



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106575706 A

(43)申请公布日 2017. 04. 19

(21)申请号 201580045055.7

申请人 飞利斯有限公司

(22)申请日 2015.07.24

(72)发明人 V·柏恩杜 G·吉纳拉利

(30)优先权数据

14425100.6 2014.07.24 EP

14425101.4 2014.07.24 EP

62/028,401 2014.07.24 US

62/028,397 2014.07.24 US

A·思戴法尼 M·穆西尼

G·图拉蒂 M·单蒂 H·乌斯塔

陈晓燕 A·法彻蒂

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

代理人 任宗华

2017.02.22

(51)Int.Cl.

(86)PCT国际申请的申请数据

H01L 51/05(2006.01)

PCT/US2015/042063 2015.07.24

H01L 51/30(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

H01L 51/10(2006.01)

W02016/014980 EN 2016.01.28

(71)申请人 E.T.C.有限责任公司

地址 意大利米兰

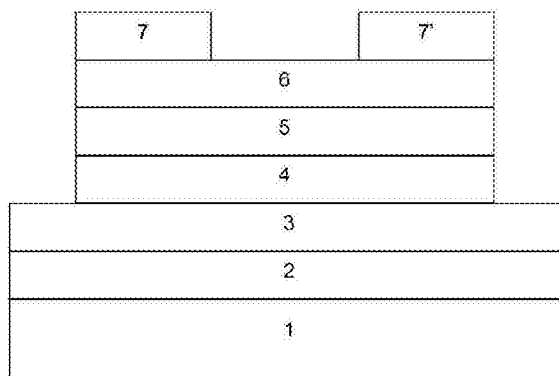
权利要求书5页 说明书21页 附图10页

(54)发明名称

有机电致发光晶体管

(57)摘要

本发明教导内容涉及具有改进的光发射特征的有机电致发光晶体管。更具体地为,本发明的有机电致发光晶体管具有包括至少一个n型半导体材料层、至少一个p型半导体材料层和布置在该p型半导体材料层与该n型半导体材料层之间的至少一个发射材料层的发射双极通道,其中在各种层当中,该多层发射双极通道包括包含苯并噻吩并-苯并噻吩化合物的p型半导体材料层,和/或包含包括有机咪唑衍生物作为主体基质化合物和铱络合物作为客体发射体的掺合物材料的发射材料层。

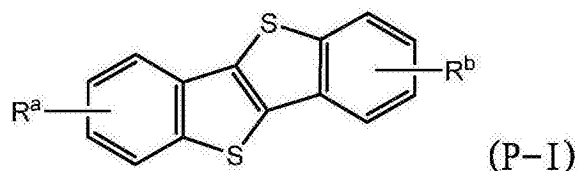


1. 一种有机电致发光晶体管, 其包含: 至少一个介电层; 至少一个控制电极; 至少一个空穴电极; 至少一个电子电极; 和包含发射双极通道的组装件, 其中:

该介电层布置在该控制电极与该组装件之间;

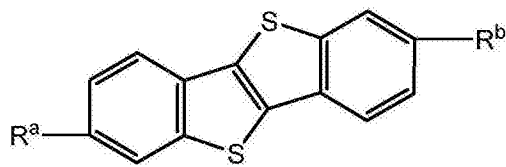
该发射双极通道包含至少一个n型半导体材料层、至少一个p型半导体材料层和至少一个布置在该p型半导体材料层与该n型半导体材料层之间的发射材料层;

该p型半导体材料包含具有通式 (P-I) 的苯并噻吩并-苯并噻吩化合物,

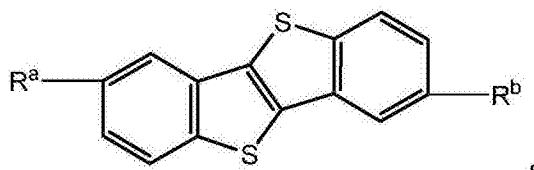


其中 R^a 和 R^b 独立地选自由H、 C_{1-18} 烷基和 C_{6-14} 芳基所组成的组。

2. 如权利要求1的有机电致发光晶体管, 其中该p型半导体材料包含具有以下通式的苯并噻吩并-苯并噻吩化合物:



3. 如权利要求1的有机电致发光晶体管, 其中该p型半导体材料包含具有以下通式的苯并噻吩并-苯并噻吩化合物:

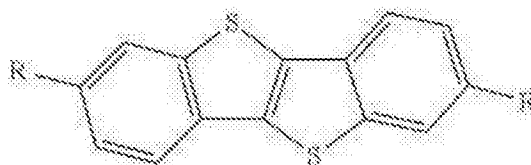


4. 如权利要求1至3中任一项的有机电致发光晶体管, 其中 R^a 和 R^b 为相同的 C_{1-18} 烷基。

5. 如权利要求1至3中任一项的有机电致发光晶体管, 其中 R^a 和 R^b 为相同的 C_{3-12} 烷基。

6. 如权利要求5的有机电致发光晶体管, 其中 R^a 和 R^b 为相同的直链 C_{3-12} 烷基。

7. 如权利要求1的有机电致发光晶体管, 其中该p型半导体材料包含具有下式的化合物,



其中每个R为苯基。

8. 如权利要求1至7中任一项的有机电致发光晶体管, 其中该n型半导体材料包含双(对氟烷基)苯基取代的低聚噻吩化合物, 其中该低聚噻吩化合物具有2、3、4、5或6个噻吩部分, 任选地, 其中两个或两个以上的该噻吩部分被稠合。

9. 如权利要求8的有机电致发光晶体管, 其中该双(对氟烷基)苯基取代的低聚噻吩化合物选自由二噻吩、四噻吩和噻吩并噻吩所组成的组。

10. 如权利要求1的有机电致发光晶体管, 其中该p型半导体材料层的厚度在5nm至50nm

之间。

11. 如权利要求10的有机电致发光晶体管,其中该p型半导体材料层的厚度在15nm至45nm之间。

12. 如权利要求1的有机电致发光晶体管,其特征在于该n型半导体材料层的厚度在30nm至60nm之间。

13. 如权利要求1的有机电致发光晶体管,其特征在于该发射材料层的厚度在30nm至60nm之间。

14. 如权利要求1至13中任一项的有机电致发光晶体管,其中该发射材料包括一掺合物材料,其包含有机咔唑衍生物作为主体基质化合物和铱络合物作为客体发射体。

15. 如权利要求1的有机电致发光晶体管,其中该源极电极和该p型半导体材料层接触,和该漏极电极与该n型半导体材料层接触。

16. 如权利要求1的有机电致发光晶体管,其中该源极电极和该漏极电极由至少一种不同材料构成。

17. 如权利要求1的有机电致发光晶体管,其中注入子层插入于该源极电极和该p型半导体材料层或该n型半导体材料层之间,和/或注入子层插入于该漏极电极与该p型半导体材料层或该n型半导体材料层之间。

18. 如权利要求1的有机电致发光晶体管,其中该控制电极、该漏极电极和该源极电极各自独立地包含选自由以下所述组成的组的金属或透明导电氧化物:金、银、钼、铜、钛、铬、锡掺杂的氧化铟及其组合。

19. 如权利要求1的有机电致发光晶体管,其中该介电层包含选自由以下所组成的组的电绝缘材料:无机氧化物或氮化物、分子电介质、聚合电介质及其组合。

20. 如权利要求1的有机电致发光晶体管,其中该无机氧化物或氮化物选自由以下所述组成的组: SiO_2 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 ZrO_x 、Al掺杂的 ZrO_x 、和 HfO_x 。

21. 如权利要求1的有机电致发光晶体管,其进一步包含覆盖该发射双极通道的顶表面的钝化层。

22. 一种用于产生图像的光电装置,该光电装置包含多个相同或不同的如前述权利要求中任一项的有机电致发光晶体管,其间彼此互连并且沉积在基板上。

23. 一种有机电致发光晶体管,其包含:至少一个介电层;至少一个控制电极;至少一个空穴电极;至少一个电子电极;和包含发射双极通道的组装件,其中:

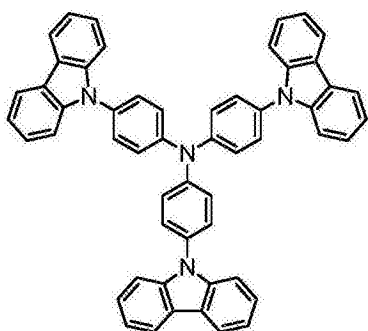
该介电层布置在该控制电极与该组装件之间;

该发射双极通道包含至少一个n型半导体材料层、至少一个p型半导体材料层和至少一个布置在该p型半导体材料层与该n型半导体材料层之间的发射材料层;

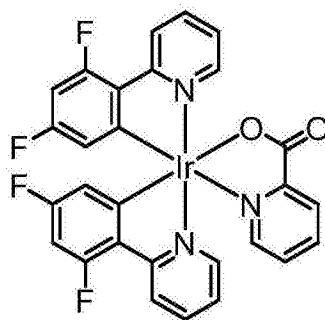
该发射材料包括一掺合物材料,其包含有机咔唑衍生物作为主体基质化合物和铱络合物作为客体发射体。

24. 如权利要求23的有机电致发光晶体管,其中该发射材料发射蓝光。

25. 如权利要求24的有机电致发光晶体管,其中该发射材料包括包含式(H-1)的主体基质化合物和式(G-1)的蓝光发射体的掺合物材料:

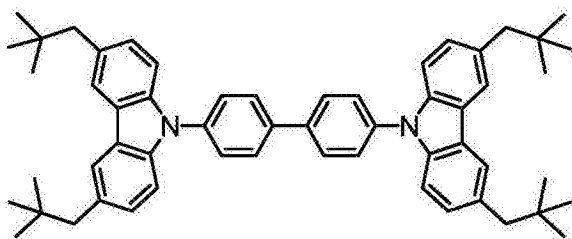


(H-1)

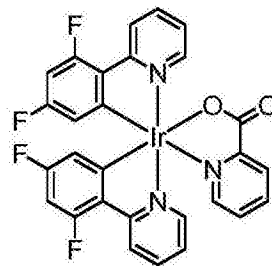


(G-1)。

26. 如权利要求24的有机电致发光晶体管,其中该发射材料包括包含式(H-2)的主体基质化合物和式(G-1)的蓝光发射体的掺合物材料:

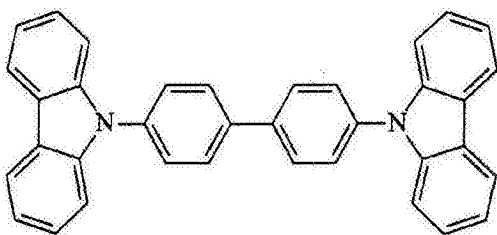


(H-2)

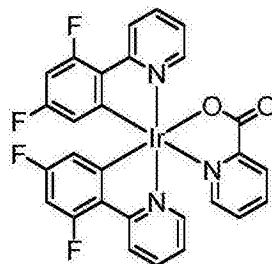


(G-1)。

27. 如权利要求24的有机电致发光晶体管,其中该发射材料包括包含式(H-3)的主体基质化合物和式(G-1)的蓝光发射体的掺合物材料:



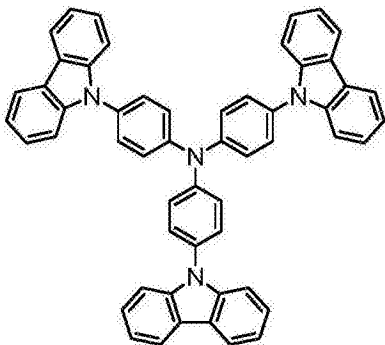
(H-3)



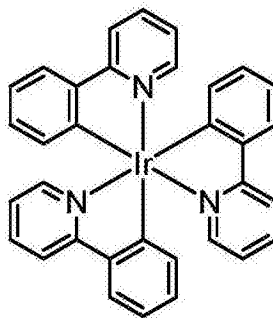
(G-1)。

28. 如权利要求23的有机电致发光晶体管,其中该发射材料发射绿光。

29. 如权利要求28的有机电致发光晶体管,其中该发射材料包括包含式(H-1)的主体基质化合物和式(G-2)的绿光发射体的掺合物材料:

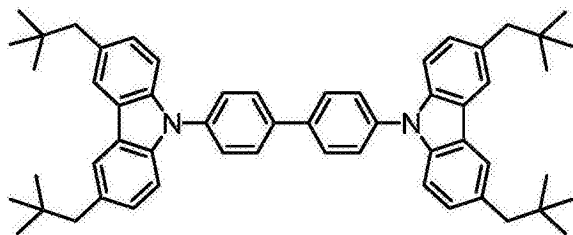


(H-1)

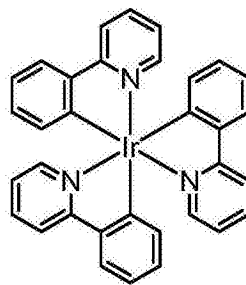


(G-2)。

30. 如权利要求28的有机电致发光晶体管,其中该发射材料包括包含式(H-2)的主体基质化合物和式(G-2)的绿光发射体的掺合物材料:

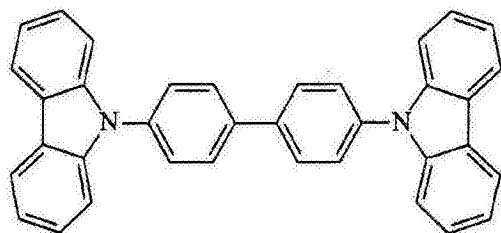


(H-2)

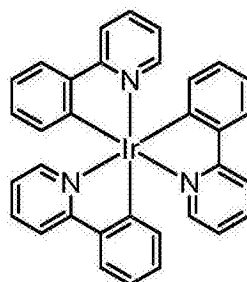


(G-2)。

31. 如权利要求28的有机电致发光晶体管,其中该发射材料包括包含式(H-3)的主体基质化合物和式(G-2)的绿光发射体的掺合物材料:



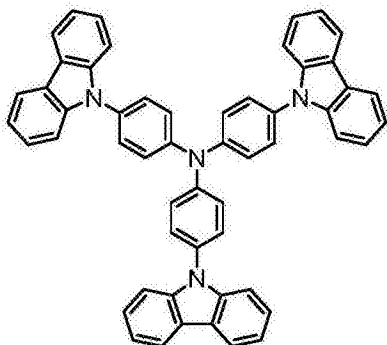
(H-3)



