

中華民國第 60 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高級中等學校組 工程學(二)科

佳作

052402

可拉伸且自我修復的有機薄膜電晶體元件研究

學校名稱：臺北市立景美女子高級中學

作者： 高一 周芷嫻	指導老師： 張北辰
---------------	--------------

關鍵詞：電晶體、有機薄膜、可拉伸且自我修復

摘要

電晶體在眾多電子產品中是一個不可或缺的元件，然而傳統的電晶體，因為其鋼硬的結構，儘管具有極高的效能，但難以實現在穿戴式電子設備上。相較之下，有機材料具有較高的機械順應性，提供實現穿戴式裝置的機會。因此在本篇科展研究中，透過物理混合的方式將彈性體與共軛高分子混合形成一個同時具有高度拉伸性且可導電的複合材料。此外，此彈性體具有高度黏著性，使得此複合材料具有自修復功能。僅需透過簡單的擠壓兩片薄膜，即可在室溫下達成自我修復。這使電子產品不會在經過長期使用後而降低效能。這對穿戴式電子元件來說是一個巨大的突破。因此希望可以透過此複合材料的概念，促進穿戴式裝置的發展，為仿生學建立一個里程碑。

壹、研究動機

近日 Samsung 在消費電子展(CES)中發布了一款可折疊式的智慧手機(圖 1)，展現了現代電晶體的再進步，然而這款電晶體只限於在局部面積下摺疊，但並未能拉伸，而且當摺疊過多次時，容易發生損壞。假如能製造不但可折疊又能伸展，還可以自我修復的電晶體，並結合有機半導體的特殊特性，讓電子元件更輕薄，不易損壞，壽命更長更耐用，如此就能節省地球資源，未來再結合醫療與科技，使社會更加進步。

近年來有機薄膜電晶體受到廣泛的注目，不同於以往用無機材料所製作的電晶體，特別是在平面顯示器上，”無機材料製作”比”有機材料製作”遜色了很多，雖然有機材料電子遷移率偏低、工程穩定度不佳及熱穩定性較差，但是有機材料的優點有:(1)可溶液製程 (2)易大面積製作 (3)低溫製程 (4)可製作於可撓性基板上 (5)成本低廉 (6)重量輕 (7)體積小 (8)耐衝擊 ……等。

因此我們在這次製作薄膜時，選用有機材料製作，利用上述所列的優點，並且結合旋轉塗佈的技術，製作可拉伸且自我修復電晶體薄膜。



(圖 1)此為 Samsung 在消費電子展(CES)中發布了一款可折疊式的智慧手機

貳、研究目的

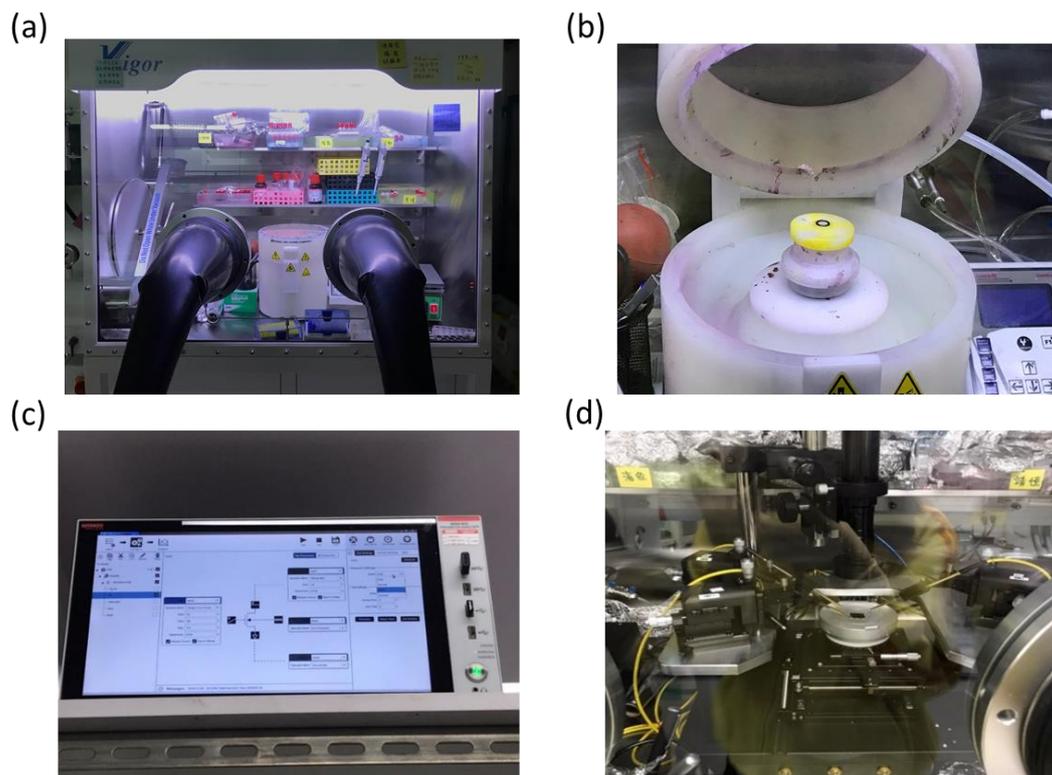
本次實驗研究目的的主要為:

- 一、探討熱退火製程對電晶體效能的影響
- 二、探討當半導體薄膜在受應力下的電性影響
- 三、製作”可拉伸且自我修復”有機薄膜電晶體元件之研究
- 四、探討可拉伸且自我修復有機薄膜電晶體於仿生科學及電子行動穿戴的應用

參、研究設備與器材

(表 1)實驗設備

設備	
微量吸管 Pipette	
Vigor 手套箱	(圖 2-a)
MODEL WS-650MZ-23NPPB 旋轉塗料機 spin-coator	(圖 2-b)
半導體量測儀	(圖 2-c)
蒸鍍器	
加熱板	
真空罩	
PI 耐溫膠帶	
蒸鍍機	
光學顯微鏡	(圖 2-d)
電子掃描顯微鏡	
原子力顯微鏡	



(圖 2)

(a)手套箱:一般在製作半導體時，因為其易受水及氧氣的影響，因此我們希望其維持在低水氧的環境中，故須利用手套箱，提供低水氧的環境

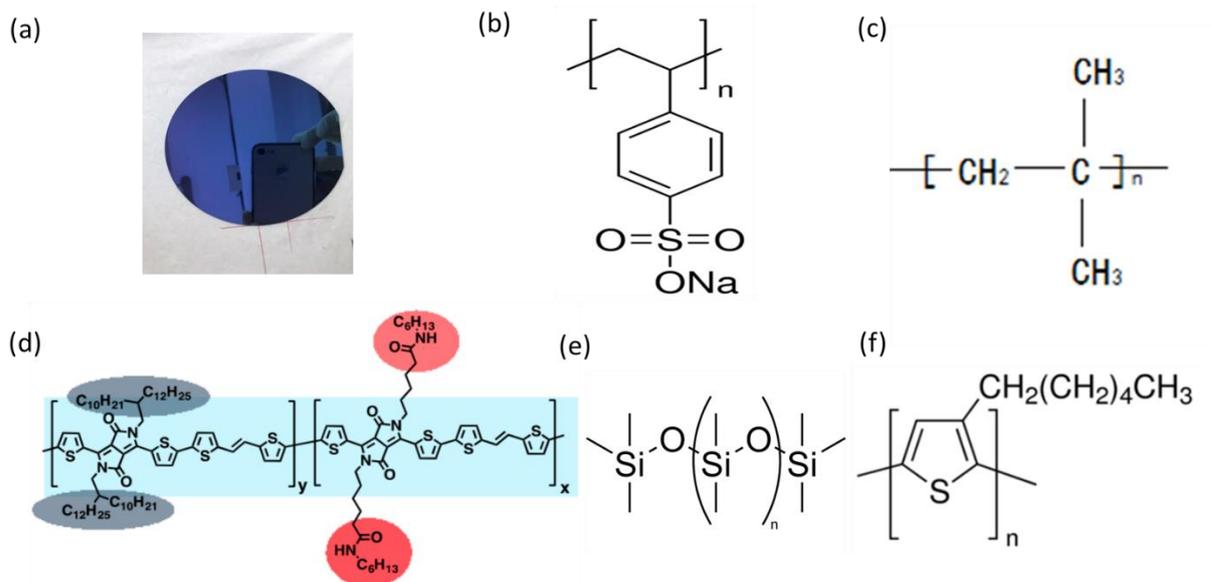
(b)旋轉塗料機:旋轉塗佈為利用轉盤高速旋轉離心力，將基材上的塗料進行厚度均勻化的製程

(c)半導體測量儀:用來觀察半導體的特性

(d)光學顯微鏡:用來使我們觀察，且測量電子遷移率時，能夠精確地擺放探針的位置

(表 2)實驗藥品

材料	
WAFER 矽晶圓	
WAFER 矽晶圓 (透過 n-octadecyl trimethoxysilane (OTS)進行改質過	(圖 3-a)
Poly(sodium 4-styrenesulfonate) solution 聚(4-苯乙烯磺酸鈉) (PSS)	(圖 3-b)
側鏈富含醯胺基之 DPP 共聚合物 Diketopyrrolopyrrole (DPP)	(圖 3-c)
Polyisobutylene 聚異丁烯 (彈性體 PIB)	(圖 3-d)
氯苯	
Polydimethylsiloxane 聚二甲基矽氧烷(PDMS)	(圖 3-e)
poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl) 聚(3-己基噻吩-2,5-二基) (P3HT)	(圖 3-f)
Au 黃金	



(圖 3)

(a) WAFER 矽晶圓 (b) 聚(4-苯乙烯磺酸鈉) (c) 聚異丁烯

(d) 側鏈富含醯胺基之 DPP 共聚合物 (e) 聚二甲基矽氧烷 (f) 聚(3-己基噻吩-2,5-二基)

肆、研究過程與方法

一、配置溶液:

(一)高分子半導體溶液:

將 P3HT 和彈性體 PIB 以重量 2:3 混和並溶於 1 ml 無水甲苯，以 80°C 加熱 1 小時。

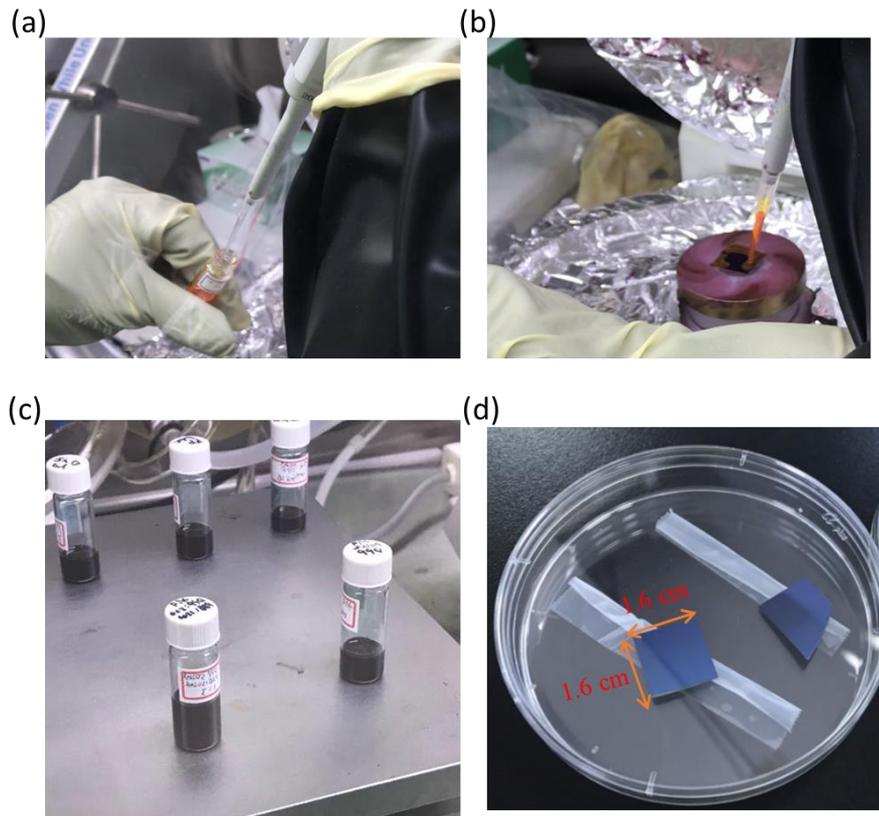
(二)拉伸溶液：

先分別將 DPP 和 PIB 以重樣比 2:3 混和溶於 1ml 氯苯，再以 90°C 加熱 1 小時。

(三)自我修復高分子溶液:

先分別將 DPP 和 PIB 以重樣比 2:3 混和溶於 1ml 氯苯，以 90°C 加熱 1 小時。

二、先將經表面改質的矽晶圓(OST)切成適當大小(1.6 x 1.6 cm²) (圖 4)

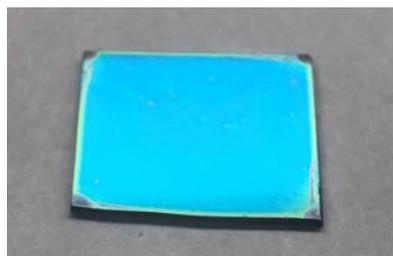


(圖 4)

- (a) 以微量吸管吸取溶液
- (b) 塗佈溶液
- (c) 加熱拉伸溶液
- (d) 經表面改質的矽晶圓(OST)切成適當大小

三、半導體層製備

接著把矽晶圓放置於手套箱內旋轉塗料機的板上，以微量吸管抽取 150 μ l 拉伸溶液及高分子半導體溶液，分別放在基板上，靜置 60 秒後，再以 1000 rpm 旋轉塗佈 60 秒，再放於加熱板上以真空罩抽取真空加熱 120 $^{\circ}$ C，並將一部分退火 1 小時。(圖 5)

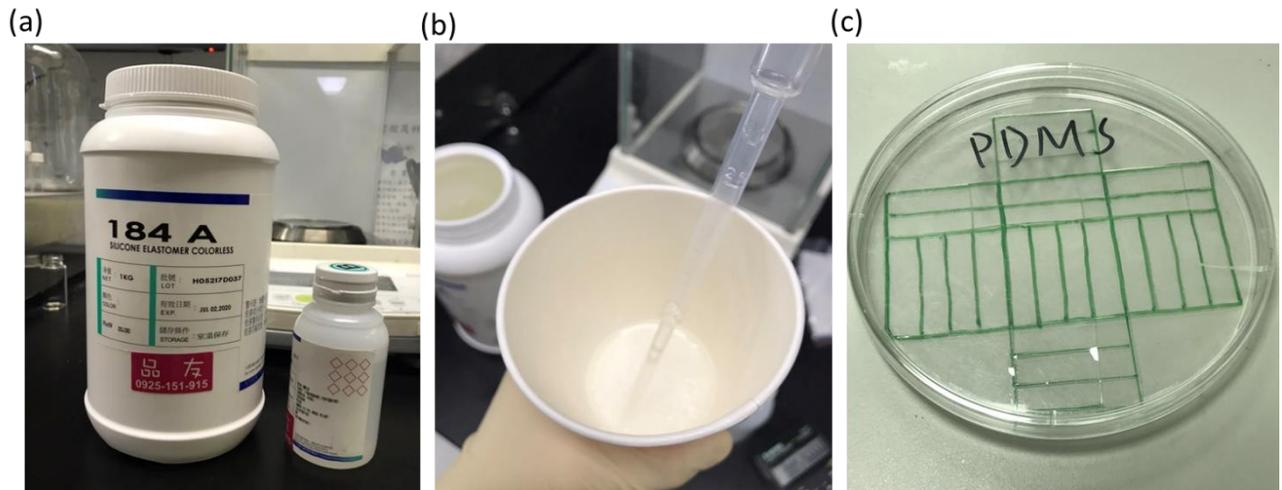


(圖 5)塗佈完成後的矽晶圓

四、拉伸半導體膜製備

(一)製作 PDMS:

將(A 劑)彈性樹脂與(B 劑)交聯劑分別以 15:1 調製，並迅速攪拌成乳白狀，倒入模具中，靜置 1 小時，然後以 80 度過夜加熱。(圖 6)



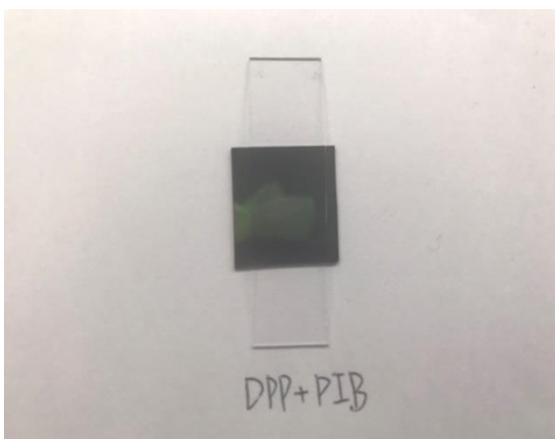
(圖 6)

(a) 左為 A 劑彈性樹脂，右為 B 劑交聯劑

(b) 攪拌至混和呈現乳白色

(c) 將其倒入塑膠培養皿靜置 1 小時再以 80 °C 隔夜加熱

(二)再將先塗佈好在矽晶圓上的半導體膜，取適量 PDMS 薄膜，輕輕的覆蓋於矽晶圓上，利用 PDMS 軟性基材，將半導體薄膜轉印，為了之後測試各拉伸能力對其效能的影響。



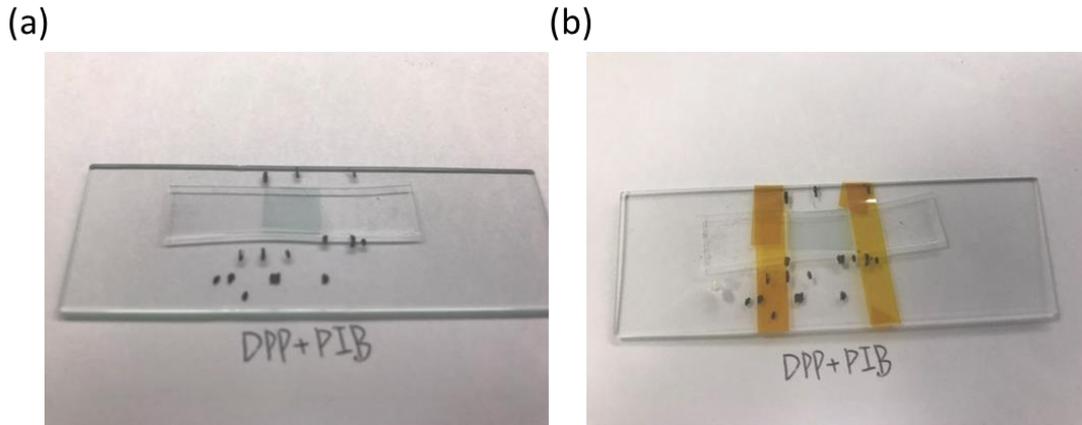
(圖 7)將 PDMS 薄膜，覆蓋於矽晶



(圖 8)將 PDMS 薄膜，覆蓋於退火後的矽晶圓

(三)將薄膜拉伸至預訂應變

將轉印後的半導體薄膜放置於玻片上，各自皆拉伸 0%、25%、50%、75%、100%，拉伸完後，將其各自轉印回矽基板上以製成電晶體。(圖 9)

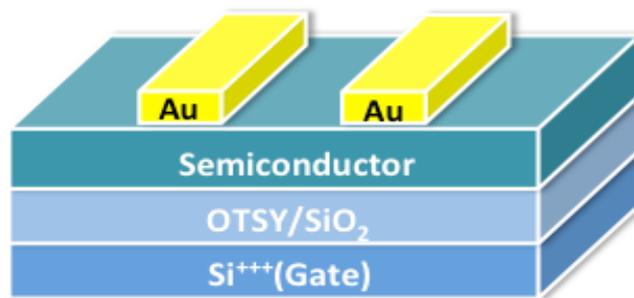


(圖 9)

(a) 將轉印後的半導體薄膜放置於玻片上

(b) 各自皆拉伸 0%、25%、50%、75%、100%

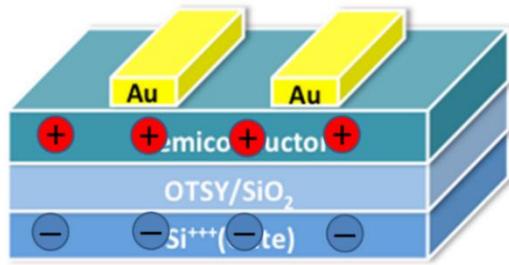
五、將其貼上蒸鍍器，並放置於蒸鍍機中，鍍上電極。



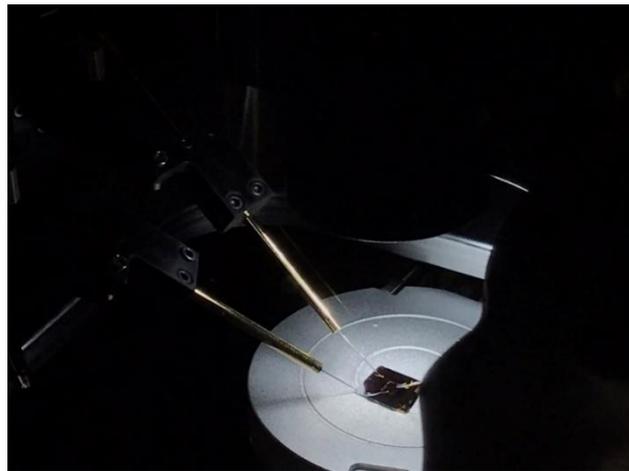
(GATE:閘極 SiO₂:介電層 Semiconductor:半導體層 Au:金電極)

六、將電晶體上層部分小角半導體層與介電層刮除。

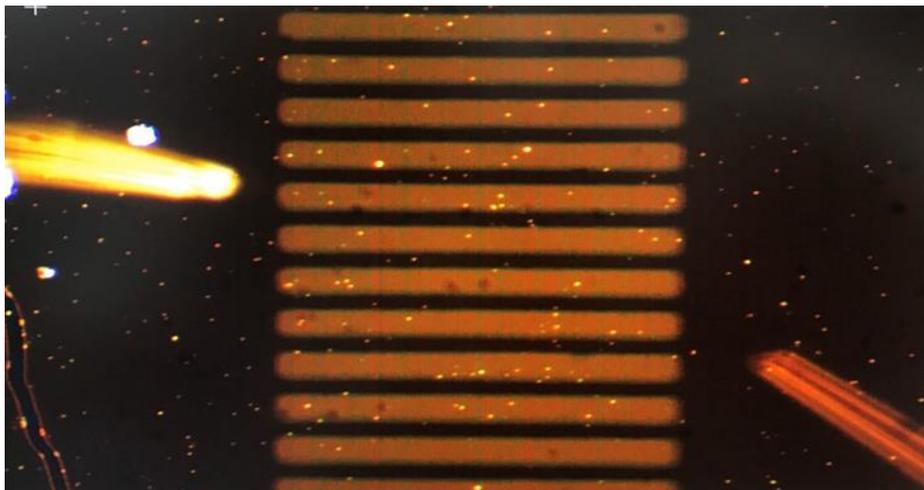
七、量測製作完的電晶體的電性: 在光學顯微鏡下(圖 10)，將探針分別放置於閘極上與兩個金電極上(圖 11)，利用半導體量測儀，觀察電流。



(電流感應示意圖)



