

液态淀积法制备氧化铪薄膜*

刘义锋^{1,2**}, 聂君扬⁴, 张恺馨^{1,2**}, 林 畅^{1,2}, 李 敏², 严 群^{1,2,5}, 孙 捷^{1,2,3}

(1. 福州大学 平板显示技术国家地方联合工程实验室, 中国福建光电信息科学与技术创新实验室, 福州 350100;
2. 中国福建光电信息科学与技术创新实验室, 福州 350100; 3. 瑞典查尔摩斯理工大学, 量子器件物理实验室, 哥德堡 41296; 4. 西安交通大学 电信学部, 西安 710049; 5. 晋江市博感电子科技有限公司, 泉州 362200)

摘 要: 采用成本低廉、操作简单的液态淀积法成功制备了HfO₂薄膜, 分析了液态淀积法制备氧化铪薄膜的反应机理, 测试了薄膜的表面形貌、组成成分, 以及光学特性和电学性能。结果表明: 液态淀积法制备的氧化铪薄膜结构致密且连续, 化学组分纯正; 经过500 °C退火后, 氧化铪薄膜的透光率在92%以上; 以40 nm氧化铪为电介质制成平板电容后, 当电压为1 V时漏电流密度是 3.56×10^{-7} A/cm²; 1 MHz频率下的电容值为1.05 nF, 经计算得出介电常数为18.9。液态淀积法制备氧化铪薄膜的成功, 为使用氧化铪薄膜作为Micro LED器件的侧壁钝化层提供了一种成本低廉、工艺简便的方法。

关键词: 液态淀积法; 氧化铪薄膜; 微米级发光二极管显示器

中图分类号: TN305; O711 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-488X(2023)03-0212-06

Liquid Deposition Method of Hafnium Oxide Thin Films

LIU Yifeng, NIE Junyang, ZHANG Kaixin, LIN Chang, LI Min, YAN Qun, SUN Jie
(1. National and Local United Engineering Laboratory of Flat Panel Display Technology, Fuzhou University, and Fujian Science and Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, Fuzhou 350100, CHN; 2. Fujian Science and Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, Fuzhou 350100, CHN; 3. Quantum Device Physics Laboratory, Chalmers University of Technology, Göteborg 41296, Sweden; 4. Faculty of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, CHN; 5. Rich Sense Electronics Technology Co., Ltd., Quanzhou Fujian 362200, CHN)

Abstract: HfO₂ films were successfully prepared by low-cost and easy-to-operate liquid deposition method, and the surface appearance, composition, optical characteristics, and electrical properties of HfO₂ thin films generated by liquid deposition method were studied, as well as the reaction mech-

收稿日期: 2022-11-28

* 基金项目: 福建省科技厅项目(2021HZ0114, 2021J01583, 2021L3004); 中国福建光电信息科学与技术创新实验室项目(2021ZZ122)

作者简介: 刘义锋(1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为化学湿法生长氧化物薄膜以及氮化镓 μ LED集成信息显示; (E-mail: 1076868407@qq.com)

张恺馨(1995—), 女, 博士后研究员, 研究方向为光学超表面, Micro LED显示技术; (E-mail: 316964@fzu.edu.cn)

孙捷(1977—), 男, 博导, 主要研究方向为氮化镓 μ LED集成信息显示、二维半导体材料生长及其在纳米电子学中应用的研究。

* 通讯作者

anism. The results revealed that the chemical composition of HfO_2 thin films generated by liquid deposition method was pure and the structure was dense and continuous. The transmittance of HfO_2 films after annealing at $500\text{ }^\circ\text{C}$ was greater than 92%; after making a plate capacitor with 40 nm hafnium oxide as the dielectric, the leakage current density at the voltage of 1 V was $3.56 \times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$; the capacitance value at the 1 MHz frequency was 1.05 nF, yielding a calculated permittivity of 18.9. The successful preparation of hafnium oxide thin film by liquid deposition could provide a low-cost and simple method for using hafnium oxide thin film as the passivation layer of Micro LED devices.

