

Tintenstrahlgedruckte AMR-Sensoren und AMR-Sensorarrays auf polymeren Substraten

Clemens Voigt¹, Marco Fritsch¹, Mykola Vinnichenko¹ und Mihails Kusnezoff¹

¹Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS, Dresden, Deutschland
Kontakt: Clemens.Voigt@ikts.fraunhofer.de

Einleitung

Der anisotrope magnetoresistive (AMR) Effekt bildet sich in ferromagnetischen Materialien aus und beschreibt die elektrische Widerstandsänderung des Materials abhängig von dessen Magnetisierung. Sensoren auf Basis des AMR-Effektes werden zum Beispiel in der Automatisierungs- und Fahrzeugtechnik genutzt, um Position und Rotation von bewegten Teilen zu detektieren.

Um einen sehr hohen AMR-Effekt zu erzielen, ist es notwendig weichmagnetische und hochpermeable Materialien wie Nickel-Eisen-Legierungen zu verwenden und diese als defektfreie, vorzugsweise Dünnschicht, auf (starren) Substraten abzuscheiden. Dadurch wird allerdings der Anwendungsbereich der AMR-Sensoren eingeschränkt, da diese nur schwer auf flexiblen Substraten wie Polymerfolien oder Papier abgeschieden werden können [1,2]. Die Herstellung der Sensoren über physikalische Gasphasenabscheidung ist zudem kostenintensiv.

Der hier vorgeschlagene innovative Ansatz beschreibt die Herstellung von AMR-Sensoren über eine nasschemische Abscheidung mit Tintenstrahl-druck. Dies ermöglicht zukünftig die kostengünstige und flexible Herstellung solcher Sensoren bzw. AMR-Sensorarrays auf einer großen Anzahl von Substratsorten. Der Herstellungsansatz auf Basis Drucktechnik wurde bereits für GMR-Sensoren [3], aber auch für AMR-Sensoren [4,5] beschrieben. In dieser Veröffentlichung wird nach unserer Kenntnis zum ersten Mal der magnetoresistive Effekt gedruckter Invar-Legierungen beschrieben.

Methoden und Materialien

Tintenherstellung und Tintenstrahl-druck

Für die Herstellung der Magnettinte wurde eine Legierung vom Typ Invar (Eisen-Nickel-Legierung) ausgewählt. Hierfür wurde ein kommerziell erhältliches Legierungspulver der Firma Nanografi Nano Technology (Türkei, Produkt NG04EO0509G100, Fe65Ni35, APS:50nm, 99.9%) verwendet. Die Tinte wurde durch Anmischung des Metallpulvers in einer Perlmühle (VMA Getzmann, Deutschland) mit keramischen Mahlmedium (ZrO₂ Auskleidung und Mahlperlen) hergestellt. Hierfür wurde eine vorentwickelte interne wasserfreie Rezeptur auf Basis Glykol-Lösemittel mit 10 m.-% Konzentration des Metallpulvers als Feststoff verwendet. Der Tinte wurden ferner organische Polymere als Dispergierhilfsmittel und temporäres Bindemittel für den Schichtdruck zugegeben. Nach

