ERFORSCHUNG DER GROßFLÄCHIGEN HERSTELLUNG VON GMR-SENSOREN AUF POLYMER-OBERFLÄCHEN UND DARAUS HERGESTELLTEN DRUCKPASTEN

(PLUG)

Projektbeschreibung

Dr. Michael Melzer

Leibniz Institut für Festkörper und Werkstoffforschung Dresden (IFW)
Helmholtzstraße 20, 01069 Dresden
Phone: +49 351 4659 162, e-mail: m.melzer@ifw-dresden.de

Dr. Matthias Fahland

Fraunhofer-Institute for Organic Electronic, Electron Beam and Plasma Technology (FEP)
Winterbergstraße 28, 01277 Dresden
Phone: +49 351 2586 135, e-mail: matthias.fahland@fep.fraunhofer.de

Inhalt

1 Zielsetzung des Projektes 3

2 Wissenschaftlich-technische Problemstellung 4

3 Stand der Technik / Stand der Forschung und Entwicklung..... 6

4 Kompetenzen der Institute..... 9

5 Arbeitsplan..... 10

6 Einbeziehung der industriellen Partner..... 11

7 Literaturverzeichnis..... 12

1
Zielsetzung des Projektes

Das **Ziel** des Projektes ist die Erforschung und Bereitstellung einer Technologie zur großflächigen Abscheidung von Sensorschichten für Magnetfelder auf Kunststoffsubstraten sowie die Nutzung dieser Schichten für die Weiterentwicklung von druckbaren Magnetfeldsensoren.

Das Ziel des Projektes schließt insbesondere die Absicht ein, die angestrebte Erweiterung der Sensortechnologie **zeitnah für Industriepartner nutzbar zu machen**. Aus diesem Grunde haben sich die ausführenden Institute entschlossen, das Projekt auf die Dauer von einem Jahr zu begrenzen und am 1.1.2018 zu starten. Interessierte Industriepartner erhalten die Möglichkeit, als **Beteiligungspartner** an den Projektergebnissen bereits während der Laufzeit des Projektes zu partizipieren.

Die Sensoren, die im Mittelpunkt dieses Vorhabens stehen sollen, basieren auf dem Riesenmagnetwiderstand (engl: giant magnetoresistance GMR). Das Herzstück dieser Sensoren ist ein Schichtsystem, das aus einer Abfolge von extrem dünnen metallischen Schichten besteht. Die Beherrschung der dafür notwendigen Herstellungstechnologie nimmt eine Schlüsselposition für die Erschließung neuer Anwendungsfelder ein.

Entscheidend ist dabei, dass die Fähigkeit entwickelt werden soll, eine **große Flexibilität in der Formgebung für die Sensoren** zu erreichen. Dazu wird insbesondere die Rolle-zu-Rolle-Deposition auf kontinuierlich umgewickelte Folien avisiert. Auf diesem Feld soll der momentane Stand der Technik deutlich weiterentwickelt werden.

Im **Resultat des Projektes** sollen homogene GMR-Schichtsysteme auf einer Fläche von mindestens 25 cm x 25 cm reproduzierbar abgeschieden werden. Das Projekt soll einen Herstellungsprozess demonstrieren, der in der Lage ist, Schichten in diesen Dimensionen kontinuierlich, zuverlässig und kostengünstig herzustellen. Das auf diese Weise gewonnene Material soll

- sowohl für ebene Sensorarrays genutzt werden
- als auch zu druckbaren Tinten verarbeitet werden können.

Für den zweiten Fall soll anhand der im Projekt verfügbar gemachten Menge an Schichtmaterial die Technologie der gedruckten Magnetfeld-sensoren entscheidend weiterentwickelt werden.

2 Wissenschaftlich-technische Problemstellung

Die erste Anwendung von GMR-Sensoren erfolgte bereits vor etwa 20 Jahren für Computerfestplatten [1]. Darüber hinaus gibt es bereits heute vielfältige weitere Anwendungsmöglichkeiten, vor allem zur Positionserfassung und zur Messung der Stromverteilung in elektrischen Maschinen [2].

