的膜层。A. Doi 等人<sup>[18]</sup>通过抑制三甲基镓的热分解、促进其光催化分解来实现 GaAs 的逐层沉积,提出了光催化分解只发生在砷原子表面的生长模型。K. Mochizuki 等人<sup>[19]</sup>研究了用三甲基镓和砷化氢制备掺杂碳的 GaAs 膜层,通过选择吸附到镓表面、镓与砷反应、碳与砷交换的过程实现碳的掺杂,碳原子在  $1 \times 10^{13} \sim 8 \times 10^{18}$  个/ $cm^3$  之间,随砷化氢脉冲持续时间和摩尔分数变化极大。

烷基化合物的配位体也很小,减少了位阻效应,使烷基前驱体的单次循环生长速率(GPC)较高<sup>[9]</sup>。A. W. Ott 等人<sup>[20]</sup>研究了以 75~375 °C 低温在(100)硅基底上制备  $Al_2O_3$  膜层,在理想反应条件下,膜层生长速率是 0.11 nm/循环,当温度超过 175 °C 后,沉积速率降低。Raija Matero 等人<sup>[21]</sup>研究了  $Al(CH_3)_3/H_2O$  工艺,反应温度在 150~500 °C 之间,研究了水的剂量对沉积  $Al_2O_3$  薄膜的影响,结果表明,生长速率是水脉冲时间的函数,在水量低和水量高时都可达到饱和,但是水量高时饱和的程度显著增加。

烷基前驱体与含氢非金属前驱体( $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ )等的气体反应副产品是典型的饱和碳水化合物,一般是惰性的,不会产生再吸收或腐蚀问题。但是,烷基前驱体也存在缺点,它只能用于少数一些元素;在一定温度下会分解,在膜层中也可能残留浓度很低的碳和氢。Matti Putkonen 等人<sup>[22]</sup>采用  $(C_5H_5)_2Mg$ ,  $(CH_3)_3Al$  和  $H_2O$  作为前驱体,在钠钙玻璃和 Si(100)基底上沉积铝酸镁薄膜,膜层是非晶态的,其粗

糙度取决于前驱体的脉冲比例,在 100 °C 沉积时膜层中含有 19% (原子数分数,后同) 的氢和 2.4 % 的碳,而在 300~400 °C 沉积时只含有 0.7%~1.2% 的氢及低于 0.1% 的碳。

### 1.2.2 β 二酮前驱体

β 二酮从 20 世纪 80 年代用于前驱体。β 二酮前驱体从 2-14 族(12 族除外)均可获得,使其在 ALD 前驱体中得到了广泛的应用。在引入环戊二烯基前驱体前,β 二酮是唯一可获得碱土金属的前驱体。例如 J. Aarik 等人<sup>[23]</sup>采用  $\text{Ca}(\text{thd})_2/\text{H}_2\text{O}$  (“thd”为 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸,下同)及  $\text{Ca}(\text{thd})_2/\text{H}_2\text{S}$  作为前驱体系制备氧化钙和硫化钙膜层;M. Tammenmaa 等人<sup>[24]</sup>采用  $\text{Me}(\text{thd})_2$  与  $\text{H}_2\text{S}$  制备 CaS, SrS, BaS 薄膜,膜层生长速率为 0.03~0.04 nm/循环,多晶结构,化学纯度高;Soininen 等人<sup>[25]</sup>采用  $\text{Me}(\text{thd})_2$  与  $\text{H}_2\text{S}$  制备 CaS, SrS, BaS 薄膜,研究了在反应中掺杂  $\text{SiCl}_4$  对膜层生长的影响。

尽管用 β 二酮可以形成多种金属,但是与醇盐相似,它只能制备氧化物、硫化物、氟化物等少数材料,用它来制备氮化物很难,因为 β 二酮为金属氮键连接,它比金属氧键的裂解要难得多。β 二酮的反应性更低,其氧源主要采用  $\text{O}_3$ ,而不是  $\text{H}_2\text{O}$ ,因此驱除 β 二酮的反应机制也区别于大部分 ALD 工艺。

β 二酮的反应会形成  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  的副产品,导致膜层含有显著的碳、氢杂质。例如,Minna Nieminen 等人<sup>[26]</sup>采用 β 二酮型前驱体  $\text{La}(\text{thd})_3$  和  $\text{O}_3$  反应,在钠钙玻璃和硅(100)基底上制备氧化镧薄膜,发现所有膜层中都有碳酸盐杂质,在温度高于 400 °C 后,膜层中的碳含量可降低一些。M. Putkonen 等人<sup>[27]</sup>用  $\text{Y}(\text{thd})_3/\text{O}_3$  作为前驱体,在 300 °C 形成的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  膜层中含有 2% 的碳和氢。

