

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410005083.X

[51] Int. Cl.

H01S 5/183 (2006.01)

H01S 5/36 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100350687C

[22] 申请日 2004.2.18

[21] 申请号 200410005083.X

[30] 优先权

[32] 2003. 2. 18 [33] US [31] 10/368164

[73] 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 K·B·卡亨 J·A·莱本斯

[56] 参考文献

EP0748007A2 1996.12.11

US6160828A 2000.12.12

WO02/065599A2 2002.8.22

US20020113549A1 2002.8.22

Room - temperature, CW operation of lat-ticemactchedlong - wavelength VCSELs. HALL E et. al. ELECTRONICS LETTERS, Vol. 36 No. 17. 2000

审查员 任晓东

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 马崇德

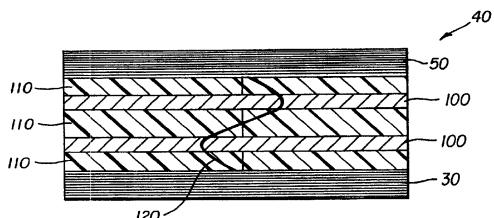
权利要求书 1 页 说明书 27 页 附图 6 页

[54] 发明名称

具有改良线性的有机激光器

[57] 摘要

一种有机垂直腔激光器包括基板；在预定波长范围内反射光的底部电介质堆且其被置于基板上，和用于产生激光的有机活性层。该器件还包括与底部介质堆间隔的顶部电介质堆且在预定波长范围内反射光，和置于底部电介质堆和有机活性层之间或顶部介质堆和有机活性层之间或上述两种情况均有的热传导透明层。



1. 一种有机垂直空腔激光器阵列，包括：
  - a) 基板；
  - 5 b) 在预定波长范围内反射光的底部电介质堆且其被置于基板上；
  - c) 用于产生激光的有机活性层；
  - d) 与底部电介质堆间隔的且在预定波长范围内反射光的顶部电介质堆；
  - e) 置于底部电介质堆和有机活性层之间或顶部电介质堆和有机活性层之间或上述两种情况均有的热传导透明层； 和
- 10 f) 形成于底部电介质堆表面的蚀刻区，用以限定间隔的激光像素阵列，它比像素间层具有较高的反射系数从而阵列可发射相干同步相激光。
2. 权利要求 1 的有机垂直腔激光器阵列，其中活性层包括一个或多个周期增益层和沉积于周期增益层任一边的间隔层，且如此排列使得周期增益层与器件的驻波电磁场波腹对准。
- 15 3. 权利要求 1 的有机垂直腔激光器阵列，其中泵浦光束光通过至少一个电介质堆透射并进入有机活性层。
4. 权利要求 2 的有机垂直腔激光器阵列，其中一个或多个周期增益层混合了基质材料和掺杂剂，并且间隔层对泵浦光束和激光基本上是透明的且能导热或不能导热。

## 具有改良线性的有机激光器

### 5 技术领域

本发明涉及具有与输入功率有关的改良线性的有机激光器。

#### 背景技术

自 80 年代中期就已开发出了基于无机半导体（例如，AlGaAs）的垂直空腔表面发射激光器（VCSEL）（K. Kinoshita 等人，IEEE J. Quant. Electron. QE-10 23, 882[1987]）。许多公司已可生产出在 850nm 发射的基于 AlGaAs 的 VCSEL 且其寿命超过 100 年（K. D. Choquette 等人，Proc. IEEE 85, 1730[1997]）。随着这些近红外激光器的成功，近年来注意力又转向了其它的无机材料体系以生产出在可见波长范围内发射的 VCSEL（C. Wilmsen 等人，*Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers*, Cambridge University Press, Cambridge, 2001）。可见光激光器有许多潜在的应用，比如显示器、光学存储器阅读/书写、激光打印和使用塑料光纤的短程电信（T. Ishigure 等人，Electron. Lett. 31, 467[1995]）。尽管有许多工业和大学实验室的全世界范围的研究成果，但仍有许多工作要去做以创造出可见光激光器的二极管（棱边发射器或 VCSEL），该二极管产生跨可见光谱范围的光输出。

20 在生产可见光波长 VCSEL 的努力中，宜于放弃基于无机材料的体系，集中注意力于基于有机材料的激光器体系，因为基于有机材料的增益材料在可见光谱能有许多优于基于无机材料的增益材料的优势。例如，一般基于有机材料的增益材料具有低非泵浦散射性能/吸收损耗和高量子效率。与无机激光器体系相比，有机激光器生产相对便宜，能在整个可见光范围发射，能标定到任意大小并且最重要地，能从单个芯片中发射出多波长（比如红、绿和蓝）。过去这些年来，人们对制造有机材料基固态激光器的兴趣正在增长。激光增益材料为聚合分子或小分子，并采用多种不同的共振空腔结构，比如，微型腔（Kozlov 等人，US-A-6,160,828）、波导、环形微型激光器和分布反馈（例如，还可参见 G. Kranzelbinder 等人，Rep. Prog. Phys. 63, 729[2000]和 M. Diaz-Garcia 等人，30 US-A-5,881,083）。所有这些结构所存在的问题是：为了获得激光，必须通过采

用另一个激光源的光泵浦来激发该腔。电泵浦激光腔非常受青睐，因为这通常使得结构更紧密并更容易调节。

实现电泵浦有机激光器的主要障碍是有机材料的载体迁移率小，通常在  $10^{-5}\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  数量级。如此低的载体迁移率带来许多问题。低载体迁移率器件一般局限于采用薄层，以避免大电压下降和电阻发热。这种薄层使得激光模式渗入到有损耗的阴极和阳极，从而导致激光阈值大幅增加（V.G. Kozlov 等人，*J. Appl. Phys.* 84, 4096[1998]）。由于电子-空穴在有机材料中的复合遵守 Langevin（郎之万）复合（其速率与载体迁移率成比例），低载体迁移率导致电荷载体数目比单重激发对多若干数量级；其后果之一是，电荷诱导的（极化子）吸收可以成为显著损耗机理（N. Tessler 等人，*Appl. Phys. Lett.* 74, 2764, [1999]）。假定激光器件具有 5% 的内部量子效率，采用迄今报道的最低激光阈值  $\sim 100\text{W/cm}^2$ （M. Berggren 等人，*Nature* 389, 466, [1997]），并忽略上面提到的损耗机理，则推出电泵浦激光阈值的下限为  $1000 \text{ A/cm}^2$ 。若将这些损耗机理包括在内，则激光阈值将远高于  $1000 \text{ A/cm}^2$ ，这是迄今所报道的有机器件能承受的最高电流密度（N. Tessler，*Adv. Mater.*, 19, 64[1998]）。

有机激光器电泵浦的替代方法是利用非相干光源的光泵浦，比如发光二极管(LED)，其为有机的（M. D. McGehee 等人，*Appl. Phys. Lett.* 72, 1536, [1998]）或无机的（Berggren 等人，US-A-5,881,089）。这种可能性来自于在产生激光的波长下非泵浦有机激光器系统的散射和吸收损耗 ( $\sim 0.5\text{cm}^{-1}$ ) 极大的减少，尤其是当应用基质-掺杂剂组合物作为活性介质层时。即使利用这些小损耗，迄今已报道的基于波导管激光器设计的有机激光器的最小光泵浦阈值为  $100\text{W/cm}^2$ （M. Berggren 等人，*Nature* 389, 466, [1997]）。由于现有的无机 LED 仅能至多产生  $\sim 20\text{W/cm}^2$  的光功率密度，因此必须采取另一条途径为利用非相干光源提供光泵浦。另外为了降低激光阈值，必须选择一种能最小化增益容积的激光构件；基于 VCSEL 的微型腔激光器能满足此要求。使用基于 VCSEL 的有机激光器空腔应该能使光泵浦光功率密度阈值低于  $5\text{W/cm}^2$ 。结果，通过各种容易得到的非相干光源，比如 LED，光泵浦可驱动实际的有机激光器设备。

人们非常希望有一种有机激光器能产生出与增强的光功率密度相关的线性激光光输出。遗憾的是对于目前基于有机材料的 VCSEL 器件，如图 1 所示，激光光输出随泵浦光束功率密度呈非线性变化。用于产生数据的 VCSEL 激光

腔由 23 层  $TiO_2$  和  $SiO_2$  底部电介质堆（560nm 峰反射率为 99.3%）， $0.496\mu m$  厚的周期增益活性区域（Corzine 等人，IEEE J. Quant. Electr. 25, 1513[1989]），和 29 层  $TiO_2$  和  $SiO_2$  顶部电介质堆（560nm 峰反射率为 99.98%）组成。该周期增益活性区域含有两层  $0.025\mu m$  厚的三(8-羟基喹啉)铝 (Alq)，其掺杂有 0.5  
5 % 的 [10-(2-苯并噻唑基)-2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基-1H,5H,11H-[1]苯并吡喃并 [6,7,8-ij] 喹嗪-11-酮] (C545T)，并被 1,1-双-(4-双(4-甲基-苯基)-氨基-苯基)-环己烷 (TAPC) 层分隔。泵浦光束从重复频率为 5 KHz 和脉冲宽度为 50 毫微秒的 403nm 5mW 的 Nichia 激光二极管中聚焦输出 (1000mm 透镜)，其中通过使用两个滤光轮改变其光功率密度。除了激光输出功率饱和外，有机 VCSEL 激光  
10 器件还显示出不期望的特性：激光发射的光谱宽度随泵浦光束光功率密度显著地增加，这与理想的谱线宽度随泵浦光束光功率密度保持相对不变的状态相反。此结果如图 2 中所示，其中画出了上述器件激光发射的光谱宽度的相对增长。通过再成像激光输出(使用 50mm 聚光透镜和 100mm 聚焦透镜)于 JY Horbia  
冷却双单色仪 (0.55m 长) 的入口狭缝上得到图 2 中数据。

## 15 发明内容

本发明的目的是提供一种有机垂直空腔激光器，它能产生更为线性的激光输出响应和减少光谱谱线宽度增宽的问题。

已发现通过与周期增益区域相邻的热传导层，可显著减少前面提及的问题。

20 通过一种有机垂直腔激光器件可实现上述目的，该激光器件包括：

- a) 基板；
- b) 在预定波长范围内反射光的底部电介质堆且其被置于基板上；
- c) 用于产生激光的有机活性区；
- d) 与底部电介质堆间隔的且在预定波长范围内反射光的顶部电介质堆；

25 和

- e) 置于底部电介质堆和有机活性区之间或顶部电介质堆和有机活性区之间或上述两种情况均有的热传导透明层。

本发明的特点是，在有机垂直空腔激光器中使用适当放置的热传导透明层，能显著改进线性激光输出响应和显著减少光谱谱线宽度增宽。

30 附图说明

图 1 描绘了现有技术有机垂直空腔激光器件的激光器光输出功率对输入功率的关系图；

图 2 显示了现有技术有机垂直腔激光器件与输入功率相关的激光发射的相对光谱谱线宽度；

5 图 3 显示了根据本发明的光泵浦有机材料基的垂直空腔激光器的侧视图；

图 4 是光泵浦有机材料基的垂直腔激光器的侧视图，它显示了根据本发明的活性区域中的增益区域布局；

图 5 显示了根据本发明制造的光泵浦二维锁相有机垂直空腔激光器阵列的侧视图；

10 图 6 显示了根据本发明制造的光泵浦的有机垂直空腔激光器阵列的顶视图；

图 7 描绘了现有技术有机垂直腔激光器件和根据本发明制造的器件的激光器光输出功率对输入功率的关系图；和

15 图 8 显示了现有技术有机垂直腔激光器件和根据本发明制造的器件与输入功率相关的激光发射的相对光谱谱线宽度。

#### 具体实施方式

垂直空腔有机激光器件 10 的示意图如图 3 所示。基板 20 可以是光透射的或不透明的，这取决于所需的光泵浦和激光发射方向。光透射基板 20 可以是透明玻璃或塑料。另一种选择是，当通过同一表面产生光泵浦和发射时，可使用的不透明基板，包括但不限于半导体材料（如硅）或陶瓷材料。基板上沉积底部电介质堆 30，其后是热传导透明层 35。然后沉积有机活性区 40，其后是顶部电介质堆 50。泵浦光束 60 穿过基板 20 和底部介电堆 30 光驱动垂直空腔有机激光器件 10 并且主要被有机活性区 40 吸收。泵浦光束源可以是非相干的，如由光发射二极管（LED）发射。另一种选择是，泵浦光束可以来自相干激光源。图 3 显示了来自顶部电介质堆 50 的激光发射 70。另一种选择是，通过适当设计电介质堆反射率，此激光器元件可通过顶部电介质堆 50 光泵浦同时通过基板 20 激光发射。在不透明基板如硅的情况下光泵浦和激光发射均通过顶部介电堆 50 产生。

