文章编号: 1007-4252(2025)03-0145-15 DOI: 10.20027/j.gncq.2025.0022 CSTR: 32180.14.j.gncq.2025.0022

高精度、选择性原子层刻蚀技术研究进展

欧阳亦[1,*], 颜光辉[1], 陈国祥[1], 黄高山[1,2,3], 陈相仲[1,2,3], 包志豪[1],
石建军[1,2], 左雪芹[3,4], 梅永丰[1,2,3,*]

(1. 复旦大学义乌研究院, 义乌 322000; 2. 复旦大学智慧纳米机器人与纳米系统国际研究院, 上海 200438; 3. 复旦大学材料科学系, 上海 200438; 4. 江苏迈纳德微纳技术有限公司, 无锡 214112)

摘要: 随着半导体技术的快速发展, 芯片的关键尺寸不断缩小, 以鳍式场效应晶体管(FinFET)和三维 NAND 闪存为代表的复杂的三维结构对刻蚀工艺提出了极高的要求。特别是在高精度、低损伤刻蚀以及实现不同材料的刻蚀选择性方面, 传统干法刻蚀技术已经难以满足需求。原子层刻蚀(Atomic Layer Etching, ALE)作为一种高精度的原子尺度微加工技术, 逐渐成为半导体制造中的关键技术之一。综述 ALE 技术的独特优势、基本原理与分类, 重点阐述不同材料体系的 ALE 工艺、选择性 ALE 在先进半导体器件制造中的应用以及 ALE 在选择性沉积领域的应用。

关键词: 原子层刻蚀; 刻蚀选择性; 各向同性; 自限性反应

中图分类号: TQ03 **文献标志码:** A

Research progress of high precision and selective atomic layer etching technology

OUYANG Yi[1,*], YAN Guanghui[1], CHEN Guoxiang[1], HUANG Gaoshan[1,2,3], CHEN Xiangzhong[1,2,3], BAO Zhihao[1], SHI Jianjun[1,2], ZUO Xueqin[3,4], MEI Yongfeng[1,2,3,*]

(1. Yiwu Research Institute, Fudan University, Yiwu 322000, China; 2. International Institute for Intelligent Nanorobots and Nanosystems, Fudan University, Shanghai 200438, China; 3. Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200438, China; 4. Jiangsu MNT Micro and Nanotech Co., Ltd., Wuxi 214112, China)

Abstract: With the rapid development of semiconductor technology, the key sizes of chips continue to shrink, and even require complex three-dimensional structures, such as FinFET and 3D NAND flash memory. The development of these technologies has placed extremely high demands on the etching

收稿日期: 2025-01-13; **修订日期:** 2025-04-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 52201205; No. 12475259; No. 62375054); 国家科技攻关计划 (No. 2021YFA0715302); 上海市科委项目 (No. 21142200200; No. 22ZR1405000).

通信作者: 欧阳亦 (1993—), 男, 博士, 青年研究员, 主要研究方向为原子层刻蚀技术 (E-mail: ouyangyi@ywfudan.cn);
梅永丰 (1976—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为纳米薄膜及微纳器件 (E-mail: yfm@fudan.edu.cn).

process, especially in terms of low damage, selectivity and precision. As a high-precision atomic-scale micromachining technology, atomic layer etching (ALE) has gradually become one of the key technologies in semiconductor manufacturing. The advantages of ALE compared to existing etching technology, basic principles and classification of ALE will be introduced. Moreover, special interest will be placed on the review and discussion of ALE technology of different materials, the application of selective ALE in advanced semiconductor devices and the application of ALE in the field of selective deposition.

Key words: atomic layer etching; etching selectivity; isotropic; self-limited reaction

0 引言

当前，先进集成电路中微纳电子器件的物理特征尺寸已跨过 10 nm 大关，以金属-氧化物半导体场效应晶体管（Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor, MOSFET）为基础的半导体器件正逐步接近其物理极限，半导体行业面临巨大挑战[1-2]。完整的集成电路制造过程通常分为前道晶圆制造与后道封装两部分。前道晶圆制造涉及涂胶、曝光、显影、刻蚀、薄膜沉积、掺杂氧化扩散、清洗和量测等工艺[3]，工艺复杂且对设备要求极高。其中，刻蚀、光刻及薄膜沉积，并列为晶圆制造的三大核心工艺。刻蚀的作用是通过物理和化学方法，在晶圆表面的衬底及其他材料上雕刻出集成电路所需的立体微观结构，将掩模图形转移到晶圆表面。刻蚀技术在推动和延续摩尔定律的过程中发挥着至关重要的作用，为晶体管尺寸的缩小及性能的提升做出了显著贡献[4]。

随着集成电路制程的升级，高深宽比甚至三维微纳结构（如鳍式场效应晶体管 FinFET 和三维 NAND 闪存）器件对现有刻蚀工艺提出了更高要求。特别是当特征尺寸小于 10 nm 时，湿法刻蚀在线宽控制、刻蚀精度和方向性方面的局限性逐渐显现，并逐步被干法刻蚀所取代[5]。图 1 概括了刻蚀技术的发展及各类方法的特点。随着技术进步，干法刻蚀在刻蚀各向异性和精度方面有所提升，有助于精细纳米结构的构建。然而，在未来 10 年内，微纳电子器件可接受的特征尺寸精度预计将达到 3~4 个硅原子量级。除了几何精度，表面缺陷的影响也不容忽视，因为表面已成为器件的重要组成部分，对其电子性能有显著影响[6]。因此，亟须发展新的高精度刻蚀技术以满足日益增长的需求。当前半导体工业中，大多数刻蚀工艺需要对材料进行定向去除，其中应用最广泛的技术是反应离子刻蚀(Reactive Ion Etching, RIE)，属于干法刻蚀的一种。在 RIE 过程中，离子和中性束被加速轰击晶圆表面，以去除表面的薄膜[7]。在刻蚀过程中，反应性离子与电子、中性粒子等在反应界面同时发生作用，因此 RIE 被称为“连续”刻蚀[4]。在连续刻蚀过程中，参与界面反应的离子、中性粒子与反应产物和基底原子相互作用，导致界面形成混合层薄膜[8]。该混合层的存在可能会降低刻蚀速率、增加表面粗糙度，或留下非挥发性残留物，从而使刻蚀精度下降[7-9]。

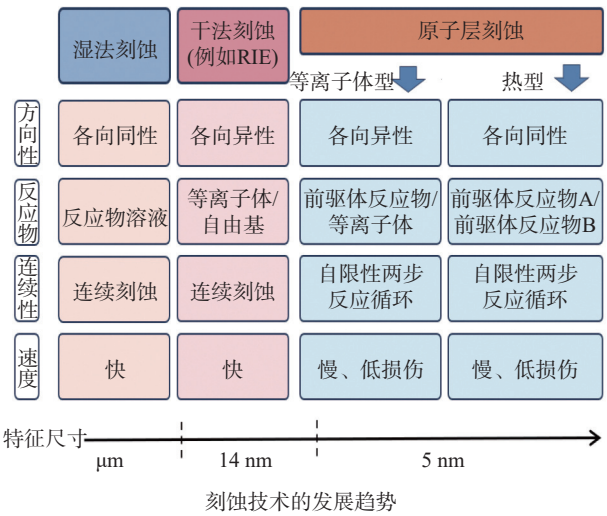

图 1 刻蚀技术的发展趋势与特点

Fig. 1 Development trend and characteristics of etching technology

Bosch 工艺通过交替切换刻蚀气体与钝化气体，利用周期性“刻蚀-钝化-刻蚀”的循环方式避免了连续刻蚀的弊端[10]，但仍然难以解决刻蚀精度低、表面粗糙度高以及刻蚀选择性不足的问题。随着先进纳米器件中的薄膜厚度接近 2~3 nm，如何实现原子层尺度的刻蚀精度控制、提高不同材料的刻蚀选择性，并获得低损伤、低粗糙度的表面，

成为未来刻蚀技术亟待解决的关键问题。

原子层刻蚀(Atomic Layer Etching, ALE)技术是一种能够满足上述需求的先进刻蚀手段。作为一种具备原子层级别刻蚀精度的技术, ALE 可与原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)相结合, 实现“原子级制造”。本文主要介绍 ALE 技术相较于现有干法刻蚀技术的独特优势、不同材料体系中 ALE 的原理及分类, 以及其在复杂纳米结构选择性刻蚀和区域选择性沉积等方面的应用。同时, 重点探讨以下几个问题: (1)如何利用自限性反应实现对不同材料的高精度刻蚀; 2)如何实现不同材料之间的刻蚀选择性; (3)ALE 技术与 ALD 技术的结合及其应用。

1　ALE 技术的原理与分类

在早期发展阶段, ALE 技术是在商用 RIE 机台上实现的[11], 可视为传统干法刻蚀技术的一种特殊工艺窗口, 通过弱化表层原子与基底材料的结合力来实现接近单层原子的精确去除。经过三十多年的发展, ALE 技术的基本原理、反应特性、技术路线及应用等已得到深入研究。本节对 ALE 技术的原理与分类进行系统的梳理与讨论。

1.1　ALE 技术的原理

典型的 ALE 过程由两个半反应组成, 如图 2 所示[12]: 第一个半反应 A 通过第一种前驱体与材料表面基团结合, 对材料最表层原子进行改性, 以降低其与基底的结合力; 第二个半反应 B 通过第二种前驱体与改性层发生反应生成挥发性产物(热型 ALE), 或提供离子、中性束等对改性层进行轰击(等离子体型 ALE), 并将下一层待改性的材料暴露至表面。通过两个半反应的循环, ALE 实现了原子层尺度的逐层气相刻蚀和对刻蚀量的精确控制[13]。在两个半反应之间, 需设置一个抽真空过程, 用于清除工艺腔内过剩的反应物和反应产物。