der Herstellung wurde der Feststoffgehalt der Tinte durch Messung des Gewichtsverlusts nach Erhitzen einer Tintenmenge von 100 mg mit einem Bunsenbrenner in einem kleinen Aluminiumoxidtiegel charakterisiert. Bei dieser Wärmebehandlung werden das Lösungsmittel und die organischen Bestandteile der Tinte verbrannt, so dass die reine Metalllegierung im Tiegel zurückbleibt. Die Dichte der Tinte wurde gemessen, indem ein vordefiniertes Tintenvolumen von 1 ml mit einer Mikropipette gewogen wurde. Für diese Messungen wurde eine spezielle Präzisionswaage verwendet (Sartorius LA230S). Die Oberflächenspannung wurde mit einem Tropfenkonturanalysator (Krüss, DSA100) nach der Young-Laplace-Methode durch Charakterisierung der Kontur hängender Einzeltropfen von 7 µl Größe bei 20 °C gemessen. Die Viskosität der Tinte wurde in einem Rheometer (Haake Rheo Stress RS 150) mit Kegel- und Plattengeometrie bei 10/sec bis 1000/sec, mit jeweils 100 Messpunkten innerhalb von 15 min, bei 22 °C gemessen. Der pH-Wert sowie Leitfähigkeit wurden mit gängigen Messelektroden von Mettler-Toledo charakterisiert. Zur Darstellung der Partikelgröße und Morphologie wurden FESEM-Analysen des Ausgangspulvers (NVision 40 von Zeiss) durchgeführt. Die Inkjetdruckversuche erfolgten mit einem Dimatix DMP 2050 Gerät und SAMBA 2,4 pL Druckköpfen. Dabei wurde das Layout in Abbildung 1 auf Kapton (HN500, DuPont, USA) sowie das Array (Abbildung 5) auf das Smartpaper Type 3 (FelixSchöller AG) verdruckt.

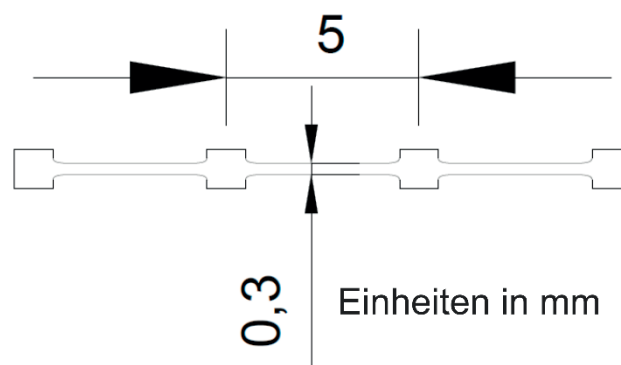


Abb. 1: Widerstandsmessgeometrie für 4-Leiter-Messung. Über die äußeren beiden Pads wird der Strom angelegt und über die inneren beiden Pads die Spannung gemessen.

Diodenlaser-Array-Sintern

Mittels einer LIMO900 Anlage (Focuslight/Limo GmbH, Deutschland) wurden die Strukturen an Luft

photonisch gesintert. Dabei wurde ein cw-Diodenlaser-Array mit einer Wellenlänge von 980 nm benutzt, welches eine 30 mm Laserlinie mit einer Breite von 100 μm erzeugt. Diese Laserlinie wurde dann mit einer Intensität von 2033 W/cm^2 über das Substrat mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten gefahren, um Bearbeitungsverweilzeiten von 2,4 ms bis 6 ms zu erreichen.

Elektrische Charakterisierung

Die elektrische Charakterisierung der gedruckten und gesinterten AMR-Strukturen wurde mit dem Widerstandsmessgerät RTM1 von Tensorinstruments (HZDRi, Deutschland) vorgenommen. Das RTM1 steuerte dabei Elektromagnete von GMW (USA) und die Stromversorgungseinheit von Kepco (USA) an. Die Formel 1 diente zur Berechnung des AMR-Effektes aus der gemessenen Hysterese. Dabei ist R_H der elektrische Widerstand im parallel zu der Stromstärke angelegten Magnetfeld und R_0 der elektrische Widerstand ohne äußeres Magnetfeld.

$$\text{AMR Effekt [\%]} = 100 \% * \frac{R_H - R_0}{R_0} \quad (1)$$

Ergebnisse und Diskussion

Die im FESEM zu beobachtenden Partikelgröße des Ausgangspulvers der Drucktinte (Abb.2) liegt im Bereich von 50 nm bis etwa 1 μm . Die Partikel zeigen überwiegend eine kugelige Gestalt. Entgegen der ursprünglichen Annahme beim Kauf des Pulvers handelt es sich nicht um ein reines „Nanopulver“. Trotzdem zeigte das Pulver eine gute Verarbeitbarkeit zur Drucktinte und ließ sich vor dem Druckprozess problemlos durch einen Aufsatzspritzenfilter < 1,2 μm geben. Probleme beim Druckprozess aufgrund zu großer Partikel, die eventuell die Druckdüsen zusetzen, wurde nicht beobachtet.

