(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 038 726 B4** 2009.07.09

(12) # Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 038 726.3**
(22) Anmeldetag: **16.08.2007**
(43) Offenlegungstag: **19.02.2009**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **09.07.2009**

(51) Int Cl.[8]: ***H01L 35/32*** (2006.01)
H01L 35/34 (2006.01)
H01L 35/08 (2006.01)
G01J 5/12 (2006.01)
G01K 7/02 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten(§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Universität Bremen, 28359 Bremen, DE

(74) Vertreter:
Fink Numrich Patentanwälte, 80634 München

(72) Erfinder:
Buchner, Rainer, 28357 Bremen, DE; Lang, Walter, 28357 Bremen, DE

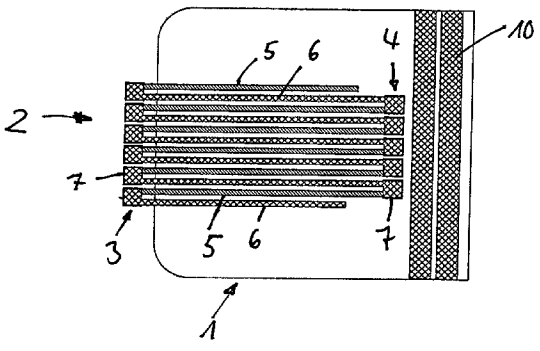
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	**100 33 589**	**A1**
US	**30 82 277**	**A**
US	**2003/02 05 670**	**A1**
US	**2006/01 18 159**	**A1**
US	**54 74 619**	**A**

BUCHNER,R., u.a.: A high-temperature thermopile fabrication process for thermal flow sensors. In: Sensors and Actuators A, 2006, Vol. 130-131, S. 262-266

(54) Bezeichnung: **Dünnschicht-Thermoelement-Anordnung, thermoelektrischer Sensor, Thermogenerator und Verfahren zur Herstellung der Dünnschicht-Thermoelement-Anordnung**

(57) Hauptanspruch: Dünnschicht-Thermoelement-Anordnung mit wenigstens einem auf einer Basisschicht (1) angeordnetem Thermoelement mit einer Anschlussstelle (3) und einer Messstelle (4) zur Erzeugung einer elektrischen Spannung an der Anschlussstelle (3) bei einer Temperaturdifferenz zwischen Anschluss- und Messstelle (3, 4), wobei das wenigstens eine Thermoelement eine erste Bahn (5) aus Silizium und eine zweite Bahn (6) aus metallischem Material umfassend Titan und/oder Wolframtitan und/oder Wolfram umfasst, welche sich zwischen der Anschlussstelle (3) und der Messstelle (4) erstrecken, wobei die erste Bahn (5) und die zweite Bahn (6) über eine Diffusionsbarriere (7) umfassend Titannitrid zumindest an der Messstelle (4) miteinander verbunden sind.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Dünnschicht-Thermoelement-Anordnung sowie einen thermoelektrischen Sensor bzw. einen Thermogenerator und ein Verfahren zur Herstellung der Dünnschicht-Thermoelement-Anordnung.

[0002] Thermoelemente werden in einer Vielzahl von technischen Anwendungsgebieten eingesetzt. Diese Thermoelemente beruhen auf dem physikalischen Seebeck-Effekt, gemäß dem aufgrund einer Temperaturdifferenz in einem elektrischen Leiter elektrische Spannung generiert wird. Zur Nutzung dieses Effekts sind Thermoelemente aus zwei unterschiedlichen leitenden Materialien (elektrischen Leitern bzw. Halbleitern) aufgebaut, welche sich von einer Anschlussstelle zu einer Messstelle erstrecken. Die unterschiedlichen leitenden Materialien sind an der Messstelle miteinander verbunden. Tritt eine Temperaturdifferenz zwischen Messstelle und Anschlussstelle auf, wird eine entsprechende thermoelektrische Spannung an der Anschlussstelle erzeugt, die gemessen werden kann.

[0003] Heutzutage werden meist minituarisierte Thermoelemente in der Form von Dünnschicht-Thermoelementen verwendet, bei denen mit entsprechenden Prozessen der Halbleitertechnologie die elektrisch leitenden Materialien zur Bildung der Thermoelemente auf einer Basisschicht aufgebracht werden. Solche Dünnschicht-Thermoelemente umfassen häufig polykristallines Silizium, welches mit einem metallischen Material an der Messstelle verbunden ist. Herkömmliche Dünnschicht-Thermoelemente umfassend Polysilizium können nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich eingesetzt werden, insbesondere ist es nicht möglich, solche Thermoelemente bei sehr hohen Temperaturen, insbesondere über 500°C und mehr, zu verwenden, da dies zu einer Veränderung der Materialeigenschaften der Thermoelemente, z. B. durch Diffusion, führen würde.

[0004] Aus der US 5,474,619 ist ein temperaturresistentes Thermoelement umfassend Übergangsmetallsilizide bekannt, wobei dieses Thermoelement nicht Silizium als elektrisch leitendes Material zur Erzeugung einer thermoelektrischen Spannung verwendet. Bei einer Wärmebehandlung während der Herstellung des Thermoelements erfolgt die Oxidation des Siliziums in dem Metallsilizid zu Siliziumoxid, wohingegen die Übergansmetallatome nicht oxidiert werden. Hierdurch wird eine Siliziumoxidschicht auf dem Metallsilizid des Thermoelements gebildet.

[0005] Aus der DE 100 33 589 A1 ist ein mikrostrukturierter Thermosensor bekannt, dessen strukturierte Leiterbahnen aus Metall sowie aus Halbleitermaterial bestehen.

[0006] In R. Buchner et al.: A high-temperature thermopile fabrication process for thermal flow sensors. In: Sensors and Actuators A, 2006, Vol. 130–131, Seiten 262–266 wird eine Dünnschicht-Thermosäule beschrieben, bei der als Materialien für die Leiterbahnen Wolframtitan sowie p-dotiertes Polysilizium verwendet wird.

[0007] In der US 2003/0205670 A1 der wird ein thermoelektrischer Infrarotsensor beschrieben, der als Leiterbahnen einen Polysiliziumfilm und einen Aluminiumfilm enthält.

[0008] Die US 2006/0118159 A1 beschreibt ein thermoelektrisches Element, welches Paare aus einem p-dotierten Halbleiter und einem n-dotierten Halbleiter umfasst. In dem Dokument wird die Verwendung einer Diffusionsbarriere zwischen den Halbleitern und Metallelektroden beschrieben.

