综述

区域选择性原子层沉积的研究现状与发展趋势

武晓瑞[1], 欧阳亦[2], 石建军[2], 陆雪强[1,2], 左雪芹[1,2,3,*]

(1. 江苏迈纳德微纳技术有限公司, 无锡 214111; 2. 复旦大学 义乌研究院, 义乌 322000; 3. 复旦大学 材料科学系, 上海 200433)

摘要: 近年来, 随着制造技术进入原子级时代, 纳米制造技术取得了显著进步。然而, 随着制造尺寸的不断缩小, 传统的“沉积—光刻—刻蚀”工艺在精度、效率及成本等方面面临前所未有的挑战, 亟须开发新型的技术路线。区域选择性原子层沉积技术可利用材料在不同区域的成核差异来实现选择性沉积, 因而能够在特定区域实现纳米尺度的高效、精确和可控沉积, 被认为是替代传统工艺的潜在技术之一。本文从区域选择性原子层沉积的基本原理出发, 系统综述其工艺发展现状, 并简要介绍区域选择性原子层沉积的主要应用领域, 最后对该技术的未来发展趋势进行展望。

关键词: 原子层沉积; 区域选择性沉积; 纳米制造; 原子制造

中图分类号: O484.1　　**文献标志码:** A

DOI: 10.3724/jfmd.2507041　　CSTR: 32180.14.jfmd.2507041

Research status and development trend of area selective atomic layer deposition

WU Xiaorui[1], OUYANG Yi[2], SHI Jianjun[2], LU Xueqiang[1,2], ZUO Xueqin[1,2,3,*]

(1. Jiangsu MNT Micro and Nanotech Co., Ltd., Wuxi 214111, China; 2. Yiwu Research Institute, Fudan University, Yiwu 322000, China; 3. Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: In recent years, with manufacturing technology advancing into the atomic age, significant progress has been achieved in nano-manufacturing technologies. However, as the dimensions of manufacturing continue to decrease, the conventional “deposition-lithography-etching” nanofabrication process faces unprecedented challenges in terms of precision, efficiency, and cost. There is an urgent need to develop new technological routes. The area selective atomic layer deposition technology can achieve selective deposition by utilizing the nucleation differences of materials in different areas. Given its advantages of high efficiency, precise control, and selective deposition in targeted regions, this technology has emerged as a highly promising alternative to the traditional “deposition-lithography-etching” process. Based on the principles of area selective atomic layer deposition, this paper reviews the current status of

收稿日期: 2025−07−02;　　**修订日期:** 2025−08−12

作者简介: 武晓瑞(1998—), 女, 助理工程师, 研究方向为原子层沉积技术及其应用(E-mail: wxr@mnt-tech.net)

通信作者: 左雪芹(1984—), 女, 博士研究生, 研究方向为原子层沉积技术及其应用(E-mail: zxq@mnt-tech.net)

its development systematically, outlines its primary applications, and provides an outlook on the future advancements of this technology.

Key words: atomic layer deposition; area selective deposition (ASD); nanofabrication; atomic manufacturing

0 引言

近年来，原子及接近原子尺度的制造已成为下一代微纳制造技术发展的主要趋势。随着制造技术迈入原子时代，纳米制造技术取得了显著进步，但研究人员对其精度和质量要求持续提高，使得该技术面临严峻挑战。在纳米制造领域，自上而下的“沉积—光刻—刻蚀”工艺是最常见的制造方法。然而，随着制造尺寸的持续微缩，在小尺度下，这类传统工艺在堆叠结构中容易出现对准误差，从而为后续加工埋下隐患，并最终对器件性能产生不利影响。此外，“沉积—光刻—刻蚀”工艺还存在步骤复杂、成本高昂等问题。因此，纳米制造亟须发展一种高精度、操作简便且成本低廉的工艺来弥补传统工艺的不足。

区域选择性原子层沉积（area selective atomic layer deposition, AS-ALD）是一种新型原子层沉积（atomic layer deposition, ALD）工艺，它能够在特定位置精确沉积原子层厚度的薄膜，实现“自下而上”的“自对准”沉积，因而被认为是最有望取代传统“沉积—光刻—刻蚀”工艺的技术[1-9]。本文主要概述 AS-ALD 的基本原理，总结基于不同机制的 AS-ALD 工艺特点，并对其主要应用方向进行详细介绍。最后，基于当前的研究进展，进一步展望 AS-ALD 的未来发展前景。

1 AS-ALD 的工艺原理

如图 1(a)所示，AS-ALD 技术的核心在于利用材料在生长区域与非生长区域的成核差异来实现选择性沉积[10-12]。影响该工艺效果的关键因素是衬底表面的差异性，具体体现在不同材料表面的活性基团、酸碱性及电负性等特性不同，从而导致薄膜在其表面成核行为的显著不同。在成核延迟的材料表面，薄膜生长极为缓慢甚至完全不生长，由此形成选择性沉积的工艺窗口。如图 1(b)所示，在非生长区域表面开始沉积薄膜之前，能够进行 ALD 反应的最大循环次数被定义为选择性窗口[13]。

通常，AS-ALD 工艺的选择性可通过式(1)[2]来评估：

$$S = \frac{\theta_{GA} - \theta_{NGA}}{\theta_{GA} + \theta_{NGA}} \tag{1}$$

式中，S 为选择比，θ_{GA} 为材料在生长区域的生长量，θ_{NGA} 为材料在非生长区域的生长量。通常情况下，S 值的范围为 0～1：当 S 为 0 时，表明材料在生长区域与非生长区域的沉积量相同，即完全无选择性；当 S 为 1 时，表明材料仅在生长区域沉积，而在非生长区域完全无沉积。效果优异的 AS-ALD 工艺，其 S 值接近 1[3]。在实际计算中，生长量通常以薄膜厚度来表示。如图 1(c)所示，经过多次 ALD 循环后，非生长区域也可能发生反应并生成薄膜，从而导致选择性降低[14]。

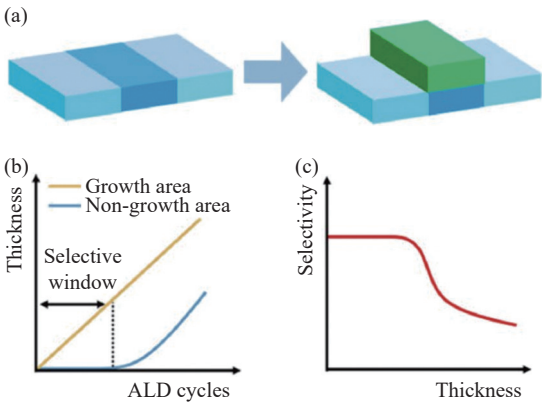

图 1 AS-ALD 工艺原理[13]。(a)工艺流程示意图；(b)选择性窗口示意图；(c)选择性与膜厚关系曲线

Fig. 1 Principle of AS-ALD process[13]. (a) Schematic diagram of the process flow; (b) schematic diagram of the selective window; (c) relationship curve between selectivity and film thickness

2 AS-ALD 工艺开发

随着 AS-ALD 技术的发展，研究人员对选择比和选择性窗口提出了更高要求。仅依赖材料表面特性的固有差异已无法满足高选择比和宽选择性窗口的需求，因此需借助外部辅助方法来进一步提升 AS-ALD 工艺的选择性。根据 AS-ALD 的原理

及式(1)可推断, 提高选择性的方法主要有两种: 一是降低薄膜在非生长区域的生长速率, 二是提高薄膜在生长区域的生长速率。基于此, 研究人员开发了两种主要的外部辅助方法: 一是表面钝化(或称表面抑制), 即通过引入抑制剂对非生长区域进行表面钝化, 而生长区域表面保持原有性状, 从而提高选择性; 二是表面活化(或称表面激活), 即通过引入活化剂使生长区域表面活化, 而非生长区域表面保持原有性状[15-16]。

简而言之, 根据其原理, 可将 AS-ALD 分为两大类: 一类仅依靠衬底材料表面特性的固有差异来实现选择性沉积, 被称为本征 AS-ALD; 另一类则通过钝化非生长区域表面或活化生长区域表面来提高选择比, 被称为外部辅助 AS-ALD。

2.1 本征 AS-ALD

如前所述, AS-ALD 的核心在于利用不同衬底材料表面的固有特性差异实现特定区域的选择性沉积。因此, 在 AS-ALD 工艺中合理选择衬底材料、薄膜材料及工艺条件, 是获得理想 AS-ALD 效果的关键。本征 AS-ALD 的部分工艺条件如表 1 所示。

