

原子层沉积生长速率的控制研究进展

卢维尔¹, 董亚斌^{1,2}, 李超波¹, 夏 洋¹, 李 楠¹

(1. 中国科学院 微电子研究所, 微电子器件与集成技术重点实验室, 北京 100029; 2. 中国科学院大学, 北京 100190)

摘 要: 原子层沉积生长技术(ALD)是以表面自限制化学反应为机制的薄膜沉积技术, 可以一层一层地生长薄膜。该技术具有生长温度低、沉积厚度精确可控、保形性好和均匀性高等优点, 逐渐成为制备薄膜材料最具发展潜力的薄膜生长技术。作为 ALD 技术中一个关键的指标——生长速率, 不仅对沉积所得薄膜的晶体质量、致密度起重要作用, 更重要的是影响集成电路的生产效率。本文综述了近年来 ALD 生长机制和生长速率方面的研究结果, 以及 ALD 技术生长速率的影响因素, 并分析探讨了提高和改善 ALD 生长速率的方法以及研究趋势。

关 键 词: 原子层沉积; 生长速率; 生长机制; 位阻效应

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Research Progress on Growth Rate Controlling of Atomic Layer Deposition

LU Wei-Er¹, DONG Ya-Bin^{1,2}, LI Chao-Bo¹, XIA Yang¹, LI Nan¹

(1. Key Laboratory of Microelectronics Devices & Integrated Technology, Institute of Microelectronics of Chinese Academy of Science, Beijing 100029, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Based on the self-limiting nature of sequential surface chemical reaction, atomic layer deposition (ALD) technique could grow films layer by layer. ALD has advantages of low growth temperature, precise thickness controllability, good conformity and uniformity. Therefore, it becomes a primary method for preparing thin films. As a key indicator of ALD technique, the growth rate of film plays an important role not only on the film quality and density, but also on the integrated circuit production efficiency. This paper reviews the recent research results of the ALD growth mechanism and rate, and the factors that affect the growth rate. Finally, this paper provides a summary and some research trends on improving and optimizing the ALD growth rate.

Key words: atomic layer deposition; growth rate; growth mechanism; steric hindrance

近几十年, 在信息和能源等工业快速发展的前提下, 元器件的小型化、高密度、高集成等要求使纳米薄膜技术受到越来越多的重视。微纳米薄膜材料成为半导体行业研究的重要课题和发展基础。纳米薄膜未来的技术目标是按照需要形成高质量的原子尺度可精确控制的薄膜, 并且可以在不同形状基底上形成高质量的膜层。

原子层沉积技术(Atomic Layer Deposition, ALD), 最初称为原子层外延(Atomic Layer Epitaxy, ALE)^[1], 是 20 世纪 70 年代由芬兰科学家提出并用于多晶荧光材料锰掺杂的硫化锌(ZnS: Mn)以及非晶氧化铝(Al₂O₃)的研制^[2]。早期, ALE 主要用于沉积多晶 II-VI 族化合物以及非晶氧化膜^[3]。1985 年以后, III-V 族和 II-VI 族化合物的外延生长引起了人

收稿日期: 2013-09-05; 收到修改稿日期: 2013-10-18

基金项目: 中国科学院科研装备研制项目(Y3YZ028001)

Scientific Research and Equipment Development Project, Chinese Academy of Sciences (Y3YZ028001)

作者简介: 卢维尔(1983-), 女, 博士. E-mail: luweier@ime.ac.cn

通讯作者: 李超波, 副研究员. E-mail: chaoboli@139.com

们的关注,但是由于其复杂的表面化学反应,这方面的研究并没有取得实际的突破,而且由于 ALD 生长速率慢,限制了它的实际应用。直到 90 年代中期,硅半导体技术的发展,掀起了人们对 ALD 研究的热潮。与其它制备方法相比,原子层沉积技术是基于原子层沉积过程的自限制反应过程,沉积所得薄膜可以达到单层原子的厚度,因为原子层沉积工艺在每个周期内可精确地沉积一个原子层,所以能够在纳米尺度上对沉积工艺进行控制,操作过程简易。与其他薄膜制备技术相比,ALD 制备的薄膜具有结合强度好、膜层厚度一致、成分均匀性好、保形性好等^[4]。原子层沉积技术经过三十余年的发展,已逐渐成为薄膜材料制备的主流方法。

ALD 薄膜生长的基础是交替饱和的气相-固相表面反应,当表面化学吸附饱和后,表面反应前体的数量不再随时间增加,因此每次循环生长的薄膜都只是一个单原子层。但实验过程中却发现通常 ALD 每层只能沉积单个原子层的 15%~50%左右^[5-7],沉积速率远小于 ALD 单原子层膜模式生长的理论预期。生长速率慢是 ALD 技术的发展瓶颈。近年来,对 ALD 生长机制的研究以及生长速率的调节也得到了较深入的研究和发展。本文重点介绍影响原子层沉积生长速率的因素分析,并分析探讨了提高生长速率的可能途径和调制生长过程的手段以及研究发展趋势。