Key words: liquid deposition method; HfO_2 film; Micro LED

引 言

氧化物薄膜的制备是半导体工艺中一项重要环节^[1-2]。氧化铪(HfO_2)作为一种新兴材料,因其高介电常数、宽带隙、低的光吸收等特点,在微电子器件、光电子器件中具有极大的应用前景^[3-4]。随着特征尺寸的不断缩小,传统的基于二氧化硅制程的半导体器件面临着漏电流增大和杂质扩散等问题^[5-6],因此学术和工业研究人员已经将目光聚焦在氧化铪薄膜上。迄今为止,氧化铪薄膜的制备方法,主要包括有原子层沉积(ALD)、化学气相沉积(CVD)、磁控溅射、脉冲激光沉积(PLD)、分子束外延(MBE)等^[7-14],这些方法通常需要使用昂贵的真空设备,操作复杂,且需要高温处理。

液态淀积法是一种较新的制备氧化物薄膜的方法^[16-19],这种方法工艺简单、成本低廉,不需要真空环境且无毒。基于金属氟络合物的受控水解,液态淀积法最初被用于氧化物薄膜的制备,例如氧化钛、氧化锡、氧化锆、二氧化硅等^[15-18]。目前为止,液态淀积法生长的二氧化硅已被应用于光电器件中。尽管液态淀积法的应用和机制得到了进一步的扩展^[19-20],但液态淀积法生长的氧化铪很少被报道。

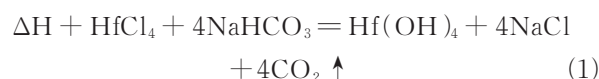
文章提出了一种新型的氧化铪薄膜生长液配制方案,通过高溶解度的铪无机盐(如 HfCl_4)和强碱弱酸盐(如 NaHCO_3)的双重水解反应,并创造性地加入硫酸盐(如 $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ 和 Na_2SO_4)来促进氢氧化铪胶体粒子的凝聚,再通过控制强碱弱酸盐的量来调节系统的pH值,使得生长液达到过饱和状态,而后生长液中的胶体粒子能够缓慢沉积。在室温下置于生长装置中生长几个小时后,在磷铟(InP)、硅(Si)等衬底上成功地生长了致密、连续和均匀的氧化铪薄膜。经过 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后,氧化铪薄膜的透光率大

于92%,以40 nm氧化铪为电介质制成平板电容后,1 V电压下的漏电流密度为 $3.56 \times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$,同时,根据1 MHz下的电容值计算出氧化铪薄膜的介电常数约为18.9。这表明液态淀积法制备的氧化铪薄膜性能良好,可应用于光学和电学器件。这项工作提供了一种新型的、简易的方法,以低成本和接近室温的工艺在任何衬底上制备氧化铪薄膜,它还可以被进一步开发用于复合薄膜的均匀掺杂或共沉积。

1 实 验

液态淀积法制备氧化铪薄膜的核心原理是制备氧化铪,首先要在溶液中制备氢氧化铪,然后通过退火脱氢形成氧化铪,或由于氢含量低而直接作为氧化铪应用;为了制备氢氧化铪,需要制备其亚稳态过饱和胶体溶液,设想通过高溶解度铪的无机盐水解生成氢氧化铪胶体。为实现这一过程的高度可控性,除加入硫酸盐作为凝聚促进剂外,还创造性地适量加入水解后呈碱性的强碱弱酸盐,与铪盐水解的酸性互补促进,构成双水解机制,可产生大量氢氧化铪胶体粒子,实现最大限度的过饱和,同时精确控制强碱弱酸盐的量和去离子水稀释比例调节系统pH值,使得氢氧化铪的凝聚析出在时间进程上高度可控。生长液中缓慢沉积的氢氧化铪基团与衬底上的羟基($-\text{OH}$)聚合,并作为成核中心附着在基底表面,同时生长液中硫酸根离子促进氢氧化铪均匀成核,成核后的氢氧化铪会缓慢沉积,并在衬底上形成薄膜。

