



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104094436 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201380006607.4

(22)申请日 2013.02.21

(30)优先权数据

MI2012A000284 2012.02.27 IT

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.07.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2013/051400 2013.02.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/128344 EN 2013.09.06

(73)专利权人 E.T.C.有限责任公司

地址 意大利博洛尼亚

(72)发明人 R·卡佩利 S·托法宁

G·吉纳拉利 M·穆西尼

(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

代理人 陈季壮

(51)Int.Cl.

H01L 51/52(2006.01)

H01L 27/32(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 1398146 A,2003.02.19,

US 2006/0261329 A1,2006.11.23,

CN 1906777 A,2007.01.31,

Raffaella Capelli 等.Organic light-emitting transistors with an efficiency that outperforms the equivalent light-emitting diodes.《nature materials》.2010,第9卷(第6期),496-503页.

审查员 黄丽娜

权利要求书2页 说明书9页 附图8页

(54)发明名称

具有分布式光发射的有机发光二极管场效应晶体管

(57)摘要

一种有机二极发光场效应晶体管,它具有带在彼此上层叠的层的结构,适合于产生扩散的照明,它包括:门电极,叠置在所述门电极上的介电层,叠置在所述介电层上的二极通道,所述二极通道分别包括其能带通过它的最高占据分子轨道HOMO-SCp和最低未占据分子轨道LUMO-SCp来确定的P-型半导体层,其能带通过它的最高占据分子轨道HOMO-SCn和最低未占据分子轨道LUMO-SCn来确定的N-型半导体层,和其能带通过它的最高占据分子轨道HOMO-R和最低未占据分子轨道LUMO-R来确定的在所述P-型半导体层和所述N-型半导体层之间插入的允许异号载荷子重组而采用的发光层;适合于注射第一类型电荷的源电极和适合于注射第二类型电荷的漏电极,所述源电极和漏电极与所述P-型或N-型半导体层的

相同层接触,所述半导体层的其他层与介电层接触。

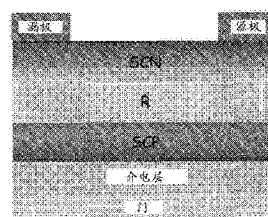


图4A

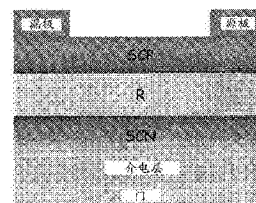


图4B

1. 电致发光的二极有机场效应晶体管,它具有带叠置层的结构,包括:

o 门电极(G),

o 叠置在所述门电极(G)上的介电层(Die),

o 叠置在所述介电层(Die)上的二极通道,它包括其能带通过它的最高占据分子轨道HOMO-SCp和最低未占据分子轨道LUMO-SCp来确定的P-型半导体层(SCp),其能带通过它的最高占据分子轨道HOMO-SCn和最低未占据分子轨道LUMO-SCn来确定的N-型半导体层(SCn),和在所述P-型半导体层(SCp)和所述N-型半导体层(SCn)之间插入的允许异号的载沟子重组而采用的发光层(R);所述发光层(R)或者由其能带通过它的最高占据分子轨道HOMO-R和最低未占据分子轨道LUMO-R来确定的单一材料组成,或者是由主体材料和一种或更多种客体材料组成的主-客体系组成,该主体材料具有通过它的最高占据分子轨道HOMO-H和最低未占据分子轨道LUMO-H确定的能带,该一种或更多种客体材料各自具有通过各自的最高占据分子轨道HOMO-G和最低未占据分子轨道LUMO-G确定的能带,

o 适合于注射第一类型电荷的源电极(S)和适合于注射第二类型电荷的漏电极(D),所述源电极(S)和漏电极(D)与所述P-型(SCp)或N-型(SCn)半导体层的相同层接触,所述半导体层(SCn, SCp)的其他层与介电层(Die)接触,

其特征在于

o 在所述半导体层(SCn, SCp)之一和所述发光层(R)之间的界面处的有效的场效应迁移率值( $m_2$ )与在所述半导体层(SCn, SCp)的其他层和所述介电层(Die)之间的界面处的有效的场效应迁移率值( $m_1$ )之比的范围为0.05-20;

o 在其中P-型半导体层(SCp)与介电层(Die)接触且所述发光层(R)由单一材料组成的情况下:

-HOMO-R和HOMO-SCn的能级之差为0.2eV至1eV,

-LUMO-R和LUMO-SCn的能级之差为0.2eV至0.8eV,

-HOMO-R和HOMO-SCp的能级之差为0eV至0.5eV,

-LUMO-R和LUMO-SCp的能级之差为-1eV至0eV;

o 在其中N-型半导体层(SCn)与介电层(Die)接触且所述发光层(R)由单一材料组成的情况下:

-HOMO-R和HOMO-SCn的能级之差为0eV至1eV,

-LUMO-R和LUMO-SCn的能级之差为-0.5eV至0eV,

-HOMO-R和HOMO-SCp的能级之差为-0.2eV至-0.8eV,

-LUMO-R和LUMO-SCp的能级之差为-0.2eV至-1eV。

o 在其中P-型半导体层(SCp)与介电层(Die)接触且所述发光层(R)由主-客体系组成的情况下:

-HOMO-H和HOMO-SCn的能级之差为0.2eV至1eV,

-LUMO-H和LUMO-SCn的能级之差为0.2eV至3eV,

-HOMO-H和HOMO-SCp的能级之差为0eV至0.5eV,

-LUMO-H和LUMO-SCp的能级之差为-1eV至3eV,和

对于所有客体材料来说:

-LUMO-G和LUMO-SCn的能级之差为0.3eV至-1eV,

-HOMO-G和HOMO-H的能级之差为0eV至1eV;

o在其中N-型半导体层(SCn)与介电层(Die)接触且所述发光层(R)由主-客体体系组成的情况下:

-HOMO-H和HOMO-SCn的能级之差为-3eV至1eV,

-LUMO-H和LUMO-SCn的能级之差为-0.5eV至0eV,

-HOMO-H和HOMO-SCp的能级之差为-0.2eV至-3eV,

-LUMO-H和LUMO-SCp的能级之差为-0.2eV至-1eV,和

对于所有客体材料来说:

-HOMO-G和HOMO-SCp的能级之差为-0.3eV至1eV,

-LUMO-G和LUMO-H的能级之差为0eV至-1eV。

2. 权利要求1的晶体管,其中在所述半导体层(SCn, SCp)的其他层和所述介电层(Die)之间的界面处的有效场效应迁移率值(m1)与在所述半导体层(SCn, SCp)之一和所述发光层(R)之间的界面处的有效场效应迁移率值(m2)之比的范围为0.7-1.3。

3. 权利要求1的晶体管,其中在所述半导体层(SCn, SCp)的其他层和所述介电层(Die)之间的界面处的有效场效应迁移率值(m1)以及在所述半导体层(SCn, SCp)之一和所述发光层(R)之间的界面处的有效场效应迁移率值(m2)值均大于 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

4. 权利要求1的晶体管,其中所述源电极(S)和漏电极(D)之间的距离为20至300 $\mu\text{m}$ 。

5. 权利要求1的晶体管,其中所述发光层(R)和每一半导体层(SCn, SCp)之间的界面处,表面粗糙度的范围为0.2-10nm。

6. 权利要求5的晶体管,其中所述表面粗糙度范围为0.2-5nm。

7. 权利要求1的晶体管,其中形成所述二极通道的材料的纯度为99.8%至99.999%。

8. 权利要求7的晶体管,其中所述纯度为99.99%至99.999%。

9. 权利要求1的晶体管,其中所述源电极(S)和漏电极(D)由相同的材料制成。

10. 前述任何一项权利要求的晶体管,其中

在其中P-型半导体层(SCp)与介电层(Die)接触且所述发光层(R)由单一材料组成的情况下:

-LUMO-R和LUMO-SCn的能级之差为0.2eV至0.6eV,

-HOMO-R和HOMO-SCp的能级之差为0.2eV至0.5eV,

-LUMO-R和LUMO-SCp的能级之差为-1eV至-0.2eV;

在其中N-型半导体层(SCn)与介电层(Die)接触且所述发光层(R)由单一材料组成的情况下:

-HOMO-R和HOMO-SCn的能级之差为0.2eV至1eV,

-LUMO-R和LUMO-SCn的能级之差为-0.5eV至-0.2eV,

-HOMO-R和HOMO-SCp的能级之差为-0.2eV至-0.6eV。

## 具有分布式光发射的有机发光二极管场效应晶体管

[0001] 本发明涉及具有分布式光发射的有机发光场效应晶体管。

[0002] 在本说明书和所附的权利要求中,术语分布式光发射是指长度大于或等于20 $\mu\text{m}$ 的光发射。

[0003] 有机电致发光场效应晶体管,也称为OLET(有机发光晶体管)是一种相对最新类型的器件,其具有使得它们尤其令人感兴趣的特征和潜力。特别地,与OLED(有机发光二极管)相比,二极管OLET具有提高效率 and 亮度,以及使用低成本的生产工艺的可能性,一旦它们被优化了的话。

