

07

Локальное анодное окисление кремния для создания кроссбар-архитектуры

© В.В. Полякова, А.В. Саенко

Южный федеральный университет,
344006 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: vpolyakova@sfedu.ru

Поступило в Редакцию 28 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 28 апреля 2022 г.

Принято к публикации 28 апреля 2022 г.

Показана возможность формирования нейроматрицы в виде кроссбар-архитектуры на кремниевой подложке. Кроссбар-архитектуру в виде набора перпендикулярно расположенных друг к другу наноразмерных проводников, между которыми находится слой оксида титана, способный менять свою проводимость под действием приложенного напряжения, предложено формировать с использованием метода локального анодного окисления. Представлены результаты исследования технологических параметров метода локального анодного окисления кремния и титана для реализации элементов данной нейроматрицы в виде мемристорной структуры.

Ключевые слова: кремний, титан, локальное анодное окисление, нейроматрица, кроссбар.

DOI: 10.21883/JTF.2022.08.52777.105-22

Введение

Современная организация архитектуры компьютеров, основанная на принципах фон Неймана, включает совместное хранение команд и данных в памяти компьютера. Подобная структура компьютерной памяти имеет ряд ограничений, одним из которых является предел пропускной способности интерфейса кэш-памяти. Кроме того, достигнут технологический барьер изготовления интегральных схем. Преодоление данных барьеров вызывает необходимость создания нового поколения компьютеров, основанных на применении иных материалов, элементной базы, принципов организации и технологиях. Также указанные проблемы приводят к замедлению скорости и ограничению памяти современных компьютеров. Современные программы по обеспечению безопасности, такие, как интернет вещей, работают на основе искусственных нейронных сетей, для реализации которых необходимо создание новых интегральных схем, а также технологии их создания, что поможет преодолеть ряд технологических барьеров. Для решения указанной проблемы предлагается использовать архитектуру компьютерных систем на основе работы человеческого мозга, представляющего собой совокупность параллельно соединенных вычислительных элементов малой мощности (нейронов), связанных друг с другом с помощью специальных каналов (синапсов) [1]. Создание энергоэффективной и сверхбыстрой нейроморфной системы также сталкивается с проблемами. Реализация высокопроизводительного векторного матричного умножения требует компактной реализации синаптических весов (сила или амплитуда соединения между двумя узлами нейронной сети, что подобно интеллектуальной деятельности человека) и эффективной интегра-

ции. Поэтому подобные схемы обычно реализуются по КМОП-технологии. Синапсы, сформированные на основе технологии КМОП, могут несколько облегчить процесс интеграции. Однако реализация синапсов по технологии КМОП недостаточна для удовлетворения требований к размеру, поскольку они все же чрезмерно громоздки [1–3]. Решением указанной проблемы может стать использование резистивной („мемристивной“) памяти. При этом некоторые авторы предлагают реализацию нейронных сетей, конструктивно сочетая мемристоры с элементами КМОП. Технологический процесс, материалы, подходы к решению различных задач по реализации подобных нейроматриц могут помочь в создании квантовых компьютеров, которые по принципу работы будут напоминать человеческий мозг. Для реализации подобных нейроматриц, основанных на кроссбар-архитектуре, планируется использовать методы зондовых технологий, при этом в качестве основного метода формирования кроссбар-архитектуры может служить метод локального анодного окисления (ЛАО) с помощью зондового микроскопа. Механизм метода ЛАО заключается в приложении разности потенциалов между зондом и подложкой. Под действием электрического поля молекулы воды из адсорбированного на поверхности слоя разлагаются, образованные таким образом ионы кислорода переносятся к подложке, где происходит электрохимическая реакция окисления. Метод ЛАО позволяет создавать объекты с высоким пространственным разрешением, а также имеет высокую воспроизводимость. Кроме того, метод ЛАО имеет ряд преимуществ, к которым можно отнести возможность проведения процесса ЛАО без дополнительных операций формовки, а также отсутствие необходимости создания дорогостоящих фотошаблонов, как в методе фотолитографии [4]. Для формирования крос-

сбар-архитектуры планируется использовать метод ЛАО с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) и жидкостного химического травления, что позволяет получать оксидные наноразмерные структуры (ОНС) на поверхности различных материалов с различными геометрическими параметрами. Сформированные методом ЛАО структуры ОНС могут лечь в основу разработки и создания элементов микро- и наноэлектроники, элементов мемристорных структур резистивной памяти, литографических масок, а также каталитических центров для выращивания нитевидных наноструктур [5–8]. Кроме того, сочетание метода ЛАО и жидкостного травления позволяет осуществлять профилирование поверхности подложек для формирования структур микрофлюидики, которые используются для создания лабораторий на кристалле [9].