表 1 本征 AS–ALD 的部分工艺条件总结

Table 1 Summary of selected process conditions for intrinsic AS-ALD

沉积薄膜	前驱体源	共反应物	生长区域	非生长区域	沉积温度/℃	选择比	选择性窗口	参考文献
MnO_x	$Mn(EtCp)_2$	H_2O	Pt	SiO_2	125	0.50	10次循环	[17]
Ta_2O_5	$Ta(OEt)_5$	O_3	MnO_2、SiO_2、Ta_2O_5	Al_2O_3、HfO_2	200	~1.00	200次循环	[18]
ZnO	DEZ	H_2O	SiO_2	a-Si:H	100	0.96	80次循环	[19]
Al_2O_3	DMAI	H_2O	多晶SnO_2	TiO_2(100)	150	—	—	[20]
Al_2O_3	TMA	H_2O	$MoSe_2$	MoS_2	170	—	—	[21]
HfO_2	TDMAHf	H_2O	$MoSe_2$	MoS_2	170	—	—	[21]
Ru	$Ru(C_7H_9)(C_7H_7O)$	O_2	$MoSe_2$	MoS_2	200	—	—	[21]
Sb_2Se_3	$Sb(OC_2H_5)_3$	$[(CH_3)_3Si]_2Se$	$MoSe_2$	MoS_2	70	—	—	[21]
HZO	$HfCp(NMe_2)_3$、$ZrCp(NMe_2)_3$	O_2	Pt、Ru、TiN	SiO_2、Si	250	1.00	300次循环	[22]
AlN	TMA	NH_3	AlN	SiO_2	350	0.93	230次循环	[23]
ZnS	Zn	S	Ti、TiO_2	SiO_2、Al_2O_3	450	1.00	250次循环	[24]
Ru	$Ru_2\{\mu_2\text{-}\eta^3\text{-}N(t\text{Bu})\text{-}C(H)\text{-}C(i\text{Pr})\}(CO)_6$	H_2O	Si	SiO_2、Al_2O_3、石墨烯	150	—	500次循环	[25]
Co	$Co(^{tbu2}DAD)_2$	NH_3	Pt、Cu	SiO_2	—	—	—	[26]

如表 1 和图 2 所示, Li 等[17] 研究了氧化锰(MnO_x)在金属及氧化硅(SiO_2)衬底上的本征 AS-ALD 工艺。如图 2(a)所示, 首先通过光刻制备图案化衬底, 随后开展 AS-ALD 工艺研究。研究结果表明, AS-ALD 的选择性与金属-氧化物之间的电负性差异呈负相关, 如图 2(b)所示。这主要是因为在 AS-ALD 工艺中前驱体通过与衬底表面发生化学键合来实现化学吸附, 而化学键合受衬底材料和沉积材料电负性差异的影响: 电负性差异越小, 反应势垒越低, 沉积越容易。反之, 电负性差异越大, 反应势垒越高, 沉积越困难。此外, Li 等[18] 还研究了氧化钽(Ta_2O_5)在氧化锰(MnO_2)、SiO_2、氧化钽(Ta_2O_5)、氧化铝(Al_2O_3)和氧化铪(HfO_2)等多种氧化物衬底上的本征 AS-ALD 工艺, 如图 2(c)所示。结果表明, 由于衬底材料的酸碱性不同, 其表面羟基状态也存在差异。与酸性氧化物相比, 碱性氧化物具有更短的羟基键长和更强的键序, 这会抑制键的断裂以及后续通过氢转移来实现的化学吸附。

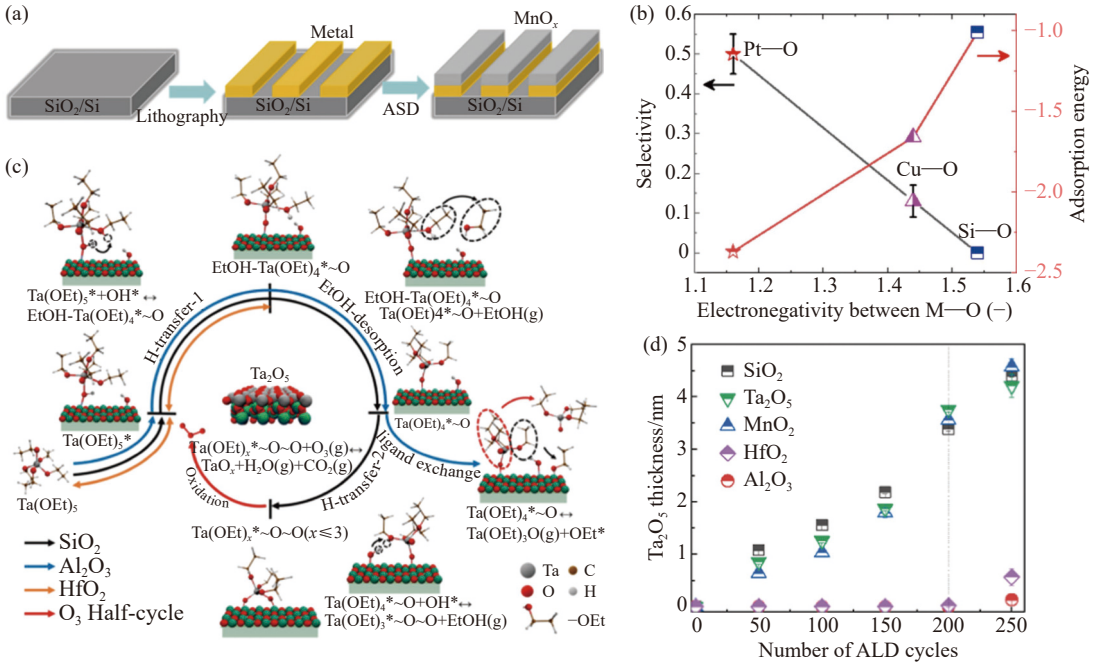

图 2　本征 AS-ALD。(a)在通过光刻形成的图案化金属/氧化硅衬底上进行 AS-ALD 的示意图[17]；(b)选择性与吸附能随金属-氧化物电负性差异的变化关系[17]；(c)Ta_2O_5 在 SiO_2、Al_2O_3 和 HfO_2 衬底上的全反应路径[18]；(d)200 ℃ 生长温度下，Ta_2O_5 在 SiO_2、Ta_2O_5、MnO_2、HfO_2 和 Al_2O_3 衬底上的厚度与 ALD 循环次数的关系[18]

Fig. 2 Intrinsic AS-ALD. (a) Schematic diagram of AS-ALD on patterned metal/SiO_2 substrates formed via photolithography[17]; (b) relationship between selectivity and adsorption energy as a function of metal-oxide electronegativity differences[17]; (c) full reaction pathways of Ta_2O_5 on SiO_2, Al_2O_3, and HfO_2 substrates[18]; (d) relationship between Ta_2O_5 thickness and number of ALD cycles on SiO_2, Ta_2O_5, MnO_2, HfO_2, and Al_2O_3 substrates at a growth temperature of 200 ℃[18]

因此，前驱体更易通过化学吸附沉积于 MnO_2、SiO_2 和 Ta_2O_5 等酸性表面，从而呈现线性生长，而 Al_2O_3 和 HfO_2 等碱性表面则会抑制 ALD 反应的发生，导致成核延迟，如图 2(d)所示。

2.2　外部辅助 AS-ALD

根据原理与作用区域的不同，外部辅助 AS-ALD 可进一步划分为两类：(1)通过钝化非生长区域表面，抑制薄膜在该区域的沉积，如图 3(a)所示；(2)通过活化生长区域表面，促进薄膜在该区域的沉积，如图 3(b)所示。

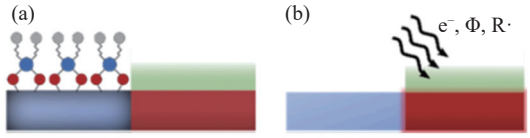

图 3　外部辅助 AS-ALD。(a)区域钝化 AS-ALD 示意图[16]；(b)区域活化 AS-ALD 示意图[16]

Fig. 3 External auxiliary AS-ALD. (a) Schematic diagram of region passivation AS-ALD[16]; (b) schematic diagram of region activation AS-ALD[16]

2.2.1　表面钝化 AS-ALD

在表面钝化 AS-ALD 中，最常用的方法是利用自组装单分子层(self-assembled monolayers, SAMs)来对非生长区域进行钝化[27]。SAMs 是一种由两亲分子构成的有机膜，一端可选择性地与衬底表面的活性基团结合，占据 ALD 反应的活性位点，另一端则具有对 ALD 反应呈化学惰性的基团，能够阻止 ALD 前驱体与衬底发生反应，抑制其在衬底表面的成核与生长，从而实现 AS-ALD[28]。如表 2 所示，我们总结了利用 SAMs 来钝化非生长区域的 AS-ALD 的部分工艺，其中各英文缩写对应的全称详见对应参考文献。