(圖 10)將電晶體置於光學顯微鏡下

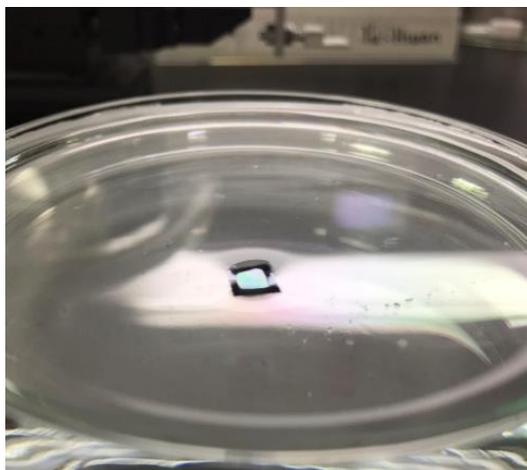


(圖 11)光學顯微鏡下畫面

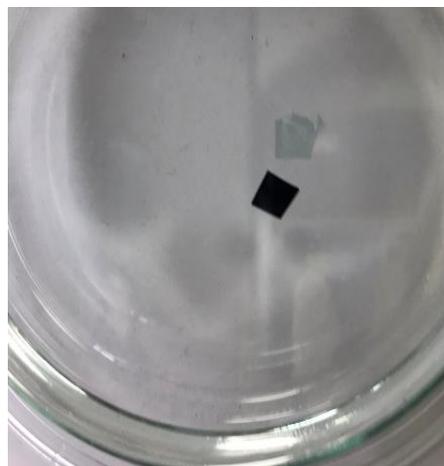
八、自我修復半導體膜製備:

把矽晶圓放置於旋轉塗料機的板面上，以微量吸管抽取 150 μ l Poly(sodium 4-styrenesulfonate) solution 聚(4-苯乙烯磺酸鈉) (PSS)溶液，分別放在基板上以 10s, 0 rpm ; 5s, 500 rpm ; 10s, 2000 rpm，再以 80 度加熱半小時烤乾，目的是要去除水分，因為我們要放進手套箱。再將自我修復高分子溶液塗佈於上，並完成自我修復半導體薄膜。

九、放入水中，等待高分子薄膜與矽晶圓分離，再將 2 片薄膜以物理方式擠壓，自我修復高分子薄膜。(圖 12) (圖 13)



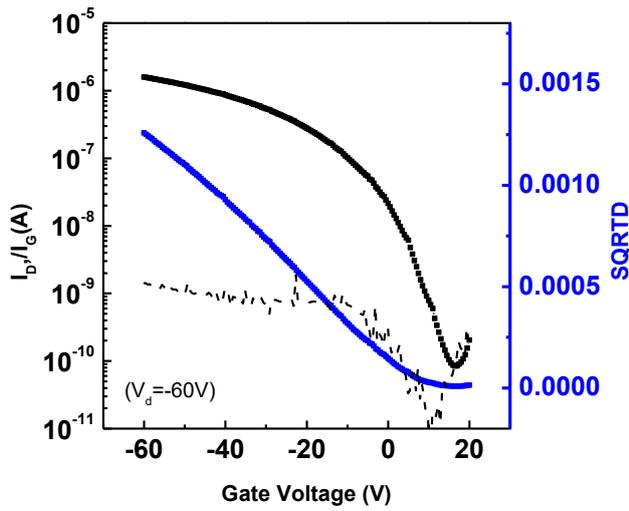
(圖 12)等待高分子薄膜與矽晶圓分離



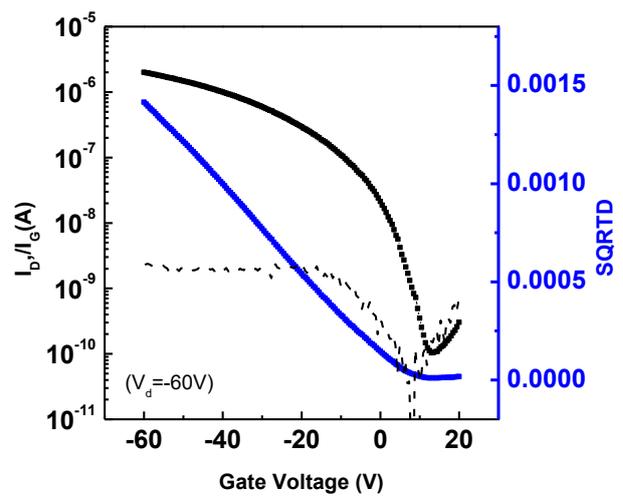
(圖 13)高分子薄膜與矽晶圓分離

伍、研究結果

一、一般傳統半導體製成，通常需要熱退火，達使半導體能有更好的電子遷移率。但我們將 P3HT 中摻入 PIB 彈性體後，發現不管是否有經退火程序，都可達到差不多的電子遷移率，是故能減少製作的時間以及熱能的釋放(圖 14) (圖 15) (圖 16)。



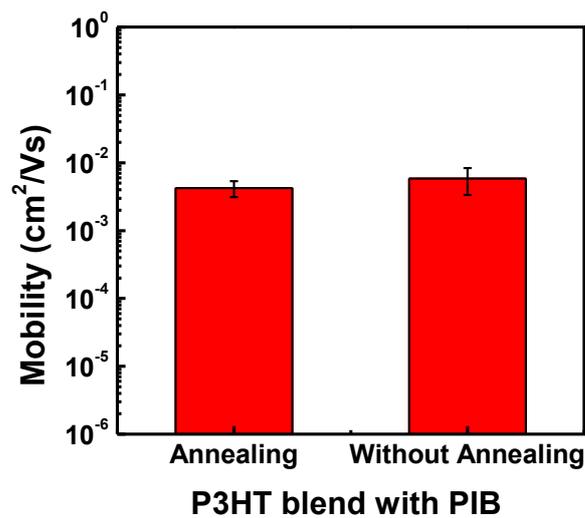
(圖 14) (熱退火 Annealing)



(圖 15) (沒有熱退火 Without Annealing)

(表 3)退火及未退火性能比較:

	最大載子遷移率	平均載子遷移率	電流開關比	門檻電壓
Annealing	4.60E-03	4.23E-03	2.17E+04	2.54
Without Annealing	7.08E-03	5.84E-03	2.98E+04	5.40



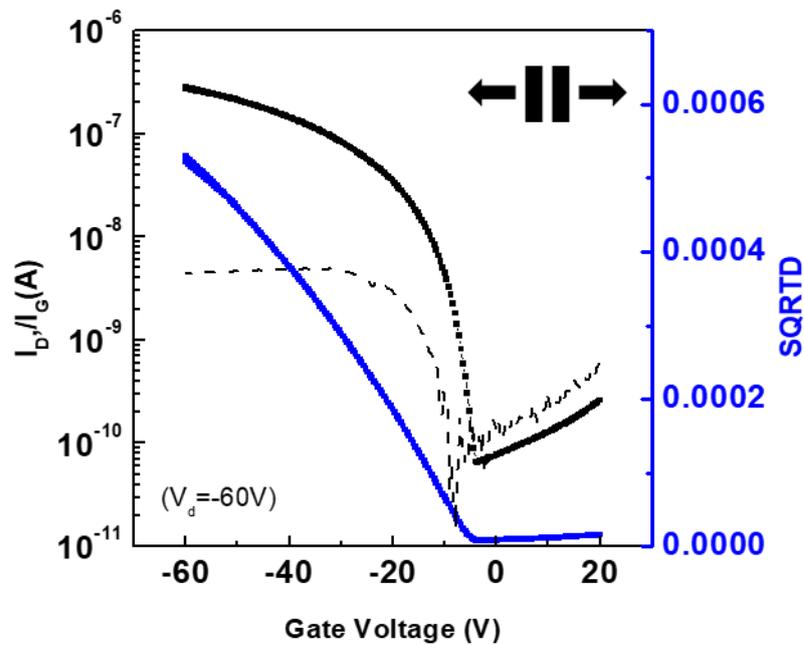
(圖 16) 退火及未退火性能比較長條圖

二、 我們分別測量拉伸 0%、25%、50%、75%、100%的拉伸溶液製的電晶體之性能。

(一) (表 4)拉伸 0%下，各點性能:

0%	W/L	Max mobility	Average Mobility	on/off	Vt_sat
point 1	20	1.64E-03	1.35E-03	5.8E+03	-1.92
point 2	20	1.73E-03	1.42E-03	4.4E+03	-2.08
point 3	20	1.56E-03	1.40E-03	2.2E+04	-4.10
point 4	20	1.59E-03	1.43E-03	2.2E+04	-4.29
point 5	20	1.49E-03	1.43E-03	5.1E+03	-6.45
average	20	1.60E-03	1.41E-03±3.28E-5	1.18E+04	-3.77

(二) 0%拉伸下，其中一點數據:



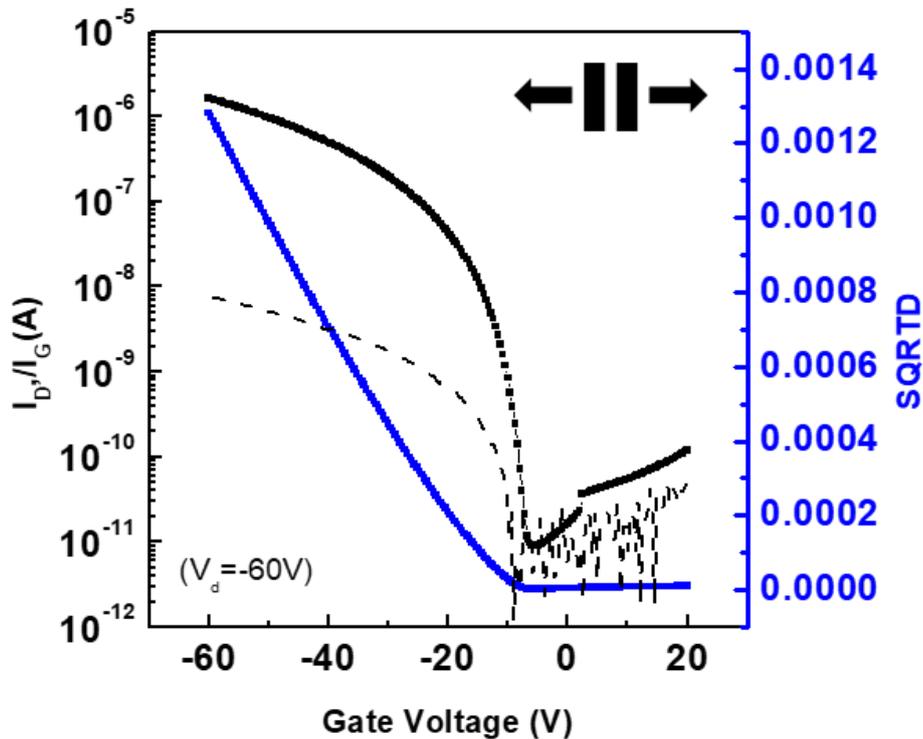
(圖 17) 0%拉伸下，其中一點數據圖

(三)

(表 5) 拉伸 25% 下，各點性能:

25%	W/L	Max mobility	Average Mobility	on/off	Vt_sat
point 1	20	4.82E-03	9.86E-04	2.3E+05	-10.96
point 2	20	7.23E-03	4.02E-03	7.3E+05	-7.21
point 3	20	7.89E-03	3.48E-03	5.3E+06	-9.11
point 4	20	7.90E-03	3.64E-03	1.8E+05	-9.27
point 5	20	8.11E-03	3.35E-03	1.0E+07	-8.97
average	20	7.19E-03	3.09E-03 ± 1.2E - 03	3.29E+06	-9.10

(四) 25% 拉伸下，其中一點數據:



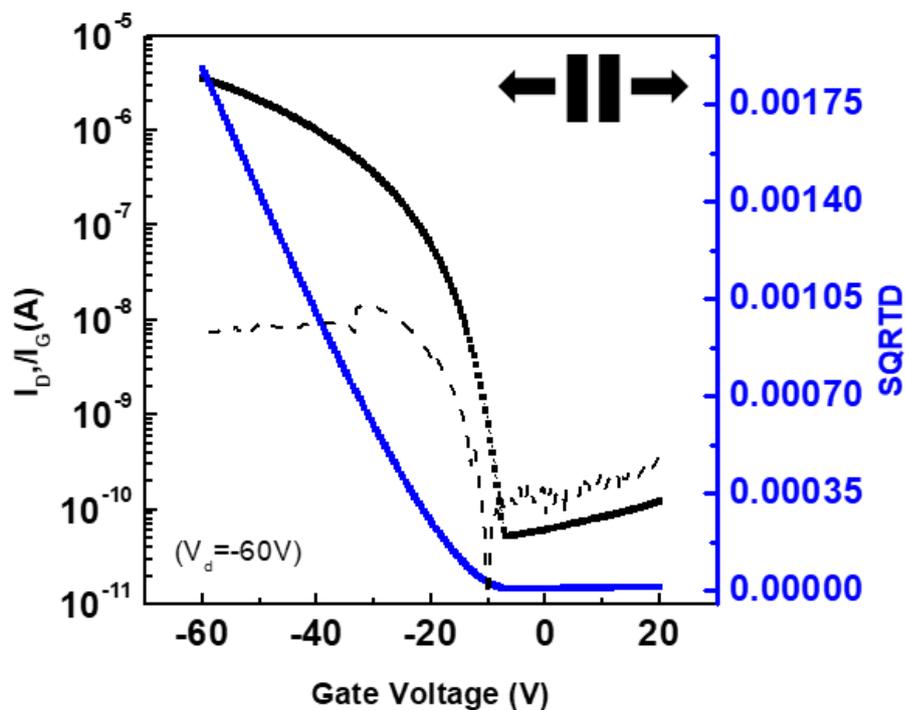
(圖 18) 25% 拉伸下，其中一點數據圖

(五)

