

· 专题二:双清论坛“原子级制造的基础科学问题” ·

原子层制造的研究现状与科学挑战^{*}

钱林茂^{1**} 陈蓉² 朱利民³ 赵德文⁴ 彭小强⁵
周平⁶ 邓辉⁷ 余家欣⁸ 曹坤² 杜春阳⁵
武恩秀⁹ 江亮¹ 石鹏飞¹ 陈磊¹

1. 西南交通大学 机械工程学院,成都 610031
2. 华中科技大学 机械科学与工程学院,武汉 430074
3. 上海交通大学 机械与动力工程学院,上海 200040
4. 清华大学 机械工程系,北京 100084
5. 国防科技大学 人工智能学院,长沙 410073
6. 大连理工大学 机械工程学院,大连 116081
7. 南方科技大学 机械与能源工程系,深圳 518055
8. 西南科技大学 制造过程测试技术教育部重点实验室,绵阳 621010
9. 天津大学 精密测试技术及仪器全国重点实验室,天津 300072

[摘要] 原子层制造是指加工精度达到原子层量级的可控制造技术,包括原子层去除、添加、迁移等。针对信息、能源、航空航天等领域核心零部件超高性能构建的发展需求,通过原子层可控去除制造全频段原子级精度无损表面,并结合原子层增材制造原子级新结构,有望实现特殊功能的有效创成,保证超高性能的安全可靠。另外,后摩尔时代先进芯片的制造工艺将迈入亚纳米物理极限,原子层制造需求贯穿芯片制造工艺的全流程。本文阐述了原子层制造技术的发展需求与研究进展,围绕原子层抛光、原子层沉积/刻蚀、原子层损伤控制、原子层工艺与装备等领域,梳理了原子层制造的发展方向及研究目标,凝练了原子层制造领域未来的关键科学问题及面临的挑战,探讨了前沿研究方向和发展战略。

[关键词] 原子层制造;原子层抛光;原子层沉积/刻蚀;原子层损伤控制;原子层制造工艺与装备

原子层制造是指加工过程中材料的去除、添加、迁移分辨率达到原子层精度的可控制造技术,包括原子层去除、原子层沉积/生长、原子层改性、原子级缺陷控制等。随着信息、能源、航空航天等领域核心零部件对原子级精度制造需求的增加,需要构建原子层精准去除、添加、迁移的复合加工能力体系,形成均一性、高效性、批量化原子级加工工艺及装备,在原子尺度下对产品的“形性”进行精确创建与精准调控,将精度、结构、损伤控制全面推进到原子层水平。在原子级精度方面,以短波长核心光学元件为



钱林茂 教授,长江学者特聘教授,国家杰出青年科学基金获得者。荣获教育部自然科学一等奖等省部级奖励4项。主要研究方向为纳米摩擦学。主持1项国防973课题及多项国家自然科学基金项目。

典型代表的极紫外光刻物镜需要实现数层原子起伏的面形精度与表面粗糙度;X射线反射镜表面微观斜率精度要达到每毫米长度仅为单原子起伏。原子级结构方面,后摩尔时代集成电路的最终目标是将

收稿日期:2023-10-16;修回日期:2024-01-12

* 本文根据第330期“双清论坛”讨论的内容整理。

** 通信作者,Email: linmao@swjtu.edu.cn

本文受到国家自然科学基金项目(52235004,51991373,52122507)的资助。

功能结构微缩至原子级,能够最大限度地实现系统小型化与低功耗,需要对原子位置与结构边缘精确控制,实现原子级点、孔、线、面的精确制造。在满足原子级几何指标的同时,只有将制造损伤控制在原子级才能够实现核心产品的最高性能,如高端芯片晶圆需要近理想晶格原子排列和近零污染的表面质量控制。此外,对原子排布的精确调控不仅能够修复制造缺陷,还可获得高强度、高韧性工程材料,对航空航天高性能发动机、极端工况服役结构具有重要意义。为此,以下分别从原子层抛光、原子层沉积/刻蚀、原子级缺陷控制以及原子层制造工艺与装备四方面(图1)论述原子层制造的国内外研究现状、趋势与挑战。

1 原子层抛光

原子层抛光是指对器件表面实现以原子层为基本单元的极限精度抛光去除,是实现大面积、原子级精度、无损表面原子级制造的关键技术,基于该技术可获得具有特异功能性能的高性能器件。抛光是光刻的必备前道工序,纳米级线宽芯片基底和互连结构的抛光精度需要从纳米级跨入原子级,其本身形貌起伏在原子量级,需要实现原子层精度的可控去除。而 SiC、GaN 等第三代半导体材料也需要接近

于理想晶格排列的超光滑表面加工,材料抛光去除的分辨率必须在原子层量级。同时,面对晶圆表面近零缺陷和近零污染的苛刻要求,非晶层等原子级缺陷需要采用原子层抛光和刻蚀清洗技术才能消除。原子层抛光包括化学机械抛光、等离子辐照抛光、离子束抛光、力流变抛光、磁流变抛光、射流抛光等多种抛光技术。以下对化学机械抛光、等离子辐照抛光、离子束抛光等三种典型原子层抛光技术进行介绍。

1.1 化学机械原子层抛光

化学机械抛光 (Chemical Mechanical Polishing, CMP) 是目前实现原子层抛光最有效的方式之一,其本质是原子级材料可控去除,其过程同时涉及原子层限域内机械剪切作用、化学成键与断键、能带及电子云结构精准调控等众多科学问题。化学机械抛光按照去除机理的不同可分为化学成键去除和腐蚀磨损去除两种模式(图2)。前者通过活性磨粒在抛光液中与表面原子键合,经由剪切作用实现工件表面的材料去除;后者通过抛光液与工件反应并在其表面生成软化层,随后通过磨粒的机械作用实现材料去除。

化学机械原子层抛光是指抛光去除精度和工件加工表面精度同时达到原子层量级的化学机械抛光技术。通过将抛光过程中的化学机械反应限域于最表层原子,即可实现原子层抛光并获得原子级平坦的表面。针对化学成键去除模式,通过精确控制界面应力使活性磨粒与工件间的化学成键反应限域于最表层原子,在随后的剪切作用下实现工件表面的原子层去除^[1]。而针对腐蚀去除模式,则可通过表面限域反应将去除发生在最表层原子,在随后磨粒的机械作用下去除反应层进而实现原子层抛光^[2, 3]。化学机械抛光最早起源于20世纪80年代,最初用于半导体行业中去除硅材料的非均匀性^[4]。早期的化学机械抛光主要基于机械磨削原理,使用简单的研磨液和金刚石磨料进行表面处理^[5]。随着半导体工艺的不断发展和需求的增加,对化学机械



图1 原子层制造中的关键技术

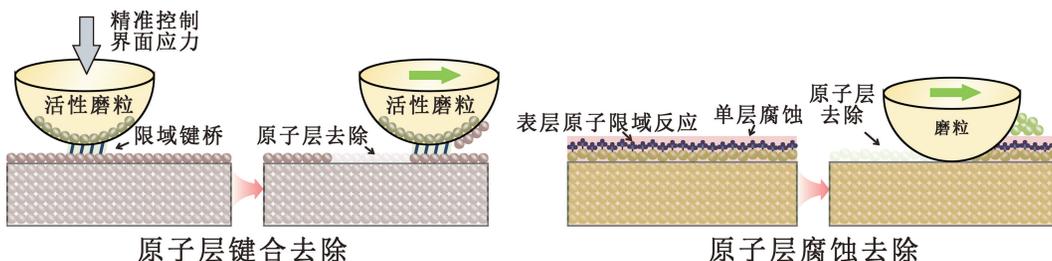


图2 化学机械原子层抛光原理

抛光的要求也越来越高,已经实现在硅、碳化硅、氮化镓等多种半导体材料表面上的原子级精度加工,同时正向原子层可控去除的极限抛光精度方向发展(图 3)。目前,化学机械抛光技术拓展至高端芯片、光学元件、高端装备复杂曲面金属件、超滑器件的超精密表面抛光机理、工艺和装备等研发领域,形成了复杂曲面以及多元异质材料的亚纳米级超高精度无损表面加工理论体系^[6-9]。近年来,弹性发射抛光技术逐渐走向成熟,通过精准控制流体流动以及抛光接触力,可以实现原子级材料的可控去除,进而实现近零缺陷的原子级表面精度加工^[10],为原子级加工向原子层加工的转变奠定了技术基础。而化学机械原子层抛光目前还处于原理提出和验证阶段,通过精确控制单个二氧化硅磨粒和硅工件间的接触压力,西南交通大学与清华大学超精密制造团队成功将磨粒和工件间的化学成键反应限域于最表层原子,在原理上实现了单层硅原子的可控去除^[11]。在后续的研究中也证实化学成键主导的原子层去除模式在宏观尺度的化学机械抛光中同样存在^[12],并有望通过对接触压力的精确调控实现大尺度的化学机械原子层抛光。而在腐蚀磨损去除主导的化学机械原子层抛光中,如何仅腐蚀最表层原子是实现原子层可控去除的关键。通过在表层制备腐蚀前驱体的方法能够将腐蚀行为限制在最表层原子,并进而有望实现原子层的可控去除。