[0004] 可在欧洲专利No EP 1609195 B1中发现关于二极管OLET器件的结构进一步的细节;可在2010年由Nature Materials,第9卷,第496-503页公布的文章“Organic light-emitting transistors with an efficiency that outperforms the equivalent light-emitting diodes(功效优于相当的发光二极管的有机发光晶体管)”中发现关于这些器件的潜力和功能特征的进一步细节。迄今为止,所有研究和表征表明这些器件具有提高的照度,但集中在二极管(这意味着它携带两种载荷子)通道内部的受约束且非常小的区域内,其中它们彼此重组,其结果是发射光辐射线。特别地,迄今为止生产的二极管OLET,例如在以上提及的文章中阐述的那些具有最多10 $\mu\text{m}$ 宽的照明区域。

[0005] 这一空间受约束的发射在有机-电子器件的全部组内没有引起问题,和例如在传感器件领域中,它可以是一种优势。这一用途例如描述于国际专利申请W02010049871中。尽管如此,但当需要大或分布式光源时,这限制了可能的应用场所,例如在电致发光显示技术,所谓的护理生物医疗应用点,在光芯片上集成的具有高亮度的光源的环境发光场所中。

[0006] 在Jung Hwa Seo等人的文章“Solution-processed organic light-emitting transistors incorporating conjugated polyelectrolytes(掺入共轭聚电解质的溶液加工的有机发光晶体管)”中,Adv.Funct.Mater.2011,21,第3667-3672页,和在Edinazar B.Namdas等人的文章“Organic light emitting complementary inverters(有机发光互补倒相器)”,Applied Physics Letters 96,043304(2010)中公开了三层OLET器件。正如同一篇文章中强调的,这些器件生成空间受约束的照度且不适合于生成扩散的照度,和这限制了它们相关使用的可能性。

[0007] 本发明的目的因此是克服现有技术的问题,从而涉及场效应晶体管的照明区域的有限延伸,和根据第一方面,本发明在于有机二极管发光场效应晶体管,它具有在彼此上层叠的层的结构,包括:

[0008] 门电极,

[0009] 叠置在所述门电极上的介电层,

[0010] 叠置在所述介电层上的二极管通道,它分别包括其能带通过它的最高占据分子轨道HOMO-SCp和最低未占据分子轨道LUMO-SCp来确定的P-型半导体层,其能带通过它的最高占据分子轨道HOMO-SCn和最低未占据分子轨道LUMO-SCn来确定的N-型半导体层,和其能带通过它的最高占据分子轨道HOMO-R和最低未占据分子轨道LUMO-R来确定的在所述P-型半导体层和所述N-型半导体层之间插入的允许异号的载荷子重组而采用的发光层;

[0011] 适合于注射第一类型电荷的源电极和适合于注射第二类型电荷的漏电极,所述源电极和漏电极与所述P-型或N-型半导体层的相同层接触,所述半导体层的其他层与介电层接触。

[0012] 新型的场效应晶体管能生成分布式光发射,因为二极管通道的各层被实现(realize),使得在所述半导体层(SCn;SCp)之一和所述发光层(R)之间的界面处,有效的场效应迁移率值(m2)与在所述半导体层(SCp;SCn)的其他层和所述介电层(Die)之间的界面处,有效的场效应迁移率值(m1)之比的范围为0.05-20;

[0013] 在其中P-型半导体层(SCp)与介电层(Die)接触的情况下:

[0014] -HOMO-R和HOMO-SCn的能级之差为0.2 eV至1 eV,

[0015] -LUMO-R和LUMO-SCn的能级之差为0.2 eV至0.8 eV,

[0016] -HOMO-R和HOMO-SCp的能级之差为0 eV至0.5 eV,

[0017] -LUMO-R和LUMO-SCp的能级之差为-1 eV至0 eV;

[0018] 在其中N-型半导体层(SCn)与介电层(Die)接触的情况下:

[0019] -HOMO-R和HOMO-SCn的能级之差为0 eV至1 eV,

[0020] -LUMO-R和LUMO-SCn的能级之差为-0.5 eV至0 eV,

[0021] -HOMO-R和HOMO-SCp的能级之差为-0.2 eV至-0.8 eV,

[0022] -LUMO-R和LUMO-SCp的能级之差为-0.2 eV至-1 eV。

[0023] 在优选的实施方案中,发光层是主-客(Host-Guest)(H-G)体系,它由主体材料和一种或更多种客体材料组成,各自通过能带来表征,所述能带通过其最高占据分子轨道HOMO-H(HOMO-G)和最低未占据分子轨道LUMO-H(LUMO-G)来确定。为了改性由该器件发射的光的光谱,使用多种客体材料可能是方便的。其中发光层是主-客体系的新型的场效应晶体管能生成分布式光发射,因为二极管通道的各层被实现,使得:

[0024] 在所述半导体层(SCn;SCp)之一和所述发光层(R)之间的界面处,有效的场效应迁移率值(m2)与在所述半导体层(SCp;SCn)的其他层和所述介电层(Die)之间的界面处,有效的场效应迁移率值(m1)之比的范围为0.05-20,和

[0025] 在其中P-型半导体层(SCp)与介电层(Die)接触的情况下:

[0026] -HOMO-H和HOMO-SCn的能级之差为0.2 eV至1 eV,

[0027] -LUMO-H和LUMO-SCn的能级之差为0.2 eV至3 eV,

[0028] -HOMO-H和HOMO-SCp的能级之差为0 eV至0.5 eV,

[0029] -LUMO-H和LUMO-SCp的能级之差为-1 eV至3 eV,和

[0030] 对于所有客体材料来说:

[0031] -LUMO-G和LUMO-SCn的能级之差为0.3 eV至-1 eV,

[0032] -HOMO-G和HOMO-H的能级之差为0 eV至1 eV;

[0033] 在其中N-型半导体层(SCn)与介电层(Die)接触的情况下:

[0034] -HOMO-H和HOMO-SCn的能级之差为-3 eV至1 eV,

[0035] -LUMO-H和LUMO-SCn的能级之差为-0.5 eV至0 eV,

[0036] -HOMO-H和HOMO-SCp的能级之差为-0.2 eV至-3 eV,

[0037] -LUMO-H和LUMO-SCp的能级之差为-0.2 eV至-1 eV,和

[0038] 对于所有客体材料来说:

[0039] -HOMO-G和HOMO-SCp的能级之差为-0.3 eV至1 eV,

[0040] -LUMO-G和LUMO-H的能级之差为0 eV至-1 eV。

[0041] 根据优选的实施方案,本文中以上定义的所述有效的场效应迁移率 $m_1$ 和 $m_2$ 的数值之比范围为0.7-1.3。根据甚至更优选的实施方案,除了上述条件以外,所述有效的场效应迁移率 $m_1$ 和 $m_2$ 的最小值为 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。提交的权利要求是本说明书的完整的一部分且在此通过参考引入。

[0042] 参考下述附图,阐述本发明:

[0043] • 图1A和1B图示了两种新型的OLET器件的实施方案,

[0044] • 图2A和2B示出了在二极管条件下操作的两种不同OLET器件的照明通道的3D数码细节(elaboration),

[0045] • 图3示出了实现在图7所示的对比例中使用的N-型半导体材料层所使用的分子体系SLV-131的化学结构,

[0046] • 图4A和4B示出了新型的OLET器件的其他实施方案,其中分别强调了与介电层接触的SCP和SCN半导体层的导电率P和N的类型,

[0047] • 图5描绘了具有与介电层接触的P-型半导体层,由主-客体体系组成的发光层的根据本发明的OLET器件的结构,和各自的光电子特征图表,

[0048] • 图6描绘了具有与介电层接触的P-型半导体层,由主-客体体系(它具有与图5所示的材料相同的主体材料和不同的客体材料)组成的发光层的根据本发明的OLET器件的结构,和各自的光电子特征图表,

[0049] • 图7示出了具有与介电层接触的P-型半导体层(DH4T),由三-8-羟基喹啉铝( $\text{Alq}_3$ )制成的发光层,位于该发光层之上的N-型半导体层(SLV131)的根据本发明的OLET器件的结构,所使用的材料的能带,和各自的光电子特征图表,

[0050] • 图8A-8D示出了具有分配的照度的OLET器件的新型结构的层中所使用的可能的材料的LUMO和HOMO能级。

[0051] 参考图1A和1B,示出了根据本发明的晶体管的二极管通道由三层结构组成,其中最外层SC1,SC2由半导体材料制成,在发光层R内,异号的载荷子重组,其结果是通过构成这一层的一种或多种材料的发射性能激活(enabled)的光发射。

[0052] 发明人已发现,以可再现的方式,获得分布式光发射,亦即如前面所定义,在至少 $20\mu\text{m}$ 上展开(spread)的宽(在几何意义上)的光发射的OLET结构的某些特征。在其中沿着数百微米的通道照明的二极管OLET器件的实施方案中,依赖于本发明的优点甚至更加显而易见。显然,在这些器件中,二极管通道必须足够宽,也就是说,二极管通道具有等于或宽于照明区域的振幅(amplitude)。二极管通道的振幅通过晶体管中源电极和漏电极之间的距离来确定。合适的距离还通过需要避免制造尺寸大于所需的器件来确定,同时考虑下述事实:在本发明的优选实施方案中,可照明显著部分的二极管通道,典型地不小于33%,和在一些情况下,特别是在二极管通道小于 $150\mu\text{m}$ 的情况下,这一部分也可接近于100%它的振幅。而且,在宽的通道内,分散现象和有效的迁移率之差的效应变得更加相关这一事实推动优选具有光分配发射的二极管OLET,其具有20至 $300\mu\text{m}$ 的在源电极和漏电极之间的距离。