底部和顶部电介质堆 30 和 50 优先用传统电子束沉积法沉积且交替由高指  
30 数和低指数电介质材料，如分别为  $TiO_2$  和  $SiO_2$  组成。其它材料，如  $Ta_2O_5$  可用

于高指数层。底部电介质堆 30 约在 240°C 沉积。在顶部电介质堆 50 沉积过程中，温度维持在 70°C 左右以避免熔化有机活性材料。在本发明的替代实施方式中，顶部电介质堆可被沉积的反射金属镜层代替。典型的金属是银或铝，二者在可见光波长范围的反射率均在 90% 以上。在此替代实施方式中，泵浦光束 60 和激光发射 70 均通过基板 20 产生。底部电介质堆 30 和顶部电介质堆 50 均在预定的波长范围反射激光。通过实验已发现，为了获得在半最大光强处的全宽 (FWHM) 小于 1nm 的激光峰，需要底部和顶部电介质堆的反射率在激光发射波长下均大于~99%。

在第一个实施方式中，置于器件 10 的热传导透明层 35 与有机活性区 40 (和底部介质堆 30) 相邻，这是为了有助于排出不需要的由光泵浦激光器元件产生的热量。为了能有效地排出热量，优选热传导透明层 35 的热传导率远大于 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的底部和顶部电介质堆 30 和 50 的热传导率 (1-2W/m·°K)，且更优选大于 100 W/m·°K。该层的精确厚度取决于材料的折射指数且约为 0.2μm。层厚度远大于 0.2μm 是不理想的，因为它会导致在激光器输出功率光谱中出现附加的纵向模式；然而较薄的层会引起对热弥散较高的热阻。

由于热传导透明层 35 位于激光空腔内，因此为了避免不必要的激光阈值增加，优选该层在激光发射 70 和泵浦光束 60 波长下是光透明的。结果，热传导透明层 35 在产生激光波长和泵浦光束 60 波长下的吸收系数应为 10cm<sup>-1</sup> 数量级或更低。

组成热传导透明层 35 的两种优选材料为碳化硅 (SiC) 和金刚石形碳 (DLC)，因为它们既在可见光谱区域具有好的光透性又具有非常好的导热性。SiC 和 DLC 均可由等离子体增强化学气相沉积法或离子束辅助溅射法沉积。在基板温度 350-400°C 下由等离子体增强化学气相沉积法沉积的碳化硅的热传导率为 160W/m·°K (Irace 等人，Eurosensors XIII 809 页[1999])。可在基板温度下至 100°C 上至 500°C 范围内，由等离子体增强化学气相沉积法沉积 DLC 膜。该膜的热传导率随沉积温度而增加且在基板沉积温度为 100°C 时热传导率一般为 150W/m·°K。在此基板温度范围沉积的膜均为无定形的。在较高温度下沉积的膜具有较高的热传导率，均为多晶结构，这样降低了膜的光透性。

此外，热传导透明层 35 也可位于有机活性区 40 和顶部电介质堆 50 之间。需要低的沉积温度在有机活性区 40 上部沉积各层，该温度不会损坏有机活性

区 40，一般低于 100°C。即使获得高热传导率层一般需要高沉积温度（这会损坏有机活性区 40），但为了有机活性区 40 保持完好无损且功能完备应而可能用较低的沉积温度，同时使热传导透明层 35 具有适度的热传导率。在低到 30°C 的温度由等离子体增强化学气相沉积法沉积 DLC。

5 图 4 是垂直空腔有机激光器件 10 的侧视图，它更详细图示了有机活性区 40。有机活性区 40 包括一个或多个周期增益区 100 和沉积于周期增益层任一侧的间隔层 110，且如此排列使得周期增益区与器件的驻波电磁场波腹对准。这如图 4 所示，其中示意性画有机活性区 40 的激光器驻波电磁场图形 120。利用光学标准矩阵法决定增益区（一个或多个）的放置（Corzine 等人，IEEE J. Quant. 10 Electr. 25, 1513[1989]）。由于在电磁场波腹受激发射最强且在波节受激发射可忽略不计，这自然有利于形成如图 4 所示的有机活性区 40。间隔层 110 既不受受激发射也不自发发射且基本上不吸收激光发射 70 或泵浦光束 60 波长。间隔层 110 的例子是有机材料 TAPC。TAPC 用作间隔材料是因为它基本上不吸收激光输出或泵浦光束，此外其折射率稍低于大多数有机基质材料的折射率。该折射 15 率差异是很有用的，因为它有助于电磁场波腹与周期增益区 100 之间最大化重叠。

第二个实施方式是用热传导材料如 SiC 或 DLC 替换间隔层的有机材料。如上所述，这些层基本上对激光发射 70 和泵浦光束 60 波长是透明的。此外，它们的高热传导率有助于从周期增益区 100 中排出多余的热量。实际上，由热 20 传导透明介质组成的间隔层是非常理想的，因为否则在热量达到如图 3 第一个实施方式所示与活性层相邻的热传导透明层 35 之前，热量不得不首先通过不良热导体如 TAPC。使用 SiC、DLC 或其它热传导透明介质作为间隔层材料的结果是，在周期增益区 100 中产生的热量能更快弥散，这将有助于产生更为线性的激光输出响应和减小激光谱线宽度增宽的程度。

25 除非另外特别指明，术语“取代的”或“取代基”指除氢以外的任何基团或原子。另外，当术语“基团”被使用时，它是指取代基含有可取代的氢，还指它不仅包括取代基的未取代形式，也包括它被任意这里提到的一个或多个取代基团进一步取代的形式，只要该取代基不破坏器件使用的必要特性。适宜地，取代基可以是卤素或通过碳、硅、氧、氮、磷、硫、硒或硼原子与分子中的剩 30 余部分相连。例如，取代基可以是卤素，如氯、溴或氟；硝基；羟基；氰基、

羧基；或可被进一步取代的基团，如烷基，包括直链或支链或环烷基，如甲基、三氟甲基、乙基、叔丁基、3-(2,4-二-叔戊基苯氧基)丙基、和十四烷基；链烯基，如乙烯基、2-丁烯基；烷氧基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、2-甲氧基乙氧基、仲丁氧基、己氧基、2-乙基己氧基、十四烷氧基、2-(2,4-二-叔戊基苯氧基)乙氧基、和十二烷氧基乙氧基；芳基如苯基、4-叔丁基苯基、2,4,6-三甲基苯基，萘基；芳氧基，如苯氧基、2-甲基苯氧基、 $\alpha$ -或 $\beta$ -萘氧基、和4-甲苯氧基，碳酰氨基，如乙酰氨基、苯酰氨基、丁酰氨基、十四酰氨基、 $\alpha$ -(2,4-二-叔戊基苯氧基)乙酰氨基、 $\alpha$ -(2,4-二-叔戊基苯氧基)丁酰氨基、 $\alpha$ -(3-十五烷基苯氧基)己酰氨基、 $\alpha$ -(4-羟基-3-叔丁基苯氧基)十四酰氨基、2-氧化-吡咯烷-1-基、2-氧化-5-十四烷基吡咯烷-1-基、N-甲基十四酰氨基、N-琥珀酰亚氨基、N-苯二甲酰亚氨基、2,5-二氧化代-1-唑烷基、3-十二烷基-2,5-二氧化代-1-咪唑基、和N-乙酰基-N-十二碳酰氨基、乙氧基羰基氨基、苯氧基羰基氨基、苄氧基羰基氨基、十六烷氧基羰基氨基、2,4-二-叔丁基苯氧基羰基氨基、苯基羰基氨基、2,5-(二-叔戊基苯基)羰基氨基、对-十二烷基-苯基羰基氨基、对-甲苯羰基氨基、N-甲基脲基、N,N-二甲基脲基、N-甲基-N-十二烷基脲基、N-十六烷基脲基、N,N-双十八烷基脲基、N,N-二辛基-N'-乙基脲基、N-苯基脲基、N,N-二苯基脲基、N-苯基-N-对-甲苯基脲基、N-(间十六烷基苯基)脲基、N,N-(2,5-二叔戊基苯基)-N'-乙基脲基、和叔丁基碳酸氨基；磺酰氨基，如甲基磺酰氨基、苯磺酰氨基、对甲苯磺酰氨基、对十二烷基苯磺酰氨基、N-甲基十四烷基磺酰氨基、N,N-二丙基氨磺酰基氨基、和十六烷基磺酰氨基；氨磺酰基，如N-甲基氨磺酰基、N-乙基氨磺酰基、N,N-二丙基氨磺酰基、N-十六烷基氨磺酰基、N,N-二甲基氨磺酰基、N-[3-(十二烷氧基)丙基]氨磺酰基、N-[4-(2,4-二-叔戊基苯氧基)丁基]氨磺酰基、N-甲基-N-十四烷基氨磺酰基、和N-十二烷基氨磺酰基；氨甲酰基，如N-甲基氨甲酰基、N,N-二丁基氨甲酰基、N-十八烷基氨甲酰基、N-[4-(2,4-二-叔戊基苯氧基)丁基]氨甲酰基、N-甲基-N-十四烷基氨甲酰基、和N,N-二辛基氨甲酰基；酰基，如乙酰基、(2,4-二-叔戊基苯氧基)乙酰基、苯氧基羰基、对-十二烷氧基苯氧基羰基、甲氧基羰基、丁氧基羰基、十四烷氧基羰基、乙氧基羰基、苄氧基羰基、3-十五烷氧基羰基、和十二烷氧基羰基；磺酰基，如甲氧基磺酰基、辛氧基磺酰基、十四烷氧基磺酰基、2-乙基己氧基磺酰基、苯氧基磺酰基、2,4-二-叔戊基苯氧基磺酰基、甲基磺酰基、辛基磺酰基、2-乙基己基磺酰基。

磺酰基、十二烷基磺酰基、十六烷基磺酰基、苯基磺酰基、4-壬基苯基磺酰基、和对甲苯基磺酰基；磺酰氧基，如十二烷基磺酰氧基、和十六烷基磺酰氧基；亚磺酰基，如甲基亚磺酰基、辛基亚磺酰基、2-乙基己基亚磺酰基、十二烷基亚磺酰基、十六烷基亚磺酰基、苯基亚磺酰基、4-壬基苯基亚磺酰基、和对甲苯基亚磺酰基；硫代，如乙基硫代、辛基硫代、苄基硫代、十四烷基硫代、2-(2,4-二-叔戊基苯氧基)乙基硫代、苯基硫代、2-丁氧基-5-叔辛基苯基硫代、和对甲苯基硫代；酰氧基，如乙酰氧基、苯酰氧基、十八碳酰氧基、对-十二烷基酰氨基苯酰氧基、N-苯基氨基甲酰氧基、N-乙基氨基甲酰氧基、和环己基羰氧基；胺，如苯基苯胺基、2-氯苯胺基、二乙基胺、十二烷基胺；亚氨基，如 1-(N-苯基亚氨基)乙基、N-琥珀酰亚氨基或 3-苄基乙内酰脲基；磷酸酯，如二甲基磷酸酯和乙基丁基磷酸酯；亚磷酸酯，如二乙基和二己基亚磷酸酯；杂环基，氧杂环基或硫杂环基，它们均可被取代且含有 3-7 元由碳原子和选自氧、氮、硫、磷、或硼至少之一的杂原子组成的杂环，如 2-呋喃基、2-噻吩基、2-苯并咪唑氧基或 2-苯并噻唑基；季铵，如三乙基铵；季𬭸，如三苯基𬭸；和甲硅烷氧基，如三甲基甲硅烷氧基。

如果需要，取代基本身可以进一步被所述取代基团取代一次或多次。实际使用的取代基可以由本领域技术人员选择出以得到为特定应用所需的特性，并包括例如吸电子基团、供电子基团和位阻基团。当分子中含有两个或更多取代基时，除非另外说明取代基可以结合在一起形成环如稠环。一般，上述基团和它们的取代基总共可以包括具有高达 48 个碳原子、典型地有 1-36 个碳原子且通常少于 24 个碳原子的那些，但根据实际选用的取代基，可以有更多的碳数。取代可包括稠环衍生物取代，例如但不限于苯并-，二苯并-，萘并-，或二萘并-稠合衍生物。这些稠环衍生物也可被进一步取代。

