



南京大学材料科学与工程系列丛书

原子层沉积技术 ——原理及其应用

李爱东◎编著



科学出版社

南京大学材料科学与工程系列丛书

原子层沉积技术——原理 及其应用

李爱东 编著

科学出版社
北京

内 容 简 介

本书是面向研究生和从事材料研发等相关行业的科研人员系统介绍原子层沉积技术原理及其应用的一本专业书籍,共13章。包括原子层沉积的发展历史、原理、前驱体、沉积材料及其理论计算与模拟等基础内容,又着重论述等离子体增强原子层沉积和分子层沉积技术,还涉及了原子层沉积在微电子、纳米技术、光学、能源、催化和生物医学领域的应用。本书内容丰富新颖,在注重原子层沉积基本原理和生长机制阐述的同时,又突出了原子层沉积制备材料的先进性和应用的前沿性,反映了原子层沉积技术中的一些最新进展和成果,是先进技术原理与实际应用的有机结合。

本书可作为高等院校材料科学与工程、化学化工、信息电子、物理等专业研究生的参考书,也可供从事材料合成与制备及其微电子、纳米技术、能源、催化、光学和生物医学等相关领域的科研人员和工程技术人员借鉴参考。

图书在版编目(CIP)数据

原子层沉积技术:原理及其应用 / 李爱东编著. —北京:科学出版社, 2016.6

(南京大学材料科学与工程系列丛书)

ISBN 978-7-03-048375-1

I. ①原… II. ①李… III. 原子-沉积-技术-高等学校-教材
IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 114995 号

责任编辑:张 析 / 责任校对:何艳萍

责任印制:肖 兴 / 封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年6月第一版 开本:720×1092 1/16

2016年6月第一次印刷 印张:24 3/4

字数:480 000

定价:98.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 是一种特殊的化学气相沉积技术, 是通过将气相前驱体脉冲交替通入反应室并在沉积基体表面发生化学吸附反应形成薄膜的一种方法, 具有优异的三维共形性、大面积的均匀性和精确的亚单层膜厚控制等特点。它的起源可以追溯到苏联和芬兰科学家在 20 世纪六七十年代的研究工作。自从 2001 年国际半导体行业协会将原子层沉积与等离子增强化学气相沉积和金属有机化学气相沉积并列作为与微电子工艺兼容的候选技术以来, 其发展势头强劲, 赢得了学术界和工业界的广泛关注。

原子层沉积技术受到微电子工业和纳米科技领域的青睐, 与它独特的自限制生长原理密不可分。2007 年, Intel 公司在半导体工业 45 nm 技术节点上, 将原子层沉积的超薄铪基氧化物薄膜引入金属-氧化物-半导体场效应晶体管器件中, 取代传统的二氧化硅栅介质薄膜, 获得了功耗更低、速度更快的酷睿微处理器。近年来, 原子层沉积技术在微电子、光电子、光学、纳米技术、微机械系统、能源、催化、生物医用、显示器、耐腐蚀及密封涂层、分离膜等领域的研究方兴未艾, 呈现爆发式增长。而原子层沉积制备的材料种类和数量正变得越来越丰富, 除了单质、氧化物、氮化物、硫化物、氟化物、硒化物、碲化物、碳化物等以外, 已经从传统的无机材料扩展到聚合物、有机-无机杂化材料, 从简单的二元化合物扩展到复杂的三元、四元化合物和合金, 形式由非晶(多晶)、外延薄膜扩展到特定的纳米结构、超晶格、纳米图形、金属有机骨架结构等。原子层沉积技术本身也在不断变革和发展中, 在传统的热原子层沉积基础上, 又发展了等离子体增强原子层沉积、分子层沉积、空间原子层沉积、电化学原子层沉积、区域选择式原子层沉积、滚轴式原子层沉积、流化床式原子层沉积、渗滤式原子层沉积等多种新形式。全球原子层沉积设备和材料市场正经历着快速的成长和发展。

