



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I455384 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：101106659

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 01 日

(51) Int. Cl. : **H01L51/05 (2006.01)**

(71) 申請人：臺灣永光化學工業股份有限公司 (中華民國) EVERLIGHT CHEMICAL INDUSTRIAL CORPORATION (TW)

臺北市大安區敦化南路 2 段 77 號 6 樓

國立交通大學 (中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72) 發明人：陳皇銘 CHEN, HUANG MING (TW)；季維康 JI, WEI KANG (TW)；周德綱 CHOU, DER GUN (TW)

(74) 代理人：陳昭誠

(56) 參考文獻：

CN 1996637B

CN 102103103A

EP 1679753A2

JP 2000-174277A

審查人員：毛弘瑋

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：4 共 0 頁

(54) 名稱

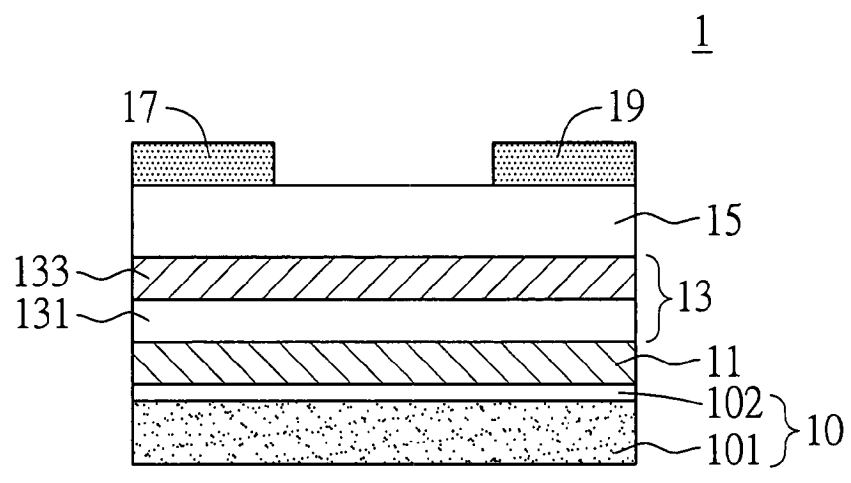
撓性有機薄膜電晶體

FLEXIBLE ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR

(57) 摘要

本發明係提供一種撓性有機薄膜電晶體，包括：撓性基板；形成於該撓性基板上之閘極；源極；汲極；形成於該閘極上之介電膜；以及形成於該介電膜上之有機半導體層。

A flexible organic thin film transistor comprises a flexible substrate; a gate; a source; a drain; a dielectric layer; and an organic semiconductor layer.



第 1A 圖

- 1 . . . 撓性有機薄膜
- 電晶體
- 10 . . . 基板
- 101 . . . 不鏽鋼層
- 102 . . . 高分子平坦層
- 11 . . . 閘極
- 13 . . . 介電膜
- 131 . . . 閘極絕緣層
- 133 . . . 自我排列層
- 15 . . . 有機半導體層
- 17 . . . 源極
- 19 . . . 汲極

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101106659

※申請日：101.3.1 ※IPC分類：H01L 51/55 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

撓性有機薄膜電晶體

FLEXIBLE ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種撓性有機薄膜電晶體，包括：撓性基板；形成於該撓性基板上之閘極；源極；汲極；形成於該閘極上之介電膜；以及形成於該介電膜上之有機半導體層。

三、英文發明摘要：

A flexible organic thin film transistor comprises a flexible substrate; a gate; a source; a drain; a dielectric layer; and an organic semiconductor layer.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1A) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|-----|-----------|
| 1 | 撓性有機薄膜電晶體 |
| 10 | 基板 |
| 101 | 不鏽鋼層 |
| 102 | 高分子平坦層 |
| 11 | 閘極 |
| 13 | 介電膜 |
| 131 | 閘極絕緣層 |
| 133 | 自我排列層 |
| 15 | 有機半導體層 |
| 17 | 源極 |
| 19 | 汲極 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種電晶體，尤其是，一種用於氣體感測之撓性有機薄膜電晶體。

【先前技術】

氣體感測器是將偵測到的氣體濃度轉變成電訊號（如電壓、電流、電阻）輸出的裝置（電子鼻），藉以檢測/偵測氣體濃度。氣體感測器可用以偵測可燃性氣體或有毒氣體，因此可應用於居家安全、工業安全、環境污染防治、製程控制、道路安全（酒駕）、食品工業以及醫療領域（例如，糖尿病、肺癌、尿毒症、慢性肝炎、肝硬化、肝衰竭、腎衰竭、牙週病、幽門螺旋桿菌感染（胃潰瘍）等疾病之檢測/監測）等。氣體感測器的種類相當多，包括，如：催化燃燒式氣體感測器（catalytic combustion gas sensor）、電化學式氣體感測器（electrochemical gas sensor）、半導體吸附型氣體感測器（semiconductor- absorbing gas sensor）及光學式氣體感測器（optical gas sensor）等。

催化燃燒式氣體感測器，是最簡單的氣體感測器，雖不易受溫度及濕度影響，但其靈敏度差、選擇性（selectivity）差、應答速率（response time）較慢且電極易受污染。電化學式氣體感測器（如液態電解質型、固態電解質型、固態高分子電解質型），雖具有良好的靈敏度及選擇性，但製造難度較高，造價昂貴，且經常需再校正。此外，液態電解質有腐蝕及易漏出之缺點，而固態電解質

