

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380103762.4

[45] 授权公告日 2008年9月3日

[11] 授权公告号 CN 100415848C

[22] 申请日 2003.11.12

[21] 申请号 200380103762.4

[30] 优先权

[32] 2002.11.21 [33] JP [31] 337623/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/014381 2003.11.12

[87] 国际公布 WO2004/046275 日 2004.6.3

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.20

[73] 专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川

[72] 发明人 中岛晴惠 濑尾哲史 高须贵子

山崎宽子

[56] 参考文献

US20020045063A1 2002.4.18

JP10-53759A 1998.2.24

US6316786B1 2001.11.13

JP200143976A 2001.2.16

审查员 高志纯

[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

代理人 陈昕

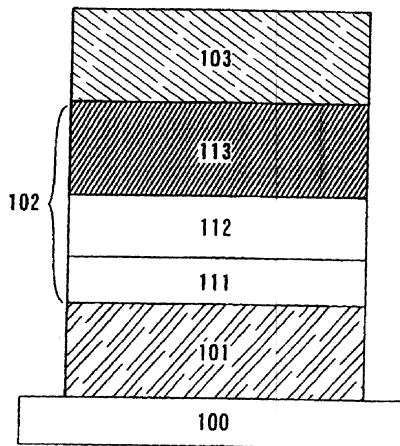
权利要求书4页 说明书24页 附图12页

[54] 发明名称

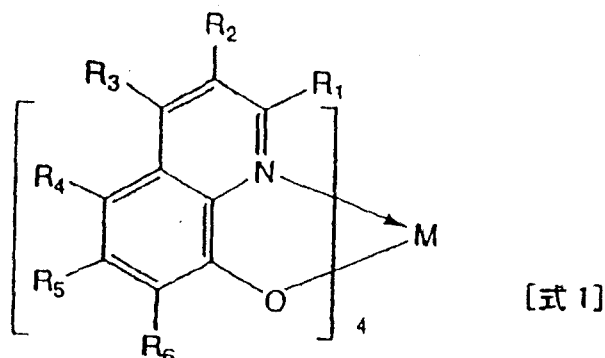
电致发光元件及发光装置

[57] 摘要

本发明提供一种使用了成膜性良好、载流子输送性优良、以固体状态显示发光的材料，并也适于作为主相材料的材料的电致发光元件。在一对电极间具有电致发光层的电致发光元件中，元素周期表第4族金属络合物由于成膜性及载流子输送性优良，并且即使是固体状态也可以获得发光，因此在电致发光层的一部分中使用元素周期表第4族金属络合物形成电致发光元件。而且，元素周期表第4族金属络合物由于与以往的宾相材料相比，发光波长处于长波长侧，因此也可以与红色发光的宾相材料组合，形成发光层。

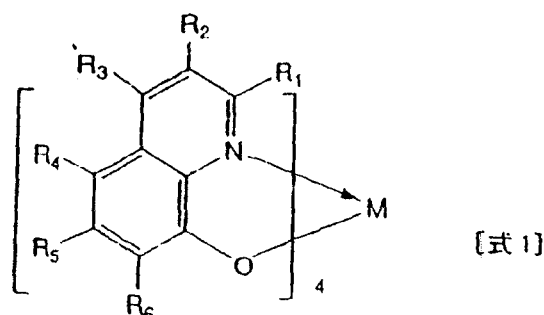


1. 一种电致发光元件，是具有阳极、阴极及电致发光层的电致发光元件，其特征是，所述电致发光层具有包括主相材料和宾相材料的发光层，所述主相材料含有以通式[式 1]表示的元素周期表第 4 族金属络合物，



式中，M 表示元素周期表第 4 族元素，R1~R6 各自独立地表示氢、卤素、氰基、碳数为 1~10 的烷基、碳数为 1~10 的卤代烷基、碳数为 1~10 的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环残基，所述宾相材料的发光波长的极大值处于 580~680nm 的范围。

2. 一种电致发光元件，是具有阳极、阴极及电致发光层的电致发光元件，其特征是，所述电致发光层具有包括主相材料和宾相材料的发光层，所述主相材料含有以通式[式 1]表示的元素周期表第 4 族金属络合物，

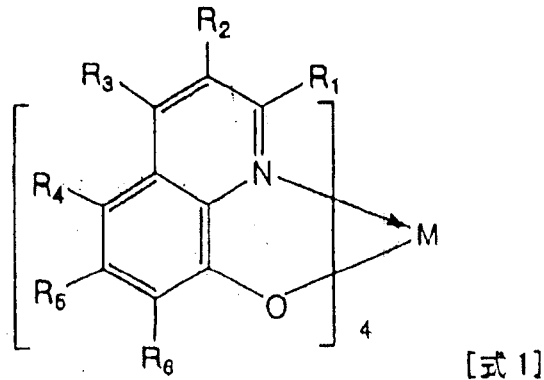


式中，M 表示元素周期表第 4 族元素，R1~R6 各自独立地表示氢、卤素、氰基、碳数为 1~10 的烷基、碳数为 1~10 的卤代烷基、碳数为 1~10 的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环残基，所述宾相材料为显示红色发光的材料。

3. 权利要求 2 所述的电致发光元件，其中，所述电致发光元件发

所述红光。

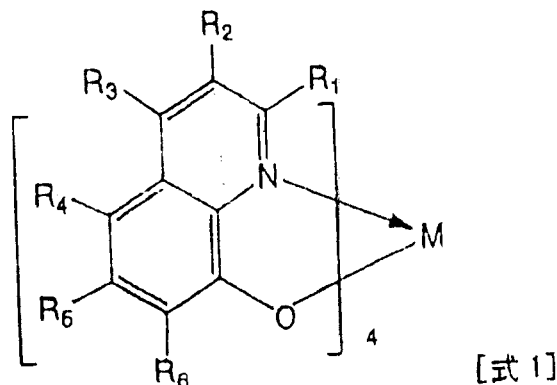
4. 一种电致发光元件，是具有阳极、阴极及电致发光层的电致发光元件，其特征是，所述电致发光层通过层合发蓝色光的第1层、发绿色光的第2层、发红色光的第3层而显示白色发光，所述第2层和第3层有通式[式1]所表示的元素周期表第4族金属络合物，



式中，M表示元素周期表第4族元素，R1~R6各自独立地表示氢、卤素、氰基、碳数为1~10的烷基、碳数为1~10的卤代烷基、碳数为1~10的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环残基。

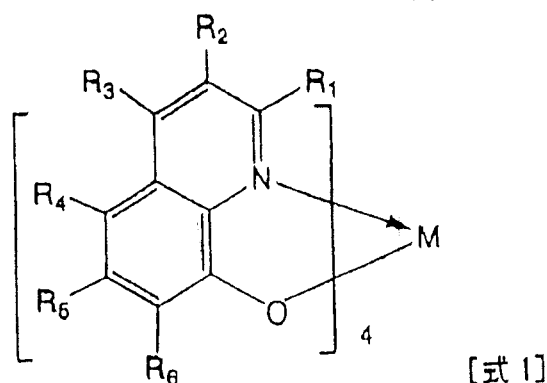
5. 权利要求4所述的电致发光元件，其中，在第2层的通式[式1]表示的元素周期表第4族金属络合物是宾相材料，在第3层的通式[式1]表示的元素周期表第4族金属络合物是主相材料。

6. 电致发光元件，具有阳极、阴极及电致发光层，其特征是，所述电致发光层具有包括DCM1和通式[式1]表示的元素周期表第4族金属络合物的发光层，其中DCM1作为宾相材料，通式[式1]表示的元素周期表第4族金属络合物作为主相材料，



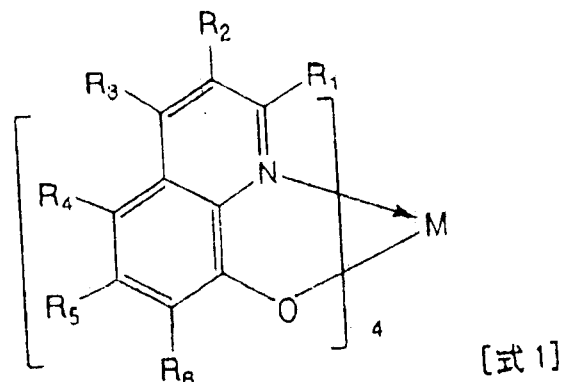
式中，M表示元素周期表第4族元素，R1~R6各自独立地表示氢、卤素、氰基、碳数为1~10的烷基、碳数为1~10的卤代烷基、碳数为1~10的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环残基。

7. 电致发光元件，具有阳极、阴极及电致发光层，其特征是，所述电致发光层具有包括DCM2和通式[式1]表示的元素周期表第4族金属络合物的发光层，其中DCM2作为宾相材料，通式[式1]表示的元素周期表第4族金属络合物作为主相材料，



式中，M表示元素周期表第4族元素，R1~R6各自独立地表示氢、卤素、氰基、碳数为1~10的烷基、碳数为1~10的卤代烷基、碳数为1~10的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环残基。

8. 电致发光元件，具有阳极、阴极及电致发光层，其特征是，所述电致发光层具有包括DCJT和通式[式1]表示的元素周期表第4族金属络合物的发光层，其中DCJT作为宾相材料，通式[式1]表示的元素周期表第4族金属络合物作为主相材料，



式中，M表示元素周期表第4族元素，R1~R6各自独立地表示氢、

卤素、氟基、碳数为1~10的烷基、碳数为1~10的卤代烷基、碳数为1~10的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环残基。

9. 权利要求1~8的任一项所述的电致发光元件，其中，所述电致发光元件内藏于发光装置。

10. 权利要求6~8的任一项所述的电致发光元件，其中，所述电致发光元件发红光。

11. 权利要求6~8的任一项所述的电致发光元件，其中，所述实相材料的发光波长的极大值处于580~680nm的范围。

12. 权利要求6~8的任一项所述的电致发光元件，其中，所述实相材料发红光。

电致发光元件及发光装置

技术领域

本发明涉及一种在被夹隔在一对电极间而形成的电致发光层中使用了金属络合物的电致发光元件。

背景技术

将具有薄型轻量、高速响应性、直流低电压驱动等特征的材料作为发光体使用的电致发光元件被期待用于下一代的平板显示器中。另外，将电致发光元件配置为矩阵状的发光装置与以往的液晶显示装置相比，可以说在视角宽、识认性优良方面具有优越性。

电致发光元件的发光机理为，通过在一对电极间夹持电致发光层而施加电压，从阴极注入的电子及从阳极注入的空穴在电致发光层中的发光中心复合而形成分子激子，在该分子激子回到基态时放出能量而发光。在激发状态中已知单重线激发和三重线激发，认为发光经过任意一个激发状态都可以发生。

而且，对于决定电致发光元件的发光颜色的发光性的材料，迄今为止虽然进行了各种各样的研究，但是其中特别是从成膜时可以被凝聚地成膜这一点考虑，优选成膜性良好、载流子输送性优良并且以固体状态显示发光的材料。