ALE 技术与 RIE 等连续刻蚀技术的最大区别在于, ALE 将连续刻蚀过程分解为至少一步具有自限性的两个半反应[11]: 对于热型 ALE, 刻蚀过程由两种以上的界面化学反应构成[14-15]; 而对于等离子体型 ALE, 表面改性与物理轰击步骤相互独立, 这与 RIE 中化学刻蚀和物理刻蚀协同作用的过程有显著差异[6, 16]。两个半反应之间的分离有助于消除表面改性与改性层去除步骤之间的相互干扰, 以控制表面反应顺序, 使自限性反应成为可能, 同时避免了连续 RIE 中形成的界面混合层及其导致的刻蚀效果不可控[17]。自限性反应中, 前驱体仅与材料最表层的原子发生反应, 将刻蚀厚度限制在几个原子层的范围内[18], 显著提升了刻蚀精度, 有助于获得高质量、低损伤的平整表面[19]。因此, ALE 技术在实现超精细图案转移、高深宽比刻蚀以及高质量刻蚀表面制备等方面展现出独特优势[20]。

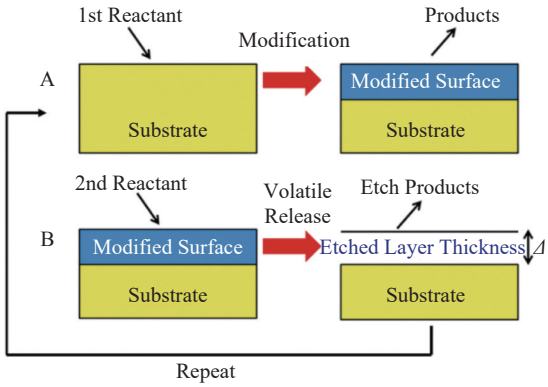

图 2　基于自限性表面改性和改性层去除步骤的原子层刻蚀过程示意图[12]

Fig. 2　Schematic diagram of ALE process based on sequential self-limited surface modification and volatile release reactions[12]

1.2　ALE 技术的分类

基于不同的改性层去除方式, ALE 可分为热型 ALE 和等离子体型 ALE。针对不同的材料类型, 热型 ALE 的机制主要包括配体交换(Al_2O_3、HfO_2、ZrO_3、AlN、AlF_3)、转化反应(SiO_2、ZnO、WO_3、TiO_2)、氧化和氟化反应(TiN、W)等[12, 17]。该技术在具有高刻蚀精度的同时, 还能实现不同材料间较高的刻蚀选择比。此外, 由于其完全由气相化学反应组成, 热型 ALE 具有各向同性的特征[14]。等离子体型 ALE 目前使用最广泛的方法是通过表面氯化或氟化降低待刻蚀薄膜表层原子与基体的结合力, 随后利用低能量 Ar^+离子或中性束轰击以去除改性层[21]。例如, 在硅薄膜刻蚀过程中, 首先通入氯气使晶圆表面生成 Si—Cl 键(4.2 eV), 电荷转移作用使 $SiCl_x$ 层下的 Si—Si 结合能由 3.4 eV 降低至 2.3 eV[22-23], 从而构成去除表面改性层的工艺窗口(2.3~3.4 eV)。去除改性层所需的等离子体轰击能量远低于 RIE, 可保证更好的表面质量和更低的损伤。此外, 在分离的两步反应中避免了界面混合

层的产生，使反应更加稳定可控[11]。同时，各向异性的刻蚀能力使得等离子体增强型 ALE 更适用于高深宽比纳米结构的刻蚀[4]。

2 ALE 技术的发展历程

早期 ALE 技术的开发可视为对 RIE 替代方案的探索，因而最初发展的是等离子体型 ALE 技术。图 3 给出了 ALE 技术的重要发展节点。最早的 ALE 技术由 Yoder[24] 于 1988 年首次提出，通过氮氧化物改性金刚石薄膜，并利用稀有气体离子轰击去除薄膜最表层原子，他们实现了原子层刻蚀，并申请了美国专利。另一个早期研究是 1989 年报道的利用氯化学吸附实现的砷化镓“双层刻蚀”[25]。1990 年，Horiike 等[26] 最早开展了对硅 ALE过程的研究，在−60 ℃ 下利用低温限制晶圆的自发刻蚀，并通过 CF_4 等离子体和 Ar^+离子分别对晶圆表面进行氟化和改性层去除，实现了晶圆表面的原子层刻蚀[26]。1993 年 Matsuura等[27] 在室温下通过交替氯吸附和 Ar^+离子轰击实现了对硅的自限性逐层刻蚀。2008 年，Park 等[28]利用 BCl_3 吸附和 Ar 中性束实现了高介电常数（high-k）介电层 HfO_2 的自限性刻蚀，刻蚀速率达 0.12 nm·循环$^{-1}$。研究表明，相较于 RIE，原子层刻蚀可以避免 HfO_2 表面的富铪化，同时使得刻蚀损伤最小化[28]。2014 年，半导体制造技术科研联盟（SEMATECH）在美国首次发起 ALE 研讨会，吸引了学术界和业界的广泛关注。2016 年，Lam Research 公司宣布在等离子体增强的 ALE 介电薄膜刻蚀中实现了 10 nm 逻辑器件的批量制造[21]。截至目前，ALE 技术已被广泛应用于金属氧化物、III-V 族半导体、金属氮化物、金属单质等重要材料体系[14, 25-26, 28-35]，在集成电路、生物医学、传感器技术等领域展现出广泛的应用潜力。

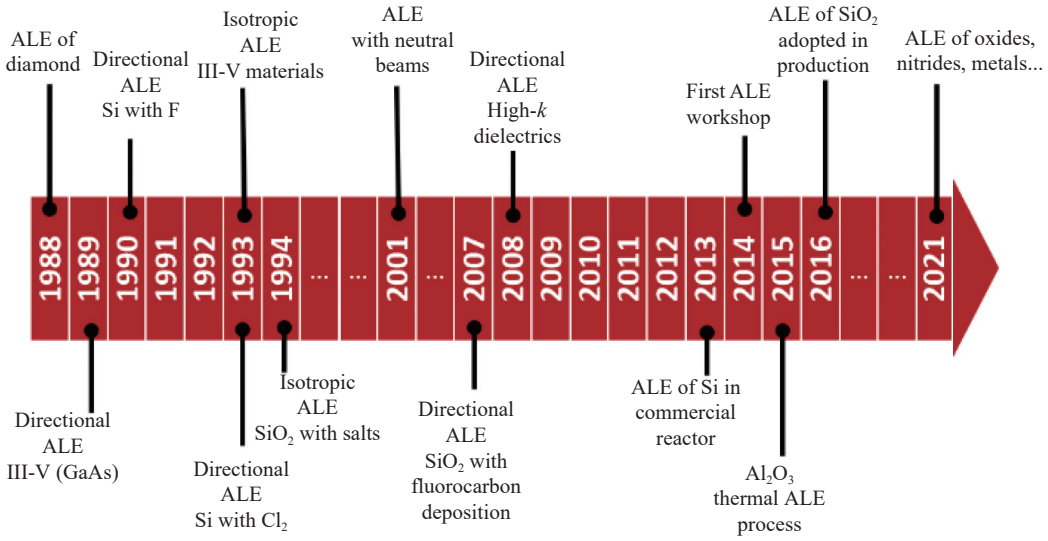

图 3 原子层刻蚀技术的发展历程

Fig. 3 Development history of atomic layer etching technology

3 ALE 工艺的特性及其应用

针对不同材料的刻蚀工艺开发是 ALE 技术发展的核心部分，有助于挖掘不同材料体系的 ALE 反应机理，厘清不同反应参数对自限性特性及刻蚀速率的影响。更重要的是，研究者可以利用不同的 ALE 机理，实现不同材料之间的选择性去除或不同衬底表面的选择性沉积，从而使 ALE 成为先进半导体器件制造的有力工具。以下介绍几种常见纳米薄膜材料的 ALE 工艺原理及其应用。

3.1 硅和氧化硅材料的 ALE 工艺

硅基材料作为半导体产业的基石，其 ALE 原理和方法得到了广泛研究。如前所述，硅的 ALE 主要利用氯气与硅薄膜反应生成 Si—Cl 键，通过电荷转移作用降低 $SiCl_x$ 层下 Si—Si 键的结合能[22-23]，从而削弱最表层 Si 原子与基底的结合。Oh 等[22] 的研究表明，当使用 50 eV 的 Ar 中性粒子束轰击晶圆表面时，只有表面的氯化层被去除，而不会对下层硅产生溅射损伤，最终实现了约 0.136

nm·循环$^{-1}$的刻蚀速率, 每个循环的刻蚀量相当于(100)取向硅的单原子层厚度[22]。对于 SiO_2 的 ALE 过程, 由于 Si—O 键的结合能(约 6.4 eV)高于 Si—Cl 键, 氯化反应难以削弱 SiO_2 表层中的 Si—O 结合。早期研究中, Flamm 等[36]发现, F 原子与 SiO_2 的结合仅需克服约 0.163 eV 的能垒, 因此氟化反应可在 0.5 Torr(1 Torr ≈ 133.3 Pa)的反应压力下自发进行; 而 Butterbaugh 等[37]的研究表明, 在等离子体辅助刻蚀 SiO_2 的过程中, 仅有 1% 的刻蚀是由氟原子的自发化学刻蚀引起的; 此外, CF_2 和 CF_3 自由基也被证实无法连续刻蚀 SiO_2[38], 这表明 CF_x 对 SiO_2 表面的改性具有自限性。Metzler 等[39]的研究进一步发现, 采用 C_4F_8/Ar 等离子体对 SiO_2 薄膜进行表面改性时, 会在薄膜表面沉积一层 CF_x 薄膜, 其与最表层的 SiO_2 结合形成改性层, 如图 4 所示。在后续的改性层去除步骤中, Ar^+离子的能量介于改性层去除和物理溅射所需的能量之间, 最终实现了 0.4 nm·循环$^{-1}$的刻蚀速率。然而, 对于依赖等离子体轰击的刻蚀过程, 刻蚀损伤仍是需要解决的问题[40], 因此无需等离子体参与的热型 ALE 工艺便成为更具吸引力的选择。

