I685994

(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 I685994 B**

(45)公告日： 中華民國 109 (2020) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：104124106 (22)申請日： 中華民國 104 (2015) 年 07 月 24 日

(51)Int. Cl.： ***H01L51/50 (2006.01)*** ***H01L51/54 (2006.01)***

(30)優先權：2014/07/24 美國 62/028,397

2014/07/24 歐洲專利局 14425100.6

2014/07/24 美國 62/028,401

2014/07/24 歐洲專利局 14425101.4

(71)申請人：美商飛利斯有限公司 (美國) FLEXTERRA, INC. (US)
美國

(72)發明人：拜昂多 薇薇安 BIONDO, VIVIANA (IT)；金萊利 賈魯卡 GENERALI, GIANLUCA (IT)；史蒂芬尼 安卓亞 STEFANI, ANDREA (IT)；穆奇尼 米歇爾 MUCCINI, MICHELE (IT)；度拉提 古多 TURATTI, GUIDO (IT)；登提 米歇爾 DENTI, MITCHELL (US)；烏斯塔 哈肯 USTA, HAKAN (TR)；陳曉燕 CHEN, XIAOYAN (CN)；菲奇提 安東尼歐 FACCHETTI, ANTONIO (US)

(74)代理人：惲軼群

(56)參考文獻：

TW 200924199A TW 201349606A

JP 2009-152355A WO 2014/035842A1

審查人員：鄭美莉

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：19 共 60 頁

(54)名稱

有機電場發光電晶體（二）

(57)摘要

本發明教示內容係關於具有改良之光發射特徵的有機電場發光電晶體。更特定言之，本發明之有機電場發光電晶體具有包括至少一個 n 型半導體材料層、至少一個 p 型半導體材料層及佈置在該 p 型半導體材料層與該 n 型半導體材料層之間之至少一個發射材料層的發射雙極通道，其中在各種層當中，該多層發射雙極通道包括包含苯并噻吩并-苯并噻吩化合物之 p 型半導體材料層，及/或包含包括有機咔唑衍生物作為主體基質化合物及銥錯合物作為客體發射體之摻合物材料的發射材料層。

The present teachings relate to an organic electroluminescent transistor with improved light-emission characteristics. More specifically, the present organic electroluminescent transistor has an emissive ambipolar channel including at least one layer of an n-type semiconductor material, at least one layer of a p-type semiconductor material, and at least one layer of an emissive material arranged between the layers of the p-type and n-type semiconductor materials, where the multilayer emissive ambipolar channel includes, among various layers, a layer of a p-type semiconductor material comprising a benzothieno-benzothiophene compound, and/or a layer of an emissive material comprising a blend material that includes an organic carbazole derivative as the host matrix compound and an iridium complex as the guest emitter.

TW I685994 B

指定代表圖：

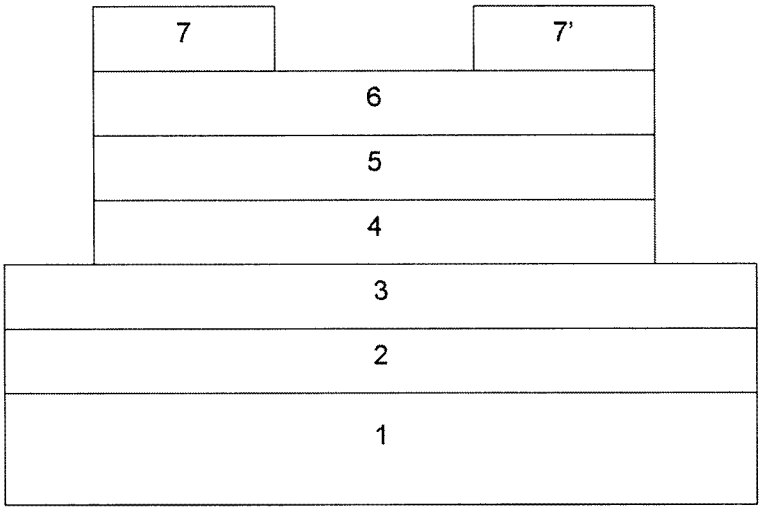


圖1

符號簡單說明：

1・・・基板

2・・・控制電極

3・・・介電層

4・・・第一型半導體材料層

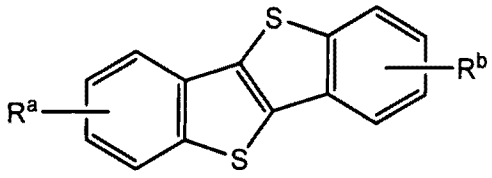
5・・・發射材料層

6・・・第二型半導體材料層

7・・・電子電極

7'・・・電洞電極

特徵化學式：



(P-I)

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

有機電場發光電晶體(二)

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT TRANSISTOR

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明教示內容係關於具有改良的光發射特徵的有機電場發光電晶體。更特定言之，本發明電場發光電晶體包括多層發射雙極通道且藉由併入特定材料作爲一或多個功能層，本發明電場發光電晶體可同時實現最大亮度及最大效率。

【先前技術】

發明背景

[0002]有機電場發光場效電晶體亦稱爲OLET (有機發光電晶體)，爲相對最新型的裝置，具有使其特別受關注的特徵及應用。舉例而言，與OLED (有機發光二極體)相比，雙極OLET一旦已使其最佳化，則具有增強的效率及發光度且亦可得到使用低成本生產方法的可能性。

[0003]關於雙極OLET裝置結構的其他詳情可見於歐洲專利第EP 1609195號。更特定言之，EP 1609195揭示具有發射雙極通道的三層有機發光電晶體，該發射雙極通道包括至少一個n型半導體材料層、至少一個p型半導體材料層及佈置在該p型半導體材料層與該n型半導體材料層之間的

至少一個發射材料層。關於此等裝置之應用及功能特徵的其他詳情可見於R. Capelli等人，「Organic light-emitting transistors with an efficiency that outperforms the equivalent light-emitting diodes,」 Nature Materials, 第9卷, 第496-503頁 (2010)。Capelli等人中所揭示之三層有機發光電晶體具有由5,5'-雙((5-全氟己基)噻吩-2-基)-2,2'-聯噻吩(DFH4T)組成的n型半導體材料層、由5,5'-雙(3-己基-2-噻吩基)-2,2'-聯噻吩(DH4T)組成的p型半導體材料層及由參(8-羥基喹啉根基)鋁:4-(二氰基亞甲基)-2-甲基-6-(對二甲基胺基苯乙烯基)-4H-哌喃(Alq_3:DCM)組成的發射材料層。

[0004]在文獻中已報導的不同p型半導體材料當中，已顯示二并苯稠合的噻吩并噻吩，特定言之[1]苯并-噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩(BTBT)及二萘并[2,3-b:2',3'-f]噻吩并[3,2-b]噻吩(DNTT)展現高遷移率、空氣穩定性及良好的可再生性。參見例如M.J. Kang等人，「Two Isomeric Didecyl-dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophenes: Impact of Alkylation Positions on Packing Structures and Organic Field Effect Transistor Characteristics,」 Jpn. J. Appl. Phys., 第51卷, 第11PD04頁 (2012)；及H. Ebata等人，「Highly Soluble [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene (BTBT) Derivatives for High-Performance, Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors,」 J. Am. Chem. Soc., 第129卷, 第15732-15733頁 (2007)。在Ebata等人中，合成一系列BTBT的2,7-二烷基衍生物(C_n-BTBT)

且用於製造有機場效電晶體(OFET)。在環境條件下評估OFET且顯示C_n-BTBT衍生物的薄膜提供高於10^{-1} cm^2 V^{-1} s^{-1}的遷移率。在Kang等人中，顯示兩種異構十二烷基-二萘并[2,3-b:2',3'-f]噻吩并[3,2-b]噻吩(2,9-及3,10-C_{10} DNTT)得到高效能OFET，其中2,9-C_{10}-DNTT的平均遷移率爲6.8 cm^2 V^{-1} s^{-1}且3,10-C_{10}-DNTT的平均遷移率爲4 cm^2 V^{-1} s^{-1}。

[0005]歐洲專利申請公開案第EP 2402348號描述經取代二烷基之DNTT及相關硒類似物。用所述化合物製造的OTFT顯示遷移率接近4 cm^2 V^{-1} s^{-1}。未描述BTBT化合物。

[0006]國際公告號WO 2013/039842描述經分支鏈烷基單取代或雙取代的各種并苯稠合的噻吩并噻吩及相關硫族元素類似物。用所述化合物製造的OTFT顯示遷移率接近2.3 cm^2 V^{-1} s^{-1}。未描述BTBT化合物。

[0007]以上確定的文件中之每一者關於在具有三層發射雙極通道的OLET裝置中使用BTBT化合物的可能性及此類OLET裝置的效能如何可與使用DNTT化合物的類似OLET裝置比較無記載。

[0008]迄今爲止，全部研究及表徵已顯示雙極OLET裝置具有增強的發光度，但在偏壓條件下獲得，其中充電電流轉換成光發射的效率極低(1×10^{-1}%級)。相反地，裝置效率通常可藉由調節其偏壓條件而達到最大，但對發光度具有不利影響。此等發射特徵限制當同時需要高亮度及高效率時可能的應用領域，諸如在發光顯示器、現場護理生物醫學應用及整合在光子晶片上的光子源領域中。電場發光

強度的進一步提高(自奈瓦(nW)級至微瓦(μW)級而不改變裝置幾何結構)亦爲所需的。

【發明內容】

發明概要

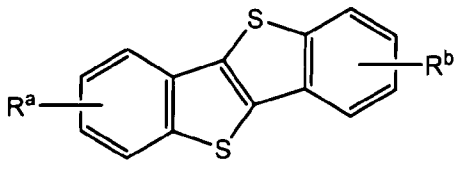
[0009]本發明教示內容的目標爲提供一種有機電場發光電晶體，其可克服上文提及的先前技術中已知的缺點，詳言之，提供可同時達到最大光發射效率及亮度的有機電場發光電晶體。

[0010]在一個態樣中，根據本發明教示內容的有機電場發光電晶體包含至少一個介電層、至少一個控制電極、包含發射雙極通道的總成、至少一個源極電極及至少一個汲極電極，其中：