另外，对于发光颜色，在使用将这些材料自身所单独具有的颜色 的情况下，使用将所述的材料作为主相材料，通过向其中掺杂宾相材料（也称为掺杂剂材料）而获得所需的发光颜色的方法（所谓的掺杂法）。

在使用掺杂法的情况下，如果在一种主相材料中掺杂不同的宾相材料，则具有可以获得不同的发光颜色的优点。掺杂法中，由于可以抑制发光分子的浓度消光，获得高亮度、高效率，因此在使容易发生

浓度消光的红色发光材料发光时是特别有效的方法。但是，现实情况是，适于作为主相材料使用的材料很少。

在主相材料和宾相材料的关系中，有宾相材料的 HOMO-LUMO 能级必须位于主相材料的 HOMO-LUMO 能级的间隙内的基本条件，另外，为了有效地进行能量移动，最好主相的最大发光波长比宾相的最大吸收波长更近。

但是，在使用现有的主相材料获得红色发光的情况下，由于红色发光的宾相材料和该主相材料的能级间隙大，因此就会产生无法有效地进行从主相材料向宾相材料的能量移动的问题。

例如已有如下的报告(例如参照左藤佳晴, Molecular Electronic and Bioelectronics, 86-99 (2000)。(文献 1))，三(8-喹啉醇)化铝(トリス(8-キノリノラト)アルミニウム，以下表示为 Alq₃) 由于即使是固体也会发光，在电子输送性方面优良，成膜性或膜质也良好，因此可以被作为主相材料很好地使用。但是，当与红色发光的宾相材料共蒸镀而形成发光层时，由于 Alq₃ 的最大荧光波长 (λ_{max}) 为 530~540nm，与之相对，红色发光的宾相材料的最大荧光波长为 560~680nm，因此不会顺利地产生能量的移动，不仅不会产生来自宾相材料的发光，而且也不会产生来自主相材料的发光，难以获得颜色纯度良好的红色发光。

另外，作为解决此种问题的方法，已有如下的报告(例如参照 Yuji Hamada, Hiroshi Kanno, Tsuyoshi Tsujioka, Hisakazu Takahashi and Tatsuro Usuki., "Red organic light-emitting diodes using an emitting assist dopant", Applied Physics Letters, vol. 75, No. 12, 1682-1684 (1999)。(文献 2))，由于通过掺杂在作为主相材料的 Alq₃ 的最大荧光波长和红色发光的宾相材料(例如 DCM2) 的最大荧光波长之间具有最大荧光波长的辅助材料(例如红荧烯)，从主相材料的能量移动就可以借助辅助材料而顺利地向宾相材料进行，从而从宾相材料中有效地仅取出红色发光。

但是，当如此使用的材料变多时，就会有在共蒸镀时难以控制或

材料的损失变多的问题，因而期待进一步的改良。

发明内容

所以，本发明的目的在于，提供从成膜时可以被凝聚地成膜这一点考虑，成膜性良好、载流子输送性优良、以固体状态显示发光的材料，并也适于作为主相材料使用的材料的电致发光元件。

另外，其目的在于，提供在作为主相材料使用的情况下，特别是在宾相材料的最大吸收波长位于长波长侧的红色发光的情况下，使用了适于使能量相对于红色发光的宾相材料有效地移动的材料的电致发光元件。

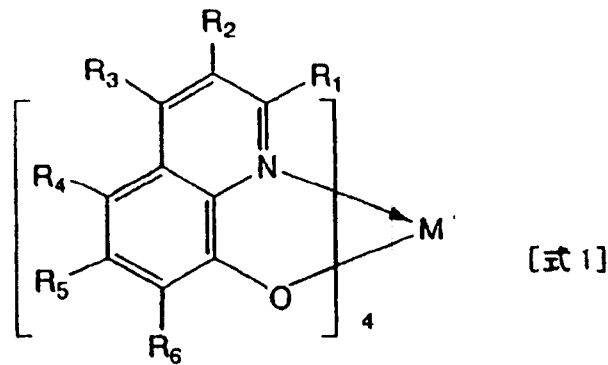
本发明人等发现，元素周期表第4族金属络合物如上所述，成膜性及载流子输送性优良，并且即使是固体状态也可以发光。所以提出如下方案，在一对电极间具有电致发光层的电致发光元件中，在电致发光层中使用元素周期表第4族金属络合物。

而且，元素周期表第4族金属络合物虽然由于具有发光性，以单层膜使用也可以形成电致发光层，但是与以往的主相材料（Alq₃等）相比，由于发光波长处于长波长侧，因此在与红色发光的宾相材料组合使用的情况下，由于可以缓解特别会成为问题的能量间隙，因此在作为主相材料使用，与宾相材料组合而形成电致发光层的情况下，特别适用。

即，其特征是，该情况下，作为公知的宾相材料，使用显示红色发光，优选发光波长的极大值为580~680nm的材料。

另外，在元素周期表第4族金属络合物中，为了使形成络合物的二啮配位体进行4配位，优选中心金属为8配位。所以，中心金属在属于元素周期表第4族的金属当中，也优选为像锆（Zr）、铪（Hf）那样离子半径大的金属。

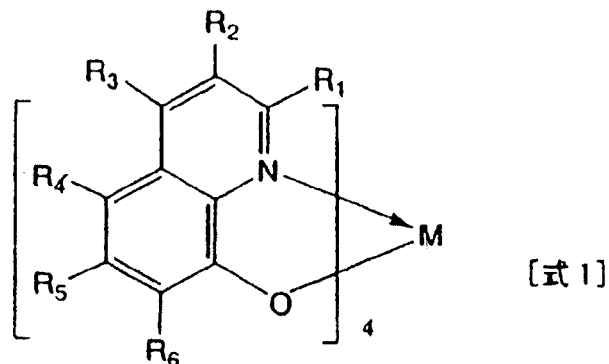
根据以上叙述，本发明的构成是一种电致发光元件，是至少具有阳极、阴极及电致发光层的电致发光元件，其特征是，所述电致发光层含有以通式[式1]表示的元素周期表第4族金属络合物。



(式中，M表示元素周期表第4族元素，R1~R6各自独立地表示氢、卤素、氰基、烷基（其中碳数为1~10）、卤代烷基（其中碳数为1~10）、烷氧基（其中碳数为1~10）、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环残基。)

而且，是在所述构成中，具有如下特征的电致发光元件，即，所述电致发光层具有叠层构造，显示白色发光。

另外，本发明的其他的构成是一种电致发光元件，是至少具有阳极、阴极及电致发光层的电致发光元件，其特征是，所述电致发光层包括以通式[式1]表示的元素周期表第4族金属络合物。



(式中，M表示元素周期表第4族元素，R1~R6各自独立地表示氢、卤素、氰基、烷基（其中碳数为1~10）、卤代烷基（其中碳数为1~10）、烷氧基（其中碳数为1~10）、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环残基。)

而且，是在所述构成中，具有如下特征的电致发光元件，即，所述发光层含有以通式[式1]表示的元素周期表第4族金属络合物及其相材料。

在本发明中,通过在一部分中使用元素周期表第4族金属络合物,就可以提供元件特性优良的电致发光元件。特别是,由于元素周期表第4族金属络合物的发光波长与以往的材料相比处于长波长侧,因此通过作为红色发光的发光层的主相材料使用,由于可以有效地进行相对于红色发光的宾相材料的能量移动,因此就可以提高电致发光元件的发光效率。

附图说明

图1是说明实施方式1的电致发光元件的元件构造的图。

图2是说明实施方式2的电致发光元件的元件构造的图。

图3是说明实施方式3的电致发光元件的元件构造的图。

图4是说明实施例2的电致发光元件的元件构造的图。

图5是说明实施例3的电致发光元件的元件构造的图。

图6是说明实施例4的电致发光元件的元件构造的图。

图7是说明实施例5的电致发光元件的元件构造的图。

图8A和图8B是表示Zr络合物及使用了它的电致发光元件的(PL、EL)光谱的图表。

图9A和图9B是对发光装置进行说明的图。

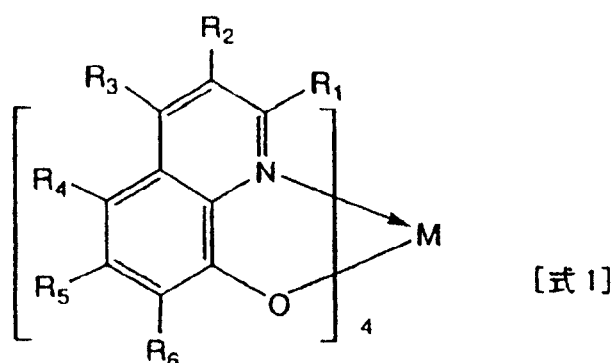
图10A-图10G是对电子装置进行说明的图。

图11A和图11B是表示Zr络合物的甲醇溶液中的PL光谱的图表。

图12A和图12B是表示Hf络合物的甲醇溶液中的PL光谱的图表。

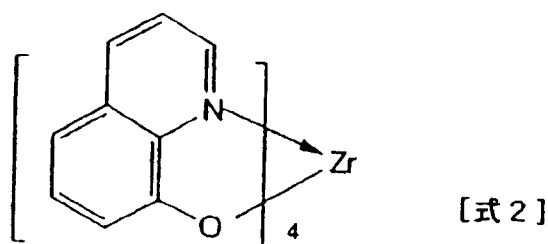
具体实施方式

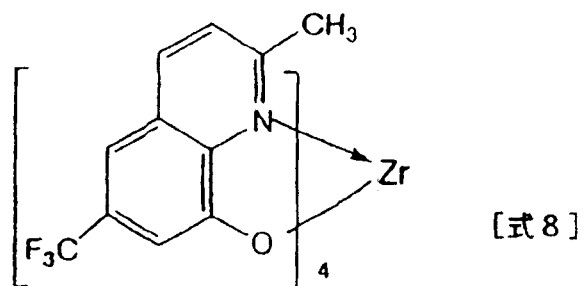
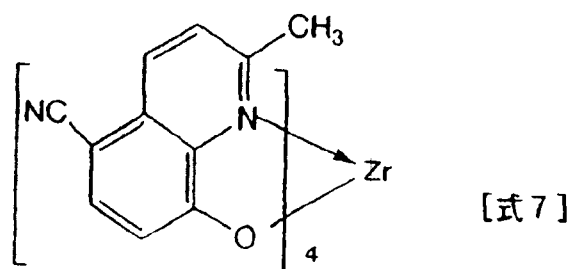
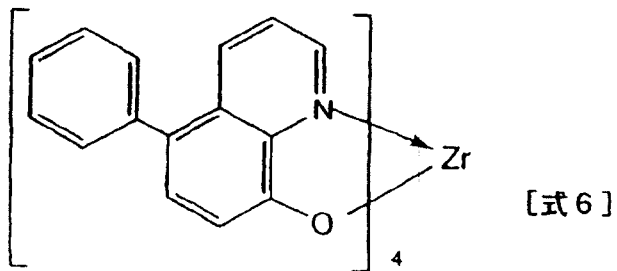
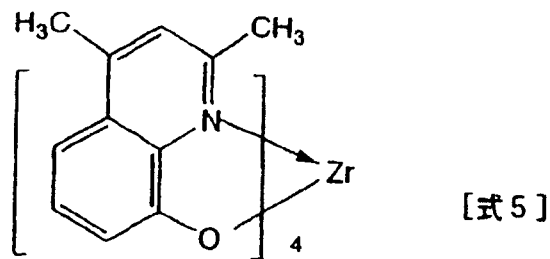
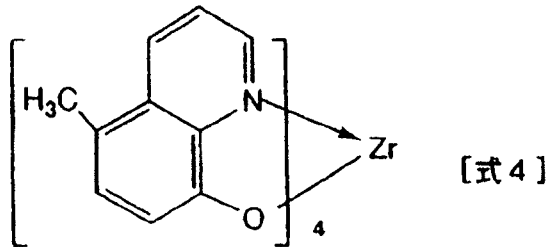
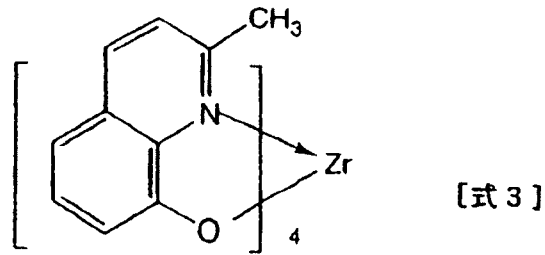
本发明的电致发光元件基本上说,是在一对电极(阳极及阴极)之间夹持了含有所述的元素周期表第4族金属络合物(表示在通式[式1]中)的电致发光层(空穴注入层、空穴输送层、发光层、屏蔽层、电子输送层、电子注入层)的元件构成。