本实验制备 HfO_2 薄膜的基本原理主要是 HfCl_4 和 NaHCO_3 的双水解反应,如式(1)所示:



其中, ΔH 为化学反应的焓变 ($\Delta H > 0$), $\text{Hf}(\text{OH})_4$ 通常以水合氧化物 $\text{HfO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在, 易溶于强酸, 加热到 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 生成羟基氧化铪 $\text{HfO}(\text{OH})_2$ 。以往应用液态淀积法生长氧化铪薄膜的研究大多来自 $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ 单次水解, 由于 $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ 在水中的溶解度极低, 所制备的氧化铪薄膜的质量较差。本实验中使用的 HfCl_4 在水中溶解度高, 易水解, 且与水反应剧烈, 水解后产生 $\text{Hf}(\text{OH})_4$, 溶液呈强酸性^[21], 如式(2)所示:



NaHCO_3 是一种强碱弱酸盐, 水解后溶液呈碱性, 如式(3)所示:



NaHCO_3 水解后的碱性与 HfCl_4 水解后的酸性, 互补促进产生热量, 导致反应式(2)化学平衡大幅度向右移动, 在溶液中产生大量的 $\text{Hf}(\text{OH})_4$, 实现最大程度的过饱和。

经过多次实验, 未得到沉积速率可控的生长液。与以往通过 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 NaHCO_3 的双水解反应成功制备 Al_2O_3 薄膜的实验相比, 猜想硫酸根离子可能起着重要的作用, 一些文献证实了此猜想。硫酸根离子不仅与铪有很强的结合力, 而且作为潜在的桥联配体, 在溶液中起到促进胶体粒子凝聚的作用^[22]。然而加入高溶解度的 Na_2SO_4 , 虽然取得了巨大进步, 但仅得到质量一般的氧化铪薄膜(薄膜呈现不完全连续等缺陷状态), 如图 3(a); 之后又创造性的加入了 $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$, 虽然 $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ 的溶解度极低, 但是只需少量就可以使薄膜质量显著的提高。加入 $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ 的想法来自于中药里“药引”这一概念, 又经过多番配比调整后, 终于得到了生长高质量氧化铪薄膜的生长液的方案:

(1) 称取 0.0098 g $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ 粉末, 在室温下溶于

200 ml 的去离子水中, 由于 $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ 在水溶液中溶解度极低, 因此少量的 $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ 粉末就可以使溶液达到饱和状态;

(2) 称取 5.0 g HfCl_4 粉末, 在室温下溶于 10.5 ml 的去离子水中, HfCl_4 与水的反应较为剧烈, 需要多次少量缓慢加入去离子水中, 由于反应放出大量刺激性的气体, 需在通风橱中进行制备, 并做好安全措施;

(3) 称取 4.50 g Na_2SO_4 粉末, 在室温下溶于 12.0 ml 的去离子水中, 此溶液易发生结晶, 故不宜久置;

(4) 取 3.0 ml $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ 溶液, 3.0 ml HfCl_4 溶液, 1.0 ml Na_2SO_4 溶液在烧杯中搅拌混合, 混合溶液 pH 值约为 1.2 ; 称取 0.70 g NaHCO_3 粉末分多次缓慢加入混合溶液中, 每次添加 NaHCO_3 时, 都需等待二氧化碳泡沫基本消失再继续添加, 添加结束后溶液的 pH 值约为 1.8 ;

由于该生长液中有 HfCl_4 溶液, 产生的 HCl 易挥发, 故配置的生长液不宜久置;

(5) 取 1 ml 上述配置好的溶液, 用去离子水按 $1:120$ 的体积比稀释, 所得溶液的 pH 值约为 2.9 左右;