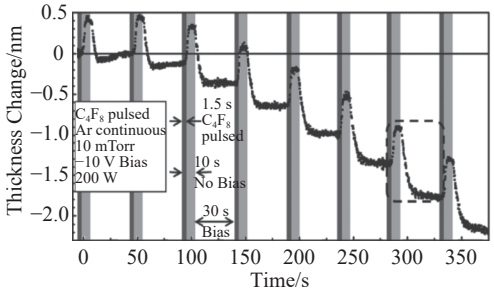

图 4　采用 C_4F_8/Ar 等离子体对 SiO_2 薄膜进行表面改性并用 Ar 等离子体去除改性层, 在 8 个 ALE 循环内的 SiO_2 薄膜厚度变化[39]

Fig. 4　Thickness variation of SiO_2 film within 8 ALE cycles by a C_4F_8/Ar plasma modification and an Ar plasma sputtering step[39]

2017 年, DuMont 等[30]报道了一种通过“转化-刻蚀”(conversion-etch)机制实现 SiO_2 热型 ALE 过程的方法。该方法通过 $Al(CH_3)_3$ 将最表层 SiO_2 转化为 Al_2O_3 和挥发性的 $Si(CH_3)_4$。随后, 利用吡啶氟化氢和 $Al(CH_3)_3$ 分别与 Al_2O_3 发生氟化反应和配体交换(ligand exchange), 从而完成对表层 Al_2O_3 的刻蚀(Al_2O_3 ALE 的机制将在下一节详细介绍)。$Al(CH_3)_3$ 能够转化 SiO_2 的原因在于, Al_2O_3 比 SiO_2 具有更高的热力学稳定性, 其反应过程[30]如下:

$$4Al(CH_3)_3+3SiO_2 \rightarrow 2Al_2O_3+3Si(CH_3)_4 \quad (1)$$

通过 HSC Chemistry 软件的计算结果显示, 在 300 ℃下, 该反应的吉布斯自由能变化 ΔG = −53.8 kcal (1 kcal ≈ 4.2 kJ), 表明该反应能够自发进行。图 5(a)显示了在 300 ℃条件下, SiO_2 首次与 TMA 和氟化氢(HF)反应后对应的差分红外吸收光谱[30], 可以看出, 首次 TMA 反应后 975 cm^{-1}和 1250 cm^{-1}处对应的 Si—O 和 Si—OH 基团的吸收峰强度减弱, 而 Si—CH_3 基团(位于 670 cm^{-1}和 1275 cm^{-1})、Al—CH_3 基团(位于 750 cm^{-1}和 1212 cm^{-1})以及 Al—O 基团(位于 845 cm^{-1})的吸收峰有所增强[41], 这很好地验证了上述反应过程。此外, 与 HF 反应后(相比于 TMA 反应的情况), Al—O 和 Si—O—Al 基团吸收峰强度的降低以及 Si—F 和 Al—F 基团吸收峰强度的增加进一步证实了氟化过程。如图 5(b)所示, SiO_2 的热型 ALE 刻蚀速率受反应压力的显著影响。当反应压力达到 4 Torr 时, 刻蚀速率可达约 0.3 nm·循环$^{-1}$的峰值[30]。

3.2　金属氧化物的 ALE 工艺

在 MOSFET 中, 金属氧化物层通常位于金属栅极与半导体之间作为栅极绝缘层而存在。氧化物层的材料选择及其厚度对 MOSFET 的性能具有重要影响。通常, 金属氧化物可通过氯气改性生成更稳定的氯化物, 随后利用 Ar^+离子轰击将改性层去除。该方法可应用于 Al_2O_3[42]、HfO_2[43]、ZrO_2[44]、TiO_2[45]等金属氧化物。2015 年, 热型 ALE 概念被提出并首次应用于 Al_2O_3 ALE 中, 其原理如图 6(a)所示[33]。在薄膜表面改性步骤中, 通过吡啶氟化氢气体与 Al_2O_3 反应生成 AlF_3[33]:

$$Al_2O_3+6HF \rightarrow 2AlF_3+3H_2O \quad (2)$$

通过 HSC Chemistry 软件计算可知, 在 250 ℃下该反应的 ΔG = −53.8 kcal, 表明反应能够自发进行; 而在改性层去除步骤中, $Sn(acac)_2$ 与 AlF_3 发生反应, 生成挥发性产物 $Al(acac)_3$ 和 SnF(acac), 因此总反应[33]可表示为:

$$Al_2O_3+6HF+6Sn(acac)_2 \rightarrow 2Al(acac)_3+6SnF(acac)+3H_2O \quad (3)$$

在热型ALE 过程中, 氟化反应具有重要意义, 因为金属氧化物难以直接与前驱体反应生成挥发性产物, 而金属氟化物(如 AlF_3)可与 $Al(CH_3)_3$、

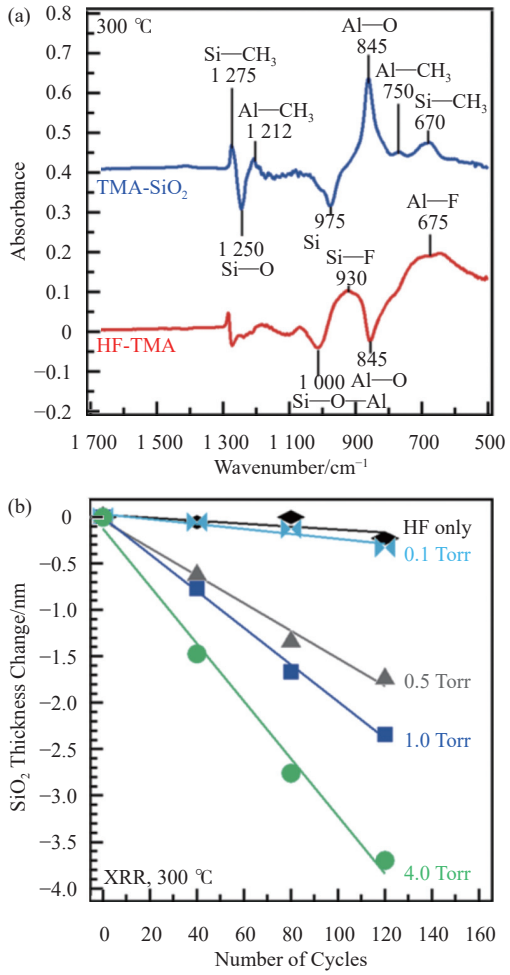

图 5 (a)在 300 ℃ 下，SiO_2 经过与 TMA 和 HF 的首次反应后对应的差分红外吸收光谱；(b)不同 TMA/HF 压力下，SiO_2 薄膜厚度随 ALE 循环次数的变化[30]

Fig. 5 (a) Difference infrared absorbance spectra during the first TMA and HF exposures on SiO_2 at 300 ℃. (b) SiO_2 film thickness change versus number of ALE cycles at different TMA/HF pressures[30]

$AlCl(CH_3)_2$、$Sn(acac)_2$ 等前驱体发生配体交换反应，生成 $AlF(CH_3)_2$、$AlFCl(CH_3)$、$Al(acac)_3$ 等挥发性产物[33, 46-47]。此外，Cano 等[48] 的研究还表明，金属氧化物与吡啶氟化氢的反应通常具有自限性，如图 6(b)所示。在 300 ℃ 下，当吡啶氟化氢的反应压力从 1 Torr 增加至 4 Torr 时，刻蚀速率从约 0.2 nm·循环$^{-1}$ 增加至 0.25 nm·循环$^{-1}$；然而，刻蚀速率并未随压力增加而线性增长，而是在压力达到 4 Torr 左右时趋于饱和[48]。X 射线光电子能谱(XPS)表征结果显示，Al_2O_3 与吡啶氟化氢反应生成的氟化物厚度随反应压力的变化同样表现出自限性。在 300 ℃ 下，当反应压力达到 4 Torr 时，氟化物的厚度基本稳定在 0.5 nm 左右[48]，如图 6(c)所示。在给定的反应压强 P 下，氟化物厚度 x 与扩散时间 t 的关系[48] 可表示为：

$$\frac{dx}{dt} = k_0 P/x \tag{4}$$

其中，k_0 为常数。式(4)表明，已生成的氟化物可作为后续反应的扩散阻挡层，即氟化反应具有自限性，这构成了金属氧化物高精度刻蚀的基础。

除 Al_2O_3 以外，其他金属氧化物如 ZnO、HfO_2、ZrO_2、TiO_2、WO_3 等的 ALE 工艺也备受关注[31, 34-35, 49]。对于 ZnO，其 ALE 过程的前驱体同样可以采用 $Al(CH_3)_3$ 和吡啶氟化氢。然而，与 Al_2O_3 的 ALE 过程不同的是，虽然氟化反应的产物 ZnF_2 可以直接与 $Al(CH_3)_3$ 发生反应生成挥发性的 $Zn(CH_3)_2$，但 $Al(CH_3)_3$ 也会与暴露出的新 ZnO 表面直接反应，并将其转变为 Al_2O_3，反应过程[35] 如下：

$$3ZnO + 2Al(CH_3)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3Zn(CH_3)_2 \tag{5}$$