介電層佈置在控制電極與總成之間；

雙極通道包含至少一個n型半導體材料層、至少一個p型半導體材料層及佈置在p型半導體材料層與n型半導體材料層之間的至少一個發射材料層；及

p型半導體材料適於傳輸電洞跨越電晶體的雙極通道且包含具有通式(P-I)的苯并噻吩并-苯并噻吩(BTBT)化合物



(P-I)，

其中R^a及R^b獨立地選自由H、C_{1-18}烷基及C_{6-14}芳基組成之群。

[0011]在某些實施例中，n型半導體材料爲經雙(對氟烷基)苯基取代的噻吩并[3,2-b]噻吩，其非限制性實例包括2,5-雙(4-(全氟辛基)苯基)噻吩并[3,2-b]噻吩(NF2-6)及2,5-雙(4-(三氟甲基)苯基)噻吩并[3,2-b]噻吩(NF2-6-CF3)。

[0012]在某些實施例中，發射層係選自由以下組成之群：4,4',4''-參(咔唑-9-基)三苯胺:參(1-苯基異喹啉)銥(III)(TCTA:$Ir(piq)_3$)、4,4'-雙(3,6-二新戊基-9H-咔唑-9-基)-1,'-聯苯:參(1-苯基異喹啉)銥(III) (NP4-CBP:$Ir(piq)_3$)、4,4'-雙(3,6-二新戊基-9H-咔唑-9-基)-1,'-聯苯:參(2-苯基吡啶)銥(III) (NP4-CBP:Ir(ppy))、4,4'-雙(3,6-二新戊基-9H-咔唑-9-基)-1,'-聯苯:雙(4,6-二氟苯基-吡啶)(吡啶甲酸)銥(III) (NP4-CBP:FIrpic)。

[0013]在另一個態樣中，根據本發明教示內容的有機電場發光電晶體包含至少一個介電層、至少一個控制電極、包含發射雙極通道的總成、至少一個源極電極及至少一個汲極電極，其中：

介電層佈置在控制電極與總成之間；

雙極通道包含至少一個n型半導體材料層、至少一個p型半導體材料層及佈置在p型半導體材料層與n型半導體材料層之間的至少一個具有發射材料的發射層；及

其中發射層包含具有咔唑衍生物作爲主體基質化合物及銥錯合物作爲客體發射體的摻合物材料。

[0014]在各種實施例中，有機電場發光電晶體可包括選自由電洞注入子層、電子注入子層及鈍化層組成之群的一

或多個額外層。在一個實施例中，舉例而言，源極電極與p型半導體材料層接觸且汲極電極與n型半導體材料層接觸。在另一個實施例中，注入子層可插入於源極電極與p型或n型半導體材料層之間，及/或注入子層插入於汲極電極與p型或n型半導體材料層之間。

[0015]本發明教示內容的上述以及其他特徵及優勢將由以下圖式、說明書、實例及申請專利範圍而更清楚地理解。所提交之申請專利範圍爲本說明書的整體部分並且以引用的方式併入本文中。

【圖式簡單說明】

[0016]圖1爲根據本發明教示內容之一個實施例的有機發光電晶體(OLET)的截面視圖，其包括基板(1)、控制電極(2)、介電層(3)、包含發射雙極通道的總成，該發射雙極通道包括第一型半導體材料層(4)、發射材料層(5)、第二型半導體材料層(6)及電子電極與電洞電極(7及7')。

[0017]圖2描繪如由具有圖1中所示之架構且併入由式(P-I)表示之BTBT化合物作爲p型半導體材料的第一例示性OLET所獲得，在不同閘極-源極電壓V_{GS}值下汲極-源極電流I_{DS} (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨汲極-源極電壓V_{DS}之變化。

[0018]圖3描繪如由第一例示性OLET所獲得，當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，汲極-源極電流I_{DS} (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓

V_{GS}之變化。

[0019]圖4描繪如由第一例示性OLET所獲得，當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，外部量子效率EQE (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓V_{GS}之變化。

[0020]圖5描繪如由具有圖1中所示之架構且併入由式(P-I)表示之不同BTBT化合物作爲p型半導體材料的第二例示性OLET所獲得，在不同閘極-源極電壓V_{GS}值下汲極-源極電流I_{DS} (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨汲極-源極電壓V_{DS}之變化。

[0021]圖6描繪如由第二例示性OLET所獲得，當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，汲極-源極電流I_{DS} (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓V_{GS}之變化。

[0022]圖7描繪如由第二例示性OLET所獲得，當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，外部量子效率EQE (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓V_{GS}之變化。

[0023]圖8描繪如由具有圖1中所示之架構且併入在結構上與BTBT化合物類似但不在式(P-I)範圍內之比較性電洞傳輸化合物(DNTT)作爲p型半導體材料的第一比較

OLET所獲得，在不同閘極-源極電壓V_{GS}值下汲極-源極電流I_{DS} (左側標度-黑色曲線)及電場發光輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨汲極-源極電壓V_{DS}之變化。

[0024] 圖9描繪如由第一比較OLET所獲得，當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，汲極-源極電流I_{DS} (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓V_{GS}之變化。

[0025] 圖10描繪如由第一比較OLET所獲得，當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，外部量子效率EQE (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓V_{GS}之變化。

[0026] 圖11描繪如由具有圖1中所示之架構且併入先前文獻中報導的不在式(P-I)範圍內之比較性電洞傳輸化合物作爲p型半導體材料的第二比較OLET所獲得，在不同閘極-源極電壓V_{GS}值下汲極-源極電流I_{DS} (左側標度-黑色曲線)及電場發光輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨汲極-源極電壓V_{DS}之變化。

[0027] 圖12描繪如由第二比較OLET所獲得，當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，汲極-源極電流I_{DS} (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓V_{GS}之變化。

[0028]圖13描繪如由第二比較OLET所獲得，當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，外部量子效率EQE (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓V_{GS}之變化。

[0029]圖14描繪如由具有圖1中所示之架構且併入包括基於咔唑之有機主體基質化合物及銥錯合物客體發射體之摻合物材料作爲發射層的第三例示性OLET所獲得，在不同閘極-源極電壓V_{GS}值下汲極-源極電流I_{DS} (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨汲極-源極電壓V_{DS}之變化。

[0030]圖15描繪如由第三例示性OLET所獲得，當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，汲極-源極電流I_{DS} (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓V_{GS}之變化。

[0031]圖16描繪如由第三例示性OLET所獲得，當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，外部量子效率EQE (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓V_{GS}之變化。

[0032]圖17描繪未根據本發明教示內容之第三比較性電場發光電晶體在不同閘極-源極電壓V_{GS}值下汲極-源極電流I_{DS} (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右

側標度-灰色曲線)隨汲極-源極電壓V_{DS}之變化的曲線。特定言之，發射層由包括金屬錯合物主體基質化合物及基於鉑的客體發射體的摻合物材料組成。

[0033]圖18描繪第三比較性電場發光電晶體在汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，汲極-源極電流I_{DS} (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓V_{GS}之變化的曲線。

[0034]圖19描繪第三比較性電場發光電晶體在汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，外部量子效率(左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓V_{GS}之變化的曲線。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

[0035]圖1展示根據本發明教示內容之一個實施例的有機電場發光電晶體(OLET)的結構。在此具體實施例中，OLET包括充當支撐層的基板1，在基板1上面存在充當控制(或閘極)電極且可爲透明電極的電極2，及介電材料層3，在介電材料層3上面存在發光總成。發光總成一般包括第一型電荷載流子傳輸層4、發射材料層5及第二型電荷載流子傳輸層6。第一型電荷載流子傳輸層4例如可爲由p型半導體材料製成的電洞傳輸層且第二型電荷載流子傳輸層6可爲由n型半導體材料製成的電子傳輸層，但亦可使用倒置式總成

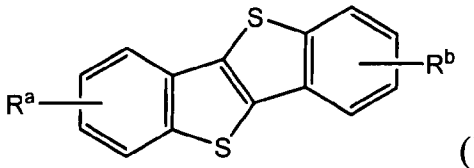
(其中層4爲由n型半導體材料製成的電子傳輸層且層6爲由p型半導體材料製成的電洞傳輸層)。電洞電極及電子電極7及7'經實現以便將電荷載流子注入發光總成中。在所示實施例中，電洞電極及電子電極直接與第二型電荷載流子傳輸層6接觸。根據某些實施例(未展示)，在層6爲p型半導體材料層的實施例中，注入子層(亦即電洞注入子層)可插入於電洞電極與層6之間。在層6爲n型半導體材料層的實施例中，注入子層(亦即電子注入子層)可插入於電子電極與層6之間。

[0036]如熟習此項技術者所理解，電洞電極及電子電極可分別取決於閘極電壓的極性而充當源極電極及汲極電極(或反之亦然)。簡言之，由於源極電極通常接地(0 V)，故若閘極電壓爲-100V且汲極電壓爲-80V，則源極電極爲電洞電極(負偏壓)且汲極電極爲電子電極(正偏壓)。另一方面，若閘極電壓爲+100V，則源極電極爲電子電極且汲極電極爲電洞電極。OLET通常藉由將第一適當偏壓電壓施加至閘極電極且注入來自電子電極的電子及來自電洞電極的電洞，同時維持後兩個電極之間的第二偏壓電壓來操作。在一些實施例中，第一及第二偏壓電壓可爲連續電壓。在其他實施例中，第一及第二偏壓電壓可爲脈衝電壓。

[0037]代替圖1中描繪的底部閘極架構，OLET可具有頂部閘極架構。另外，電洞電極及電子電極及/或控制電極可具有如國際公開案第WO 2014/035841號中所述的替代佈置。特定言之，電洞電極及電子電極可與發光總成的不同

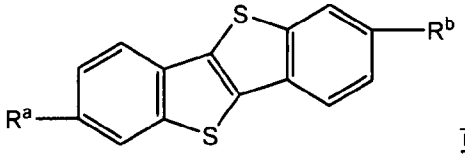
層接觸。舉例而言，電洞電極可與p型半導體材料層接觸，而電子電極可與n型半導體材料層接觸。此外，如國際公開案第WO 2013/018002號、第WO 2013/017999號、第WO 2014/035842號及第WO 2013/018000號中所述，額外控制電極及/或額外介電材料層、發射材料層及/或電荷載流子傳輸材料層可併入至OLET中。視情況，可存在鈍化層覆蓋發射雙極通道的頂表面。

[0038]本發明者已發現，若p型半導體材料包括式(P-I)之苯并噻吩并-苯并噻吩(BTBT)化合物，則上述有機電場發光電晶體，諸如(但不限於)根據圖1中所示的實施例組態的有機電場發光電晶體可具有增強的光發射：

