



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 037 859 A1** 2009.02.12

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 037 859.0**

(22) Anmeldetag: **10.08.2007**

(43) Offenlegungstag: **12.02.2009**

(51) Int Cl.⁸: **H01L 51/54** (2006.01)

(71) Anmelder:

Siemens AG, 80333 München, DE

(72) Erfinder:

**Kanitz, Andreas, Dr., 91315 Höchstadt, DE;
Niedermeier, Ulrich, 94339 Leiblging, DE; Pätzold,
Ralph, Dr., 91154 Roth, DE; Rührig, Manfred, Dr.,
90542 Eckental, DE; Sarfert, Wiebke, 91074
Herzogenaurach, DE; Vieth, Michael, 91096
Möhrendorf, DE**

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

DE20 2005 012932 U1

EP 12 66 412 B1

WO 02/35 715 A2

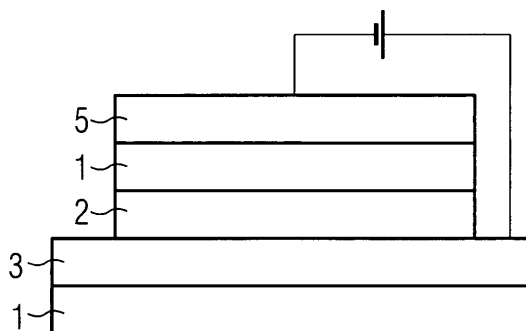
US2007/00 46 590 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Anordnung mit magnetoresistivem Effekt und Verfahren zur Herstellung dazu**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Anordnung mit magnetoresistivem Effekt, die zwischen zwei Elektroden zumindest eine Schicht aus organischem halbleitendem Material umfasst. Der magnetoresistive Effekt wird durch eine Konditionierung der Anordnung, den so genannten burn-in Prozess, erhöht.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Anordnung mit magnetoresistivem Effekt, die zwischen zwei Elektroden zumindest eine Schicht aus organischem halbleitendem Material umfasst.

[0002] Magnetoelektronische Bauelemente haben große Bedeutung als Speichermedien, insbesondere in Festplatten bilden sie die Grundlage dafür, dass die stetig zunehmende Datenmenge zumindest technisch zu bewältigen ist. Durch den organischen Magnetowiderstandseffekt (OMR) in organischen Leuchtdioden ist der Einsatz von nichtmagnetischen, organischen Schichtsystemen (OMR-Bauteilen) in Sensorapplikationen denkbar.

[0003] Aus der WO 2006/044715 ist eine derartige Anordnung bekannt, wobei der magnetoresistive Effekt in den derartigen Bauteilen zwar zweifellos nachweisbar ist, allerdings ist die Effektgröße des magnetoresistiven organischen Effekts (OMR-Effektes) bisher nur durch die Variation der Materialien beeinflussbar.

[0004] Aus der DE 10 2006 019 482 ist eine Anordnung mit magnetoresistivem Effekt bekannt, bei der beispielsweise durch geeignete Dotierung die Einsatzspannung und/oder die Betriebsspannung gezielt einstellbar sind. Der OMR-Effekt konnte jedoch bislang nur durch Veränderung der Materialien und des Builtups der devices verändert werden.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur Variation, insbesondere zur Steigerung des OMR-Effektes innerhalb einer bekannten Anordnung mit magnetoresistivem Effekt zu schaffen, durch das der OMR Effekt gegenüber der nicht diesem Verfahren unterzogenen, aber ansonsten identischen Anordnung messbar gesteigert ist.

[0006] Lösung der Aufgabe und Gegenstand der Erfindung ist daher eine Anordnung mit magnetoresistivem Effekt, zumindest zwei Elektroden mit dazwischen zumindest einer Schicht aus organischem halbleitendem Material, wobei sich zwischen den genannten Schichten zumindest ein Interface befindet, das sich während des burn-in Prozesses im device ausbildet und den magnetoresistiven Effekt der Anordnung positiv verändert. Außerdem ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung solcher Interfaces durch burn-in, die den magnetoresistiven Effekt der Anordnung messbar positiv verstärken.

[0007] Als "Oma-Bauteil" wird eine Anordnung mit magnetoresistivem Effekt bezeichnet.

[0008] Als "Interface" wird die Grenzfläche zwischen zwei unmittelbar benachbarten Schichten bezeichnet. Das Interface verändert sich durch den

burn-in Prozess, wobei dann analytisch an den beiden aneinandergrenzenden Oberflächen chemisch und/oder physikalisch nachweisbar andere Bedingungen herrschen als bei dem identischen noch nicht dem burn-in unterzogenen Anordnungen.

