

跨領域永續研究整合型計畫：

111 臺灣國立大學系統年輕學者創新性合作計畫執行成果報告

申請單位	國立中興大學化學工程系
總主持人	黃智峯 博士
總計畫名稱 (中)	可降解型電子紙之製作整合及效能分析(I)
總計畫名稱 (英)	Integrating the Fabrications of Degradable ePapers and Performance Evaluations (I)
子計畫主持人	石健忠 博士/雲林科技大學化學工程與材料工程系 游博文 博士/彰化師範大學物理系
中文摘要	<p>1961 年杜邦公司首次推出聚醯亞胺(Polyimide (PI))，因聚醯亞胺耐熱、抗侵蝕及良好介電性能特性，在電子及半導體領域中有非常多的應用。一般而言，電子元件的基板占了 90%以上的體積，因此首要策略是針對可降解的基板開發出相對應的加工製程以製作場效應電晶體；電晶體是現代電子電路的基礎，透過電路的組合便可扮演訊號傳輸、放大及記憶等角色。本整合型計畫中，子計畫 1 使用二酸酐單體，搭配不同結構之二胺單體，比較其熱性質及機械性質差異性，並導入可裂解之化學結構。子計畫 2，則先合成高性能的共軛高分子(PDPP-2T)，製備出高性能且具有可撓特性的有機薄膜電晶體(Organic thin film transistor (OTFT))。子計畫 3 以兆赫時域解析頻譜系統(Terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS))為核心，進行跨領域整合研究可降解式電子紙，成功發展出探測聚合物分子樣品的技術，感測能力目前已經將兆赫消逝場整合脫水環化製程，成功辨識聚醯胺酸高分子、聚醯亞胺高分子的極性差異，預期亦可快速辨識各式材料或元件的內部材料的降解或是有任何造成極性的變化，大幅減少材料檢測成本與時間。</p>
英文摘要	<p>In 1961, DuPont first introduced polyimide (PI), which has many applications in electronics and semiconductors because of its heat resistance, erosion resistance and good dielectric properties. Generally speaking, the substrate of electronic components accounts for more than 90% of the volume, so the first strategy is to develop a corresponding processing process for degradable substrates to make field-effect transistors; Transistors are the basis of modern electronic circuits, and can play the role of signal transmission, amplification and memory through the combination of circuits. In this integrated NUST plan, <u>Sub-Project 1</u> uses dianhydride monomers with diamine monomers of different structures to compare their thermal and mechanical properties, and introduce a chemical structure that can be cleaved. <u>Sub-Project 2</u> is to synthesize high-performance conjugated polymers (PDPP-2T) to prepare high-performance organic thin film transistors (OTFTs) with flexible properties. <u>Sub-Project 3</u> is centered on the terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS), carry out cross-field integrated research on degradable electronic paper, successfully develop the technology of detecting polymer molecular samples, this sensing ability has now integrated the megahertz vanishing field into the dehydration and cyclization process, successfully identified the</p>

	<p>polarity differences of polyamic acid and polyimide, and is expected to quickly identify various materials or components degradation, significantly reducing molecular detection cost and time.</p>
執行方法及步驟	<p>[子計畫 1]:</p> <p>PI 材料由兩階段反應而成，由芳香二酸酐單體和不同二胺進行聚縮合反應先形成聚醯胺酸(Polyamic acid (PAA))前驅物，之後加熱固化脫水成聚醯亞胺，執行方法及步驟條列如下：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 先將二胺溶於極性非質子溶劑，再將二酸酐加入進行反應形成高分子量的 PAA。 2) 將聚醯胺酸亞醯胺化(熱醯胺化)，脫水環化生成 PI。 3) 加熱方式大都採用梯度升溫方式，此方式是利用固定升溫速率達到設定溫度後，持溫一段時間再升溫並持溫，以達到所設定之溫度。 <p>[子計畫 2]:</p> <p>OTFT 依據半導體層跟電極的接觸方式可略分為兩種結構：頂接觸式(Top contact (TC))結構及底接觸式(Bottom contact (BC))結構。頂接觸式一般是先在絕緣層上進行高分子主動層的塗佈，其後才進行金屬源極/汲極之蒸鍍，較常使用的方式是以金屬遮罩來達成圖案化的效果。在 BC 結構裡，金屬源極/汲極是先製作，高分子主動層最後沉積，因此源極/汲極可採用一般黃光微影的方式定義，相對於 TC 結構較有發展小尺寸元件的潛力，但於此結構中，高分子主動層材料在源極/汲極電極與有機半導體之接觸界面附近成膜品質較差，結晶性亦不均勻，使得元件電性大大低於 TC 結構元件，因此在初期的驗證，我們優先採取 TC 結構製作 OTFT。以 poly(styrene-butadiene-styrene) (SBS)作為絕緣層，SBS 本身為橡膠材料，具有極佳的機械性質，此外高分子的主鏈當中帶有未反應的雙鍵，選用適當的光起始劑及交聯劑便可反應，製備出低漏電的絕緣材料先將 SBS 以甲苯進行溶解(40 mg/mL)，再加入 3wt% 的光起始劑 benzoyl peroxide 以及 3wt% 的交聯劑 pentaerythritol tetra(3-mercaptopropionate)，再旋轉塗佈於 PEDOT:PSS 之上，之後將薄膜以 300 mJ/cm² 的紫外線進行交聯，再以 150 °C 熱處理 15 分鐘即可得到絕緣層，最後將元件透過金屬遮罩蒸鍍金屬來達成源極/汲極圖案化。</p> <p>[子計畫 3]:</p> <p>選擇兩種途徑來取得彩帶介質兆赫波的消逝場，第一途徑是發展電晶體常用的指狀電極之金屬平面結構，第二途徑是發展發展低成本、零製程、免基板的立體金屬結構，區別金屬基板中的非金屬區域，可產生彩帶介質兆赫波的消逝場。</p>
成果與績效	<p>◆整合團隊執行 2022 臺灣國立大學系統年輕學者創新性合作計畫建立平台之產出成果：</p> <p>[子計畫 1]:</p>