(6) 将衬底分别在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗 10 min , 然后干燥。

清洗完成后, 用等离子清洗机处理 15 min , 使衬底表面获得一定程度的亲水性, 同时衬底表面修饰大量的羟基 ($-\text{OH}$) 基团, 有利于增强薄膜材料对衬底表面的化学吸附。然后将样品放置在聚四氟乙烯支架表面, 并浸没在生长液中, 用磁力搅拌器以 300 rpm/min 的转速搅拌该液体。在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 下生长数小时后, 生长液从清澈变为浑浊, 产生絮凝沉淀后, 将样品取出, 用去离子水清洗, 并在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的烤箱中干

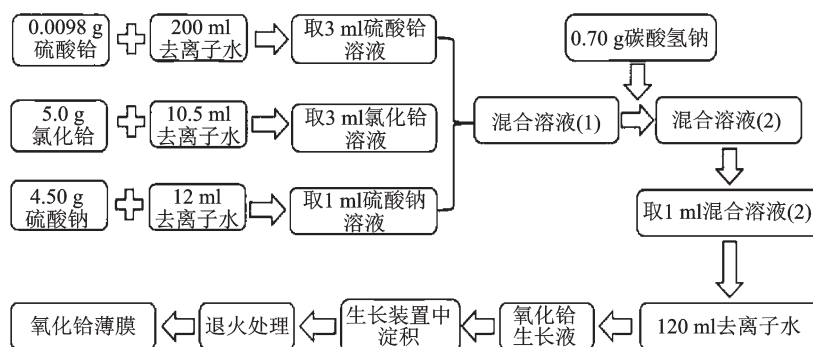


图 1 液态淀积法制备 HfO_2 薄膜的工艺流程图

Fig.1 Process flow chart for preparing thin HfO_2 films by the liquid deposition method

燥。最后,将制备的样品在500℃下使用马弗炉热退火2小时(加热速率1.5℃/min),自然冷却后取出。

采用超高分辨率场发射扫描电子显微镜(SEM, Thermo Scientific, VeriosG4UC)对HfO₂薄膜的形貌进行了表征;能量色散光谱(EDS, AMETEK)和X射线光电谱(XPS, Thermo Scientific, ESCALAB 250)对样品的化学成分进行分析;采用X射线衍射法(XRD, Empyrean, DY1602)对HfO₂薄膜进行晶体结构分析;采用紫外-可见分光光度计(UV3600)测量薄膜透过率;用半导体表征系统(Keithley, 4200)测量薄膜的*I-V*(电流-电压)和*C-F*(电容-频率),并通过*C-F*曲线计算薄膜介电常数。

2 实验结果及分析

图2(a)~(c)为上述实验中制得的生长液在室温下静置6小时的变化情况。6小时内生长液从清澈变为浑浊,再产生絮状沉淀,该变化过程满足液态淀积法制备薄膜对生长液要求。生长液的质量直接影响所制备薄膜的质量,若沉淀析出较快,不易形成均匀沉淀,在衬底表面产生较大颗粒沉淀物,使得薄膜的质量较差;若沉淀析出较慢,降低效率的同时也会造成生长液中沉淀析出不彻底,严重影响薄膜的质量。图2(d)所示为使用红色激光笔照射室温下静置1小时的生长液,可以发现产生了丁达尔现象,证明制备的生长液为胶体。本实验制得的生长液质量高,在数小时内缓慢匀速的从清澈到沉淀,这也使得最终制备的HfO₂薄膜的质量高。

