



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101689608 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 29

(21) 申请号 200880021455. 4

(22) 申请日 2008. 06. 13

(30) 优先权数据

0712269. 0 2007. 06. 22 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 12. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/057517 2008. 06. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02009/000683 EN 2008. 12. 31

(73) 专利权人 剑桥显示技术有限公司

地址 英国剑桥

专利权人 松下电器产业株式会社

(72) 发明人 堀田定吉 J·豪斯 G·怀廷

(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 申发振

(51) Int. Cl.

H01L 51/10(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2006/0088875 A1, 2006. 04. 27,

US 2006/0088875 A1, 2006. 04. 27,

WO 2006/116584 A2, 2006. 11. 02,

WO 2006/116584 A2, 2006. 11. 02,

审查员 徐小岭

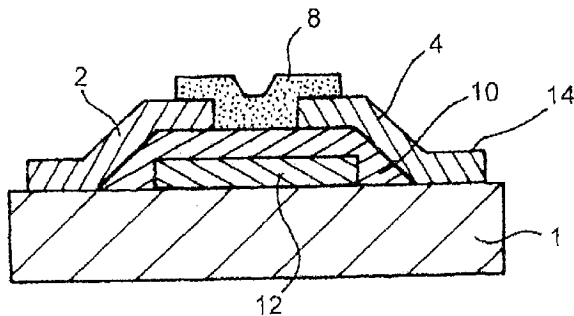
权利要求书2页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

有机薄膜晶体管、有机发光器件和有机发光显示器

(57) 摘要

一种制造有机薄膜晶体管的方法,该方法包括:沉积源极(2)和漏极(4)电极;在该源电极和漏电极上形成薄的自组装材料层(14),该薄的自组装材料层包括掺杂剂部分和单独的附着部分,该掺杂剂部分用于通过接受或贡献电荷来对有机半导体材料进行化学掺杂,该附着部分键合到掺杂剂部分并选择性地键合到源电极和漏电极;以及在该源电极和漏电极之间的沟道区中沉积包括溶剂和有机半导体材料(8)的溶液。



1. 一种制造有机薄膜晶体管的方法,所述方法包括:  
沉积源电极和漏电极;  
在所述源电极和漏电极上形成薄的自组装材料层,所述薄的自组装材料层包括掺杂剂部分、单独的附着部分和在所述附着部分与所述掺杂剂部分之间提供的间隔物基团,所述掺杂剂部分用于通过接受或贡献电荷来对有机半导体材料进行化学掺杂,所述附着部分键合到所述掺杂剂部分并选择性地键合到所述源电极和漏电极;以及  
在所述源电极和漏电极之间的沟道区中沉积包括溶剂和有机半导体材料的溶液,  
其中,所述薄的自组装材料层是自组装单层,并且  
其中,提供不同长度的间隔物基团以便形成在接近所述源电极和漏电极时增大的掺杂剂部分的浓度梯度。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述附着部分通过一个或多个共价键化学键合到所述源电极和漏电极。
3. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述附着部分通过一个或多个共价键化学键合到所述掺杂剂部分。
4. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述附着部分不是掺杂剂部分。
5. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述附着部分包括甲硅烷基、硫醇、以及胺和磷酸基中的至少一个。
6. 如权利要求 1 所述的方法,其中,邻近所述源电极和漏电极的掺杂的有机半导体材料具有在范围  $10^{-6}\text{S/cm}$  至  $10^{-2}\text{S/cm}$  内的导电率。
7. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述掺杂剂部分是电荷中性掺杂剂。
8. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述掺杂剂部分是接受电子的,用于从有机半导体材料接受电子,由此所述有机半导体材料是 p 掺杂的。
9. 如权利要求 8 所述的方法,其中,所述掺杂剂具有小于  $-4.3\text{eV}$  的 LUMO 能级。
10. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其中,所述有机半导体材料具有大于或等于  $-5.5\text{eV}$  的 HOMO 能级。
11. 如权利要求 8 所述的方法,其中,所述有机半导体材料的 HOMO 能级高于所述掺杂剂的 LUMO 能级。
12. 如权利要求 8 所述的方法,其中,所述有机半导体材料具有在  $-4.6$  至  $-5.5\text{eV}$  范围内的 HOMO 能级。
13. 如权利要求 8 所述的方法,其中,所述掺杂剂是任意取代的四氰基对苯醌二甲烷 TCNQ。
14. 如权利要求 13 所述的方法,其中,所述任意取代的 TCNQ 是其氟化衍生物。
15. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述掺杂剂部分是用于向所述有机半导体材料贡献电子的电子贡献掺杂剂部分,由此所述有机半导体材料是 n 掺杂的。
16. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述间隔物基团包括烯烃链。
17. 如权利要求 16 所述的方法,其中,所述烯烃链为  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烯烃链。
18. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述有机薄膜晶体管是底栅器件,其包括设置在衬底上的栅电极和设置在所述栅电极之上的电介质材料的层,所述源电极和漏电极被设置在所述电介质材料之上。

19. 如权利要求 18 所述的方法,其中所述电介质材料包括有机电介质材料。

20. 如权利要求 18 或 19 所述的方法,其中,对所述电介质材料的层进行处理以增强附着部分到所述源电极和漏电极的选择性键合。

21. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述有机薄膜晶体管是顶栅器件,在所述顶栅器件中源电极和漏电极被设置在衬底上,有机半导体材料被设置在源电极和漏电极之上并且在它们之间的沟道区中,在有机半导体材料之上设置电介质材料且在所述电介质材料之上设置栅电极。

22. 如权利要求 21 所述的方法,其中,所述衬底包括有机电介质材料。

23. 如权利要求 21 或 22 所述的方法,其中,处理所述衬底以增强附着部分到源电极和漏电极的选择性键合。

24. 一种制造发光器件的方法,包括:

在衬底之上沉积第一电极;

在所述第一电极上形成自组装材料层,所述自组装材料层包括掺杂剂部分、单独的附着部分和在所述附着部分与所述掺杂剂部分之间提供的间隔物基团,所述掺杂剂部分用于通过接受或贡献电荷来对有机电荷传输半导体材料进行化学掺杂,所述附着部分键合到所述掺杂剂部分和所述第一电极;

在所述自组装材料层之上沉积包括溶剂和有机电荷传输半导体材料的溶液;