通过 HSC Chemistry 软件计算可知，在 200 ℃ 时，这一反应过程的 ΔG = −88.3 kcal，表明 Al_2O_3 比 ZnO 更为稳定。因此，与 SiO_2 类似，ZnO 的 ALE

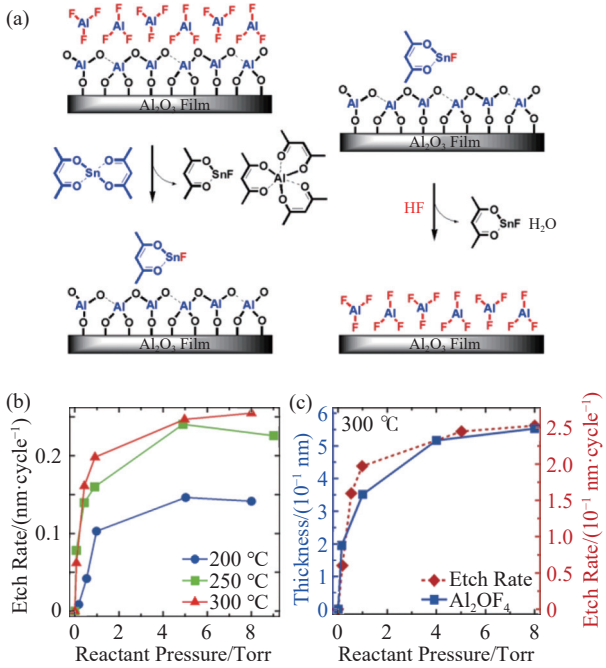

图 6 (a)ALE 过程中 $Sn(acac)_2$ 与 HF 依次和 Al_2O_3 表面发生的反应[33]；(b)不同温度下，刻蚀速率随反应压强的变化[33]；(c)300 ℃ 下，氟化物厚度随反应压强的变化[48]

Fig. 6 (a) The reaction of $Sn(acac)_2$ and HF with the Al_2O_3 surface, respectively[33]. (b) The change of etching rate with reaction pressure at different temperatures[33]. (c) The change of fluoride thickness with reaction pressure at 300 ℃[48]

过程同样利用“转化-刻蚀”机制, 将其转化为 Al_2O_3 后再进行刻蚀, 如图 7 所示[35]。

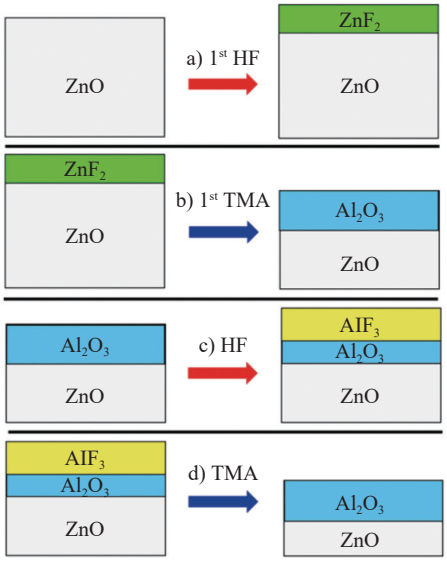

图 7　ZnO 的 ALE 工艺的“转化-刻蚀”机制[35]

Fig. 7　“Conversion-etch” mechanism of ALE process of ZnO[35]

HfO_2 氟化反应后可与 $TiCl_4$[50] 或 $Sn(acac)_2$[49] 发生配体交换反应, 分别生成挥发性产物 $HfCl_4$[50] 或 $Hf(acac)_4$[49]。然而, $Al(CH_3)_3$ 无法与 HfF_4 进行配体交换以生成挥发性产物, 也无法通过“转化-刻蚀”将 HfO_2 转化后再进行刻蚀。相比之下, 另一种铝基前驱体 $AlCl(CH_3)_2$ 由于能够额外提供 Cl 配体, 与 Hf 原子结合生成稳定的 Hf—Cl 键, 从而可通过配体交换反应实现 HfO_2 的 ALE 工艺[47]。类似地, $AlCl(CH_3)_2$ 和吡啶氟化氢也可用于 ZrO_2 的 ALE 工艺[47], 表明其比 $Al(CH_3)_3$ 具有更广泛的适用性, 是一种通用的 ALE 前驱体。

3.3　金属氮化物的 ALE 工艺

TiN 因其出色的稳定性、导热性和导电性, 在半导体领域中被广泛用作互联金属与介电层之间的扩散阻挡层[51]。然而, Lee 等[52] 的研究表明, 通过氟化和配体交换反应难以实现 TiN 的 ALE。其原因在于, 相较于更为稳定的 4^+氧化态, TiN 中 3^+ 价的 Ti 难以直接生成稳定的挥发性产物[51]。因此, 改变 Ti 的氧化态尤为重要。臭氧(O_3)作为一种强氧化剂, 可将表层 TiN 氧化为具有 4^+价 Ti 的 TiO_2 改性层。在 200 ℃ 时, 该反应的 $\Delta G = -184.3$ kcal。考察 O_3 通入时间对刻蚀速率的影响, 发现该反应具有类似于氟化反应的自限性, 如图 8(a)所示[51]。在改性层去除步骤中, 吡啶氟化氢能够与 TiO_2 生成稳定的挥发性产物 TiF_4, 具体过程如下:

$$TiN + 3O_3 \rightarrow TiO_2 + NO + 3O_2 \quad (6)$$

$$TiO_2 + 4HF \rightarrow TiF_4 + 2H_2O \quad (7)$$

值得注意的是, 虽然计算表明反应(6)在 200 ℃ 下的 $\Delta G = 6.9$ kcal, 但实验结果显示 HF 在 200~300 ℃ 范围内均可对 TiO_2 进行刻蚀。可能的解释是, 该反应并非在稳态下进行, 因此不能用稳态反应的自由能变化来评估。此外反应(7)的副产物 H_2O 可能起到“自催化”作用, 进一步促进对 TiO_2 的刻蚀[53]。研究还发现, 温度对刻蚀速率有显著影响, 如图 8(b)所示。

除 TiN 外, 许多金属氮化物中的金属元素均可被臭氧氧化生成更稳定的金属氧化物。例如, TaN、NbN、VN、W_2N、Mo_2N 和 CrN 等可通过 O_3 氧化生成更稳定的金属氧化物 Ta_2O_5、Nb_2O_5、V_2O_5、WO_3、

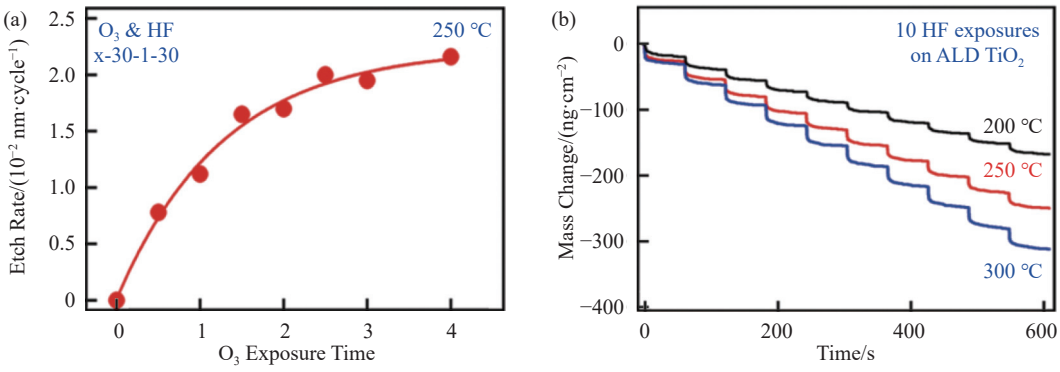

图 8　(a) O_3 与 TiN 反应的自限性特征; (b)不同温度下 HF 对 TiO_2 的刻蚀速率差异[51]

Fig. 8　(a) The self-limiting characteristics of the reaction between O_3 and TiN. (b) The difference in etching rate of TiO_2 by HF at different temperatures[51]

MoO_3 和 CrO_3，这些氧化产物还可进一步通过氟化反应生成挥发性化合物 TaF_5、NbF_5、VF_5、WF_6、MoF_6 和 CrF_6[51]。由此可见，“氧化-氟化”机制在金属氮化物 ALE 中具有广泛的适用性。

3.4 金属单质的 ALE 工艺

金属因其高导热性和导电性在半导体器件中起着互联和填充的作用。近年来，集成电路领域对金属单质的刻蚀手段给予了越来越多的关注。然而，由于许多金属材料具有耐蚀特性，亚微米尺度的金属图案化仍然非常具有挑战性[54]。在此背景下，ALE 技术为金属刻蚀提供了新的可行路径。