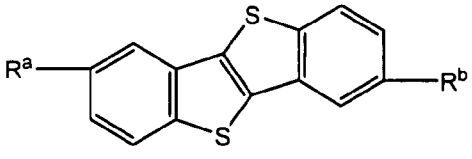


(P-I)，

其中R^a及R^b獨立地選自由H、C_{1-18}烷基及C_{6-14}芳基組成之群。在較佳實施例中，苯并噻吩并-苯并噻吩化合物可具有式：



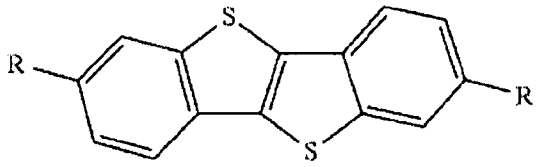
或



，

其中R^a及R^b爲相同的C_{1-18}烷基，較佳爲相同的C_{3-12}烷基且最佳爲相同的直鏈C_{3-12}烷基。特定非限制性實例包括2,7-二辛基[1]苯并-噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩(C8-BTBT)及2,7-二戊基[1]苯并-噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩(C5-BTBT)。

[0039]在一個替代性實施例中，苯并噻吩并-苯并噻吩化合物可具有式：



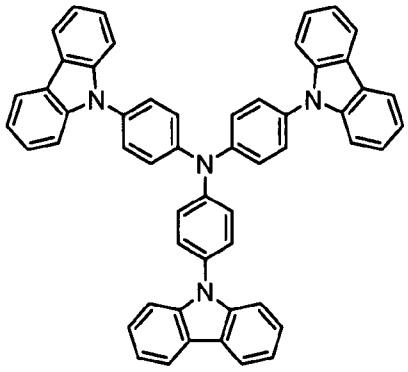
其中每個R可爲苯基。

[0040]本發明者已意外發現，雖然各種p型有機半導體化合物爲此項技術中已知(諸如R. Capelli等人，「Organic light-emitting transistors with an efficiency that outperforms the equivalent light-emitting diodes,」 Nature Materials, 第9卷, 第496-503頁 (2010)中所報導的5,5'-雙(3-己基-2-噻吩基)-2,2'-聯噻吩(DH4T)，但在具有三層發射雙極通道的OLET裝置中使用BTBT化合物作爲p型半導體材料可同時實現高電場發光及高效率。同時，在先前報導的裝置中，使用諸如DH4T的其他p型半導體材料必然僅可以低效率爲代價而使電場發光最佳化或以低電場發光爲代價而使效率最佳化，但無法在如以下實例中所示的相同操作條件下使電場發光及效率均最佳化。

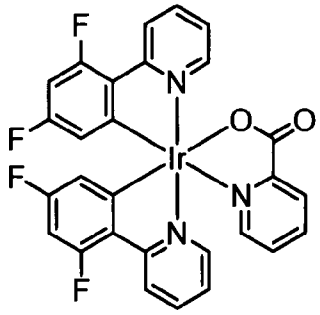
[0041]本發明者亦出乎意料地發現，雖然二萘并[2,3-b:2',3'-f]噻吩并[3,2-b]噻吩(DNTT)如文獻中已報導常常鑒於其結構相似性及類似的電洞遷移率而視爲與BTBT化合物極其類似，但在三層發射雙極通道中併入DNTT化合物作爲p型半導體材料的OLET裝置與根據本發明教示內容的OLET裝置相比具有顯著較低的電場發光。

[0042]若發射材料包含基於咔唑的有機主體基質化合物及銥錯合物客體發射體的摻合物，則亦可獲得進一步增強的發射特性。更特定言之，基於咔唑的有機主體基質化合物可由式(H-1) (TCTA)、式(H-2) (NP4-CBP)或式(H-3) (CBP或4,4'-雙(N-咔唑基)-1,1'-聯苯)表示，且客體發射體由式(G-1) (FIrpic)、式(G-2) (Ir(ppy))或式(G-3) ($Ir(piq)_3$)表示，如下文所提供。在各種實施例中，發射材料層可包括其總重量的5%至22%的客體發射體。

[0043]舉例而言，在發射材料發射藍光的實施例中，發射材料可包括(H-1)之芳胺基質化合物及式(G-1)之藍光發射體的摻合物：

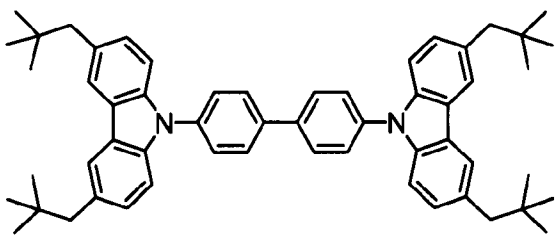


(H-1)

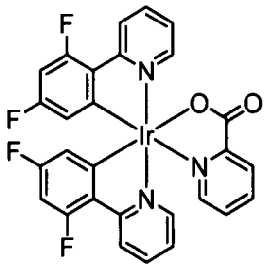


(G-1)

或式(H-2)之芳胺基質化合物及式(G-1)之藍光發射體的摻合物：



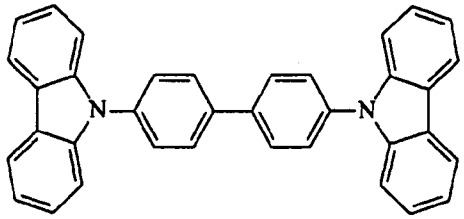
(H-2)

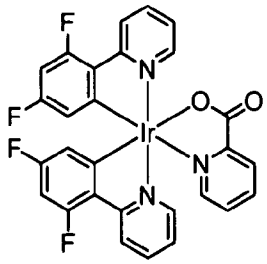


(G-1)

或式(H-3)之芳胺基質化合物及式(G-1)之藍光發射體

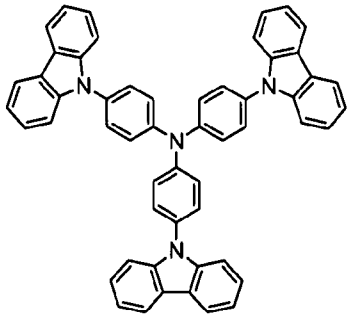
的摻合物：

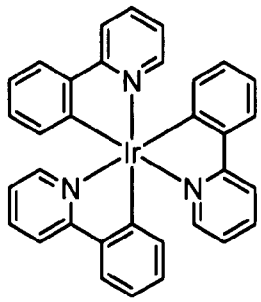




(H-3)　　(G-1)。

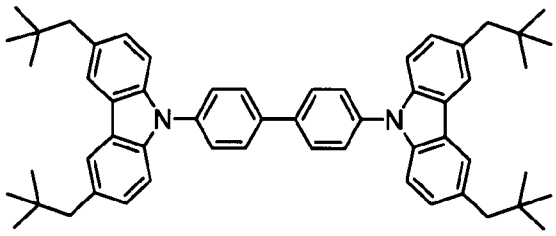
[0044]在發射材料發射綠光的實施例中，發射材料可包括式(H-1)之芳胺基質化合物及式(G-2)之綠光發射體的摻合物：

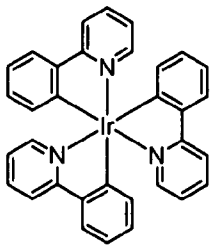




(H-1)　　(G-2)

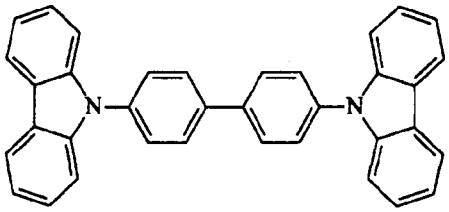
或式(H-2)之芳胺基質化合物及式(G-2)之綠光發射體的摻合物：



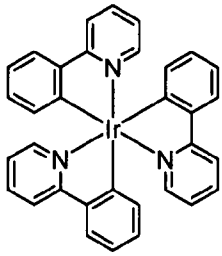


(H-2)　　(G-2)

或式(H-3)之芳胺基質化合物及式(G-2)之綠光發射體的摻合物：

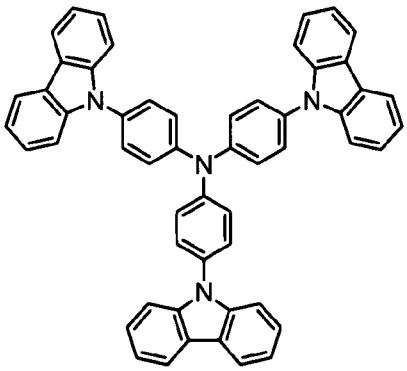


(H-3)

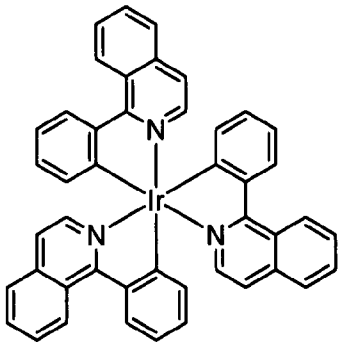


(G-2)。

[0045]在發射材料發射紅光的實施例中，發射材料可包括式(H-1)之芳胺基質化合物及式(G-3)之紅光發射體的摻合物：

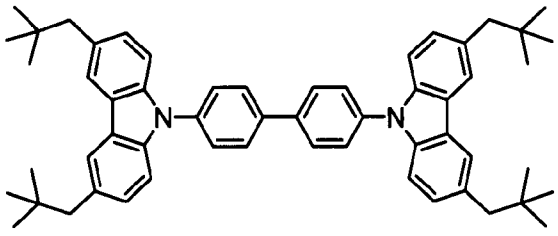


(H-1)

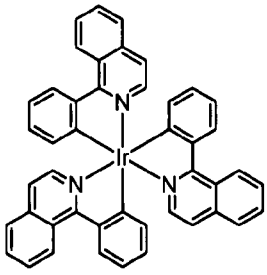


(G-3)

或式(H-2)之芳胺基質化合物及式(G-3)之紅光發射體的摻合物：

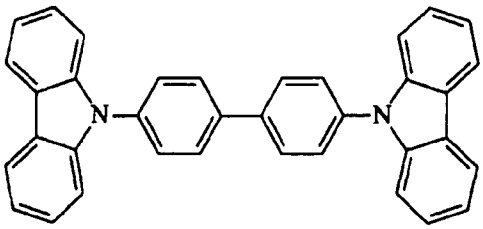


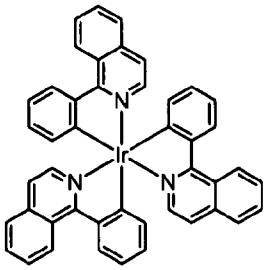
(H-2)