[0009] In der US 3 082 277 A wird ein thermoelektrisches Element beschrieben, dessen thermoelektrischer Körper über Diffusionsbarrieren mit Metallkontakten verbunden ist.

[0010] Aufgabe der Erfindung ist es, eine Dünnschicht-Thermoelement-Anordnung sowie einen entsprechenden thermoelektrischen Sensor zu schaffen, welche hochtemperaturstabile Thermoelemente aus Silizium und einem metallischen Material enthalten. Ferner ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer solcher Thermoelement-Anordnung zu schaffen.

[0011] Diese Aufgabe wird durch die unabhängigen Patentansprüche gelöst. Weiterbildungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen definiert.

[0012] Die erfindungsgemäße Dünnschicht-Thermoelement-Anordnung beinhaltet wenigstens ein auf einer Basisschicht angeordnetes Thermoelement mit einer Anschlussstelle und einer Messstelle zur Erzeugung einer elektrischen Spannung an der Anschlussstelle bei einer Temperaturdifferenz zwischen Anschluss- und Messstelle. Das wenigstens eine Thermoelement umfasst eine erste Bahn aus Silizium und eine zweite Bahn aus metallischem Material umfassend Titan und/oder Wolframtitan und/oder Wolfram, welche sich zwischen der Anschlussstelle und der Messstelle erstrecken, wobei die erste Bahn und die zweite Bahn über eine Diffusionsbarriere umfassend Titannitrid zumindest an der Messstelle miteinander verbunden sind. Die Erfindung zeichnet sich durch die Verwendung einer Diffusionsbarriere aus, mit der es ermöglicht wird, dass die Thermoelement-Anordnung bei sehr hohen Temperaturen verwendet werden kann, bei denen in herkömmlichen Thermoelementen eine Diffusion an den Kontaktstellen zwischen dem metallischen Material und dem Silizium auftritt.

[0013] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die erste Bahn des Thermoelements in der erfindungsgemäßen Thermoelement-Anordnung Polysilizium, d. h. polykristallines Silizium. Als besonders geeignetes Material für die zweite Bahn der erfindungsgemäßen Thermoelement-Anordnung hat sich Wolframtitan erwiesen, welches 90 Volumen-% Wolfram und 10 Volumen-% Titan oder 90 Gewichts-% Wolfram und 10 Gewichts-% Titan enthält. Ferner umfasst die Diffusionsbarriere vorzugsweise ein Titannitrid, bei dem auf 21 Teile Titan 25 oder 25,5 Teile Stickstoff kommen.

[0014] In einer weiteren Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Anordnung weist die erste Bahn und/oder die zweite Bahn jeweils eine Dicke zwischen 100 und 1000 nm (nm = Nanometer) auf, insbesondere von 300 nm. Die Schichtdicke der Diffusionsbarriere liegt vorzugsweise zwischen 10 und 100 nm, insbesondere bei 40 nm.

[0015] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anordnung ist eine Passivierungsschicht auf der Oberseite der Anordnung vorgesehen, welche beispielsweise Siliziumnitrid umfasst. Die Dicke der Passivierungsschicht liegt vorzugsweise zwischen 100 und 1000 nm, insbesondere beträgt die Dicke im Wesentlichen 300 nm. Durch die Verwendung der Passivierungsschicht wird ein weiterer Vorteil der Anordnung gegenüber bekannten Anordnungen erreicht. Insbesondere kann die Passivierungsschicht durch einen LP-CVD-Prozess (LPCVD = Low Pressure Chemical Vapour Disposition) bei hohen Temperaturen von 500°C und mehr, insbesondere zwischen 800 und 850°C, aufgebracht werden. Dies führt zu einer hohen mechanischen Stabilität der Thermoelement-Anordnung mit wenigen Defektstellen in der Passivierungsschicht sowie zu einer hohen chemischen Resistenz der Anordnung. Bei herkömmlichen Thermoelementen muss eine solche Passivierungsschicht bei niedrigeren Temperaturen aufgebracht werden, da es ansonsten zu Materialveränderungen aufgrund der Diffusion des metallischen Materials in das Silizium kommt, wodurch die elektrischen Eigenschaften des Thermoelements verändert werden.

[0016] In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Anordnung umfasst die Basisschicht, auf der die erste und zweite Bahn aufgebracht werden, Siliziumnitrid. Die Dicke der Basisschicht liegt vorzugsweise zwischen 100 nm und 1000 nm, insbesondere bei 300 nm. Unterhalb der Basisschicht kann zumindest in Teilbereichen ein Substrat angeordnet sein. Die Teilbereiche, unter denen sich kein Substrat befindet, werden dabei häufig als Membran bezeichnet. Das Substrat selbst ist vorzugsweise Silizium, kann gegebenenfalls jedoch auch Quarz und/oder ein Polymer umfassen.

[0017] In einer weiteren Ausgestaltung kann zwischen dem Substrat und der Basisschicht ferner eine Zwischenschicht, beispielsweise eine Siliziumoxidschicht, angeordnet sein. Diese Schicht weist vorzugsweise eine Dicke zwischen 100 und 1000 nm, insbesondere von 300 nm oder 500 nm, auf.

[0018] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird durch die Dünnschicht-Thermoelement-Anordnung eine sog. Thermosäule gebildet, bei der mehrere Thermoelemente in einer Reihe angeordnet sind, wobei zwei benachbarte Thermoelemente in der Reihe derart miteinander verbunden sind, dass das an der Anschlussstelle liegende Ende einer ersten Bahn eines der benachbarten Thermoelemente mit dem an der Anschlussstelle liegenden Ende einer zweiten Bahn des anderen der benachbarten Thermoelemente über eine Diffusionsbarriere aus Titannitrid elektrisch miteinander verbunden sind. Auf diese Weise wird in einer Thermosäule die Temperaturstabilität auch auf der Seite der Anschlussstelle durch die Verwendung einer entsprechenden Diffusionsbarriere sichergestellt.

[0019] Die oben beschriebene Thermoelement-Anordnung wird vorzugsweise in einem thermoelektrischen Sensor verwendet, dessen Sensierung auf der Generierung einer elektrischen Spannung durch Temperaturveränderung beruht. Der thermoelektrische Sensor enthält hierbei zumindest eine der erfindungsgemäßen Thermoelement-Anordnungen. Die Ausgestaltung des Sensors ist dabei vorzugsweise derart, dass die Thermoelement-Anordnung oder die Thermoelement-Anordnungen in dem Sensor derart ausgebildet sind, dass sich unter den Anschlussstellen ein Substrat befindet und unter den Messstellen kein Substrat vorgesehen ist. In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung umfasst der Sensor wenigstens zwei gegenüberliegende Thermoelement-Anordnungen.

