文章编号: 1007-4252(2025)03-0200-13 DOI: 10.20027/j.gncq.2025.0019 CSTR: 32180.14.j.gncq.2025.0019

原子层沉积反应器的数值模拟研究进展

张杭波, 严颖萍, 王林林, 陈国昊, 平慧慧, 庄黎伟*
(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要: 原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)作为一种具有亚纳米精度的薄膜沉积技术, 被广泛应用于集成电路、能源以及显示等领域。然而, 在实际应用中, ALD 仍面临诸多挑战, 这些挑战主要源于其反应器内部复杂的流体力学、传质传热及表面反应等造成的多过程、多尺度耦合问题。数值模拟有助于揭示 ALD 的多物理/化学过程多尺度耦合机理, 是深入分析和优化 ALD 的有力工具。系统综述了 ALD 反应器模拟研究的进展, 对模拟涉及的薄膜材料、操作条件、腔体结构及基底进行了详细分析, 探讨了当前 ALD 数值模拟研究所面临的挑战, 并对进一步优化模拟技术的可能途径进行展望。

关键词: 原子层沉积; 数值模拟; 计算流体力学; 反应器; 多尺度
中图分类号: TQ03-3 **文献标志码:** A

Research progress in numerical simulation of atomic layer deposition reactors

ZHANG Hangbo, YAN Yingping, WANG Linlin, CHEN Guohao, PING Huihui, ZHUANG Liwei*
(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Atomic layer deposition (ALD), a thin-film deposition technology with sub-nanometer precision, is widely used in fields such as integrated circuits, energy, and displays. However, ALD still faces numerous challenges in practical applications, stemming from the multi-process and multi-scale coupling issues caused by the complex fluid dynamics, mass and heat transfer, and surface reactions within the ALD reactor. Numerical simulation is conducive to reveal the multi-physical/chemical processes and multi-scale coupling mechanisms of ALD, making it a powerful tool for in-depth analysis and optimization of ALD processes. This paper systematically reviews the progress of ALD reactor simulation research, analyzing the thin-film materials, operating conditions, chamber structures, and

收稿日期: 2025−01−11; **修订日期:** 2025−03−17
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 22078091); 上海市浦江人才计划项目 (No. 2022PJD016).
作者简介: 张杭波 (2001—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为原子层沉积与原子层刻蚀 (E-mail: 15348395247@163.com);
严颖萍 (2000—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为原子层沉积反应器模拟 (E-mail: y30230100@mail.ecust.edu.cn).
通信作者: 庄黎伟 (1988—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为原子层沉积工艺与装备模拟 (E-mail: lwzhuang@ecust.edu.cn).

substrates involved in the simulations. The challenges faced by current ALD numerical simulation research are discussed, and potential avenues for further optimization of simulation techniques are proposed.

Key words: atomic layer deposition (ALD); numerical simulation; computational fluid dynamics; reactor; multiscale

0　前言

原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)是一种具有原子级精度的微纳制造技术, 能够在复杂形状的基底上实现厚度均匀且保型的薄膜沉积[1]。ALD 镀膜的高精度源于基底与交替通入的前驱体之间的自限制性反应。基于上述优势, ALD 在集成电路、能源、显示等领域得到了广泛应用[2]。

尽管 ALD 技术具有显著的优势, 但在实际应用过程中仍面临诸多挑战。例如, 反应腔体内的复杂流体力学、热量和质量传递以及沉积动力学等多种过程的交互作用, 导致影响 ALD 工艺的因素极为复杂。为应对这些问题, 数值模拟技术逐渐成为研究 ALD 工艺与装备的重要工具[3-4]。通过数值模拟, 可以详细展现设备内部的流场、温度场、浓度场及沉积特性, 揭示镀膜机理及其关键影响因素, 从而有效指导工艺开发与优化。

本文对数值模拟技术在 ALD 工艺及装备中的应用进展进行综述。首先介绍 ALD 的主要类型与特点以及 ALD 装备的基本组成, 随后阐述 ALD 模拟方法与耦合表面动力学, 接着讨论数值模拟涉及的 ALD 材料, 并重点探讨如何通过模拟优化 ALD 的操作条件、反应腔体设计以及基底结构。最后, 对 ALD 与其他技术的结合进行总结。

1　原子层沉积(ALD)简介

1.1　ALD 的类型

根据前驱体隔离方式的不同, ALD 可分为时间隔离型(T-ALD)和空间隔离型(S-ALD)。其中: T-ALD 通过在基底表面交替引入前驱体, 并利用自限制的表面反应逐层沉积薄膜, 每个反应步骤都涉及一个或多个前驱体与基底表面的相互作用[5]; 而 S-ALD 则通过惰性气体气帘将设备分隔为多个区域, 每个区域连续供应前驱体, 基底依次通过这些区域来完成半反应[6]。表 1 总结了两种 ALD 类型的主要区别。

表 1　时间隔离型 ALD 与空间隔离型 ALD 的对比[6]

Table 1 A comparison between temporally isolated ALD and spatially isolated ALD [6]

对比项	T-ALD	S-ALD
隔离方式	时间分隔	空间分隔
沉积速率	较慢	较快
设备复杂度	高精度吹扫系统	高效空间隔离设计
材料利用率	较低	较高
适用场景	小面积、高精度	大面积、高处理量

1.2　ALD 反应器的组成

在 ALD 工艺中, 反应器的组成对沉积过程的可控性及薄膜质量具有决定性影响, 其主要组件包括供气系统、反应腔体和钢瓶等, 尾气系统不在本文讨论范围内。

钢瓶作为储存与输送前驱体气体的关键组件, 主要用于确保气体的纯度与稳定供应。其主体用于存储液态或固态前驱体, 并提供汽化/升华与输送的空间。上盖集成了用以精确控制气体流动[7-9]进气阀和出气阀。Sperling 等[10]基于计算流体动力学(CFD)模型, 研究了钢瓶内前驱体的输送行为, 为优化钢瓶设计提供了理论依据。供气系统通过阀门控制与气体脉冲技术, 精确调节前驱体的输送量, 如图 1 所示。Yuan 等[11]提出了多阀组合与变载气流速策略, 并通过 CFD 模拟优化了供气特性, 为 ALD 供气系统的设计提供了新的优化方向。

反应腔体是薄膜沉积发生的核心场所, 其几何设计直接影响气体流动、前驱体分布及薄膜均匀性。通过优化腔体结构以及反应条件(如温度、压力和气体流量), 可显著提升沉积效率并改善薄膜性能[12]。

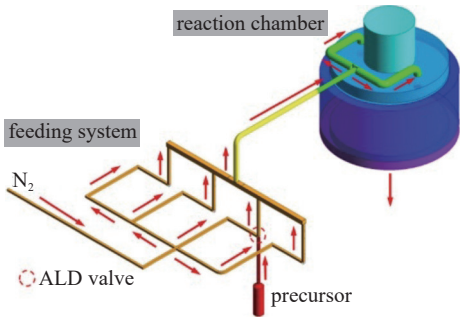

图 1 供气系统及其与反应腔体的组合[11]

