

CMOS-based calorimetric chemical microsensors

Doctoral Thesis

Author(s):

Kerness, Nicole; Baltes, Henry

Publication date:

2002

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004453537>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

DISS. ETH No. 14839

CMOS-Based Calorimetric Chemical Microsensors

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES

presented by

Nicole Kerness

M.S. Cornell University

B.S. Rensselaer Polytechnic Institute of Technology

Born July 8, 1970

Citizen of United States of America

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Henry Baltes, examiner

Prof. Dr. Jan Korvink, co-examiner

Dr. O. Brand, co-examiner

2002

ABSTRACT

The topic of this thesis is the design, fabrication, and characterization of CMOS calorimetric chemical microsensors. The calorimetric chemical microsensors measure the enthalpy change during an analyte absorption/desorption process in a chemically sensitive layer. For the detection of volatile organic compounds (VOC) in air, polymer films are used as chemically sensitive layers. The enthalpy change causes a temperature variation of the thermally insulated polymer layer, which is measured with a thermopile.

The devices investigated in this work have been fabricated using an industrial CMOS integrated circuit (IC) process, in combination with compatible micromachining and thin film deposition techniques. The chemically sensitive layer is deposited by spray-coating on a micromachined membrane consisting of the dielectric layers of the CMOS process. Most designs feature an n-well island structure in the membrane center. The membranes are released by anisotropic silicon etching using a KOH solution in combination with an electrochemical etch-stop technique. Polysilicon/aluminum thermopiles sandwiched in between the dielectric membrane layers measure the temperature difference between the membrane center, i.e., the n-well island, and the silicon substrate. A polysilicon heater is implemented on top of the n-well island to calibrate the sensors.

Two identical calorimetric sensors, one covered with the polymer layer and one uncovered reference, are connected in parallel to an on-chip low-noise chopper amplifier. This way, e.g., environmental temperature variations affecting both sensor and reference temperature are not detected. Typical microsystem and membrane dimensions are 3.0 by 4.7 mm and 769 by 2336 μm , respectively.

The geometry of the thermal sensors has been optimized with the help of finite element simulation using the program SOLIDISTM. The goal was to improve the heat power sensitivity of the devices, i.e. the ratio between the thermopile output voltage and the heat power generated on the membrane, without compromising system noise and the mechanical stability of the membranes. In the course of the

work, several generations of thermal sensors have been implemented. Agreement between the simulated and experimentally determined sensor parameters were in the 10 to 20% range. In addition, the influence of the polymer geometry on the sensor characteristics was investigated. With the current technologies used, a deposition of the polymer over the complete membrane area is advised.

The calorimetric chemical sensors were investigated using a gas manifold, able to generate instantaneous concentration changes. Different combinations of volatile analytes, such as toluene, n-octane, ethanol, and methanol, and polymer layers, such as poly(dimethylsiloxane) and poly(etherurethane), were tested. Depending on the thickness of the chemically sensitive polymer layer and the diffusion coefficient of the analyte in the polymer, an applied concentration change results in a typically 10 s long output signal peak with a time-to-peak of approximately 1-2 s. The integrated output signal was shown to be proportional to the enthalpy change during analyte absorption/desorption. Device sensitivities, noise, and limit of detection are investigated in detail. Using an optimized PDMS-coated calorimetric sensor, a limit of detection (LOD) for toluene and n-octane of 12 ppm and 5 ppm, respectively, has been obtained.

Last but not least, a fully coupled, dynamic system model has been implemented using the method of finite differences. The model considers the analyte concentration change in the measurement chamber, the analyte diffusion into the polymer layer, the resulting heat generation or abstraction, and the heat transport in the polymer and the micromachined sensor structure. The output of the system model is the temperature variation of the membrane with time, which can be translated into the thermopile output voltage. The qualitative results obtained with the model agree well with experiments. The model provides insight into the dynamic signal evolution of the calorimetric chemical sensor system and is thus, important for the system understanding and optimization.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Thema der vorliegenden Arbeit ist das Design, die Herstellung und die Charakterisierung von auf CMOS aufbauenden kalorimetrischen chemischen Mikrosensoren. Das Sensorprinzip basiert auf der Änderung der Enthalpie während der Absorption/Desorption eines Analyten in einer chemisch sensitiven Schicht. Für die Detektion von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) in Luft eignen sich hierfür besonders Polymerfilme. Die Enthalpieänderung bewirkt eine Temperaturänderung in der vom umgebenden Material thermisch isolierten Polymerlage; die Temperaturdifferenz kann mittels Thermoelementen bestimmt werden.