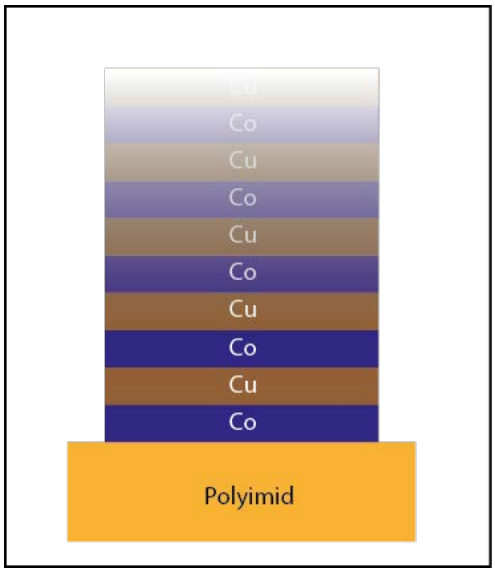


Abbildung 1 Schema eines Multilagen- GMR-Sensors

Die Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten von GMR-Sensoren stößt heute insbesondere dann an Grenzen, wenn ein großflächiges flexibles Array benötigt wird, das sich an vielfältige Formen anpassen kann oder wenn die Sensoren auf einem komplizierten Bauteil unterzubringen sind. Gerade diese Punkte sind aber notwendig, um beispielsweise die Möglichkeiten der Medizintechnik oder den Trend zu Wearables für die Platzierung von innovativen neuen Produkten nutzen zu können. Aus diesen Schwierigkeiten leitet sich die Motivation für das vorliegende Projekt ab: Es sollen GMR-Sensoren auf flexiblen Trägern abgeschieden werden und dabei gleichzeitig die großflächige Abscheidung entwickelt werden. Damit sollen auf der einen Seite ausreichend große beschichtete Flächen für die Herstellung von Sensorarrays verfügbar werden und auf der anderen Seite auch relevante Mengen an GMR-Material bereitgestellt werden, um verdruckbare Sensorelemente entwickeln zu können.

Für das Erreichen des Ziels besteht die Herausforderung darin, eine großflächige reproduzierbare Abscheidung des entsprechenden Schichtsystems zu realisieren. Ein Beispiel für ein GMR-Schichtsystem ist in Abbildung 1 dargestellt.

Die dort abgebildete sogenannte GMR-Multilage ist eine besondere Variante einer Gruppe von Schichtsystemen, die empfindlich auf Magnetfelder reagieren [2], [3]. Es besteht aus einer Abfolge von magnetischen und nicht magnetischen metallischen Schichten. In Abbildung 1 wurden Kupfer und Kobalt dargestellt. Das ist eine weit verbreitete Kombination. Es sind aber auch andere Varianten denkbar. Die Dicke der Einzelschichten liegt in der Größenordnung von einem Nanometer, die Anzahl der Doppellagen wird in der Regel zwischen 5 und 50 gewählt. Der GMR-Effekt beruht darauf, dass die Orientierung der magnetischen Schichten untereinander einen signifikanten Einfluss auf den gesamten Schichtwiderstand hat [4]. Für bestimmte, sehr präzise Schichtdicken der nichtmagnetischen Zwischenschichten stellt sich spontan eine

antiferromagnetische Ausrichtung der Magnetisierung ein. Diese kann durch ein äußeres Magnetfeldfeld verändert werden, was wiederum eine Änderung des Schichtwiderstands bewirkt.

Für die Funktion des Sensors ist es erforderlich, dass die Abscheidung der Schichten mit hoher Präzision erfolgt bezüglich der geforderten Dicke, einer geringen Rauigkeit und reproduzierbarer Verhältnisse an dem Interface zwischen den Schichten. Je besser das gelingt, desto mehr Doppellagen können übereinander abgeschieden werden und desto leistungsfähiger ist der daraus aufgebaute Sensor. Gleichzeitig müssen ein hoher Durchsatz und eine hohe Ausbeute garantiert werden, um ausreichend günstiges Material für nachfolgende Verarbeitungsschritte zu erhalten.