1 影响原子层沉积生长速率的因素

1.1 工艺条件

ALD 表面吸附生长要求材料的生长温度低于反应源的分解温度,以实现对其生长过程的控制。在 ALD 生长过程中,生长温度过低会造成前驱体未完全活化或会出现冷凝现象;生长温度过高会导致前驱体分解或已吸附的中间体从衬底表面脱落。温度过低或过高都会影响反应速度和沉积薄膜的质量,因此,ALD 沉积过程需要一个合适的温度区间,该区间称为“窗口温度”,一般在 150~450℃^[8],如图 1 所示。在该温度区间内,流量和时间等对薄膜生长的影响很小。吸附在衬底表面的基团由于解吸附和聚缩作用影响源的饱和吸附。另外,前驱体源活性低,多个周期才实现完全饱和吸附,导致在相同周期内薄膜生长厚度减少,从而由计算获得的生长速率降低。但 ALD 生长速率较化学气相沉积(CVD)具有更好的厚度重复性。

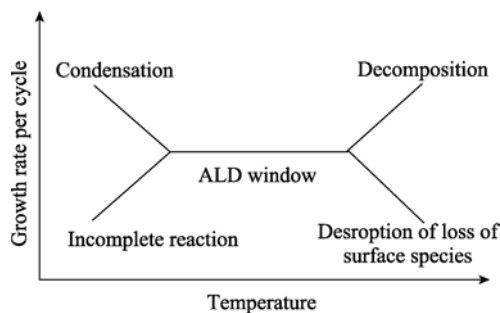


图 1 ALD 窗口温度示意图^[8]

Fig. 1 Schematic drawing of the ALD window^[8]

1.2 原子层沉积生长模式的影响

科学家们首先对 ALD 的生长模式进行了深入的研究。薄膜生长的模式有:层状生长(F-M Mode)、层状-岛状生长(S-K Mode)以及岛状生长(V-W Mode)。然而,随着国内外科学家对 ALD 技术研究的不断深入,发现 ALD 最初的形核主要以岛状模式进行。如:早在 1996 年,Asikainen 等^[9]发现用 ALD 生长氧化铟(In_2O_3)时,AFM 观测到前 100 个周期 In_2O_3 小的团簇,随着 In_2O_3 的沉积,氧化铟优先沉积到团簇的边界处,团簇出现横向和纵向生长。2005 年,Lim 等^[10]采用俄歇能谱(AES)证实 ALD 生长 ZnO 薄膜的岛状生长模式。Yousfi 等^[11]采用原位 QCM 表征了氧化锌薄膜的初始生长阶段的质量变化,生长曲线如图 2(a)所示,呈现出明显的形核特征,前几个生长周期没有观测到薄膜的生长。Ahn 等^[12]使用 TEM 观测 ALD 生长 ZnO 薄膜(如图 2b 所示)时发现,ZnO 初始生长模式是岛状生长,即衬底表面的小部分地区发生了化学反应。Puurunen 等^[13]报道的 ALD 沉积氧化锆(ZrO_2)过程中,也观察到了岛状生长模式以及前几个周期无薄膜生长的状态,如图 2(c,d)所示。Fong 等^[14]采用原位同步 X 射线散射和荧光分析了 ALD 沉积 ZnO 的早期阶段,也观察到薄膜岛状生长模式和 Yousfi 通过 QCM 观察到的结果一致。由此可见,ALD 生长薄膜的非均匀形核形成岛状生长模式已经得到理论和实验的验证。而小岛合并的过程往往要进行到薄膜厚度达到数十纳米的时候才能够结束,并且岛状结构在合并为薄膜的过程中,由于晶格失配、表面自由能的差异等,往往会产生大量的晶界,从而最终得到多晶结构。

1.3 表面的活性反应位点密度

科学家通过研究表面活性基团浓度对生长速率影响的结果表明,表面活性基团的浓度越高,单层可沉积的目标原子数越多,生长速率越大,会逐渐接近层层饱和自限制的原子层沉积。如在三甲基铝(AlMe_3)和 H_2O 沉积 Al_2O_3 的过程中,Puurunen 等^[15-17]