而原子层沉积设备在国内也从无到有, 从少到多, 原子层沉积技术已经成为不少高校及科研院所进行材料合成与制备的新方法, 广泛应用于丰富多彩的科研工作中。2010 年中国首届 ALD 会议 (1st China ALD Scientific Meeting 2010) 在上海复旦大学举办, 2015 年中国仪表功能材料学会原子层沉积 (ALD) 专业分会成立。然而, 目前为止国内尚无一本较为系统的介绍原子层沉积的专业书籍。作者在国内较早涉足原子层沉积研究, 有多年从事原子层沉积生长的经验。在进行本书编写时, 既注重原子层沉积技术发展历史、原理、沉积材料与前驱体、理

论模拟与计算的系统介绍，又突出原子层沉积的先进性和应用的前沿性，将写作与作者已有的在原子层沉积方面的工作紧密结合起来，整体结构清晰，内容丰富。特别是对原子层沉积在微电子、纳米技术、光学、能源、催化和生物医学领域的应用，进行了相对系统的梳理与较为深入的介绍。

本书主要面向研究生和研发人员，采取介于教材和专著之间的一种内容编排形式，既强调内在的系统逻辑性，又注重内容的新颖前沿性，反映了原子层沉积技术中的一些最新进展和成果，是先进技术原理与实际应用的有机结合。本书共 13 章，前 5 章主要介绍原子层沉积技术的发展历史、原子层沉积原理、前驱体和沉积材料以及理论计算与模拟等基础内容，第 6 章和第 7 章侧重介绍等离子体增强原子层沉积和分子层沉积新方法，第 8 章到第 13 章涉及了原子层沉积在微电子、纳米技术、光学、能源、催化和生物医学领域的应用。本书可作为高等院校材料科学与工程、化学化工、信息电子、物理等专业研究生的参考书，也可供从事材料合成与制备及其微电子、纳米技术、能源催化、光学和生物医学等相关领域的科研人员和工程技术人员借鉴参考。

本书由南京大学李爱东编著和统稿。其中，温州大学方国勇编撰了 3.4 节和第 5 章，南京大学曹燕强和李爱东合作编撰第 6 章，第 11 章由曹燕强编撰，其余章节均由李爱东编撰。

美国阿贡国家实验室的 Jeffrey W. Elam 博士对本书的编写提出了有益的建议，并提供了一些有用的资料；南京大学朱琳同学在本书图表制作和参考文献整理方面付出了辛勤的劳动。作者在此一并表示衷心的感谢。

鉴于原子层沉积技术尚处于快速发展中，同时由于作者水平所限，书中可能存在疏漏与不当之处，恳请读者给予批评和指正。

作 者

2016 年 1 月

目 录

前言

第 1 章 原子层沉积技术概述	1
1.1 原子层沉积技术的诞生与发展.....	1
1.2 原子层沉积技术的应用与前景.....	9
1.3 原子层沉积技术面临的挑战.....	11
参考文献.....	12
第 2 章 原子层沉积原理	18
2.1 原子层沉积基本原理.....	18
2.1.1 原子层沉积系统的基本结构.....	18
2.1.2 原子层沉积中的表面化学特性.....	19
2.1.3 影响原子层沉积速率的因素.....	26
2.2 原子层沉积的特点.....	33
2.3 原子层沉积分类.....	35
2.3.1 原子层沉积反应室.....	36
2.3.2 空间原子层沉积.....	38
2.3.3 电化学原子层沉积.....	38
2.4 原子层沉积中的原位表征与监控.....	39
参考文献.....	45
第 3 章 原子层沉积前驱体	49
3.1 原子层沉积前驱体的要求.....	49
3.2 原子层沉积前驱体的种类.....	50
3.3 原子层沉积前驱体的特点及其应用.....	51
3.3.1 金属类前驱体.....	51
3.3.2 非金属类前驱体.....	57
3.4 原子层沉积前驱体的设计与理论计算.....	59