随着技术的不断改进和扩展,化学机械抛光已成为一种广泛应用于多个领域的表面加工技术,并且不断适应和满足新材料和高精度加工的需求。并将继续朝着更高的抛光速率、更低的表面粗糙度、更

好的表面均匀性以及更精确的表面轮廓控制的原子层抛光方向发展。

1.2 等离子辅助原子层抛光

化学机械抛光对工件的表面改性多以抛光液中的化学活性成分的氧化作用为主,进而采用软磨粒的机械作用对改性层进行去除。对于一些难加工材料,抛光液的改性作用有待加强,因此,抛光液之外的表面改性方式受到广泛关注,而等离子体因其中大量活性基团的存在是一种有效的改性工具,并基于此演化出等离子体辅助抛光技术(Plasma-assisted Polishing, PAP)。

如果能够将等离子体的改性作用约束于材料的最表层原子,并只去除最表层改性原子,便可实现原子层抛光。图 4 为等离子体辅助原子层抛光的原理示意图。等离子体辅助原子层抛光对水蒸气等离子体所富含的羟基进行了充分利用:首先,等离子体中的羟基在工具与工件表面吸附,实现两者的最表层原子“改性”;其次,在抛光载荷作用下,工具-工件界面发生羟基脱水缩合反应,并形成结合能较强的共价键;最后,抛光界面的相对运动对以共价键相连的表层原子形成剪切作用,并实现最表层原子的逐渐去除。因为羟基改性作用只发生于材料最表层,因此,材料去除也限制在工件最表层原子,即实现原子层抛光。

自日本大阪大学的 Yamamura 于 2010 年首次提出 PAP 技术^[13]以来,该技术逐渐被研究运用于多种难加工材料的表面原子尺度抛光,包括碳化硅^[13-15]、氮化镓^[16]、氮化铝^[17, 18]等。在 PAP 技术的表面改性机理方面,Deng 等^[13, 14]揭示了含氧等离

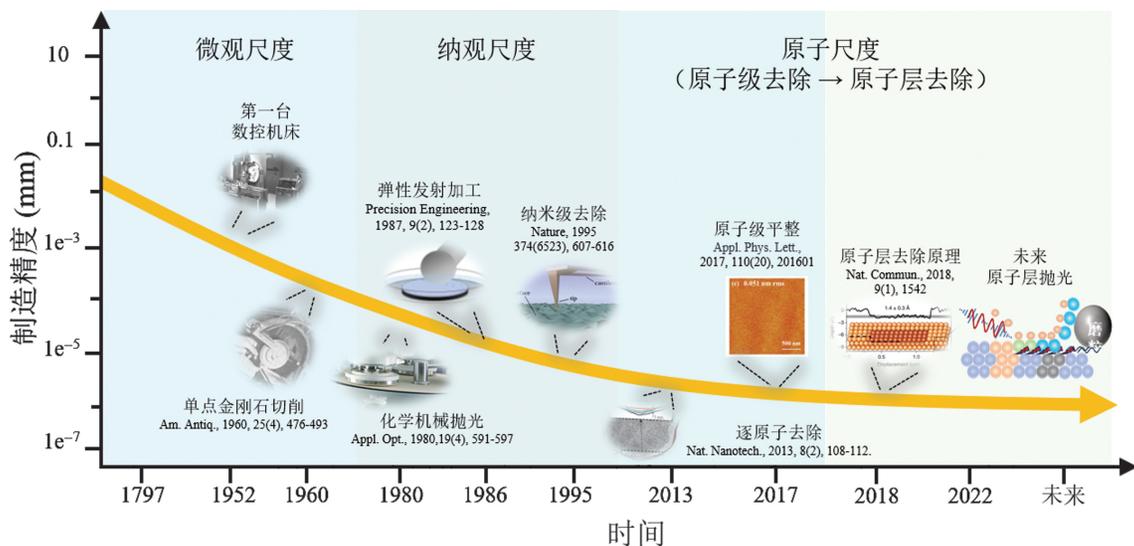


图 3 化学机械原子层抛光发展历程^[6]

子体对于碳化硅的表面氧化改性过程,等离子体中的含氧自由基与碳化硅表面原子进行氧化反应形成了硬度仅为反应前 0.12 倍的二氧化硅改性层,该改性层由软磨料抛光进一步去除。等离子体改性与软磨料抛光交替进行,最终使碳化硅表面的均方根粗糙度(RMS)达到约 0.1 nm。Sun 等^[17,18]对氮化铝采用了含氟等离子体进行表面氟化改性,获得了硬度更低的氟化铝改性层,表面质量与材料去除率也得到了明显改善。

对于硬度极高的单晶金刚石材料,采用大气电感耦合等离子体作为羟基源,以石英盘作为工具,验证了等离子体原子层抛光的可行性。获得了 Sa 粗糙度为 0.26 nm,且表面未见明显非晶层的金刚石超光滑表面^[19,20]。这一成果丰富了金刚石原子级表面制造的理论基础与技术手段,对金刚石在光学、热学、声学及半导体等高新技术领域的工程应用起到了推动作用。应用于单晶金刚石获得了几无损伤的原子级表面。

等离子体的核心优势在于其极强的化学改性能力,因此,等离子体辅助原子层抛光在化学惰性材料的超精密抛光领域有着广阔的应用前景。另一方面,在大气环境下激发等离子体难以将其大面积化,面向大口径元件的原子层抛光势必存在着低效率的问题,这也是等离子体辅助原子层抛光需要突破的瓶颈。

1.3 离子束原子层抛光

随着装备性能需求的不断提升,现代光学系统对光学零件面形精度和表面质量的要求几乎接近于物理极限,如 X 射线反射镜需要达到亚微弧度的斜率误差精度^[21]、极紫外光刻物镜需要达到复杂曲面全频段亚纳米的高精度制造需求^[22]。国家未来在光刻技术、同步辐射、空间光学等领域技术发展对原子层量级抛光制造提出重要需求,代表了亚纳米精

度制造技术的发展前沿。离子束抛光(Ion Beam Figuring, IBM)基本原理是利用具有一定能量的惰性气体离子轰击光学镜面,与表面原子发生复杂的碰撞过程,并且通过碰撞与材料原子进行动量和能量交换。当被碰撞的表面原子获得足够的能量后,便可以摆脱表面能的束缚,脱离工件表面,从而实现原子量级的材料去除。高确定性、高稳定性和非接触的材料去除方式,使得离子束抛光方法成为原子层抛光的重要手段之一。

离子束抛光最早起源于 20 世纪 70 年代,最初用于光学玻璃材料表面抛光。随着制造精度趋于物理极限^[23,24],国内外学者在材料去除分辨率提升、超高精度确定性修形、超光滑表面制造等方面展开了深入研究,实现了原子层的可控去除(图 5)。研究者们通过改变栅网设计、采用离子光阑和加工参数优化等手段对离子束的主要性能指标进行了控制,满足了对离子源长时稳定性的需求。通过对离子束光学系统、气体流量等关键工艺参数进行优化,去除函数最小束径达到 0.6 mm FWHM,去除速率能够控制到 0.1 nm/s,束径、峰值去除率和体积去除率的相对变化在 7 小时能够控制在 $\pm 3.0\%$ 以内^[25]。Canon 公司通过研究指出离子束的有效中和是确保去除函数形状和稳定性的重要因素,并且将去除函数 7 小时的相对变化率控制到了 $\pm 5.4\%$ ^[26]。IBM 学者采用脉冲离子源,通过调整脉冲频率和占空比等参数,使其材料去除分辨率优于亚纳米级^[27]。在抛光工具优化基础上,研究者结合补偿抛光去除方法,实现原子层级材料去除。IBM 研究所的 Schindler 等人^[28]基于实验手段获得不同入射角下的材料去除速率,利用多项式拟合获得去除速率随入射角的变化关系(补偿系数),成功地加工了一块口径为 13.5 mm,顶点曲率半径为 10.44 mm 的高陡度凸球面镜,面形精度由初始的 4.5 nm 提升到