与金属氮化物 ALE 类似，提升金属的氧化态对金属单质的 ALE 同样至关重要，因为金属的挥发性络合物通常处于较高的氧化态。例如，对于 Co 和 Cu，一种常见的 ALE 方法是先使用 Cl_2 或 O_3 对金属表面进行改性，将其转化为 2^+或 3^+价的氯化物；随后利用六氟乙酰丙酮（hexafluoroacetylacetone，Hhfac）与氯化物发生配体交换反应，形成 $Cu(hfac)_2$[55]、$Co(hfac)_2$[56] 等可挥发的金属有机络合物，从而实现对金属表面的蚀刻。这种方法具有高度的选择性和可控性，能够实现对钴和铜材料的精确蚀刻。除了 Hhfac，BCl_3 也被用作金属 ALE 的重要蚀刻剂。特别是对于 W 和 Mo 金属，其 ALE 过程是通过 BCl_3 与金属氧化物反应生成可挥发的氯化物[31] 来实现的。在此过程中，BCl_3 不仅作为蚀刻剂，还起到了表面改性的作用。通过精确控制 BCl_3 的流量和反应时间，可实现对 W 和 Mo 材料的高精度蚀刻[13, 31]。

此外，使用硫酰氯（SO_2Cl_2）也可使氧化后的 MoO_3 发生脱氧氯化反应，生成挥发性产物 MoO_2Cl_2，从而实现对 Mo 的 ALE[15]。对于贵金属而言，提升其氧化态同样是 ALE 工艺的关键。Akagi 等[57] 利用高密度 O_2/Ar 等离子体，在基板温度低于 80 ℃ 的条件下，将 Pt 薄膜氧化为具有 4^+价 Pt 的改性层，随后使用甲酸蒸汽与氧化层发生络合反应，形成可从 Pt 薄膜表面解吸附的挥发性产物 $Pt(HCOO)_2$，从而实现 Pt 的 ALE 过程。其刻蚀速率为 0.3~0.7 nm·循环$^{-1}$，表面粗糙度为 0.7~0.9 nm。

针对金属氧化物、氮化物、单质及硅基材料的 ALE 工艺汇总于表 1 中。

表 1 针对不同材料的原子层刻蚀工艺参数

Table 1 ALE parameters for different materials

材料	反应物1	反应物2	刻蚀速率/(nm·循环$^{-1}$)	温度/℃	文献
Si	CF_4	Ar^+	0.136	200	[26]
SiO_2	Cl_2	Ar^+	0.064	25	[27]
Al_2O_3	HF	$Sn(acac)_2$	0.061	250	[33]
Al_2O_3	HF	TMA	0.014~0.075	250~325	[46]
HfO_2	HF	$Sn(acac)_2$	0.012	250	[49]
HfO_2	HF	$Al(CH_3)_2Cl$	0.077	250	[52]
ZrO_2	HF	$SiCl_4$/Sn	0.014	350	[52]
ZnO	HF	TMA	0.219	295	[35]
TiO_2	WF_6	BCl_3	0.060~0.070	170	[34]
SiO_2	HF	TMA	0.031	300	[30]
WO_3	BCl_3	HF	0.419	207	[31]
W	O_3/BCl_3	HF	0.250	207	[31]
W	O_2	WF_6	0.630	300	[14]
Mo	O_3	$SOCl_2$	0.094~1.098	75~225	[15]
WSe_2	O_3	KOH	—	25	[29]
TiN	O_3	HF	0.020	250	[51]
AlN	HF	$Sn(acac)_2$	0.036	250	[32]
AlN	HF	$Sn(acac)_2$/H_2 plasma	0.196	250	[32]
AlF_3	HF	$Sn(acac)_2$	0.007~0.063	150~250	[58]

3.5 选择性 ALE 的应用

在不同材料间实现选择性刻蚀对半导体器件制造过程尤为重要[21]。等离子体型 ALE 主要依赖氯气或氟碳化合物（直接或经等离子体活化）对薄膜进行改性，再利用 Ar^+离子或中性粒子对改性层进行轰击[11]，因此缺乏对不同材料的“本征”选择性。在此，将“本征”刻蚀选择性定义为：在基于某种机制下，ALE 仅能刻蚀特定材料，而对其他材料完全无刻蚀作用。等离子体型 ALE 选择性刻蚀的关键在于找到不同材料的 ALE 窗口（如等离子体持续时间、等离子体能量等），以实现不同材料的刻蚀速率差异，如图 9 所示[59]。因此，等离子体型 ALE 大多基于“非本征”选择性刻蚀。例如，Li 等[60] 发现，由于形成挥发性蚀刻产物的反应途径不同，CF_x 在 SiO_2 表面上的活化率高于 Si_3N_4 表面。因此，

通过减少等离子体持续时间, 可使 SiO_2 表面被完全改性, 而 Si_3N_4 表面仅部分与 CF_x 反应, 从而实现 SiO_2 对 Si_3N_4 的选择性刻蚀[61]。

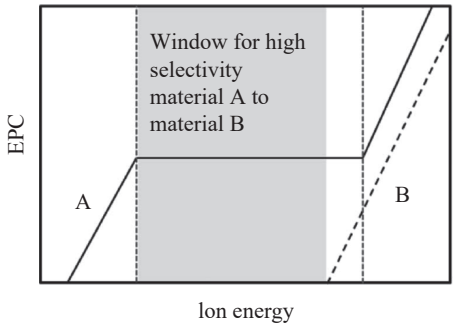

图 9　通过调控离子能量实现选择性 ALE 的原理图[59]

Fig. 9　Schematic of selective ALE achieved by controlling ion energy[59]

另一方面, 对 Si_3N_4 进行物理溅射所需等离子体能量一般为 20~30 eV[39-40, 60], 而 SiO_2 的物理溅射所需等离子体能量约为 50 eV[61-64]。理论上, 在对 SiO_2 的选择性 ALE 过程中, 等离子体能量应低于 20 eV 以避免 Si_3N_4 的物理溅射。然而, 在刻蚀高深宽比结构时, 通常需要增加等离子体能量, 这可能导致对 Si_3N_4 的物理溅射, 从而降低 SiO_2 /Si_3N_4 刻蚀选择比, 甚至造成 Si_3N_4 的刻蚀速率高于 SiO_2 的情况[65-66]。

借助不同的反应机制, 热型 ALE 能更容易地实现不同材料之间“本征”刻蚀选择性。例如, Junige 等[67] 的研究表明, 在 275 ℃ 将 HF 和 NH_3 同时通入反应腔时, SiO_2 的刻蚀速率可以达到 0.883 nm·循环$^{-1}$, SiO_2 与 SiN_x 的刻蚀选择比大于 1 000∶1。其主要机制在于, HF 与 NH_3 共同通入时, 其中的刻蚀活性物种 HF_2^- 显著提升了 SiO_2 的刻蚀速率, 同时 HF_2^- 无法对 SiN_x 产生刻蚀作用。类似地, 也可利用 ALE 对氮化物进行选择性刻蚀。例如, O_3+HF 在 250 ℃ 条件下能够刻蚀 TiN, 但不能刻蚀 ZrO_2、Al_2O_3、HfO_2 和 SiO_2 等氧化物, 因为 ZrF_4、AlF_3 和 HfF_4 在低温下为热力学稳定的固态产物[51], 且 SiO_2 无法被干燥的 HF 直接刻蚀[8]。此外, $Al(CH_3)_3$/HF 能够对 Al_2O_3、HfO_2 和 SiO_2 进行有效刻蚀, 但不能刻蚀 ZrO_2, 原因在于 $Al(CH_3)_3$ 与 ZrF_4 的配体交换产物 $Zr(CH_3)_4$ 不稳定, 即使在 15 ℃ 的低温下仍会发生分解, 因此无法有效去除 ZrO_2 表层的 ZrF_4 层[52, 68]。

值得注意的是, 热型 ALE 同样存在“非本征”选择性刻蚀的情况。在相同的反应机制下, 可以利用刻蚀速率的差异实现选择性 ALE。例如, 对于 InAlAs/InGaAs 体系, 由于在热力学上 AlAs 比 GaAs 更易于发生氟化反应(在 300 ℃ 时, 二者氟化反应的 ΔG 分别为−81.2 kcal 和−15.5 kcal), 因此 InAlAs 的刻蚀速率高于 InGaAs[69]。这种刻蚀速的率差异可用于实现选择性刻蚀。

由于热型 ALE 能够利用无等离子体能量参与的自限性气相反应实现高精度、低损伤和高选择性的刻蚀, 因此在三维纳米器件制造方面相比传统的 RIE 和湿法刻蚀等技术具有显著优势。尤其是针对极细微的纳米结构, 热型 ALE 有助于保持形状的完整性并提升表面质量。Lu 等[69] 通过吡啶氟化氢和 $AlCl(CH_3)_2$实现了 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ /$In_{0.52}Al_{0.48}As$ 垂直纳米线的选区减薄, 进一步验证了 ALE 在纳米级 FinFET 器件制造中的应用潜力。图 10(a)展示了通过分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)生长的 InGaAs n 型沟道 FinFET 沿源极-漏极方向和 Fin 横截面方向的示意图。通过对 InAlAs 缓冲层的选择性 ALE, 释放了最小宽度为 2.5 nm、宽高比为 20 的 InGaAs n 型沟道, 并通过原位 ALD 生长包覆了 4.7 nm 厚的 Al_2O_3 和 W, 以减少界面氧化, 最终制造出栅极长度仅为 25 nm 的 InGaAs n-FinFETs, 如图 10(b)中的透射电子显微镜(TEM)图像所示。

选择性刻蚀在环栅(GAA)器件的纳米环栅结构制备过程中同样发挥着重要作用。Li 等[70] 利用 H_2O_2 和缓冲氧化物刻蚀液(BOE)实现了 SiGe 对 Si 的选择性刻蚀, 利用湿法刻蚀过程中的自限性氧化反应(刻蚀速率为 0.5 nm·循环$^{-1}$)精确控制了 SiGe/Si 核壳纳米线中 SiGe 沟道的尺寸, 有效抑制了短沟道效应, 表明了 ALE 在垂直沟道器件应用中的潜力。

