



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101872843 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 27

(21) 申请号 200910225788. 5

代理人 张焕生 谢丽娜

(22) 申请日 2006. 04. 13

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01L 51/50(2006. 01)

05008105. 8 2005. 04. 13 EP

H01L 51/52(2006. 01)

(62) 分案原申请数据

H01L 51/56(2006. 01)

200610073590. 6 2006. 04. 13

H01L 27/32(2006. 01)

(71) 申请人 诺瓦莱德公开股份有限公司

地址 德国德雷斯頓

(72) 发明人 米夏埃尔·霍夫曼

扬·比尔恩施托克

扬·布洛赫维茨-尼莫特

安斯加尔·维尔纳

梅尔廷·普法伊费尔 原田健太郎

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

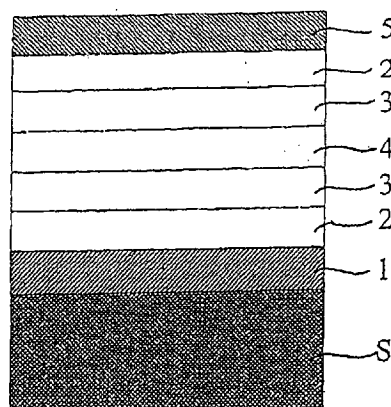
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 5 页

## (54) 发明名称

用于有机 pin 型发光二极管的结构及其制造方法

## (57) 摘要

用于有机 pin 型发光二极管的结构及其制造方法。本发明是涉及一种有机 pin 型发光二极管结构,具有电极、反电极和位于电极和反电极之间的有机叠层,其中有机叠层包括包含 k(k = 1, 2, 3, ...) 种有机基质材料的发射层、设置在电极和发射层之间的掺杂电荷载流子传输层、设置在反电极和发射层之间的附加掺杂电荷载流子传输层、和设置在掺杂电荷载流子传输层之一和发射层之间的阻挡层。有机叠层由 n(n ≤ k+2) 种有机基质材料形成,其中 n 种有机基质材料包括发射层的 k 种有机基质材料。有机叠层还可以无阻挡层的方式来实施,这时发射层和掺杂电荷载流子传输层由一种有机基质材料形成。而且,给出了该结构的制造方法。



1. 一种有机 pin 型发光二极管结构,具有电极、反电极和位于所述电极和反电极之间的有机叠层,其中所述有机叠层包括:

包含  $k(k = 1, 2, 3 \dots)$  种有机基质材料的发射层;

设置在所述电极和所述发射层之间的掺杂电荷载流子传输层;

设置在所述反电极和所述发射层之间的附加掺杂电荷载流子传输层;和

设置在所述掺杂电荷载流子传输层和所述发射层之间的阻挡层,其中利用  $n(n$  小于或等于  $k+2$ ) 种有机基质材料形成所述有机叠层的各层,其中所述  $n$  种有机基质材料包括所述发射层的  $k$  种有机基质材料,其特征在于所述掺杂电荷载流子传输层和所述阻挡层由第一有机基质材料制成,该第一有机基质材料包括所述  $n$  种有机基质材料,并且所述附加掺杂电荷载流子传输层和附加阻挡层由第二有机基质材料制成,该第二有机基质材料包括所述  $n$  种有机基质材料。

2. 根据权利要求 1 的结构,其特征在于所述发射层有至少一层由第一有机基质材料制成,并被设置为邻近于所述阻挡层。

3. 根据权利要求 1 或 2 的结构,其特征在于所述发射层包括由第二有机基质材料制成、并被设置为邻近于所述附加阻挡层的至少一层。

4. 根据权利要求 1 或 2 或 3 的结构,其特征在于所述发射层有至少一层由第三有机基质材料制成,和 / 或至少一层由第四有机基质材料制成。

5. 根据前述权利要求的任何一项的结构,其特征在于所述发射层掺杂有至少一种发射体材料。

6. 根据权利要求 5 的结构,其特征在于至少一种发射体材料是荧光体。

7. 根据权利要求 5 的结构,其特征在于至少一种发射体材料是磷光体。

8. 根据前述权利要求的任何一项的结构,其特征在于所述电极和 / 或反电极由透明材料制成。

9. 根据前述权利要求的任何一项的结构,其特征在于对于倒装有机 pin 型发光二极管,所述叠层和 / 或无阻挡层的叠层是以倒装结构来实施的。

10. 根据权利要求 1 至 9 的任何一项的结构,其特征在于对于非倒装有机 pin 型发光二极管,所述叠层和 / 或无阻挡层的叠层是以非倒装结构来实施的。

11. 有机 pin 型发光二极管,具有至少一个根据前述权利要求的任何一项所述的结构。

12. 具有发光元件的发光器件,所述发光元件包括至少一个根据权利要求 1 至 10 中的任何一项所述的结构。

13. 具有发光元件的自发光显示器件,所述发光元件具有至少一个根据权利要求 1 至 10 中的任何一项所述的结构。

14. 显示器件,特别是有源基质显示器或无源基质显示器,具有至少一个根据权利要求 1 至 10 中的任何一项所述的结构。

15. 用于制造根据权利要求 1 至 10 中的任何一项所述的有机 pin 型发光二极管结构的有机叠层的方法,其中,借助于沉积设备处理有机基质材料,其特征在于所述有机基质材料被用于所述叠层的几个有机层,其特征在于所述叠层的多个有机层是通过所述有机材料的沉积而形成,其中从包括所述沉积设备的单一蒸发源蒸发出所述有机基质材料。

16. 根据权利要求 15 的方法,其特征在于所述多个有机层通过所述第一有机基质材料

的沉积而形成,其中所述多个层的至少一部分的连续基质由所述叠层中的所述第一有机基质材料形成。

17. 根据权利要求 16 的方法,其特征在于在由所述第一有机基质材料形成所述连续基质期间,在中间步骤中,借助于掺杂材料的共同蒸发来形成掺杂电荷载流子传输层,和 / 或形成阻挡层,和 / 或借助于发射体材料的共同蒸发来形成发射层,和 / 或形成附加阻挡层,和 / 或借助于附加掺杂材料的共同蒸发来形成附加掺杂电荷载流子传输层。

## 用于有机 pin 型发光二极管的结构及其制造方法

[0001] 本申请是 2006 年 4 月 13 日提交的、申请号为 200610073590.6 的专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明设计一种用于有机 pin 型发光二极管 (OLED) 的结构和其制造方法

### 背景技术

[0003] 自从 Tang 等人证实了低工作电压 (见 Appl. Phys. Lett. 51(12), 913(1987), C. W. Tang), 有机发光二极管已经有望成为实现新型照明或显示元件的候选者。有机发光二极管包括一系列优选在真空中气相沉积或以其聚合物形式旋涂的有机材料薄层。在借助于金属层进行电接触之后, 它们形成多种电子或光电子结构元件, 例如二极管、发光二极管、光电二极管和晶体管。由于其各自的特性, 它们构成了对于以无机层为基础构造的结构元件的竞争。

[0004] 在有机发光二极管情形中, 通过外部施加电压引起从触点向邻近有机层注入电荷载流子、即从一侧注入电子和从另一侧注入空穴, 接着在活性区域中形成激子 (电子-空穴对), 然后将这些激子辐射复合, 产生光并从发光二极管射出。

[0005] 与无机基 (例如, 诸如硅、砷化镓之类的半导体) 的常规结构元件相比, 有机基的此类结构元件的优势在于能够制造非常大表面的元件, 即大型显示元件 (监视器, 屏幕)。有机基材料与无机材料相比相对便宜。而且, 由于这些材料与无机材料相比处理温度低, 因而能够被沉积到柔性衬底上。这些事实为在显示和照明技术方面提供一整套新型应用创造了机会。

