文章编号: 1007-4252(2025)03-0247-14 DOI: 10.20027/j.gncq.2025.0025 CSTR: 32180.14.j.gncq.2025.0025

基于 DFT 的 Cu/SiO_2 衬底选择性原子层沉积前驱体筛选

葛毅骜[1], 李博轩[1], 文艳伟[1,*], 曹 坤[2], 单 斌[1], 陈 蓉[2,*]

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院, 武汉 430074; 2. 华中科技大学机械科学与工程学院, 武汉 430074)

摘要: 选择性原子层沉积技术在纳米级材料制造中具有显著优势, 其核心原理是利用前驱体在不同区域表面的反应速率差异实现选择性沉积。针对半导体互联及后道工艺中介电材料的准确定位沉积需求, 采用结合微动力学方法的密度泛函理论(DFT), 系统揭示前驱体在 Cu/SiO_2 表面的吸附与分解机制, 并耦合原子层沉积(ALD)的反应条件, 定量描述了前驱体在两种衬底表面的反应速率与覆盖率。基于两种表面覆盖率的差异, 对 10 种 Al/Si 源前驱体进行选择性筛选。结果表明, Cu 和 SiO_2 表面的吸附能范围分别为−1.70~−0.62 eV 和−0.93~−0.31 eV。大部分前驱体在 Cu 表面的反应能垒低于在 SiO_2 表面, 而 DMAI 在 SiO_2 表面的反应能垒更低。进一步分析表明, DMAI 在 SiO_2 表面与 Cu 表面的覆盖率之比为 2.63×10^8, TEA 和 BEMAS 在两种表面的覆盖率接近, 这 3 种前驱体均表现出对 SiO_2 表面的选择性沉积潜力。研究结果为实验前驱体的选择了提供理论指导。

关键词: 选择性原子层沉积; 密度泛函理论; 微反应动力学; 前驱体筛选

中图分类号: O649.2 **文献标志码:** A

DFT-based precursor screening for selective atomic layer deposition on Cu/SiO_2 substrates

GE Yi'ao[1], LI Boxuan[1], WEN Yanwei[1,*], CAO Kun[2], SHAN Bin[1], CHEN Rong[2,*]

(1. School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. School of Mechanical Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Selective atomic layer deposition(ALD) exhibits significant advantages in the fabrication of nanoscale materials, fundamentally leveraging the differential reaction rates of precursors across distinct regions. This study focuses on the deposition process alignment of dielectric materials in semiconductor

收稿日期: 2025−01−03; **修订日期:** 2025−04−09

基金项目: 国家重点研发计划 (No. 2022YFF1500400); 国家自然科学基金 (No. 52273237; No. 52350349).

作者简介: 葛毅骜 (2002—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为选择性原子层沉积理论计算 (E-mail: m202471035@hust.edu.cn).

通信作者: 文艳伟 (1983—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为原子层沉积的跨尺度模拟 (E-mail: ywwen@hust.edu.cn);

陈 蓉 (1978—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为原子层沉积方法、工艺与装备 (E-mail: rongchen@mail.hust.edu.cn).

interconnects and back-end processes. Using density functional theory (DFT) combined with micro-dynamics analysis, we elucidate the adsorption and decomposition mechanisms of the precursors. By further integrating these insights with ALD process conditions, we achieved a quantitative description of the reaction rates and coverages of precursors on Cu/SiO_2 surfaces. The selectivity of ten Al/Si precursors was screened based on the coverage discrepancy between the two surfaces. Results indicate that the adsorption energies on Cu surfaces range from −1.70 eV to −0.62 eV, whereas on SiO_2 surfaces, they range from −0.93 eV to −0.31 eV. For the majority of the precursors, the reaction energy barriers on Cu surfaces are lower than those on SiO_2 surfaces. Notably, DMAI exhibits a lower reaction energy barrier on SiO_2 surfaces. The coverage ratio of DMAI on SiO_2 to Cu is 2.63×10^8, TEA and BEMAS demonstrate comparable coverage on both SiO_2 and Cu surfaces, indicating their potential for selective deposition on SiO_2. This study provides theoretical guidance for the experimental selection of precursors.

Key words: selective atomic layer deposition; density functional theory; microreaction kinetics; precursor screening

0 引言

微电子器件尺寸的持续缩小推动了半导体领域的发展，同时器件结构也从二维向更加复杂的三维结构转变。现代半导体器件通常由数百层图案化的金属和介电材料构成，其中包含各种微小的特征构型。为确保预期的电路性能，每层材料必须精确位于特定位置，即使几纳米的偏差也可能导致器件失效。传统自上而下的制造工艺（如光刻技术）在复杂材料的对准制造中并无明显优势，因此需要更加精确的对准制造方法[1−3]。区域选择性原子层沉积技术 (AS-ALD) 是一种新型的自下而上的制造方法，该方法基于原子层沉积技术 (ALD) 的自限制表面反应特性，可实现对薄膜厚度的精确控制[4]。此外，AS-ALD 进一步增强了对沉积反应范围的控制，能够在特定区域内生长所需薄膜，同时避免在相邻区域的沉积。这一技术能够解决材料制造中的对准难题，是当前及未来半导体制造领域的重要研究方向[5]。

沉积选择性这一概念可追溯到选择性化学气相沉积领域[6]，其表达式为 $S=(\theta_G-\theta_{NG})/(\theta_G+\theta_{NG})$，其中 θ_G 和 θ_{NG} 分别为生长区和非生长区沉积物种的覆盖率。薄膜沉积需经历形核阶段，当特定区域的形核受到抑制时，该区域即成为非生长区。在最初的 AS-ALD 循环中，在生长区内薄膜以接近线性的方式正常生长；而在非生长区，由于形核延迟，在一定循环次数内薄膜无法生长，这部分区域被称为选择性窗口[7]。选择性窗口的产生源于生长区与非生长区表面环境的差异。根据差异形成方式的不同，AS-ALD 可分为 3 种类型：抑制型[8]、激活型[9]和本征型[10]。抑制型和激活型 AS-ALD 分别通过钝化非生长区和外场激活生长区来实现选择性沉积。本征型 AS-ALD 无需人为处理衬底表面，仅依靠生长区与非生长区之间固有的环境差异来调控初始形核速率，从而实现选择性，可显著简化沉积工艺步骤[11]。

在沉积过程中，前驱体的吸脱附和表面反应是产生选择性的关键阶段，其中吸附能、反应热和反应能垒是影响选择性的重要因素[12-13]。吸附能可对前驱体在特定表面的选择性吸附行为进行表征，Park 等[14]发现，超晶格形变会导致不同区域三甲基铝（TMA）的物理吸附能差异，从而产生选择性沉积。Cao 等[15]研究了在 Pt 颗粒（111）面选择性沉积 CeO_x 的技术，其原理是 Ce 前驱体在 Pt（111）面的结合能低于 Pt（100）面，从而实现吸附阶段的选择性。反应热可反映反应产物的稳定性，Park 等[16]通过计算发现，Ir 前驱体在 Ru 和 H 封端 Si 表面反应放热，而在羟基化 SiO_2 表面反应吸热，从而解释了其选择性沉积机理。反应能垒决定了前驱体的表面反应速率，Lee 等[17]利用二异丙胺硅烷抑制 Hf 前驱体解离反应的特性，实现了 HfO_2 的选择性沉积。Chang 等[18]研究了氟化硫醇抑制剂对 Al_2O_3 沉积的阻碍作用，实现了在 SiO_2 和 Co 表面之间的选择性沉积。上述结合密度泛函理论（DFT）的计算表明，前驱体的反应热力学能量对选择性沉

积具有决定性作用。

此外, AS-ALD 的沉积工艺也会影响沉积的选择性, Cai 等[19] 研究了低温(150 ℃)下 Pt 颗粒边缘位点的选择性沉积, 并通过计算反应速率证明了高温对 FeO_x 选择性沉积的抑制作用。Lodha 等[20] 利用 O_2 含量调节 Ru 前驱体的沉积选择性, 并证明在不影响 ALD 生长的范围内, O_2 含量越低, 选择性越好。这些研究表明, 反应条件对前驱体的选择性具有重要影响, 对其进行理论分析有助于扩大本征型 AS-ALD的选择性窗口[21-22]。实现选择性原子层沉积的条件较为苛刻, 目前对选择性前驱体分子的理论筛选局限于对微观反应能量的分析, 缺少对温度、气体分压等宏观实验条件的考虑, 无法为实验参数提供指导[23-24]。微反应动力学方法能够耦合微观能量与宏观参数, 但其主要应用于催化领域中对表面物种演化的分析, 极少用于分析自限制性表面反应。Lan等[25] 使用 DFT 揭示出不同配体的 Mn 前驱体在 Pt 的不同晶面上的本征选择性沉积机理, 并基于微反应动力学模型证明了不同 Pt 表面的 MnO_x 沉积差异。本课题组对多种氧化物的选择性沉积现象和原理进行了深入探究[19,25–29], 通过实验与理论计算揭示了电负性诱导、酸性诱导和氧化还原耦合本征选择性的产生机制[30–32], 为前驱体筛选和工艺优化提供了理论依据。