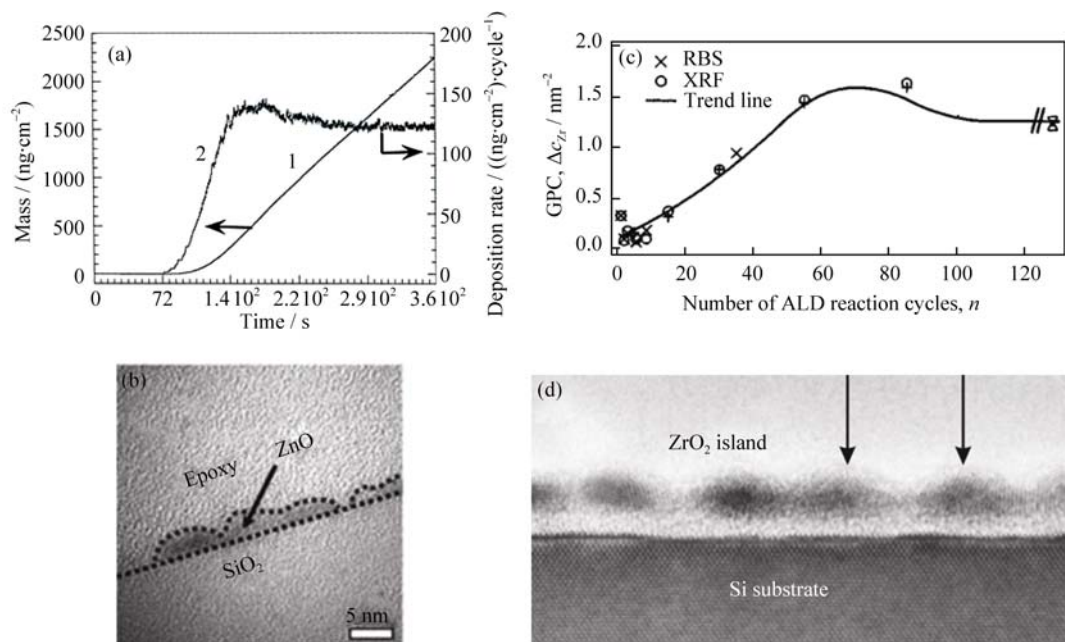


图2 (a)ZnO 薄膜的沉积速率随着生长时间的变化关系^[11]; (b)ZnO 薄膜沉积过程中岛状 ZnO 的形成^[12]; (c)ALD 沉积 ZrO₂ 过程中每层沉积 Zr 的沉积速率随着循环数的变化^[13]; (d)ZrO₂ 沉积过程中 ZrO₂ 岛的形成^[13]

Fig. 2 (a)Relationship between the ZnO film growth rate and the growth time^[11]; (b) ZnO island formed during the ZnO film deposition process^[12]; (c) Zr growth rate depended on the number of ALD reaction cycles^[13]; (d) ZrO₂ island formed during the ZrO₂ film deposition process^[13]

发现, 无论衬底表面羟基(OH)浓度如何变化, 衬底表面的甲基浓度是一定的, 而沉积的 Al 原子数却随着衬底表面 OH 浓度的增加而增加。如图 3 所示, 当衬底表面没有 OH 基团时, 沉积所得甲基与铝原子 (Me/Al) 的比例为 3; 当衬底表面 OH 基团的浓度是 3 nm⁻² 时, 沉积所得 Me/Al 的比例为 2; 而当衬底表面 OH 基团的浓度提高到 6 nm⁻² 时, 沉积所得 Me/Al 的比例为 1.5。表明衬底表面反应活性基团的浓度 (OH) 可以显著影响吸附反应的目标原子 (Al) 浓度, 进一步影响到化学反应的饱和度以及生长速率。

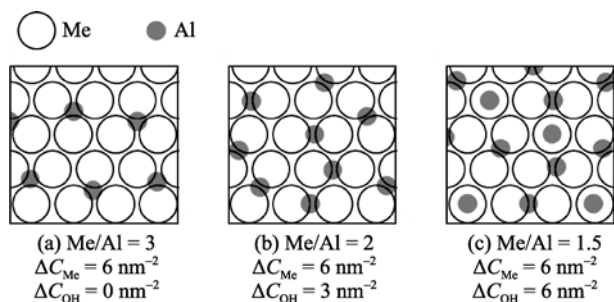


图3 铝原子(Al)和甲基(Me)的沉积数目随衬底表面羟基(OH)活性基团浓度的变化^[15-17]

Fig. 3 Illustration of the physical situation corresponding to number of aluminum atoms ΔC_{Al} and methyl groups ΔC_{Me} adsorbed in the self-terminating AlMe₃ reaction on surfaces with different OH group concentrations C_{OH} ^[15-17]

Resulting in average Me/Al ratios of (a) 3, (b) 2 and (c) 1.5. The squares represent an area of 3 nm²; the methyl groups are drawn in scale Me=0.2 nm⁻²

1.4 反应源配体的空间位阻效应

科学家还发现配体位阻引起的“阴影效应”可能引起生长速率降低。早在 1993 年 Ritala 和 Morozov 等就提出了模型 I(图 4(a)), 他们认为铺满整个衬底表面反应源的数目决定了所能达到的最大的生长速率, 该模型相当于反应源物理吸附在衬底表面时, 所能达到的最大的数目^[5-6,18]。事实上反应源是与衬底表面的化学基团发生配体交换而化学吸附在表面的, 因此 Ylilammi 等提出了模型 II, 即发生配体交换后的化学基团在表面铺满时的反应源数目决定了最大生长速率, 如图 4(b)所示^[19]。近年来, 科学家 Siimon^[20]和 Puurunen^[21]等又提出了模型 III, 他们认为反应源配体的大小决定了化学反应的饱和度以及生长速率, 如图 4(c)所示。例如采用氯化钛(TiCl₄)和 H₂O 制备氧化钛(TiO₂)的实验中, 根据模型 I 计算则生长速率为单层吸附的 28%^[5,6]; 根据模型 II 计算则为 19%^[19]; 模型 III 计算则为 33%。报道的实验数据表明, 由于生长温度的不同, 生长速率为单层吸附的 15%~30%^[7,22]。

综合前面的分析可以得出除了工艺条件之外, 影响 ALD 沉积速率的主要因素: 一是表面的反应活性位点不足的限制^[23-25]。因为即使所有的活性位点发生了化学反应, 仍然有很大一部分区域由于没有活性位点而没有沉积; 二是金属等离子体源大配体的位阻效应^[26-28,16], 配体的位阻效应还会掩蔽