Однако, несмотря на достаточно большое количество научных публикации по данной проблеме [10–12], закономерности влияния технологических режимов локального анодного окисления и жидкостного травления на геометрические параметры профилированных наноразмерных структур на поверхности кремния остаются недостаточно изученным.

1. Эксперимент

В настоящей работе для реализации нейроматрицы была выбрана кроссбар-архитектура, в которой мемристоры используются в качестве синаптических связей. На рис. 1 представлена схема такой архитектуры [1]. Поскольку на сегодняшний день все существующие процессоры реализованы по кремниевой технологии, для исполнения нейроматрицы мы выбрали кремниевые подложки, на которых будут формироваться синапсы и нейроны. Для реализации структуры по КМОП-технологии кремниевую подложку необходимо окислить, для чего был использован метод ЛАО. Метод ЛАО имеет

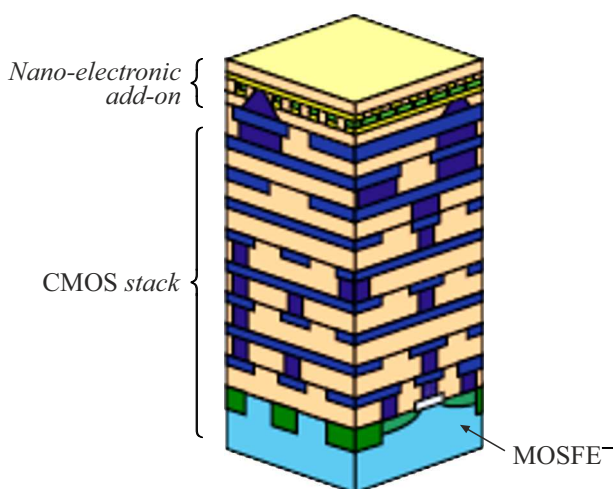


Рис. 1. Принцип построения гибридной КМОП/мемристорной интегральной схемы [1].

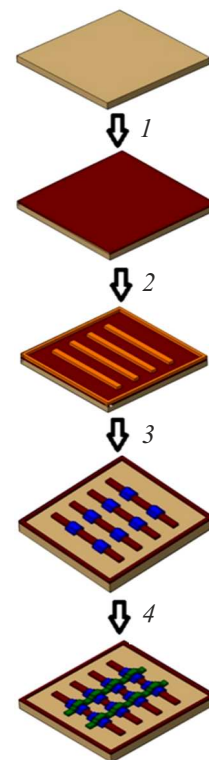


Рис. 2. Технологический маршрут формирования кроссбар-архитектуры мемристорных структур.

ряд преимуществ, связанных с возможностью создавать структуры в нанометровом масштабе с минимальными затратами, а также возможностью контролировать процесс, контролируя параметры в реальном времени.

Для реализации кроссбар-архитектуры был разработан технологический маршрут ее изготовления, представленный на рис. 2.

На первом этапе на подложке кремния методом ЛАО формируется изолирующий слой оксида кремния. На втором этапе производится формирование нижних контактов методом магнетронного напыления пленки титана. Затем, на третьем этапе, методом ЛАО формируется рабочая мемристорная область путем окисления титана методом ЛАО. Далее, на четвертом этапе, производится формирование верхних контактов.

По разработанному маршруту были экспериментально исследованы режимы операции локального анодного окисления кремния для реализации изолирующего слоя, а также операции формирования рабочего мемристорного слоя с помощью локального анодного окисления сформированной пленки титана.

Также в ходе экспериментальных исследований для реализации подобной нейроматрицы необходимо было изучить режимы формирования наноразмерных кремниевых структур. Для этого были исследованы режимы профилирования кремния методом ЛАО и жидкостного травления.