在所述有机电荷传输半导体材料之上沉积有机发光材料;以及

在所述有机发光材料之上沉积第二电极,

其中,提供不同长度的间隔物基团以便形成穿过所述有机电荷传输半导体材料的掺杂剂的受控浓度梯度。

25. 一种制造存源矩阵存机发光显示器的方法,包括:根据如权利要求 1 ~ 23 中任何一项所述的方法形成多个薄膜晶体管,以及根据权利要求 24 所述的方法形成多个发光器件。

26. 如权利要求 25 所述的方法,其中,在单个沉积步骤中对所述发光器件的第一电极以及所述有机薄膜晶体管的源电极和漏电极进行掺杂。

27. 如权利要求 26 所述的方法,其中,使用共同的掺杂剂来对所述发光器件的第一电极以及所述有机薄膜晶体管的源电极和漏电极进行掺杂。

28. 如权利要求 26 所述的方法,其中,使用混合掺杂剂来对所述发光器件的第一电极以及所述有机薄膜晶体管的源电极和漏电极进行掺杂。

## 有机薄膜晶体管、有机发光器件和有机发光显示器

### 技术领域

[0001] 本发明的一方面涉及有机薄膜晶体管及其制造方法。本发明的另一方面涉及有机发光器件及其制造方法。本发明的又一方面涉及包括有机薄膜晶体管和有机发光器件的有机发光显示器及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 晶体管可以分成两种主要类型：双极结型晶体管和场效应晶体管。这两种类型晶体管均有共同的结构，该结构包括三个电极，并且在沟道区中在这三个电极之间设置有半导体材料。双极结型晶体管的三个电极称为发射极、集电极和基极，而在场效应晶体管中这三个电极称为源极、漏极和栅极。由于发射极与集电极之间的电流由基极与发射极之间的电流来控制，因此双极结型晶体管可以被描述为电流控制器件。与之相对，由于源极与漏极之间的电流由栅极与源极之间的电压来控制，因此场效应晶体管可以被描述为电压控制器件。

[0003] 根据晶体管包括的是传导正电荷载流子（空穴）还是负电荷载流子（电子）的半导体材料，晶体管还可以被分为 P 型和 N 型。可以根据半导体材料接受、传导以及贡献电荷的能力来选择半导体材料。可以通过对材料进行掺杂来增强半导体材料接受、传导以及贡献空穴或电子的能力。还可以根据接受和注入空穴或电子的能力来选择用于源电极和漏电极的材料。例如，可以通过选择在接收、传导和贡献空穴方面高效的半导体材料并且为源电极和漏电极选择在注入和接受来自半导体材料的空穴方面高效的材料来形成 P 型晶体管器件。电极中的费米能级与半导体材料的 HOMO 能级的良好能级匹配可以增强空穴注入和接受。与之相对，可以通过选择在接收、传导和贡献电子方面高效的半导体材料并且为源电极和漏电极选择在向半导体材料中注入电子和从半导体材料接受电子方面高效的材料来形成 N 型晶体管器件。电极中的费米能级与半导体材料的 LUMO 能级的良好能级匹配可以增强电子注入和接受。

[0004] 可以通过沉积薄膜形式的组件来形成晶体管，从而形成薄膜晶体管。当使用有机材料作为此类器件中的半导体材料时，将其称为有机薄膜晶体管。

[0005] 已经知道有机薄膜晶体管的各种布置。一种此类器件是绝缘的栅极场效应晶体管，其包括：源电极和漏电极，并且在源电极与漏电极之间在沟道区中设置有半导体材料；邻近于该半导体材料设置的栅电极；以及设置在该栅电极与沟道区中的该半导体材料之间的一层绝缘材料。

[0006] 图 1 中示出了此类有机薄膜晶体管的示例。所示的结构可以被沉积在衬底（未示出）上且包括源电极和漏电极 2、4，源电极和漏电极 2、4 被位于其之间的沟道区 6 间隔开。有机半导体 (OSC) 8 被沉积在沟道区 6 中并可以在源电极和漏电极 2、4 的至少一部分之上延伸。电介质材料的绝缘层 10 被沉积在有机半导体 8 之上且可以在源电极和漏电极 2、4 的至少一部分之上延伸。最后，栅电极 12 被沉积在绝缘层 10 之上。栅电极 12 位于沟道区 6 之上且可以在源电极和漏电极 2、4 的至少一部分之上延伸。

[0007] 由于栅极位于器件的顶部,因此上述结构被称为顶栅有机薄膜晶体管。或者,还已知在器件的底侧提供栅极以形成所谓的底栅有机薄膜晶体管。

[0008] 此类底栅有机薄膜晶体管的示例在图 2 中示出。为了更清楚地示出图 1 和图 2 中所示结构之间的关系,对于对应的部件使用相同的附图标记。图 2 所示的底栅结构包括被沉积在衬底 1 上的栅电极 12,有电介质材料的绝缘层 10 沉积在衬底 1 之上。将源电极和漏电极 2、4 沉积在电介质材料的绝缘层 10 之上。源电极和漏电极 2、4 被栅电极之上的位于其之间的沟道区 6 间隔开。有机半导体 (OSC) 8 被沉积在沟道区 6 中且可以在源电极和漏电极 2、4 的至少一部分之上延伸。

[0009] 所有有机薄膜晶体管面临的挑战之一是保证源电极和漏电极与有机半导体 (OSC) 之间的良好欧姆接触。这是使在薄膜晶体管导通时的接触电阻最小化所需的。对于 p 沟道器件来说,使提取和注入势垒最小化的一种典型方法是选择具有与 OSC 的 HOMO 能级匹配良好的功函数的材料用于源电极和漏电极。例如,许多常见 OSC 材料具有与金的功函数匹配良好的 HOMO 能级,使得金成为用作源极和漏电极材料的相对好的材料。类似地,对于 n 沟道器件,使提取和注入势垒最小化的一种典型方法是选择具有与 OSC 的 LUMO 能级匹配良好的功函数的材料用于源电极和漏电极。

[0010] 上述布置的一个问题是其功函数与 OSC 的 HOMO/LUMO 能级匹配良好的材料的数量相对较少。许多这类材料可能是昂贵的(诸如金),和/或可能难以沉积以形成源电极和漏电极。此外,即使适当的材料是可用的,也可能不会与期望的 OSC 完美地匹配,并且 OSC 的变化可能需要用于源电极和漏电极的材料的变化。

[0011] 一种已知解决方案是在源电极和漏电极上提供薄的自组装偶极层以改善能级匹配。薄的自组装偶极层可以提供使源/漏电极的材料能级和/或源/漏电极附近的 OSC 的能级移动的场以改善 OSC 与源极/漏极的材料之间的能级匹配,但这不是在理论上的约束。