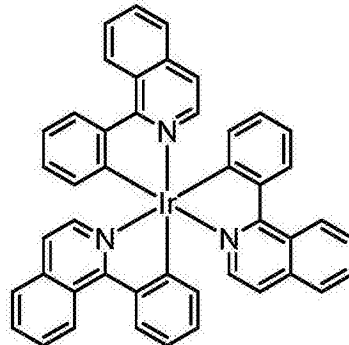
(G-2)。

32. 如权利要求23的有机电致发光晶体管,其中该发射材料发射红光。

33. 如权利要求32的有机电致发光晶体管,其中该发射材料包括包含式(H-1)的主体基质化合物和式(G-3)的红光发射体的掺合物材料:

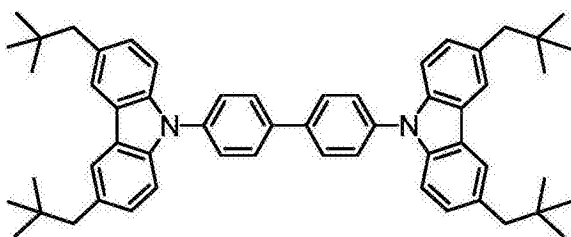


(H-1)

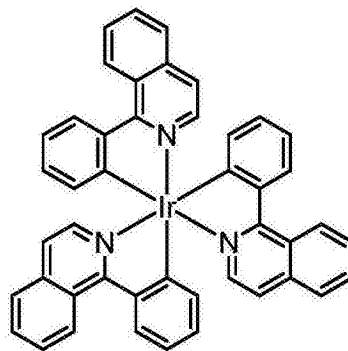


(G-3)。

34. 如权利要求32的有机电致发光晶体管,其中该发射材料包括包含式(H-2)的主体基质化合物和式(G-3)的红光发射体的掺合物材料:

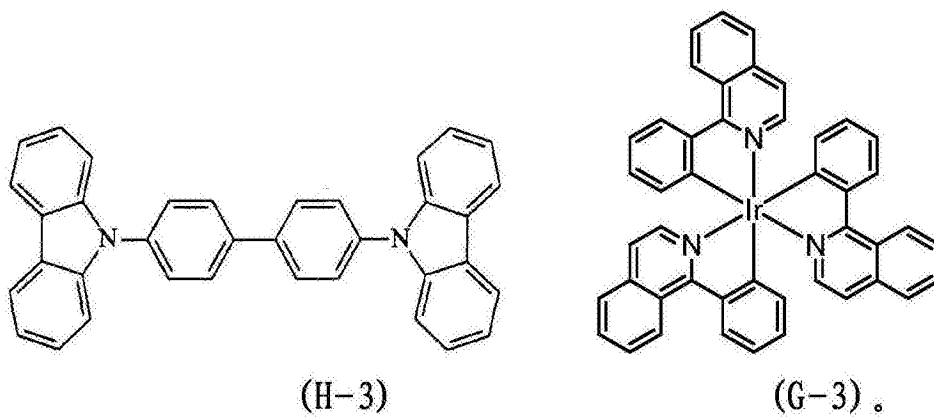


(H-2)



(G-3)。

35. 如权利要求28的有机电致发光晶体管,其中该发射材料包括包含式(H-3)的主体基质化合物和式(G-3)的红光发射体的掺合物材料:



有机电致发光晶体管

技术领域

[0001] 本发明教导涉及具有改进的光发射特征的有机电致发光晶体管。更特别地,本发明电致发光晶体管包括多层发射双极通道并且通过由引入特定材料作为一或多个功能层,本发明电致发光晶体管可同时实现最大亮度和最大效率。

背景技术

[0002] 有机电致发光场效应晶体管也称为OLET(有机发光晶体管),为相对最新型的装置,具有使其特别受关注的特征及应用。举例而言,与OLED(有机发光二极管)相比,双极OLET一旦已使其优化,则具有增强的效率和发光度且也可得到使用低成本生产方法的可能性。

[0003] 关于双极OLET装置结构的其他详情可见于欧洲专利第EP 1609195号。更特别地,EP 1609195公开了具有发射双极通道的三层有机发光晶体管,该发射双极通道包括至少一个n型半导体材料层、至少一个p型半导体材料层和布置在该p型半导体材料层与该n型半导体材料层之间的至少一个发射材料层。关于此装置的应用和功能特征的其他详情可见于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页(2010)。Capelli等人中所公开的三层有机发光晶体管具有由5,5'-双((5-全氟己基)噻吩-2-基)-2,2'-联噻吩(DFH4T)组成的n型半导体材料层、由5,5'-双(3-己基-2-噻吩基)-2,2'-联噻吩(DH4T)组成的p型半导体材料层和由三(8-羟基喹啉根基)铝:4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(对二甲基胺基苯乙烯基)-4H-吡喃(Alq₃:DCM)组成的发射材料层。

[0004] 在文献中已报导的不同p型半导体材料当中,已显示二并苯稠合的噻吩并噻吩,特别是[1]苯并-噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩(BTBT)和二萘并[2,3-b:2',3'-f]噻吩并[3,2-b]噻吩(DNTT)展现了高迁移率、空气稳定性及良好的可再生性。参见例如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页(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页(2007)。在Ebata等人中,合成一系列BTBT的2,7-二烷基衍生物(C_n-BTBT)且用于制造有机场效应晶体管(OFET)。在环境条件下评估OFET且显示C_n-BTBT衍生物的薄膜提供高于10⁻¹cm²V⁻¹s⁻¹的迁移率。在Kang等人中,显示两种异构十二烷基-二萘并[2,3-b:2',3'-f]噻吩并[3,2-b]噻吩(2,9-和3,10-C₁₀DNTT)得到高效能OFET,其中2,9-C₁₀-DNTT的平均迁移率为6.8cm²V⁻¹s⁻¹和3,10-C₁₀-DNTT的平均迁移率为4cm²V⁻¹s⁻¹。

[0005] 欧洲专利申请公开案第EP 2402348号描述二烷基取代的DNTT及相关类似物。用所述化合物制造的OTFT显示迁移率接近4cm²V⁻¹s⁻¹。未描述BTBT化合物。

[0006] 国际公告号W0 2013/039842描述用支链烷基单取代或双取代的各种并苯稠合的噻吩并噻吩及相关硫族元素类似物。用所述化合物制造的OTFT显示迁移率接近 $2.3\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。未描述BTBT化合物。

[0007] 以上确定的文件中的每一篇关于在具有三层发射双极通道的OLET装置中使用BTBT化合物的可能性和对于此类OLET装置的效能如何可与使用DNTT化合物的类似OLET装置相比较方面并无记载。

[0008] 迄今为止,全部研究及表征已显示双极OLET装置具有增强的发光度,但在偏压条件下获得,其中充电电流转换成光发射的效率极低($1 \times 10^{-1}\%$ 的级别)。相反地,装置效率通常可通过调节其偏压条件而达到最大,但对发光度具有不利影响。这些发射特征限制当同时需要高亮度和高效率时可能的应用领域,如在发光显示器、现场护理生物医学应用和集成在光子芯片上的光子源领域中。电致发光强度的进一步提高(由纳瓦(nW)级至微瓦(μW)级而不改变装置几何结构)也是所希望的。

发明内容

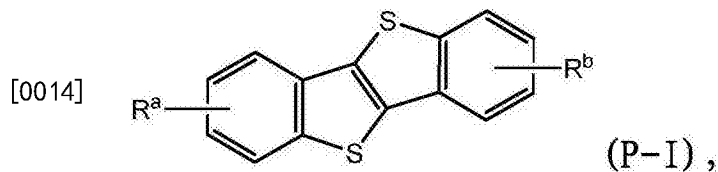
[0009] 本发明教导内容的目的是要提供一种有机电致发光晶体管,其可克服上文提及的先前技术中已知的缺点,特别是,提供可同时达到最大光发射效率和亮度的有机电致发光晶体管。

[0010] 在一个方面中,根据本发明教导内容的有机电致发光晶体管包含至少一个介电层、至少一个控制电极、包含发射双极通道的组装件、至少一个源极电极和至少一个漏极电极,其中:

[0011] 在控制电极和组装件之间布置介电层;

[0012] 双极通道包含至少一个n型半导体材料层、至少一个p型半导体材料层和布置在p型半导体材料层与n型半导体材料层之间的至少一个发射材料层;和

[0013] p型半导体材料适于传输空穴跨越晶体管的双极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



[0015] 其中 R^a 和 R^b 独立地选自由H、 C_{1-18} 烷基及 C_{6-14} 芳基组成的组。

[0016] 在一些实施方案中,n型半导体材料为由双(对氟烷基)苯基取代的噻吩并[3,2-b]噻吩,其非限制性实例包括2,5-双(4-(全氟辛基)苯基)噻吩并[3,2-b]噻吩(NF2-6)和2,5-双(4-(三氟甲基)苯基)噻吩并[3,2-b]噻吩(NF2-6-CF₃)。

[0017] 在一些实施方案中,发射层选自由以下所述组成的组:4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺:三(1-苯基异喹啉)铱(III)(TCTA:Ir(piq)₃)、4,4'-双(3,6-二新戊基-9H-咔唑-9-基)-1,1'-联苯:三(1-苯基异喹啉)铱(III)(NP4-CBP:Ir(piq)₃)、4,4'-双(3,6-二新戊基-9H-咔唑-9-基)-1,1'-联苯:三(2-苯基吡啶)铱(III)(NP4-CBP:Ir(ppy))、4,4'-双(3,6-二新戊基-9H-咔唑-9-基)-1,1'-联苯:双(4,6-二氟苯基-吡啶)(吡啶甲酸)铱(III)(NP4-CBP:FIrpic)。

[0018] 在另一方面中,根据本发明教导内容的有机电致发光晶体管包含至少一个介电层、至少一个控制电极、包含发射双极通道的组装件、至少一个源极电极和至少一个漏极电极,其中:

[0019] 在控制电极和组装件之间布置介电层;

[0020] 双极通道包含至少一个n型半导体材料层、至少一个p型半导体材料层和布置在p型半导体材料层与n型半导体材料层之间的至少一个具有发射材料的发射层;和

[0021] 其中发射层包含具有唑类衍生物作为主体基质化合物和铱络合物作为客体发射体的掺合物材料。

[0022] 在各种实施方案中,有机电致发光晶体管可包括选自由空穴注入子层、电子注入子层和钝化层组成的组的一或多个额外层。在一个实施方案中,举例而言,源极电极与p型半导体材料层接触和漏极电极与n型半导体材料层接触。在另一个实施方案中,注入子层可插入于源极电极与p型或n型半导体材料层之间,和/或注入子层插入于漏极电极和p型或n型半导体材料层之间。

[0023] 本发明教导内容的上述以及其他特征和优点将由以下附图、说明书、实施例和权利要求而更清楚地理解。所提交的权利要求为本说明书的整体部分并且以引用的方式引入本文中。

附图说明

[0024] 图1为根据本发明教导内容的一个实施方案的有机发光晶体管(OLET)的截面视图,其包括基板(1)、控制电极(2)、介电层(3)、包含发射双极通道的组装件,该发射双极通道包括第一类型半导体材料层(4)、发射材料层(5)、第二类型半导体材料层(6)和电子电极与空穴电极(7和7')。

[0025] 图2描绘如由具有图1中所示的架构和引入由式(P-I)表示的BTBT化合物作为p型半导体材料的第一例举的OLET所获得,在不同栅极-源极电压 V_{GS} 值下漏极-源极电流 I_{DS} (左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率EL(右侧标度-灰色曲线)作为漏极-源极电压 V_{DS} 的函数的图线。

[0026] 图3描绘如由第一例举的OLET所获得,当漏极接触点维持在-100V的恒定偏压电压和源极接触点接地($V_{DS}=-100V$)时,漏极-源极电流 I_{DS} (左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率EL(右侧标度-灰色曲线)作为栅极-源极电压 V_{GS} 的函数的图线。

[0027] 图4描绘如由第一例举的OLET所获得,当漏极接触点维持在-100V的恒定偏压电压和源极接触点接地($V_{DS}=-100V$)时,外量子效率EQE(左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率EL(右侧标度-灰色曲线)作为栅极-源极电压 V_{GS} 的函数的图线。

[0028] 图5描绘如由具有图1中所示的架构和引入由式(P-I)表示的不同BTBT化合物作为p型半导体材料的第二例举的OLET所获得,在不同栅极-源极电压 V_{GS} 值下漏极-源极电流 I_{DS} (左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率EL(右侧标度-灰色曲线)作为漏极-源极电压 V_{DS} 的函数的图线。

[0029] 图6描绘如由第二例举的OLET所获得,当漏极接触点维持在-100V的恒定偏压电压和源极接触点接地($V_{DS}=-100V$)时,漏极-源极电流 I_{DS} (左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率EL(右侧标度-灰色曲线)作为栅极-源极电压 V_{GS} 的函数的图线。

[0030] 图7描绘如由第二例举的OLET所获得,当漏极接触点维持在-100V的恒定偏压电压和源极接触点接地 ($V_{DS} = -100V$) 时,外量子效率EQE (左侧标度-黑色曲线) 和电致发光光学输出功率EL (右侧标度-灰色曲线) 作为栅极-源极电压 V_{GS} 的函数的图线。

[0031] 图8描绘如由具有图1中所示的架构和引入在结构上与BTBT化合物类似但不在式(P-I) 范围内的比较性空穴传输化合物(DNTT) 作为p型半导体材料的第一比较OLET所获得,在不同栅极-源极电压 V_{GS} 值下漏极-源极电流 I_{DS} (左侧标度-黑色曲线) 和电致发光输出功率EL (右侧标度-灰色曲线) 作为漏极-源极电压 V_{DS} 的函数的图线。

[0032] 图9描绘如由第一比较OLET所获得,当漏极接触点维持在-100V的恒定偏压电压和源极接触点接地 ($V_{DS} = -100V$) 时,漏极-源极电流 I_{DS} (左侧标度-黑色曲线) 和电致发光光学输出功率EL (右侧标度-灰色曲线) 作为栅极-源极电压 V_{GS} 的函数的图线。