Cu 和 SiO_2 是半导体制造中常见的衬底材料。在半导体互连中, 采用电介质对电介质(DoD)工艺制备介电阻挡层时, 需要介电材料在另一种介电材料上的选择性沉积[33-34]; 在后道工艺中, 为了减小边缘对准误差并降低 RC 延迟, 也需要寻找能在 SiO_2 上选择性沉积的低介电材料[35-36]。尽管目前已有大量基于 Al、Si 源前驱体的 ALD 沉积工艺的研究[37-38], 但尚未见实现本征选择性沉积的 Al、Si 源前驱体报道。

本文采用 DFT 方法研究 10 种 Al/Si 源前驱体在 Cu/SiO_2 衬底表面的吸附、分解机制及反应能量变化。研究发现, 在未经表面修饰的 Cu 衬底上, 多数前驱体发生化学吸附, 并遵循解离路径反应机制; 在表面羟基化的 SiO_2 衬底上, 多数前驱体发生物理吸附, 并遵循氢(H)转移路径反应机制。计算表明, 含 H 原子配体的 Si 源前驱体在 Cu 表面的反应能垒最低, 反应速率最快。通过耦合 DFT 的微反应动力学方法, 计算出能量、温度及压强等工艺参数, 筛选出二甲基异丙氧基铝(DMAI)、三乙基铝(TEA)和双(乙基甲氨基)硅烷(BEMAS)等 3 种具有 SiO_2 选择性沉积潜力的前驱体。微动力学分析还表明, 温度升高会降低前驱体覆盖率, 从而导致选择性降低。最后, 对未来更快速、更大规模的选择性筛选方法进行展望。

1　计算方法

1.1　密度泛函理论

选取 ALD 常用的 10 种前驱体[39], 并通过理论计算筛选出最具选择性潜力的前驱体。包含 2 种 Al 源前驱体: DMAI 和 TEA; 8 种 Si 源前驱体: 二(二甲氨基)硅烷(BDMAS)、BEMAS、二异丙胺硅烷(DIPAS)、三异氰酸根合(甲氧基)硅烷(MSIC)、四氯化硅($SiCl_4$)、叔丁基二甲基硅烷醇(TBS)、三(二甲胺基)硅烷(TDMAS)和三乙基硅烷(TES)。前驱体的分子构型建模如图 1(a)~(j)所示。这些分子共含有 12 种配体官能团: 甲基(Me)、异丙醇基($CHMe_2$)、乙基(Et)、氯原子(Cl)、异氰酸酯基(NCO)、甲氧基(OMe)、氮二甲基(NMe_2)、氢原子(H)、二异丙氨基($N(CHMe_2)_2$)、氮甲基乙基(NMeEt)、叔丁氧基($OCMe_3$)和羟基(OH)。

由于金属低指数面上的前驱体具有相近的反应能量[28,40], 选择 Cu 最稳定的(111)面作为研究对象, 以筛选能够在 SiO_2 表面快速生长而在 Cu 表面延迟生长的 Si 源前驱体。考虑到前驱体分子在基底上的吸附与解离需要充足的空间, 构建尺寸为 1.513 nm×1.513 nm×0.414 nm 的 Cu (111)基底(共 108 个原子)。在构建 SiO_2 表面模型时, 考虑到氢化表面对前驱体反应的抑制作用[41] 以及 H_2O 或 O_2 对表面的氧化作用, 选择羟基化的 SiO_2 表面作为基底, 并构建尺寸为 1.740 nm×1.506 nm×0.458 nm 的表面模型(共 132 个原子)。两种基底的表面模型如图 1(k) 和 (l) 所示。为防止 z 方向上相邻镜像之间的相互作用, 添加了 2 nm 厚的真空层。

在基底结构优化过程中, 使最上面一层原子弛豫, 而下面两层被固定, 以确保后续表面吸附计算中基底结构的一致性。使用 VASP 软件[42-43] 和投影缀加波(PAW)算法[44] 开展对构型能量的计算。在此过程中, 采用广义梯度近似 (GGA), 并以 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)为交换关联泛函[45]。

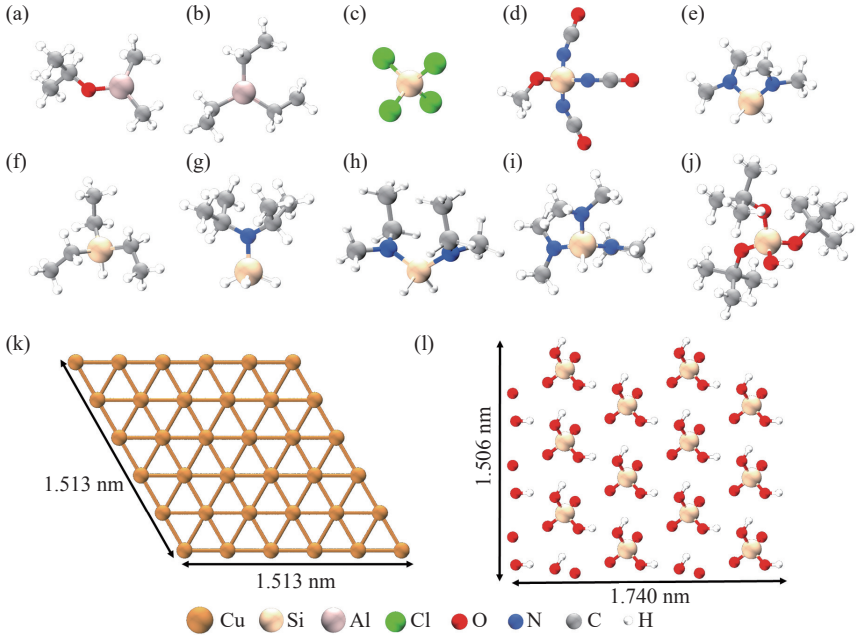

图 1　10 种前驱体的分子构型: (a) DMAI; (b)TEA; (c)$SiCl_4$; (d)MSIC; (e)BDMAS; (f)TES; (g)DIPAS; (h)BEMAS; (i)TDMAS; (j)TBS。(k) 纯 Cu 和 (l) 羟基化 SiO_2 基底的俯视图

Fig. 1 Molecular configuration of 10 precursors. (a) DMAI. (b) TEA. (c) $SiCl_4$. (d) MSIC. (e) BDMAS. (f) TES. (g) DIPAS. (h) BEMAS. (i) TDMAS. (j) TBS. Top views of (k) pure Cu and (l) hydroxylated SiO_2 substrates

由于所研究的前驱体分子尺寸较大, 表面反应时的色散作用不可忽略, 因此使用贝克-琼森阻尼的 DFT-D3 方法进行范德华修正[46]。平面波基的截止能量设为 400 eV, 高斯展宽的大小为 0.05 eV。自洽场能量收敛值设为 10^{-5} eV, 几何优化中每个原子受力的收敛值设为 0.5 eV·nm^{-1}。为确保计算精度, 布里渊区网格设置为 3×3×1。由于 VASP 默认计算 0 K 下的能量, 通过 vaspkit 软件来模拟温度变化对吸附能的修正[47]。

1.2　微反应动力学模型

为了将能量与工艺条件(如温度、压强和时间)耦合, 构建微反应动力学模型, 如图 2(a) 所示。基于平均场理论, 假设基底表面位点具有相同的化学环境和反应活性, 前驱体分子与表面的相互作用不受位点差异的影响。基于此, 使用平均反应能量来代替复杂的局部能量分布, 以简化数学模型。在前驱体吸附阶段, 假设反应通过分子与基底间的碰撞发生, 并使用气体分子碰撞理论来描述该过程, 从而获得速率常数。在脱附和表面反应阶段, 将温度和活化能(即反应能垒)代入阿伦尼乌斯公式计算速率常数。反应速率与反应物种的含量呈正相关, 在气相吸附阶段使用气体分压描述分子浓度。达到热力学平衡后, 通过比较不同前驱体的表面物种覆盖率, 可以筛选出选择性前驱体。在模型中将能量、压强和温度数据代入碰撞理论(式(1))和阿伦尼乌斯公式(式(2)), 以计算每步反应的速率常数k:

$$k = \frac{S\sigma}{\sqrt{2\pi m_A k_B T}} \tag{1}$$

$$k_i = \frac{k_B T}{h}\exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \tag{2}$$