3.4.1	金属与配体的配键强度	59
3.4.2	前驱体的热稳定性	60
3.4.3	前驱体的水解活性	61
3.4.4	前驱体设计筛选流程	63
	参考文献	64
第4章	原子层沉积材料与生长机理	69
4.1	引言	69
4.2	原子层沉积氧化物	70
4.2.1	H ₂ O 作为氧源	71
4.2.2	活性氧作为氧源	72
4.2.3	H ₂ O ₂ 作为氧源	73
4.2.4	醇盐作为氧源	74
4.3	原子层沉积氮化物	75
4.3.1	热 ALD 沉积氮化物	75
4.3.2	PEALD 沉积氮化物	77
4.4	原子层沉积半导体	78
4.4.1	元素半导体	79
4.4.2	Ⅲ-V 族半导体	80
4.4.3	Ⅱ-VI 族半导体	82
4.5	原子层沉积金属	82
4.5.1	贵金属	83
4.5.2	过渡金属	85
4.5.3	活泼金属	87
4.5.4	原子层沉积金属面临的挑战	88
	参考文献	89
第5章	原子层沉积理论计算与模拟	95
5.1	理论计算与模拟方法简介	95
5.1.1	量子力学方法	95
5.1.2	分子力学方法	99
5.1.3	分子动力学模拟	99

5.1.4	蒙特卡罗模拟	100
5.2	原子层沉积反应机理的理论计算	101
5.2.1	SiO ₂ ALD 的反应机理	101
5.2.2	Al ₂ O ₃ ALD 的反应机理	107
5.2.3	HfO ₂ ALD 的反应机理	110
5.3	原子层沉积的生长过程模拟	112
5.3.1	动力学蒙特卡罗方法	112
5.3.2	蒙特卡罗与分子动力学相结合的方法	114
5.4	展望与挑战	115
	参考文献	116
第 6 章	等离子体增强原子层沉积技术及其应用	121
6.1	等离子体增强原子层沉积原理	122
6.1.1	等离子体增强原子层沉积基本原理	122
6.1.2	等离子体的性质	124
6.2	等离子体增强原子层沉积的设备	126
6.2.1	自由基增强原子层沉积	127
6.2.2	直接等离子体原子层沉积	127
6.2.3	远程等离子体原子层沉积	128
6.3	等离子体增强原子层沉积的特点	128
6.3.1	降低沉积温度	129
6.3.2	拓宽先驱体、生长薄膜材料和衬底的种类	130
6.3.3	提高沉积速率	130
6.3.4	改进薄膜性能	131
6.3.5	多功能化	132
6.3.6	局限	132
6.4	等离子体增强原子层沉积的应用	134
6.4.1	铜互连的扩散阻挡层	134
6.4.2	高介电常数材料	136
6.4.3	等离子体原位处理	138
6.4.4	低温(室温)沉积	139

6.4.5 其他应用·····	142
6.5 展望与挑战·····	142
参考文献·····	142
第7章 分子层沉积及其应用 ·····	148
7.1 分子层沉积概述·····	148
7.2 分子层沉积材料及其表面化学·····	151
7.2.1 有机聚合物·····	151
7.2.2 有机-无机杂化物·····	156
7.3 分子层沉积的应用·····	170
7.3.1 有机聚合物·····	170
7.3.2 有机-无机杂化材料·····	174
7.4 展望与挑战·····	183
参考文献·····	183
第8章 原子层沉积在微电子领域的应用 ·····	188
8.1 引言·····	188
8.2 逻辑器件·····	188
8.2.1 Si基MOSFET器件·····	189
8.2.2 Ge基MOSFET器件·····	191
8.2.3 III-V族MOSFET器件·····	193
8.2.4 碳纳米管和二维半导体FET器件·····	196
8.3 存储器件·····	200
8.3.1 动态随机存储器·····	201
8.3.2 电荷俘获型存储器·····	203
8.3.3 阻变存储器·····	210
8.3.4 铁电随机存储器·····	213
8.3.5 磁记录存储材料·····	215
8.4 其他应用·····	218
8.4.1 金属互连、阻挡层和籽晶层·····	218
8.4.2 高密度MIM/MOM电容·····	220
8.5 小结·····	221