发射材料，或周期增益区（一个或多个）100 可由单一基质材料组成，但更通常由基质材料掺杂客体化合物（掺杂剂）或那些光发射主要来自掺杂剂且可以是任何颜色的化合物组成。这些基质-掺杂剂组合物是有利的，因为他们使得增益介质的非泵浦散射/吸收损耗非常小（可小于  $1\text{cm}^{-1}$ ）。掺杂剂一般选自高荧光染料，但磷光化合物，例如，在 WO98/55561、WO00/18851、WO00/57676 和 WO00/70655 中所描述的 OLED 应用中的过渡金属配合物也很有用。掺杂剂一般以 0.01-10%重量百分数掺杂入基质材料，其中可对其进行选择以产生红色、

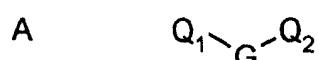
绿色或蓝色的发射光。红光发射层用的基质-掺杂剂组合物的例子是 Alq 作为基质材料并以 1% 的 L39[4-(二氯基亚甲基)-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基癸洛尼定基-9-烯基)-4H-吡喃]作为掺杂剂。

选择染料作为掺杂剂时的一个重要关系是比较掺杂剂材料的吸收和基质材料的发射。为了有效地将能量从基质分子转移到掺杂剂分子（通过 Forster 能量转移），必要条件是掺杂剂材料的吸收和基质材料的发射重叠。本领域技术人员熟悉 Forster 能量转移概念，它涉及基质与掺杂剂分子之间的无辐射能量转移。选择基质材料的重要关系是基质材料的吸收显著地和泵浦光束 60 光发射光谱重叠。此外，优选在器件 10 的激光发射波长下基质材料或基质材料加掺杂剂的吸收很小。可接受的吸收级别是在激光发射波长下基质加掺杂剂组合物的吸收系数小于  $10\text{cm}^{-1}$ 。

有用的荧光发射材料包括在 I.B. Berlin 的 “Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules”，Academic Press, New York, 1971 和 EP1009041 中描述的多环芳香化合物。可使用具有多于两个氨基的叔芳香胺，包括低聚材料。

另一类有用的发射材料（用作基质或掺杂剂）包括芳香叔胺，其中后者被认为是含有至少一个仅与碳原子相连的三价氮原子、其中至少一个碳原子在芳香环上的化合物。芳香叔胺的一种形式可以是芳基胺，如单芳基胺、二芳基胺、三芳基胺、或低聚芳基胺。Klupfel 等人 US-A-3,180,730 说明了代表性的单体三芳基胺。其它适合的被一个或多个乙烯基取代的和/或含有至少一个含活性氢基团的三芳基胺已被 Brantley 等人在 US-A-3,567,450 和 US-A-3,658,520 中披露。

更优选的一类芳香叔胺是那些在 US-A-4,720,432 和 US-A-5,061,569 中描述的包括至少两个芳香叔胺部分的化合物。上述化合物包括结构式 A 所示的化合物：



其中：

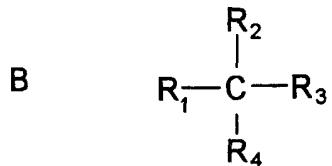
$\text{Q}_1$  和  $\text{Q}_2$  是独立选择的芳香叔胺部分；和

$\text{G}$  是连接基团如具有碳碳键的亚芳基，亚环烷基，或亚烷基。

在一个实施方式中，至少一个  $\text{Q}_1$  或  $\text{Q}_2$  含有多环稠合环结构，如萘。当  $\text{G}$

为芳基时，它适宜为亚苯基，亚联苯基或萘部分。

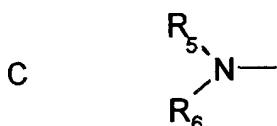
满足结构式 A 并含有两个三芳基胺部分的有用的三芳基胺类化合物如结构式 B 所示：



5 其中：

$R_1$  和  $R_2$  独立地代表氢原子，芳基，或烷基，或  $R_1$  和  $R_2$  一起代表使环烷基完整的原子；和

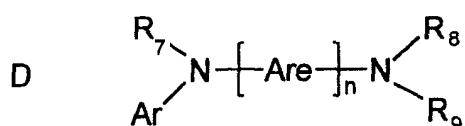
$R_3$  和  $R_4$  各自独立地代表芳基，它们依次被二芳基取代的氨基取代，如结构式 C 所示：



10

其中  $R_5$  和  $R_6$  是独立选择的芳基。在一个实施方式中，至少一个  $R_5$  或  $R_6$  含有多环稠合环结构，如萘。

15 基质材料可包括取代的或未取代的三芳基胺化合物。另一类芳香叔胺是四芳基二胺。理想的四芳基二胺包括两个二芳基氨基，如式 C 所示，它们通过亚芳基相连。有用的四芳基二胺包括式 D 所表示的化合物。



其中：

每个 Are 是独立选择的亚芳基，如亚苯基或蒽部分；

n 为 1-4 的整数；和

20  $Ar$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  是独立选择的芳基。

在典型的实施方式中， $Ar$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  中至少一个为多环稠环结构，如萘。

前述结构式 A、B、C、D 的各种烷基、亚烷基、芳基、和亚芳基部分每个均可被依次取代。通常的取代基包括烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、和卤素如氟、氯、和溴。各种烷基和亚烷基部分一般含有 1-约 6 个碳原子。环烷基部分

可含有 3-约 10 个碳原子，但通常含有 5、6、或 7 个碳原子，如环戊基、环己基、环庚基环结构。芳基和亚芳基部分通常为苯基和亚苯基部分。

单一或混合的芳香叔胺化合物可形成发射材料。具体地，可使用三芳基胺例如满足式 B 的三芳基胺，与例如式 D 所示的四芳基二胺组合。基质材料可

5 包括取代的或未取代的二咔唑-联苯化合物。有用的芳香叔胺的例子如下：

4,4'-N,N'-二咔唑-1,1'-联苯 (CBP) (D1)

4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯 (D2)

4,4'-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]联苯 (D3)

4,4'-双[N-(2-萘基)-N-对甲苯基氨基]联苯 (D4)

10 1,1-双(4-二-对甲苯基氨基苯基)环己烷

1,1-双(4-二-对甲苯基氨基苯基)-4-苯基环己烷

4,4'-双(二苯基氨基)四联苯

双(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)苯基甲烷

N,N,N-三(对甲苯基)胺

15 4-(二-对甲苯基氨基)-4'-[4(二-对甲苯基氨基)-苯乙烯基]苯

N,N,N',N'-四-对甲苯基-4,4'-二氨基联苯

N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基联苯

N,N,N',N'-四-1-萘基-4,4'-二氨基联苯

N,N,N',N'-四-2-萘基-4,4'-二氨基联苯

20 N-苯基咔唑

4,4''-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]对三联苯

4,4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯

4,4'-双[N-(3-苊基)-N-苯基氨基]联苯

1,5-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘

25 4,4'-双[N-(9-蒽基)-N-苯基氨基]联苯

4,4''-双[N-(1-蒽基)-N-苯基氨基]对三联苯

4,4'-二[N-(2-菲基)-N-苯基氨基]联苯

4,4'-双[N-(8-芴蒽基)-N-苯基氨基]联苯

4,4'-双[N-(2-芘基)-N-苯基氨基]联苯

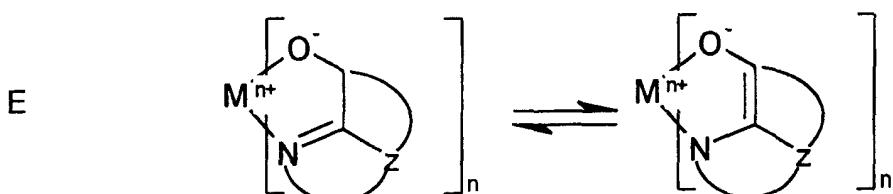
30 4,4'-双[N-(2-并四苯基)-N-苯基氨基]联苯

- 4,4'-双[N-(2-芘基)-N-苯基氨基]联苯  
 4,4'-双[N-(1-蒄基)-N-苯基氨基]联苯  
 2,6-双(二-对甲苯基氨基)萘  
 2,6-双[二-(1-萘基)氨基]萘  
 5 2,6-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]萘  
 N,N,N',N'-四(2-萘基)-4,4"-二氨基-对三联苯  
 4,4'-双{N-苯基-N-[4-(1-萘基)-苯基]氨基}联苯  
 4,4'-双[N-苯基-N-(2-芘基)氨基]联苯  
 2,6-双[N,N-二(2-萘基)胺]芴  
 10 1,5-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘  
 4,4',4"-三[(3-甲基苯基)苯基氨基]三苯基胺。

基质材料可包括取代的或未取代的氮杂芳香化合物。如，基质材料可包括取代的或未取代的吖啶、喹啉、嘌呤、吩嗪、吩噁嗪或菲咯啉化合物。咔唑衍生物是有用的基质。菲咯啉材料的实用例子包括 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲  
 15 咯啉和 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉。

基质和掺杂剂分子包括但不局限于 US-A-4,768,292; US-A-5,141,671; US-A-5,150,006; US-A-5,151,629; US-A-5,405,709; US-A-5,484,922; US-A-5,593,788; US-A-5,645,948; US-A-5,683,823; US-A-5,755,999; US-A-5,928,802; US-A-5,935,720; US-A-5,935,721; 和 US-A-6,020,078 中披露的  
 20 化合物。

8-羟基喹啉和相似衍生物的金属配合物（式 E）构成了一类能支持电致发光的有用基质材料，并且尤其适用于波长大于 500nm 如绿光、黄光、橙光、和红光的光发射。



25 其中：

M 代表金属；

n 是 1-3 的整数；和

Z 在每种情况下独立地代表使具有至少两个稠合芳香环的核完整的原子。

从前述内容很明显得出金属可以是单价、二价、三价或四价金属。例如，金属可以是碱金属，如锂、钠、或钾；碱土金属，如镁或钙；土金属，如铝或镓，或过渡金属如锌或锆。一般可应用任何已知的可用于螯合金属的单价、二价、三价或四价金属。<sup>5</sup>

Z 完成的杂环核含有至少两个稠合芳香环，至少其中一个为吡咯或吖嗪环。其它环，包括脂族环和芳香环，如果需要的话，可与两个需要的环稠合。为了在没有改进功能的情况下避免增加分子体积，环原子数一般保持在 18 个或更少。

基质材料可含有取代的或未取代的螯合 8-羟基喹啉类 (oxinoid) 化合物。<sup>10</sup>

有用的螯合 8-羟基喹啉类化合物的例子如下：

CO-1：铝三 8-羟基喹啉 [又称，三(8-羟基喹啉)铝(III)]

CO-2：镁二 8-羟基喹啉 [又称，二(8-羟基喹啉)镁(II)]

CO-3：双[苯并{f}-8-羟基喹啉]锌(II)

CO-4：双(2-甲基-8-羟基喹啉) 铝(III)- $\mu$ -氧化-双(2-甲基-8-羟基喹啉) 铝(III)<sup>15</sup>

CO-5：铟三 8-羟基喹啉 [又称，三(8-羟基喹啉)铟]

CO-6：铝三(5-甲基-8-羟基喹啉) [又称，三(5-甲基-8-羟基喹啉)铝(III)]

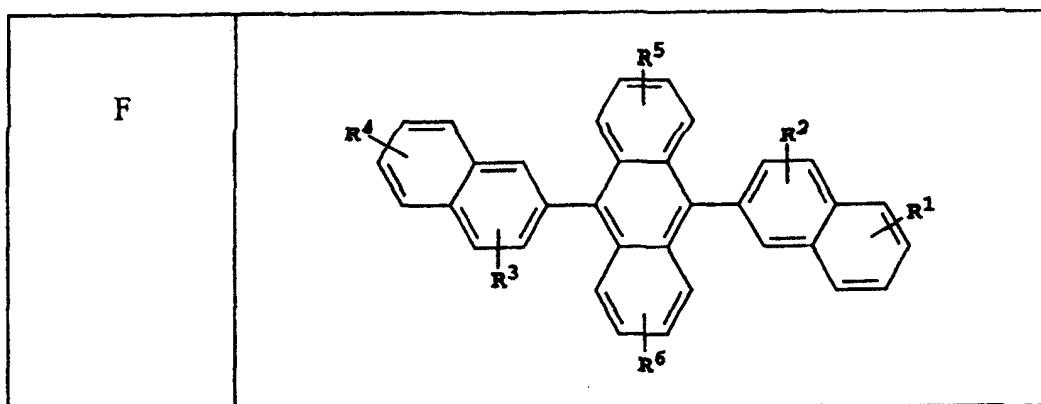
CO-7：锂 8-羟基喹啉 [又称，(8-羟基喹啉)锂(I)]