型感測器則使用不便且具有操作溫度高、易被污染之缺點。半導體吸附型氣體感測器包括如金屬氧化物半導體型（使用如 SnO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 、ITO、 CuO 等材料）、有機金屬半導體型（使用如有機金屬錯合物等材料）及導電高分子（conducting polymer）型（使用如聚對苯（poly-para-phenylene, PPP）、聚噻吩（polythiophene, PT）、聚苯胺（polyaniline, PANI）等材料）。例如，第 101819176A 號中國專利揭露使用 CuO 之電阻式氣體感測器；第 101435795A 號中國專利揭露使用 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 之電阻式氣體感測器；Liu, C.J., S.Y. Wang, J.C. Hsieh and Y.H. Ju, "Gas Sensing Properties of Vacuum-deposited Titanyl Phthalocyanine Film", *Sensors and Actuators*, B65(2000), p371-374. 則揭示使用有機金屬錯合物之電阻式氣體感測器。半導體吸附型氣體感測器具耐熱性佳、耐侵蝕性佳、製備簡易、製作成本低等優點，但其操作溫度高、應答速率慢，且該等氣體感測器僅具單一參數（電阻），在靈敏度、選擇性方面尚不理想。相較於上述者，光學式氣體感測器不僅可於室溫操作，且無論在靈敏度、選擇性及應答速率方面都較理想，然而，其價格昂貴、體積大且易受溫度、濕度的干擾。

近年來，以有機材料作為場效電晶體之活性材料所構成的有機薄膜電晶體(OTFT)，因具有低製程溫度、低成本之優點而逐漸受到重視。三端點的場效電晶體可用於製作多參數型氣體感測器，再搭配有機材料而構成有機薄膜電

晶體，可大大提昇其選擇性。許庭毓曾揭露以聚乙烯酚和聚乙烯酚-聚甲基丙烯酸甲酯共聚物介電層製成五苯環素有機薄膜電晶體之研究，而 H. Touda, Hi. Tada, and K. Matsushige, "Evaluation of Carrier Mobility of Phthalocyanine Films in NH₃ and NO₂ Gas Atmosphere by Field Effect Measurement," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 327, pp. 287-290, 1999.則揭露使用金屬錯合物之有機薄膜電晶體。該等電晶體可於室溫進行氣體感測，然其靈敏度仍不夠高、應答速率亦不夠快。

因此，仍需要能應用於製作感測器之靈敏度高、選擇性高、應答速率快、成本低、穩定性高、使用期限長的有機薄膜電晶體。同時，亦需要能符合微小化及易於攜帶等發展趨勢之產品。

【發明內容】

有鑑於先前技術之缺失，本發明係提供具操作溫度低、靈敏度高、選擇性高、應答速率快等優點的有機薄膜電晶體，俾符合實用之需求。

本發明提供一種撓性有機薄膜電晶體，包括：撓性基板；形成於該撓性基板上之閘極；源極；汲極；形成於該閘極上之介電膜；以及形成於該介電膜上之有機半導體層。該介電膜包括閘極絕緣層以分隔該閘極及該有機半導體層。

根據本發明一具體實施例，該有機半導體層包括鈦氧酞花青（titanyl phthalocyanine）薄膜。

根據本發明一具體實施例，該介電膜包括閘極絕緣層

及自我排列層 (Self Assembly Monolayer, SAM)。根據本發明一具體實施例，該閘極絕緣層的厚度為 20 至 1000 奈米 (nm)。根據本發明一具體實施例，該自我排列層含有十八烷基三甲氧基矽烷 (OTMS) 及/或十八烷基三氯矽烷 (OTS)。

根據本發明一具體實施例，該撓性基板包括不鏽鋼層或塑膠基板層。根據本發明一具體實施例，該撓性基板包括不鏽鋼層。根據本發明一具體實施例，該基板復包括形成於該不鏽鋼層上之高分子平坦層。

根據本發明一具體實施例，該撓性有機薄膜電晶體為下閘極下接觸式 (bottom-gate bottom-contact type)。根據本發明一具體實施例，該撓性有機薄膜電晶體為下閘極上接觸式 (bottom-gate top-contact type)。

本發明復提供一種具有撓性有機薄膜電晶體的氣體感測器，該撓性有機薄膜電晶體，包括：撓性基板；形成於該撓性基板上之閘極；源極；汲極；形成於該閘極上之介電膜；以及形成於該介電膜上之有機半導體層。該介電膜包括閘極絕緣層以分隔該閘極及該有機半導體層。

本發明之撓性有機薄膜電晶體具有靈敏度高、選擇性高、應答速率快、成本低、穩定性高、操作溫度低等優點，且可應用於氣體感測 (包括，如氧化性氣體及還原性氣體)。使用本發明之撓性有機薄膜電晶體製作之感測器，除具上述優點，亦符合微小化及便於攜帶等發展趨勢，因此極具高實用性。本發明之撓性有機薄膜電晶體使用撓性

基板之設計，有利於製作可攜式產品。同時，製作成本低廉，亦有利於製作可拋棄式產品。

【實施方式】

以下係藉由具體實施例說明本發明之實施方式，熟習此技藝之人士可由本說明書所揭示之內容瞭解本發明之其他優點與功效。本發明也可藉由其他不同的具體實施例加以施行或應用，本說明書中的各項細節亦可基於不同觀點與應用，在不悖離本創作之精神下進行各種修飾與變更。

除非文中另有說明，否則說明書及所附申請專利範圍中所使用之單數形式「一」及「該」包括複數個體。

除非文中另有說明，否則說明書及所附申請專利範圍中所使用之術語「或」通常包括「及/或」之含義。

根據本發明，撓性有機薄膜電晶體主要包括撓性基板、閘極、源極、汲極、介電膜及有機半導體層。

可用於形成本發明之閘極、源極、汲極的導電性材料，並無特別限制。導電性材料的實例包括，但不限於：金、鎳、鉻、銀、銅、鋁、鉑、錫、鈮、銻、鉛、鐵、鈮、銻、鋅、鎂、銻、鈦、銻、鎢、鈾、鋰、鈹、鈉、鉀、鈣等，及其合金；金屬氧化物，如銻錫氧化物(ITO)、銻鋅氧化物(IZO)、ZnO 及 SnO₂ 等；單晶矽、多晶矽、非晶矽、碳黑、石墨、富勒烯(fullerene)、玻璃石墨(glassy carbon)、碳奈米管、聚乙炔、聚對苯、聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚對苯撐、聚芴、聚伸噻吩乙炔(polythienylene vinylene)、聚(3,4-二氧乙基噻吩)(poly-3,4-ethylenedioxythiophene，