式(1)中, S为黏附系数, σ为吸附位点的面积, m_A为前驱体的质量, k_B为玻尔兹曼常数, T为温度。式(2)中, k_i为表面反应速率常数, h为普朗克常数, E_i为反应路径的能垒。

将物理吸附和化学吸附物种的表面覆盖率与脉冲、吹扫时间耦合, 可建立微反应动力学的稳态方程组, 以求得特定时间下的表面物种覆盖率:

$$\frac{d\theta_{phy^*}}{dt} = k_1^+ P_{pre}\theta_* - k_1^-\theta_{phy^*} - k_2^+\theta_{phy^*} + k_2^-\theta_{chem^*} \tag{3}$$

$$\frac{d\theta_{chem^*}}{dt} = k_2^+\theta_{phy^*} - k_2^-\theta_{chem^*} \tag{4}$$

$$\theta_* + \theta_{phy^*} + \theta_{chem^*} = 1 \tag{5}$$

式(3)和式(4)分别描述了物理吸附和表面化学反

应过程中物种覆盖率随时间的变化。其中, θ_{phy^*} 和 θ_{chem^*} 分别为物理吸附和化学吸附物种的覆盖率, θ_* 为空位点的覆盖率, t 为时间, P_{pre} 为前驱体分压。k_1^+ 为吸附过程的正向反应速率常数, 可由式(1)计算; k_1^-、k_2^+ 和 k_2^- 分别为吸附过程的逆向反应速率常数及表面化学反应过程的正、逆向反应速率常数, 可由式(2)计算。式(5)为边界条件, 表示 3 种覆盖率之和等于 1。

以 TEA 前驱体为例, 在纯净 Cu 表面上的吸附和解离反应分别如公式(6)和(7)所示:

$$Al(C_2H_5)_3(g)+Cu^* \underset{k_1^-}{\overset{k_1^+}{\rightleftharpoons}} Al(C_2H_5)_3Cu^* \tag{6}$$

$$Al(C_2H_5)_3Cu^*+Cu^* \underset{k_2^-}{\overset{k_2^+}{\rightleftharpoons}} Al(C_2H_5)_2Cu^*+(C_2H_5)Cu^* \tag{7}$$

式 (6) 中, $Al(C_2H_5)_3(g)$表示 TEA 气体分子, Cu^*表示衬底上的吸附位点, $Al(C_2H_5)_3Cu^*$表示前驱体分子吸附于该位点。表面解离反应的配体会化学吸附于基底, 表示为$(C_2H_5)Cu^*$; 解离后含中心原子的吸附片段则表示为$Al(C_2H_5)_2Cu^*$。在羟基化的表面会发生 H 转移反应, 如式(8)和(9)所示:

$$Al(C_2H_5)_3(g)+OH^* \underset{k_1^-}{\overset{k_1^+}{\rightleftharpoons}} Al(C_2H_5)_3OH^* \tag{8}$$

$$Al(C_2H_5)_3OH^* \underset{k_2^-}{\overset{k_2^+}{\rightleftharpoons}} Al(C_2H_5)_2O^*+C_2H_6(g) \tag{9}$$

式(8)中, OH^*表示羟基位点, $Al(C_2H_5)_3OH^*$表示前驱体分子吸附于该位点。H 转移反应会生成气体产物 $C_2H_6(g)$, 中心原子吸附片段则表示为 $Al(C_2H_5)_2O^*$。

每一步的反应速率可用速率系数和表面物种覆盖率来表示, 以 Cu 表面的反应为例:

$$r_{ads}=k_1^+P_{Al(C_2H_5)_3}\theta_{Cu^*} \tag{10}$$

$$r_{des}=k_1^-\theta_{Al(C_2H_5)_3Cu^*} \tag{11}$$

$$r_{dec}=k_2^+\theta_{Cu^*}\theta_{Al(C_2H_5)_3Cu^*} \tag{12}$$

$$r_{rec}=k_2^-\theta_{Al(C_2H_5)_2Cu^*}\theta_{(C_2H_5)Cu^*} \tag{13}$$

式(10)~(13)中, r_{ads}、r_{des}、r_{dec} 和 r_{rec} 分别为吸附速率、脱附速率、解离速率和复合速率, $P_{Al(C_2H_5)_3}$ 表示 TEA 分压, θ_{Cu^*}、$\theta_{Al(C_2H_5)_3Cu^*}$、$\theta_{Al(C_2H_5)_2Cu^*}$、$\theta_{(C_2H_5)Cu^*}$ 分别为 Cu 位点、物理吸附物种、解离吸附物种和配体吸附物种的覆盖率。在羟基化 SiO_2 表面, 因为 H 转移生成的气体产物 C_2H_6 会被脉冲气流吹扫走, 可以认为其覆盖率为零($\theta_{C_2H_6}=0$), 所以复合速率为零。

定义 Cu 表面的反应速率后, 可以用微分方程耦合覆盖率、速率与时间三者的关系:

$$\frac{d\theta_{Cu^*}}{dt}=-(r_{ads}-r_{des})-(r_{dec}-r_{rec}) \tag{14}$$

$$\frac{d\theta_{Al(C_2H_5)_3Cu^*}}{dt}=(r_{ads}-r_{des})-(r_{dec}-r_{rec}) \tag{15}$$

$$\frac{d\theta_{Al(C_2H_5)_2Cu^*}}{dt}=r_{dec}-r_{rec} \tag{16}$$

其边界条件为:

$$\theta_{Cu^*}+\theta_{Al(C_2H_5)_3Cu^*}+\theta_{Al(C_2H_5)_2Cu^*}+\theta_{(C_2H_5)Cu^*}=1 \tag{17}$$

目标是对前驱体进行筛选, 更加注重前半反应, 因此假设在后半 ALD 循环中, 基底表面含有中心原子的物种与共反应物完全反应。在这种情况下, 已沉积的薄膜覆盖率可以用表面物质 $\theta_{Al(C_2H_5)_3Cu^*}$ 和 $\theta_{Al(C_2H_5)_2Cu^*}$ 的覆盖率总和表示:

$$\theta=\theta_{Al(C_2H_5)_3Cu^*}(\tau)+\theta_{Al(C_2H_5)_2Cu^*}(\tau) \tag{18}$$

其中, τ 为时间。另外, 前驱体的选择性 S 定义为两个面(facet 1 和 facet 2)上沉积的薄膜覆盖率 $\theta_{facet\ 1}$、$\theta_{facet\ 2}$ 之比:

$$S=\frac{\theta_{facet\ 1}}{\theta_{facet\ 2}} \tag{19}$$

基于 ALD 技术的一般工艺, 设定脉冲和吹扫阶段的基本参数: 在脉冲阶段, 前驱体分压 $P=40$ Pa, 脉冲时间 $\tau_{pulse}=0.1$ s; 在吹扫阶段, 前驱体分压 $P=0$ Pa, 吹扫时间 $\tau_{purge}=10$ s。

以放热反应为例, 将反应热固定为−2.0 eV, 通过微反应动力学模型可以定量分析表面物种覆盖率随吸附能和反应能垒的变化趋势, 如图 2(b) 和 (c) 所示。结果表明, 随着吸附能和反应能垒的升高, 表面物种覆盖率均呈现下降趋势。当反应能垒接近零时, 吸附能对覆盖率的影响最小, 覆盖率在吸附能为 0.25 eV 左右时才开始降低; 而当反应能垒为 2.0 eV 时, 随着吸附能的升高, 覆盖率会迅速降至约 10^{-10}, 随后在一定范围内趋于稳定, 最终在与其他能垒曲线一致的斜率下继续下降, 如图 2(b) 所示。不同吸附能下, 覆盖率开始降低的反应能垒起始点不同。当吸附能保持在−1.5 eV 时, 反应能垒对覆盖率几乎无影响; 随着吸附能的逐渐升高, 反应能垒开始影响覆盖率的起始能量逐渐减小, 如图 2(c) 所示。上述两个分图的结果表明, 吸附能和反应能垒对表面位点的沉积覆盖率有着显著的影响。

