

## 表面强化及功能化

## 原子层沉积技术在微纳器件中的应用研究进展

李惠琴<sup>1,2</sup>, 陈晓勇<sup>1,2</sup>, 王成<sup>1,2</sup>, 穆继亮<sup>1,2</sup>,  
许卓<sup>1</sup>, 杨杰<sup>2</sup>, 丑修建<sup>1,2</sup>, 薛晨阳<sup>1,2</sup>, 刘俊<sup>1,2</sup>

(1. 中北大学 仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 太原 030051;

2. 中北大学 电子测试技术重点实验室, 太原 030051)

**摘要:** 原子层沉积(ALD)是一种新型的精确表层薄膜制备技术,具有沉积面积大、薄膜均匀、膜厚纳米级可控生长、低温性等特点,适用于纳米多孔和高深宽比基底材料,可应用于三维微纳结构器件的功能薄膜材料制备,广受国内外学术界和工业界的关注。综述了ALD技术发展历史和技术原理,介绍了ALD技术在微纳器件中的应用进展,涉及半导体微纳集成电路、微纳光学器件、微纳米生物医药等高新技术领域,对ALD技术当前存在的问题进行了分析,并展望了未来发展方向。

**关键词:** 原子层沉积; 薄膜技术; 高深宽比结构; 纳米多孔结构; 微纳结构器件

**中图分类号:** O484.4      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-3660(2015)02-0060-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.02.012

## Progress in Application Research of Atomic Layer Deposition in Micro-nano Devices Field

LI Hui-qin<sup>1,2</sup>, CHEN Xiao-yong<sup>1,2</sup>, WANG Cheng<sup>1,2</sup>, MU Ji-liang<sup>1,2</sup>, XU Zhuo<sup>1</sup>,  
YANG Jie<sup>2</sup>, CHOU Xiu-jian<sup>1,2</sup>, XUE Chen-yang<sup>1,2</sup>, LIU Jun<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Instrumentation Science & Dynamic Measurement (Ministry of Education),

North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Key Laboratory of Science and Technology

on Electronic Test & Measurement, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**ABSTRACT:** Atomic layer deposition (ALD) is a new type of accurate surface thin film preparation technique, which has several characteristics such as depositing large-area uniform films, making the film thickness control at nanometer level feasible, and lower deposition temperature. This new technique is suitable for the complicated nano-porous and high aspect ratio substrate materials,

收稿日期: 2014-12-08; 修订日期: 2015-01-18

Received: 2014-12-08; Revised: 2015-01-18

基金项目: 国家自然科学基金重点支持项目(91123036); 国家自然科学基金杰出青年基金(51225504); 国家自然科学基金(91123016)

Fund: Supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (91123036), the National Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China (51225504) and the National Natural Science Fund of China (91123016)

作者简介: 李惠琴(1987—), 女, 山西人, 硕士研究生, 主要从事微纳器件功能材料测试分析与微纳器件研究。

Biography: LI Hui-qin (1987—), Female, from Shanxi, Master graduate student, Research focus: micro-nano device functional materials analysis and micro-nano device testing.

通信作者: 丑修建(1979—), 男, 湖北人, 教授, 主要研究方向是智能微纳光-机-电器件与系统。

Corresponding author: CHOU Xiu-jian (1979—), Male, from Hubei, Professor, Research focus: intelligent meoms devices and systems.

and can be applied in the preparation of functional film materials for 3D micro-nano devices. Now great attention of widespread academic and industry has been paid to ALD technology. The development history and related working principles of ALD technology were reviewed in this paper. Especially, the application progress of ALD technique in the micro-nano devices, including semiconductor integrated circuit, micro and nano optics and biomedical field, was introduced in the paper. Meanwhile, the existing problems of ALD technique and its future development tendency were discussed.

**KEY WORDS:** atomic layer deposition; thin-film preparation technology; high aspect-ratio structure; nano-porous structure; micro-nano structure devices

基于微纳结构的集成器件在进一步微型化和集成化的发展趋势下,特征尺寸已经缩小到深亚微米和纳米量级<sup>[1]</sup>,以突破常规尺寸的性能极限实现超微型化和高功能密度化,成为近些年来热点研究领域。由于微纳结构器件不仅对功能薄膜本身的厚度和质量,而且对功能薄膜/基底之间的界面质量也有严格的要求,特别是随着复杂高深宽比和多孔纳米结构在微纳器件中的应用<sup>[2-3]</sup>,传统的薄膜制备工艺越来越难以满足其发展需求。

为实现薄膜材料和器件在微纳尺寸下的三维合成,原子层沉积 (Atomic Layer Deposition, ALD) 近年来开始备受关注,它是继分子束外延 (Molecular beam epitaxy, MBE) 之后发展起来的新型精确表层薄膜制备技术,已经逐渐成为了一项沉积功能薄膜的重要技术。ALD 技术沉积参数高度可控,可以实现在各种尺寸的复杂三维微纳结构基底上,在原子水平上精确控制表层薄膜的形成和生长,制备出超均匀厚度、高精度、高保形的纳米级薄膜。