PEDOT)/聚苯乙烯磺酸(polystyrenesulfone acid, PSS)等；及其組合。其中，用以形成源極和汲極之較佳導電性材料為與有機半導體層接觸時具有較低電阻者。根據本發明一具體實施例，可組合一種以上的材料以降低接觸電阻及提高界面強度。

可使用本領域之習知方法，例如，但不限於，旋塗、噴塗、浸塗、刀片塗佈、澆鑄、輥塗、桿塗、模塗、化學氣相沈積(CVD)、濺鍍、真空蒸鍍、離子鍍膜、脈衝雷射蒸鍍、大氣壓電漿法、印刷、噴墨等乾、濕式處理方法，以將上述導電性材料形成閘極、源極、汲極。同時，亦可搭配各種圖案化的方法，如微影、蝕刻等，以形成所欲之形狀。使用濕式處理時，可視需要將材料溶解或分散於溶劑。形成閘極、源極、汲極的方法為本領域具有通常知識者所熟知，於此不再贅述。閘極、源極、汲極的厚度並無特別限制，較佳係經選擇以具有良好的電性。一般而言，閘極、源極、汲極的厚度較佳為 20 至 100 nm，更佳為 20 至 80 nm。源極、汲極係彼此相對而配置，兩者之間隔無特別限制，一般而言以，該間隔的長寬比為 10:1 至 40:1 較佳，更佳為 20:1。

根據本發明，撓性有機薄膜電晶體中的介電膜包括閘極絕緣層，用以分隔閘極及有機半導體層。形成有機半導體層的材料並無特別限制，較佳係使用具有高介電常數與低導電性之絕緣材料。作為閘極絕緣層之材料的實例包括，但不限於：無機絕緣材料，如氧化矽(SiO_2)、氮化矽、

之無機絕緣膜及/或有機絕緣膜。

可使用本領域習知的方法形成閘極絕緣層，例如，乾式處理，如真空蒸鍍法、化學氣相沈積法、濺鍍法、脈衝雷射蒸鍍、離子鍍膜法、大氣壓電漿法等；及濕式處理，如旋塗、噴塗、刀片塗佈、浸塗、澆鑄、輥塗、桿塗、模塗、擠壓等塗佈法，印刷、噴墨等。使用濕式處理時，可視需要將材料溶解或分散於溶劑。使用無機絕緣材料時，可視使用材料之特性適當選擇乾式處理或濕式處理。閘極絕緣層的厚度並無特別限制。一般而言，閘極絕緣層的厚度為 20 至 1000 奈米(nm)。

形成有機半導體層的材料並無特別限制。可使用芳香稠環類（如五苯環素(Pentacene)等）、噻吩類（如聚噻吩、寡噻吩、聚-(3-己基噻吩)(poly-(3-hexylthiophene), P3HT)等）、含推電子基團(electron-donating group)類、含拉電子基團(electron-withdrawing group)類及金屬錯合物類（如酞花青銅(CuPc)、酞花青銅鎳(NiPc)、16-氟酞花青銅、鈦氧酞花青(titanyl phthalocyanine, TiOPc)等）等化合物、其衍生物及其組合做為材料以形成撓性有機薄膜電晶體中之有機半導體層。可視需要選擇靈敏度高、選擇性高、穩定性好、應答速率快、恢復時間短之有機半導體材料。本發明之撓性有機薄膜電晶體，可作為 p 型之撓性有機薄膜電晶體或 n 型之有機薄膜電晶體，較佳係作為 p 型之撓性有機薄膜電晶體使用。

酞花青具有良好的耐熱性及化學穩定性，因此為應用

性高之有機半導體材料。對氧化性氣體（如： O_2 、 NO 、 NO_2 ）而言，因為酞花青之電子親和力較氧化性氣體小，當氧化性氣體接觸及吸附酞花青薄膜表面時，酞花青之電子會轉移至氧化性氣體，使氧化性氣體帶負電，酞花青薄膜表面帶正電；當氧化性氣體擴散至酞花青薄膜之塊體相 (bulk phase) 時帶負電，酞花青薄膜之塊體相帶正電。因此，酞花青薄膜表面及塊體相會釋放出載子（電洞），使得酞花青薄膜導電度會增加，電阻及活化能會降低。相對地，對還原性氣體（如： H_2 、 CO 、 C_2H_5OH 、 NH_3 ）而言，當酞花青接觸及吸附還原性氣體時，還原性氣體之電子會轉移至酞花青薄膜，因此，酞花青薄膜之導電度會降低，電阻及活化能會增加。因此，酞花青適用於作為用於感測氣體的有機半導體材料。根據一具體實施例，本發明之有機半導體層包括金屬-酞花青錯合物形成之薄膜。較佳地，本發明之有機半導體層包括鈦氧酞花青形成之薄膜。更佳地，本發明之有機半導體層由鈦氧酞花青所構成。

可使用本領域習知的方法（例如，但不限於，旋塗、噴塗、浸塗、刀片塗佈、澆鑄、輥塗、桿塗、模塗、化學氣相沈積 (CVD)、濺鍍、真空蒸鍍、離子鍍膜、脈衝雷射蒸鍍、大氣壓電漿法、印刷、噴墨等乾、濕式處理方法）形成上述有機半導體材料之薄膜，以製作有機半導體層。使用濕式處理時，可視需要將材料溶解或分散於溶劑。形成有機半導體材料之薄膜的方法為本領域具有通常知識者所熟知。舉例而言，酞花青的熱穩定性高，因此，可使用，

例如，真空蒸鍍的方式形成酞花青薄膜。於此例中，可視需要（例如，所需晶粒尺寸、晶粒形狀、結晶度、結晶相態、晶格間隙等）選擇蒸鍍條件（例如，蒸鍍速率、基板溫度等）。例如，真空蒸鍍鈦氧酞花青薄膜時，基板溫度可為 140°C 至 250°C，較佳為 150°C 至 220°C，更佳為 160 °C 至 180°C。