Insbesondere die Weiterverarbeitung der Schichtstapel aus der Vakuumabscheidung zu druckfähigen Pasten und Tinten, die vom Projektpartner IFW in den letzten Jahren entwickelt und im Labormaßstab demonstriert und optimiert wurde, [16], [5], bedarf großer Mengen an GMR-Schichtmaterial, um als neuartige Sensortechnologie wirtschaftlich in Betracht gezogen zu werden. Dazu kann man sich vor Augen führen, dass für die Herstellung von 1 g GMR-Pulver, das als funktionales Pigment in der druckbaren Paste verarbeitet ist, ca. 1 m² an Schichtmaterial bereitgestellt werden muss. Daraus ergeben sich hohe Anforderungen an die Produktivität der Abscheidetechnologie und die dazu gehörige Anlagentechnik. Beides ist in der notwendigen Form bisher noch nicht realisiert worden und ist daher der hauptsächliche Forschungsschwerpunkt für das vorliegende Projekt.

3 Stand der Technik / Stand der Forschung und Entwicklung

Der Einfluss des Magnetfeldes auf den elektrischen Widerstand von bestimmten Stoffen wurde bereits im 19. Jahrhundert beschrieben. Mit der Entdeckung des GMR-Effekts durch Grünberg und Fert standen ab 1988 jedoch wesentlich empfindlichere Strukturen zur Verfügung [8], [9]. Später wurden auf dieser Grundlage komplexere Schichtsysteme, wie Spinventile und magnetische Tunnelelemente entwickelt, vor allem um den benötigten Empfindlichkeiten beim Auslesen immer dichter werdender magnetischer Datenspeicher gerecht zu werden.

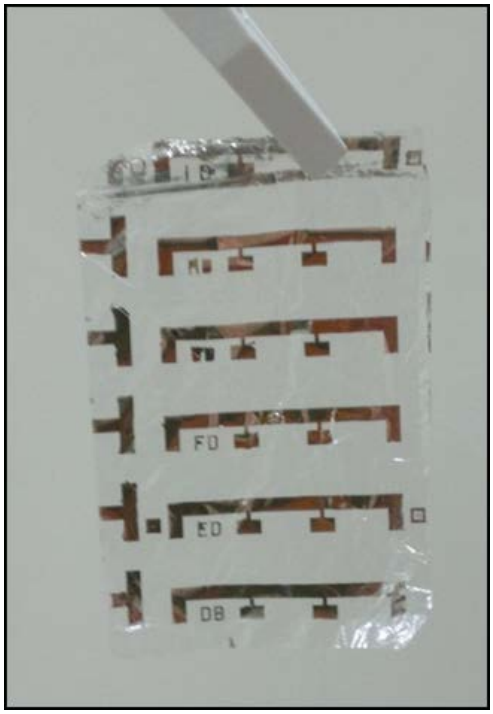


Abbildung 2: Versuchsmuster strukturierter GMR-Schichten auf Kunststofffolie (IFW)

GMR Sensoren werden heute hauptsächlich auf Wafern abgeschieden und mit einer entsprechenden Auswertungselektronik versehen [2]. Obwohl diese Bauteile durch Miniaturisierung schon in vielen Bereichen Einzug gehalten haben, stellt das qualitativ hochwertige, aber nichtflexible Substrat für eine Reihe von Anwendungen noch ein Hindernis dar. Erste Versuche zur Abscheidung dieser Schichtsysteme auf Kunststoffsubstraten sind bereits in den 90-iger Jahren von S.S.P. Parkin et al. bei IBM mit vielversprechenden Ergebnissen durchgeführt worden [10], [11]. Obwohl damals bereits die Vision von flexiblen Sensorelementen geäußert wurde, so lag die Motivation dieser Pionierarbeiten hauptsächlich bei der Gewichtsreduktion von Festplattenleseköpfen sowie der Verringerung von Leckströmen durch das Substrat. Dementsprechend wurden auch noch keine Untersuchungen zur eigentlichen Verformbarkeit dieser Strukturen veröffentlicht.