如表 2 和图 4(a)所示，Chang 等[29]采用 1H,1H,2H,2H-全氟癸基膦酸(1H,1H,2H,2H-perfluorodecylphosphonic acid, FC10PA)SAMs 作为抑制剂，对钴(Co)表面进行钝化，并在 Co/SiO_2 图案化衬底上通过 AS-ALD 生长了 Al_2O_3 薄膜。如图 4(b)所示，由于 FC10PA 在 SiO_2 衬底上的黏附性较差，因此仅 Co 表面被 FC10PA 钝化。在 AS-

表 2　采用 SAMs 作为抑制剂进行 AS-ALD 的部分工艺总结

Table 2 Summary of the AS-ALD process segment using SAMs as inhibitors

SAMs	沉积薄膜	前驱体源	共反应物	生长区域	非生长区域	沉积温度/℃	选择性窗口	选择比	参考文献
FC10PA	Al_2O_3	TMA	H_2O	SiO_2	Co	130	10次循环	～1.00	[29]
DDPA	Al_2O_3	TMA	H_2O	SiO_2	Cu	150	28次循环	1.00	[30]
DDT	Al_2O_3	TMA	H_2O	SiO_2	Cu	120	5次循环	＞0.90	[31]
DDT	ZnO	DEZ	H_2O	SiO_2	Cu	120	100次循环	＞0.90	[31]
ODPA	Al_2O_3	TMA	H_2O	SiO_2	HfO_2	120	25次循环	＞0.90	[32]
ODPA	Al_2O_3	TMA	H_2O	SiO_2	Ta_2O_5	120	25次循环	＞0.90	[32]
ODPA	ZnO	DEZ	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	120	75次循环	＞0.90	[32]
ODPA	ZnO	DEZ	H_2O	SiO_2	Ta_2O_5	120	50次循环	＞0.90	[32]
ODPA	ZnO	DEZ	H_2O	SiO_2	HfO_2	120	25次循环	＞0.90	[32]
ODPA	ZnO	DEZ	H_2O	SiO_2	TiO_2	120	25次循环	＞0.90	[32]
SA	ZnO	DEZ	H_2O	Si	Cu	70	40次循环	—	[33]
DDTS	SiO_2	DIPAS	O_3	a-C	Si	150	30次循环	1.00	[34]
C8-PA	SiO_2	HCDS	H_2O	SiO_2	TiN、W	100	—	—	[35]
ODT	TiO_2	$TiCl_4$	H_2O	Pt	Au	150	120次循环	—	[36]
FDTMS	Ru	$Ru(TMM)CO_3$	O_2	TiN	SiO_2	220	20次循环	＞0.90	[37]
TMODS	Ru	$Ru(TMM)CO_3$	O_2	TiN	SiO_2	220	50次循环	＞0.99	[37]
ODPA	Ru	EBECHRu	O_2	SiO_2	TiN	250	250次循环	1.00	[38]
ODPA	Ru	EBECHRu	O_2	SiO_2	W	250	150次循环	1.00	[38]

ALD 工艺过程中，由于 FC10PA 具有氟烷基结构，表现出较低的表面能和较强的双疏性，因此亲水性的 Al_2O_3 薄膜仅沉积于 SiO_2 表面，如图 4(c)～(e)所示。Lee 等[38]对比了十八烷基膦酸(octadecylphosphonic acid, ODPA)、辛基膦酸(octylphosphonic acid, OPA)、乙基膦酸(ethylphosphonic acid, EPA)和苯基膦酸(phenylphosphonic acid, PPA)等 4 种不同的 SAMs 对 TiN 和 W 的钝化效果。如图 4(f)～(h)所示，相较于 OPA、EPA 和 PPA，具有相对较长烷基链的 ODPA 表现出更优的钝化性能。Liu 等[32]采用 ODPA 作为抑制剂，研究了其对不同介质(SiO_2、Al_2O_3、HfO_2、TiO_2、Ta_2O_5)的钝化性能。如图 4(i)所示，经 ODPA 处理 48 h 后，Al_2O_3、HfO_2、TiO_2 和 Ta_2O_5 表面均形成了钝化层，而 SiO_2 表面未形成钝化层。这一现象导致氧化锌(ZnO)薄膜在 Al_2O_3、HfO_2、TiO_2 和 Ta_2O_5 表面的生长受到抑制，而 SiO_2 表面则未受影响。

尽管 SAMs 已被广泛应用于 AS-ALD 工艺中的非生长区域表面钝化，但这种材料也存在明显缺陷：(1)SAMs 通常具有长脂肪链结构，易受后续工艺条件和尺寸效应的限制，难以满足 10 nm 以下器件的制备需求；(2)SAMs 分子尺寸较大且挥发性较差，通常需通过溶液浸渍法对衬底进行长时间(超过 24 h)的处理，这不仅降低了工艺效率，还与后续的气相工艺不兼容；(3)更重要的是，SAMs 与高温 ALD 工艺的兼容性较差，在工艺过程中有机分子易分解并释放气体，这对 ALD 工艺极为不利；(4)在完成 AS-ALD 工艺后，通常还需采用湿法处理以去除 SAMs，此步骤不仅与 ALD 工艺不兼容，还可能因去除不彻底而导致有机分子残留。

针对上述问题，研究人员尝试用小分子抑制剂(small molecule inhibitors, SMIs)来替代 SAMs，用于钝化非生长区域表面。SMIs 具有与 SAMs 相似的

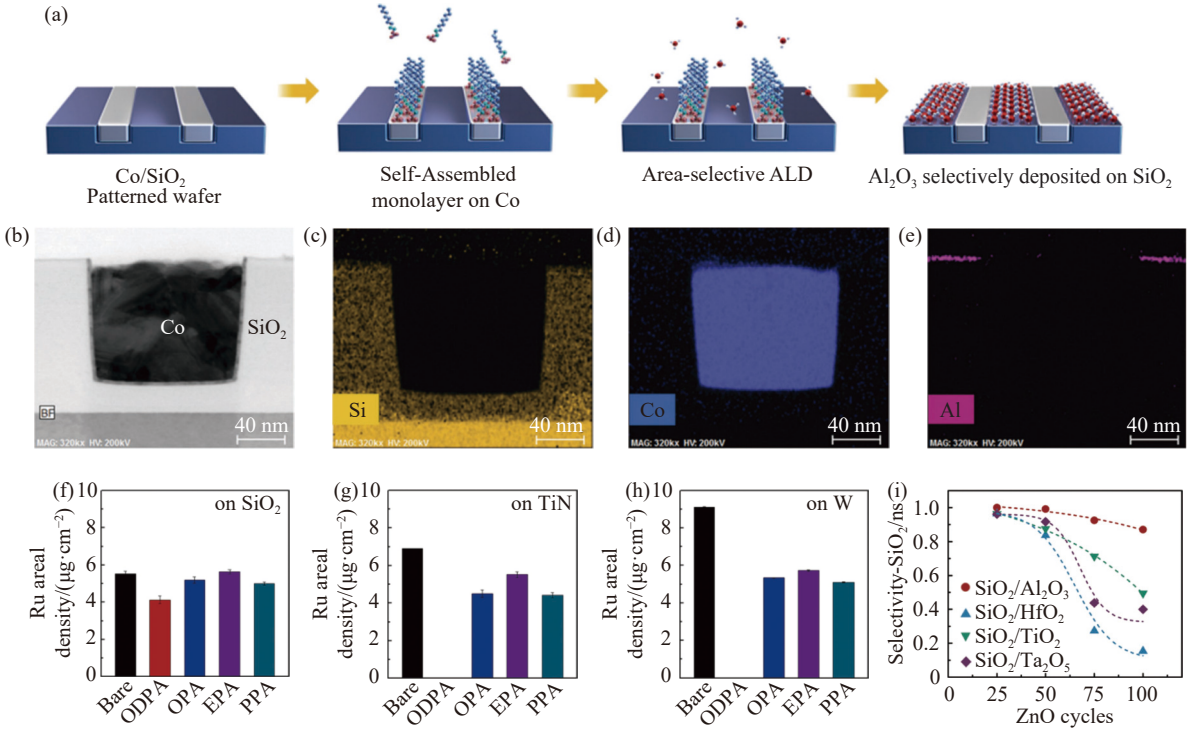

图 4　采用 SAMs 作为抑制剂的 AS-ALD。(a)使用经 FC10PA 处理的 Co/SiO_2 图案化晶片的 AS-ALD 工艺示意图[29]；(b)在经 FC10PA 处理的 Co/SiO_2 图案化衬底上生长 10 次循环 Al_2O_3 的横截面透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)图像[29]；(c)～(e)在经 FC10PA 处理的 Co/SiO_2 图案化衬底上生长 10 次循环 Al_2O_3 的 Si、Co 和 Al 元素的能量色散 X 射线光谱仪(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)图[29]；(f)～(h)在未经 SAMs 处理和经 SAMs 处理的 SiO_2、TiN 和 W 衬底上生长 100 次循环 ALD Ru 后的 Ru 面密度[38]；(i)ZnO 在 SiO_2 和金属氧化物(非生长表面, ns)之间的选择性[32]