有機半導體層形成後，可視需要進行後處理（例如，熱處理）。此外，可視需要對有機半導體層進行摻雜 (doping)。可使用之摻雜物包括，例如，但不限於：銨離子、鹵素化合物、乙醯基膽鹼；鹼土類金屬；鹼金屬；稀土金屬；過渡金屬化合物；路易士酸；有機酸；質子酸；電解質陰離子等。可於有機半導體層形成後或形成時進行摻雜。有機半導體層的厚度並無特別限制，可經選擇以形成均勻之薄膜。亦可視所需之電性調整其厚度。一般而言，有機半導體層的厚度較佳為 20 至 100 nm，更佳為 40 至 60 nm。

根據本發明一具體實施例，撓性有機薄膜電晶體中的介電膜復包括自我排列層可視需要選擇形成自我排列層之材料。可使用，例如，但不限於：選自聚醯亞胺、聚醯胺、聚苯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯酚、聚酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、醋酸乙烯、聚苯硫醚、聚對二甲苯、十八烷基三甲氧基矽烷 (OTMS)、十八烷基三氯矽烷 (OTS)、辛基三氯矽烷、苄基三氯矽烷及六甲基二矽氮烷所組成群組的至少一種的化合

物，作為形成自我排列層之材料。較佳為選自聚醯亞胺、聚醯胺、聚苯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯醇、聚乙酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚氯乙炔、聚偏氯乙炔、醋酸乙炔、聚苯硫醚、聚對二甲苯、十八烷基三甲氧基矽烷及十八烷基三氯矽烷所組成群組的至少一種的化合物。更佳為聚甲基丙烯酸甲酯、十八烷基三甲氧基矽烷及十八烷基三氯矽烷。

可使用本領域習知的方法（例如，但不限於，旋塗、噴塗、浸塗、刀片塗佈、澆鑄、輥塗、桿塗、模塗、化學氣相沈積(CVD)、濺鍍、真空蒸鍍、離子鍍膜、脈衝雷射蒸鍍、大氣壓電漿法、印刷、噴墨等乾、濕式處理方法）形成上述材料之薄膜，以製作自我排列層。使用濕式處理時，可視需要將材料溶解或分散於溶劑。形成上述材料之薄膜的方法為本領域具有通常知識者所熟知，於此不再贅述。一般而言，自我排列層的厚度較佳為 0.5 至 10.0 nm，更佳為 1 至 4 nm。

根據本發明一具體實施例，形成撓性基板之材料並無特別限制，可使用本技術領域所習用之材料。形成基板之材料的實例包括：塑膠基板（如聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚醯胺、聚醚砜、聚醚醯亞胺、聚醚酮、聚苯硫、聚芳酯、聚醯亞胺、三乙醯基纖維素、纖維素乙酸酯丙酸酯）；不鏽鋼基板；等等，及其組合。可使用一種以上的材料形成基板。基板可為一或多層之結構。基板之厚度並無

特別限制，一般為 50 至 100 μm ，較佳為 50 至 80 μm 。

根據本發明一具體實施例，撓性有機薄膜電晶體之基板為撓性基板。根據本發明一具體實施例，該撓性基板包括不鏽鋼層或塑膠基板層。根據本發明一具體實施例，撓性有機薄膜電晶體之基板包括不鏽鋼層。於此等具體實施例的部分態樣中，撓性有機薄膜電晶體之基板可包括形成於不鏽鋼層上的高分子平坦層。可使用本領域習知的材料形成該高分子平坦層。根據本發明一具體實施例，係使用永光化學製造之 EOC130B 形成該高分子平坦層。

以下係參酌所附圖式詳細闡述本發明，其中以類似的元件符號表示類似的元件。應瞭解所附圖式僅為根據部分具體實施例所繪製之示意圖，並非依實際物件之等比例繪製。

請參閱第 1A 至 1B 圖，本發明之撓性有機薄膜電晶體係包括撓性基板；形成於該撓性基板上之閘極；源極；汲極；形成於該閘極上之介電膜；以及形成於該介電膜上之有機半導體層。

請參閱第 1A 圖，其係根據本發明一具體實施例之撓性有機薄膜電晶體的橫截面示意圖。如圖所示，撓性有機薄膜電晶體 1 主要包含閘極 11、源極 17、汲極 19、介電膜 13 及有機半導體層 15。介電膜 13 包括閘極絕緣層 131 以分隔閘極 11 及有機半導體層 15。介電膜 13 復包括自我排列層 133，根據第 1A 圖所例示之撓性有機薄膜電晶體 1，係包括撓性基板 10。可使用前文所述之各種材質形成

撓性基板 10。於本發明一具體實施例中，撓性基板 10 係包括不鏽鋼層 101。於此等具體實施例之部分態樣中，復包括形成於不鏽鋼層 101 上的高分子平坦層 102。第 1A 圖係例示下閘極上接觸式 (bottom-gate top-contact type) 之結構。其係於閘極 11 上形成介電膜 13 (包括閘極絕緣層 131、自我排列層 133)，然後於介電膜 13 上形成有機半導體層 15，接著於有機半導體層 15 上形成間隔設置之源極 17、汲極 19。

請參閱第 1B 圖，其係根據本發明一具體實施例之撓性有機薄膜電晶體 1' 的橫截面示意圖。如圖所示，撓性有機薄膜電晶體 1' 主要包含閘極 11、源極 17、汲極 19、介電膜 13 及有機半導體層 15。介電膜 13 包括閘極絕緣層 131 以分隔閘極 11 及有機半導體層 15。介電膜 13 復包括自我排列層 133，根據第 1B 圖所例示之撓性有機薄膜電晶體 1'，係包括撓性基板 10。可使用前文所述之各種材質形成撓性基板 10。於本發明一具體實施例中，撓性基板 10 係包括不鏽鋼層 101。於此等具體實施例之部分態樣中，復包括形成於不鏽鋼層 101 上的高分子平坦層 102。第 1B 圖係例示下閘極下接觸式 (bottom-gate bottom-contact type) 之結構。其係於閘極 11 上方形成介電膜 13 (閘極絕緣層 131、自我排列層 133)，然後於介電膜 13 上形成源極 17、汲極 19。接著，在源極 17、汲極 19 上方形成有機半導體層 15。