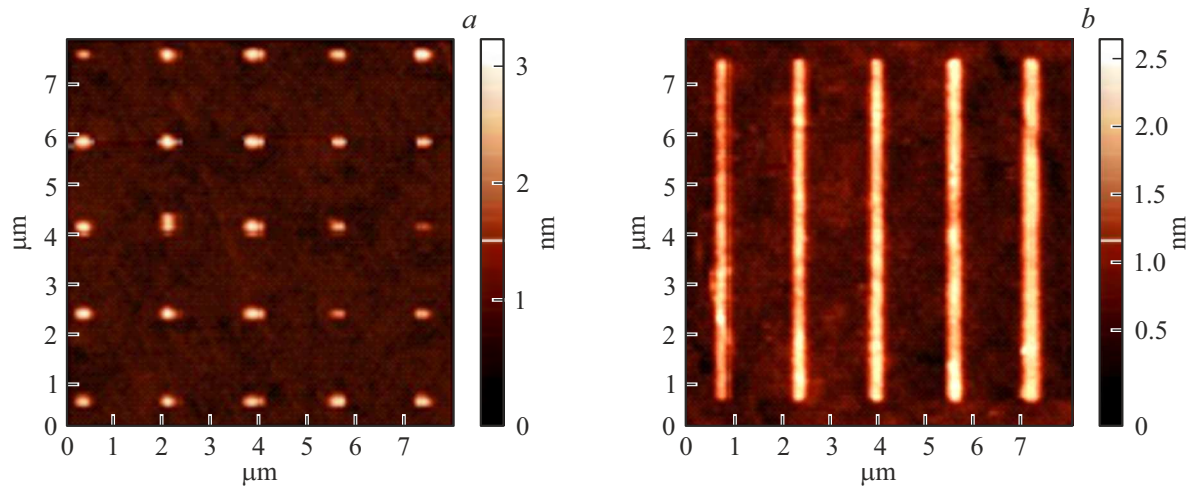


Рис. 3. АСМ изображения поверхности кремния: *a* — после формирования матрицы из 49 кремниевых ОНС методом ЛАО; *b* — после формирования линейных структур методом ЛАО.

В эксперименте использовались кремниевые подложки марки КЭФ 0.1, которые прошли предварительную процедуру очистки от природного оксида [13]. Затем с помощью зондовой нанолaborатории Ntegra Vita (ЗАО „НТ-МДТ“, Россия) была проведена нанолитография методом ЛАО поверхности кремния в режиме контактной АСМ с использованием кантилеверов NSG 10 с проводящим покрытием Pt. Контактная АСМ проводилась со следующими параметрами: амплитуда импульсов напряжения варьировалась от 5 до 20 V, длительность импульсов напряжения 100 ms, частота колебаний зонда 0.3 Hz, ток цепи обратной связи (в программе управления PNL параметр Set Point) составлял 0.3 nA. Время ЛАО структур по разработанному шаблону в векторном режиме определялось автоматически АСМ Ntegra Vita, и для окисления 49 ОНС (рис. 3, *a*) составило 4.9 s, а для окисления методом ЛАО 5 линий (рис. 3, *b*) составило 125 s. Относительная влажность воздуха при ЛАО контролировалась влагомером Oregon Scientific ETNG913R и варьировалась от 30 ± 1 до $90 \pm 1\%$ (что соответствует от 0.005 до 0.016 kg/m³ для абсолютной влажности). Температура внутри технологической камеры составляла 20°C. В результате проведенных процессов на поверхности кремниевой подложки были сформированы матрицы из 49 ОНС (рис. 3, *a*), а также линейные структуры (рис. 3, *b*).

Поскольку полученные структуры ОНС в процессе ЛАО растут не только над поверхностью подложки, а также в глубь, мы проводили исследования процесса травления полученного оксида кремния в растворе HF. Для этого на первом этапе на поверхности подложки кремния формировались матрицы ОНС, затем, на втором этапе, данные структуры проходили процедуру травления в 30%-ном растворе HF при температуре 70°C, после чего на поверхности кремниевой подложки были сформированы матрицы из 49 профилированных нано-

размерных структур (ПНС) (рис. 4, *a*), данной процедуре также подвергались линейные структуры (рис. 4, *b*).

Проведенные экспериментальные исследования позволили построить зависимости геометрических параметров ОНС (высота и диаметр) и ПНС (глубина и диаметр) кремния при различной относительной влажности ЛАО.

На рис. 5 приведены зависимости высоты и диаметра наноразмерных оксидных структур, полученных при напряжении 15 V, от влажности воздуха. Анализ данных графиков показывает, что повышение уровня относительной влажности приводит к увеличению геометрических размеров кремниевых ОНС, что объясняется увеличением концентрации окислителя.