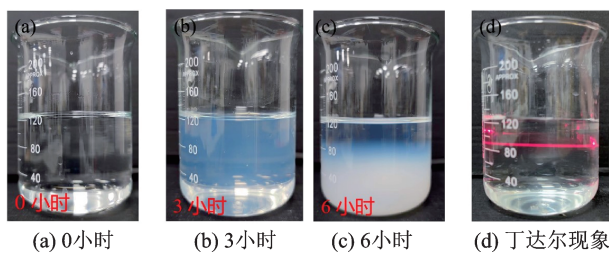


图2 生长液静置6h变化情况及丁达尔现象

Fig. 2 The change of growth solution standing for 6 hours and Tyndall phenomenon

图3为HfO₂薄膜的扫描电子显微镜(SEM)图像。从图3(b)和图3(c)可以看出薄膜的表面形貌是连续和平坦的,局部会有一些突起。于InP衬底生长的HfO₂薄膜比在Si衬底生长的HfO₂薄膜相对较平滑,这是由于InP是一种易腐蚀的衬底,而生长液为酸性溶液,对衬底有腐蚀作用,腐蚀后衬底表面带有大量的悬挂键(-OH),而Si表面由于溶液较难腐蚀,

虽经等离子清洗机处理,但是悬挂键相对较少,所以生长液中的Hf(OH)₄与Si衬底表面结合相对较差。图3(d)是通过聚焦离子束技术(FIB)对生长在InP衬底上的HfO₂薄膜进行切割得到的截面图,其中沉积的Pt作为保护层,图中HfO₂薄膜厚度均匀,经测量HfO₂薄膜的平均厚度为40nm左右。一般来说,表面光滑的绝缘层有利于与电子器件形成良好的界面接触,从而提高电气性能和器件的稳定性。

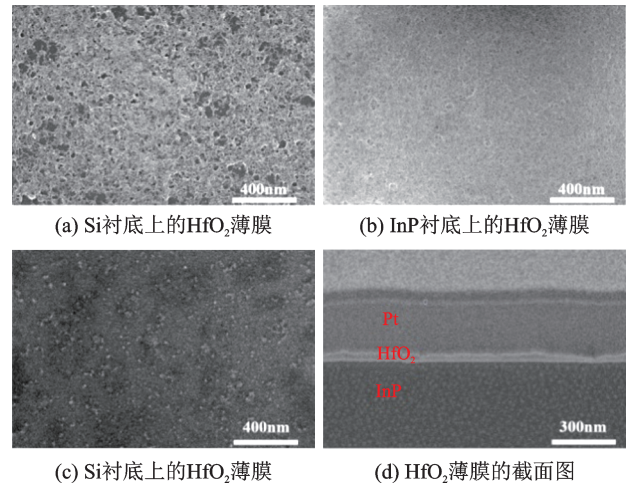


图3 HfO₂薄膜的SEM图像

Fig. 3 The SEM images of the three HfO₂ thin films

由于HfO₂薄膜非常薄,在采用小入射角(0.1°~5°)XRD测量仍然没有检测到任何信号。由于沉淀与薄膜的组成和结构完全相同,将生长液中的沉淀过滤出来,洗涤、干燥,并在500℃的马弗炉中退火2h后进行了XRD测试,将XRD曲线与JCPDS卡(34-0104)进行比较,确认为HfO₂^[23]。如图4(a)所示,为进一步分析液态淀积法制备HfO₂薄膜的元素组成,采用XPS分析研究了500℃退火后氧化铪薄膜的组成成分和化学键。如图4(b)所示,XPS峰值约17.94、133.56、213.10、223.98、284.89、382.89、444.87、531.07 eV,对应于Hf 4f、P 2p、Hf 4d₅、Hf 4d₃、C 1s、Hf 4p₃、In 3d、O 1s;图4(c)为HfO₂薄膜的XPS光谱的Hf 4f区域,Hf 4f_{7/2}和Hf 4f_{5/2}特征峰的清晰出现表明HfO₂薄膜中Hf-O键的形成;图4(c)为HfO₂薄膜的XPS光谱的O 1s区域,无明显分峰。

制备了如图5(a)所示的“三明治”结构的电学回路(包括底电极、介电薄膜和顶电极)测量HfO₂薄膜电学性能。具体采用以高硼掺杂的p型Si(100)片(电阻率低于10⁻²Ω·cm)为底电极,采用磁控溅射法,借助不锈钢掩模版在HfO₂薄膜表面沉积Al点阵作为顶点极,其中最大和最小两个电极的面积差为两个数量级,则C1≪C2。故最小的Al电极构成