参考文献	221
第 9 章 原子层沉积在纳米技术领域的应用	227
9.1 原子层沉积在纳米图形制备中的应用	227
9.1.1 选区原子层沉积	227
9.1.2 自对准原子层沉积	235
9.1.3 间隔层限制的双重图形技术	236
9.1.4 ALD 辅助的嵌段共聚物光刻	238
9.2 原子层沉积在纳米结构制备中的应用	240
9.2.1 模板辅助的纳米结构的制备	240
9.2.2 催化辅助的纳米结构的制备	241
9.3 原子层沉积在表面、界面工程中的应用	243
9.3.1 表面工程	244
9.3.2 界面工程	247
9.4 原子层沉积在纳米器件中的应用	252
9.4.1 微纳机电系统	252
9.4.2 纳流体器件	254
9.4.3 单分子传感器件	255
9.4.4 磁隧道结器件	256
参考文献	257
第 10 章 原子层沉积在光学领域的应用	263
10.1 引言	263
10.2 传统光学器件	263
10.3 新型光学器件	266
10.3.1 光子晶体	266
10.3.2 表面等离子激元	270
10.3.3 光学微腔	272
10.3.4 其他光学器件	273
10.4 透明导电氧化物	275
10.4.1 原子层沉积制备 TCO 薄膜	275
10.4.2 应用举例	277

10.5 展望与挑战	279
参考文献	279
第 11 章 原子层沉积技术在能源领域的应用	283
11.1 引言	283
11.2 原子层沉积技术在锂离子电池领域的应用	283
11.2.1 锂离子电池的简介	283
11.2.2 锂离子电池材料的 ALD 合成	285
11.2.3 三维全固态锂电池的 ALD 制备	289
11.2.4 电极材料的表面修饰	291
11.2.5 小结	296
11.3 原子层沉积技术在太阳能电池领域的应用	297
11.3.1 纳米结构光电极的 ALD 制备	297
11.3.2 基于 ALD 的电极表面钝化	300
11.3.3 基于 ALD 的电极表面敏化	302
11.3.4 基于 ALD 的能带调控	304
11.3.5 小结	305
11.4 其他应用	306
11.4.1 ALD 技术在超级电容器领域的应用	306
11.4.2 ALD 技术在燃料电池领域的应用	309
11.4.3 ALD 技术在光电化学分解水领域的应用	313
11.5 展望与挑战	319
参考文献	320
第 12 章 原子层沉积在催化领域的应用	329
12.1 引言	329
12.2 颗粒和高深宽比结构的原子层沉积	329
12.2.1 静态颗粒上的原子层沉积	329
12.2.2 流化床原子层沉积	330
12.2.3 旋转式原子层沉积反应室	333
12.2.4 高深宽比结构的原子层沉积	335
12.3 负载型金属催化剂的 ALD 合成及其应用	337

12.3.1 负载型金属催化剂的 ALD 合成	337
12.3.2 负载型金属催化剂的稳定化	342
12.3.3 应用举例	344
12.4 氧化物催化剂的 ALD 合成及其应用	346
12.4.1 氧化物催化剂的 ALD 合成	346
12.4.2 应用举例	349
参考文献	352
第 13 章 原子层沉积在生物医学领域的应用	355
13.1 引言	355
13.2 基于生物模板和仿生的原子层沉积	355
13.2.1 蛋白质基纳米结构	355
13.2.2 肽聚集体	357
13.2.3 天然纤维	358
13.2.4 图案型生物材料	359
13.2.5 生物矿化结构	363
13.3 基于聚合物的原子层沉积	363
13.3.1 聚合物基体上原子层沉积反应机理	364
13.3.2 原子层沉积在聚合物基体上的应用	367
13.4 生物相容性涂层原子层沉积及其应用	370
13.4.1 ALD 沉积生物相容性涂层	370
13.4.2 植入支架方面的应用	373
13.5 原子层沉积薄膜在生物医学领域的其他应用	375
13.5.1 生物传感器	375
13.5.2 生物检测	376
13.5.3 生物电子器件	376
参考文献	377