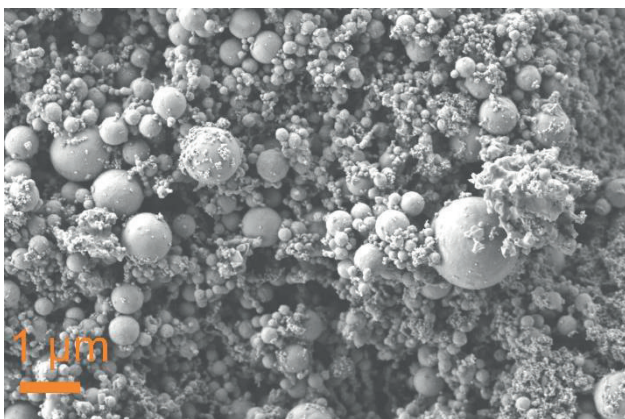


Abb. 2: Verwendetes Nanopulver $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ (Invar).

Wichtige Werte der Drucktinte (Tab.1) für Oberflächenspannung, Viskosität und Partikelgröße entsprechen den allgemeinen Anforderungen für eine Kompatibilität mit dem Piezo-Tintenstrahl Druck des verwendeten Dimatix DMP-Druckers (28-32 mNm , 4-8

mPas , pH-neutral). Der pH-Wert und die Leitfähigkeit der Tinte liegen in einem neutralen bzw. normalen Bereich, sodass keine schädlichen Wechselwirkungen wie Degradation durch Korrosion des Druckkopfes im Betrieb zu erwarten sind. Zudem wurde beobachtet, dass die Tinte bei unbewegter Lagerung als auch während der Verarbeitung für 5 Tage der Druckversuche lagerstabil war. Hierbei wurde kein Absetzen größerer Mengen an Feststoff im Tintenlagerrohrchen oder der Druckkartusche beobachtet.

Tabelle 1: Eigenschaften der entwickelten $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ -Tinte.

Parameter	Wert
Lösemittelbasis	wasserfrei
Feststoffgehalt	10 m.-%
Viskosität	6,9 mPas bei 1000/sec, 22 °C
Oberflächenspannung	32,1 mN/m bei 22 °C
pH Wert	6,3 bei 22 °C
Leitfähigkeit	210 $\mu\text{S}/\text{m}$ bei 22 °C
Anmerkung	keine optische Sedimentation nach Lagerung über mehrere Tage

Die Tinte zeigt ein nahezu newtonsches Flüssigkeitsverhalten (Abb.3), sodass die Viskosität mit zunehmender Scherrate nur unmerklich absinkt. Das Viskositätsniveau befindet sich in einem für den Tintenstrahl Druck sehr gut geeigneten Bereich.

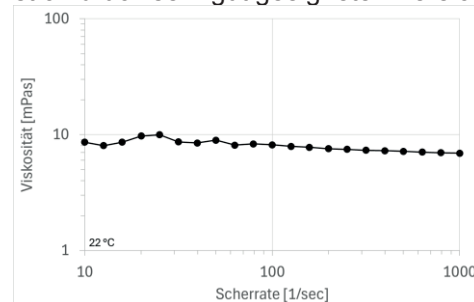


Abb. 3: Charakterisierung der Viskosität der entwickelten $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ -Tinte

Die Tinte wurde in einen Druckkopf Abbildung (4a) eingefüllt und zeigte ein stabiles Druckverhalten. Die Tropfenformung war nur möglich mit langen Ligamenten wie sie in Abbildung 4b zu sehen ist. Die Piezospaltung wurde auf 40 V gesetzt, damit die Einzeltropfen eine ausreichend stabile Geschwindigkeit von etwa 8 m/s erreichten.