[0006] 在文件 US 5, 093, 698 中描述了一种有机 pin 型发光二极管, 其包括一种具有掺杂电荷载流子传输层的有机发光二极管。特别地, 使用了位于两个电极之间的三个有机层。N 型和 P 型掺杂层在这里提高了电荷载流子注入以及相应掺杂层中的空穴和电子传输。因此, 提出的结构由至少具有五种材料的至少三层构成。

[0007] 优选的是, 以在发射区域对两种电荷载流子都进行“俘获”的方式, 来选择能级 HOMO (“最高占据分子轨道”) 和 LUMO (“最低未占据分子轨道”), 从而确保电荷和空虚的有效复合。正如下文将要描述的, 通过适当选择发射层和 / 或电荷载流子传输层的电离电势和 / 或亲电性, 实现对于到达发射区域的电荷载流子的限制。

[0008] 从文件 US 5, 093, 698 中得知的元件结构对从触点向有机层注入电荷载流子作出了极大改善。而且, 掺杂层的高导电性减小了在 OLED 工作期间该位置处发生的电压下降。由于这个原因, 对于所需要的亮度, 掺杂结构元件与非掺杂结构相比应需要显著更低的工作电压。然而, 对于此类掺杂结构元件的与此相关的进一步研究表明: 并不一定是这种情形。在原始的 pin 结构中, 不能消除激发复合体 (Exciplex) 的形成和所谓的发光猝灭 (luminescence quenching) 效应, 这对于电致发光的量子产率产生负面效应。发光猝灭特别是发生在这样的情形下: 当 p 或 n 杂质紧密相邻, 即位于与发射区域相邻的有机层中时。

[0009] 由于这些理由,在文件 DE 10058578C2 中,在中间发射层和至少一个电荷载流子传输层之间插入阻挡层。在该情形中,电荷载流子传输层也掺杂有受主杂质或施主杂质。描述了关于应怎样选择阻挡材料的能级从而丰富发射区域中的电荷和空穴。因此,当附加的中间层也在杂质扰动 (dopant disturbance) 位置处作为对于先前可能猝灭效应的缓冲区域时,该已知的结构实际的确能够实现高效率。

[0010] 发光猝灭可以由几种效应导致产生。一种可能的机理被称作激发复合体形成。在该情形中,实际上应当在发光区域中的一个发射体分子上彼此复合的空穴和电子被放置在发射层的边界表面之一上的两个不同分子上。该所谓的激发复合体条件可被理解为当参与的分子具有不同本质时的电荷-传输-激子。当分别选择了不适当的阻挡和发射层材料时,激发复合体在能量方面处于激发可能性最低的条件,从而使得发射体分子上实际所需的激子能量能够被转移到这一激发复合体条件。其导致电致发光的量子产率减少,并由此导致 OLED 的量子产率减少。在某些情形中也观察到了激发复合体的红移电致发光。然而,通常这表现出极小量子产率的特性。

[0011] OLED 中发生发光猝灭的另一机理是由于一方面具有电荷和非电荷的杂质分子和 / 或另一方面具有电荷载流子的激子的交互作用而引起的。通过使用基于交互作用的短程性的非掺杂阻挡层可以有效抑制第一种机理。在 OLED 工作期间电荷载流子不可避免的出现在发射区域中或其邻近。由于这一原因,最优也只能达到避免在例如带不连续 (band discontinuity) 中的电荷载流子聚集的程度。这特别是对阻挡材料和发射体的带状层的选择提出了要求,以避免对于电荷载流子注入以及随后的电荷载流子聚集的阻挡。

[0012] 根据文件 DE 10058578C2 的 pin 结构包括具有超过六种不同有机材料的至少五个单层,这归因于每个单层的功能与特定的能级紧密相连的事实,正如在文件 DE 10058578C2 中更详细描述。

[0013] BPhen/BPhen :Cs 层序列 (见 He 等 :Apply. Phys. Lett. , 85(17), 3911 (2004)) 提供了简化的第一步骤。该系统在电子传输层中以及对于直接邻近的空穴阻挡层,都使用了相同的基质材料,即 BPhen。然而,使用该公开的系统,并不能防止激发复合体形成的可能性,这是因为 BPhen 的 LUMO 和用于发射区域的基质的 HOMO 之间必然存在能级差异。实际上,已经报道了通过将空穴阻挡层选择为 TAZ 来改善结构元件。因此,层序列 BPhen/BPhen :Cs 并不是相当于在保持结构元件效率的同时对层结构的简化,其发生对于所涉及材料的特定选择有所帮助。特别地,该已知系统与该位置处选择的发射体材料的组合无法相容。而且,He 等人描述的该结构包括至少四种基质材料。

[0014] 而且,已知一种结构,其中发射层和电荷载流子传输层由相同有机基质材料构成 (见 J. Kido, Proc. 1<sup>st</sup> Int. Display Manufacturing Conference IDMC 2000, Seoul, 2000)。这里,解释了发射有机光的结构元件,其使用 Alq3 作为射层,该发射层之上邻接掺杂 Li 的 Alq3 电子传输层。该序列未被嵌入 pin OLED 结构中,在该 pin OLED 结构中,不但在空穴传输层中存在受主体、而且在电子传输层中还存在施主体。

## 发明内容

[0015] 本发明的目的是描述和提供一种用于 pin 型发光二极管的结构和制造方法,其中简化了有机叠层的构造结构。

[0016] 根据本发明的一个方面,提供了一种用于具有电极、反电极和位于电极和反电极之间的有机叠层的有机 pin 型发光二极管的结构,其中有机叠层包括包含 k 种 ( $k = 1, 2, 3, \dots$ ) 有机基质材料的发射层、设置在电极和发射层之间的掺杂电荷载流子传输层、设置在反电极和发射层之间的另一掺杂电荷载流子传输层、和设置在掺杂电荷载流子传输层之一和发射层之间的至少一个阻挡层。有机叠层由  $n$  ( $n \leq k+2$ ) 种有机基质材料形成,其中  $n$  种有机基质材料包括发射层的  $k$  种有机基质材料。

[0017] 根据本发明的另一个方面,提供了一种用于具有电极、反电极和位于电极和反电极之间的由有机层构成的无阻挡层的叠层的有机 pin 型发光二极管的结构,其中无阻挡层的叠层包括发射层、设置在电极和发射层之间的掺杂电荷载流子传输层和设置在反电极和发射层之间的另一掺杂电荷载流子传输层。无阻挡层的叠层的发射层和掺杂电荷载流子传输层由一种有机基质材料形成。

[0018] 通过这样的结构,由于除了由一种或相同基质材料形成几层有机叠层、即发射层、掺杂电荷载流子传输层和另一掺杂电荷载流子传输层之外,还节省了阻挡层,所以减小了使用的有机基质材料的总体数目和层数。

[0019] 根据本发明的另一方面,提供了一种用于简化的 pin 型有机发光二极管的有机叠层的制造方法,其中借助于处理沉积设备处理有机基质材料。该有机基质材料用于几个有机叠层。

[0020] 本发明意义上的有机基质材料是这样的每一种有机主体材料:其他诸如杂质或发射体物质的材料可以以典型为  $1 : 100000-5 : 1$  的摩尔浓度与之混合(掺杂)。而且,非掺杂层例如阻挡层的单一构成要素被指定为基质。荧光体或磷发光材料可以选择作为发射层的杂质。而且,也有在不掺杂的情况下发光的发射层——该情形中该基质是发射体。

[0021] 用于 pin 型 OLED 的简化层结构在普通特性数据方面没有表现出相关缺点,因此具有与已知的复杂结构相同的地位。使用这种层结构的发光二极管在所需亮度范围内具有高的效率。

[0022] 用于 pin 型 OLED 的新的层结构是本领域广泛努力研究的结果。在有机叠层的材料特性的各种优化和部分反面作用的需求方面获得了成功,并达到不仅能够简化而且能够实现有效的 pin OLED 结构的程度。与具有非掺杂电荷载流子传输层的传统有机发光二极管相比,由于电荷载流子传输层的预期掺杂(envisaged doping),使得对于有机 pin 型发光二极管而言,对于所采用基质材料的各种要求的多样性基本上要更复杂。