Fig. 4　AS-ALD using SAMs as inhibitors. (a) Schematic diagram of the using FC10PA-treated Co/SiO_2 patterned wafers[29]; (b) cross-sectional TEM image of Al_2O_3 after 10 cycles growth on Co/SiO_2 patterned substrates with FC10PA-treated surfaces[29]; (c) - (e) EDS maps of Si, Co, and Al elements in Al_2O_3 after 10 cycles grown on the Co/SiO_2 patterned substrates with FC10PA SAM-treated surfaces[29]; (f) - (h) Ru areal density following 100 Ru ALD cycles on SiO_2, TiN, and W substrates with and without SAM treatment[38]; (i) selectivity of ZnO between SiO_2 and metal oxides (nongrowth surface, ns)[32]

特性，但其分子尺寸更小且挥发性更高，可通过气相法对衬底进行快速简便的处理，易与气相沉积工艺集成，具备应用于大规模生产的潜力。因此，SMIs 被认为是 SAMs 的优良替代品[39-43]。利用 SMIs 钝化非生长区域的 AS-ALD 的部分工艺总结如表 3 所示，其中各英文缩写对应的全称详见对应文献。

如图 5(a)所示，Lee 等[50] 采用一种常见的 ALD 硅源——二(异丙基氨基)硅烷(Di (isopropylamino) silane, DIPAS)作为抑制剂，用于钝化非生长区域的 SiO_2 表面，并对比分析四二甲氨基铪(tetrakis (dimethylamino) hafnium (IV), TDMAHf)、叔丁醇铪($Hf(O^tBu)_4$)和四氯化铪($HfCl_4$)3 种不同的铪前驱体在 TiN/SiO_2 图案化衬底上生长 HfO_2 薄膜的效果差异，如图 5(b)～(g)所示。结果表明，采用 $Hf(O^tBu)_4$ 和 $HfCl_4$ 作为前驱体时可获得到良好的 AS-ALD 效果，而使用 TDMAHf 作为前驱体时无法实现 AS-ALD。如图 5(h)所示，Balasubramanyam 等[54] 采用乙酰丙酮作为 SMIs 钝化 Al_2O_3 衬底，并在 Al_2O_3/SiO_2 图案化衬底上通过 AS-ALD 工艺生长 WS_2 薄膜。由图 5(i)可以看出，乙酰丙酮有效抑制了 WS_2 薄膜在 Al_2O_3 表面的生长，而 SiO_2 区域未受影响，最终实现了 WS_2 薄膜在 Al_2O_3/SiO_2 图案化衬底上对 SiO_2 区域的选择性沉积。

与 SAMs 相比，SMIs 在工艺过程中避免了液体化学试剂的使用，具有处理时间较短、与后续工艺的兼容性好等优点，但在 AS-ALD 工艺完成后，通常需要采用等离子体刻蚀等方法去除 SMIs。若处理不当，极易导致衬底损伤。因此，除了使用类似 SAMs 或 SMIs 的抑制剂来钝化非生长区域外，也有研究人员从 ALD 工艺本身出发，探索更为便

表 3　采用 SMIs 作为抑制剂进行 AS-ALD 的部分工艺总结

Table 3　Summary of the AS-ALD process segment using SMIs as inhibitors

SMIs	沉积薄膜	前驱体源	共反应物	生长区域	非生长区域	沉积温度/℃	选择性窗口	选择比	参考文献
苯胺、吡咯	Al_2O_3	DMAI	H_2O	SiO_2	Cu	150	125次循环	0.999	[44]
MSA	Al_2O_3	DMAI	H_2O	SiO_2	Cu	150	35次循环	0.980	[45]
MSA	Al_2O_3	DMAI	H_2O	TiO_2	Cu	150	35次循环	0.970	[45]
MSA	Al_2O_3	DMAI	H_2O	Ru	Cu	150	35次循环	0.990	[45]
TMPS	Al_2O_3	TEA	H_2O	Cu	SiO_2	150	30次循环	0.980	[46]
BDMADMS、DMATMS	Al_2O_3	DMAI	H_2O	SiN_x	SiO_2	150	50次循环	＞0.900	[47-49]
DIPAS	HfO_2	$Hf(O^tBu)_4$	H_2O	TiN	SiO_2	150	30次循环	＞0.800	[50]
DIPAS	HfO_2	$HfCl_4$	H_2O	TiN	SiO_2	200	20次循环	＞0.800	[50]
DES	HfO_2	TDMAHf	H_2O	SiO_2	Cu	275	25次循环	1.000	[51]
DES	HfO_2	TDMAHf	H_2O	TiN	Cu	275	25次循环	0.980	[51]
NHCs	ZnO	DEZ	H_2O	SiO_2	Au	—	35次循环	0.890	[52]
苯胺	TaN	TBTDMT	Ar-H_2等离子体	Al_2O_3	Ru	250	—	～0.900	[53]
乙酰丙酮	WS_2	BTBMW	H_2S等离子体	SiO_2	Al_2O_3	250	20次循环	～0.950	[54]
DMATMS	Ru	$Ru(TMM)CO_3$	O_2	TiN	SiO_2	220	30次循环	0.900	[37]
UDA	Ru	EBECHRu	O_2	SiO_2	TiN	250	140次循环	—	[55]
MSDS	Ru	二羰基双(5-甲基-2,4-己二酮基)钌	H_2O	Cu	SiO_2	283	100次循环	1.000	[56]
3DMAS	Ru	二羰基双(5-甲基-2,4-己二酮基)钌	H_2O	Cu	SiO_2	283	75次循环	0.820	[56]
DMATMS	Ru	TRuST	O_2	Mo	SiO_2	230	100次循环	1.000	[57]

捷、洁净的 AS-ALD 工艺。如图 6(a)所示, Li 等[58]通过在常规 ALD 工艺后增加一个原位还原步骤, 设计了流程为“还原—吸附—氧化”的 ALD 工艺, 提高了 Ta_2O_5 在 SiO_2/Cu 图案化衬底上的 AS-ALD 选择性。如图 6(b)所示, 在常规 ALD 中, 氧化物与金属单质表面存在固有特性差异, Ta_2O_5 会选择性沉积在 SiO_2 上。然而, 随着循环次数的增加, 选择性会逐渐降低。如图 6(c)所示, 若增加一步原位还原步骤, 则可抑制 Cu 表面的氧化, 从而有效阻碍 Ta_2O_5 在 Cu 上的成核, 拓宽 Ta_2O_5 在 SiO_2/Cu 图案化衬底上的选择性窗口。如图 6(d)～(f)所示, Chou 等[59]通过在常规 ALD 工艺中引入射频偏压, 提升了 Al_2O_3 和 AlN 在 SiO_2/Pt 图案化衬底上进行 AS-ALD 的选择性, 并拓宽了选择性窗口: Pt 衬底上 Al_2O_3 和 AlN 的 ALD 生长受到显著抑制, 选择性窗口高达 100 次循环, 选择比达到 1。

2.2.2　表面活化 AS-ALD

与表面钝化 AS-ALD 相比, 表面活化 AS-ALD 的研究相对较少。Singh 等[60]以 O_2 作为 ALD 反应的共反应物, 利用 O_2 在贵金属表面发生的催化解离来对贵金属表面进行活化, 从而在氧化物/贵金属图案化衬底上实现了 AS-ALD, 如图 7(a)所示。由于所用的叔丁基二茂铁(tert-butylferrocene, TBF)前驱体活性较低, 通常需配合强氧化性的共反应物(如 O_2)来促进 ALD 反应的发生。当 O_2 与贵金属(如 Pt)接触时会在其表面发生催化解离并生成反应性氧(O*), 从而活化贵金属表面, 而在氧化物(如 SiO_2)表面不会发生类似的催化解离反应。因