本發明之撓性有機薄膜電晶體可將電路整合於基板

中，以製成感測器（例如，氣體感測器、生物感測器）。本發明之撓性有機薄膜電晶體可與微機電技術結合，以製成感測器（例如，氣體感測器、生物感測器）。本發明之撓性有機薄膜電晶體可用於製作成可攜式感測器及/或可拋棄式感測器。根據本發明一具體實施例，可將電路整合於撓性有機薄膜電晶體之基板中。本發明之撓性有機薄膜電晶體所製作之感測器符合微型化之趨勢。

應了解，本發明之撓性有機薄膜電晶體中各結構，係可因應實際需求而加以選擇變化（例如，厚度、相對位置、相對距離），只要能達到本創作之功效，不限於圖式或後文中之實施例所例示者。

本發明之撓性有機薄膜電晶體具有靈敏度高、選擇性高、應答速率快、成本低、穩定性高等優點。本發明之撓性有機薄膜電晶體可用於製作氣體感測器或生物感測器。本發明之撓性有機薄膜電晶體亦有利於製作可攜式感測器。本發明之撓性有機薄膜電晶體亦可用於製作可拋棄式感測器。

本發明之撓性有機薄膜電晶體可用於氣體感測，藉以檢測/偵測氣體濃度，因此，本發明之撓性有機薄膜電晶體可用於製作氣體感測器。本發明之撓性有機薄膜電晶體及其所製備之氣體感測器可用以偵測可燃性氣體或有毒氣體，可應用於居家安全、工業安全、環境污染防治、製程控制、道路安全（酒駕）、食品工業以及醫療領域（例如，糖尿病、肺癌、尿毒症、慢性肝炎、肝硬化、肝衰竭、腎

衰竭、牙週病、幽門螺旋桿菌感染（胃潰瘍）等疾病之檢測/監測）等。舉例而言，本發明之撓性有機薄膜電晶體因具有靈敏度高、選擇性高、應答速率快等優點，因此相較於習知的氣體感測元件，更符合醫療領域（例如，肝臟相關疾病的檢測/監測（氨氣濃度監測））之應用需求，不僅可用於疾病診斷亦可用於居家照護。同時，本發明之撓性有機薄膜電晶體符合微型化的需求，且成本較低，有利於製作成可攜式感測器及/或可拋棄式感測器。

● 本發明將藉由實施例更具體地說明，但該等實施例並非用於限制本發明之範疇。

實施例

撓性有機薄膜電晶體元件之製造

撓性基板之平坦化

使用厚度 75 μm 的不鏽鋼板(Stainless Steel, S.S.)，其表面粗糙度(surface roughness)為 47.3 nm，之後在其上旋塗一層厚約 1.1 μm 的高分子平坦層(負型光阻液，EOC130B，永光化學)，使表面粗糙度下降至 0.6 nm，以利於其後段製程並降低粗糙度。高分子平坦層之形成步驟如下：

步驟一：

將清洗後的不鏽鋼板照射紫外光臭氧機(UV-ozone) 15 分鐘以去除表面殘留的有機物及增加基板表面能。

步驟二：

利用孔徑為 $0.2 \mu\text{m}$ 的過濾子(filter)將負型光阻液過濾，再使用旋轉塗佈機(spin coater)旋塗光阻至不銹鋼板上，使用參數為轉速 1200 rpm 20 秒。

步驟三：

將旋塗完成的不鏽鋼板軟烤(pre-bake) 110°C 時間 10 分鐘，去除多餘水分。

步驟四：

利用 UV 燈曝光 30 分鐘，將光阻固化。

步驟五：

最後硬烤(post-bake) 230°C 時間 30 分鐘，以形成高分子平坦層。

閘極金屬蒸鍍製程

在閘極的沉積上選用鋁金屬材料做為此元件的閘極，利用蒸鍍製程將鎢舟通電加熱，使 $6 \times 6 \text{ mm}$ 的鋁錠從固態轉成汽態產生鋁蒸汽，並以遮罩(mask)圖像化閘極大小以及閘極拉線接點，鍍率範圍為 2.5 至 $3.0 \text{ \AA}/\text{sec}$ 之間，而腔體真空值維持在 $3 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 以下，得到厚度為 80 nm 之閘極。

閘極絕緣層

因絕緣層材料需符合在真空環境下耐高溫(180°C ， $3 \times 10^{-6} \text{ torr}$)、楊氏系數低等特性，故可選用前述之高分子平坦層(負型光阻，EOC130B，永光化學)形成厚約 $1 \mu\text{m}$ 之

閘極絕緣層，其可在後續蒸鍍 TiOPc 薄膜時不被破壞，製程如上所述。

自我排列層 (Self Assembly Monolayer, SAM)

在閘極絕緣層上氣相沉積一層非常薄的單分子層之十八烷基三甲氧基矽烷 (OTMS) 之自我排列層。藉由自我排列層可使後續形成之 TiOPc 分子被 SAM 表層的懸浮鍵以凡得瓦力或是氫鍵力吸引而形成邊緣向上 (Edge On) 的排列，此排列使 TiOPc OTFT 具有良好的電性。

有機半導體層蒸鍍製程

選用有良好結晶特性的有機金屬錯合物 TiOPc 作為有機半導體層材料，並選擇結晶性最好的 γ 相粉末，使用熱蒸鍍法將鉬舟通以電流加熱，再利用遮罩 (mask) 圖像化有機半導體層大小，蒸鍍時腔體真空值維持在 3×10^{-6} torr 下，而鍍率控制在 0.1 至 0.3 $\text{\AA}/\text{sec}$ 之間，在自我排列層上形成厚度為 60 nm 之有機半導體層。

