

单晶硅与计算机芯片

陆寅 李飞 马健 章晨曦

(北京大学化学与分子工程学院 邮编 100871)

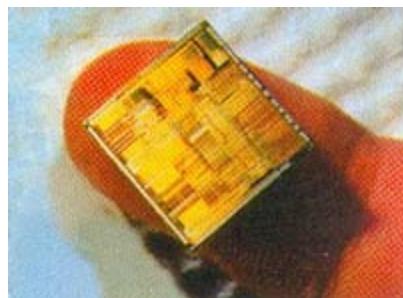
前 言：信息技术正在迅速地改变着当今社会的面貌，计算机网络系统的发展使世界经济正走向全球化，这一切主要是依靠半导体芯片引导的现代电子学革命得以实现的。电子学革命离不开材料，而使计算机飞速发展的关键在于晶体管的发明与发展。晶体管利用了单晶硅的半导体性能。从第一代的电子管计算机到第四代的超大规模计算机，计算机的核心一直是芯片，而其基质材料是单晶硅。本文以计算机芯片与硅的性质为切入，浅显地介绍单晶硅的制备及其化学性质在计算机芯片中的应用原理、功能、发展前景，拙漏之处，敬请老师同学指正。

关键字：单晶硅 半导体 晶体管 计算机芯片

一、计算机芯片概述

1. 什么是计算机芯片

芯片，准确地说就是硅片，也叫集成电路。它是微电子技术的主要产品。所谓微电子是相对“强电”、“弱电”等概念而言，指它处理的电子信号极其微小，它是现代信息技术的基础。计算机芯片是一种用硅材料制成的薄片，其大小仅有手指甲的一半。一个芯片是由几百个微电路连接在一起的，体积很小，在芯片上布满了产生脉冲电流的微电路。计算机芯片利用这些微电流，就能够完成控制计算机、自动化装置制和其它各种设备所需要的操作。计算机芯片内的电路很小，它使用的电流也很小，所以，也称芯片为微电子器件。微型计算机中的主要芯片有微处理芯片、接口芯片、存储器芯片。



2. 计算机芯片的发展



1950~1960 年的空中竞争非常激烈。美国为了在飞船有限的空间内做更多的事要求设备的体积小而再小，以便在很小的空间内能装更多的电子设备，从而发展芯片。许多生产者很快利用芯片体积小，消耗电流少的优点，进一步生产了微型计算器和微型计算机。自从第一台电子管计算机发明后，1954 年，三个美国科学家巴丁、肖克莱和布拉坦发明了晶体管。最早的晶体管是用锗半导体制成的，后来才使用硅半导体晶体管。大约 1953 年晶体管才开始用于计算机。1958 年在美国得克萨斯仪器公司工作的美国人杰克吉尔比提出将两个晶体管放在一片芯片上的设想，从而发明了第一个集成电路。随着技术进步，集成电路规模越来越大，功能越来越强。

自从 1958 年发明芯片以来，芯片发展非常迅速，直到现在仍在继续发展。每当出现一个新的自动装置或功能更强的计算机，多是由于研制出了新的功能更强的芯片。计算机生产

者们一直在努力制造功能更强的芯片，来提高芯片的集成度和工作速度。目前正在研究的就是用一种速度更快、功耗更低的开关器件代替芯片中的晶体管，这种超级开关叫做约瑟夫逊(Josephson)结。这是1962年由剑桥大学科学家布赖恩·约瑟夫逊提出的，后由美国贝尔实验室进一步发展。约瑟夫逊结的结构是在两个金属层之间架一层极薄的绝缘层，当温度低于金属冷却点几百度时金属层就变成超导层。这种开关的速度比当今的晶体管快十倍。目前，科学家们谈论的下一个目标是用生物学的方法来生产芯片。未来计算机是什么样的我们不妨无限想象一下。

