

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2806

(P2004-2806A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 77/60

H05B 33/14

H05B 33/22

F I

C08G 77/60

H05B 33/14

H05B 33/22

テーマコード (参考)

3K007

4J246

A

D

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2003-107283 (P2003-107283)

(22) 出願日 平成15年4月11日 (2003.4.11)

(31) 優先権主張番号 特願2002-111534 (P2002-111534)

(32) 優先日 平成14年4月15日 (2002.4.15)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県周南市御影町1番1号

(72) 発明者 大下 浄治

福岡県福岡市東区箱崎4-35-3-30

3

(72) 発明者 九内 淳堯

広島県東広島市西条町郷曾369-72

Fターム(参考) 3K007 AB01 AB14 DB03 FA01

最終頁に続く

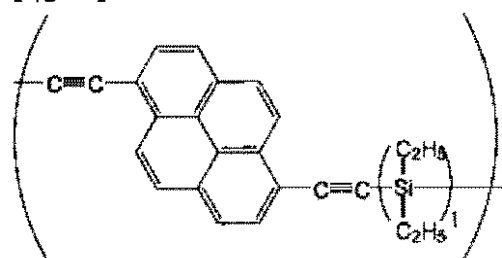
(54) 【発明の名称】 ポリ (シラニレン-ジエチニルアリーレン) および正孔輸送性材料

(57) 【要約】

【課題】 高温での発光安定性が高い正孔輸送性材料を提供する。

【解決手段】 例えば、下記式

【化1】



で示され、重量平均分子量が500～100000である、ポリ(シラニレン-ジエチニルアリーレン)、および上記のポリ(シラニレン-ジエチニルアリーレン)よりなる、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する正孔輸送性材料。上記の正孔輸送材料は、高温時の発光特性が安定して得られる。

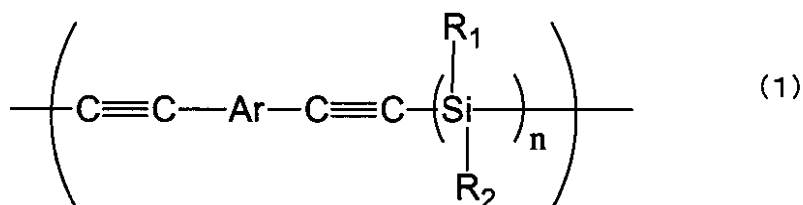
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1)

【化 1】



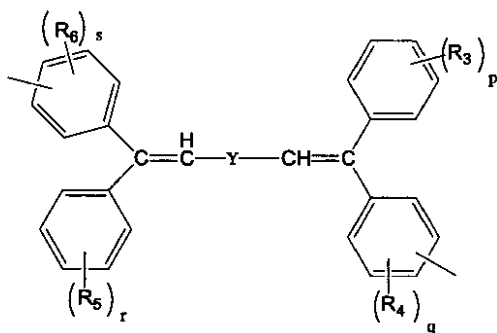
10

〔式中、Arは下記(A)～(C)のいずれかの基であり、

(A) 置換基を有しても良い炭素数15～100のアリーレン基、置換基を有しても良い炭素数3～100で少なくとも1つの窒素原子をその環骨格内に有するπ過剰ヘテロアリーレン基または置換基を有しても良い炭素数8～100で窒素原子をその環骨格内に有さないπ過剰ヘテロアリーレン基