ALD 技术起源于 20 世纪 70 年代,由芬兰科学家 Suntolabo 提出<sup>[4-7]</sup>,最早被用于生产纳米层状结构的绝缘体 ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ) 和薄膜电致发光显示器的硫化锌 (ZnS) 发光膜。20 世纪 80 年代后期,采用 ALD 技术生长 II—VI 族和 III—V 族单晶化合物以及制备有序异质超晶格受到关注<sup>[8]</sup>,但由于这一工艺涉及复杂的表面化学过程和较低的沉积温度,并没有获得实质性的突破。20 世纪 90 年代中后期,随着微米和深亚微米芯片技术的发展,集成器件进一步微型化,结构进一步复杂化,相比其他传统薄膜制备技术,ALD 技术在加工三维高深宽比微纳结构超薄膜上的优势逐渐体现,已经成为新一代微纳器件功能薄膜制备中的一项关键技术<sup>[9-10]</sup>,为制造低成本、超精细的微纳器件创造了条件<sup>[11]</sup>。

目前 ALD 技术在微纳半导体器件方面的应用发展较为成熟,部分厂商已经开发出相应的 ALD 设备<sup>[12-14]</sup>。与此同时,其它领域的研究和应用也正迅速发展,并已经取得了许多成果<sup>[15-17]</sup>,包括微纳光

学领域的光波导谐振腔和阵列光栅等,以及生物医药领域的纳米结构药物载体和生物分子分离膜等。

# 1 ALD 技术原理

ALD 是建立在连续的表面反应基础上的一门新兴技术,它本质上是一种化学气相沉积 (CVD) 技术<sup>[18]</sup>,但是与传统 CVD 不同,ALD 是交替脉冲式地将气相反应前驱体通入到生长室中,使其交替在衬底表面吸附并发生反应。如图 1 所示,一个完整的 ALD 周期可分为 4 个步骤:1) 将气相反应前驱体 A 以脉冲形式通入反应腔,在衬底表面发生化学吸附;2) 待表面吸附饱和后,通入惰性气体将剩余的反应前驱体和副产物带出反应腔;3) 将气相反应前驱体 B 也以脉冲形式通入反应室,并与第一次化学吸附在衬底表面上的反应前驱体 A 反应;4) 待反应完成后,再次通入惰性气体将多余的反应前驱体和副产物带出反应腔。通常一个周期需要 0.5 秒到几秒,生长的薄膜厚度大约为 0.01 ~ 0.3 nm<sup>[19]</sup>,不断重复循环图 1 中的步骤即可完成整个 ALD 沉积过程。

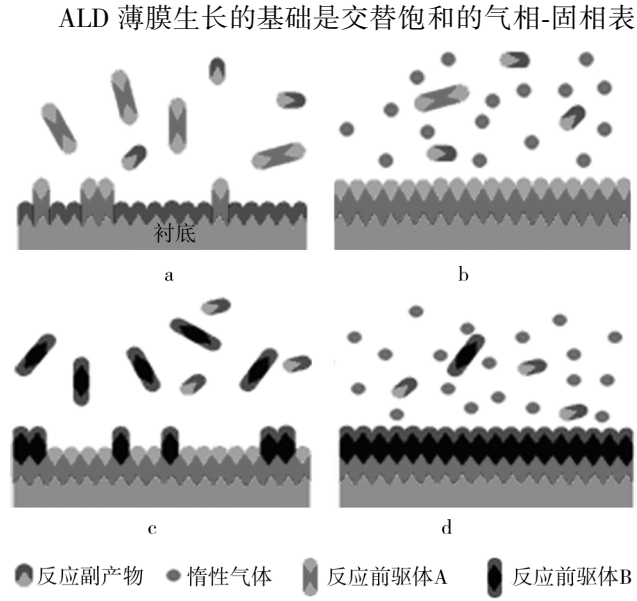


图 1 ALD 原理流程图

Fig. 1 Schematic diagram of ALD principle

面反应,当表面化学吸附饱和后,表面反应前驱体的数量不再随着时间增加,因此每个循环周期生长的薄膜都只有一个单原子层。这种自限制性<sup>[20-21]</sup>的生长机制具备诸多沉积特点:1)薄膜厚度只取决于反应的周期数,从而使得膜厚度精确可控;2)极大降低了对前驱体控制的不确定性,只要通入的反应前驱体量达到饱和,就能得到台阶覆盖率很好的薄膜;3)能避免两种前驱体之间的反应而产生杂质颗粒,膜层的纯净度很高。

ALD 技术所具有的独特性能,使其能够提供现有技术无法经济高效实现或者根本无法实现的薄膜和材料<sup>[22-25]</sup>:1)以真正的纳米尺度精确控制薄膜厚度;2)获得的薄膜不存在针孔;3)可以在大批量大面积的基底材料和复杂的三维微纳结构表面制备高保形薄膜;4)能制造新工程材料和结构;5)具备高重复性和可扩展的工艺。

在集成电路遵循摩尔定律飞速发展的过程中 ALD 技术起到了重大的促进作用<sup>[26-27]</sup>,同时也推动了许多新的微纳制造领域的飞速发展<sup>[28]</sup>,其中包括半导体微纳集成器件、微纳光学器件和微纳米生物医药等,并且其更多的工业应用正处于不断发展中。

## 2 ALD 技术的应用

### 2.1 在半导体微纳器件中的应用

微纳加工技术推动着半导体器件尺寸不断缩小、集成度不断提高,器件结构越来越复杂、内部沟槽深宽比高达 100:1<sup>[29]</sup>。ALD 技术所具有的均匀性好、保形性高、自限制性良好等独特优势,在半导体微纳集成器件中广泛应用。