我們嘗試將幾種市售二酸酐與二胺單體進行不同組合之共聚，以確認何種組成最適合之成膜性佳之基材，由 Fig. 1-1 可知，我們所嘗試之組合，皆可合成具良好成膜性、可撓性之聚醯亞胺。

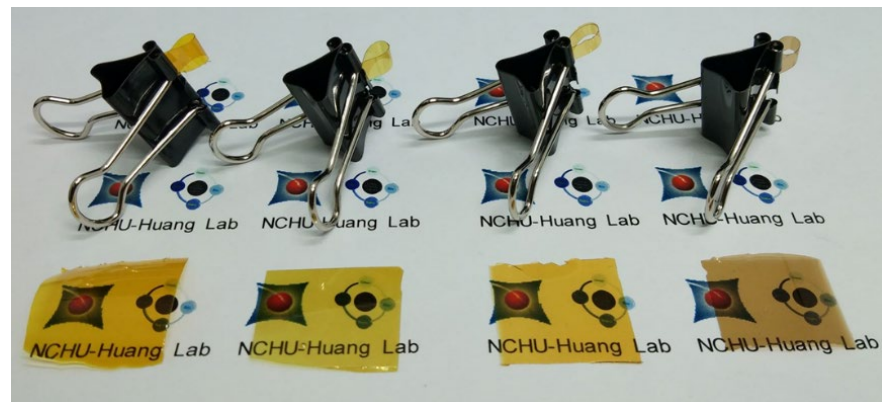


Fig. 1-1. 多種聚醯亞胺薄膜外觀。

Fig. 1-2 之紅外光譜儀(FTIR)分析中，可以看到在原本一級胺的位置 3180 cm^{-1} 與 3350 cm^{-1} 轉化為二級胺 3300 cm^{-1} ，與在 1656 cm^{-1} 的位置有酯基的生成，由此推斷成功進行醯胺化反應。