[0009] Als "burn-in" wird ein Verfahren zur Konditionierung einer Anordnung mit magnetoresistivem Effekt bezeichnet, bei der durch den Betrieb eines Oma-Bauteils (d. h. Ladungsträgertransport findet in der Anordnung statt) über einen Zeitraum von mehreren Minuten oder Stunden die Größe des OMR-Effektes verbessert wird.

[0010] Nach einer vorteilhaften Ausführungsform des burn-in Prozesses werden dafür Bedingungen gewählt, die sich von typischen Betriebsbedingungen unterscheiden. Dabei ist dies unabhängig davon, ob das Bauteil bei konstanter Spannung oder konstantem Strom betrieben wird. Während dieses "Burn-in" Prozesses werden im Bauteil Veränderungen an der Grenzfläche zwischen den organischen Schichten hervorgerufen. Diese Veränderungen umfassen zum Beispiel die, bei der eine chemische Reaktion zwischen den im Verlauf des Betriebes gebildeten Löchern (Radikalkationen) im Lochtransportmaterial und den Radikalanionen des Grundzustandes im Emittermaterial stattfindet, die zur Ausbildung einer salzartigen Zwischenschicht zwischen dem Lochtransportmaterial und dem Emittermaterial am Interface führt.

[0011] Derartige Veränderungen, die der "Burn-in" mit sich bringt sind bei einer OLED nicht erwünscht und wirken sich negativ auf die Effizienz und Lebensdauer eines OLED-Bauteils aus, da die Lichtausendung nur aus Excitonen, also angeregten Elektronen-Lochpaaren (angeregten Radikalanionen-Radikalkationen-Komplexen) durch Elektronenübergang und Rückbildung der ursprünglichen neutralen Spezies erfolgen kann. Der im Falle eines OMR-Bauelements gewünschte intensive "burn-in" Prozess wird dadurch erreicht, dass die Materialkombination von Lochtransport- und Emittermaterial so gewählt ist, dass neben der Bildung der Excitonen auch genügend angeregte Radikalanionen kein zur Komplexbildung bereites Loch finden und unter irreversibler Veränderung in den radikal-anionischen Grundzustand übergehen müssen. Die irreversible Veränderung besteht in der Umwandlung eines planaren Reaktionszentrums in ein tetraedrisches Reaktionszentrum, das ein Loch (Radikalkation) zur Ladungsneutralisation benötigt.

[0012] Mit zunehmender Dauer des "Burn-in"-Prozesses und zunehmender Leistung, mit der das Bauteil während des "Burn-in"-Prozesses betrieben wird, nimmt die magnetfeldinduzierte Widerstandsänderung zu. Anzumerken ist hierbei, dass nach einem Burn-in von mehreren 10 Stunden eine allmähliche

Sättigung des OMR-Effektes zu beobachten ist (vgl. [Fig. 5](#)). Der in der Sättigung erreichte Wert des OMR-Effektes ist abhängig von der Leistung, mit der das Bauteil betrieben wurde. Zusätzlich beobachtet man während des "Burn-in"-Prozesses, dass sich der Grundwiderstand des Bauteils nach anfänglicher Erhöhung deutlich stabilisiert. In Vergleichsexperimenten, bei denen das OMR-Bauteil über einen Zeitraum von mehreren Stunden auf Temperaturen von 80–100°C geheizt wurde, konnte keine Erhöhung des OMR-Effektes festgestellt werden. Dies zeigt, dass der Fluss von Ladungsträgern im System ein notwendiger Bestandteil des "Burn-in"-Prozesses ist.

[0013] In einer besonders empfehlenswerten Ausführung wird der Burn-in Prozess so gestaltet, dass die anzulegenden Strom- bzw. Spannungswerte deutlich höher sind als im normalen Betrieb.

[0014] Aufgrund verschwindender Hysterese bietet der OMR-Effekt Vorteile gegenüber den bisher ausgenutzten magnetoresistiven Effekten. Eine zentrale Herausforderung bei der Entwicklung von Sensoren auf der Basis organischer OMR-Bauteile ist eine Optimierung der Effektgröße, d. h. der Änderung des Widerstandes durch den Einfluss eines Magnetfeldes.

[0015] Zur Berechnung des OMR-Effektes wird die Differenz aus dem Widerstand mit angelegtem Magnetfeld und dem Widerstand ohne angelegtes Magnetfeld durch den Widerstand ohne angelegtem Magnetfeld dividiert: $\Delta R/R = (R(B) - R(0))/R(0)$.