(G-3)

或式(H-3)之芳胺基質化合物及式(G-3)之紅光發射體的摻合物：





(H-2)　　(G-3)。

[0046]然而，發射材料可選自此項技術中已知的各種單組分主體發射材料及包括主體基質化合物及客體螢光或磷光發射體的摻合物材料。適合的有機電場發光材料包括已用於OLED應用的有機電場發光材料。舉例而言，替代性發射材料可爲參(8-羥基喹啉根基)鋁(Alq_3)作爲主體基質化合物且4-(二氰基亞甲基)-2-甲基-6-(對二甲基胺基苯乙烯基)-4H-哌喃(DCM)作爲客體發射體的摻合物。

[0047]主體材料、客體發射體及單組分主體發射材料的各種實例描述於Chaskar等人，「Bipolar Host Materials: A Chemical Approach for Highly Efficient Electrophosphorescent Devices,」 *Adv. Mater.*, 23(34): 3876-3895 (2011)；Tao等人，「Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes,」 *Chem. Soc. Rev.*, 40(5): 2943-2970 (2011)；Sasabe等人，「Multifunctional Materials in High-Performance OLEDs: Challenges for Solid-State Lighting,」 *Chem. Mater.*, 23(3): 621-630 (2011)；Tsuboi，「Recent advances in white organic light emitting diodes with a single emissive dopant,」 *J. Non-Cryst. Solids*, 356(37-40): 1919-1927 (201)；Singh 等人，

「Bio-organic optoelectronic devices using DNA,」 *Adv. Polym. Sci.*, 223 (Organic Electronics): 189-212 (2010)；Kappaun等人，「Phosphorescent organic light-emitting devices: working principle and iridium based emitter materials,」 *Int. J. Mol. Sci.*, 9(8): 1527-1547 (2008)；Tokito等人,「Phosphorescent organic light-emitting devices: triplet energy management,」 *Electrochemistry*, 76(1): 24-31 (2008)；Chen,「Evolution of Red Organic Light-Emitting Diodes: Materials and Devices,」 *Chem. Mater.*, 16(23): 4389-4400 (2004)；Liu等人,「Polyfluorenes with on-chain metal centers,」 *Adv. Poly. Sci.*, 212 (Polyfluorenes): 125-144 (2008)；Danev等人,「Vacuum deposited polyimide - a perfect matrix for nanocomposite materials,」 *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 7(3): 1179-1190 (2005)；美國專利第5,747,183號；美國專利第5,683,823號；美國專利第6,626,722號；美國專利第7,074,502號；美國專利第7,671,241號；及美國專利第7,772,762號中。

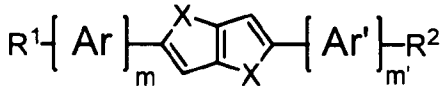
舉例而言，一些例示性主體發射材料包括基於咔唑衍生物、芴衍生物或9-萘基蒽衍生物的磷光主體發射化合物及基於有機金屬螯合物(諸如參(8-喹啉醇)鋁錯合物)的螢光主體發射化合物。一些例示性主體材料包括聚合物，諸如聚(對伸苯基伸乙烯基)、聚(烷苯基苯基伸乙烯基)、聚(烷苯基苯基伸乙烯基-共-烷氧基伸苯基伸乙烯基)、聚芴、聚(正乙烯基咔唑)及其共聚物。各種咔唑化合物、三苯胺化合物

(包括與噁二唑或苯并咪唑的混合物)亦已用作主體材料。

[0048]一些例示性客體發射體(發光染料或摻雜劑)包括螢光染料，諸如各種芘衍生物、蒽衍生物、紅螢烯衍生物、咔唑衍生物、茀衍生物及喹吖啶酮衍生物；及磷光發射體，諸如各種過渡金屬錯合物，包括Ir、Os或Pt。由本申請人進行的測試顯示，當發射層係選自TCTA:$Ir(piq)_3$、NP4-CBP:$Ir(piq)_3$、NP4-CBP:Ir(ppy)、NP4-CBP:FIrpic時，光發射圖進一步增強。根據一個實施例，發射材料層含有包含在發射層總重量的5%與22%之間的摻雜材料(例如上述過渡金屬錯合物中之一者)的濃度。

[0049]在某些實施例中，n型半導體材料可包括經雙(對氟烷基)苯基取代的寡聚噻吩化合物，其中該寡聚噻吩化合物可具有2、3、4、5或6個噻吩部分，視情況其中該等噻吩部分中的兩個或兩個以上可經稠合。舉例而言，經雙(對氟烷基)苯基取代的寡聚噻吩化合物可選自由二噻吩、四噻吩及噻吩并噻吩組成之群，

[0050]本發明者已發現，若n型半導體材料層包括由式(N-1)表示之電子傳輸化合物，則上述有機電場發光電晶體可具有增強的發射特性：


(N-1)，

其中：

X係選自由O、S及Se組成之群；

Ar及Ar'在每次出現時獨立地爲相同或不同的單環芳基

或雜芳基；

R^1及R^2獨立地爲相同或不同的選自由-CN、R^3、-C(O)R^4及-C(O)OR^4組成之群的拉電子基團；其中R^3爲經一或多個F或CN基團取代之烷基、烯基或炔基；且R^4爲視情況經一或多個F或CN基團取代之烷基、烯基或炔基；及

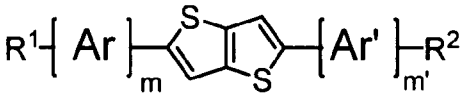
m及m'獨立地爲1或2。

[0051]舉例而言，R^1及R^2可爲選自由以下組成之群的R^3：(i)具有通式$C_xF_yH_{2x+1-y}$或$C_xCN_yH_{2x+1-y}$的經一或多個F或CN基團取代的C_{1-20}烷基，限制條件爲x爲在1與20之間變化的整數，y爲在1與41之間變化的整數且$y \leq 2x+1$；(ii)具有通式$C_xF_yH_{2x-1-y}$或$C_xCN_yH_{2x-1-y}$的經一或多個F或CN基團取代的C_{2-20}烯基，限制條件爲x爲在2與20之間變化的整數，y爲在1與39之間變化的整數且$y \leq 2x-1$；(iii)具有通式$C_xF_yH_{2x-3-y}$或$C_xCN_yH_{2x-3-y}$的經一或多個F或CN基團取代的C_{2-20}炔基，限制條件爲x爲在2與20之間變化的整數，y爲在1與37之間變化的整數且$y \leq 2x-3$。在某些實施例中，R^1及R^2可爲具有通式$C_xF_yH_{2x+1-y}$的經一或多個F基團取代的C_{1-20}烷基，限制條件爲x爲在1與20之間變化的整數，y爲在1與41之間變化的整數且$y \leq 2x+1$。在特定實施例中，R^1及R^2可爲具有通式C_nF_{2n+1}的C_{1-18}全氟烷基，限制條件爲n爲在1與20之間變化的整數。

[0052]在其他實施例中，R^1及R^2可爲-C(O)R^4或-C(O)OR^4，其中R^4係選自由以下組成之群：(i) H；(ii)具有通式$C_xF_yH_{2x+1-y}$或$C_xCN_yH_{2x+1-y}$的視情況經一或多個F或CN

基團取代的C_{1-18}烷基，限制條件爲x爲在1與20之間變化的整數，y爲在0與41之間變化的整數且$y \leq 2x+1$；(ii)具有通式$C_xF_yH_{2x-1-y}$或$C_xCN_yH_{2x-1-y}$的視情況經一或多個F或CN基團取代的C_{2-18}烯基，限制條件爲x爲在2與20之間變化的整數，y爲在0與39之間變化的整數且$y \leq 2x-1$；及(iii)具有通式$C_xF_yH_{2x-3-y}$或$C_xCN_yH_{2x-3-y}$的經一或多個F或CN基團取代的C_{2-18}炔基，限制條件爲x爲在2與20之間變化的整數，y爲在0與37之間變化的整數且$y \leq 2x-3$。

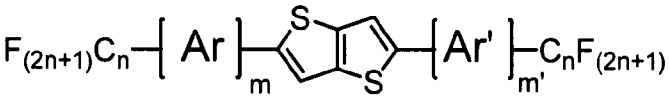
[0053]在較佳實施例中，電子傳輸化合物可由式(N-2)表示：



(N-2)，

其中Ar、Ar'、R^1、R^2、m及m'如本文所定義。

在更佳實施例中，電子傳輸化合物可由式(N-3)表示：



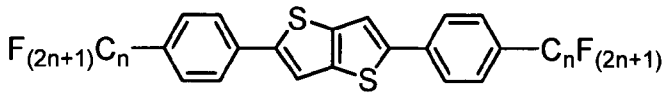
(N-3)，

其中n爲介於1至12 (包括端點)、較佳4至12 (包括端點)範圍內的整數，且其中Ar、Ar'、m及m'如本文所定義。

[0054]在上述實施例中的任一者中，Ar及Ar'在每次出現時可獨立地選自由以下組成之群：苯基、噻吩基、噻唑基、異噻唑基、噻二唑基、呋喃基、噁唑基、異噁唑基、噁二唑基、吡咯基、三唑基、四唑基、吡唑基、咪唑基、吡啶基、嘧啶基、噠嗪基及吡嗪基。

[0055]在特定實施例中，電子傳輸化合物可由式(N-4)

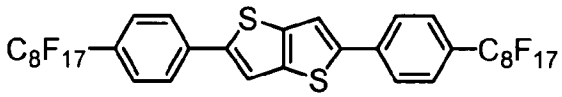
表示：



(N-4)，

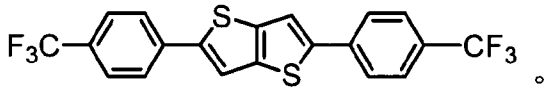
其中n爲介於1至12 (包括端點)且較佳4至12 (包括端點)範圍內的整數。

[0056]在一個特定實施例中，電子傳輸化合物可爲2,5-雙(4-(全氟辛基)苯基)噻吩并[3,2-b]噻吩(**N-F2-6**)：



。

[0057]在另一個特定實施例中，電子傳輸化合物可爲2,5-雙(4-(三氟甲基)苯基)噻吩并[3,2-b]噻吩(**NF2-6-CF3**)：



。

[0058]介電層可爲選自由無機氧化物或氮化物、分子介電質、聚合性介電質及其組合組成之群的電絕緣材料。在介電層爲金屬氧化物或氮化物的實施例中，此類介電材料可選自由SiO_2、Si_3N_4、Al_2O_3、ZrO_x、摻雜Al之ZrO_x及HfO_x組成之群。在介電層爲分子介電質的實施例中，此類介電質可爲自組裝奈米介電質。在介電層爲聚合性介電質的實施例中，此類介電材料可選自由聚烯烴、聚丙烯酸酯、聚醯亞胺、聚酯及氟聚合物組成之群。亦可使用混合有機/無機材料。在較佳實施例中，介電層包含有機介電質，尤其聚合性介電質。