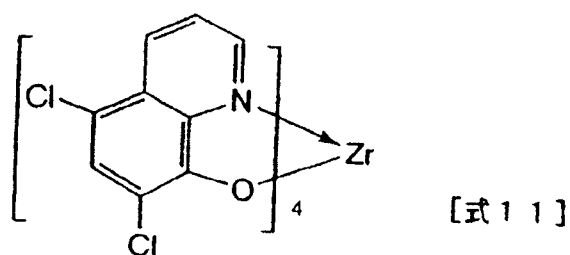
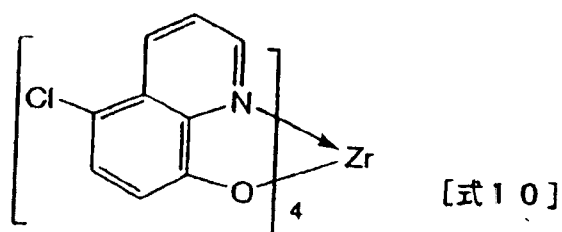
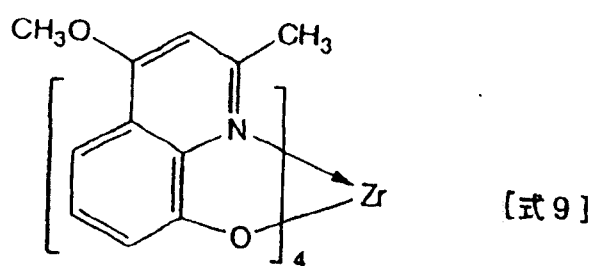


(式中，M表示元素周期表第4族元素，R1~R6各自独立地表示氢、卤素、氰基、烷基（其中碳数为1~10）、卤代烷基（其中碳数为1~10）、烷氧基（其中碳数为1~10）、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环残基。)

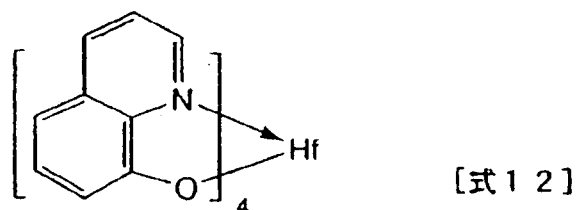
而且，通式[式 1]中所示的金属络合物是以属于元素周期表第4族的金属（Zr、Hf）为中心金属的络合物，具体来说，是在电致发光层中包括通过化学式[式 2]、通式[式 1]中所示的8-喹啉酚的2位（R1）中导入甲基而得的化学式[式 3]、通过在8-喹啉酚的5位（R4）中导入甲基而得的化学式[式 4]、通过在8-喹啉酚的2位（R1）和4位（R3）中导入甲基而得的化学式[式 5]、通过在8-喹啉酚的5位（R4）中导入苯基而得的化学式[式 6]、通过在8-喹啉酚的2位（R1）中导入甲基、在5位（R4）中导入氰基而得的化学式[式 7]、通过在8-喹啉酚的2位（R1）中导入甲基、在6位（R5）中导入三氟甲基而得的化学式[式 8]、通过在8-喹啉酚的2位（R1）中导入甲基、在4位（R3）中导入甲氧基而得的化学式[式 9]、通过在8-喹啉酚的5位（R4）中导入氟而得的化学式[式 10]、通过在8-喹啉酚的5位（R4）和7位（R6）中分别导入氟而得的化学式[式 11]所示的金属络合物的构成。







而且，在化学式[式2]~[式11]中，虽然对于中心金属为Zr的情况进行了表示，但是也包括将化学式[式2]~[式11]的中心金属设为Hf的相同的构造（例如化学式[式12]）的情况。



另外，作为电致发光层中所使用的元素周期表第4族金属络合物以外的材料，可以使用公知的材料，也可以使用低分子类材料及高分子类材料的任意一种。而且，在形成发光层的材料中，不仅包括仅由有机化合物材料构成的材料，也包括在一部分中含有无机化合物的构

成。

而且,在本发明中,是具有阳极/空穴注入层/发光层/电子输送层/阴极、阳极/空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子输送层/阴极、阳极/空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子输送层/电子注入层/阴极、阳极/空穴注入层/空穴输送层/发光层/空穴屏蔽层/电子输送层/阴极、阳极/空穴注入层/空穴输送层/发光层/空穴屏蔽层/电子输送层/电子注入层/阴极等构成的电致发光元件,其特征是,在发光层中使用所述元素周期表第4族金属络合物。

下面将对本发明的实施方式进行详细说明。

(实施方式1)

本实施方式1中,使用图1对将元素周期表第4族金属络合物以单体使用而形成发光层的情况的电致发光元件的元件构成进行说明。

图1中,具有在基板100上形成第1电极101,在第1电极101上形成电致发光层102,在其上形成了第2电极103的构造。

需说明的是,这里作为基板100中所使用的材料,只要是以往的电致发光元件中所使用的即可,例如可以使用由玻璃、石英、透明塑料等制成的材料。

另外,本实施方式1的第1电极101作为阳极发挥作用,第2电极103作为阴极发挥作用。

即,第1电极101由阳极材料制成,作为在这里可以使用的阳极材料,最好使用功函数大(功函数在4.0eV以上)的金属、合金、电传导性化合物及它们的混合物等。而且,作为阳极材料的具体例,除了ITO(indium tin oxide)、在氧化铟中混合了2~20[%]的氧化锌(ZnO)的IZO(indium zinc oxide)以外,可以使用金(Au)、白金(Pt)、镍(Ni)、钨(W)、铬(Cr)、钼(Mo)、铁(Fe)、钴(Co)、铜(Cu)、钯(Pd)或金属材料的氮化物(TiN)等。

另一方面,作为在第2电极103的形成中所使用的阴极材料,最好使用功函数小(功函数在3.8eV以下)的金属、合金、电传导性化合物及它们的混合物等。而且,作为阴极材料的具体例,虽然除了属

于元素周期表的第1族或第2族的元素、即Li或Cs等碱金属及Mg、Ca、Sr等碱土类金属及包含它们的合金(Mg: Ag、Al: Li)或化合物(LiF、CsF、CaF₂)以外,可以使用包括稀土类金属的过渡金属来形成,但是也可以利用Al、Ag、ITO等与金属(包括合金)的叠层来形成。

而且,所述的阳极材料及阴极材料通过利用蒸镀法、溅射法等来形成薄膜,分别形成第1电极101及第2电极103。膜厚优选设为10~500nm。

另外,在本发明的电致发光元件中,形成如下的构成,即,形成利用电致发光层中的载流子的复合产生的光被从第1电极101或第2电极103的一方或双方向外部射出的构成。即,在使光从第1电极101中射出的情况下,用透光性的材料形成第1电极101,在使光从第2电极103侧射出的情况下,用透光性的材料形成第2电极103。

另外,虽然电致发光层102通过层叠多层来形成,但在本实施方式1中,通过层叠空穴注入层111、空穴输送层112及电子输送性发光层113来形成。

在该情况下作为在形成空穴注入层111时所使用的空穴注入性材料,如果是有机化合物,则卟啉类的化合物有效,可以使用酞菁染料(以下表示为H₂-Pc)、铜酞菁(以下表示为Cu-Pc)等。另外,也有在导电性高分子化合物中实施了化学掺杂的材料,也可以使用掺杂了聚苯乙烯磺酸(以下表示为PSS)的聚乙烯二氧噻吩(以下表示为PEDOT)、聚苯胺、聚乙烯基吡啶(以下表示为PVK)等。

另外,作为在形成空穴输送层112时使用的空穴输送性材料,芳族胺类(即具有苯环-氮的键的物质)的化合物是合适的。作为被广泛使用的材料,例如除了TPD以外,可以举出作为其衍生物的4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]-联苯(以下表示为 α -NPD)、4,4',4''-三(N,N-二苯基-氨基)-三苯基胺(以下表示为TDATA)、4,4',4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基-氨基]-三苯基胺(以下表示为MTDATA)等星爆式(star burst)型芳族胺化合物。

另外，作为形成电子输送性发光层 113 的材料，使用前面以通式 [式 1] 表示的元素周期表第 4 族金属络合物，具体来说，使用以化学式 [式 2] ~ [式 12] 表示的元素周期表第 4 族金属络合物。而且，中心金属优选 Zr、Hf。

本实施方式 1 中，是以在电子输送性发光层 113 中使用成膜性、载流子输送性优良并且以固体状态显示发光的元素周期表第 4 族金属络合物为特征，以由单体获得的发光为发光色的发光元件。

(实施方式 2)

本实施方式 2 中，使用图 2 对电致发光层中所含的发光层由成为主相材料的元素周期表第 4 族金属络合物和宾相材料形成的情况的电致发光元件进行说明。另外，本实施方式 2 中所示的构造虽然与实施方式 1 中所示的构造类似，但是电子输送性发光层 213 具有由元素周期表第 4 族金属络合物构成的部分和利用宾相材料的共蒸镀形成的掺杂层 214，在这一点上不同。

而且，对于基板、第 1 电极、第 2 电极，由于可以使用与实施方式 1 相同的材料，同样地形成，因此使用相同的符号，将说明省略。另外，对于电致发光层 202，由于除了电子输送性发光层 213 的构成不同以外，与实施方式 1 相同，因此使用与图 1 相同的符号，将说明省略。