在实现各向同性和选择性刻蚀的同时, ALE 还可用于去除化合物半导体的表面缺陷。Edel 等[71] 利用 HF 和 TMA 的自限性反应去除了 InGaP 表面的溅射损伤, 发现对于能量为 500 eV 的粒子造成的溅射损伤, 经过 50 次 ALE 循环即可恢复材料的本征特性。俄歇电子能谱(AES)结果显示, ALE 循环可去除溅射过程中注入的 Ar^+离子, 因此 ALE 在去除等离子体刻蚀损伤方面同样具有应用潜力。

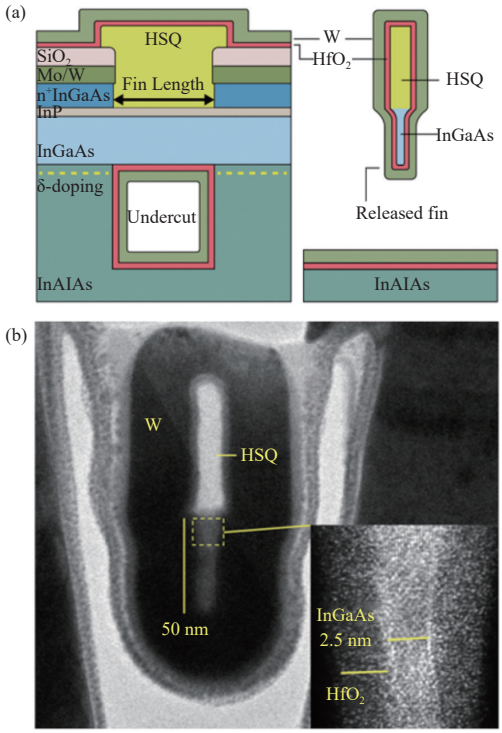

图 10 (a) MBE 生长的 InGaAs 的 n 型沟道 FinFET 沿源极-漏极方向和 Fin 横截面方向的示意图；(b)FinFET 中最小宽度为 2.5 nm、宽高比为 20 的 InGaAs n 型沟道横截面的 TEM 图像，插图是横截面的高分辨 TEM 图像[69]

Fig. 10 (a) Cross-sectional schematics along the source-drain direction and across the fin of a InGaAs n-channel FinFET grown by MBE. (b) Cross-section TEM image of a finished FinFET with minimum fin width of 2.5 nm and a highest fin aspect ratio of 20. The inset shows a close-up image of the InGaAs channel[69]

3.6 基于 ALE 的选区沉积

随着微电子器件特征尺寸的缩小，传统的光刻和蚀刻等自上而下的加工方法在 7 nm 以下节点面临对准问题。具体而言，随着加工步骤的增多，后续图案化和沉积过程会放大图案转移中的微小偏差[72-73]。相比之下，区域选择性沉积(Area-Selective Deposition, ASD)采用自下而上的方法，使薄膜材料仅沉积在所需的“生长”区域，同时最大限度地减少其在“非生长”区域的沉积，从而有效避免发生上述问题[74]。早期的 ASD 方法主要通过在“非生长”区域引入薄膜沉积抑制剂来实现选择性沉积，但抑制剂在循环过程中容易失效，导致选择性降低[75]。

近年来，研究者[72]提出，通过 ALD 与 ALE 技术相结合，以实现更可靠的“原子级制造工艺”。例如，Song 等[76]的研究首次证明，可以在单个反应腔内通过 ALD+ALE 超循环实现无需沉积抑制剂的 ASD。其原理如图 11 所示[76]，在 TiO_2 的 ALD 过程中，TiO_2 在 Si—OH 表面的厚度随循环次数线性增加，而在 Si—H 表面则表现出明显的形核孕育过程。在孕育期内对 TiO_2 进行 ALE，可以显著清除 Si—H 表面形核，从而抑制薄膜沉积。图 12 显示了经 ASD 后 TiO_2 的 TEM 和扫描电子显微镜(SEM)照片。结果显示，经过 12 次 ALD+ALE超循环和 20 次 ALE 后，Si—OH 衬底表面沉积了 8.7 nm 厚的 TiO_2 薄膜，而 Si—H 表面仅存在少量颗粒，如图 12(a)和(b)所示[76]。当超循环次数增加至 14 次时，Si—OH 衬底上 TiO_2 的沉积厚度可达 11.8 nm，而 Si—H 表面的颗粒数量虽有所增加，但仍无法形成连续薄膜，如图 12(c)和(d)所示。上述结果表明，

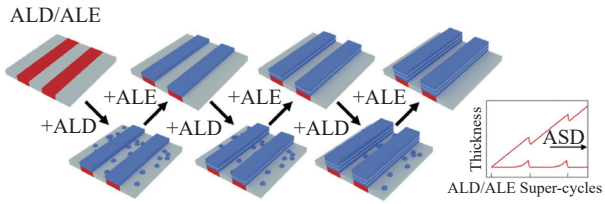

图 11 利用 ALD+ALE 超循环实现 TiO_2 区域选择性沉积的原理图，右侧插图显示了 TiO_2 在不同衬底的厚度随 ALD+ALE 超循环次数的变化[76]

Fig. 11 Schematic diagram of selective deposition of TiO_2 using ALD+ALE super-cycle. The insert shows the thickness variation of TiO_2 deposited on different substrates as the number of ALD+ALE super-cycles increases[76]

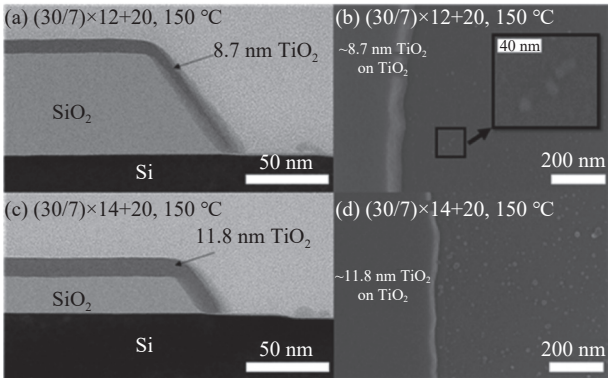

图 12 经过 12 次 ALD+ALE 超循环和 20 次 ALE 后 TiO_2 的(a)TEM 和(b)SEM 照片；经过 14 次 ALD+ALE 超循环和 20 次 ALE 后 TiO_2 的(c)TEM 和(d)SEM 照片[76]

Fig. 12 (a) TEM and (b) SEM images of TiO_2 after 12 ALD+ALE super-cycles and 20 ALE cycles; (c) TEM and (d) SEM images of TiO_2 after 14 ALD+ALE cycles and 20 ALE cycles[76]

构建 ALD+ALE 超循环是一种非常有效的新型 ASD 策略[73]。

除金属氧化物外，二维过渡金属二硫化物具有高迁移率和独特的低维材料特性，也是微电子领域的重要材料，因此选区沉积技术对这类材料的精细图案化同样至关重要。Soares 等[75] 的研究发现，由于表面羟基浓度的差异，经过 20 个循环后，MoS_2 在 Al_2O_3 和热氧化 SiO_2 表面的沉积选择比为 0.85。而在沉积间隙利用 MoF_6 和 H_2O 前驱体进行 ALE 后，可显著抑制非生长区域的 Mo 形核，使沉积选择比提高至 0.95，并能在更长的 ALD 循环范围内实现更显著的选择性沉积[75]。这进一步说明了基于 ALD+ALE 超循环的 ASD 策略在不同材料体系中的广泛适用性。

4　结论与展望

ALE 技术区别于 RIE 和湿法刻蚀等技术的关键在于，它将连续反应过程分解为具有自限性的薄膜表面改性步骤和改性层去除步骤，其独特优势体现在高精度、低损伤以及对不同材料的刻蚀选择性。目前，等离子体型 ALE 已被证实具备在深硅刻蚀等领域的应用潜力[77]；而热型 ALE 涉及的配体交换机制能够为各向同性的选择性刻蚀提供新路径，使 10 nm 以下技术节点 3D 芯片设计中所需的高选择性横向刻蚀成为可能[13]。此外，采用 ALD+ALE 的方法可提升 ASD 在高循环次数下的沉积选择比[78]，从而实现自下而上的“原子级制造”。未来需要深入分析不同 ALE 机制，实现多种纳米薄膜间的高精度、选择性刻蚀，并进一步验证 ALE 技术在 FinFET、3D NAND 及 GAA 等先进器件制造中的可行性[70]。

然而，ALE 技术的开发仍面临一些挑战：首先，针对不同材料的 ALE 工艺开发周期较长，难以通过高通量、标准化的流程实现批量开发[78]；其次，由于其较高的工艺复杂性，构建稳定高效的工艺流程以适应大规模制造仍存在困难[79]。针对以上问题，首先在工艺开发过程中，需要通过原位表征手段获取多样化的工艺数据。目前已有的方案包括傅里叶变换红外光谱法（FTIR）[80-81]、石英晶振微天平（QCM）[67]、原位椭圆偏振光谱仪[81]、四极杆质谱法（QMS）[82]、二次离子质谱法（SIMS）[70] 以及光发射光谱法（OES）[83] 等。这些方法可提供表面基团种类、薄膜厚度、反应产物类型、离子种类和浓度等信息。然而，在将这些探测元件集成到 ALE 反应腔时，仍面临接口模块化设计、腔内气流及温度场优化以及探测元件防腐蚀处理等方面的难题[83]，需要半导体配件供应商与 ALE 开发团队协作进行定制化开发。其次，需利用如终点检测（EP）和批次间控制（R2R）等高精度反馈控制方法，在批次间动态调整工艺参数，减少实际工艺过程中可能出现的干扰[84]。最后，基于充足的工艺数据，构建从微观的分子动力学模拟（MDS）和密度泛函理论（DFT）到宏观的计算流体动力学 (FCD) 的多尺度计算模型[85-87]，并通过递归神经网络（RNN）和卷积神经网络（CNN）等深度学习方法[88-90] 来优化模型准确度，在模拟结果拟合、自然语言处理等方面实现功能提升[79, 91]，确保模型在模拟实际制造环境中的复杂动力学过程和流场扰动时保持良好的性能[84]。最终，可将人工智能用于工艺开发过程的优化或工艺配方的筛选。

总之，ALE 技术的发展需要从设备研发、工艺开发、模拟仿真以及器件验证等多方面进行协作与迭代[92]。在未来，ALE 将成为半导体先进制造领域不可或缺的关键技术。

参考文献：

[1] CHEN Q, WANG L, DUAN X, et al. Investigation of asymmetric characteristics of novel vertical channel-all-around (CAA) In-Ga-Zn-O field effect transistors[J]. IEEE Electron Device Letters, 2022, 43: 894-897.