第 1 章 原子层沉积技术概述

化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 是利用气态源在固体表面通过化学反应制备固体材料的一种方法。化学气相沉积技术自诞生以来的 100 多年间, 获得了长足与迅猛的发展, 早已从实验室的探索性研究走向了大规模的工业生产, 在半导体工业、光纤通信、光伏产业、光电子、激光、发光二极管、功能涂层等多个领域取得了令人瞩目的成就。

原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD), 是一种特殊的化学气相沉积技术, 是通过将气相前驱体脉冲交替通入反应室并在沉积基体表面发生化学吸附反应形成薄膜的一种方法, 具有优异的三维共形性 (conformality)、大面积的均匀性和精确的亚单层 (sub-monolayer) 膜厚控制等特点^[1]。它的诞生最早可以追溯到苏联和芬兰科学家在 20 世纪六七十年代的研究工作^[2]。自从 2001 年国际半导体行业协会将 ALD 列入与微电子工艺兼容的候选技术以来^[3], 其发展势头强劲, 赢得了学术界和工业界的广泛关注。

ALD 受到微电子工业和纳米科技领域的青睐, 与它独特的自限制生长原理密不可分。2007 年, Intel 公司在半导体工业 45 nm 技术节点上, 将 ALD 沉积的超薄铪基氧化物薄膜引入金属-氧化物-半导体场效应晶体管 (MOSFET) 器件中, 取代传统的二氧化硅栅介质薄膜, 获得了功耗更低、速度更快的酷睿微处理器。近年来, ALD 技术在微电子、光电子、光学、纳米技术、微机械系统、能源、催化、生物医用、显示器、耐腐蚀及密封涂层等领域的研究方兴未艾, 呈现爆发式增长, ALD 设备和 ALD 材料市场也正经历着快速的发展和成长。本章将着重介绍原子层沉积技术的诞生与发展, 并展望其应用与未来前景。

1.1 原子层沉积技术的诞生与发展

自限制表面化学反应是原子层沉积技术最基本、最核心的特点, 由此决定了生长的均匀性和三维表面的共形性。早在 20 世纪 60 年代, 苏联列宁格勒加里宁工学院的 Kol'tsov 教授的研究组, 在苏联科学院院士 Aleskovskii 教授的指导下, 开展对催化剂和吸附剂表面的修饰研究。当采用 TiCl_4 和 H_2O 在高比表面积的硅胶上生长 TiO_2 时, 发现了 AB 序列的自限制表面半反应, 并以“分子层 (molecular layering)”命名^[4-6]。而“分子层”概念是 Aleskovskii 教授于 1952

年在他的博士论文中首先提出来的。式 (1.1) 和式 (1.2) 显示了发表在 1969 年 *Zh. Prikl. Khim.* 上 TiCl_4 和 H_2O 暴露在硅胶表面形成 TiO_2 时的连续重复反应方程式^[6]。



表 1.1 总结了苏联科学家早期在 ALD 沉积材料领域的探索工作, 可见当时生长的都是氧化物, 除了前面已经提及的 TiO_2 , 还包含了 GeO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 和 ZnO 等常见氧化物, 以及 PO_x 、 VO_x 等非化学计量比氧化物; 沉积的衬底, 除了 SiO_2 、 Al_2O_3 等多孔固体颗粒外, 还有 Si、Ge 单晶等基片。采用的前驱体均为卤化物或卤氧化物的源, 而氧源均为水蒸气。至今, 卤化物和水蒸气依然是常用的 ALD 前驱体。

