(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 26 731 T2** 2005.10.06

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 209 952 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 26 731.1**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 002 547.4**
(96) Europäischer Anmeldetag: **16.01.1998**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.05.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **29.09.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.10.2005**

(51) Int Cl.[7]: **H01L 51/20**
C09K 11/06, H05B 33/14

(30) Unionspriorität:
847138 **30.04.1997** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Agilent Technologies, Inc., Palo Alto, Calif., US;
The Dow Chemical Company, Midland, Mich., US

(74) Vertreter:
BOEHMERT & BOEHMERT, 80336 München

(72) Erfinder:
Homer Antoniadis, Mountain View, US; Edmund P. Woo, Midland Michigan 48640, US; Inbasekaran Michael, Midland Michigan 48640, US

(54) Bezeichnung: **Blauemittierende organische LEDs auf Basis von Oxadiazol**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Bereich der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Elektrolumineszenz-Vorrichtungen, und genauer Lichtemittierende Vorrichtungen auf der Grundlage von kleinen organischen Molekülen.

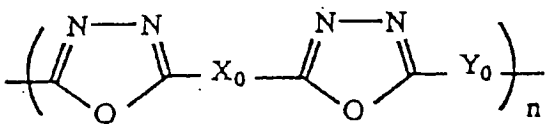
Hintegrund der Erfindung

[0002] Organische Licht-emittierende Dioden (Organic light-emitting diodes, OLEDs) haben das Potential, preisgünstige Alternativen zu LEDs verfügbar zu machen. OLEDs können hergestellt werden, indem die entsprechenden Oberflächen mit dem organischen Material entweder mittels einer Lösung oder unter Verwendung herkömmlicher Vakuumabscheidungstechniken beschichtet werden, und deshalb ist die Anwendung teurer Herstellungssysteme, wie jenen, die in der Herstellung von Halbleiter-Vorrichtungen verwendet werden, nicht erforderlich. Eine einfache OLED kann aus einer Elektrolumineszenz-Schicht konstruiert sein, die zwischen einer Elektronen-Injektionselektrode und einer Löcher-Injektionselektrode eingeschoben ist. Kompliziertere Vorrichtungen wenden Elektronen- und Löchertransportschichten zwischen den oben erwähnten Elektroden und der Elektrolumineszenz-Schicht an.

[0003] Adressierbare Farbanzeigen können aus OLEDs konstruiert sein, falls einzelne OLEDs, die drei Primärfarben aufweisen, entwickelt werden können. Allerdings haben Bestandteile, die eine gemeinsame chemische Struktur aufweisen, die mit einem Farbstoff modifiziert werden kann, um die Primärfarben verfügbar zu machen, und die einen ausreichenden Quantenwirkungsgrad bei niedrigen Betriebsspannungen aufweisen, gefehlt.

[0004] EP 0 622 975 A1 beschreibt eine Elektrolumineszenz-Vorrichtung, die einen dünnen Film aus einem Polyoxadiazol-Derivat umfaßt, das durch die folgende Formel dargestellt wird:

58.343



... (I)

worin jeder Rest X_0 und Y_0 unabhängig eine divalente organische Gruppe darstellt, die ein Silizium umfassen kann, und n eine ganze Zahl von 2 oder größer ist;
der als eine Elektrolumineszenz-Schicht oder eine Ladungs-injizierende Schicht/Transportschicht zwischen Elektroden gebildet ist, wobei mindestens eine davon transparent ist. Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung werden in EP 0 622 975 ebensowenig offenbart wie ihre Verwendung in einer Elektrolumineszenz-Schicht einer OLED.

[0005] Allgemein ist es der Gegenstand der vorliegenden Erfindung, eine verbesserte OLED verfügbar zu machen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist, einen Satz von OLEDs verfügbar zu machen, die beim Konstruieren einer Farbanzeige verwendet werden können.

[0006] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist, eine OLED verfügbar zu machen, die bei niedrigen Betriebsspannungen einen höheren Quantenwirkungsgrad als OLEDs im Stand der Technik verfügbar macht.

[0007] Diese und andere Gegenstände der vorliegenden Erfindung werden demjenigen, der sich auf dem Fachgebiet auskennt, aus der folgenden genauen Beschreibung der Erfindung und der begleitenden Zeichnungen offensichtlich werden.