[0053] 术语本体迁移率拟指参考一类载荷子,材料的固有的传输性能。

[0054] 借助脉冲-辐射分解,在室温下,在半导体多晶灰(semiconductor

polycrystalline dust)上进行时间-分辨的微波导电率测量(例如,在Synthetic Metals, 第101卷,第534-535页出版的Wegewijs等人的科技文献中公开的),可获得材料的固有迁移率值,因为该晶区尺寸或存在晶粒边缘导致不具有任何效果,和所采用的电场数量级为10V/cm。

[0055] 场效应迁移率表明在场效应器件中在功能条件期间传输载荷子的材料的性能;这一数值不依赖于本体迁移率值,确实,在这一情况下,迁移率基本上由表面现象主导,而不是本体现象和表面相互作用。仅仅作为一个实例,考虑聚(3-己基噻吩)(P3HT)的情况,在金属-绝缘体-半导体(MIS)二极管内测量的本体迁移率等于 $9.3 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,和在饱和条件下,场效应迁移率等于 $1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (参见Organic Electronics,第7卷,第276-286页出版的文章)。

[0056] 由如下所述:由玻璃制造的器件基底,由150 nm的ITO层制造的门电极,由450 nm的PMMA制造的介电层,由10 nm的DH4T层制造的半导体层,由50 nm的金层制造的源电极和漏电极构造的单层场效应晶体管(OFET)的局部电特性( $V_{DS} = V_{GS}$ ,其中 $V_{DS}$ 的范围为0至-100V),获得DH4T的场效应迁移率的测量。场效应迁移率为约 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,且阈电压为约-25 V;在DH4T多晶灰上,获得 $0.015 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 的迁移率值。

[0057] 除了以上所述的以外,通过有效的场效应迁移率给出电荷迁移率的进一步程度(level)的定义,这一迁移率是在被分析的考虑器件中有效地获得的迁移率,且可通过其电流-电势特性来获得。典型地,它不同于在简化的参考结构内测量的场效应迁移率,即具有单一半导体层的场效应晶体管(OFET)。

[0058] 可通过在其中例如相同的材料层充当位于金电极和由Alq<sub>3</sub>制成的重组层R之间的半导体SC2的单极传输条件下偏置(biasing)三层结构,比较该场效应迁移率值与在考虑的器件内的有效的场效应迁移率。例如,在发明人测量的具体情形中,DH4T的有效的场效应迁移率为约 $0.002 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,且阈电压为约-60V。

[0059] 申请人进行的试验表明为了具有含分布式光发射的二极晶体管,必须鉴定基本上两个条件:

[0060] 1)在各自界面SC1-Die和SC2-R处,对于两种不同类型载荷子来说,有效的场效应迁移率m1和m2之比为0.05至20,

[0061] 2)在其中发光层由单一材料组成的情况下,二极通道中的层的材料的LUMO和HOMO值之差应当满足下述约束条件:

[0062] 在其中P-型半导体层(SCp)与介电层(Die)接触的情况下:

[0063] -HOMO-R和HOMO-SCn的能级之差为0.2 eV至1 eV,

[0064] -LUMO-R和LUMO-SCn的能级之差为0.2 eV至0.8 eV,

[0065] -HOMO-R和HOMO-SCp的能级之差为0 eV至0.5 eV,

[0066] -LUMO-R和LUMO-SCp的能级之差为-1 eV至0 eV;

[0067] 在其中N-型半导体层(SCn)与介电层(Die)接触的情况下:

[0068] -HOMO-R和HOMO-SCn的能级之差为0 eV至1 eV,

[0069] -LUMO-R和LUMO-SCn的能级之差为-0.5 eV至0 eV,

[0070] -HOMO-R和HOMO-SCp的能级之差为-0.2 eV至-0.8 eV,

[0071] -LUMO-R和LUMO-SCp的能级之差为-0.2 eV至-1 eV。

[0072] 在其中发光层是主-客(H-G)体系的情况下,二极通道中的层的材料的LUMO和HOMO值之差应当满足下述约束条件:

[0073] 在其中P-型半导体层(SCp)与介电层(Die)接触的情况下:

[0074] -HOMO-H和HOMO-SCn的能级之差为0.2 eV至1 eV,

[0075] -LUMO-H和LUMO-SCn的能级之差为0.2 eV至3 eV,

[0076] -HOMO-H和HOMO-SCp的能级之差为0 eV至0.5 eV,

[0077] -LUMO-H和LUMO-SCp的能级之差为-1 eV至3 eV,和

[0078] 对于所有客体材料来说:

[0079] -LUMO-G和LUMO-SCn的能级之差为0.3 eV至-1 eV,

[0080] -HOMO-G和HOMO-H的能级之差为0 eV至1 eV;

[0081] 在其中N-型半导体层(SCn)与介电层(Die)接触的情况下:

[0082] -HOMO-H和HOMO-SCn的能级之差为-3 eV至1 eV,

[0083] -LUMO-H和LUMO-SCn的能级之差为-0.5 eV至0 eV,

[0084] -HOMO-H和HOMO-SCp的能级之差为-0.2 eV至-3 eV,

[0085] -LUMO-H和LUMO-SCp的能级之差为-0.2 eV至-1 eV,和

[0086] 对于所有客体材料来说:

[0087] -HOMO-G和HOMO-SCp的能级之差为-0.3 eV至1 eV,

[0088] -LUMO-G和LUMO-H的能级之差为0 eV至-1 eV。

[0089] 在二极通道的各层之间的界面处有效的场效应迁移率值受到不同因素影响,所述不同因素还允许控制它。特别地,可通过改进/变差用过的材料的纯度和通过增加/降低晶粒的尺寸,来增加/降低载流子的迁移率。而且,为了增加界面处的场效应迁移率,方便地,可降低各层表面的粗糙度并选择当彼此接触放置时没有化学反应的材料,从而防止在界面处形成障碍物,沿着界面迁移载荷子。通过根据本领域熟知的技术,以合适的方式单独或者结合调节这些参数,本领域技术人员可采用OLET器件的制造工艺,使得在各自界面SC1-Die和SC2-R处,对于两种不同类型的电荷来说,有效的场效应迁移率 $m_1$ 和 $m_2$ 之比包括在以上所述的范围内。

[0090] 可通过合适地选择用其实现二极通道的材料来验证条件2)。本领域技术人员能在制造OLET器件所采用的材料当中选择用于层SCp的P-型半导体材料,和用于层SCn的N-型半导体材料,和用于重组层R的一种或更多种材料来满足条件2)。

[0091] 作为非限制性实例,层SCp可由DH-4T制成,层SCn可由DHF-4T制成,和重组层R可以由Alq3-PtOEP或TCTA-PtOEP或TCTA-DCM2制成的,或者仅仅由Alq3,或者仅仅由络合物1, 3-二(2-吡啶基)-5-甲基-苯氯化铂(II)制成的主-客体体系。一般地,可选择其他材料,条件是它们可在OLET器件中使用且适合于满足条件1)和2)。

[0092] 在一个实施方案中,为了防止有效的迁移率受到过度影响,在半导体层SC1和SC2与发光层R之间的界面处的粗糙度为0.2 nm至10 nm。在本说明书和权利要求中,测量以纳米表达的粗糙度表示表面的真实轮廓离平均线的偏差的算术平均值。优选地,在该界面处所述粗糙度为0.2 nm至5 nm。

[0093] 根据另一实施方案,材料的纯度控制在一定水平内。在这一情况下,排除100%纯粹的理想材料的不可实现的理论情况,应当测定可用于实现具有分配发射的发光晶体管的

纯度间隔(purity interval),即固定工业可行性(可受到需要使用具有非常高纯度水平的材料危害)和使用不是足够纯的材料(这妨碍实现通道的分配照明的技术效果)之间的微妙的折中。特别地,当构成本发明晶体管的二极通道的层的材料纯度范围为99.8至99.999%,和优选99.99至99.999%时,满足了这一微妙的平衡。

[0094] 应当对有效迁移率 $m_1$ 和 $m_2$ 的值之间的关系进行进一步的考虑。如上所述,在所述第一半导体层SC1和所述介电层Die之间的界面处场效应迁移率值 $m_1$ 和在所述第二半导体层SC2和所述发光层R之间的界面处场效应迁移率值 $m_2$ 之比的范围为0.05至20。换句话说, $m_1$ 和 $m_2$ 值的最大和最小之比为20至1。这是一个极限状态,考虑到可甚至采用彼此很大不同的有效场效应迁移率值 $m_1$ 和 $m_2$ 来实现OLET器件;特别地,可甚至采用彼此相差三个数量级的有效的场效应迁移率,获得能具有良好的发光效率的OLET器件。这可以是迄今为止对数值 $m_1$ 和 $m_2$ 之比没有付诸充分关注的理由之一。这一条件本身揭露,视需要,与条件2)组合实现具有分布式光发射的有机发光晶体管。

[0095] 在图1中示出了实现具有分布式光发射的OLET的在先教导应用到其上的可能的OLET结构。

[0096] 在这一特别的实施方案中,光发射晶体管10包括充当支持层的基底11,在其上充当对照或门电极的电极12,和电介质材料层Die,在其上存在晶体管中二极通道的两层半导体层SC1的头一个。在半导体层SC1上存在发光层R,在所述发光层R上按顺序(on its turn)沉积第二半导体层SC2。在这一最后的层上存在两个电极13和13',它们分别充当晶体管的源电极和漏电极。