CO-8：镓 8-羟基喹啉 [又称，三(8-羟基喹啉)镓(III)]

CO-9：锆 8-羟基喹啉 [又称，四(8-羟基喹啉)锆(IV)]<sup>20</sup>

基质材料可包括取代的或未取代的蒽化合物。

9,10-二-(2-萘基)蒽的衍生物 (式 F) 构成了一类能支持光致发光的有用基质材料，并且尤其适用于波长大于 400nm 如蓝光、绿光、黄光、橙光、或红光的光发射。

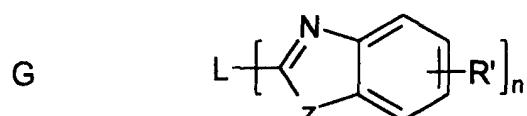


其中  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  和  $R^6$  代表在每个环上的一个或多个取代基, 其中每个取代基独立地选自以下基团:

- 基团 1: 氢, 或具有 1-24 个碳原子的烷基;
- 5 基团 2: 具有 5-20 个碳原子的芳基或取代的芳基;
- 基团 3: 完成蒽基, 芘基或菲基的稠合芳香环必需的 4-24 个碳原子;
- 基团 4: 完成呋喃基, 吡咯基, 吡啶基, 喹啉基或其它杂环体系的稠合杂芳香环必需的具有 5-24 个碳原子的杂芳基或取代的杂芳基;
- 基团 5: 具有 1-24 个碳原子的烷氧基氨基, 烷基氨基, 或芳基氨基; 和
- 10 基团 6: 氟, 氯, 溴或氰基。

示例包括 9,10-二-(2-萘基)蒽(F1)和 2-叔丁基-9,10-二-(2-萘基)蒽(F2)。其它可用作基质的蒽衍生物包括 9,10-双-(4-(2,2'-二苯基乙烯基)苯基)蒽的衍生物。

吲哚衍生物(式 G)构成了另一类能支持光致发光的有用基质材料, 并且尤其适用于波长大于 400nm 如蓝光、绿光、黄光、橙光、或红光的光发射。



15

其中:

$n$  为 3-8 的整数;

$Z$  为 O, NR 或 S; 和

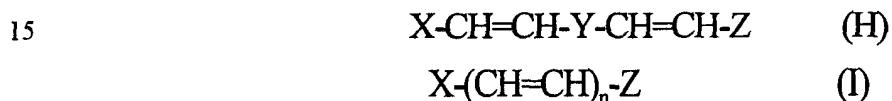
- $R$  和  $R'$  独立地是氢; 具有 1-24 个碳原子的烷基, 例如丙基, 叔丁基, 庚基等; 具有 5-20 个碳原子的芳基或杂原子取代的芳基如苯基和萘基, 呋喃基,
- 20 吡咯基, 吡啶基, 喹啉基和其它杂环体系; 或卤素如氯, 氟; 或完成稠合芳香

环必需的原子；和

L 为连接单元，由烷基，芳基，取代的烷基，或取代的芳基组成，它们与多呡哚共轭或非共轭连接在一起。有用的呡哚例子是 2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑]。

5 基质材料可包括取代的或未取代的苯并噁唑化合物，取代的或未取代的苯并噁唑化合物，或取代的或未取代的苯并咪唑化合物。基质材料可包括取代的或未取代的噁唑化合物，取代的或未取代的三唑化合物，或取代的或未取代的噁二唑化合物。有用的噁唑化合物实例包括 1,4-双(5-苯基噁唑-2-基)苯，1,4-双(4-甲基-5-苯基噁唑-2-基)苯，和 1,4-双(5-(对联苯)噁唑-2-基)苯。有用的噁二唑化合物实例包括 2-(4-联苯基)-5-苯基-1,3,4-噁二唑和 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑。有用的三唑化合物实例包括 3-(4-联苯基)-4-苯基 5-叔丁基苯基-1,2,4-三唑。

10 联苯乙烯亚芳基衍生物也可用作基质材料或掺杂剂材料，很多例子描述于 US-A-5,121,029 中。有用的发射材料（基质和掺杂剂）可具有通式 (H) 或 (I)：



其中：

X 和 Z 独立地是取代的或未取代的芳香基或取代的或未取代的具有一个氮原子的芳香多元环基；

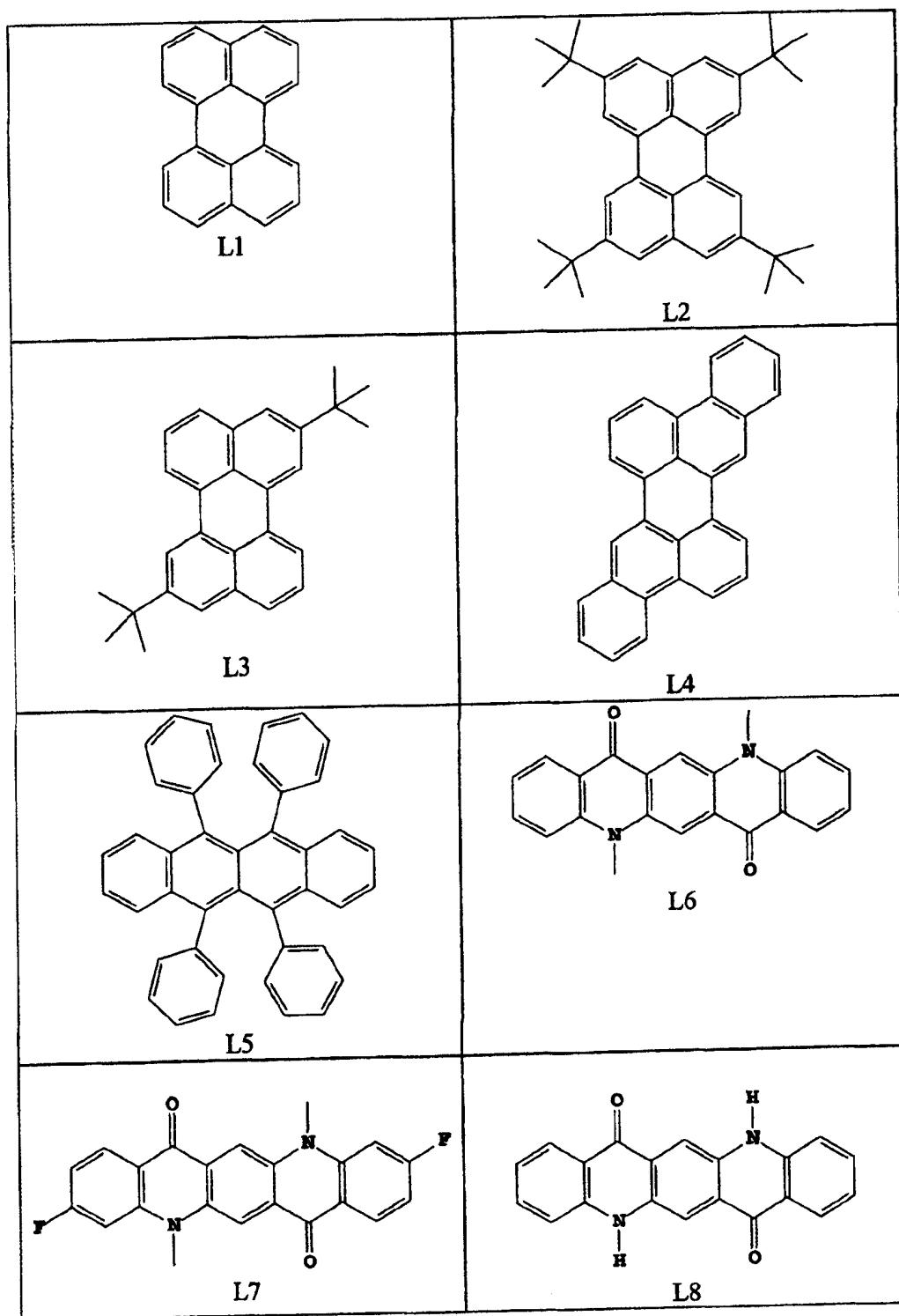
20 n 等于 1, 2 或 3；和

Y 是二价芳香基或二价具有一个氮原子的芳香多元环基。有用的例子包括 1,4-双(2-甲基苯乙烯基)苯，4,4'-(9,10-蒽二基二-2,1-乙烯二基)双(N,N-双(4-甲基苯基)苯胺，4,4'-(1,4-萘二基二-2,1-乙烯二基)双(N,N-双(4-甲基苯基)苯胺，和 4,4'-(1,4-亚苯基二-2,1-乙烯二基)双(N,N-双(4-甲苯基)苯胺。

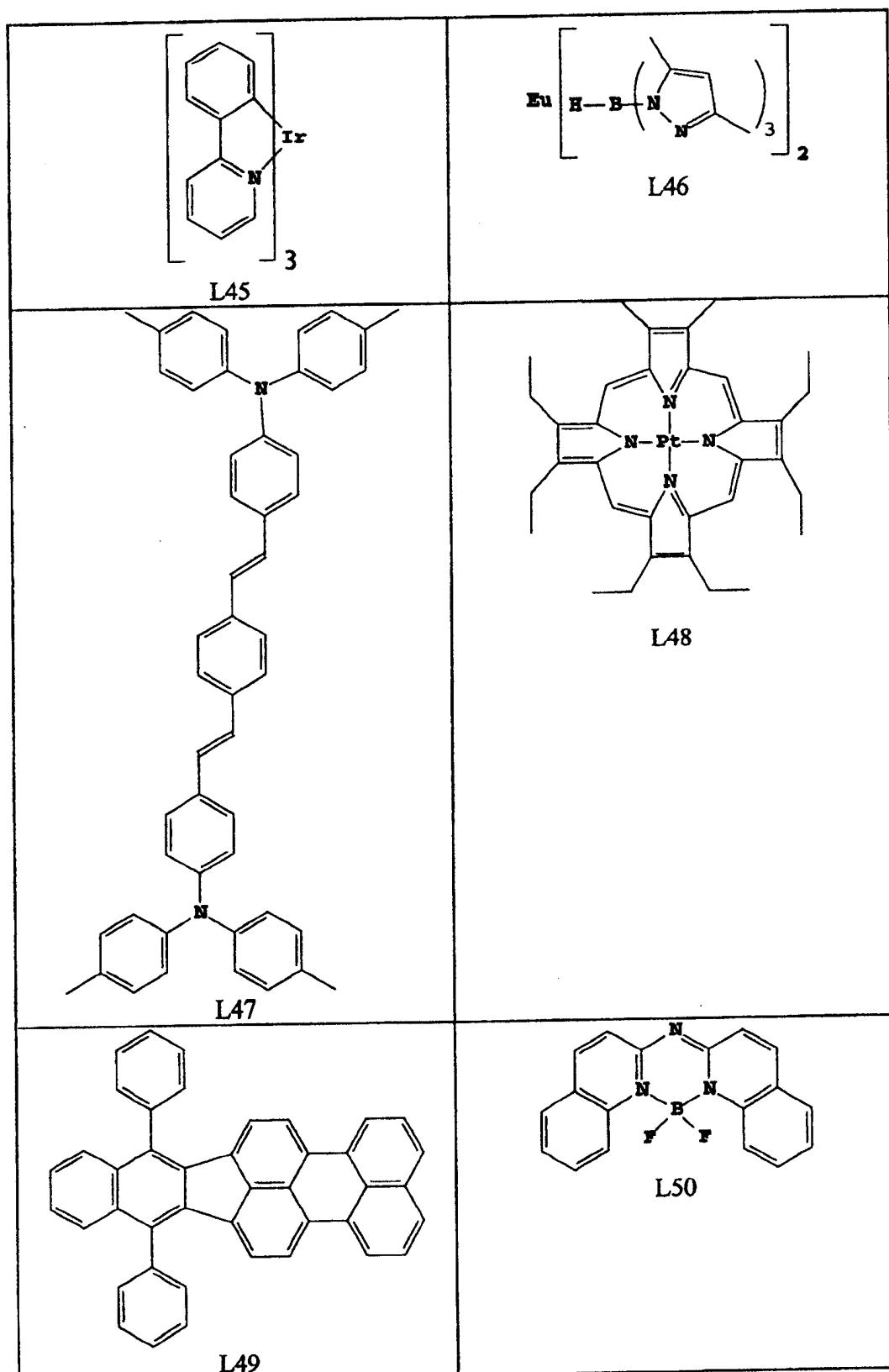
25 选用在 300-1700nm 产生发射的掺杂剂。掺杂剂可选自荧光或磷光染料。有用的荧光掺杂剂包括如前面作为基质材料所述的材料。其它有用的荧光掺杂剂包括但不局限于取代的或未取代的蒽、并四苯、呴咤、茈、红荧烯、香豆素、若丹明、和喹吖酮的衍生物、二氯基亚甲基吡喃化合物、噁喃化合物、聚甲炔化合物、吡喃鎓和噁喃鎓化合物、芴衍生物、periflanthene 衍生物、茚并茈衍生物、双(吖嗪基)胺硼化合物、双(吖嗪基)甲烷化合物、naphthyridine、荧