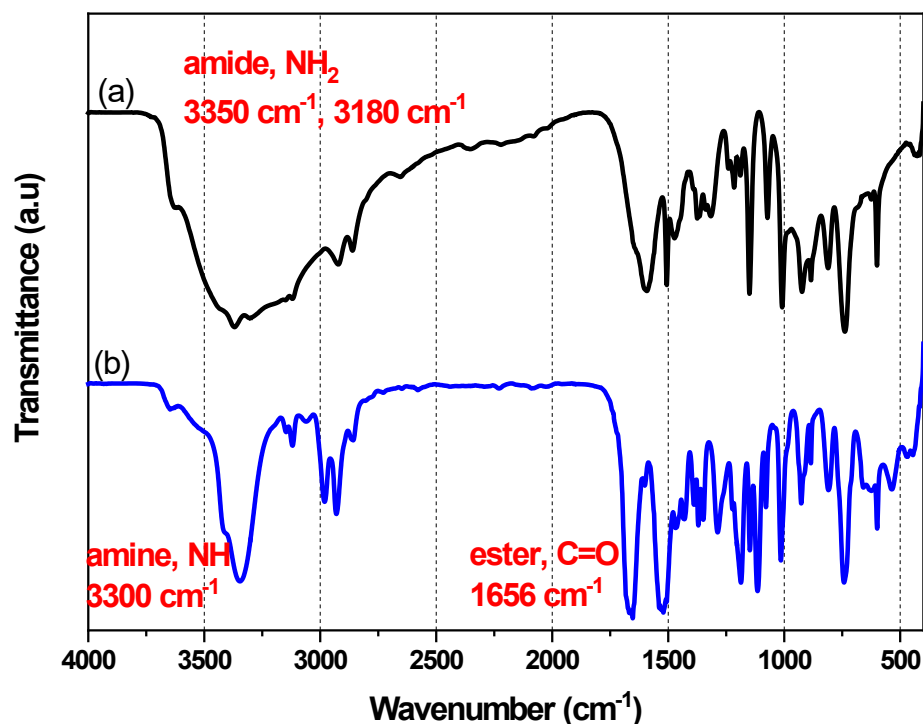


Fig. 1-2. (a) 前驅物與(b) PI 之紅外光譜儀分析圖。

接著我們進行 PI 與金屬薄膜之接著測式，如圖 Fig. 1-3 所示，我們以 TAHQ 與 ODA 組成之 PI 薄進行金屬薄膜之附著，以 KOH 浸泡五分鐘後，可得一附著均勻之金屬薄膜，顯示其於製作元件之高度相容性。

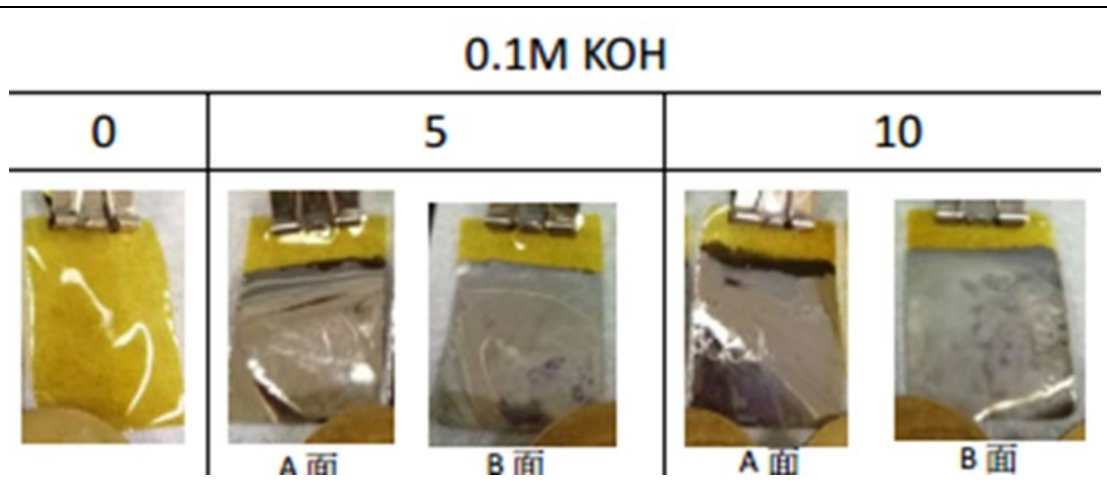
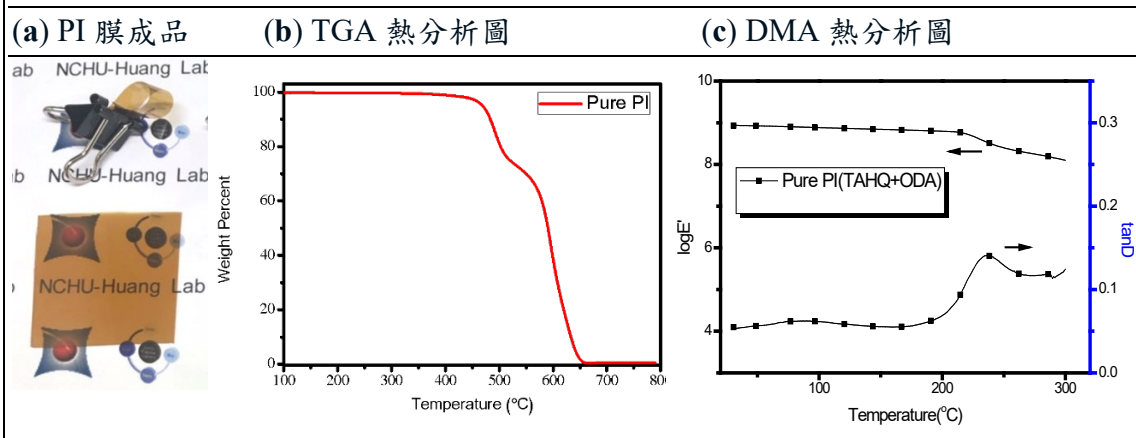