电子输送性发光层 213 在与空穴输送层 112 接触的一侧的一部分上形成有掺杂层 214。

这里，电子输送性发光层 213 是由前面以通式 [式 1] 表示的元素周期表第 4 族金属络合物，具体来说，由以化学式 [式 2] ~ [式 12] 表示的元素周期表第 4 族金属络合物形成，掺杂层 214 通过将元素周期表第 4 族金属络合物和宾相材料共蒸镀而形成。而且，优选中心金属为 Zr、Hf。

另外，作为宾相材料可以使用公知的材料，具体来说，可以使用 DCM1、DCM2、DCJT、噻吡酮、二乙基噻吡酮 (DEQ)、红荧烯、紫荧烯、DPT、Co-6、PMDFB、BTX、ABTX 等。

在本实施方式2中,是以在电子输送性发光层213中,使用元素周期表第4族金属络合物作为主相材料为特征,通过使能量从主相材料向宾相材料移动,将由宾相材料获得的发光作为发光色的发光元件。

而且,本实施方式2中,作为主相材料的元素周期表第4族金属络合物由于与以往的主相材料(Alq_3 等)相比,发光波长处于长波长侧,因此特别是在与红色发光的宾相材料(例如DCM1、DCM2、DCJT)组合使用的情况下可以有效地获得发光。

(实施方式3)

本实施方式3中,使用图3对电致发光层中所含的发光层由作为主相材料是元素周期表第4族金属络合物和宾相材料形成的情况的电致发光元件进行说明。而且,本实施方式3中所示的构造的特征是,发光层313利用主相材料和宾相材料的共蒸镀形成,另外,在发光层313和第2电极103之间具有电子输送层314。

而且,对于基板、第1电极、第2电极,由于可以使用与实施方式1相同的材料,同样地形成,因此使用相同的符号,将说明省略。另外,对于电致发光层302,由于除了发光层313及电子输送层314的构成不同以外,与实施方式1相同,因此使用与图1相同的符号,将说明省略。

这里,发光层313是前面以通式[式1]表示的元素周期表第4族金属络合物,具体来说,是通过将以化学式[式2]~[式12]表示的元素周期表第4族金属络合物与宾相材料共蒸镀而形成的。而且,优选中心金属为Zr、Hf。

另外,作为宾相材料可以使用公知的材料,具体来说,可以使用DCM1、DCM2、DCJT、喹吡酮、二乙基喹吡酮(DEQ)、红荧烯、紫苏烯、DPT、Co-6、PMDFB、BTX、ABTX等。

另外,作为形成电子输送层314时的电子输送性材料,优选前面所述的 Alq_3 、 $Almq_3$ 、 $BeBq_2$ 等具有喹啉骨架或苯并喹啉骨架的金属络合物或作为混合配位体络合物的 $BAlq_2$ 等。另外,也有 $Zn(BOX)_2$ 、 $Zn(BTZ)_2$ 等具有噻唑类、噻唑类配位体的金属络合物。另外,除了

金属络合物以外，还可以使用 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑（以下表示为 PBD）、1,3-双[5-(对叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基]苯（以下表示为 OXD-7）等噁二唑衍生物、3-(4-叔丁基苯基)-4-苯基-5-(4-联苯基)-1,2,4-三唑（以下表示为 TAZ）、3-(4-叔丁基苯基)-4-(4-乙基苯基)-5-(4-联苯基)-1,2,4-三唑（以下表示为 p-EtTAZ）等三唑衍生物、4,7-二苯基-1,10-菲绕啉(bathophenanthroline)（以下表示为 BPhen）、bathocuproin（以下表示为 BCP）等菲绕啉衍生物。

本实施方式 3 中，是以在发光层 313 中，使用元素周期表第 4 族金属络合物作为主相材料为特征，通过使能量从主相材料向宾相材料移动，以由宾相材料获得的发光作为发光色的发光元件。另外，由于具有将电子输送层 314 夹在发光层 313 和第 2 电极 103 之间的构造，因此不仅可以提高电子向发光层 313 的输送性，而且可以防止在发光层中产生的光在第 2 电极附近消光的情况。

而且，在本实施方式 3 中，作为主相材料的元素周期表第 4 族金属络合物由于与以往的主相材料（Alq₃ 等）相比发光波长处于长波长侧，因此特别是在与红色发光的宾相材料（例如 DCM1、DCM2、DCJT）组合使用的情况下可以有效地获得发光。另外，由于红色发光的发光波长处于长波长侧，容易消光，因此适于本实施方式 3 所示的元件构成。

（实施例 1）

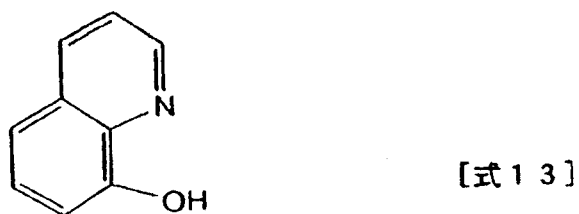
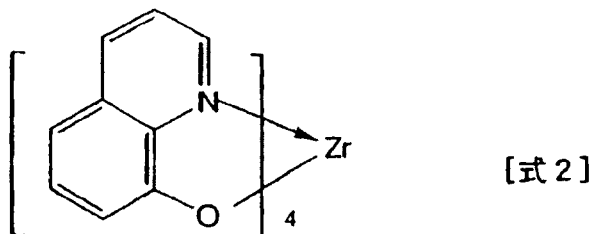
下面虽然对本发明中所使用的元素周期表第 4 族金属络合物的合成例及实施例进行说明，但是本发明并不受这些例子限定。

（合成例 1）

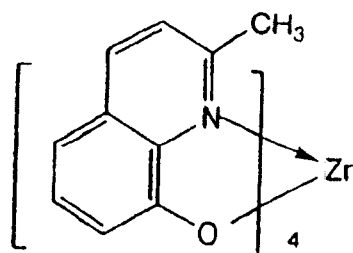
合成例 1 中，对合成元素周期表第 4 族金属络合物当中的中心金属为 Zr 的 Zr 络合物、四(8-喹啉醇)化锆(IV)（テトラキス(8-キノリノラト)ジルコニウム，的方法进行说明。

通过将使化学式[式 13]所示的 8-羟基喹啉 2.90g (20mmol) 溶解在 100ml 的甲醇中的溶液、使氯化锆(IV) 1.17g (5mmol) 溶解在 10ml 的甲醇中的溶液混合（而且，此时的摩尔比为 4:1），使之回流 1~2 小时左右，得到了黄色析出物。这里通过在黄色析出物（pH1）中，相

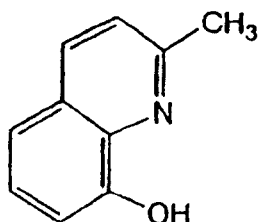
对于氯化锆(IV)添加4等量的使吗啉1.74g(20mmol)溶解在60ml的甲醇中而得的碱性的吗啉溶液,使pH为7而又得到了黄色析出物。其后,再次回流4小时左右,使反应结束。此后,将黄色析出物减压过滤,在真空炉中干燥。此时的粗收率为94%。以200~300℃的温度梯度进行升华精制,得到了为黄色粉末的四(8-羟基-喹啉醇)化锆(IV)(Zr_4q_4) (化学式[式2])。在向四(8-喹啉醇)化锆(IV)的甲醇溶液照射激发波长(375nm)后,可以得到在525~530nm具有最大峰的PL光谱(图11A)。进行了元素分析,C、H、N、Zr相对于四(8-喹啉醇)化锆(IV)的的质量的比例为C:64.2%,H:3.8%,N:8.2%,Zr:13.2%。HOMO能级为-5.52,LUMO能级为-2.87。另外,没有熔点,分解温度为340℃。



而且,在取代化学式[式13]所示的8-羟基喹啉,使用化学式[式14]所示的2-甲基-8-羟基喹啉的情况下,可以形成化学式[式3]所示的四(2-甲基-8-喹啉醇)化锆(IV)($Zrmq_4$)。当像合成例1那样形成(2-甲基-8-喹啉醇)化锆(IV)时,升华精制前的粗收率为72%。当向四(2-甲基-8-喹啉醇)化锆(IV)的甲醇溶液照射激发波长(365nm)时,可以得到在510~515nm具有最大峰的PL光谱(图11B)。另外,进行了元素分析,C、H、N、Zr相对于四(2-甲基-8-喹啉醇)化锆(IV)的的质量的比例为C:65.5%,H:4.7%,N:7.6%,Zr:12.9%。分解温度为280℃。



[式3]



[式14]

(合成例2)

合成例2中，对合成元素周期表第4族金属络合物当中的中心金属为Hf的Hf络合物、四(8-喹啉醇)化铪(IV)(テトラキス(8-キノリノラト)ハフニウム)的方法进行说明。

通过在合成例1中所示的各个情况下取代氯化锆而使用氯化铪，就可以形成四(8-喹啉醇)化铪(Hfq₄)或四(2-甲基-8-喹啉醇)化铪(Hfmq₄)。

当像合成例1那样形成四(8-喹啉醇)化铪或四(2-甲基-8-喹啉醇)化铪(テトラキス(2-メチル-8-キノリノラト)ハフニウム)时，升华精制前的粗收率分别为92%、69%。

当向四(8-喹啉醇)化铪的甲醇溶液、四(2-甲基-8-喹啉醇)化铪的甲醇溶液分别照射激发波长(380nm)、(365nm)时，分别可以获得在516~521nm、513~518nm具有最大峰的PL光谱(图12A、图12B)。

另外，进行了元素分析，结果C、H、N、Hf相对于四(8-喹啉醇)化铪的质量的比例为C: 56.7%，H: 3.2%，N: 7.2%，Hf: 22.9%，对于四(2-甲基-8-喹啉醇)化铪的情况，为C: 58.4%，H: 4.0%，N: 6.5%，Hf: 21.7%。而且四(8-喹啉醇)化铪、四(2-甲基-8-喹啉醇)化铪的分解温度分别为340℃、280℃。

(实施例2)

本实施例中，是在发光层中使用元素周期表第4族金属络合物制作电致发光元件的情况，特别对使用以Zr为中心金属的Zr络合物的情况进行说明。而且，本实施例中，使用图4对具有本实施方式1所示的构造的电致发光元件进行说明。

首先，在基板400上形成电致发光元件的第1电极401。而且，本实施例中，第1电极401作为阳极发挥作用。作为材料使用为透明导电膜的ITO，利用溅射法以110nm的膜厚形成。

然后，在第1电极(阳极)401上形成电致发光层402。本实施例中，电致发光层402具有由空穴注入层411、空穴输送层412、电子输送性发光层413构成的叠层构造，在电子输送性发光层413中使用化学式[式2]所示的Zr络合物。

最先，将形成了第1电极401的基板在市售的真空蒸镀装置的基板支持体上以形成了第1电极401的面为下方来固定，向真空蒸镀装置的内部所具备的蒸发源中加入铜酞菁(以下表示为Cu-Pc)，利用使用了电阻加热法的蒸镀法，以20nm的膜厚形成空穴注入层411。