[0023] 本发明的一个优点在于这样的事实:使得能够实现用于 pin 型 OLED 的层结构,其由比常规层结构更少的层和 / 或更少的有机基质材料来构成。在简化的结构元件构造中,限制了采用的有机基质材料和采用的层的数目,其中一种或相同的有机基质材料用于几个功能层。该方案有利于以简单的处理能力和 OLED 结构元件的可靠制造为基础的质量保证。而且,能够最小化制造样片的研究和耗材成本。

[0024] 除了显著简化工艺之外,有限数目的所需材料也是本发明的一个优点。而且,由于能够减小层沉积所需要的源的数目,从而简化了制造工艺。当由一种并相同的有机基质材料形成系列的几个有机层时,结果是简化了制造工艺。例如,在一个优选实施例中,用于该基质材料的蒸发源能够被持续地操作,其中在每个情形中,附加物质源的源掩蔽(source shadowing) 仅需在短时期内开启。

[0025] 在例如层结构的实施例中,如果发射层、阻挡层和电荷载流子传输层由协定的基质材料组成,那么需要基质材料的源和用于发射体杂质和电学杂质中的每一个的源。然后可以以这样的方式制造层结构:通过操作有机基质材料源,首先开启发射体杂质源,然后又为形成阻挡层而将其遮闭,最后为了沉积电荷载流子传输层而开启电学杂质源。例如在高真空中使用传统热蒸发进行制造期间,以及在方法“Organic Vapour Phase Deposition”(OVPD)(见 M. Baldo 等, Adv. Mater. 10(18), 1505(1998))的帮助下沉积诸层期间,这些优点变得有效的。

[0026] 通过本发明的各种优选实施例,能够得知:用于制造有机叠层的有机基质材料的总数  $n$  可以被进一步减小,从而如果  $k$  ( $k = 1, 2, 3, \dots$ ) 是发射层中使用的有机基质数目,则  $n \leq k+1$  或甚至  $n = k$  适用。

### 附图说明

[0027] 下面在参照附图中各图的实施例的基础上更具体的描述本发明。下面给出附图:

[0028] 图 1 是用于具有多层的发光结构元件的层结构的示例图;

[0029] 图 2A 至 2C 是至少两个邻接层由相同有机基质材料形成的有机层结构的能级的示例图;

[0030] 图 3A 和 3B 是以根据实施例 c' ) 的结构为基础的结构元件的电流密度和亮度以及电流效率和性能效率的特征数据的曲线示例图;

[0031] 图 4A 和 4B 是以根据实施例 a' ) 的结构为基础的结构元件的电流密度和亮度以及电流效率和性能效率的特征数据的曲线示例图;

[0032] 图 5A 和 5B 是以根据实施例 n) 的结构为基础的结构元件的电流密度和亮度以及电流效率和性能效率的特征数据的曲线示例图;

[0033] 图 6 是根据实施例 o' )、p' )、r' ) 的结构元件的电流密度的特征数据的曲线示例图;

[0034] 图 7 是根据实施例 o' )、p' )、r' ) 的结构元件的亮度的特征数据的曲线示例图;

[0035] 图 8 是具有不同杂质 F4-TCNQ 和 2-(6-二氰基亚甲基-1,3,4,5,7,8-六氟-6H-萘-2-亚基)-丙二腈的两个空穴传输层的表面电阻和层厚的曲线图,它们是在具有相等浓度的相同基质中具体实施的。

### 具体实施方式

[0036] 图 1 示出有机发光二极管(OLED)的通常结构。在例如玻璃或多晶 Si 的载体衬底 S 上以构建的方式沉积基底电极 1。在下一步骤中,进行有机叠层的层式热蒸发和沉积,其特性将在下面更具体地说明。最后,沉积覆盖电极 5,其覆盖在预先处理的有机叠层上方。

[0037] 任一情形中,至少有一个电极是透明的,以便实现光发射。在有机“底部发射”二极管情形中,产生的光辐射穿过衬底,衬底 S 和基底电极 1 都必须是透明的。然而对于有机“顶部发射”二极管,覆盖电极 5 和结构元件的封装体必须是足够透明的。也能想到结构元件的两侧都是透明的,从而使二极管显示为透明的。

[0038] 在这一点上要强调的是电极 1 和 5 能够或者注入电子或者注入空穴,但是并未对

当前结构元件的实际极性作出任何限制。由于这个原因,可以与倒装的(基底电极作为阴极)和非倒装的(基底电极作为阳极)结构元件相结合,并纳入节省时间且费用优惠的制造工艺,来实施本发明。

[0039] 非倒装的有机叠层包括五个基本组成:p型掺杂空穴传输层2、空穴侧上的非掺杂中间层即电子阻挡层3、具有 $k(k=1,2,3,\dots)$ 层的发光发射层、电子侧上的非掺杂中间层即空穴阻挡层3'、和n型掺杂电子传输层2'。

[0040] 然而,如果选择倒装结构,那么n型掺杂电子传输层2之后是在电子侧上的非掺杂中间层即空穴阻挡层3,然后是具有 $k(k=1,2,3,\dots)$ 层的发光发射层4、空穴侧上的非掺杂中间层即电子阻挡层3'、和p型掺杂空穴传输层2'。

[0041] 对于杂质,要注意p型掺杂的受主分子优选选自醌族(见用于该目的的DE 10357044.6)。公知的例子是经常被用于掺杂有机空穴传输层的F4-TCNQ。这已经被例如Pfeiffer详细描述(见Appl. Phys. Lett., 73, 22(1998))。作为一种替代方案,也可使用其它氧化剂物质来进行p掺杂,例如FeCl<sub>3</sub>(见J. Endo等:Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2, 41, L358(2002))。对于n型掺杂,标准的实际做法是从碱金属(例如Li, Cs)或碱土金属(例如Mg)族中选择元素。然而,也可以使用分子施主体。

[0042] 下面更详细地描述有机叠层。在该情形中,01-04一般指代不同的有机基质材料。有机基质材料01-04是选择性地借助于n掺杂和/或p掺杂来部分掺杂的。首先,叠层2和3使用相同的有机基质材料01。同时,另一有机基质材料02用作两层2'和3'的基质:

[0043] p掺杂01/01/4/02/n掺杂02

[0044] 该层结构对应于具有有机基质材料01形成的p掺杂空穴传输层、有机基质材料01形成的电子阻挡层、发射层4、有机基质材料02形成的空穴阻挡层和有机基质材料02形成的n掺杂电子传输层的有机叠层。这些实施例的共同点是p掺杂空穴传输层和相邻的电子阻挡层使用相同的有机基质材料01,n掺杂电子传输层和相邻的空穴阻挡层使用相同的有机基质材料02。p掺杂空穴传输层和相关的相邻电子阻挡层、n掺杂电子传输层和相关的相邻空穴阻挡层也可各由相同的有机基质材料形成,其中传输层掺杂而阻挡层不掺杂。因此,在各个情形中,均在包括由传输层和阻挡层构成的两个基质内部形成了掺杂梯度。

[0045] 理论上讲,设想一种pin结构,有机叠层使用的有机基质材料的总数比发射层使用有机基质材料的数目超过不多于两种。发射层4使用的有机材料可以是荧光体和磷光体。然后,发射层可以被设计为平面发射层( $k=1$ ),其中发射层包括:

[0046] a) 01 或

[0047] b) 02 或

[0048] c) 03 或

[0049] a' ) 包括基质01:发射体的系统,或

[0050] b' ) 包括基质02:发射体的系统,或

[0051] c' ) 包括基质03:发射体的系统。

[0052] 名称“基质0<sub>x</sub>:发射体”的含义是发射层由有机基质材料0<sub>x</sub>( $x=1,2,\dots$ )和添加的发射体材料制成。然而,发射层4也可以构造为双发射层( $k=2$ ),其中排布了:

[0053] d) 空穴侧上的01和电子侧上的03,或

[0054] e) 空穴侧上的03和电子侧上的02,或



[0055] f) 空穴侧上的 01 和电子侧上的 02, 或

[0056] g) 空穴侧上的 03 和电子侧上的 04。

[0057] 发射层 4 还可以设计为双发射层, 其中为一种或多种所添加的发射体如下选择有机基质材料:

[0058] d' ) 空穴侧上的 01 和电子侧上的 03, 或

[0059] e' ) 空穴侧上的 03 和电子侧上的 02, 或

[0060] f' ) 空穴侧上的 01 和电子侧上的 02, 或

[0061] g' ) 空穴侧上的 03 和电子侧上的 04。

[0062] 因此, 在各个情形中, 传输层的有机基质材料均与相邻的阻挡层完全相同, 或甚至与发射层的一种组分完全相同。然而先决条件是有机基质材料 01 (和 / 或 02) 能够被掺杂受主杂质 (施主杂质), 并同时起到有机叠层中的电子 (空穴) 势垒的作用, 在该期间, 它还允许空穴 (电子) 到达发射区。例外是实施例 c)、c' )、g) 和 g' ) , 其中发射层的有机基质材料不同于阻挡层的有机基质材料。

[0063] 所说明的结构是充分研究的结果, 并且与例如在文件 DE 10058587C2 中说明的公知复杂结构相比, 实现了显著地简化。除此之外, 确定了关键参数, 优选地是让单独地材料来实现特定的功能, 具体而言即掺杂的电荷载流子传输层、阻挡层和发射层。这些参数具体来讲是这一分子的电荷化和 / 或激活条件的能量位置。下面给出这些参数的描述。

[0064] 这些研究与一系列复杂的用于鉴别材料的测试相结合, 材料的特性使其能够应用于多种所需的功能。为了达到更深入理解的目的, 使用专门开发的程序来进行 OLED 的仿真。如下以示例的方式描述该过程, 并说明从中得出的知识和设计规则。

[0065] 该过程是以与阳极邻近的空穴传输层作为例子来解释的。正如所知 (见 He 等: Appl. Phys. Lett. , 85(17), 3911 (2004)), 配置具有 MeO-TPD 作为空穴传输层、Spiro-TAD 作为电子阻挡层和 TAZ 作为阳极侧发射体基质的 pin-OLED。对参与物质的电离电势的观察表明, 在从空穴传输层向电子阻挡层传输期间, 对于空穴的势垒是 0.3eV。从电子阻挡层到发射层中的空穴注入是不受势垒影响的 (见 Pfeiffer 等: Adv. Mat. , 14(22), 1633 (2002))。对于从阳极注入到空穴传输层的空穴注入的势垒约为 0.5eV。已知的是, 由 ITO 制得的阳极形成欧姆接触, 该阳极具有电离电势相似的空穴传输材料, 例如 MeO-TPD。对于这些参与物质的电势层, He 等人所说明的阳极侧 OLED 结构实质上对应于由 Zhou 等人在第一实例中提出的那些结构 (Appl. Phys. Lett. 80(1), 139 (2002)), 这些结构目前为止是为具有阻挡层的 pin-OLED 报告的。

[0066] 为了实现平面 OLED 结构, 减少了使用的基质材料的数目。所有已知的高效 pin-OLED 的实现为空穴传输层和电子阻挡层使用了不同的基质材料。这是因为, 一方面空穴传输层的掺杂能力、和另一方面电子阻挡层的良好功能, 对这些层的特性提出了不同的要求。

[0067] 首先, p 掺杂空穴传输层是由 Spiro-TAD 制成的。这里显然的是, 无法用常规使用的受主分子 F4-TCNQ 对 Spiro-TAD 进行充分的掺杂。结果是, 与 ITO 的接触不再是欧姆性的, 并且仅能在相对较高的工作电压下才能观察到发光。而且, 电子阻挡层由非掺杂的 Spiro-TTB(2,2' ,7,7' -Tetrakis-(N,N-二甲苯基氨基 (ditolylamino))-9,9' -螺二芴 (spirobifluorene)) 制成, 然而空穴传输层由 p 掺杂 Spiro-TTB 构成。通过参考 F4-TCNQ

的电离电势和掺杂能力,这一材料被视为与 MeO-TPD 等效。这里发现,虽然与 ITO 形成了欧姆接触,但是另一方面由于对于空穴注入到此处用到的发射层的势垒较高,引起发光效率变低。其原因是由于激发复合体的形成和在阻挡层和发射层之间的边界表面处聚集的空穴处的发光猝灭而引起的猝灭效应。而且,电离电势高于 MeO-TPD、但低于 Spiro-TAD 的其他空穴传输材料被用作 p 掺杂空穴传输层和电子阻挡层。这里发现,一方面在掺杂情形中没有一种材料与 ITO 形成欧姆接触,同时另一方面,在发射层中没有产生猝灭效应。电学仿真表明,两个有机层之间的约 200meV 的势垒还基本不会影响到电流传输,但约 400meV 时已经发生相当大的聚集积累。

[0068] 已认识到,如果使用比 F4-TCNQ 更强的受主分子,能够解决上述问题。这样,也能够掺杂电离电势高于 MeO-TPD 或 Spiro-TTB 的材料,甚至在一定条件下可以使用 Spiro-TAD。然而在至今为止的现有技术中,比 F4-TCNQ 更强的受主分子尚是未知的。比 F4-TCNQ 更强的受主分子被使用,它是 2-(6-二氰基亚甲基-1,3,4,5,7,8-六氟-6H-萘-2-亚基)-丙二腈,其在下文中被称作 SAM(见图 8)。已发现,以此种方式掺杂 Spiro-TAD 实际上是成功的。以此种方式能够以相同材料(Spiro-TAD)制成掺杂空穴传输层和电子阻挡层,同时能够确保从由 ITO 制成的阳极进行良好的注入,以及在与发射层的边界表面处的较低猝灭效应。

[0069] 最后, Spiro-TAD 还可用作红色三重发射体的基底材料,这使得 OLED 的进一步简化成为可能(见上面的应用例 a')。

[0070] 下一步,研究了对于新型层结构而言,一个或几个阻挡层究竟必要到何种程度。可以布置阻挡层,以避免负面的猝灭效应。至今为止,所有高效的具有 pin 结构的 OLED 都具有两个阻挡层,在每个情形中均为一个在阴极侧,一个在阳极侧。

[0071] 理解猝灭效应的一个重要因素是对于 pin-OLED 复合区的位置的认识。有机层中的激子通常具有 10nm 数量级的有限扩散长度,仅在扩散范围内部,并且也仅存在结构元件中的可测量激子密度。通常,猝灭效应可归因于与激子的短程交互作用(alternating effect)。因此,这些效应的源必须位于复合区域周围的扩散区域内部,从而显著减弱效率。关于 pin-OLED 中的发射区域位置,还所知甚少。对常规 OLED 进行了使用所谓的“掺杂板层(doped-slab)”技术的试验。在该情形中,制造具有相同结构的各种 OLED,其中在每种情形中,在发射层的不同位置引入非常薄的激子感应层。假设激子感应层的发光信号在局部与激子密度成正比。在传统 OLED 中,在所谓的电子-丰富和/或电子-贫瘠结构之间形成差异。在第一情形中,复合区主要在发射层的阳极侧上,然而在第二情形中,它主要在阴极侧上。导致电子过剩和/或电子不足的原因,除了电子和空穴的不一样大的迁移率之外,特别还有电荷载流子注入的势垒。

[0072] 而且,选择另一种方法用于研究 pin 二极管,即将具有不同传输层厚度的 OLED 与光学模型相比较。这种不同导致发射层与通常为阴极的反射电极之间的距离不同。由于原始薄层系统中的干涉,导致发射光谱的移位、去耦效率和发射特性的变化。