#### 2.1.1 铜互连扩散阻挡层

三维多层通孔铜互连是一种高深宽比的复杂结构,在响应时间、集成度以及可靠性上明显优于目前普遍采用的平面互连,在超大规模半导体集成电路中应用前景广阔<sup>[30]</sup>。在 300~700℃ 时,铜在硅中具有较高的扩散速度,一旦铜原子进入硅器件,便会成为深能级受主杂质产生复合中心,使载流子寿命降低,导致器件性能退化甚至失效,因此在铜互连结构中必须同时引入合适的扩散阻挡层薄膜<sup>[31-32]</sup>。

D. Y. Moon 等<sup>[33]</sup>采用 ALD 技术,在 SiO<sub>2</sub> 高深宽比基底上沉积 Mn-Cu 合金薄膜,退火处理后,在薄膜与基底分界面处, Mn 原子扩散形成 3 nm 厚的均匀

MnSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜作为 Cu 防扩散阻挡层。图 2 为 Mn-Cu 合金薄膜退火后形成的 SiO<sub>2</sub>-MnSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Cu 结构 TEM 照片,测试结果表明 MnSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜具有良好的热稳定性和防扩散阻挡特性。

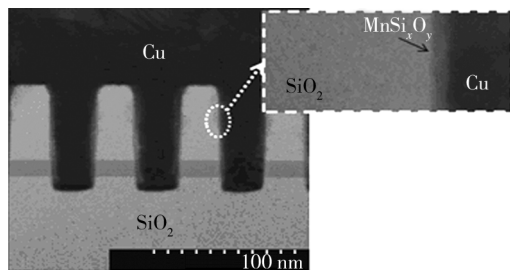


图 2 ALD Cu-Mn 合金退火形成的薄膜结构 TEM 照片  
Fig. 2 Cross-sectional TEM image of film structure formed after annealing on the ALD Cu-Mn alloy seed layer

K. Y. Mun 等<sup>[34]</sup>采用 ALD 技术在沟槽深宽比为 4.5 的硅基底上,制备了 N 掺杂钨薄膜作为无籽铜的扩散阻挡层,台阶覆盖率达 98%,30 min 的 600℃ 退火后,Cu/N-Ru/Si 结构仍处于稳定状态,表明 ALD 制备的 N 掺杂钨薄膜具有良好的均匀性和防扩散阻挡特性,可以作为铜互连中防扩散阻挡层。

#### 2.1.2 微型电容器

高速发展的动态随机存储器(DRAM)面临着集成化和低功耗的挑战,国际半导体技术蓝图 ITRS 曾指出:“尽可能缩小存储单元大小的压力和提高单元电容的需求产生了矛盾,它迫使存储器设计者通过设计和材料的更新找到创造性的解决方案,在缩小存储单元尺寸的同时达到最低电容要求”<sup>[35]</sup>。目前,科研人员已经开始对微纳尺度的电容器进行研究,其结构尺寸进一步减小,内部沟槽深宽比进一步增大<sup>[36-38]</sup>,这些都对加工工艺提出了更高的要求。

Han 等<sup>[39]</sup>采用 ALD 技术在 1 μm 深硅纳米尖锥(SiNT)阵列表面,沉积了 ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜制备 MIM 微电容器复合电极,如图 3 所示,沉积薄膜具有良好

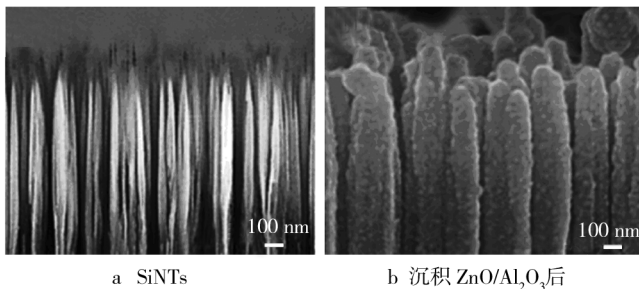


图 3 三维复合电极结构 SEM 照片

Fig. 3 Cross-sectional SEM images of 3D combination electrode structure: a) SiNTs, b) deposition ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



的均匀性和台阶覆盖率。这种具有较大深宽比的三维复合电极结构,有效增大了表面积,可以提高电荷储存能力。测试结果表明,其比电容可达  $300 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ,比采用普通电极结构的 MIM 纳米电容高约 30 倍<sup>[40]</sup>。

## 2.2 在微纳光学器件中的应用

微纳光学器件是指利用微纳结构的光学效应开发出的光学器件。随着高精细微纳光学的发展,人们对器件结构表面形貌的要求越来越高,表面修饰已经成为微纳光学领域的一大研究热点<sup>[41-44]</sup>。ALD 技术在沉积超保形均匀薄膜方面具有独特的优势,在复杂微纳光学结构表面修饰上具有巨大的应用前景。

### 2.2.1 微纳光波导谐振腔

高  $Q$  (Quality factor) 谐振腔以其特有的回音壁模式(WGM)<sup>[45]</sup>在腔量子电动力学、非线性光学等基础研究领域以及光通讯器件、低阈值激光光源等应用领域<sup>[46-47]</sup>获得了广泛的应用。谐振腔表面结构和材料特性直接影响其吸收损耗和散射损耗等,可以通过表面修饰优化光学特征参数。