Die ersten erfolgreichen Biegeversuche von GMR Schichtstrukturen auf flexiblen Plastiksubstraten wurden schließlich am IFW Dresen demonstriert [12]. Später wurden bei diesem Projektpartner auch dehnbare [13], [14], [15], und ultra-flexible GMR Sensoren entwickelt (Abbildung 2) [17]. Zuletzt konnte demonstriert werden, dass auch die Integration der Sensoren mit flexibler Auswerteelektronik möglich ist [17]. Der verfügbaren Literatur in diesem Bereich ist zu entnehmen, dass diese Entwicklungsrichtung speziell auch für das Detektieren von biologischen Substanzen interessant ist [18], [19], [20].

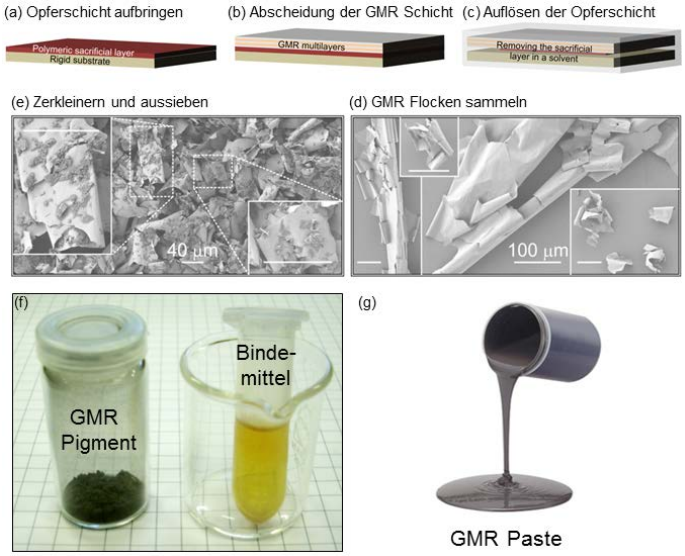


Abbildung 3: Herstellungsprozess für eine verdruckbare GMR-Paste (entwickelt am IFW)

Ebenfalls auf Seiten der Antragsteller wurde eine Basistechnologie zur Herstellung einer verdruckbaren GMR-Paste entwickelt [16], [5], [21] und bereits hinsichtlich verschiedener Anforderungen für die Anwendbarkeit optimiert [5]. Gemeinsam mit den Entwicklungen zu flexiblen und dehnbaren magnetischen Sensorik bilden sie das Forschungsfeld der formbaren Magnetoelektronik [22], das maßgeblich vom Projektpartner IFW initiiert wurde.

Zur Herstellung einer magnetosensitiven Paste wurde ein unstrukturierter GMR-Multilagenfilm mit Hilfe einer geeigneten Opferschicht vom eigentlichen Substrat gelöst und die so erhaltenen Filmfragmente in einer Kugelmühle bis auf etwa 20 µm zerkleinert (Abbildung 3). Das resultierende GMR-Pulver wurde anschließend mit einer geeigneten Polymerlösung vermischt, um eine druckfähige Suspension herzustellen. Die Dünnschichtstruktur innerhalb der GMR-Partikel und somit deren magnetoresistive Eigenschaft blieben während des gesamten Verarbeitungsprozesses erhalten. Nach dem Verdrucken der GMR Paste, beispielsweise mittels Dispenser oder Siebdruckverfahren, stellt sich eine Magnetosensitivität der gedruckten Elemente ein, sobald die metallischen Pigmente in dem isolierenden Bindemittel eine Perkolation eingehen.