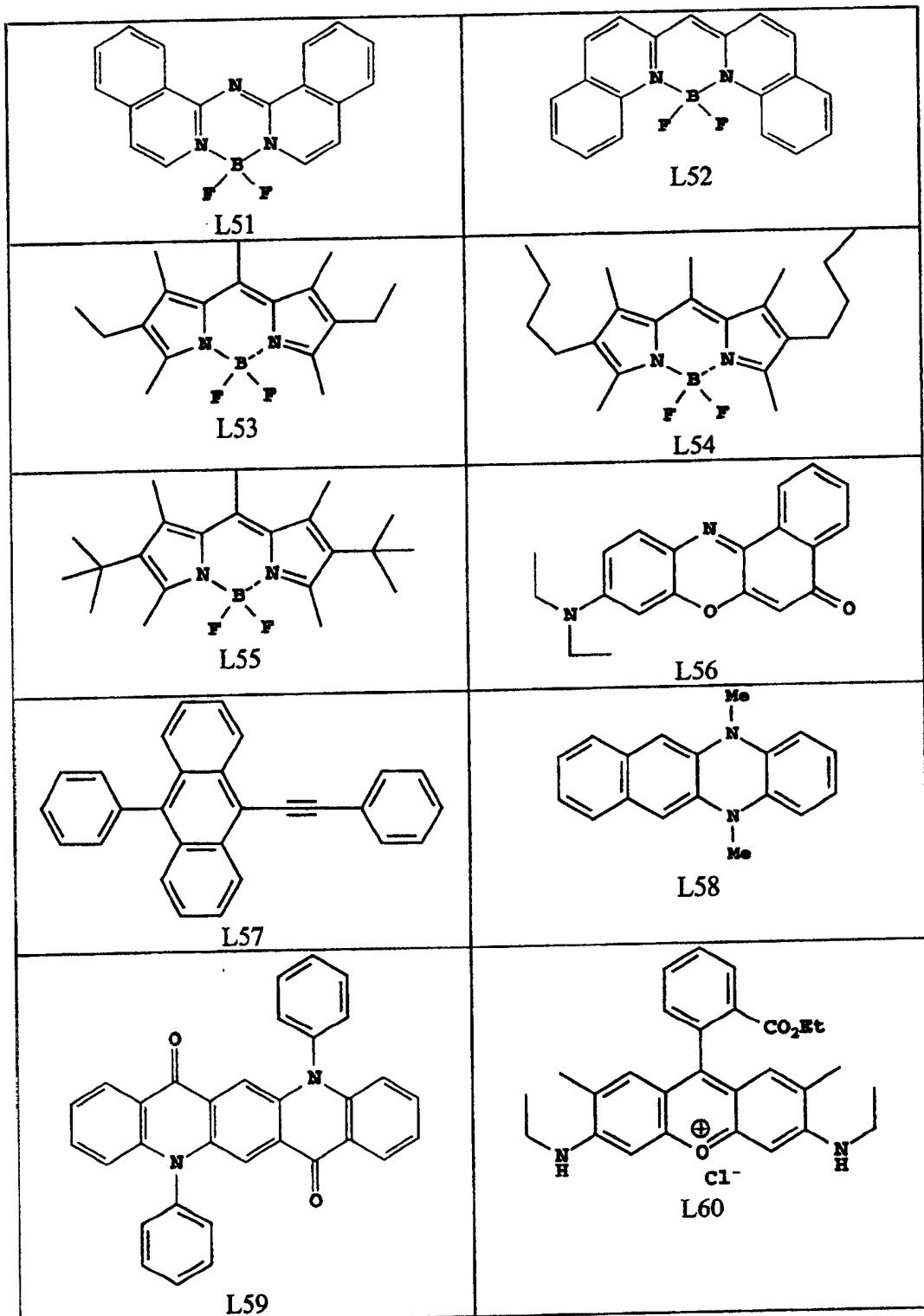
蒽、呋喃、吲哚、硫杂苯、苯并氧杂蒽、芘、萘二蒽、三联苯、四联苯、五联苯、六联苯、二苯并芘、双蒽烯化合物、N,N,N',N'-四取代对二氨基联苯衍生物、N,N,N',N'-四芳基对二氨基联苯衍生物和喹诺酮化合物或它们的组合物。  
这些种类材料的衍生物也可用作基质材料或它们的组合物。基质材料常为至少  
5 含有三个亚苯基部分的化合物。

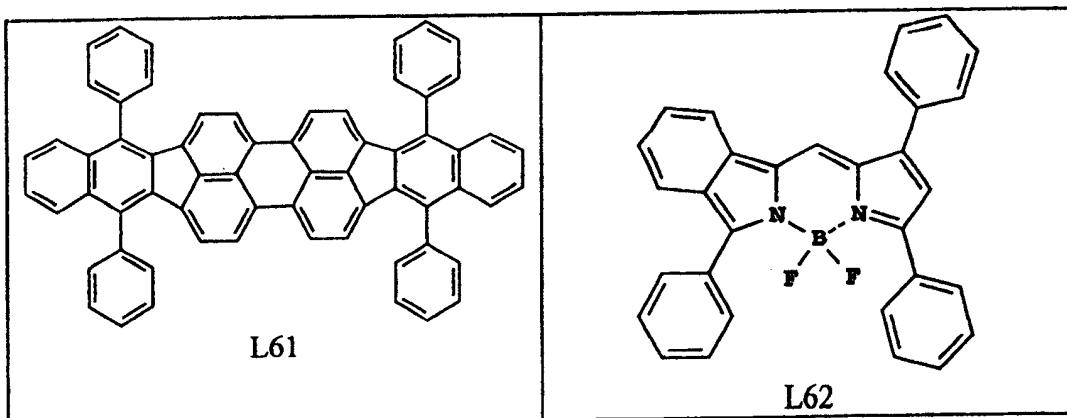
示例的有用掺杂剂包括但不局限于下列：



<table border="1"> <thead> <tr> <th>X</th><th>R1</th><th>R2</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>L9</td><td>O</td><td>H</td></tr> <tr><td>L10</td><td>O</td><td>H</td></tr> <tr><td>L11</td><td>O</td><td>甲基</td></tr> <tr><td>L12</td><td>O</td><td>甲基</td></tr> <tr><td>L13</td><td>O</td><td>H</td></tr> <tr><td>L14</td><td>O</td><td>叔丁基</td></tr> <tr><td>L15</td><td>O</td><td>叔丁基</td></tr> <tr><td>L16</td><td>S</td><td>H</td></tr> <tr><td>L17</td><td>S</td><td>H</td></tr> <tr><td>L18</td><td>S</td><td>甲基</td></tr> <tr><td>L19</td><td>S</td><td>甲基</td></tr> <tr><td>L20</td><td>S</td><td>H</td></tr> <tr><td>L21</td><td>S</td><td>叔丁基</td></tr> <tr><td>L22</td><td>S</td><td>叔丁基</td></tr> </tbody> </table>			X	R1	R2	L9	O	H	L10	O	H	L11	O	甲基	L12	O	甲基	L13	O	H	L14	O	叔丁基	L15	O	叔丁基	L16	S	H	L17	S	H	L18	S	甲基	L19	S	甲基	L20	S	H	L21	S	叔丁基	L22	S	叔丁基	<table border="1"> <thead> <tr> <th>X</th><th>R1</th><th>R2</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>L23</td><td>O</td><td>H</td></tr> <tr><td>L24</td><td>O</td><td>甲基</td></tr> <tr><td>L25</td><td>O</td><td>甲基</td></tr> <tr><td>L26</td><td>O</td><td>甲基</td></tr> <tr><td>L27</td><td>O</td><td>H</td></tr> <tr><td>L28</td><td>O</td><td>叔丁基</td></tr> <tr><td>L29</td><td>O</td><td>叔丁基</td></tr> <tr><td>L30</td><td>S</td><td>H</td></tr> <tr><td>L31</td><td>S</td><td>H</td></tr> <tr><td>L32</td><td>S</td><td>甲基</td></tr> <tr><td>L33</td><td>S</td><td>甲基</td></tr> <tr><td>L34</td><td>S</td><td>H</td></tr> <tr><td>L35</td><td>S</td><td>叔丁基</td></tr> <tr><td>L36</td><td>S</td><td>叔丁基</td></tr> </tbody> </table>			X	R1	R2	L23	O	H	L24	O	甲基	L25	O	甲基	L26	O	甲基	L27	O	H	L28	O	叔丁基	L29	O	叔丁基	L30	S	H	L31	S	H	L32	S	甲基	L33	S	甲基	L34	S	H	L35	S	叔丁基	L36	S	叔丁基
X	R1	R2																																																																																													
L9	O	H																																																																																													
L10	O	H																																																																																													
L11	O	甲基																																																																																													
L12	O	甲基																																																																																													
L13	O	H																																																																																													
L14	O	叔丁基																																																																																													
L15	O	叔丁基																																																																																													
L16	S	H																																																																																													
L17	S	H																																																																																													
L18	S	甲基																																																																																													
L19	S	甲基																																																																																													
L20	S	H																																																																																													
L21	S	叔丁基																																																																																													
L22	S	叔丁基																																																																																													
X	R1	R2																																																																																													
L23	O	H																																																																																													
L24	O	甲基																																																																																													
L25	O	甲基																																																																																													
L26	O	甲基																																																																																													
L27	O	H																																																																																													
L28	O	叔丁基																																																																																													
L29	O	叔丁基																																																																																													
L30	S	H																																																																																													
L31	S	H																																																																																													
L32	S	甲基																																																																																													
L33	S	甲基																																																																																													
L34	S	H																																																																																													
L35	S	叔丁基																																																																																													
L36	S	叔丁基																																																																																													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>R</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>L37</td><td>苯基</td></tr> <tr><td>L38</td><td>甲基</td></tr> <tr><td>L39</td><td>叔丁基</td></tr> <tr><td>L40</td><td>2, 4, 6-三甲苯基</td></tr> </tbody> </table>			R	L37	苯基	L38	甲基	L39	叔丁基	L40	2, 4, 6-三甲苯基	<table border="1"> <thead> <tr> <th>R</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>L41</td><td>苯基</td></tr> <tr><td>L42</td><td>甲基</td></tr> <tr><td>L43</td><td>叔丁基</td></tr> <tr><td>L44</td><td>2, 4, 6-三甲苯基</td></tr> </tbody> </table>			R	L41	苯基	L42	甲基	L43	叔丁基	L44	2, 4, 6-三甲苯基																																																																								
R																																																																																															
L37	苯基																																																																																														
L38	甲基																																																																																														
L39	叔丁基																																																																																														
L40	2, 4, 6-三甲苯基																																																																																														
R																																																																																															
L41	苯基																																																																																														
L42	甲基																																																																																														
L43	叔丁基																																																																																														
L44	2, 4, 6-三甲苯基																																																																																														