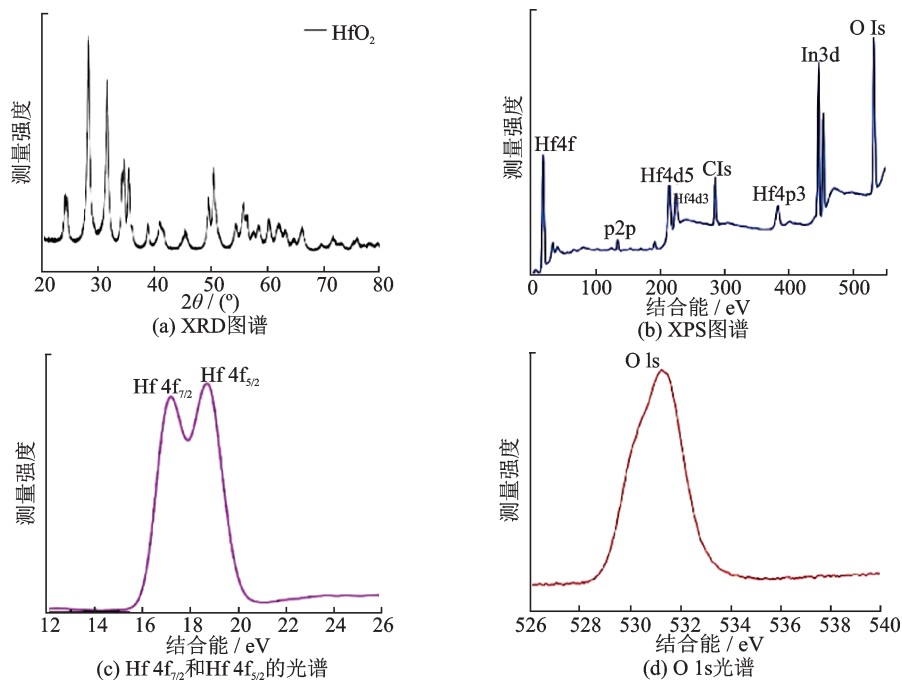


图 4 HfO₂薄膜的元素组分分析

Fig.4 Elemental composition analysis of HfO₂ films

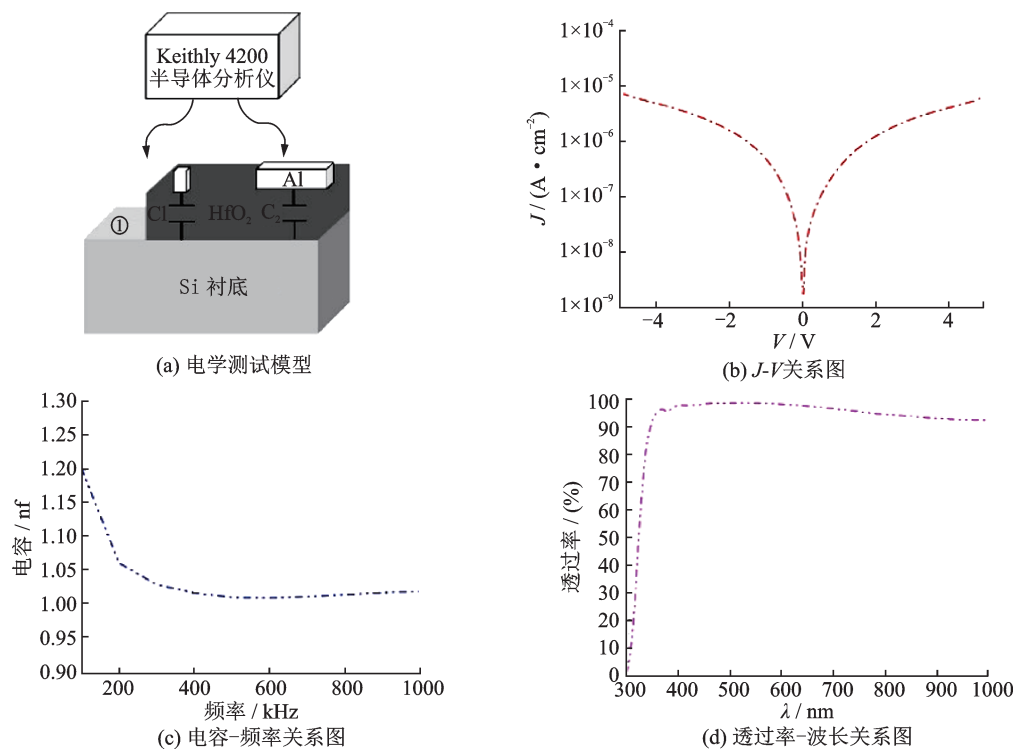


图 5 HfO₂薄膜的性能测试

Fig.5 Performance test of HfO₂ thin films

的电容器所分担电压近似等于测试设备的输出电压。在进行漏电流测试时,将探针台的一个探针接在小矩形电极上,另外一个探针接在Si片上(区域①),通过Keithly 4200施加持续的电压,得出漏电流。在进行介电测试时,先将探针台的一个探针接在大矩形电极上,再将另一个探针接到小矩阵电极

上,通过Keithly 4200施加100~1 000 kHz的频率,输出其电容。

图5(b)是HfO₂薄膜的漏电流密度与电压的关系曲线,从图中可知在1V时HfO₂薄膜漏电密度为 $3.56 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$;图5(c)是HfO₂薄膜电容-频率曲线图,由图可知HfO₂薄膜在1 MHz下的电容值为