Кроме того, для формирования кроссбар-архитектуры была разработана методика профилирования ОНС кремния с помощью метода ЛАО и жидкостного травления в растворе КОН+IPA (изопропиловый спирт), благодаря которой полученные ОНС могут быть использованы в качестве маски [14]. Для травления кремния был использован раствор 60% КОН с добавлением IPA в соотношении 5:1, температура травления составляла 70°C. АСМ-изображение поверхности линейных структур кремния, полученных после ЛАО и травления в КОН+IPA, приведено на рис. 6, *a*. Время травления 9 линейных структур кремния, представленных на рис. 6, *a*, составило 40 s, при этом их высота над поверхностью подложки составила 240–10 nm.

Наряду с этим, было экспериментально исследовано влияние времени травления в КОН+IPA на высоту получаемых наноразмерных структур, полученные результаты представлены на рис. 6, *b*. Из графика видно, что при увеличении времени травления высота получаемых структур росла от 100 до 350 nm, далее структуры разрушались. Данные процессы мы связываем с подтравливанием под сформированный масочный слой.

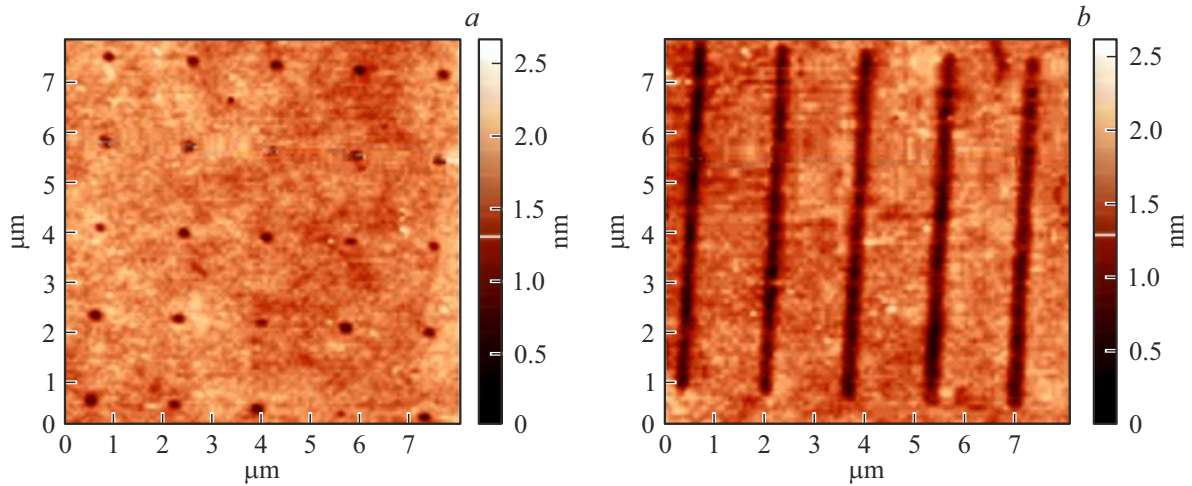


Рис. 4. АСМ изображения ПНС: *a* — после формирования матрицы из 49 кремниевых ОНС методом ЛАО и жидкостного травления в HF; *b* — после формирования линейных структур методом ЛАО и жидкостного травления в HF.