Fig. 1-3. PI 與金屬薄膜之附著外觀圖。

如表 **Tab. 1-1a** 所示，我們製作之 PI 薄膜有良好的再現性，展現可大面積成膜與可撓曲性。如表 **Tab. 1-1b** 所示，由以 TGA 的結果，比較 Pure PI-200 °C 逐步升溫到，PI-達到 200 °C 時就達到完全閉環的效果，並且 PI 的熱性質會跟市售的 Kapton 相似，熱安定性皆可達約 500 °C。此延伸研究為我們可額外摻入熱安定性較低或是分子量較小之添加劑，利用熱重損失的差異，加熱到 200~300 °C 可即時 (in-situ) 成微孔，換句話說，如果想要增加 PI 的孔洞可以藉著控制添加劑的固含量來達成。如表 **Tab. 1-1c** 所示，動態機械分析儀(DMA)探討 PI 膜之熱性質(如：玻璃轉移溫度(T_g))及機械強度(如：模量、 $\tan \delta$)，Pure PI 的 T_g 約為 250 °C、模量可達 10^9 MPa、 $\tan \delta$ 約為 0.15 左右，顯示成功製備高耐熱性、高機械性質之可撓曲材料 PI 薄膜。

Tab. 1-1. PI 之合成與物理性質分析。



綜合以上之(a) 外觀、(b) 熱性質、(c) 機械性質，子計畫 1 合成之聚醯亞胺具良好的機械及耐熱性質，將應用於後續子計畫之半導體元件領域。

[子計畫 2]:

主動層材料採用 PDPP-2T，其合成路徑以及相關鑑定如 Fig. 2-1 所示，所合成出的高分子分子量約為 30 萬，PDI 接近 2，Fig. 2-2 為其 UV/Vis 吸收圖譜，主要吸收峰落在 730 nm，顯示出所合成的高分子與文獻相符，適合作為電晶體的主動層。為了發展出能在可撓曲 PI 基板上製作的接觸式有機薄膜電晶體，相對應的閘極和絕緣層選擇以及製作方法是本計畫的重點。導電閘極是選用 PEDOT:PSS，先將 PEDOT:PSS (PH1000) 水溶液添加 5wt% 的 DMSO 增加其導電性，再加入 5wt% 的界面活性劑減低表面張力，便可以旋轉塗佈的方式沉積於可降解 PI 基板，所沉積的導電高分子再以 150 °C 下熱處理 15 分鐘增加和 PI 基板的貼合性，所形成之電極片電阻約為 500 Ω，適合作為閘極使用。