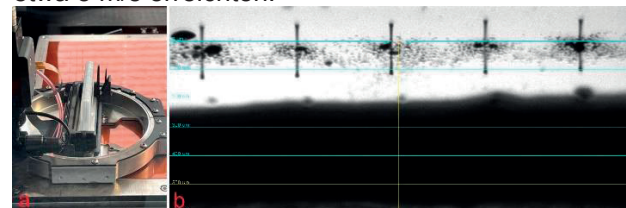


Abb. 4: a Tintenstrahl Druckkopf mit eingefüllter Tinte über dem Kapton-Substrat. b Bild der Tropfenformung am Druckkopf.

Mittels dieser Einstellungen des Tintenstrahlendrucks konnten die Layouts einfacher Widerstandsmessgeometrien (Abb. 1), aber auch ganze AMR-Sensorrarrays, wie in (Abb. 5), gedruckt werden.

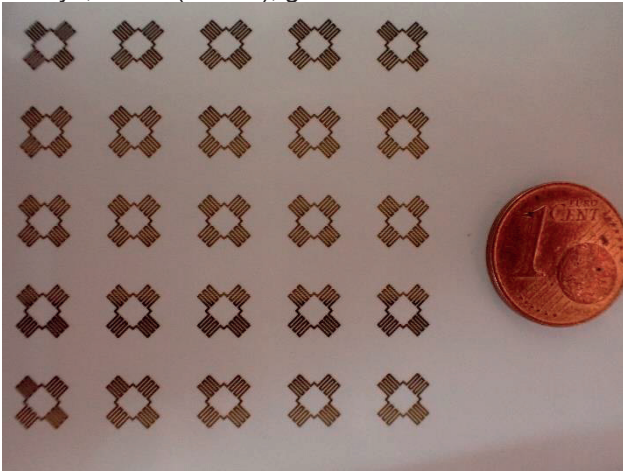


Abb. 5: AMR Sensorbrücken-Array mittels Tintenstrahl-druck auf Spezialpapier gedruckt

Die getrockneten Schichten sind elektrisch nicht leitfähig. Erst nach der Lasersinterung stellt sich eine elektrische Leitfähigkeit ein, weil die Invar-Partikel miteinander versintern. Dabei ist die elektrische Leitfähigkeit abhängig von der eingestrahelten Laserfluenz wie in Abbildung 6 zu sehen ist. Es gibt einen optimalen Fluenzbereich zwischen 6-7 J/cm^2 , in dem der elektrische Widerstand ein Minimum erreicht. Gleichzeitig ist der AMR-Effekt hier am höchsten mit 0,31 %. Der Grund sind die verminderten Kontaktwiderstände zwischen den Partikeln und somit erhöht sich der magnetoresistive Anteil am elektrischen Widerstand.

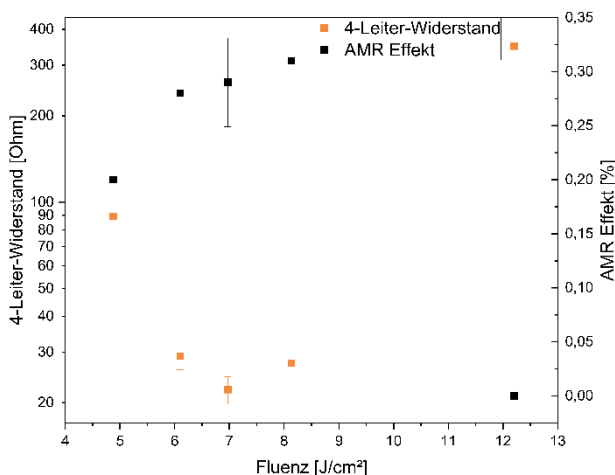


Abb. 6: Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes und des AMR-Effektes von der Laserfluenz bei der Sinterung.