[0020] In einer Vielzahl von Fällen ist der thermoelektrische Sensor ein aktiver Sensor, bei dem zunächst eine Ausgangsspannung vorliegt, welche sich dann bei der Sensierung verändern kann. In diesem Fall ist in dem Sensor benachbart zu den Messstellen ein Heizelement, insbesondere umfassend eine Leiterschleife, vorgesehen. Als Sensoren, in denen die erfindungsgemäße Thermoelement-Anordnung verwendet wird, kommen insbesondere ein Strömungssensor, ein Kalorimeter, ein katalytischer Gassensor, ein Infrarotsensor, ein Strahlungssensor oder ein Tropfensensor in Betracht. Der Aufbau eines Strömungssensors ist hierbei in der detaillierten Beschreibung dargelegt. Ein Kalorimeter dient zur Bestimmung von erzeugten und verbrauchten Wärmemengen bzw. der spezifischen Wärmekapazität eines Stoffes und ist ähnlich aufgebaut wie ein Strömungssensor. Ein katalytischer Gassensor erfasst die Temperaturveränderung aufgrund einer katalytischen Re-

aktion. Bei einem Infrarotsensor ist auf der Thermoelement-Anordnung eine strahlungsabsorbierende Schicht vorgesehen, welche sich durch die Infrarotstrahlung erwärmt und eine Temperaturdifferenz in der Thermoelement-Anordnung erzeugt, die wiederum zu einer entsprechenden Spannung führt. Ein Infrarotsensor ist somit eine spezielle Ausführungsform eines Strahlungssensors. Darüber hinaus kann die erfindungsgemäße Anordnung in Tropfensensoren verwendet werden, bei denen die Eigenschaften eines Flüssigkeitstropfens über entsprechende Thermoelemente erfasst werden. Der Aufbau eines solchen Tropfensensors ist beispielsweise in „Droplet Characterisation using Thermoelectric Microsensors", M. Maiwald, R. Buchner, J. Ni, V. Zöllmer, I. Wirth, M. Busse, W. Benecke, W. Lang, Eurosensors 2006, Götheburg beschrieben.

[0021] Die oben beschriebene Thermoelement-Anordnung kann ferner in einem Thermogenerator zur Erzeugung von elektrischer Energie aus Wärmeenergie eingesetzt werden.

[0022] Neben der oben beschriebenen Thermoelement-Anordnung und dem thermoelektrischen Sensor bzw. Thermogenerator umfasst die Erfindung ferner ein Verfahren zur Herstellung einer Thermoelement-Anordnung mit den folgenden Schritten:

a) Ausbilden einer oder mehrerer erster Bahnen aus Silizium auf einer Basisschicht;

b) Ausbilden einer oder mehrerer Diffusionsbarrieren umfassend Titannitrid zumindest an einem Ende der ersten Bahn oder ersten Bahnen; und

c) Ausbilden einer oder mehrerer zweiter Bahnen aus metallischem Material umfassend Titan und/oder Wolframtitan und/oder Wolfram auf der Basisschicht, wobei zumindest ein Ende der zweiten Bahn oder der zweiten Bahnen auf einer in Schritt b) ausgebildeten Diffusionsbarriere liegt.

[0023] Durch die Verwendung der Diffusionsbarriere bei der Herstellung des Thermoelements kann das Thermoelement bei sehr viel höheren Temperaturen betrieben werden als Silizium-basierte Thermoelemente nach dem Stand der Technik.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens umfassen die erste Bahn oder die ersten Bahnen Polysilizium und/oder die Basisschicht Siliziumnitrid.

[0025] In einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform werden mehrere erste und zweite Bahnen alternierend in Reihe nebeneinander ausgebildet, wobei Diffusionsbarrieren an beiden Enden der ersten Bahnen ausgebildet werden und an jedem Ende der ersten Bahn ein Ende einer benachbarten zweiten Bahn auf der Diffusionsbarriere liegt. Auf diese Weise wird die Herstellung einer Thermosäule durch das Verfahren ermöglicht.

[0026] Die Prozesse, welche bei der Ausbildung der ersten und zweiten Bahnen bzw. der Diffusionsbarriere verwendet werden, sind aus der Halbleitertechnologie bekannte Abscheideprozesse, Strukturierungsprozesse und Ätzprozesse. Insbesondere kann das Silizium der ersten Bahn oder der ersten Bahnen durch einen LPCVD-Prozess abgeschieden werden. Das metallische Material der zweiten Bahn oder zweiten Bahnen kann mittels Sputtern aufgebracht werden. Das Material der Diffusionsbarriere wird insbesondere ebenfalls mittels Sputtern, vorzugsweise mittels reaktivem Sputtern, abgeschieden.

[0027] In einer besonders bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Passivierungsschicht auf der Oberseite der Thermoelement-Anordnung ausgebildet, wobei die Passivierungsschicht vorzugsweise Siliziumnitrid umfasst. Hierbei kann ein Hochtemperatur-Abscheideprozess in der Form eines LPCVD-Prozesses zur Abscheidung der Passivierungsschicht verwendet werden. Insbesondere wird ein LPCVD-Prozess bei Temperaturen von 500°C und mehr, insbesondere zwischen 800 und 850°C, eingesetzt. Auf diese Weise wird eine Thermoelement-Anordnung geschaffen, welche eine mechanisch sehr stabile und chemisch sehr resistente Passivierungsschicht mit wenigen Defektstellen aufweist.

[0028] In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Basisschicht vor Durchführung des Schritts a) derart bereitgestellt, dass sie auf einem Substrat, insbesondere durch einen LP-CVD-Prozess, ausgebildet wird. In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Basisschicht vor Durchführung des Schritts a) derart bereitgestellt, dass auf einem Substrat eine Zwischenschicht aufgebracht wird und auf der Zwischenschicht die Basisschicht, insbesondere durch einen LPCVD-Prozess, ausgebildet wird. Die Zwischenschicht wird z. B. durch thermische Oxidation gebildet, wobei die Zwischenschicht vorzugsweise Siliziumoxid ist. Vorzugsweise wird das Substrat am Ende des Verfahrens zumindest in einem Teilbereich der Basisschicht von unten abgetragen, insbesondere abgeätzt.

[0029] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand der beigefügten Figuren detailliert beschrieben.