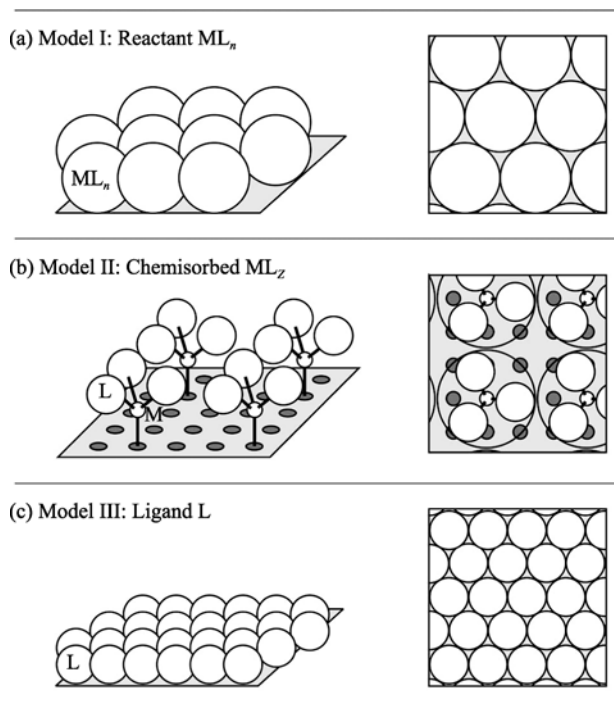


图 4 位阻效应的几种模型示意图

Fig. 4 Schematic illustration for analyzing sterically hindered chemisorptions on the basis of the size of the ML_n reactant

(a) Model I by Ritala^[5,18] and Morozov^[6], the size and geometry of the chemisorbed ML_z species; (b) Model II by Ylilammi^[19], and (c) size and number of ligands L Model III by Siimon^[20] and Puurunen^[21]

Left: side view, right: top view

一些表面反应位点(如图 5 所示)。这两个因素造成在 ALD 每层沉积过程中, 往往形成一种假的饱和和吸附反应, 不仅导致生长速率降低, 而且没有达到 ALD 层层吸附的机制, 使 ALD 过程往往是以岛状机制进行生长, 这样便失去了对二维材料生长的原子层精度的控制以及掺杂。另外, 由于活性位点不足以及位阻效应引起的一些没有发生反应的活性位点, 还有可能导致材料生长过程中形成大量的本征缺陷, 所得材料结晶性能较差。因此, 上述问题一直是制约 ALD 技术发展的技术瓶颈。

2 提高生长速率的途径

2.1 衬底表面前处理

ALD 的形核过程限制了生长速率的提高。科学家发现岛状生长模式主要是由于衬底表面的反应位点不足, 导致成核时间延迟, 并且只有局部区域可以形核。因此, 科学家通过对衬底进行表面前处理来提高成核位点。前处理主要包括: 等离子体处理^[29]、反应粒子刻蚀(RIE)^[30]、氢化硼(B_2H_6)前处理^[31]、热的清洗液清洗^[32]、化学试剂湿法前处理^[33-34]、臭氧(O_3)前处理^[35]等。如, Lim 等^[29]在采用硅和蓝宝石衬底生长 ZnO 薄膜的研究中, 他们利用 Ar、 O_2 、 H_2 的电子回旋共振(ECR)等离子体前处理衬底表面, 用来去除衬底表面的有机污染物和本征氧化物, 从而增加了 ZnO 的成核密度, 减小了诱导期的时间, 实验发现等离子体前处理蓝宝石衬底比硅衬底可以带来更明显的效果, 并且不同前处理方式对缩短诱导期的作用不同($O_2 > Ar > H_2$)。其中, O_2 等离子体前处理可以增加衬底表面的羟基密度, 因此得到了最短的诱导期。如图 6 所示在不同条件处理的蓝宝石和硅衬底上沉积 ZnO 薄膜的厚度随循环数的变化关系, 可以看出对于蓝宝石衬底来说, 没有进行前处理的衬底, 诱导期较长, 需要约 40 个循环才开始薄膜的沉积; 而经等离子体前处理的衬底, 诱导时间缩短了近 10 个周期。Lim 认为在薄膜沉积的过程中, 衬底表面的污染物、杂质颗粒等对气体源在衬底表面的迁移产生了阻碍作用, 从而减小了成核速率。等离子体处理可以去除这些杂质的影响, 增加反应源的迁移率, 杂质的去除还可以减小位错、凸点等缺陷的产生。并且 O_2 等离子体前处理可以增加衬底表面的羟基密度, 进而缩短诱导期, 提高成核密度。

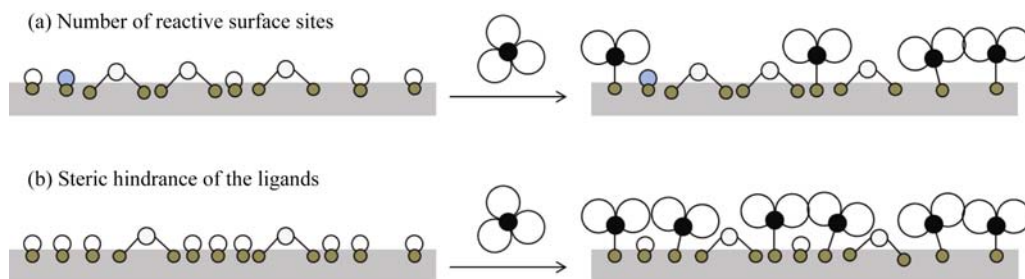


图 5 引起表面化学吸附饱和的因素

Fig. 5 Factors identified to cause saturation of irreversible chemisorptions

(a) number of reactive surface sites^[23-25] and (b) steric hindrance of the ligands ("steric hindrance")^[16, 26-28]