[0059]本發明教示內容的另一個態樣係關於有機電場

發光電晶體，其包括至少一個介電層、至少一個控制電極、包含發射雙極通道的總成、至少一個源極電極及至少一個汲極電極，其中：

介電層佈置在控制電極與總成之間；

雙極通道包含至少一個n型半導體材料層、至少一個p型半導體材料層及佈置在p型半導體材料層與n型半導體材料層之間的至少一個具有發射材料的發射層；及

其中發射層由包括有機咔唑衍生物作爲主體基質化合物及銥錯合物作爲客體發射體的摻合物材料組成。

[0060]舉例而言，如上所述，基於咔唑的有機主體基質化合物可由式(H-1) (TCTA)、式(H-2) (NP4-CBP)或式(H-3) (CBP或4,4'-雙(N-咔唑基)-1,1'-聯苯)表示，且客體發射體可由式(G-1) (FIrpic)、式(G-2) (Ir(ppy))或式(G-3) ($Ir(piq)_3$)表示。

[0061]本發明者已意外發現，雖然各種主體-客體發射體系統爲此項技術中已知，但在具有三層發射雙極通道的OLET裝置中使用包括基於咔唑的有機主體基質化合物及銥錯合物客體發射體的摻合物材料作爲發射材料可同時實現高電場發光及高效率。同時，在先前報導的裝置中，使用金屬錯合物主體基質化合物(諸如Alq_3)與不基於銥的金屬錯合物客體發射體的組合必然僅可以低效率爲代價而使電場發光最佳化或以低電場發光爲代價而使效率最佳化，但無法在如以下實例中所示的相同操作條件下使電場發光及效率均最佳化。

[0062]根據本發明教示內容的OLET可使用此項技術中已知的方法製造。舉例而言，有機層(例如某些實施例的發射材料層、p型及n型半導體材料層及有機介電層)可藉由氣相方法，諸如化學氣相沈積或物理氣相沈積；以及溶液相方法，諸如印刷(例如柔版印刷、平版印刷、凹版印刷、噴墨、移印等)、滴鑄、狹縫塗佈、浸塗、刀片刮抹、滾塗或旋塗形成。

[0063]電洞/電子電極及閘極電極可使用習知加工技術形成。舉例而言，電接點中的任一者可經由遮罩沈積，或可沈積，接著蝕刻或剝離(光微影)。適合的沈積技術包括由相同或不同金屬或金屬合金，諸如銅、鋁、金、銀、鉬、鉑、鈀、銅、鈦、鉻及/或鎳；透明導電氧化物，諸如摻雜錫之氧化銦(ITO)；或導電聚合物，諸如聚伸乙基二氧噻吩(PEDOT)電沈積、汽化、濺射、電鍍、塗佈、雷射切除及平版印刷。電荷載流子注入可藉由使用用於注入電極(電洞電極或電子電極)的材料來促進，該材料具有低的抵抗電荷載流子類型分別注入電洞傳輸子層及電子傳輸子層的阻擋。舉例而言，電子電極可包含選自由以下組成之群的一或多種元素：Au、Ca、Mg、Al、In及鈣鈦礦水錳礦($RE_{1-x}A_xMnO_3$，RE = 稀土元素，諸如La、Nd、Pr等，A = 鹼金屬)。電洞電極可包含選自由以下組成之群的至少一種材料：Au、氧化銦錫、Cr、Cu、Fe、Ag、聚(3,4-伸乙基二氧噻吩)與聚(苯乙烯磺酸酯)的組合(PEDOT:PSS)及鈣鈦礦水錳礦($Re_{1-x}A_xMnO_3$)。在某些實施例中，電洞電極及電子電

極可由具有不同功函數的導體製成以促進電洞及電子注入。

[0064]若存在，電洞注入子層及電子注入子層可藉由自組裝硫醇鹽、膦酸鹽或脂族或芳族羧酸鹽；藉由熱蒸發各種電荷轉移錯合物及其他雜芳族或有機金屬錯合物；或藉由熱蒸發或濺射各種金屬氧化物、氟化物或碳酸鹽來製備。電洞注入子層及電子注入子層可由在電洞電極及電子電極的能階與分別注入電洞傳輸子層及電子傳輸子層所需的能階之間提供電子能階階梯的材料製成。參見例如Li等人，「Low operating-voltage and high power-efficiency OLED employing MoO_3-doped CuPc as hole injection layer,」 *Displays*, 33(1): 17-20 (2012)；Wen等人，「Self-assembled of conducting polymeric nanoparticles and its application for OLED hole injection layer,」 *Energy Procedia,* 12: 609-614 (2011)；Zhang等人，「Role of Fe_3O_4 as a p-dopant in improving the hole injection and transport of organic light-emitting devices, 」 *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 47(5): 591-596 (2011)；Choo等人，「Luminance and charge transport mechanisms for phosphorescent organic light-emitting devices fabricated utilizing a tris(2-phenylpyridine)iridium-doped N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzene emitting layer,」 *Thin Solid Films*, 519(15): 5253-5256 (2011)；Tao等人，「Odd-even modulation of electrode work function with self-assembled

layer: Interplay of energy barrier and tunneling distance on charge injection in organic light-emitting diodes,」 *Organic Electronics*, 12(4): 602-608 (2011)；Sung等人，「AC Field-Induced Polymer Electroluminescence with Single Wall Carbon Nanotubes,」 *Nano Letters*, 11(3): 966-972 (2011)；Qiao等人，「Controlling charge balance and exciton recombination by bipolar host in single-layer organic light-emitting diodes,」 *Journal of Applied Physics*, 108(3): 034508/1-034508/8 (2011)；Khizar-ul-Haq等人，「Blue organic light-emitting diodes with low driving voltage and enhanced power efficiency based on MoO_3 as hole injection layer and optimized charge balance,」 *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(20-22): 1012-1015 (2010)；Qi等人，「Analysis of metal-oxide-based charge generation layers used in stacked organic light-emitting diodes,」 *Journal of Applied Physics*, 107(1): 014514/1-014514/8 (201)；Huang等人，「Materials and interface engineering in organic light-emitting diodes,」 *Organic Electronics*, 243-261 (2010)；Helander等人，「Comparison of Alq_3/alkali-metal fluoride/Al cathodes for organic electroluminescent devices,」 *Journal of Applied Physics*, 104(9): 094510/1-094510/6 (2008)；Roy Choudhury等人，「LiF as an n-dopant in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum thin films,」 *Advanced Materials*, 20(8): 1456-1461 (2008)；Vacca等人，

「Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) ratio: Structural, physical and hole injection properties in organic light emitting diodes,」 *Thin Solid Films*, 516(12): 4232-4237 (2008)；Yang等人,「Improved fabrication process for enhancing light emission in single-layer organic light-emitting devices doped with organic salt,」 Japanese Journal of Applied Physics, 47(2, Pt. 1): 1101-1103 (2008)；Kim等人,「UV-ozone surface treatment of indium-tin-oxide in organic light emitting diodes,」 Journal of the Korean Physical Society, 50(6): 1858-1861 (2007)；Prat等人,「Stable, highly efficient and temperature resistant organic light-emitting devices,」 *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Brief Communications & Review Papers*,」 46(4A): 1727-1730 (2007)；Luo等人,「Improving the stability of organic light-emitting devices by using a hole-injection-tunable-anode-buffer-layer,」 *Journal of Applied Physics*, 101(5): 054512/1-054512/4 (2007)；Matsushima等人,「Charge-carrier injection characteristics at organic/organic heterojunction interfaces in organic light-emitting diodes,」 *Chemical Physics Letters*, 435(4-6): 327-330 (2007)；Kim等人,「Controllable work function of Li-Al alloy nanolayers for organic light-emitting devices,」 *Advanced Engineering Materials*, 7(11): 1023-1027 (2005)；Kato,「Designing Interfaces That Function to Facilitate

Charge Injection in Organic Light-Emitting Diodes,」 *Journal of the American Chemical Society*, 127(33): 11538-11539 (2005)；Veinot 等人，「Toward the Ideal Organic Light-Emitting Diode. The Versatility and Utility of Interfacial Tailoring by Cross-Linked Siloxane Interlayers,」 *Accounts of Chemical Research*, 38(8): 632-643 (2005)；Oyamada等人，「Extremely low-voltage driving of organic light-emitting diodes with a Cs-doped phenyldipyrenylphosphine oxide layer as an electron-injection layer,」 *Applied Physics Letters*, 86(3): 033503/1-033503/3 (2005)；Hughes 等人，「Electron-transporting materials for organic electroluminescent and electrophosphorescent devices,」 *Journal of Materials Chemistry*, 15(1): 94-107 (2005)；D'Andrade等人，「Efficient organic electrophosphorescent white-light-emitting device with a triple doped emissive layer,」 *Advanced Materials*, 16(7): 624-628 (2004)；Kanno 等人，「Development of OLED with high stability and luminance efficiency by co-doping methods for full color displays,」 *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 10(1): 30-36 (2004)；Han 等人，「Transparent-cathode for top-emission organic light-emitting diodes,」 *Applied Physics Letters*, 82(16): 2715-2717 (2003)；Tutis等人，「Internal electric field and

charge distribution in multilayer organic light-emitting diodes,」 *Journal of Applied Physics*, 93(8): 4594-4602 (2003)；Mathai等人，「Controlled injection of holes into AlQ3 based OLEDs by means of an oxidized transport layer,」 *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 708(Organic Optoelectronic Materials, Processing and Devices): 101-106 (2002)；Crone等人，「Charge injection and transport in single-layer organic light-emitting diodes,」 *Applied Physics Letters*, 73(21): 3162-3164 (1998)；及Park等人，「Charge injection and photooxidation of single conjugated polymer molecules,」 *Journal of the American Chemical Society*, 126(13): 4116-7 (2004)。