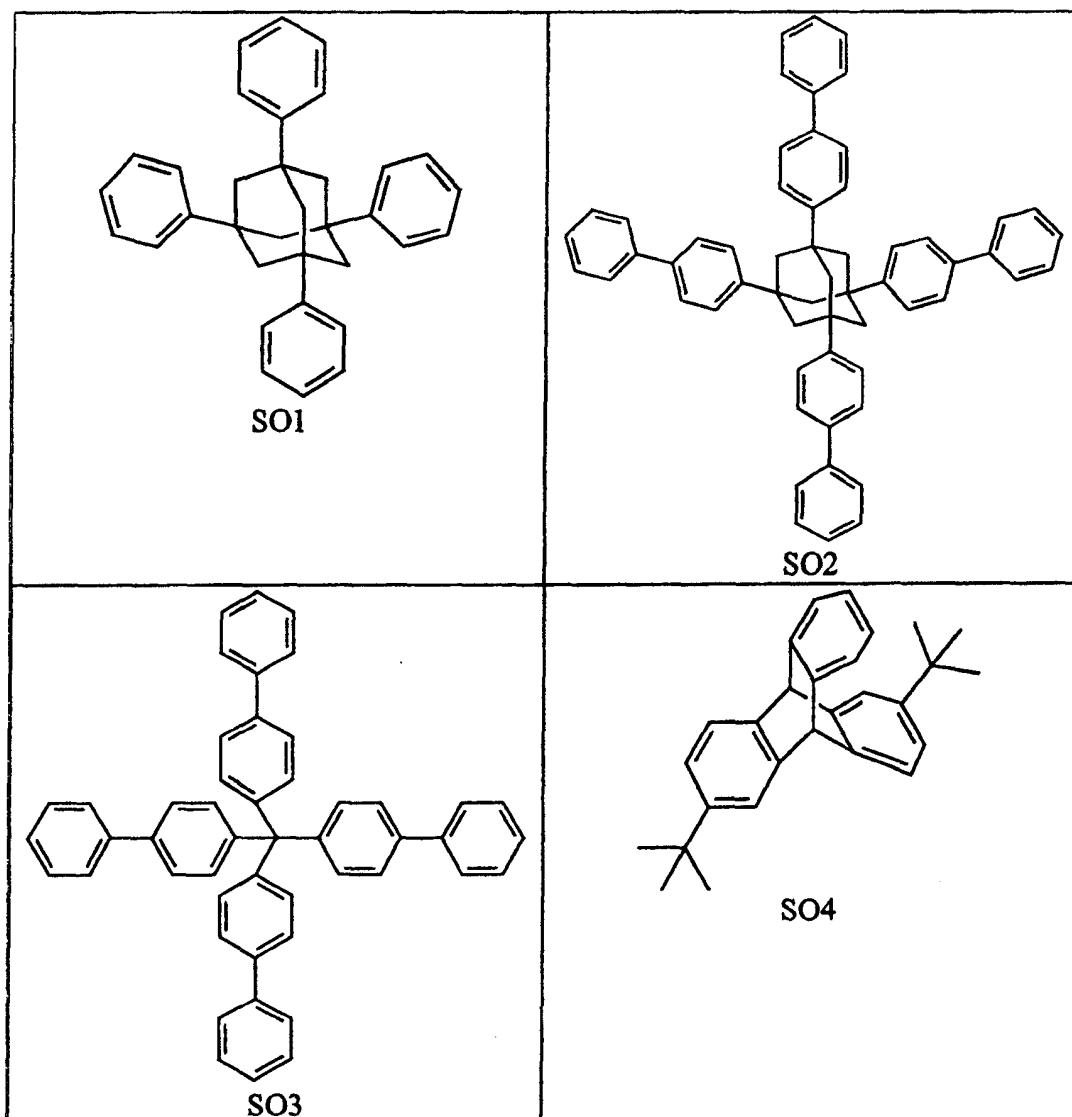




其它发射材料包括在 US-A-4,539,507 中所描述的各种杂环荧光增白剂。

发射材料也可以是聚合材料，两种或多种聚合材料的混合物，或掺杂的聚合物或聚合物混合物。发射材料也可以是不止一种非聚合材料和有或无掺杂剂的聚合材料的组合物。通常的掺杂剂是已列于前面的非聚合分子。非聚合掺杂剂可以分子形式分散于聚合基质中，或掺杂剂可通过次要组分共聚入基质聚合物中而加入。通常的聚合材料包括，但不局限于，Diaz-Garcia 等人在 US-A-5,881,083 和其中的参考文献中教导的取代的和未取代的聚(对亚苯基亚乙烯基) (PPV) 衍生物，取代的和未取代的聚(对亚苯基) (PPP) 衍生物，取代的和未取代的聚芴 (PF) 衍生物，取代的和未取代的聚(对吡啶)，取代的和未取代的聚(对吡啶基亚乙烯基) 衍生物，和取代的、未取代的聚(对亚苯基) 梯型聚合物和阶梯式聚合物，和它们的共聚物。取代基包括但不限于烷基，环烷基，链烯基，芳基，杂芳基，烷氧基，芳氧基，氨基，硝基，硫代，卤代，羟基，和氰基。通常的聚合物为聚(对亚苯基亚乙烯基)，二烷基-，二芳基-，二氨基-，或二烷氧基-取代的 PPV，单烷基-单烷氧基-取代的 PPV，单芳基-取代的 PPV，9,9'-二烷基或二芳基-取代的 PF，9,9'-单烷基-单芳基-取代的 PF，9-单烷基或芳基-取代的 PF，PPP，二烷基-，二氨基-，二芳基-，或二烷氧基-取代的 PPP，单烷基-，芳基-，烷氧基-，或氨基-取代的 PPP。另外，可使用聚合材料如聚(N-乙烯基咔唑) (PVK)，聚噻吩，聚吡咯，聚苯胺，和共聚物如聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸酯)也称作 PEDOT/PSS。

有用的间隔材料对泵浦光束 60 光发射波长或大于此波长的吸收不显著。除了前面提及的 TAPC 外，其它有用的材料包括 1,2,3,4-四苯基萘，单-，1,3-二，1,3,5-三，和 1,3,5,7-四芳基金刚烷，四芳基甲烷和三蝶烯或它们的组合物。



间隔材料还可包括取代或未取代的 1,2,3,4-四苯基萘，1,3,5-三(3,5-二甲基苯基)金刚烷，1,3,5,7-四-(4-二苯基)金刚烷，1,1-双-(4-双(4-甲基-苯基)-氨基-苯基)环己烷，四(4-二苯基)甲烷，或 2-叔丁基-9,10-邻苯并-9,10-二氢蒽或它们的组合物。

前面提及的有机材料适宜通过升华沉积，但可以从含有任选粘合剂的溶剂中沉积以提高膜形成。如果材料是聚合物，通常优选溶剂沉积。通过升华沉积的材料可以从通常含钽材料的升华器“船”中蒸发，如 US-A-6,237,529 所述，或可以首先涂敷于供片上，然后与基板非常近距离升华。含有混合材料的层可利用各自的升华器船或将这些材料可以预先混合并由单船或供片涂敷。可使用遮光板，整体遮光板 (US-A-5,294,870)，由供片的空间限定的热染料传递

(US-A-5,688,551; US-A-5,851,709 和 US-A-6,066,357) 和墨喷方法 (US-A-6,066,357) 来实现图案沉积。

大多数有机激光器件对湿度或氧气或两者都敏感，因此通常被密封于惰性气体如氮气或氩气中。可将干燥剂如矾土，铝土，硫酸钙，粘土，硅胶，沸石，

5 碱金属氧化物，碱土金属氧化物，硫酸盐，或金属卤化物和高氯酸盐加入密封器件。封装和干燥方法包括，但不局限于 US-A-6,222,890 中所述方法。另外，阻挡层如  $\text{SiO}_x$ ，聚四氟乙烯，和交替的无机/聚合层是现有封装技术所已知的。

本发明的另一个实施方式在图 5 中给出，它示意了二维锁相的激光器阵列器件 200。该器件可使单模式激光作用于大面积激光器元件。在基板 20 上沉积

10 底部电介质堆 30，其后是热传导透明层 35。然后沉积有机活性层 40，其后是顶部电介质堆 50。与激光器件 10 设计相似，有机活性层 40 包括一个或多个周期增益区 100 和沉积于周期增益层任一边的间隔层 110，且如此排列使得周期增益层与器件的驻波电磁场波腹对准。底部电介质堆 30 和顶部电介质堆 50 的组成和光谱反射系数也与激光器件 10 中应用的相似。

15 如图 6 所示，为了形成二维锁相的激光器阵列 200，在 VCSEL 表面需要限定通过像元间区域 210 分隔的激光像素 220。为了获得相同步，强度和相位信息必须在像素中转换。相同步对无机激光器是优点，通过添加金属 (E. Kapon 和 M. Orenstein, US-A-5,086,430) 或深度蚀刻顶部电介质堆 (P. L. Gourley 等人, Appl. Phys. Lett. 58, 890, [1991]) 调节顶部电介质堆的反射系数来实现。

20 对于两种无机激光器阵列，激光像素均为  $3\text{-}5\mu\text{m}$  宽 (以致能够单模式作用) 且像元间间隔为  $1\text{-}2\mu\text{m}$ 。将这些结果应用于有机激光器系统时需要注意，因为一旦有机层已被沉积就很难以在激光器元件上实现微米级图形。结果，在优选实施方式中，反射系数调节受到使用标准照相平版印制和蚀刻技术图形化和在底部电介质堆 30 中形成蚀刻区 150，从而在底部电介质堆 30 表面形成环形支柱

25 的二维阵列的影响。在优选实施方式中，激光器像素的形状是环形的；但是，其它像素形状是可能的，如矩形。像素间间隔在  $0.25\text{-}4\mu\text{m}$  范围。同步相阵列操作也可出现于较大的像元间间隔；但是，这会导致光泵浦能量使用效率差。

为了显著减少像元间反射系数，无机铅和深度蚀刻入底部电介质堆 30 并不是优选的途径，因为这会导致活性区位置明显变化。优选的方法是进行  $50\text{-}550\text{nm}$

30 深的浅刻蚀以形成蚀刻区 150，并利用激光仅在往返相位是  $2\pi$  的整数倍的波长

下产生的条件。以红光激光器阵列为例子，激光波长选在 660nm。从底部电介质堆 30 除去奇数倍层（如一层  $\text{SiO}_2$  层或 2 层  $\text{SiO}_2$  层和一层  $\text{TiO}_2$  层），计算出（S.W. Corzine 等人，IEEE J. Quant. Electron. 25, 1513[1989]）在像元间区 210 的激光波长可从 660nm 推进到尽可能远（~610 和 710nm）。这样做时发现激光 5 和自发发射信号在 710nm 区域非常小。进一步已确定，通过在邻接的  $\text{TiO}_2$  层蚀刻入数十毫微米深，短波长共振条件可推进到 590nm 波长区域。在此波长区域电介质堆反射系数显著降低（它可以阻止任何不想要的激光）且增益介质的荧光强度极大降低（它可以阻止任何不想要的自发发射）。因此，通过恰好在 10 几个奇位数层上蚀刻入底部介质堆 30，可防止激光作用和显著减少在像元间区 210 内的自发发射。形成蚀刻区 150 的最终结果是，激光发射微弱地局限于激光器像素 220，像元间区 210 中不产生激光，且相干同步相的激光由阵列 200 发射。

图 6 中的激光像素 220 以正方形二维阵列排列，在同步相操作下它导致每一元件与其四个最邻近的元件呈 180 度相位差（E. Kapon 和 M. Orenstein, US-15 A-5,086,430）。激光像素 220 也可有其它的排列方式，如线性阵列或像素的其它二维周期排列。但是，如 Kapon 等人（US-A-5,086,430）所示的紧密堆积的二维排列（如六角点阵）会导致邻近像素间相位关系更加复杂。

与第一个实施方式相似，置于二维同步相激光器阵列 200 的热传导透明层 20 与有机活性区 40（和底部介质堆 30）相邻，这是为了有助于排出不需要的 25 由光泵浦激光器元件产生的热量。为了能有效的排出热量，优选热传导透明层 35 的热传导率远大于  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  底部和顶部电介质堆 30 和 50 的热传导率（ $1\text{-}2\text{W/m}\cdot\text{K}$ ），且更优选大于  $100\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 。该层的精确厚度取决于材料的折射指数且约为  $0.2\mu\text{m}$ 。层厚度远大于  $0.2\mu\text{m}$  是不理想的，因为它会导致在激光器输出功率光谱中出现附加的纵向模式；同时较厚的层会对热弥散产生较高的 25 热阻。