(B) 下記式

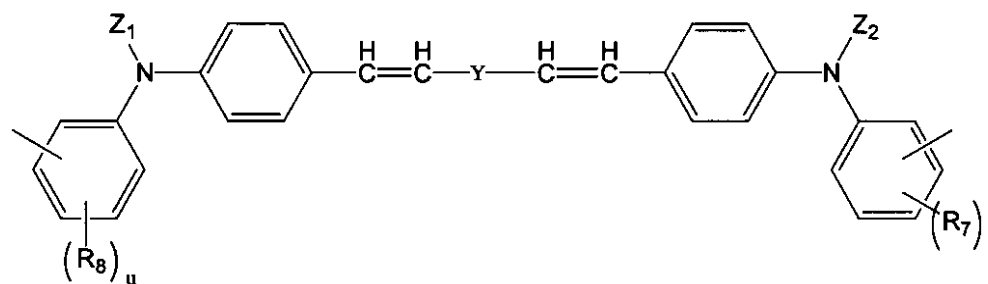
【化 2】



20

または

【化 3】



30

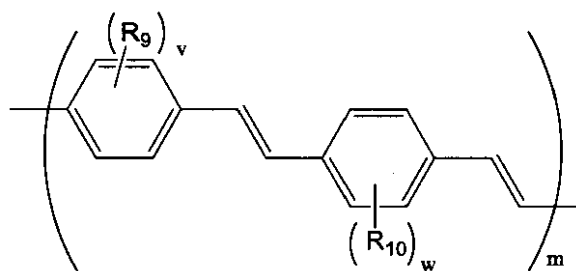
40

(式中、Yは置換基を有しても良いアリーレン基であり、Z₁およびZ₂はそれぞれ独立に、置換基を有しても良いアリール基であり、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇およびR₈はそれぞれ独立に、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシ基、置換基を有しても良いアリール基、置換基を有しても良いヘテロアリール基、アミノ基またはシアノ基であり、p、q、r、s、tおよびuは、それぞれR₃、R₄、R₅、R₆、R₇およびR₈の置換数を表す1または2の整数である。)

で示されるスチレン基

(C) 下記式

【化 4】



10

(式中、 R_9 および R_{10} はそれぞれ独立に、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシ基、置換基を有しても良いアリール基、置換基を有しても良いヘテロアリール基、アミノ基またはシアノ基であり、 v および w はそれぞれ R_9 および R_{10} の置換数を表す 1 または 2 の整数であり、 m はフェニレンビニレンの繰り返し数を表す 1 ~ 10 の整数である。)

で示されるフェニレンビニレン基

R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアリール基または置換基を有しても良いヘテロアリール基であり、 n はシラニレン単位の繰り返し数を表す 1 ~ 10 の整数である。]

で示され、重量平均分子量が 500 ~ 100000 であるポリ(シラニレン - ジエチニルアリーレン)。

20

【請求項 2】

請求項 1 記載のポリ(シラニレン - ジエチニルアリーレン)よりなる正孔輸送性材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なポリ(シラニレン - ジエチニルアリーレン)および該化合物よりなる正孔輸送性材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

30

有機エレクトロルミネッセンス素子(以下「有機 EL 素子」と称する)は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、現在、盛んに開発が行われている。一般に有機 EL 素子は、発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。更に、この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】

低電圧駆動、高効率、高輝度の有機 EL 素子を実現する手法として、タング(Tang)らにより、陽極に正孔輸送性化合物、発光性化合物、電子輸送性化合物をこの順に積層した多層構造を有する素子が提案されている。この中で、正孔輸送性化合物は陽極から正孔を注入させやすくする機能、大きな正孔ドリフト移動度により正孔を容易に輸送し、また小さい電子ドリフト移動度により電子をブロックして、発光層での再結合確率を増やす機能とを有している。このことから、低駆動電圧、高輝度、高発光効率の有機 EL 素子を得るためには、正孔ドリフト移動度の高い正孔輸送性化合物が望まれている。現在ドリフト移動度の高い正孔輸送性化合物としては、アリールアミン誘導体やヒドラゾン誘導体が挙げられるが、その大部分は低分子量の化合物が多い。これら低分子量の化合物は、素子の作成時には一般的に真空蒸着によって薄膜を形成する方法を用いるが、大きな素子を作成する際などその作業性が良くなく、高コストになるという問題がある。そこで、これら低分子系化合物を樹脂中に分散し、スピンコートなどの塗布法により薄膜化する方法が考えられるが、樹脂中の正孔輸送性化合物の濃度が低い場合は、ドリフト移動度が低くなり、