[0065]根據本發明教示內容的OLET可在各種基板上製造，包括具有耐低溫性的塑膠可撓性基板。此類可撓性基板之實例包括聚酯，諸如聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚碳酸酯；聚烯烴，諸如聚丙烯、聚氯乙烯及聚苯乙烯；聚苯硫，諸如聚苯硫醚；聚醯胺；芳族聚醯胺；聚醚酮；聚醯亞胺；丙烯酸樹脂；聚甲基丙烯酸甲酯及其摻合物及/或共聚物。在一些實施例中，基板可爲剛性透明基板，諸如玻璃、石英及VYCOR®。亦可使用常用於薄膜電晶體的基板-閘極材料。實例包括經摻雜矽晶片、玻璃上摻雜錫之氧化銦(ITO)、聚醯亞胺或邁拉(mylar)膜上摻雜錫之氧化銦、單獨或塗佈於諸如聚對苯二甲酸乙二酯之聚合物上的鋁或其他金屬、經摻雜聚噻吩及其類似物。

[0066]不同層的厚度可經調適以使本發明的電場發光電晶體的效能及按比例縮小最佳化。在此方面，較佳使p型半導體材料層的厚度包含在5 nm與50 nm之間、較佳在15 nm與45 nm之間，n型半導體材料層的厚度可包含在30 nm與60 nm之間，且發射材料層的厚度可包含在30 nm與60 nm之間。

[0067]複數個OLET可佈置於基質中以提供顯示裝置。顯示裝置可包括視情況選用之驅動及切換元件、補償電晶體元件、電容器及/或發光二極體。特定言之，此類視情況選用之驅動及切換元件及補償電晶體元件可爲有機場效電晶體。

[0068]提供以下實例以進一步說明且有助於理解本發明，且不意欲以任何方式限制本發明。

[0069]實例中使用縮寫字表示某些化合物。下表1提供此類化合物的IUPAC名稱及縮寫字。

表1

C8-BTBT	2,7-二辛基[1]苯并-噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩
C5-BTBT	2,7-二戊基[1]苯并-噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩
DNTT	二萘并[2,3-b:2',3'-f]噻吩并[3,2-b]噻吩
DH4T	5,5'-雙(3-己基-2-噻吩基)-2,2'-聯噻吩
N-F2-6	2,5-雙(4-(全氟辛基)苯基)噻吩并[3,2-b]噻吩
N-F2-6-CF3	2,5-雙(4-(三氟甲基)苯基)噻吩并[3,2-b]噻吩
N-F4-1	2,6-雙(4-十七氟辛基苯基)-二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻吩
DFH4T	5,5'-雙((5-全氟己基)噻吩-2-基)-2,2'-聯噻吩
TCTA	4,4',4''-參(咔唑-9-基)三苯胺
NP4-CBP	4,4'-雙(3,6-二新戊基-9H-咔唑-9-基)-1,'-聯苯
Ir(piq)$_3$	參(1-苯基異喹啉)銥(III)
Ir(ppy)$_3$	參(2-苯基吡啶)銥(III)
FIrpic	雙(4,6-二氟苯基-吡啶)(吡啶甲酸)銥(III)
PtOEP	2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基卟啉-22,24-二氧；鉑

	(2+)
Alq_3	參(8-羥基喹啉根基)鋁
DCM	4-(二氰基亞甲基)-2-甲基-6-(4-二甲基胺基苯乙烯基)-4H-哌喃

[0070]實例1

[0071]參照圖1，根據本發明教示內容之有機雙極發光電晶體(OLET)係在玻璃基板(第一層1)上製造，在玻璃基板上提供由ITO (氧化銦錫)製成的透明控制電極2。由聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)構成的450 nm厚之介電層3係藉由旋塗在ITO電極上製造且在90℃下真空固化。有機發射雙極通道藉由真空(10^{-7}毫巴)昇華在介電層上形成且包括以下各層：

- 沈積在介電層3上的由p型半導體材料構成之電洞傳輸層4，特定言之，在基板維持在室溫時，以0.1 Å/s速率昇華的由C8-BTBT製成之15 nm厚之膜；

- 與電洞傳輸層4接觸的發射層5，特定言之，由主體-客體系統構成的60 nm厚之重組合層(其中客體發射體濃度爲20%)。TCTA用作主體基質且其係在基板維持在室溫時以1 Å/s速率昇華。$Ir(piq)_3$用作客體發射體且其係在基板維持在室溫時以0.25 Å/s速率昇華；及

- 與發射層5接觸的電子傳輸層6，特定言之，在基板維持在室溫時以0.1 Å/s速率昇華的45 nm厚之N-F2-6膜。

[0072]真空(10^{-6}毫巴)沈積由銀(Ag)製成的金屬源極電極及汲極電極7及7'且其各自具有70 nm的厚度。

[0073]裝置通道長度(L)及通道寬度(W)分別爲70 μm及12 mm。

[0074]發現上文所述的OLET具有以下特徵參數：

p型臨限電壓= -40.1 V；

p型遷移率= 5.2×10^{-1} cm^2/Vs；

n型臨限電壓= 38.4 V；

n型遷移率= 3.6×10^{-3} cm^2/Vs。

[0075]經測試OLET的電流-電壓曲線展示於圖2及圖3中。圖2示出當源極接點接地時，在不同閘極-源極電壓(V_{GS})下汲極-源極電流(I_{DS}) (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率(EL) (右側標度-灰色曲線)隨汲極-源極電壓(V_{DS})之變化。圖3示出當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，汲極-源極電流(I_{DS})(左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率(EL) (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓(V_{GS})之變化。

[0076]圖4展示當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，的外部量子效率(EQE，左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓V_{GS}變化之曲線。

[0077]如圖4中所示，具有包括由BTBT化合物(在此情況下，C8-BTBT)組成的電洞傳輸層的有機發射雙極通道的經測試OLET出乎意料地同時實現最大亮度(EL約45 μW)及最大效率(EQE約2.25%)。

[0078]實例2

[0079]除不同BTBT化合物用於電洞傳輸層4之外，第二OLET以與實例1中所述的OLET相同的方式且使用相同材

料來製造。特定言之，電洞傳輸層4由C5-BTBT代替C8-BTBT製成的15 nm厚的膜組成。

[0080]所得OLET展示以下特徵參數：

p型臨限電壓= -54.5 V；

p型遷移率= 1.2×10^{-1} cm^2/Vs；

n型臨限電壓= 25.9 V；

n型遷移率= 4.2×10^{-3} cm^2/Vs。

[0081]經測試OLET的電流-電壓曲線展示於圖5及圖6中。圖5示出當源極接點接地時，在不同閘極-源極電壓(V_{GS})下汲極-源極電流(I_{DS}) (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率(EL) (右側標度-灰色曲線)隨汲極-源極電壓(V_{DS})之變化。圖6示出當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，汲極-源極電流(I_{DS})(左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率(EL) (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓(V_{GS})之變化。

[0082]圖7展示當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，外部量子效率(EQE，左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓V_{GS}變化的曲線。

[0083]如圖7中所示，具有包括由BTBT化合物(在此情況下，C5-BTBT)組成的電洞傳輸層的有機發射雙極通道的經測試OLET出乎意料地同時實現最大亮度(EL>50 μW)及最大效率(EQE>2.5%)。

[0084]實例3 (比較)

[0085]在此實例中測試之比較裝置在電洞傳輸層4中併入DNTT化合物作爲p型半導體材料。先前報導已提出，儘管結構相似，但DNTT化合物(其具有萘(亦即2個苯環)稠合至噻吩并噻吩中心的每一側)與BTBT化合物(其僅具有1個苯環稠合至噻吩并噻吩中心的每一側)相比可達到較高遷移率。參見例如M.J. Kang等人，「Two Isomeric Didecyl-dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophenes: Impact of Alkylation Positions on Packing Structures and Organic Field Effect Transistor Characteristics,」 Jpn. J. Appl. Phys., 第51卷, 第11PD04頁 (2012)；及H. Ebata等人，「Highly Soluble [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene (BTBT) Derivatives for High-Performance, Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors,」 J. Am. Chem. Soc., 第129卷, 第15732-15733頁 (2007)。

[0086]特定言之，除電洞傳輸層4由DNTT代替C8-BTBT製成的15 nm厚的膜組成之外，比較性OLET以與實例1中所述的OLET相同的方式且使用相同材料來製造。

[0087]所得電晶體展示以下特徵參數：

p型臨限電壓= -40 V；

p型遷移率= 5×10^{-5} cm^2/Vs；

n型臨限電壓= 34 V；

n型遷移率= 0.5 cm^2/Vs。

[0088]經測試OLET的電流-電壓曲線展示於圖8及圖9中。圖8示出當源極接點接地時，在不同閘極-源極電壓(V_{GS})

下汲極-源極電流(I_{DS}) (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率(EL) (右側標度-灰色曲線)隨汲極-源極電壓(V_{DS})之變化。圖9示出當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，汲極-源極電流(I_{DS}) (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率(EL) (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓(V_{GS})之變化。

[0089]圖10展示當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，外部量子效率(EQE，左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓V_{GS}變化的曲線。

[0090]如圖10中所示，雖然經測試的基於DNTT的OLET能夠如基於BTBT的OLET一般同時實現最大亮度(EL約20 μW)及最大效率(EQE約2.5%)，但藉由基於DNTT的OLET實現的電場發光小於藉由基於BTBT的OLET實現的電場發光的50% (分別爲EL約45 μW及EL>50 μW)。

[0091]鑒於文獻中已顯示DNTT化合物與BTBT化合物相比展現類似的(若非較高)遷移率，用基於BTBT的OLET觀察到顯著較高的EL值爲出人意料的。

[0092]實例4 (比較)

[0093]在此實例中測試之比較性OLET裝置併入R. Capelli等人，「Organic light-emitting transistors with an efficiency that outperforms the equivalent light-emitting diodes,」 Nature Materials, 第9卷, 第496-503頁 (2010)所報導之有機發光電晶體中所用的p型半導體材料(DH4T)、n

型半導體材料(DFH4T，雙(經氟烷基取代的)寡聚噻吩)及發射材料(Alq_3:DCM)。

[0094]特定言之，且再次參照圖1，比較性OLET在玻璃基板(第一層1)上製造，在玻璃基板上提供由ITO (氧化銦錫)製成的透明控制電極2。由聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)組成的450 nm厚的介電層3藉由旋塗在ITO電極上製造且在90℃下真空固化。有機發射雙極通道藉由真空(10^{-7}毫巴)昇華在介電層上形成且包括以下各層：