然后，利用空穴输送性优良的材料形成空穴输送层412。这里将4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]-联苯(以下表示为 α -NPD)利用相同的方法，以30nm的膜厚形成。

然后形成电子输送性发光层413。本实施例中，使用化学式[式2]所示的Zr络合物(四(8-喹啉醇)化锆(IV))利用蒸镀法以50nm的膜厚形成。

然后，形成作为阴极发挥作用的第2电极403。而且，本实施例中，通过在电致发光层402上利用蒸镀法形成了氟化钙(CaF)414(2nm)后，利用溅射法形成铝(Al)415(100nm)而叠层，形成第2电极403。

利用以上操作，就形成在电子输送性发光层413中使用了Zr络合物的电致发光元件。本实施例2所示的构造为电致发光层402具有空穴注入层411、空穴输送层412、电子输送性发光层413的单异质结构。另外，Zr络合物由于成膜性、载流子输送性优良，并且以固体状态显

示发光，因此就可以形成稳定并且发光效率高的元件。

而且，本实施例中，虽然对形成于基板上的第1电极401由阳极材料制成，作为阳极发挥作用的情况进行了说明，但是本发明并不限于此，也可以将第1电极401用阴极材料制成，使之作为阴极发挥作用。但是，该情况（将阳极和阴极互换的情况）下，电致发光层的叠层顺序与本实施例中所示的情况相反。另外，本实施例中，虽然采用了第1电极（阳极）401为透明电极，使在电致发光层413中产生的光从第1电极（阳极）401侧射出的构成，但是本发明并不限于此，为了确保透过率，也可以通过选择合适的材料而形成使光从第2电极（阴极）403侧射出的构成。

（实施例3）

本实施例中，是在发光层中使用元素周期表第4族金属络合物制作电致发光元件的情况，特别对使用以Zr为中心金属的Zr络合物（四（8-喹啉醇）化锆（IV）（以通式[式2]表示））的情况进行说明。而且，本实施例中，使用图5对如本实施方式2中说明的那样，电子输送性发光层中所含的掺杂层通过将作为主相材料的Zr络合物和宾相材料共蒸镀而形成的电致发光元件进行说明。

而且，本实施例3中所示的构造虽然与实施例2中所示的构造类似，但是电子输送性发光层513具有利用由元素周期表第4族金属络合物构成的部分515（30nm）和宾相材料的共蒸镀而形成的掺杂层514，在这一点上是不同的。

即，形成于基板500上的第1电极501、空穴注入层511、空穴输送层512及第2电极503如图5所示，由与实施例2的电极403相同的材料以相同的膜厚形成。

另外，在电子输送性发光层513中，形成局部掺杂层514。掺杂层514被形成于电子输送性发光层513当中与空穴输送层512接触的一侧，本实施例中通过将Zr络合物（四（8-喹啉醇）化锆（IV））和作为呈现红色发光的宾相材料的DCM2共蒸镀，以20nm的膜厚形成。

其后，利用蒸镀法，以30nm的膜厚仅形成四（8-喹啉醇）化锆（IV）。

通过形成此种构造，就可以防止掺杂层 514 中产生的发光在第 2 电极 503 附近消光的情况。

而且，本实施例 3 中所示的构造具有在实施例 2 中所示的单异质结构在发光层中，部分地掺杂了实相材料的构造。

(实施例 4)

本实施例中，是在发光层中使用元素周期表第 4 族金属络合物制作电致发光元件的情况，特别是对使用以 Zr 为中心金属的 Zr 络合物(四(8-喹啉醇)化锆(IV)(以通式[式 2]表示))的情况进行说明。本实施例中，使用图 6 对如本实施方式 3 中说明的那样，发光层通过将成为主相材料的 Zr 络合物和实相材料共蒸镀而形成，在发光层和第 2 电极之间形成有电子输送层的电致发光元件进行说明。

而且，本实施例 4 中所示的构造虽然与实施例 2 中所示的构造类似，但是发光层 613 的构成不同，另外，具有电子输送层 614，在这一点上不同。

即，形成于基板 600 上的第 1 电极 601、空穴注入层 611、空穴输送层 612 及第 2 电极 603 如图 4 所示，由与实施例 2 的第 2 电极 403 相同的材料以相同的膜厚形成。

本实施例的发光层 613 通过将成为主相材料的 Zr 络合物(四(8-喹啉醇)化锆(IV))和作为呈现红色发光的实相材料的 DCM2 共蒸镀，以 20nm 的膜厚形成。

另外，电子输送层 614 是将 BCP 利用蒸镀法以 20nm 的膜厚形成。

利用以上操作，形成本实施例的电致发光层 602。本实施例中所示的电致发光元件的构造与实施例 2 或实施例 3 中所示的构造不同，与发光层 613 独立地形成空穴输送层 612 及电子输送层 614，具有功能被分离的构造(即单异质结构)，在提高发光效率方面是理想的构造。

(实施例 5)

本实施例中，是在发光层中使用元素周期表第 4 族金属络合物制作电致发光元件的情况，特别是对使用以 Zr 为中心金属的 Zr 络合物(四

(8-喹啉醇)化锆(IV)(以通式[式2]表示))的情况进行说明。本实施例中,使用图7对发光层显示白色、层叠多层而形成、在其一部分中Zr络合物被作为主相材料或宾相材料使用的电致发光元件进行说明。

而且,本实施例5中所示的构造虽然与实施例4中所示的构造类似,但是发光层713具有由第1层714、第2层715、第3层716构成的叠层构造,在这一点上不同。

形成于基板700上的第1电极701、空穴注入层711、空穴输送层712及第2电极703由与实施例2的第2电极403相同的材料同样地形成。

本实施例的发光层713中所含的第1层714是通过使 α -NPD和紫苏烯共蒸镀而以10nm的膜厚形成的。而且,此时,紫苏烯的含有率为1wt%。另外,第1层714因成为宾相材料的紫苏烯而显示蓝色发光。

然后,被层叠的第2层715是通过使 BAIq_2 和Zr络合物(四(8-喹啉醇)化锆(IV))(表示为 Zrq_4)共蒸镀而以10nm的膜厚形成的。而且,此时 Zrq_4 的含有率为5wt%。另外,第2层715因成为宾相材料的 Zrq_4 而显示绿色发光。

然后,被层叠的第3层716是通过使 Zrq_4 和DCM2共蒸镀而以10nm的膜厚形成的。而且,此时DCM2的含有率为1wt%。另外,第3层716因成为宾相材料的DCM2而显示红色发光。

另外,电子输送层717是将 Zrq_4 利用蒸镀法以30nm的膜厚形成的。

利用以上操作,形成本实施例的电致发光层702。而且,本实施例中所示的电致发光元件的构造,由于发光层713通过分别显示蓝色发光的第1层714、显示绿色发光的第2层715及显示红色发光的第3层716的叠层而形成,因此就成为可以用发光层713整体获得白色发光的电致发光元件。另外,本实施例的元件构成中,由于可以与第2层715及第3层716共同地使用 Zrq_4 ,因此具有元件制作变得容易的特征。

而且，本实施例的白色发光的电致发光元件可以通过与滤色片组合使用而容易地实现全色化。

(实施例6)

本实施例中，对于像本实施方式2或3中所示那样作为主相材料的Zr络合物和迄今为止被作为主相材料使用的Alq₃，表示测定了其发光特性的结果。

图8A是表示了分别利用蒸镀法使作为Zr络合物的四(8-喹啉醇)化锆(IV)(表示为Zrq₄)、作为Al络合物的三(8-喹啉醇)化铝(表示为Alq₃)成膜的膜各自照射激发波长(395nm、347nm)的光而得的发光光谱(PL光谱)的图。

这样，就发现与Alq₃相比，Zrq₄的PL光谱处于长波长侧。所以，在与在长波长中具有发光波长的宾相材料(显示红色发光的DCM1、DCM2等)组合使用的情况下，由于主相材料和宾相材料之间的能量间隙被缓和，因此就可以更有效地获得发光。

图8B是表示了分别使用为Zr络合物的四(8-喹啉醇)化锆(IV)(表示为Zrq₄)、为Al络合物的三(8-喹啉醇)化铝(表示为Alq₃)而形成了电致发光元件时的电场发光光谱(EL光谱)的图。

图8B所示的电致发光元件的元件构成是将在电致发光层的一部分中使用了Alq₃的元件作为元件1，以ITO(阳极)/Cu-Pc/α-NPD/Alq₃/CaF/Al(阴极)的顺序依次层叠形成的。另外，将在电致发光层的一部分中使用了Zrq₄的元件作为元件2，以ITO(阳极)/Cu-Pc/α-NPD/Zrq₄/CaF/Al(阴极)的顺序依次层叠形成。

当与图8A所示的单膜的PL光谱相比时，虽然Zrq₄、Alq₃的任意一个都向短波长侧偏移，但是与使用了Alq₃的电致发光元件相比，使用了Zrq₄的电致发光元件的EL光谱处于长波长侧。所以可以清楚，适于与在长波长中具有发光波长的宾相材料(显示红色发光的DCM1、DCM2等)组合而形成电致发光元件的情况。

(实施例7)

本实施例7中，使用图9A、9B对在像素部中具有本发明的电致发

光元件的发光装置进行说明。图 9A 是表示发光装置的俯视图，图 9B 是将图 9A 用 A-A' 切断的剖面图。以虚线表示的 901 为驱动电路部（源侧驱动电路），902 为象素部，903 为驱动电路部（门侧驱动电路）。另外，904 为封堵基板，905 为密封剂，被密封剂 905 包围的内侧 907 成为空间。

908 为用于传送给源侧驱动电路 901 及门侧驱动电路 903 输入的信号的配线，从成为外部输入端子的 FPC（柔性印刷插座）909 中接收视频信号、时钟信号、开始信号、重置信号等。而且，这里虽然仅图示了 FPC，但是在该 FPC 中也可以安装有印刷配线基盘（PWB）。本说明书的发光装置中，不仅包括发光装置主体，也包括在其中安装了 FPC 或 PWB 的状态。

下面，使用图 9B 对剖面构造进行说明。虽然在基板 910 上形成有驱动电路部及象素部，但在这里表示作为驱动电路部的源侧驱动电路 901 和象素部 902。

而且，源侧驱动电路 901 形成将 n 通道型 TFT923 和 p 通道型 TFT924 组合了的 CMOS 电路。另外，形成驱动电路的 TFT 也可以用公知的 CMOS 电路、PMOS 电路或 NMOS 电路形成。另外，本实施方式中，虽然表示在基板上形成了驱动电路的驱动器一体型，但是并不一定有该必要，也可以不是在基板上，而是在外部形成。

另外，象素部 902 是通过包括开关用 TFT911、电流控制用 TFT912 和与其漏极电连接的第 1 电极 913 的多个象素形成的。而且，覆盖第 1 电极 913 的端部形成有绝缘物 914。这里，通过使用正型的感光性丙烯酸树脂膜来形成。