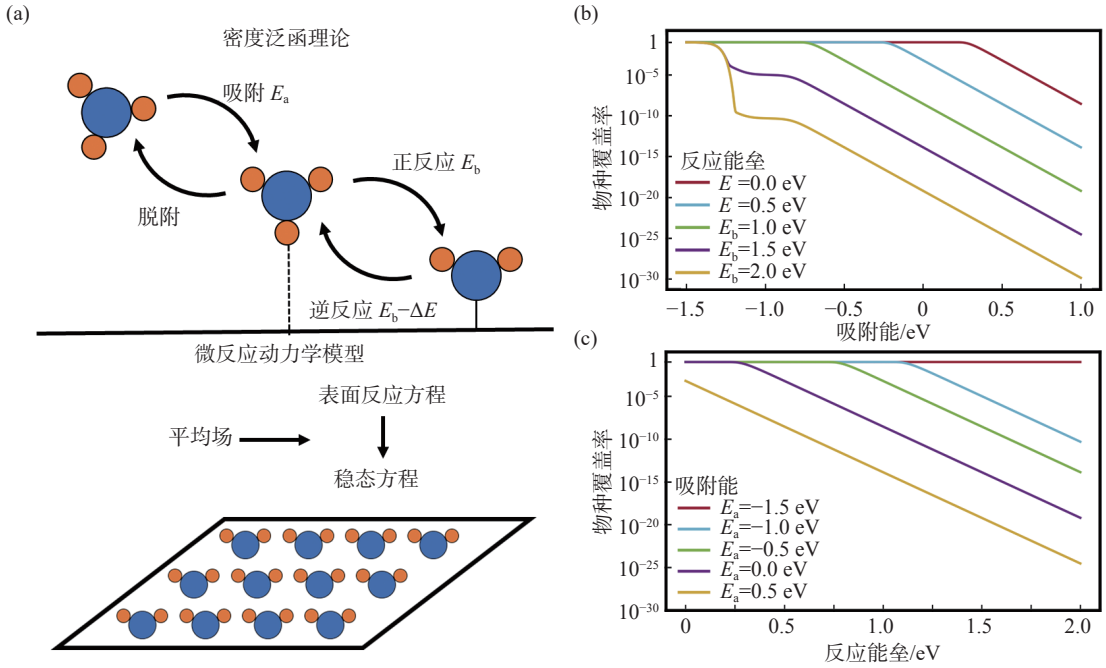

图 2 (a) 密度泛函理论到微反应动力学模型的耦合过程; (b) 不同反应能垒下吸附能对前驱体表面物种覆盖率的影响; (c) 不同吸附能下反应能垒对前驱体表面物种覆盖率的影响

Fig. 2 (a) The coupling process of density functional theory to the micro-kinetics model. (b) The influence of adsorption energy on the coverage of precursor surface species under different reaction energy barriers. (c) The influence of reaction energy barriers on the coverage of precursor surface species under different adsorption energies

2 结果与讨论

2.1 Cu/SiO_2 表面的前驱体吸附与反应机理

前驱体分子在基底表面存在多种吸附构型, 对构建的数种合理构型进行能量计算, 并选择其中最稳定的构型进行吸附和解离分析。具有不同表面环境的衬底与含不同配体的前驱体组合时会产生多种反应路径。计算结果表明, 纯净 Cu 表面的前驱体反应遵循解离机制, 而羟基化 SiO_2 表面的前驱体反应则遵循 H 转移机制[32]。以 TEA 前驱体为例, 图 3(a) 和 (b) 分别展示了 TEA在 Cu 和 SiO_2 表面的反应路径。图 3(a) 中的初态构型显示, 中心原子 Al 首先与 Cu 成键, 前驱体未发生化学解离, 形成非解离的化学吸附构型, 该构型作为最终构型参与共反应的脉冲阶段。在过渡态构型下, TEA 的一个 Et 配体解离的同时与 Cu 成键, 此时体系的自由能达到最高。越过此点后, 经过进一步结构优化, 最终形成稳定的末态构型, 其中 TEA 中心原子和配体的两个片段分别吸附于桥位和中空位。配体第一次解离后再次解离的难度明显增大, 因此只构建了第一次解离的反应路径。此外, 配体可能在衬底表面存在位点迁移, 例如从第一近邻的中空位迁移到第三近邻的中空位, 但由于后续微反应动力学耦合时不存在表面位点信息, 因此未考虑配体迁移。TEA 在 SiO_2 表面反应的初态与在 Cu 表面类似, 主要区别在于过渡态和末态(图 3(b))。SiO_2 表面含有的羟基会提供一个与解离后的 Et 配体相结合的 H 原子, 最终生成的产物乙烷 (C_2H_6) 进入气相环境, 而中心原子片段继续停留在 O 位点。同样, H 转移反应后的解离能垒通常高于首次解离, 因此未构建后续的反应路径。

针对 Si 源前驱体, 以 BEMAS 解离为例分析配体种类对反应路径的影响, 如图 3(c) 和 (d) 所示。初态吸附构型中, H 原子与衬底距离更近, 其空间位阻效应会阻碍中心原子与衬底的反应。BEMAS 在 Cu 表面的反应遵循解离路径。在路径 I 中, 在 H 原子解离并吸附于中空位后, 中心原子才能接近衬底(图 3(c) 中的过渡态 I), 最终在表面形成 Cu—H 和 Cu—Si 两种化学键。NMeEt 配体的解离相较于 H 更为困难, 这是由于 NMeEt 在初态未

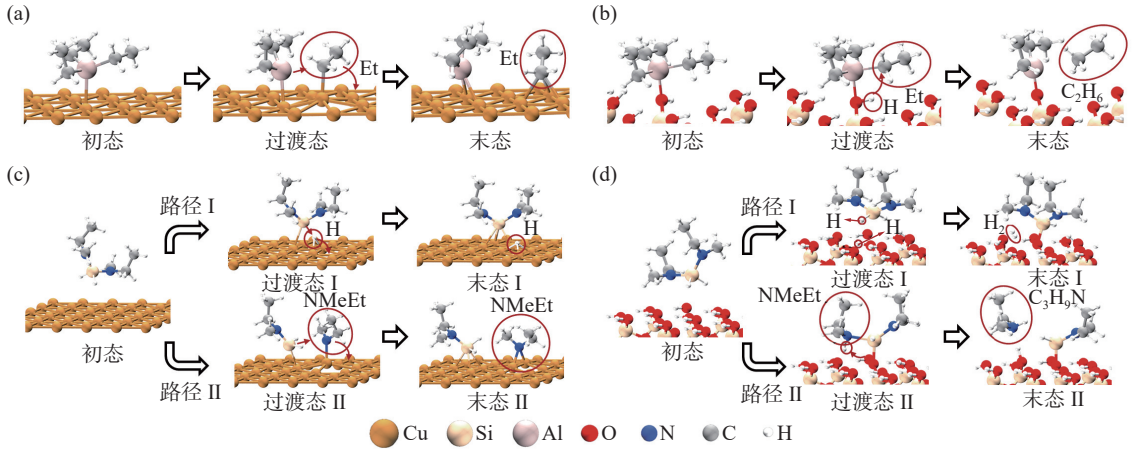

图 3　TEA 前驱体在 (a) 纯净 Cu 和 (b) 羟基化的 SiO_2 的反应路径; BEMAS 前驱体在 (c) 纯净 Cu 和 (d) 羟基化的 SiO_2 表面的反应路径

Fig. 3　Reaction pathways of TEA precursor on (a) pure Cu surface and (b) hydroxylated SiO_2 surface. Reaction pathways of BEMAS precursor on (c) pure Cu surface and (d) hydroxylated SiO_2 surface

与衬底成键, 反应过程中需要先与中心原子断键再形成 Cu—N 键(图 3(c) 中的过渡态 Ⅱ)。SiO_2 表面的 O 会被 H 钝化形成羟基, 对 H 原子的作用减弱, 因此在图 3(d)所示构型中, 分子底部的 H 原子未与衬底的羟基成键。BEMAS 的 H 转移反应与 TEA 的不同之处在于中心原子 Si 在配体解离后会与衬底 O 形成新键; 相同点在于最终同样生成气体产物。根据解离配体的不同, 产物分为两种: 解离 H 时产物为氢气(H_2), 解离 NMeEt 和 CH2NHEt 时则为甲基乙基胺(C_3H_9N)。