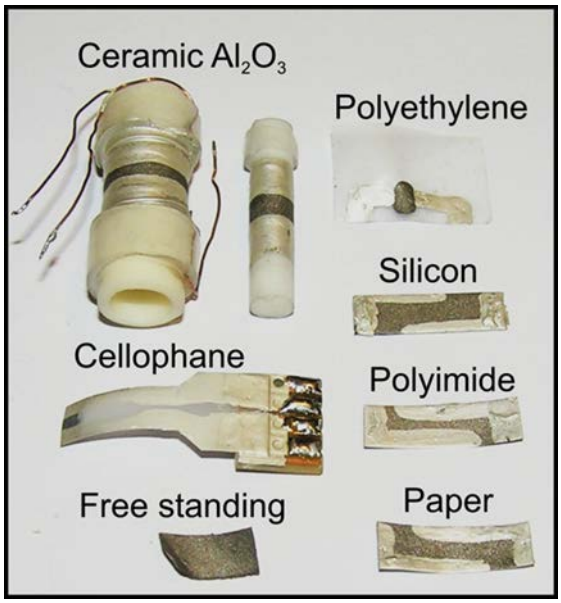


Abbildung 4: Versuchsmuster gedruckter GMR-Schichten auf verschiedenen Körpern (IFW)

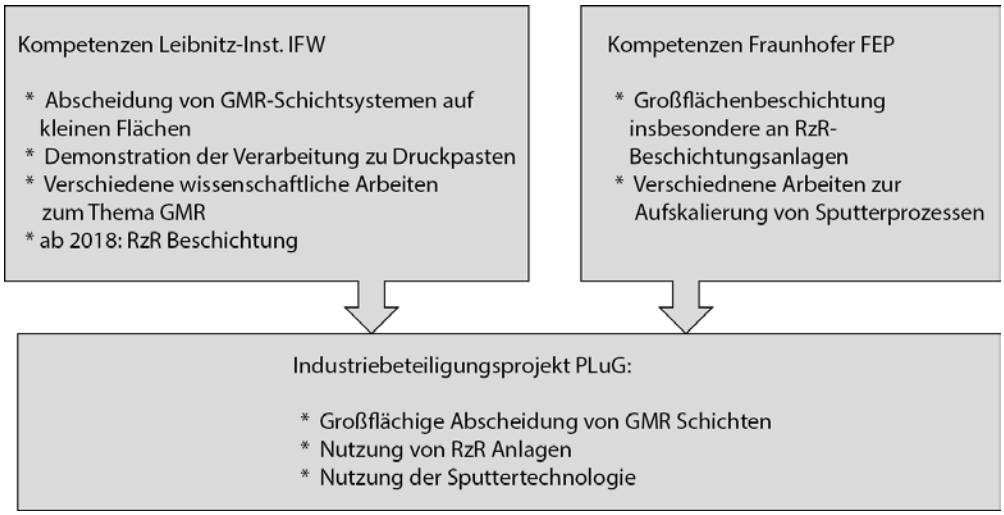
Mit dieser Technologie können magnetische Sensorelemente auf beliebigen Trägern und auf gekrümmten Oberflächen hergestellt werden (Abbildung 4). Einige wichtige Sensorparameter werden erst durch das Verdrucken selbst definiert. Das ermöglicht maximale Freiheit beim Design neuartiger Sensorsysteme, ohne bei der Integration unmittelbar auf aufwendige und teure

Vakuumabscheideanlagen angewiesen zu sein. Da zur Herstellung von nur 1 g GMR-Pulver allerdings insgesamt etwa 1 m² homogen abgeschiedene Multilage erforderlich ist, muss die Flächenproduktivität deutlich erhöht werden, um diese Technologie kommerziell verwertbar zu machen. Aus dieser Abschätzung resultiert die Motivation der Abscheidung auf großen Flächen, vorzugsweise im Rolle-zu-Rolle-Verfahren.