β 二酮前驱体的一个缺点是配体庞大,会引起了显著的位阻。R. L. Puurunen 等人<sup>[28]</sup>采用 β 二酮型前驱体  $\text{Y}(\text{thd})_3$  和  $\text{O}_3$  反应制备氧化钇膜,获得的 GPC 较低,每次循环还不足 1 个原子单层。

### 1.2.3 环戊二烯基前驱体

环戊二烯基化合物于 20 世纪 90 年代早期开始引入用作 ALD 前驱体<sup>[29]</sup>,在 21 世纪初就获得了广泛的应用。环戊二烯基前驱体的突出优点是可合成碱土金属,这点是其它化合物很少做到的。与烷基化合物相似,环戊二烯基化合物属于有机金属化合物,含有直接的金属-碳联结,这使得它们具有很好的反应性,例如可以用它与  $\text{H}_2\text{O}$  反应形成氧化物。环戊二烯基化合物的配位体是中等尺寸,它们的 GPC 比 β 二酮等有更大配位体的其它前驱体更高。

与烷基前驱体相似,环戊二烯基前驱体在一定温度下会分解,因而在膜层中可能有碳和氢的夹杂。例如,M. Putkonen 等人<sup>[30]</sup>用  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  (Cp 为 cyclopentadienyl) 和  $\text{H}_2\text{O}$  作为前驱体,在 Si(100) 衬底上沉积  $\text{ZrO}_2$  薄膜,反应温度 200~500 °C。结果发现,在 350 °C 膜层很纯,没有检测到碳、氢杂质(低于 0.1% 的检测极限),而当温度接近 500 °C 时  $\text{ZrCp}_2\text{Me}_2$  会分解,使杂质浓度增大。

目前,用环戊二烯基前驱体生长的材料种类仍很少,只包含氧化物、硫化物及单质元素等几种。其它无机材料是否可由这种前驱体来生长,还有待进一步研究。

### 1.2.4 醇盐前驱体

醇盐也是在 20 世纪 90 年代早期引入作为前驱体的,这种前驱体可以获得较理想的氧化物。但是这种前驱体具有几个缺点:1) 低温下分解,这是醇盐前驱体的典型缺点,它不可避免会降低膜层的一致性。如 K. Kukli 等人<sup>[31]</sup>用  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  和  $\text{H}_2\text{O}$  作为前驱体沉积  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜,由于  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  的热分解,反应只能在 350 °C 以下进行;2) 形成了乙醇副产品,它的反应性强,可能会再吸收到表面,影响膜层的生长。A. Rahtu 等人<sup>[32]</sup>用钛、钽、铌的乙醇盐与重水作为前驱体制备  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  膜层,研究表明,在沉积  $\text{TiO}_2$  膜层工艺中,乙醇钛盐吸收在  $\text{TiO}_2$  表面,大部分没有明显的置换反应,超过 90% 的配位体在重水水脉冲中释放出来,结果在  $\text{TiO}_2$  表面吸附了  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; (3) 膜层含有浓度较高的碳、氢杂质。K. Kukli 等人<sup>[33]</sup>用  $\text{Zr}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$  在 150~300 °C 制备氧化锆膜,发现在 250 °C 反应形成的膜层中含有 8% 的氢和 2% 的碳,在 300 °C 以上不能沉积膜层。

醇盐目前只用于制备氧化膜和很少的单质元素膜,还没有用醇盐形成氮化物,这可能与醇盐中 M—O 键的裂解困难有关。近年来,醇盐用于生成二元氧化物在逐渐减少,现在应用最多的是与金属卤化物生成二元氧化物。

### 1.2.5 烷基胺和硅胺基前驱体

20 世纪 90 年代后期进行了烷基胺和硅胺基的研究,它们是通用的前驱体,可制备氧化物、硫化物、硒化物等。Jae-Sik Min 等人<sup>[34]</sup>用  $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3)_2]_4$  和  $\text{NH}_3$  作为前驱体,在  $\text{SiO}_2$  基底上制备 TiN 非晶膜,反应温度为 170~210 °C,发现每次循环的膜层生长可以超过 1 个原子单层。Dennis M 等人<sup>[35]</sup>采用 6 种烷基胺前驱体,以  $\text{H}_2\text{O}$  作为气体来源沉积氧化锆和氧化钆膜,研究发现前驱体在羟基化表面具有很高的反应性,