表 1.1 苏联科学家 20 世纪六七十年代在 ALD 沉积材料方面的研究

生长材料	反应剂 A	反应剂 B	沉积衬底	文献	发表时间
TiO_2	TiCl_4	H_2O	SiO_2 担体	[7]	1965
	TiCl_4	H_2O	Si 单晶	[8]	1970
	TiCl_4	H_2O	Ge、SiC	[9]	1977
GeO_2	GeCl_4	H_2O	SiO_2 担体	[7]	1965
SiO_2	SiHCl_3	H_2O	SiO_2 担体	[10]	1965
	SiCl_4	H_2O	Si 单晶	[11]	1970
	SiCl_4	H_2O	Ge 单晶	[12]	1974
	SiCl_4	H_2O	SiO_2 、 Al_2O_3 担体	[13]	1978
PO_x	PCl_3	H_2O	SiO_2 担体	[14]	1969
	POCl_3	—	SiO_2 担体	[15]	1973
SnO_2	SnCl_4	H_2O	SiO_2 担体	[16]	1970
VO_x	VOCl_3	H_2O	SiO_2 担体	[17]	1972
	VOCl_3	H_2O	Ge 单晶	[18]	1979
Al_2O_3	AlCl_3	H_2O	SiO_2 担体	[19]	1976
	AlCl_3	H_2O	Al_2O_3 担体	[13]	1978
ZnO	ZnCl_2	H_2O	SiO_2 担体	[20]	1977
CrO_x	CrO_2Cl_2	—	Si、Ge 单晶	[21]	1978
B_2O_3	BBr_3	H_2O	SiO_2 担体	[22]	1979

注: — 只执行了半反应。

苏联学者在 ALD 方面的先驱研究大多发表在俄文学术期刊上, 在相当长的时间内, 不为西方科技界所知。直到 2002 年, 苏联以及后来的俄罗斯在 ALD 方面的工作才由 Malygin 做了较为详细的介绍^[23]。

为原子层沉积技术的诞生和发展做出重大贡献且广为人知的是芬兰 Suntalo 博士及其合作者在 20 世纪 70 年代创造性的工作, 现代“原子层沉积”概念即

来源于他们发明的“原子层外延 (atomic layer epitaxy, ALE)”方法。当时发展 ALD 技术的原因是在电致发光薄膜平板显示器上需要高质量的薄膜, 所以他们于 1974 年 8~9 月设计并建立了第一个 ALE 沉积系统^[24], 采用元素反应剂 Zn 和 S 成功沉积了 ZnS 薄膜, 随后又使用 Sn 和 O₂ 生长了 SnO₂, 使用 Ga 和 P 沉积了 GaP, 并因此在 1977 年获得了世界上第一个 ALD 的发明专利^[25]。因为第一个 ALE 生长实验是使用元素 Zn 和 S 源作为前驱体, 因此“atomic”源于元素的原子源 (elemental atomic source), 而“epitaxy”起源于希腊语的词根“epi”, 意味着“在……之上”, “taxis”的意思是“以有序的方式”。在后来的专利中^[26,27], 他们还证实了使用 ZnCl₂、MnCl₂ 和 H₂S 沉积 Zn (Mn)S, 使用 TaCl₅ 和 H₂O 生长 Ta₂O₅, 使用 AlCl₃ 和 H₂O 生长 Al₂O₃ 薄膜。通过改进生长工艺, 获得了膜厚可控、免除针孔、具有较好电学性能的绝缘薄膜和半导体薄膜, 相关研究直接促成 20 世纪 80 年代 ALD 在电致发光薄膜大面积平板显示器上的商业化应用^[28]。1983~1998 年, 赫尔辛基机场的航班信息就是发布在由 ALE 制造的电致发光大型显示屏上的。

为了扩大沉积材料的种类, 若干分子前驱体, 如 AlCl₃、H₂O 和 H₂S 等被引入 ALE 技术中, 一些研究者也使用分子层外延 (molecular layer epitaxy, MLE) 来称呼这种工艺^[29]。

第一个 ALD 反应室的示意图来自 Suntalo 博士在其早期专利中的描述^[25], 如图 1.1 所示。反应室中的衬底在两个反应源间旋转移动, 类似空间 ALD 的最早雏形。

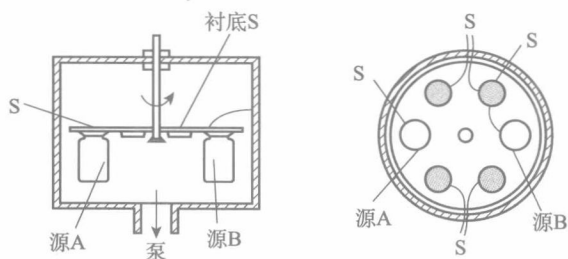


图 1.1 Suntalo 博士专利中 ALD 反应室示意图^[25]