Für die Abscheidung des Materials wird das Magnetronsputtern angewendet. Diese Technologie wird bereits heute nicht nur für die Herstellung von GMR- Sensoren auf Wafern angewendet, sondern auch für andere Komponenten, die eine hohe Anzahl von präzisen metallischen Einzelschichten erfordern (z.B. Röntgenspiegel). Die besondere Herausforderung des Vorhabens besteht darin, diese exakten Schichtfolgen nicht auf einer quasi-idealen Waferoberfläche, sondern auf einem Kunststoffsubstrat abzuscheiden. Daraus ergeben sich höhere Anforderungen an die Technologie, insbesondere im Hinblick auf die Begrenzung der Rauheit der sich bildenden Schichten. Bei allen Forschungspartnern in diesem Projekt bestehen bereits jahrelange Erfahrungswerte bei der Sputterabscheidung auf Polymersubstraten, einerseits mit hoher Präzision, andererseits auf großen Flächen. In diesem Projekt sollen diese Kompetenzen gebündelt werden, um in der Grundlagenforschung selbst erarbeitete neuartige Konzepte mit hohem Anwendungspotential in eine industriell nutzbare Technologie zu überführen.

4
Kompetenzen der Institute

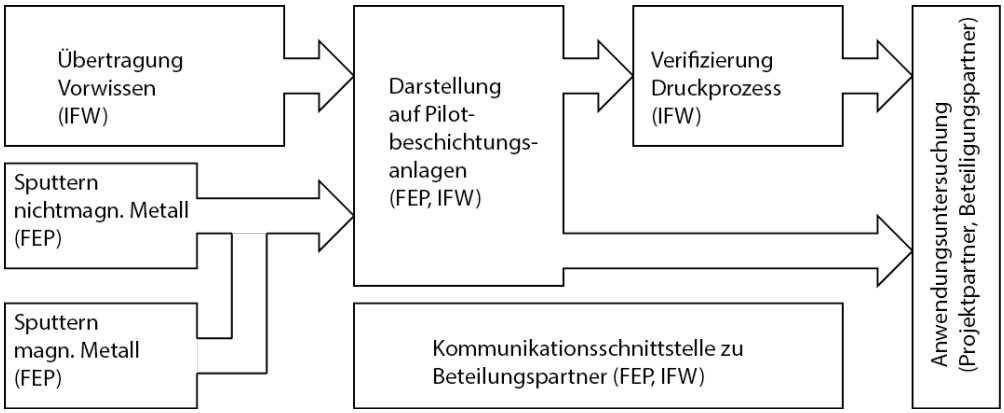
Die projektausführenden Einrichtungen, das Fraunhofer FEP und das Leibniz Institut IFW, stützen sich auf in die jeweiligen Instituten vorhandene Techniken und Einrichtungen. Es ist nicht vorgesehen, neue Beschichtungstechnologien einzuführen. Die an den beiden Instituten vorhandenen und für das Projekt relevanten Techniken und Einrichtungen sind in der folgenden Abbildung schematisch veranschaulicht.



5 Arbeitsplan

In dem vorliegenden Industriebeteiligungsprojekt steht die Aufskalierung von bestehenden Verfahren im Vordergrund.

Die Struktur des Arbeitsplans ist dem nachstehenden Schema zu entnehmen.