1.05 nF;根据公式(4)计算可得到薄膜的介电常数,其中 C 是薄膜的电容值, d 是薄膜的厚度(40 nm), k_0 是真空介电常数(8.854×10^{-12} F/m), S 是薄膜面积(0.0025 cm^2),经计算得到 HfO_2 薄膜的 k 值为18.9;图5(d)为室温下玻璃衬底上制备的 HfO_2 薄膜的透射光谱。由图中可以看到在400~1 000 nm的可见光和近红外区, HfO_2 薄膜透过率均高于92%(衬底数据已经减去);说明薄膜的整体质量较高,光线透过薄膜时对光的损耗较少,透过率较高。以上测试结果说明液态淀积法制备的 HfO_2 薄膜的性能较好,基本满足在光学、电学器件中的应用。

$$k = \frac{C \times d}{S \times k_0} \quad (4)$$

3 结 论

采用液态淀积法成功制备了氧化铪薄膜,分析了其反应机理,并对所制备薄膜的表面形貌、组成成分、光学特性和电学性能进行了表征。结果表明:液态淀积法制备的 HfO_2 薄膜的结构致密且连续,可以在室温下生长大面积的薄膜;经过500 °C退火后, HfO_2 薄膜的透过率高于92%;1 V电压下的泄漏电流密度为 $3.56 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$;通过1 MHz频率下的电容值为1.05 nF,计算得到 HfO_2 薄膜的介电常数约为19。

通过以上研究得出,液态淀积法是一种工艺简单、成本低廉、无毒的制备氧化铪薄膜的方法,液态淀积法制备氧化铪薄膜的成功,为使用氧化铪薄膜作为Micro LED器件的侧壁钝化层提供了一种成本低廉、工艺简便的方法。