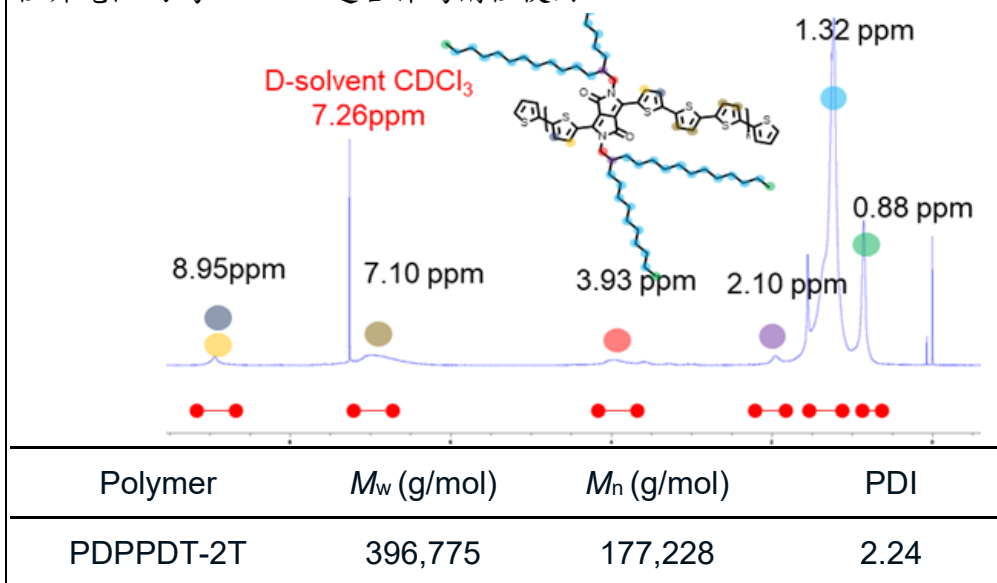


Fig. 2-1. 共軛高分子之 NMR 結構及分子量鑑定。

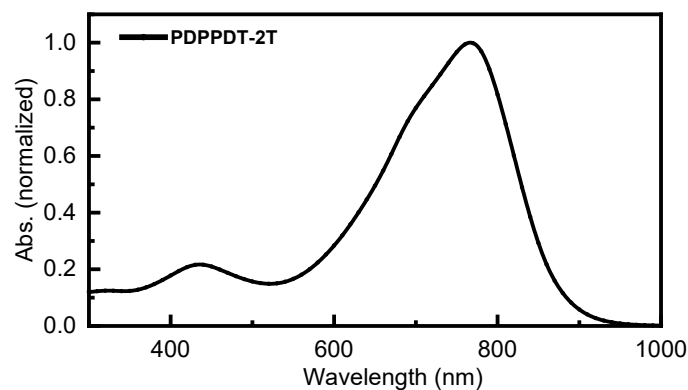


Fig. 2-2. 共軛高分子之 UV/Vis 吸收圖譜。

OTFT 使用聚合物閘極絕緣層是非常適合的選擇，因為其具備低溫及溶液製程等製程相容特性，一般常見的絕緣層 poly(4-vinylphenol) (PVPh) 搭配交聯劑 poly melamine-co-formaldehyde (PMCF)，以旋轉塗佈的方式沉積，再經高溫烘箱退火進行交聯，最後形成可使用的閘極絕緣層。交聯過程需高溫長時的反應，其不僅不利於塑膠基板的使用外，對於有機薄膜電晶體的製程成本也是一項考驗，因此對

於絕緣層的控制是門重要的課題。所製備的元件如 **Fig. 2-3** 所示。**Fig. 2-4** 是針對元件半導體層所進行的表面分析，從 GIWAX 分析可知薄膜具有良好的結晶排列，同時 AFM 分析其表面也是相當平整，平均粗糙度約為 1.2 nm，這方面得益於子計畫一所生產的可降解 PI 具有相對低的粗糙度，適合作為軟性的基板材料。