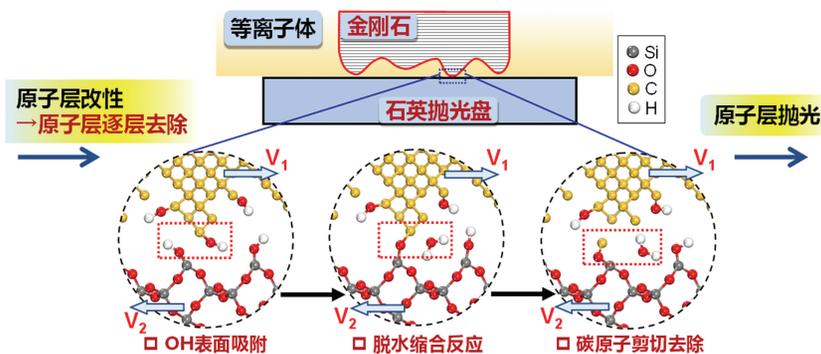


图 4 等离子体辅助原子层抛光的原理示意图

了 0.6 nm。国防科技大学廖文林基于 Sigmund 理论,建立了去除函数精确模型,对口径 170 mm 的非球面光学元件进行修形,达到了全频段亚纳米的精度。国防科技大学徐明进建立了修形精度与抛光装备动静态特性关联关系,通过对工具轴拓扑优化,提升了抛光装备动态特性,并提出面形滤波优化工艺,实现了特征尺寸为 1 mm 的相位单元的纳米精度加工^[29]。离子束在中高频误差调控上存在局限,为实现材料光滑制造,研究工作主要集中于表面抛光机理、改性与化学辅助抛光等方面。针对异质材料如微晶玻璃与铝合金等,国防科技大学采用了确定性添加去除工艺与氧化改性抛光工艺,可获得纳米至亚纳米表面粗糙度^[30]。

随着抛光工具、工艺、机理的进一步创新,离子束抛光在原子层精确可控去除,中高频误差均匀调控等方面取得了极大进展,适应了更高精度和复杂异质材料的加工需求。

2 原子层沉积/刻蚀精准调控机制

原子层沉积(Atomic layer Deposition, ALD)是通过精准控制前驱体气体和反应气体在基底表面发生物理和化学吸附或发生表面饱和反应,实现原子层逐层沉积的技术^[31](图 6)。ALD 因沉积薄膜纯度高、原子级薄膜生长厚度可控强、保形性和工艺兼容性好等优点,已成为集成电路、光学薄膜、生物医学和航空航天等领域研究热点。虽然 ALD 技术已经从传统的无机材料扩展到聚合物、无机—有机杂化材料,从简单的二元化合物扩展到复杂的三元、四

元化合物和合金,形式由非晶(多晶)、外延薄膜扩展到复杂多变的超晶格、纳米图形、金属有机骨架等三维结构,但 ALD 工艺仍面临前驱体与表面在等离子、光、电等能场下的原子级反应机理不明、原子级薄膜结构缺陷控制和异质表面同步沉积难等问题^[32]。原子层刻蚀(Atomic Layer Etching, ALE)技术是利用原子层沉积形成的自限制逐层反应结合传统的连续刻蚀工艺形成的一种新兴的具有原子级刻蚀精度的技术^[33]。随着先进芯片特征尺寸的缩小,要求刻蚀工艺具有原子级精度,ALE 技术因其在刻蚀精度、平整度、随形性、工艺稳定性和可重复性方面具有连续刻蚀无法比拟的优越性,成为研究热点。然而,现有 ALE 工艺仍然面临难以实现理想预沉积,选择性不足,容易自发刻蚀等问题^[34],理想的原子精度表面制造依旧难以实现。同时,针对多材料原子层同步或选择性刻蚀需求,也需要进一步研究原子层刻蚀新工艺,实现复杂异质表面的原子级精度可控、高效制造。

2.1 原子层沉积

随着半导体行业发展,电子器件不断走向微型化和集成化,高分辨率图形化结构的自对准沉积是决定此类器件可制造性的关键步骤之一。ALD 技术是基于前驱体和共反应物交替暴露、分子单层吸附和反应的两个半反应过程,从而实现自限制的逐层表面沉积和原子级膜厚控制^[35, 36]。

目前“光刻—沉积—蚀刻”工艺面临步骤复杂、成本高,新材料和 3D 结构对大批量制造技术有严格要求,ALD 成为制备高精度薄膜的重要方法。原子层沉积可以制备高纵横比、大面积均匀的保形膜,



图 5 离子束原子层抛光进展演化^[25, 30]

料的刻蚀,其中 GaN 材料作为第三代半导体材料被广泛研究,法国奥尔良综合理工学院研究了 GaN 在硅衬底上的原子层蚀刻^[58],国内华中科技大学^[59]采用 ALE 技术成功开发出 AlGaIn/GaN 金属氧化物半导体高电子迁移率晶体管。美国加州大学^[60]研究了对铜等金属的原子层刻蚀。

随着高端芯片、先进显示等向尺度和功能极端化方向发展,ALE 技术进入原子尺度时代,ALE 技术目前仍在快速发展,并展现出巨大优势。首先 ALE 正在扩展刻蚀工艺与材料体系,发展具有更好刻蚀方向性、刻蚀选择性、以及三维结构适应性,实现刻蚀速率和精度的精确控制、保证工艺可靠性。并继续朝着高去除精度、复杂三维结构、高深宽比孔道、缺陷原位消除等方面快速发展。

3 原子级缺陷高效控制机理与方法

原子层制造的另一个关键是对表面原子级损伤和缺陷的控制与修复能力。对于以下一代光刻、同步辐射、激光聚变装置等为代表的先进光学应用,光学元件表面及亚表面损伤对其性能影响十分显著,会造成光束散射、激光损伤和热效应等危害,严重影响光学系统的服役性能。现有基于磨粒的光学加工技术在材料去除本质上是以应力诱导的材料塑性变形为主导,不可避免地会引发表面及亚表面损伤。因此,迫切需要开展光学元件损伤控制的新原理和新工艺研究。

3.1 先进光学元件需求

先进光学元件是极紫外光刻系统、X 射线望远镜、激光核聚变紫外光学系统、同步辐射光源等高端装备的核心器件,其加工精度、表面完整性及服役性能决定了高端装备的性能水平。现阶段,在满足光学元件制造精度前提下,加工表层缺陷会改变材料本征属性,造成光束散射、激光损伤、热畸变失效等危害,进而成为限制先进光学元件服役性能提升的瓶颈难题,亦是影响芯片半导体、深空探测、激光聚变、同步辐射等重大工程领域发展的重大制造难题。

例如,高密度碳靶丸的壳层内部和表面的原子尺度微观缺陷在高温高压条件内爆过程中所引起的流体力学不稳定性增长是激光聚变点火成败的核心问题之一。近期美国将球壳内部微观缺陷降低至几十个,有力支撑了其聚变放能由 ~ 170 kJ 到 3.15 MJ 的跨越,实现了激光聚变点火目标。微米尺度氟化锂复合台阶结构是激光驱动准等熵压缩物理实验的核心器件,该类材料质软而脆,加工易引入

划痕缺陷,进而制约制靶精度与使役性能的提升,现阶段国内三级台阶氟化锂微结构靶的激光打靶界面速度仅能达到 11 km/s,压力仅为 400 GPa 左右^[61]。强激光光学元件损伤阈值是制约高功率激光装置输出能力的关键瓶颈,强激光元件加工表层原子级缺陷能改变材料本征带隙结构,使原本高透射率、宽带隙的光学材料在强激光辐照下发生非线性离子化吸收,引起元件抗激光辐照损伤能力的“断崖式”下降^[62]。例如,磷酸二氢钾(KDP)晶体元件加工表层引入的氢空位、氧空位等电子结构缺陷会引入亚带隙缺陷能级结构,诱导孤对电子离子化跃迁,使其激光诱导损伤阈值降低约 70%,同时加工表面残余裂纹在强激光辐照条件下会引发多重应力波效应,造成元件迅速损伤报废^[63, 64]。熔石英的紫外激光本征损伤阈值约为 100 J/cm²,我国生产的熔石英元件只能达到其十分之一,美国通过先进的缺陷抑制技术,生产的熔石英元件的损伤阈值达到 20 J/cm² 左右,使美国国家点火装置输出能量比设计值提高了 30%,支撑了人类首次在实验室实现激光聚变点火^[65]。

另外,太空望远镜的反射镜、先进制导武器的整流罩、空间站舷窗及太阳能电池板用光学玻璃元件,其加工表层纳米级缺陷是该类元件在超高速(1~15 km/s)冲击载荷下损伤破裂的发起点,其加工表层缺陷控制已成为超高速飞行器尖端装备服役性能提升的关键^[66]。基于微米级大深宽比复杂慢波折叠结构的电真空器件是实现太赫兹辐射源小型化、经济化最具潜力的解决方式,但太赫兹慢波结构纳米级加工精度与表层缺陷控制已成为制约太赫兹电真空放大器研制的瓶颈之一^[67]。微半球谐振子和光学微腔等复杂构件也需要近无损伤表面。我国生产的微半球谐振子壁厚不均匀度和亚表面损伤层厚度均在纳米级别,导致使用该核心元件的惯导系统精度仅为 0.01 °/h,与欧美等发达国家相差 3 个量级。目前我国在先进光学元件高性能制造方面面临巨大挑战,亟待研究原子层去除制造方法,通过原子层级的微量去除减少表面损伤形成,并对已有缺陷进行逐层原子去除修复,以及对表层材料微观组织和成分进行精准调控^[68, 69]。