二、硅的概述

1. 硅及其晶相

硅在元素周期表中是第IV族主族元素，它的原子结构最外层有4个价电子，所以硅在它的化合物中呈现4价。半导体级硅主要有单晶和多晶¹硅。在单晶硅中，所有原子都按一定规律整齐地排列。多晶则是由许多小粒单晶杂乱堆积而成。单晶硅结构完全是金刚石型。每个原子和邻近的4个原子以共价键相结合，组成一个正四面体，而且每个硅原子都可以看成位于四面体的中心，每两个相邻原子之间的距离是0.256nm。在常压下，金刚石构型的硅在低于熔点1414°C时是稳定的，所以，我们通常所用的硅都是单晶硅。



Single Crystal Silicon Ingot

2. 为什么是硅

2.1 优异的半导体性质

具有适度的禁带宽度和良好的电子迁移率。硅的禁带宽度比锗大，从而硅器件的结漏电流比锗器件小。可以获得高的电阻率($>1 \times 10^5$ 欧姆·厘米)，较高的工作温度(125°C)，而锗器件只能工作到100°C(均指环境温度)。但硅的电子迁移率比锗，尤其是GaAs低，所以不宜于在高频下工作，而锗可以在这高频领域下工作，高速计算机就要求用GaAs集成块。硅的另一大缺点是它的间接禁带。在基本半导体性质方面，硅并不都优于其他半导体，硅所以占统治地位(硅器件占世界上出售的半导体器件的98%以上)，还因为硅有利于制作大功率器件，做到器件的压降²不高，可在功率、频率上满足很大范围的要求。

2.2 良好的化学性质

对于任一较大工业，原料的供应至关重要。硅以石英岩和砂的形式存在于地壳中，丰度仅次于氧。不存在资源问题。硅充足的原料供应使它在工业生产中占有着重要作用，从而在半导体材料候选中占得先机。硅无毒，材料本身不会造成公害，生产过程中的三废也比较容易处理，这就保证了硅生产的低成本。



在硅本体上容易形成SiO₂，且与Si结合得很牢，这一点是别的半导体材料所没有的。胶态氧化硅是抛光材料，在制备无缺陷硅片表面中起到重大作用。SiO₂微沉淀有本征吸杂作用，能吸除晶片有源区内有害的重金属杂质和过饱和点缺陷。SiO₂在光刻工艺中可起到隔离的作用，也可作为介电薄膜，还能作器件的保护层，这些都可使器件工艺，特别是集成电路(IC)的工艺大大简化。

2.3 良好的力学与热学性质

硅在常温下的硬度及机械强度高，在高温下亦有较高的屈服强度³，还有较高的热导电率。这就使得拉制大直径无错位单晶成为可能，在这方面其他半导体材料都望尘莫及。同时良好的力学性能使得Si片在器件加工中能防止引入二次缺陷，而使器件有较高的成品率。一块电路的制造，必须经过若干道高温工艺过程，每次高温操作必须按高温-常温-高温-常温工艺的循环过程。对于硅材料来讲，危害最大的是氧在硅中的施主效应。氧在硅中的施主效应主要表现为330~550°C下处理数小时可明显的改变硅材料的电阻率。热处理不仅在450°C下会出现第一施主高峰，而且在750°C下也会出现新的施主高峰。热施主效应与氧沉淀都会影响硅材料的均匀性。根据这一效应，制造IC时不得不考虑硅材料的热稳定性问题。希望硅片通过热区时硅片的电阻率稳定。把硅片放在460°C的炉管中，通过N₂气热处理数小时，对处理前后的电阻率变化进行比较，可以判定硅材料的热稳定性。选择电阻率热变化量较小的硅片制作LB101单片集成切比雪夫低通开关电容滤波器中测成品率达70%以上。该实验充分证明，热稳定性好的硅片，氧、碳含量低，材料纯度高，IC的成品率也高。导热性能好，可以提高器件的功率及单位面积上的功率密度，这对提高电力电子器件的功率和IC的集成度是十分重要的。