(表 6)拉伸 50%下，各點性能:

50%	W/L	Max mobility	Average Mobility	on/off	Vt_sat
point 1	20	1.93E-02	7.90E-03	3.8E+04	-8.24
point 2	20	1.85E-02	6.06E-03	5.0E+04	-9.85
point 3	20	2.80E-02	3.93E-03	6.4E+04	-9.04
point 4	20	1.84E-02	5.78E-03	6.8E+04	-10.11
point 5	20	1.78E-02	5.69E-03	3.0E+04	-10.16
average	20	2.04E-02	5.87E-03±1.4E-04	5.00E+04	-9.48

(六) 50%拉伸下，其中一點數據:



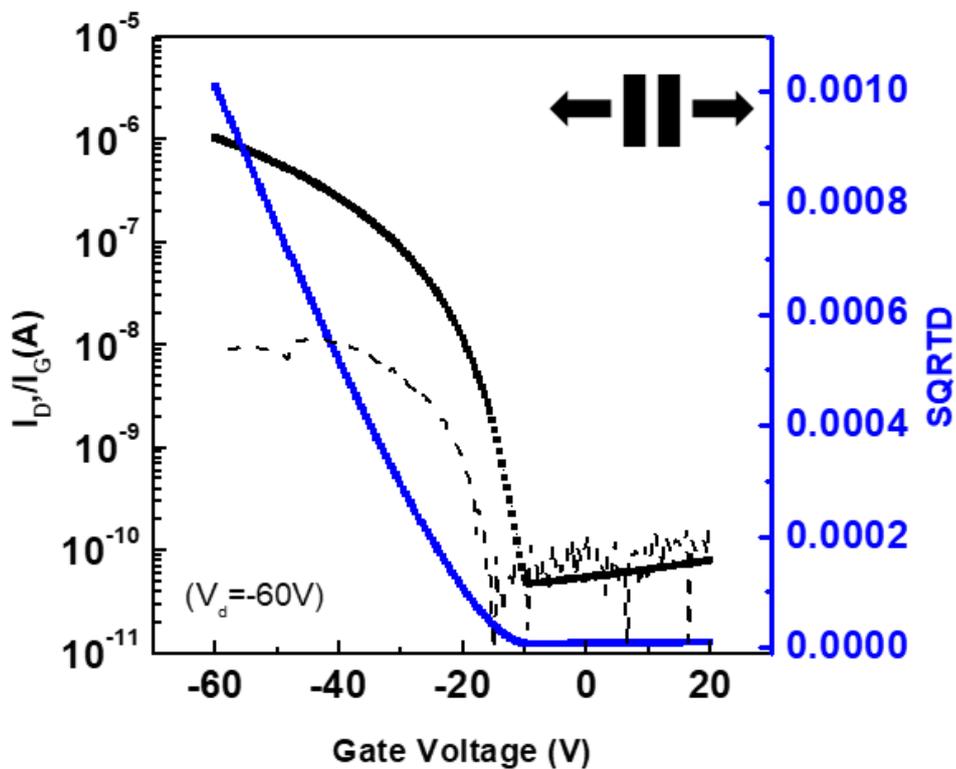
(圖 19) 50%拉伸下，其中一點數據圖

(七)

(表 7)拉伸 75%下，各點性能:

75%	W/L	Max mobility	Average Mobility	on/off	Vt_sat
point 1	20	5.69E-03	2.61E-03	1.3E+04	-8.34
point 2	20	6.45E-03	1.40E-03	1.9E+04	-11.14
point 3	20	5.97E-03	1.35E-03	2.2E+04	-11.49
point 4	20	5.64E-03	6.60E-04	1.8E+04	-12.57
point 5	20	5.14E-03	5.68E-04	5.2E+04	-12.96
average	20	5.78E-03	1.32E-03±0.8E-03	2.49E+04	-11.30

(八) 75%拉伸下，其中一點數據:



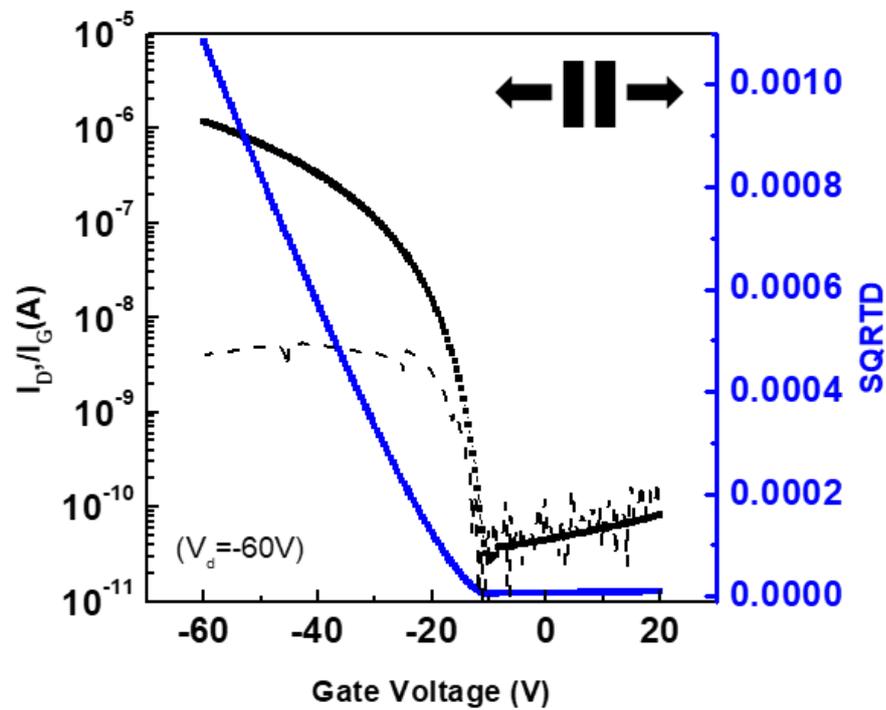
(圖 20) 75%拉伸下，其中一點數據圖

(九)

(表 8)拉伸 100%下，各點性能:

100%	W/L	Max mobility	Average Mobility	on/off	Vt_sat
point 1	20	8.02E-03	4.11E-03	2.0E+04	-9.47
point 2	20	7.80E-03	3.79E-03	2.5E+04	-10.44
point 3	20	6.34E-03	1.93E-03	4.1E+04	-11.76
point 4	20	7.17E-03	2.43E-03	2.8E+04	-11.52
point 5	20	8.75E-03	3.13E-03	5.0E+05	-11.07
average	20	7.62E-03	3.08E-03±0.9E-03	1.22E+05	-10.85

(十) 100%拉伸下，其中一點數據:

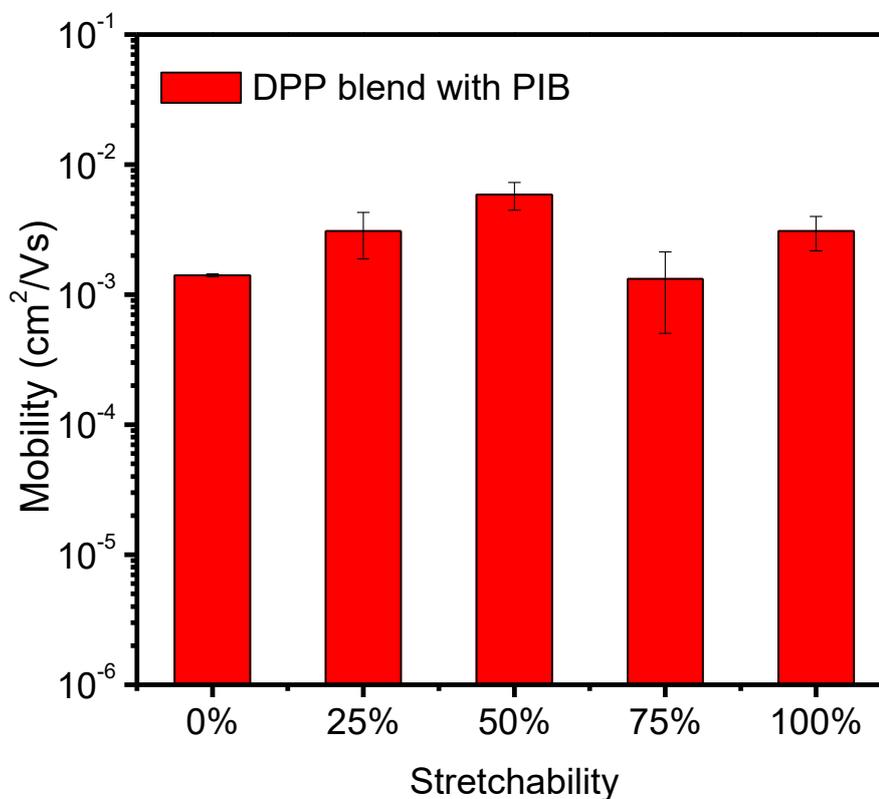


(圖 21) 100%拉伸下，其中一點數據圖

(十一) (表 9) 拉伸 0%、25%、50%、75%、100% 下，各性能比較:

	W/L	Max mobility	Average Mobility	on/off	Vt_sat
0%	20	1.60E-03	1.41E-03±3.28E-05	1.18E+04	-3.77
25%	20	7.19E-03	3.09E-03±1.2E-03	3.29E+06	-9.10
50%	20	2.04E-02	5.87E-03±1.4E-03	5.00E+04	-9.48
75%	20	5.78E-03	1.32E-03±0.8E-03	2.49E+04	-11.30
100%	20	7.62E-03	3.08E-03±0.9E-03	1.22E+05	-10.85

(十二) 拉伸 0%、25%、50%、75%、100% 下，各性能比較長條圖:



(圖 22) 拉伸 0%、25%、50%、75%、100% 下，各性能比較長條圖

陸、討論

一、一般場效有機薄膜電晶體會透過熱退火的方式來增加分子間的排列，增加結晶度，進而提升元件效能，但在我們的研究結果發現經熱退火處理的原件和未經熱退火處理的原件可以達到一樣的效能，維持在同一個級距當中。其原因是因為導入了絕緣的彈性體，造成相分離，使得共軛高分子排列更加密集，這樣可以減少熱能，但卻可以達到一樣的效果。

透過 $I_{DS} = \frac{W}{2L} \mu_{sat} C_i (V_G - V_{TH})^2$ 可以得到電晶體幾個重要的數據 其中 I_{DS} 為汲極電流、 W/L 為電極寬高比、 C_i 為介電層之電容、 V_G 為閘極電壓、 V_{TH} 為門檻電壓(threshold voltage)，介電層為二氧化矽(Silicon oxide)，其電容值為 10 nF/cm^2 。

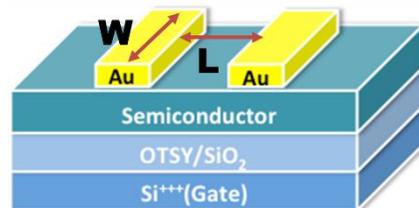
L:通道長度

W:通道寬度

C_i :閘極介電層每單位面積電容

V_t :臨界電壓

μ :場效載子遷移率



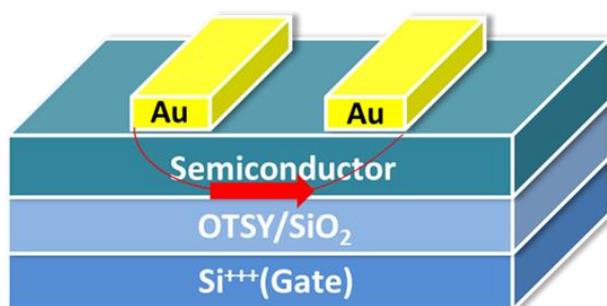
載子遷移率 μ_{sat} (mobility)：在外加電場的影響下，電子或電洞在導體或半導體中 傳輸的能力(速度)，即是載子遷移率(mobility)。