[0012] 虽然自组装偶极层的使用可以改善源极/漏极材料与 OSC 的能级之间的匹配,但使用这种技术只能使能级移动零点几个电子伏特。因而,用于源电极和漏电极的材料类型仍相对有限。而有利的是能够将大范围的材料用于源极和漏极,使得可以针对材料的工艺相容性来选择材料。另一问题是如果不仅在源/漏电极上、而且在沟道区中设置薄的自组装偶极层,则沟道区中的 OSC 的性能特性会受到负面影响。

[0013] 在现有技术中已经使用了几种其它方法来改善有机薄膜晶体管性能。

[0014] US2005/133782 公开了通过使用苯-腈或取代苯腈(例如四氰基对苯醌二甲烷(TCNQ))来进行源极/漏极钯金属的掺杂,以便促进有机半导体与源/漏电极表面之间的电荷转移。与上文所讨论的仅仅使用场效应来改变 OSC 和/或源极和漏极的能级的偶极层相反,苯-腈通过接受电子而对 OSC 进行化学掺杂(p 掺杂)。因而,电极附近的 OSC 的导电性提高,并且在比利用上述偶极层大得多的程度上促进电荷转移。

[0015] 在 US2005/133782 中直接使用腈,而没有用为附着于源极/漏极金属而特别设计的基团来使其官能化。在 US2005/133782 中描述了掺杂剂腈基本身能够键合到源极/漏极钯金属并且可以通过洗涤来去除未被键合的掺杂剂,以便使掺杂剂腈基附着于源极/漏极而不在沟道中。

[0016] 本发明的某些实施例的目的是提供一种改进的有机薄膜晶体管和一种改进的处

理源 / 漏电极的方法以便提供有机薄膜晶体管中的源 / 漏电极与有机半导体材料之间的良好欧姆接触。

[0017] 参照图 6, 示出了有机发光器件的架构。该有机发光器件包括透明的玻璃或塑料衬底 100、例如氧化铟锡的阳极 102 以及阴极 104。在阳极 102 与阴极 104 之间提供有机发光层 103。

[0018] 在操作中, 通过阳极将空穴注入器件中并通过阴极将电子注入器件中。空穴和电子在有机发光层中结合而形成激子, 激子随后经历辐射衰变而发出光 (在光检测器件中此过程基本上反过来进行)。

[0019] 可以在阳极 102 与阴极 104 之间设置其它层, 诸如电荷传输层、电荷注入层或电荷阻挡层。

[0020] 特别地, 期望的是提供由位于阳极 2 与有机发光层 3 之间的掺杂有机材料形成的导电空穴注入层 105, 以帮助空穴从阳极注入到一层或多层导电聚合物中。掺杂有机空穴注入材料的示例包括聚乙烯基二氧噻吩 (PEDT), 特别是掺杂有如 EP0901176 和 EP0947123 中所公开的聚苯乙烯磺酸盐 (PSS) 或如 US5723873 和 US5798170 所公开的聚苯胺的 PEDT。

[0021] 此外, 期望的是提供位于导电空穴注入层 105 与有机发光层 103 之间的导电空穴传输层 106。优选地, 空穴传输层 106 具有小于或等于 5.5eV、更优选地在约 4.8 ~ 5.5eV 的 HOMO 能级。

[0022] 如果存在的话, 位于有机发光层 3 与阴极 4 之间的电子传输层优选地具有约 3 ~ 3.5eV 的 LUMO 能级。

[0023] 还可以使所示器件的结构颠倒, 使得阴极而不是阳极形成器件的底电极。

[0024] 本发明的某些实施例的目的是提供一种改进的有机发光器件和改进的处理发光器件的底电极的方法, 以便提供底电极与设置在其上面的有机半导体材料之间的良好欧姆接触。

[0025] 有源矩阵有机发光显示器包括形成显示器的像素的有机发光器件的矩阵。如上所述, 每个有机发光器件包括阳极、阴极以及设置在其之间的有机发光层。

[0026] 可以通过使用通常包括存储电容器和晶体管的记忆元件来改变流过像素的电流, 而使有源矩阵有机发光显示器的像素在发射和非发射状态之间切换。

[0027] 本发明的某些实施例的目的是提供改进的有源矩阵有机发光显示器及其改进的制造方法, 该改进的有源矩阵有机发光显示器包括设置在公共衬底上的薄膜晶体管和有机发光器件。

## 发明内容

[0028] 根据本发明的一个方面, 提供了一种制造有机薄膜晶体管的方法, 该方法包括: 沉积源电极和漏电极; 在该源电极和漏电极上形成薄的自组装材料层, 该薄的自组装材料层包括掺杂剂部分 (dopant moiety) 和单独的附着部分, 该掺杂剂部分用于通过接受或贡献电荷来对有机半导体材料进行化学掺杂, 而该附着部分键合到该掺杂剂部分并选择性地键合到源电极和漏电极; 以及在该源电极和漏电极之间的沟道区中沉积包括溶剂和有机半导体材料的溶液。其中, 薄的自组装材料层是自组装单层。在附着部分与掺杂剂部分之间提供不同长度的间隔物基团以便形成在接近源电极和漏电极时增大的掺杂剂部分的浓度梯度。

[0029] 掺杂剂部分和单独的附着部分的使用使得可以为了实现到达 / 来自所选 OSC 的良好电荷转移而选择掺杂剂部分, 并且使得可以为了实现附着到所选源极 / 漏极材料但是不附着到沟道电介质 (对于底栅器件) 或者源极和漏极之间的衬底表面 (对于顶栅器件) 的良好选择性附着而选择附着部分。

[0030] 与在其中为了实现电荷转移和到源 / 漏电极的附着而选择掺杂剂部分的 US2005/133782 中所公开的布置相比, 此类布置带来了改进。特别地, 本发明使得有更大的灵活性来选择是良好掺杂剂但可能不擅于附着于某些源 / 漏电极材料或无论如何也不具有附着性质的掺杂剂部分。另外, 本发明使得有更大的灵活性来选择在选择性地附着于源 / 漏电极方面更好但无论如何不具有掺杂剂性质的附着部分。例如, 虽然在 US2005/133782 中公开的苯 - 腈掺杂剂可以被用作某些 OSC 材料的 p 型掺杂剂, 并且其显然可以提供一些到钯的附着性质, 但苯 - 腈掺杂剂将不适合于其它 OSC 材料 (例如它们不能用于 n 型 OSC 材料的 n 型掺杂) 且可能不会提供到其它类型的源极 / 漏极材料的良好选择性键合。与之相对, 本发明为任何给定 OSC 和源极 / 漏极材料提供对于电荷转移和选择性附着都能最优化的薄的自组装材料层。