Gehl 等<sup>[48]</sup>在硅纳米梁微谐振腔表面 ALD 沉积了 20 nm 厚的氧化铝薄膜。氧化铝薄膜良好的表面光滑度降低了结构散射损耗,同时氧化铝也会导致硅表面钝化进而降低吸收损耗。对沉积薄膜前后结构进行谐振特性测试,沉积前品质因数  $Q = 107\ 000$ ,沉积后品质因数  $Q = 212\ 000$ , $Q$  得到了明显提升。

Johann 等<sup>[49]</sup>在氮化硅谐振腔表面 ALD 制备了 55 nm 厚氧化铪( $\text{HfO}_2$ )薄膜,沉积薄膜具有良好的均匀性和台阶覆盖率。在 1580 nm 波长光源激发下,氮化硅环形谐振腔横电场基模(TE<sub>11</sub>)反常色散由 340 kHz 变为 490 kHz,横磁场基模(TM<sub>11</sub>)反常色散由 180 kHz 变为 350 kHz,反常色散区的带宽和大小都有了明显的增强。

### 2.2.2 硅基微纳光栅结构

硅基微纳光栅以其耦合效率高、无需芯片端面抛光、可以随时实现信号上载下载等优点,成为纳米光波导最有潜力的耦合结构。散射和吸收损耗仍是限制光栅耦合效率的最大因素之一,有研究者利用 ALD 技术在结构表面均匀涂覆  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等高折射率薄膜实现低损耗高效率耦合传输<sup>[50]</sup>。

Alasaarela 等<sup>[51]</sup>利用 ALD 技术在  $\text{SiO}_2$  光栅表面沉积  $\text{TiO}_2$  薄膜,制备了低传输损耗的阵列微纳光栅。光栅周期为 380 nm,占空比为 0.72,刻蚀深度为 106

nm,沉积  $\text{TiO}_2$  薄膜厚度为 51 nm,SEM 照片如图 4 所示。1.53  $\mu\text{m}$  波长光源测试结果表明,光栅传输损耗低于 1 dB/cm,实现了高效率的耦合传输。

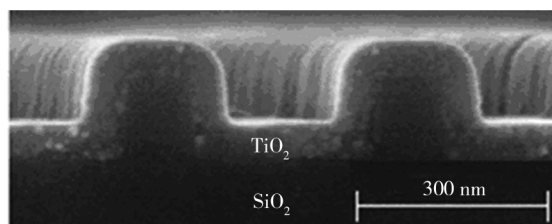


图4  $\text{SiO}_2$  上沉积  $\text{TiO}_2$  阵列波导光栅 SEM 照片

Fig.4 SEM image of  $\text{SiO}_2$  arrayed waveguide grating deposited with  $\text{TiO}_2$

Uwe 等<sup>[52]</sup>在周期 290 nm、槽宽 221 nm、刻蚀深度 526 nm 的  $\text{SiO}_2$  光栅表面 ALD 沉积了 50 nm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  高折射率薄膜,沉积薄膜具有良好的表面均匀性。耦合测试结果表明,在 310 ~ 360 nm 波长光源激发下,耦合效率可达 75% ~ 90%,能够很好地满足光路集成中对光互连耦合效率的要求。

## 2.3 在微纳生物医药器件中的应用

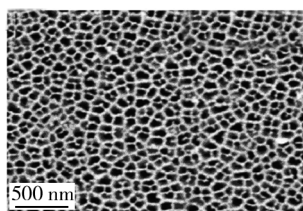
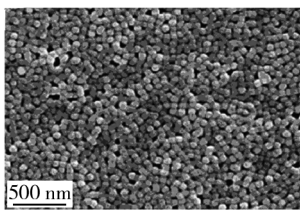
ALD 技术较低的沉积温度使得高分子聚合物材料、有机材料和其它对温度敏感的材料能够在生物医药领域得到广泛的应用,为微纳生物电子设备、植入式医疗设备、药物输送设备、生物分离设备等的发展和应用提供了有力的支撑<sup>[53]</sup>。

### 2.3.1 基于纳米孔的生物分子分离膜

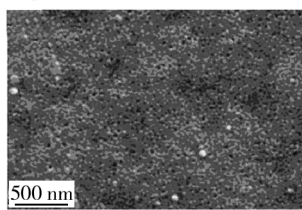
多孔阳极氧化铝(AAO)孔径分布高度均匀,是超精密分离膜的主要材料之一,被广泛应用于生物大分子分离、吸附和细胞培养等<sup>[54-55]</sup>。由于 AAO 孔径一般为 20 ~ 100 nm,不能进行小分子的分离,限制了生物分子筛选的能力。有研究者利用 ALD 技术在孔径间隙沉积  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  等,降低分离膜的孔径尺寸,从而提高其分子分离能力。

Leonora 等<sup>[56]</sup>在 100 nm 孔径的 AAO 薄膜上沉积了不同周期的  $\text{SiO}_2$  以调节孔径大小,图 5 为 ALD 沉积前后 SEM 照片,可以看出孔径尺寸明显变小(<10 nm)。在  $\text{SiO}_2$ /AAO 分离膜表面进行了化学改性处理,通过涂覆全氟癸基二甲基硅烷(PFDS)进行了表面硅烷化处理优化其传输和分离特性,分离结果表明其对疏水性分子的透过滤过敏感性比亲水性分子的透过滤过敏感性高 124%。