[0073] 对于叠层中发射区域的不同位置的试验比较和光学仿真使得能够确定其在结构元件中的实际位置。在这些试验的结果中发现,对于 pin-OLED,发射区域的位置不是由对于负荷载流子注入的势垒建立的,而主要是由发射层中的电子和空穴的运动关系建立的。因此电子-贫瘠和电子-丰富 OLED 之间的差异失去了其原来的重要性。如果在具体发射层

中电子迁移率与空穴迁移率相比占主要地位,复合发生在电子阻挡层邻近。这意味着,在该情形中,对于足够的发射层厚度,空穴阻挡层处的激子密度是非常低的。因此在该边界表面处的猝灭效应并不显著,不再需要空穴阻挡层。类推得知,空穴迁移率占主导时不再需要电子阻挡层。为了研究的目的,制造 OLED(见下面),其中在空穴传输层和具有主导空穴迁移率的发射层之间插入非掺杂的中间层。当建立了对于在边界表面处的几乎所有类型的发光猝灭的必要条件时,即电荷化杂质阴离子的存在、由于对于发射层的高势垒而引起的高空穴密度的聚集、以及激发复合体形成,对这种 OLED 而言,通常预期有强猝灭效应。实际上已观察到,这些结构的效率非常高。然而,上面论述的原因有助于解释这一惊人的结果。

[0074] 如下汇集了关于制造高效但结构简单的 OLED 所采用材料的能级的特性。

[0075] 由于可用的受主体(施主体)具有有限的掺杂强度(根据亲电性和/或电离电势),由其得到有机基质材料 O1-O4 的电离电势的最大值(对于亲电性为最小值)。为了另外充任电子(空穴)势垒,有机基质材料的亲电性另外具有最大值(对于电离电势为最小值)。

[0076] 市场上可得到的受主分子 F4-TCNQ 可用作空穴传输层的 p 杂质。它具有约 5.3eV 的亲电性 EA(A)(依据三伏安法(cyclovoltammetry)的估计)。因此对于掺杂 F4-TCNQ 的基质 O1,必需电离电势 IP(O1)最大值为 0.5eV(依据三伏安法的估计)。铯原子经常被用作施主体。铯原子具有 3.9eV 的电离电势。然而基于基质和杂质之间的强交互作用(络合物),能够以小得多的亲电性来掺杂基质材料。例如公知的基质材料 BPhen 具有介于 3.0eV(依据电离电势和光学带隙的估计)和 2.4eV(依据三伏安法的估计)之间的亲电性。然而,能够预期的是,对于亲电性小了 0.5eV 的材料,将无法实现以铯进行掺杂的效果。对于分子 n 杂质,并且基于 p 杂质的细节,得出基质 EA(O2)的亲电性不应降至杂质 IP(D)的电离电势减去 0.5eV 的值以下。

[0077] 因此,从掺杂能力的必要条件得出以下关系式:  $IP(O1) < EA(A) + 0.5eV$  和 / 或  $EA(O2) > IP(D) - 0.5eV$ 。下式适用于掺杂铯的情形:  $EA(O2) > 1.9eV$ 。

[0078] 对于势垒特性的满足条件,由发射层的电势电平得出 EA(O1) 和 IP(O2) 的必要条件。在发射层的亲电性电平 EA(E) 下活性移动的电子仅以低速率到达层 O1。结果为:  $EA(O1) < (E) - 0.2eV$ 。同时,在发射层的电离电势电平 IP(E) 下活性移动的空穴仅以低速率到达层 O2:  $IP(O2) > IP(E) + 0.2eV$ 。这里再次提醒注意,不必非得在每一 OLED 叠层中满足势垒特性的条件。如果发射区域接近空穴传输层,通常没有必要由阴极侧上邻近于发射叠层的层表现出对于空穴的势垒。这同样适用于发射区域接近电子传输层的 OLED,即通常没有必要由阳极侧上邻近于发射叠层的层表现出对于电子的势垒。

[0079] 为了实现将电荷载流子从单独的电荷载流子传输层和/或阻挡层有效地注入到发射层中,应要求在该情形中电荷载流子要克服的势垒不太大,即小于 0.5eV。这里强调的是,一方面,如果考虑更高的势垒,预期工作电压将会增大。而另一方面,如果与发射层的边界表面处聚集的电荷载流子密度导致发射层中激子非辐射性复合增大,也可能降低发光效率。总体上,这些标准得出:

[0080]  $IP(O1) > IP(E) - 0.5eV$  和  $EA(O2) < EA(E) + 0.5eV$ 。

[0081] 首先令人惊讶的是,一方面如果势垒达到 0.5eV,电荷载流子能够有效注入到发射层中,但是另一方面如果对于从发射层到阻挡层的注入的势垒仅为 0.2eV,对于二极管的性

能并无不利影响。这是由于这样的事实：在发射层内发生电子的空穴的期望复合，这与电荷载流子损失进入阻挡层成为竞争过程。因此，电荷载流子在发射层中的势垒邻近的停留时间显著短于单极电荷传输层的情形。这导致对于同等小的势垒也限制了电荷载流子的损耗。材料的例子有：BPhen 能够掺杂铯，但它同时也可用作空穴阻挡层和供绿光发射分子 Ir(PPy)<sub>3</sub> 使用的基质。

[0082] 在空穴一侧，例如 Spiro-TAD 提供了同时用于 p 掺杂和作为电子阻挡层的可能性，并且还起到用于红色发射体的基质的作用。

[0083] 下面，更具体地解释用于有机 pin 型发光二极管的有机叠层的层结构的其它实施例。01-04 通常还是表示不同的有机基质材料：

[0084] m) p 掺杂 01/01/01 : 发射体 /03/n 掺杂 02

[0085] n) p 掺杂 01/03/02 : 发射体 /02/n 掺杂 02

[0086] 如之前以示例性的方式解释的，这种结构导致在各情形中仅在发射层一侧上形成一种均匀过渡，其在下面的实施例中作为下划线内容示出。本发明意义上的均匀过渡是由均匀基质形成从电荷载流子传输层直至发射层的层系列。如果发射区域在发射层中间，可以省掉阻挡层。这得出结构 m\*) 和 n\*)：

[0087] m\*) p 掺杂 01/01 : 发射体 /n 掺杂 02

[0088] n\*) p 掺杂 01/02 : 发射体 /n 掺杂 02

[0089] 在逐步调节层材料（对比以下实施例 o)、o\*)、p)、p\*)、q)) 之后，可以在 HOMO 能级和 LUMO 能级完美同化 (assimilate) 的情况下实现实施例 r)、s)、t) 的结构，这是因为在所有层中始终使用相同的基质材料。

[0090] o) p 掺杂 01/01/01 : 发射体 /02/n 掺杂 01

[0091] o\*) p 掺杂 01/01 : 发射体 /02/n 掺杂 01

[0092] p) p 掺杂 01/02/01 : 发射体 /n 掺杂 01

[0093] p\*) p 掺杂 01/02/01 : 发射体 /01/n 掺杂 01

[0094] q) p 掺杂 01/02/01 : 发射体 /03/n 掺杂 01

[0095] r) p 掺杂 01/01/01 : 发射体 /n 掺杂 01

[0096] s) p 掺杂 01/01 : 发射体 /01/n 掺杂 01

[0097] t) p 掺杂 01/01 : 发射体 /n 掺杂 01

[0098] 而且，在实施例 m) 至 t) 的结构中，存在甚至仅由材料 01、02 或 03 之一得到的发射层：

[0099] m' ) p 掺杂 01/01/03/n 掺杂 02

[0100] m'' ) p 掺杂 01/01/n 掺杂 02

[0101] n' ) p 掺杂 01/03/02/n 掺杂 02

[0102] n'' ) p 掺杂 01/02/n 掺杂 02

[0103] o' ) p 掺杂 01/01/02/n 掺杂 01

[0104] p' ) p 掺杂 01/02/01/n 掺杂 01

[0105] q' ) p 掺杂 01/02/01/03/n 掺杂 01

[0106] r' = s' = t' ) p 掺杂 01/01/n 掺杂 01

[0107] 依据基底和覆盖电极的极性，上面列出的所有层组合能够用于倒装和非倒装

OLED。实施例 m)-t' ) 中的结构都仅仅包括由单一一种基质材料形成的一个发射层,因此适用  $k = 1$ 。然而经过类推,指定简化也适用于实施例 m)-q) 和 m' )-q' ) 中的对于  $k = 1, 2, 3, \dots$  的结构。尤其是在涉及白光 OLED 时,由于白色光谱由不同颜色成分组成,因此  $k$  经常大于 1。