Fig. 1 The feeding system and its integration with the reaction chamber[11]

2 ALD 模拟方法与耦合表面反应动力学

2.1 密度泛函理论

密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)是一种基于粒子间相互作用的计算方法,用于研究多体系统的电子结构。通过将 1 个包含 3N 维度的问题转化为 N 个 3 维度的独立问题,DFT能够有效简化求解过程[2]。在 DFT 框架下,分子结构可通过计算系统的总能量和总作用力来进行预测[13]。

在 ALD 过程中,DFT 可用于研究前驱体与基底的反应机理。通过计算电子密度和电子构型,DFT 有助于理解前驱体未能与基底有效结合的原因,并优化基底条件以促进与前驱体的结合[14]。Widjaja 等[15]利用 DFT 研究了水(H_2O)和三甲基铝(TMA)的 ALD 沉积过程,并探讨了两个半反应表面的键合与稳定性。

2.2 分子动力学

分子动力学(Molecular Dynamics, MD)是一种数值方法,通过求解牛顿运动方程来模拟原子和分子的运动,常用于预测分子形状、大小、柔韧性、相互作用及其在不同压力下的行为[12]。MD仿真通过计算每个时间步长中原子间的力并更新原子位置来揭示分子动态特性[16]。由于 ALD 过程成本高昂且化学管理复杂,越来越多的研究者采用数值建模来深入研究 ALD 过程,以减少前驱体输入和浪费,降低工业生产的环境影响[17]。

在 ALD 中,MD 方法被广泛应用于预测材料的热力学和分子动力学特性,并被用来研究起始环境对薄膜生长过程的影响[14, 18]。例如,Yan 等[19]采用 MD 方法研究了低能量金(Au)原子在 Au(111)表面上的动态行为,计算了沉积原子的结构、薄膜表面粗糙度及涂层覆盖率。此外,该研究还探讨了粒子能量对薄膜质量的影响。

2.3 蒙特卡洛

蒙特卡洛(Monte Carlo, MC)方法是一种随机模拟技术。它通过使用随机数和抽样理论构建适当的概率模型[20]来预测各种过程的结果概率并获得数值结果。这种模拟技术还可用于探索不同实验参数对结果的影响[21]。

在 ALD 中,MC 模拟被用于研究薄膜和前驱体特性、薄膜形态演变、薄膜生长以及反应动力学和材料加工机制[22-24]。Cremers 等[20]使用三维 MC 模型比较了孔和柱阵列的台阶覆盖率,发现柱阵列适用于大表面积制造工艺。Poodt 等[25]基于考虑了反应器压力效应的 MC 模型,研究了孔隙内的台阶覆盖率,并得出结论:ALD 过程在多种实验条件下均处于扩散受限状态。

2.4 计算流体力学

计算流体力学(Computational Fluid Dynamics, CFD)方法适用于克努森数较小(K_n<0.1)的连续介质流动问题。作为一种高效的数值计算方法,CFD 将流体视为分子之间无空隙的连续介质,因此适用于对完全填充的流体域的描述[12]。

在 ALD 中,CFD 方法通过数值求解反映质量守恒、动量守恒、能量守恒和物质传递过程的控制方程,精确模拟流体行为并揭示相关物理机制[26]。

2.5 耦合表面反应动力学

ALD 过程中的耦合表面反应动力学的特点在于,在数值模拟中需同时考虑气相输运与表面反应的相互作用。通过耦合不同的动力学模型,可以准确描述 ALD 过程中多个物理化学过程及其相互影响机制,从而更精确地预测和优化沉积过程。

耦合模型通常分为 3 种类型。第一种是双向耦合,即气相输运与表面反应过程的相互作用需同时进行计算,并实时同步更新各模型的计算结果。Zhang 等[27]实现了 CFD 模型与动力学蒙特卡罗(kMC)算法之间的耦合:首先通过 CFD 模型计

算气体流动和物质分布, 并将结果(如表面温度和前驱体浓度)传递给 kMC 模型; 随后, 利用 kMC 模型模拟表面沉积过程, 并将其结果反馈给 CFD 模型以更新气相条件。第二种是单向耦合, 即依次计算多个物理过程, 并将每个过程的计算结果作为下一过程的输入。Pan 等[28] 通过 CFD 模拟计算气体在反应器中的流动、扩散和物种传输, 并将气相条件(如浓度、流速和温度场)作为表面反应模型的边界条件, 进而计算表面反应过程。第三种是迭代耦合, 即通过多次迭代计算来实现气相与表面反应的耦合。Zhuang 等[29] 通过 CFD 模型计算反应器内前驱体的时空分布, 并将其作为边界条件应用于基底的反应-扩散模型中, 进而描述基底内的沉积过程。最后, 基底模拟通量与反应器耦合, 结果表明该反馈效应在实验条件下对反应器模型的影响较小。

表面反应与气体输运的耦合使得对时间步长的选择成为研究中的难点之一。过大的时间步长可能导致计算不稳定, 而过小的时间步长则会显著增加计算量。Adomaitis[30] 提出了一种自适应时间步长方法, 根据反应速率动态调整步长, 可以在保证计算精度的同时提高效率。在耦合过程中, 由于不同方程描述各自的物理过程, 如何将其统一在一个计算框架下也是一大挑战。Zhang 等[27] 采用双向耦合方法, 通过实时传输两种模拟结果, 成功克服了这一难题。

3　ALD 过程模拟

3.1　反应与材料

3.1.1　前驱体与反应过程

前驱体是指参与化学反应、用于合成目标产物的初始物质。ALD 通常采用两种前驱体, 这些前驱体依次与基底表面反应, 从而逐层沉积薄膜。前驱体的特性(如反应性、热稳定性和挥发性)直接影响 ALD 过程的效率与结果[31]。

其中, 以 TMA 和 H_2O 为前驱体的 Al_2O_3 沉积反应被认为是理想的 ALD 模型系统。以此为例, ALD 的两个反应过程可表述如下[5]:

$$Al—OH^* + Al(CH_3)_3 \rightarrow Al—O—Al—(CH_3)_2^* + CH_4 \quad (1)$$

$$Al—O—Al—(CH_3)_2^* + 2H_2O \rightarrow Al—O—Al—(OH)_2^* + 2CH_4 \quad (2)$$

其中, 星号表示表面活性组分。反应 (1) 和 (2) 共同构成了 ALD 的完整反应循环。通过反复进行 ALD 循环, 可以精确控制薄膜的沉积厚度。

3.1.2　目标薄膜材料

由于不同的目标薄膜材料需采用不同的前驱体, 对应的 ALD 工艺具有差异化的传输特性和动力学行为。因此, 在 CFD 模拟过程中, 需要根据具体材料和前驱体特性来调整相应的参数, 以确保模拟结果的准确性。