[0016] Für die Anwendung des OMR-Effektes, beispielsweise in einem Sensorsystem, empfiehlt es sich, dass a) der Grundwiderstand $R(0)$ des Sensors sich während des Betriebs nicht ändert und b) die Differenz zwischen $R(B)$ und $R(0)$ (im weiteren "Hub" genannt) möglichst groß ist. Ersteres ist besonders kritisch, da sich aufgrund von Degradationsmechanismen in OMR-Bauteilen eine starke Änderung des Grundwiderstandes in den ersten Betriebsstunden ergeben kann.

[0017] Würde ein OMR-Bauteil standardmäßig – nach bestem technischem Verständnis – betrieben werden, so würde eine Spannung nahe der Einsatzspannung (bzw. korrespondierende Stromwerte) gewählt werden, da dort der maximale Hub vorliegt. Da im Bereich der Einsatzspannung nur kleine Ströme fließen, wird das OMR-Bauteil mit geringer Leistung betrieben. Wie [Fig. 5](#) zeigt, ist beim Betrieb mit geringer Leistung auch nach verhältnismäßig langer Zeit nur ein Wertebereich des OMR-Effektes zugänglich, der deutlich unterhalb desjenigen Bereiches liegt, der beim Burn-in mit hohen Leistungen erreicht werden kann. Beim Burn-in wird daher gezielt eine hohe Leistung in das System eingebracht, um eine entsprechend gute konditionierende Wirkung zu erreichen. Das burn-in Verfahren wird beispielsweise bei einem

Hub von nur 90% oder weniger des maximalen Hubs der OMR-Anordnung durchgeführt. Durch den burn-in wird dann neben der Ausbildung eines höheren maximalen Hubs auch noch eine Stabilisierung des Grundwiderstandes erreicht.

[0018] Durch den Betrieb eines OMR-Bauteils (wenn Ladungsträgertransport im System stattfindet) über einen Zeitraum von mehreren Minuten oder Stunden kann die Größe des OMR-Effektes verbessert werden. Während dieses, im Folgenden als "burn-in" bezeichneten Prozesses wird im Bauteil eine Veränderung an dem Interface oder an der Grenzfläche zwischen zwei benachbarten organischen Schichten oder zwischen einer organischen Schicht und einer Elektrodenschicht eines OMR-Bauteils hervorgerufen. Diese Veränderung wird insbesondere, aber nicht ausschließlich durch eine chemische Reaktion zwischen den im Verlauf des Betriebs gebildeten Löchern (Radikalkationen) im Lochtransportmaterial und den Radikalanionen des Grundzustandes im Emittermaterial hervorgerufen.

[0019] Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung umfasst zumindest ein Interface eine salzartige Struktur, die beispielsweise durch eine chemische Reaktion zwischen den im Verlauf des Betriebes gebildeten Löchern (Radikalkationen) im Lochtransportmaterial und Radikalanionen des Grundzustandes im Emittermaterial entsteht.

[0020] Die Vorteile der Erfindung liegen in der Möglichkeit, den OMR-Effekt für Sensoranwendungen zu öffnen. Ohne Einsatz eines "Burn-in"-Prozesses nimmt der Grundwiderstand eines OMR-Bauteils während der ersten Betriebsstunden stark zu. Darüber hinaus wurden in Experimenten an unkontrollierten Proben lediglich OMR-Effekte mit $|\Delta R/R| < 3\%$ gemessen (vgl. [Fig. 2](#)). Durch den "Burn-in"-Prozess wird der Betrag des OMR-Effektes $|\Delta R/R|$ deutlich erhöht. Die Erhöhung von $|\Delta R/R|$ kann eine Verdopplung des ursprünglichen Wertes sein, bei geeigneter Wahl der Parameter im "Burn-in"-Prozess kann $|\Delta R/R|$ auf mehr als das Zehnfache seines ursprünglichen Wertes gesteigert werden. Nach dem "Burn-in"-Prozess liegt der Betrag des OMR-Effektes $|\Delta R/R|$ bei mehr als 5%, idealer Weise bei Werten über 20%. Durch den größeren Hub des Widerstandes über dem Magnetfeld kann somit die Sensitivität eines OMR-Sensors verbessert werden.