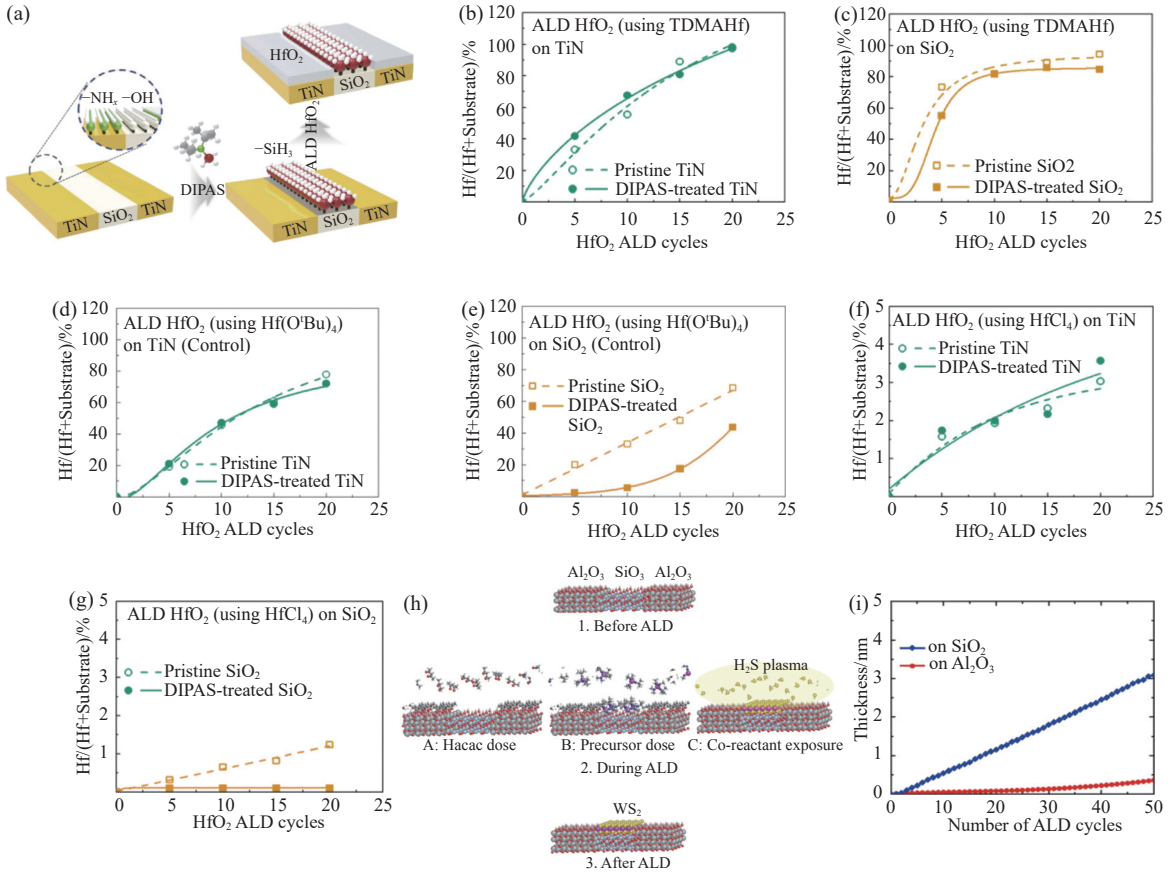

图 5　采用 SMIs 作为抑制剂的 AS-ALD。(a)在经 DIPAS 处理的 TiN/SiO_2 图案化衬底上通过 AS-ALD 生长 HfO_2 的工艺过程示意图[50]；以 TDMAHf 作为前驱体，在经 DIPAS 处理与未经 DIPAS 处理的(b)TiN、(c)SiO_2 衬底上生长 HfO_2 的生长曲线[50]；以 $Hf(O^tBu)_4$ 作为前驱体，在经 DIPAS 处理与未经 DIPAS 处理的(d)TiN、(e)SiO_2 衬底上生长 HfO_2 的生长曲线[50]；以 $HfCl_4$ 作为前驱体，在经 DIPAS 处理与未 DIPAS 经处理的(f)TiN、(g)SiO_2 衬底上生长 HfO_2 的生长曲线[50]；(h)在经乙酰丙酮处理的 Al_2O_3/SiO_2 图案化衬底上通过 AS-ALD 生长 WS_2 的工艺过程示意图[54]；(i)在经乙酰丙酮处理的 Al_2O_3/SiO_2 衬底上生长 WS_2 的生长曲线[54]

Fig. 5 AS-ALD using SMISs as inhibitors. (a) Schematic diagram of the HfO_2 growth process via AS-ALD on TiN/SiO_2 patterned substrates treated with DIPAS[50]; growth curves of HfO_2 deposited on DIPAS-treated and untreated (b) TiN, (c) SiO_2 substrates using TDMAHf as precursor[50]; growth curves of HfO_2 grown on DIPAS-treated and untreated (d) TiN and (e) SiO_2 substrates using $Hf(O^tBu)_4$ as the precursor[50]; growth curves of HfO_2 deposited on DIPAS-treated and untreated (f) TiN and (g) SiO_2 substrates using $HfCl_4$ as the precursor[50]; (h) schematic diagram of the process for growing WS_2 via AS-ALD on acetylacetone-treated Al_2O_3/SiO_2 patterned substrates[54]; (i) growth curves of WS_2 deposited on acetylacetonite-treated Al_2O_3/SiO_2 substrates[54]

此，在后续的 ALD 工艺中，Fe_2O_3 会选择性地沉积在被 O_2 活化的 Pt 表面，如图 7(b)～(d)所示。

Zhang 等[61]通过紫外线照射来活化碳氧化硅(SiOC)表面，并生成高反应活性的羟基(—OH)基团，如图 7(e)所示。随后，在 SiOC/Cu 图案化衬底上通过 AS-ALD 选择性生长金属单质铱(Ir)。如图 7(f)～(h)所示，Ir 选择性地沉积在经活化的 SiOC 表面，而未在 Cu 表面表现出沉积行为。

2.2.3　其他外部辅助 AS-ALD

无论是通过引入抑制剂钝化非生长区域，还是通过引入活化剂激活生长区域，随着循环次数的增加，在非生长区域最终都会发生薄膜生长，导致选择性的丧失。

为解决这一问题，Wang 等[62]将 ALD 工艺与原子层刻蚀(atomic layer etching, ALE)工艺相结合，对 AS-ALD 进行缺陷校正，进一步拓宽了 AS-ALD 的选择性窗口。如图 8(a)所示，Song 等[63]通过“ALD+ALE”超循环，在 SiO_2/Si 图案化衬底上实现了高选择性且宽选择性窗口的 AS-ALD。由图 8(b)可见，与仅采用 ALD 的工艺相比，“ALD+ALE”能

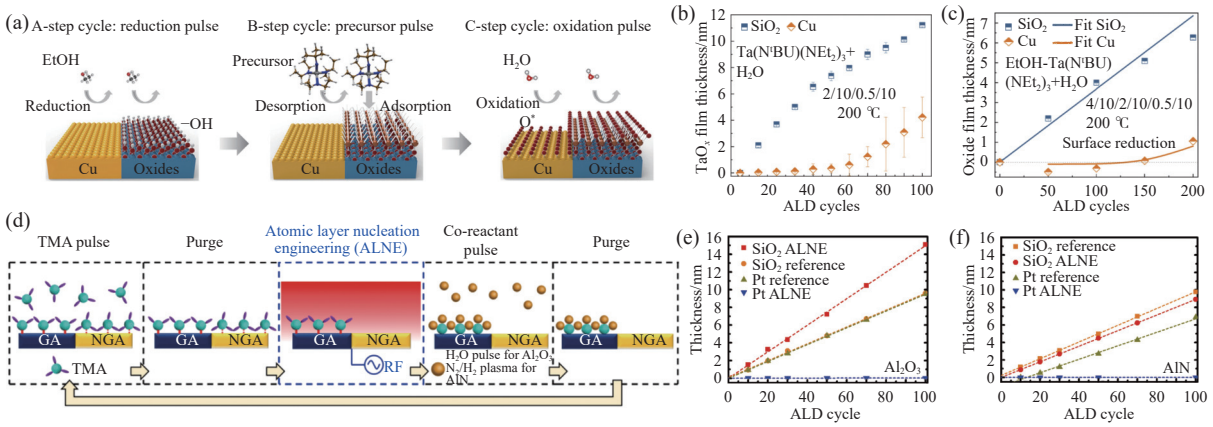

图 6　其他 AS-ALD。(a)在常规 ALD 工艺中引入原位还原后, Ta_2O_5 在 SiO_2/Cu 图案化衬底上的 AS-ALD 工艺过程示意图[58]; (b)常规 ALD 工艺下以及(c)在常规 ALD 工艺中引入原位还原后, Ta_2O_5 在 SiO_2 和 Cu 衬底上的 ALD 生长曲线[58]; (d)在常规 ALD 工艺中引入射频偏压后, Al_2O_3 和 AlN 在 SiO_2/Pt 图案化衬底上的 AS-ALD 工艺过程示意图[59]; 引入和未引入射频偏压时, (e)Al_2O_3 和(f)AlN 在 SiO_2 和 Pt 衬底上的 ALD 生长曲线[59]