電極金屬 (源極、汲極) 蒸鍍製程 (thermal coater)

在電極材料上選用 Ni/Au，先形成 10 nm 的鎳避免探針因振動將金刮除，並增加金的附著力；再鍍上 50 nm 的金使功函數 (work function) 能夠匹配。首先將 2×3.3 mm 鎳錠放進鎢舟，使用熱蒸鍍法將鎢舟通以電流加熱，並以遮罩圖像化電極大小，W/L 比例為 2.0/0.1 mm，在腔體真空

度 3×10^{-6} torr 以下，並將鍍率控制在 1 至 $1.2 \text{ \AA}/\text{sec}$ 之間，厚度為 10 nm。之後以相同方式將 2×3.3 mm 金錠覆蓋上去，厚度為 50 nm，以得到源極和汲極。

元件測試

氣體感測的電性測試

使用第 2 圖所示之氣體感測系統進行測試，並將結果紀錄於表 1。

第 2 圖所示之氣體感測系統包括半導體參數分析儀 20；連接半導體參數分析儀 20 之腔體 21，該腔體 21 用以容置並電性連接本發明之撓性有機薄膜電晶體；氮氣源 22，係透過氣體流量控制器 23 連接至腔體 21；氮氣源 24，係連接至腔體 21；以及幫浦 25，係用以抽除腔體 21 中的氣體。

半導體參數分析儀

使用的是 Keithley 4200 半導體特性分析系統的 Keithley 2636 IV analyzer 電流電壓分析儀，量測的數據主要包括 ID-VG、ID-VD 以及 ID-Time 三種模式，由電腦部分設定控制其細項，以下測試主要係量測通入氣體前後電流的變化，透過 ID-VG 量測模式做判定，汲極電壓維持在 -15 V，閘極電壓由 10 V 逐漸減少到 -25 V，並分別在通入氣體前後量測。

氣體感測 (ID-VG 曲線) 步驟如下：

步驟一(大氣環境)

將撓性有機薄膜電晶體放入腔體內並關上腔門靜置一分鐘減少光線對元件的干擾，為了排除水氣及溫度的影響，每次量測前會先將濕度控制在 58 至 62 %，溫度控制在 22 至 25 °C 之間。之後開始通入電壓，量測到第一條 ID-VG 曲線當作基準線。

步驟二(氮氣環境)

利用氣體流量控制器(Mks Type 246)通入感測 500 ppb (parts per billion)的氮氣，並等待五分鐘，量測到第二條 ID-VG 曲線當作感測曲線。

元件的彎曲電性測試

分別量測前述製得之本發明撓性有機薄膜電晶體在平坦(planar)、曲率半徑 5 cm、曲率半徑 3 cm、曲率半徑 1 cm 時的電性，此處所指的曲率半徑係指在一平面彎折撓性基板後，由該平面至撓性基板最高點之距離。

半導體參數分析儀

此量測係以 Keithley 4200 半導體特性分析系統的 Keithley 2636 IV analyzer 電流電壓分析儀進行，量測不同曲率半徑的 I_D - V_G 變化，汲極電壓維持在 -15 V，閘極電壓由 10 V 逐漸減少到 -25 V。量測結果記錄於第 3 圖和表 1 中。

如第 3 圖所示，其彎曲和平面的電性曲線非常相近。此外，甚至將不鏽鋼基板彎曲到曲率半徑為 1 cm 時，元件也尚未遭受到破壞。如表 1 所示之在大氣下不同曲率半徑的電性數據，當元件在彎曲時，除了臨限電壓會隨曲率半徑增加而稍微的增加之外，其載子遷移率及電流開關比皆在同一個級數上，這表示本發明的撓性有機薄膜電晶體元件於彎曲時，電性不受影響。

表 1

曲率半徑 (cm)	載子遷移率 (cm ² /Vs)	臨限電壓 (V)	電流開關
0	1.16x10 ⁻²	-6.6	4.2x10 ³
5	1.31x10 ⁻²	-7.2	4.4x10 ³
3	1.24x10 ⁻²	-7.2	4.3x10 ³
1	1.53x10 ⁻²	-8.1	4.5x10 ³

本發明之撓性有機薄膜電晶體可於常溫操作，同時，本發明之撓性有機薄膜電晶體具有靈敏度高、選擇性高、應答速率快、成本低、穩定性高等優點。並且，本發明之撓性有機薄膜電晶體可用於氣體感測（包括氧化性氣體及還原性氣體）。

本發明之撓性有機薄膜電晶體使用撓性基板之設計，有利於製作可攜式產品。同時，製作成本低廉，亦有利於製作可拋棄式產品。

本發明之撓性有機薄膜電晶體具有靈敏度高、選擇性

高、應答速率快、成本低、穩定性高等優點。本發明之撓性有機薄膜電晶體可用於製作氣體感測器或生物感測器。本發明之撓性有機薄膜電晶體亦有利於製作可攜式感測器。本發明之撓性有機薄膜電晶體亦可用於製作可拋棄式感測器。

本發明之撓性有機薄膜電晶體可用於氣體感測，藉以檢測/偵測氣體濃度。本發明之撓性有機薄膜電晶體及其所製備之氣體感測器可用以偵測可燃性氣體或有毒氣體，可應用於居家安全、工業安全、環境污染防治、製程控制、道路安全(酒駕)、食品工業以及醫療領域(例如，糖尿病、肺癌、尿毒症、慢性肝炎、肝硬化、肝衰竭、腎衰竭、牙週病、幽門螺旋桿菌感染(胃潰瘍)等疾病之檢測/監測)等。舉例而言，本發明之撓性有機薄膜電晶體因具有靈敏度高、選擇性高、應答速率快等優點，因此相較於習知的氣體感測元件，更符合醫療領域(例如，肝臟相關疾病的檢測/監測(氨氣濃度監測))之應用需求，不僅可用於疾病診斷亦可用於居家照護。同時，本發明之撓性有機薄膜電晶體符合微型化的需求，且成本較低，有利於製作成可攜式感測器及/或可拋棄式感測器，極具高實用性，亦符合產業利用之需求。