Al_2O_3 是 ALD 技术中最常见的目标材料之一。Hartig等[32] 通过移动多孔介质模型模拟了其沉积过程, 该材料被用作高 k 栅介质, 在半导体设备、集成电路和太阳能电池钝化层中发挥着重要作用[33]。ZrO_2 则因其在金属-绝缘体-金属(MIM)电容器中的绝缘用途而备受关注[34]。Phung 等[35] 使用 CFD 模拟了反应器中的气体流动、热传递以及反应过程, 分析了 Cp—Zr 分子的吸附动力学, 并提出了受空间位阻效应影响的表面反应模型。

ZnO 在微机电系统、压电发电机和气体传感器中具有广泛应用[36]。Zhuang 等[29] 模拟了 ZnO 在 γ-Al_2O_3 上的沉积过程。Zhang 等[37] 模拟了工业立式炉系统中的 SiO_2 沉积过程, 该材料在硅光子集成电路和硅片键合技术中占据重要地位[38]。HfO_2 因在 CMOS 图像传感器表面钝化中的优异性能而备受关注[39], Zhang 等[40] 通过多尺度 CFD 模型模拟了 HfO_2 的沉积过程。

SnO_2 在半导体材料、催化与功能涂层等领域具有重要意义, Chen 等[41] 模拟了该材料在高纵横比孔道中的沉积过程。TiN 被广泛用作半导体器件中的扩散屏障材料和金属电极材料, Jeon 等[42] 通过 CFD 模拟了该材料的沉积过程。

3.2　对操作条件的数值模拟

3.2.1　温度

如图 2[43] 中(a)过程所示, 大多数 ALD 工艺存在一个温度窗口, 在此窗口内每周期生长厚度(GPC)保持恒定[44]。温度过高或过低都会显著影响 ALD 的自限制生长速率, 进而影响沉积薄膜的质量。只有将温度维持在反应温度窗口内, 才能实现高质量的薄膜沉积[45]。在 ALD 过程中, 腔体内的温度分布与前驱体的选择、表面自限制反应条件以及多余前驱体的清除密切相关。

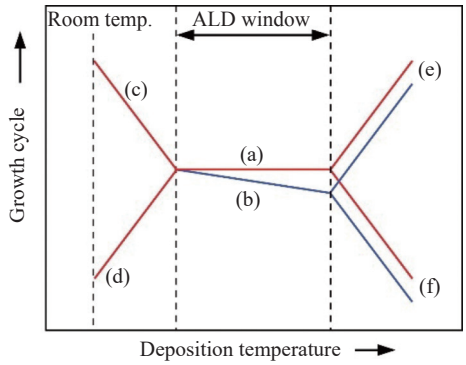

图 2 ALD 反应温度窗口[43]

Fig. 2 Temperature window of ALD reaction[43]

Xie 等[46]的数值模拟结果表明，随着温度从 150 ℃ 升高至 200 ℃，ALD 工艺中氧化铝的最大产量从 2.7×10^{-4} mol·m^{-2} 提高至 7.5×10^{-4} mol·m^{-2}。Pan 等[47]研究了温度升高过程中 ALD 吸附与脱附过程的相互作用，发现沉积速率随温度的升高由快变慢。Gakis 等[48]研究了 TMA 与水反应生成 Al_2O_3 的 ALD 表面机制，并结合 200 mm 基底工业反应器的 CFD 模型，得出以下结果：在 125~200 ℃ 范围内，沉积速率随温度升高而增加；而在 200~300 ℃ 范围内，温度增加导致 GPC 略有降低，这归因于 TMA 在高温下的脱附。

Deng 等[49]提出了一个用于优化 ALD 过程的 CFD 模型，结果表明较高的温度能够提升生长速率并加速表面沉积，但对前驱体分布的影响较小。Deminsky等[24]基于瞬态平推流反应器模型对 ALD 过程进行模拟，结果表明沉积速率随温度升高而降低，与实验数据一致。这是由于薄膜表面的羟基脱除作用增强所致。

尽管较高的温度有助于加快沉积速率，但过高的温度可能导致前驱体发生热分解或脱附，从而降低工艺可控性及薄膜均匀性。因此，在温度窗口内找到最佳操作温度仍是 ALD 技术面临的主要挑战之一。结合数值模拟和实验结果，可进一步优化操作温度和反应条件，为实际应用提供指导。

3.2.2 压强

压强是 ALD 过程中的一个关键工艺参数，对反应腔体内的流体流动和前驱体分压具有显著影响[50]。反应压强可在较宽范围内变化，并对 ALD 工艺产生重要影响。较低的反应压强能够提高前驱体分子的扩散系数，使其更快且更均匀地分布于反应腔体中。然而，当压力过高时，在脉冲阶段反应腔体内载气量增加，可能导致前驱体的过量积累和流体扰动[51]。

根据 Gilliland 提出的半经验公式（式 (3)），扩散系数 D 随着总压强的升高而降低。

$$D=\frac{435.7T^{3/2}}{p\left(V_{\mathrm{A}}^{1/3}+V_{\mathrm{B}}^{1/3}\right)}\sqrt{\frac{1}{\mu_{\mathrm{A}}}+\frac{1}{\mu_{\mathrm{B}}}} \tag{3}$$

式中，T 为气体的温度，p为气体的总压，μ_{A} 和 μ_{B} 分别为气体 A、B 的相对分子质量，V_{A} 和 V_{B} 分别为气体 A、B 在正常沸点时的液态克摩尔容积。

雷星航等[52]的研究（图 3）表明，在 20~80 Pa 范围内，$Mg(Cp)_2$ 在反应腔室中的分布随压强增大逐渐变得不均匀，这主要归因于 $Mg(Cp)_2$ 气体扩散速率的减慢导致前了驱体分布不均。此外，强制充气和放气程序会加剧前驱体分子与基底之间的碰撞，从而加重 ALD 工艺中的不均匀沉积问题。由于 ALD 工艺具有自限性，当基底表面吸附达到饱和后，高压强下过量的前驱体将被扫出反应室，造成的严重的资源浪费。

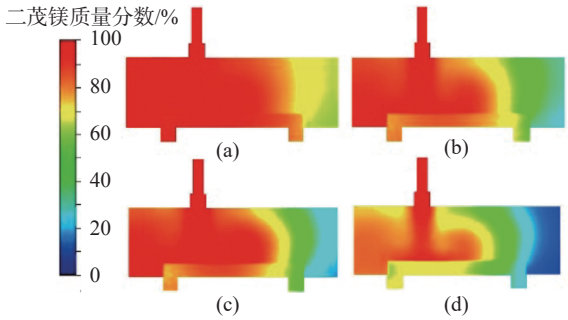

图 3 ALD 过程中不同压强下的前驱体分布。(a) 20 Pa; (b) 40 Pa; (c) 60 Pa; (d) 80 Pa[52]