Fig. 6 Other AS-ALD. (a) Schematic diagram of the AS-ALD process for depositing Ta_2O_5 on patterned SiO_2/Cu substrates after introducing in-situ reduction into the conventional ALD process[58]; ALD growth curves of Ta_2O_5 on SiO_2 and Cu substrates under (b) conventional ALD conditions and (c) after introducing in-situ reduction into conventional ALD[58]; (d) schematic diagram of the AS-ALD process for Al_2O_3 and AlN on SiO_2/Pt patterned substrates with and without RF bias introduced during conventional ALD[59]; ALD growth curves of (e) Al_2O_3 and (f) AlN on SiO_2 and Pt substrates with and without RF bias introduction[59]

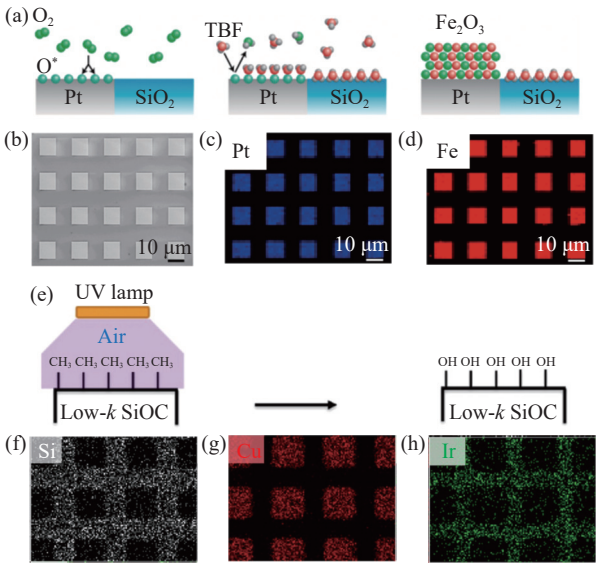

图 7　表面活化 AS-ALD。(a)通过 O_2 激活 Pt 衬底, 使 Fe_2O_3 在 Pt/SiO_2 图案化衬底表面进行 AS-ALD 的工艺过程示意图[60]; (b)样品的扫描电子显微镜图[60]; 样品中(c)Pt、(d)Fe 的分布[60]; (e)通过紫外线照射激活 SiOC 衬底的示意图[61]; 样品中(f)Si、(g)Cu、(h)Ir 的分布[61]

Fig. 7 Surface-activated AS-ALD. (a) Schematic diagram of the AS-ALD growth of Fe_2O_3 on a Pt/SiO_2 patterned substrate surface through O_2 activation of the Pt substrate[60]; (b) scanning electron microscope image of the sample[60]; distribution of (c) Pt and (d) Fe on the sample[60]; (e) schematic diagram of SiOC substrate activation via ultraviolet irradiation[61]; distribution of (f) Si, (g) Cu, and (h) Ir on the sample[61]

够确保非沉积区域的洁净, 且工艺过程不受选择性窗口的限制。Soares 等[64] 和 Lee 等[65] 也针对“ALD+ALE”超循环提升 AS-ALD 选择性并拓宽其选择性窗口的问题进行了研究。此外, Gertsch 等[66] 的研究表明采用“ALD+ALE”超循环制备薄膜, 可有效改善薄膜质量并提升其致密性。

3　AS-ALD 的应用

AS-ALD 技术主要应用于集成电路领域, 例如硅通孔(through-silicon via, TSV)中扩散阻挡层的沉积。如图 9(a)所示, TSV 是连接两层 Cu 互连线的短垂直导体。在填充 TSV 实现 Cu 互连之前, 通常需要先沉积一层扩散阻挡层以防止 Cu 扩散至衬底中。然而, 为了使电子顺利通过 Cu 互连通道, 又须将 TSV 底部的扩散阻挡层去除。为此, Mori 等[67] 首先采用十二硫醇(dodecanethiol, DDT)作为 SAMs 对 TSV 底部的 Cu 表面进行钝化, 随后通过 AS-ALD 在 TSV 侧壁制备厚度约为 2 nm 的 ZnO 作为扩散阻挡层, 接着通过等离子体氢气去除 TSV 底部的 DDT 钝化层, 利用 ALD 制备厚度约为 4 nm 的 Ru 作为 Cu 的种子层, 并通过溅射填充 Cu, 最后进行退火处理。如图 9(b)所示, 经 DDT 处理后的 Cu 表面对 ZnO 薄膜的沉积表现出明显的抑制作用,

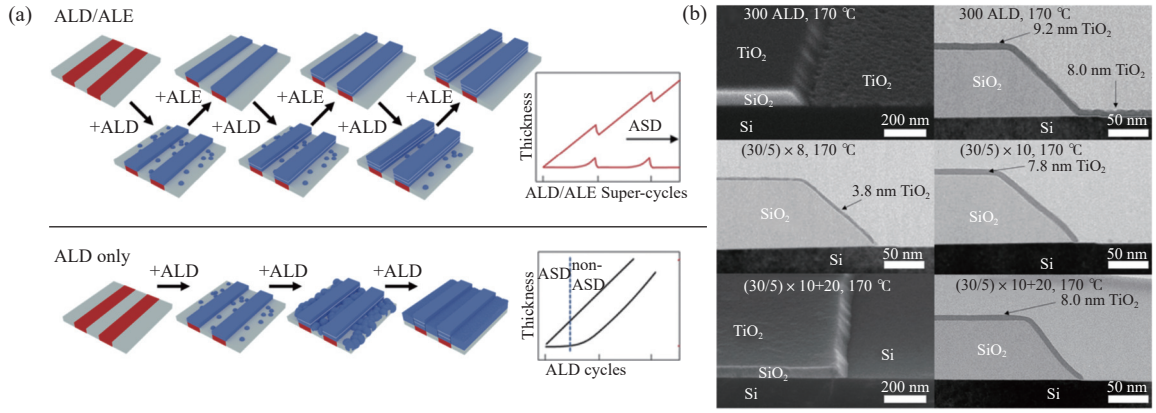

图 8　采用 ALD 和 ALE 结合的方式进行的 AS-ALD。(a)ALD 与 ALD+ALE 工艺过程对比[63]；(b)ALD 与不同循环次数的 ALD+ALE 样品 SEM 图和截面 TEM 图[63]

Fig. 8　AS-ALD via the combination of ALD and ALE. (a) Comparison of ALD and ALD + ALE processes[63]; (b) SEM images and cross-section TEM images of ALD and ALD + ALE samples with varying cycle numbers[63]

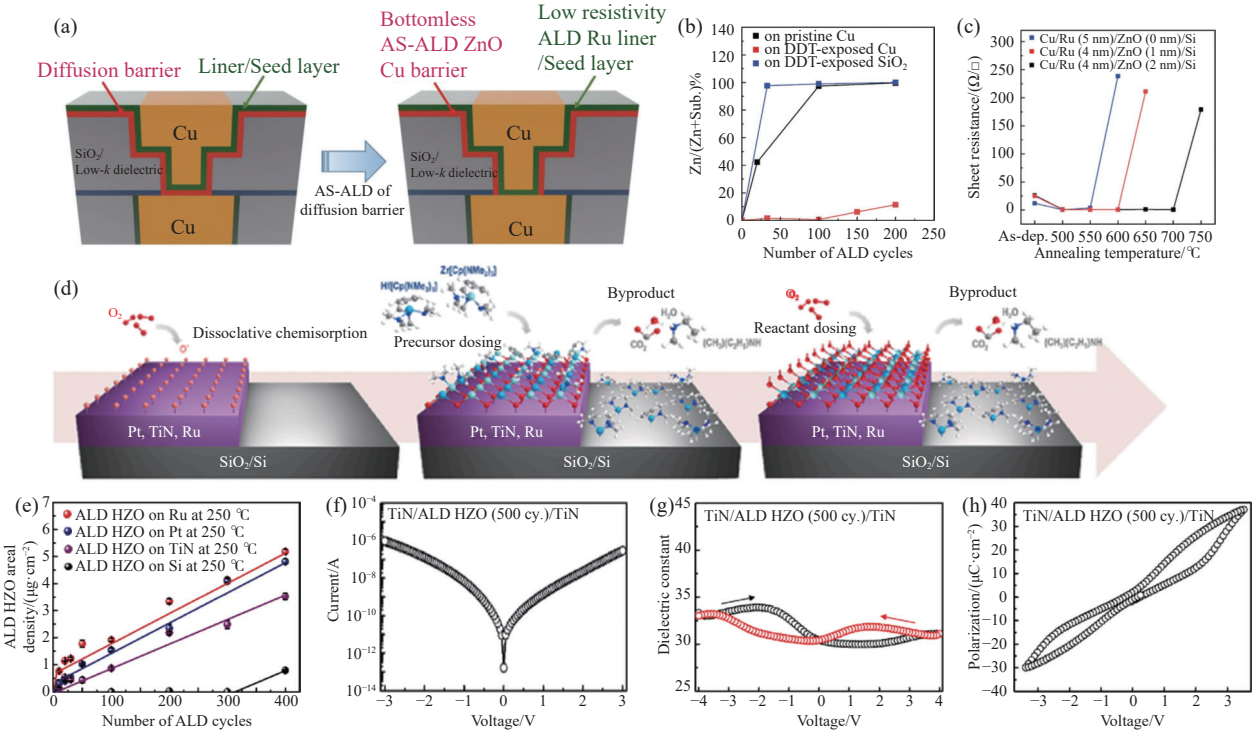

图 9　AS-ALD 的应用。(a)常规 TSV 工艺与引入 AS-ALD 的 TSV 工艺的对比[67]；(b)在经 DDT 处理与未经 DDT 处理的 Cu 和 SiO_2 上沉积 ZnO 的生长曲线[67]；(c)Cu/Ru/ZnO/Si 退火温度与电阻的关系曲线[67]；(d)介电/金属图案化衬底表面 HZO 薄膜沉积的固有 AS-ALD 工艺示意图[22]；(e)HZO 薄膜在 Ru、Pt、TiN 和 Si 衬底上的生长曲线[22]；(f)TiN/HZO/TiN 的电流-电压特性曲线[22]；(g)TiN/HZO/TiN 的介电常数-电压特性曲线[22]；(h)TiN/HZO/TiN 的极化-电压特性曲线[22]