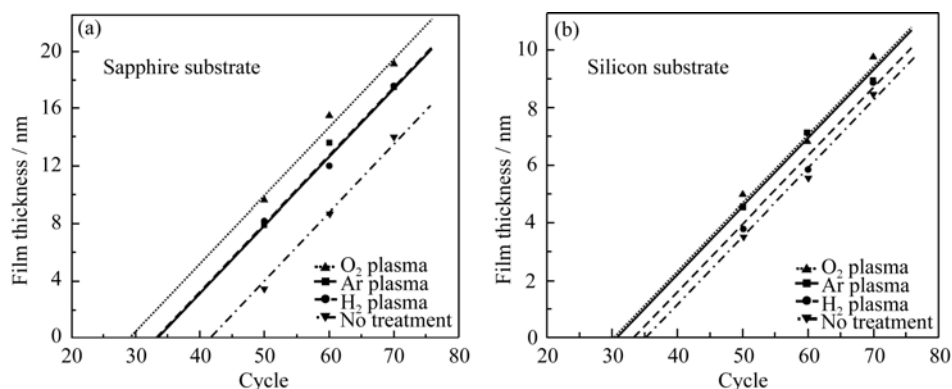


图6 不同等离子体处理与没有前处理的蓝宝石(a)和硅衬底表面 ALD (b)沉积的 ZnO 膜厚随循环数的变化^[29]

Fig. 6 Change of the thickness of the ZnO thin film deposited on sapphire (a) and silicon (b) substrates pretreated with different plasmas with ALD cycle number^[29]

Zhou 等^[30]采用离子刻蚀的手段提高成核密度, 如图7所示分别为 Ar^+ 轰击 5 min 前处理与没有前处理的氮化钽(TaN)衬底表面沉积了约 8 nm 钌(Ru)的 SEM 照片。从图7可以看出前处理过的衬底表面沉积所得 Ru 颗粒数目多、颗粒小, 而没有前处理的衬底表面只有很少的大颗粒沉积。这是由于刻蚀使得衬底表面更加洁净, 并且使得 TaN 衬底表面 N 原子数目减少, 更多的金属钽(Ta)裸露的表面, 减小了界面能, 有利于 Ru 的成核。

2.2 等离子气源的采用

等离子体增强原子层沉积(PEALD)是一种低温制备高质量超薄薄膜的有效手段, 近年来正受到工业界和学术界的广泛关注。高活性的等离子体与沉积表面发生作用, 使得表面活性点密度增大, 从而较多的前驱体可以化学吸附到沉积表面, 生长速率较热型 ALD 大。图8给出了热型 ALD 和 PEALD 生长氧化镧(La_2O_3)的生长速率与沉积温度的关系曲线。生长参数为前驱体三(异丙基环戊二烯基)化镧($\text{La}(\text{i-PrCp})_3$)脉冲时间 3 s, 反应剂(H_2O 或者等离子体 O_2)脉冲时间 3 s 和惰性气体 Ar 清洗时间 5 s。从图8可以看出在相同的反应温度下, PEALD 的生长速率较热型 ALD 的生长速率都要大。PEALD 和

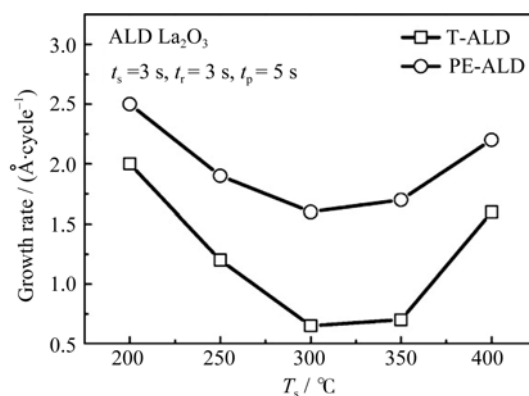


图8 热 ALD 和 PEALD 生长氧化镧的生长速率与温度的关系曲线^[36]

Fig. 8 Growth rates of thermal and PEALD La_2O_3 as a function of growth temperature of T_s ^[36]

热型 ALD 的平均生长速率分别为 0.17 nm/每循环和 0.07 nm/每循环, 可见 PEALD 的生长速率较热型 ALD 的要大很多^[36]。

等离子体 O_2 作为氧源, 较传统反应剂 H_2O 还有一个优点, 即需要的惰性气体清洗时间短。尤其是在较低温度下(室温到 150 °C)生长时, 水蒸气需要很长的清洗时间, 而等离子体所需的清洗时间则较短。因此, 采用等离子体可以缩短生长周期, 提高效率。