[0033] 图10描绘如由第一比较OLET所获得,当漏极接触点维持在-100V的恒定偏压电压和源极接触点接地 ($V_{DS} = -100V$) 时,外量子效率EQE (左侧标度-黑色曲线) 和电致发光光学输出功率EL (右侧标度-灰色曲线) 作为栅极-源极电压 V_{GS} 的函数的图线。

[0034] 图11描绘如由具有图1中所示架构和引入先前文献中报导的不在式(P-I) 范围内的比较性空穴传输化合物作为p型半导体材料的第二比较OLET所获得,在不同栅极-源极电压 V_{GS} 值下漏极-源极电流 I_{DS} (左侧标度-黑色曲线) 和电致发光输出功率EL (右侧标度-灰色曲线) 作为漏极-源极电压 V_{DS} 的函数的图线。

[0035] 图12描绘如由第二比较OLET所获得,当漏极接触点维持在-100V的恒定偏压电压和源极接触点接地 ($V_{DS} = -100V$) 时,漏极-源极电流 I_{DS} (左侧标度-黑色曲线) 和电致发光光学输出功率EL (右侧标度-灰色曲线) 作为栅极-源极电压 V_{GS} 的函数的图线。

[0036] 图13描绘如由第二比较OLET所获得,当漏极接触点维持在-100V的恒定偏压电压和源极接触点接地 ($V_{DS} = -100V$) 时,外量子效率EQE (左侧标度-黑色曲线) 和电致发光光学输出功率EL (右侧标度-灰色曲线) 作为栅极-源极电压 V_{GS} 的函数的图线。

[0037] 图14描绘如由具有图1中所示架构和引入包括基于咪唑的有机主体基质化合物和铱络合物客体发射体的掺合物材料作为发射层的第三例举的OLET所获得,在不同栅极-源极电压 V_{GS} 值下漏极-源极电流 I_{DS} (左侧标度-黑色曲线) 和电致发光光学输出功率EL (右侧标度-灰色曲线) 作为漏极-源极电压 V_{DS} 的函数的图线。

[0038] 图15描绘如由第三例举的OLET所获得,当漏极接触点维持在-100V的恒定偏压电压和源极接触点接地 ($V_{DS} = -100V$) 时,漏极-源极电流 I_{DS} (左侧标度-黑色曲线) 和电致发光光学输出功率EL (右侧标度-灰色曲线) 作为栅极-源极电压 V_{GS} 的函数的图线。

[0039] 图16描绘如由第三例举的OLET所获得,当漏极接触点维持在-100V的恒定偏压电压和源极接触点接地 ($V_{DS} = -100V$) 时,外量子效率EQE (左侧标度-黑色曲线) 和电致发光光学输出功率EL (右侧标度-灰色曲线) 作为栅极-源极电压 V_{GS} 的函数的图线。

[0040] 图17描绘未根据本发明教导内容的第三比较性电致发光晶体管在不同栅极-源极电压 V_{GS} 值下漏极-源极电流 I_{DS} (左侧标度-黑色曲线) 和电致发光光学输出功率EL (右侧标度-灰色曲线) 作为漏极-源极电压 V_{DS} 的函数的曲线。具体地为发射层由包括金属络合物主体基质化合物和基于铂的客体发射体的掺合物材料组成。

[0041] 图18描绘第三比较性电致发光晶体管在漏极接触点维持在-100V的恒定偏压电压和源极接触点接地 ($V_{DS} = -100V$) 时,漏极-源极电流 I_{DS} (左侧标度-黑色曲线) 和电致发光光

学输出功率EL(右侧标度-灰色曲线)作为栅极-源极电压 V_{GS} 的函数的曲线。

[0042] 图19描绘第三比较性电致发光晶体管在漏极接触点维持在-100V的恒定偏压电压和源极接触点接地($V_{DS}=-100V$)时,外量子效率(左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率EL(右侧标度-灰色曲线)作为栅极-源极电压 V_{GS} 的函数的曲线。

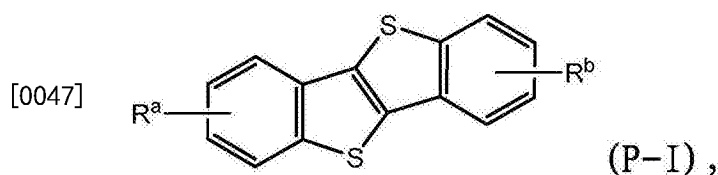
具体实施方式

[0043] 图1示出根据本发明教导内容的一个实施方案的有机电致发光晶体管(OLET)的结构。在此具体实施方案中,OLET包括作为支撑层的基板1,在基板1上面存在作为控制(或栅极)电极和可为透明电极的电极2,和介电材料层3,在介电材料层3上面存在光发射组装件。光发射组装件一般包括第一类型电荷载流子传输层4、发射材料层5和第二类型电荷载流子传输层6。第一类型电荷载流子传输层4例如可为由p型半导体材料制成的空穴传输层和第二类型电荷载流子传输层6可为由n型半导体材料制成的电子传输层,但也可使用反转式组装件(其中层4为由n型半导体材料制成的电子传输层和层6为由p型半导体材料制成的空穴传输层)。实现空穴电极和电子电极7和7'以便将电荷载流子注入光发射组装件中。在所示实施方案中,空穴电极和电子电极直接与第二类型电荷载流子传输层6接触。根据一些实施方案(未示出),在层6为p型半导体材料层的实施方案中,注入子层(即空穴注入子层)可插入于空穴电极与层6之间。在层6为n型半导体材料层的实施方案中,注入子层(即电子注入子层)可插入于电子电极与层6之间。

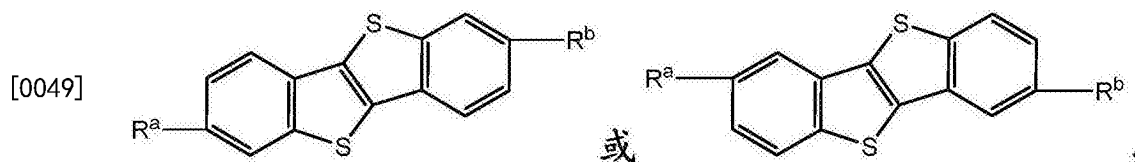
[0044] 如本领域技术人员所理解,空穴电极和电子电极可分别取决于栅极电压的极性而作为源极电极和漏极电极(或反之亦然)的函数。简单而言,由于源极电极通常接地(0V),若栅极电压为-100V且漏极电压为-80V,则源极电极为空穴电极(负偏压)和漏极电极为电子电极(正偏压)。另一方面,若栅极电压为+100V,则源极电极为电子电极和漏极电极为空穴电极。OLET通常通过将第一适当偏压电压施加至栅极电极和注入来自电子电极的电子和来自空穴电极的空穴,同时维持后两个电极之间的第二偏压电压来操作。在一些实施方案中,第一和第二偏压电压可为连续电压。在其他实施方案中,第一和第二偏压电压可为脉冲电压。

[0045] 代替图1中描绘的底部栅极架构,OLET可具有顶部栅极架构。另外,空穴电极和电子电极和/或控制电极可具有如国际公开案第W0 2014/035841号中所述的替代布置。具体地为空穴电极和电子电极可与光发射组装件的不同层接触。例如,空穴电极可与p型半导体材料层接触,而电子电极可与n型半导体材料层接触。此外,如国际公开案第W0 2013/018002号、第W0 2013/017999号、第W0 2014/035842号和第W0 2013/018000号中所述,额外控制电极和/或额外介电材料层、发射材料层和/或电荷载流子传输材料层可引入至OLET中。任选地可存在钝化层覆盖发射双极通道的顶表面。

[0046] 本发明者已发现,若p型半导体材料包括式(P-I)的苯并噻吩并-苯并噻吩(BTBT)化合物,则上述有机电致发光晶体管,如(但不限于)根据图1中所示的实施方案构造的有机电致发光晶体管可具有增强的光发射:

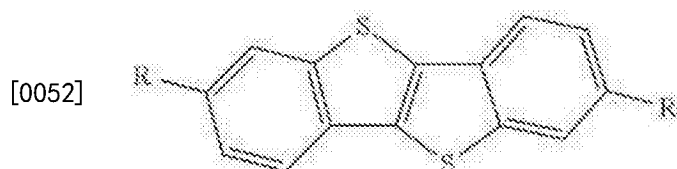


[0048] 其中 R^a 和 R^b 独立地选自H、 C_{1-18} 烷基和 C_{6-14} 芳基组成的组。在优选实施方案中,苯并噻吩并-苯并噻吩化合物可具有式:



[0050] 其中 R^a 和 R^b 为相同的 C_{1-18} 烷基,优选为相同的 C_{3-12} 烷基和更优选为相同的直链 C_{3-12} 烷基。特定非限制性实例包括2,7-二辛基[1]苯并-噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩(C8-BTBT)和2,7-二戊基[1]苯并-噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩(C5-BTBT)。

[0051] 在一个替代性实施方案中,苯并噻吩并-苯并噻吩化合物可具有式:



[0053] 其中每个R可为苯基。

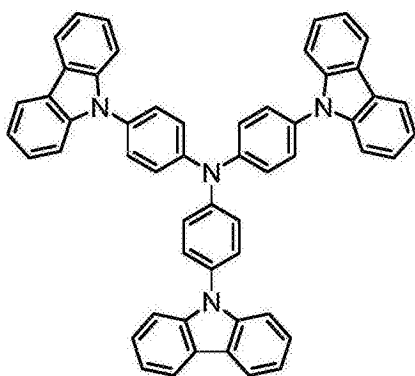
[0054] 本发明者已意外发现,虽然各种p型有机半导体化合物为本领域中已知(如R.Capelli等人,“Organic light-emitting transistors with an efficiency that outperforms the equivalent light-emitting diodes,”Nature Materials,第9卷,第496-503页(2010)中所报导的5,5'-双(3-己基-2-噻吩基)-2,2'-联噻吩(DH4T),但在具有三层发射双极通道的OLET装置中使用BTBT化合物作为p型半导体材料可同时实现高电致发光和效率。同时,在先前报导的装置中,使用如DH4T的其他p型半导体材料必然仅可以低效率为代价而使电致发光优化或以低电致发光为代价而使效率优化,但无法在如以下实施例中所示的相同操作条件下使电致发光和效率均优化。

[0055] 本发明者还出乎意料地发现,虽然二萘并[2,3-b:2',3'-f]噻吩并[3,2-b]噻吩(DNTT)如文献中已报导常常鉴于其结构相似性和可相比的空穴迁移率而视为与BTBT化合物极其类似,但在三层发射双极通道中引入DNTT化合物作为p型半导体材料的OLET装置与根据本发明教导内容的OLET装置相比具有显著较低的电致发光。

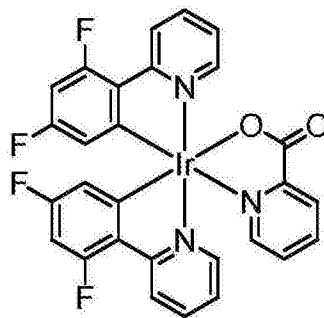
[0056] 若发射材料包含基于咔唑的有机主体基质化合物和铱络合物客体发射体的掺合物,则也可获得进一步增强的发射性能。更具体地,基于咔唑的有机主体基质化合物可由式(H-1)(TCTA)、式(H-2)(NP4-CBP)或式(H-3)(CBP或4,4'-双(N-咔唑基)-1,1'-联苯)表示,和客体发射体由式(G-1)(FIrpic)、式(G-2)(Ir(ppy))或式(G-3)(Ir(piq)₃)表示,如下文所提供。在各种实施方案中,发射材料层可包括其总重量的5%至22%的客体发射体。

[0057] 例如,在发射材料发射蓝光的实施方案中,发射材料可包括(H-1)的芳胺基质化合物和式(G-1)的蓝光发射体的掺合物:

[0058]



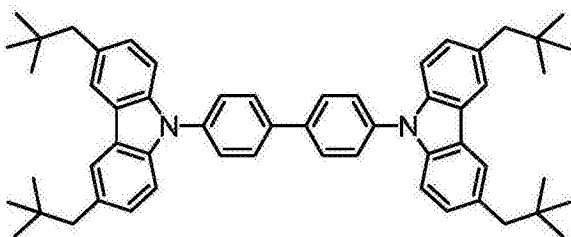
(H-1)



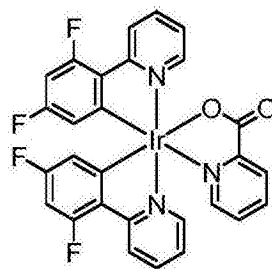
(G-1)

[0059] 或式 (H-2) 的芳胺基质化合物和式 (G-1) 的蓝光发射体的掺合物:

[0060]



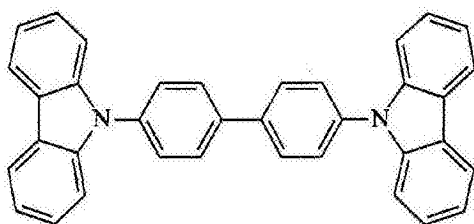
(H-2)



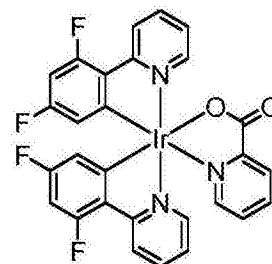
(G-1)

[0061] 或式 (H-3) 的芳胺基质化合物和式 (G-1) 的蓝光发射体的掺合物:

[0062]



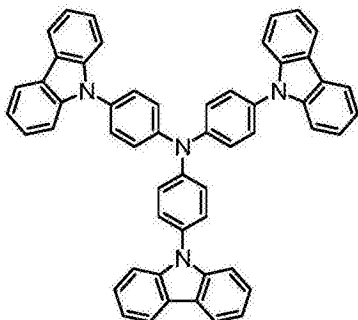
(H-3)



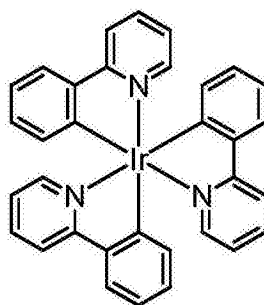
(G-1)。

[0063] 在发射材料发射绿光的实施方案中,发射材料可包括式 (H-1) 的芳胺基质化合物和式 (G-2) 的绿光发射体的掺合物:

[0064]



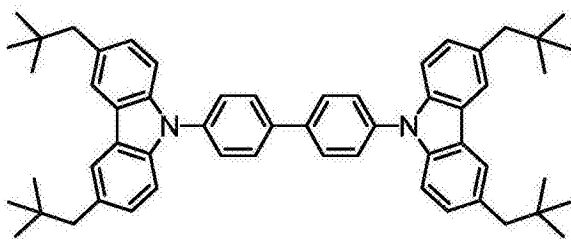
(H-1)



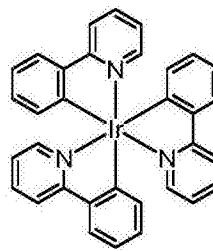
(G-2)

[0065] 或式 (H-2) 的芳胺基质化合物和式 (G-2) 的绿光发射体的掺合物:

[0066]



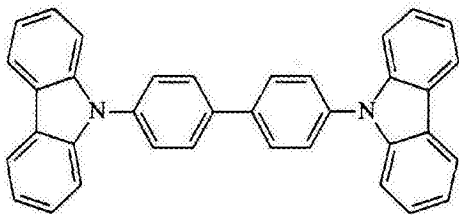
(H-2)



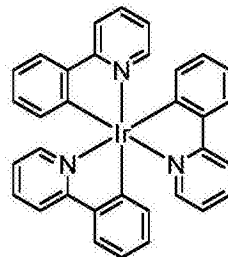
(G-2)

[0067] 或式 (H-3) 的芳胺基质化合物和式 (G-2) 的绿光发射体的掺合物:

[0068]



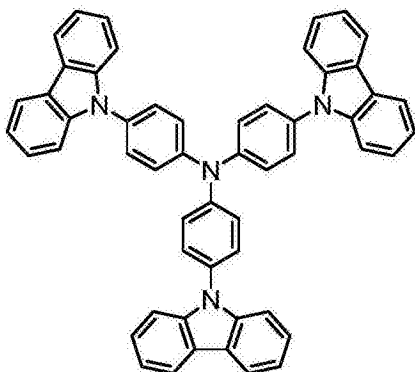
(H-3)



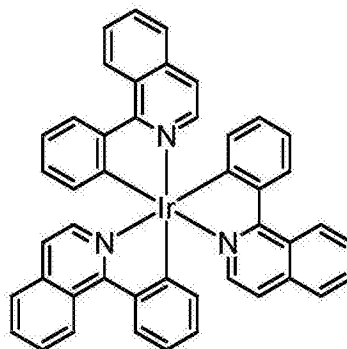
(G-2)。

[0069] 在发射材料发射红光的实施方案中,发射材料可包括式 (H-1) 的芳胺基质化合物和式 (G-3) 的红光发射体的掺合物:

[0070]



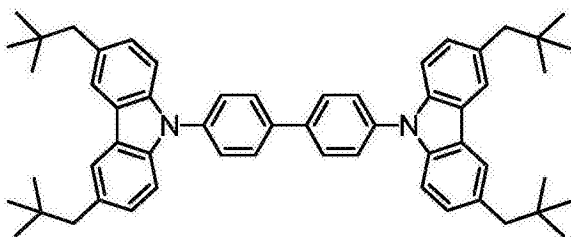
(H-1)



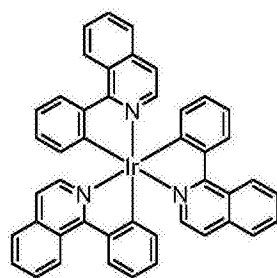
(G-3)

[0071] 或式 (H-2) 的芳胺基质化合物和式 (G-3) 的红光发射体的掺合物:

[0072]



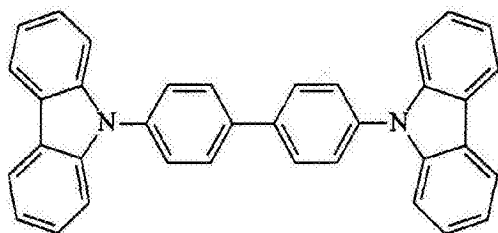
(H-2)



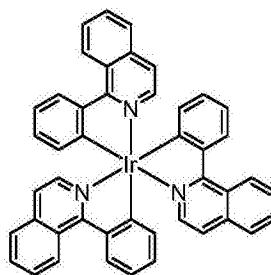
(G-3)

[0073] 或式 (H-3) 的芳胺基质化合物和式 (G-3) 的红光发射体的掺合物:

[0074]



(H-3)



(G-3)。

[0075] 然而,发射材料可选自本技术领域已知的各种单组分主体发射材料和包括主体基质化合物和客体荧光或磷光发射体的掺合物材料。适合的有机电致发光材料包括已用于 OLED 应用的有机电致发光材料。例如,替代性发射材料可为三(8-羟基喹啉根基)铝(Alq_3)作为主体基质化合物和4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(对二甲基胺基苯乙烯基)-4H-吡喃(DCM)作为客体发射体的掺合物。

[0076] 主体材料、客体发射体和单组分主体发射材料的各种实例描述于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(2011);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);美国专利第5,747,183号;美国专利第5,683,823号;美国专利第6,626,722号;美国专利第7,074,502号;美国专利第7,671,241号;和美国专利第7,772,762号中。

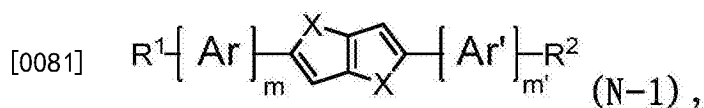
[0077] 举例而言,一些例举的主体发射材料包括基于咪唑衍生物、茚衍生物或9-蒽基蒽衍生物的磷光主体发射化合物和基于有机金属螯合物(如三(8-喹啉醇)铝络合物)的荧光主体发射化合物。一些例举的主体材料包括聚合物,如聚(对亚苯基亚乙烯基)、聚(烷基苯基亚乙烯基)、聚(烷基苯基亚乙烯基-共-烷氧基亚苯基亚乙烯基)、聚茚、聚(正乙烯基咪唑)及其共聚物。各种咪唑化合物、三苯胺化合物(包括与恶二唑或苯并咪唑的杂混物)也已用作主体材料。

[0078] 一些例举的客体发射体(光发射染料或掺杂剂)包括荧光染料,如各种茈衍生物、

蒽衍生物、红荧烯衍生物、咔唑衍生物、茚衍生物和喹吖啶酮衍生物；和磷光发射体，如各种过渡金属络合物，包括Ir、Os或Pt。由本申请人进行的测试显示，当发射层选自TCTA:Ir(piq)₃、NP4-CBP:Ir(piq)₃、NP4-CBP:Ir(ppy)、NP4-CBP:FIrpic时，光发射图进一步增强。根据一个实施方案，发射材料层含有包含在发射层总重量的5%至22%之间的掺杂材料(例如上述过渡金属络合物中之一)的浓度。

[0079] 在一些实施方案中，n型半导体材料可包括双(对氟烷基)苯基取代的低聚噻吩化合物，其中该低聚噻吩化合物可具有2、3、4、5或6个噻吩部分，任选其中该噻吩部分中的两个或更多可被稠合。例如，双(对氟烷基)苯基取代的低聚噻吩化合物可选自由二噻吩、四噻吩和噻吩并噻吩组成的组，

[0080] 本发明者已发现，若n型半导体材料包括由式(N-1)表示的电子传输化合物，则上述有机电致发光晶体管可具有增强的发射性能：



[0082] 其中：

[0083] X选自由O、S和Se组成的组；

[0084] Ar和Ar'在每次出现时独立地为相同或不同的单环芳基或杂芳基；

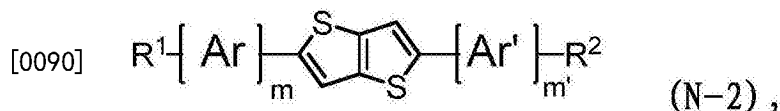
[0085] R¹和R²独立地为相同或不同的选自由-CN、R³、-C(O)R⁴和-C(O)OR⁴组成的组的吸电子基团；其中R³为经一或多个F或CN基团取代的烷基、烯基或炔基；且R⁴为任选被一或多个F或CN基团取代的烷基、烯基或炔基；和

[0086] m和m'独立地为1或2。

[0087] 例如，R¹和R²可为选自由以下所述组成的组的R³：(i) 具有通式C_xF_yH_{2x+1-y}或C_xCN_yH_{2x+1-y}的被一或多个F或CN基团取代的C₁₋₂₀烷基，限制条件为x为在1至20之间变化的整数，y为在1至41之间变化的整数且y≤2x+1；(ii) 具有通式C_xF_yH_{2x-1-y}或C_xCN_yH_{2x-1-y}的被一或多个F或CN基团取代的C₂₋₂₀烯基，限制条件为x为在2至20之间变化的整数，y为在1至39之间变化的整数和y≤2x-1；(iii) 具有通式C_xF_yH_{2x-3-y}或C_xCN_yH_{2x-3-y}的被一或多个F或CN基团取代的C₂₋₂₀炔基，限制条件为x为在2至20之间变化的整数，y为在1至37之间变化的整数和y≤2x-3。在一些实施方案中，R¹和R²可为具有通式C_xF_yH_{2x+1-y}的被一或多个F基团取代的C₁₋₂₀烷基，限制条件为x为在1至20之间变化的整数，y为在1至41之间变化的整数和y≤2x+1。在特定实施方案中，R¹和R²可为具有通式C_nF_{2n+1}的C₁₋₁₈全氟烷基，限制条件为n为在1至20之间变化的整数。

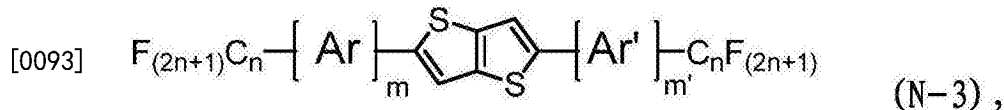
[0088] 在其他实施方案中，R¹和R²可为-C(O)R⁴或-C(O)OR⁴，其中R⁴选自由以下所述组成的组：(i) H；(ii) 具有通式C_xF_yH_{2x+1-y}或C_xCN_yH_{2x+1-y}的任选被一或多个F或CN基团取代的C₁₋₁₈烷基，限制条件为x为在1至20之间变化的整数，y为在0至41之间变化的整数和y≤2x+1；(iii) 具有通式C_xF_yH_{2x-1-y}或C_xCN_yH_{2x-1-y}的任选被一或多个F或CN基团取代的C₂₋₁₈烯基，限制条件为x为在2至20之间变化的整数，y为在0至39之间变化的整数和y≤2x-1；和(iv) 具有通式C_xF_yH_{2x-3-y}或C_xCN_yH_{2x-3-y}的被一或多个F或CN基团取代的C₂₋₁₈炔基，限制条件为x为在2至20之间变化的整数，y为在0至37之间变化的整数和y≤2x-3。

[0089] 在优选的实施方案中，电子传输化合物可由式(N-2)表示：



[0091] 其中Ar、Ar'、R¹、R²、m和m'如本文所定义。

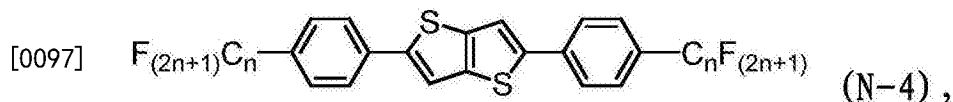
[0092] 在更优选的实施方案中,电子传输化合物可由式(N-3)表示:



[0094] 其中n为在1至12(包括端点)、优选4至12(包括端点)范围内的整数,和其中Ar、Ar'、m和m'如本文所定义。

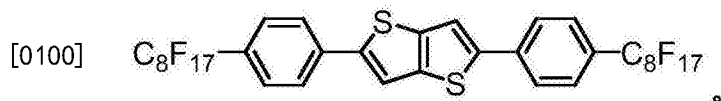
[0095] 在上述实施方案中的任一者中,Ar及Ar'在每次出现时可独立地选自由以下所述组成的组:苯基、噻吩基、噻唑基、异噻唑基、噻二唑基、呋喃基、恶唑基、异恶唑基、恶二唑基、吡咯基、三唑基、四唑基、吡唑基、咪唑基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基和吡嗪基。

[0096] 在特定实施方案中,电子传输化合物可由式(N-4)表示:

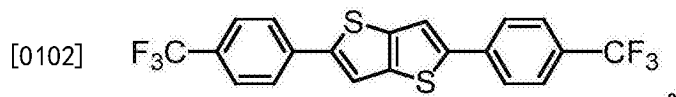


[0098] 其中n为在1至12(包括端点)且优选4至12(包括端点)范围内的整数。

[0099] 在一个特定实施方案中,电子传输化合物可为2,5-双(4-(全氟辛基)苯基)噻吩并[3,2-b]噻吩(N-F2-6):



[0101] 在另一个特定实施方案中,电子传输化合物可为2,5-双(4-(三氟甲基)苯基)噻吩并[3,2-b]噻吩(NF2-6-CF3):



[0103] 介电层可为选自由无机氧化物或氮化物、分子电介质、聚合电介质及其组合组成的组的电绝缘材料。在介电层为金属氧化物或氮化物的实施方案中,此类介电材料可选自由SiO₂、Si₃N₄、Al₂O₃、ZrO_x、Al掺杂的ZrO_x和HfO_x组成的组。在介电层为分子电介质的实施方案中,此类电介质可为自组装纳米电介质。在介电层为聚合性电介质的实施方案中,此类介电材料可选自由聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚酰亚胺、聚酯和氟聚合物组成的组。也可使用混合有机/无机材料。在优选的实施方案中,介电层包含有机电介质,尤其聚合电介质。

[0104] 本发明教导内容的另一方面关于有机电致发光晶体管,其包括至少一个介电层、至少一个控制电极、包含发射双极通道的组装件、至少一个源极电极和至少一个漏极电极,其中:

[0105] 介电层布置在控制电极与组装件之间;