[0021] Darüber hinaus zeigen OMR-Bauteile nach dem "Burn-in"-Prozess eine deutlich höhere Langzeitstabilität des Grundwiderstandes. Zur Bewertung der Langzeitstabilität wird der Quotient $\Delta R(t)/t$ herangezogen. $\Delta R(t) = (R(t) - R(t = 0))/R(t = 0)$ gibt die prozentuale Änderung des Grundwiderstandes $R(B = 0)$ nach einer Betriebszeit t an. Ohne "Burn-in"-Prozess kann $|\Delta R(t)/t|$ in organischen Schichtsystemen Werte

von über 10%/Stunde annehmen. Nach dem "Burn-in"-Prozess wird $|\Delta R(t)/t|$ deutlich verringert, vorzugsweise auf Werte von weniger als 1%/Stunde, besonders bevorzugt auf Werte von weniger als 0.1%/Stunde. Eine aufwändige Anpassung der Sensorelektronik an Drifterscheinungen des Widerstandes kann somit durch den "Burn-in"-Prozess umgangen werden.

[0022] Eine Darstellung des OMR-Effektes sowie der Veränderungen des OMR-Effektes durch den "Burn-in"-Prozess sind in den Figuren noch einmal verdeutlicht.

[0023] Die im Folgenden genannten Beispiele stellen mögliche Ausführungsformen dar und sind nicht als Einschränkung der Erfindung auf bestimmte Ausführungsformen zu verstehen. Als OMR-Bauteil werden elektronische Bauelemente auf Basis organischer Halbleiter verwendet. Diese Strukturen sind dem Aufbau typischer organischer Leuchtdioden (OLEDs) vergleichbar – wobei im Gegensatz zu OLEDs nicht notwendigerweise eine transparente Elektrode vorliegen muss. Unter einer typischen OLED ist ein Schichtsystem zu verstehen, bei dem eine oder mehrere organische Schichten zwischen zwei Elektroden auf einem Substrat aufgebracht sind. Bei Anlegen einer Spannung werden Ladungsträger in die organischen Schichten eingebracht, die dort rekombinieren und Licht aussenden. Für Sensoranwendungen sind vorzugsweise einfach und kostengünstig produzierbare OLEDs zu betrachten, da hier keine Optimierung der optischen Eigenschaften einer OLED von Bedeutung ist und zudem ein Kostenvorteil gegenüber bestehender Technologien zu erwarten ist. Als Materialien und Schichtdicken kommen unter anderem typische, in der Fachliteratur veröffentlichte Materialien und Schichtdicken für OLED-Strukturen in Frage. Anders als bei optischen Anwendungen können in diesem Fall die Elektroden transparent oder auch nicht transparent sein.

[0024] Nach einer vorteilhaften Ausführungsform ist der Einsatz fluoreszierender Emitter-Materialien wie Polythiophen, oligomere Thiophene, Polyspiromaterialien in OMR-Bauteilen vorgesehen.

[0025] Ein mögliches Ausführungsbeispiel ist eine Zweischicht-Polymer-OLED, deren typischer Aufbau in [Fig. 1](#) gezeigt ist. Als Substrat **1** kann z. B. Glas verwendet werden. Als untere Elektrode **3**, beispielsweise als Anode kann z. B. ITO mit einer typischen Schichtdicke von 100–200 nm, als erste organische Schicht **2** beispielsweise als Lochtransportschicht z. B. PE-DOT:PSS mit einer typischen Schichtdicke von 100–200 nm eingesetzt werden. Als organische Schicht **2**, als Emittermaterial können verschiedene konjugierte Polymere (z. B. PFO, PPV) mit einer typischen Schichtdicke von 50–200 nm, als obere Elektrode **5**, beispielsweise als Kathode, kann z. B. Calci-

um, Barium, Magnesium, Metallfluoride (LiF, CsF) mit einer Schichtdicke von wenigen Nanometern zum Einsatz kommen. Die metallische Kontaktschicht kann z. B. aus Aluminium oder Silber mit einer typischen Schichtdicke von 50–300 nm bestehen.

[0026] Alternativ kann ein OMR-Bauteil auch aus einem Schichtsystem bestehen, wie es in organischen Leuchtdioden auf Basis kleiner Moleküle eingesetzt wird.

[0027] Die organische halbleitende Schicht kann daher polymer, oligomer oder aus so genannten small molecules aufgebaut sein, sowie aus beliebigen Mischungen dieser Verbindungsklassen bestehen. Auf einem mit ITO beschichteten Substrat sind in diesem Fall eine Lochtransportschicht (z. B. 100–200 nm NPB oder Spiro-TAD), eine Emitter-schicht (z. B. 50–200 nm Alq₃), eine Elektronentransportschicht (z. B. 100–200 nm BCP oder Bphen) sowie eine Kathode aus Calcium, Barium, Magnesium, Metallfluoride (LiF, CsF) aufgebracht.