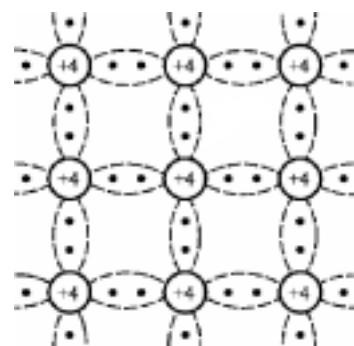
3. 硅的导电机理

硅原子的价电子分布是3s²3p²。硅原子的一个3s电子激发到3p轨道上形成新的sp³杂化轨道。硅原子的sp³杂化轨道决定了硅晶体必为金刚石结构。四个最邻近的原子构成共价四面体，硅晶体中所有价电子均束缚在共价键上，没有自由电子，不能导电。只有当电子激发脱离共价键，成了自由电子才能导电。激发脱离共价键的电子越多导电性越强。这就是半导体性。

在半导体绝对零度的完美晶体中，所有的共价键是完整的，没有电子从它的原子上被移去。但是当温度升高时价电子就可能获得足够的能量脱离它的母原子。而电子离开原子后，留下一个未被占用的空位，这个空位被称为空穴。电流的流动通常是由两部分组成的，即在一个方向上的自由电子的流动和在相反方向上的空穴的流动。

虽然在较高温度下，热振动会使结合强度一般的共价键断裂，少量价电子穿过禁带进入导带，但这种本征过程是不重要的。用于器件的半导体材料主要是非本征的，即载流子是由掺入半导体的特定类型的杂质原子所产生的。

当掺入砷、锑等五价杂质，就会导致晶体中产生多余的自由电子，由于硅中增加了带负电的载流子，所以称为n型半导体。而掺入铟、硼等三价杂质，就会导致晶体中产生多余的带正电荷的载流子（空穴），所以成为P型半导体。这样的杂质半导体导电性远远强于纯半导体。



三、硅和计算机芯片

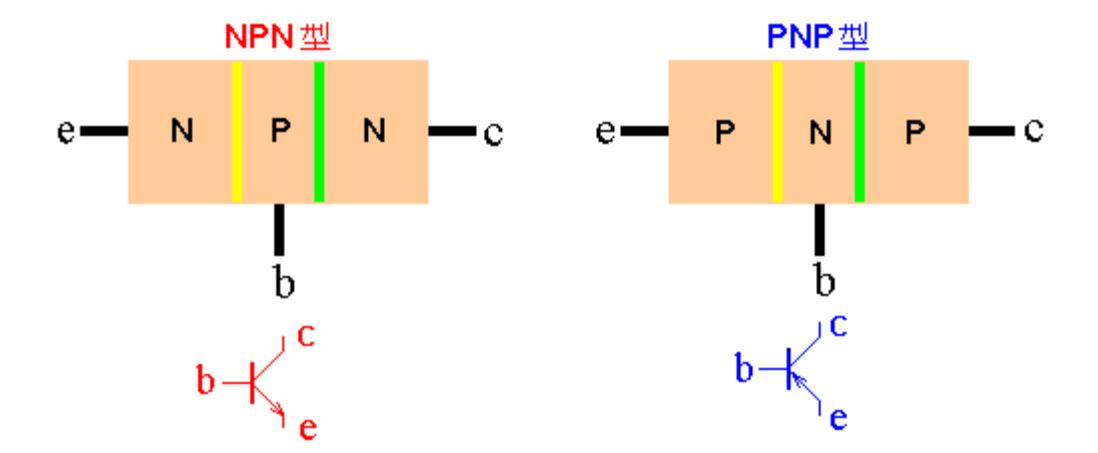
1. 硅晶体管的工作原理

晶体管是半导体做的固体电子元件，它们是构建计算机芯片的基石。

晶体管从结构上可分为单极晶体管和双极晶体管，“半导体三极管”简称“晶体管”。它是一种具有三个电极，能起放大、振荡或开关等作用的半导体器件。按工作原理不同，可分为结型晶体管和场效应晶体管；按材料可以分为硅晶体管和锗晶体管；按电极可以分为PNP型晶体管和NPN型晶体管。