[0106] 双极通道包含至少一个n型半导体材料层、至少一个p型半导体材料层和布置在p型半导体材料层与n型半导体材料层之间的至少一个发射材料的发射层;和

[0107] 其中发射层由包括有机咪唑衍生物作为主体基质化合物和铱络合物作为客体发

射体的掺合物材料组成。

[0108] 例如,如上所述,基于咪唑的有机主体基质化合物可由式(H-1)(TCTA)、式(H-2)(NP4-CBP)或式(H-3)(CBP或4,4'-双(N-咪唑基)-1,1'-联苯)表示,和客体发射体可由式(G-1)(FIrpic)、式(G-2)(Ir(ppy))或式(G-3)(Ir(piq)₃)表示。

[0109] 本发明者已意外发现,虽然各种主体-客体发射体系统在本技术领域已知,但在具有三层发射双极通道的OLET装置中使用包括基于咪唑的有机主体基质化合物和铱络合物客体发射体的掺合物材料作为发射材料可同时实现高电致发光和高效率。同时,在先前报导的装置中,使用金属络合物主体基质化合物(如Alq₃)与不基于铱的金属络合物客体发射体的组合必然仅可以低效率为代价而使电致发光优化或以低电致发光为代价而使效率优化,但无法在如以下实施例所示的相同操作条件下使电致发光和效率均优化。

[0110] 根据本发明教导内容的OLET可使用本技术领域已知的方法制造。例如,有机层(例如一些实施方案的发射材料层、p型和n型半导体材料层和有机介电层)可通过气相方法,如化学气相沉积或物理气相沉积;以及溶液相方法,如印刷(例如柔版印刷、平版印刷、凹版印刷、喷墨、移印等)、滴铸、狭缝涂布、浸涂、刀片刮抹、辊涂或旋涂形成。

[0111] 空穴/电子电极和栅极电极可使用常规加工技术形成。例如,电接触点中的任一者可经由掩模沉积,或可沉积,接着蚀刻或剥离(光刻)。适合的沉积技术包括由相同或不同金属或金属合金,如铜、铝、金、银、钼、铂、钯、铜、钛、铬和/或镍;透明导电氧化物,如锡掺杂的氧化铟(ITO);或导电聚合物,如聚亚乙基二氧噻吩(polyethylenethioxythiophene)(PEDOT)电沉积、汽化、溅射、电镀、涂布、激光切除和平版印刷。电荷载流子注入可通过使用用于注入电极(空穴电极或电子电极)的材料来促进,该材料具有低的抵抗电荷载流子类型分别注入空穴传输子层和电子传输子层的阻隔。例如,电子电极可包含选自由以下所述组成的组的一或多种元素: Au、Ca、Mg、Al、In和钙钛矿水锰矿(RE_{1-x}A_xMnO₃, RE=稀土元素,如La、Nd、Pr等, A=碱金属)。空穴电极可包含选自由以下所述组成的组的至少一种材料: Au、氧化铟锡、Cr、Cu、Fe、Ag、聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)与聚(苯乙烯磺酸酯)的组合(PEDOT:PSS)和钙钛矿水锰矿(RE_{1-x}A_xMnO₃)。在一些实施方案中,空穴电极和电子电极可由具有不同功函数的导体制成以促进空穴和电子注入。

[0112] 若存在,空穴注入子层和电子注入子层可通过自组装硫醇盐、膦酸盐或脂族或芳族羧酸盐;通过热蒸发各种电荷转移络合物及其他杂芳族或有机金属络合物;或通过热蒸发或溅射各种金属氧化物、氟化物或碳酸盐来制备。空穴注入子层和电子注入子层可由在空穴电极和电子电极的能级与分别注入空穴传输子层和电子传输子层所需的能级之间提供电子能级梯极的材料制成。参见例如Li等人,“Low operating-voltage and high power-efficiency OLED employing MoO₃-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 Fe₃O₄ 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 MoO₃ 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(2010);Huang等人, "Materials and interface engineering in organic light-emitting diodes,"Organic Electronics,243-261(2010);Helander等人, "Comparison of Alq₃/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 AlQ3based 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); 和Park等人, “Charge injection and photooxidation of single conjugated polymer molecules,” *Journal of the American Chemical Society*, 126 (13) :4116-7 (2004)。

[0113] 根据本发明教导内容的OLET可在各种基板上制造,包括具有耐低温性的塑料可挠性基板。此类可挠性基板的实例包括聚酯,如聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚碳酸酯;聚烯烃,如聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯;聚苯硫,如聚苯硫醚;聚酰胺;芳族聚酰胺;聚醚酮;聚酰亚胺;丙烯酸树脂;聚甲基丙烯酸甲酯及其共混物和/或共聚物。在一些实施方案中,基板可为刚性透明基板,如玻璃、石英和VYCOR®。也可使用常用于薄膜晶体管的基板-栅极材料。实例包括掺杂硅芯片、玻璃上锡掺杂的氧化铟(ITO)、聚酰亚胺或迈拉(mylar)膜上锡掺杂的氧化铟、单独或涂布于如聚对苯二甲酸乙二酯的聚合物上的铝或其他金属、掺杂聚噻吩及其类似物。

[0114] 不同层的厚度可经调适以使本发明的电致发光晶体管的效能和按比例缩小优化。在此方面,优选使p型半导体材料层的厚度包含在5nm至50nm之间、优选在15nm至45nm之间,n型半导体材料层的厚度可包含在30nm至60nm之间,且发射材料层的厚度可包含在30nm至60nm之间。

[0115] 可在基质中布置多个OLET以提供显示设备。显示设备可包括任选的驱动和开关组件、补偿晶体管组件、电容器和/或发光二极管。特别地,此类任选的驱动和开关组件和补偿晶体管组件可为有机场效应晶体管。

[0116] 提供以下实施例以进一步说明和有助于理解本发明,且不意味着以任何方式限制

本发明。

[0117] 实施例中用缩写字母表示某些化合物。下表1提供此类化合物的IUPAC名称和缩写字母。

[0118] 表1

[0119]	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'-双(3-己基-2-噻吩基)-2, 2'-联噻吩
	N-F2-6	2, 5-双(4-(全氟辛基)苯基)噻吩并[3, 2-b]噻吩
	N-F2-6-CF3	2, 5-双(4-(三氟甲基)苯基)噻吩并[3, 2-b]噻吩
	N-F4-1	2, 6-双(4-十七氟辛基苯基)-二噻吩并[3, 2-b: 2', 3'-d]噻吩
	DFH4T	5, 5'-双((5-全氟己基)噻吩-2-基)-2, 2'-联噻吩
	TCTA	4, 4', 4'-三(咔唑-9-基)三苯胺
	NP4-CBP	4, 4'-双(3, 6-二新戊基-9H-咔唑-9-基)-1, ' -联苯
[0120]	Ir(piq) ₃	三(1-苯基异喹啉)铱(III)
	Ir(ppy) ₃	三(2-苯基吡啶)铱(III)
	FIrpic	双(4, 6-二氟苯基-吡啶)(吡啶甲酸)铱(III)
	PtOEP	2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-八乙基卟啉-22, 24-diide; 铂(2+)
	Alq ₃	三(8-羟基喹啉根基)铝
	DCM	4-(二氟基亚甲基)-2-甲基-6-(4-二甲基胺基苯乙烯基)-4H-嘧啶

[0121] 实施例1

[0122] 参照图1, 在玻璃基板(第一层1)上制造根据本发明教导内容的有机双极发光晶体管(OLET), 在玻璃基板上提供由ITO(氧化铟锡)制成的透明控制电极2。由聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)构成的450nm厚的介电层3是通过旋涂在ITO电极上且在90℃下真空固化制造。有机发射双极通道通过真空(10^{-7} 毫巴)升华在介电层上形成并且包括以下各层:

[0123] -沉积在介电层3上的由p型半导体材料构成的空穴传输层4, 具体地为, 在基板维持在室温时, 以 $0.1 \text{ \AA/s}$ 速率升华的由C8-BTBT制成的15nm厚的膜;

[0124] -与空穴传输层4接触的发射层5, 具体地为, 由主体-客体系统构成的60nm厚的再组合层(其中客体发射体浓度为20%)。TCTA用作主体基质且其在基板维持在室温时以 $1 \text{ \AA/s}$ 速率升华。Ir(piq)₃用作客体发射体且其在基板维持在室温时以 $0.25 \text{ \AA/s}$ 速率升

华;和

[0125] -与发射层5接触的电子传输层6,具体地为,在基板维持在室温时以 $0.1 \text{ \AA/s}$ 速率升华的45nm厚的N-F2-6膜。

[0126] 真空(10^{-6} 毫巴)沉积由银(Ag)制成的金属源极电极和漏极电极7和7'且其各自具有70nm的厚度。

[0127] 装置通道长度(L)和通道宽度(W)分别为 $70\mu\text{m}$ 和 12mm 。

[0128] 发现上文所述的OLET具有以下特征参数:

[0129] p型阈电压= -40.1V ;

[0130] p型迁移率= $5.2 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$;

[0131] n型阈电压= 38.4V ;

[0132] n型迁移率= $3.6 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

[0133] 经测试OLET的电流-电压曲线示于图2和图3中。图2示出当源极接触点接地时,在不同栅极-源极电压(V_{GS})下漏极-源极电流(I_{DS}) (左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率(EL) (右侧标度-灰色曲线)作为漏极-源极电压(V_{DS})的函数关系的变化。图3示出当漏极接触点维持在 -100V 的恒定偏压电压和源极接触点接地($V_{\text{DS}}=-100\text{V}$)时,漏极-源极电流(I_{DS}) (左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率(EL) (右侧标度-灰色曲线)作为栅极-源极电压(V_{GS})的函数关系的变化。

[0134] 图4示出当漏极接触点维持在 -100V 的恒定偏压电压和源极接触点接地($V_{\text{DS}}=-100\text{V}$)时的外量子效率(EQE,左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率EL(右侧标度-灰色曲线)作为栅极-源极电压 V_{GS} 的函数的曲线。

[0135] 如图4中所示,具有包括由BTBT化合物(在此情况下,C8-BTBT)组成的空穴传输层的有机发射双极通道的经测试的OLET出乎意料地同时实现最大亮度(EL约 $45\mu\text{W}$)和最大效率(EQE约2.25%)。

[0136] 实施例2

[0137] 除不同BTBT化合物用于空穴传输层4之外,第二OLET以与实施例1中所述的OLET相同的方式和使用相同材料来制造。具体地为,空穴传输层4由C5-BTBT代替C8-BTBT制成的15nm厚的膜组成。

[0138] 所得OLET示出以下特征参数:

[0139] p型阈电压= -54.5V ;

[0140] p型迁移率= $1.2 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$;

[0141] n型阈电压= 25.9V ;

[0142] n型迁移率= $4.2 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

[0143] 该测试的OLET的电流-电压曲线示于图5和图6中。图5示出当源极接触点接地时,在不同栅极-源极电压(V_{GS})下漏极-源极电流(I_{DS}) (左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率(EL) (右侧标度-灰色曲线)作为漏极-源极电压(V_{DS})的函数关系的变化。图6示出当漏极接触点维持在 -100V 的恒定偏压电压和源极接触点接地($V_{\text{DS}}=-100\text{V}$)时,漏极-源极电流(I_{DS}) (左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率(EL) (右侧标度-灰色曲线)作为栅极-源极电压(V_{GS})的函数关系的变化。

[0144] 图7示出当漏极接触点维持在 -100V 的恒定偏压电压和源极接触点接地($V_{\text{DS}}=-$

100V)时,外量子效率(EQE,左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率EL(右侧标度-灰色曲线)作为栅极-源极电压 V_{GS} 的函数关系的变化的曲线。

[0145] 如图7中所示,具有包括由BTBT化合物(在此情况下,C5-BTBT)组成的空穴传输层的有机发射双极通道的经测试的OLET出乎意料地同时实现最大亮度($EL > 50 \mu W$)和最大效率($EQE > 2.5\%$)。

[0146] 实施例3(比较)

[0147] 在此实施例中测试的比较装置在空穴传输层4中引入DNTT化合物作为p型半导体材料。先前报导已提出,尽管结构相似,但DNTT化合物(其具有萘(即2个苯环)稠合至噻吩并噻吩中心的每一侧)与BTBT化合物(其仅具有1个苯环稠合至噻吩并噻吩中心的每一侧)相比可达到较高迁移率。参见例如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页(2012);和H.Ebata等人,“Highly Soluble [1] Benzo thieno [3,2-b] benzo thiophene (BTBT) Derivatives for High-Performance, Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors,” J.Am.Chem.Soc.,第129卷,第15732-15733页(2007)。

[0148] 具体为除空穴传输层4由DNTT代替C8-BTBT制成的15nm厚的膜组成之外,比较性OLET以与实施例1中所述的OLET相同的方式和使用相同材料来制造。

[0149] 所得晶体管示出以下特征参数:

[0150] p型阈电压=-40V;

[0151] p型迁移率= $5 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$;

[0152] n型阈电压=34V;

[0153] n型迁移率= $0.5 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

[0154] 该测试的OLET的电流-电压曲线示于图8和图9中。图8示出当源极接触点接地时,在不同栅极-源极电压(V_{GS})下漏极-源极电流(I_{DS}) (左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率(EL) (右侧标度-灰色曲线)作为漏极-源极电压(V_{DS})的函数的变化。图9示出当漏极接触点维持在-100V的恒定偏压电压和源极接触点接地($V_{DS} = -100V$)时,漏极-源极电流(I_{DS}) (左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率(EL) (右侧标度-灰色曲线)作为栅极-源极电压(V_{GS})的函数的变化。

[0155] 图10示出当漏极接触点维持在-100V的恒定偏压电压和源极接触点接地($V_{DS} = -100V$)时,外量子效率(EQE,左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率EL(右侧标度-灰色曲线)作为栅极-源极电压 V_{GS} 的函数的曲线。

[0156] 如图10中所示,虽然该测试的基于DNTT的OLET能够如基于BTBT的OLET一样同时实现最大亮度(EL约 $20 \mu W$)和最大效率(EQE约2.5%),但通过基于DNTT的OLET实现的电致发光小于通过基于BTBT的OLET实现的电致发光的50%(分别为EL约 $45 \mu W$ 和 $EL > 50 \mu W$)。

[0157] 鉴于文献中已显示DNTT化合物与BTBT化合物相比展现可比的(若非较高)迁移率,所以用基于BTBT的OLET观察到显著较高的EL值为出人意料的。

[0158] 实施例4(比较)