[0031] 本发明使得可以使用大范围的材料来限定源极 / 漏极触点以及还预期此层将提供的相关金属跟踪 (tracking)。在不要求材料的功函数与特定 OSC 能级匹配的情况下, 可以针对材料的导电性和加工效益来选择材料。这将允许用更容易图形化的低成本材料来取代诸如金 (和钯) 的常用源 / 漏电极材料。

[0032] 除上述内容之外, 还已发现诸如金的重金属趋向于扩散到 OSC 中并在有机薄膜晶体管工作期间对 OSC 的功能特性产生不利影响。本发明允许选择没有这些不利扩散影响的源极 / 漏极材料。

[0033] 更进一步地, 已发现掺杂剂部分和单独的附着部分的使用带来了特别良好的到达 / 来自从溶液沉积的 OSC 的电荷转移。认为附着部分可以使得掺杂剂部分在沉积 OSC 时投入 OSC 的溶液中, 在干燥 OSC 膜的同时得到更好的掺杂, 但这不是在理论上的约束。

[0034] 附着部分可以例如通过一个或多个共价键而化学键合到源 / 漏电极。此外, 附着部分可以例如通过一个或多个共价键而化学键合到掺杂剂部分。例如, 附着部分可以包括离去基团 (leaving group), 使得附着部分与源极和漏极的材料反应以在所述基团离开时与所述材料形成键。例如, 附着部分可以包括甲硅烷基、硫醇基、胺基和磷酸基中的至少一个。应认识到可以根据附着部分键合到源电极和漏电极表面的能力来选择附着部分, 该能力又取决于用于这些电极的材料。例如, 硫醇特别适合于键合到金和银, 而硅烷适合于键合到氧化物 (例如包括具有氧化表面的金属的 SD 电极)。

[0035] 此类布置将掺杂剂部分坚固地固定于源 / 漏电极, 并防止在工作中扩散离开源极 / 漏极或防止当从诸如沟道区的其它器件区域中去除多余掺杂剂时在洗涤步骤中去除掺杂剂部分。

[0036] 掺杂剂部分可以是接受电子的, 用于从有机半导体材料接受电子, 由此有机半导体材料是 p 掺杂的。优选地, p 掺杂剂具有小于  $-4.3\text{eV}$  的 LUMO 能级以便容易接受电子。使用 p 掺杂剂的有机半导体材料可以具有大于或等于  $-5.5\text{eV}$  的 HOMO 能级, 以便贡献电子。更优选地, 对于 p 沟道器件, 掺杂剂具有小于  $-4.3\text{eV}$  的 LUMO 能级且有机半导体材料具有大于或等于  $-5.5\text{eV}$  的 HOMO 能级。

[0037] 为了避免关于这些负值的任何误解,范围“大于或等于  $-5.5\text{eV}$ ”包括  $-5.4\text{eV}$  而不包括  $-5.6\text{eV}$ ,并且范围“小于  $-4.3\text{eV}$ ”包括  $-4.4\text{eV}$  而不包括  $-4.2\text{eV}$ 。

[0038] 已经发现具有大于或等于  $-5.5\text{eV}$  的 HOMO 能级的半导电有机材料与具有小于  $-4.3\text{eV}$  的 LUMO 能级的掺杂剂的组合在源极和漏极触点的区域中得到导电组合物。假设具有大于或等于  $-5.5\text{eV}$  的 HOMO 能级的有机半导电材料提供优秀的空穴传输和注入性质,而具有小于  $-4.3\text{eV}$  的 LUMO 能级的掺杂剂容易从此类有机半导电材料接受电子以便在有机半导电材料中产生自由空穴,但这不是在理论上的约束。

[0039] 在 p 掺杂剂的情况下,有机半导电材料的 HOMO 优选地高于(即负值的绝对值更小)掺杂剂的 LUMO。这提供了从有机半导电材料的 HOMO 到掺杂剂的 LUMO 的更好的电子转移。然而,如果有机半导电材料的 HOMO 仅略低于掺杂剂的 LUMO,则仍观察到电荷转移。

[0040] 优选地,用于 p 型器件的有机半导电材料具有在  $4.6 \sim 5.5\text{eV}$  范围内的 HOMO。这提供了来自电极且通过有机半导电材料的良好的空穴注入和传输。

[0041] 优选地,掺杂剂是电荷中性掺杂剂,最优选的是任意取代的(optionally substituted)四氰基对苯醌二甲烷(TCNQ),而不是诸如质子酸掺杂剂的离子种类。在电极附近提供高浓度的酸可能导致刻蚀电极,并除去电极材料,这可能使覆盖的有机半导电材料降解。此外,酸可能与有机半导电材料相互作用,引起对器件性能不利的电荷分离。因此,优选诸如 TCNQ 的电荷中性掺杂剂。

[0042] 优选地,有机半导电材料是可用溶液处理的,以便可以通过例如喷墨印刷来沉积它们。可用溶液处理的材料包括聚合物、树枝状化合物(dendrimer)和小分子。

[0043] 优选地,任意取代的 TCNQ 是氟化衍生物,例如四氟四氰基对苯醌二甲烷(F4-TCNQ)。已经发现此衍生物特别擅于接受电子。

[0044] 在电极附近,组合物的导电性优选地在范围  $10^{-6}\text{S/cm}$  至  $10^{-2}\text{S/cm}$  内。然而,根据特定用途所期望的特定导电率值,可以通过改变掺杂剂的浓度或者通过使用不同的有机半导电材料和/或掺杂剂而容易地改变组合物的导电性。

[0045] 作为上述 p 沟道器件的替换,掺杂剂部分可以是用于向有机半导电材料贡献电子的电子贡献掺杂剂部分,由此有机半导电材料是 n 掺杂的。

[0046] 可以在附着部分与掺杂剂部分之间提供间隔物基团(spacer group)。该间隔物基团可以用来更好地将掺杂剂部分设置在 OSC 内,得到更好的掺杂。此外,间隔物基团可以在其上沉积有 OSC 的表面中提供一些柔性,这可以使得在该表面上形成更好的 OSC 膜。该间隔物基团可以是烯烃链(alkylene chain),例如  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烯烃链。间隔物基团可以具有不同的长度,从而形成掺杂剂部分的在接近源电极和漏电极时增大的浓度梯度。