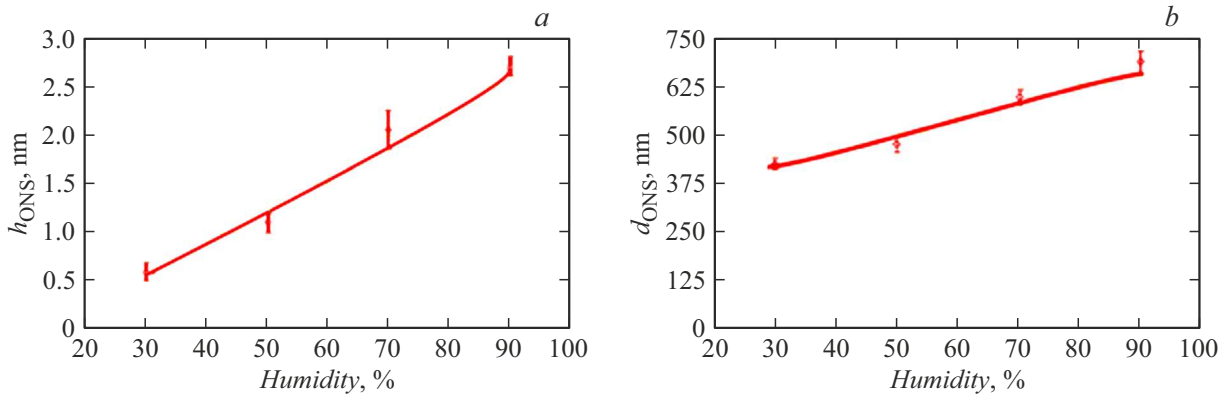


Рис. 5. Зависимости геометрических параметров ОНС (*a* — высоты; *b* — диаметра) при приложении напряжения 15 V.

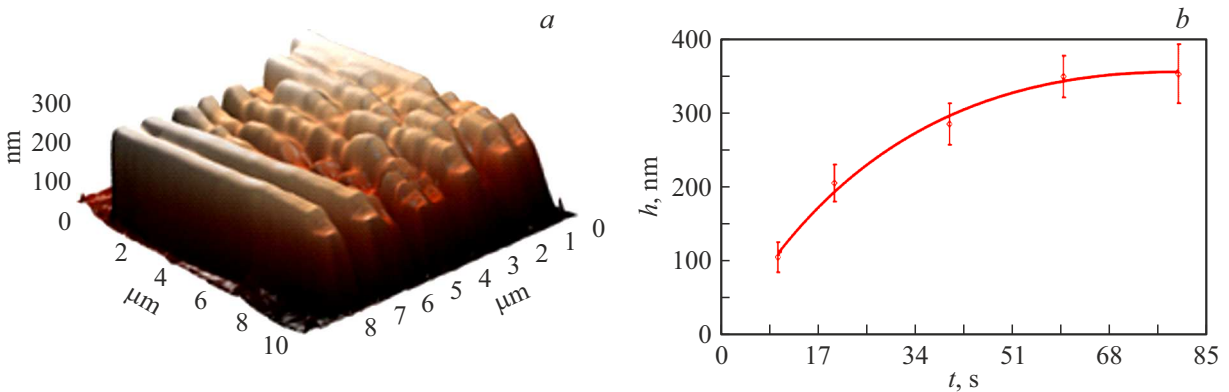


Рис. 6. *a* — АСМ изображение поверхности линейных структур кремния после травления в KOH+IPA; *b* — зависимость высоты кремниевых структур от времени травления в KOH+IPA.

Также были проведены экспериментальные исследования режимов ЛАО титана после его напыления на сформированные ОНС кремния. Напыление пленки титана осуществлялось на установке магнетронного напыления VSE-PVD-DESK-PRO (АкадемВак, Россия). Время

напыление пленки титана составило 30 ± 1 s, толщина полученной пленки титана составила 20 ± 5 nm.

После напыления пленки титана методом ЛАО формировались мемристорные структуры оксида титана с помощью сканирующего зондового микроскопа Ntegra

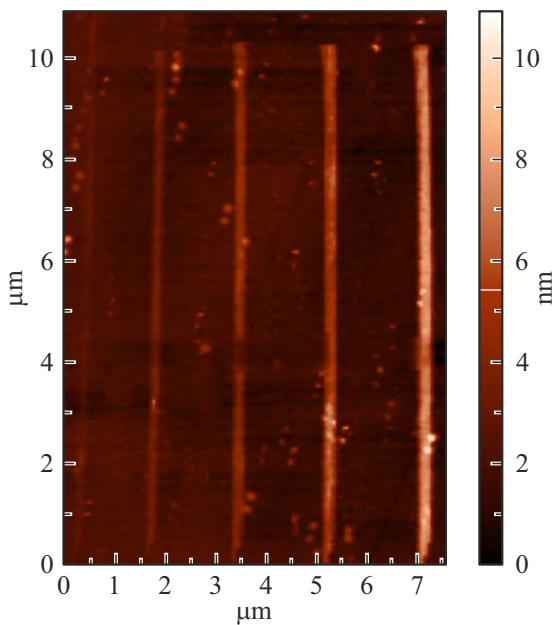


Рис. 7. АСМ изображение линейных структур оксида титана, полученных при различном напряжении.