参 考 文 献

- [1] Xiong J, Ye H, Zhao J, et al. Development of oxide thin films by electrochemical deposition[J]. *Materials Protection*, 2002, 35(2):4-6.
- [2] Chao Cai, Li J, Min Zhao X, et al. Preparation and development of transparent oxide films[J]. *Materials Review*, 2007, 21(5):293-296.
- [3] Palumbo F, Wen C, Lombardo S, et al. A review on dielectric breakdown in thin dielectrics: Silicon dioxide, high-k, and layered dielectrics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(18): 1900657.
- [4] Toriumi A. High-k, higher-k and ferroelectric HfO_2 [J]. *ECS Transactions*, 2017, 80(1): 29.
- [5] Green M L, Gusev E P, Degraeve R, et al. Ultrathin (<4 nm) SiO_2 and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits[J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(5): 2057-2121.
- [6] Wang Y, Jia R, Zhao Y, et al. Investigation of leakage current mechanisms in $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$ MOS capacitors with varied SiO_2 thickness [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45: 5600-5605.
- [7] Kim S B, Ahn Y H, Park J Y, et al. Enhanced nucleation and growth of HfO_2 thin films grown by atomic layer deposition on graphene[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 742: 676-682.
- [8] Yıldız D E, Karabulut A, Orak I, et al. Effect of atomic-layer-deposited HfO_2 thin-film interfacial layer on the electrical properties of Au/Ti/n-GaAs Schottky diode[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32: 10209-10223.
- [9] Matsumoto S, Kaneda Y, Ito A. Highly self-oriented growth of (020) and (002) monoclinic HfO_2 thick films using laser chemical vapor deposition[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(2): 1810-1815.
- [10] Gilmer D C, Hegde R, Cotton R, et al. Compatibility of polycrystalline silicon gate deposition with HfO_2 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ gate dielectrics[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(7): 1288-1290.
- [11] Bak Y G, Park J W, Lee H Y. Characteristics of HfO_2 thin film capacitor deposited by RF magnetron sputtering [J]. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2021, 16(6): 919-925.
- [12] Shimura R, Mimura T, Shimizu T, et al. Preparation of near-1- μm -thick {100}-oriented epitaxial Y-doped HfO_2 ferroelectric films on (100) Si substrates by a radio-frequency magnetron sputtering method[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2020, 128(8): 539-543.
- [13] Salim E T, Khalid F G, Fakhri M A, et al. Laser wavelength effects on the optical, structure, and morphological properties of nano HfO_2 structures [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 42: 2422-2425.
- [14] Luo Y, Tang Z, Yin X, et al. Ferroelectricity in dopant-free HfO_2 thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Materiomics*, 2022, 8(2): 311-318.
- [15] Lei P H, Da Yang C. Growth of SiO_2 on InP substrate by liquid phase deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(12): 3757-3760.
- [16] Lei C X, Feng Z D, Zhou H. Visible-light-driven photogenerated cathodic protection of stainless steel by liquid-phase-deposited TiO_2 films [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 68: 134-140.
- [17] Khatavkar S N, Sartale S D. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin film on stainless steel mesh: A flexible electrode for supercapacitor [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 225: 284-291.
- [18] Fan M, Yang C, Pu W, et al. Liquid phase deposition of ZnO film for photoelectrocatalytic degradation of p-nitrophenol [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, 17: 104-109.
- [19] Rao W, Sun J, Song C, et al. Preparation of thin aluminum oxide films by chemical liquid phase deposition [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2003, 35(6): 668-670.
- [20] Li D L, Ruan L, Sun J, et al. Facile growth of aluminum oxide thin film by chemical liquid deposition and its application in devices [J]. *Nanotechnology Reviews*, 2020, 9(1): 876-885.
- [21] Fang Z, Dixon D A. Hydrolysis of ZrCl_4 and HfCl_4 : The initial steps in the high-temperature oxidation of metal chlorides to produce ZrO_2 and HfO_2 [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(15): 7459-7474.
- [22] Tan G Q, He Z L, Miao H Y, et al. Self-assembled monolayers preparation of patterned HfO_2 thin film [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 25(10): 1853-1857.
- [23] Feng J, Kriechbaum M, Liu L. In situ capabilities of small angle X-rays cattering [J]. *Nanotechnology Reviews*, 2020, 8(1): 352-369.