Tran 等<sup>[57]</sup>在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  衬底上,利用 ALD 技术沉

a ALD SiO<sub>2</sub>前

b 循环10周期



c 循环20周期

图5 100 nm 孔径 AAO 分离膜 ALD 前后 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of AAO membranes (100 nm) before and after ALD: a) before ALD SiO<sub>2</sub>, b) 10 cycles, c) 20 cycles

积 10 nm 厚 TiO<sub>2</sub> 薄膜,孔径尺寸由 0.6 ~ 3 nm 变为均一的 0.7 nm。通过气体渗透实验对分离透过性能进行了测试,448 K 时 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 选择透过系数为 10,分离系数为 5.8, H<sub>2</sub> 的渗透率约为  $12.5 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。结果表明,ALD 技术在分离膜的优化中具有巨大的潜力。

### 2.3.2 纳米结构药物载体

纳米结构药物载体是以纳米结构作为药物携带体,将药物包裹到纳米结构中或吸附于其表面,形成稳定的具有纳米效应的载药体系。AAO 多孔结构可以为药物输送提供便捷通道,TiO<sub>2</sub> 具有良好的生物相容性和抗腐蚀特性,已被广泛应用在牙齿和心血管钝化层上<sup>[58]</sup>。在 AAO 上制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管作为药物载体可以有效降低腐蚀速率、提高生物相容性<sup>[59]</sup>,实现药物成分定向、控释。

Roger 等<sup>[60]</sup>在 AAO 上 ALD 制备了厚度为 7.6 ~ 9.2 nm 的 TiO<sub>2</sub> 薄膜,形成 TiO<sub>2</sub> 纳米管,薄膜具有良好的台阶覆盖率和均匀性。利用培养的两种微生物 (Staphylococcus aureus ATCC29213 和 Escherichia coli ATCC25922) 测试 AAO 上 TiO<sub>2</sub> 薄膜的生物特性,结果表明 ALD 沉积 TiO<sub>2</sub> 纳米管具有良好的生物相容性和抗腐蚀特性。

Kwak 等<sup>[61]</sup>分别在 0.5 μm 和 4 μm 孔深的 AAO 上 ALD 制备了 TiO<sub>2</sub> 薄膜用于药物的传输和定向释放。用紫杉醇测试薄膜的药物加载和释放特性,结果表明,4 μm 孔深的 AAO/TiO<sub>2</sub> 多孔结构药物释放速度明显降低。

## 3 结语

作为一种新型的薄膜制备技术,ALD 能够精确的生长超薄外延层和各种异质结构,获得陡峭的界面过渡。此外,还具有良好的保形性,在光滑平整、纳米多孔或三维高深宽比基底结构表面,ALD 都可以沉积出高质量的薄膜。由于 ALD 技术优异的均匀性、保形性、台阶覆盖率、精确膜厚控制能力以及较宽的沉积温度窗口,使得其在半导体微纳器件、微纳米生物医药和微纳光学器件等众多高新技术领域有着广泛的应用前景。

ALD 技术还存在一些有待进一步研究和解决的问题,其中最为突出的就是 ALD 沉积速率缓慢,目前所能达到的速率大约为 0.05 ~ 0.2 nm/循环,这个问题严重制约了 ALD 技术在微纳结构器件制造中的大规模应用。其它存在的问题包括前驱体源材料的选择性较小,以及低温时的不完全沉积和高温时的沉积薄膜分解。要解决这些问题,不仅需要从反应器、辅助设备着手,而且还需要寻求更好的反应前驱体源材料、探索更适宜的反应条件。问题的存在也表明 ALD 技术具有进一步改进和提高的潜力,随着研究的进一步深入,它在各种前沿微纳技术领域将会发挥出越来越大的作用。

## 参考文献

- [1] 陈弘毅,陈宇,孙玲,等. “半导体集成化芯片系统基础研究”重大研究计划结束综述[J]. 中国科学基金,2011(2):4.  
CHEN Hong-yi, CHEN Yu, SUN Ling, et al. Review of the Achievements of Major Program "Basic Research of Semiconductor System on Chip" [J]. National Natural Science Foundation of China, 2011(2):4.
- [2] BAUTERS J F, HECK M J R, JOHN D, et al. Ultra-low-loss high-aspect-ratio Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Waveguides [J]. Optics Express, 2011, 19(4):3163—3174.
- [3] LI S, REN L, YANG Z, et al. Fabrication of Nano Metallic Holes for Color Filters Based on a Controllable Self-assembly of Polystyrene Spheres [J]. Microelectronic Engineering, 2014, 113:143—146.
- [4] ANTSON J, SUNTOLA T. Method for Producing Compound Thin Films: USA, 4058430 [P]. 1977-11-15.
- [5] LINDFORS S G, PAKKALA A J, SUNTOLA T S. Method for Performing Growth of Compound Thin Films: USA, 4413022