[0097] 在图1B中示出了本发明的教导应用到其上的第二备选方案,在此情况下,OLET结构体20考虑在基底11上直接沉积的源电极和漏电极13和13'的沉积。这些电极与半导体层SC2接触,亦即被发光层R覆盖,在所述发光层R之上按顺序沉积被介电层Die覆盖的半导体层SC1,在所述介电层Die上沉积门电极12。

[0098] 在图1A和1B中,各种元件的尺寸和尺寸比(dimensional ratio)不成比例,因为它们被改变,以便有助于理解该图。而且,所描绘的结构仅仅是可以实现的器件类型的实例,因为对于本发明来说,相关的是存在含半导体层SC1和SC2和提到有效迁移率作为其表征要素的具有前面描述的特征的发光层R的二极通道。例如,仅仅作为实例,在图1 A中所示的结构明确地相当的变体没有使用元件11作为支持基底,相反其功能由门电极本身行使,在这一情况下,它具有比图1中描绘的大的振幅,或者作为单一元件11描述的基底在实践中由多个元件组成。

[0099] 一般地,在OLET结构体中,可作为应当注入的电荷类型(电子,空穴)的函数,优化构成电极13和13'的材料。

[0100] 在用于注入电子的电极情况下,优选使用常规地涂布有氧化锌的钙,镁,铝,金。

[0101] 在用于注入空穴的电极情况下,优选使用金,银,铂,铜。

[0102] 也可使用实现这两个电极相同的材料,在这一情况下,仅仅操作条件(施加的电压)决定了注入的载荷子的类型。在其优点当中,这类结构具有加强的使用多样性,和要求更加简单和更加快速的生产工艺的事实。在这一情况下,适合于实现电极的尤其合适的材料例如是金,铝,其中优选金。

[0103] 在实现携带空穴的半导体层可使用的材料当中,有低聚并苯,低聚噻吩和低聚茆,

低聚噻吩的嘧啶衍生物,在a和 $\omega$ 位上用烷基链取代的取代四噻吩,其中优选后者,因为它具有小的表面粗糙度和大的场效应迁移率。

[0104] 在实现携带电子的半导体层可用的材料当中,有茈和低聚噻吩的二酰亚胺衍生物,低聚噻吩的嘧啶衍生物,具有噻唑核的低聚噻吩,在a和 $\omega$ 位上用全氟化链取代的六苯并苯衍生物和四噻吩衍生物,其中优选后者,因为它具有大的场效应迁移率。

[0105] 关于其中电子和空穴重组和因此发生发光辐射线发射的发光层R的材料,适合于实现本发明的尤其合适的材料是 $Alq_3$ ,1,3-二(2-吡啶基)-5-甲基-苯氯化铂(II)类型的环金属化铂络合物,或具有以各种方式掺杂的喹啉铝晶格的主-客体系,例如4-(二氰基甲基)-2-甲基-6-(对二甲基氨基苯乙烯基)-4H-吡喃,八乙基-卟啉铂,乙酰丙酮化铱的苯基异喹啉,或具有用这些分子的组合掺杂的喹啉铝晶格的主-客体系。

[0106] 下文通过实施方案的非限制性实例(实施例1),更好地描述本发明。还提供其中光发射空间受约束的对比例(实施例2,实施例3和实施例4),因为上述条件1和2二者没有被同时验证。

[0107] 实施例1

[0108] 由基底实现具有分布式光发射的有机二极管发光效应晶体管,所述基底包括在其上具有ITO(氧化锡铟)层的玻璃的第一层,在第一层上作为电介质Die的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)层。在PMMA层上沉积半导体材料SC1的第一层,在这一情况下,由二己基-四噻吩(DH4T)制成的15 nm层作为携带空穴的层。与这一层接触的是由含有8wt%八乙基卟啉(PtOEP)的三8-羟基喹啉铝( $Alq_3$ )的主-客混合物组成的40 nm发光材料层,和最后该三层层叠体的最终(last)的元件,厚度为20 nm的由二-全氟-己基-四噻吩制成(DHF4T)的携带电子的半导体SC2。在这一最后段具有厚度为50 nm且彼此隔开70 $\mu$ m的两个金电极。该三层,DH4T, $Alq_3$ +PtOEP和DHF4T的层叠体构成了晶体管的二极管通道。

[0109] 使用在本领域中普遍的且本领域技术人员熟知的技术,优化该结构体生长,没有进行载荷子场效应迁移率的工艺,尤其控制并设定两层DH4T和DFH4T的生长速度为0.15埃/秒,设定 $Alq_3$ 层的生长速度为5埃/秒。而且,通过在所需的百分比(8%)下,控制共沉积这一最终的元件,发生PtOEP在 $Alq_3$ 内的插入。

[0110] 关于材料的纯度,DH4T进行过两次重结晶工艺,和在具有控制梯度的温度下,DHF4T进行两个升华工艺。所实施的工艺具有在0.02-0.001%间隔内的降低的纯度; $Alq_3$ 的纯度为99.99%。

[0111] 在这一具体实施例中,材料的纯度将确保,使用允许在工业规模上实现器件的材料和相关纯化工艺,对于具有宽的通道照度来说,二者携带的有效的场效应迁移率充分地彼此接近。

[0112] 特别地,为了测量有效的场效应迁移率,晶体管以单极模式操作。利用这一器件,获得负电荷的迁移率 $m_2=0.2\text{cm}^2/Vs$ 和正电荷的迁移率 $m_1=0.28\text{cm}^2/Vs$ ,且分别等于 $V_T^N=50V$ 和 $V_T^P=60V$ 的阈电压。

[0113] 关于条件2),亦即与对能级值的不同约束,它们全部被验证,因为可从图8A中描绘的方案推出。

[0114] 在单极功能条件下,通过设定门电极和源电极的电势差 $V_{gs}$ 为-60V,和漏电极与源电极的电势差 $V_{ds}$ 为-100V,操作在实施例1中实现的晶体管,且通过放大60x的Nikon

Eclipse 2000-E显微镜和0.7的数值孔径,收集其光发射。

[0115] 在晶体管的通道内,在发射的3D数码细节中示出了所得结果(图2A)。在这一实施例中,以及在下述实施例3中,所获得的图像的数码细节转化成黑和白格式使得它更加可读取。

[0116] 实施例2(对比)

[0117] 采用恰好与实施例1中使用的相同材料,相同结构体和相同厚度,实现有机二极发光场效应晶体管。尽管如此,在这一实施例中,控制并设定两层DH4T和DFH4T的生长速率为0.1埃/秒,和Alq<sub>3</sub>层的生长速度为2埃/秒。器件的所有其他特征,其中包括通过在8%的百分比下控制共沉积进行在Alq<sub>3</sub>内插入PtOEP,保持不变。该器件的总体结构因此是ITO/PMMA/DH4T(15 nm,0.1 A/s)/Alq<sub>3</sub>:PtOEP 8%(40 nm,2A/s)/DHF4T(20 nm,0.1 A/s)/Au(50 nm)。有机层的生长速率改性这一事实引起负电荷的有效迁移率变为 $m_2=0.006 \text{ cm}^2\text{V/s}$ 和正电荷的有效迁移率变为 $m_1=0.38 \text{ cm}^2\text{V/s}$ ,且阈电压分别等于 $V_T^N=30\text{V}$ 和 $V_T^P=-57\text{V}$ 。考虑到没有遵照条件1),有效的迁移率值之比,因此二极发光晶体管的发射受到空间约束。因此,关于有效迁移率的条件是基本要素,以便实现与对比例2一样清楚地显示的分布式光发射。这一条件没有公开于或描述于已经引用的2010 Nature Materials论文“Organic light-emitting transistors with an efficiency that outperforms the equivalent light-emitting diodes(功效优于相当的发光二极管的有机发光晶体管)”中,这一条件表明具有窄且清晰的光空间发射的OLET,且没有教导或启示如何改变或实现分布式光发射。

[0118] 实施例3(对比)

[0119] 与以上讨论的实施例不同,OLET结构,在图7中描绘了其方案,其中在PMMA电介质上沉积具有P-型迁移率的半导体材料DH4T层(30nm厚)。在半导体SC1上沉积充当发光层的厚度为30 nm的Alq<sub>3</sub>层。与金电极接触的具有N-型迁移率的SC2层由厚度为30 nm的四噻吩的芳基羰基衍生物(SLV-131)(其经验式为C<sub>30</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>F<sub>4</sub>且分子结构描绘于图3中)层组成。

[0120] 图7的结构示出了遵照条件2)关于能级,但这一实施例的结构特征在于在SC1和SC2的各界面处有效的场效应迁移率值之间两个数量级的比值。甚至没有满足条件1)的事实引起光发射区域的振幅下降到约10 $\mu\text{m}$ ,这通过图2B来证明,其中描述了在二极功能条件下照明通道的3D数码细节。

[0121] 实施例4(对比)