Fig. 3 Distribution of precursors at different pressures during the ALD process. (a) 20 Pa. (b) 40 Pa. (c)60 Pa. (d)80 Pa[52]

因此，为了确保沉积的均匀性并节约前驱体，利用数值模拟技术来选择合适的反应压力显得尤为重要[49]。数值模拟能够直观展示压强变化对前驱体分布的影响，有助于优化反应腔体的设计与操作条件，从而实现前驱体在基底表面的均匀吸附和反应。

Li 等[53]结合 CFD 与多级孔隙尺度扩散-反应动力学，研究了多孔锂电池电极上的 ALD 过程。模拟结果显示，在 0.01~1 atm（1 atm ≈ 1.01×10^5 Pa）的压力范围内，相对较低的操作压力（0.1 atm）在半 ALD 循环期间有助于改善沿电极深度的沉积速率，在孔径较大时这一效果尤为明显。Yim等[54]通过

模拟宽微通道中薄膜生长的传播过程, 探讨了工艺参数变化对膜厚分布的影响, 特别是考察了温度、ALD 反应物的摩尔质量、暴露时间以及压力对 GPC 的作用。

Deng 等[49] 提出了一种将表面化学反应与物质传输相结合的 CFD 模型, 对 ALD 工艺中的温度和压力进行了定量分析。模拟结果表明, 低压条件与高质量流量能够提高扩散速率, 并促进前驱体的均匀分布, 从而优化 ALD 工艺。

综上所述, 压强对 ALD 工艺有重要影响。在低压条件下能够实现更快的扩散速率和更均匀的前驱体分布, 进而提高 ALD 工艺的效率与质量。

3.2.3　前驱体脉冲时间

在 ALD 工艺中, 前驱体脉冲被交替引入反应室, 并与基底表面发生化学吸附反应, 通过循环精确控制薄膜的生长厚度。前驱体脉冲时间对薄膜的生长速率和质量有显著影响。以金属氧化物薄膜为例, 当脉冲时间较短时, 可吸附的前驱体分子数量有限, 导致后续参与反应的物质偏少, 进而降低薄膜的生长速率[55]。

如图 4 所示, 随着脉冲时间的增加, 更多前驱体分子能够到达并被吸附于基底表面, 从而提升薄膜的生长速率。然而, 过长的脉冲时间可能导致反应室内前驱体浓度过高, 带来前驱体凝结或刻蚀等不良效应, 这将影响薄膜质量与沉积均匀性[56]。因此, 脉冲时间的优化需要权衡多种因素。

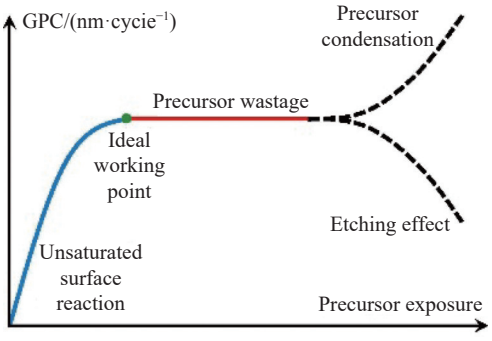

图 4　前驱体暴露时间对 GPC 的影响示意图[56]

Fig. 4　Schematic representation of GPC versus exposure time[56]

Chiappim 等[57] 分析了前驱体脉冲时间对薄膜厚度的影响。如图 5 所示, 随着脉冲时间的延长, 薄膜厚度逐渐增大, 但在达到一定临界点后, 其增长速率趋于平缓; 图中 R 为反应速率。此外, Fang 等[58] 提出了一种三维(3D)孔隙尺度的格子玻尔兹曼模型, 用于预测前驱体暴露时间对涂层特性的影响。该模型为进一步理解脉冲时间对薄膜沉积特性的影响提供了理论依据。

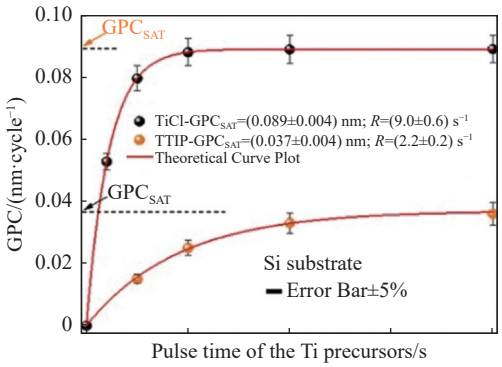

图 5　脉冲时间对 Ti 薄膜沉积的 GPC 的影响[57]

Fig. 5　Effect of pulse time on GPC of Ti film deposition[57]

Pan 等[47] 的研究结果表明, 当脉冲时间增加至 0.025 s 时, 虽然甲烷排放和氧化铝生长速率有所提升, 但在过量前驱体的情况下, 表面反应很容易达到饱和, 未反应的前驱体最终被排出, 从而降低了沉积过程的可持续性。Kunene 等[4] 通过模拟揭示, 适当的脉冲沉积方法可有效避免空间位阻, 并有助于表面反应实现自限性吸附饱和。Deng 等[59] 基于常压 S-ALD 系统的数值模拟结果表明: 前驱体用量与载气流速呈反比关系; 在载气流速恒定的情况下, 前驱体用量与其质量分数呈单调递减关系。该研究揭示了脉冲时间和气体流速对沉积效率的影响规律。Chen 等[41] 通过将高纵横比纳米结构中的前驱体传质、表面微观动力学模型以及反应器尺度的 CFD 模型相结合, 分析了前驱体动态分布与表面沉积之间的相互作用。该研究进一步证实了脉冲、保压和吹扫等 ALD 工艺参数对薄膜沉积的关键作用。

因此, 合理设计脉冲时间是实现高质量薄膜沉积的关键。较短的脉冲时间虽然会降低生长速率, 但过长的脉冲时间可能引发浓度过高等问题。通过优化脉冲时间, 可有效提高薄膜质量与沉积效率, 同时减少对前驱体的浪费。

3.3　对反应腔体结构的数值模拟

在反应腔体内, 需保持气体流动的均匀, 避免出现“死区”或“涡流区域”。若气体分布不均, 前驱体可能在局部区域过度停留, 从而导致薄膜厚度的

非均匀性[60]。

3.3.1 腔体形状

在单片晶圆系统中，常见的反应器类型包括错流式反应器和驻流式反应器[61]。错流式反应器具有设计紧凑的特点，其高度以毫米为单位，气体高速横向流过晶圆表面，显著缩短了气体置换时间。驻流式反应器分为单孔顶部注入和多孔顶部注入两种形式，其优势在于气体可均匀分布于晶圆表面，减少前驱体的浓度梯度。