[0047] 对于底栅器件,可以利用有机电介质材料来提供电介质层与源电极和漏电极的化学性质方面的巨大差异,使得促进附着部分选择性键合到源电极和漏电极。

[0048] 类似地,对于顶栅器件,可以利用有机衬底来提供电介质层与源电极和漏电极的化学性质方面的巨大差异,使得促进附着部分选择性键合到源电极和漏电极。

[0049] 在另一种布置中,可以对电介质层或衬底进行处理以促进附着部分选择性键合到源电极和漏电极,而不键合到电介质层或衬底。

[0050] 根据本发明的另一方面,提供了一种根据前述方法形成的有机薄膜晶体管。该有机薄膜晶体管包括源电极和漏电极以及设置在其之间的在沟道区中的可用溶液处理的有

机半导体材料,其中,该源电极和漏电极具有设置在其上的薄的自组装材料层,该薄的自组装材料层包括掺杂剂部分和单独的附着部分,该掺杂剂部分用于通过接受或贡献电荷来对有机半导体材料进行化学掺杂,该附着部分键合到该掺杂剂部分并选择性地键合到源电极和漏电极。

[0051] 根据本发明的另一方面,提供了一种制造发光器件的方法,包括:在衬底之上沉积第一电极;在该第一电极上形成薄的自组装材料层,该薄的自组装材料层包括掺杂剂部分和单独的附着部分,该掺杂剂部分用于通过接受或贡献电荷来对有机电荷传输半导体材料进行化学掺杂,该附着部分键合到该掺杂剂部分并键合到第一电极;在该薄的自组装层之上沉积包括溶剂和有机电荷传输半导体材料的溶液;在有机电荷传输半导体材料之上沉积有机发光材料;以及在有机发光材料之上沉积第二电极。其中,在附着部分与掺杂剂部分之间提供不同长度的间隔物基团以便形成穿过有机电荷传输半导体材料的掺杂剂的受控浓度梯度。

[0052] 根据本发明的此方面,一种发光显示器被提供有底电极,在该底电极上设置有包括掺杂剂部分和单独的附着部分的自组装材料层。半导体材料被设置在其上面,该掺杂剂部分在底电极附近对半导体材料进行掺杂以便形成导电的电荷注入层。通过使掺杂剂部分附着于电极,在电极附近对半导体材料进行更强的掺杂,这对于电荷从阳极注入到设置在其上面的发光材料中是有利的。因此,本发明提供了对在现有技术中利用的单独沉积的导电的电荷注入层和半导电的电荷传输层的替换。

[0053] 掺杂剂部分、附着部分和间隔物部分可以如上文中关于本发明的有机薄膜晶体管实施例所述的一样。

[0054] 根据本发明的另一方面,提供了一种根据前述方法形成的发光器件。该发光显示器包括衬底、设置在该衬底之上的第一电极、设置在该第一电极之上的第二电极、设置在该第一电极与第二电极之间的有机发光材料、以及设置在该第一电极与该有机发光材料之间的有机电荷传输半导体材料层,其中第一电极具有设置在其上的薄的自组装材料层,该薄的自组装材料层包括掺杂剂部分以及键合到掺杂剂部分和第一电极的单独的附着部分,该掺杂剂部分用于通过接受或贡献电荷来对有机电荷传输半导体材料进行化学掺杂。

[0055] 根据本发明的另一方面,提供了一种有源矩阵有机发光显示器,其包括根据本发明的前述方面形成的多个薄膜晶体管和多个发光器件。在一个特别优选的实施例中,在单个方法步骤中对有机发光器件的底电极和有机薄膜晶体管的源/漏电极进行掺杂。该掺杂可以使用共同的材料,或者可以利用在单个步骤中使用混合掺杂剂的共掺杂。

## 附图说明

[0056] 现在将参照附图仅以示例的方式更详细地描述本发明,在附图中:

[0057] 图 1 示出了已知的顶栅有机薄膜晶体管布置;

[0058] 图 2 示出了已知的底栅有机薄膜晶体管布置;

[0059] 图 3 示出了根据本发明实施例的有机薄膜晶体管;

[0060] 图 4 示出了在形成根据图 3 所示实施例的有机薄膜晶体管时涉及的方法步骤;

[0061] 图 5 示出了根据本发明实施例的自组装层的示意图;

[0062] 图 6 示出了已知的有机发光器件布置;

[0063] 图 7 示出了根据本发明实施例的有机发光器件布置；

[0064] 图 8 示出了在被形成在公共衬底上的过程中的有机薄膜晶体管和有机发光器件；以及

[0065] 图 9 示出了在公共衬底上形成的有机薄膜晶体管和有机发光器件。

### 具体实施方式

[0066] 图 3 示出了根据本发明实施例的底栅有机薄膜晶体管。该结构类似于图 2 所示的现有技术布置，并且为了清楚起见将相同的附图标记用于相同的部件。图 3 所示的布置的关键差别在于源电极和漏电极 2、4 具有设置在其上的薄的自组装材料层 14，该薄的自组装材料层 14 包括掺杂剂部分和单独的附着部分，该掺杂剂部分通过接受或贡献电荷来对有机半导体材料进行化学掺杂，该附着部分键合到掺杂剂部分以及源电极和漏电极。

[0067] 在图 4 中示出了自组装层 14 的示意图。对于金或银的源极-漏极材料的示例，可以使用具有硫醇附着基团的掺杂剂。典型的掺杂剂分子可以包括 TCNQ、或者具有更深 LUMO 且是对于典型 OSC 材料更有效的掺杂剂（电子受主）的 F4TCNQ。

[0068] 使用其中示出了示意性截面图的图 5 所示的方法来形成图 3 所示的底栅实施方式。

[0069] 1. 沉积和图形化栅极 12（例如涂敷有 ITO 的衬底的图形化）。

[0070] 2. 沉积和图形化电介质 10（例如能交联、能曝光成形的（photopatternable）电介质）。

[0071] 3. 沉积和图形化源极-漏极材料 2、4（例如，金，光刻）。

[0072] 4. 源极-漏极表面处理 14。可以通过将衬底浸入自组装单层材料溶液中或者通过由稀释溶液进行旋涂来涂敷表面处理基团。可以通过洗涤来去除多余的（未附着的）材料。使用疏水性有机电介质使得可以具有选择性并防止附着基团附着于沟道区。如果沟道区变得被掺杂，则薄膜晶体管将在晶体管处于截止状态的情况下允许电流从源极流到漏极。【请注意，为了制造耗尽型薄膜晶体管，此效果会是用于沟道区中的 OSC 的受控掺杂的理想途径，对于耗尽型薄膜晶体管来说施加栅极偏压以使晶体管截止。】