40

50

逆に濃度を高くした場合は、正孔輸送性化合物が結晶化しやすくなり成膜性が著しく低下する、といった問題を生じる。

【 0 0 0 4 】

一方、低分子量の正孔輸送性化合物に代わる材料として、ケイ素を主骨格とするポリシラン化合物が注目されてきた。ポリシラン化合物は、有機溶媒可溶性でフィルムの成形性に優れているだけでなく、主鎖のケイ素 - ケイ素結合を通して非局在化した電子が移動することによって正孔が伝導する半導体としての特性を持つことから非常に期待される材料である。特にポリ(メチルフェニルシラン)においては、正孔ドリフト移動度が高分子単独材料としては最も高いことが知られている。

【 0 0 0 5 】

しかしながら該ポリシランの Si 骨格鎖は 80 付近から構造相転移を生じることによる耐熱性の問題があり、発光特性に駆動時間依存性が見られるなど、劣化抑制の観点からは実用レベルの改善には至っていない。

【 0 0 0 6 】

そこで、耐熱性の向上を目的として、Acta. Polym., (49, 379, 1998) 記載のシラニレンユニットとジエチニルアントラセニルユニットを組み合わせた正孔輸送性材料が提案されている。しかし、発光特性の改善は見られたものの、今ひとつ不十分であった。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、優れた発光特性を与え且つ耐熱性の高い、ケイ素原子を含有する高分子量の正孔輸送性材料を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

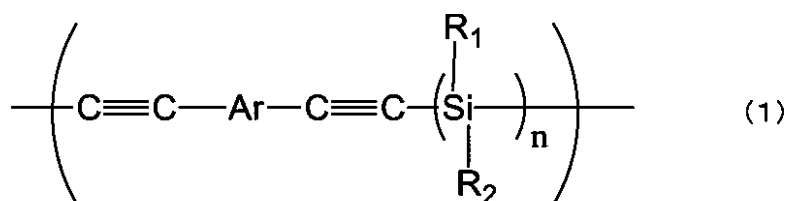
本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を進めた結果、特定の構造を有する π 共役系基を有する、ポリ(シラニレン - ジエチニルアリーレン)が、高発光特性を与える正孔輸送能を有し且つ高耐熱性を有することを見出し、本発明を提供するに至った。

【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明は、下記一般式(1)

【 0 0 1 0 】

【化5】



【 0 0 1 1 】

〔式中、Arは下記(A)~(C)のいずれかの基であり、
(A)置換基を有しても良い炭素数15~100のアリーレン基、置換基を有しても良い炭素数3~100で少なくとも1つの窒素原子をその環骨格内に有する π 過剰ヘテロアリーレン基置換基を有しても良い炭素数8~100で窒素原子をその環骨格内に有さない π 過剰ヘテロアリーレン基