[0108] 构造具有对于 p 掺杂和 n 掺杂相同的基质的 OLED 的最大问题在于是寻找一种能够进行 p 掺杂和 n 掺杂的基质材料,从而其可用于空穴和电子传输层中。对于这一材料也要被用作发射体或发射主体的情形,其在 HOMO 和 LUMO 之间的能隙必须处于使电子和空穴能够以辐射方式穿过发射区域并复合的范围之内。依据有机基质材料 O1 和 O2 的同一性 (identity),由上文阐述的考虑而直接得出对于基质轨道能级的具体解释。已经使用的材料有例如 ZnPc 和 CuPc 的酞菁染料、例如 ZnOEP、PtOEP 的 porphyrine、或铱 (III) 三 (1-苯基异喹啉) 的。

[0109] 下面参照图 2A-2C 描述。通过上文例如作为实施例 r' ) 给出的三层系统能够实现最不复杂的结构。理论上讲,如果边界表面两侧上包含相同的基质材料,HOMO 和 LUMO 能级在每个边界表面处完美匹配。这意味着无论对于在其经过 LUMO 的路径上的电子或是对于在其经过 HOMO 的路径上的空穴,在有机内部的这种 OLED 中都绝对不存在能级势垒。

[0110] 为了得到 OLED 的低工作电压,两个电荷载流子传输层都被掺杂。这预示着基质材料能够被 p 掺杂和 n 掺杂。能够通过 p 和 n 掺杂的程度设置两种类型电荷载流子类型的平衡,必须为高电流效率而对这两种类型电荷载流子类型的平衡进行平衡。

[0111] 这一结构的最大优点是其简单的工艺。然而,在该情形中,必须设置电荷载流子的平衡。也就是说,这还能够取决于所施加的电压,并由此取决于亮度。必须受到考虑的另一参数是激子扩散长度。如果该长度大到使激子扩散到发射区域之外,这也会降低效率。

[0112] 如果需要,必须引入一个 (见图 2B 和 2C,实施例 o\*)、o' )、p)、p' ) 或者甚至两个 (见实施例 o)、q)、p\*)、q' ) 阻挡层,以限制发射层中的空穴和电子。在该情形中,层 3/3' 和发射层 4 (见图 1) 的 LUMO/HOMO 能级差异作为对于具有非倒装结构的电子 / 空穴的势垒。依此类推,这也适用于倒装结构。这样,电荷载流子聚集在发射层中,这一事实再次产生高效的发光。

[0113] 在 OLED 结构中,有时会在触点和这里描述的层结构之间引入其它层。这些层例如能够用于改善电荷载流子注入,或能够更好地粘结触点与有机层。可以理解,所述的层结构也考虑到这样一种 OLED,其包括额外添加到此处所述叠层的这一类型层。这不仅指有色 OLED 而且指白色 OLED。

[0114] 特别引人注目的是,根据本发明,对用于所谓的“叠层”OLED 中的叠层进行了简化。按通常理解,“pin-叠层”OLED 意味着具有位于彼此顶部上的几个 pin 层系列的 OLED。通过使用单独子 pin-OLED 中的发射性的发射叠层,这些 OLED 实现了高电流效率和颜色混合。特别是对于这些能够由十个及以上层构成的 OLED,每个单层的节省保证了更高的生产产额和更成本优惠的制造。

[0115] 具有红、绿和蓝子像素的全色显示器是 OLED 的重要应用。Pin 结构也用于这些应用中,其尝试以构造结构的方式,借助于掩蔽掩模来仅沉积发射叠层和 / 或发射层,以便获得三种不同颜色的子像素。为三种颜色共同沉积其它层,即例如传输和阻挡层的其它层。然而,这意味着例如如果以这样的方式简化后的 OLED 正好对所有三种颜色起到相同的作用,

则仅能省略电子侧上的阻挡层。利用已获得的知识,现在能够以这样一种方式来具体选择发射体基质:可以为所有三种颜色省略同样的阻挡体。例如,人么可以为所有三种颜色选择主要传输空穴的发射体体基质,随后根据情况来省略电子阻挡层。

[0116] 作为对于已描述的实施例的补充,下文描述了用于实施简化结构的其它范例。这里,SAM被用作p杂质。

[0117] i) 根据实施例 c' ) 的结构范例

[0118] 在ITO上制备红色底部发光OLED,以Spiro-TTB作为空穴传输层的有机基质材料并作为电子阻挡层。在电子侧,实施了非掺杂和Cs-掺杂的BPhen的组合。将反射性铝阴极沉积作为覆盖电极。发射层由发射系统NPD:铱(III)-(2-甲基二苯并[f,h]-喹啉)(乙酰基丙酮酸盐)构成。在图3A和3B中示出特征数据。仅在2,6V处,发出亮度为 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 和效率为 $6.6\text{lm}/\text{W}$ 的光。

[0119] ii) 根据实施例 a' ) 的结构范例

[0120] 对比之前的范例,这里采用Spiro-TAD作为空穴传输层的基质、作为中间层3、和作为发射体染色铱(III)三(1-苯基异喹啉)的基质。与上面的例子类似地生长其它层。在图4A和4B中示出特征数据。在亮度为 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 和工作电压为3,7V时,性能参数达到 $5.7\text{lm}/\text{W}$ 。

[0121] iii) 根据实施例 n) 的结构范例

[0122] 借助于掺杂Cs的BPhen基质来实现电子侧上的均匀过渡,以确保高的n导电性。BPhen还被用作空穴阻挡层并作为绿光发射体Ir(ppy)<sub>3</sub>的基质材料。在p侧上并利用SAM,在透明ITO上沉积p掺杂的Spiro-TTB直到作为限制发射区域中电子的电子阻挡层的这一非掺杂Spiro-TAD被隔开。图5A和5B中示出特性数据。测得陡峭的电流-电压特性曲线。在工作电压为2.75V和性能效率为 $22.2\text{lm}/\text{W}$ 时,得到 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 。

[0123] iv) 根据实施例 o' )、p' )、r' ) 的单独结构的范例

[0124] 红光材料铱(III)三(1-苯基异喹啉)是适合的有机基质材料,其在掺杂受主体以及施主体时表现出增大的导电性。构建了基于该基质材料的三个OLED,即不具有阻挡层的二极管、具有作为电子阻挡层(EB)使用的MeT-TPD的二极管,和在作为空穴阻挡层的4,7-联苯-2,9-二氰基-1,10-菲咯啉(红菲绕啉)中的二极管。Cs用作n杂质。图6和7中示出这些二极管的特性数据。所有样本表现出良好的二极管特性。具有EB的二极管在2.9V时发出了亮度为 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光。清楚显然的是,在使用阻挡层时,二极管的亮度增大。