对选取的 10 种前驱体在不同衬底表面解离不同配体的反应路径进行计算, 其中对反应能垒的计算采用爬升图像微动弹性带(CI-NEB)方法[48], 计算结果汇总于表 1。计算结果表明, 纯净 Cu 表面的吸附强于羟基化的 SiO_2 表面, 主要原因在于 Cu 表面位点的活性更高。因与 H 结合, SiO_2 表面的 O 位点活性降低, 从而削弱了其与中心原子之间的相互作用力。所选两种 Al 源前驱体的吸附能(DMAI: −1.70 eV/−0.91 eV 在 Cu/SiO_2 表面; TEA: −1.50 eV/−0.85 eV 在 Cu/SiO_2 表面)普遍小于 Si 源前驱体。

对 TEA、TES 和 BEMAS 前驱体的吸附构型进行差分电荷密度分析, 并用 Bader 电荷分析方法[49]计算分子与衬底间的电荷转移量, 结果如图 4 所示。图 4(a) 和 (d) 显示, TEA 与衬底间存在明显的电荷转移, 这是由于 3 个 Et 配体能够留下空间有利于 Al 的化学吸附。然而, TES 和 BEMAS 前驱体的四配体结构产生显著的空间位阻效, 碍了 Si 与衬底直接成键, 转而形成 H—Cu 键(图 4(b))。衬底活性较低时, TES 仅能产生较弱的物理吸附(图 4(e))。从表 1 可以看出, 多数 Si 源前驱体在 SiO_2 表面的吸附能大于−0.5 eV, 表明在 SiO_2 表面上为弱的物理吸附。例如, BEMAS 在 Cu 和 SiO_2 表面分别转移 0.02 和 0.01 个电荷(图 4(c) 和 (f)), 因此表现出较弱的吸附。

由于这 10 种前驱体在 Cu 表面的吸附基本都强于 SiO_2 表面, 筛选出在 SiO_2 表面也具有较强吸附能的候选前驱体, 最终得到前 3 种前驱体依次为 DMAI、TEA 和 DIPAS, 其吸附能分别为−0.91 eV、−0.85 eV 和−0.74 eV, 其余前驱体的吸附能均高于−0.50 eV。前驱体解离的反应热可以在一定程度上衡量反应产物的稳定性。从表 1 可以看出在 SiO_2 表面均为放热反应; 而在 Cu 表面, DMAI、MSIC、TBS 等前驱体的部分反应路径表现为吸热, 说明 H 转移反应生成的气体产物比解离反应的吸附产物更稳定。放热意味着反应能够自发正向进行, 且正反应的能垒小于逆反应, 有利于物种沉积并能显著降在低吹扫阶段表面物种被吹走的概率。上述 3 种前驱体的解离过程均为放热反应, 表明这些候选前驱体的解离在热力学能量上均具有可行性。Al 源前驱体中 DMAI 优于 TEA, Si 源前驱体中 DIPAS 优于其他前驱体。

表 1 不同前驱体在两种基底表面的反应能量

Table 1 Reaction energy of different precursors on the surface of two substrates

反应物体系		纯Cu基底			羟基化SiO_2基底		
前驱体	解离配体	吸附能/eV	能垒/eV	反应热/eV	吸附能/eV	能垒/eV	反应热/eV
DMAI	Me	−1.70	0.49	0.17	−0.91	0.17	−1.82
	$OCHMe_2$		1.23	0.60		0.35	−0.38
TEA	Et	−1.50	0.44	−0.21	−0.85	0.68	−1.37
$SiCl_4$	Cl	−0.62	0.67	−1.12	−0.35	1.56	−0.06
MSIC	NCO	−0.98	0.97	−0.32	−0.48	1.55	−0.24
	OMe		0.89	0.19		0.70	−0.07
BDMAS	H	−1.11	0	−1.05	−0.41	1.56	−0.79
	NMe_2		1.19	0.11		0.62	−0.50
TES	H	−1.23	0.58	−0.32	−0.34	1.51	−0.85
	Et		1.06	0.27		1.77	−0.95
DIPAS	H	−0.89	0	−1.18	−0.74	1.74	−0.83
	$N(CHMe_2)_2$		1.45	−0.40		0.18	−0.49
BEMAS	H	−0.86	0.19	−0.77	−0.34	0.64	−0.48
	NMeEt		0.79	0.07		0.25	−0.72
TDMAS	H	−1.41	0.15	−0.22	−0.31	1.42	−1.33
	NMe_2		1.31	0.33		2.20	−1.38
TBS	$OCMe_3$	−1.21	1.77	0.07	−0.44	2.65	−0.11
	OH		2.50	0.35		1.42	−0.83

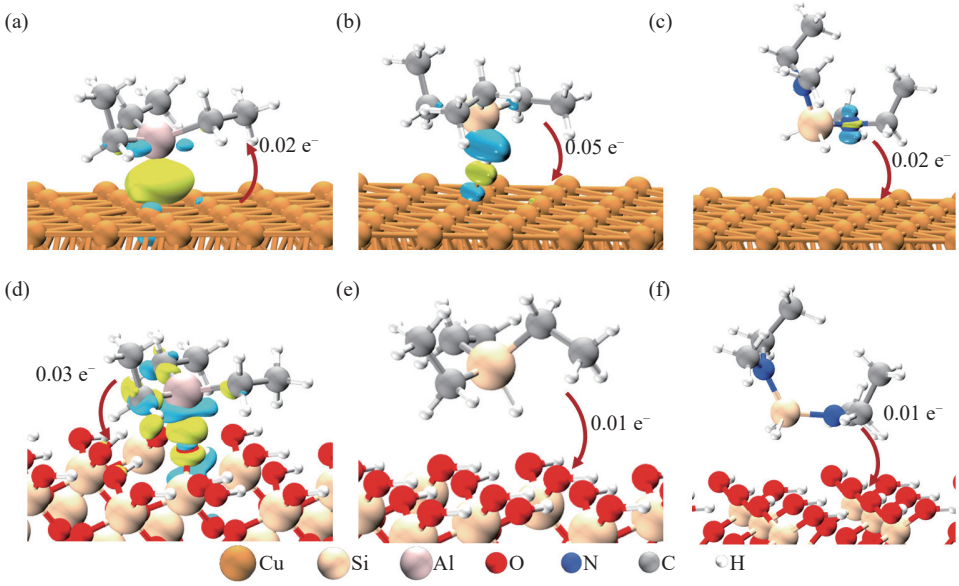

图 4 (a) TEA、(b) TES 和 (c) BEMAS 前驱体在纯净 Cu 表面吸附构型的差分电荷密度；(d) TEA、(e) TES 和 (f) BEMAS 前驱体在羟基化的 SiO_2 表面吸附构型的差分电荷密度

Fig. 4 Differential charge density of adsorption configurations of (a) TEA, (b) TES, and (c) BEMAS precursors on pure Cu surface. Differential charge density of adsorption configurations of (d) TEA, (e) TES, and (f) BEMAS precursors on hydroxylated SiO_2 surface

在 ALD 过程中, 配体官能团的物理吸附行为主要由范德华相互作用主导。基底间的范德华作用强度与配体尺寸呈正相关, 例如, DIPAS、BDMAS、TES 等 3 种前驱体的配体尺寸顺序为 $N(CHMe_2)_2 > NMe_2 > Et$, 其对应的 SiO_2 表面物理吸附能分别为−0.74 eV、−0.41 eV 和−0.34 eV。利用 Multiwfn 软件对 Cu 表面 Si 分子吸附构型的最大惯性矩方向矩形面积进行量化表征[50], 发现随着吸附面积的增大, 吸附能呈现系统性降低趋势, 分子吸附面积与吸附能之间存在负相关(皮尔逊系数 r= −0.34), 如图 5(a) 所示。值得注意的是, 当吸附面积达到 0.582 5 nm^2 时, 吸附能出现阶跃式下降, 这是由于 TDMAS的 H 配体与 SiO_2 基底之间形成了额外的化学键合作用。此外, 前驱体分子的原子数与吸附能同样呈现显著的负相关性(r = −0.63), 如图 5(b) 所示。尽管原子数增加可提供更多范德华作用位点, 但吸附面积主要受配体主链拓扑结构调控。例如, DIPAS 的原子数虽高于 TES, 但其配体支链更多导致吸附面积减小。这表明原子数对吸附能的调控机制不仅涉及几何构型效应, 还存在多相互作用位点的协同贡献。