[0073] 5. 沉积 OSC8（例如通过喷墨印刷可用溶液处理的聚合物）。

[0074] 6. 掺杂剂分子与 OSC 在它们接触的地方 16 相互作用。对于具有深 LUMO 的受主掺杂剂，电子从 OSC 转移到掺杂剂，使 OSC 的局部化区域导电。这改善了源极和漏极触点处的电荷的注入和提取。

[0075] 这种技术还与顶栅器件相容。在这种情况下，首先沉积源极-漏极层并将其图形化。然后在沉积 OSC、栅极电介质和栅极之前对源极-漏极层施加表面处理。为掺杂剂选择自身不会附着于源极-漏极沟道的区域中的暴露衬底的附着部分。

[0076] 可以在特定的位置施加处理以防止掺杂剂的附着。如果不能直接实现选择性，这可能是防止附着于沟道区所需要的。

[0077] 在需要暴露源极-漏极金属（例如用于到后续导电层的电气连接）的情况下，可能需要去除掺杂剂层（例如通过光活性附着基团的直接曝光成形、激光烧蚀等）或可能需要在先表面图形化以限定在哪里需要掺杂剂层。或者，如果掺杂剂层足够薄和导电，则可以将掺杂剂留在原地而不会妨碍导电通孔的形成。

[0078] 用于有机薄膜晶体管的前述技术还可以用于有机发光器件以便改善电荷注入。先前已在背景技术中描述的图 6 示出了根据现有技术器件的有机发光器件的架构。根据本发明的一方面,用包括掺杂剂部分和单独的附着部分的自组装材料层 150 来替换分开的导电的电荷注入材料层 105 和半导电的电荷传输材料层 106,自组装材料层 150 具有如图 7 所示的在其上方的半导电材料。掺杂剂部分在底电极 102 附近对半导电材料 106 进行掺杂以便形成导电的电荷注入区,该导电的电荷注入区在其上方保留有半导电区。通过使掺杂剂部分附着于电极 102,在电极附近对半导电材料进行更强的掺杂,这对于电荷从阳极到设置在其上方的发光材料 103 中的注入是有利的。此外,由于将掺杂剂部分键合到了底电极 102,因此其在使用中不会扩散通过器件,而这在现有技术布置中可能是个问题,尤其是当利用强酸性 PEDT-PSS 作为导电的空穴注入材料时,这已被发现对在有机发光器件中使用的其它材料具有不利影响。

[0079] 可以通过在附着部分与掺杂剂部分之间使用间隔物来控制掺杂半导电的电荷传输材料的程度。可以利用具有不同间隔物长度的掺杂剂分子的混合物,以便提供穿过半导电材料的掺杂剂的受控浓度梯度。此外,使用分离的掺杂剂部分和附着部分使得可以选择用于特定半导电材料的合适掺杂剂和用于特定电极材料的合适的附着部分,这提供了器件设计上的灵活性。

[0080] 可以在有源矩阵有机发光显示器中使用本文所述的有机薄膜晶体管和有机发光器件,在有源矩阵有机发光显示器中有机发光器件组成被有机薄膜晶体管驱动的显示器的子像素。在一个特别优选的实施例中,在单个方法步骤中掺杂有机发光器件的底电极和有机薄膜晶体管的源/漏电极。该掺杂可以使用共同的材料,或者可以利用在单个步骤中使用混合掺杂剂的共掺杂。图 8 示出了具有在公共衬底上形成的有机薄膜晶体管和有机发光器件的、在制造期间的此类显示器的一部分。通过沉积和图形化栅极 200 和阳极 202 (例如将涂敷有 ITO 的衬底图形化) 来形成图 8(a) 中的结构。例如使用能交联的、能曝光成形的电介质来沉积电介质材料 204 并将其图形化。例如通过沉积一层金并使用光刻进行图形化来沉积源极-漏极材料 206、208 并将其图形化。随后沉积堤岸 (bank) 材料 210 并将其图形化以形成在其中具有分别用于有机薄膜晶体管和有机发光器件的阱 212、214 的堤岸结构。

[0081] 图 8(a) 到 8(b) 所示的关键步骤是在有机薄膜晶体管的源极和漏极以及有机发光器件的阳极之上沉积包括掺杂剂部分和单独的附着部分的自组装材料层 216、218。如前所述,附着部分被键合到掺杂剂部分并选择性地键合到源极/漏极和阳极。在一个特别优选的布置中,在单个方法步骤中对有机发光器件的阳极和有机薄膜晶体管的源/漏电极进行掺杂。该掺杂可以使用共同的材料。或者,可以利用使用混合掺杂剂的共掺杂,混合物中的掺杂剂之一选择性地键合到源极/漏极且掺杂剂中的另一种选择性地键合到阳极。

[0082] 在执行掺杂步骤之后,可以如图 9 所示地沉积有机薄膜晶体管和有机发光器件的其余层。在有机薄膜晶体管的源极与漏极之间的沟道区中沉积有机半导电材料 220。沉积有机电荷传输半导电材料 222、发光材料 224 以及阴极 226 以形成有机发光显示器。

[0083] 因此,已经表明本文所述的技术可以应用于有机薄膜晶体管、有机发光器件以及有源矩阵有机发光显示器。然而,虽然已具体示出并参照本发明的优选实施例描述了本发明,但本领域的技术人员应理解,在不脱离随附权利要求所限定的本发明范围的情况下可以在其中进行形式和细节方面的各种修改。