Kurzfassung der Erfindung

[0008] Die vorliegende Erfindung ist eine organische LED, die eine Kathode, gebildet aus einer ersten Leitschicht, eine Elektrolumineszenz-Schicht, einschließlich einer Oxadiazol-Verbindung, und eine Anode, konstruiert aus einer zweiten Leitschicht, die für Licht, das durch die Elektrolumineszenz-Schicht erzeugt wird, transparent ist, aufweist. In einer Ausführung ist eine Elektronen-Transportschicht zwischen die Anode und die Elektrolumineszenz-Schichten eingeschoben. Andere Ausführungen verwenden eine Löchertransportschicht zwischen der Elektrolumineszenz-Schicht und der Anode, entweder mit oder ohne die Elektronen-Transport-

schicht. In einer Ausführung ist die Anode aus einer Schicht aus Indiumzinnoxid und einer Schicht aus einem Löchertransportmaterial, das an Indiumzinnoxid bindet, konstruiert, und die ein Energieband zwischen dem von Indiumzinnoxid und dem der Löchertransportschicht aufweist.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0009] Fig. 1 ist eine Schnittzeichnung einer LED gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0010] Fig. 2 zeigt die chemische Formel einer Verbindung, die für die Elektrolumineszenz-Schicht verwendet werden kann.

[0011] Fig. 3 zeigt die chemische Formel einer Verbindung, die für die Elektrolumineszenz-Schicht der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann.

[0012] Fig. 4 zeigt die chemische Formel einer Verbindung, die für die Elektronen-Transportschicht der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann.

[0013] Fig. 5-Fig. 6 zeigen die chemischen Formeln von Verbindungen, die für die Löchertransportschicht der vorliegenden Erfindung verwendet werden können.

[0014] Fig. 7-Fig. 8 zeigen die chemischen Formeln von Verbindungen, die zwischen der Löchertransportschicht und einer Anode, die aus Indiumzinnoxid konstruiert ist, verwendet werden können.

Genaue Beschreibung der Erfindung

[0015] Die vorliegende Erfindung kann unter Bezugnahme auf Fig. 1, die eine Schnittzeichnung einer OLED **10** gemäß der vorliegenden Erfindung darstellt, einfacher verstanden werden. Die OLED **10** ist üblicherweise auf einem transparenten Substrat **11** konstruiert. Eine transparente Anode **12** befindet sich auf dem Substrat **11**. Die Anode **12** macht eine Quelle von Löchern verfügbar, die mit den Elektronen, die mittels einer Kathode **16** in die Lumineszenzschicht **14** injiziert werden, kombinieren, verfügbar, um Licht zu erzeugen. Um die Injektion der Elektronen in die Lumineszenzschicht **14** zu erleichtern, wird eine fakultative Elektronen-Transportschicht **15** bei einigen der unten diskutierten Ausführungen verwendet. Ähnlich wird bei einigen der unten diskutierten Ausführungen eine fakultative Löchertransportschicht **13** zwischen die Anode **12** und die Lumineszenzschicht **14** eingeschlossen, um die Injektion von Löchern in die Lumineszenzschicht **14** zu erleichtern. Die verschiedenen Schichten können durch jede einer Vielzahl von herkömmlichen Techniken, wie etwa Spritzguß, Dampfabscheidung, etc. aufgebracht werden.

[0016] Eine Lumineszenzschicht **14**, die eine Oxadiazol-Verbindung, die nicht Teil der vorliegenden Erfindung ist, umfaßt, wird in Fig. 2 gezeigt. Die Lumineszenzschicht **14** ist üblicherweise 100 bis 1000 Å. Bei der in Fig. 2 gezeigten heterozyklischen Verbindung ist X unabhängig bei jedem Auftreten -O-, -S- oder $N(R_5)$. Hier ist R_5 ein C_{1-20}-Hydrocarbyl (was einem heterozyklischen Ring, der ein 1,3,4-Oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol oder 1,2,4-Triazol ist, entspricht). R_1 ist unabhängig bei jedem Auftreten eine C_{1-20}-Alkyl-, -Alkoxy-, -Aryl-, -Aryloxy- oder eine tertiäre Aminogruppe $-N(R_4)_2$, wobei R_4 eine C_{1-20}-Hydrocarbyl-Gruppe ist, die fakultativ durch C_{1-20}-Alkoxy-Gruppen substituiert ist. R_2 ist unabhängig bei jedem Auftreten H oder eine C_{1-20}-Hydrocarbyl-Gruppe, die fakultativ eine oder mehrere -O-, -S- oder $-N(R_6)$-Gruppen enthält, wobei R_6H oder C_{1-10}-Hydrocarbyl ist. R_3 ist unabhängig bei jedem Auftreten eine C_{1-20}-Hydrocarbyl-Gruppe, die fakultativ eine oder mehrere -O-, -S- oder $-N(R_6)$-Gruppen enthält, und Ar_1 ist unabhängig bei jedem Auftreten eine divalente aromatische C_{5-10}-Gruppe.