Die AMR-Hysterese-Kurve eines tintenstrahlgedruckten und mit optimaler Fluenz gesinterten Sensors ist in Abbildung 7 dargestellt. Im Magnetfeldbereich von ± 10 mT kann ein AMR-Effekt von bis zu 0,32 % erreicht werden. Bisher sind keine Arbeiten zu dem magnetoresistiven Effekt von Invar-Legierungen

bekannt. Aufgrund einer geringeren magnetischen Permeabilität ist ein kleinerer AMR-Effekt als bei Permalloy-Legierungen zu erwarten [6].

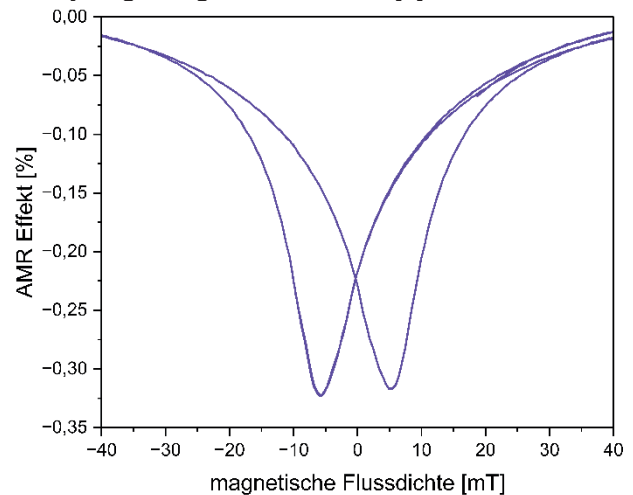


Abb. 7: AMR-Hysterese einer Sensors, welcher mit 7 J/cm^2 gesintert worden ist.

Das Gefüge dieses Sensors wurde an den Stegen zwischen den Pads mittels rasterelektronischer Aufnahmen ausgewertet. Wie in Abbildung 8 zu erkennen ist, bildet sich ein durchgängiges Invar-Gefüge nach der Lasersinterung aus, welches jedoch viele Defekte wie Löcher und Abplatzungen zeigt. An den Seiten der gesinterten Struktur ist eine Wärmeeinflusszone zu erkennen, die durch die abgeleitete Wärme aus der metallischen Struktur und die daraus folgende thermische Schädigung des umliegenden Substrates entsteht. Eine Stegbreite von rund 300 μm , welche auch der Vorgabe des digitalen Layouts für den Tintenstrahl-druck entspricht, kann Abbildung 8 bestimmt werden.

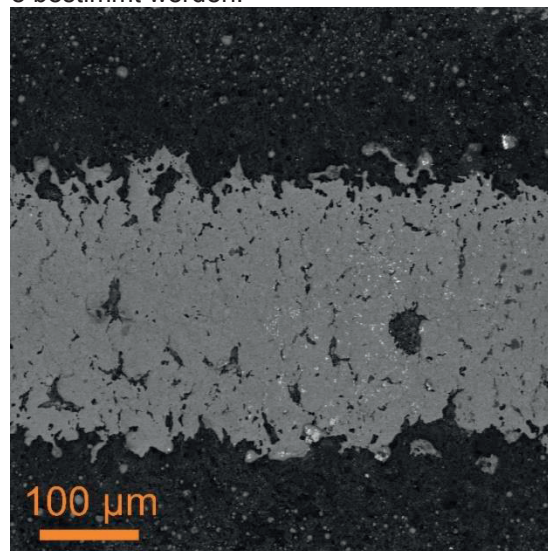


Abb. 8: REM-Aufnahme des Steges zwischen den beiden inneren Pads eines Sensors, welcher mit 7 J/cm^2 gesintert worden ist.