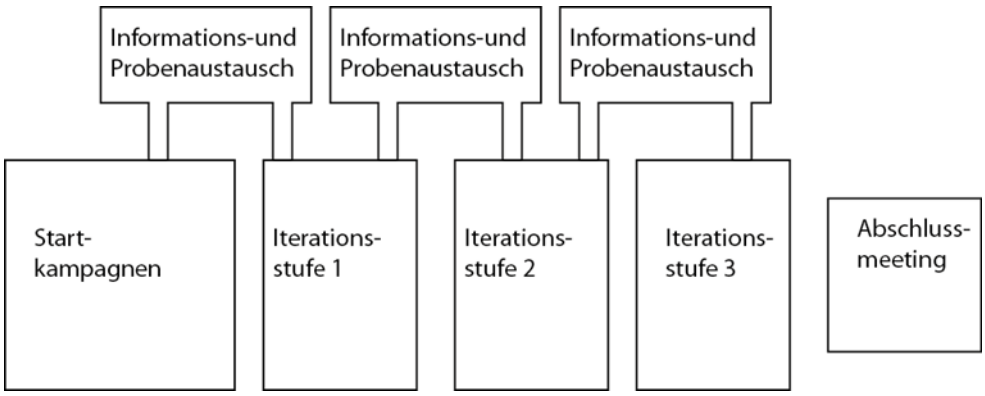


6 Einbeziehung der industriellen Partner

Die projektausführenden Einrichtungen, das Fraunhofer FEP und das Leibniz Institut IFW, streben an, industrielle Partner möglichst frühzeitig in die Entwicklung einzubeziehen. Dazu werden interessierten Firmen Angebote zur Beteiligung an dem Projekt vorgelegt. Die Angebote beinhalten die Partizipation der Beteiligungspartner an dem in diesem Dokument dargelegten Forschungsprojekt (Basisprogramm).

Der Projektablauf des Basisprogramms erfolgt in mehreren Iterationsstufen, wie in der nachfolgenden Abbildung skizziert. Nach Projektphasen von 2-3 Monaten wird es eine Rückkopplung zu den Beteiligungspartnern und zwischen den beteiligten Instituten geben. Auf dieser Basis wird der technologische Stand erfasst und die Qualität des Probenmaterials eingeschätzt. In der Folge wird der Inhalt der darauf folgenden Versuchskampagnen umrissen. Dieser Ablauf gibt interessierten Firmen als Beteiligungspartner zeitnah die Möglichkeit, von den Entwicklungen des Projektes zu profitieren.

Auf dem Abschlussmeeting wird die weitere Perspektive der Thematik im Hinblick auf einem darauf basierenden Förderprojekt (z.B. AiF-Projekt) oder anderen Kooperationsformen besprochen.



Während der Projektlaufzeit des Basisprogramms erhalten die Beteiligungspartner Leistungen, die aus den noch zu versendenden Angeboten hervorgehen werden.

Insbesondere wird in diesem Rahmen auf die Möglichkeit hingewiesen, entsprechend dem Wunsch eines einzelnen Beteiligungspartners ein individuelles Programm zu vereinbaren. Dieses individuelle Programm kann inhaltlich über das Basisprogramm hinausgehen, separat verhandelt werden und unabhängig von anderen Beteiligungspartnern durchgeführt werden.

7 Literaturverzeichnis

[1] L.Joschies, D. Klaas, R.Kruppe, J. Rittinger, P. Taptimthong, A. Wienecke, L. Rissing, M. C. Wurz, *Recent Developmentes of Magnetoresistive Sensors for Industrial Applications*, Sensors 2015, doi: 10.3390/s151128665

[2] J. M. Daughton, *GMR applications*, Journal of Magnetism und Magnetic Materials **192**, 334-342 (1999).

[3] Maria-Dolores Cubells-Beltran, Candid Reig, Jordi Madrenas, Andrea De Marcellis, Joana Santos, Susana Cardoso, Paulo Freitas, *Integration of GMR Sensors with different technologies*, Sensors **16**, 939 (2016).

[4] S. S. P. Parkin, Z. G. Li, D. J. Smith, *Giant magnetoresistance in antiferromagnetic Co/Cu multilayers*, Applied Physics Letters **58**, 2710 (1991).

[5] D. Karnaushenko, D. Makarov, O. G. Schmidt, *Verfahren zur Herstellung von gedruckten magnetischen Funktionselementen für Widerstandssensoren und gedruckte magnetische Funktionselemente*, Patent: DE 102011077907 A1 (2011).

[6] D. Karnaushenko, D. Makarov, C. Yan, R. Streubel, O. G. Schmidt, *Printable Giant Magnetoresistive Devices*, Advanced Materials **24**, 4518 (2012).