[0017] Die vorliegende Erfindung beruht auf einer Lumineszenzschicht **14**, die aus einer Lumineszenzschicht, die eine heterozyklische Verbindung mit der in Fig. 3 gezeigten Zusammensetzung umfaßt, konstruiert sein kann. Bei dieser Verbindung sind X, R_1, R_3 und Ar_1 die Gruppen, die früher für die in Fig. 2 gezeigte Verbindung beschrieben wurden.

[0018] Die heterozyklischen Gruppen sind vorzugsweise Oxadiazol oder Triazol, und sind stärker bevorzugt Oxadiazole. Jeder Rest R_1 ist vorzugsweise eine Dimethylamino- oder Diphenylamino-Gruppe. R_2 und R_3 können ein Heteroatom, wie etwa O oder S, oder eine Gruppe der Formel $-NR_4$, wobei R_4H oder C_{1-10}-Hydrocarbyl ist, enthalten. Vorzugsweise enthalten R_2 und R_3 kein Wasserstoffatom, das gemäß des durch Kohler in Jour. Amer. Chem. Soc., Bd. 49, S. 3181 (1927) beschriebenen Zerewitnoff-Tests aktiv ist. Beispiele geeigneter R_2-Gruppen schließen H und C_{1-20}-Alkyl, -Alkoxy-, -Aryl-, -Aryloxy-, -Alkoxyaryl- und Alkylcarbonyloxy-Gruppen

ein. R_2 ist vorzugsweise H. Beispiele geeigneter R_3-Gruppen schließen C_{1-20}-Alkyl-, -Alkoxy-, -Aryl-, -Aryloxy-, -Alkoxyaryl- und -Alkylcarbonyloxy-Gruppen ein. Jeder Rest R_3 ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-Ethylhexyl, n-Octyl und 4-Methoxyphenyl. Beispiele geeigneter Ar_1-Gruppen schließen 1,4-Phenylen, 1,3-Phenylen, 2,6-Napthylen, 1,4-Naphtylen, 4,4'-Biphenylen, 3,5-Oxazolyl, 2,5-Oxadiazolyl, 2,5-Triazolyl, etc. ein. Ar_1 ist vorzugsweise eine Phenylen- oder Naphthylen-Gruppe, und ist stärker bevorzugt eine 1,4- oder eine 1,3-Phenylen-Gruppe.

[0019] Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können durch jedes geeignete Verfahren hergestellt werden. Ein Beispiel eines solchen Verfahrens zum Herstellen von Oxadiazolenthaltenden Verbindungen ist durch Zyklisierung des korrespondierenden Fluorenenthaltenden Bis-Hydrazids. Verfahren zur Zyklisierung von Hydrazid-enthaltenden Verbindungen werden in Hayes et al. in J. Am. Chem. Soc., Bd. 77, S. 1850 (1955) und in Hetzheim und Mockel, Kapitel zu "Recent Advances in 1,3,4-Oxadiazole Chemistry" in Advances in Heterocyclic Chemistry, Bd. 7, S. 183-224 (1966) dargestellt.

[0020] Triazol-enthaltende Verbindungen können hergestellt werden, indem Imidoylchloride mit einem aromatischen Amin zur Reaktion gebracht werden, wie in E. Klingsberg in J. Am. Chem. Soc., Bd. 80, S. 5786-5789 (1958) dargestellt. Imidoylchloride können hergestellt werden, indem Bis-Hydrazide mit PCl_5 zur Reaktion gebracht werden. Thiadiazol-enthaltende Verbindungen können hergestellt werden, indem Bis-Hydrazide mit Phosphorpentasulfid zur Reaktion gebracht werden, wie in Advances in Heterocyclic Chemistry, Bd. 9, S. 169 (1968) dargestellt.

[0021] Bis-Hydrazide können hergestellt werden, indem ein Fluoren-enthaltendes Diacidchlorid mit zwei oder mehreren Äquivalenten eines substituierten aromatischen Hydrazids in einem dipolaren, aprotischen Lösungsmittel, wie etwa N-Methylpyrrolidon (NMP), in Gegenwart einer Base, wie etwa Pyridin oder Triethylamin, zur Reaktion gebracht wird, wie in F. N. Hayes et al. in J. Am. Chem. Soc., Bd. 77. S. 1850-1852 (1955) dargestellt.

[0022] Alternativ kann die Reaktion auch in Abwesenheit der Base durchgeführt werden, wobei das Lösungsmittel, insbesondere NMP, auch als die Base funktioniert, um das Wasserstoffhalogenid, das durch die Reaktion hergestellt wird, abzufangen, wie in A. H. Frazer und F. T. Wallenberger in Journal of Polymer Science: Abschnitt A, Bd. 2, S. 1137-1145 (1964) dargestellt.