另外，为了使覆盖良好，在绝缘物 914 的上端部或下端部形成具有曲率的曲面。例如，当作为绝缘物 914 的材料使用了正型的感光性丙烯酸时，最好仅使绝缘物 914 的上端部形成具有曲率半径（ $0.2\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ ）的曲面。另外，作为绝缘物 914，可以使用因感光性的光而变为不溶于蚀刻剂中的负型或因光而变为溶于蚀刻剂中的正型的任意一种。

在第1电极913上,分别形成有电致发光层916及第2电极917。这里,作为用于作为阳极发挥作用的第1电极913的材料,优选使用功函数大的材料。例如,除了使用ITO(铟锡氧化物)膜、铟锌氧化物(IZO)膜、氮化钛膜、铬膜、钨膜、Zn膜、Pt膜等单层膜以外,还可以使用氮化钛和以铝为主成分的膜的叠层、氮化钛膜和以铝为主成分的膜及氮化钛膜的3层构造等。而且,当采用叠层构造时,作为配线的电阻低,形成良好的欧姆(ohmic)接触,可以作为阳极更好地发挥作用。

另外,电致发光层916利用使用了蒸镀掩模的蒸镀法或喷墨法形成。在电致发光层916中,将元素周期表第4族金属络合物用于其一部分中,此外,作为可以组合使用的材料,既可以是低分子类材料,也可以是高分子类材料。另外,作为电致发光层中使用的材料,通常将有机化合物单层或叠层使用的情况较多,本发明中,也包括在由有机化合物构成的膜的一部分中使用无机化合物的构成。另外,也可以使用公知的三重线材料。

另外,作为用于形成于电致发光层916上的第2电极(阴极)917的材料,使用功函数小的材料(Al、Ag、Li、Ca或它们的合金MgAg、MgIn、AlLi、CaF₂或CaN)即可。而且,在使电致发光层916中产生的光透过第2电极917的情况下,作为第2电极(阴极)917,使用将膜厚减薄了的金属薄膜和、透明导电膜(ITO(氧化铟氧化锡合金)、氧化铟氧化锌合金(In₂O₃-ZnO)、氧化锌(ZnO)等)的叠层较好。

另外,通过用密封剂905将封堵基板904与元件基板910贴合,就形成在由元件基板910、封堵基板904及密封剂905包围的空间907中具备了电致发光元件918的构造。而且,在空间907中,除了填充惰性气体(氮气或氩气等)的情况以外,还包括用密封剂905填充的构成。

而且,在密封剂905中优选使用环氧系树脂。另外,这些材料优选尽可能不透过水分或氧的材料。另外,作为封堵基板904中使用的材料,除了玻璃基板或石英基板以外,可以使用由FRP

(Fiberglass-Reinforced Plastics)、PVF(聚氟乙烯)、聚酯树脂(マイラー)、聚酯或丙烯酸等制成的塑料基板。

如上所述,就可以获得具有本发明的电致发光元件的发光装置。

而且,本实施例中所示的发光装置可以将实施例2~实施例5中所示的电致发光元件的构成自由地组合实施。

(实施例8)

本实施例8中,对使用具有本发明的电致发光元件的发光装置完成的各种各样的电子装置进行说明。

作为使用本发明的电致发光元件的发光装置制作的电子装置,可以举出摄影机、数字相机、护目镜型显示器(头置式显示器)、导航系统。音响再现装置(车用音响、组合音响等)、笔记本型个人电脑、游戏机、携带信息终端(便携式计算机、携带电话、便携式游戏机或电子书等)、具备了记录介质的图像再现装置(具体来说为具备了能够将DVD(Digital Versatile Disc)等记录介质再现,显示其图像的显示装置的装置)等。将这些电子装置的具体例表示在图10A-10G中。

图10A为显示装置,包括筐体2001、支撑台2002、显示部2003、扬声器部2004、视频输入端子2005等。通过将具有本发明的电致发光元件的发光装置用于其显示部2003中而制作。而且,显示装置包括计算机用、TV收发信号用、广告显示用等全部的信息显示用装置。

图10B为笔记本型个人电脑,包括主体2201、筐体2202、显示部2203、键盘2204、外部连接端口2205、指示鼠标2206等。通过将具有本发明的电致发光元件的发光装置用于其显示部2203中而制作。

图10C为便携式计算机,包括主体2301、显示部2302、开关2303、操作键2304、红外线端口2305等。通过将具有本发明的电致发光元件的发光装置用于其显示部2302中而制作。

图10D为具备了记录介质的便携式的图像再现装置(具体来说为DVD再现装置),包括主体2401、筐体2402、显示部A2403、显示部B2404、记录介质(DVD等)读入部2405、操作键2406、扬声器部2407

等。显示部 A2403 主要显示图像信息，显示部 B2404 主要显示文字信息，通过将具有本发明的电致发光元件的发光装置用于这些显示部 A、B2403、2404 中而制作。而且，在具备了记录介质的图像再现装置中也包括家庭用游戏机等。

图 10E 为护目镜型显示器（头置式显示器），包括主体 2501、显示部 2502、镜腿部 2503。通过将具有本发明的电致发光元件的发光装置用于其显示部 2502 中而制作。

图 10F 是摄影机，包括主体 2601、显示部 2602、筐体 2603、外部连接端口 2604、遥控器接收信号部 2605、接收图像部 2606、电池 2607、声音输入部 2608、操作键 2609、目镜部 2610 等。通过将具有本发明的电致发光元件的发光装置用于其显示部 2602 中而制作。

这里图 10G 为携带电话，包括主体 2701、筐体 2702、显示部 2703、声音输入部 2704、声音输出部 2705、操作键 2706、外部连接端口 2707、天线 2708 等。通过将具有本发明的电致发光元件的发光装置用于其显示部 2703 中而制作。而且，显示部 2703 通过在黑色的背景中显示白色的文字，可以降低携带电话的消耗电能。