3.2 高效控制机理与方法

为了获得无损伤和缺陷的光学元件表面,在工艺链最后环节的材料去除过程中要求高效地去除前道工序所产生的表面损伤层并且不引入新的损伤,因此需要通过抛光介质与光学元件表面之间的界面

化学吸附反应或弹性域物理碰撞,将加工作用力控制在材料屈服极限以内,材料去除过程中仅对光学元件表面产生“扰动”,表面材料去除过程不使基体材料产生塑性变形,加工后表面原子排布的相互位置关系不会发生改变。此外,由于原子级表面损伤缺陷往往以微纳米裂纹、晶格缺陷、空穴等状态残留在工件表面,也可以通过增强原子级表面流动性,使最表层材料流向损伤区域进行填充、重铸、平坦化的方法来实现表面损伤的精准修复,其本质在于提升界面原子层的能量并激发其发生原子重排。

目前,光学元件加工均需通过精抛工艺去除损伤层并形成超光滑表面。传统的超光滑抛光工艺,如浴法抛光、浮法抛光等都可以获得极低损伤的光学表面^[70],但是材料去除效率低,加工时间长,严重制约了光学元件的批量生产。磁流变抛光技术是目前公认的高效去除损伤层的有效方法,它利用磁流变液中的磁敏微粒在梯度磁场作用下形成具有Bingham介质的“柔性抛光膜”,裹挟抛光磨粒在流体动压作用下贴合光学元件表面以独特的剪切去除方式,在保证高效加工的同时确保不引入亚表面损伤^[71],但其材料去除量难以控制到原子量级。弹性发射抛光技术通过聚氨酯抛光轮带动磨粒冲击工件表面,两者表面的羟基相互接触发生化学吸附反应,随后磨粒会在工件表面滚动前进,与工件表面形成微型杠杆结构。流体对磨粒的作用力在微杠杆中被放大,并作用于待去除原子的化学键上,杠杆效应使得磨粒具有足够的能量拉断工件表层原子的化学键,实现表面材料的原子级去除^[72, 73]。

以非接触式能量场进行原子级材料去除和迁移是控制光学元件损伤层的另一种有效方法。基于去除效应的方法主要包括离子束抛光^[74]和大气等离子体抛光^[75],两者在去除光学元件表层材料时均不会引起表面及亚表面损伤,具体原理在前面已有介绍。离子束抛光能有效地去除抛光水解层,抑制化学结构缺陷的效果明显,加工后的表面与基底材料特性一致,有利于保持光学元件表面的本征特性,可以有效弥补酸洗工艺在纳米污染缺陷和化学结构缺陷抑制上的不足。Kamimura等^[76]开展了采用离子束抛光提高激光损伤阈值的实验,发现离子束抛光处理后的表面抗损伤阈值比传统抛光表面提高了2.8倍。基于迁移效应的代表性方法是等离子体诱导表面重构。高温等离子体可诱发熔石英光学元件表面原子间化学键发生断裂,断键后的原子(或原子团簇)在表面张力作用下发生迁移,并寻找低能位

点,重新成键并释放能量。该过程不断重复,直至表面能降低至最低状态。这一过程相当于光学元件表面材料在等离子体作用下发生了原子尺度重新排列,从而修复表面微裂纹、划痕及亚表面损伤。图7展示了等离子体诱发表面重构并修复熔石英表面划痕的效果。

此外,针对KDP、熔石英强激光元件表面微缺陷精密修复还分别提出了“塑性域”微铣削修复和CO₂激光熔融合微缺陷的修复方法。“塑性域”微铣削修复技术通过控制微铣削最大未变形切削厚度使其小于脆—塑转变临界切削厚度(数十纳米),可实现KDP晶体类脆性材料的“塑性域”超光滑修复加工^[77]。采用金刚石球头微铣刀可将晶体表面缺陷区材料修复为超光滑曲面轮廓(高斯型或球型)形貌,从而避免表面缺陷在强激光辐照下引起的光场调制效应并引发激光损伤^[78]。CO₂激光修复技术是用于抑制熔石英光学元件表面损伤缺陷增长的一种非接触式能场修复方法。鉴于熔石英材料对CO₂激光(波长10.6 μm)具有极强吸收特性,且吸收深度仅为数微米。因此,该类激光可有效实现材料蒸发去除所需的能量和高温要求,从而将缺陷区周围材料熔化或蒸发去除实现缺陷修复目的^[79]。通过控制激光扫描模式和脉冲能量,可修复加工出与缺陷尺寸相匹配的平滑修复轮廓,以此提升熔石英元件自身的抗激光损伤能力^[80]。采用低功率CO₂激

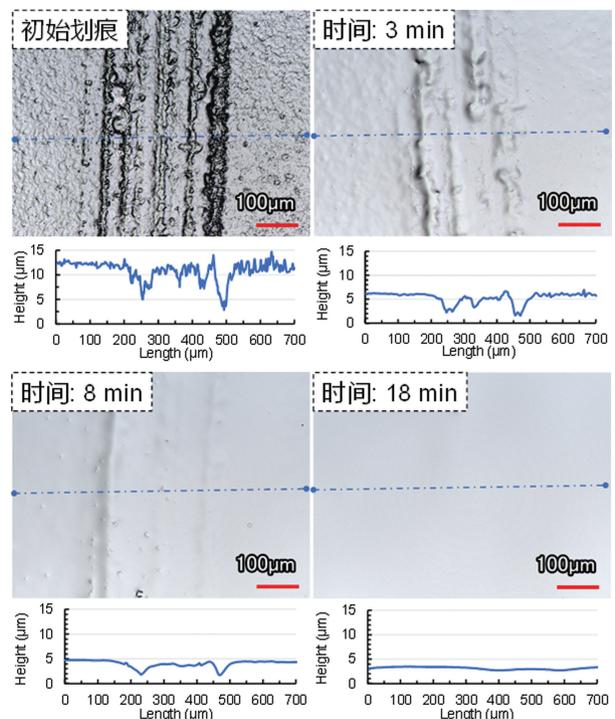


图7 等离子体修复熔石英表面划痕的结果^[75]

光辐照亦可实现表面微纳几何缺陷的熔融愈合,其原理是利用 CO_2 激光将缺陷区材料熔化,使材料在热-力作用下发生自发性微流动,从而实现微纳几何结构缺陷的愈合修复以及氧空位、非桥氧空穴中心等原子级本征结构缺陷的重构,以此大幅提升其在强激光服役条件下的抗辐照损伤能力^[81]。此外,化学刻蚀和热退火方法也是光学元件表面缺陷控制的常用手段。对于熔石英材料而言,湿法化学刻蚀主要利用 HF 酸或 HF 酸缓冲溶液各向同性去除熔石英表面缺陷层材料,以此提升元件的激光损伤阈值^[82]。其弊端是缺陷几何结构在刻蚀过程中会发生钝化,且刻蚀过程反应产物易沉积于光学表面,进而成为新的激光损伤前驱体^[83]。热退火方法亦被证明是有效抑制光学元件表面微纳缺陷,提高其抗激光损伤能力行之有效的方法。这主要是因为热退火过程中可实现元件表面残余应力释放,对受到拉伸变形的本征原子结构缺可进行热缓解重建,部分缺陷结构亦可在热扩散过程中实现自行愈合^[84, 85]。

未来,原子级缺陷去除和修复技术将面向原子去除和迁移的新机理、新工艺与新装备进一步开展创新研究,并继续朝着高修复效率、高工艺稳定性、高材料本征结构完整性等目标发展。一方面,发展一些新的无损抛光方法,去除前道工序产生的损伤,如流体纯剪切抛光,利用流体剪切带动抛光颗粒与工件表面原子发生化学反应,实现最表层原子化学键选择性断裂;另一方面,利用物理化学效应(如辐照),发展一些高效的表面原子重排方法,实现理想