[0030] Es zeigen:

[0031] Fig. 1 eine Draufsicht auf einen thermoelektrischen Strömungssensor mit Thermoelementen gemäß einer Ausführungsform der Erfindung;

[0032] Fig. 2 eine vergrößerte Teilansicht der Fig. 1, welche detaillierter die in dem Strömungssensor verwendeten Thermoelemente zeigt; und

[0033] Fig. 3 ein Ablaufdiagramm, welches die erfindungsgemäße Herstellung des Strömungssensors der Fig. 1 verdeutlicht.

[0034] Fig. 1 zeigt in Draufsicht einen thermoelektrischen Sensor, der eine Basisschicht **1** umfasst, wobei der durch das Quadrat mit abgerundeten Kanten wiedergegebene Bereich die Membran des Sensors darstellt, bei der unterhalb der Basisschicht keine weitere Schicht vorgesehen ist. Links und rechts an das Quadrat schließen sich Abschnitte an, bei denen unterhalb der Basisschicht ein Siliziumsubstrat angeordnet ist. In der Ausführungsform der Fig. 1 wird die Basisschicht aus einer Siliziumnitridschicht gebildet, welche eine Dicke von in etwa 300 nm aufweist. Gegebenenfalls ist unterhalb dieser Siliziumnitridschicht noch eine Siliziumoxidschicht vorgesehen. Auf der Basisschicht **1** sind zwei Thermosäulen **2** bzw. **2'** angeordnet, welche durch eine Vielzahl von nebeneinander angeordneten Thermoelementen gebildet werden. Jedes Thermoelement umfasst dabei zwei sich parallel erstreckende Bahnen **5** bzw. **6**, wobei aus Übersichtlichkeitsgründen in Fig. 1 nur zwei dieser Bahnen mit Bezugszeichen bezeichnet sind. Die Bahn **5** jedes Thermoelements besteht aus auf der Basisschicht aufgebrachtem Polysilizium, wobei dieses Material durch einfache Schraffur angedeutet ist. Die zweite Bahn **6** jedes Thermoelements besteht aus einem metallischen Material, wobei in den nachfolgend beschriebenen Ausführungsformen Wolframtitan verwendet wird. Wolframtitan wird dabei durch gekreuzte Schraffuren in den Figuren wiedergegeben.

[0035] Die Bahnen **5** und **6** jedes Thermoelements erstrecken sich parallel von dem linken bzw. rechten Rand der Membran nach innen. Ferner weisen die Thermoelemente Anschlussstellen **3** am linken bzw. rechten Rand der Membran auf, wobei aus Übersichtlichkeitsgründen nur zwei der Anschlussstellen mit dem Bezugszeichen **3** versehen sind. Darüber hinaus sind am entgegengesetzten Ende Messstellen **4** im zentralen Bereich der Membran vorgesehen, wobei aus Übersichtlichkeitsgründen auch nur zwei dieser Messstellen mit dem Bezugszeichen **4** versehen sind. Die Bahnen **5** und **6** eines jeweiligen Thermoelements sind über eine jeweilige Messstelle **4** miteinander verbunden, wobei an der Messstelle das Ende der ersten Bahn aus Polysilizium elektrisch mit dem Ende der metallischen Bahn aus Wolframtitan verbunden wird. Die Verbindung erfolgt unter Zwischenschaltung einer Diffusionsbarriere **7**, so dass an der Messstelle der Schichtaufbau Polysilizium-Diffusionsbarriere-Wolframtitan vorliegt. Die Diffusionsbarriere **7** ist nicht aus Fig. 1 ersichtlich, jedoch in Fig. 2 und Fig. 3 wiedergegeben. Das Wolframtitan bildet somit die oberste Schicht dieses Schichtaufbaus und ist in Fig. 1 als schraffiertes Quadrat an der Messstelle ersichtlich.

[0036] Aus diesem Quadrat erstreckt sich das Wolframtitan als Bahn **6** zu der Anschlussstelle **3**. An der Anschlussstelle erfolgt dann die Verbindung des jeweiligen Thermoelements mit einem nächsten, benachbarten Thermoelement, wobei an der Anschlussstelle der gleiche Schichtaufbau wie an der Messstelle vorliegt, so dass das Polysilizium der Bahn **5** eines nächsten Thermoelements wiederum unter Zwischenschaltung einer Diffusionsbarriere mit dem Wolframtitan der Bahn **6** des vorhergehenden Thermoelements verbunden wird. Das Wolframtitan ist somit wieder die oberste Schicht des Schichtaufbaus, was durch ein entsprechendes schraffiertes Quadrat an den Anschlussstellen **3** ersichtlich wird. Auf diese Weise wird eine Hintereinanderschaltung einer Vielzahl von Thermoelementen erreicht, wodurch eine Thermosäule gebildet wird. Am unteren Ende der beiden Thermosäulen **2** und **2'** erfolgt jeweils eine Kontaktierung des Polysiliziums mit einer entsprechenden Anschlussleiterbahn **8**, welche in der Ausführungsform der Fig. 1 ebenfalls aus Wolframtitan besteht. Die Anschlussleiterbahnen münden schließlich in entsprechende Spannungsanschlüsse **9**. Analog erstreckt sich die oberste Bahn aus Wolframtitan der Thermosäulen **2** und **2'** in eine entsprechende Leiterbahn **8**, welche ebenfalls zu einem Spannungsanschluss **9** führt. Auch diese Leiterbahn besteht in der Ausführungsform der Fig. 1 aus Wolframtitan.

[0037] Der thermoelektrische Strömungssensor der Fig. 1 enthält ferner ein zentrales Heizelement in der Form einer Leiterschleife **10**, welche aus Wolframtitan besteht und auf der Membran aufgebracht ist. Die Leiterschleife ist an ihrem unteren Ende geschlossen und führt an dem oberen Ende in entsprechende Zuleitungen **11**, welche an Spannungsanschlüssen **12** enden. Über diese Anschlüsse wird eine Heizspannung angelegt, welche eine Aufheizung des Sensors derart bewirkt, dass an den Messstellen **4** ein Temperaturunterschied gegenüber den Anschlussstellen **3** entsteht. Dieser Temperaturunterschied führt zur Generierung einer entsprechenden Spannung an den Anschlussstellen **3** der Thermoelemente, wobei die Spannung durch die Hintereinanderschaltung einer Vielzahl von Thermoelementen verstärkt wird. Die von den Thermosäulen **2** und **2'** generierte Spannung kann dann an den Anschlüssen **9** gemessen werden.