(B)下記式

【 0 0 1 2 】

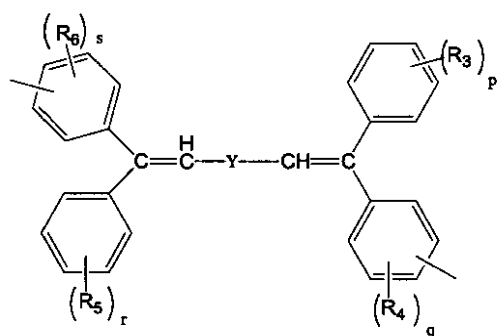
【化6】

10

20

30

40



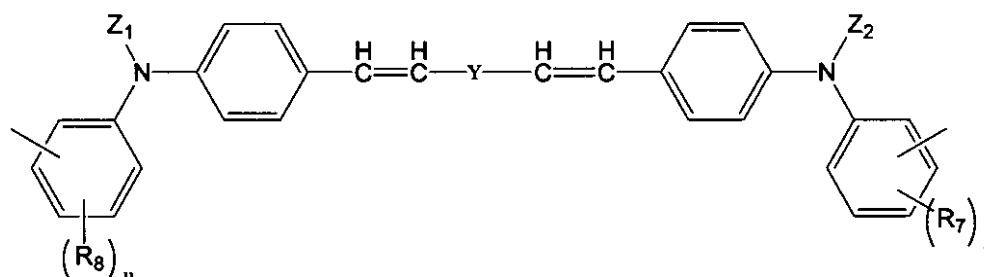
10

【 0 0 1 3 】

または

【 0 0 1 4 】

【 化 7 】



20

【 0 0 1 5 】

(式中、Y は置換基を有しても良いアリーレン基であり、Z₁ および Z₂ はそれぞれ独立に、置換基を有しても良いアリール基であり、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇ および R₈ はそれぞれ独立に、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシ基、置換基を有しても良いアリール基または置換基を有しても良いヘテロアリール基、アミノ基またはシアノ基であり、p、q、r、s、t および u は、それぞれ R₃、R₄、R₅、R₆、R₇ および R₈ の置換数を表す 1 または 2 の整数である。)

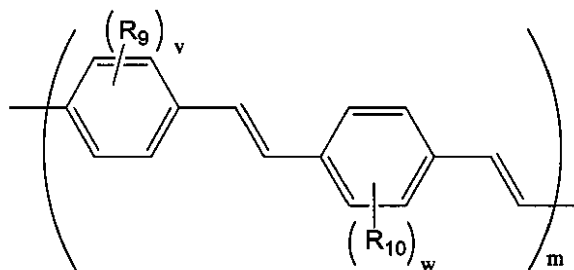
30

で示されるスチリレン基

(C) 下記式

【 0 0 1 6 】

【 化 8 】



40

【 0 0 1 7 】

(式中、R₉ および R₁₀ はそれぞれ独立に、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシ基、置換基を有しても良いアリール基または置換基を有しても良いヘテロアリール基、アミノ基またはシアノ基であり、v および w はそれぞれ R₉ および R₁₀ の置換数を表す 1 または 2 の整数であり、m はフェニレンビニレンの繰り返し数を表す 1 ~ 10 の整数である。)

50

で示されるフェニレンビニレン基

R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアリール基または置換基を有しても良いヘテロアリール基であり、 n はシラニレン単位の繰り返し数を表す $1 \sim 10$ の整数である。]

で示され、重量平均分子量が $500 \sim 100000$ であるポリ(シラニレン-ジエチニルアリーレン)である。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明において、上記一般式(1)中、 A_r で示される基は上記(A)~(C)で示されるいずれかの基である。まず、(A)で示される基は、置換基を有しても良い炭素数 $15 \sim 100$ のアリーレン基、置換基を有しても良い炭素数 $3 \sim 100$ で少なくとも1つの窒素原子をその環骨格内に有する π 過剰ヘテロアリーレン基置換基を有しても良い炭素数 $8 \sim 100$ で窒素原子をその環骨格内に有さない π 過剰ヘテロアリーレン基である。

10

【0019】

アリーレン基としては、炭素数が $15 \sim 100$ であれば公知の基を何ら制限なく適用できる。特に本発明においては、5員環~7員環の芳香族炭化水素環の2個以上が一重結合または縮合により連結した炭素数が $15 \sim 100$ の2価のアリーレン基が好適である。本発明において好適な基を具体的に挙げると、ピレン環、ペリレン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、ピセン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、ルピセン環等から誘導される2価のアリーレン基を挙げることができる。また、5員環~7員環の芳香族炭化水素環の2個以上が一重結合または縮合により連結した炭素数が15未満の芳香族炭化水素環およびベンゼン環が、同種または異種間で一重結合により連結して炭素数が $15 \sim 100$ となった基も本発明において用いる。上記の5員環~7員環の芳香族炭化水素環の2個以上が一重結合または縮合により連結した炭素数が15未満の芳香族炭化水素環としては、例えば、ナフタレン環、アンスラセン環、フェナンスレン環、ビフェニレン環、フルオレン環等を挙げることができる。このような基としては、9,10-ジフェニルアンスラセン-ジイル基、2,7-ジフェニルフルオレン-ジイル基、9,10-ジ(2-ナフチル)-アンスラセン-ジイル基等を挙げることができる。