[0028] Die für den OMR-Effekt charakteristische Abnahme des Widerstandes bei zunehmendem Stromfluss unter dem Einfluss eines Magnetfeldes ist in [Fig. 2](#) dargestellt. Zusätzlich ist in [Fig. 2](#) anhand einer Strom-Spannungs-Charakteristik gezeigt, wie sich bei verschiedenen Spannungen unter dem Einfluss eines Magnetfeldes der Stromfluss durch das Bauteil erhöht. Die [Fig. 2](#) entspricht dem Stand der Technik.

[0029] [Fig. 3](#) hingegen zeigt den burn-in Prozess, insbesondere die Erhöhung des OMR-Effektes mit zunehmender Dauer des "Burn-in"-Prozesses. Zu erkennen ist, dass eine burn-in Zeit von einer Stunde einen höheren Effekt bewirkt als eine kürzere burn-in Zeit.

[0030] [Fig. 4](#) zeigt die Erhöhung des OMR-Effektes mit zunehmender Leistung, mit der das OMR-Bauteil während des "Burn-in"-Prozesses betrieben wird. Bei einer Leistung von 15 mW ist der burn-in Effekt gegenüber Werten wie 5 mW deutlich gesteigert.

[0031] [Fig. 5](#) zeigt die zeitliche Entwicklung des OMR-Effektes während des "Burn-in"-Prozesses mit unterschiedlichen Leistungen. Klar zu erkennen ist, dass eine hohe burn-in Power eine essentielle Bedingung dafür ist, dass der OMR-Effekt signifikant gesteigert werden kann.

[0032] [Fig. 6](#) stellt für zwei unterschiedliche Spannungen den Verlauf von $\Delta R/R$ in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes vor und nach dem "Burn-in"-Prozess dar. Ein OMR Effekt ausgedrückt in $\Delta R/R$ von größer 20% wurde an einer OMR-Anordnung nach vorherigem burn-in Prozess bei einer Leistung von $P = 23$ mW und einer Dauer von $t = 5$

Stunden in einem Magnetfeld von $B = 40 \text{ mT}$ erreicht.

[0033] In [Fig. 7](#) schließlich ist die Stabilisierung des Grundwiderstandes eines OMR-Bauteils durch den "Burn-in"-Prozess dargestellt. Zu erkennen ist, dass der burn-in Prozess die Verschiebung des Nullpunkt-Widerstandes einer OMR-Anordnung vermindert.

[0034] Während des burn-in-Verfahrens ist es egal, ob sich die Anordnung in einem Magnetfeld befindet oder nicht. Bei der in [Fig. 7](#) gezeigten Ausführungsform des Verfahrens ist während des burn-in Vorgangs kein Magnetfeld angelegt ($B = 0 \text{ mT}$). Für den burn-in Effekt kommt es nur darauf an, dass Ladungsträger sich innerhalb der Anordnung bewegen.

[0035] Durch die Erfindung wird es erstmals möglich, eine Änderung/Verbesserung des OMR-Effektes in einem Bauteil durch entsprechende Konditionierung zu erreichen.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2006/044715 [\[0003\]](#)
- DE 102006019482 [\[0004\]](#)

Patentansprüche

1. Anordnung mit magnetoresistivem Effekt, zumindest zwei Elektroden mit dazwischen zumindest einer Schicht aus organischem halbleitendem Material, wobei sich zwischen den genannten Schichten zumindest ein Interface befindet, das sich während eines burn-in Prozesses im device ausbildet und den magnetoresistiven Effekt der Anordnung positiv verändert.

2. Anordnung nach Anspruch 1, wobei das organische halbleitende Material zumindest ein fluoreszierendes Emitter-Material umfasst.

3. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die organische halbleitende Schicht entweder polymere oder oligomere Verbindungen oder so genannte small molecules oder beliebige Mischungen dieser drei Verbindungsklassen umfasst.