[0038] Auf der Oberseite des thermoelektrischen Sensors der Fig. 1 befindet sich ferner eine Passivierungsschicht, welche noch näher bei der Beschreibung des Herstellungsverfahrens gemäß Fig. 3 erläutert wird. Diese Passivierungsschicht wird durch LPCVD-Verfahren bei hohen Temperaturen von zwischen 800°C und 850°C aufgebracht und führt zu einer sehr guten chemischen Resistenz, mechanischen Stabilität und geringen Defektdicht des thermoelektrischen Sensors. Dass die Aufbringung der Passivierungsschicht bei solchen Temperaturen

möglich ist, wird erfindungsgemäß durch die Diffusionsbarriere aus Titannitrid zwischen der ersten Bahn **5** und der zweiten Bahn **6** an den Mess- und Anschlussstellen gewährleistet, denn hierdurch wird ein Diffundieren des Wolframtitans der zweiten Bahn **6** in das Polysilizium der ersten Bahn **5** verhindert. In herkömmlichen Sensoren wird keine solche Diffusionsbarriere verwendet, was die Folge hat, dass eine Passivierungsschicht nur bei geringeren Temperaturen aufgebracht werden kann, da ansonsten Diffusionsprozesse auftreten würden. Im Stand der Technik werden deshalb zur Aufbringung der Passivierungsschicht anstatt von LPCVD-Prozessen PECVD-Prozesse (PECVD = Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) eingesetzt, welche bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden können.

[0039] Fig. 2 zeigt eine Detailansicht eines Teils der Thermosäule **2** des thermoelektrischen Strömungssensors der Fig. 1. Man erkennt in Fig. 2 einen Abschnitt der Leiterschleife **10** sowie eine Mehrzahl von Thermoelementen mit entsprechenden Bahnen **5** und **6**, welche an den Messstellen **4** bzw. Anschlussstellen **3** miteinander verbunden sind. Aus Fig. 2 wird ferner durch eine schwarze Umrandung der quadratischen Anschluss- bzw. Messstellen die Diffusionsbarriere **7** wiedergegeben, welche zwischen Wolframtitan und Polysilizium der einzelnen Bahnen vorgesehen ist. Aus Übersichtlichkeitsgründen ist nur an zwei Stellen die Diffusionsbarriere mit dem Bezugszeichen **7** versehen.

[0040] Fig. 3 zeigt den Herstellungsprozess des thermoelektrischen Sensors gemäß Fig. 1 in Schnittansicht, wobei ein Schnitt entlang von zwei gegenüberliegenden Leiterbahnen **6** der beiden Thermosäulen **2** bzw. **2'** wiedergegeben ist. In dem Herstellungsverfahren wird ausgehend von einem Siliziumwafer **13**, der das Substrat bildet, zunächst eine Siliziumoxidschicht (nicht gezeigt) von in etwa 500 nm Dicke durch thermische Oxidation aufgebracht. Auf dieser Oxidschicht wird anschließend eine Siliziumnitridschicht von in etwa 300 nm aufgebracht, wobei das Aufbringen dieser Schicht über einen LPCVD-Prozess erfolgt. Diese Siliziumnitridschicht bildet die Basisschicht in der hier beschriebenen Ausführungsform und ist analog zu den vorhergehenden Figuren mit dem Bezugszeichen **1** bezeichnet.

[0041] In dem Prozessschritt A wird nunmehr das Polysilizium der ersten Bahnen **5** aufgebracht, wobei aufgrund des Schnitts entlang der (noch nicht aufgebrachten) Bahn **6** nur die Enden des Polysiliziums an der Mess- und Anschlussstelle wiedergegeben sind. Das Aufbringen des Polysiliziums erfolgt mit herkömmlichen, aus der Halbleitertechnik bekannten Prozessen. Hierbei wird zunächst das Polysilizium mittels eines LPCVD-Prozesses abgeschieden. Nachfolgend erfolgt die Strukturierung des Polysiliziums mittels Lithographie. Hierbei wird Fotolack auf das Polysilizium aufgebracht, und anschließend erfolgt eine Belichtung mit einer Fotomaske, welche der gewünschten Struktur der ersten Bahnen entspricht. Schließlich wird der belichtete Fotolack entfernt, und mit Hilfe eines Ätzprozesses werden die Bahnen strukturiert.

[0042] Im Prozessschritt B erfolgt die Abscheidung von Titannitrid als Diffusionsbarriere **7** auf dem Polysilizium. Es wird dabei Titannitrid mit einer Dicke von in etwa 40 nm aufgebracht. Die Abscheidung erfolgt hierbei durch reaktives Sputtern, bei dem als Target Titan verwendet wird und dem Reaktionsgas Argon Stickstoff zugesetzt ist, so dass sich Titannitrid abscheidet. Die Strukturierung erfolgt analog wie bei der Abscheidung von Polysilizium mit einem entsprechenden Lithographie- und Ätzprozess. Als Ätzprozess wird ein physikalisch-chemischer Ätzprozess mit reaktiven Ionen verwendet (englisch: „Reactive Ion Etching"), bei dem im Plasma Chlorradikale enthalten sind, welche die chemische Ätzung bewirken.

[0043] Schließlich erfolgt im Prozessschritt C die Abscheidung von Wolframtitan mit einem herkömmlichen Sputterprozess, wobei die Oberfläche durch Lithographie und Ätzen derart strukturiert wird, dass durch das Wolframtitan sowohl die zweiten Bahnen **6** als auch die Leiterschleife **10** des Heizers gebildet wird. Als Ätzprozess wird für das Wolframtitan nasschemisches Ätzen verwendet.

[0044] In Prozessschritt D erfolgt schließlich das Aufbringen der Passivierungsschicht **14**, welche aus Siliziumnitrid besteht. In der hier beschriebenen Ausführungsform erfolgt die Abscheidung der Passivierungsschicht mittels eines LPCVD-Prozesses, der bei hohen Temperaturen von in etwa zwischen 800°C und 850°C durchgeführt wird. Der LPCVD-Prozess dauert insgesamt sechs Stunden. Es wird hierdurch eine Passivierungsschicht von etwa 300 nm gebildet, welche im Hinblick auf die chemische Resistenz, die Defektdichte und mechanische Stabilität wesentlich besser ist als beim Abscheiden der Schicht bei niedrigeren Temperaturen, wie dies bei einem herkömmlichen PECVD-Prozess der Fall ist. Abschließend erfolgt in Schritt E noch eine Ätzung der Unterseite des Substrats **13** im zentralen Bereich bis zur Siliziumnitridschicht **1**. Es wird hierdurch im zentralen Bereich die Membran des Sensors gebildet. Diese Membran wird am Rand durch das Substrat **13** begrenzt.