[2] RATNESH R K, GOEL A, KAUSHIK G, et al. Advancement and challenges in MOSFET scaling[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 134: 106002.

[3] LAU J H. Recent advances and trends in advanced packaging[J]. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 2022, 12: 228-252.

[4] HUFF M. Recent advances in reactive ion etching and applications of high-aspect-ratio microfabrication[J]. Micromachines, 2021, 12(8): 991.

[5] RACKA-SZMIDT K, STONIO B, ŻELAZKO J, et al. A review: Inductively coupled plasma reactive ion etching of silicon carbide[J]. Materials, 2021, 15(1): 123.

[6] OEHRLEIN G S, BRANDSTADTER S M, BRUCE R L, et al. Future of plasma etching for microelectronics: Challenges and

opportunities[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2024, 42(4): 041501.

[7] YAMADA S, SAKURAI H, OSADA Y, et al. Formation of highly vertical trenches with rounded corners via inductively coupled plasma reactive ion etching for vertical GaN power devices[J]. Applied Physics Letters, 2021, 118: 102101.

[8] NOS J, ISÉNI S, KOGELSCHATZ M, et al. Cryogenic cyclical etching of Si using CF_4 plasma passivation steps: The role of CF radicals[J]. Applied Physics Letters, 2025, 126(3): 031602.

[9] TINACBA E J C, ISOBE M, KARAHASHI K, et al. Molecular dynamics simulation of Si and SiO_2 reactive ion etching by fluorine-rich ion species[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 380: 125032.

[10] LAERME F, SCHILP A, FUNK K, et al. Bosch deep silicon etching: Improving uniformity and etch rate for advanced MEMS applications[C]//IEEE International MEMS 99 Conference. Twelfth IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems. New York: IEEE, 1999: 211-216.

[11] OEHRLEIN G, METZLER D, LI C. Atomic layer etching at the tipping point: An overview[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2015, 4(6): N5041-N5053.

[12] GEORGE S M. Mechanisms of thermal atomic layer etching[J]. Accounts of Chemical Research, 2020, 53(6): 1151-1160.

[13] FISCHER A, ROUTZAHN A, GEORGE S M, et al. Thermal atomic layer etching: A review[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2021, 39(3): 030801.

[14] XIE W, LEMAIRE P C, PARSONS G N. Thermally driven self-limiting atomic layer etching of metallic tungsten using WF_6 and O_2[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(10): 9147-9154.

[15] NAM T, COLLERAN T A, PARTRIDGE J L, et al. Thermal atomic layer etching of molybdenum using sequential oxidation and deoxychlorination reactions[J]. Chemistry of Materials, 2024, 36(3): 1449-1458.

[16] TERCERO J U, HIRATA A, ISOBE M, et al. Surface chemical reactions of etch stop prevention in plasma-enhanced atomic layer etching of silicon nitride[J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 477: 130365.

[17] 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.

[18] YOON M Y, YEOM H, KIM J H, et al. Discharge physics and atomic layer etching in Ar/C_4F_6 inductively coupled plasmas with a radio frequency bias[J]. Physics of Plasmas, 2021, 28(6): 063504.

[19] HONG D, KIM Y, CHAE H. Atomic layer etching of SiO_2 for nanoscale semiconductor devices: A review[J]. Applied Science and Convergence Technology, 2024, 33(1): 1-6.

[20] SANG X, CHANG J P. Physical and chemical effects in directional atomic layer etching[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53(18): 183001.

[21] KANARIK K, LILL T, HUDSON E, et al. Overview of atomic layer etching in the semiconductor industry[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2015, 33(2): 020802.

[22] OH C K, PARK S D, LEE H C, et al. Surface analysis of atomic-layer-etched silicon by chlorine[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2007, 10(3): H94-H97.

[23] SAKURAI S, NAKAYAMA T. Adsorption, diffusion and desorption of Cl atoms on Si(111) surfaces[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 237: 212-216.

[24] YODER M. Atomic layer etching: US4756794[P]. 1988-7-12.

[25] MAKI P, EHRLICH D. Laser bilayer etching of GaAs surfaces[J]. Applied Physics Letters, 1989, 55(2): 91-93.

[26] HORIIKE Y, TANAKA T, NAKANO M, et al. Digital chemical vapor deposition and etching technologies for semiconductor processing[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1990, 8(3): 1844-1850.

[27] MATSUURA T, MUROTA J, SAWADA Y, et al. Self-limited layer-by-layer etching of Si by alternated chlorine adsorption and Ar^+ ion irradiation[J]. Applied Physics Letters, 1993, 63(20): 2803-2805.

[28] PARK S, LIM W, PARK B, et al. Precise depth control and low-damage atomic-layer etching of HfO_2 using BCl_3 and Ar neutral beam[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2008, 11(4): H71-H73.

[29] NIPANE A, CHOI M S, SEBASTIAN P J, et al. Damage-free atomic layer etch of WSe_2: A platform for fabricating clean two-dimensional devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 13(1): 1930-1942.

[30] DUMONT J W, MARQUARDT A E, CANO A M, et al. Thermal atomic layer etching of SiO_2 by a “conversion-etch” mechanism using sequential reactions of trimethylaluminum

and hydrogen fluoride[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(11): 10296-10307.

[31] JOHNSON N R, GEORGE S M. WO_3 and W thermal atomic layer etching using “conversion-fluorination” and “oxidation-conversion-fluorination” mechanisms[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(39): 34435-34447.

[32] JOHNSON N R, SUN H, SHARMA K, et al. Thermal atomic layer etching of crystalline aluminum nitride using sequential, self-limiting hydrogen fluoride and $Sn(acac)_2$ reactions and enhancement by H_2 and Ar plasmas[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2016, 34(5): 050603.

[33] LEE Y, GEORGE S M. Atomic layer etching of Al_2O_3 using sequential, self-limiting thermal reactions with $Sn(acac)_2$ and hydrogen fluoride[J]. ACS Nano, 2015, 9(2): 2061-2070.

[34] LEMAIRE P C, PARSONS G N. Thermal selective vapor etching of TiO_2: Chemical vapor etching via WF_6 and self-limiting atomic layer etching using WF_6 and BCl_3[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(16): 6653-6665.

[35] ZYWOTKO D, GEORGE S. Thermal atomic layer etching of ZnO by a “Conversion-Etch” mechanism using sequential exposures of hydrogen fluoride and trimethylaluminum[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(3): 1183-1191.

[36] FLAMM D, MOGAB C, SKLAVER E. Reaction of fluorine atoms with SiO_2[J]. Journal of Applied Physics, 1979, 50(10): 6211-6213.

[37] BUTTERBAUGH J, GRAY D, SAWIN H. Plasma-surface interactions in fluorocarbon etching of silicon dioxide[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 1991, 9(3): 1461-1470.

[38] INAYOSHI M, ITO M, HORI M, et al. Surface reaction of CF_2 radicals for fluorocarbon film formation in SiO_2/Si selective etching process[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1998, 16(1): 233-238.

[39] METZLER D, BRUCE R L, ENGELMANN S, et al. Fluorocarbon assisted atomic layer etching of SiO_2 using cyclic Ar/C_4F_8 plasma[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2014, 32(2): 020603.

[40] ELGARHY M A I, HAO Q, KIM H, et al. Comparisons of atomic layer etching of silicon in Cl_2 and HBr-containing plasmas[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2025, 43(1): 012601.

[41] FRANK M, CHABAL Y, WILK G. Nucleation and interface formation mechanisms in atomic layer deposition of gate oxides[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(26): 4758-4760.

[42] MIN K, KANG S, KIM J, et al. Atomic layer etching of Al_2O_3 using BCl_3/Ar for the interface passivation layer of III–V MOS devices[J]. Microelectronic Engineering, 2013, 110: 457-460.

[43] PARK J, LIM W, PARK B, et al. Atomic layer etching of ultra-thin HfO_2 film for gate oxide in MOSFET devices[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(5): 055202.

[44] LIM W S, PARK J B, PARK J Y, et al. Low damage atomic layer etching of ZrO_2 by using BCl_3 gas and ar neutral beam[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2009, 9(12): 7379-7382.

[45] YEOMÚ G Y. Etch characteristics of TiO_2 etched by using an atomic layer etching technique with BCl_3 gas and an Ar neutral beam[J]. Journal of the Korean Physical Society, 2009, 54(3): 976-980.