- [P]. 1983-11-01.
- [6] SUNTOLA T. Atomic Layer Epitaxy[J]. Materials Science Reports, 1989, 4(5): 261—312.
- [7] SESHAN K. Handbook of Thin Film Deposition[M]. New York: William Andrew Publishing, 2012.
- [8] YAO T, TAKEDA T. Growth Process in Atomic Layer Epitaxy of Zn Chalcogenide Single Crystalline Films on (100) GaAs[J]. Applied Physics Letters, 1986, 48(2): 160—162.
- [9] GEORGE S M. Atomic Layer Deposition: An Overview[J]. Chemical Reviews, 2009, 110(1): 111—131.
- [10] JOHNSON R W, HULTQVIST A, BENT S F. A Brief Review of Atomic Layer Deposition: From Fundamentals to Applications[J]. Materials Today, 2014, 17(5): 236—246.
- [11] DENDOOVEN J. Modeling and in situ Characterization of the Conformality of Atomic Layer Deposition in High Aspect Ratio Structures and Nanoporous Materials[D]. Ghent: Ghent University, 2012.
- [12] BENTLEY S J, HOLLAND M, LI X, et al. Electron Mobility in Surface and Buried Channel Flatband MOSFETs with ALD Gate Dielectric[J]. Electron Device Letters, IEEE, 2011, 32(4): 494—496.
- [13] KIM Y. Method for Fabricating Metal Electrode with Atomic Layer Deposition (ALD) in Semiconductor Device: USA, 6808978[P]. 2004-10-26.
- [14] SNEH O, CLARK-PHELPS R B, LONDERGAN A R, et al. Thin Film Atomic Layer Deposition Equipment for Semiconductor Processing[J]. Thin Solid Films, 2002, 402(1): 248—261.
- [15] 申灿, 刘雄英, 黄光周. 原子层沉积技术及其在半导体中的应用[J]. 真空, 2006, 43(4): 1—6.  
SHEN Can, LIU Xiong-ying, HUANG Guang-zhou. Atomic Layer Deposition and Its Applications in Semiconductor[J]. Vacuum, 2006, 43(4): 1—6.
- [16] 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.  
HE Jun-peng, ZHANG Yue-guang, SHEN Wei-dong, et al. Atomic Layer Deposition and Its Applications in Optical Thin Films[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2009(2): 173—179.
- [17] GEORGE S M. Atomic Layer Deposition: An Overview[J]. Chemical Reviews, 2009, 110(1): 111—131.
- [18] PUURUNEN R L. Surface Chemistry of Atomic Layer Deposition: a Case Study for the Trimethylaluminum/Water Process[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97(12): 121301—121306.
- [19] 刘恒, 熊玉卿, 王济洲. 采用原子层沉积技术在管道内壁镀铝膜的分析研究[J]. 表面技术, 2012, 41(3): 47—50.  
LIU Heng, XIONG Yu-qing, WANG Ji-zhou. Analysis of Aluminum Deposition on Inner Wall of Pipes with Atomic Layer Deposition[J]. Surface Technology, 2012, 41(3): 47—50.
- [20] RITALA M, LESKELA M. Atomic Layer Deposition[J]. Handbook of Thin Film Materials, 2001(1): 103.
- [21] LESKELÄ M, RITALA M. Atomic Layer Deposition (ALD): From Precursors to Thin Film Structures[J]. Thin Solid Films, 2002, 409(1): 138—146.
- [22] LESKELÄ M, RITALA M. Atomic Layer Deposition Chemistry: Recent Developments and Future Challenges[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(45): 5548—5554.
- [23] WANG X, TABAKMAN S M, DAI H. Atomic Layer Deposition of Metal Oxides on Pristine and Functionalized Graphene[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(26): 8152—8153.
- [24] 袁军平, 李卫, 郭文显. 原子层沉积先驱体材料的研究进展[J]. 表面技术, 2010, 39(4): 77—82.  
YUAN Jun-ping, LI Wei, GUO Wen-xian. The Research Progress of Precursors for Atomic Layer Deposition[J]. Surface Technology, 2010, 39(4): 77—82.
- [25] ELAM J W, ROUTKEVITCH D, MARDILOVICH P P, et al. Conformal Coating on Ultrahigh-aspect-ratio Nanopores of Anodic Alumina by Atomic Layer Deposition[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(18): 3507—3517.
- [26] JACKSON C M, AREHART A R, CINKILIC E, et al. Interface Trap Characterization of Atomic Layer Deposition  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  Metal-insulator-semiconductor Capacitors Using Optically and Thermally Based Deep Level Spectroscopies[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(20): 204505—204509.
- [27] VONHAUFF P, AFSHAR A, FOROUGHI-ABARI A, et al.  $\text{ZrO}_2$  on GaN Metal Oxide Semiconductor Capacitors Via Plasma Assisted Atomic Layer Deposition[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(25): 251601—251606.
- [28] 刘雄英, 黄光周, 范艺, 等. 原子层沉积技术及应用发展概况[J]. 真空科学与技术学报, 2008(1): 146—153.  
LIU Xiong-ying, HUANG Guang-zhou, FAN Yi, et al. Development in Atomic Layer Deposition and Its Applications[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2008(1): 146—153.
- [29] SHEAR L, MARTIN J E, CHU D. Die/Wafer Sub-micron Alignment Strategies for Semiconductor Device Integration[J]. ECS Transactions, 2011, 35(2): 153—162.
- [30] SULE R, OLUBAMBI P A, ABE B T, et al. Synthesis and Characterization of Sub-micron Sized Copper-ruthenium-tan-