[0045] Der gemäß Fig. 3 hergestellte thermische Strömungssensor dient zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten oder Gasen, welche beispielsweise in der Richtung des Pfeils P an dem Sensor entlang fließen. Im Betrieb wird durch die Leiterschleife **10** Wärme erzeugt, welche ein Aufheizen der Messstellen **4** der beiden Thermosäulen **2** bzw. **2'** zur Folge hat. Die Membran, in der die Thermoelemente und die Leiterschleife des Hei-

zers eingebettet sind, dient dabei zur thermischen Isolation von Heizer und Thermoelementen. Das Substrat **13** fungiert aufgrund seiner Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit als Wärmesenke. Die Anschlussstellen der Thermosäulen im Bereich des Substrats **13** weisen eine geringere Temperatur als die Messstellen auf, so dass es zu einer thermoelektrischen Spannung kommt, welche ohne Fluidströmung für beide Thermoelemente **2** und **2'** aufgrund der symmetrischen Wärmeausbreitung vom Heizer gleich groß ist. Kommt es zu einer Strömung, so verschiebt sich das Temperaturprofil und die stromabwärts gemessene Temperaturdifferenz ist größer als die stromaufwärts gemessene. Dies führt wiederum zu einer Differenz zwischen den Spannungen der beiden Thermosäulen **2** und **2'**, wobei diese Spannungsveränderung von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt. Nach geeigneter Kalibrierung des Sensors kann dieser somit zur Bestimmung der Fluidströmung eingesetzt werden.

[0046] Die Erfinder haben entsprechende Versuche durchgeführt, bei denen sie einen mit dem Verfahren gemäß Fig. 3 hergestellten Sensor mit einem herkömmlichen Sensor verglichen haben, bei dem keine Diffusionsbarriere verwendet wurde. Insbesondere wurden SIMS-Analysen (SIMS = Sekundärionen-Massen-Spektroskopie) vorgenommen, bei denen das Tiefenprofil einer Probe mit Diffusionsbarriere mit dem Tiefenprofil einer Probe ohne Diffusionsbarriere verglichen wurde. Es hat sich gezeigt, dass mit Diffusionsbarriere kein Eindringen des Wolframtitans in das Polysilizium erfolgt, wohingegen ohne Diffusionsbarriere aufgrund der hohen Temperaturen während der Passivierung die Diffusion von Wolframtitan in das Polysilizium erfolgt, was zu unerwünschten Delaminationen und hohen Kontaktwiderständen führt.

Patentansprüche

1. Dünnschicht-Thermoelement-Anordnung mit wenigstens einem auf einer Basisschicht (**1**) angeordnetem Thermoelement mit einer Anschlussstelle (**3**) und einer Messstelle (**4**) zur Erzeugung einer elektrischen Spannung an der Anschlussstelle (**3**) bei einer Temperaturdifferenz zwischen Anschluss- und Messstelle (**3**, **4**), wobei das wenigstens eine Thermoelement eine erste Bahn (**5**) aus Silizium und eine zweite Bahn (**6**) aus metallischem Material umfassend Titan und/oder Wolframtitan und/oder Wolfram umfasst, welche sich zwischen der Anschlussstelle (**3**) und der Messstelle (**4**) erstrecken, wobei die erste Bahn (**5**) und die zweite Bahn (**6**) über eine Diffusionsbarriere (**7**) umfassend Titannitrid zumindest an der Messstelle (**4**) miteinander verbunden sind.

2. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Bahn (**5**) Polysilizium umfasst.

3. Anordnung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Wolframtitan 90 Volumen-% Wolfram und 10 Volumen-% Titan oder 90 Gewichts-% Wolfram und 10 Gewichts-% Titan enthält.

4. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Titannitrid der Diffusionsbarriere (**7**) auf 21 Teile Titan 25 oder 25,5 Teile Stickstoff kommen.

5. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Bahn (**5**) und/oder die zweite Bahn (**6**) jeweils eine Dicke zwischen 100 und 1000 nm, insbesondere eine Dicke von 300 nm, aufweisen.

6. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusionsbarriere (**7**) eine Dicke zwischen 10 und 100 nm, insbesondere eine Dicke von 40 nm, aufweist.

7. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Anordnung eine Passivierungsschicht (**14**) auf der Oberseite aufweist.

8. Anordnung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Passivierungsschicht (**14**) Siliziumnitrid umfasst.

9. Anordnung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Passivierungsschicht (**14**) eine Dicke zwischen 100 und 1000 nm, insbesondere eine Dicke von 300 nm, aufweist.

10. Anordnung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Passivierungsschicht (**14**) durch einen LPCVD-Prozess bei Temperaturen von 500°C und mehr, insbesondere bei Temperaturen zwischen 800 und 850°C, aufgebracht worden ist.

11. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Basisschicht (**1**) Siliziumnitrid umfasst.

12. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Basisschicht (**1**) eine Dicke von zwischen 100 nm und 1000 nm, insbesondere eine Dicke von 300 nm, aufweist.

13. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass unterhalb der Basisschicht (**1**) zumindest in Teilbereichen ein Substrat (**13**) angeordnet ist.

14. Anordnung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat Silizium und/oder

Quarz und/oder ein Polymer umfasst.

15. Anordnung nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Substrat (**13**) und der Basisschicht (**1**) ferner eine Zwischenschicht, insbesondere eine Siliziumoxidschicht, angeordnet ist, welche vorzugsweise eine Dicke zwischen 100 und 1000 nm, insbesondere eine Dicke von 500 nm, aufweist.

16. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Thermoelemente in einer Reihe angeordnet sind, wobei zwei benachbarte Thermoelemente in der Reihe jeweils derart miteinander verbunden sind, dass das an der Anschlussstelle (**3**) liegende Ende einer ersten Bahn (**5**) eines der benachbarten Thermoelemente mit dem an der Anschlussstelle (**3**) liegenden Ende einer zweiten Bahn (**6**) des anderen der benachbarten Thermoelemente über eine Diffusionsbarriere (**7**) aus Titannitrid elektrisch miteinander verbunden sind.

17. Thermoelektrischer Sensor, dessen Sensierung auf der Generierung einer elektrischen Spannung durch Temperaturveränderung beruht, umfassend eine oder mehrere Thermoelement-Anordungen (**2**, **2'**) nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

18. Sensor nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermoelement-Anordnung (**2**, **2'**) oder Thermoelement-Anordnungen (**2**, **2'**) derart ausgebildet sind, dass sich unter den Anschlussstellen (**3**) ein Substrat (**13**) befindet und unter den Messstellen (**4**) kein Substrat vorgesehen ist.

19. Sensor nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor wenigstens zwei gegenüberliegende Thermoelement-Anordungen (**2**, **2'**) aufweist.