晶格排列表面。

4 高效高一致性原子层制造工艺与装备

4.1 原子层沉积/刻蚀设备

目前原子层沉积装备在 28 nm 及以下制程的逻辑芯片、存储芯片(DRAM、3D NAND)以及新型应用市场包括通讯技术、AR/VR 等光学镀膜、显示封装、能源领域的应用需求越来越大,正成为后摩尔时代的关键工艺装备(图 8)。ALD 装备当前在高介电常数材料、金属栅、TSV、浅层沟道隔等工艺中均有大量应用,尤其是面对具有更加复杂三维结构、高深宽比器件要求,ALD 本身优势将使其设备在半导体薄膜沉积环节占据更加重要的作用和更大的市场占有率。据统计,全球半导体薄膜沉积设备市场规模到 2025 年将保持年复合 13.3% 的增长速度,而 ALD 设备增幅将达到 26% 成为新的增长贡献点,尤其是进入 14 nm 以下制程及进一步先进制程中,ALD 设备重要性更加凸显。目前半导体薄膜沉积设备主要由先晶半导体(ASM)、应用材料(AMAT)、泛林半导体(Lam Research)、东京电子(TEL)等国际公司垄断。随着国内芯片设备投入增加以及设备自主化需求,国产 ALD 设备研发已经进入快车道,包括北方华创、拓荆、微导、中微等公司成为代表性企业,国内目前实现了高介电材料、氧化硅、氮化硅等 ALD 工艺与装备开发,随后金属也发展到了钨、钌等 ALD 制造装备,其 ALD 设备的关键参数已经达到国际同类水平,下一步将突破微波离子源、ALD 快速

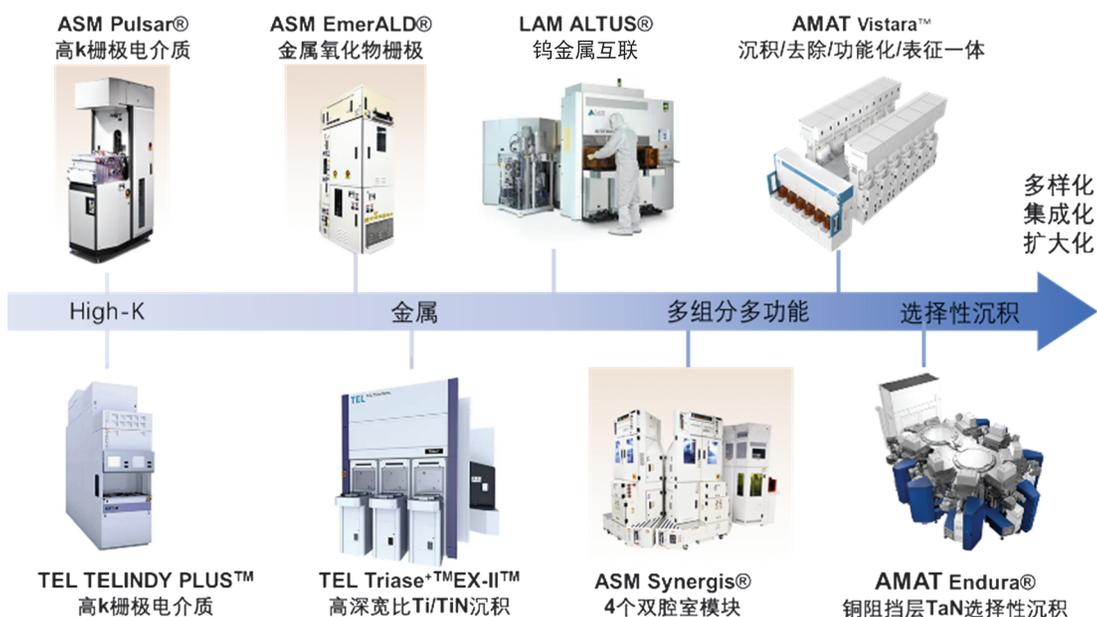


图 8 原子层沉积装备发展趋势

响应隔膜阀等核心零部件,全面提升核心部件国产化率,并联合晶圆厂与产业链上下游一并对设备进行迭代研发与产线验证,提升设备可靠性。当前,ASM、AMAT 等公司也推出多组分多功能集成 ALD 装备,包括沉积/去除/表面功能化/表征测试一体装备,便于客户定制化工艺,加快工艺研发中的迭代与反馈。AMAT 也开始发展针对区域选择性原子层沉积工艺的设备研发,该技术实现指定区域的材料沉积,对于减少光刻/刻蚀步骤,提升对准精度,以及先进节点三维晶体管、互连具有重要应用,国内也应快速追赶选择性全流程工艺装备研发。同时随着新兴应用与市场发展,如大面积显示器、新能源汽车等快速发展,能够实现大面积衬底快速镀膜的空间隔离原子层沉积装备、实现批量化粉体均匀包覆的颗粒原子层沉积装备也在快速发展。原子层刻蚀(ALE)设备包含等离子体 ALE 与高温 ALE,等离子体 ALE 使用高能离子或中性物质从表面去除物质,高温 ALE 应用于特定高温子项反应,目前等离子体 ALE 已进入生产试用阶段,例如泛林基团已经开发量产 ALE 设备,而高温 ALE 国外还未有经过产线验证的 12 寸级别工业级,该领域设备正在快速发展,国内企业在刻蚀方面以中微等半导体企

业为代表,正在积极布局 ALE 设备研发与验证。

4.2 离子束抛光设备

离子束抛光设备起源于美国的罗切斯特大学,其采用离子束流轰击元件表面,产生溅射效应进行材料去除,主要应用于光学零件的亚纳米精度最终成形。目前世界上离子束抛光设备市场主要被德国的 NTGL 公司等占领,我国光刻镜等超高精度光学元件制造厂商对此类设备进口依赖度高。国内国防科技大学、天创精工科技有限公司等单位研制出光学元件高精度加工离子束抛光装备,可应用于 300 mm、600 mm、1 200 mm 和 2 000 mm 口径光学元件的超精密抛光加工,有效支撑国内光刻物镜、空间光学、强光光学技术的快速发展(图 9)。

4.3 先进化学机械抛光装备制造

芯片制造主要包括光刻、CMP、刻蚀、薄膜和掺杂等关键工艺技术,过程好比建多层的楼房,每搭建一层楼层都需要平坦化,才能在其上方继续搭建另一层楼。CMP 平坦化作为光刻的基础工序,是保障摩尔定律向下推进的关键技术,因此 CMP 在先进制程中具有不可替代且越来越重要的作用^[86]。CMP 装备通过化学和机械的组合技术避免了由单纯机械抛光造成的表面损伤,利用了磨损中的“软磨硬”原



图 9 国防科技大学研制的离子束抛光机床



图 10 CMP 装备发展趋势

理^[87],通过化学腐蚀与机械研磨的协同配合作用^[88],实现晶圆表面多余材料的高效去除与全局纳米级平坦化。CMP 装备需要系统解决纳米尺度“抛得光”、晶圆全局“抛得平”、纳米厚度“停得准”、纳米颗粒“洗得净”等关键难题,对装备原子尺度工艺可控性与稳定性有极高的要求。

CMP 设备与工艺于 80 年代左右被 IBM 公司开发完善,应用于半导体制造中随机存取存储器的抛光中^[89, 90];后又进一步发展,在超大规模集成申路制造中得到广泛应用,被使用于 IC 制造中前段和后段的各个平坦化环节(图 10)。世界上 CMP 设备市场长期被美国应用材料(Applied Materials)公司与日本的 EBARA 公司所垄断,它们的产品占到 95% 以上市场份额,我国半导体代工厂商对此类设备进口依赖度很高,属于典型的“卡脖子”领域。国内华海清科股份有限公司所生产 CMP 设备可广泛应用于 12 英寸和 8 英寸的集成电路大生产线,产品总体技术性能已达到国内领先水平^[91, 92]。公司推出了国内首台拥有核心自主知识产权的 12 英寸 CMP 设备并实现量产销售,打破了国际巨头在此领域数十年的垄断。

化学机械抛光是目前集成电路制造中唯一可以实现 300 mm 晶圆局部和全局平坦化的关键技术,CMP 装备已成为集成电路发展不可或缺的重要装备。华海清科股份有限公司所产主流抛光机型已成功填补国内空白,打破了国际巨头在此领域数十年的垄断,有效支撑了国内集成电路产业的快速发展。

针对原子尺度“抛得光”的难题,在先进化学机械抛光装备制造领域,一方面需要挖掘现有工艺和装备的潜力,不断逼近制造精度极限,另一方面需要引入多场协同作用,开发多场辅助化学机械抛光装备(如电场辅助化学机械抛光装备),利用多能场耦合作用,实现表面时空限域反应,同时,考虑到表面精度达到原子级时,会产生一些以量子力学为基础的物理化学效应,例如,抛光后材料表面原子状态通常处于活性,表面可能存在原子级起伏,这时可以继续利用外加能场,诱导原子重组排列,以最小能量稳定实现原子层平整。

4.4 高精度在线检测一体化装备

精确的材料去除技术需要依赖于检测技术的集成,通常需要具备纳米到原子级的分辨能力。化学机械抛光中终点检测技术,是对抛光过程中材料去除量的精确监控,需要准确的判定 CMP 工艺何时到

达终点,确保工艺质量。理想的终点,是需要被去除的介电层表面的金属刚好被全部去除。终点检测的工作环境十分苛刻,对先进 CMP 技术带来了重大挑战。在线检测方法可以避免材料去除量的不同和材料去除率的变化所带来的影响,是 CMP 终点检测的重要研究和方向。例如基于测量电机电流变化的摩擦力矩法、基于不同材料对光吸收峰不同的光学法、基于监测抛光液中离子浓度变化的电导率法、基于测量抛光垫温度变化的热辐射法、基于对抛光中摩擦噪声分析的声波法以及基于互感效应的电涡流法等(图 11)。