- 沈積在介電層3上的n型半導體材料電子傳輸層4，特定言之，在基板維持在室溫下時，以0.1 Å/s速率昇華的由DFH4T製成的15 nm厚的膜層；

- 與電洞傳輸層4接觸的發射層5，特定言之，由主體-客體系統組成的60 nm厚的重組合層(其中客體發射體濃度爲20%)。Alq_3用作主體基質且其在基板維持在室溫下時以1 Å/s速率昇華。DCM用作客體發射體且其在基板維持在室溫下時以0.25 Å/s速率昇華；及

- 與發射層5接觸的電洞傳輸層6，在此情況下，在基板維持在室溫下時，以0.1 Å/s速率昇華的45 nm厚的DH4T膜。

[0095]真空(10^{-6}毫巴)沈積由銀(Ag)製成的金屬源極電極及汲極電極7及7'且各自具有70 nm的厚度。

[0096]裝置通道長度(L)及通道寬度(W)分別爲70 μm及12 mm。

[0097]發現所得OLET具有以下特徵參數：

p型臨限電壓= -60 V；

p型遷移率= 5.3×10^{-1} cm^2/Vs；

n型臨限電壓= 23.7 V；

n型遷移率= 3.6×10^{-3} cm^2/Vs。

[0098]經測試OLET的電流-電壓曲線展示於圖11及圖12中。圖11示出當源極接點接地時，在不同閘極-源極電壓(V_{GS})下汲極-源極電流(I_{DS}) (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率(EL) (右側標度-灰色曲線)隨汲極-源極電壓(V_{DS})之變化。圖12示出當汲極接點維持在90V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = 90V)時，汲極-源極電流(I_{DS}) (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率(EL) (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓(V_{GS})之變化。

[0099]圖13展示當汲極接點維持在90V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = 90V)時，外部量子效率(EQE，左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓V_{GS}變化的曲線。

[0100] 如圖13中所示，在此實例中測試的併入此項技術中先前報導之材料的組合的比較性OLET展示與實例1及2的裝置相比顯著較低的亮度(EL<0.25 μW)及效率(EQE<0.8%)。另外，最大亮度在當效率極低時的條件下獲得，且反之亦然(如由EQE及EL曲線的反向關係所指示，尤其在V_{GS} = 20 V與V_{GS} = 60 V之間)。

[0101] 實例5

[0102] 本發明教示內容的另一個態樣係關於發射材料在三層OLET裝置中的用途，其中該發射材料爲包括有機芳

胺基質化合物(H-1)或(H-2)及選自(G-1)、(G-2)及(G-3)的基於銥的發射體的摻合物。

[0103] 參照圖1，根據本發明教示內容之有機雙極發光電晶體(OLET)係在玻璃基板(第一層1)上製造，在玻璃基板上提供由ITO (氧化銦錫)製成的透明控制電極2。由聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)構成的450 nm厚之介電層3係藉由旋塗在ITO電極上製造且在90℃下真空固化。有機發射雙極通道藉由真空(10^{-7}毫巴)昇華在介電層上形成且包括以下各層：

- 沈積在介電層3上的由p型半導體材料構成之電洞傳輸層4，特定言之，在基板維持在室溫時以0.1 Å/s速率昇華的由DH4T製成之45 nm厚之膜；

- 與電洞傳輸層4接觸的發射層5，特定言之，由主體-客體系統構成的60 nm厚之重組合層(其中客體發射體濃度爲20%)。TCTA用作主體基質且其係在基板維持在室溫下時以1 Å/s速率昇華。$Ir(piq)_3$用作客體發射體且其在基板維持在室溫下時以0.25 Å/s速率昇華；及

- 與發射層5接觸的電子傳輸層6，特定言之，在基板維持在室溫時以0.1 Å/s速率昇華的45 nm厚之N-F4-1膜。

[0104] 真空(10^{-6}毫巴)沈積由銀(Ag)製成的金屬源極電極及汲極電極7及7'且其各自具有70 nm的厚度。

[0105] 裝置通道長度(L)及通道寬度(W)分別爲70 μm及12 mm。

[0106] 發現上文所述的OLET具有以下特徵參數：

p型臨限電壓= -49 V；

p型遷移率= 1.3×10^{-1} cm^2/Vs；

n型臨限電壓=空；

n型遷移率=空。

[0107] 經測試OLET的電流-電壓曲線展示於圖14及圖15中。圖14示出當源極接點接地時，在不同閘極-源極電壓(V_{GS})下汲極-源極電流(I_{DS}) (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率(EL) (右側標度-灰色曲線)隨汲極-源極電壓(V_{DS})之變化。圖15示出當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，汲極-源極電流(I_{DS}) (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率(EL) (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓(V_{GS})之變化。

[0108] 圖16展示當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，外部量子效率(EQE，左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓V_{GS}變化的曲線。

[0109] 如圖16中所示，在三層通道內具有包括由TCTA:$Ir(piq)_3$組成(亦即咔唑衍生物TCTA作爲主體基質化合物且銥錯合物$Ir(piq)_3$作爲客體發射體)的摻合物材料的發射層的經測試OLET出乎意料地同時實現最大亮度(EL約2 μW)及效率(EQE>0.4%)。

[0110] 實例6 (比較)

[0111] 在此實例中，除不同摻合物材料用於發射層5之外，比較性OLET裝置以與實例5中所述的OLET相同的方式

且使用相同材料來製造。特定言之，發射層5爲由Alq_3:PtOEP組成的摻合物材料，亦即，主體基質及客體發射體均爲金屬錯合物，且客體發射體爲基於鉑的錯合物而非基於銥的錯合物。

[0112] 所得OLET展示以下特徵參數：

p型臨限電壓= -55.2 V；

p型遷移率= 3.8×10^{-2} cm^2/Vs；

n型臨限電壓=空；

n型遷移率=空。

[0113] 經測試OLET的電流-電壓曲線展示於圖17及圖18中。圖17示出當源極接點接地時，在不同閘極-源極電壓(V_{GS})下汲極-源極電流(I_{DS}) (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率(EL) (右側標度-灰色曲線)隨汲極-源極電壓(V_{DS})之變化。圖18示出當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，汲極-源極電流(I_{DS}) (左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率(EL) (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓(V_{GS})之變化。

[0114] 圖19展示當汲極接點維持在-100V之恆定偏壓電壓且源極接點接地(V_{DS} = -100V)時，外部量子效率(EQE，左側標度-黑色曲線)及電場發光光學輸出功率EL (右側標度-灰色曲線)隨閘極-源極電壓V_{GS}變化的曲線。

[0115] 如圖19中所示，在此實例中測試的比較裝置與實例5的裝置(EL約2 μW)相比展示低得多的亮度(EL約0.30 μW)。另外，最大亮度在當效率未最佳化時的條件下獲得，

且反之亦然(如由EQE及EL曲線之間的反向關係所指示)。特定言之，當EL在V_{GS} = -100V的條件下最佳化至約0.30 μW時，EQE僅約0.15%。相反地，當EQE在V_{GS} = -20V的條件下最佳化至約0.9%時，EL僅約0.05 μW。

[0116] 下表2概述用於實例1-6中所述之OLET裝置的三層雙極通道內的每一層的材料，連同其相應最大EL及EQE值。

表2

	三層雙極通道組合物			裝置效能	
實例	4	5	6	EL_{max} (μW)	EQE_{max} (%)
1	C8-BTBT	TCTA/$Ir(piq)_3$	N-F2-6	~45	~2.5*
2	C5-BTBT	TCTA/$Ir(piq)_3$	N-F2-6	>50	>2.5
3 (比較)	DNTT	TCTA/$Ir(piq)_3$	N-F2-6	~20	~2.5
4 (比較)	DFH4T (n型)	Alq_3/DCM	DH4T (p型)	<0.25	~0.8**
5	DH4T	TCTA/$Ir(piq)_3$	N-F4-1	2	> 0.4
6 (比較)	DH4T	Alq_3/PtOEP	N-F4-1	0.3	<0.9***

*當EQE處於略微減小的2.25%時，實現最大EL約45 μW。

**當EQE<0.05%時(當V_{GS} = 60V時)，實現最大EL<0.25 μW，而當EL僅約0.025時(當V_{GS} = 20V時)，實現最大EQE約0.8%。

***當EQE約0.5%時(當V_{GS} = -100V時)，實現最大EL爲0.3 μW，而當EL<0.025時(當V_{GS} = -20V時)，實現最大EQE約0.9%。

【符號說明】

1...基板

2...控制電極

3...介電層

4...第一型半導體材料層

5…發射材料層

6…第二型半導體材料層

7…電子電極

7'…電洞電極

104124106

公告本

I685994

發明摘要

申請日：104年7月24日

※IPC 分類：*H01L 51/50* (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

有機電場發光電晶體(二)

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT TRANSISTOR

【中文】

本發明教示內容係關於具有改良之光發射特徵的有機電場發光電晶體。更特定言之，本發明之有機電場發光電晶體具有包括至少一個n型半導體材料層、至少一個p型半導體材料層及佈置在該p型半導體材料層與該n型半導體材料層之間之至少一個發射材料層的發射雙極通道，其中在各種層當中，該多層發射雙極通道包括包含苯并噻吩并-苯并噻吩化合物之p型半導體材料層，及/或包含包括有機咔唑衍生物作爲主體基質化合物及銥錯合物作爲客體發射體之摻合物材料的發射材料層。

【英文】

The present teachings relate to an organic electroluminescent transistor with improved light-emission characteristics. More specifically, the present organic electroluminescent transistor has an emissive ambipolar channel including at least one layer of an n-type semiconductor material, at least one layer of a p-type semiconductor material, and at least one layer of an emissive material arranged between the layers of the p-type and n-type semiconductor materials, where the multilayer emissive ambipolar channel includes, among various layers, a layer of a p-type semiconductor material comprising a benzothieno-benzothiophene compound, and/or a layer of an emissive material comprising a blend material that includes an organic carbazole derivative as the host matrix compound and an iridium complex as the guest emitter.