1978 年 Suntalo 团队的 Lindfors 设计了早期热壁管式 ALD 反应室, 为现在众多热壁层流式反应室的前身。1985 年用于薄膜电致发光显示器生产的大型 ALD 反应室在芬兰制造出来, 其成功的关键在于发展了适合批量生产的横向流动式 (cross-flow) ALD 反应室, 确保分子前驱体能在很短时间内同时扩散到一些大尺寸 (1 m) 衬底上进行表面反应^[28]。

1980 年, Ahonen 等^[30]通过交替暴露沉积表面于 Zn 或 Te 蒸气中, 利用

对表面敏感的分析技术——X 射线光电子能谱和光吸收谱，研究了玻璃衬底上 ZnTe 薄膜的原子层生长过程。通过控制衬底温度高于 Zn 和 Te 源的升华温度，低于 ZnTe 的挥发温度，Zn 原子与沉积表面碰撞，并与 Te 形成化学键，而 Te 原子只与 Zn 形成化学键。与共沉积的分子束外延相比，序列的 ALE 沉积 [在这篇文献中定义为原子层蒸发 (atomic layer evaporation)]，可在较宽的温区范围内产生高质量光洁的 (111) 择优取向结晶薄膜，且其电子结构与体块材料相当。他们的研究发现存在 ALD 工作窗口，可明显改进薄膜质量。Suntalo 博士被看作是 ALD 技术的发明人与奠基者，他的影响早已超出沉积技术本身，许多目前正在使用的 ALD 反应室设计都受益于其专利的启发。众多工作在芬兰 ALD 研发领域的人们，其传承很容易就能追溯到 Suntalo 博士。1988 年，第一个商业的 ALE 反应室 F-120 由芬兰 Microchemistry 公司售出。

然而，早期 ALD 领域的研究主要还是偏重沉积材料的物性及其器件性能的特征^[31,32]。例如，Mn 掺杂 ZnS 发光层、 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}$ 介电绝缘层以及 Al_2O_3 钝化层和保护层在电致发光器件中的作用。出版文献并没有提供更多 ALD 工艺的生长细节及其机理，而且当时沉积的每层薄膜至少是 200 nm 厚，发光层甚至超过 1 μm 。电致发光平板显示器中的 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}$ 绝缘薄膜直到 20 世纪 90 年代才揭示出其存在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的纳米叠层结构^[28]。

20 世纪 80 年代兴起用 ALE 沉积元素半导体、III-V 族和 II-VI 族化合物半导体的研究热潮，制备了一系列 Si、GaAs、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 、CdTe 等半导体薄膜^[29,33-35]，还获得了 ZnS/ZnTe 和 ZnSe/ZnTe 超晶格薄膜^[36]。值得指出的是，此时开始使用有机金属烷基化合物作为 ALD 前驱体，外延生长半导体薄膜也被广泛报道。例如，在 CdTe 衬底上原子层外延生长了结构完美的 CdTe 薄膜^[35]。1991 年 Herman 以“原子层外延——12 年后”为题写了一篇综述^[37]，总结了 ALE 技术十几年来发展，给出了 ALE 的定义以及与众不同的特点：ALE 是结晶薄膜的组成元素以中性分子或原子脉冲形式、被依次输运到加热衬底表面进行化学反应的一种生长方法。外延层的厚度主要由曝光循环次数决定，对生长时间和反应剂流量不太敏感。1990 年在芬兰首都赫尔辛基召开了第一届原子层外延 (ALE) 国际学术会议。当时计划是每两年举行一次会议，在欧洲、亚洲和美洲轮替。会议只进行了四届，议题主要集中在外延薄膜和化合物半导体方面，多晶和非晶薄膜方面的工作相当少。然而化合物半导体的研究并未带来任何商业化的应用，ALE 方法也并未显示出比传统分子束外延和金属有机化学气相外延更明显的优势。20 世纪 90 年代后期，这方面的研究逐渐沉寂，然而对 III-V 族化合物和烷基前驱体的研究兴趣却间接导致了 ALD 最经典、最具代表性工艺的发现。1989 年使用三甲基铝 (TMA) 和水前驱体沉积出 Al_2O_3 薄膜^[38]，此工艺成为后来研究 ALD 生长原理和表面化学反应最理想的体系^[2]。