美国微米半导体技术公司提出电机电流终点检测方法,其原理是在抛光表面到达晶圆的不同介质材料的界面时,摩擦力会产生明显的变化,为保持抛光转速不变,抛光台驱动电机电流必然会随之发生变化。对这个变化的电机电流信号进行采样,就可以实现 CMP 的在线终点检测。美国 Applied Material 公司基于电涡流原理,研发了在线膜厚测量与反馈控制系统,即为 Reflection 系统。该型号的抛光设备中的抛光头有压力分区调控功能。在抛光过程中,利用电涡流传感器实时测量铜或者钨薄膜厚度在晶圆表面的分布情况,通过闭环反馈控制系统根据膜厚分布情况来实时调整抛光头压力分区的气压,进行调整不同分区的抛光去除率,实现对金属膜厚的均匀去除。华海清科股份有限公司所生产 CMP 设备可广泛应用于 12 英寸和 8 英寸的集成电路大生产线,该产品集成的高精度在线检测系统总体技术性能已达到国内领先水平。

针对原子厚度“停得准”、晶圆全局“抛得平”的难题,在高精度在线检测一体化装备集成领域,一方面需要不断提高在线检测的精度,对于化学机械抛

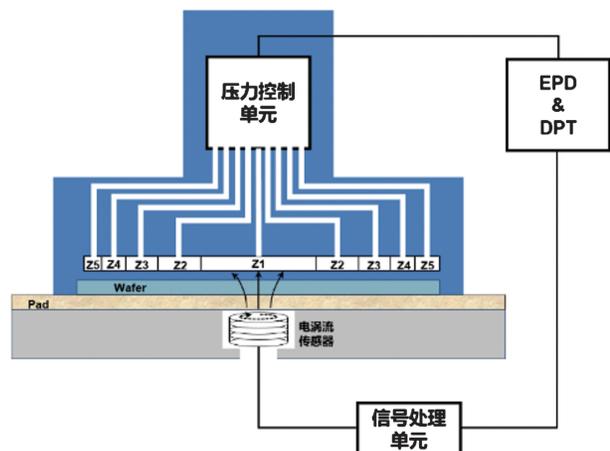


图 11 在线膜厚检测与控制集成示意图

光及其衍生技术而言,晶圆膜厚测量方法需要在现有的光、电、磁等基础上进行优化甚至变革,将膜厚测量精度从现在的纳米级提升至原子层级;另一方面需要不断提高反馈控制的精度,缩短反馈控制的时间,甚至变革压力反馈控制方式,实现分区压力快速调控,将终点精确控制到原子层级,实现全局平坦化。

5 结论和展望

虽然我国的原子层制造在机理、工艺、装备等方面已取得了重要进展,但是这一领域仍面临着多重挑战。

(1) 原子层抛光需要深入研究表面原子层限域空间内的物理/化学作用原理,以建立原子层限域内的反应模型,为实现单原子层可控去除提供理论基础。在机械化学原子层抛光方面需要探索不同能量复合作用对化学限域反应和机械化学限域反应的调控机制,以实现原子层内的限域去除。在等离子辐照抛光方面,尽管已经在局部原子级超光滑表面制造方面取得了优异效果,但如何将其局部原子级表面制造能力扩展至宏观表面,并形成全局平坦化能力,仍需进一步研究。对于离子束抛光,需要研究单层原子离子束稳定刻蚀条件与控制方法,以奠定单原子层可控去除的理论基础。同时,建立异质材料离子束溅射组分耦合作用模型,以实现高效、高表面质量和均匀度的异质材料制造。未来的研究应重点关注这些挑战,采取多学科方法,以推动机械化学原子层抛光、等离子辐照抛光和离子束抛光技术的发展,满足高性能材料和器件的需求。国际合作和知识共享也将有助于解决这些复杂的技术问题,推动这一领域的进一步发展。

(2) ALD/ALE 领域需要克服多场作用下异质/异构界面材料原子运动与迁移的复杂性,以及制造技术的跨尺度高性能和高效率需求。未来规划建设包括深入研究选择性沉积原理与工艺,建立原子层沉积微动力学生长模型,发展前驱体中心原子与配体组合筛选方法,以实现精确控制。同时,需要发展全流程工艺,建立选择性原子层沉积全流程工艺体系,以满足不同材料的制造需求。外场协同选择性原子层沉积方法与装备研发也是未来发展的方向,需要研究等离子体场、电场等外场对于选择性沉积的影响规律,以提高制造效率。此外,重点研究集成技术、异质界面选择性原子级精度沉积与同步刻蚀工艺,以实现更精确的原子层去除、组装和改性控

制。发展快速高效率的原子层沉积方法和更先进的控制系统也是重要的未来发展方向,以满足不同材料的要求。这些努力将有助于推动原子级样机制造到跨尺度产品集成的发展,并推动材料科学和工程领域的进一步创新。

(3) 表面原子级损伤层控制领域面临的主要挑战是原子级材料去除和迁移的低效率,需要针对光学元件制造工艺链中的主要工序开展以高效低损伤为目标的新装备和新工艺研究。此外,需要开发非破坏性的损伤层检测技术以提高加工效率和良品率。等离子体诱导表面重构技术具有修复损伤的潜力,但其高温特性会引起元器件面形精度的劣化,需要深入研究其工艺能力以及与其他光学加工技术相结合的复合工艺。建议聚焦原子级材料去除、添加、迁移的理论、方法和技术,重点研究材料表面物化特性与光学系统极端服役性能之间的内禀关联机制、多能场作用下能量束与工件表面原子的界面物化效应机理及其对原子级表面误差和缺陷的作用原理,实现先进光学元件原子级精度和无损伤表面的高效制造。

(4) 高效高一致性原子层制造工艺与装备领域需要深入研究表面原子层的可控去除模型和工艺实现方法,以构建多物理场耦合作用下的可控去除量化模型,提供理论指导。未来规划建设包括研究基于过程监测的平坦化工艺与装备,深入研究 CMP 装备的检测技术和在线控制系统,以提高抛光工艺的优化和设备稳定性。此外,建议研究高分辨电学涡流检测技术、光学检测技术等多种终点检测技术,以实现原子层量级的可控去除。这些举措将有助于推动原子层抛光技术的发展和應用。

参 考 文 献

- [1] Luo CS, Jiang YL, Liu YQ, et al. Role of interfacial bonding in tribochemical wear. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 852371.
- [2] Jacobs TDB, Carpick RW. Nanoscale wear as a stress-assisted chemical reaction. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8 (2): 108—112.
- [3] Guo J, Gong J, Shi PF, et al. Study on the polishing mechanism of pH-dependent tribochemical removal in CMP of CaF₂ crystal. *Tribology International*, 2020, 150: 106370.
- [4] Fukuma M, Noda J. Optical properties of titanium-diffused LiNbO₃ strip waveguides and their coupling-to-a-fiber characteristics. *Applied Optics*, 1980, 19(4): 591—597.