值得注意的是, 表面反应能垒与中心原子—配体之间的化学键强度存在关联。对不同键型(A—H、A—N、A—C、A—O、A—Cl, 其中 A 表示中心原子)的断键能和 SiO_2 表面反应能垒进行系统分析, 结果如图 5(c) 所示。可以发现, 反应能垒随键强度递减的顺序为 A—H>A—N>A—C。值得注意的是, 尽管 A—O 键具有最高的解离能, 但其反应能垒因表面氢转移过程对 A—O 键的活化作用而降低。配体尺寸效应对反应路径具有选择性调控作用。另外, 小尺寸配体在 Cu 表面的解离过程中表现出更低的活化能和反应热。例如, DMAI 前驱体中 Me 基团的解离能垒显著低于 $OCHMe_2$ 配体。对于 Si 源前驱体(如 BDMAS 和 DIPAS), H 配体在 Cu 表面的解离呈现无势垒特征, 且反应放热量显著高于大尺寸配体。此外, Al 源前驱体在 SiO_2 与 Cu 表面呈现相似的反应特性。Si 源前驱体生成小分子产物(如 H_2 和 CH_4)时, 放热效应更为显著, 间接证明了产物分子尺寸对反应热力学的调控作用。

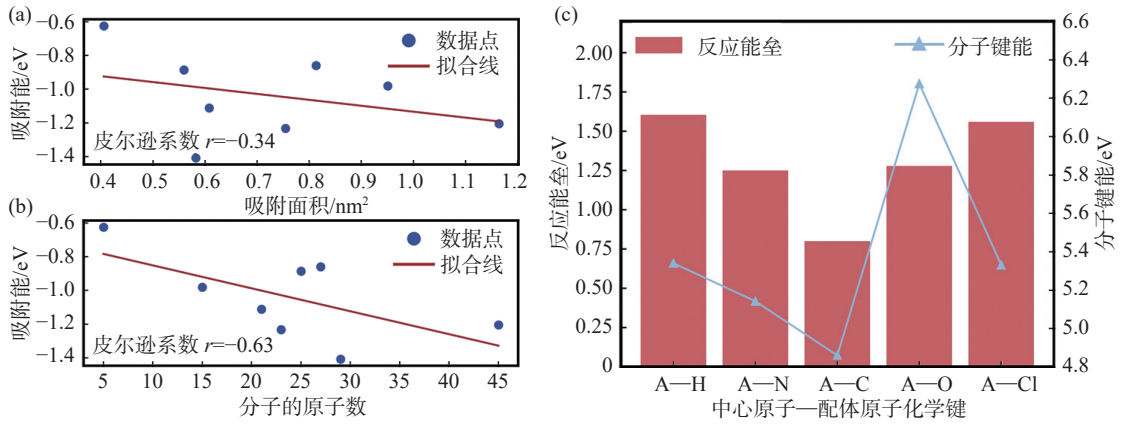

图 5　(a) Cu 表面 Si 源前驱体的吸附能与吸附面积之间的关系, 数据点从左往右依次为 $SiCl_4$、DIPAS、TDMAS、BDMAS、TES、BEMAS、MSIC 和 TBS; (b) 吸附能与分子的原子数之间的关系, 数据点从左往右依次为 $SiCl_4$、MSIC、BDMAS、TES、DIPAS、BEMAS、TDMAS 和 TBS; (c) SiO_2 表面反应能垒与前驱体中心原子—配体化学键键能的关系

Fig. 5　(a) Relationship between adsorption energy of Si precursor on Cu surface and adsorption area. The data points from left to right are $SiCl_4$, DIPAS, TDMAS, BDMAS, TES, BEMAS, MSIC, and TBS. (b) Relationship between adsorption energy of Si precursor on Cu surface and the number of molecular atoms. The data points from left to right are $SiCl_4$, MSIC, BDMAS, TES, DIPAS, BEMAS, TDMAS, TBS. (c) Relationship between the reaction energy barrier of SiO_2 surface and the energy of central atom—ligand chemical bond of the precursor

为分析前驱体的表面反应机理及精确的反应速率, 绘制排序前 3 的候选前驱体分子解离的最低能量路径。图 6 展示了 DMAI、TEA 和 BEMAS 等 3 种前驱体的能量变化。如图 6(a) 所示, DMAI 存在解离 Me 和 $OCHMe_2$ 两种路径。在 Cu 衬底表面, 解离 Me 的能垒更低, 从过渡态 I 可以看出, 当 Me 解离时会向中空位迁移, Al—C 旧键断裂, 同时形成 3 个 Cu—C 新键; 而从解离 $OCHMe_2$ 的过渡态

Ⅱ可以看出，Al—O 键解离时仅形成一个 Cu—O 新键，因此能垒更高。两条路径下 DMAI 在 SiO_2 表面反应的能垒（解离 Me: 0.17 eV，解离 OCHMe2: 0.35 eV）均小于 Cu 表面，这有助于提高 SiO_2 表面的沉积选择性。DMAI 化学吸附在表面时，由于 Al—O 键的形成削弱了 O—H 键，表面 H 原子更容易解离。SiO_2 表面解离 $OCHMe_2$ 的反应类似于表面 O 与分子 O 对 H 原子的争夺，过渡态Ⅳ显示转移的 H 原子位于衬底 O 与分子 O 之间；在配体成功夺取 H 原子后，即可生成产物并进入气相环境。

TEA 前驱体仅含一种 Et 配体，具有较高的对称性，其在两种衬底表面均只有一种解离路径，如图 6(b) 所示。TEA 在 Cu 表面的吸附能（−1.50 eV）低于 SiO_2 表面（−0.85 eV），且其在 Cu 表面的反应能垒（0.44 eV）也略低于 SiO_2 表面（0.68 eV），这归因于 Cu 表面更高的反应活性及其导致的更高的正向反应速率。然而，SiO_2 表面生成的气体产物反应放热（−1.37 eV）远高于 Cu 表面的情况（−0.21 eV），因此逆反应能垒也更高，这在一定程度上缩小了两种衬底表面的沉积速率差异。

BEMAS 前驱体的两种配体（H 和 NMeEt）分别对应两种解离路径，如图 6(c) 所示。在 Cu 表面解离 H 时，能垒仅为 0.19 eV，表明此路径比解离 NMeEt 的路径更容易发生。解离 NMeEt 的能垒为 0.79 eV，过渡态Ⅱ显示，Si—N 键断裂时，Si 和 N 同时与衬底的一个 Cu 原子成键，过渡态构型与初态构型的能量差较大。由过渡态Ⅲ可知，BEMAS 在 SiO_2 表面解离 H 时，吸附构型的中心原子 Si 未与衬底羟基成键，O—H 键未被削弱，导致衬底上的 H 难以解离，因此反应需克服更高的能垒（0.64 eV）。当解离 NMeEt 时，因配体中 N 原子的吸引，中心原子下方羟基中的 H 原子会先形成 N—H 氢键，随后基底 O—H 键断开，同时形成 N—H 和 Si—O 键（过渡态Ⅳ），此路径的能垒为 0.25 eV，低于解离 H 的路径。总体来看，相较于在 Cu 表面解离 H，BEMAS 在 SiO_2 表面的解离更为困难。

2.2 覆盖率和选择性分析

应用微动力学模型，计算这 10 种前驱体在特定工艺参数（温度：373 K；前驱体分压：40 Pa；前驱体脉冲时间：0.1 s；吹扫时间：10 s）下的表面物种覆盖率，如图 7(a) 所示，红色和蓝色数据分别表示前

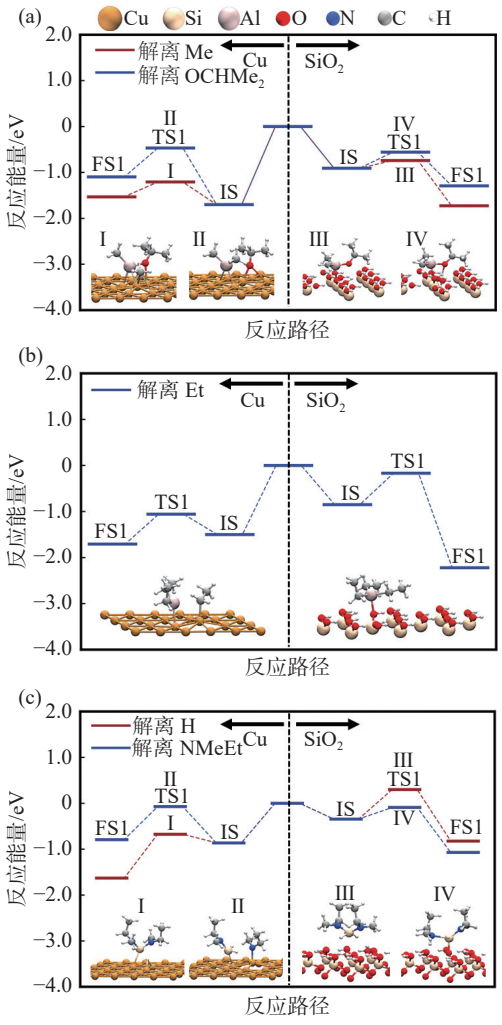

图 6 前驱体 (a) DMAI、(b)TEA 和 (c)BEMAS 在纯净 Cu 和羟基化 SiO_2 表面的能量变化

Fig. 6 Energy changes of precursors (a) DMAI, (b) TEA, and (c) BEMAS on the surfaces of pure Cu and hydroxylated SiO_2