[46] LEE Y, DUMONT J W, GEORGE S M. Trimethylaluminum as the metal precursor for the atomic layer etching of Al_2O_3 using sequential, self-limiting thermal reactions[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(9): 2994-3003.

[47] LEE Y, GEORGE S M. Thermal atomic layer etching of Al_2O_3, HfO_2, and ZrO_2 using sequential hydrogen fluoride and dimethylaluminum chloride exposures[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(30): 18455-18466.

[48] CANO A M, MARQUARDT A E, DUMONT J W, et al. Effect of HF pressure on thermal Al_2O_3 atomic layer etch rates and Al_2O_3 fluorination[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(16): 10346-10355.

[49] LEE Y, DUMONT J W, GEORGE S M. Atomic layer etching of HfO_2 using sequential, self-limiting thermal reactions with $Sn(acac)_2$ and HF[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2015, 4(6): N5013-N5022.

[50] LEE Y, GEORGE S M. Thermal atomic layer etching of HfO_2 using HF for fluorination and $TiCl_4$ for ligand-exchange[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2018, 36(6): 061504.

[51] LEE Y, GEORGE S M. Thermal atomic layer etching of titanium nitride using sequential, self-limiting reactions: Oxidation to TiO_2 and fluorination to volatile TiF_4[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(19): 8202-8210.

[52] LEE Y, HUFFMAN C, GEORGE S M. Selectivity in thermal atomic layer etching using sequential, self-limiting fluorination and ligand-exchange reactions[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(21): 7657-7665.

[53] JUNG J H, OH H, SHONG B. Fluorination of TiN, TiO_2, and

SiO_2 surfaces by HF toward selective atomic layer etching (ALE)[J]. Coatings, 2023, 13(2): 387.

[54] SANG X, XIA Y, SAUTET P, et al. Atomic layer etching of metals with anisotropy, specificity, and selectivity[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2020, 38(4): 043005.

[55] MOHIMI E, CHU X I, TRINH B B, et al. Thermal atomic layer etching of copper by sequential steps involving oxidation and exposure to hexafluoroacetylacetone[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2018, 7(9): 491-495.

[56] ZHAO J, KONH M, TEPLYAKOV A. Surface chemistry of thermal dry etching of cobalt thin films using hexafluoroacetylacetone (hfacH)[J]. Applied Surface Science, 2018, 455: 438-445.

[57] AKAGI D, OKATO T, ISHIKAWA K, et al. Low-temperature atomic layer etching of platinum via sequential wet-like reactions of plasma oxidation and complexation[J]. Applied Surface Science, 2025, 687: 162325.

[58] LEE Y, DUMONT J W, GEORGE S M. Atomic layer etching of AlF_3 using sequential, self-limiting thermal reactions with $Sn(acac)_2$ and hydrogen fluoride[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(45): 25385-25393.

[59] TAN S, YANG W, KANARIK K J, et al. Highly selective directional atomic layer etching of silicon[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2015, 4(6): N5010.

[60] LI C, METZLER D, LAI C S, et al. Fluorocarbon based atomic layer etching of Si_3N_4 and etching selectivity of SiO_2 over Si_3N_4[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2016, 34(4): 041307.

[61] METZLER D, LI C, LAI C S, et al. Investigation of thin oxide layer removal from Si substrates using an SiO_2 atomic layer etching approach: The importance of the reactivity of the substrate[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50(25): 254006.

[62] DALLORTO S, GOODYEAR A, COOKE M, et al. Atomic layer etching of SiO_2 with Ar and CHF_3 plasmas: A self-limiting process for aspect ratio independent etching[J]. Plasma Processes and Polymers, 2019, 16(9): 1900051.

[63] DALLORTO S, LORENZON M, SZORNEL J, et al. Balancing ion parameters and fluorocarbon chemical reactants for SiO_2 pattern transfer control using fluorocarbon-based atomic layer etching[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2019, 37(5): 051805.

[64] METZLER D, LI C, ENGELMANN S, et al. Characterizing fluorocarbon assisted atomic layer etching of Si using cyclic Ar/C_4F_8 and Ar/CHF_3 plasma[J]. The Journal of Chemical Physics, 2017, 146(5): 052801.

[65] GASVODA R J, ZHANG Z, WANG S, et al. Etch selectivity during plasma-assisted etching of SiO_2 and SiN_x: Transitioning from reactive ion etching to atomic layer etching[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2020, 38(5): 050803.

[66] CHOI M, LEE H, JUNG T, et al. Plasma atomic layer etching of SiO_2 and Si_3N_4 using low global warming hexafluoropropene[J]. Journal of the Korean Physical Society, 2025, 86: 501-511.

[67] JUNIGE M, GEORGE S. Selectivity between SiO_2 and SiN_x during thermal atomic layer etching using Al $(CH_3)_3$/HF and spontaneous etching using HF and effect of HF+ NH_3 codosing[J]. Chemistry of Materials, 2024, 36(14): 6950-6960.

[68] OH S, LEE S, LEE W J, et al. Rapid extraction of the dielectric constant of atomically thin ZrO_2 prepared through atomic layer deposition and atomic layer etching[J]. Surfaces and Interfaces, 2025, 59: 105911.

[69] LU W, LEE Y, GERTSCH J C, et al. In situ thermal atomic layer etching for sub-5 nm InGaAs multigate MOSFETs[J]. Nano Letters, 2019, 19(8): 5159-5166.

[70] LI C, ZHU H, ZHANG Y, et al. First demonstration of novel vertical gate-all-around field-effect-transistors featured by self-aligned and replaced high-κ metal gates[J]. Nano Letters, 2021, 21(11): 4730-4737.

[71] EDEL R, ALEXANDER E, NAM T, et al. Removing defects from sputter damage on InGaP surfaces using thermal atomic layer etching[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2024, 42(6): 062602.

[72] PARSONS G N, CLARK R D. Area-selective deposition: Fundamentals, applications, and future outlook[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(12): 4920-4953.

[73] CAO K, CAI J, CHEN R. Inherently selective atomic layer deposition and applications[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(6): 2195-2207.

[74] KIM H, LEE J, LEE S, et al. Area-selective atomic layer deposition of ruthenium using a novel Ru precursor and H_2O as a reactant[J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(12): 4353-4361.

[75] SOARES J, JEN W, HUES J D, et al. Intrinsic and atomic

layer etching enhanced area-selective atomic layer deposition of molybdenum disulfide thin films[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2023, 41(5): 052404.

[76] 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.

[77] KIM D S, KIM J B, AHN D W, et al. Atomic layer etching applications in nano-semiconductor device fabrication[J]. Electronic Materials Letters, 2023, 19(5): 424-441.

[78] KELLER L J, SONG S K, MARGAVIO H R, et al. HfO_2 area selective deposition via substrate-dependent area selective atomic layer etching[J]. Chemistry of Materials, 2025, 37: 1961-1971.

[79] KANARIK K J, OSOWIECKI W T, LU Y, et al. Human-machine collaboration for improving semiconductor process development[J]. Nature, 2023, 616(7958): 707-711.

[80] HSIAO S N, SEKINE M, HORI M, In situ monitoring of etching characteristic and surface reactions in atomic layer etching of SiN using cyclic CF_4/H_2 and H_2 plasmas [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(29): 35622-35630.

[81] CHITTOCK N J, MAAS J F W, TEZSEVIN I, et al. Investigation of the atomic layer etching mechanism for Al_2O_3 using hexafluoroacetylacetone and H_2 plasma[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2025, 13(3): 1345-1358.

[82] LII-ROSALES A, JOHNSON V L, SHARMA S, et al. Volatile products from ligand addition of $P(CH_3)_3$ to $NiCl_2$, $PdCl_2$, and $PtCl_2$: pathway for metal thermal atomic layer etching[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(19): 8287-8295.

[83] LI R, ELICEIRI M H, LI J, et al. Optical emission spectroscopy and gas kinetics of picosecond laser-induced chlorine dissociation for atomic layer etching of silicon[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2025, 129: 2460-2466.

[84] WANG H, OU F, SUHERMAN J, et al. Integration of on-line machine learning-based endpoint control and run-to-run control for an atomic layer etching process[J]. Digital Chemical Engineering, 2025, 14: 100206.

[85] YUN S, TOM M, ORKOULAS G, et al. Multiscale computational fluid dynamics modeling of spatial thermal atomic layer etching[J]. Computers & Chemical Engineering, 2022, 163: 107861.

[86] YUN S, OU F, WANG H, et al. Atomistic-mesoscopic modeling of area-selective thermal atomic layer deposition[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2022, 188: 271-286.

[87] 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): e17305.

[88] TRIESCHMANN J, VIALETTO L, GERGS T. Machine learning for advancing low-temperature plasma modeling and simulation[J]. Journal of Micro/Nanopatterning, Materials, and Metrology, 2023, 22(4): 041504.

[89] SUN Q, GE Z. A survey on deep learning for data-driven soft sensors[J]. IEEE Transactions on Industrial Informatics, 2021, 17(9): 5853-5866.

[90] TOM M, YUN S, WANG H, et al. Machine learning-based run-to-run control of a spatial thermal atomic layer etching reactor[J]. Computers & Chemical Engineering, 2022, 168: 108044.

[91] LEE J, LEE J H, LEE C, et al. Machine learning driven channel thickness optimization in dual-layer oxide thin-film transistors for advanced electrical performance[J]. Advanced Science, 2023, 10(36): 2303589.

[92] FU H, FU K, YANG C, et al. Selective area regrowth and doping for vertical gallium nitride power devices: Materials challenges and recent progress[J]. Materials Today, 2021, 49: 296-323.