- [5] McIntosh RB Jr, Paquin RA. Chemical-mechanical polishing of low-scatter optical surfaces. *Applied Optics*, 1980, 19(14): 2329—2331.
- [6] 陈磊, 刘阳钦, 唐川, 等. 面向超精密加工的微观材料去除机理研究进展. *机械工程学报*, 2023, 59(23): 229—264.
- [7] Chen L, Wen JL, Zhang P, et al. Nanomanufacturing of silicon surface with a single atomic layer precision via mechanochemical reactions. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1542.
- [8] Deng HW, Tan BM, Gao BH, et al. A novel cleaner for colloidal silica abrasive removal in post-Cu CMP cleaning. *Journal of Semiconductors*, 2015, 36(10): 106002.
- [9] Kim E, Choi S, Jeon S, et al. Development of novel multi-selective slurry with mechanically driven etching for through silicon via chemical mechanical polishing. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, 152: 107025.
- [10] Xu WH, Ma L, Chen Y, et al. *In situ* study of mechanical-electrochemical interactions during cobalt ECMP. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(5): E184—E189.
- [11] Kanaoka M, Nomura K, Yamauchi K, et al. Efficiency-enhanced elastic emission machining on the basis of processing mechanism//Proceedings of the 12th Euspen International Conference. 2012, 193196.
- [12] Wu Y, Jiang L, Li WH, et al. Two material removal modes in chemical mechanical polishing: mechanical plowing *vs.* chemical bonding. *Friction*, 2023.
- [13] Yamamura K, Takiguchi T, Ueda M, et al. Plasma assisted polishing of single crystal SiC for obtaining atomically flat strain-free surface. *CIRP Annals*, 2011, 60(1): 571—574.
- [14] Deng H, Monna K, Tabata T, et al. Optimization of the plasma oxidation and abrasive polishing processes in plasma-assisted polishing for highly effective planarization of 4H-SiC. *CIRP Annals*, 2014, 63(1): 529—532.
- [15] Deng H, Yamamura K. Atomic-scale flattening mechanism of 4H-SiC (0001) in plasma assisted polishing. *CIRP Annals*, 2013, 62(1): 575—578.
- [16] Deng H, Endo K, Yamamura K. Plasma-assisted polishing of gallium nitride to obtain a pit-free and atomically flat surface. *CIRP Annals*, 2015, 64(1): 531—534.
- [17] Sun RY, Yang X, ARIMA K, et al. High-quality plasma-assisted polishing of aluminum nitride ceramic. *CIRP Annals*, 2020, 69(1): 301—304.
- [18] Sun RY, Nozoe A, Nagahashi J, et al. Novel highly-efficient and dress-free polishing technique with plasma-assisted surface modification and dressing. *Precision Engineering*, 2021, 72: 224—236.
- [19] Yamamura K, Emori K, Sun R, et al. Damage-free highly efficient polishing of single-crystal diamond wafer by plasma-assisted polishing. *CIRP Annals*, 2018, 67(1): 353—356.
- [20] Luo H, Ajmal KM, Liu W, et al. Atomic-scale and damage-free polishing of single crystal diamond enhanced by atmospheric pressure inductively coupled plasma. *Carbon*, 2021, 182: 175—184.
- [21] 黄志刚. X射线成像与压弯聚焦镜研究. 合肥: 中国科学技术大学, 2004.
- [22] Kneer B, Graeupner P, Garreis R, et al. Catadioptric lens design: the breakthrough to hyper-NA optics. *SPIE 31st International Symposium on Advanced Lithography. Proc SPIE 6154, Optical Microlithography XIX*, San Jose, California, USA. 2006, 6154: 692—701.
- [23] Garreis R. Catadioptric optics enabling ultra-high NA lithography//Selete and Sematech. *Hyper-NA Session. 3rd International Symposium on Immersion Lithography*. Kyoto, Japan. 2006: 34—35.
- [24] Kinoshita H, Watanabe T, Harada T. Development of element technologies for EUVL. *Advanced Optical Technologies*, 2015, 4(4): 319—331.
- [25] 廖文林. 亚纳米精度光学表面离子束修形的基础研究. 长沙: 国防科学技术大学, 2015.
- [26] Uzawa S, Kubo H, Miwa Y, et al. Canon's development status of EUVL technologies. *SPIE Advanced Lithography. Proc SPIE 6921, Emerging Lithographic Technologies XII*, San Jose, California, USA. 2008, 6921: 194—201.
- [27] Dienelt J, Zimmer K, Scholze F, et al. Generation of a pulsed ion beam with a tuned electronic beam switch. *Plasma Sources Science and Technology*, 2003, 12(3): 489—494.
- [28] Schindler A, Hänsel T, Frost F, et al. Ion beam finishing technology for high precision optics production *Optical Fabrication and Testing*. Tucson, Arizona. Washington, D. C.: OSA, 2002.
- [29] 徐明进. 强光元件离子束修形工艺与本征特性演变规律研究. 长沙: 国防科学技术大学, 2017.
- [30] Liao WL, Dai YF, Xie XH, et al. Deterministic ion beam material adding technology for high-precision optical surfaces. *Applied Optics*, 2013, 52(6): 1302—1309.
- [31] Lim BS, Rahtu A, Gordon RG. Atomic layer deposition of transition metals. *Nature Materials*, 2003, 2(11): 749—754.
- [32] Aspiotis N, Morgan K, März B, et al. Large-area synthesis of high electrical performance MoS₂ by a commercially scalable atomic layer deposition process. *NPJ 2D Materials and Applications*, 2023, 7: 18.
- [33] Kim KS, Ji YJ, Nam Y, et al. Atomic layer etching of graphene through controlled ion beam for graphene-based electronics. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 2462.
- [34] Lee WO, Kim KH, Kim DS, et al. Selective etching of silicon nitride over silicon oxide using ClF₃/H₂ remote plasma. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 5703.
- [35] Johnson RW, Hultqvist A, Bent SF. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials Today*, 2014, 17(5): 236—246.
- [36] George SM. Atomic layer deposition: an overview. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 111—131.

- [37] Gregorczyk K, Knez M. Hybrid nanomaterials through molecular and atomic layer deposition: top down, bottom up, and in-between approaches to new materials. *Progress in Materials Science*, 2016, 75: 1—37.
- [38] Parsons GN, Clark RD. Area-selective deposition: fundamentals, applications, and future outlook. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(12): 4920—4953.
- [39] Lee HBR, Bent SF. A selective toolbox for nanofabrication. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(8): 3323—3324.
- [40] Mackus AJM, Merckx MJM, Kessels WMM. From the bottom-up: toward area-selective atomic layer deposition with high selectivity. *Chemistry of Materials; a Publication of the American Chemical Society*, 2019, 31(1): 2—12.
- [41] Chen R, Bent S. Chemistry for positive pattern transfer using area-selective atomic layer deposition. *Advanced Materials*, 2006, 18(8): 1086—1090.
- [42] Liu H, Lu QZ, Gao YX, et al. Nitrogen doped titania stabilized Pt/C catalyst via selective atomic layer deposition for fuel cell oxygen reduction. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 463: 142405.
- [43] Du XD, Lang Y, Cao K, et al. Bifunctionally faceted Pt/Ru nanoparticles for preferential oxidation of CO in H₂. *Journal of Catalysis*, 2021, 396: 148—156.
- [44] Cai JM, Merckx MJM, Lan YX, et al. Dependence of inherent selective atomic layer deposition of FeOx on Pt nanoparticles on the coreactant and temperature. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2021, 39(1): 012404.
- [45] Cao K, Shi L, Gong M, et al. Nanofence stabilized platinum nanoparticles catalyst via facet-selective atomic layer deposition. *Small*, 2017, 13 (32): 10. 1002/sml. 201700648.
- [46] Li YC, Qi ZL, Lan YX, et al. Self-aligned patterning of tantalum oxide on Cu/SiO₂ through redox-coupled inherently selective atomic layer deposition. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 4493.
- [47] Kanarik KJ, Lill T, Hudson EA, et al. Overview of atomic layer etching in the semiconductor industry. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2015, 33(2): 020802.
- [48] Posseme N, Pollet O, Barnola S. Alternative process for thin layer etching: application to nitride spacer etching stopping on silicon germanium. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(5): 051605.
- [49] Oehrlein GS, Metzler D, Li C. Atomic layer etching at the tipping point: an overview. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2015, 4(6): N5041—N5053.
- [50] Kim DS, Kim JE, Gill YJ, et al. Anisotropic/isotropic atomic layer etching of metals. *Applied Science and Convergence Technology*, 2020, 29(3): 41—49.
- [51] Rahman F, Runyon JC. Atomic layer processes for material growth and etching—a review. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 2021, 34(4): 500—512.
- [52] Metzler D, Li C, Engelmann S, et al. Fluorocarbon assisted atomic layer etching of SiO₂ and Si using cyclic Ar/C4F8 and Ar/CHF₃ plasma. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2016, 34 (1): 01B101.
- [53] Min KS, Kang SH, Kim JK, et al. Atomic layer etching of Al₂O₃ using BCl₃/Ar for the interface passivation layer of III-V MOS devices. *Microelectronic Engineering*, 2013, 110: 457—460.
- [54] Lee Y, DuMont JW, George SM. Trimethylaluminum as the metal precursor for the atomic layer etching of Al₂O₃ using sequential, self-limiting thermal reactions. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(9): 2994—3003.
- [55] Partridge JL, Abdulagatov AI, Sharma V, et al. Thermal atomic layer etching of CoO using acetylacetone and ozone: evidence for changes in oxidation state and crystal structure during sequential exposures. *Applied Surface Science*, 2023, 638: 157923.
- [56] Kim WH, Sung D, Oh S, et al. Thermal adsorption-enhanced atomic layer etching of Si₃N₄. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2018, 36(1): 01B104.
- [57] Chittock NJ, Vos MFJ, Faraz T, et al. Isotropic plasma atomic layer etching of Al₂O₃ using a fluorine containing plasma and Al(CH₃)₃. *Applied Physics Letters*, 2020, 117 (16): 162107.
- [58] Hamraoui L, Zhang TH, Crespi A, et al. Atomic layer etching of gallium nitride using fluorine-based chemistry. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2023, 41(3).
- [59] Hu QL, Li SC, Li TY, et al. Channel engineering of normally-OFF AlGaIn/GaN MOS-HEMTs by atomic layer etching and high- κ dielectric. *IEEE Electron Device Letters*, 2018, 39(9): 1377—1380.
- [60] Sheil R, Martirez JMP, Sang X, et al. Precise control of nanoscale Cu etching via gas-phase oxidation and chemical complexation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(3): 1819—1832.
- [61] 王峰, 彭晓世, 单连强, 等. 基于神光Ⅲ原型装置的激光加载条件下准等熵压缩实验研究进展. *物理学报*, 2014, 63 (18): 185202.
- [62] Carr CW, Radousky HB, Demos SG. Wavelength dependence of laser-induced damage: determining the damage initiation mechanisms. *Physical Review Letters*, 2003, 91(12): 127402.
- [63] Ding WY, Zhao LJ, Chen MJ, et al. Determination of stress waves and their effect on the damage extension induced by surface defects of KDP crystals under intense laser irradiation. *Optica*, 2023, 10(6): 671—681.