[0159] 在此实施例中测试的比较性OLET装置引入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页(2010)所报导的有机发光晶体管中所用的p型半导体材料(DH4T)、n型半导体材料(DFH4T,双(氟烷基取代的)低聚噻吩)和发射材料(Alq_3 :DCM)。

[0160] 具体地和再次参照图1,比较性OLET在玻璃基板(第一层1)上制造,在玻璃基板上提供由ITO(氧化铟锡)制成的透明控制电极2。由聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)组成的450nm厚的介电层3通过旋涂在ITO电极上制造和在90℃下真空固化。有机发射双极通道通过真空(10^{-7} 毫巴)升华在介电层上形成并且包括以下各层:

[0161] -沉积在介电层3上的n型半导体材料电子传输层4,具体地为在基板维持在室温下时,以**0.1 Å/s**速率升华的由DFH4T制成的15nm厚的膜层;

[0162] -与空穴传输层4接触的发射层5,具体地为由主体-客体系统组成的60nm厚的再组合层(其中客体发射体浓度为20%)。 Alq_3 用作主体基质且其在基板维持在室温下时以**1 Å/s**速率升华。DCM用作客体发射体并且其在基板维持在室温下时以**0.25 Å/s**速率升华;和

[0163] -与发射层5接触的空穴传输层6,在此情况下,在基板维持在室温下时,以**0.1 Å/s**速率升华的45nm厚的DH4T膜。

[0164] 真空(10^{-6} 毫巴)沉积由银(Ag)制成的金属源极电极和漏极电极7和7'且各自具有70nm的厚度。

[0165] 装置通道长度(L)和通道宽度(W)分别为70μm和12mm。

[0166] 发现所得OLET具有以下特征参数:

[0167] p型阈电压=-60V;

[0168] p型迁移率= $5.3 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$;

[0169] n型阈电压=23.7V;

[0170] n型迁移率= $3.6 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

[0171] 该测试的OLET的电流-电压曲线示于图11和图12中。图11示出当源极接触点接地时,在不同栅极-源极电压(V_{GS})下漏极-源极电流(I_{DS}) (左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率(EL) (右侧标度-灰色曲线)作为漏极-源极电压(V_{DS})的函数的变化。图12示出当漏极接触点维持在90V的恒定偏压电压和源极接触点接地($V_{DS}=90\text{V}$)时,漏极-源极电流(I_{DS}) (左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率(EL) (右侧标度-灰色曲线)作为栅极-源极电压(V_{GS})的函数的变化。

[0172] 图13示出当漏极接触点维持在90V的恒定偏压电压和源极接触点接地($V_{DS}=90\text{V}$)时,外量子效率(EQE,左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率EL(右侧标度-灰色曲线)作为栅极-源极电压 V_{GS} 的函数的曲线。

[0173] 如图13中所示,在此实施例中测试的引入本技术领域先前报导的材料的组合的比较性OLET示出与实施例1和2的装置相比显著较低的亮度($\text{EL} < 0.25 \mu\text{W}$)和效率($\text{EQE} < 0.8\%$)。另外,最大亮度在当效率极低时的条件下获得,且反之亦然(如由EQE和EL曲线的反向关系所指示,尤其在 $V_{GS}=20\text{V}$ 与 $V_{GS}=60\text{V}$ 之间)。

[0174] 实施例5

[0175] 本发明教导内容的另一方面关于发射材料在三层OLET装置中的用途,其中该发射材料为包括有机芳胺基质化合物(H-1)或(H-2)和选自(G-1)、(G-2)和(G-3)的基于铱的发射体的掺合物。

[0176] 参照图1,根据本发明教导内容的有机双极发光晶体管(OLET)在玻璃基板(第一层1)上制造,在玻璃基板上提供由ITO(氧化铟锡)制成的透明控制电极2。由聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)构成的450nm厚的介电层3通过旋涂在ITO电极上制造和在90℃下真空固化。有机发射双极通道通过真空(10^{-7} 毫巴)升华在介电层上形成并且包括以下各层:

[0177] -沉积在介电层3上的由p型半导体材料构成的空穴传输层4,具体地为在基板维持在室温时以 0.1 Å/s 速率升华的由DH4T制成的45nm厚的膜;

[0178] -与空穴传输层4接触的发射层5,具体地为由主体-客体系统构成的60nm厚的再组合层(其中客体发射体浓度为20%)。TCTA用作主体基质和其在基板维持在室温下时以 1 Å/s 速率升华。 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 用作客体发射体和其在基板维持在室温下时以 0.25 Å/s 速率升华;和

[0179] -与发射层5接触的电子传输层6,具体地为在基板维持在室温时以 0.1 Å/s 速率升华的45nm厚N-F4-1膜。

[0180] 真空(10^{-6} 毫巴)下沉积由银(Ag)制成的金属源极电极和漏极电极7和7'且其各自具有70nm的厚度。

[0181] 装置通道长度(L)和通道宽度(W)分别为70 μm 和12mm。

[0182] 发现上文所述的OLET具有以下特征参数:

[0183] p型阈电压=-49V;

[0184] p型迁移率= $1.3 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$;

[0185] n型阈电压=空;

[0186] n型迁移率=空。

[0187] 测试的OLET的电流-电压曲线示于图14和图15中。图14示出当源极接触点接地时,在不同栅极-源极电压(V_{GS})下漏极-源极电流(I_{DS}) (左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率(EL) (右侧标度-灰色曲线)作为漏极-源极电压(V_{DS})的函数的变化。图15示出当漏极接触点维持在-100V的恒定偏压电压和源极接触点接地($V_{\text{DS}}=-100\text{V}$)时,漏极-源极电流(I_{DS}) (左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率(EL) (右侧标度-灰色曲线)作为栅极-源极电压(V_{GS})的函数的变化。

[0188] 图16示出当漏极接触点维持在-100V的恒定偏压电压和源极接触点接地($V_{\text{DS}}=-100\text{V}$)时,外量子效率(EQE,左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率EL(右侧标度-灰色曲线)作为栅极-源极电压 V_{GS} 的函数的曲线。

[0189] 如图16中所示,在三层通道内具有包括由TCTA: $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 组成(即卟啉衍生物TCTA作为主体基质化合物和铱络合物 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 作为客体发射体)的掺合物材料的发射层的该测试的OLET出乎意料地同时实现最大亮度(EL约2 μW)和效率(EQE>0.4%)。

[0190] 实施例6(比较)

[0191] 在此实施例中,除不同掺合物材料用于发射层5之外,比较性OLET装置以与实施例5中所述的OLET相同的方式和使用相同材料来制造。具体地为发射层5为由 Alq_3 :PtOEP组成

的掺合物材料,即主体基质和客体发射体均为金属络合物,且客体发射体为基于铂的络合物而非基于铱的络合物。

[0192] 所得OLET示出以下特征参数:

[0193] p型阈电压=-55.2V;

[0194] p型迁移率= $3.8 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$;

[0195] n型阈电压=空;

[0196] n型迁移率=空。

[0197] 该测试的OLET的电流-电压曲线示于图17和图18中。图17示出当源极接触点接地时,在不同栅极-源极电压(V_{GS})下漏极-源极电流(I_{DS}) (左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率(EL) (右侧标度-灰色曲线)作为漏极-源极电压(V_{DS})的函数的变化。图18示出当漏极接触点维持在-100V的恒定偏压电压和源极接触点接地($V_{DS}=-100\text{V}$)时,漏极-源极电流(I_{DS}) (左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率(EL) (右侧标度-灰色曲线)作为栅极-源极电压(V_{GS})的函数的变化。

[0198] 图19示出当漏极接触点维持在-100V的恒定偏压电压和源极接触点接地($V_{DS}=-100\text{V}$)时,外量子效率(EQE,左侧标度-黑色曲线)和电致发光光学输出功率EL(右侧标度-灰色曲线)作为栅极-源极电压 V_{GS} 的函数的曲线。

[0199] 如图19中所示,在此实施例中测试的比较装置与实施例5的装置(EL约 $2\mu\text{W}$)相比示出低得多的亮度(EL约 $0.30\mu\text{W}$)。另外,最大亮度在当效率未优化时的条件下获得,且反之亦然(如由EQE与EL曲线之间的反向关系所指示)。具体地为当EL在 $V_{GS}=-100\text{V}$ 的条件下优化至约 $0.30\mu\text{W}$ 时,EQE仅约0.15%。相反地,当EQE在 $V_{GS}=-20\text{V}$ 的条件下优化至约0.9%时,EL仅约 $0.05\mu\text{W}$ 。

[0200] 下表2概述用于实施例1-6中所述的OLET装置的三层双极通道内的每一层的材料,连同其相应最大EL和EQE值。

[0201] 表2

实施例	三层双极通道组合物			装置效能	
	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
[0202] 3 (比较)	DNTT	TCTA/Ir(piq) ₃	N-F2-6	~ 20	~ 2.5
4 (比较)	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 (比较)	DH4T	Alq ₃ /PtOEP	N-F4-1	0.3	<0.9***

[0203] *当EQE处于略微减小的2.25%时,实现最大EL约 $45\mu\text{W}$ 。

[0204] **当EQE<0.05%时(当 $V_{GS}=60\text{V}$ 时),实现最大EL< $0.25\mu\text{W}$,而当EL仅约 $0.025\mu\text{W}$ 时(当

$V_{GS}=20V$ 时), 实现最大EQE约0.8%。

[0205] ***当EQE约0.5%时(当 $V_{GS}=-100V$ 时), 实现最大EL为0.3 μW , 而当 $EL<0.025$ 时(当 $V_{GS}=-20V$ 时), 实现最大EQE约0.9%。