这期间,也有公司尝试将 ALE 技术应用于太阳能和催化领域^[28],如聚合和加氢。采用 ALE 的方法对二氧化硅和氧化铝等高比表面材料进行改性,发现选择合适的前驱体对获得高活性的催化剂非常重要^[39]。使用 Zr 前驱体,采用 ALE 方法曾经成功在 1kg 介孔二氧化硅上获得了均匀饱和和吸附层。20 世纪 90 年代后期,利用环形流化床反应室,生产出 17kg 二氧化硅改性氧化铝催化剂,并用于炼油。然而,由于 ALE 技术高昂的成本,其并不适合催化剂的大规模生产,仅适合需要特殊处理催化剂的小批量加工。于是该公司终止了 ALE 技术在催化方面的研究,转向 ALE 工艺和设备在半导体领域的应用。

20 世纪末,随着集成电路集成度的不断提高,按照著名的摩尔定律和国际半导体行业协会公布的国际半导体技术发展路线图 (ITRS)^[3],硅基半导体集成电路中金属-氧化物-半导体场效应晶体管 (MOSFET) 器件的特征尺寸将达到纳米尺度。人们开始意识到原子层沉积技术在超薄三维共形薄膜沉积、深孔洞的填隙以及原子尺度的厚度和组成的精确调控方面,具有得天独厚的优势和巨大的发展潜力。自从 2001 年国际半导体行业协会将 ALD 与金属有机化学气相沉积 (MOCVD)、等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 并列作为与微电子工艺兼容的候选技术以来^[3],来自微电子工业和纳米科技的强劲驱动力使得 ALD 技术步入了快速发展的轨道。2000 年前,原子层外延 ALE 的称呼被人们广泛使用;2000 年以后,原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 取代原子层外延,逐渐成为大家广泛接受的命名。“原子层沉积”一词最初的出现可追溯到 1990 年,Leskela 发表的一篇文章中提到 ALD 更适合命名多晶和非晶薄膜的 ALE 沉积^[40]。鉴于微电子产业所需的高介电常数栅介质层和各种扩散阻挡层,采用 ALD 方法在衬底上反应生长获得的常常是非晶和多晶形态^[41],而不是化合物半导体薄膜与衬底匹配的外延状态,因此将“原子层外延”更名也是顺理成章的事情。当然,其中也不乏一些有趣的小插曲。芬兰赫尔辛基大学的 Ritala 教授等在 2013 年发表的一篇关于 ALD 的前驱体综述文章中就提到^[41],1993 年采用 HfCl_4 前驱体研究 HfO_2 薄膜的生长^[42],初衷是与 TiCl_4 前驱体沉积的 TiO_2 薄膜做对比,根本不会想到十几年后 HfO_2 薄膜会成为硅基集成电路 MOSFET 中取代传统二氧化硅栅介质的高介电常数首选材料。

第四届 ALE 国际会议 1996 年在奥地利举行后就中断了,1999 年在西雅图召开的美国真空协会 (American Vacuum Society, AVS) 的年会上,Parsons 教授组织的“先进薄膜形成化学”分会中,出现了几个与原子层沉积相关的报告:国际商业机器公司 (IBM) 基于互连应用的等离子体增强 ALD;美国科罗拉多大学 George 教授课题组关于热 ALD 生长 W/WN 和 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$;韩国汉阳大学关于 ALD 沉积 TiN。Parsons 和 George 教授等几个与会者关注到了“原子层化学气相沉积” (atomic layer chemical vapor deposition, ALCVD) 这一概念及其发展