[0122] 由基底为起始,实现有机二极发光场效应晶体管,所述基底包括在其上具有ITO(氧化锡铟)层的玻璃的第一层,在第一层上作为电介质Die的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)层。在PMMA层上沉积半导体材料SC1的第一层,在这一情况下,由二己基-四噻吩(DH4T)制成的10 nm层作为携带空穴的层。与这一层接触的是由三(4-咔唑基-9-基苯基)胺(TCTA)制成的40 nm发光材料层,和该三层层叠件的最顶部元件,厚度为15 nm的由二-全氟-己基-四噻吩(DHF4T)制成的传输电子的半导体SC2。在这一最终层上具有厚度为50 nm和彼此隔开70微米的两个金电极。该三层,DH4T,TCTA和DHF4T的层叠体构成了晶体管的二极通道。

[0123] 使用在本领域中普遍的且本领域技术人员熟知的技术,优化该结构体生长,没有进行载荷子场效应迁移率的工艺,尤其控制并设定两层DH4T和DFH4T的生长速度为0.1埃/秒,设定TCTA层的生长速度为5埃/秒。利用这一器件,获得负载流子的迁移率 $m_2=0.22 \text{ cm}^2\text{V/s}$ 和正载流子的迁移率 $m_1=0.085 \text{ cm}^2\text{V/s}$ ,且分别等于 $V_T^N=69\text{V}$ 和 $V_T^P=32\text{V}$ 的阈电压。

条件1)关于有效迁移率数值之比得到满足。尽管如此,所使用的材料的HOMO和LUMO能级的能级没有遵照条件2),和发光二极管的发射受到空间约束。确实,根据图8C和8D可推出,关于LUMO-R和LUMO-SCn的能量差,亦即0.9 eV的条件没有得到满足,在所要求的范围以外[0.2 eV至0.8 eV]。

[0124] 图4A和4B描绘了OLET器件的可能的结构,其中与电介质接触的层分别是P-型(SCP)或N-型(SCN)。

[0125] 实施例5

[0126] 图5示出了通过实验测试的具有分配的照明的OLET器件结构的实施例,和采用上述的结构特征获得的电压-电流和电压-发射特征的相关图表。在这一情况下,重组层由TCTA:DCM2组成。要注意,有效迁移率之间相差小于20倍,即负载流子的最大值 $0.28 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 与正载流子的最小值 $0.11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之比为 $2.54 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,很好地落在条件1)要求的20的极限值以内。同样如图8D所示,符合条件2)。

[0127] 实施例6

[0128] 图6类似于图5并示出了具有分配的照明的OLET器件的另一例举结构,以及电压-电流和电压-发射特征的相关图表。在这一情况下,重组层由TCTA-PtOEP组成。关于符合有效迁移率的条件,负载流子的有效迁移是最低的, $0.051 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,而正载流子的有效迁移率为 $0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,从而导致比值13.7。同样如图8C所示,符合条件2)。

[0129] 实施例7(对比)

[0130] 图7示出了具有与电介质接触的P-型半导体层(DH4T),由三8-羟基喹啉铝( $\text{Alq}_3$ )制成的发光层,置于发光层上的N-型半导体层(SLV131)的非本发明的OLET器件的结构。可看出,所使用的材料的HOMO和LUMO能级与以上提及的条件2)一致。发明人通过实验验证了条件1)关于在界面处有效迁移率之比不满足。正载流子的有效迁移率为 $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,负载流子的有效迁移率为 $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,从而导致它们之间的比值为100,因此在有效迁移率之比的条件以外。

[0131] 因此图7的OLET器件具有空间受约束的照明。

[0132] 图8A-8D阐述了实现新型器件可用的材料的LUMO和HOMO能级以及源和漏接触的费米能级。可容易地推出,采用这些材料,条件2)得到满足,因此它们适合于实现具有分配的照明的新型OLET器件,条件是以使得在界面处有效的场效应迁移率彼此相差大于20倍的方式沉积它们。