[7] D. Karnaushenko, D. Makarov, M. Stöber, D. D. Karnaushenko, S. Baunack, O. G. Schmidt, *High-Performance Magnetic Sensorics for Printable and Flexible Electronics*, Advanced Materials **27**, 880 (2015).

[8] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Vandau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices*, Physical Review Letters **61**, 2471 (1988).

[9] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic-structures with antiferromagnetic interlayer exchange*, Physical Review B **39**, 4828 (1989).

[10] S. S. P. Parkin, K. P. Roche, T. Suzuki, *Giant magnetoresistance in antiferromagnetic Co/Cu multilayers grown on Kapton*, Japanese Journal of Applied Physics Part 2 **31**, L1246 (1992).

[11] S. S. P. Parkin, *Flexible giant magnetoresistance sensors*, Applied Physics Letters **69**, 3092 (1996).

[12] Y. F. Chen, Y. F. Mei, R. Kaltofen, J. I. Mönch, J. Schumann, J. Freudenberger, H. J. Klauss, O. G. Schmidt, *Towards flexible magnetoelectronics: Buffer-enhanced and mechanically tunable GMR of Co/Cu multilayers on plastic substrates*, Advanced Materials **20**, 3224 (2008).

[13] M. Melzer, D. Makarov, A. Calvimontes, D. Karnaushenko, S. Baunack, R. Kaltofen, Y. F. Mei, O. G. Schmidt, *Stretchable Magnetoelectronics*, Nano Letters **11**, 2522 (2011).

[14] M. Melzer, G. G. Lin, D. Makarov, O. G. Schmidt, *Stretchable Spin Valves on Elastomer Membranes by Predetermined Periodic Fracture and Random Wrinkling*, Advanced Materials **24**, 6468 (2012).

[15] M. Melzer, D. Karnaushenko, G.G. Lin, S. Baunack, D. Makarov, O. G. Schmidt, *Direct Transfer of Magnetic Sensor Devices to Elastomeric Supports for Stretchable Electronics*, Advanced Materials **27**, 1333 (2015).

[16] M. Melzer, M. Kaltenbrunner, D. Makarov, D. D. Karnaushenko, D.Karnaushenko, T. Sekitani, O. G. Schmidt, *Imperceptible magnetoelectronics*, Nature Communications **6**, 6080 (2015).

[17] N. Münzenrieder, D. Karnaushenko, L. Petti, G. Cantarella, C. Vogt, L. Buthe, D. D. Karnaushenko, O. G. Schmidt, D. Makarov, G. Troster, *Entirely Flexible On-Site Conditioned Magnetic Sensorics*, Advanced Electronic Materials **2**, 10 (2016).

[18] G. Lin, D. Makarov, M. Melzer, W. Si, C. Yan, O. G. Schmidt, *A highly flexible and compact magnetoresistive analytic device*, Lab on Chip **14**, 4050 (2014).

[19] M. Melzer, D. Karnaushenko, D. Makarov, L. Baraban, A. Calvimontes, J. I. Mönch, R. Kaltofen, Y. F. Mei, O. G. Schmidt, *Elastic magnetic sensor with isotropic sensitivity for in-flow detection of magnetic objects*, RSC Advances **2**, 2284 (2012).

[20] R. S. Gaster, L. Xu, S.-J. Han, R. J. Wilson, D. A. Hall, S. J. Osterfeld, H. Yu, S. X. Wang, *Quantification of protein interactions and solution transport using high-density GMR sensor arrays*, Nature Nanotechnology **6**, 314 (2011).

[21] D. Makarov, D. Karnaushenko, O. G. Schmidt, *Printable Magnetoelectronics*, ChemPhysChem **14**, 1771 (2013).

[22] D. Makarov, M. Melzer, D. Karnaushenko, O. G. Schmidt, *Shapeable magnetoelectronics,* Applied Physics Reviews **3**, 011101 (2016).