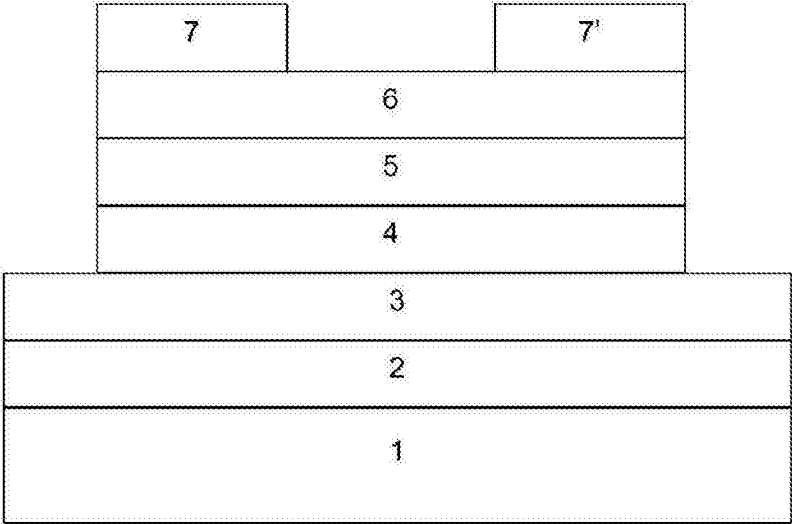


图1

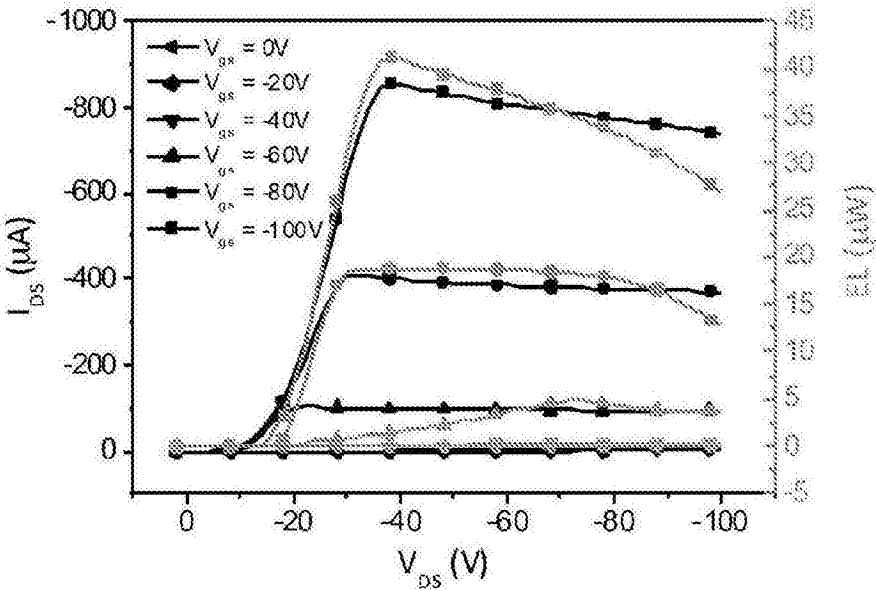


图2

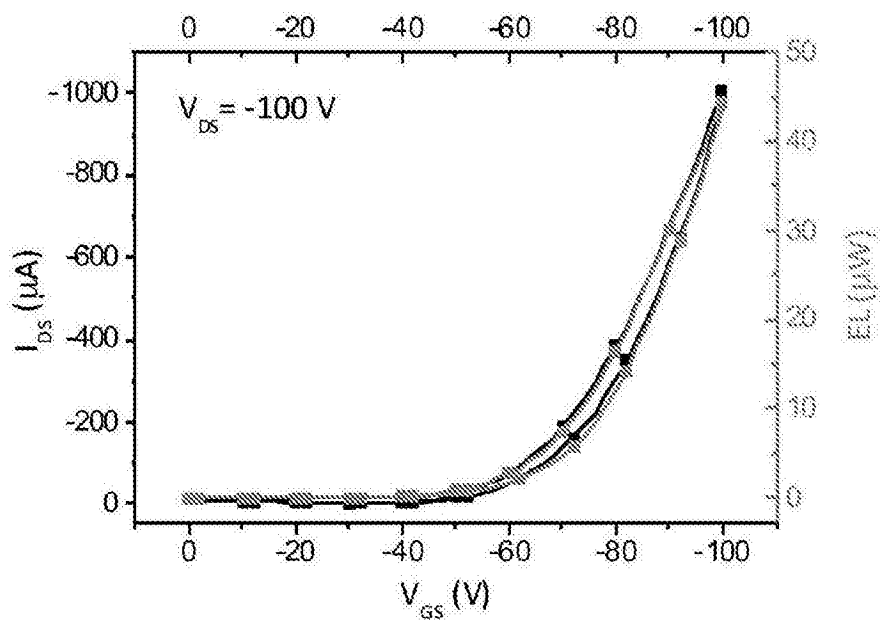


图3

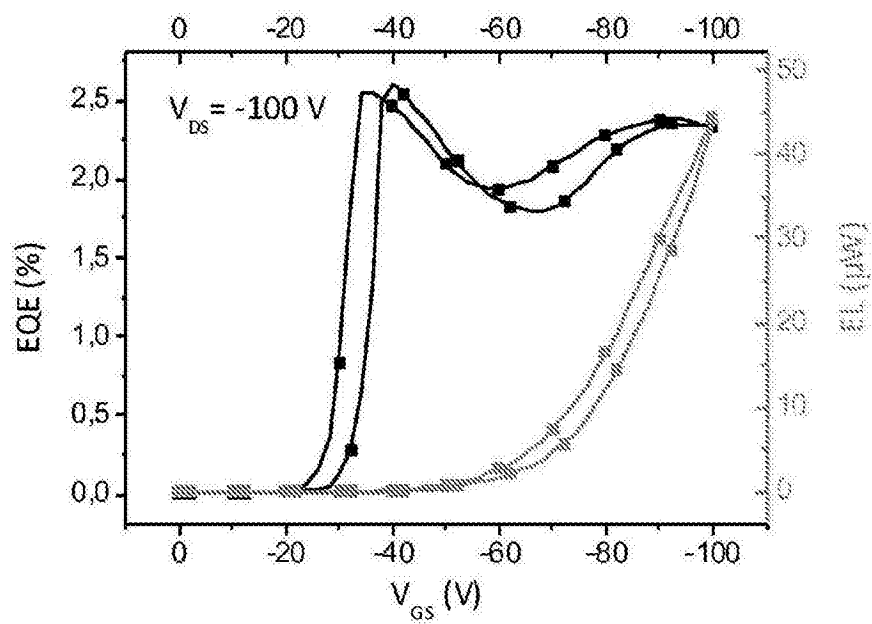


图4

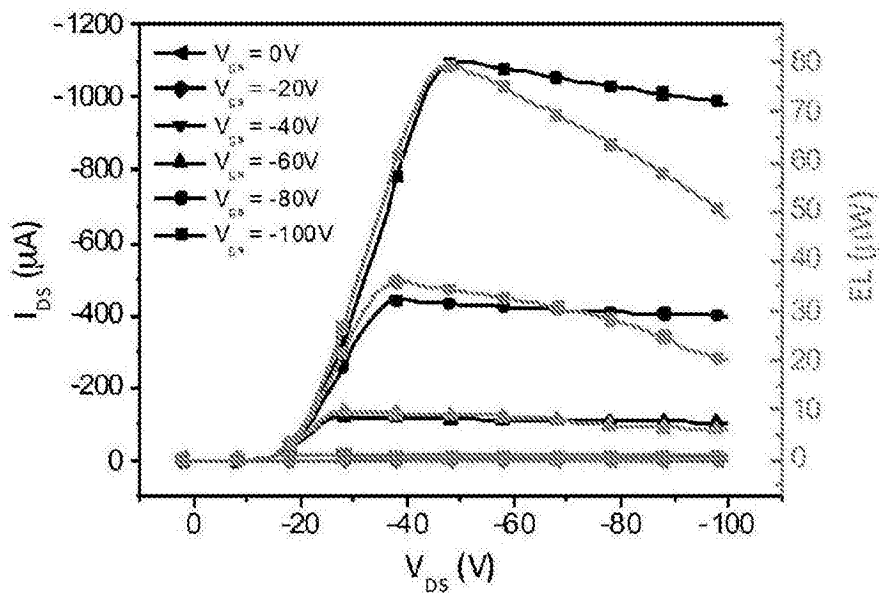


图5

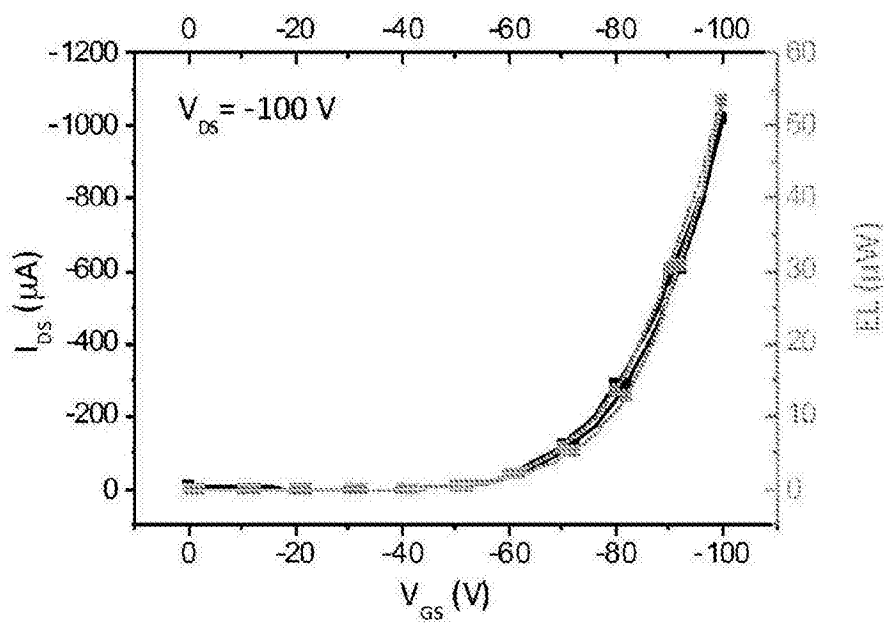


图6

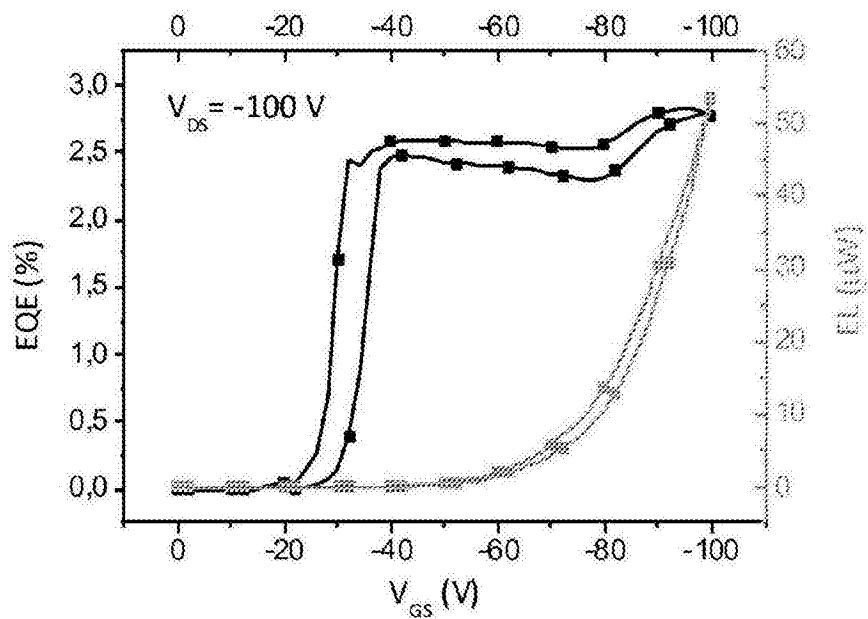


图7

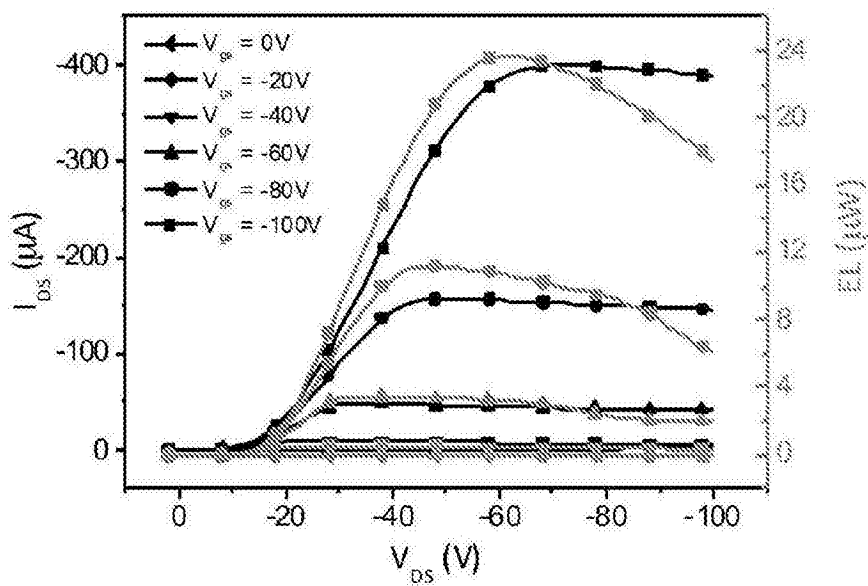


图8

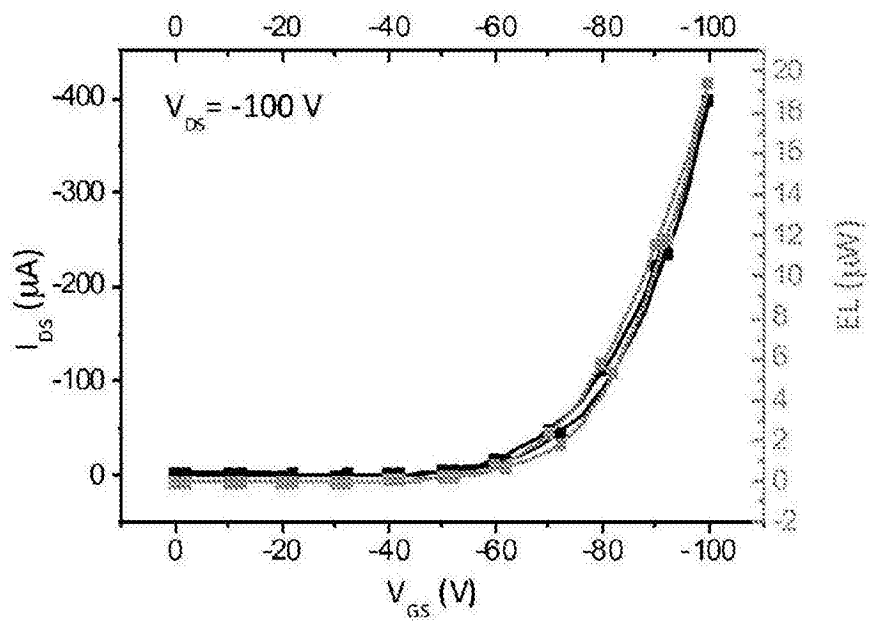


图9

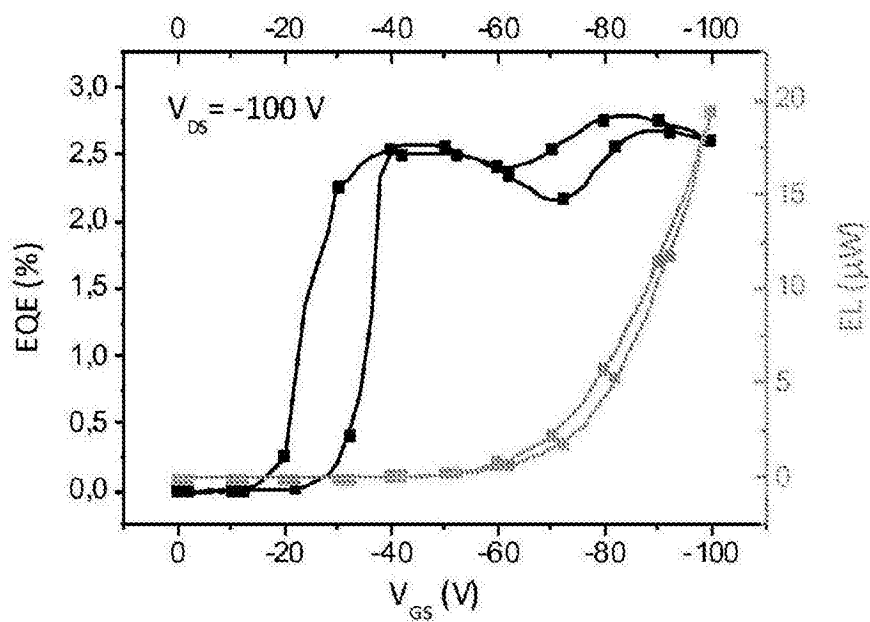