研究表明，不同的反应器结构对薄膜均匀性具有重要影响。Thiruppathiraj 等[62]通过错流式反应器模拟批量 ALD 工艺，结果显示晶圆内（WiW）和晶圆间（WTW）的前驱体分布不均匀性分别低于 1% 和 2%。Guo 等[63]通过优化错流批量 ALD 反应器中 TMA 的剂量和清洗时间，使 WiW 不均匀性从 44.2% 降至 1.2%，WTW 不均匀性从 48.2% 降至 3.3%。Zhang 等[37]利用工业立式驻流式反应器，在顶部引入前驱体、底部排出废气，并结合多尺度 CFD 模拟与实时控制策略，提高了模型响应性和气体分布的均匀性。

此外，Didden 等[60]设计了一种流化床（FB-ALD）反应器，其玻璃管腔体长 30 cm，内径为 2 cm，上部直径扩展至 10 cm，以减缓气流速度并减少颗粒损失。反应物通过底部的多孔分配板均匀地进入反应器，确保颗粒表面有效覆盖。Coetzee 等[64]利用数值模拟方法研究了方形 ALD 反应器中的气体流动、温度分布以及化学反应动力学，从而优化沉积均匀性与薄膜质量。

尽管驻流式反应器在均匀气体供应方面表现优异，但在气流控制与大规模应用中仍不及错流式反应器。上述研究表明，对反应器腔体的合理设计能够提高薄膜沉积均匀性，而数值模拟则是优化前驱体分布和指导结构设计的有效工具。

3.3.2 气体进出口

气体的均匀分布对沉积过程至关重要，而气体进出口的设计在很大程度上决定了反应腔体内气体流动的均匀性。

Yun 等[65]在区域选择型 ALD 工艺中，模拟了 4 种旋转反应器的设计型式，通过采用不同的气体进出口型式来优化气体流动与前驱体分布。其中，环形分区进气口和扇形排气口的设计显著减少了反应气体混合问题，并在高旋转速率下展现出更高的操作灵活性和薄膜生长均匀性。Theodoropoulos 等[66]为了提升反应室内气体分布的均匀性与反应效率，对气体入口采用了轴对称的多孔设计。该设计能够均匀分配气体流动，减少局部区域气体过度集中或不足的问题。此外，Li 等[67]在 Al_2O_3 薄膜 S-ALD 的模拟研究中，设计了具有多个静态注射区和一个动态微缝隙区的气体进出口型式，显著提高了薄膜沉积的效率和均匀性。这些研究表明，合理的气体进出口设计对于提升薄膜沉积质量和效率具有重要意义。

3.3.3 内构件

在 ALD 过程中，反应腔体内的喷淋头、挡板、气体引导系统等内构件对于实现气体流动的均匀性以及优化其分布具有关键作用。合理设计这些内构件不仅能够提高薄膜沉积的均匀性，还可以提升气体利用效率，优化整体工艺性能。

Yun 等[68]采用 CFD 模拟，系统研究了 4 种不同内构件型式对反应腔气体分布的影响。结果显示，采取斜板设计的反应器在气体流动均匀性方面表现最佳，而增加喷淋头的反应器次之。来邻等[69]设计了一种带有均匀分布气孔的稳流挡板，该结构能够有效地将气流从竖直方向转为水平方向，避免了涡流和气流不均现象的产生。在基于半球基底的薄膜沉积实验中，这一设计显著提高了薄膜厚度的均匀性。

此外，Jin 等[70]利用 CFD 模拟评估了喷淋头设计对气体流动均匀性的影响，并结合机器学习对喷淋头设计方案进行了优化。他们通过模拟数据来训练回归模型，量化孔洞分布和尺寸等设计变量与气体流动均匀性之间的关系，随后利用遗传算法和随机梯度下降方法对喷淋头设计进行优化。结果表明，与传统喷淋头设计相比，优化设计后的气体流动均匀性提升了约 10%，同时大幅减少了设计所需的时间和成本。这一研究展示了 CFD 和机器学习的结合在优化内构件设计方面的巨大潜力。

目前对内构件设计的研究仍然存在局限性，尤其针对气体引导系统与复杂挡板结构的设计优化研究较少。此外，现有设计方法对新型材料沉积和复杂几何结构的适应性不足，难以满足多样化工艺和设备要求。因此，未来研究应注重以下几个方向：开发面向多样化沉积需求的可调性内构件设计方案；结合耦合模拟技术与数据驱动优化方法，提高

设计精准性; 探索适用于复杂几何结构及大面积沉积的内构件设计策略, 以满足新型工艺的需求。

3.4　对基底结构的数值模拟

薄膜沉积受基底结构特征的影响, 基底形态决定了沉积的均匀性、质量和速率。本小节以平面基底、高纵横比基底和运动基底为例开展介绍。

传统 ALD 工艺主要采用平面基底设计, 其表面光滑且反应条件均匀。在平面基底上, 气体扩散较为简单, 前驱体能够均匀地覆盖整个表面, 沉积过程直接, 且易于实现反应物消耗和气体流动的控制[71]。

由于其复杂的形状和深孔结构, 高纵横比基底上的气体渗透较慢, 易受“阴影效应”影响, 导致薄膜沉积不均。为确保气体能够有效覆盖所有结构区域, 通常需要调整反应时间和前驱体暴露时间, 尤其是在深孔和凹槽的底部, 往往需要较长的沉积时间以实现均匀沉积[72]。

在 S-ALD 系统中, 基底的运动使得气体流动和反应物分布更加动态复杂, 并且基底的移动速度会对沉积速率产生影响。适当的运动可加速沉积并提高薄膜均匀性, 但过快的运动可能导致沉积不均匀、薄膜粗糙或结构不良。因此, 合理控制基底的运动速度和路径对薄膜质量至关重要[73]。表 2 对本节内容进行了总结。

表 2　ALD 数值模拟研究总结

Table 2　Summary of numerical simulation for ALD

薄膜材料	应用领域	参考文献
Al_2O_3	高k栅介质、集成电路、防潮层、保护层及钝化层	[32-33]
ZrO_2	金属-绝缘体-金属(MIM)电容器	[34-35]
ZnO	微电机系统、压电发电机及气体传感器	[29, 36]
SiO_2	半导体与硅光子集成电路	[37-38]
HfO_2	CMOS图像传感器的表面钝化、半导体行业和存储器	[39-40]
SnO_2	半导体材料、催化与功能涂层	[41]
TiN	半导体器件中的扩散屏障材料、金属电极材料	[42]
操作条件	**主要结论**	**参考文献**
温度	高温热分解, 低温速率慢, 需选合适的温度窗口	[11, 24, 45-49, 74-75]
压力	低压有助于改善ALD工艺	[49-54]
脉冲时间	优化脉冲时间可提升薄膜质量、成膜效率与均匀性	[4, 41, 47, 55-59]
反应腔体结构	**优化的方向**	**参考文献**
腔体形状	驻流式均匀性好, 错流式适合大规模应用	[37, 60-64]
气体进出口	根据具体的腔体选择多入口或者扇形入口	[65-67, 76]
内构件	选择喷淋头或挡板, 使气体均匀分布	[68-70]
基底结构类型	**主要结论**	**参考文献**
平面基底	前驱体均匀覆盖, 易于控制反应物消耗和气体流动	[71]
高纵横比基底	形状复杂, 易受“阴影效应”影响, 导致薄膜沉积不均	[72]
运动基底	适当运动可提高沉积速度和均匀性, 过快可导致沉积不均匀	[73]