Vita. ЛАО было проведено в контактном режиме, зондами с платиновым покрытием марки NSG11. АСМ проводилась со следующими параметрами: амплитуда импульсов напряжения варьировалась от 5 до 9 В, длительность импульсов напряжения 100 мс, частота колебаний зонда 0.3 Нз, ток цепи обратной связи составлял 0.3 нА. Время ЛАО структур по разработанному шаблону в векторном режиме определялось автоматически АСМ Ntegra

Vita и для окисления методом ЛАО 5 линий (рис. 7) составило 125 с. Относительная влажность воздуха при ЛАО контролировалась влагомером Oregon Scientific ETHG913R и варьировалась от 30 ± 1 до $90 \pm 1\%$ (что соответствует от 0.005 до 0.016 kg/m^3 для абсолютной влажности). Температура внутри технологической камеры составляла 20°C .

АСМ изображение линейных структур оксида титана, полученных при различных импульсах приложенного напряжения 4, 5, 6, 7, 8 В слева направо соответственно при относительной влажности 70% (0.012 kg/m^3 для абсолютной влажности), показано на рис. 7. Эти данные позволили выбрать ряд технологических параметров, при которых были сформированы лучшие тестовые образцы ОНС титана.

Анализ полученных результатов ЛАО титана показал, что увеличение амплитуды импульсов приложенного напряжения от 5 до 8 В при относительной влажности 70% (0.012 kg/m^3 для абсолютной влажности) приводит к увеличению высоты полученных ОНС от 2.6 ± 0.2 до $8.2 \pm 0.3 \text{ nm}$, а также к увеличению диаметра от 230 ± 20 до $425 \pm 30 \text{ nm}$. При этом полученные ОНС титана обладали мемристорным эффектом. Для исследования мемристорных свойств ОНС титана применялась зондовая лаборатория Ntegra Vita в контактном режиме с использованием зондов с платиновым покрытием марки NSG11. В качестве нижнего контакта использовалась пленка Ti на поверхности подложки, в качестве верхнего контакта использовался АСМ зонд с платиновым покрытием. Макет структуры представлен на рис. 8, а. При приложении напряжения в системе зонд–подложка от -1 до 1 В были получены вольт-амперные характеристики (ВАХ) ОНС титана (рис. 8, б).

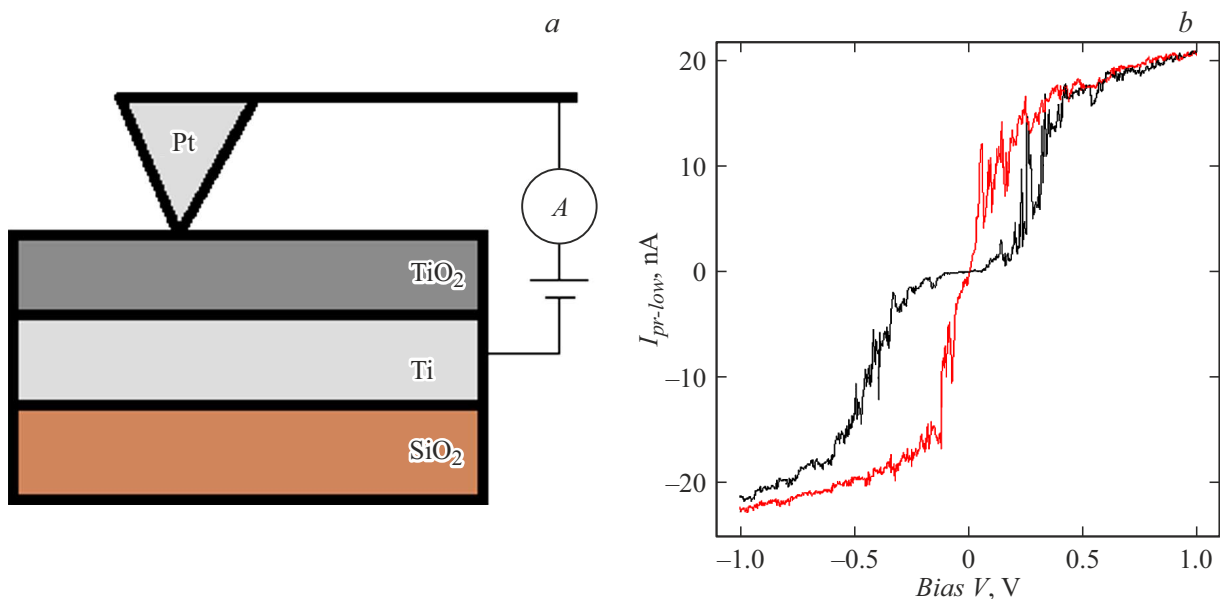


Рис. 8. а — схема измерения ВАХ; б — ВАХ ОНС титана.