臨界電壓(V_{TH})為驅動元件運作所需的最低電壓，操作電壓需要超過臨界電壓才能使驅動元件，正常運作，所以臨界電壓越低，代表驅動元件所需耗的功越少。

電流開關比(I_{on} / I_{off})也是考量元件表現的參數之一，在閘極電壓大於臨界電壓時，元件為高導電態(打開 on)的狀態，閘極電壓小於臨界電壓時，元件為低導電態(關閉 off)狀態，而在開與關狀態下的電流比值稱為電流開關比，通常電流開關比至少要大於 10^3 才好運作，否則電流開關比太小無法區分元件開跟關的狀態而無法使用，而作為顯示器應用電流開關

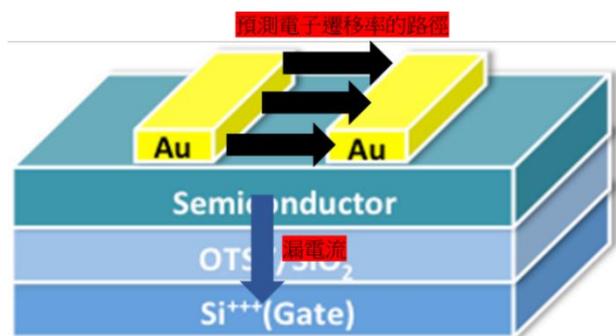
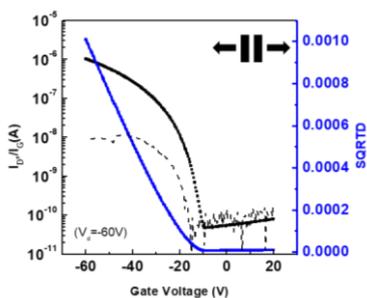
比必須大於 10^6 ，要提高開關比大小通常會提升電子遷移率來提高 on current，可以使元件運作速度較快，盡量使 off current 不要提升，否則電荷會穿透至半導體造成升高的漏電流而使 off current 提高，半導體層與介電層界面不平整也會導致接觸電阻上升使開關比變小導致元件表現差。

二、透過實驗數據可以發現我們的材料適合製作有機薄膜電晶體，此外我們透過混入彈性體增加薄膜的可拉伸性。



(原理)

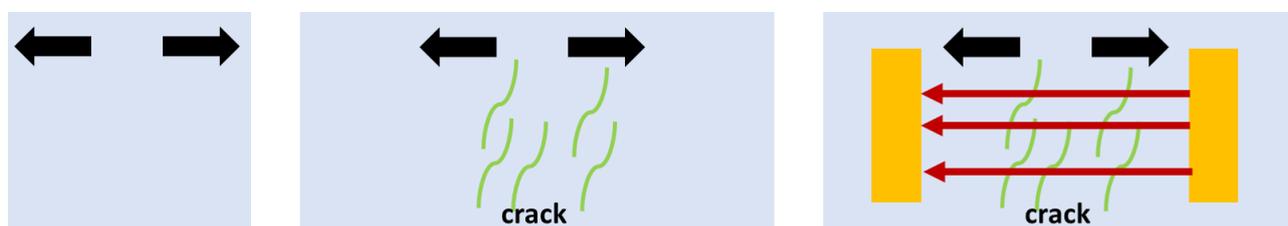
三、我們分別製備在拉伸量為 0%,25%,50%,75%100%的半導體膜將這些拉伸薄膜，利用轉印和熱蒸鍍的方式完成電晶體的製備。經過量測發現，其電性不會因為受到拉伸比例的影響，而下降(其拉伸比例定義為 $\text{strain}(\%) = (L-L_0)/L_0 \times 100\%$)。



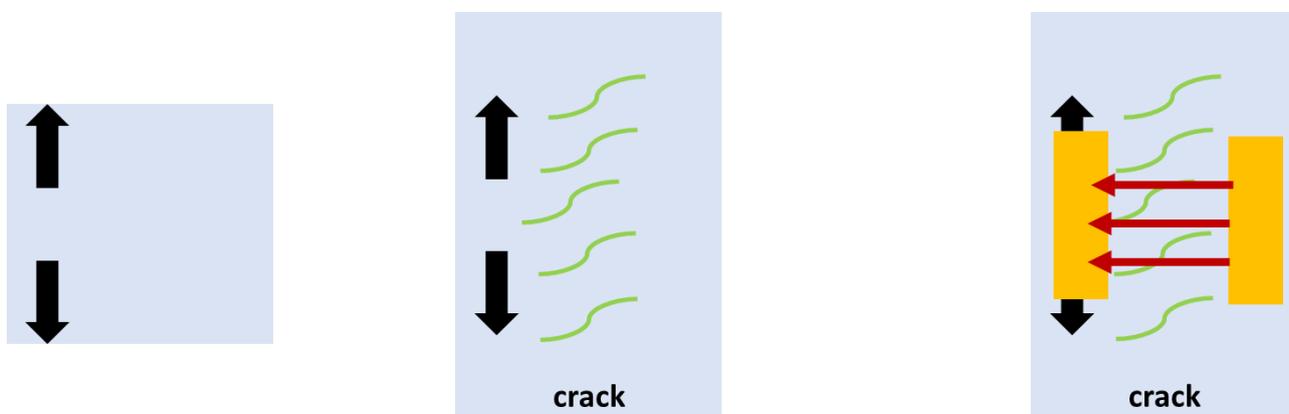
(原理)

以此圖為例，黑色線為電晶體的電子遷移率；藍色線為開根號後的電流；虛線為漏電流，當我們在測量電晶體的電子遷移率時，會有電流不按照我們給的路線走，而我們稱此漏電流，我們要避免漏電流過大，所以虛線和主要的黑色線要差 2~3 個級距才算是一個好的電晶體。

四、本次只測試水平方向受各應力下的影響，因為當會受到相對較影響的水平拉伸都可以成功，那麼我們可推測垂直拉伸也不會受到拉力而有太大的影響。(圖 23、24)



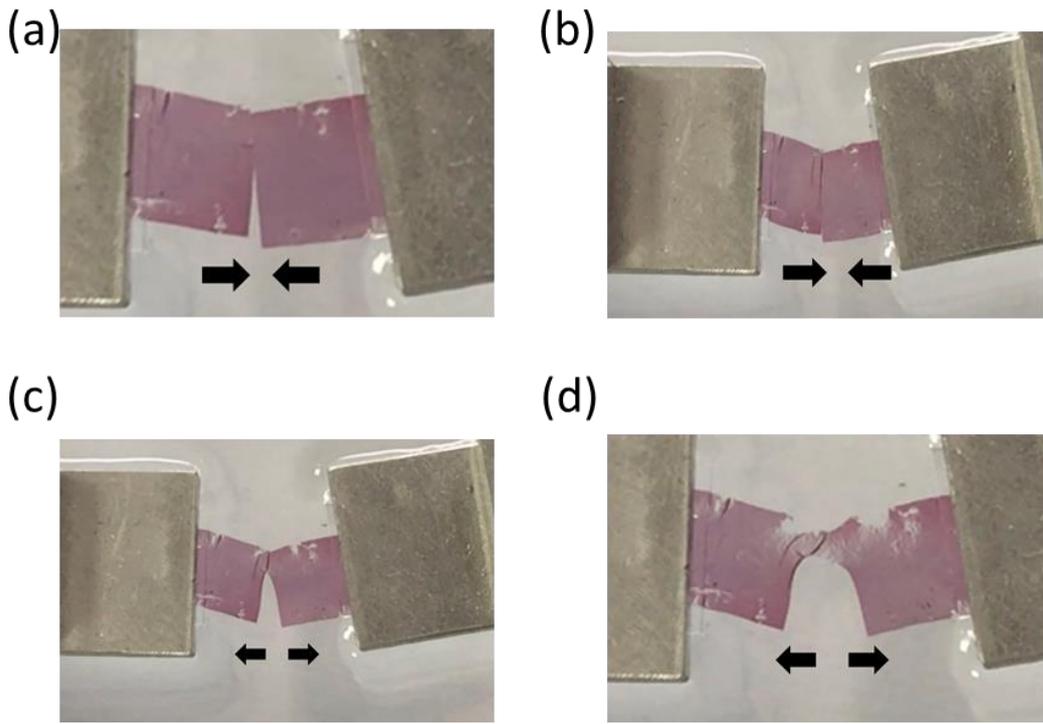
(圖 23)水平拉伸意識圖



(圖 24)垂直拉伸意識圖

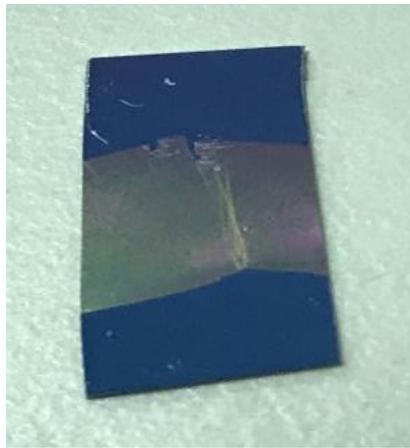
以上圖為例，黑色箭頭是薄膜拉伸方向；綠色是裂紋；紅色箭頭是載子傳輸方向。

五、我們分別製造兩片自我修復溶液薄膜，並將兩片自我修復溶液薄膜置於水中，透過水當作媒介，且利用物理方式推擠，使其靠在一起(圖 25)，並且將修復處黏回基板(圖 26)，再利用掃描電子顯微鏡以及原子力顯微鏡檢測(圖 27)，證實其真的有自我修復能力。

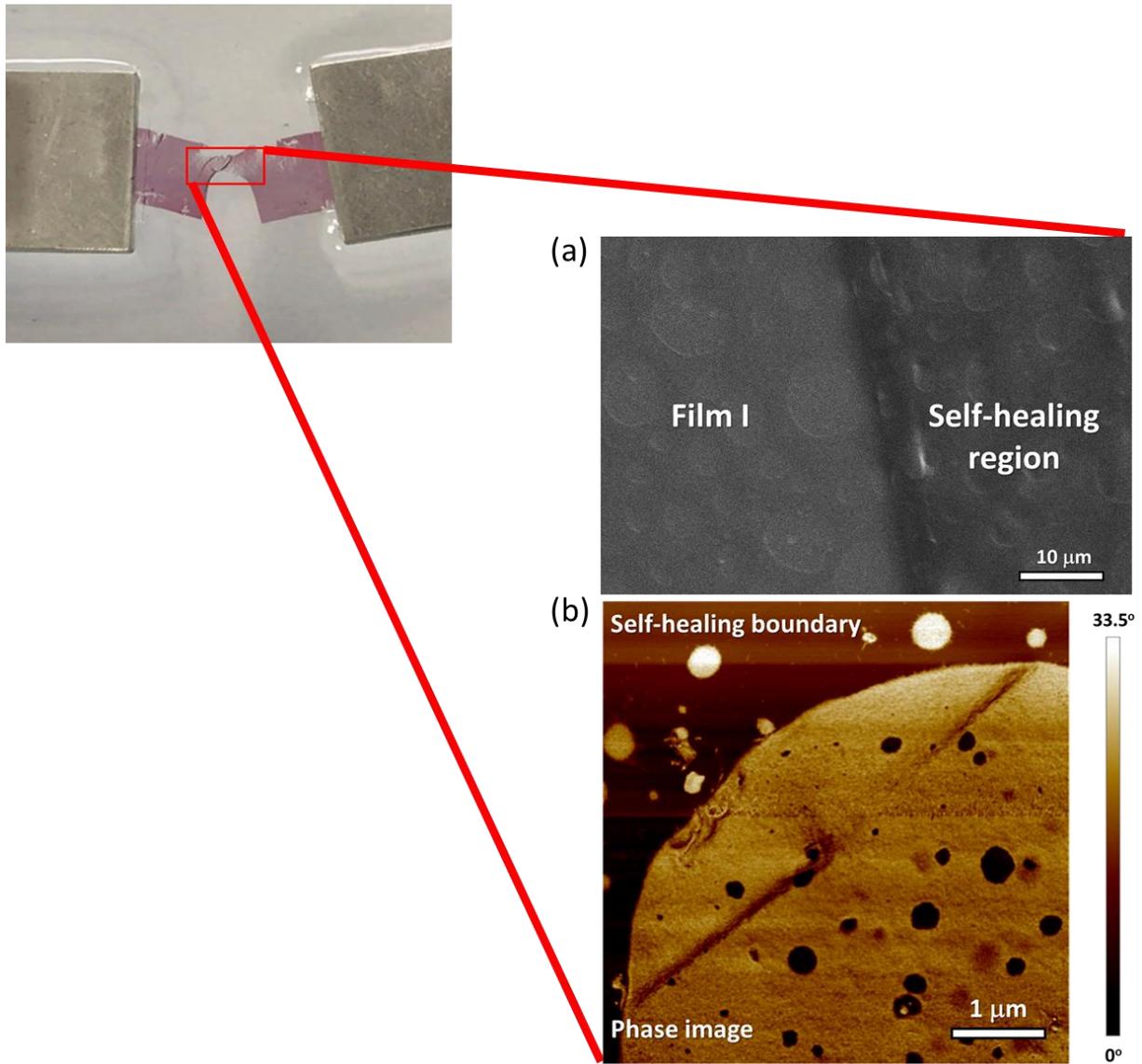


(圖 25)