4　ALD 与其他技术的结合

ALD 技术与其他方法的结合, 能够显著提高薄膜制备质量并突破传统工艺限制。未来研究将聚焦于工艺集成优化、材料体系拓展以及智能化

制造技术的开发。

4.1 等离子体增强原子层沉积

在等离子体增强原子层沉积(PE-ALD)工艺中,通过射频(RF)或微波(MW)激发气体(如氩气、氧气),产生离子、自由基、激发态分子等高活性粒子,即等离子体。这些等离子体与基底表面发生反应,能够降低反应活化能,从而实现低温条件下的薄膜沉积。与传统 ALD 依赖热能不同,PE-ALD 显著减少了对热能的需求,适用于低温下的材料沉积[77]。

Ding 等[78]提出了结合 CFD 与动力学蒙特卡洛方法的多尺度建模方法,用于模拟气体流动、物质传输及表面反应。Zhang 等[40]进一步提出了一种多尺度建模框架,将等离子体生成、气相传输和表面反应耦合在一起,为 PE-ALD 工艺优化提供了全局性的研究路径。该框架不仅揭示了等离子体活性组分在反应器中的生成与传输的规律,还量化了表面反应速率与薄膜沉积均匀性之间的内在关系。

综上所述,利用 CFD 模拟优化 PE-ALD 工艺,可以精确分析反应器内部的气体流动和等离子体分布,确保前驱体与等离子体活性组分对基底的均匀覆盖。

4.2 ALD 与原子层刻蚀的结合

在纳米制造技术快速发展的背景下,对高性能材料的精确加工已成为关键需求。原子层沉积与原子层刻蚀(ALE)分别用于精确薄膜沉积与选择性材料去除,是满足这一需求的重要工艺。ALD 由 Tuomo Suntola 于 1970 年代提出[79],而 ALE 则于 1988 年被首次提出[80]。两者的结合弥补了单一工艺的局限性,在 3D NAND 制造中,通过沉积与去除的循环显著提升了器件的性能和可靠性[81]。

Song 等[82]提出了一种结合 ALD 与 ALE 的超周期工艺,实现了 TiO_2 的高选择性沉积。总体而言,ALD 与 ALE 的结合不仅推动了现有器件性能的提升,还为未来高性能纳米器件的开发提供了新思路。

4.3 ALD 与机器学习的结合

ALD 与机器学习(ML)的结合可显著提升工艺效率和精度。传统 ALD 工艺的优化需要开展大量实验和模拟,而 ML 通过数据驱动的方法大幅降低了时间和成本。例如,基于 CFD 仿真的贝叶斯优化仅需传统方法 1/10 的数据点即可获得优异的设计结果[70]。

Yanguas-Gil 等[83]利用 CFD 模拟生成数据集,并结合 ML 预测了 ALD 工艺中的薄膜厚度分布、剂量时间及饱和时间,展现了 ML 在处理复杂变量问题上的强大适应能力。

未来,随着大数据与 ML 算法的进步,ALD 工艺将更加智能化。ML 技术通过实时数据分析与反馈控制,将进一步提升工艺精度并降低成本,推动纳米制造迈向更高水平。

5 总结与展望

本文系统综述了 ALD 反应器模拟研究的进展,对模拟涉及的薄膜材料、操作条件、腔体结构及基底结构进行了分析。此外,从 ALD 多尺度模拟、ALD 与其他技术的集成等方面,探讨了 ALD 技术的难点、创新点与未来的发展方向。综合分析表明,数值模拟已成为优化 ALD 气流分布和薄膜沉积工艺的重要工具,对这项技术的应用显著提升了薄膜厚度的均匀性与反应效率。

然而,现有研究仍面临诸多挑战。首先,高精度模拟的计算成本较高,限制了其在资源敏感场景下的广泛应用。此外,现有模型对复杂反应动力学的描述仍不够全面,导致其预测能力和实际适用性受限。这些不足对 ALD 工艺的进一步优化提出了更高要求。

为了克服这些挑战,未来需开发更为高效的算法,以降低高精度模拟的计算需求。此外,采用机器学习来优化对复杂反应动力学的模拟可能是一个有前景的方向。探索这些解决方案,将在预测和优化 ALD 过程等方面带来新的突破,有助于指导 ALD 的实际应用并节约成本。

参考文献:

[1] CREMERS V, PUURUNEN R L, DENDOOVEN J. Conformality in atomic layer deposition: Current status overview of analysis and modelling[J]. Applied Physics Reviews, 2019, 6(2): 43.

[2] SHAHMOHAMMADI M, MUKHERJEE R, SUKOTJO C, et al. Recent advances in theoretical development of thermal

atomic layer deposition: A review[J]. Nanomaterials, 2022, 12(5): 831.

[3] MAHAJAN R L. Transport phenomena in chemical vapor-deposition systems[M]//Poulikakos D. Advances in Heat Transfer. Elsevier, 1996: 339-425.

[4] KUNENE T J, COETZEE R A M, TARTIBU L, et al. Numerical modeling of atomic layer deposition supercycles[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 62: S30-S39.

[5] WANG Y, GUO J, BAI C, et al. H_2O-based atomic layer deposition mechanism of aluminum oxide using trimethylaluminum[J]. Surface Science, 2024, 750: 122580.

[6] POODT P, CAMERON D C, DICKEY E, et al. Spatial atomic layer deposition: A route towards further industrialization of atomic layer deposition[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2012, 30(1): 10802.

[7] 张晓斌, 李胜帅, 林俊元, 等. 一种用于前驱体固体源的钢瓶: CN115717681 A[P]. 2023-02-28.

[8] 关帅, 野沢俊久. 半导体钢瓶及半导体沉淀设备: CN218763317 U[P]. 2023-03-28.

[9] 曲胜伟, 邓涛, 王英伋, 等. 一种用于前驱体固体源的钢瓶: CN221943929 U[P]. 2024-11-01.

[10] SPERLING B A, MASLAR J E. Experiment-based modeling of a vapor draw ampoule used for low-volatility precursors[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2019, 37(6): 060907.

[11] YUAN Y, PING H, LEE D T, et al. CFD simulation of the dosing behavior within the atomic layer deposition feeding system[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(23): 9335-9347.

[12] OVIROH P O, AKBARZADEH R, PAN D, et al. New development of atomic layer deposition: Processes, methods and applications[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2019, 20(1): 465-496.