驱体在 SiO_2 和 Cu 表面的沉积覆盖率。对比发现，DMAI 在 Cu 表面的物种覆盖率远小于其在 SiO_2 表面的物种覆盖率，因此 DMAI 在 Cu/SiO_2 表面表现出较好的本征选择性。除 DMAI 外，其余前驱体在 Cu 表面均具有更高的覆盖率。相比而言，BEMAS、TEA 和 DIPAS 等 3 种前驱体在 SiO_2 表面也表现出较高的沉积活性，因此若能对 Cu 基底进行表面处理（如生长小分子抑制剂或分子自组装层等），以抑制前驱体的生长，则能在 SiO_2 生长区实现较好的选择性沉积。

MSIC 和 BDMAS 两种 Si 源前驱体的覆盖率较低，表明这两种前驱体在 SiO_2 生长区的反应活性不高，实现选择性沉积的潜力较弱。其余 4 种前

驱体(SiCl$_4$、TES、TDMAS 和 TBS)在 SiO_2 表面的物种覆盖率均小于 10^{-18}, 说明其在 SiO_2 表面的沉积速率十分缓慢。这是由于它们在 SiO_2 表面均为较弱的物理吸附(吸附能大于−0.50 eV), 且 H 转移的反应能垒均大于 1.00 eV。这两种热力学因素显著降低了反应速率。在此情况下, 即使能够抑制 Cu 表面 Si 源前驱体的沉积, 这 4 种前驱体也难以在 SiO_2 生长区实现快速生长, 因此不具备选择性沉积的潜力。

此外, 还研究了温度对前驱体在这两种基底上选择性沉积的影响。从微动力学分析可知, 随着温度的升高, 表面前驱体分解反应的能垒更容易被越过, 但脱附和逆反应速率也会加快。针对具有 SiO_2 选择性潜力的前驱体 DMAI、TEA 和 BEMAS, 计算 323~573 K 温度范围内两种基底上的覆盖率变化, 结果如图 7(b) 所示。在温度为 323 K 时, DMAI 在 Cu 和 SiO_2 基底表面的物种覆盖率分别为 1.38×10^{-8} 和 9.88×10^{-1}, 表现出最大差异, 此时的 SiO_2/Cu 表面覆盖率之比为 7.16×10^{7}, 而 TEA 前驱体的差异最小, SiO_2/Cu 表面覆盖率之比约为 0.24。温度在 323~473 K 范围内上升时, BEMAS 前驱体在 Cu 表面的物种覆盖率几乎保持不变, DMAI 和 TEA 前驱体的覆盖率则先呈下降趋势, 温度上升至 423 K 以上后该数值分别稳定在 3.32×10^{-11} 和 1.04×10^{-7} 左右。在 SiO_2 表面, 3 种前驱体的覆盖率均随温度升高而逐渐降低, 其中 DMAI 的覆盖率降至 4.81×10^{-9}, 缩小了在两种基底表面的覆盖率差异, 而其余两种前驱体的覆盖率均降至 10^{-12} 以下, 进一步扩大了基底覆盖率差异。这主要是因为升温导致吸附减弱, 减少了参与后续表面反应的吸附物种数量。随着温度升高, 这 3 种前驱体的 SiO_2 选择性均呈现下降趋势, 因此, 对于 Cu/SiO_2 衬底, 适当降低 ALD 的沉积温度有利于提高其选择性。

3　总结与展望

本文采用 DFT 方法研究了 10 种 Al/Si 源前驱体在纯 Cu 和羟基化 SiO_2 表面的吸附构型、反应热及解离机制。结果表明, 前驱体可在 SiO_2 表面形成较弱的物理吸附, 表现出比在 Cu 表面时更低的吸附能。反应机理计算显示, 前驱体在 Cu 表面遵循配体解离机制, 而在 SiO_2 表面则以 H 转移机制为主。提高耦合微反应动力学方法, 计算了 ALD 工艺条件下各种前驱体在 Cu/SiO_2 表面的沉积覆盖率差异, 并筛选出具有选择性潜力的 DMAI、TEA 和 BEMAS 等 3 种前驱体, 为实现 Cu/SiO_2 表面氧化物的选择性沉积提了供理论指导。在本征选择性筛选阶段, TEA 和 BEMAS 前驱体在 SiO_2 表面的生长速率仍低于 Cu 表面。为进一步提升沉积的选择性, 可在非生长区表面引入自组装单层膜(SAMs)等抑制剂。已有文献 [51] 报道, 可通过使用十八硫醇(ODT)进一步抑制 DMAI 前驱体在 Cu 表面的生长, 从而实现其在 SiO2 表面的选择性沉积。此外, 共反应物的选择和反应条件也能在一定程度上影响选择性沉积, 因此后续有必要对 ALD 的后半

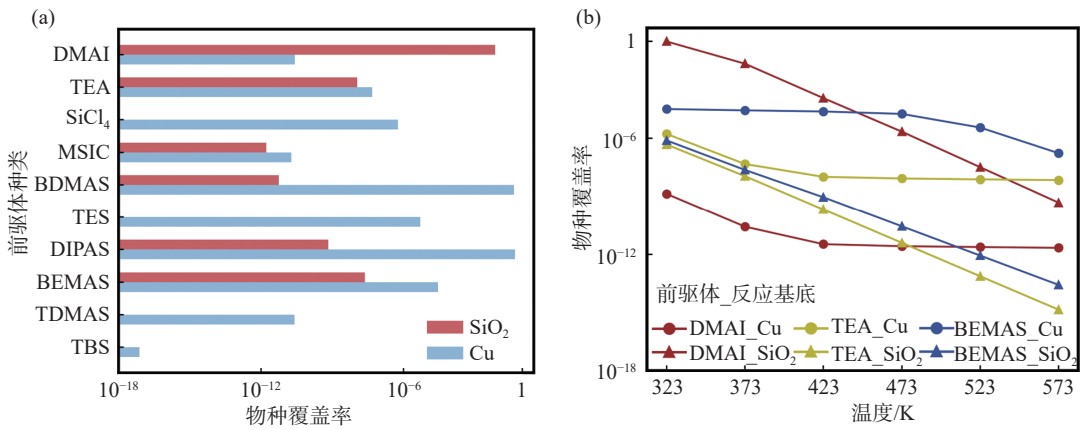

图 7　(a) 373 K 温度下 10 种前驱体在 Cu/SiO_2 衬底上 ALD 半反应的物种覆盖率; (b) 在 323 K 至 573 K 温度范围内 DMAI、TEA 和 BEMAS 前驱体在两种衬底表面的物种覆盖率变化

Fig. 7　(a) ALD half-cycle species coverage of 10 precursors on Cu/SiO_2 substrates at 373 K. (b) Changes in the coverage of deposited species for DMAI, TEA, and BEMAS precursors on two substrates within the temperature range of 323 K to 573 K

反应进行模拟。

耦合 DFT 的微动力学方法通过能量来预测沉积覆盖率，虽具有较高的计算精度，但需耗费大量的计算资源和时间。未来，机器学习（ML）和人工智能（AI）技术可通过训练生成具有化学级精度的原子间势场，比传统力场更准确；同时，通过改进算法（如自动化的过渡态搜索算法）可大幅加快前驱体筛选流程。这些措施将有助于在更大规模上清晰、准确地阐明前驱体的结构-性能关系，从而加速 AS-ALD 的研究和应用。

参考文献：

[1] MACCO B, KESSELS W M M. Atomic layer deposition of conductive and semiconductive oxides[J]. Applied Physics Reviews, 2022, 9(4): 041313.

[2] XIONG S, QIAN X F, ZHONG Z X, et al. Atomic layer deposition for membrane modification, functionalization and preparation: A review[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 658: 120740.

[3] KIM H M, KIM D G, KIM Y S, et al. Atomic layer deposition for nanoscale oxide semiconductor thin film transistors: Review and outlook[J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2023, 5(1): 012006.

[4] ZHANG J M, LI Y C, CAO K, et al. Advances in atomic layer deposition[J]. Nanomanufacturing and Metrology, 2022, 5(3): 191-208.

