

DISS ETH No. 13460

# CMOS Capacitive Chemical Microsystems for Volatile Organic Compounds

A thesis submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by

Andreas Koll

Dipl.-Phys. (Univ.) LMU Munich

Born October 10, 1964

Citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. H. Baltes, examiner

Prof. Dr. N. de Rooij, co-examiner

Dr. A. Hierlemann, co-examiner

1999

---

# Abstract

There is an increasing demand for small, inexpensive and low power chemical sensors for industrial and environmental applications, such as on-line process monitoring, personal safety and threshold limit value (TLV) monitoring for environmental control. Volatile organic compounds (VOCs) are of particular interest among the various chemical analytes. VOCs have relatively low TLVs for personal and environmental safety reasons (e.g., benzene 1 ppm, acetone 500 ppm [1, 2]), but are widely used in industry and households (e.g., as cleaning agents, production chemicals, thinners, solvents). The combination of polymers as sensitive layers with capacitive transducers and on-chip read-out circuitry fabricated using CMOS technology is a very promising approach to chemical microsystems.

This thesis is a report on the fabrication and testing of different CMOS capacitive chemical microsystems on a single chip. The chemical microsystems consist of interdigitated sensing and reference capacitors co-integrated with a switched capacitor  $\Sigma\Delta$ -modulator read-out circuit on a CMOS chip. Two different types of read-out circuits were tested. Such microsystems were designed and fabricated for different applications. Examples include integrated sensor arrays, temperature controlled sensors and chips designed for flip-chip packaging. All devices were fabricated in a standard 0.8  $\mu\text{m}$  CMOS process in a commercial foundry. For gas testing a measurement setup was developed, which is based on the generation of saturated analyte vapors from thermostated bubblers.

After CMOS fabrication, the sensing capacitors were spray-coated with several polymers featuring different sensitivities towards VOCs. The polymers included poly(etherurethane), poly(epichlorohydrine), ethylcellulose and different polysiloxanes. A spray-coating technique was investigated and improved with respect to the spraying parameters, which determine the polymer layer thickness. The dependence of the sensor capacitance on coating thickness and analyte dielectric constant was then examined. The capability of discriminating analytes by their distinct sensitivity patterns was demonstrated for different thicknesses of the polymer layer.

A device allowing for active temperature control and heating of the sensing capacitor was fabricated by post-processing the CMOS microsystems using an electrochemical etch-stop technique. To this end the sensing capacitor, a resistive heater and a temperature sensor were placed on silicon islands suspended on dielectric membranes.

A first approach to package the CMOS chemical microsystems using flip-chip technology was undertaken.

Finally a portable demonstrator has been constructed allowing for simple testing of two non-toxic volatile analytes.

---

# Zusammenfassung

In der Industrie- und Umweltüberwachung gibt es eine steigende Nachfrage nach möglichst kleinen und kostengünstigen chemischen Sensoren mit niedrigem Energieverbrauch. Potentielle Anwendungen sind hierbei die Online-Prozeßkontrolle, die ständige Überwachung von Arbeitsplätzen im Rahmen des Arbeitsschutzes, d.h. MAK-Werte-Überwachung (Maximale Arbeitsplatz Konzentration), und die Kontrolle der Emissionen zur Einhaltung der Umweltschutzvorschriften. Unter den zu überwachenden Substanzen sind flüchtige organische Kohlenwasserstoffe (VOCs, englisch für Volatile Organic Compounds) von besonderem Interesse. Aufgrund ihrer gesundheits- und umweltschädlichen Eigenschaften sind für VOCs strenge Emissionsgrenzwerte bzw. MAK-Werte festgelegt. So betragen beispielsweise die MAK-Werte für Benzol 1 ppm und für Aceton 500 ppm [1, 2]. Trotz ihrer möglicherweise schädlichen Wirkungen sind VOCs in Industrie und im privaten Bereich aufgrund ihrer nützlichen Eigenschaften weit verbreitet. Sie werden zum Beispiel als Produktionschemikalien, Reinigungsflüssigkeiten, Verdüner und Lösungsmittel eingesetzt. Durch die Kombination von sensitiven Polymerschichten und kapazitiven Mikrotransducern, die zusammen mit der Ausleseschaltung auf einem einzigen Chip integriert werden können, lassen sich neue chemische Mikrosysteme für die Detektion von VOCs realisieren. Diese Mikrosysteme können in konventionellen CMOS Halbleiterprozessen hergestellt werden.

In dieser Arbeit wurden verschiedene integrierte chemische Mikrosysteme auf der Basis polymerbeschichteter, kapazitiver Mikrotransducer hergestellt und untersucht. Die Mikrosysteme bestehen aus interdigitalen Sensoren, deren Kapazitätsänderung durch eine integrierte Ausleseschaltung basierend auf einem Sigma-Delta-Modulator in eine Frequenzänderung umgewandelt wird. Es wurden zwei verschiedene Ausleseschaltungen getestet. Untersucht wurden folgende speziellen Mikrosysteme: Sensorarrays, temperaturkontrollierte Sensoren sowie Systeme, die sich mit Hilfe von Flip-Chip-Technologie verpacken lassen. Sämtliche Mikrosysteme wurden mit einem 0.8  $\mu\text{m}$  CMOS Prozeß eines kommerziellen

IC-Herstellers produziert. Für die Gasmessungen wurde eigens ein computergesteuerter Meßstand gebaut. Die VOC-Konzentrationen wurden mit Hilfe temperaturkontrollierter Verdampfer erzeugt.

Die produzierten Mikrotransducer wurden mit verschiedenen Polymeren besprüht, die unterschiedliche Sensitivitäten gegenüber den VOCs aufweisen. Es wurden folgende Polymere verwendet: Poly(etherurethan), Poly(epichlorhydrin), Ethylcellulose sowie mehrere Polysiloxane. Um die aufgespritzten Schichtdicken einstellen zu können, wurden die verschiedenen Sprühparameter in Experimenten variiert. Mit den gewonnenen Erkenntnissen wurden Untersuchungen über die Abhängigkeit der Sensorkapazitätsänderung von der Polymerschichtdicke und der dielektrischen Konstante der VOCs durchgeführt. Wir konnten zeigen, daß sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke unterschiedliche Sensitivitätsmuster ergeben, welche die Unterscheidung verschiedener VOCs ermöglichten.

Durch einen im Anschluß an die CMOS Herstellung (sog. Post-processing) durchgeführten elektrochemischen Ätzschritt wurde ein Mikrosystem hergestellt, welches eine aktive Kontrolle der Sensortemperatur erlaubt. Hierfür wurde der Sensor zusammen mit einem Temperatursensor und einem Heizwiderstand auf einer Siliziuminsel integriert. Die Siliziuminsel wird von einer dielektrischen Membran getragen, die aus dem Chip herausgeätzt wurde.

Basierend auf der Flip-Chip-Technologie konnte eine erste Verpackungsmethode für die chemischen Mikrosysteme entwickelt werden.

Für die Demonstration der Funktionsweise und Sensitivität der kapazitiven chemischen CMOS Mikrosysteme wurde ein tragbarer Demonstrator konstruiert.