(a)(b)(c)(d)有機薄膜經拉伸後自我修復



(圖 26)將有機薄膜自我修復處黏回基板



(圖 27)

(a) 電子掃描顯微鏡下的觀測有機薄膜，證實成功修復裂痕。

(b) 原子力顯微鏡下的觀測有機薄膜，證實成功修復裂痕。

柒、結論

- 一、但本次實驗我們發現用 P3HT 中摻合 PIB 彈性體做成的半導體，發現不用熱退火也有和傳統半導體有相同電子遷移率，故此種製造方式對降低成本，節能減碳有很大的助益。
- 二、我們做出的有機電晶體薄膜經添加彈性體後經過各種不同拉伸測試後其電晶體載子的流動性能都沒有受到顯著影響。
- 三、我們在電子掃描顯微鏡及原子力顯微鏡下觀察，我們做出的有機電晶體薄膜，置於水中後，成功達到拉伸後有自我修復裂痕的能力。
- 四、經過許多文獻的探討，若能在有機材質中加入一些能產生氫鍵的物質，電晶體有機薄膜就能產生良好的延展性，因為氫鍵屬於分子間的作用力，在拉扯時可以釋放拉力，而傳統電晶體矽材為共價鍵，一經拉扯時，沒有地方可以釋放這股拉力，故非常容易斷裂。
- 五、本次實驗，我們成功實測了有機薄膜電晶體自我修復的能力，但是未能檢測出自我修復後的電性，我希望自己能繼續研究下去，做出性能更好的可拉伸且自我修復的電晶體元件。

捌、參考資料及其他

- 一、Oh, J. Y.; Rondeau-Gagné, S.; Chiu, Y.-C.; Chortos, A.; Lissel, F.; Wang, G.-J. N.; Schroeder, B. C.; Kurosawa, T.; Lopez, J.; Katsumata, T.; Xu, J.; Zhu, C.; Gu, X.; Bae, W.-G.; Kim, Y.; Jin, L.; Chung, J. W.; Tok, J. B. H.; Bao, Z., Intrinsically stretchable and healable semiconducting polymer for organic transistors. *Nature* 2016, 539 (7629), 411-415.
- 二、Xu, J.; Wang, S.; Wang, G.-J. N.; Zhu, C.; Luo, S.; Jin, L.; Gu, X.; Chen, S.; Feig, V. R.; To, J. W. F.; Rondeau-Gagné, S.; Park, J.; Schroeder, B. C.; Lu, C.; Oh, J. Y.; Wang, Y.; Kim, Y.-H.; Yan, H.; Sinclair, R.; Zhou, D.; Xue, G.; Murmann, B.; Linder, C.; Cai, W.; Tok, J. B. H.; Chung, J. W.; Bao, Z., Highly stretchable polymer semiconductor films through the nanoconfinement effect. *Science* 2017, 355 (6320), 59.
- 三、Zhang, S.; Ocheje, M. U.; Luo, S.; Ehlenberg, D.; Appleby, B.; Weller, D.; Zhou, D.;

Rondeau-Gagné, S.; Gu, X., Probing the Viscoelastic Property of Pseudo Free-Standing Conjugated Polymeric Thin Films. *Macromolecular Rapid Communications* 2018, 39 (14), 1800092.

四、Zhang, S.; Cheng, Y.-H.; Galuska, L.; Roy, A.; Lorenz, M.; Chen, B.; Luo, S.; Li, Y.-T.; Hung, C.-C.; Qian, Z.; St. Onge, P. B. J.; Mason, G. T.; Cowen, L.; Zhou, D.; Nazarenko, S. I.; Storey, R. F.; Schroeder, B. C.; Rondeau-Gagné, S.; Chiu, Y.-C.; Gu, X., Tacky Elastomers to Enable Tear-Resistant and Autonomous Self-Healing Semiconductor Composites. *Advanced Functional Materials* n/a (n/a), 2000663.

五、陳秋炳、蔡易洲 (2019) 。**高一化學**。新北市:翰林出版

六、黃得時 (2016) 。**高三選修化學(下)**。新北市:龍騰出版社

七、陳竹亭 (2017) 。**高三選修化學(下)**。新北市:泰宇出版社

【評語】 052402

本作品以物理混合方式將彈性體與共軛高分子混合成具拉伸性及可導電的複合材料，且具有自修復功能，做成有機薄膜電晶體元件，可應用於穿戴式裝置。本作品以旋轉塗佈的技術，及有機材料可撓曲的特性，製作可拉伸且自我修復電晶體薄膜。這是個近年熱門的研究方向。非常具有吸引力及商業應用之價值。作者宜詳述何以選用 P3HT/PIB 與 DPP 系統進行研究，且對於其能有機會達到拉伸與修復自我之根據的背景資料有所說明。本研究方向有其意義，亦有實際應用潛力，本作品內容宜加強元件表現之實驗結果與解釋。作者宜蒐集相關文獻與本實驗結果進行比較。報告中雖證實有機薄膜電晶體自我修復能力，惟未檢測自我修復後電晶體的電性。圖表呈現宜參考正式學術論文或報告之格式，並清楚標識及提供數據的單位。

摘要

在科技進步的年代，電晶體成為了我們不可或缺的元件，然而一般電子設備中導體往往堅硬、彈性小又不可癒合、不好塑型，為了配合生物體的柔軟特性，並且以不浪費社會資源為目的，利用有機薄膜的優點，結合高分子溶液，探討是否有既可以拉伸且能自我修復的電晶體元件，並加以實際操作。

壹、研究動機

近日Samsung在消費電子展(CES)中發布了一款可折疊式的智慧手機，展現了現代電晶體的再進步，然而這款電晶體只限於在局部面積下摺疊，但並未能拉伸，而且當摺疊過多次時，容易發生損壞。假如能製造不但可折疊又能伸展，還可以自我修復的電晶體，並結合有機半導體的特殊特性，讓電子元件更輕薄，不易損壞，壽命更長更耐用，如此就能節省地球資源，未來再結合醫療與科技，使社會更加進步。

貳、研究目的

一、近年有機薄膜電晶體受到廣泛的注目，不同以往用無機材料所製作的電晶體，特別是在平面顯示器上，“無機材料製作比”有機材料製作”上遜色了很多，雖然有機材料電子遷移率偏低、工程穩定度不佳及熱穩定性不良，但是有機材料的優點有：**(1)可溶液製程 (2)易大面積製作 (3)低溫製程 (4)可製作於可撓性基板上 (5)成本低廉 (6)重量輕、體積小、耐衝擊**等。

二、本次實驗研究的主要目的為：

- (一) 探討熱退火製程對電晶體效能的影響
- (二) 探討當半導體薄膜在受應力下的電性影響
- (三) 製作“可拉深且自行修復”有機薄膜電晶體元件之研究
- (四) 探討可拉伸且自我修復有機薄膜電晶體於仿生科學及電子行動穿戴的應用

參、研究設備與器材

主要器材：



(圖1) 手套箱



(圖2) 旋轉塗料機

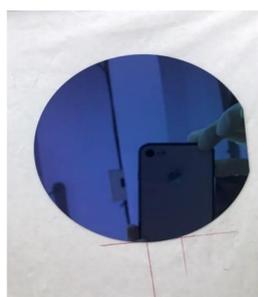


(圖3) 半導體測量儀

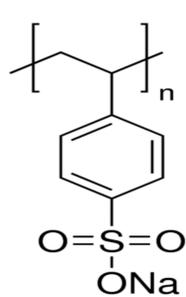


(圖4) 光學顯微鏡

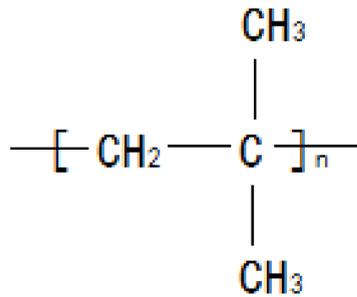
主要材料：



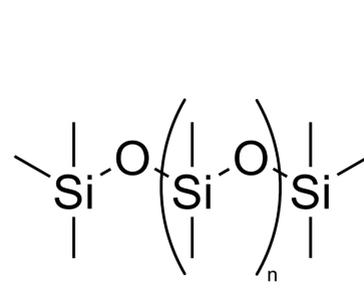
(圖5) 矽晶圓



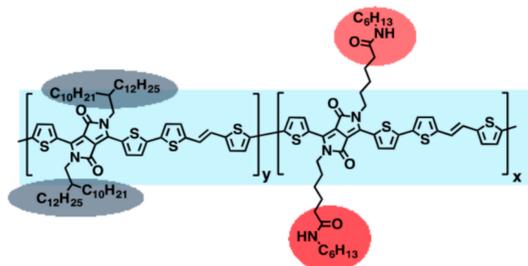
(圖6) 聚(4-苯乙炔磺酸鈉)



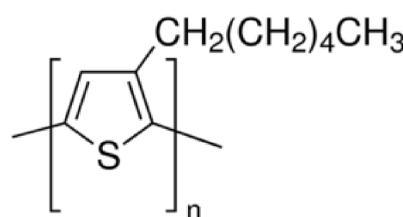
(圖7) 聚異丁烯



(圖8) 聚二甲基矽氧烷



(圖9) 側鏈富含醯胺基之DPP共聚合物



(圖10) 聚(3-己基噻吩-2,5-二基)

肆、研究過程與方法

一、先將經表面改質的矽晶圓(OST)切成適當大小(1.6 x 1.6 cm²)，高分子半導體拉伸溶液選用DPP、彈性體PIB。

二、配置溶液：

(一) 高分子半導體溶液：

將P3HT和彈性體PIB以重量比2:3混和並溶於1 ml無水甲苯，以80°C加熱1小時。

(二) 拉伸溶液：

先分別將DPP和PIB以重量比2:3混和溶於1ml氯苯，再以90°C加熱1小時。

(三) 自我修復高分子溶液：

先分別將DPP和PIB以重量比2:3混和溶於1ml氯苯，以90°C加熱1小時。



(圖11) 以微量吸管吸取溶液



(圖12) 塗佈溶液



(圖13) 此為配置溶液



(圖14) 加熱拉伸溶液

三、半導體層製備 (P3HT+PIB):

接著把矽晶圓放置於手套箱內旋轉塗料機的板上，以微量吸管抽取 150 μl 拉伸溶液及高分子半導體溶液，分別放在基板上，靜置60秒後，再以1000 rpm 旋轉塗佈60秒，再放於加熱板上以真空罩抽取真空加熱120°C，並將一部分退火1小時。