晶体三极管是双极型器件⁴，由两个PN结组成，三个中性区组成。引出三个电极分别为基极(Base)、发射极(Emitter)、集电极(Collector)。三个中性区分别为基区、发射区、集电区。发射区与基区之间部分称作发射结，基区与集电区之间的部分称集电结。其中基区较薄，掺杂浓度低，集电区面积较大，发射区掺杂浓度较高。

晶体三极管分 PNP 和 NPN 型两种。结构示意及符号见图示。



2. 计算机芯片的工作原理

芯片的衬底材料是具有 n- 或 p- 型的轻掺杂质单晶硅层。它起两个作用，一是作为在其上面和内部制造集成电路的物理介质，另一作用是作为电路本身的一部分，构成芯片核心的半导体电路和微型晶体管通过沉积或刻蚀直接构建在单晶硅表面上。

芯片的工作速度与芯片内电路之间信号传送路程的长短有关，路程越短速度越快，反之则越慢。芯片的工作时间单位是以纳秒计量的。芯片中的电路越紧密地挤在一起，芯片的工作速度越快，而且由于更多的电路被设计在同样面积的硅片上，芯片的功能更强。

实际中芯片所做的工作都是由晶体管完成的。

芯片的代码用两种信号表示，即电压信号代码。它包括两种状态，被分别称为高电平和低电平状态，也可以用数字表示这两种信号，即用“1”表示高电压信号，用“0”表示低电压信号（“1”和“0”在二进制代码中叫做“位”（bit, binary digits 的缩写））。这两种状态分别用 V_{IH} 和 V_{IL} 两个电压域值表示，且 V_{IH}>V_{IL}。V_{IH} 被称为高逻辑阀，V_{IL} 被称为低逻辑阀。如果某节点电压 V 满足不等式 V>V_{IH}，则认为该节点处于高状态，而如果 V<V_{IL}，则为低状态。如果一个节点的电压 V 满足不等式 V_{IL}<V<V_{IH}，则状态不确定。

芯片电路中由于晶体管的导通与断开而产生的一串电信号，也叫做信号流。信号流可以用来表示数字、字母和其它各种信息的代码。

3 芯片制作中的化学原理

1. 单晶硅纯度对芯片的影响

硅片平整度、表面颗粒度、微区电阻率均匀性控制、微区雾缺陷、氧和碳含量稳定可控、均匀等技术方面对芯片的功能或成品率都有很大影响。

硅片的平整度对芯片有很大影响。光刻线条的精度要控制到线条设计值的 10%。如 1 μm 的线宽，要求控制精度范围为 $\pm 0.1 \mu\text{m}$ 。如果硅片的平整度不高，由于光的衍射作用，线条的精度就无法保证，而且硅片中央与边沿的光刻精度一致性会变差。经过多次光刻，线宽的尺寸就会偏离设计要求，导致器件一致性变差，严重时，会产生 PN 结横向穿通现象，使成品率下降，可靠性降低。

硅片表面吸附的微小杂质颗粒，我们无法用肉眼发现，必须借助电子显微镜在暗场下观察。暗场下的亮点象天上的星星一样，它是芯片的天敌，可以导致器件失效，严重影响器件的可靠性。微小杂质颗粒的来源主要是化学试剂、气体及环境，当硅片漂去自然氧化 (SiO_2) 层时，硅片表面的晶格失去了平衡，呈显为悬挂键，为了达到电平衡，硅表面很容易吸附化学试剂、气体或操作间的尘埃颗粒。这些微小杂质颗粒对薄氧化 (SiO_2) 层而言，可形成针