[0023] Das Fluoren-enthaltende Diacidchlorid kann aus dem korrespondierenden Diacid durch jede geeignete Technik hergestellt werden, wie etwa beispielsweise indem das Diacid mit Thionylchlorid, Oxalylchlorid oder Phosgen zur Reaktion gebracht wird. Das Fluoren-enthaltende Diacid kann hergestellt werden, indem eine Dihalogenfluoren-Verbindung mit Magnesium zur Reaktion gebracht wird, um ein Di-Grignard-Intermediat zu bilden, das dann mit einem Überschuß an CO_2 behandelt wird, um das gewünschte Diacid zu bilden (Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäuren aus halogenaromatischen Verbindungen werden in Gilman et al. in Organic Synthesis, Collective, Bd. 2, S. 425 (1949) dargestellt.

[0024] Bei der bevorzugten Ausführung der vorliegenden Erfindung ist die Anode **12** vorzugsweise aus einem transparenten Leitfilm mit einer Austrittsarbeit zwischen 4,5 und 5,5 eV konstruiert. Beispiele sind Indiumzinnoxid und Gold. Die Kathode ist vorzugsweise aus einem leitenden Metall mit einer Austrittsarbeit zwischen 2,5 und 4,5 eV konstruiert. Beispiele sind Lithium, Kalzium, Magnesium, Indiumsilber, Aluminium oder Legierungen aus den genannten.

[0025] Wenn Kathode **16** aus Kalzium aufgebaut ist, wird die Vorrichtung Licht im blauen Bereich des Spektrums, jedoch mit einem geringen Quantenwirkungsgrad erzeugen. Allerdings ist ein weniger reaktives Kathodenmaterial bevorzugt. Beispielsweise kann Kathode **16** aus einer Legierung aus Mg/Al, Mg/Ag oder Li/Al konstruiert sein, jedoch ohne Verbesserung des Wirkungsgrads der Vorrichtung. Eine Elektronen-Transportschicht, wie etwa Schicht **15**, wird vorzugsweise verwendet, um den Wirkungsgrad der Elektroneninjektion in die Lumineszenzschicht **14** zu verbessern. Die Elektronen-Transportschicht **15** kann aus jeder Verbindung mit einem Energieband in der Mitte zwischen dem der Kathode **16** und der Lumineszenzschicht **14** konstruiert sein. In der bevorzugten Ausführung der vorliegenden Erfindung umfaßt die Elektronen-Transportschicht **15** eine Schicht aus einer Metall-chelatierten Oxinoid-Verbindung, und am stärksten bevorzugt aus Tris(8-quinolin)Aluminium(Alq_3), dessen Formel in **Fig. 4** gezeigt wird. Die Dicke der Elektronen-Transportschicht **15** beträgt üblicherweise zwischen 50 und 1000 Å.

[0026] Ähnlich verbindet die Löchertransportschicht die Lumineszenzschicht **14** mit Anode **12**. Wenn die Anode **12** aus Indiumzinnoxid konstruiert ist, ist die Löchertransportschicht vorzugsweise aus zwei Schichten konstruiert. Die Schicht **131** verbessert den Wirkungsgrad der Löcherinjektion in die Lumineszenzschicht **14**, in-

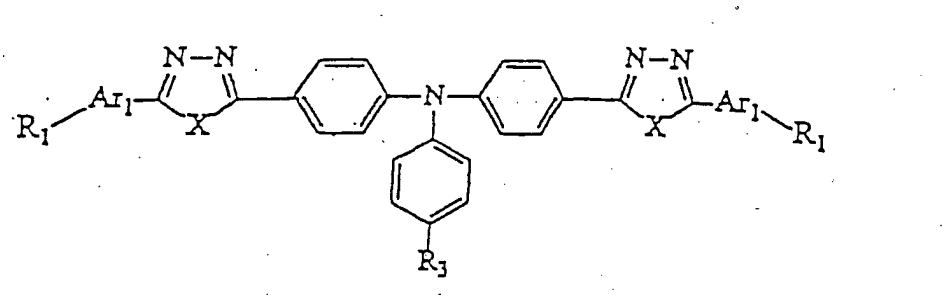
dem ein Material verfügbar gemacht wird, das ein Energieband zwischen dem der Anode **12** und der Lumineszenzschicht **14** aufweist. In der bevorzugten Ausführung der vorliegenden Erfindung umfaßt die Schicht **131** ein aromatisches tertiäres Amin, und am stärksten bevorzugt (N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin) (TPD) oder 4,4'-bis[N-(1-Naphthyl)-N-phenylamino]-biphenyl (NPD), deren Formeln in Fig. 5 bzw. Fig. 6 gezeigt werden.