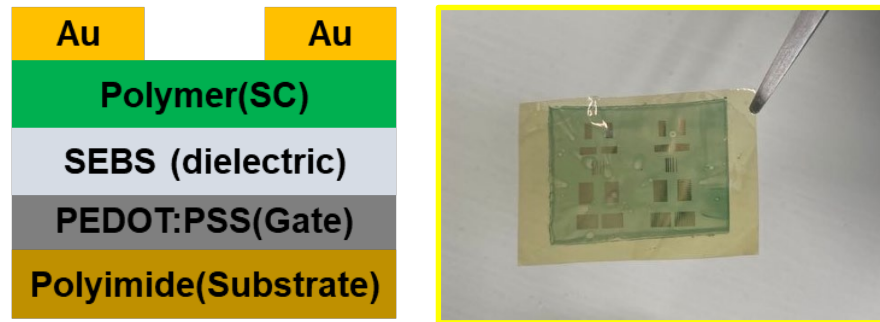


Fig. 2-3. 電晶體結構示意圖及於可降解基板製作之元件。

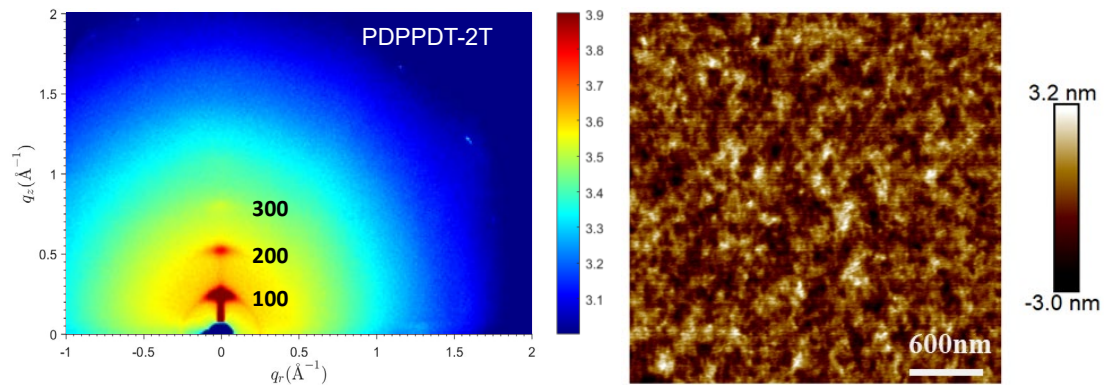


Fig. 2-4. 於可降解基板上之共軛高分子 GIWAX 分析及 AFM 表面形貌。

Fig. 2-5a 為所製備的可撓式 OTFT 的輸出曲線，元件的電洞遷移率大於 $0.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，開關電流比大於 10^4 ，且具有大約 10^{-9} 的關態電流，元件性能說明本製程所開發出的介電層具有極佳的絕緣效果能阻止漏電流的產生，且表面平坦適合高分子電晶體的生長。**Fig. 2-5b** 為在不同的彎曲角度下，元件亦可保持極佳的穩定性，我們選定彎曲半徑在 12 mm 下進行疲勞度測試，結果顯示在超過 500 次的彎曲循環後，元件仍可保有相同的遷移率，以上成果說明此部份已建立起可撓曲基板的電晶體製作工藝，順利達成計畫第一年的目標，未來此加工技術可持續拓展至可降解半導體，實現整體可降解之電子紙。

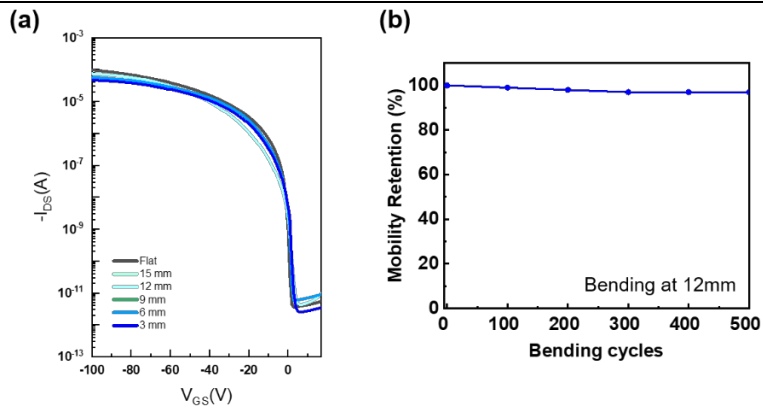


Fig. 2-5. (a)電晶體於不同彎曲半徑下的輸出曲線及(b) 在固定彎曲半徑 12 mm 下之疲勞測試。

[子計畫 3]：

Figs. 3-1a、3-1b 分別說明此研究使用金屬指狀電極平面結構之示意圖與其元件照片，當旋轉兆赫電場與金屬指狀電極軸向之間的角度 θ_{rot} 時，實驗觀察兆赫時域電波的變化(Fig. 3-1c)，根據振幅峰值時間位置的變化趨勢，如 Fig. 3-1c 黑色虛線所示，可發現時間波形提前的現象，此為金屬軸向與電場平行的情況($\theta_{rot}=90^\circ$)，相當於是橫向電波(transverse electric wave (TE wave))的空間配置，這振幅對應於橫向磁波的波導模態(transverse magnetic wave (TM wave))而言($\theta_{rot}=0^\circ$)，具有最低的振幅，根據電磁波理論說明，證實此為兆赫波消逝場穿透現象，目前所使用的基板為 $20\ \mu\text{m}$ 厚的 PI 彩帶介質，未來可以換成所要發展的可降解聚合物，這消逝場為拘束在金屬狹縫間，且由聚合物基板的分子偶極矩所形成的輻射，所以未來可以根據兆赫消逝場的相位、振幅變化，可以達到分子辨識功能。