20. Sensor nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass benachbart zu den Messstellen (**4**) ein Heizelement (**10**), insbesondere umfassend wenigstens eine Leiterschleife, vorgesehen ist.

21. Sensor nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor ein Strömungssensor oder ein Kalorimeter oder ein katalytischer Gassensor oder ein Infrarotsensor oder ein Strahlungssensor oder ein Tropfensensor ist.

22. Thermogenerator zur Erzeugung von elektrischer Energie aus Wärmeenergie, umfassend eine oder mehrere Thermoelement-Anordungen (**2**, **2'**) nach einem der Ansprüche 1 bis 16.

23. Verfahren zur Herstellung einer Thermoelement-Anordnung (**2**, **2'**) nach einem der Ansprüche 1 bis 16, umfassend die Schritte:
a) Ausbilden einer oder mehrerer erster Bahnen (**2**) aus Silizium auf einer Basisschicht (**1**);
b) Ausbilden einer oder mehrerer Diffusionsbarrieren (**7**) umfassend Titannitrid zumindest an einen Ende der ersten Bahn (**5**) oder ersten Bahnen (**5**);
c) Ausbilden einer oder mehrerer zweiter Bahnen aus metallischem Material umfassend Titan und/oder Wolframtitan und/oder Wolfram auf der Basisschicht (**1**), wobei zumindest ein Ende der zweiten Bahn (**6**) oder zweiten Bahnen (**6**) auf einer in Schritt b) ausgebildeten Diffusionsbarriere (**7**) liegt.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Bahn (**5**) oder die ersten Bahnen (**5**) Polysilizium umfassen und/oder die Basisschicht (**1**) Siliziumnitrid umfasst.

25. Verfahren nach Anspruch 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere erste und zweite Bahnen (**5**, **6**) alternierend in Reihe nebeneinander ausgebildet werden, wobei die Diffusionsbarriere (**7**) an beiden Enden der ersten Bahnen (**2**) ausgebildet wird und an jedem Ende einer ersten Bahn (**5**) ein Ende einer benachbarten zweiten Bahn (**6**) auf der Diffusionsbarriere (**7**) liegt.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die erste und zweite Bahn (**5**, **6**) oder die ersten und zweiten Bahnen (**5**, **6**) sowie die Diffusionsbarriere oder die Diffusionsbarrieren (**7**) mittels Abscheideprozessen, Strukturierungsprozessen und Ätzprozessen aufgebracht werden.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Silizium der ersten Bahn (**5**) oder ersten Bahnen (**5**) durch einen LPCVD-Prozess aufgebracht wird.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass das metallische Material der zweiten Bahn (**6**) oder zweiten Bahnen (**6**) durch Sputtern aufgebracht wird.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass das Material der Diffusionsbarriere (**7**) durch Sputtern, insbesondere durch reaktives Sputtern, aufgebracht wird.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass eine Passivierungsschicht, insbesondere umfassend Siliziumnitrid, auf der Oberseite der Thermoelement-Anordnung (**2**, **2'**) ausgebildet wird.

31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Passivierungsschicht durch einen LPCVD-Prozess bei Temperaturen von 500°C

und mehr, insbesondere bei Temperaturen zwischen 800 und 850°C, aufgebracht wird.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Basisschicht (**1**) vor Durchführung des Schritts a) derart bereitgestellt wird, dass sie auf einem Substrat (**13**), insbesondere durch einen LPCVD-Prozess, ausgebildet wird.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Basisschicht (**1**) vor Durchführung des Schritts a) derart bereitgestellt wird, dass auf einem Substrat (**13**) eine Zwischenschicht aufgebracht wird und auf der Zwischenschicht die Basisschicht, insbesondere durch einen LPCVD-Prozess, ausgebildet wird.

34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht durch thermische Oxidation ausgebildet wird, wobei die Zwischenschicht vorzugsweise Siliziumoxid ist.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (**13**) zumindest in einem Teilbereich der Basisschicht (**1**) von unten abgetragen, insbesondere abgeätzt wird.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