孔，使氧化膜漏电流增大、氧化膜击穿强度降低。对扩散 PN 结而言，这些微小杂质颗粒就是杂质，使 PN 结漏电。对细线条、高密度 IC 而言，使线条出现缺陷或断裂。

一个芯片包含上亿个元件，任何微区电阻率的不均匀，可导致芯片上若干个元件参数的不均匀，局部元件参数性能的变差，导致器件成品率下降。

硅片背面损伤吸杂有许多弊病，原因如下：（1）硅片不易清洗干净，经高温处理的硅片，杂质容易扩散到硅片体内。（2）随着高温氧化次数的增多，硅片背面经过多次氧化，多次 SiO₂ 腐蚀（硅片背面 46% 的硅转化为 SiO₂），硅片背面的机械损伤逐渐减弱，硅片背面吸杂效果递减，体内的微缺陷仍然会重显到硅片表面。

氧、碳含量过大过小，除了影响硅材料的机械强度外（抗扭翘曲度），还严重影响硅片纯度和本征杂质浓度、微区电阻率的均匀性。硅中的氧和碳形成复合体，共同影响器件性能，影响芯片的质量和成品率。

2. 单晶硅的提纯

正是由于低纯度的硅对芯片的功能和成品率有如此重大的影响，所以工业生产就要求高纯硅，以满足器件质量的需求。在半导体材料的提纯工艺流程中，一般说来，化学提纯在先，物理提纯在后。原因是：一方面化学提纯可以从低纯度的原料开始，而物理提纯必须使用具有较高纯度的原料；另一方面是化学提纯难免引入化学试剂的污染，而物理提纯则没有这些污染。这里我们主要介绍化学提纯的方法。

第一步：化学提纯生产多晶硅

化学提纯主要有三种：四氯化硅（SiCl₄）还原法、三氯氢硅（SiHCl₃）还原法、硅烷热分解法。由于工艺比较复杂，在此仅以三氯氢硅还原法为例介绍化学方法。

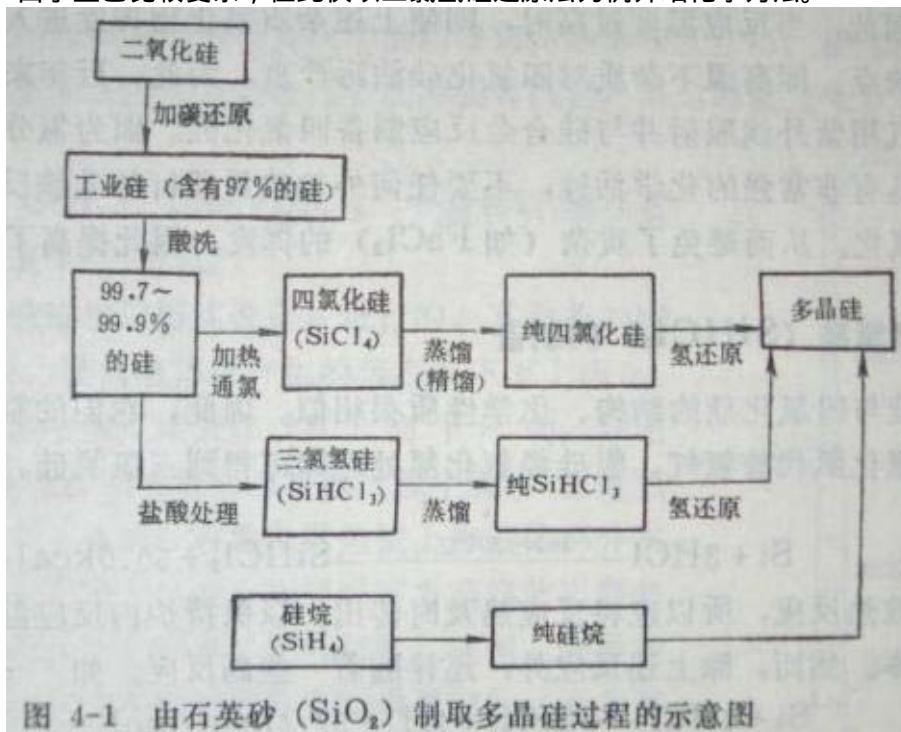
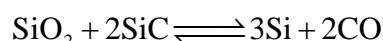
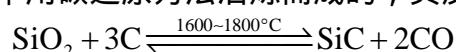