上述實施例僅例示性說明本發明之撓性有機薄膜電晶體及其製法，而非用於限制本發明。任何熟習此項技藝之人士均可在不違背本發明之精神及範疇下，對上述實施例進行修飾與改變。因此，本發明之權利保護範圍，應如

後述之申請專利範圍所載。

【圖式簡單說明】

第 1A 圖係根據本發明一具體實施例之撓性有機薄膜電晶體的橫截面示意圖；

第 1B 圖係根據本發明另一具體實施例之撓性有機薄膜電晶體的橫截面示意圖；

第 2 圖係根據本發明一具體實施例之氣體感測系統示意圖；以及

第 3 圖係本發明一具體實施例之撓性有機薄膜電晶體於不同曲率半徑的 I_D-V_G 圖。

【主要元件符號說明】：

- 1,1' 撓性有機薄膜電晶體
- 10 基板
- 11 閘極
- 101 不鏽鋼層
- 102 高分子平坦層
- 13 介電膜
- 131 閘極絕緣層
- 133 自我排列層
- 15 有機半導體層
- 17 源極
- 19 汲極
- 20 半導體參數分析儀
- 21 腔體

- 22 氮氣源
- 23 氣體流量控制器
- 24 氮氣源
- 25 幫浦

CC

CC

七、申請專利範圍：

1. 一種用於氣體感測之撓性有機薄膜電晶體，包括：

撓性基板；

閘極，係形成於該撓性基板上；

源極；

汲極；

介電膜，係形成於該閘極上；

有機半導體層，係形成於該介電膜上，且該有機半導體層包括鈦氧酞花青薄膜，其中，該介電膜包括閘極絕緣層以分隔該閘極及該有機半導體層，且該有機半導體層的厚度為 20 至 100 奈米(nm)，該感測之氣體係選自氧化性氣體或還原性氣體。

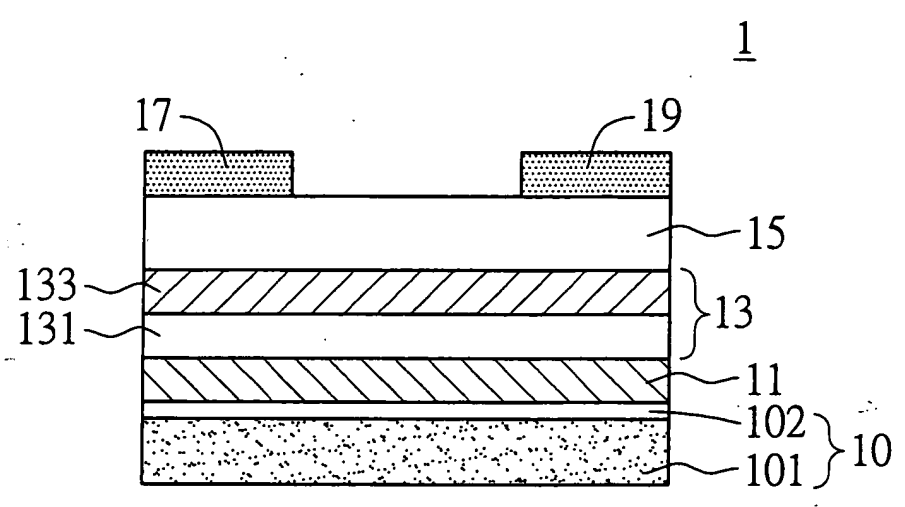
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之撓性有機薄膜電晶體，其中，該介電膜復包括自我排列層。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之撓性有機薄膜電晶體，其中，該自我排列層含有選自聚醯亞胺、聚醯胺、聚苯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯酚、聚酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚偏氟乙烯、醋酸乙烯、聚苯硫醚、聚對二甲苯、十八烷基三甲氧基矽烷及十八烷基三氯矽烷所組成群組的至少一種的化合物。

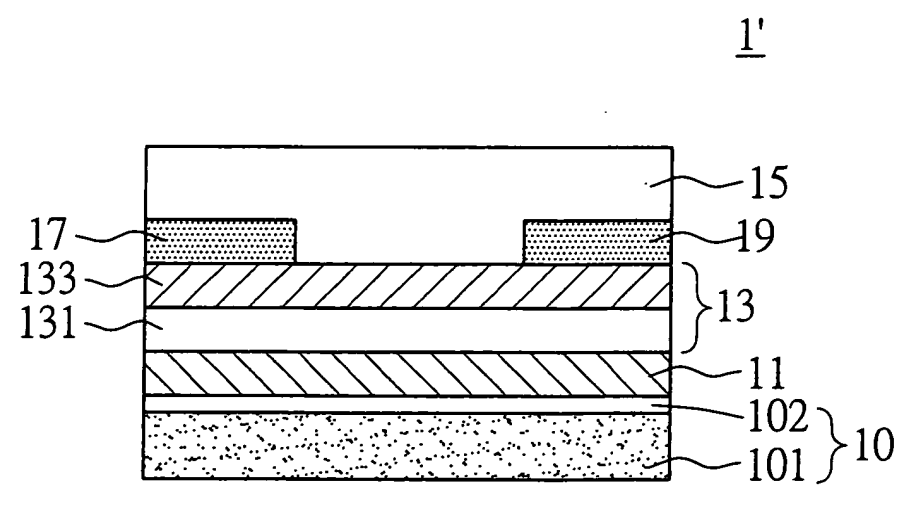
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之撓性有機薄膜電晶體，其中，自我排列層含有十八烷基三甲氧基矽烷及/或十八烷基三氯矽烷。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之撓性有機薄膜電晶體，其中，該撓性基板包括不鏽鋼層或塑膠基板層。
6. 如申請專利範圍第 5 項所述之撓性有機薄膜電晶體，其中，該基板包括不鏽鋼層及形成於該不鏽鋼層上之高分子平坦層。
7. 一種具有如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一者所述之撓性有機薄膜電晶體的氣體感測器。