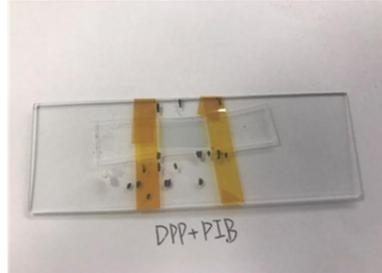
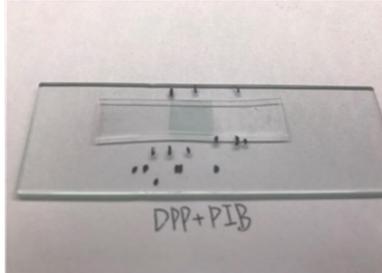
四、拉伸半導體膜製備

(一) 製作PDMS:

將(A劑)彈性樹脂與(B劑)交聯劑分別以15:1調製，並迅速攪拌成乳白狀，倒入模具中，靜置1小時，然後以80°C過夜加熱。

(二) 再將先塗佈好在矽晶圓上的半導體膜，取適量PDMS薄膜，輕輕的覆蓋於矽晶圓上(不可產生氣泡，以免撕取後高分子溶液無法附著在PDMS薄膜上)，快速撕取，即完成初步軟式半導體。

(a) (b)



五、拉伸:

將初步軟式半導體放置於玻片上，進行拉伸，分別將有摻入彈性體高分子薄膜以及純DPP高分子薄膜，各自皆拉伸0%、25%、50%、75%、100%，拉伸完後(圖15)，將其各自在分別貼於新的矽晶圓上。

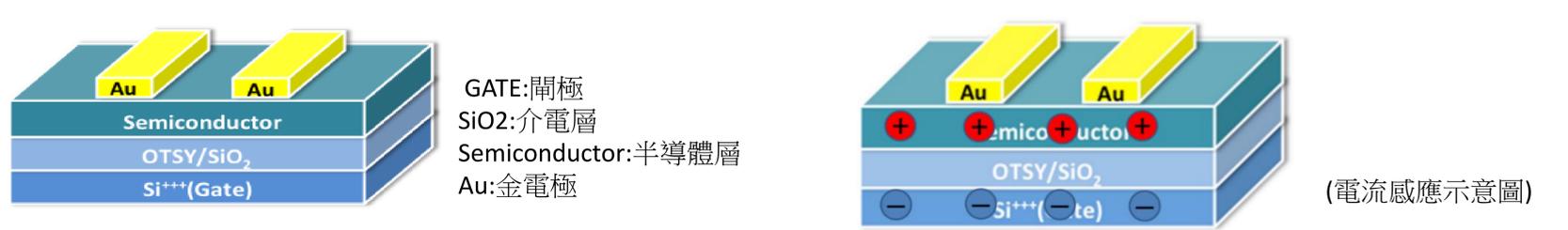
(圖15)

(a) 將轉印後的半導體薄膜放置於玻片上

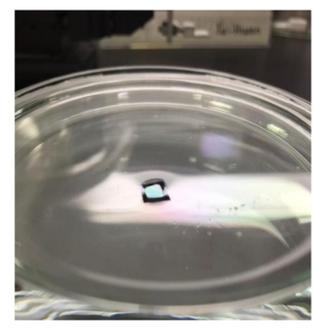
(b) 各自皆拉伸0%、25%、50%、75%、100%

六、將其貼上蒸鍍器，並放置於蒸鍍機中，鍍上電極。
 七、將電晶體上層部分小角半導體層與介電層刮除。
 八、量測製作完的電晶體電性，在光學顯微鏡下，將探針分別放置於閘極上與兩個金電極上，利用半導體量測儀觀察電流。

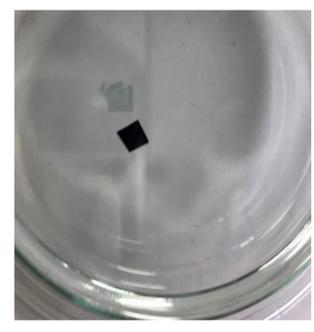
九、自我修復半導體膜製備：
 把矽晶圓放置於旋轉塗料機的板面上，以微量吸管抽取 150 μ l Poly(sodium 4-styrenesulfonate) solution 聚(4-苯乙烯磺酸鈉) (PSS) 溶液，分別放在基板上以 10s, 0 rpm ; 5s, 500 rpm ; 10s, 2000 rpm，再以 80°C 加熱半小時烤乾，目的是要去除水分，因為我們要放進手套箱。再將自我修復高分子溶液塗佈於上，並完成自我修復半導體薄膜。



十、放入水中，等待高分子薄膜與矽晶圓分離，再將2片薄膜以物理方式擠壓，自我修復高分子薄膜。(圖16) (圖17)



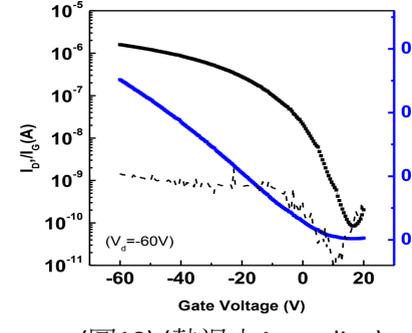
(圖16) 等待高分子薄膜與矽晶圓分離



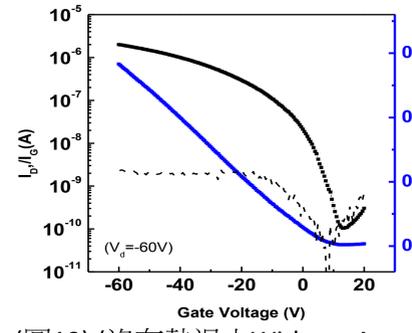
(圖17) 高分子薄膜與矽晶圓分離

伍、研究結果

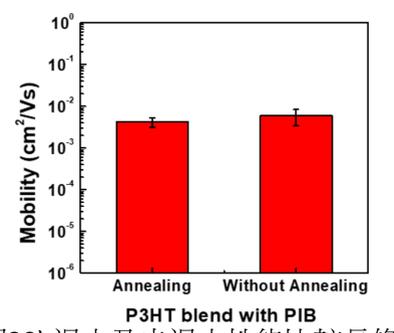
一、一般傳統半導體製成，通常需要熱退火，達使半導體能有更好的電子遷移率。但我們將P3HT中摻入PIB彈性體後，發現不管是否有經退火程序，都可達到差不多的電子遷移率，是故能減少製作的時間以及熱能的釋放(圖18) (圖19) (圖20)。



(圖18) (熱退火Annealing)



(圖19) (沒有熱退火Without Annealing)



(圖20) 退火及未退火性能比較長條圖

(表1) 退火及未退火性能比較:

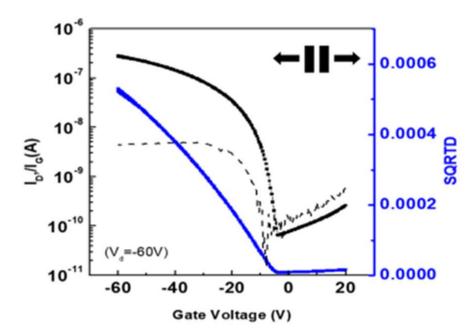
	最大載子遷移率	平均載子遷移率	電流開關比	門檻電壓
Annealing	4.60E-03	4.23E-03	2.17E+04	2.54
Without Annealing	7.08E-03	5.84E-03	2.98E+04	5.40

二、我們分別測量拉伸0%、25%、50%、75%、100%的拉伸溶液製程的電晶體之性能。

(表2) 拉伸0%下，各點性能:

0%	W/L	Max mobility	Average Mobility	on/off	Vt_sat
point 1	20	1.64E-03	1.35E-03	5.8E+03	-1.92
point 2	20	1.73E-03	1.42E-03	4.4E+03	-2.08
point 3	20	1.56E-03	1.40E-03	2.2E+04	-4.10
point 4	20	1.59E-03	1.43E-03	2.2E+04	-4.29
point 5	20	1.49E-03	1.43E-03	5.1E+03	-6.45
average	20	1.60E-03	1.41E-03 ± 3.28E-5	1.18E+04	-3.77

0%拉伸下，其中一點數據:

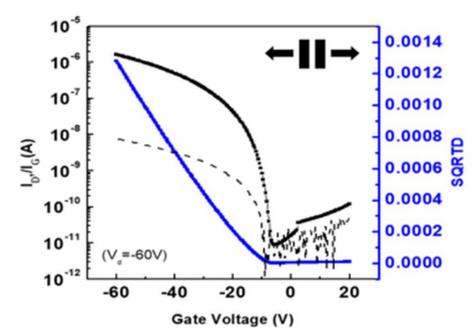


(圖21) 0%拉伸下，其中一點數據圖

(表3) 拉伸25%下，各點性能:

25%	W/L	Max mobility	Average Mobility	on/off	Vt_sat
point 1	20	4.82E-03	9.86E-04	2.3E+05	-10.96
point 2	20	7.23E-03	4.02E-03	7.3E+05	-7.21
point 3	20	7.89E-03	3.48E-03	5.3E+06	-9.11
point 4	20	7.90E-03	3.64E-03	1.8E+05	-9.27
point 5	20	8.11E-03	3.35E-03	1.0E+07	-8.97
average	20	7.19E-03	3.09E-03 ± 1.2E-03	3.29E+06	-9.10

25%拉伸下，其中一點數據:

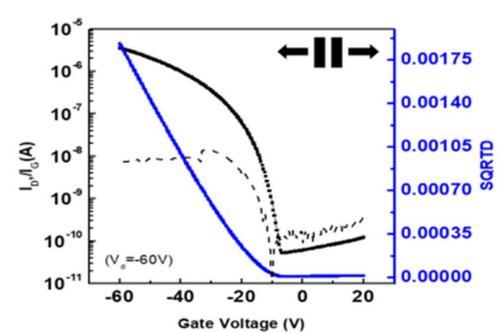


(圖22) 25%拉伸下，其中一點數據圖

(表4) 拉伸50%下，各點性能:

50%	W/L	Max mobility	Average Mobility	on/off	Vt_sat
point 1	20	1.93E-02	7.90E-03	3.8E+04	-8.24
point 2	20	1.85E-02	6.06E-03	5.0E+04	-9.85
point 3	20	2.80E-02	3.93E-03	6.4E+04	-9.04
point 4	20	1.84E-02	5.78E-03	6.8E+04	-10.11
point 5	20	1.78E-02	5.69E-03	3.0E+04	-10.16
average	20	2.04E-02	5.87E-03 ± 1.4E-04	5.00E+04	-9.48

50%拉伸下，其中一點數據:

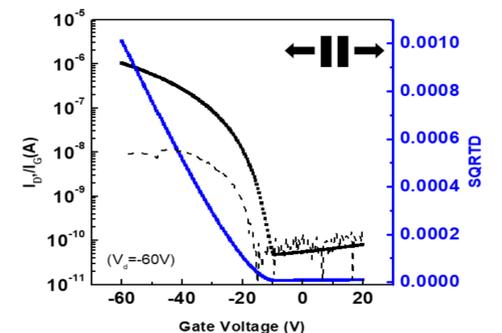


(圖23) 50%拉伸下，其中一點數據圖

(表5) 拉伸75%下，各點性能:

75%	W/L	Max mobility	Average Mobility	on/off	Vt_sat
point 1	20	5.69E-03	2.61E-03	1.3E+04	-8.34
point 2	20	6.45E-03	1.40E-03	1.9E+04	-11.14
point 3	20	5.97E-03	1.35E-03	2.2E+04	-11.49
point 4	20	5.64E-03	6.60E-04	1.8E+04	-12.57
point 5	20	5.14E-03	5.68E-04	5.2E+04	-12.96
average	20	5.78E-03	1.32E-03 ± 0.8E-03	2.49E+04	-11.30

75%拉伸下，其中一點數據:



(圖24) 75%拉伸下，其中一點數據圖

(表6)拉伸100%下，各點性能:

	W/L	Max mobility	Average Mobility	on/off	Vt_sat
100%					
point 1	20	8.02E-03	4.11E-03	2.0E+04	-9.47
point 2	20	7.80E-03	3.79E-03	2.5E+04	-10.44
point 3	20	6.34E-03	1.93E-03	4.1E+04	-11.76
point 4	20	7.17E-03	2.43E-03	2.8E+04	-11.52
point 5	20	8.75E-03	3.13E-03	5.0E+05	-11.07
average	20	7.62E-03	3.08E-03±0.9E-03	1.22E+05	-10.85