Es wurden auch Querschnitte dieses Steges hergestellt und mittels Rasterelektronenmikroskopie

untersucht. In Abbildung 9 ist eine dieser Aufnahmen dargestellt. Die Invar-Schicht ist gut versintert, da keine Einzelpartikel mehr zu erkennen sind und sich eine durchgängige Invar-Schicht gebildet hat. Das Polyimid-Substrat wurde bei der Lasersinterung allerdings thermisch stark beschädigt. Es haben sich Blasen im Polyimid-Substrat gebildet, womit die Druckschicht in Folge teilweise delaminierte. Dadurch war die Bestimmung der Schichtdicke und des spezifischen Widerstands schwierig. Unter Annahme einer Schichtdicke von $1\ \mu\text{m}$ sowie einer Stegbreite von $300\ \mu\text{m}$ und einer Steglänge von $5\ \text{mm}$ kann mittels der 4-Leiter-Widerstände aus Abbildung 6 ein spezifischer Widerstand von bis zu $1,12\ \mu\Omega\cdot\text{m}$ abgeschätzt werden, was nahe des spezifische Widerstands von Bulk-Invar Proben im Bereich von $0,81\ \mu\Omega\cdot\text{m}$ liegt [6].

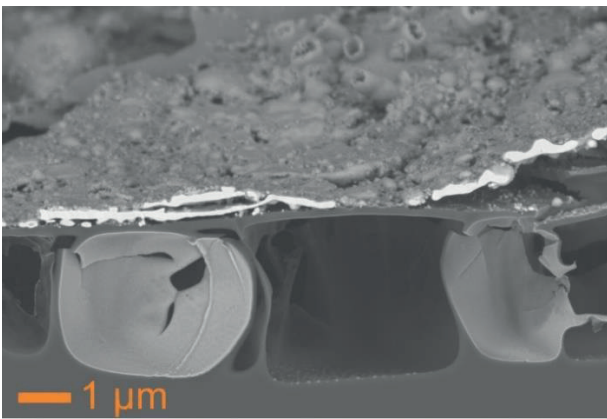


Abb. 9: Querschnitt eines AMR-Sensors, welcher mit einer Fluenz von $7\ \text{J}/\text{cm}^2$ gesintert worden ist.

Für Berechnung der Auflösung des tintenstrahlgedruckten Sensors wurde aus der AMR-Hysterese nach Formel 2 die Sensitivität berechnet. Ein AMR-Sensor, welcher mit einer Fluenz von $7\ \text{J}/\text{cm}^2$ gesintert worden ist, erreicht eine Sensitivität von $0,0067\ \text{V}/\text{T}$ bei angelegten $0,23\ \text{V}$ oder auch eine relative Sensitivität von $0,3\ \text{T}^{-1}$.

$$\text{Sensitivität} = \frac{dU}{dB} \quad (2)$$

U... gemessene Spannung; B ... magnetische Flussdichte

Das Widerstandsrauschen dieses AMR-Sensors bei höheren Frequenzen wird vom thermischen Rauschen dominiert und besitzt einen zusätzlichen Rauschbeitrag vom Messgerät. Hier werden spektrale Leistungsdichten von bis zu $15,3\ \text{nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ erreicht. Bei tiefen Frequenzen unterhalb der Eckfrequenz dominiert das $1/f$ -Rauschen des Sensors. Dieses wird von Defekten und Engstellen wie Sinterhälften innerhalb des Gefüges des AMR-Sensors definiert. Damit lassen sich spektrale Leistungsdichten von $68\ \text{nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ bei $0,1\ \text{Hz}$ erreichen. Das spektrale Leistungsdichtespektrum einer Messung bei $3,5\ \text{mA}$ ist in Abbildung 10 dargestellt.