- talum Composites for Interconnection Application [J]. Microelectronics Reliability, 2012, 52(8): 1690—1698.
- [31] 龚鹏, 范真, 丁建宁, 等. 氮化铜薄膜制备中氮气比例对其结构及微观力学性能的影响 [J]. 表面技术, 2013, 42(5): 15—18.
- GONG Peng, FAN Zhen, DING Jian-ning, et al. Effect of Nitrogen Partial Pressure on the Structure and Micro-mechanical Properties of  $\text{Cu}_3\text{N}$  Films [J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 15—18.
- [32] NGUYEN B S, LIN J F, PERNG D C. 1-nm-thick Graphene Tri-layer as the Ultimate Copper Diffusion Barrier [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(8): 82105—82110.
- [33] MOON D Y, HAN D S, PARK J H, et al. Plasma-enhanced Atomic Layer Deposition of Cu-Mn Films with Formation of a  $\text{MnSi}_2\text{O}_7$  Barrier Layer [J]. Thin Solid Films, 2012, 521: 146—149.
- [34] MUN K Y, HONG T E, CHEON T, et al. The Effects of Nitrogen Incorporation on the Properties of Atomic Layer Deposited Ru Thin Films as a Direct-plateable Diffusion Barrier for Cu Interconnect [J]. Thin Solid Films, 2014, 562: 118—125.
- [35] HOEFFLINGER B. Chips 2010 [M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [36] KIM K, JEONG G. Memory Technologies in the Nanoera: Challenges and Opportunities [J]. Technology, 2011, 120(180): 240.
- [37] MILLER J R, OUTLAW R A, HOLLOWAY B C. Graphene Double-layer Capacitor with ac Line-filtering Performance [J]. Science, 2010, 329(5999): 1637—1639.
- [38] 庞旭, 马正青, 左列, 等. 超级电容器金属氧化物电极材料研究进展 [J]. 表面技术, 2009, 38(3): 77—79.
- PANG Xu, MA Zhen-qing, ZUO Lie, et al. Progress of Research on Metal Oxide Electrode Materials for Supercapacitors [J]. Surface Technology, 2009, 38(3): 77—79.
- [39] HAN H C, CHONG C W, WANG S B, et al. High K Nanophase Zinc Oxide on Biomimetic Silicon Nanotip Array as Supercapacitors [J]. Nano letters, 2013, 13(4): 1422—1428.
- [40] BANERJEE P, PEREZ I, HENN-LECORDIER L, et al. Nanotubular Metal-insulator-metal Capacitor Arrays for Energy Storage [J]. Nature Nanotechnology, 2009, 4(5): 292—296.
- [41] 吕社钦, 李超然, 吴越豪, 等. 硫系玻璃微纳光器件研究进展 [J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(5): 1—11.
- LV She-qin, LI Chao-ran, WU Yue-hao, et al. Research Progress of Micro/nano-optical Device Based on Chalcogenide Glass [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(5): 1—11.
- [42] 王洪森, 赵玉辉.  $\text{ZnO}:\text{Si}$  透明导电薄膜厚度对其光电性能的影响 [J]. 表面技术, 2014, 43(1): 21—24.
- WANG Hong-sen, ZHAO Yu-hui. Impact of Film Thickness on Photoelectric Properties of Transparent Conductive Silicon Doped  $\text{ZnO}$  Thin Films [J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 21—24.
- [43] 蒋礼, 宋少杰, 杜作娟, 等.  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  一维光子晶体的制备及其光子带隙特性 [J]. 表面技术, 2013, 42(5): 11—14.
- JIANG Li, SONG Shao-jie, DU Zuo-juan, et al. Preparation and Photonic Band Gap Properties of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  1-D Photonic Crystal [J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 11—14.
- [44] HONGÁCUI Q, SHENGÁZHAO Y. Photonic Applications of One-dimensional Organic Single-crystalline Nanostructures: Optical Waveguides and Optically Pumped Lasers [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(10): 4136—4140.
- [45] 邹长铃, 董春华, 崔金明, 等. 回音壁模式光学微腔: 基础与应用 [J]. 中国科学, 2012, 42(11): 1155—1175.
- ZOU Chang-ling, DONG Chun-hua, CUI Jin-ming, et al. Whispering Gallery Mode Optical Microresonators: Fundamentals and Applications [J]. Scientia Sinica: Physica Mechanica & Astronomica, 2012, 42(11): 1155—1175.
- [46] 王巍, 杨丽君, 武透, 等. 基于绝缘硅超小微环谐振器的微波光子相移器设计 [J]. 光子学报, 2013, 42(6): 631—636.
- WANG Wei, YANG Li-jun, WU Wei, et al. Design of Silicon-on Insulator Ultra-small Microring Resonator Microwave Photonics Phase Shifter [J]. Acta Photonica Sinica, 2013, 42(6): 631—636.
- [47] HOFER J, SCHLIESSER A, KIPPENBERG T J. Cavity Optomechanics with Ultrahigh-Q Crystalline Microresonators [J]. Physical Review A, 2010, 82(3): 31804—31808.
- [48] GEHL M, GIBSON R, HENDRICKSON J, et al. Effect of Atomic Layer Deposition on the Quality Factor of Silicon Nanobeam Cavities [J]. Journal of the Optical Society of America B, 2012, 29(2): 55—59.
- [49] RIEMENSBERGER J, HARTINGER K, HERR T, et al. Dispersion Engineering of Thick High-Q Silicon Nitride Ring-resonators Via Atomic Layer Deposition [J]. Optics Express, 2012, 20(25): 27661—27669.
- [50] Partanen A, Koshevoy I, Saastamoinen T, et al. Enhancement of Luminescence with Resonance Waveguide Gratings [C]//Microoptics Conference (MOC), 2013 18th. [s.l.]: IEEE, 2013: 1—2.
- [51] ALASAARELA T, SAASTAMOINEN T, HILTUNEN J, et al. Atomic Layer Deposited Titanium Dioxide and Its Application in Resonant Waveguide Grating [J]. Applied Optics,