[0027] zinnoxid bindet und ein Ionisierungspotential zwischen dem von Indiumzinnoxid und Schicht **131** aufweist, verwendet. Bei der bevorzugten Ausführung der vorliegenden Erfindung ist Schicht **132** aus sternförmigen Aminen, und stärker bevorzugt aus 4,4'4''-tris(N-(3-Methoxyphenyl-N-phenylamino]triphenylamin (3MeODATA) konstruiert, dessen chemische Formel in Fig. 7 gezeigt wird. Alternativ ist Schicht **132** aus Porphyrin-Verbindungen konstruiert, und stärker bevorzugt aus Kupferphthalocyanin, dessen chemische Verbindung in Fig. 8 gezeigt wird. Im allgemeinen kann die Schicht **131** als Teil der Anode angesehen werden.

[0028] Verschiedene Modifikationen der vorliegenden Erfindung werden demjenigen, der sich auf dem Fachgebiet auskennt, aus der vorangegangenen Beschreibung und den begleitenden Zeichnungen offensichtlich werden. Dementsprechend soll die vorliegende Erfindung lediglich auf den Gegenstand der folgenden Ansprüche beschränkt werden.

Patentansprüche

1. OLED, die folgendes umfaßt: eine Kathode (**16**), die eine erste leitende Schicht umfaßt; eine Elektrolumineszenzschicht (**14**); und eine Anode (**12**), die eine zweite leitende Schicht umfaßt, wobei die Anode (**12**) für Licht, das durch die Elektrolumineszenzschicht erzeugt wird, durchlässig ist;
worin die Elektrolumineszenzschicht eine Verbindung mit der folgenden Formel umfaßt:



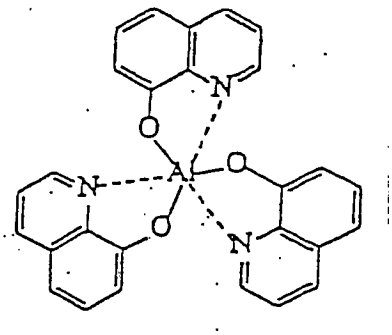
worin X bei jedem Auftreten unabhängig -O-, -S- oder $N(R_5)$ ist, worin R_5 ein C_{1-20}-Kohlenwasserstoffrest ist (welcher der heterozyklischen Gruppe, die ein 1,3,4-Oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol bzw. 1,2,4-Triazol ist, entspricht); R_1 bei jedem Auftreten unabhängig C_{1-20}-Alkyl, -Alkoxy, -Aryl, -Aryloxy oder eine, tertiäre Aminogruppe $N(R_4)_2$ ist, R_3 bei jedem Auftreten unabhängig eine C_{1-20}-Alkyl-, -Alkoxygruppe ist; und Ar_1 bei jedem Auftreten unabhängig eine divalente aromatische C_{5-10}-Gruppe ist, und worin R_4 eine C_{1-20}-Kohlenwasserstoffgruppe ist, die wahlweise mit C_{1-20}-Alkoxygruppen substituiert ist.

2. OLED (**10**) nach Anspruch 1, worin bei jedem Auftreten X-O- ist, Ar_1 1,3-Phenylen ist, R_1 Methoxy ist und R_3 Methyl ist.

3. OLED (**10**) nach einem der Ansprüche 1 bis 2, worin die Kathode (**16**) Mg oder eine Legierung von Mg, Al oder eine Legierung von Mg und Ag oder eine Legierung von Li und Al umfaßt.

4. OLED (**10**) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, die weiterhin eine Elektronentransportschicht (**15**) umfaßt, wobei die Elektronentransportschicht (**15**) zwischen die Kathode (**16**) und die Elektrolumineszenzschicht eingeschoben ist, wobei die Elektronentransportschicht (**15**) eine Verbindung mit einem Energieband zwischen dem der Kathode (**16**) und dem der Elektrolumineszenzschicht umfaßt.

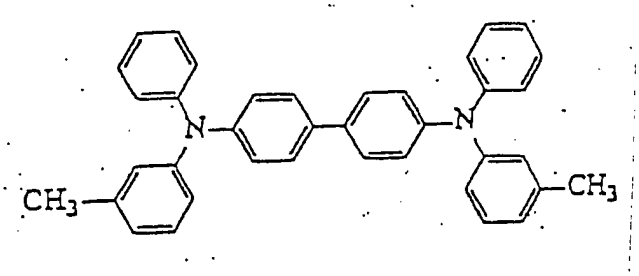
5. OLED (**10**) nach Anspruch 4, worin die Elektronentransportschicht (**15**) eine metallchelatisierte Oxinoidverbindung und am stärksten bevorzugt ein Tris(8-chinolin)aluminium(Alq3) umfaßt, das die folgende Formel aufweist:



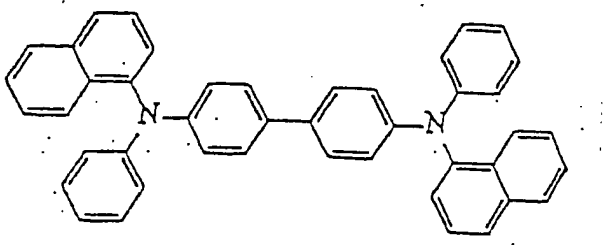
6. OLED (**10**) nach Anspruch 4 oder 5, die weiterhin eine Löchertransportschicht (**13**) umfaßt, wobei die Löchertransportschicht (**13**) zwischen die Elektrolumineszenzschicht (**14**) und die Anode (**12**) eingeschoben ist, wobei die Löchertransportschicht (**13**) eine Verbindung mit einem Energieband zwischen dem der Anode (**12**) und dem der Elektrolumineszenzschicht (**14**) umfaßt.

7. OLED (**10**) nach Anspruch 6, worin die Löchertransportverbindung ein aromatisches tertiäres Amin ist.

8. OLED (**10**) nach einem der Ansprüche 6 oder 7, worin die Löchertransportschicht (**13**) folgendes umfaßt:

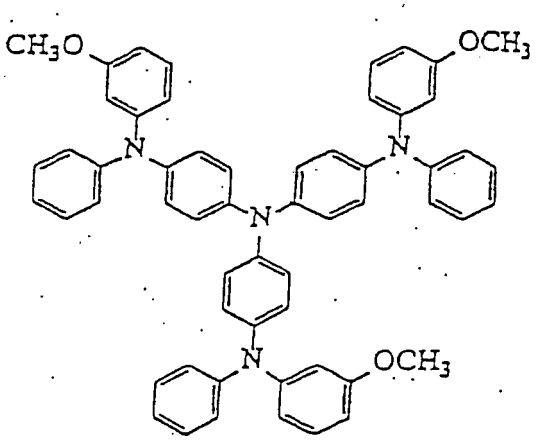


oder

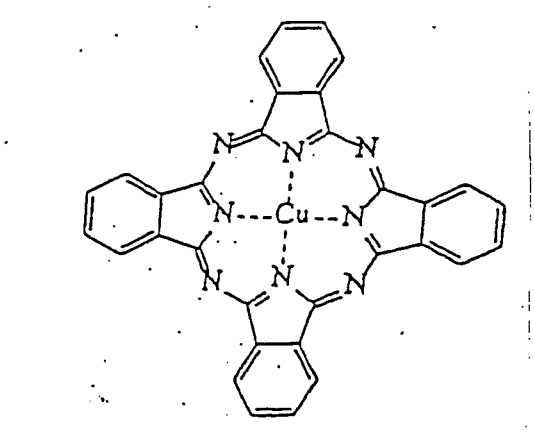


9. OLED (**10**) nach Anspruch 6, worin die Anode (**12**) erste und zweite Anodenschichten umfaßt, wobei die erste Anodenschicht (**12**) Indiumzinnoxid umfaßt und die zweite Anodenschicht (**132**) ein Material umfaßt, das an das Indiumzinnoxid und an die Löchertransportschicht (**131**) bindet, und welche ein Energieband zwischen dem von Indiumzinnoxid und der Löchertransportschicht aufweist, wobei die zweite Anodenschicht zwischen die Löchertransportschicht und die erste Anodenschicht eingeschoben ist.