2. Результаты и обсуждение

Таким образом, для формирования кроссбар-архитектуры была разработана методика формирования кремниевых ОНС методом АСМ, с помощью которой на первом этапе были проведены экспериментальные исследования ЛАО кремния. Приведенные на рис. 5 зависимости высоты и диаметра наноразмерных оксидных структур, полученных при напряжении 15 В, от влажности воздуха показывают, что повышение уровня относительной влажности приводит к увеличению геометрических размеров кремниевых ОНС, что объясняется увеличением концентрации окислителя. Также была разработана методика профилирования ОНС кремния с помощью метода ЛАО и последующего жидкостного травления в растворе КОН+IPA (изопропиловый спирт), благодаря которой полученные ОНС могут быть использованы в качестве маски [14]. Для травления кремния был использован раствор 60% КОН с добавлением IPA в соотношении 5:1, температура травления составляла 70°C. АСМ изображение поверхности линейных структур кремния после ЛАО и последующего жидкостного травления в растворе КОН+IPA приведено на рис. 6, а. Наряду с этим, было экспериментально исследовано влияние времени травления в КОН+IPA на высоту получаемых наноразмерных структур, полученные результаты представлены на рис. 6, б. Из данного графика видно, что при увеличении времени травления высота получаемых структур растет от 100 до 350 nm, далее структуры разрушались. Данные процессы мы связываем с подтравливанием под сформированный масочный слой. Кроме того, были проведены экспериментальные исследования режимов ЛАО титана после его напыления на сформированные ОНС кремния. Анализ полученных результатов ЛАО титана показал, что увеличение амплитуды импульсов приложенного напряжения от 5 до 8 В при относительной влажности 70% (0.012 kg/m³ для абсолютной влажности) приводит к увеличению высоты полученных ОНС от 2.6 ± 0.2 до 8.2 ± 0.3 nm, а также к увеличению диаметра от 230 ± 20 до 425 ± 30 nm. При этом следует отметить, что полученные ОНС титана обладали мемристорным эффектом, что подтверждается полученными ВАХ ОНС титана, представленными на рис. 8, б.

Заключение

В результате проведенных экспериментальных исследований режимов ЛАО поверхности подложки кремния установлено, что увеличение амплитуды импульсов приложенного напряжения при ЛАО от 10 до 20 В приводит к увеличению высоты и диаметра ОНС. Так, при фиксированной относительной влажности 50% (0.009 kg/m³ для абсолютной влажности) высота ОНС увеличивалась от 0.61 ± 0.1 до 1.8 ± 0.1 nm, а диаметр возрастал от 375 ± 15 до 530 ± 18 nm. В ходе экспериментальных

исследований также установлено, что одним из управляющих параметров процесса ЛАО является относительная влажность, ее увеличение приводит к разрастанию ОНС. При увеличении относительной влажности от 30 до 90 ± 1% (что соответствует от 0.005 до 0.016 kg/m³ для абсолютной влажности) и фиксированном значении напряжения приложенных импульсов 15 В, высота полученных ОНС увеличивается от 0.5 ± 0.1 до 2.7 ± 0.2 nm, а диаметр полученных ОНС возрастает от 380 ± 10 до 630 ± 18 nm. Кроме того, установлено, что увеличение амплитуды импульсов приложенного напряжения при ЛАО от 10 до 20 В приводит к увеличению высоты и диаметра ПНС после травления в HF, и при фиксированной относительной влажности 50% (0.009 kg/m³ для абсолютной влажности) высота ПНС увеличивается от 0.7 ± 0.1 до 1.3 ± 0.3 nm, а их диаметр возрастает от 375 ± 15 до 530 ± 18 nm.