由于热传导透明层 35 位于激光腔内，因此为了避免不必要的激光阈值增加，优选该层在激光发射 70 和泵浦光束 60 波长下是光透明的。结果，热传导透明层 35 在产生激光波长和泵浦光束 60 波长下的吸收系数应为  $10\text{cm}^{-1}$  数量级或更低。

30 组成热传导透明层 35 的两种优选材料为  $\text{SiC}$  和  $\text{DLC}$ ，因为它们既在可见

光谱区域具有好的光透性又具有非常好的导热性。SiC 和 DLC 均可由等离子体增强化学气相沉积法或离子束辅助溅射法沉积。在基板温度 350-400°C 下由等离子体增强化学气相沉积法沉积的碳化硅的热传导率为 160W/m·°K (Irace 等人, Eurosensors XIII 809 页[1999])。DLC 膜可在基板温度下至 100°C 上至 500 5 °C 范围内由等离子体增强化学气相沉积。该膜的热传导率随沉积温度而增加且在基板沉积温度为 100°C 时热传导率一般为 150W/m·°K。在此基板温度范围内沉积的膜均为无定形的。在较高温度下沉积的膜虽然具有较高的热传导率, 但均为多晶结构, 从而降低了膜的光透性。

此外, 热传导透明层 35 也可位于有机活性区 40 和顶部电介质堆 50 之间。  
10 需要低的沉积温度在有机活性区 40 上部沉积层, 该温度不会损坏有机活性区 40, 一般低于 100°C。即使获得高热传导率层一般需要高沉积温度(这会导致损坏有机活性区 40), 但使有机活性区 40 保持完好无损且功能完备, 较低的沉积温度是可能的, 同时仍使热传导透明层 35 具有适度的热传导率。在低到 30 °C 的温度由等离子体增强化学气相沉积法沉积 DLC。

15 和前述第二个实施方式一样, 用热传导材料如 SiC 或 DLC 替换间隔层 110 的有机材料。如上所讨论的, 这些层基本上对激光发射 70 和泵浦光束 60 波长是透明的。此外, 它们的高热传导率有助于从周期增益区 100 中排出多余的热量。实际上, 具有由热传导透明介质组成的间隔层是非常理想的, 因为否则在热量达到第一个实施方式如图 3 所示的与活性层相邻的热传导透明层 35 之前,  
20 热量不得不首先通过不良热导体如 TAPC 的有机间隔层。使用 SiC、DLC 或一些其它热传导透明介质作为间隔层材料的结果是, 在周期增益区 100 中产生的热量能更快弥散, 这将有助于产生更为线性的激光输出响应和减小激光谱宽增宽的程度。

二维锁相的激光器阵列 200 通过入射的泵浦光束源 60 光驱动和发射锁相的激光发射 70。取决于有机激光腔的激光光功率密度阈值, 泵浦光束可以是聚焦的激光或非相干 LED 光。图 5 显示了通过顶部电介质堆 50 的激光发射 70。另一种选择是, 根据适当的介质堆反射率设计, 此激光器元件通过基板 20 的激光的发射可通过顶部电介质堆 50 光泵浦。在不透明基板情况下(如硅), 光泵浦和激光发射均通过顶部电介质堆 50 产生。通过以下方式操作光泵浦有机激光器阵列。泵浦光束 60 通过基板 20 和底部电介质堆 30 透射, 且被周期增  
30 宽。

益区（一个或多个）100 吸收，其中一部分泵浦光束能量以更长波长的激光再发射。当泵浦光束 60 通过基板 20 进入时，为了确保激光输出 70 主要通过顶部电介质堆 50 排出，必须选择底部电介质堆 30 的峰反射系数大于顶部电介质堆 50 的峰反射系数。为了改善器件的功率转换效率，一般向这两种电介质堆添加附加的电介质层，以使底部电介质堆 30 可高度透射泵浦光束 60 且顶部电介质堆 50 可高度反射泵浦光束 60。激光 70 由激光像素 220 发射且由于微弱限定，相位和强度信息均在像素中交换。结果，通过顶部电介质堆 50 产生相干锁相激光发射。

在本发明的替代实施方式中，顶部电介质堆 50 被沉积的反射金属镜层代替。典型的金属是银或铝，其反射率在 90% 以上。优选金属用真空热蒸发来沉积，以避免损坏下面的有机层。在此替代实施方式中，泵浦光束 60 和激光发射 70 均通过基板 20 产生。

给出下面实施例的目的为的是进一步理解本发明，但不构成对它的限制。

#### 实施例 1

为了测定热传导透明层与有机活性区 40 邻近安置对激光特性的影响，激光器件 10 的顶部电介质堆 50 被 Ag 镜替换。激光器元件沉积于预先清洗的 6 英寸石英基板 20 上。在 240°C 下通过传统电子束沉积底部电介质堆 30 于基板 20 上，该电介质堆由分别为高低折射指数的 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 层交替组成。所得电介质镜在 560nm 测得峰反射系数为~99.3%。利用高真空热蒸发在底部电介质堆 30 上部沉积有机活性区 40，在其上依次沉积 149nm 的 TAPC，30nm 的含有 0.5% C545T 的 Alq，和 207nm 的 TAPC。最后，利用高真空热蒸发沉积 200nm 厚的 Ag 金属镜。

由于用 Ag 镜替换了顶部电介质堆 50，泵浦光束 60 和激光发射 70 均通过石英基板 20 产生。为了测试器件的光谱和功率特性，使用从 5mW 的 Nichia 激光二极管中的 403nm 输出以自法线约为 30° 从基板侧面光泵浦激光空腔。泵浦激光器以循环频率 5 KHz 产生 50 毫微秒的激光脉冲。泵浦光束强度通过联合使用两个中密度光轮来调节，并且使用 1000mm 透镜聚焦于激光腔表面。结果测得器件表面的泵浦光束光点斑点大小为椭圆形，尺寸为 177×243μm。从空腔输出的激光 70 被邻近狭缝的 50mm f2 透镜和 100mm f4 透镜（导致激光器拟域图像 2X 放大倍数）联合聚焦于 JY Horbia 双单色仪（0.55m 长）的入口

狭缝上。单色仪的分辨率约为 0.08nm；输出由冷却的 Hamamatsu 光电倍增管测定。

图 7 显示了具有顶部 Ag 镜的激光器件的输出激光功率，它与泵浦光束功率密度相关。另外，该图也含有现有技术器件的功率特性（在前面的图 1 有显示），该器件没有与有机活性区 40 相邻放置的热传导层。如该图所示，热传导层（Ag 镜）与有机活性区 40 相邻放置的器件可产生线性的输出功率响应，泵浦光束功率密度高达~2W/cm<sup>2</sup>。另一方面，现有技术器件的输出功率响应对于所有的泵浦光束功率密度均是非线性的。

图 8 比较了现有技术器件（在前面的图 2 有显示）和热传导层（Ag 镜）与有机活性区 40 相邻放置的器件的激光发射的相对光谱宽度。该图形显示直到泵浦光束功率密度达到~1W/cm<sup>2</sup>，后一器件的光谱宽度加宽才明显，而现有技术器件以小于泵浦光束功率密度 35 倍光谱加宽。图 7 和图 8 的结果证明将热传导层与有机活性区 40 相邻放置可显著改善激光器件的线性输出功率响应，另外在光谱谱线加宽变得有问题时，还明显增加泵浦光束功率密度。

本发明还包括如下其它特点。

有机垂直空腔激光器阵列器件，其中像素间间隔在 0.25-4 微米范围。

有机垂直空腔激光器阵列器件，其中像素以线性阵列排列。

有机垂直空腔激光器阵列器件，其中像素以二维正方形阵列排列。

有机垂直空腔激光器阵列器件，其中热传导透明层包括金刚石态碳或碳化硅。

有机垂直空腔激光器阵列器件，其中每个间隔层包括金刚石态碳或碳化硅。

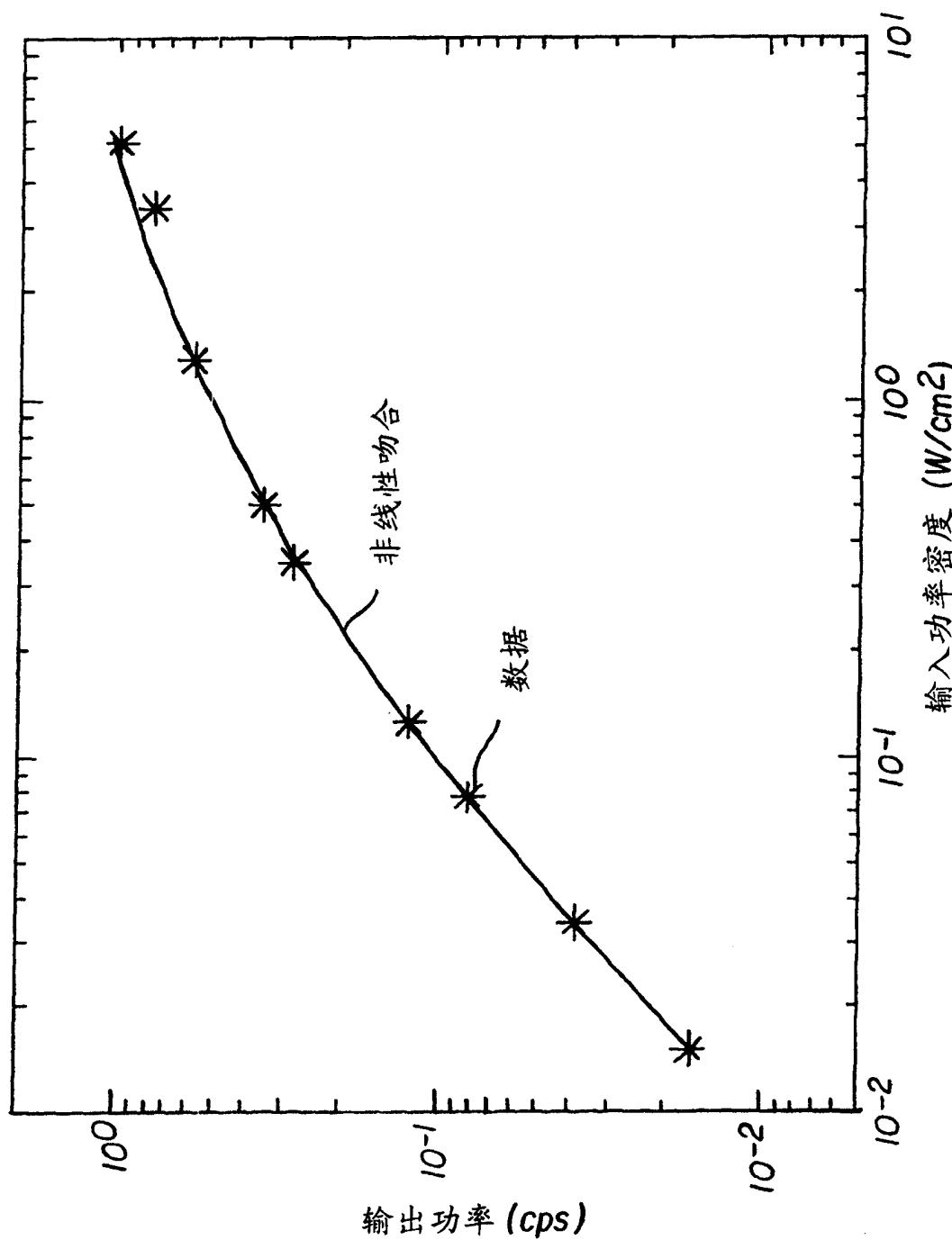


图 1 (现有技术)