图10

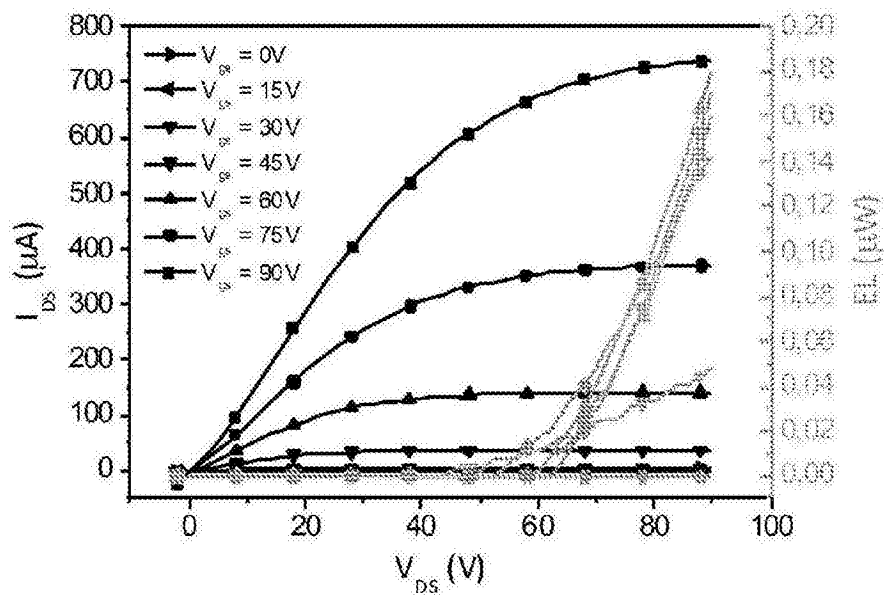


图11

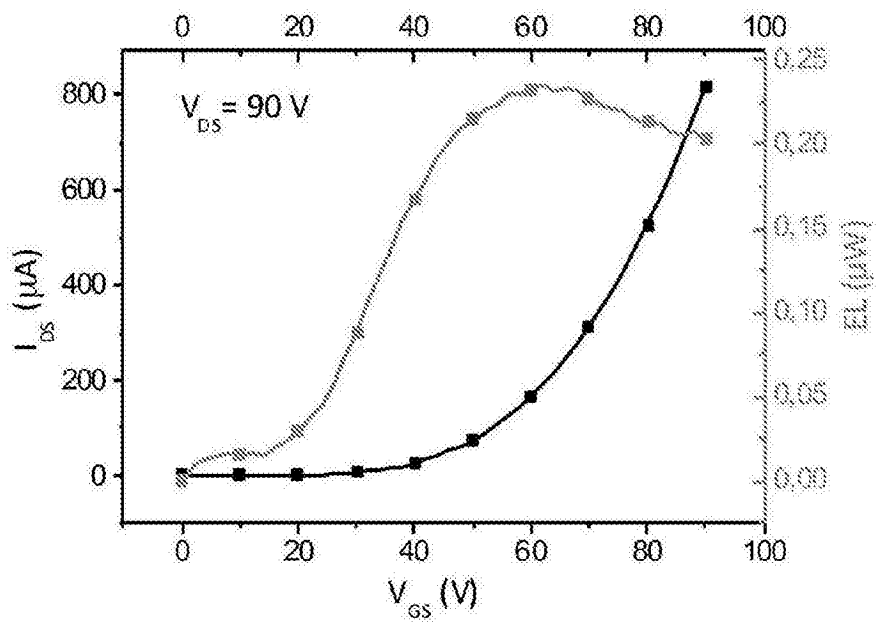


图12

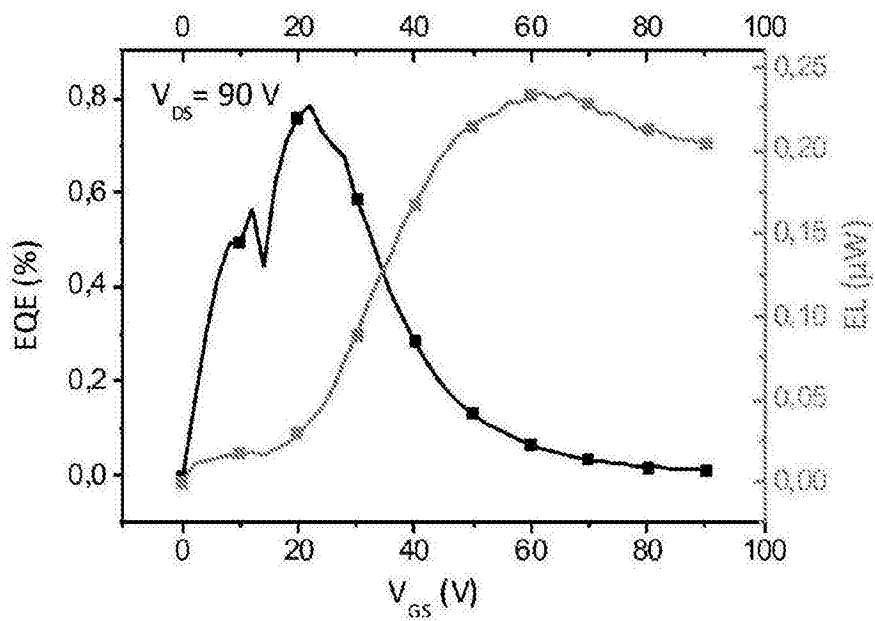


图13

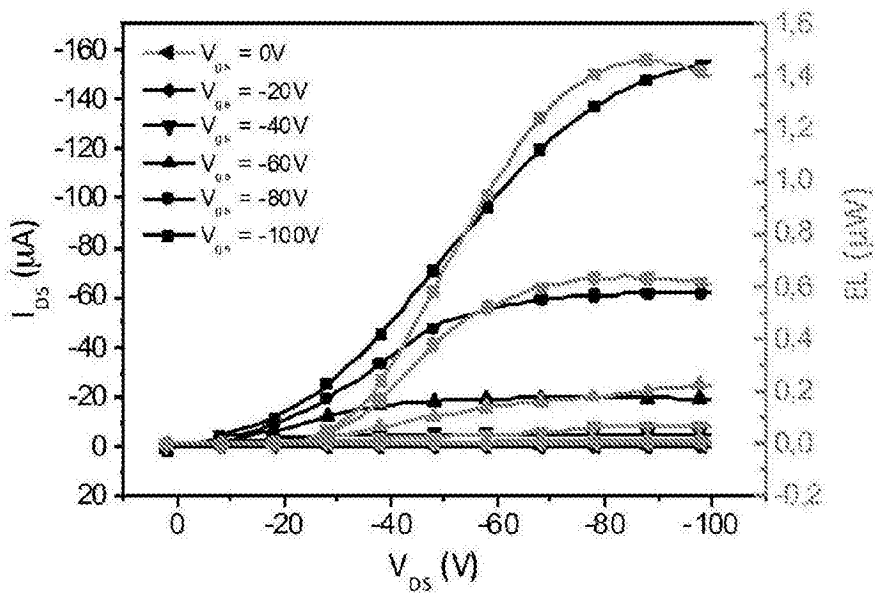


图14

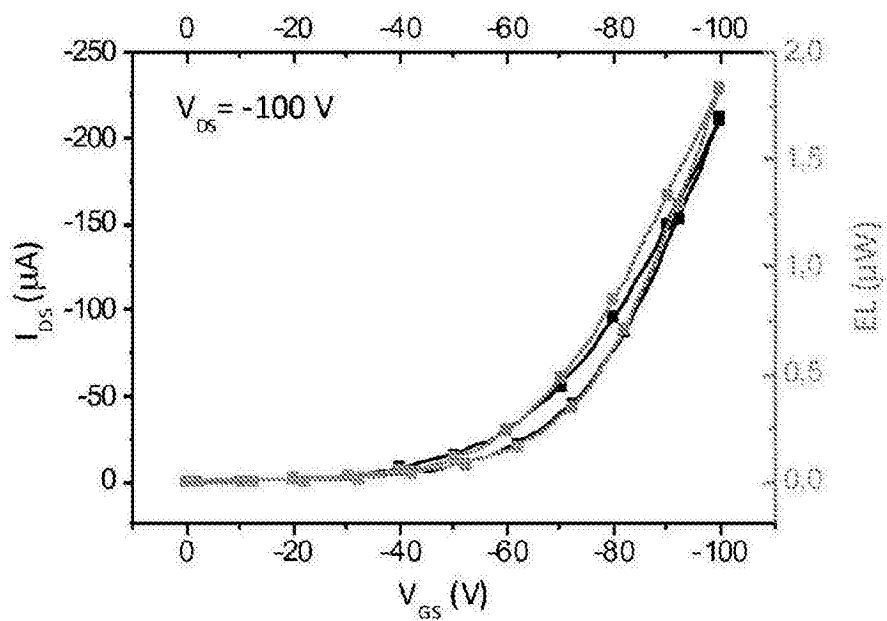


图15

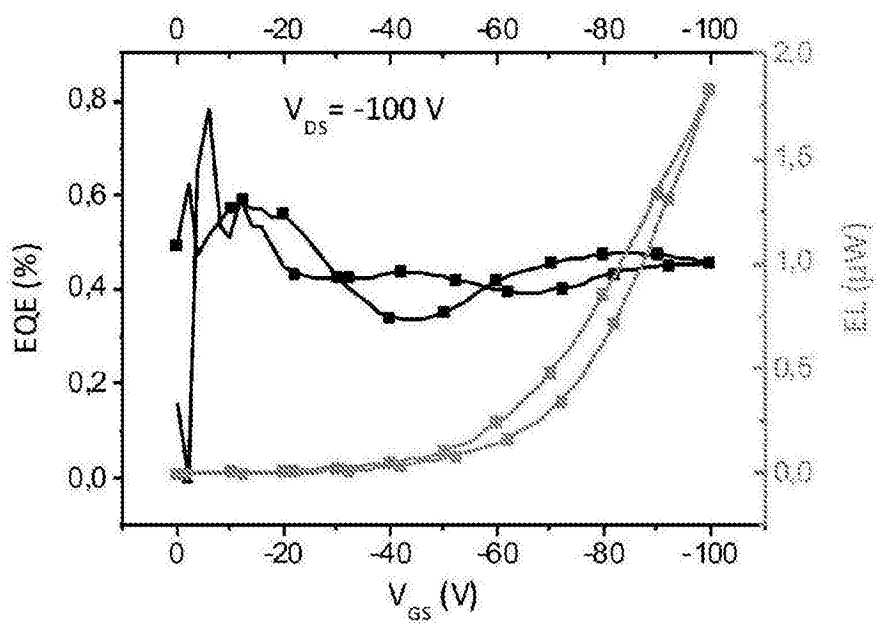


图16

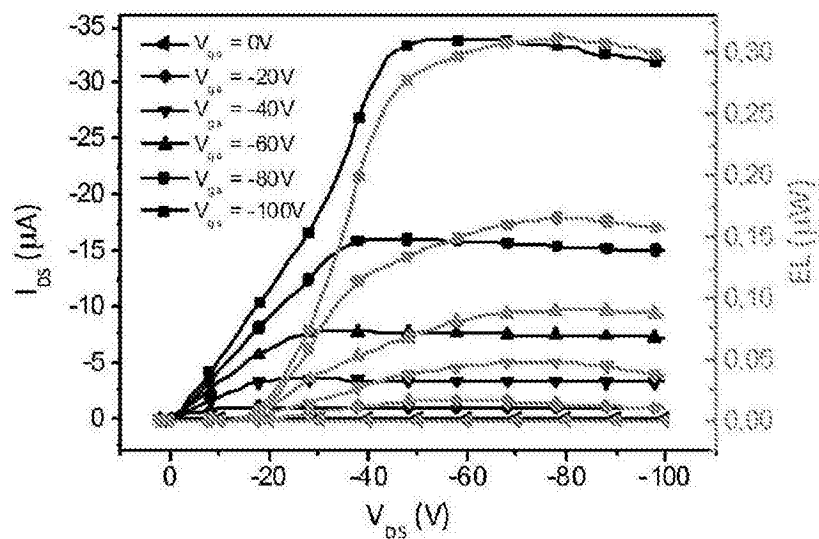


图17

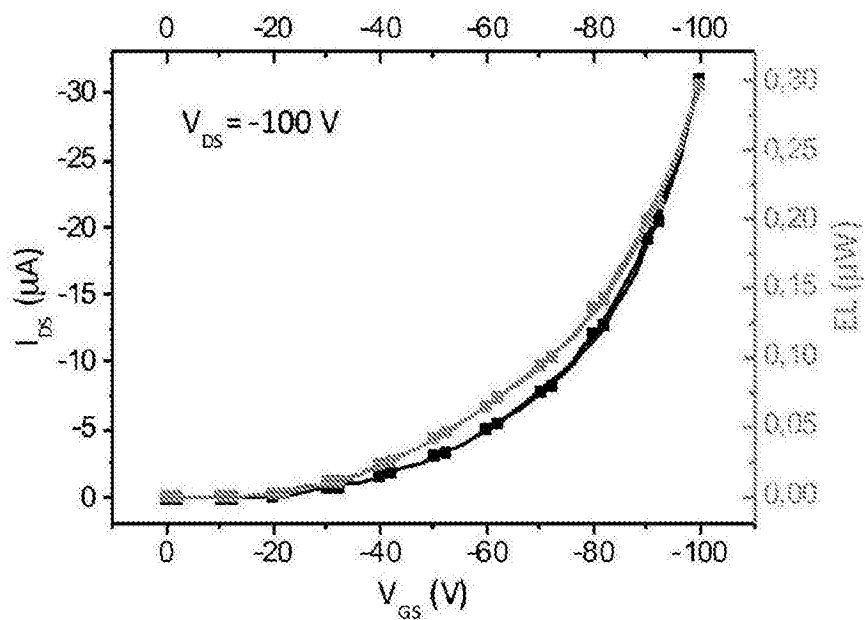


图18

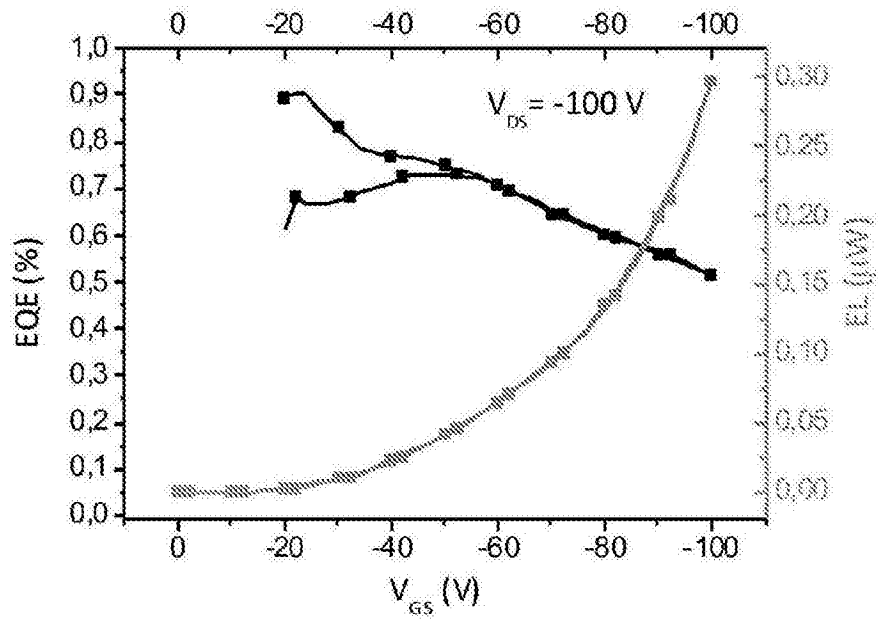


图19