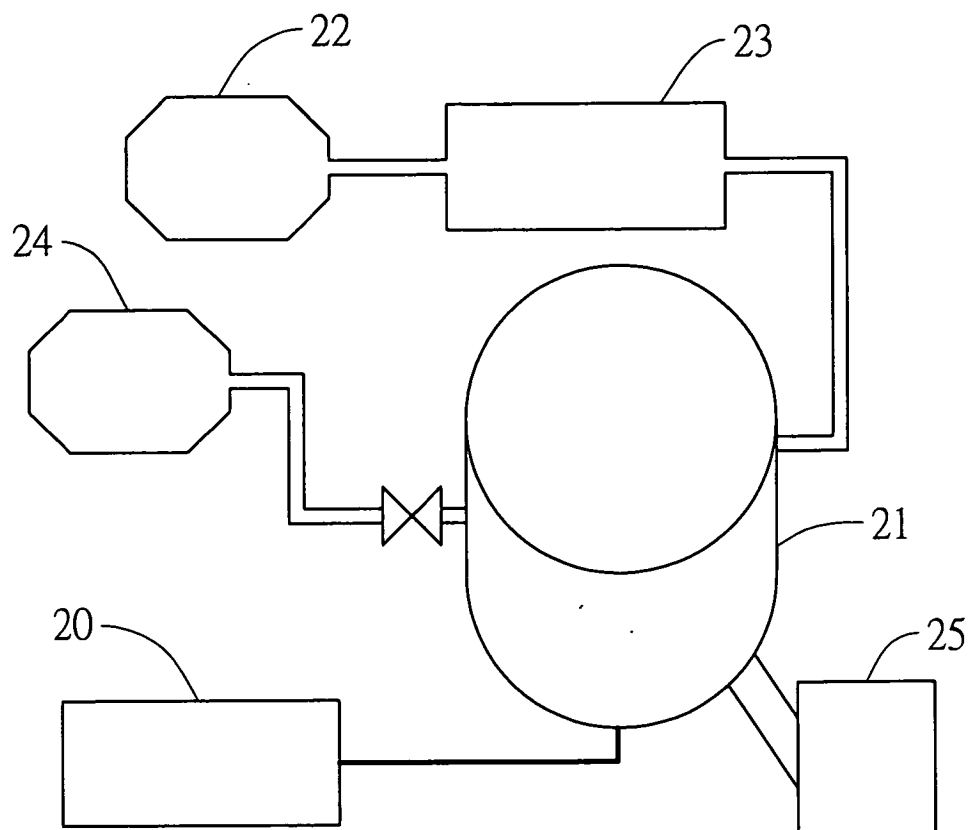
八、圖式：



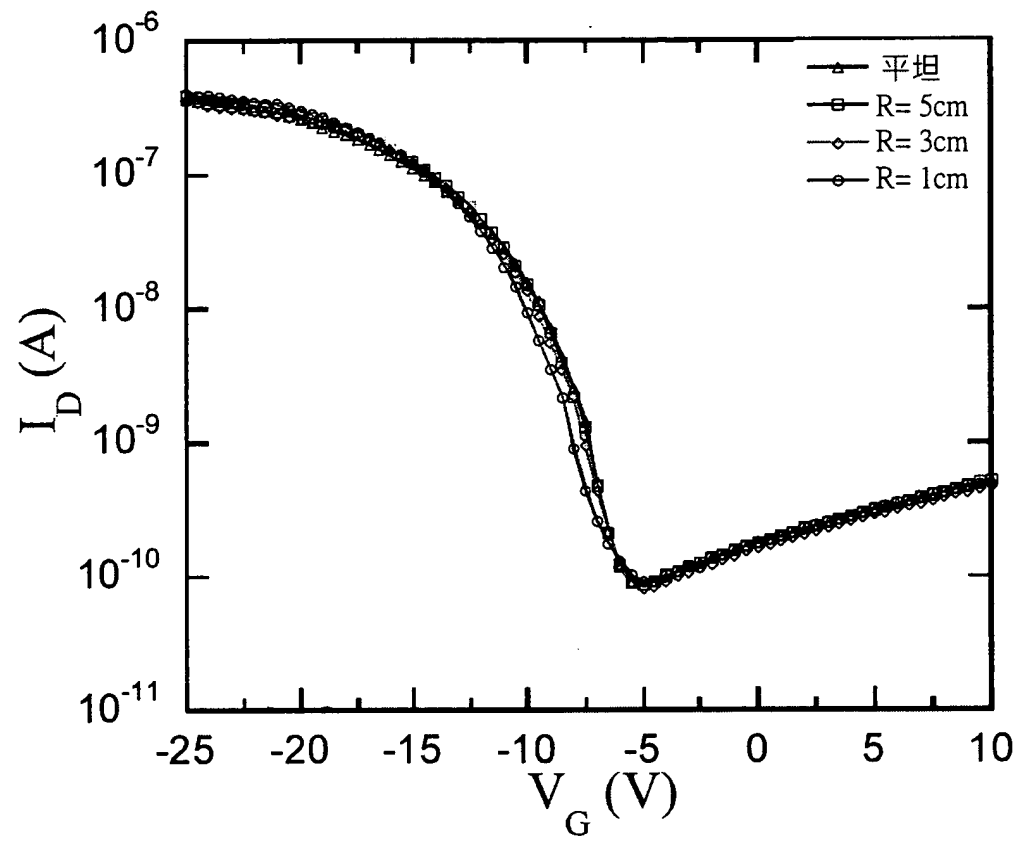
第 1A 圖



第 1B 圖



第 2 圖



第3圖