图 4-1 由石英砂 (SiO₂) 制取多晶硅过程的示意图

1. 工业硅的制备

工业硅，一般指 95%~99% 纯度的硅，又称粗硅，或称结晶硅。这种硅是石英砂在电炉中用碳还原方法冶炼而成的，其反应式为：

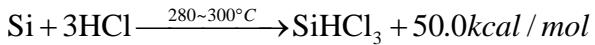


工业硅中所含杂质主要有 Fe、Al、C、B、P、Cu 等，其中 Fe 含量最多。工业硅的纯化最常用的方法是酸浸法（酸洗）。当硅凝固时，多数杂质（Fe、Al、C、B、P、Cu 等）离析在晶粒周围，这些杂质往往呈硅化合物或硅酸盐状态。一般都可用酸溶解，只有少数杂质如

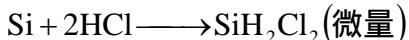
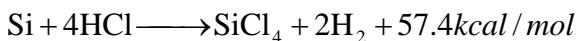
碳化硅、氧化硅不溶。而硅则不溶于酸中，为此可用酸浸法纯化工业硅。酸浸法所用酸有：盐酸、硫酸、王水、氢氟酸及其不同组合的混合酸。

2. 三氯氢硅(SiHCl₃)的制备

三氯氢硅与四氯化硅的结构、化学性质很相似。因此制备方法基本相同。其反应原理如下：



然而，除上述反应外，还伴随着一些副反应：



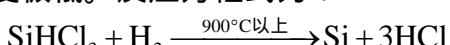
为了加快反应速度，抑制副反应，提高三氯氢硅的产率和纯度，生产实践中常常采用催化剂（如Cu5%的硅合金催化剂），并用惰性气体或氢气稀释氯化氢，以及控制适宜温度的方法。

3. 精馏提纯

在粗四氯化硅中含有杂质如硼、磷、钛、铁、铜等的氯化物，提纯的目的就是最大限度的出去这些杂质。精馏过程通常是在逆流作用塔式设备内进行的。在塔内，被蒸液体所产生的蒸汽自下而上流动，在这种连续的气液两相接触过程中就产生传热和传质现象。来自下方的蒸汽冷凝放出潜热使上方液体部分气化，易挥发组分从液相转入汽相，而同时下方蒸汽放出潜热后也部分地凝为液体，难挥发组分从汽相转入液相。在每块塔板同时进行这气液两相热交换和质量交换，当具有充分多的塔板时，气体沿塔板上升途中，易挥发组分不断挥发，从液相转移到气相，最后一块板出来的蒸汽几乎全部是易挥发组分，冷凝后得到纯度较高的馏出液。同理，从塔底得到的几乎全是难挥发组分液体。

4. 氢气还原

在1100~1200°C下还原SiHCl₃沉积多晶硅，也是目前多晶硅材料生产的主要方法。因为氢气易于净化，而且在硅中的溶解度极低。反应方程式为：



第二步 物理提纯

物理提纯主要是利用分凝法，主要有三种：坩埚直拉法、定向结晶法、区熔法。由于主要应用的是物理原理，在此不详细描述，有兴趣的同学可以参考一些半导体材料的书籍，都有详尽的解释。

3. 芯片的制造

要在大约5平方毫米的薄硅片上制作数百个电路，需要非常精密的生产技术。芯片上的元件是用微米测量的，定位时的精密度为1-2毫米。芯片是在超净化的工厂内，使用由具有专门技术的计算机控制的机器制造的。在制造过程中需要用高倍显微镜对芯片进行观察。