- [64] Ding WY, Cheng J, Zhao LJ, et al. Determination of intrinsic defects of functional KDP crystals with flawed surfaces and their effect on the optical properties. *Nanoscale*, 2022, 14(28): 10041—10050.
- [65] Zylstra AB, Kritcher AL, Hurricane OA, et al. Experimental achievement and signatures of ignition at the National Ignition Facility. *Physical Review E*, 2022, 106(): 025202.
- [66] Cheng J, Yang ZC, Wang C, et al. Effect of scratches on the damage characteristics of fused silica optics under extremely-high impact load. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2022, 219: 107099.
- [67] 吴春亚, 郭闯强, 裴旭东, 等. 太赫兹段慢波结构的微细加工技术研究新进展. *机械工程学报*, 2019, 55(7): 187—198.
- [68] 陈逢军, 尹业青, 胡天. 仿形喷嘴磨料射流抛光微结构仿真及试验研究. *机械工程学报*, 2022, 58(15): 177—187.
- [69] Wang CJ, Cheung CF, Ho LT, et al. A novel multi-jet polishing process and tool for high-efficiency polishing. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2017, 115: 60—73.
- [70] 高宏刚, 曹健林, 朱镛, 等. 超光滑表面及其制造技术的发展. *物理*, 2000, 29(10): 610—614.
- [71] 石峰, 戴一帆, 彭小强, 等. 磁流变抛光消除磨削亚表面损伤层新工艺. *光学精密工程*, 2010, 18(1): 162—168.
- [72] Peng WQ, Guan CL, Li SY. Efficient fabrication of ultrasmooth and defect-free quartz glass surface by hydrodynamic effect polishing combined with ion beam figuring. *Optics Express*, 2014, 22(11): 13951—13961.
- [73] Ma WH, Li JH, Hou X. Rolling model analysis of material removal in elastic emission machining. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2023, 258: 108572.
- [74] 张巨帆, 王波, 董申. 大气等离子体抛光技术在超光滑硅表面加工中的应用. *光学精密工程*, 2007, 15(11): 1749—1755.
- [75] Li RL, Li YG, Deng H. Plasma-induced atom migration manufacturing of fused silica. *Precision Engineering*, 2022, 76: 305—313.
- [76] Kamimura T, Akamatsu S, Yamamoto M, et al. Enhancement of surface-damage resistance by removing subsurface damage in fused silica. XXXV Annual Symposium on Optical Materials for High Power Lasers: Boulder Damage Symposium. *Proc SPIE 5273, Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2003*, Boulder, Colorado, USA. 2004, 5273: 244—249.
- [77] Cheng J, Chen MJ, Liao W, et al. Fabrication of spherical mitigation pit on KH_2PO_4 crystal by micro-milling and modeling of its induced light intensification. *Optics Express*, 2013, 21(14): 16799—16813.
- [78] Yang H, Cheng J, Liu ZC, et al. Potential damage threats to downstream optics caused by Gaussian mitigation pits on rear KDP surface. *High Power Laser Science and Engineering*, 2020, 8: e37.
- [79] Zhao LJ, Cheng J, Chen MJ, et al. Formation mechanism of a smooth, defect-free surface of fused silica optics using rapid CO_2 laser polishing. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2019, 1(3): 035001.
- [80] Tan C, Zhao LJ, Chen MJ, et al. Formation mechanism of surface morphology in the process of CO_2 pulsed laser processing of fused silica optics. *Optics & Laser Technology*, 2021, 138: 106838.
- [81] Yang ZC, Cheng J, Chen MJ, et al. Formation mechanism of bubbles in the crack healing process of fused silica using a CO_2 laser. *Optics Express*, 2021, 29(20): 32089—32104.
- [82] Liu TX, Yang K, Zhang Z, et al. Hydrofluoric acid-based etching effect on surface pit, crack, and scratch and laser damage site of fused silica optics. *Optics Express*, 2019, 27(8): 10705—10728.
- [83] Li YG, Yuan ZG, Wang J, et al. Laser-induced damage characteristics in fused silica surface due to mechanical and chemical defects during manufacturing processes. *Optics & Laser Technology*, 2017, 91: 149—158.
- [84] Shen N, Miller PE, Bude JD, et al. Thermal annealing of laser damage precursors on fused silica surfaces. *Optical Engineering*, 2012, 51(12): 121817.
- [85] Wang C, Wang HX, Gao R, et al. Experimental investigation on thermal healing of subsurface damage in borosilicate glass. *Ceramics International*, 2021, 47(12): 17128—17138.
- [86] Hocheng H, Huang YL. A comprehensive review of endpoint detection in chemical mechanical planarisation for deep-submicron integrated circuits manufacturing. *International Journal of Materials and Product Technology*, 2003, 18(4/5/6): 469.
- [87] 张伟, 路新春, 刘宇宏, 等. 缓蚀剂在铜化学机械抛光过程中的作用研究. *摩擦学学报*, 2007, 27(5): 401—405.
- [88] 王弘英. 甚大规模集成电路铜布线工艺中化学机械抛光技术的研究. 天津: 河北工业大学, 2002.
- [89] Walsh J, Herzog A. Process for polishing semiconductor materials; *Us Patents*; Us, 3170273a. 1965.
- [90] Banerjee G, Rhoades RL. Chemical mechanical planarization historical review and future direction. *ECS Transactions*, 2008, 13(4): 1—19.
- [91] 王同庆, 赵德文, 路新春. 集成电路抛光与减薄装备及耗材的应用和发展. *微纳电子与智能制造*, 2022, 4(1): 57—63.
- [92] 赵德文, 路新春, 何永勇, 等. 化学机械抛光设备负载特性与主体结构变形. *机械工程学报*, 2014, 50(15): 160—165.

Current Status and Scientific Challenges of Atomic Layer Manufacturing

Linmao Qian^{1*} Rong Chen² Limin Zhu³ Dewen Zhao⁴ Xiaoqiang Peng⁵
Ping Zhou⁶ Hui Deng⁷ Jiaxin Yu⁸ Kun Cao² Chunyang Du⁵
Enxiu Wu⁹ Liang Jiang¹ Pengfei Shi¹ Lei Chen¹

1. School of Mechanical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031
2. School of Mechanical Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074
3. School of Mechanical and Power Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200040
4. Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084
5. School of Artificial Intelligence, National University of Defense Technology, Changsha 410073
6. School of Mechanical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116081
7. Department of Mechanical and Energy Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055
8. School of Manufacturing, Key Laboratory of Testing Technology for Manufacturing Process, Ministry of Education, Mianyang 621010
9. National Key Laboratory of Precision Testing Technology and Instruments, Tianjin University, Tianjin 300072

Abstract Atomic layer manufacturing (ALM) is a controllable technology with a processing accuracy at atomic layer level, which involves atomic layer removal, atomic layer addition, atomic layer migration, and other processes. In response to the development needs of ultra-high performance construction in the fields such as information, energy and areospace, it is necessary to produce atomic accuracy non-destructive surface in the whole frequency domain through atomic layer controllable removal. It is expected to achieve effective creation of special functions and ensure the safety and reliability of ultra-high performance applications combining with the creation of new atomic level structures. Furthermore, the manufacturing process of advanced chips in the post-Moore era will face the sub-nanometer physical limit, almost all chip manufacturing processes need ALM technology. One the one hand, the surfaces of chip substrate and interconnection structure must be polished to be with atomic level global flatness and surface accuracy. On the other hand, it must develop atomic layer additive manufacturing to fabricate the feature sizes as small as one or several atomic layer thicknesses, finally matching nanoscale linewidth chip manufacturing. This paper reviews the development needs and research progress of ALM technology, focusing on the fields of atomic layer polishing, deposition/etching, damage control, technology, and equipment, and summarizes the development direction and research objectives of ALM, as well as the key scientific issues and challenges faced in the future of ALM.

Keywords atomic layer manufacturing; atomic layer polishing; atomic layer deposition/etching; atomic layer damage control; atomic layer manufacturing process and equipment

(责任编辑 陈磊 张强)

* Corresponding Author, Email: linmao@swjtu.edu.cn