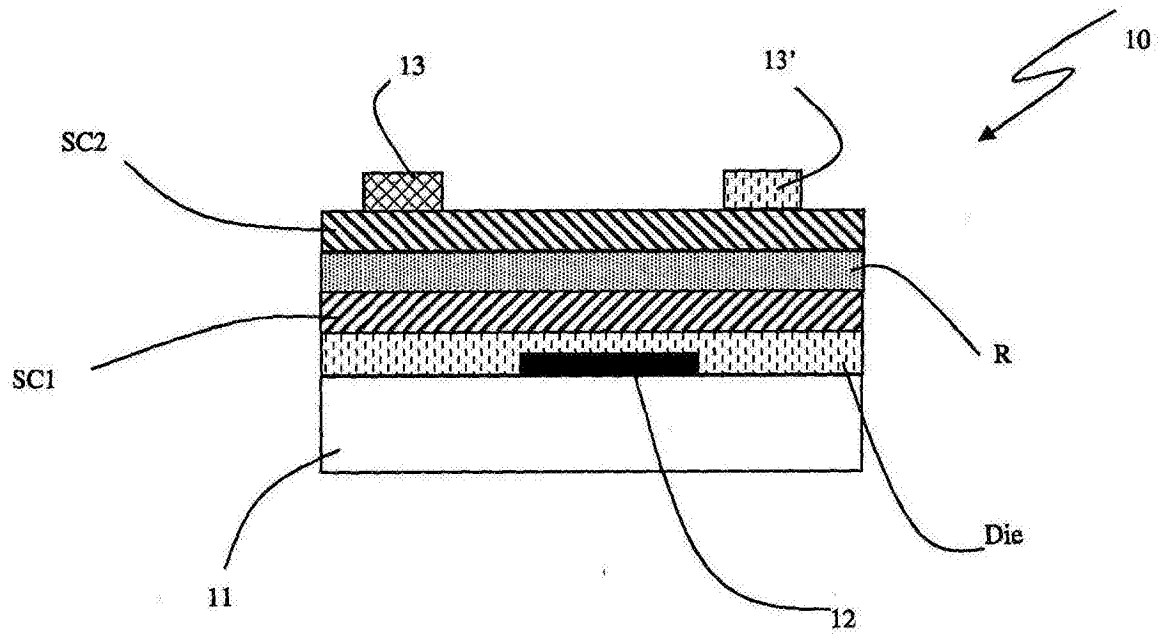


图1A

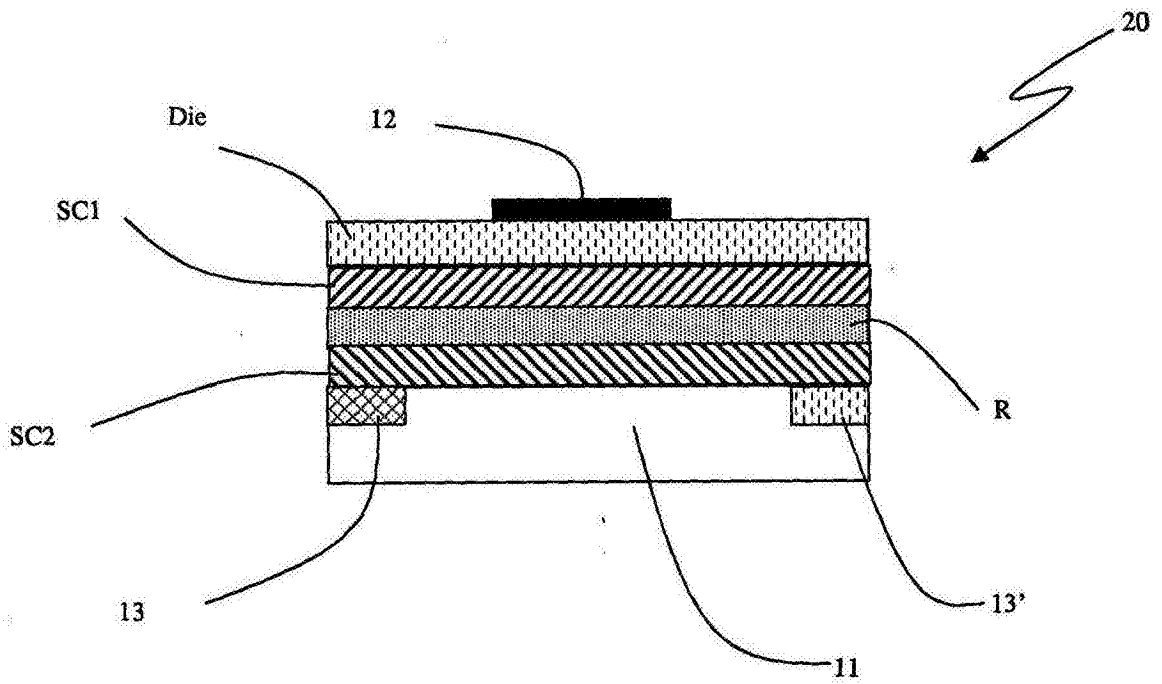


图1B

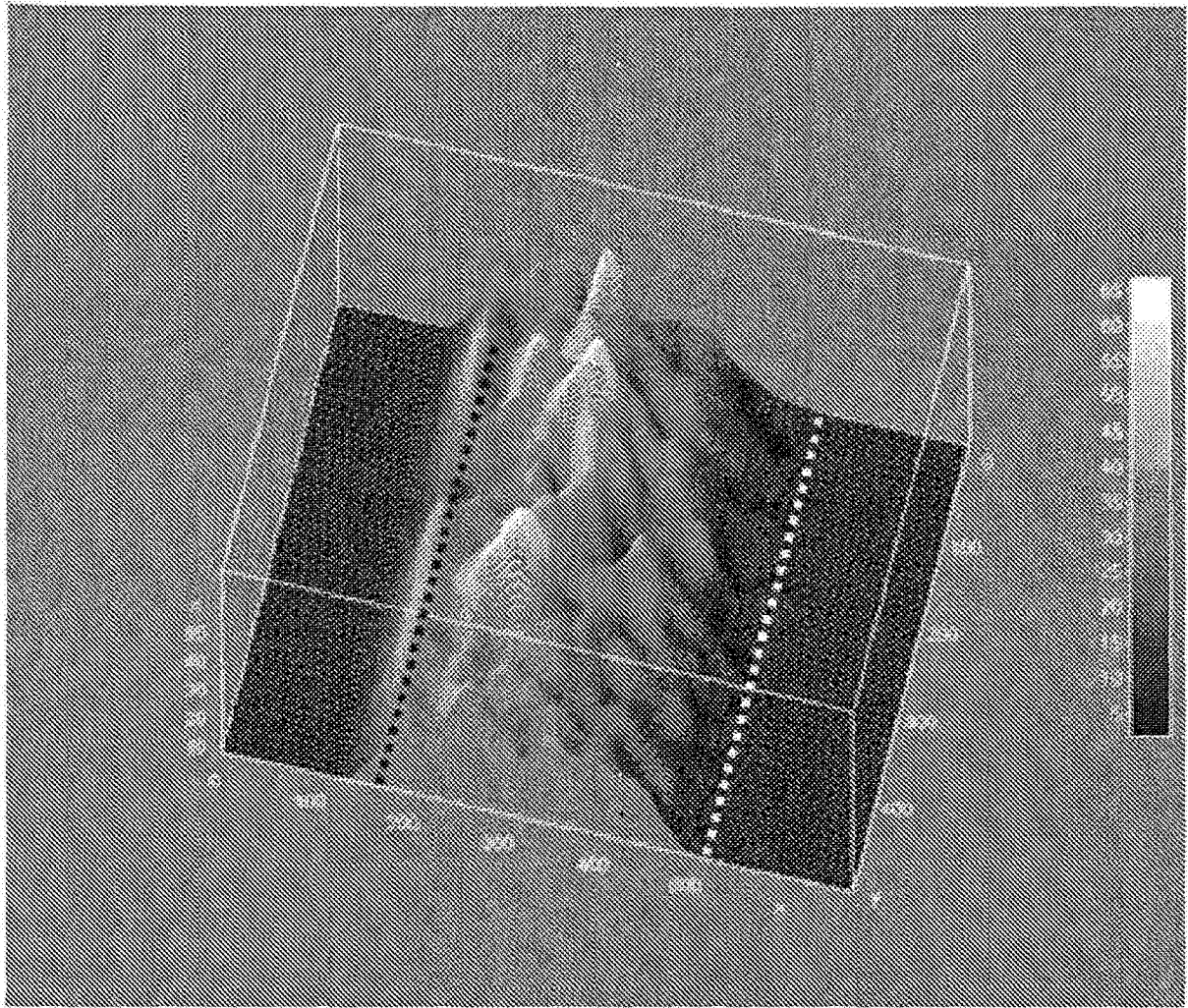


图2A

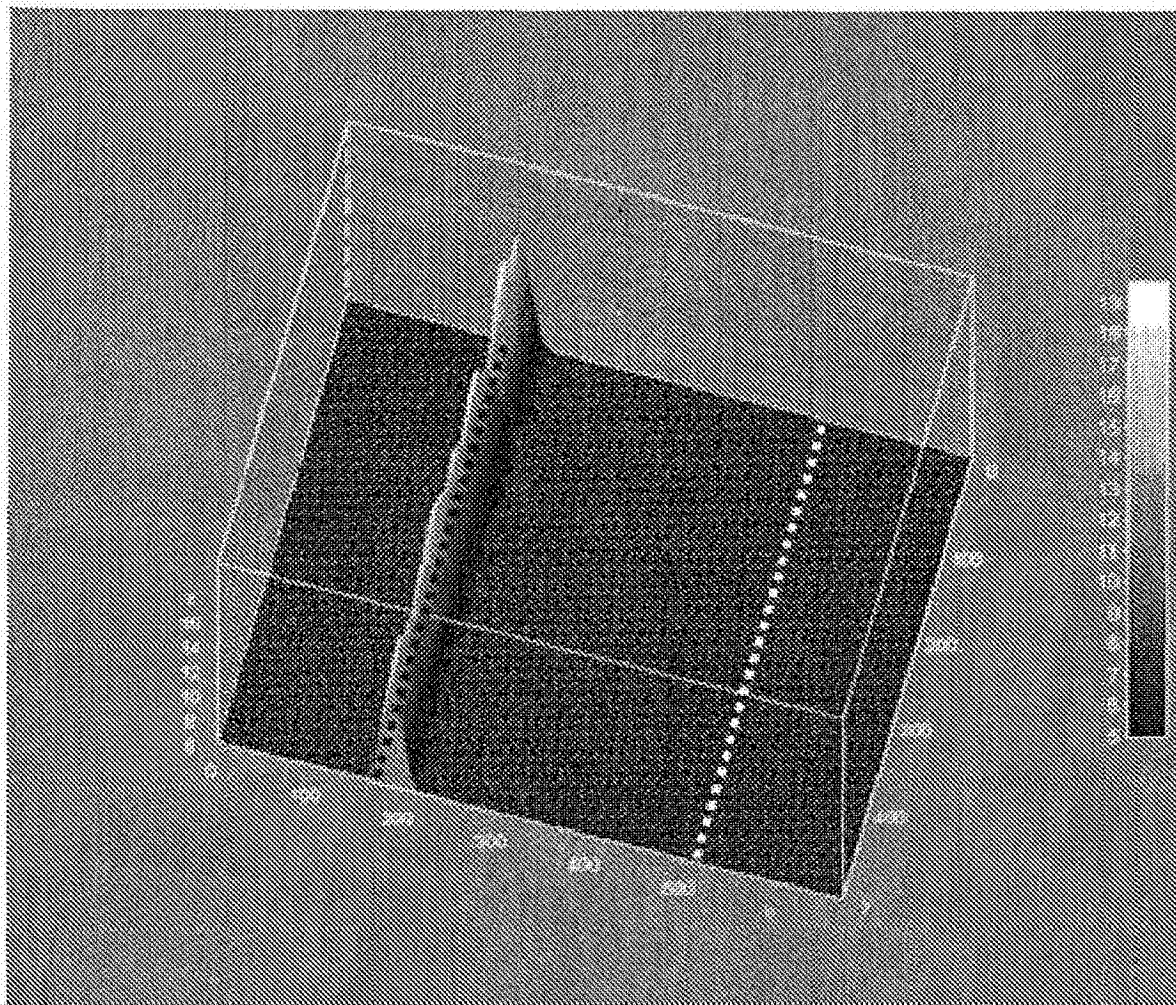


图2B

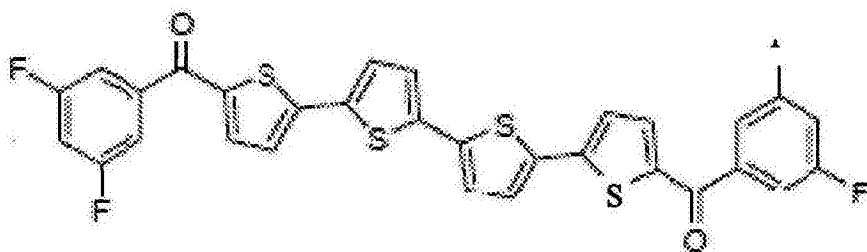