10. OLED (**10**) nach Anspruch 9, wobei die zweite Anodenschicht (**132**) folgendes umfaßt:



11. OLED (**10**) nach Anspruch 9, wobei die zweite Anodenschicht (**132**) folgendes umfaßt:



Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

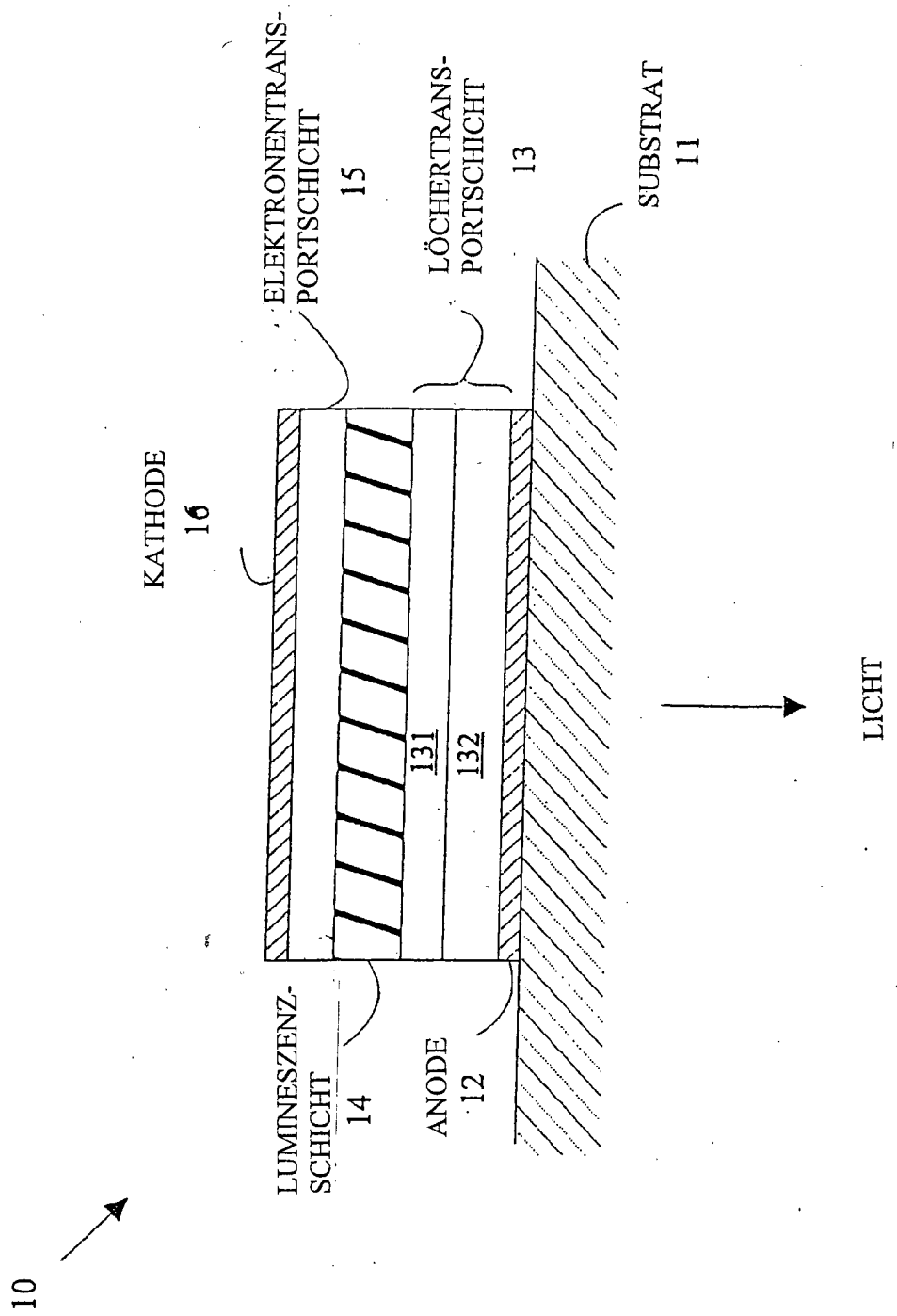


FIG. 1

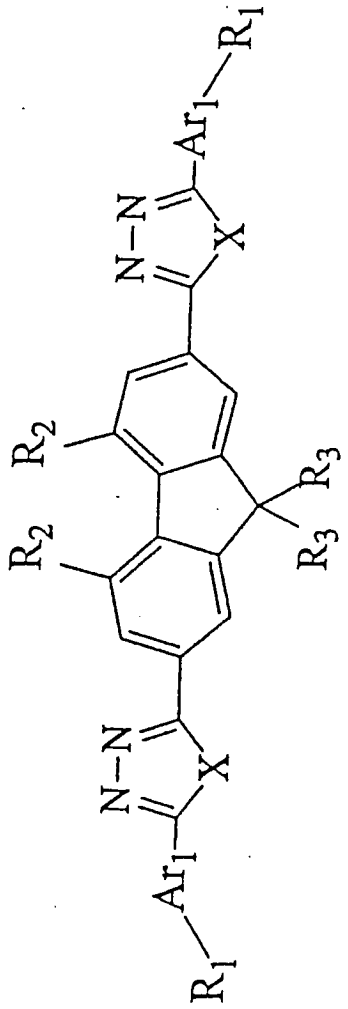