另外, PEALD 还可以缩短甚至避免热型 ALD 常出现的成核延迟现象, 提高生长效率。采用以(三甲基)甲基环戊二烯基铂(MeCpPtMe_3)为铂(Pt)源, O_2 或者等离子体 O_2 为氧化剂, 沉积金属 Pt 的薄膜厚度与反应循环数的关系曲线, 如图9所示。从图9可以看出热型 ALD 生长时, 需要经过 70 个循环后才能生长出金属 Pt, 成核延迟现象严重。而当采用 PEALD 技术时, 可以看出只经过了 20 个循环便制备了 Pt 的薄膜, 大大缩短了成核延迟现象, 不仅提高了生长效率, 而且有利于精确控制薄膜的厚度^[37]。

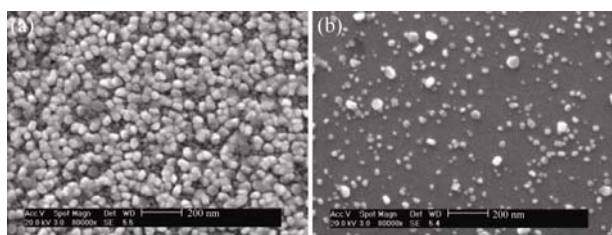


图7 离子刻蚀前处理(a)和没有进行前处理(b)沉积 8 nm Ru 的 SEM 照片^[30]

Fig. 7 SEM images for Ru(8 nm)/TaN(30 nm)/Si with RIE pretreatment (a) and without RIE pretreatment (b)^[30]

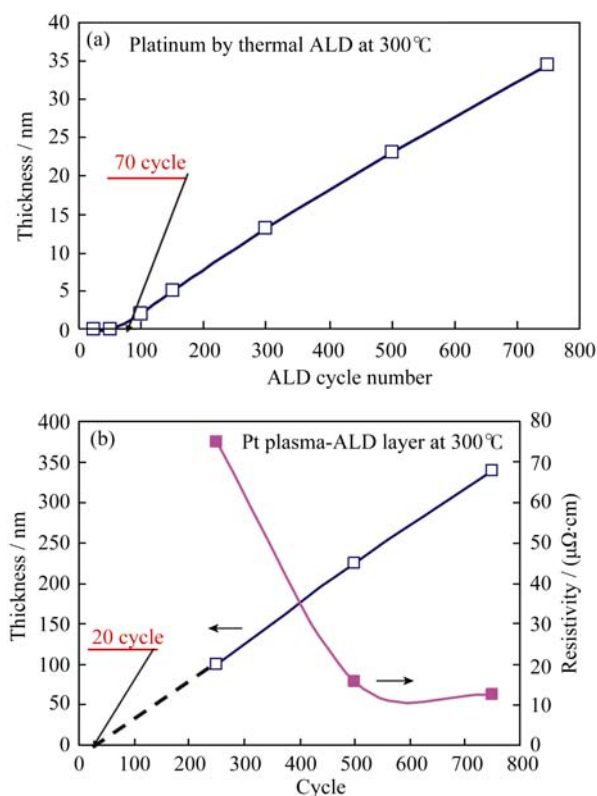


图 9 热型 ALD(a)和 PEALD(b)生长金属 Pt 时沉积薄膜的厚度与反应循环数的关系曲线^[37]

Fig. 9 Thickness of platinum films by thermal-ALD vs cycle number at 300 °C and the nucleation delay of Pt thermal-ALD to be found is around 70 cycles (a) and thickness of platinum films by plasma-ALD vs cycle number at 300 °C and the nucleation delay of Pt plasma-ALD is around 20 cycles^[37] (b)

2.3 多片生长和流水线方式

在 ALD 生长过程中,除了优化工艺参数,如:在衬底平整的情况下,可以减少吹扫时间、升高沉积温度、使用混合源等方法形成类 CVD 生长模式等,在该模式下薄膜的生长速率和保形性介于 ALD 和 CVD 之间,可实现高速生长。科学家还提出了多片生长和流水线的生长方式,如嘉兴科民电子设备有限公司生产的多片 ALD 设备。2012 年 Illiberi 等^[38]提出空间 ALD 结构实现流水线的生产方式,如图 10 所示。改变生产方式,将沉积过程的 2 个半反应通过气体轴承来分开,在进行一个半反应生长的同时,对另一个半反应进行吹扫,节省了吹扫时间。因此,缩短了生长周期,提高了生长速率。