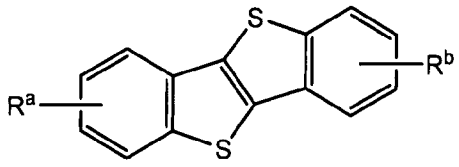
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1…基板
2…控制電極
3…介電層
4…第一型半導體材料層
5…發射材料層
6…第二型半導體材料層
7…電子電極
7'…電洞電極

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



(P-I)

第104124106號專利案申請專利範圍替換本 108.10.17

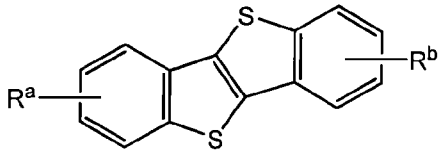
申請專利範圍

1. 一種有機電場發光電晶體，其包含：至少一個介電層；至少一個控制電極；至少一個電洞電極；至少一個電子電極；及包含發射雙極通道的總成，其中：

該介電層包含選自由以下所組成之群組的電絕緣材料：無機氧化物或氮化物、分子介電質、聚合性介電質及其等之組合，且該介電層佈置在該控制電極與該總成之間；

該發射雙極通道包含至少一個n型半導體材料層、至少一個p型半導體材料層及至少一個佈置在該p型半導體材料層與該n型半導體材料層之間的發射材料層；

該p型半導體材料包含具有通式(P-I)的苯并噻吩并-苯并噻吩化合物，

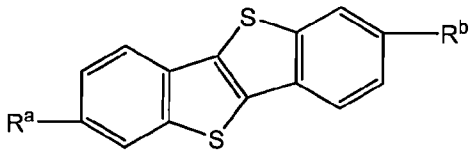


(P-I)

其中R^a及R^b獨立地選自由H、C_{1-18}烷基及C_{6-14}芳基所組成之群組，且

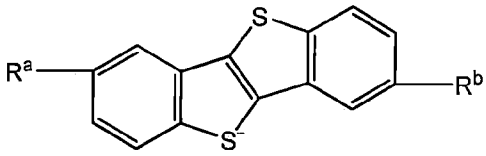
其中該p型半導體材料層之厚度在5 nm與50 nm之間。

2. 如請求項1之有機電場發光電晶體，其中該p型半導體材料包含具有以下通式的苯并噻吩并-苯并噻吩化合物：



。

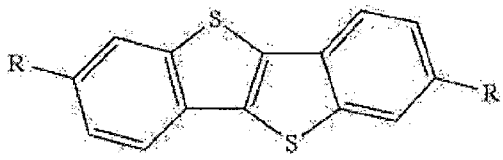
3. 如請求項1之有機電場發光電晶體，其中該p型半導體材料包含具有以下通式的苯并噻吩并-苯并噻吩化合物：



。

4. 如請求項2之有機電場發光電晶體，其中R^a及R^b為相同的C_{3-12}烷基。

5. 如請求項1之有機電場發光電晶體，其中該p型半導體材料包含具有下式的化合物，



其中每個R為苯基。

6. 如請求項1之有機電場發光電晶體，其中該n型半導體材料包含經雙(對氟烷基)苯基取代的寡聚噻吩化合物，其中該寡聚噻吩化合物具有2、3、4、5或6個噻吩部分，可選擇地，其中兩個或兩個以上的該等噻吩部分經稠合。

7. 如請求項6之有機電場發光電晶體，其中該經雙(對氟烷基)苯基取代的寡聚噻吩化合物係選自由二噻吩、四噻吩及噻吩并噻吩所組成之群組。

第 104124106 號專利案申請專利範圍替換本 108.10.17

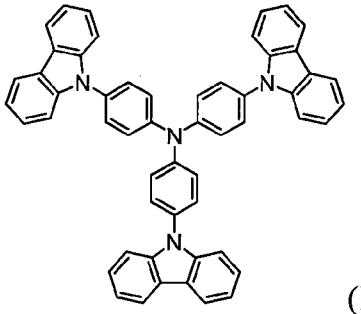
8. 如請求項1之有機電場發光電晶體，其中該p型半導體材料層之厚度在15 nm與45 nm之間。

9. 如請求項1之有機電場發光電晶體，其中該n型半導體材料層之厚度在30 nm與60 nm之間。

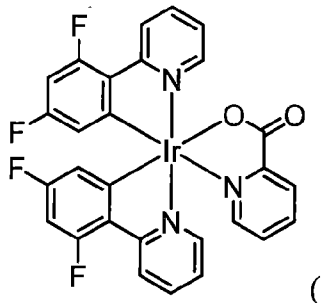
10. 如請求項1之有機電場發光電晶體，其中該發射材料層之厚度在30 nm與60 nm之間。

11. 如請求項1之有機電場發光電晶體，其中該發射材料層包括一摻合物材料，其包含有機咔唑衍生物作為主體基質化合物及銥錯合物作為客體發射體。

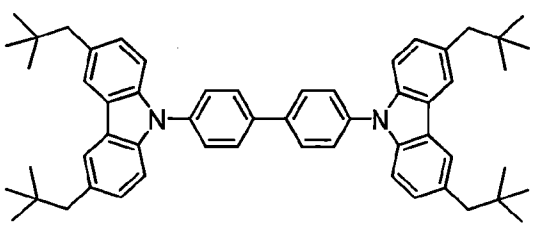
12. 如請求項11之有機電場發光電晶體，其中該有機咔唑衍生物及該銥錯合物係選自由以下所組成之群組：



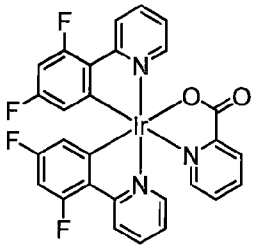
(H-1) 及



(G-1)，

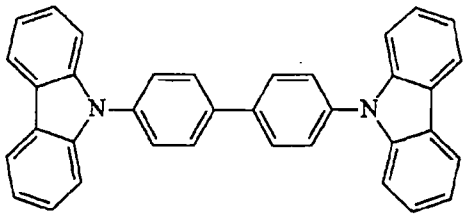


(H-2) 及

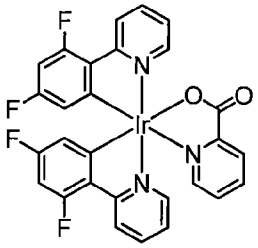


(G-1)，

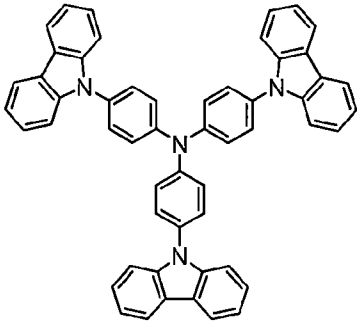
第 104124106 號專利案申請專利範圍替換本 108.10.17



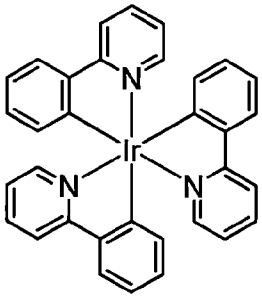
(H-3) 及



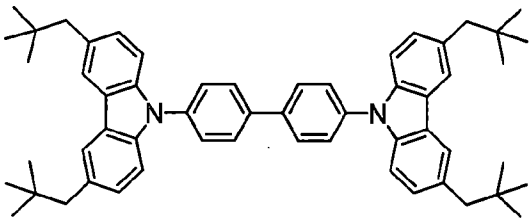
(G-1)，



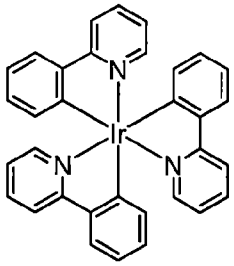
(H-1) 及



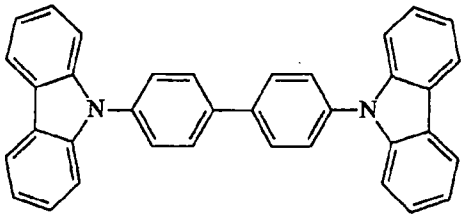
(G-2)，



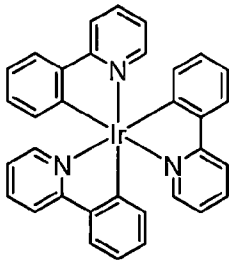
(H-2) 及



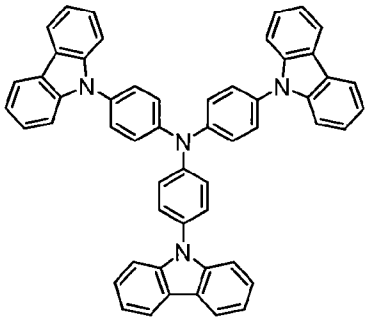
(G-2)，



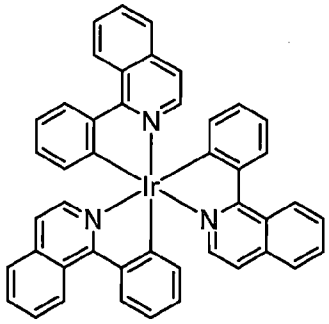
(H-3) 及



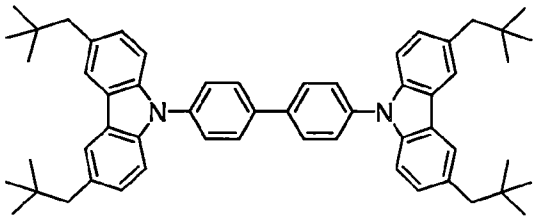
(G-2)，



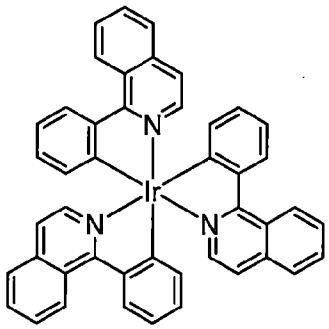
(H-1)及



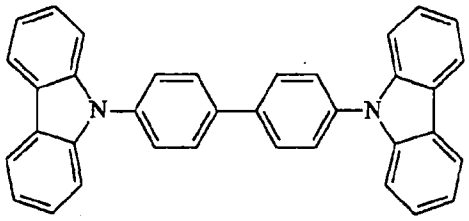
(G-3)，



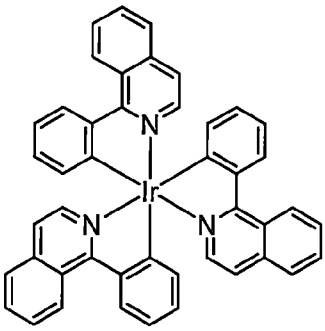
(H-2) 及



(G-3)，及



(H-3) 及



(G-3)。

13.如請求項 1 之有機電場發光電晶體，其中該控制電極、該電洞電極及該電子電極各自獨立地包含選自由以下所組成之群組的金屬或透明導電氧化物：金、銀、鉬、銅、鈦、鉻、摻雜錫之氧化銦及其等之組合。

14.一種用於產生圖像之光電裝置，該光電裝置包含多個相

同或不同的如請求項 1 之有機電場發光電晶體，其等間彼此互連且沈積在基板上。