Fig. 9　Applications of AS-ALD. (a) Comparative of the conventional TSV process and the TSV process with AS-ALD[67]; (b) growth curves of ZnO deposited on DDT-treated and untreated Cu and SiO_2[67]; (c) relationship between annealing temperature and resistance of Cu/Ru/ZnO/Si[67]; (d) inherent AS-ALD process diagram for depositing HZO film on the surface of a dielectric/metal patterned substrate[22]; (e) growth curves of HZO films on Ru, Pt, TiN, and Si substrates[22]; (f) current-voltage curve of TiN/HZO/TiN[22]; (g) dielectric constant-voltage curve of TiN/HZO/TiN[22]; (h) polarization-voltage curves of TiN/HZO/TiN[22]

而 ZnO 在 SiO_2 表面的生长则未受影响，选择性窗口高达 100 次循环。此外，图 9(c)表明，仅沉积在 SiO_2 表面而不沉积在 Cu 表面的 ZnO 扩散阻挡层具有较低的电阻率，能够实现低通孔电阻，并且在

700 ℃下退火后, 导电性能仍可保持稳定。这一工作体现了 AS-ALD 在半导体器件制备中的成功应用。

除了用于沉积 TSV 中的扩散阻挡层之外, Kim 等[22] 还通过本征 AS-ALD 制备了高质量的铪锆氧($Hf_{1-x}Zr_xO_2$, HZO)薄膜(图 9(d))。如图 9(e)所示, 无须使用任何抑制剂或活化剂, HZO 薄膜在 Si 表面表现出长达 300 次循环的生长延迟, 而在金属(Ru、Pt)和 TiN 表面则无生长延迟。因此, 在 Si 衬底上制备 TiN 电极后, 可通过 AS-ALD 在 TiN 表面选择性地沉积 HZO 薄膜。测试结果表明, 所制备的 TiN/HZO/TiN 器件具有优异的性能: 在+3 V 电压下的漏电流仅有 300 nA(图 9(f)); 在 0 V 电压下介电常数超过 30(图 9(g)); 另外, 器件还表现出显著的反铁电特性(图 9(h))。

4 总结

本文对 AS-ALD 的工艺原理和工艺开发进展进行了系统综述。基于其原理, AS-ALD 主要分两类: 利用衬底表面固有差异实现的本征 AS-ALD 和通过钝化非生长区域或活化生长区域来实现的外部辅助 AS-ALD。其中, 本征 AS-ALD 的选择比较低, 但无须引入额外化学试剂, 可避免杂质污染。外部辅助主要通过两种途径来实现: 通过引入抑制剂来钝化非生长区域, 或通过引入活化剂来激活生长区域。

在引入抑制剂钝化非生长区域方面, 对 SAMs 和 SMIs 的研究较为广泛, 工艺相对成熟, 但仍存在处理时间较长、与后道气相工艺兼容性较差、易残留污染等问题。此外, 有机分子在高温 ALD 工艺中易分解, 可能对 ALD 工艺氛围造成污染。在引入活化剂激活生长区域方面, 由于衬底材料的限制, 研究相对较少, 工艺开发尚不充分。将 ALD 与 ALE 结合形成“ALD+ALE”超循环, 是实现高选择性和宽选择性窗口 AS-ALD 的一种新方法, 但在实际工艺运行中仍面临一定挑战: 若在同一腔室内进行 ALD 和 ALE, 可能存在交叉污染的风险; 若分腔室进行, 样品在传输过程中可能受到污染。

在应用方面, AS-ALD 主要应用于集成电路领域, 其中较为成熟的应用是 TSV 工艺中扩散阻挡层的制备。此外, 也有研究人员将 AS-ALD 应用于铁电材料的制备等领域。

总体而言, AS-ALD 在工艺开发与具体应用中仍存在以下方向需要进一步探索: (1)开发更为清洁的AS-ALD 工艺, 避免引入难以去除的抑制剂。(2)开发具有高选择性和宽选择性窗口的 AS-ALD 工艺。(3)解决 AS-ALD 工艺过程中遇到的实际问题, 例如高纵深比衬底边角的保形沉积。(4)拓展应用范围, 探索 AS-ALD 在更多材料和器件中的潜在应用价值。

参考文献:

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

[2] CHEN R, GU E, CAO K, et al. Area selective deposition for bottom-up atomic-scale manufacturing[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2024, 199: 104173.

[3] PARSON G, CLARK R. Area-selective deposition: fundamentals, applications, and future outlook[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(12): 4920-4953.

[4] FANG M, HO J. Area-selective atomic layer deposition: conformal coating, subnanometer thickness control, and smart positioning[J]. ACS Nano, 2015, 9(9): 8651-8654.

[5] CLERIX J, WARAD L, HUNG J, et al. 300 mm-wafer metrology for area-selective deposition in nanoscale patterns: a case study for ruthenium atomic layer deposition[J]. Applied Surface Science, 2023, 626: 157222.

[6] 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.

[7] SIMON N, STIEGLITZ T, BUCHER V. Area selective atomic layer deposition for the use on active implants: an overview of available process technology[J]. Advanced Healthcare Materials, 2025, 14(4): 2403149.

[8] VAN T, KIM C, LEE H, et al. Machine learning-based exploration of molecular design descriptors for area-selective atomic layer deposition (AS-ALD) precursors[J]. Journal of Molecular Modeling, 2024, 30: 10.

[9] CARROLL N, PARSONS G. Stochastic lattice model for atomic layer deposition and area-selective deposition of metal oxides: visualization and analysis of lateral overgrowth during area-selective deposition[J]. Journal of Vacuum Science and

Technology A, 2024, 42(6): 62411.

[10] 单斌, 蓝宇啸, 文艳伟, 等. 金属前驱体区域选择性原子层沉积机制[J]. 金属功能材料, 2021, 28(2): 1-14.
SHAN B, LAN Y X, WEN Y W, et al. Mechanism of area selective atomic layer deposition of metal precursors[J]. Metallic Functional Materials, 2021, 28(2): 1-14.

[11] KIM C, CHOI M, SIM J, et al. Area-selective atomic layer deposition (AS-ALD) of low temperature (300 ℃) cobalt thin film using octadecyltrichlorosilane (ODTS) self-assembled monolayers (SAMs)[J]. Applied Surface Science, 2024, 663: 160033.

[12] 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.

[13] ZHANG J, LI Y, CAO K, et al. Advances in atomic layer deposition[J]. Nanomanufacturing and Metrology, 2022, 5: 191-208.

[14] YOUNG K, HSIAO A, BRUMMER A, et al. Mechanisms of area-selective atomic layer deposition and their impact on feature sizes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2024, 128(35): 14790-14800.

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

[16] PIECK F, RALF T. Computational *ab initio* approaches for area-selective atomic layer deposition: methods, status, and perspectives[J]. Chemistry of Materials, 2025, 37(9): 2979-3021.

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

[18] LI Y, LAN Y, 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.

[19] MAMELI A, KARASULU B, VERHEIJEN M, 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.

[20] XU J, MUIR M, KAMPHAUS E, et al. Site-specific surface reactivity on SnO_2: Evaluating selective atomic layer deposition processes[J]. Applied Surface Science, 2025, 706: 162966.

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

[22] KIM H, LEE J, SUNG D, et al. Highly area-selective atomic layer deposition of device-quality $Hf_{1-x}Zr_xO_2$ thin films through catalytic local activation[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 488: 150760.

[23] WEL B, ZOUW K, AARNINK A, et al. Area-selective low-pressure thermal atomic layer deposition of aluminum nitride[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2023, 127(34): 17134-17145.