[0125] 概括来讲,并利用有机层的上述结构,对于在阻挡层和电荷载流子传输层以及发射层之间的界面,构建了一种新的构造选项。以简化的OLED结构为基础,进一步建立了与怎样能够更有效和更容易地制备OLED有关的方法。起始点是为几个层使用相同的有机基质材料,例如作为用于p掺杂的基质材料、电子阻挡体和用于发射层的基质材料。对于此类层结构的制造而言,能够节省必须以公知工艺气相沉积的用于其它基质材料的一个或多个蒸发源。而且,使得能够连续地操作该基质材料的源。首先,基质随着p杂质共同蒸发(空穴传输层的气相沉积)。然后关闭p杂质源的开口并且仅继续蒸发基质(电子阻挡层的气相沉积)。然后开启发射体染色体的开口,并且发射体染色体和基质材料一起共同蒸发(发射层的气相沉积)。该程序节省了为了基质材料而对源进行加热和冷却的时间,并且由于仅

仅为该基质材料使用了一个源而节省了成本。

[0126] 简而言之,本发明是基于这样的知识:在对用于有机 pin 型发光二极管中的电荷载流子传输、电荷载流子阻挡和光发射的有机基质材料的选择和组合进行观察时所需要用的多个标准并不一定会导致这些基质材料必须相对于配对 (pairing) 不同的情形。例如,即使掺杂能力的标准和对于空穴注入到发射层的小势垒的标准是彼此相反的,但是一种并且相同的有机基质材料(例如 Spiro-TAD)除了已知的作为阻挡材料的用途之外,还可被用作空穴传输层的基质材料。这里,例如引入了新型受主体(诸如 SAM),这显著扩展了 p 掺杂基质的类别。特别是,先前专门用作阻挡材料的材料现在也能用作 p 掺杂空穴传输材料。

[0127] 而且已认识到的是,在实施例,对于电荷载流子类型而言,阻挡层的使用并不是必要的,特别当该电荷载流子类型的迁移率以这样的方式超过另一电荷载流子类型时:发射区域被置于远离发射层的相对侧。在该情形中,还可以为发射层选择与这一高迁移率电荷载流子类型的传输层相同的基质材料。例如,即使在现有技术中一直说明具有 Spiro-TAD 的结构,例如在 He 等:Apply. Phys. Lett., Lett., 85(17), 3911(2004) 中,但是在发射层包括例如 TCTA:Ir(ppy)<sub>3</sub> 的情形中,能够省去由例如 Spiro-TAD 构成的电子阻挡层。而且在此情形中,发射层和空穴传输层同样能够由基质材料 Spiro-TAD 构成。这对于十多年来一直为人所知的有机 pin 型发光二极管来说,是令人惊讶的。

[0128] 而且,已获得这样的知识:可以在实施例中使用一种并且相同的材料作为电子和空穴传输层的基质。这里,一方面的两种电荷载流子类型的掺杂能力条件与另一方面的对于电荷载流子注入到发射层中的低势垒条件以及排除激发复合体形成的条件,是相反的。已认识到,可以选择受主体和/或施主体化合物,其强到足以确保电荷载流子注入到红色辐射发射层中。

[0129] 虽然有这样的事实:对于所描述的有机层的结构而言,OLED 的整体结构得到显著简化,但仍制造出了高效率的结构元件。该情形的原因是基于掺杂和发射区域中的有效复合,电荷载流子从电极到有机层结构中的注入并不复杂,并且电荷载流子在传输经过掺杂的传输层时基本上没有损耗。