形成的膜层表面光滑,粗糙度与基底表面一致。膜层的均匀性很好,孔洞内壁全覆盖的深宽比达到 35,在整个反应室内各处膜层的厚度和成分完全一致。

但是,这类前驱体的分解温度较低。例如, Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> 前驱体在 150 °C 就会分解<sup>[36]</sup>。另外,至今对这类前驱体的副产品研究较少。膜层中常发现有杂质,烷基胺前驱体的杂质是氮、碳、氢,硅胺基的杂质是硅。例如, Kaupo Kukli 等人<sup>[37]</sup>用 Pr[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O 为前驱体,在 n-Si(100) 和硼硅玻璃基底上沉积 PrO<sub>x</sub> 基非晶膜,反应温度 200~400 °C,研究发现膜层中含有显著的残余氢和残余硅或扩散硅。

### 1.2.6 酰胺前驱体

酰胺是 2003 年才引入的 ALD 前驱体,由于很昂贵,只用于少量元素的研究。B. S. Lim 等人<sup>[38]</sup>用金属酰胺化合物和 H<sub>2</sub> 作为前驱体,制备 Cu, Co, Fe 和 Ni 等过渡金属膜。表面反应呈现互补和自限制特性,获得了均匀一致的膜层厚度和狭长孔的保型涂层。用 H<sub>2</sub>O 取代 H<sub>2</sub> 获得了均匀一致的金属氧化物膜层,包括氧化镧膜。另外用 La(iPrAMD)<sub>3</sub>、三甲基铝和 H<sub>2</sub>O 作为前驱体在氟化玻璃上沉积了光滑的非晶氧化镧铝膜,膜层成分为 La<sub>0.5</sub>Al<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>0.9</sub>Al<sub>1.1</sub>O<sub>3</sub>, 碳杂质低于 1%<sup>[39]</sup>。

该类前驱体制备的膜层中可能有碳、氢、氮的残留,气相反应的副产品还有待进一步研究。

### 1.2.7 混杂型前驱体

除上述几类前驱体材料外,还出现了混杂型前驱体。例如, K. Kukli 等人<sup>[40]</sup>用 Hf(ONeEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 作为前驱体,在硼硅玻璃和 Si(100) 基底上沉积 HfO<sub>2</sub> 薄膜,膜层的 γ<sub>O</sub>:γ<sub>Hf</sub> 约为 2.15,呈单斜晶结构。Jae-Sik Min 等人<sup>[41]</sup>采用金属-有机物沉积氮化钛硅膜,硅烷分别在四羟四甲钛脉冲、硅烷脉冲、氨脉冲中引入,尽管硅烷的分压在 0.27~13.3 Pa 之间变化,但是膜层的硅含量恒定在 18%,膜层生长速度恒定在 0.22 nm/循环,特别是硅含量的决定因素显著不同于传统的 CVD 工艺。J. Conley 等人<sup>[42]</sup>用 Hf(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 作为前驱体在硅基底上沉积 HfO<sub>2</sub> 薄膜,研究发现在氢终止的硅表面上萌生了均匀光滑的薄膜,膜层非晶质、富氧,含残留 NO<sub>3</sub> 和 NO<sub>2</sub> 杂质。

## 2 讨论

从 ALD 技术的基本原理可知,原子层沉积是通过将气相前驱体脉冲交替地通入反应器,在沉积基体上化学吸附并发生反应,形成沉积膜的一种方法。从气相物质在基体材料的表面吸附特征可以看出,要实现

在基底材料表面的化学吸附,前驱体物质必须具有一定的活化能。要实现原子层沉积,前驱体的气-固反应必须满足互补性和自限制的要求,因此选择合适的反应前驱体物质是很重要的,需要考虑以下因素:

1) 足够的蒸汽压。反应前驱体必须有足够高的蒸汽压,这样才能保证反应剂充分填充覆盖在衬底材料的表面,降低对整个工艺条件的需求,实现单分子层化学吸附。这就要求前驱体有良好的挥发性和热稳定性,利于实现反应剂的有效传输,使原子层沉积反应不受前驱体流量控制。从这点看,气相和液相前驱体具有更大的优势。