图3

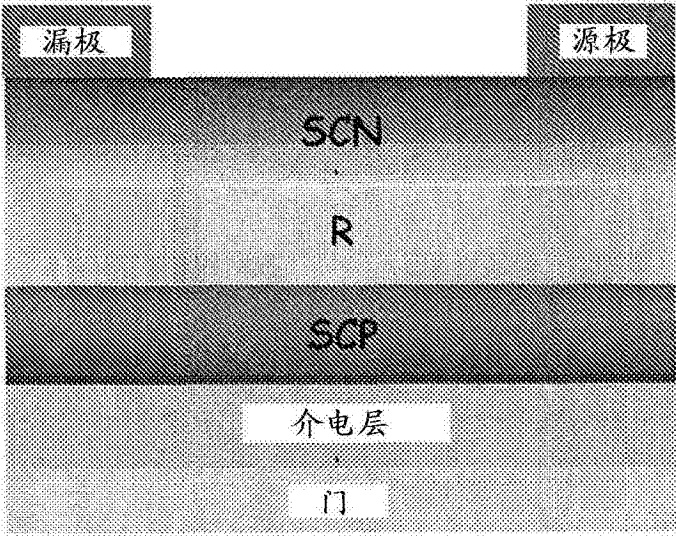


图4A

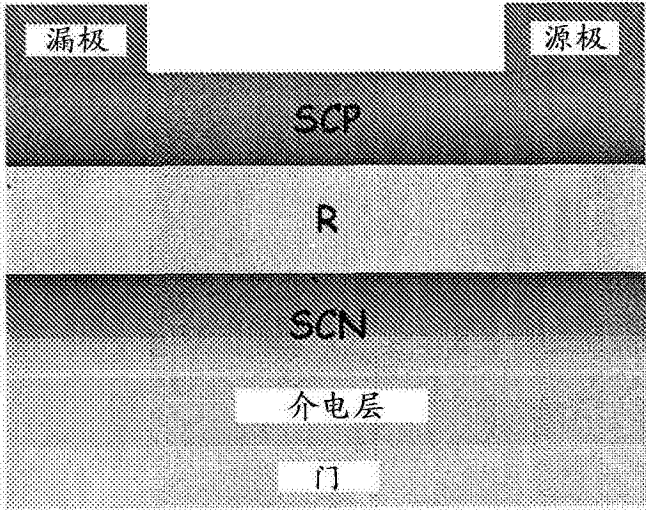


图4B

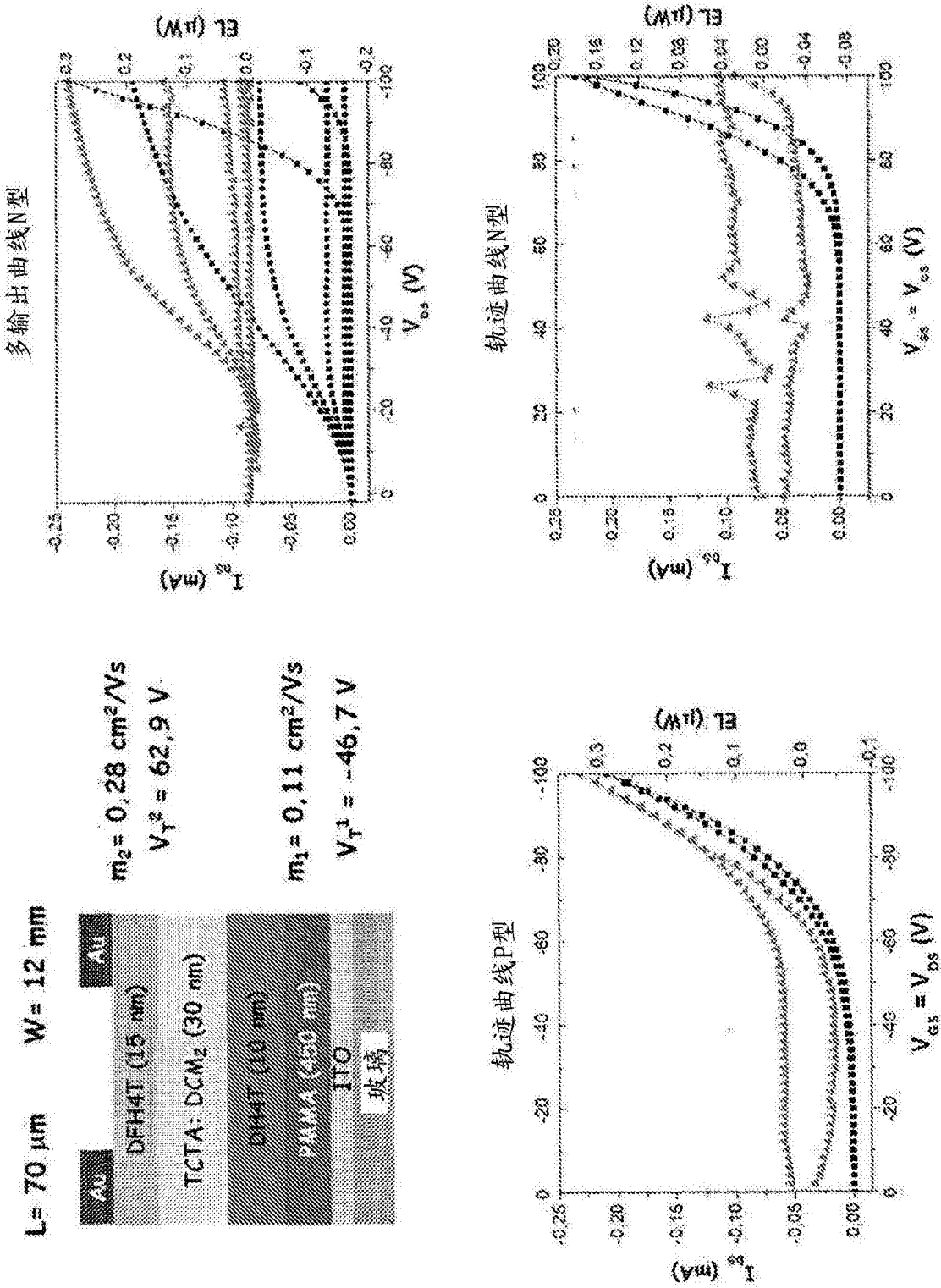


图5

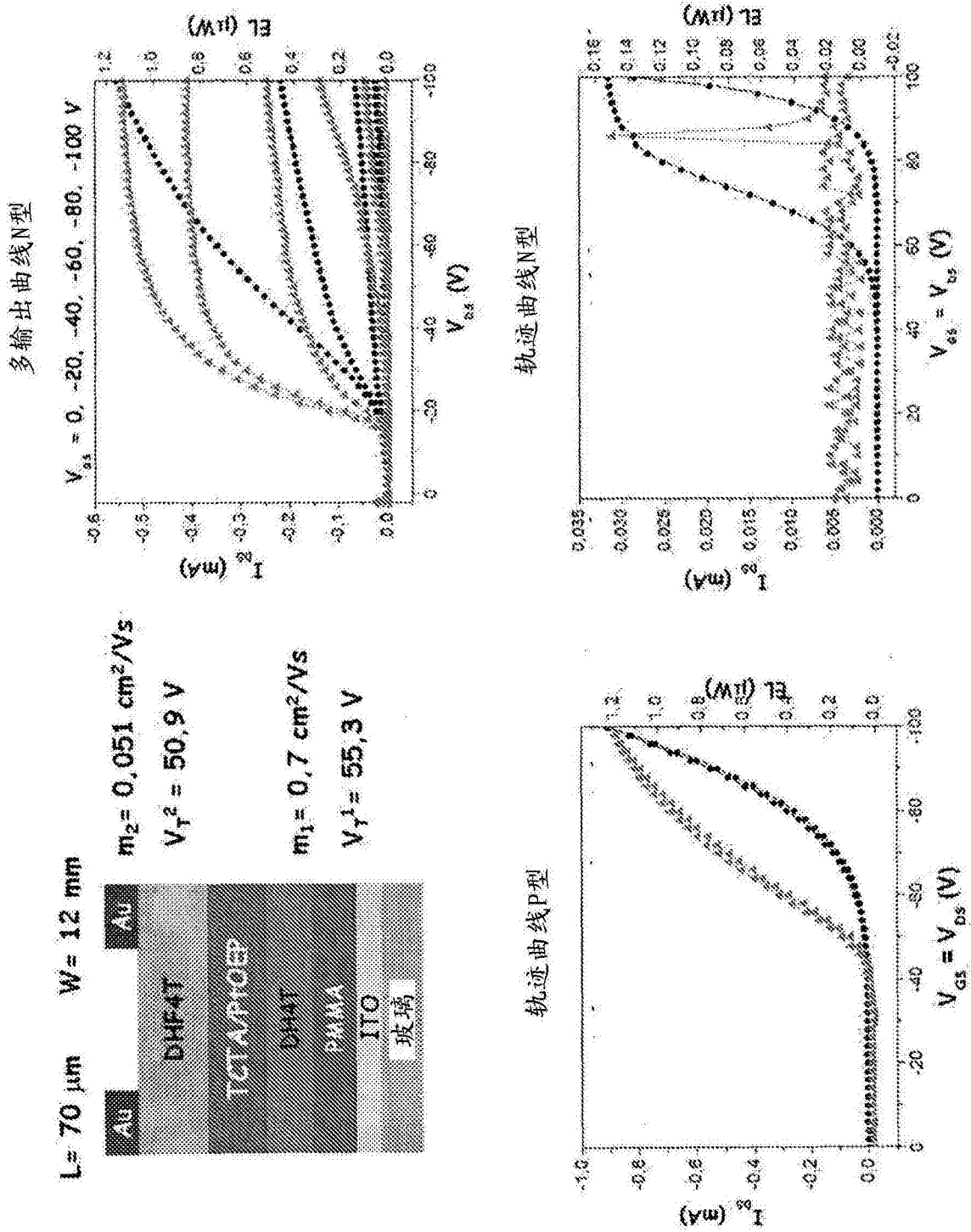


图6