[24] ZHANG C, VEHKAMAKI M, LESKELA M, et al. Inherent area-selective atomic layer deposition of ZnS[J]. Dalton Transactions, 2023, 52(28): 9622-9630.

[25] 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.

[26] ASHBURN N, LANG X, PANDEY S, et al. Density functional theory study on reaction mechanisms of $Co(^{tbu2}DAD)_2$ for area selective-atomic layer deposition of Co films on metal surfaces[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2023, 41(5): 52403.

[27] BOYD A, CONNOR R, ARMINI S, et al. The role of atomic oxygen in the decomposition of self-assembled monolayers during area-selective atomic layer deposition[J]. Applied Surface Science, 2022, 586: 152679.

[28] LIU T, ZENG L, NARDI K, et al. Characterizing self-assembled monolayer breakdown in area-selective atomic layer deposition[J]. Langmuir, 2021, 37(39): 11637-11645.

[29] CHANG C, HSU H, HSU C, et al. Achieving area-selective atomic layer deposition with fluorinated self-assembled monolayers[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(41): 14589-14595.

[30] LEE S, PARK C, CHOI Y, et al. Enhancing selectivity in area-selective atomic layer deposition of Al_2O_3 on Cu using N_2 co-flow[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2025, 13(25): 12725-12732.

[31] LIU T, NARDI K, DRAEGER N, et al. Effect of multilayer versus monolayer dodecanethiol on selectivity and pattern integrity in area-selective atomic layer deposition[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12(37): 42226-42235.

[32] LIU T, BENT S. Area-selective atomic layer deposition on chemically similar materials: achieving selectivity on oxide/oxide patterns[J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(2): 513-523.

[33] GONZALEZ L, SANCHEZ J, TIZNADO H. Soft removal of stearic acid self-assembled monolayer for area-selective atomic layer deposition[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 41: 103298.

[34] LEE S, LEE J, OH J, et al. Atomic layer deposition of selective SiO_2 thin films using silane self-assembled monolayers on silicon versus amorphous carbon[J]. Materials Letters, 2025, 396: 138749.

[35] LEE J, LEE J, LEE S, et al. Deposition selectivity on oxide versus metal surfaces via catalyzed atomic layer deposition of SiO_2 and vapor-dosed phosphonic acid inhibitors[J]. Applied Surface Science, 2025, 688: 162337.

[36] MCNEARY W, STINSON W, WAQAR M, et al. Toward spatial control of reaction selectivity on photocatalysts using area-selective atomic layer deposition on the model dual site electrocatalyst platform[J]. ACS Nano, 2024, 18(51): 34708-34719.

[37] LODHA J, 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 (Basel), 2024, 14(14): 1212.

[38] LEE S, LEE J, LEE J, et al. Area-selective atomic layer deposition of Ru thin films using phosphonic acid self-assembled monolayers for metal/dielectric selectivity[J]. Materials Letters, 2022, 328: 133187.

[39] PARK H, OH J, LEE J, et al. Selective nitride passivation using vapor-dosed aldehyde inhibitors for area-selective atomic layer deposition[J]. Materials Letters, 2024, 366: 136570.

[40] YARBROUGH J, SHEARER A, BENT S. Next generation nanopatterning using small molecule inhibitors for area-selective atomic layer deposition[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2021, 39(2): 21002.

[41] LI C, LI Y, WENG J, et al. Competitive adsorption of small molecule inhibitors and trimethylaluminum precursors on the Cu(111) surface during area-selective atomic layer deposition: a GCMC study[J]. Langmuir, 2025, 41(4): 2572-2579.

[42] MOEINI B, AVVAL T, BRONGERSMA H, et al. Area-selective atomic layer deposition of ZnO on Si\SiO_2 modified with tris(dimethylamino)methylsilane[J]. Materials, 2023, 16(13): 4688.

[43] LI J, TEZSEVIN I, MERKX M, et al. Packing of inhibitor molecules during area-selective atomic layer deposition studied using random sequential adsorption simulations[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2022, 40(6): 62409.

[44] SHEARER A, PIECK F, YARBROUGH J, et al. Role of molecular orientation: comparison of nitrogenous aromatic small molecule inhibitors for area-selective atomic layer deposition[J]. Chemistry of Materials, 2025, 37(1): 139-152.

[45] YARBROUGH J, PIECK F, SHEARER A, et al. Area-selective atomic layer deposition of Al_2O_3 with a methanesulfonic acid inhibitor[J]. Chemistry of Materials, 2023, 35(15): 5963-5974.

[46] YARBROUGH J, PIECK F, GRIGJANIS D, et al. Tuning molecular inhibitors and aluminum precursors for the area-selective atomic layer deposition of Al_2O_3[J]. Chemistry of materials, 2022, 34(10): 4646-4659.

[47] XU W, GASVODA R, LEMAIRE P, et al. Area-selective atomic layer deposition of Al_2O_3 on SiN_x with SiO_2 as the nongrowth surface[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2022, 40(1): 12403.

[48] XU W, LEMAIRE P, SHARMA K, et al. Extending growth inhibition during area-selective atomic layer deposition of Al_2O_3 on aminosilane-functionalized SiO_2[J]. Chemical Communications, 2022, 58(46): 6650-6652.

[49] XU W, HAEVE M, LEMAIRE P, et al. Functionalization of the SiO_2 surface with aminosilanes to enable area-selective atomic layer deposition of Al_2O_3[J]. Langmuir, 2022, 38(2): 652-660.

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

[51] ZOHA S, PIECK F, GU B, et al. Organosulfide inhibitor instigated passivation of multiple substrates for area-selective atomic layer deposition of HfO2[J]. Chemistry of Materials, 2024, 36(6): 2661-2673.

[52] LOMAX J, GOODWIN E, ALOISIO M, et al. Deposition of N-heterocyclic carbenes on reactive metal substrates: applications in area-selective atomic layer deposition[J]. Chemistry of Materials, 2024, 36(11): 5500-5507.

[53] MERKX M, TEZSEVIN I, YU P, et al. In situ formation of

inhibitor species through catalytic surface reactions during area-selective atomic layer deposition of TaN[J]. The Journal of Chemical Physics, 2024, 160(20): 204701.

[54] BALASUBRAMANYAM S, MERKX M, VERHEIJEN M, et al. Area-selective atomic layer deposition of two-dimensional WS_2 nanolayers[J]. ACS Materials Letters, 2020, 2(5): 511-518.

[55] LEE J, OH J, KIM J, et al. Area-selective atomic layer deposition of Ru thin films by chemo-selective inhibition of alkyl aldehyde molecules on nitride surfaces[J]. Applied Surface Science, 2024, 662: 160099.

[56] GU B, YASMEEN S, OH G, et al. Si precursor inhibitors for area selective deposition of Ru[J]. Applied Surface Science, 2024, 669: 160530.

[57] CHO E, KONG D, CHO I, et al. Area-selective atomic layer deposition of ruthenium via reduction of interfacial oxidation[J]. Chemistry of Materials, 2024, 36(18): 8663-8672.

[58] LI Y, QI Z, LAN Y, 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: 4493.

[59] CHOU C, LEE W, CHUU C, et al. Atomic layer nucleation engineering: inhibitor-free area-selective atomic layer deposition of oxide and nitride[J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(14): 5584-5590.

[60] SINGH J, THISSEN N, KIM W, et al. Area-selective atomic layer deposition of metal oxides on noble metals through catalytic oxygen activation[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(3): 663-670.

[61] ZHANG C, TOIS E, LESKELA M, et al. Substrate-dependent area-selective atomic layer deposition of noble metals from metal β-diketonate precursors[J]. Chemistry of Materials, 2022, 34(18): 8379-8388.

[62] WANG H, TOM M, OU F, et al. Multiscale computational fluid dynamics modeling of an area-selective atomic layer deposition process using a discrete feed method[J]. Digital Chemical Engineering, 2024, 10: 100140.

[63] SONG S, SAARE H, PARSONS G. 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.

[64] SOARES J, JEN W, HUES J, et al. Intrinsic and atomic layer etching enhanced area-selective atomic layer deposition of molybdenum disulfide thin films[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2023, 41(5): 52404.

[65] LEE J, LEE J, OH H, et al. Inherently area - selective atomic layer deposition of SiO_2 thin films to confer oxide versus nitride selectivity[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(33): 2102556.

[66] GERTSCH J, SORTINO E, BRIGHT V, et al. Deposit and etchback approach for ultrathin Al_2O_3 films with low pinhole density using atomic layer deposition and atomic layer etching[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2021, 39(6): 62602.

[67] MORI Y, CHEON T, KOTSUGI Y, et al. Self-formation of a Ru/ZnO multifunctional bilayer for the next-generation interconnect technology via area-selective atomic layer deposition[J]. Small, 2023, 19(34): 2300290.