3 结束语

ALD 技术沉积薄膜具有厚度均匀、致密度高、保形性好和低温沉积的特点,可以实现柔性衬底表面的材料生长。结合目前的研究成果来看,ALD 技

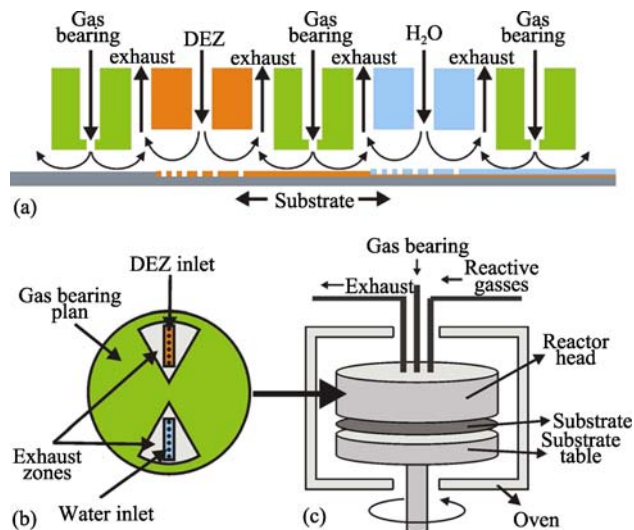


图 10 空间 ALD 反应器示意图^[38](图中以 ZnO 的制备为例介绍反应原理)(a) DEZ 和 H₂O 的半反应区间通过气体轴承区分。通过移动衬底下方的反应器,两个半反应能交替的进行,形成单层 ZnO 薄膜。(b)空间 ALD 反应器底面顶部示意图:DEZ 和 H₂O 的半反应区被集成到排气区和气体轴承面所包围的入口处,颜色对应于(a)中的标注。(c)反应器的示意图:反应器顶部和放置衬底的旋转台放置在腔体中。旋转台由伺服电机旋转驱动,管路通过腔体上方的开口连接到反应器顶部 Fig. 10 (a) Schematic drawing of the spatial ALD reactor^[38], where the DEZ and water half-reaction zones are separated by gas bearings. By moving the substrate underneath the reactor, the two half-reactions will take place subsequently to form a ZnO monolayer. (b) Schematic drawing of the bottom side of the spatial ALD reactor head, where the DEZ and water half-reaction zones are integrated into inlets surrounded by exhaust zones and gas bearing planes. (c) Schematic drawing of the reactor. The reactor head and rotating substrate table with the substrate in between are placed in an oven. The substrate table is rotated by a servo-motor, connected by a drive shaft. The process and waste gas lines are connected to the reactor head through an opening in the top

术主要应用于高 k 栅介质(Al₂O₃、HfO₂、ZrO₂、Ta₂O₅、La₂O₃)、金属电极(Cu、Ru、Ir、Pd、Pt、Rh、Co、Cu、Fe、Ni)、半导体薄膜(AlTiO₃、SnO₂、ZnO)和催化剂(Pt、Ir、Co、TiO₂、V₂O₅)等多种材料的沉积和原位掺杂,还可以应用于沟道衬底表面的保形性沉积,具有极佳的台阶覆盖率和保形性。

ALD 的生长速率,不仅对沉积所得薄膜的晶体质量、致密度起重要作用,而且影响生产效率。近年来,ALD 的生长速率也得到国内外科学家的关注。目前为止,科学家通过一系列的手段对影响 ALD 生长速率的因素进行了研究,并在一定程度上提高了 ALD 的生长速率。但是,距离 ALD 理想的层状生长机制还有很大的差距。因此,仍然需要对 ALD 的生长速率进行深入研究,可以从 ALD 的表面反应机理和形核机制出发,采用原位观测的手段研