4. Verfahren zur Herstellung einer Anordnung mit magnetoresistivem Effekt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, durch einen burn-in Prozess, bei dem die Anordnung durch Anlegen von Spannung zwar in Betrieb genommen wird, aber die Betriebsbedingungen nicht nach maximalem Hub, sondern nach gewünschtem burn-in Effekt ausgewählt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, das zumindest für eine Dauer von 1 Minute durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, das bei Betriebsbedingungen von weniger als 90% des maximalen Hubs durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, das zumindest in einem Magnetfeld von 20 mT durchgeführt wird.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

FIG 1

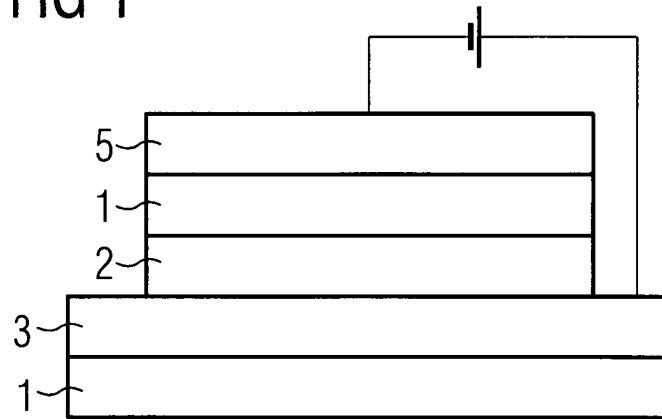


FIG 2

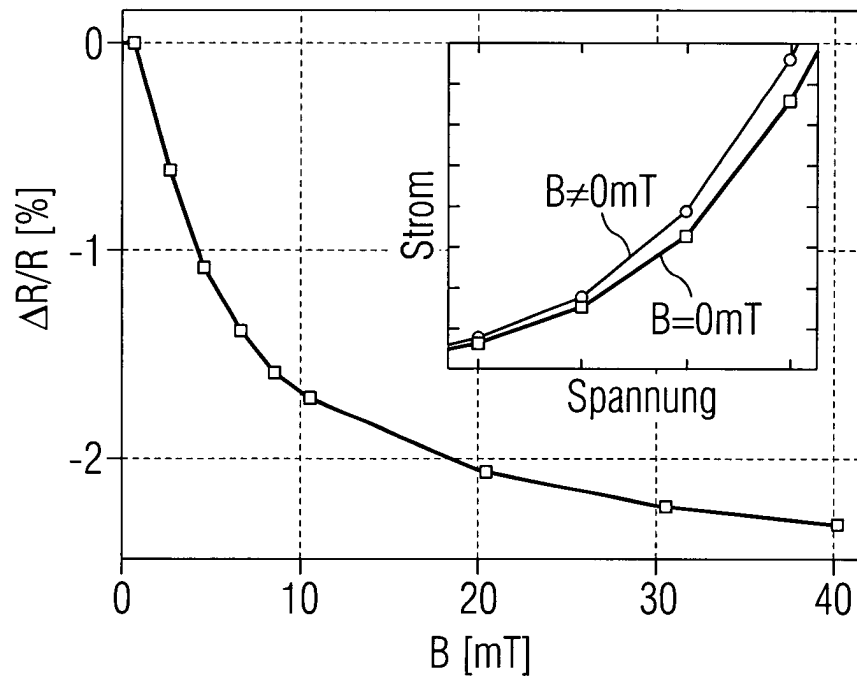


FIG 3

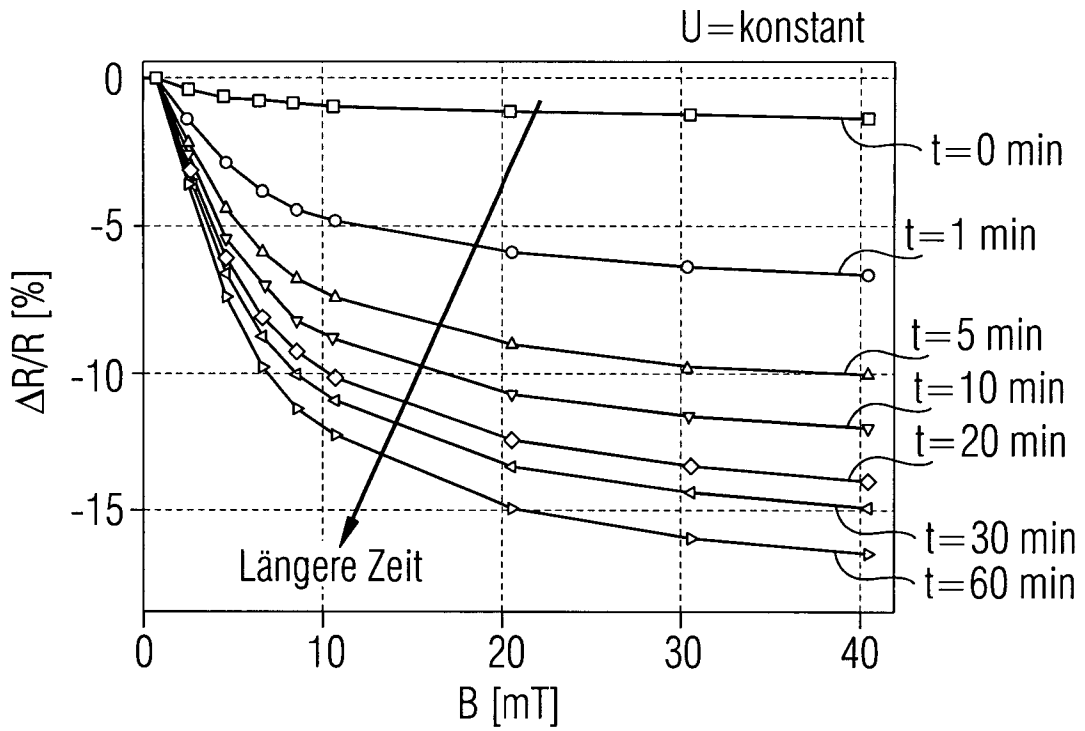


FIG 4

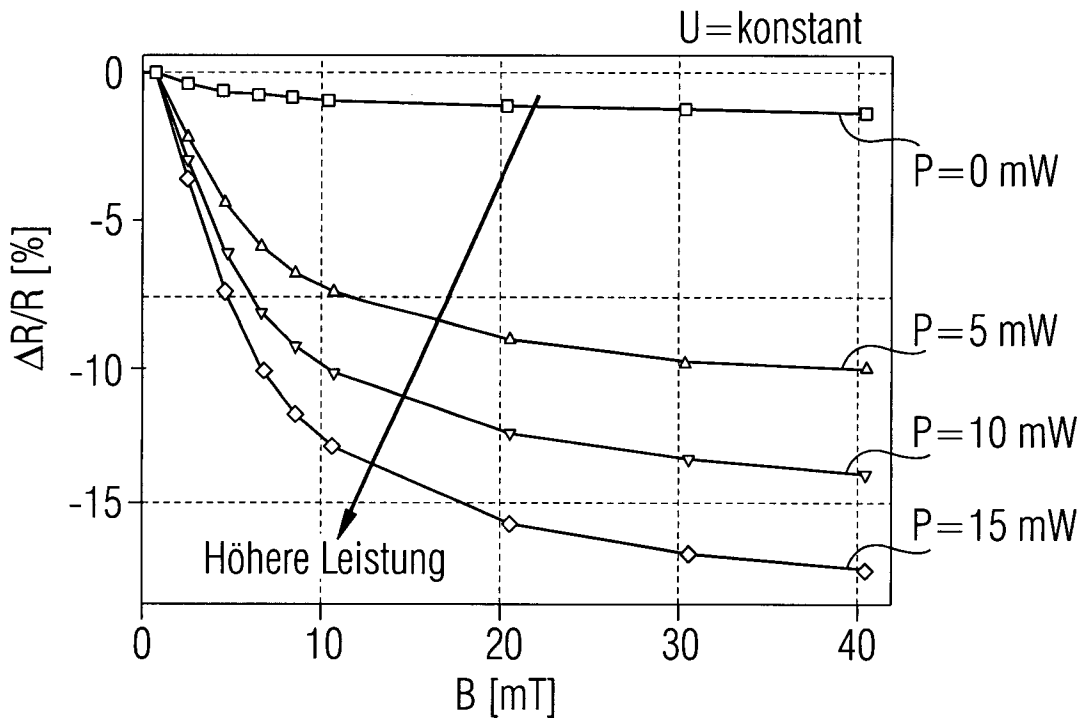


FIG 5

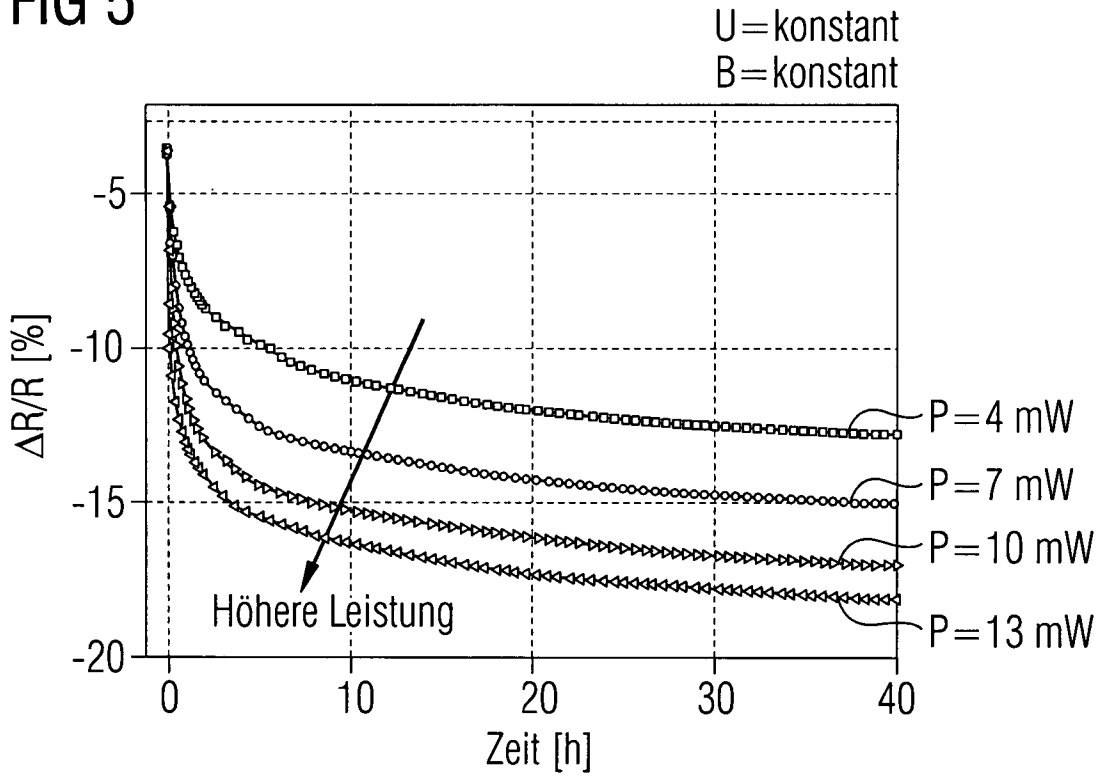


FIG 6

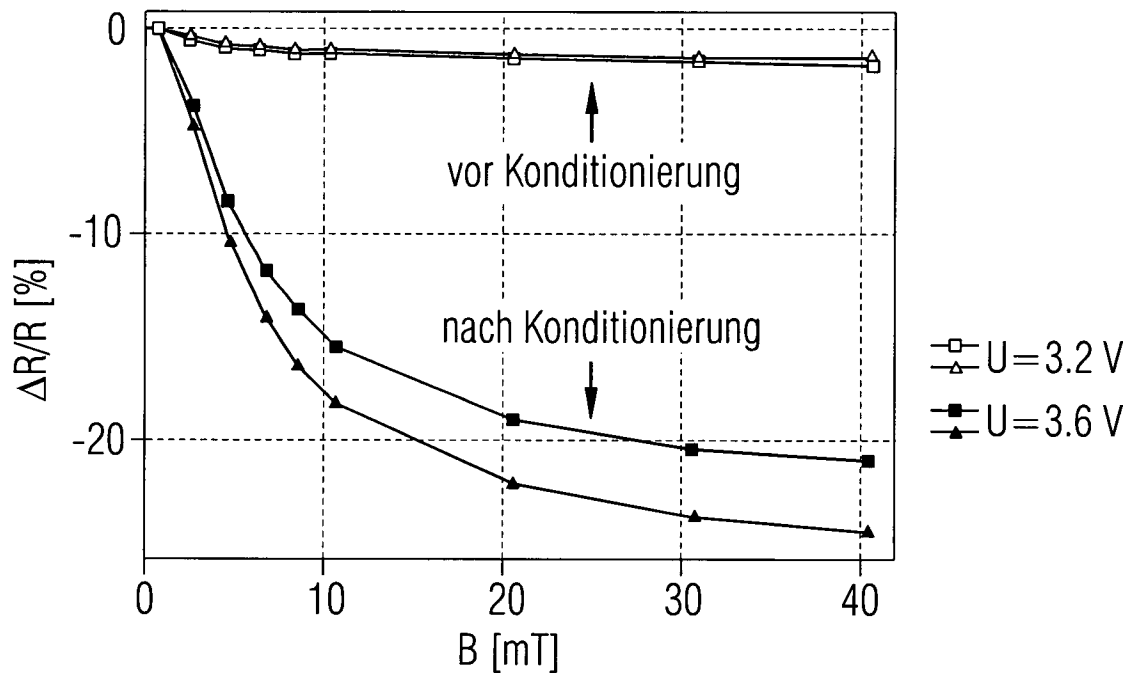


FIG 7