如说所述，具有本发明的电致发光元件的发光装置的适用范围极为广泛，可以将该发光装置用于所有领域的电子装置中。

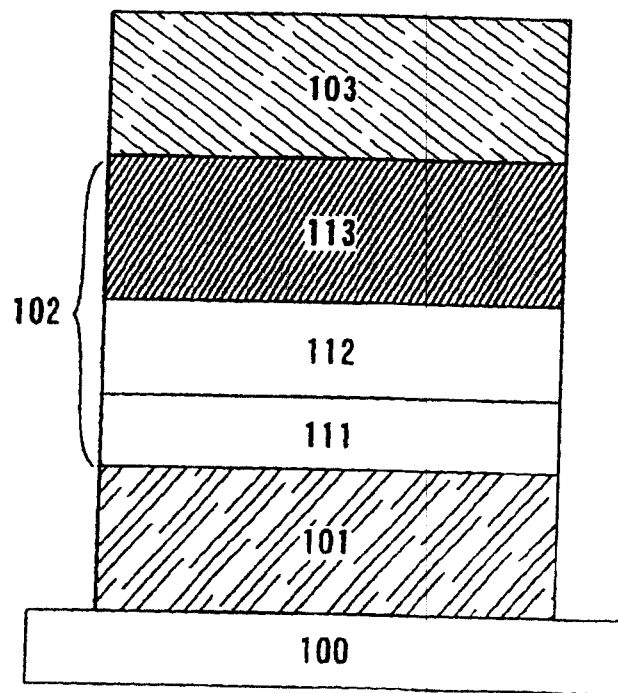


图 1

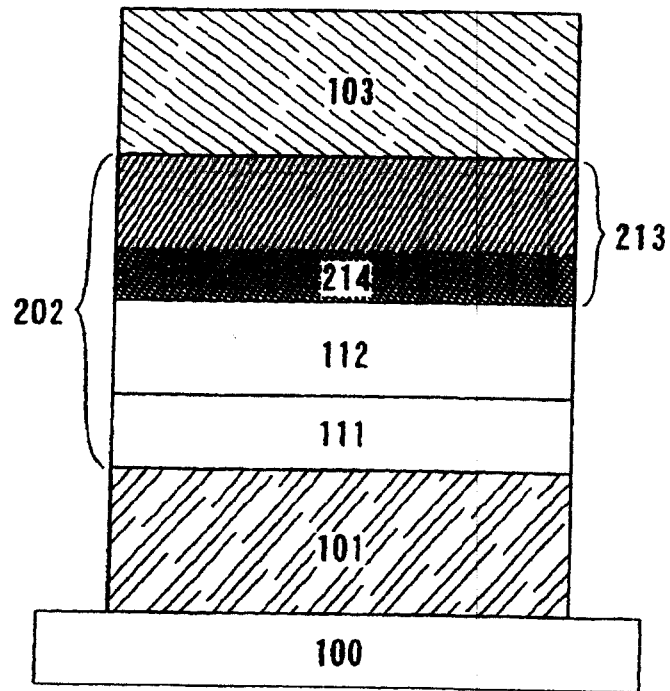


图 2

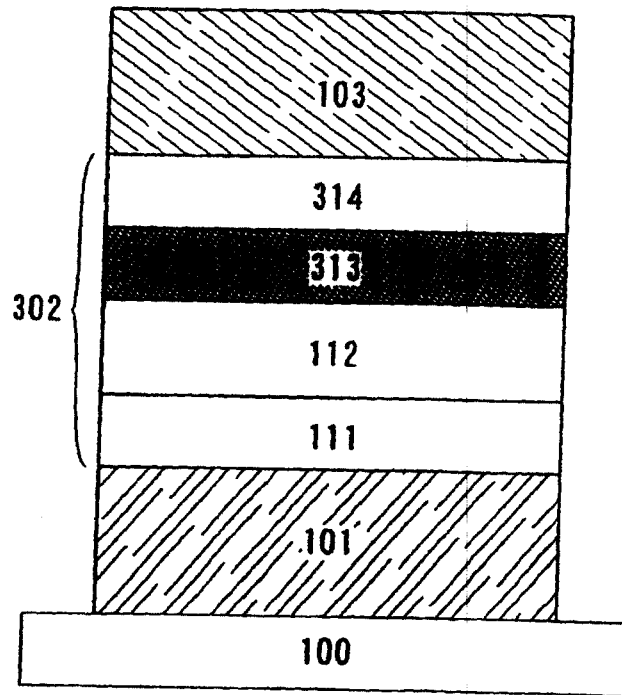


图 3

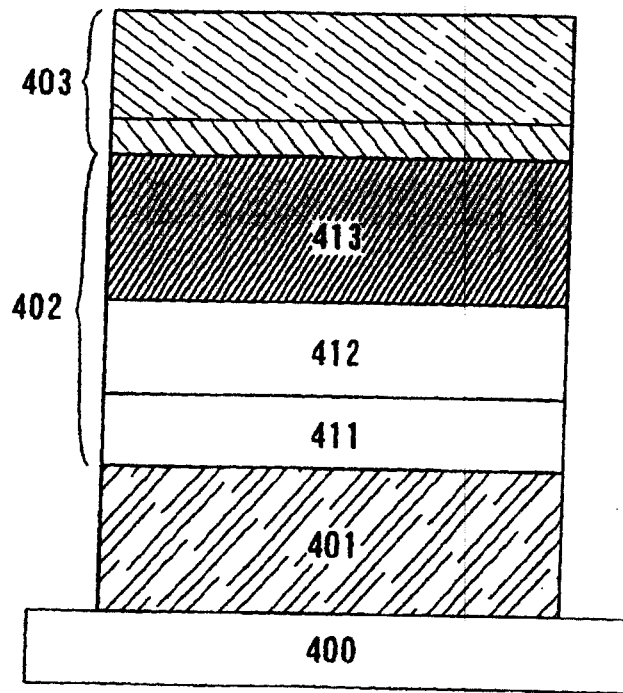


图 4

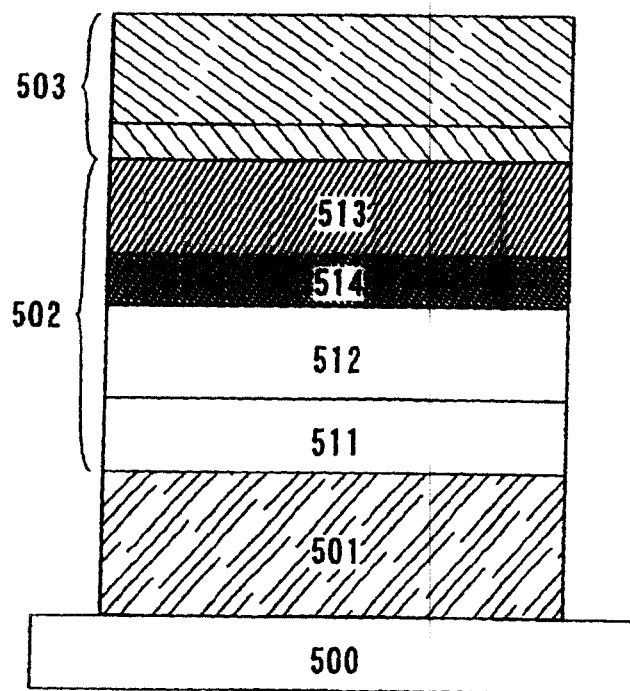


图5

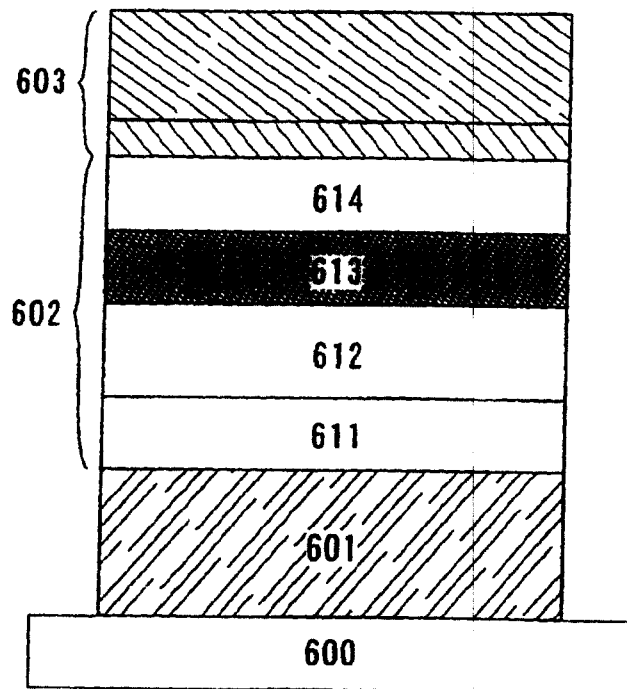


图6

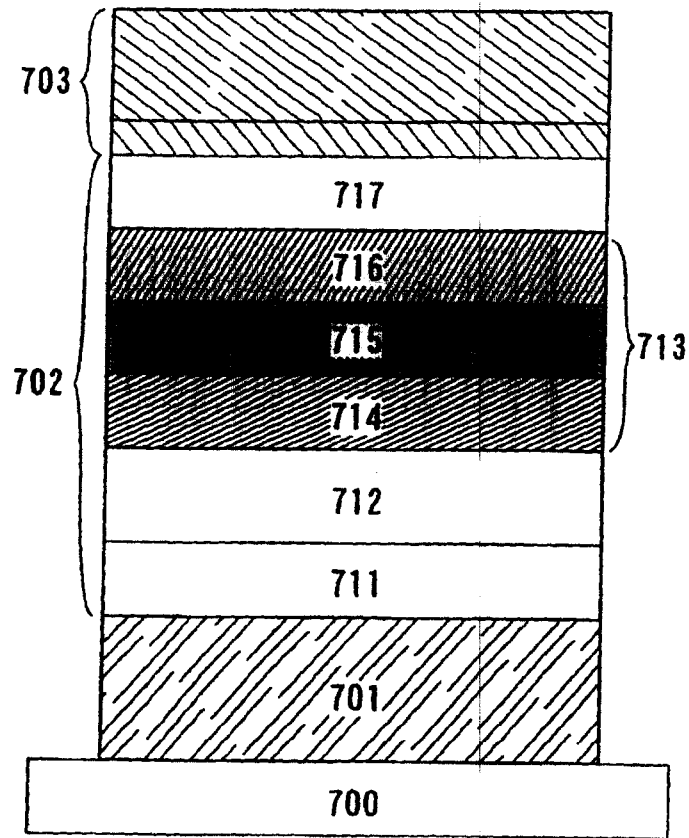


图7

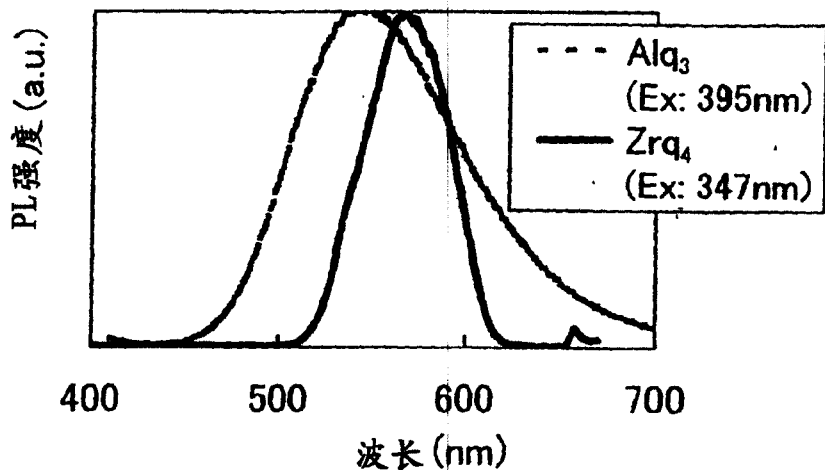


图 8A 薄膜中的PL光谱

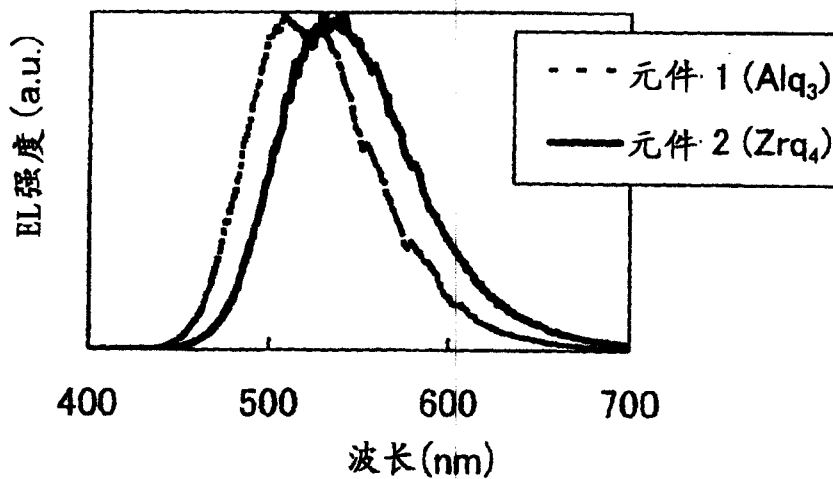


图 8B 电致发光元件的EL光谱

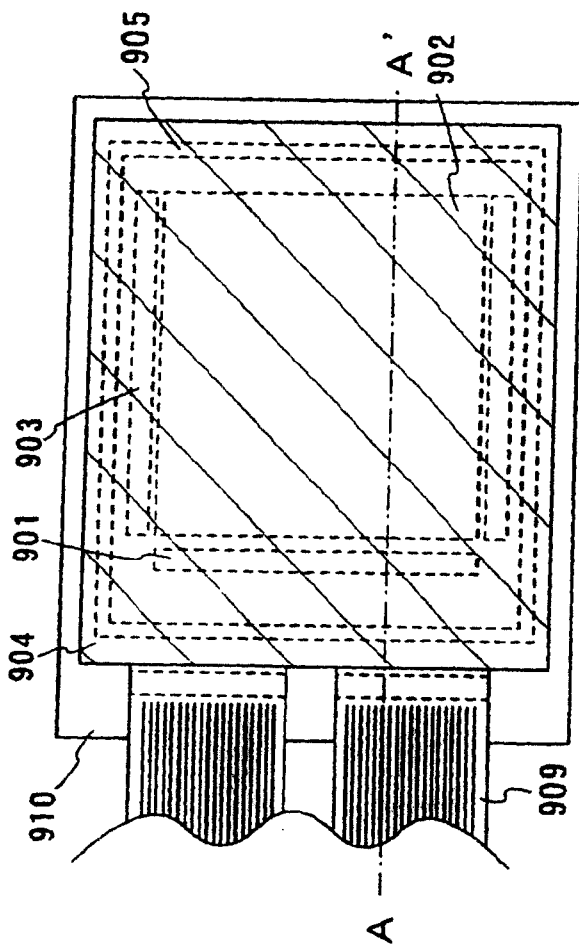


图 9A