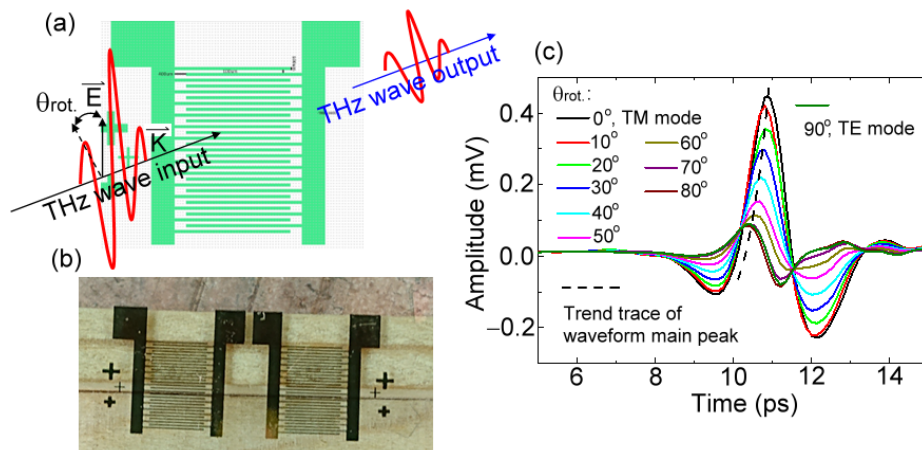


Fig. 3-1. (a) 兆赫電波穿透金屬指狀電極示意圖，其中 θ_{rot} 為電極軸向與兆赫電場方向之夾角，此為兆赫電場與電極軸向垂直的情況($\theta_{rot}=0^\circ$)。(b) 指狀電極照片。(c) 不同 θ_{rot} 條件下，所量測的兆赫時域電波，其中虛黑線代表電波峰值時間位置，隨 θ_{rot} 角度改變的所在時間變化軌跡。

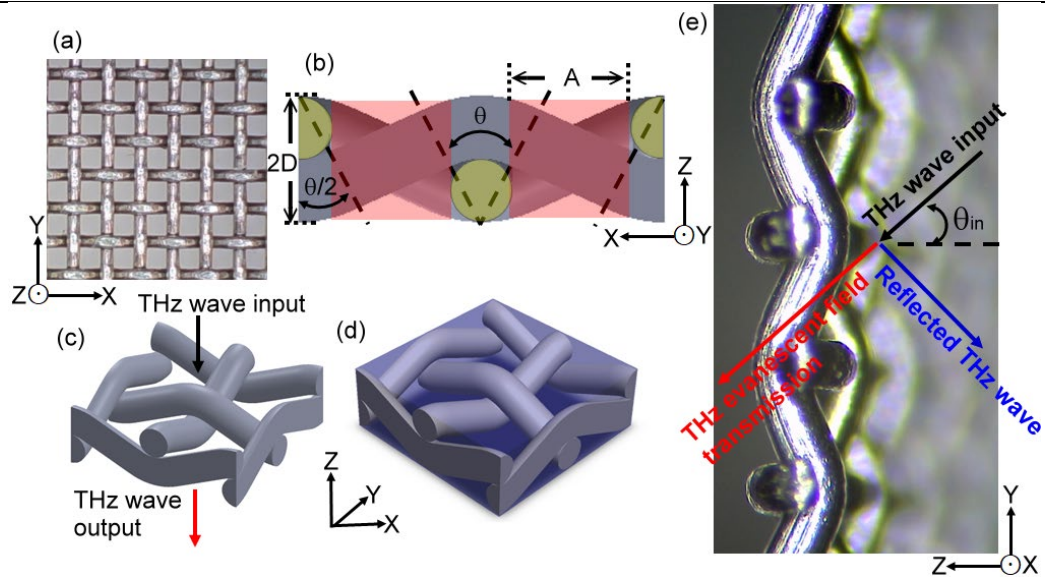


Fig. 3-2. (a) 金屬編織網結構相片、金屬編織網單元結構模型；(b) 側視圖、(c) 3D 圖，(d) PI 彩帶介質整合金屬編織網的單元結構模型、(e) 金屬編織網顯微側視圖。

除了使用現有的金屬平面結構與聚合物彩帶基板，經由適當的角度操作可以產生兆赫消逝場之外(Fig. 3-1)，此研究進一步發展低成本、零製程、免基板的立體金屬結構，Figs. 3-2a~3-2c 說明所使用的金屬編織網立體結構與操作方法，我們在此研究已經證實可以輕易整合 PI 熱製程，如 Fig. 3-2d 所示的單元結構模型，PI 分子可以具有極大面積與體積結合金屬網，不會產生分子等級的缺陷，根據電磁波理論，其穿透電磁波可以經由適當的孔徑選擇與直接照射兆赫波的方式(Fig. 3-2e)，可取得兆赫消逝場穿透。Fig. 3-3a 說明從 PAA 高分子經由高溫熟化脫水(或稱脫水環化製程)取得 PI 分子的製程，這兩分子可以經由金屬編織網的穿透頻譜特徵低值偏移，達到辨識效果，這頻譜特徵是來自於金屬編織網立體結構的兆赫消逝場穿透，Figs. 3-3b、3-3c 說明不同孔徑均能辨識此兩種聚合物分子，PAA 因為水分子成分的關係，具有較高分子極性，所以，頻譜偏移量明顯大於 PI 分子所造成的頻譜偏移量，其兩者偏移差異程度，小孔洞的金屬編織則大於大孔洞的金屬編織網，這說明此辨識效果是從兆赫波消逝場能量，驅動聚合物分子所產生的偶極矩輻射。