Эксперимент показал, что полученные методом ЛАО кремниевые ОНС можно использовать в качестве маски при травлении в растворе КОН+IPA. После травления ОНС в растворе КОН(60%)+IPA(5:1) по разработанной методике высота полученных структур лежит в пределах от 1.1 ± 0.1 до 330 ± 30 nm, при этом время травления составило 60 s. Установлено, что при времени травления более 80 s получаемые структуры разрушаются, что связано с подтравливанием под сформированный масочный слой.

Анализ полученных результатов ЛАО титана показал, что увеличение амплитуды импульсов приложенного напряжения от 5 до 8 В при фиксированной относительной влажности 70% (0.012 kg/m³ для абсолютной влажности) приводит к увеличению высоты полученных ОНС от 2.6 ± 0.2 до 8.2 ± 0.3 nm, а также увеличению диаметра от 230 ± 20 до 425 ± 30 nm. Сформированные ОНС титана обладают мемристорным эффектом.

Таким образом, разработана технология, а также получены экспериментальные данные, которые могут лечь в основу создания элементов нейроморфных систем искусственного интеллекта, современных компьютеров и элементов синаптической электроники.

Благодарности

Научные исследования выполнены в рамках проекта „Разработка и исследование методов и средств мониторинга, диагностики и прогнозирования состояния инженерных объектов на основе искусственного интеллекта“, (задание № FENW-2020-0022, номер работы в ЮФУ № ЛАБ0110/2020-01ИЦ). Выражаем благодарность центру коллективного пользования „Нанотехнологии“, Южного федерального университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F.M. Bayat, M. Prezioso, B. Chakrabarti. *Experimental Demonstration of Firing Rate Neural Networks Based on Metal-Oxide Memristive Crossbars*. In Sh. Yu (editor). *Neuro-inspired Computing Using Resistive Synaptic Devices*. (Springer International Publishing, 2017), p. 113–134.
- [2] J. Hasler, H.B. Marr. *Front. Neurosci.*, **7**, 118 (2013).
- [3] S. George, S. Kim, S. Shah, J. Hasler, M. Collins, F. Adil, R. Wunderlich, S. Nease, S. Ramakrishnan. *IEEE Trans. Very Large Scale Integr. (VLSI) Syst.*, **24** (6), 2253 (2016).
- [4] V.I. Avilov, O.A. Ageev, V.A. Smirnov, M.S. Solodovnik, O.G. Tsukanova. *Nanotechnologies in Russia*, **10** (3–4), 214 (2015).
- [5] A.K. Soe, S. Nahavandi, K. Khoshmanesh. *Biosens Bioelectron.*, **35** (1), 1 (2012). DOI: 10.1016/j.bios.2012.02.012
- [6] R. Krüger-Sehm, T. Dziomba, G. Dai. XI International Colloquium on Surfaces (ICS) At: Chemnitz, Volume: XI. International Colloquium on Surfaces: Proceedings. Part 2, 31 (2004).
- [7] C. Schindler, M. Weides, M.N. Kozicki, R. Waser. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 122910 (2008). DOI: 10.1063/1.2903707
- [8] N. Clement, D. Tonneau, H. Dallaporta, V. Bouchiat, D. Fraboulet, D. Mariale, J. Gautier, V. Safarov. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **13** (2–4), 999 (2002). DOI: 10.1016/S1386-9477(02)00288-6
- [9] A.T. Giannitsis, *Estonian J. Engineer.*, **17** (2), 109 (2011). DOI: 10.3176/eng.2011.2.03
- [10] A.O. Ageev, B.G. Konoplev, V.V. Polyakov, A.M. Svetlichnyi, V.A. Smirnov. *Russ. Microelectron.*, **36** (6), 353 (2007).
- [11] G. Rius, M. Lorenzoni, S. Matsui, M. Tanemura, F. Perez-Murano. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **6**, 215 (2015).
- [12] J.A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, K. Matsumoto, H. Yokoyama. *J. Appl. Phys.*, **84**, 6891 (1998).
- [13] R. Panajotović. *Cleaning Silicon and Gold-Coated Substrates for SPM Measurements. Institute of Physics, University of Belgrade, Belgrade, Serbia European Network on Applications of Atomic Force Microscopy to NanoMedicine and Life Sciences (AFM4NanoMed&Bio) 29.11.2013, www.afm4nanomedbio.eu*
- [14] V.V. Polyakova, V.A. Smirnov, O.A. Ageev. *Nanotechnologies in Russia*, **13** (1–2), 84 (2018).