[0130] 如在上面作出的说明中以及在附图和权利要求中所公开的本发明的特征,无论单独而言,还是以在其各种实施例中实施本发明时的随机组合的形式,均是非常重要的。

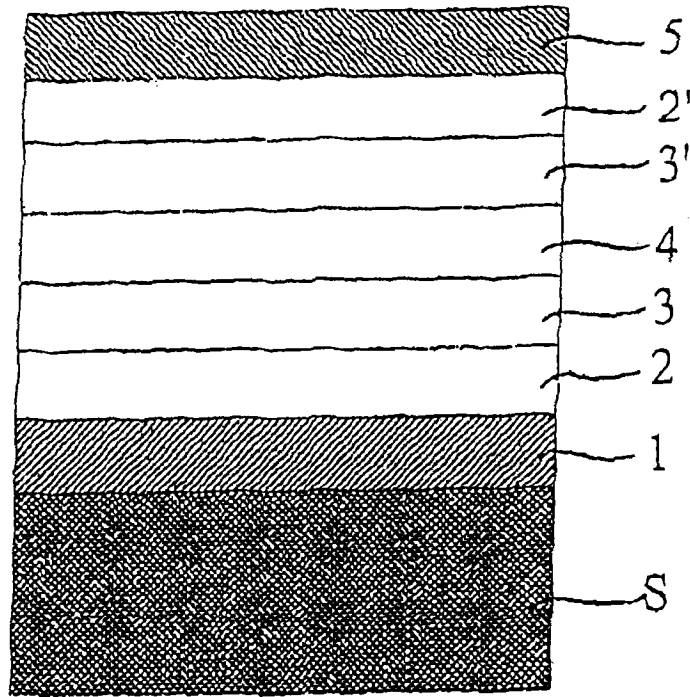


图 1

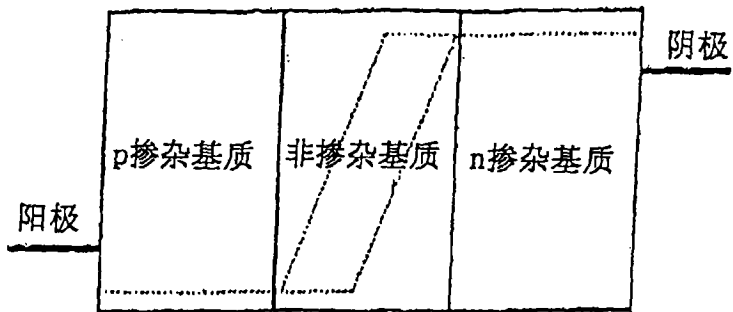


图 2A



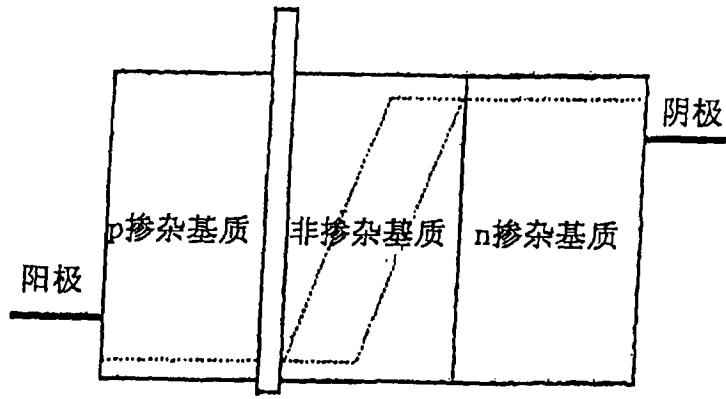


图 2B

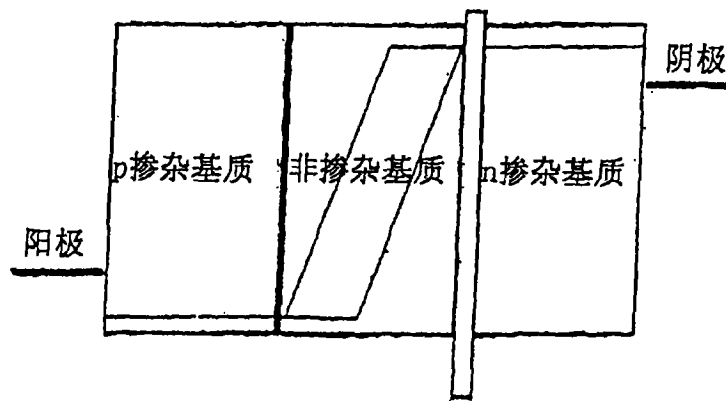


图 2C

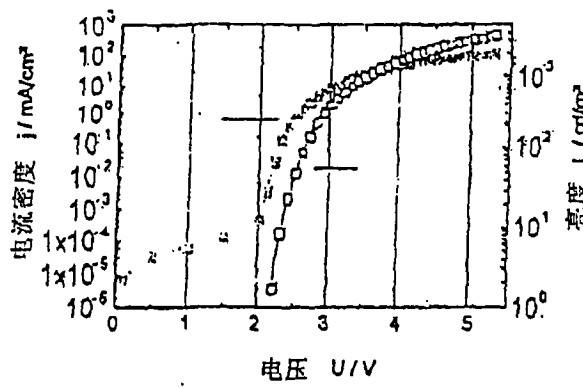


图 3A

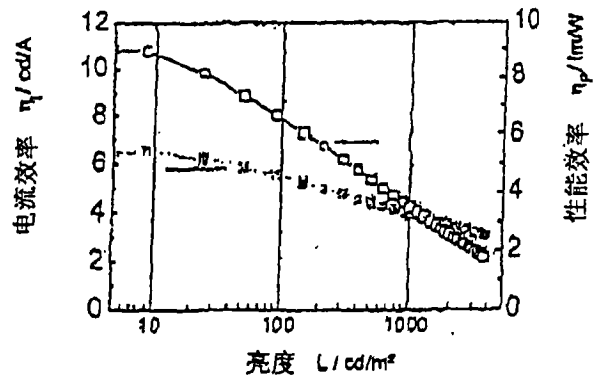


图 3B

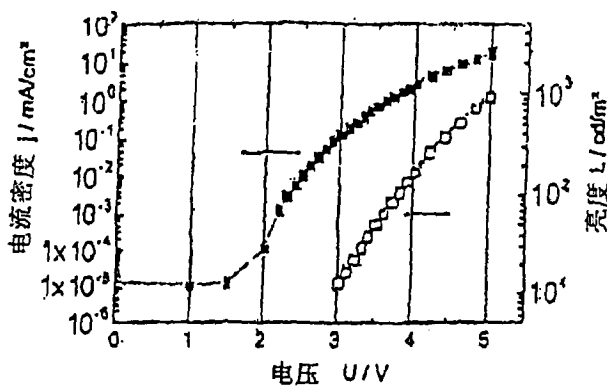


图 4A

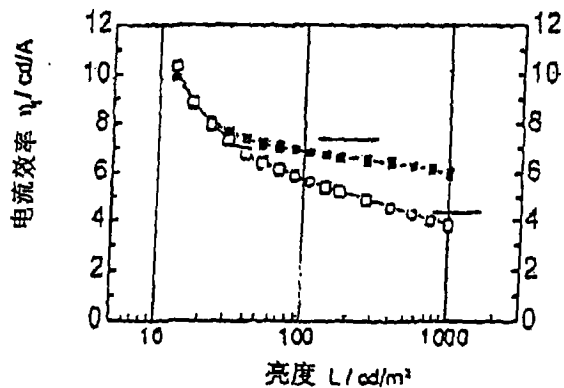


图 4B

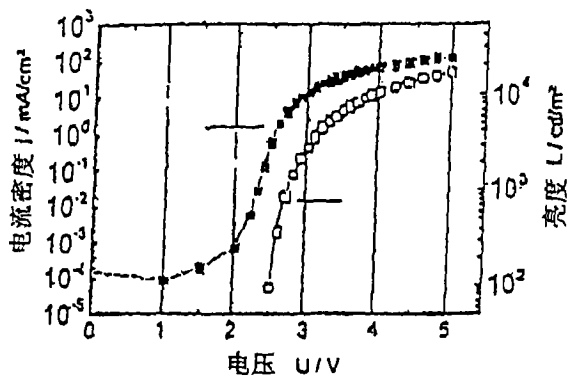


图 5A

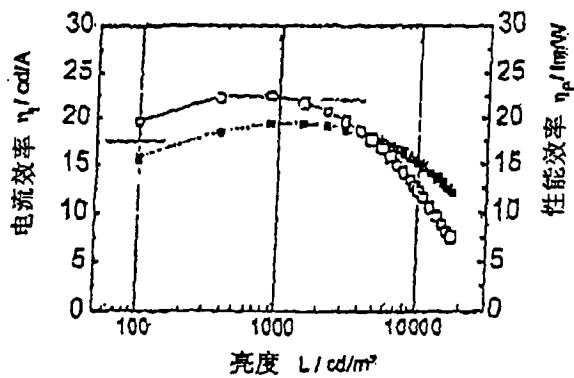


图 5B

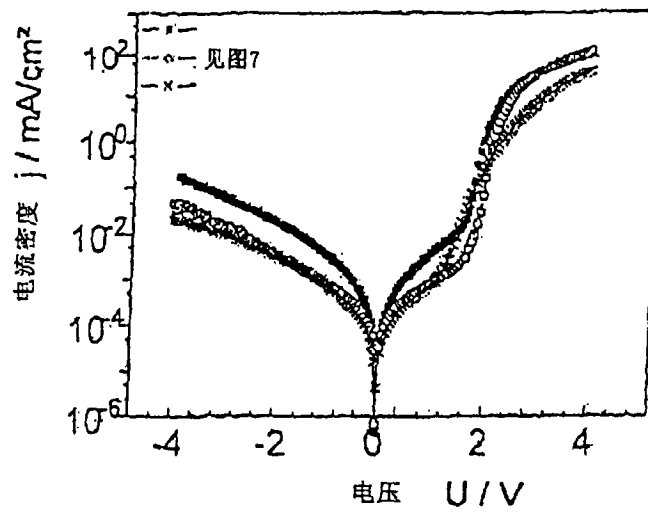


图 6

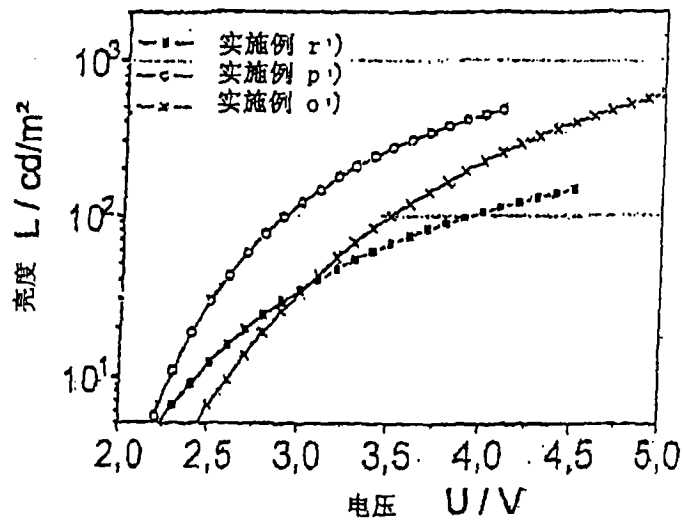


图 7

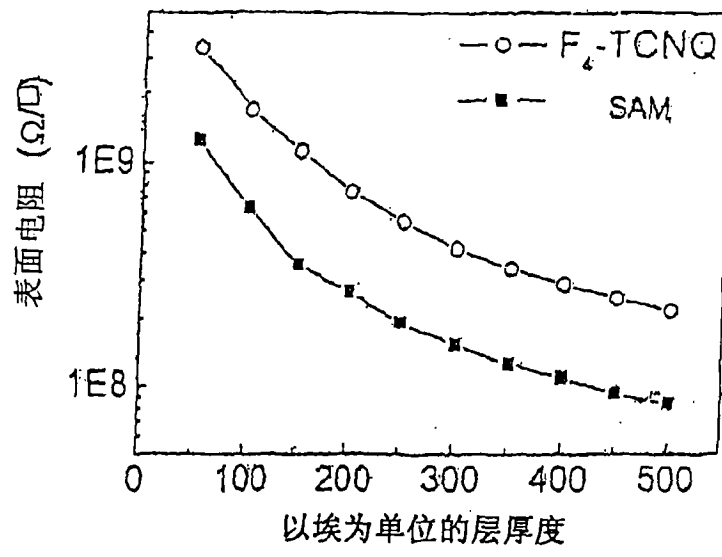


图 8