Die hier untersuchten Systeme basieren auf einem industriellen CMOS-Prozess zur Herstellung integrierter Schaltungen (IC) und dazu kompatiblen Mikrosystem- und Beschichtungstechniken. Die chemisch sensitive Schicht wird mittels einer Sprühbeschichtung auf der mikromechanischen Membran, die aus den bei der CMOS-Fabrikation benötigten dielektrischen Schichten besteht, aufgebracht. Die meisten gefertigten Systeme besitzen in der Membranmitte eine n-well-Struktur. Die Freilegung der Membran erfolgt über einen anisotropen Ätzprozess unter Verwendung einer KOH-Lösung in Kombination mit einem elektrochemischen Ätzstopverfahren. Die zwischen den dielektrischen Schichten befindlichen Polysilizium/Aluminium-Thermoelemente messen die Temperaturdifferenz zwischen der Membranmitte, z. B. der n-well-Struktur, und dem Siliziumsubstrat. Zur Kalibrierung des Sensors ist ein Polysilizium-Heizer in der Membranmitte implementiert.

Zwei identische, parallel geschaltete kalorimetrische Sensoren – wobei einer mit der sensitiven Polymerschicht versehen ist und die zweite Struktur als unbeschichtete Referenz dient – sind on-Chip mit einem rauscharmen Verstärker verbunden. Auf diese Weise können auf den Sensor und die Referenztemperatur gleichzeitig wirkende Einflüsse, z. B. Abweichungen in der Umgebungstemperatur, eliminiert werden. Typische Mikrosystem- und Membran-Abmessungen sind $3,0 \times 4,7 \text{ mm}^2$ bzw. $769 \times 2336 \text{ }\mu\text{m}^2$.

Die Geometrie der thermischen Sensoren wurde mit Hilfe von Finite-Elemente-Simulationen unter der Benutzung des Programms SOLIDIS™ optimiert. Das Ziel war, die Sensitivität der Systeme hinsichtlich der Wärmeleistung zu verbessern ohne das Systemrauschen oder die mechanische Stabilität der Membran zu beeinflussen. Im Laufe dieser Arbeit wurden verschiedene Generationen von thermischen Sensoren entwickelt und bewertet. Die Abweichung der durch Messungen bestimmten Sensorparameter von denen der simulierten Resultate liegen im Bereich von 10 – 20%. Zusätzlich wurde der Einfluss der Polymergeometrien bezüglich der Sensoreigenschaften untersucht. Im Rahmen der verwendeten Beschichtungstechniken stellte sich heraus, dass eine ganzflächige Bedeckung der Membran mit dem Polymer zu bevorzugen ist.

Für die Untersuchung der kalorimetrischen chemischen Sensoren wurde ein Gasmessaufbau verwendet, der schnelle Konzentrationswechsel generieren kann. Flüchtigen organische Gase, z. B. Toluol, n-Oktan, Ethanol und Methanol, wurden in Kombinationen mit den unterschiedlichen Polymeren wie Polydimethylsiloxan (PDMS) und Polyetheruethan (PEUT) getestet. In Abhängigkeit von der Dicke des chemisch sensitiven Polymerfilms und der Diffusionskonstanten des Analyten im Polymer ergeben Konzentrationsänderungen typischerweise einen Ausgangssignal-Peak von 10 s Länge mit einer typischen Zeit bis zum maximalen Signal (time-to-peak) von ungefähr 1-2 s. Es zeigte sich, dass das integrierte Auslesesignal proportional zur Änderung der Enthalpie während der Absorption/Desorption des Analyten ist. Die Empfindlichkeit des Systems, das Rauschen und die Detektionsgrenze wurden im Einzelnen untersucht. Für einen optimierten, mit PDMS beschichteten, kalorimetrischen Sensor konnten für Toluol und n-Oktan Detektionsgrenzen von 12 ppm bzw. 5 ppm erzielt werden.

Zudem wurde ein dynamisches Systemmodell unter Verwendung der Methode der finiten Differenzen implementiert. Die Modellierung berücksichtigt die Änderung der Analytenkonzentration in der Messkammer, die Diffusion des Analyten in die Polymerschicht, die resultierende Wärmeerzeugung oder -abgabe und den Wärmetransport im Polymer bzw. in der Sensorstruktur in Betracht und gibt ein Temperaturprofil der Membran, das in eine entsprechende Thermoelement-Ausgangsspannung umgesetzt werden kann, in Abhängigkeit von der Zeit aus. Die mit Hilfe des Modells berechneten qualitativen Ergebnisse stimmen sehr gut mit den experimentellen Resultaten überein. Für das Verständnis und die Optimierung des

kalorimetrischen chemischen Sensor bietet die Modellierung eine genauere Einsicht in das dynamische Verhalten und die Signalentwicklung des Systems.