2) 高反应性。前驱体应能在衬底表面迅速发生化学吸附,保证在较短的循环时间内达到饱和吸附,或与材料表面基团快速发生有效的反应,使表面膜具有高的纯度,避免在反应器中发生气相反应而增加薄膜缺陷。

3) 良好的化学稳定性。反应前驱体必须有足够好的化学稳定性,不会在反应器和衬底材料表面发生自分解。反之,不稳定的反应前驱体将破坏薄膜生长的自限制性,从而影响薄膜厚度的均匀性和准确性,甚至污染薄膜。

4) 反应产物呈惰性。反应产物不会腐蚀或溶解衬底及薄膜,不会再吸附到膜层表面而阻碍自限制薄膜的继续生长。反应产物最好呈气态,这样可以顺利被惰性气体净化。

5) 材料没有毒性、来源广泛。

## 3 结语

前驱体材料是原子层沉积工艺的基础,近 20 年来围绕这方面的研究工作一直在进行,开发了多种应用于不同产物、具有不同工艺特点的前驱体材料,取得了很大的进展。目前用于原子层沉积的前驱体包括无机类和金属有机类两种,无机类前驱体由于沉积速率或膜层质量等方面存在一些问题,应用逐渐减少。有机金属类前驱体有多种类型,是今后发展的重点,但针对这些前驱体材料研究使用过程中存在的问题,需要围绕蒸汽压、反应性、化学稳定性、反应产物的活性、材料的安全性及来源和性能等方面进行深入研究。

### [参 考 文 献]

- [1] Suntola T, Hyvarinen J. Atomic Layer Epitaxy[J]. Annual Review of Materials Science, 1985, (15):177-195.
- [2] 吴宜勇,李邦盛,王春青. 单原子层沉积原理及其应用[J]. 电子工业专用设备, 2005(6):6-10.