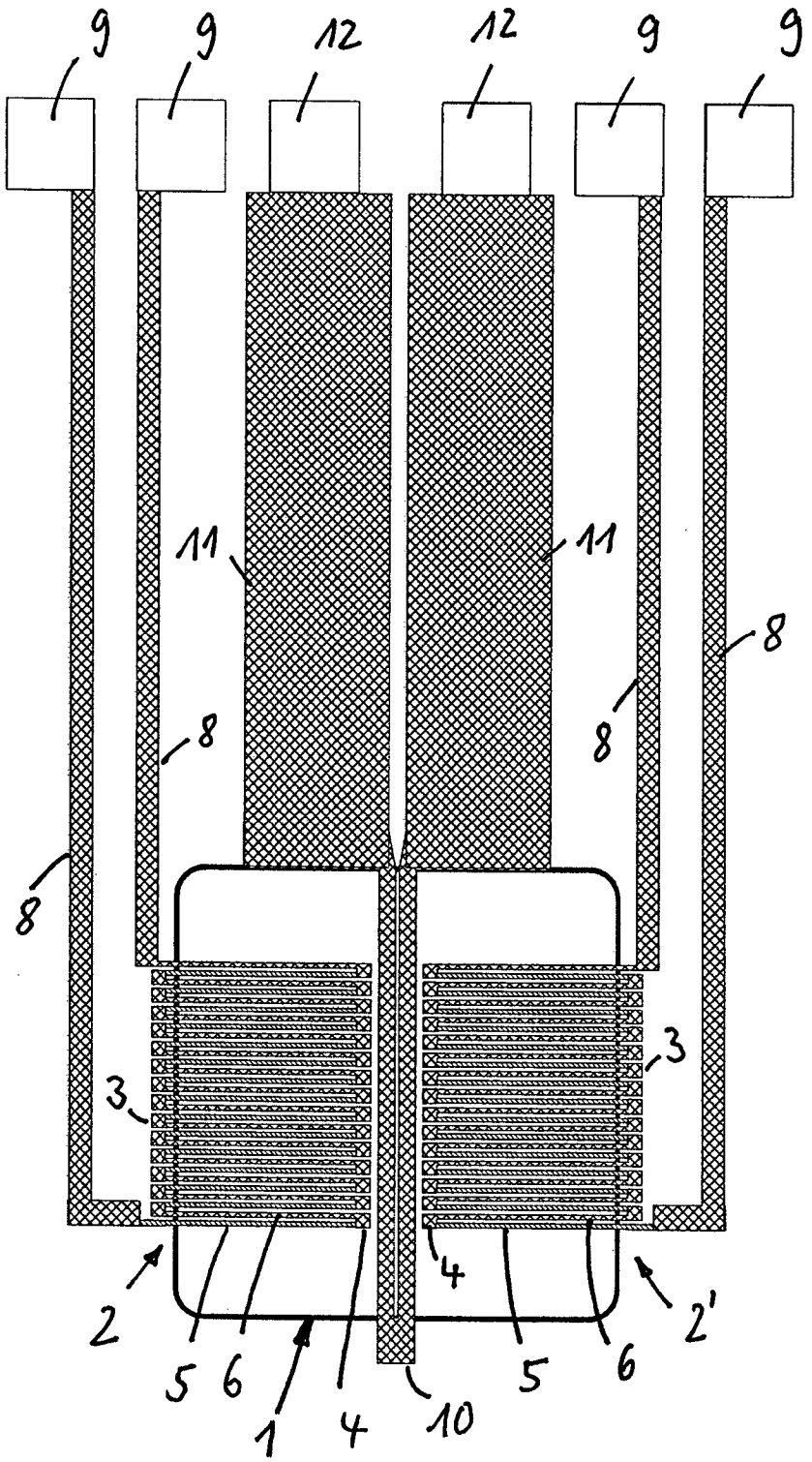


Fig. 1

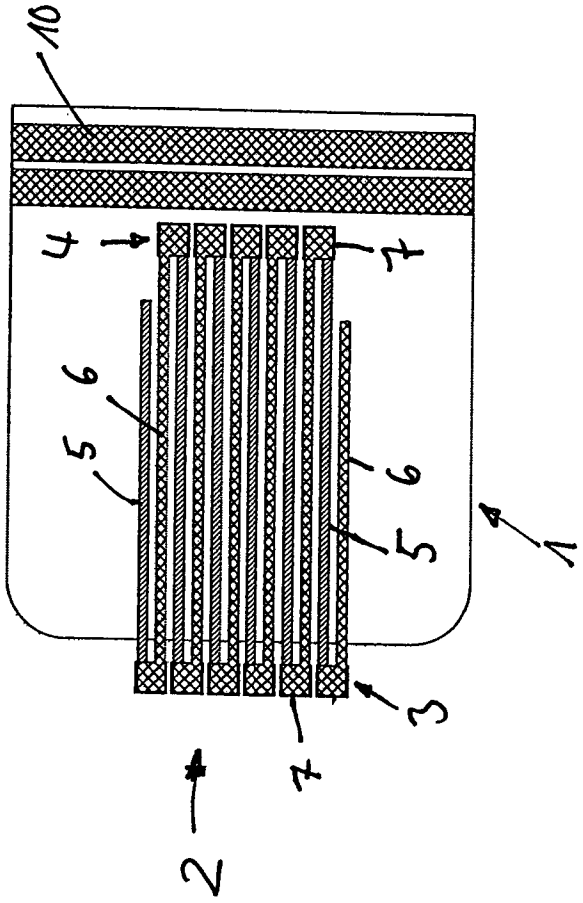


Fig. 2

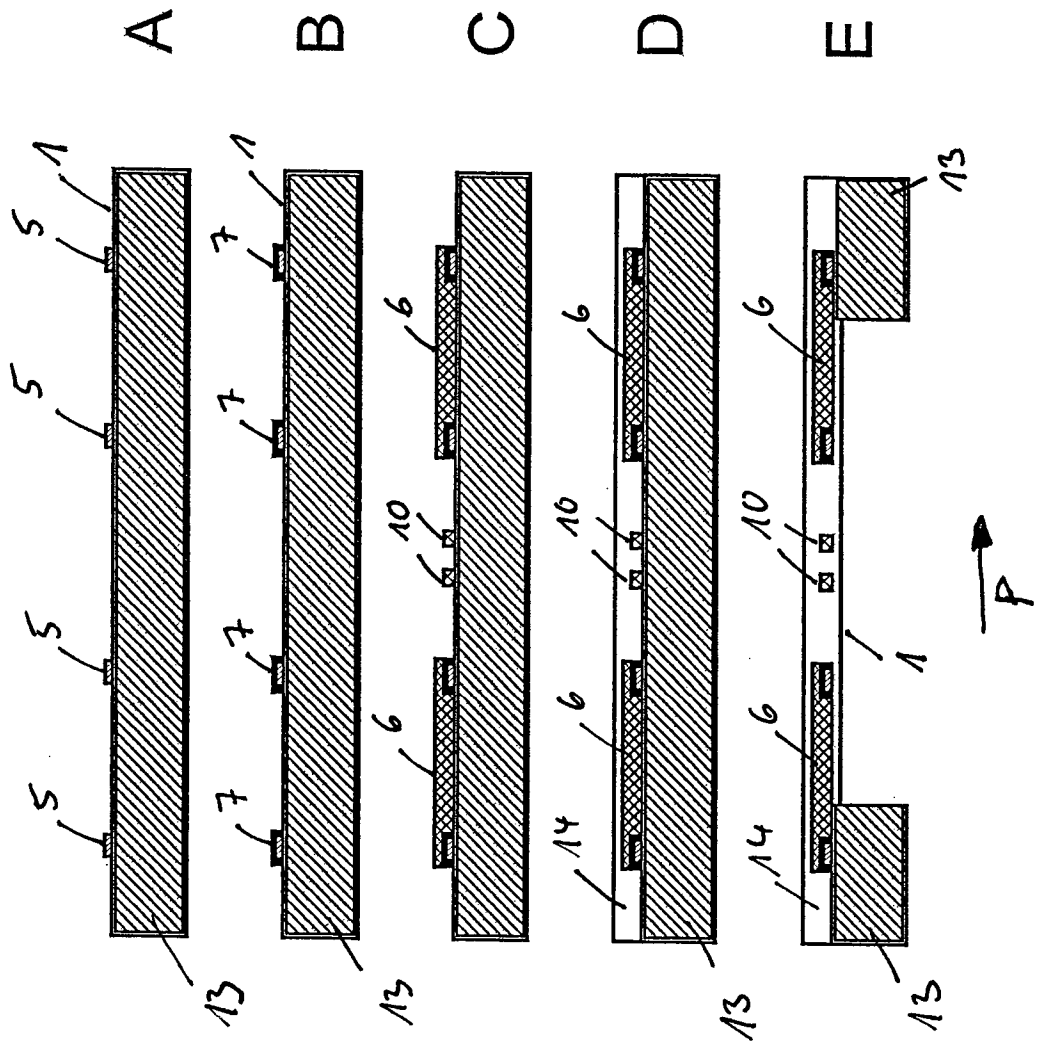


Fig. 3