制造芯片时，将元件和电路连线置于硅片的表面和内部，形成9-10个不同的层次。

在真空中生成圆柱形的纯硅晶体，然后将其切成0.5毫米厚的圆片，将圆片的表面磨得极其光滑。利用存储在电子计算机存储器里的电路设计程序，为芯片的各层制造一组“光掩模”，这种掩模是正方形的玻璃。用照相处理的办法或电子流平板印刷技术将每一层的电路图形印在每一块玻璃掩模式上，因而玻璃仅有部分透光。当上述圆片被彻底清洗干净后，再

放入灼热的氧化炉内，使其表面生成二氧化硅薄绝缘层。然后再涂上一层软的易感光的塑料（称为光刻胶或光致抗蚀剂）。将掩模放在圆片的上方，使紫外线照射在圆片上，使没有掩模保护的光刻胶变硬。用酸腐蚀掉没有曝光部分的光刻胶及其下面的二氧化硅薄层，裸露的硅区部分再做进一步处理。

用离子植入法将掺杂物掺入硅中构成元件的n型和p型部分，在硅片上形成元件。此时硅片上部是铝连接层，两层连接层之间被二氧化硅绝缘层隔开。铝连接层由蒸发工艺生成，有掩模确定它的走线。

当整个制造过程完成以后，使用电探针对每一个芯片进行检验。将不合格的产品淘汰，其它产品进行封装后在不同温度及环境条件下的检验，最终成为出厂的芯片。

三、芯片的发展前景

技术背景

硅是当今半导体制造业最重要的原材料。半导体是一种导电性能介于金属导体和绝缘体之间的物质，其内杂质含量和外界条件的改变（如温度变化、受光照射等）都会使其导电性发生变化，在一定条件下会体现出绝缘体的特性。这些特性使得半导体在当今的集成电路制造中得到了大量应用。在半导体制造业发展的几十年中，硅原料本身的自然属性一直没有对芯片运行速度的提高产生任何阻碍作用。但是，随着芯片制造技术的不断改进，硅原料自身的一些不足之处逐渐成为了芯片运行速度进一步提高的绊脚石。为此涌现出一系列的制程技术用来改进这种状况，包括铜互连（copper interconnects）技术，低介电薄膜（low-k dielectrics）技术和硅晶绝缘体（silicon on insulator，SOI）技术等等。其中铜互连技术用于提高速度，而另外两项技术主要用于控制电能泄漏和减少电能需求（由于更有效的利用了电能，从而降低了芯片的发热量，这也同样有助于运行速度的提升）。

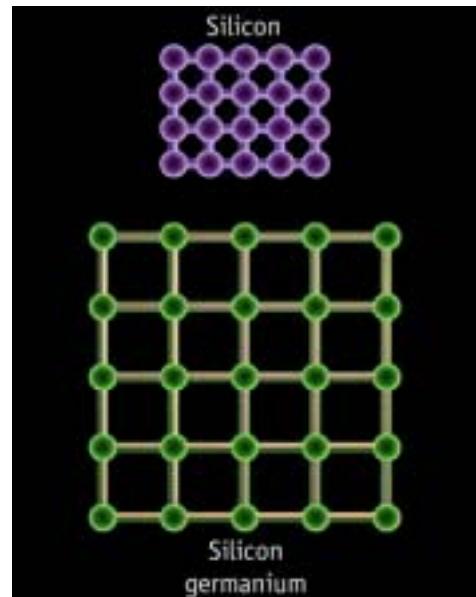
尽管有了这些技术，但是许多年来，制作芯片的硅衬底本身在本质特性上并未发生任何变化。目前在一些实验中采用了单一同位素硅（100%的硅28，没有掺杂任何硅29和硅30的成分，该材料号称“最纯洁的硅元”）做原料，大大改善了芯片的发热和能耗问题。尽管这种纯同位素材料与现在的混和同位素材料相比能够带来高达60%的性能提升，但是其高昂的制造成本也使得该材料被大规模使用的可能性变得微乎其微。