- [3] 何俊鹏, 章岳光, 沈伟东, 等. 原子层沉积技术及其在光学薄膜中的应用[J]. 真空科学与技术学报, 2009(2):173-179.
- [4] Markku Leskelä, Mikko Ritala. Atomic Layer Deposition (ALD): from Precursors to Thin Film Structures[J]. Thin Solid Films, 2002(1):138-146.
- [5] Riikka L Puurunen. Surface Chemistry of Atomic Layer Deposition: A Case Study for the Trimethylaluminum/Water Process [J]. Journal of Applied Physics, 2005 (12):52-106.
- [6] Suntola T, Antson J. Method for Producing Compound Thin Films: US, 4058430[P]. 1977.
- [7] Ahonen M, Pessa M, Suntola T. A Study of ZnTe Films Grown on Glass Substrates Using an Atomic Layer Evaporation Method[J]. Thin Solid Films, 1980, 65:301-307.
- [8] Herman M A, Jylha O, Pessa M. Atomic Layer Epitaxy of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  Grown on CdTe (111) B Substrates[J]. Journal of Crystal Growth, 1984,66:480-483.
- [9] Ylilammi M. Monolayer Thickness in Atomic Layer Deposition[J]. Thin Solid Films, 1996(279):124-130.
- [10] Suntola T S, Pakkala A J, Lindfor S G. Method for Performing Growth of Compound Thin Films: US ,4413022 [P]. 1983.
- [11] Pessa M, Mäkelä R, Suntola T. Characterization of Surface Exchange Reactions Used to Grow Compound Films [J]. Applied Physics Letters,1981(38):131-132.
- [12] Puurunen R L. Growth Per Cycle in Atomic Layer Deposition: A Theoretical Model[J]. Chemical Vapor Deposition, 2003(9):249-257.
- [13] Elers K E, Ritala M, Leskelä M, et al.  $NbCl_5$  as a Precursor in Atomic Layer Epitaxy[J]. Applied Surface Science, 1994(82/83):468-474.
- [14] Jaan Aarik, Aleks Aidla, Kaupo Kukli, et al. Deposition and Etching of Tantalum Oxide Films in Atomic Layer Epitaxy Process[J]. Journal of Crystal Growth, 1994,144 (1/2):116-119.
- [15] Siimon H, Aarik J. Thickness Profiles of Thin Films Caused by Secondary Reactions in Flow-type Atomic Layer Deposition Reactors[J]. Journal of Physics D: Applied Physics,1997,30:1725-1728.
- [16] Salzer A. Nomenclature of Organometallic Compounds of the Transition Elements[J]. Pure Applied Chemistry, 1999,71: 1557-1585.
- [17] Hunter A, Kitai A H. A Novel Atmospheric Pressure Technique for the Deposition of ZnS by Atomic Layer Epitaxy Using Dimethylzinc[J]. Journal of Crystal Growth, 1988,91:111-118.
- [18] Doi A, Aoyagi Y, Namba S. Stepwise Monolayer Growth of GaAs by Switched Laser Metalorganic Vapor Phase Epitaxy[J]. Applied Physics Letters, 1986, 49: 785 - 787.
- [19] Mochizuki K, Ozeki M, Kodama K, et al. Carbon Incorporation in GaAs Layer Grown by Atomic Layer Epitaxy [J]. Journal of Crystal Growth, 1988,93:557-561.
- [20] Ott AW, Klaus J W, Johnson J M, et al.  $Al_3O_3$  Thin Film Growth on Si (100) Using Binary Reaction Sequence Chemistry[J]. Thin Solid Films, 1997,292 (1/2):135-144.
- [21] Raija Matero, Antti Rahtu, Mikko Ritala, et, al. Effect of Water Dose on the Atomic Layer Deposition Rate of Oxide Thin Films[J]. Thin Solid Films, 2000,368(1): 1-7.
- [22] Matti Putkonen, Minna Nieminen, Lauri Niinistö. Magnesium Aluminate Thin Films by Atomic Layer Deposition from Organometallic Precursors and Water[J]. Thin Solid Films, 2004,466(1/2):103-107.
- [23] Aarik J, Aidla A, Jaek A, et al. Precursor Properties of Calcium  $\beta$ -diketonate in Vapor Phase Atomic Layer Epitaxy[J]. Applied Surface Science, 1994,75(1):33-38.
- [24] Tammenmaa M, Antson H, Asplund M, et al. Alkaline Earth Sulfide Thin Films Grown by Atomic Layer Epitaxy[J]. Journal of Crystal Growth, 1987,84(1/2): 151-154.
- [25] Soininen, Niinistö L, Nykä nen E, et al. The Effect of Gaseous  $SiCl_4$  on the ALE Growth of CaS, SrS and SrS: Ce[J]. Applied Surface Science, 1994, 75(1):99-105.
- [26] Minna Nieminen, Matti Putkonen, Lauri Niinistö. Formation and Stability of Lanthanum Oxide Thin Films Deposited from  $\beta$ -diketonate Pprecursor[J]. Applied Surface Science, 2001,174(2):155-166.
- [27] Putkonen M, Sajavaara T, Johansson L S, et al. Low-temperature ALE Deposition of  $Y_2O_3$  Thin Films From-diketonate Precursors[J]. Chemical Vapor Deposition, 2001(7):44-50.
- [28] Puurunen R S. Growth Per Cycle in Atomic Layer Deposition: Real Application Examples of a Theoretical Model [J]. Chemical Vapor Deposition, 2003(9):327-332.
- [29] Ron Huang, Kitai A H. Temperature-dependence of the Growth Orientation of Atomic Layer Growth MgO[J]. Applied Physics Letters, 1992,61:1450-1452.
- [30] Putkonen M, Niinistö J, Kukli K, et al.  $ZrO_2$  Thin Films Grown on Silicon Substrates by Atomic Layer Deposition with  $Cp_2Zr(CH_3)_2$  and Water as Precursors[J]. Chemical Vapor Deposition, 2003, 9(4):207-212.
- [31] Kukli K, Ritala M, Leskelä M. Atomic Layer Epitaxy Growth of Tantalum Oxide Thin Films from  $Ta(OC_2H_5)_5$  and  $H_2O$ [J]. Journal of Electrochemical Society, 1995,142 (5):1670-1675.
- [32] Rahtu A, Kukli K, Ritala M. In Situ Mass Spectrometry

Study on Atomic Layer Deposition from Metal (Ti, Ta, and Nb) Ethoxides and Water[J]. Chemistry of Material, 2001,13:817-823.