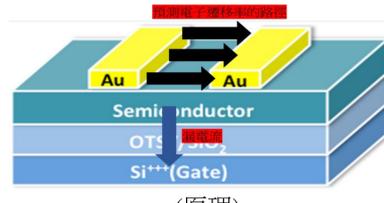
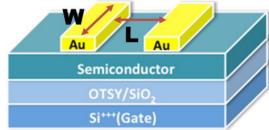
(表7)拉伸0%、25%、50%、75%、100%下，各性能比較:

	W/L	Max mobility	Average Mobility	on/off	Vt_sat
0%	20	1.60E-03	1.41E-03±3.28E-05	1.18E+04	-3.77
25%	20	7.19E-03	3.09E-03±1.2E-03	3.29E+06	-9.10
50%	20	2.04E-02	5.87E-03±1.4E-03	5.00E+04	-9.48
75%	20	5.78E-03	1.32E-03±0.8E-03	2.49E+04	-11.30
100%	20	7.62E-03	3.08E-03±0.9E-03	1.22E+05	-10.85

陸、討論

一、一般場效有機薄膜電晶體會透過熱退火的方式來增加分子間的排列，增加結晶度，進而提升元件效能，但在我們的研究結果發現經熱退火處理的原件和未經熱退火處理的原件可以達到一樣的效能，維持在同一個級距當中。其原因是因為導入了絕緣的彈性體，造成相分離，使得共軛高分子排列更加密集，這樣可以減少熱能，但卻可以達到一樣的效果。

L:通道長度
W:通道寬度
C_i:閘極介電層每單位面積電容
V_t:臨界電壓
μ:場效載子遷移率



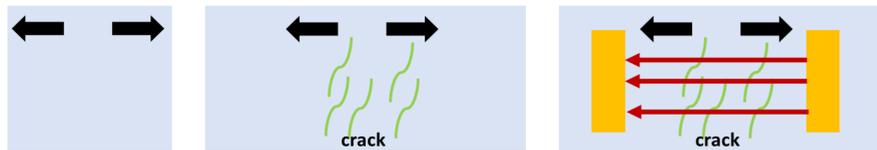
(原理)

載子遷移率 μ_{sat} (mobility): 在外加電場的影響下，電子或電洞在導體或半導體中傳輸的能力，即是載子遷移率(mobility)。臨界電壓(V_{TH})為驅動元件運作所需的最低電壓，操作電壓需要超過臨界電壓才能使驅動元件，正常運作，所以臨界電壓越低，代表元件所需耗的功越少。

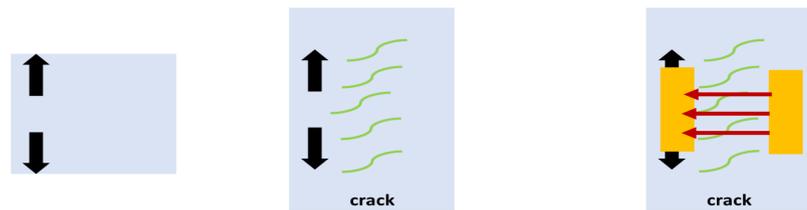
二、透過實驗數據可以發現我們的材料適合製作有機薄膜電晶體，此外我們透過混入彈性體增加薄膜的可拉伸性。

三、我們分別製備在拉伸量為0%,25%,50%,75%100%的半導體膜將這些拉伸薄膜，利用轉印和熱蒸鍍的方式完成電晶體的製備。經過量測發現，其電性不會因為受到拉伸比例的影響，而下降(其拉伸比例定義為 $strain(\%) = (L-L_0)/L_0 \times 100\%$)。

四、本次只測試水平方向受各應力下的影響，因為受到影響較大的水平拉伸都可以成功，那麼我們可推測垂直拉伸也不會受到拉力而有太大的影響。(圖27、28)

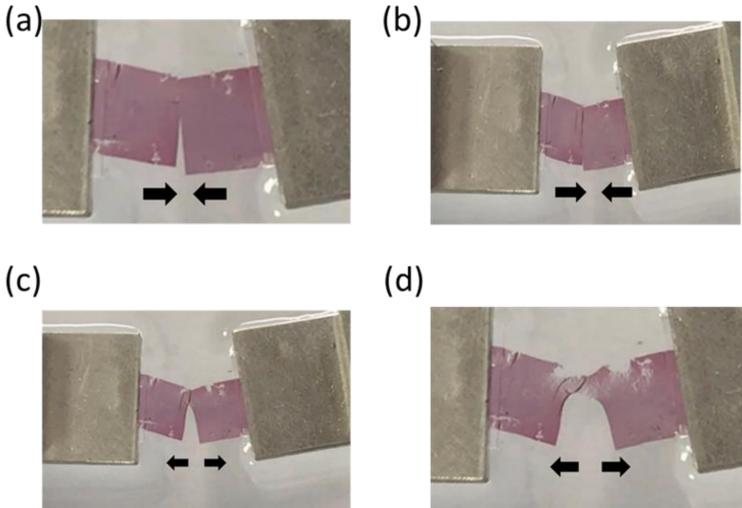


(圖27)水平拉伸意識圖



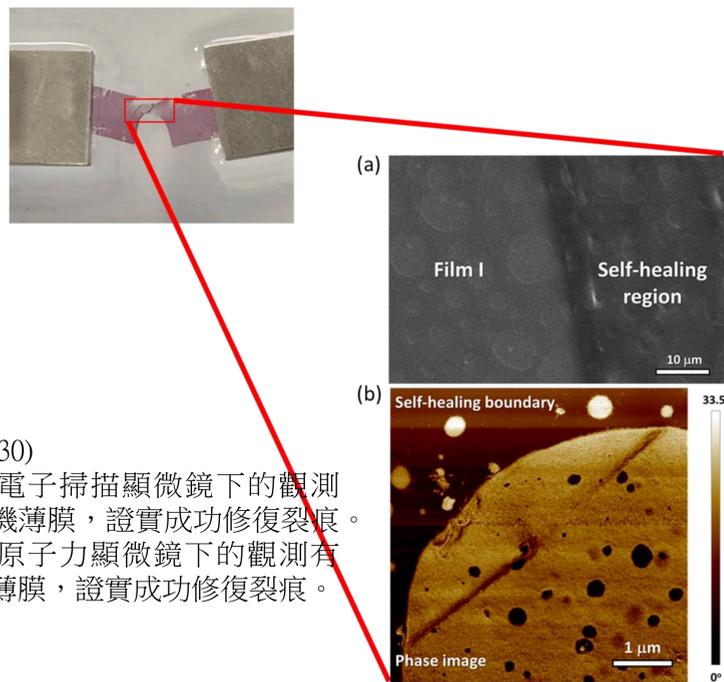
(圖28)垂直拉伸意識圖

五、我們將兩片自我修復溶液薄膜置於水中，並使他們靠在一起，發現他們不一會兒，便黏在一起，證實其真的有自我修復能力。(圖29、30)



(圖29)

(a)(b)(c)(d)有機薄膜經拉伸後自我修復



(圖30)

(a) 電子掃描顯微鏡下的觀測有機薄膜，證實成功修復裂痕。
(b) 原子力顯微鏡下的觀測有機薄膜，證實成功修復裂痕。

柒、結論

一、但本次實驗我們發現用P3HT中摻合PIB彈性體做成的半導體，發現不用熱退火也有和傳統半導體有相同電子遷移率，故此種製造方式對降低成本，節能減碳有很大的助益。

二、我們做出的有機電晶體薄膜經添加彈性體後經過各種不同拉伸測試後其電晶體載子的流動性能都沒有受到顯著影響。我們在電子掃描顯微鏡及原子力顯微鏡下觀察，我們做出的有機電晶體薄膜，置於水中後，成功達到拉伸後有自我修復裂痕的能力。

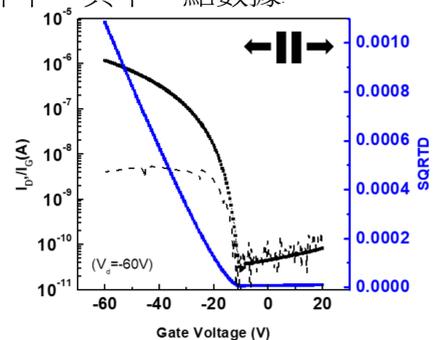
三、經過許多文獻的探討，若能在有機材質中加入一些能產生氫鍵的物質，電晶體有機薄膜就能產生良好的延展性，因為氫鍵屬於分子間的作用力，在拉扯時可以釋放拉力，而傳統電晶體矽材為共價鍵，一經拉扯時，沒有地方可以釋放這股拉力，故非常容易斷裂。

四、本次實驗，我們成功實測了有機薄膜電晶體自我修復的能力，但是未能檢測出自我修復後的電性，我希望自己能繼續研究下去，做出性能更好的可拉伸且自我修復的電晶體元件。

捌、參考資料

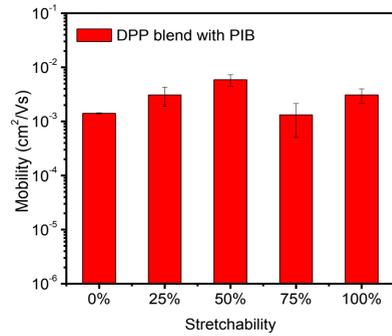
- Oh, J. Y.; Rondeau-Gagné, S.; Chiu, Y.-C.; Chortos, A.; Lissel, F.; Wang, G.-J. N.; Schroeder, B. C.; Kurosawa, T.; Lopez, J.; Katsumata, T.; Xu, J.; Zhu, C.; Gu, X.; Bae, W.-G.; Kim, Y.; Jin, L.; Chung, J. W.; Tok, J. B. H.; Bao, Z., Intrinsically stretchable and healable semiconducting polymer for organic transistors. Nature 2016, 539 (7629), 411-415.
- Xu, J.; Wang, S.; Wang, G.-J. N.; Zhu, C.; Luo, S.; Jin, L.; Gu, X.; Chen, S.; Feig, V. R.; To, J. W. F.; Rondeau-Gagné, S.; Park, J.; Schroeder, B. C.; Lu, C.; Oh, J. Y.; Wang, Y.; Kim, Y.-H.; Yan, H.; Sinclair, R.; Zhou, D.; Xue, G.; Murmann, B.; Linder, C.; Cai, W.; Tok, J. B. H.; Chung, J. W.; Bao, Z., Highly stretchable polymer semiconductor films through the nanoconfinement effect. Science 2017, 355 (6320), 59.
- Zhang, S.; Ocheje, M. U.; Luo, S.; Ehlenberg, D.; Appleby, B.; Weller, D.; Zhou, D.; Rondeau-Gagné, S.; Gu, X., Probing the Viscoelastic Property of Pseudo Free-Standing Conjugated Polymeric Thin Films. Macromolecular Rapid Communications 2018, 39 (14), 1800092.
- Zhang, S.; Cheng, Y.-H.; Galuska, L.; Roy, A.; Lorenz, M.; Chen, B.; Luo, S.; Li, Y.-T.; Hung, C.-C.; Qian, Z.; St. Onge, P. B. J.; Mason, G. T.; Cowen, L.; Zhou, D.; Nazarenko, S. I.; Storey, R. F.; Schroeder, B. C.; Rondeau-Gagné, S.; Chiu, Y.-C.; Gu, X., Tacky Elastomers to Enable Tear-Resistant and Autonomous Self-Healing Semiconductor Composites. Advanced Functional Materials n/a (n/a), 2000663.
- 陳秋炳、蔡易洲 (2019)。高一化學。新北市:翰林出版
- 黃得時 (2016)。高三選修化學(下)。新北市:龍騰出版社
- 陳竹亭 (2017)。高三選修化學(下)。新北市:泰宇出版社

100%拉伸下，其中一點數據



(圖25) 100%拉伸下，其中一點數據圖

拉伸0%、25%、50%、75%、100%下，各性能比較長條圖:



(圖26)拉伸0%、25%、50%、75%、100%下，各性能比較長條圖