[13] HU X, SCHUSTER J, SCHULZ S E, et al. Surface chemistry of copper metal and copper oxide atomic layer deposition from copper(II) acetylacetonate: a combined first-principles and reactive molecular dynamics study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(40): 26892-26902.

[14] SIBANDA D, OYINBO S T, JEN T. A review of atomic layer deposition modelling and simulation methodologies: Density functional theory and molecular dynamics[J]. Nanotechnology Reviews, 2022, 11(1): 1332-1363.

[15] WIDJAJA Y, MUSGRAVE C B. Quantum chemical study of the mechanism of aluminum oxide atomic layer deposition[J]. Applied Physics Letters, 2002, 80(18): 3304-3306.

[16] COHEN-TANUGI D. Nanoporous graphene as a water desalination membrane[D]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2015.

[17] PAN D, LI T, CHIEN JEN T, et al. Numerical modeling of carrier gas flow in atomic layer deposition vacuum reactor: A comparative study of lattice Boltzmann models[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2014, 32(1): 01A110.

[18] KUNENE T J, TARTIBU L K, UKOBA K, et al. Review of atomic layer deposition process, application and modeling tools[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 62: S95-S109.

[19] YAN C, HUANG L, HE X. Molecular dynamics simulation of the effect of incident energy on the growth of Au/Au (111) thin film[J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(12): 126801.

[20] CREMERS V, GEENEN F, DETAVERNIER C, et al. Monte Carlo simulations of atomic layer deposition on 3D large surface area structures: Required precursor exposure for pillar- versus hole-type structures[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2017, 35(1): 01B115.

[21] HARRISON R L. Introduction to Monte Carlo simulation[C]//AIP Conference Proceedings. New York: AIP Publishing, 2010, 1204: 17.

[22] SCHWILLE M C, SCHÖSSLER T, BARTH J, et al. Experimental and simulation approach for process optimization of atomic layer deposited thin films in high aspect ratio 3D structures[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2017, 35(1): 01B118.

[23] JIN L, LI Y, HU Z, et al. Full three-dimensional morphology evolution of amorphous thin films for atomic layer deposition[J]. AIP Advances, 2018, 8(4): 045304.

[24] DEMINSKY M, KNIZHNIK A, BELOV I, et al. Mechanism and kinetics of thin zirconium and hafnium oxide film growth in an ALD reactor[J]. Surface Science, 2004, 549(1): 67-86.

[25] POODT P, MAMELI A, SCHULPEN J, et al. Effect of reactor pressure on the conformal coating inside porous substrates by atomic layer deposition[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2017, 35(2): 021502.

[26] SHAERI M R, JEN T, YUAN C Y. Reactor scale simulation of an atomic layer deposition process[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, 94: 584-593.

[27] ZHANG Y, DING Y, WU Z, et al. Run-to-run control of thermal atomic layer deposition[C]//Proceedings of the 2020

28th Mediterranean Conference on Control and Automation (MED). New York: IEEE, 2020: 1080-1086.

[28] PAN D, JEN T, YUAN C. Effects of gap size, temperature and pumping pressure on the fluid dynamics and chemical kinetics of in-line spatial atomic layer deposition of Al2O3[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 96: 189-198.

[29] ZHUANG L, CORKERY P, LEE D T, et al. Numerical simulation of atomic layer deposition for thin deposit formation in a mesoporous substrate[J]. Aiche Journal, 2021, 67(8): 12.

[30] ADOMAITIS R A. A ballistic transport and surface reaction model for simulating atomic layer deposition processes in high-aspect-ratio nanopores[J]. Chemical Vapor Deposition, 2011, 17(10-12): 353-365.

[31] VAN OMMEN J R, GOULAS A, PUURUNEN R L. Atomic layer deposition[M]. [S.l.]: [s.n.], 2021: 1-42.

[32] HARTIG J, DAHANAYAKE V, NGUYEN J, et al. A moving porous media model for continuous spatial particle ALD[J]. Powder Technology, 2023, 421: 118448.

[33] KHOSLA R, SCHWARZ D, FUNK H S, et al. High-quality remote plasma enhanced atomic layer deposition of aluminum oxide thin films for nanoelectronics applications[J]. Solid-State Electronics, 2021, 185: 108027.

[34] CHOI Y, LEE A J, PARK J, et al. Improvement in dielectric properties of ZrO_2 thin film by employing a Zr precursor with enhanced thermal stability in high-temperature atomic layer deposition[J]. Materials Today Communications, 2024, 40: 109735.

[35] PHUNG N, HA M, BAE S, et al. Towards modeling of ZrO_2 atomic layer deposition at reactor scale based on experimental kinetic approximation[J]. Applied Surface Science, 2024, 646: 158840.

[36] DEE C F, LEE J D, SOW C H, et al. Simulation for deposition of ZnO thin film layer by kinetic Monte Carlo method[J]. Materials Research Innovations, 2013, 13(3): 135-138.

[37] ZHANG Y, DING Y, CHRISTOFIDES P D. Integrating feedback control and run-to-run control in multi-wafer thermal atomic layer deposition of thin films[J]. Processes, 2020, 8(1): 1-18.

[38] LIANG D, FANG A W, PARK H, et al. Low-temperature, Strong SiO_2-SiO_2 covalent wafer bonding for III–V compound semiconductors-to-silicon photonic integrated circuits[J]. Journal of Electronic Materials, 2008, 37(10): 1552-1559.

[39] KIM H, CHAVAN V D, AZIZ J, et al. Effect of ALD processes on physical and electrical properties of HfO_2 dielectrics for the surface passivation of a CMOS image sensor application[J]. IEEE Access, 2022, 10: 68724-68730.

[40] ZHANG Y, DING Y, CHRISTOFIDES P D. Multiscale computational fluid dynamics modeling and reactor design of plasma-enhanced atomic layer deposition[J]. Computers & Chemical Engineering, 2020, 142: 107066.

[41] CHEN Y, LI Z, DAI Z, et al. Multiscale CFD modelling for conformal atomic layer deposition in high aspect ratio nanostructures[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 472: 144944.

[42] JEON J, PARK H, SUH D C, et al. Super-conformal TiN thin film deposition by carrier pulse purge atomic layer deposition system: Chamber design optimization with computational fluid dynamics[J]. Thin Solid Films, 2023, 771: 139758.

[43] POTTS S E, KESSELS W M M. Energy-enhanced atomic layer deposition for more process and precursor versatility[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2013, 257(23-24): 3254-3270.

[44] SUNTOLA T. Atomic layer epitaxy[J]. Materials Science Reports, 1989, 4(5): 261-312.

[45] BRYAN R. Handbook of crystal growth[M]. Chester: International Union of Crystallography, 1977.

[46] XIE Y, PAN D, MA L, et al. Optimizing the process efficiency of atomic layer deposition of alumina for its sustainability improvement: a combined experimental and modeling study[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 133: 338-347.