- 2010,49(22):4321—4325.
- [52] ZEITNER U D, FUCHS F, KLEY E B, et al. High-refractive-index Gratings for Spectroscopic and Laser Applications [C]//International Society for Optics and Photonics, 2014.
- [53] NARAYAN R J, ADIGA S P, PELLIN M J, et al. Atomic Layer Deposition-based Functionalization of Materials for Medical and Environmental Health Applications [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2010, 368 ( 1917 ): 2033—2064.
- [54] SHARMA A, ZHU Y, THOR S S, et al. Magnetic Barcode Nanowires for Osteosarcoma Cell Control, Detection and Separation [J]. Magnetics, 2013, 49(1):453—456.
- [55] 张培, 赵旭辉, 唐聿明, 等. 铝阳极氧化膜的微观结构及沸水封闭处理对膜层显微硬度的影响 [J]. 表面技术, 2013, 42(5):45—47.
- ZHANG Pei, ZHAO Xu-hui, TANG Yu-ming, et al. Influence of Microstructure and Water Sealing on Microhardness of the Anodic Film on Aluminum Alloy [J]. Surface Technology, 2013, 42(5):45—47.
- [56] VELLEMAN L, TRIANI G, EVANS P J, et al. Structural and Chemical Modification of Porous Alumina Membranes [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 126(1):87—94.
- [57] TRAN T H Y. Towards H<sub>2</sub> Selective Porous Inorganic Membranes: Pore Size Control Through Combined Sol-Gel and Atomic Layer Deposition Processes [D]. Delft: Delft University of Technology, 2011.
- [58] KUMARESAN P, AMBALAVANAN P. Effect of Swift Heavy Ion Irradiation on CNT-TiO<sub>2</sub> Composite for Medical Applications [J]. Optoelectronics and Advanced Materials—Rapid Communications, 2013, 7(9/10):726—729.
- [59] BRÜGGEMANN D. Nanoporous Aluminium Oxide Membranes as Cell Interfaces [J]. Journal of Nanomaterials, 2013, 2013:460870—460818.
- [60] NARAYAN R J, MONTEIRO-RIVIERE N A, BRIGMON R L, et al. Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub> Thin Films on Nanoporous Alumina Templates; Medical Applications [J]. Journal of Metals, 2009, 61(6):12—16.
- [61] KWAK D H, YOO J B, KIM D J. Drug Release Behavior from Nanoporous Anodic Aluminum Oxide [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010, 10(1):345—348.
- (上接第23页)
- [6] FENG L, LI S H, LI Y S, et al. Super-hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial [J]. Adv Mater, 2002, 14(24):1857—1860.
- [7] SUN X Y, SU Y Q, JIN L J, et al. Synthesis and Anti-bio-fouling Properties of Fluorine/Silicone Synergistically Modified Acrylic Resins [J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(1):134—141.
- [8] FEI G Q, WANG H H, LI X R, et al. Rheology, Mechanical, and Thermal Properties of Core-Shell Silicon-Acrylic Copolymer Emulsion Films and Its Application on Surface Sizing: Role of Silane Coupling Agent [J]. Polym Bull, 2011, 67(6):1017—1028.
- [9] HAN D, ZHU L, CHEN Y, et al. Synthesis and Characterization of Acrylic Latex; Effects of Fluorine and Silicon Components on Properties of the Latex Copolymers [J]. J Fluorine Chem, 2013, 156:38—44.
- [10] AHMAD S, GUPTA A P, SHARMIN E, et al. Synthesis, Characterization and Development of High Performance Siloxane-modified Epoxy Paints [J]. Prog Org Coat, 2005, 54(3):248—255.
- [11] HU J W, LI X G, GAO J, et al. Ageing Behavior of Acrylic Polyurethane Varnish Coating in Artificial Weathering Environments [J]. Prog Org Coat, 2009, 65(4):504—509.
- [12] ZHU Y F, XIONG J P, TANG Y M, et al. EIS Study on Failure Process of Two Polyurethane Composite Coatings [J]. Prog Org Coat, 2010, 69(1):7—11.
- [13] GAO L, MCCARTHY T J. How Wenzel and Cassie Were Wrong [J]. Langmuir, 2007, 23:3762—3765.
- [14] 耿舒, 高瑾, 李晓刚, 等. 丙烯酸聚氨酯涂层的紫外老化行为 [J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(6):752—757.
- GENG Shu, GAO Jin, LI Xiao-gang, et al. Aging Behaviors of Acrylic Polyurethane Coatings during UV Irradiation [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2009, 31(6):752—757.
- [15] 王玲, 高瑾, 李晓刚, 等. 光辐射对丙烯酸聚氨酯涂层防腐保护性能的影响 [J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(2):152—155.
- WANG Ling, GAO Jin, LI Xiao-gang, et al. Effect of Photo-radiation on Anti-corrosion and Protection Performance of Acrylic Polyurethane Coating [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 30(2):152—155.