[5] YASMEEN S, RYU S W, LEE S H, et al. Atomic layer deposition beyond thin film deposition technology[J]. Advanced Materials Technologies, 2023, 8(20): 2200876.

[6] GLADFELTER W L. Selective metalization by chemical vapor deposition[J]. Chemistry of Materials, 1993, 5(10): 1372-1388.

[7] MACKUS A J M, MERKX M J M, KESSELS W M M. From the bottom-up: Toward area-selective atomic layer deposition with high selectivity[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(1): 2-12.

[8] MAMELI A, TEPLYAKOV A V. Selection criteria for small-molecule inhibitors in area-selective atomic layer deposition: Fundamental surface chemistry considerations[J]. Accounts of Chemical Research, 2023, 56(15): 2084-2095.

[9] LEE S, KANG Y, LEE J, et al. Atomic layer deposited Pt nanoparticles on functionalized MoS_2 as highly sensitive H_2 sensor[J]. Applied Surface Science, 2022, 571: 151256.

[10] KONG F, LIU X, SONG Y, et al. Selectively coupling Ru single atoms to PtNi concavities for high-performance methanol oxidation via *d*-band center regulation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(42): e202207524.

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

[12] LI J X, CHAI G D, WANG X W. Atomic layer deposition of thin films: From a chemistry perspective[J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2023, 5(3): 032003.

[13] LEE J M, LEE J, OH H, et al. Inhibitor-free area-selective atomic layer deposition of SiO_2 through chemoselective adsorption of an aminodisilane precursor on oxide versus nitride substrates[J]. Applied Surface Science, 2022, 589: 152939.

[14] PARK J, KWAK S J, KANG S, et al. Area-selective atomic layer deposition on 2D monolayer lateral superlattices[J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 2138.

[15] CAO K, SHI L, GONG M, et al. Nanofence stabilized platinum nanoparticles catalyst via facet-selective atomic layer deposition[J]. Small, 2017, 13(32): 1700648.

[16] PARK N Y, KIM M, KIM Y H, et al. Atomic layer deposition of iridium using a tricarbonyl cyclopropenyl precursor and oxygen[J]. Chemistry of Materials, 2022, 34(4): 1533-1543.

[17] LEE Y, SEO S, SHEARER A B, et al. HfO_2 area-selective atomic layer deposition with a carbon-free inhibition layer[J]. Chemistry of Materials, 2024, 36(9): 4303-4314.

[18] CHANG C W, TSENG Y H, HSU C S, et al. Area-selective atomic layer deposition on metal/dielectric patterns: Amphiphobic coating, vaporizable inhibitors, and regenerative processing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(23): 28817-28824.

[19] CAI J M, MERKX M J M, LAN Y X, et al. Dependence of inherent selective atomic layer deposition of FeO_x on Pt nanoparticles on the coreactant and temperature[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2020, 39(1): 012404.

[20] LODHA J K, MEERSSCHAUT J, PASQUALI M, et al. Area-selective atomic layer deposition of Ru using carbonyl-based precursor and oxygen co-reactant: Understanding defect formation mechanisms[J]. Nanomaterials, 2024, 14(14): 1212.

[21] KIM M, KIM J, KWON S, et al. Theoretical design strategies for area-selective atomic layer deposition[J]. Chemistry of Materials, 2024, 36(11): 5313-5324.

[22] LEE Y, ROTHMAN A, SHEARER A B, et al. Molecular design in area-selective atomic layer deposition: Understanding inhibitors and precursors[J]. Chemistry of Materials, 2025,37(5): 1741–1758.

[23] BAEK J, NAM K, PARK J YEON, et al. Adsorption

selectivity of $TiCl_4$ precursor on Pt surfaces for atomic layer deposition via density functional theory[J]. Applied Surface Science, 2022, 606: 154695.

[24] JONES J C, KAMPHAUS E P, CHENG L, et al. Mechanistically informed strategies for site-selective atomic layer deposition[J]. Chemistry of Materials, 2024, 36(19): 9065-9074.

[25] LAN Y X, WEN Y W, LI Y C, et al. Selectivity dependence of atomic layer deposited manganese oxide on the precursor ligands on platinum facets[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2022, 41(1): 012402.

[26] YANG J Q, CAO K, HU Q, et al. Unravelling the selective growth mechanism of AlO_x with dimethylaluminum isopropoxide as a precursor in atomic layer deposition: A combined theoretical and experimental study[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(8): 4308-4317.

[27] CAI J M, ZHANG J, CAO K, et al. Selective passivation of Pt nanoparticles with enhanced sintering resistance and activity toward CO oxidation via atomic layer deposition[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(2): 522-530.

[28] WEN Y W, CAI J M, ZHANG J, et al. Edge-selective growth of MCp_2 (M = Fe, Co, and Ni) precursors on Pt nanoparticles in atomic layer deposition: A combined theoretical and experimental study[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(1): 101-111.

[29] CHEN X, YANG J Q, LIU Z, et al. Origin of ammonia selective oxidation activity of $SmMn_2O_5$ mullite: A first-principles-based microkinetic study[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(1): 736-750.

[30] LI Y C, CAO K, LAN Y X, et al. Inherently area-selective atomic layer deposition of manganese oxide through electronegativity-induced adsorption[J]. Molecules, 2021, 26(10): 3056.

[31] LI Y C, LAN Y X, CAO K, et al. Surface acidity-induced inherently selective atomic layer deposition of tantalum oxide on dielectrics[J]. Chemistry of Materials, 2022, 34(20): 9013-9022.

[32] LI Y C, QI Z L, LAN Y X, et al. Self-aligned patterning of tantalum oxide on Cu/SiO_2 through redox-coupled inherently selective atomic layer deposition[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 4493.

[33] OH H, KIM J S, MARGAVIO H R M, et al. Self-aligned nanopatterning and controlled lateral growth by dual-material orthogonal area-selective deposition of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) and tungsten[J]. Chemistry of Materials, 2023, 35(11): 4375-4384.

[34] PASQUALI M, BRADY-BOYD A, LEŚNIEWSKA A, et al. Area-selective deposition of AlO_x and Al-silicate for fully self-aligned via integration[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(4): 6079-6091.

[35] LIONTI K, ARELLANO N, LANZILLO N, et al. Area-selective deposition of tantalum nitride with polymerizable monolayers: From liquid to vapor phase inhibitors[J]. Chemistry of Materials, 2022, 34(7): 2919-2930.

[36] KIM J S, KIM J, YANG D J, et al. Addressing interconnect challenges for enhanced computing performance[J]. Science, 2024, 386(6727): eadk6189.

[37] PASQUALI M, CAROLAN P, SERGEANT S, et al. Understanding selectivity loss mechanisms in selective material deposition by area deactivation on 10 nm Cu/SiO_2 patterns[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2022, 4(4): 1703-1714.

[38] LIU T L, HARAKE M, BENT S F. Sequential use of orthogonal self-assembled monolayers for area-selective atomic layer deposition of dielectric on metal[J]. Advanced Materials Interfaces, 2023, 10(5): 2202134.

[39] VASILYEV V Y. Review—atomic layer deposition of silicon dioxide thin films[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2021, 10(5): 053004.

[40] LI H, YU P P, LEI R B, et al. Facet-selective deposition of ultrathin Al_2O_3 on copper nanocrystals for highly stable CO_2 electroreduction to ethylene[J]. Angewandte Chemie, 2021, 133(47): 25042-25047.

[41] MAMELI A, KARASULU B, VERHEIJEN M A, et al. Area-selective atomic layer deposition of ZnO by area activation using electron beam-induced deposition[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(4): 1250-1257.

[42] KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium[J]. Physical Review B, 1994, 49(20): 14251-14269.

[43] KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. Physical Review B, 1993, 47(1): 558-561.

[44] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758-1775.

[45] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.

[46] GRIMME S, EHRLICH S, GOERIGK L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory[J]. Journal of Computational Chemistry, 2011, 32(7): 1456-1465.

[47] WANG V, XU N, LIU J C, et al. VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code[J]. Computer Physics Communications,

2021, 267: 108033.

[48] HENKELMAN G, UBERUAGA B P, JÓNSSON H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 113(22): 9901-9904.

[49] YU M, TRINKLE D R. Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration[J]. The Journal of Chemical Physics, 2011, 134(6): 064111.

[50] LU T, CHEN F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.

[51] GU E Y, YAN J, LI B X, et al. Effect of Al precursor's properties on interactions with self-assembled monolayers for area selective deposition[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2024, 42(6): 062403.