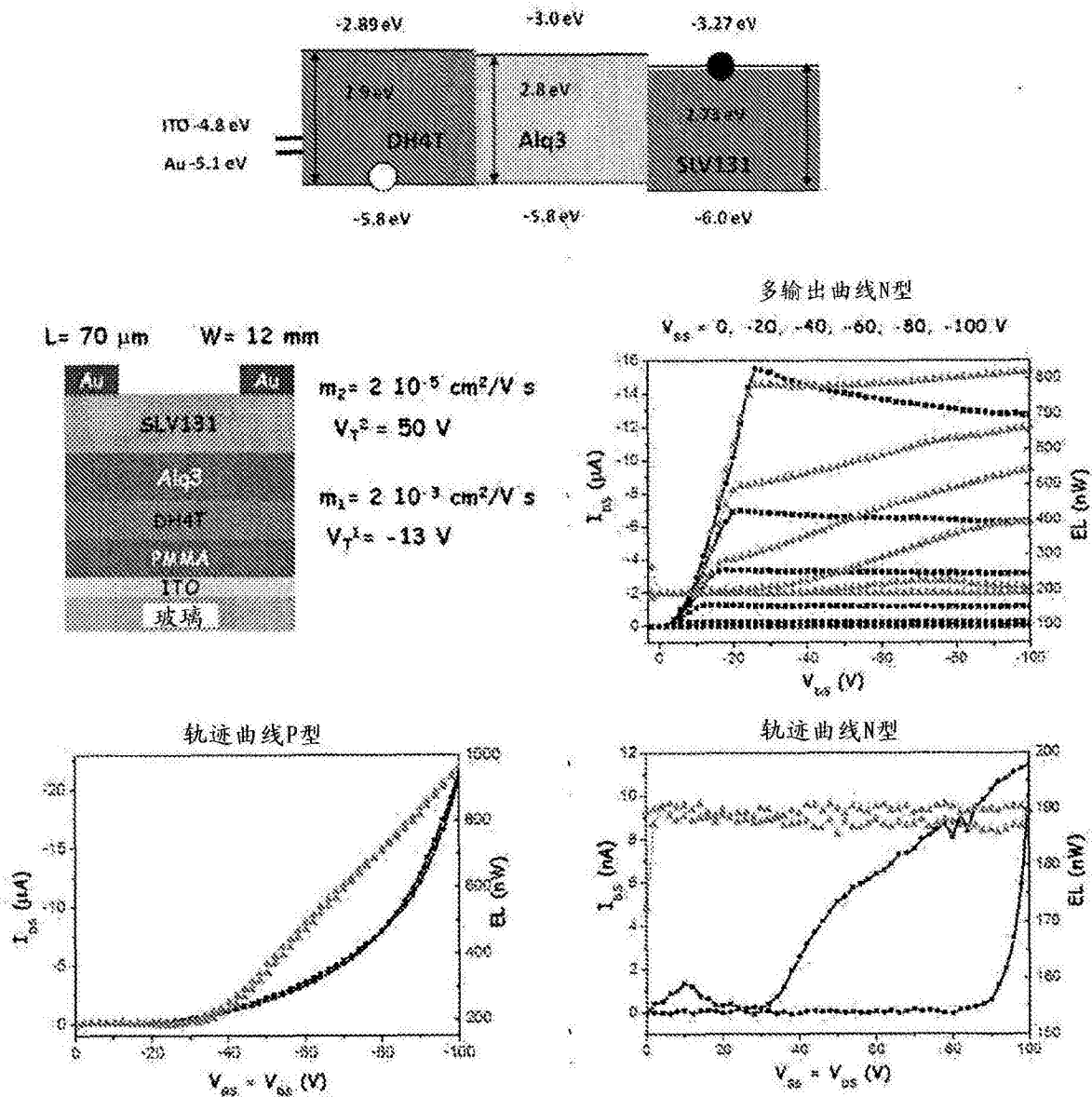


图7

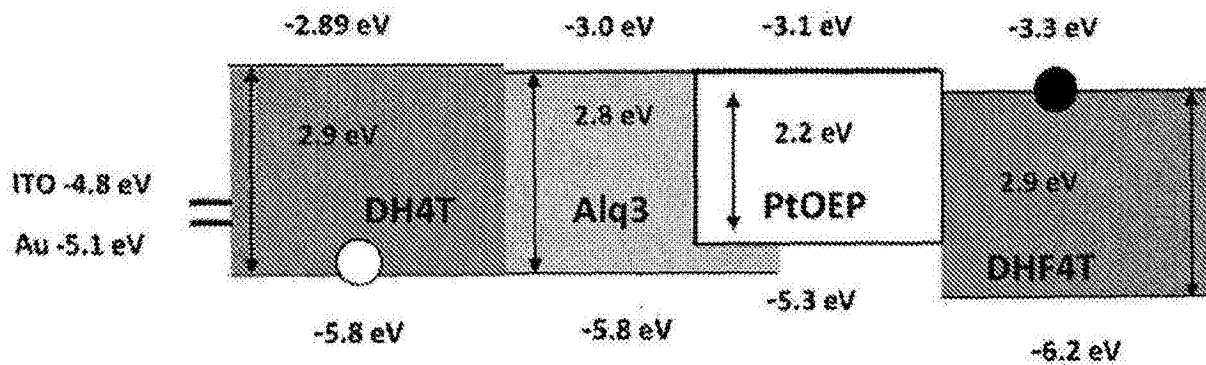


图8A

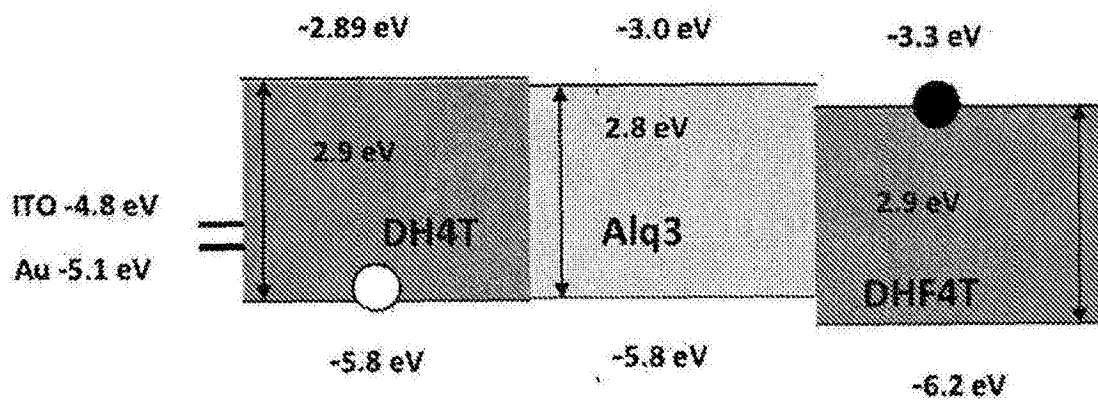


图8B

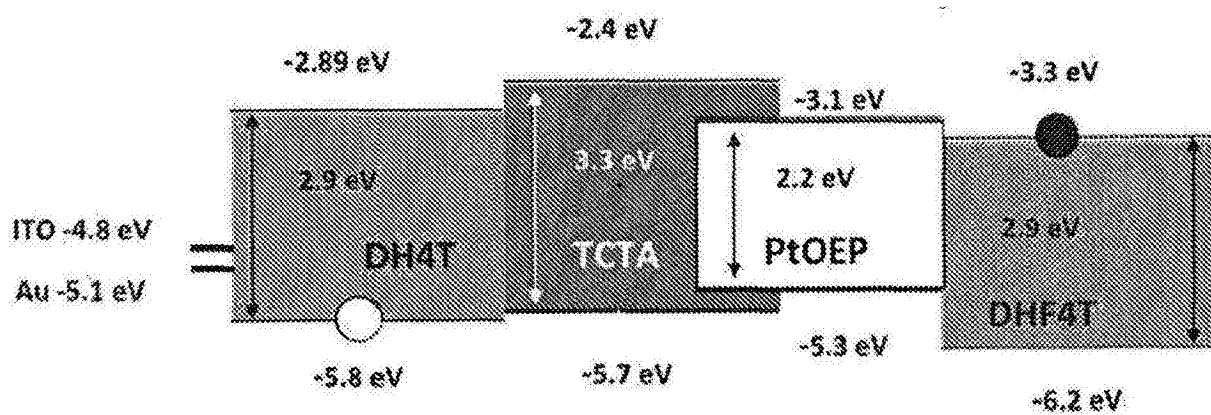


图8C

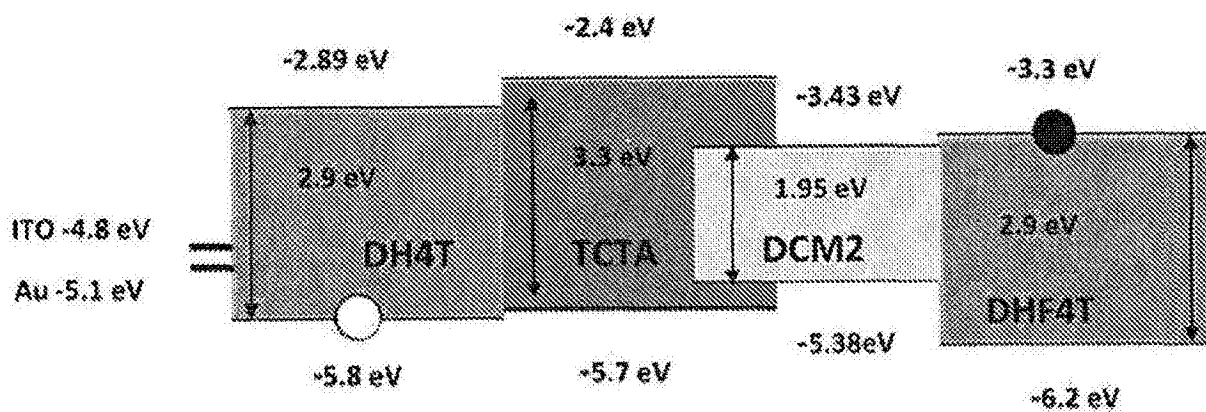


图8D