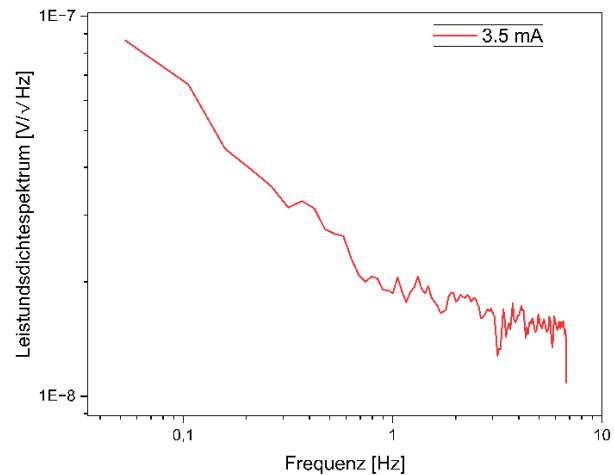


Abb. 10: Spektrale Leistungsdichte eines AMR-Sensors, welcher mit einer Fluenz von $7\ \text{J}/\text{cm}^2$ gesintert worden ist.

Für die Berechnung der Auflösung des AMR-Sensors wurde Formel 3 mit berechneten Daten aus Formel 2 und den Daten aus Abbildung 10 herangezogen. Die Auflösung des AMR-Sensors bei höheren Frequenzen ($5\ \text{Hz}$) beträgt $1,5\ \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ und bei niedrigen Frequenzen ($0,1\ \text{Hz}$) $3,8\ \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$.

$$\text{Auflösung} = \frac{\text{Rauschen}}{\text{Sensitivität}} \quad (3)$$

Zusammenfassung

Ein innovatives Herstellungs-konzept basierend auf tintenstrahlgedruckten AMR-Sensoren auf flexibler Polymerfolie und photonischer Sinterung wurde vorgestellt. Es wurden erfolgreich Invar-Drucktinten für den Tintenstrahl Druck hergestellt, die Druckbarkeit demonstriert sowie die magneto-resistive Eigenschaften solch gedruckter Invar-Schichten beschrieben (u.a. auch das Widerstandsrauschen). Es wurden einzelne AMR-Sensoren sowie auch AMR-Sensorenarrays auf Polymerfolien und auch Spezialpapier mit einer Auflösung von bis $1,5\ \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ entwickelt.

Literatur

- [1] G. S. Cañón Bermúdez et al.: *Electronic-skin compasses for geomagnetic field-driven artificial magnetoreception and interactive electronics*, Nat Electron, 1, 589, 2018
- [2] M. Akin et al.: *Paper-based anisotropic magneto-resistive thin film sensor for educational applications*, Shaker Verlag, Düren 2019.
- [3] M. Ha, et al.: *Printable and Stretchable Giant Magneto-resistive Sensors for Highly Compliant and Skin-Conformal Electronics*, Wiley, Advanced materials 33, 2021,
- [4] E. S. Oliveros Mata et al.: *Printable anisotropic magnetoresistance sensors for highly compliant electronics*, Appl. Phys. A 127, 2021.
- [5] Clemens Voigt et al.: *Printed Anisotropic Magneto-resistive Sensors on Flexible Polymer Foils*, MDPI Proceedings, 97(1), 177, 2024

- [6] B. D. Cullity, C. D. Graham: *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley, 2008
- [7] K. Rajanna et al.: *Strain sensitivity and temperature behavior of invar alloy films*, Material Science and Engineering B, Vol 77/3, 2000

Wir danken unseren Kollegen vom HZDR rund um Dr. Denys Makarov und den Fraunhofer FEP Kollegen Thomas Preußner und Morris Ott für die Unterstützung im VIP+ Mag4Ink. Wir danken dem BMBF für die finanzielle Unterstützung im VIP+ Projekt Mag4Ink mit dem Förderkennzeichen 03VP09092.