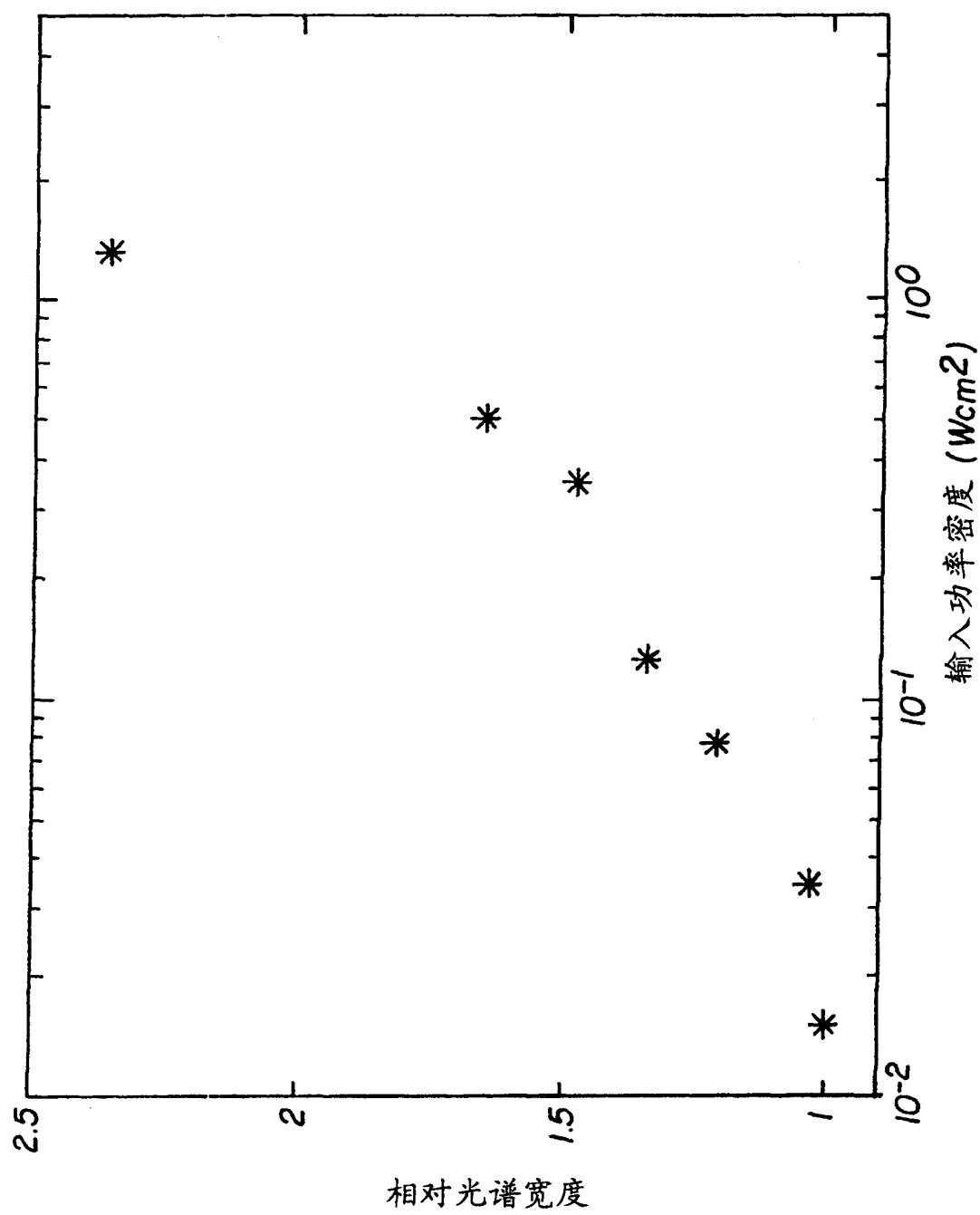


图 2 (现有技术)

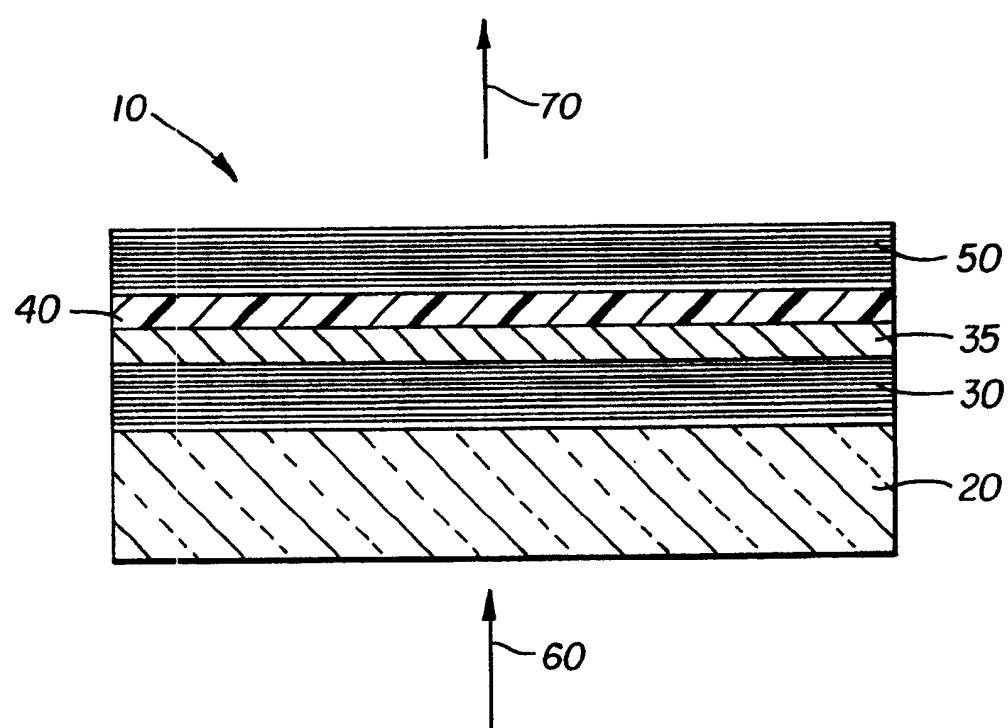


图 3

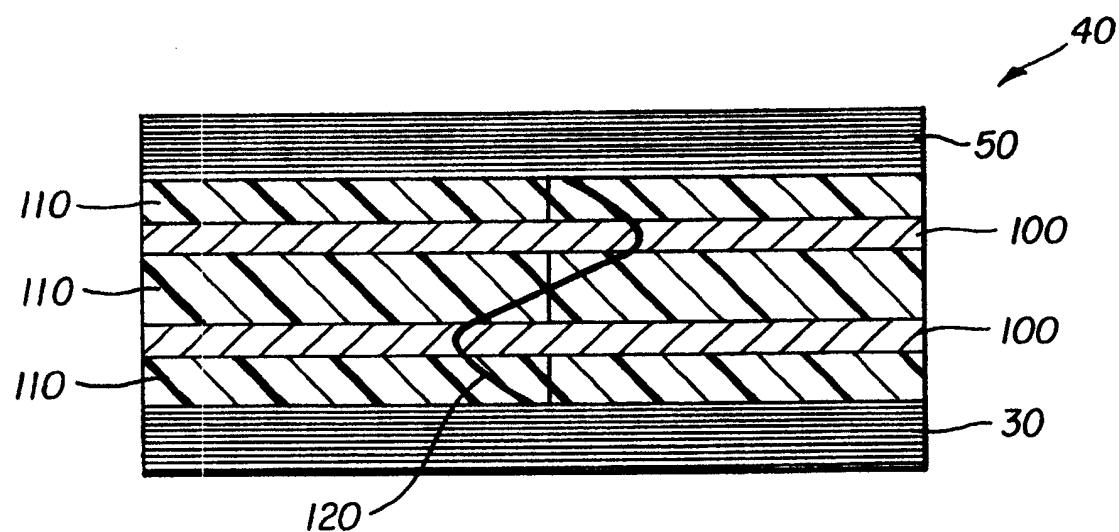


图 4

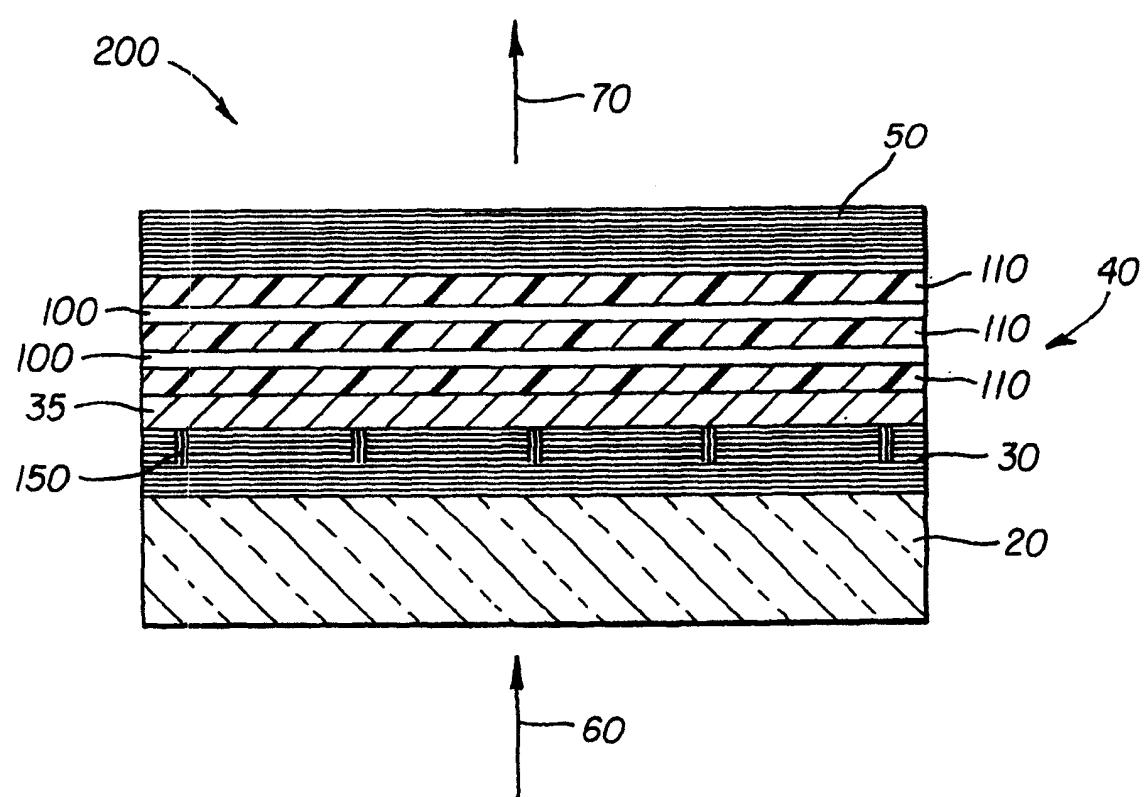


图 5

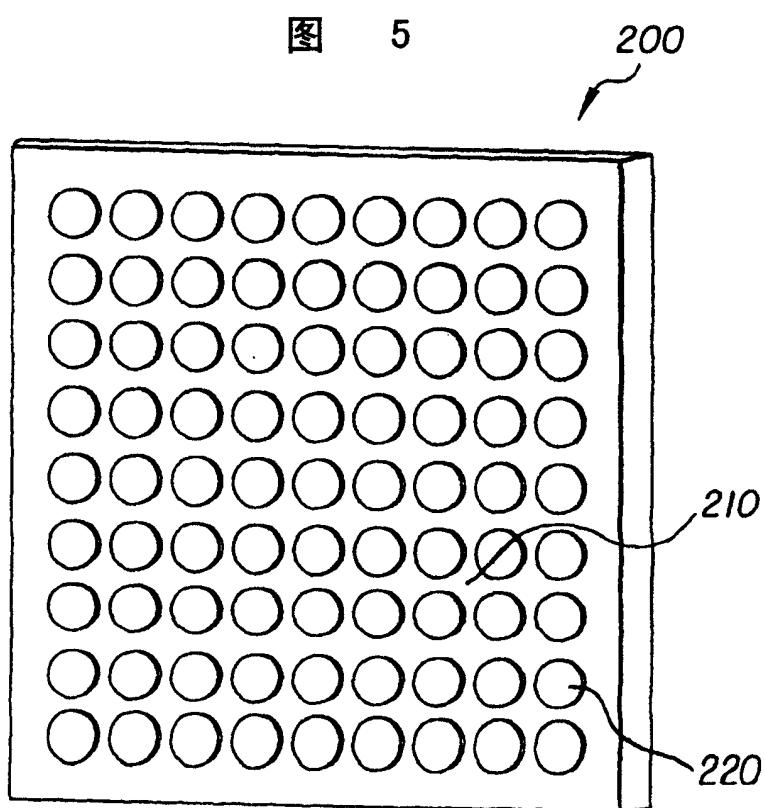


图 6