FIG. 2

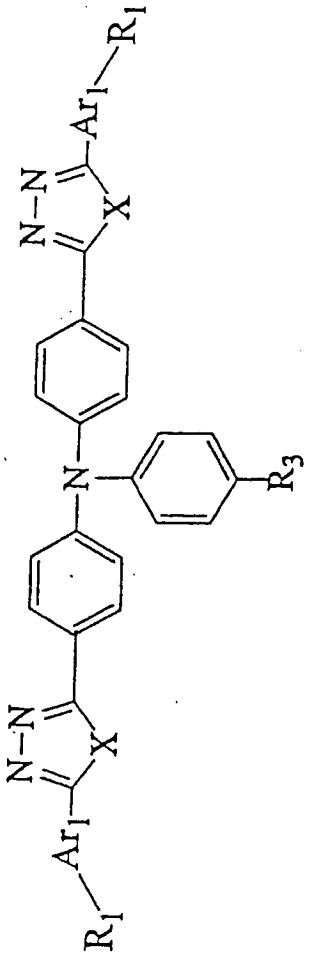


FIG. 3

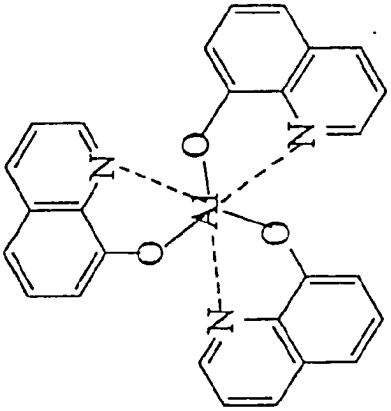


FIG. 4

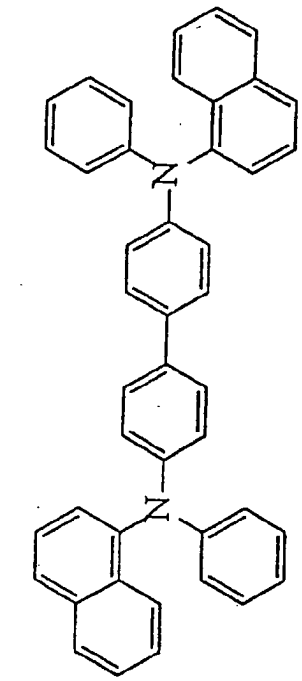


FIG. 6

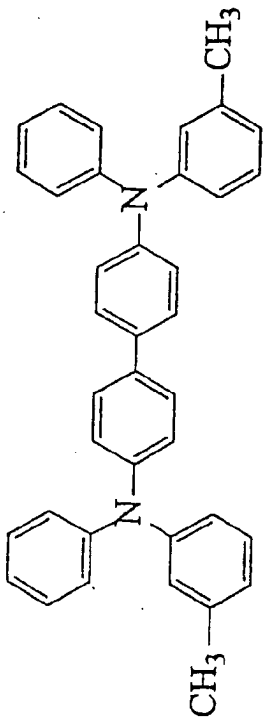


FIG. 5

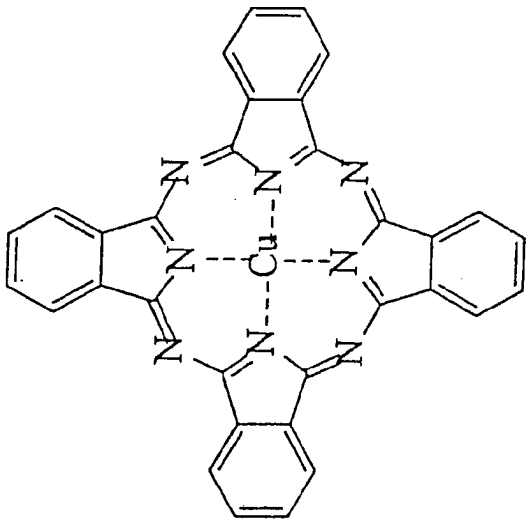


FIG. 8

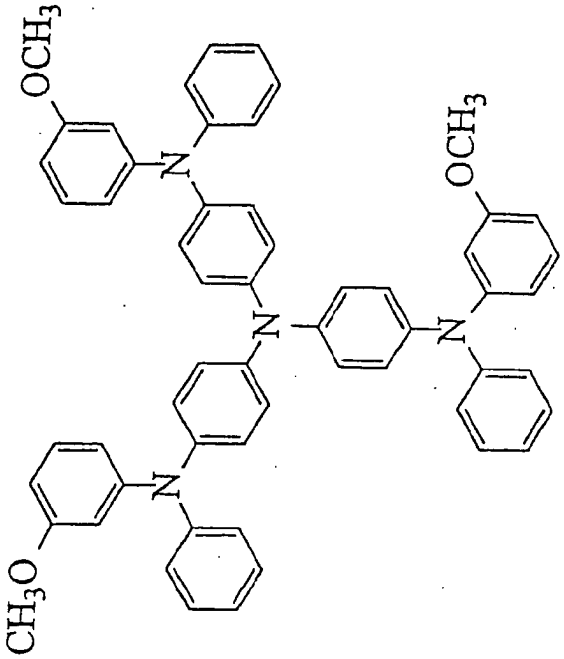


FIG. 7