而目前在大规模量产中真正可行的改进方案就是应变硅技术。其基本原理是：如果能够迫使硅原子的间距加大，就可以减小电子通行所受到的阻碍，也就相当于减小了电阻，这样一来发热量和能耗都会降低，而运行速度则得以提升。而实现该技术的关键是能否找到一种成本相对较低，可大规模应用的方法来加大硅原子距。

右图是硅与硅锗两种材料的晶格对比。

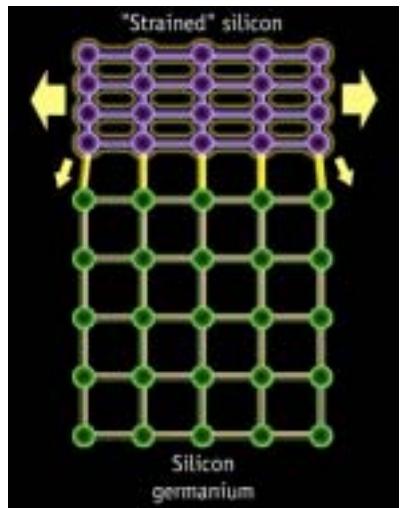
可以看到，通过向硅原料中掺入锗的方式可以扩大原子距，这就是IBM开发的硅锗原料（图片由IBM提供）

幸运的是大自然为研究人员提供了一个良好的解决方案，根据自然规律，在添加了相似元素的原子后，晶体结构会发生线性扩张。据此研究人员开发出了改进的半导体材料——硅锗，而上文提到的单一同位素硅则始终停留在实验室中。由图可以看到，硅锗的晶体矩阵与纯硅的相比，原子间距有了明显的扩张。这段扩张出来的空间就是电子流动的空间，由于该原料的制作原理是在添加锗元素后，硅原子在锗原子原子间力的作用下发生了应变，扩张了原子间距，因而这种材料又称作“应变硅”（“strained” silicon）。



右图即是纯硅在发生原子间力应变后晶体结构线性扩张的示意图（图片由 IBM 提供）

在实验室环境下，测试结果显示电子在应变硅材料中的流动速度要比其在非应变硅中快 70%。而制成芯片后其运行速度也要较非应变硅制成的芯片快 35%。当然，这只是用于测试的专用芯片，而实际使用的芯片复杂程度要高的多，会有更多的因素来限制芯片的性能提升，它们也可能抹煞掉应变硅所带来的改进。



注释：

1 单晶是原子或离子沿着三个不同的方向按一定的周期有规律的排列，并沿一致的晶体学取向所堆垛起来的远程有序的晶体。

2 压降现象：由于瞬间的高电流和电源线路的阻抗引起的器件电压的大幅度下降。

3 屈服强度：指材料在拉伸过程中，材料所受应力达到某一临界值时，载荷不再增加变形却继续增加或产生 $0.2\%L$ 时应力值，单位用牛顿 / 毫米² (N/mm^2) 表示。

4 双极型器件：由电子和空穴两种载流子参与导电的器件

参考文献：

1. Helen Davis, Michael Walton, 《芯片的奥秘》，科学普及出版社，1992-5
2. 余思明， 《半导体硅材料学》，中南工业大学出版社，1992-5
3. R. G. 希伯德， 《晶体管手册》，科学出版社，1991-12
4. 关旭东， 《硅集成电路工艺基础》，北京大学出版社，2003-10
5. 汪庆宝，宿昌厚， 《超大规模集成电路设计——从电路到芯片》，电子工业出版社，1996-9
6. 周永溶， 《半导体材料》，北京理工大学出版社，1992-6
7. 干福熹， 《信息材料》，天津大学出版社，2000-12
8. 万群， 《半导体材料浅释》，化学工业出版社，1999-3