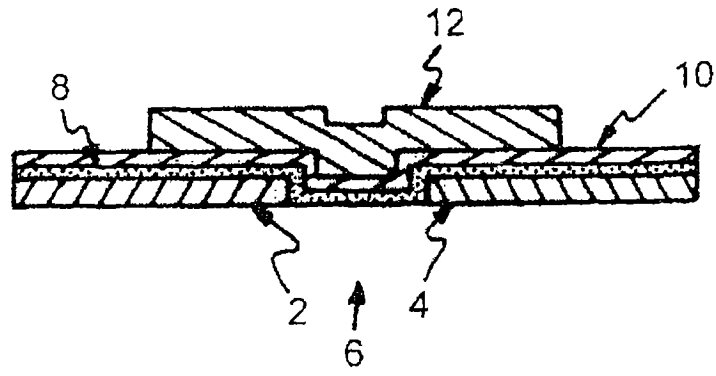


图 1

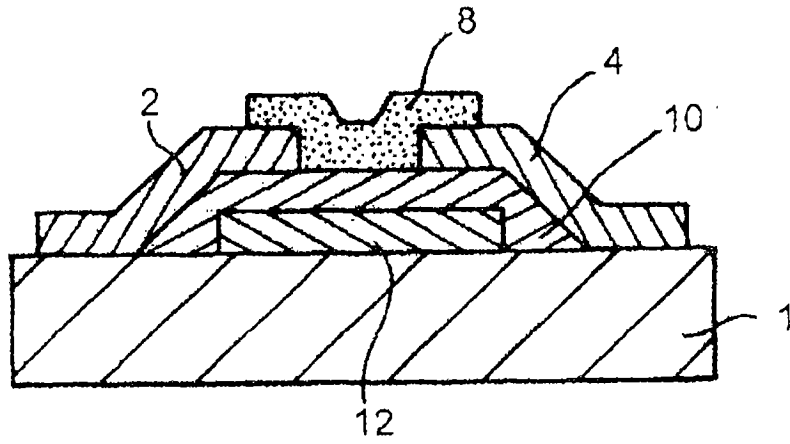


图 2

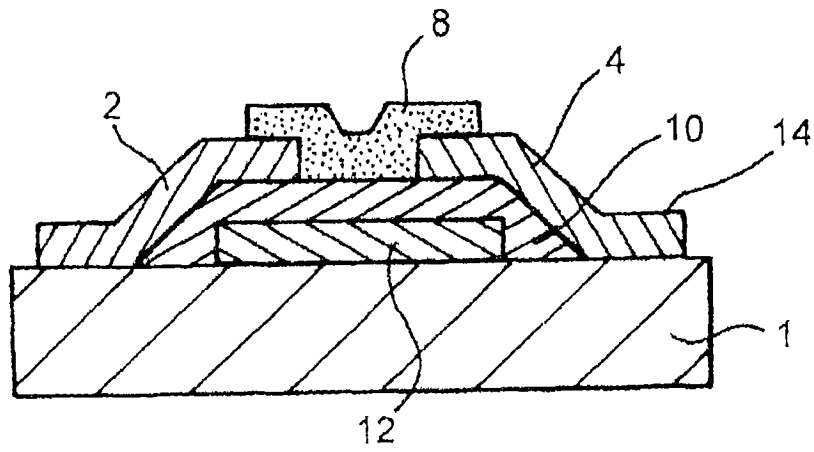


图 3

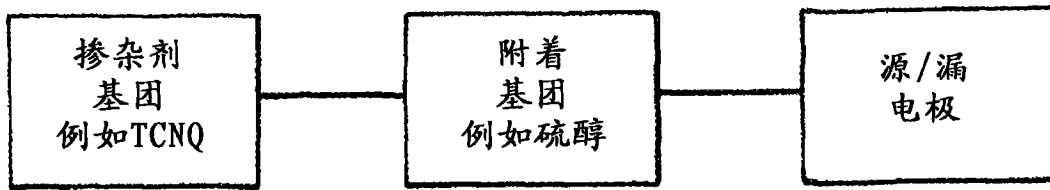


图 4

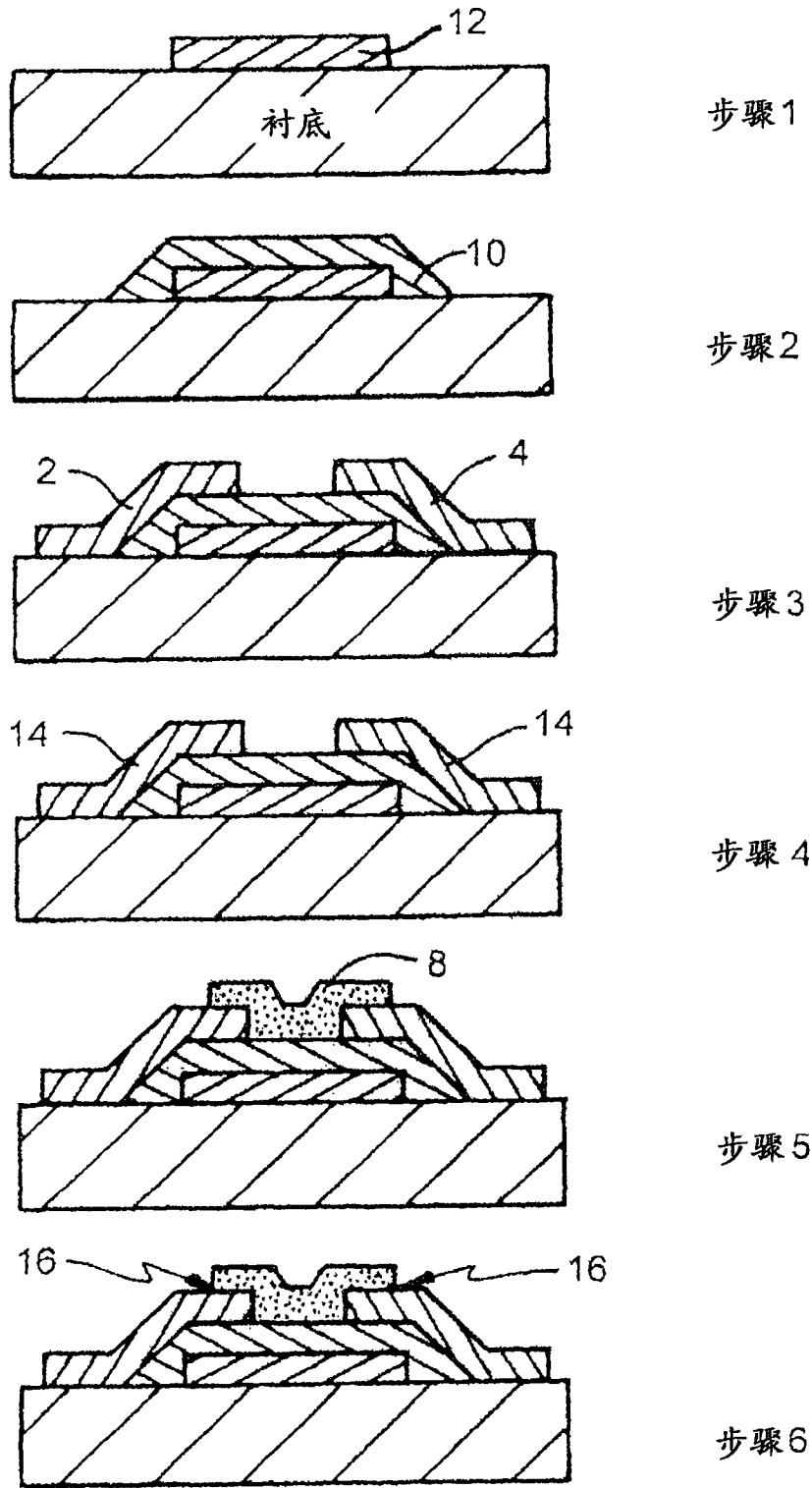


图5

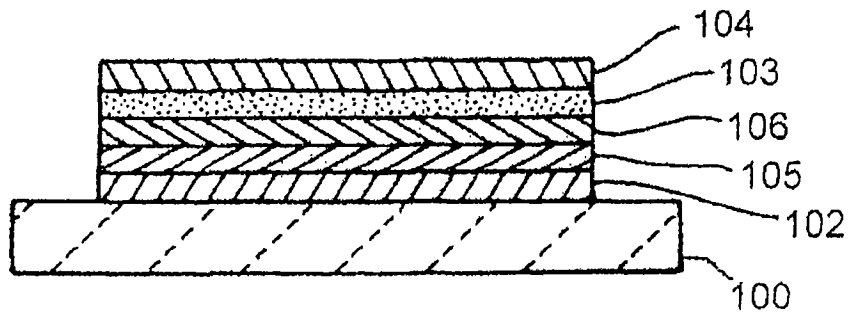


图 6

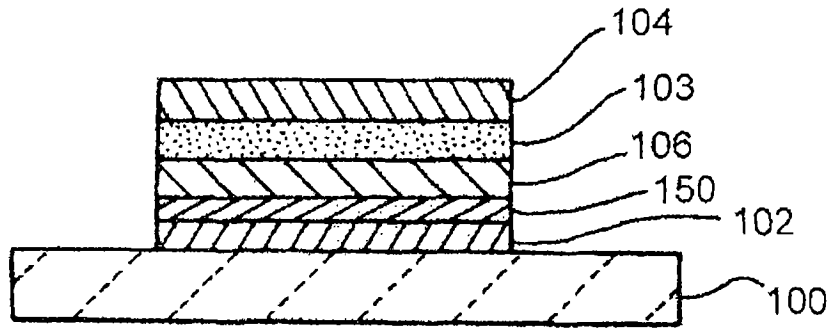


图 7

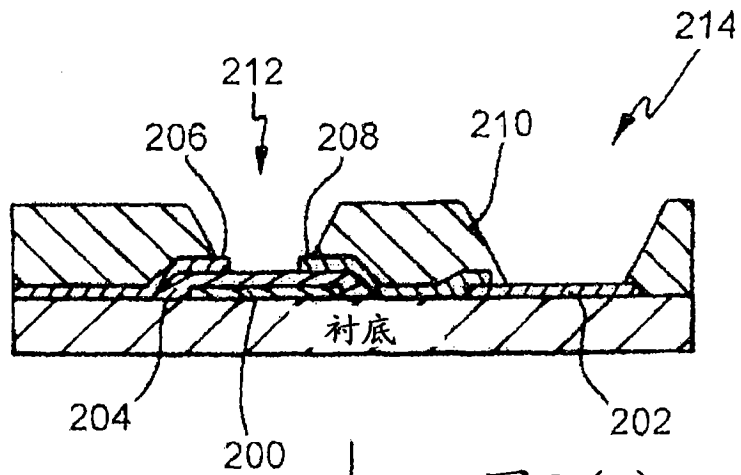


图 8 (a)

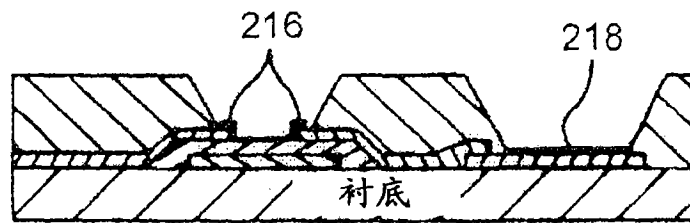


图 8 (b)

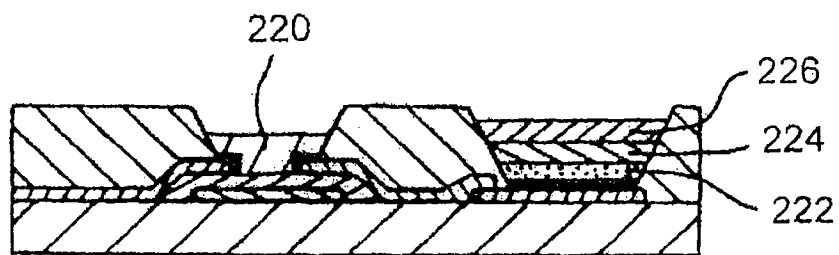


图 9

专利名称(译)	有机薄膜晶体管、有机发光器件和有机发光显示器		
公开(公告)号	<a href="#">CN101689608B</a>	公开(公告)日	2013-05-29
申请号	CN200880021455.4	申请日	2008-06-13
[标]申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 松下电器产业株式会社		
申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 松下电器产业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 松下电器产业株式会社		
[标]发明人	堀田定吉 J·豪斯 G·怀廷		
发明人	堀田定吉 J·豪斯 G·怀廷		
IPC分类号	H01L51/10		
CPC分类号	H01L51/0545 H01L51/105 H01L51/0005		
优先权	2007012269 2007-06-22 GB		
其他公开文献	CN101689608A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

一种制造有机薄膜晶体管的方法，该方法包括：沉积源极(2)和漏极(4)电极；在该源电极和漏电极上形成薄的自组装材料层(14)，该薄的自组装材料层包括掺杂剂部分和单独的附着部分，该掺杂剂部分用于通过接受或贡献电荷来对有机半导体材料进行化学掺杂，该附着部分键合到掺杂剂部分并选择性地键合到源电极和漏电极；以及在该源电极和漏电极之间的沟道区中沉积包括溶剂和有机半导体材料(8)的溶液。