究 ALD 工艺半周期的衬底表面化学, 寻求改善形核过程的手段与方法。此外, 再配合多片或者空间流水式生长方式, 进一步提高 ALD 的生产效率。

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306**(5696): 666–669.
- [2] RITALA M, LESKELA M. Atomic layer epitaxy a valuable tool for nanotechnology? *Nanotechnology*, 1999, **10**(1): 19–24.
- [3] TAMMENMAA M, KOSKINEN T, HILTUNEN L, *et al.* Zinc chalcogenide thin films growth by the atomic layer epitaxy technique using zinc acetate as source material. *Thin Solid Films*, 1985, **124**(2): 125–128.
- [4] BEDAIR S M. Atomic layer epitaxy deposition processes. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1994(1): 179–185.
- [5] RITALA M, LESKELA M, DEKKER J P, *et al.* Perfectly conformal TiN and Al₂O₃ films deposited by atomic layer deposition. *Chem. Vap. Deposition*, 1999, **5**(1): 7–9.
- [6] MOROZOV S A, MALKOV A A, MALYGIN A A, *et al.* Interaction of titanium tetrachloride with products of thermal decomposition of basic magnesium carbonate. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2003, **76**(1): 7–9.
- [7] RITALA M, LESKELÄ M, NIINISTÖ L, *et al.* Titanium isopropoxide as a precursor in atomic layer epitaxy of titanium dioxide thin films. *Chem. Mater.*, 1993, **5**(8): 1174–1181.
- [8] SUNTOLA T. Atomic layer epitaxy. *Thin Solid Films*, 1992, **216**(1): 84–89.
- [9] ASIKAINEN T, RITALA M, LESKELA R, *et al.* AFM and STM studies on In₂O₃ and ITO thin films deposited by atomic layer epitaxy. *Appl. Surf. Sci.*, 1996, **99**(2): 91–98.
- [10] LIM J, SHIN K, KIM H, *et al.* Enhancement of ZnO nucleation in ZnO epitaxy by atomic layer epitaxy. *Thin Solid films*, 2005, **475**(1): 256–261.
- [11] YOUSFI E B, FOUACHE J, LINCOT D. Study of atomic layer epitaxy of zinc oxide by *in-situ* quartz crystal microgravimetry. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **153**(4): 223–234.
- [12] AHN C H, WOO C H, HWANG S Y, *et al.* Influence of active layer thickness and annealing in zinc oxide TFT grown by atomic layer deposition. *Surface and Interface Analysis*, 2010, **42**(6/7): 955–958.
- [13] PUURUNEN R L, VANDERVORST W. Island growth in the atomic layer deposition of zirconium oxide and aluminum oxide on hydrogen-terminated silicon: growth mode modeling and transmission electron microscopy. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(9): 4878–4889.
- [14] FONG D, EASTMAN J, KIM S. *In situ* synchrotron X-ray characterization of ZnO atomic layer deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**(19): 191904–1–3.
- [15] PUURUNEN R L. Correlation between the growth-per-cycle and the surfacen hydroxyl group concentration in the atomic layer deposition of aluminum oxide from trimethylaluminum and water. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **245**(1–4): 6–10.
- [16] PUURUNEN R L, LINDBLAD M, ROOT A, *et al.* Successive reactions of gaseous trimethylaluminum and ammonia on porous alumina. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**(6): 1093–1102.
- [17] PUURUNEN R L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(12): 121301–1–3.
- [18] RITALA M, LESKELÄ M, RAUHALA E. Atomic layer epitaxy growth of titanium dioxide thin films from titanium ethoxide. *Chem. Mater.*, 1994, **6**(4): 556–561.
- [19] YLILAMMI M. Monolayer thickness in atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 1996, **279**(1/2): 124–130.
- [20] SHIMON H, AARIK J. Thickness profiles of thin films caused by secondary reactions in flow-type atomic layer deposition reactors. *J. Phys. D*, 1997, **30**(12): 1725–1728.
- [21] PUURUNEN R L. Growth per cycle in atomic layer deposition: a theoretical model. *Chem. Vap. Depos.*, 2003, **9**(5): 249–257.
- [22] KUKLI K, RITALA M, LESKELÄ M, *et al.* Atomic layer deposition of hafnium dioxide films from 1-Methoxy-2-methyl-2-propanolate complex of hafnium. *Chem. Mater.*, 2003, **15**(8): 1722–1727.
- [23] HAUKKA S, LAKOMAA E L, ROOT A. An IR and NMR study of the chemisorption of TiCl₄ on silica. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(19): 5085–5094.
- [24] KYTÖKIVI A, LAKOMAA E L, ROOT A, *et al.* Sequential saturating reactions of ZrCl₄ and H₂O vapors in the modification of silica and alumina with ZrO₂. *Langmuir*, 1997, **13**(10): 2717–2725.
- [25] HUANG H W, CHANG W C, LIN S J, *et al.* Growth of controllable ZnO film by atomic layer deposition technique via inductively coupled plasma treatment. *J. Appl. Phys.*, 2012, **112**(12): 124102–1–7.
- [26] PUURUNEN R L, ROOT A, HAUKKA S, *et al.* IR and NMR study of the chemisorption of ammonia on trimethylaluminum-modified silica. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(28): 6599–6609.
- [27] PUURUNEN R L, ROOT A, SARV P, *et al.* Growth of aluminum nitride on porous alumina and silica through separate saturated gas-solid reactions of trimethylaluminum and ammonia. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(2): 720–729.
- [28] RAUTIAINEN A, LINDBLAD M, BACKMAN L B, *et al.* Preparation of silica-supported cobalt catalysts through chemisorption of cobalt(II) and cobalt(III) acetylacetonate. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**(11): 2466–2472.
- [29] LIM J M, SHIN K, KIM H, *et al.* Enhancement of ZnO nucleation in ZnO epitaxy by atomic layer epitaxy. *Thin Solid Films*, 2005, **475**(1): 256–261.
- [30] ZHOU M, CHEN T, TAN J J, *et al.* ALD Growth of Ru on RIE-pretreated TaN substrate. Solid-State and Integrated Circuit Technology, 2006. ICSICT '06. 8th International Conference, 2006: 330–332.
- [31] KIM S H, HWANG E S, KIM B M, *et al.* Effects of B₂H₆ pretreatment on ALD of W film using a sequential supply of WF₆ and SiH₄. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, **8**(10): C155–C159.
- [32] MAKINO H, KISHIMOTO S, YAMADA T, *et al.* Effects of surface pretreatment on growth of ZnO on glass substrate. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2008, **205**(8): 1971–1974.
- [33] STREHLE S, SCHUMACHER H, SCHMIDT D, *et al.* Effect of wet chemical substrate pretreatment on the growth behavior of Ta(N) films deposited by thermal ALD. *Microelectronic Engineering*, 2008, **85**(10): 2064–2067.
- [34] XU M, XU C H, DING S J, *et al.* Spectroscopic and electrical properties of atomic layer deposition Al₂O₃ gate dielectric on surface pretreated Si substrate. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**(7): 074109.
- [35] KIM S K, HWANG G W, KIM W D, *et al.* Transformation of the crystalline structure of an ALD TiO₂ film on a Ru electrode by O₃ pretreatment. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, **9**(1): F5–F7.
- [36] KIM W H, MAENG W J, MOON K J, *et al.* Growth characteristics and electrical properties of La₂O₃ gate oxides grown by thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 2010, **519**(1): 362–366.
- [37] FANG Q, HODSON C, XU C G, *et al.* Nucleation and growth of platinum films on high-k/metal gate materials by remote plasma and thermal ALD. *Physics Procedia*, 2012, **32**: 551–560.
- [38] ILLIBERI A, ROOZEBOOM F, POODT P. Spatial atomic layer deposition of zinc oxide thin films. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**(1): 268–272.