- [33] Kukli K, Ritala M, Leskelä M. Low-temperature Deposition of Zirconium Oxide-based Nanocrystalline Films by Alternate Supply of  $Zr[OC(CH_3)_3]_4$  and  $H_2O$  [J]. Chemical Vapor Deposition, 2000(6):297-302.
- [34] Min Jae-sik, Sun Young-woong, Kang Won-gu, et al. Atomic Layer Deposition of TiN Films by Alternate Supply of Tetrakis (ethylmethylamino)-titanium and Ammonia [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1998,37:4999-5004.
- [35] Hausmann D M, Esther Kim, Jill Becker, et al. Atomic Layer Deposition of Hafnium and Zirconium Oxides Using Metal Amide Precursors[J]. Chemistry of Material, 2002,14(10):4350-4358.
- [36] Elam J W, Schuisky M, Ferguson J D, et al. Surface Chemistry and Film Growth During TiN Atomic Layer Deposition Using TDMAT and  $NH_3$  [J]. Thin Solid Films, 2003,436:145-156.
- [37] Kaupo Kukli, Mikko Ritala, Tero Pilvi, et al. Evaluation

of a Praseodymium Precursor for Atomic Layer Deposition of Oxide Dielectric Films[J]. Chemistry of Material, 2004,16(24):5162-5168.

- [38] Lim B S, Rahtu A, Gordon R G. Atomic Layer Deposition of Transition Metals[J]. Nature Material, 2003(2):49-54.
- [39] Lim B S, Rahtu A, P Rouffignac De, et al. Atomic Layer Deposition of Lanthanum Aluminum Oxide Nano-laminates for Electrical Applications [J]. Applied Physics Letters, 2004,84:3957-3959.
- [40] Kukli K, Ritala M, Leskela M, et al. Atomic Layer Deposition of Hafnium Dioxide Films from Hafnium Hydroxylamide and Water[J]. Chemical Vapor Deposition, 2004(10):91-96.
- [41] Min Jae-sik, Park Hyung-sang, Kang Sang-won. Metal-organic Atomic-layer Deposition of Titanium-silicon-nitride films[J]. Applied Physics Letters, 1999,75:1521-1523.
- [42] Jconley J, F J, Ono Y, et al. Atomic Layer Deposition of Thin Hafnium Oxide Films Using a Carbon Free Precursor[J]. Journal of Applied Physics, 2003,93:712-718.

(上接第 46 页)

生局部溶解,电流急剧减少。当电流密度降低到临界电流密度值时,使钛离子不能再在膜与溶液界面形成新膜物质,膜的表面暴露在电解液中受到侵蚀,此时孔洞开始形成。随着孔洞的形成,电解液沿着若干通路深入到膜内,阻挡层厚度降低,电阻减少,电流密度又开始逐渐上升。当电流密度上升至某一最大值后,阻挡层的生成速度与溶解速度趋于平衡,阻挡层的厚度不变,此时电流密度趋于稳定,阳极氧化进入稳态阶段。对膜层的生长过程示意图 4。

玻璃表面上等。同样,氧化钛薄膜具有超强的气敏和湿敏特性,这使得采用了薄膜制备的传感器在很多电子元器件和精密仪器的制备、纺织、制药、食品保鲜等方面具有广泛的应用。

#### [参 考 文 献]

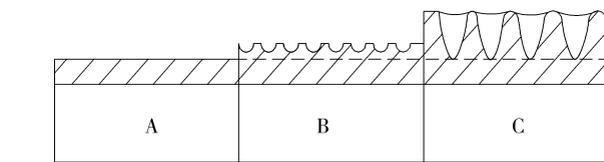


图 4 阳极氧化膜生长

Fig. 4 Growth of anode oxidizing film

## 5 结语

由于氧化钛薄膜的优异的性能,从而在很多领域的应用都有不俗的表现,比如:运用薄膜的光催化原理降解大量有机物,可大量应用于建筑、装饰行业;运用薄膜具有的自清洁功能,可大量应用于汽车、住宅等的

- [1] Titanium Association. Titanium Machining Technology [M]. Tokyo: Nikan Industry Shinbunshya, 1992: 12.
- [2] Fonseca D C, Traver A, Tadjeddine A, et al. A Characterization of Titanium Anodic Oxides by X-ray Absorption Spectroscopy and Grazing X-ray Diffraction [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995, 338(1/2): 115-122.
- [3] 常学森, 巴德纯. 二氧化钛功能薄膜理论分析与研究进展 [J]. 真空, 2006, 43(2): 9.
- [4] 高云霞, 任继嘉. 铝合金表面处理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991.
- [5] 张永德. 钛的着色工艺原理及其应用 [J]. 表面技术, 2001, 30(2): 33-34.
- [6] 杨绿. 钛及钛合金阳极氧化着色工艺及其电源的研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2005.
- [7] 王周成, 黄龙门, 唐毅. 钛表面制备多孔氧化膜的研究 [J]. 厦门大学学报, 2006, 45(5): 677-682.