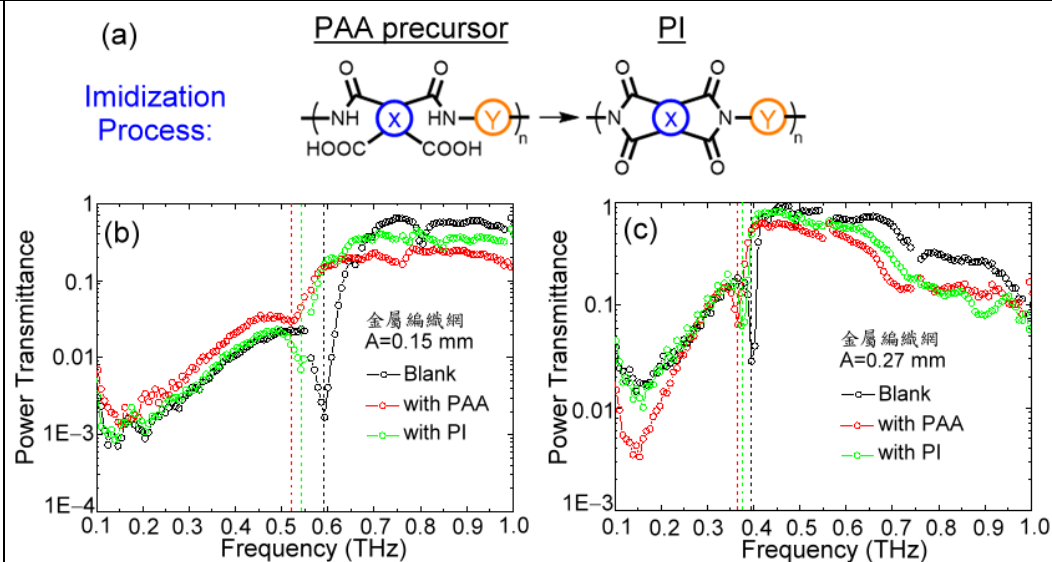


Fig. 3-3. (a) PI 高溫熟化脫水製程示意圖。(b) 孔徑 0.15 mm、(c) 0.27 mm 金屬編織網實現 PAA、PI 分子辨識。

◆ **整合團隊執行 2022 臺灣國立大學系統年輕學者創新性合作計畫建立平台之產出績效：**

- 1) **You, B.*; Huang, C.-F.;** Lin, Y.-S.; Lu, P.-J.; **Shih, C.-C.** “Molecular identification based on terahertz surface field depletion of metal-wire-woven hole array” *The 70th JSAP Spring Meeting 2023*, Sophia University, Tokyo, Japan.
- 2) **You, B.*;** Chen, P.-L.; Hung, T.-Y.; Yu, C.-P.; **Huang, C.-F.** “Specular-reflective terahertz wave guidance based on plasmonic metamaterials of metal-wire-woven hole array” *Journal of Materials Research and Technology*, submitted.

對永續議題之貢獻

可降解材料為永續議題中很重要的研究方向而研發是化學材料業尋求永續解方的途徑之一，我們欲發展能夠被分解之材料進一步製作成元件，預期可大大地減少對環境造成長期污染。研究成果能對其半導體領域做出貢獻，減少工業廢料產生，對永續減廢也是一大貢獻，是創造循環經濟以及綠色材料不可或缺的方法之一。可降解材料的使用還有助於減少塑料污染海洋問題。近年來，全球塑料污染日益嚴重，對海洋生物造成嚴重威脅。使用可降解材料可以減少塑料污染，維護海洋生態平衡，未來在因應氣候變遷、與實現碳中和目標，將扮演關鍵角色。

結論與建議

透過臺灣國立大學系統年輕學者創新性合作計畫之補助，我們團隊才有機會成功整合出此次非常跨領域的研究平台，我們從基材合成、元件製造、到兆赫分析鑑定技術，並結合可降解之重要概念，創造循環經濟以及綠色材料，未來將持續往更“綠色元件”之重要方向開發。除了可持續找出團隊之共同研究興趣與方向，更將持續加深、加廣團隊之研究能量，於近期向國科會等計畫補助單位爭取更多的研究資源。

附	件
---	---

備註：

1. 本報告內容以5至10頁為限。
2. 報告繳交時請提供電子檔各1份至總計畫主持人所屬學校之研發處承辦人及本案承辦學校承辦人。