[47] PAN D, GUAN D, JEN T, et al. Atomic layer deposition process modeling and experimental investigation for sustainable manufacturing of nano thin films[J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2016, 138(10): 101010.

[48] GAKIS G P, VERGNES H, SCHEID E, et al. Detailed investigation of the surface mechanisms and their interplay with transport phenomena in alumina atomic layer deposition from TMA and water[J]. Chemical Engineering Science, 2019, 195: 399-412.

[49] DENG Z, HE W, DUAN C, et al. Atomic layer deposition process optimization by computational fluid dynamics[J]. Vacuum, 2016, 123: 103-110.

[50] GEORGE S M. Atomic layer deposition: An overview[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(1): 111-131.

[51] XIONG S, JIA X, MI K, et al. Upgrading polytetrafluoroethylene hollow-fiber membranes by CFD-optimized atomic layer deposition[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 617: 118610.

[52] 雷星航, 王国政, 杨继凯. 原子层沉积过程中腔室内前驱体分布的模拟研究 [J]. 半导体光电, 2023, 44(1): 81-86.

[53] LI Z, CHEN Y, NIE Y, et al. Multiscale computational fluid dynamics modelling of spatial ALD on porous Li-ion battery electrodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 479: 147486.

[54] YIM J, VERKAMA E, VELASCO J A, et al. Conformality of atomic layer deposition in microchannels: impact of process parameters on the simulated thickness profile[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2022, 24(15): 8645-8660.

[55] TIEN C. Introduction to adsorption: Basics, analysis, and applications[M]. Amsterdam: Elsevier, 2018.

[56] NGUYEN V H, SEKKAT A, JIMÉNEZ C, et al. Impact of precursor exposure on process efficiency and film properties in spatial atomic layer deposition[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 403: 126234.

[57] CHIAPPIM W, FRAGA M A, MACIEL H S, et al. An experimental and theoretical study of the impact of the precursor pulse time on the growth per cycle and crystallinity quality of TiO_2 thin films grown by ALD and PEALD technique[J]. Frontiers in Mechanical Engineering, 2020, 6: 551085.

[58] FANG W, TANG Y, BAN C, et al. Atomic layer deposition in porous electrodes: A pore-scale modeling study[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378: 122099.

[59] DENG Z, HE W, DUAN C, et al. Mechanistic modeling study on process optimization and precursor utilization with atmospheric spatial atomic layer deposition[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2016, 34(1): 01A108.

[60] DIDDEN A P, MIDDELKOOP J, BESLING W F A, et al. Fluidized-bed atomic layer deposition reactor for the synthesis of core-shell nanoparticles[J]. Review of Scientific Instruments, 2014, 85(1): 8.

[61] GRANNEMAN E, FISCHER P, PIERREUX D, et al. Batch ALD: Characteristics, comparison with single wafer ALD, and examples[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(22): 8899-8907.

[62] THIRUPPATHIRAJ S, RYU S, UH J, et al. Direct-simulation Monte Carlo modeling of reactor-scale gas-dynamic phenomena in a multiwafer atomic -layer deposition batch reactor[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2021, 39(5): 12.

[63] GUO L, WANG Y, PANG Z, et al. Examination of nonideal film growth in batch atomic layer deposition for plasma-resistant coatings[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2024, 42(6): 11.

[64] COETZEE R A M, JEN T, BHAMJEE M, et al. The mechanistic effect over the substrate in a square type atomic layer deposition reactor[J]. International Journal of Modern Physics B, 2019, 33(01n03): 1940018.

[65] YUN S, WANG H, TOM M, et al. Multiscale CFD modeling of area-selective atomic layer deposition: Application to reactor design and operating condition calculation[J]. Coatings, 2023, 13(3): 1-26.

[66] THEODOROPOULOS C, MOUNTZIARIS T J, MOFFAT H K, et al. Design of gas inlets for the growth of gallium nitride by metalorganic vapor phase epitaxy[J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 217(1-2): 65-81.

[67] LI Z, CAO K, LI X, et al. Computational fluid dynamics modeling of spatial atomic layer deposition on microgroove substrates[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021, 181: 121854.

[68] YUN S, TOM M, OU F, et al. Multiscale computational fluid dynamics modeling of thermal atomic layer etching: Application to chamber configuration design[J]. Computers & Chemical Engineering, 2022, 161: 107757.

[69] 来邻, 李旸晖, 周辉, 等. 基于原子层沉积的大曲率基底表面薄膜均匀性研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(3): 454-460.

[70] JIN Z, LIM D D, ZHAO X, et al. Machine learning enabled optimization of showerhead design for semiconductor deposition process[J]. Journal of Intelligent Manufacturing, 2024, 35(2): 925-935.

[71] ONN T, KÜNGAS R, FORNASIERO P, et al. Atomic layer deposition on porous materials: Problems with conventional approaches to catalyst and fuel cell electrode preparation[J]. Inorganics, 2018, 6(1): 34.

[72] 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.

[73] MASSE DE LA HUERTA C, NGUYEN V H, DEDULLE J, et al. Influence of the geometric parameters on the deposition

mode in spatial atomic layer deposition: A novel approach to area-selective deposition[J]. Coatings, 2019, 9(1): 5.

[74] POTTS S E, KEUNING W, LANGEREIS E, et al. Low temperature plasma-enhanced atomic layer deposition of metal oxide thin films[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(7): 66-74.

[75] MIIKKULAINEN V, LESKELÄ M, RITALA M, et al. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(2): 021301.

[76] YANG C C, HUANG C K, CHI G C, et al. Growth and characterization of GaN by atomsphere pressure metalorganic chemical-vapor deposition with a novel separate-flow reactor[J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 200(1-2): 39-44.

[77] MINJAUW M M, DENDOOVEN J, CAPON B, et al. Near room temperature plasma enhanced atomic layer deposition of ruthenium using the RuO_4 -precursor and H_2 -plasma[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(19): 4848-4851.

[78] DING Y, ZHANG Y, ORKOULAS G, et al. Microscopic modeling and optimal operation of plasma enhanced atomic layer deposition[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2020, 159: 439-454.

[79] OKE J A, JEN T. Atomic layer deposition and other thin film deposition techniques: From principles to film properties[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 21: 2481-2514.

[80] FANG C, CAO Y, WU D, et al. Thermal atomic layer etching: Mechanism, materials and prospects[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2018, 28(6): 667-675.

[81] KIM D S, KWON H I, JANG Y J, et al. Plasma atomic layer etching of ruthenium by oxygen adsorption-removal cyclic process[J]. Applied Surface Science, 2024, 670: 160570.

[82] SONG S K, SAARE H, PARSONS G N. Integrated isothermal atomic layer deposition/atomic layer etching supercycles for area-selective deposition of TiO_2[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(13): 4793-4804.

[83] YANGUAS-GIL A, ELAM J W. Machine learning and atomic layer deposition: Predicting saturation times from reactor growth profiles using artificial neural networks[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2022, 40(6): 062408.