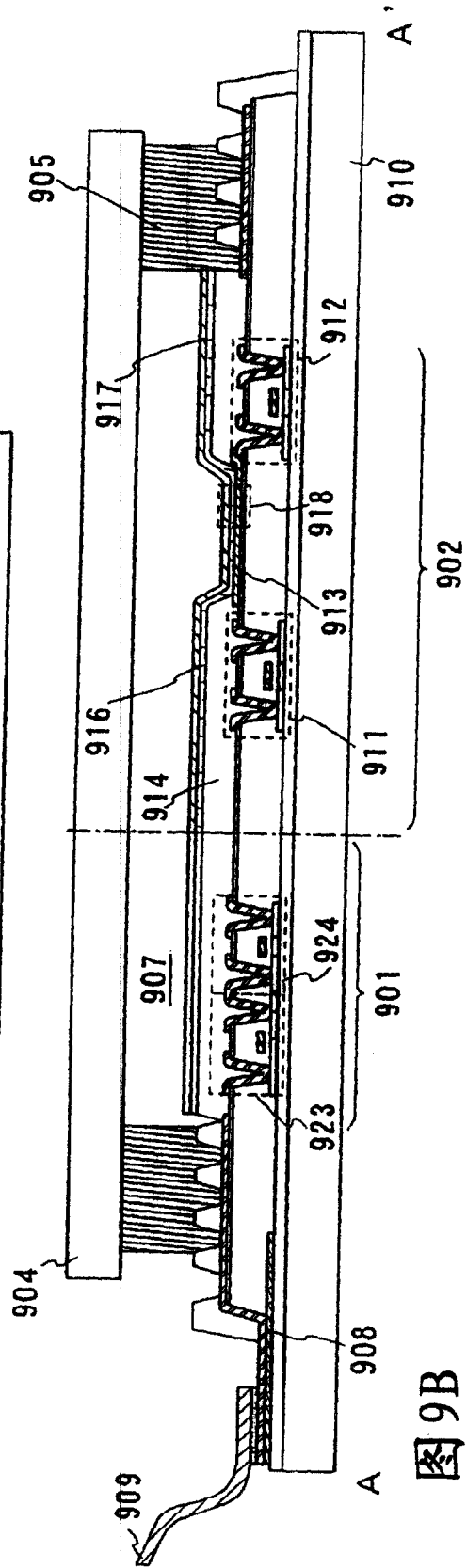


图 9B

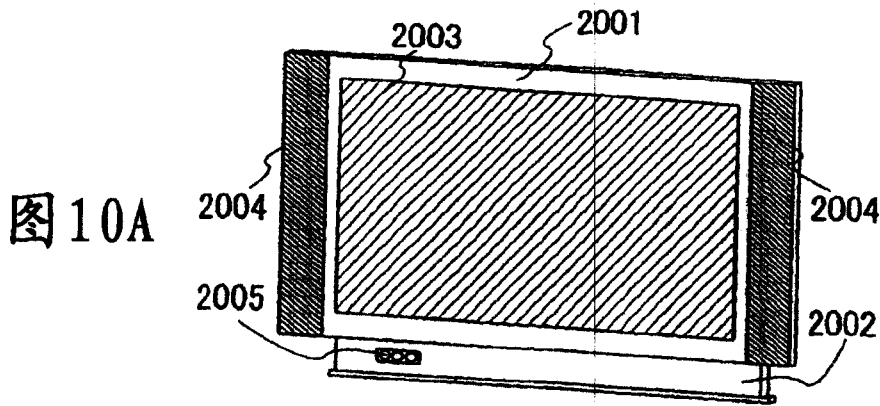


图 10A

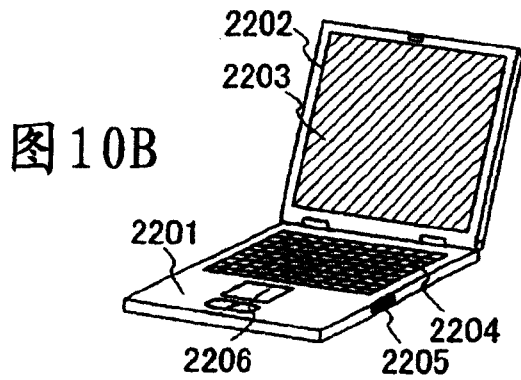


图 10B

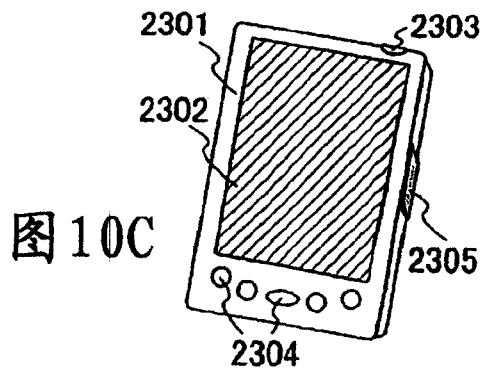


图 10C

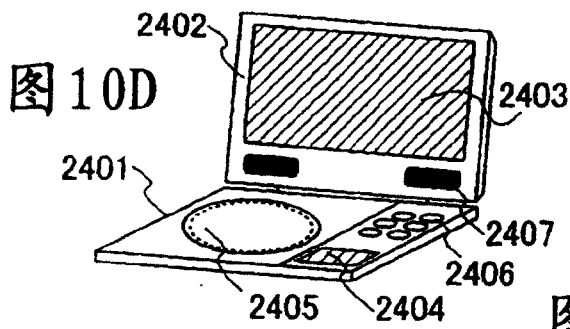


图 10D

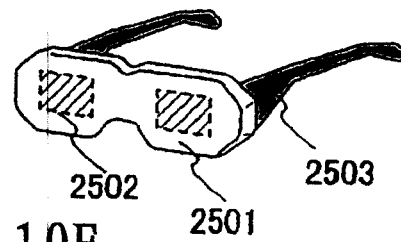


图 10E

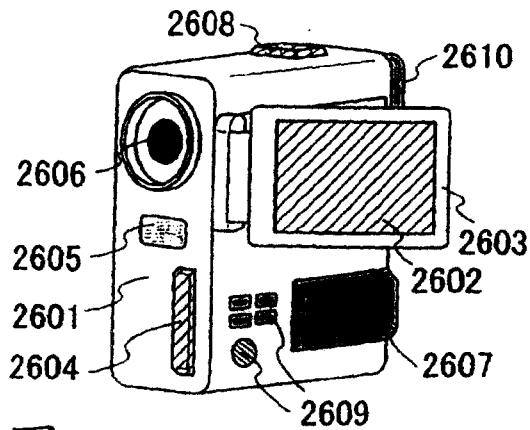


图 10F

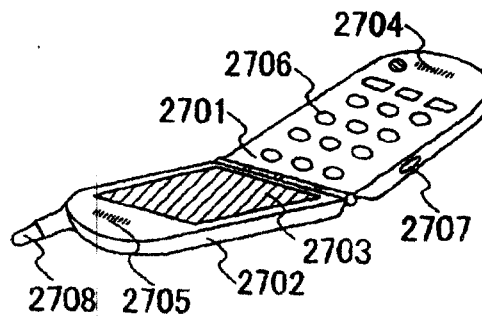


图 10G

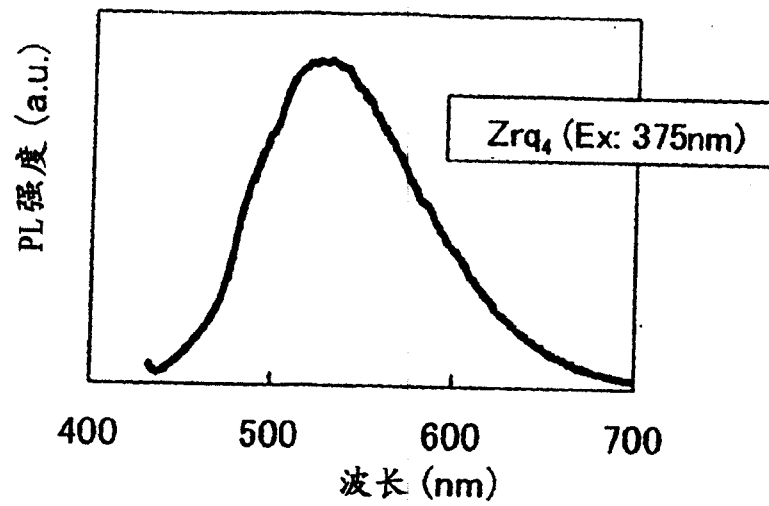


图 11A

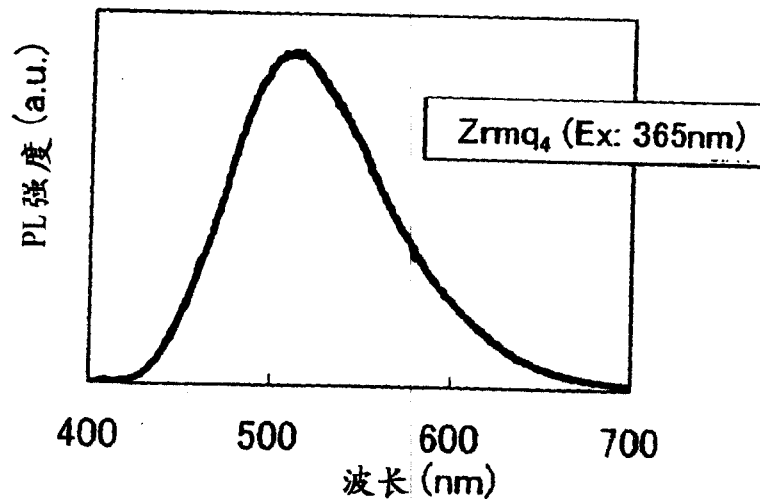


图 11B

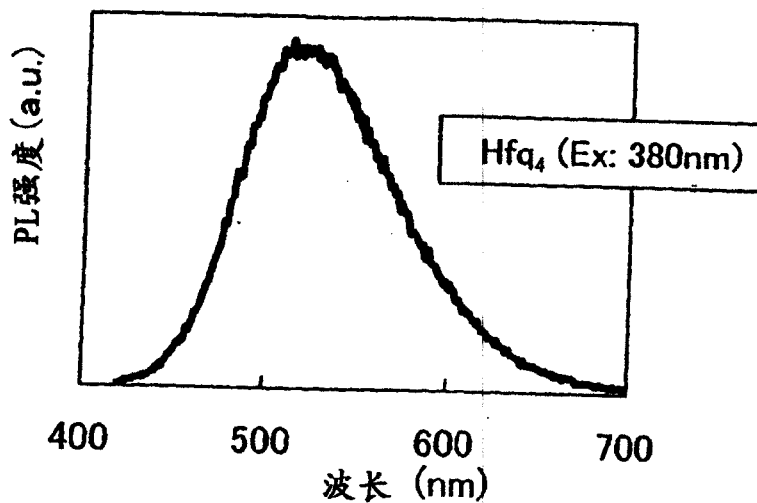


图 12A

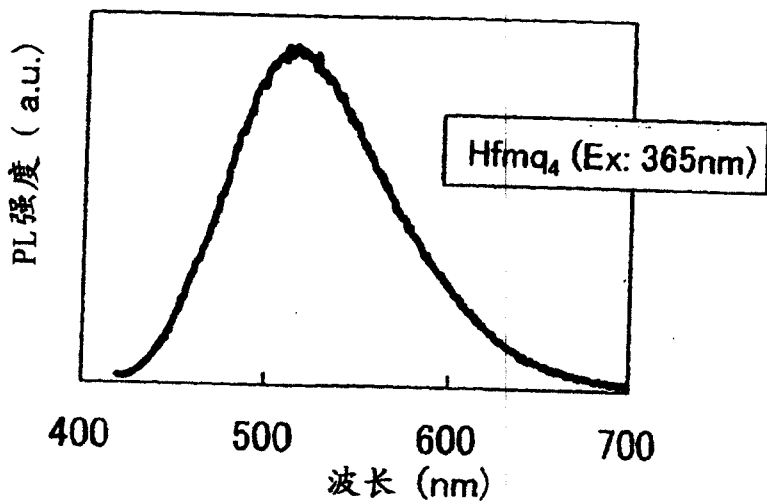


图 12B