20

【0020】

本発明においては、原料の入手が比較的容易であるため、アリーレン基の炭素数は $5 \sim 35$ の範囲であることが好ましい。

30

【0021】

次に、 π 過剰ヘテロアリーレン基としては、炭素数 $3 \sim 100$ で少なくとも1つの窒素原子をその環骨格内に有する基または炭素数 $8 \sim 100$ で窒素原子をその環骨格内に有さない基であれば公知の π 過剰ヘテロアリーレン基を何ら制限なく適用できる。ここで言う π 過剰ヘテロアリーレン基とは、そのヘテロ原子上の孤立電子対が sp^2 混成軌道に参加して、ヒュッケル則 $\{(4n+2)\pi$ 則 $\}$ を満足する 6π 電子系を形成し、そしてその π 電子数より環を構成する原子数の方が少ない芳香族環を意味する。特に本発明においては、窒素原子を少なくとも1つ有する5、9、13員環の複素環よりなる2価の π 過剰ヘテロアリーレン基、該5、9、13員環の複素環の2個以上が、または該複素環と炭素数 $5 \sim 7$ の芳香族炭化水素環とが一重結合または縮合により連結した2価の π 過剰ヘテロアリーレン基が好適である。本発明において好適な基を具体的に挙げると、オキサゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾピラゾール環、カルバゾール環等から誘導される2価のヘテロアリーレン基を挙げることができる。また、これらのヘテロアリーレン基が、同種又は異種間で一重結合により連結して炭素数 $3 \sim 100$ となったヘテロアリーレン基も本発明において用いることができる。さらに上述のアリーレン基とヘテロアリーレン基とが一重結合により連結した基も本発明において用いる。このような基としては、具体的には2,5-ジフェニルピロール-ジイル基等を挙げることができる。

40

50

【 0 0 2 2 】

さらに、これらアリーレン基あるいはヘテロアリーレン基の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ハロアルキル基等を挙げることができる。アルキル基としては、公知のアルキル基が何ら制限なく使用できる。中でも、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ステアリル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては公知のアルコキシ基が何ら制限なく使用できる。中でも炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基が好ましく、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、ステアリルオキシ基等を挙げることができる。

10

【 0 0 2 3 】

アリール基としては、公知のアリール基が制限なく使用できる。具体的には、炭素数 6 ~ 36 のフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、キシリル基、トリル基等を用いることができる。アミノ基としては公知のアミノ基が制限なく使用できる。中でも水素原子の 1 個または 2 個がアルキル基またはアリール基で置換された置換アミノ基が本発明において好適である。このような置換アミノ基を具体的に例示すれば、N, N - ジメチルアミノ基、N, N - ジエチルアミノ基、N, N - ジフェニルアミノ基、N, N - フェニル - ナフチルアミノ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、公知のハロゲン原子が何ら制限なく使用できる。具体的に挙げるとフッ素原子、塩素原子、臭素原子または沃素原子を挙げることができる。またハロアルキル基としては公知の基が何ら制限なく使用できる。好適な基を挙げると、トリフルオロメチル基、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル基等を挙げることができる。

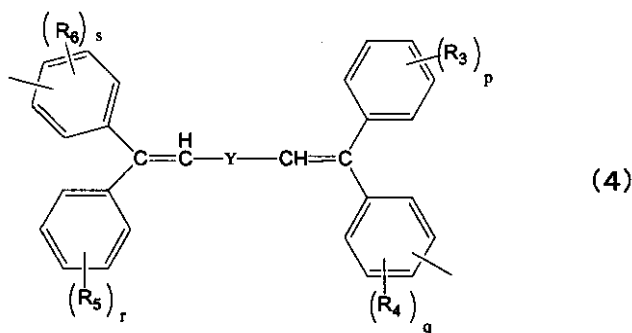
20

【 0 0 2 4 】

本発明における一般式 (1) 中、A r で示される基 (B) は、

【 0 0 2 5 】

【 化 9 】



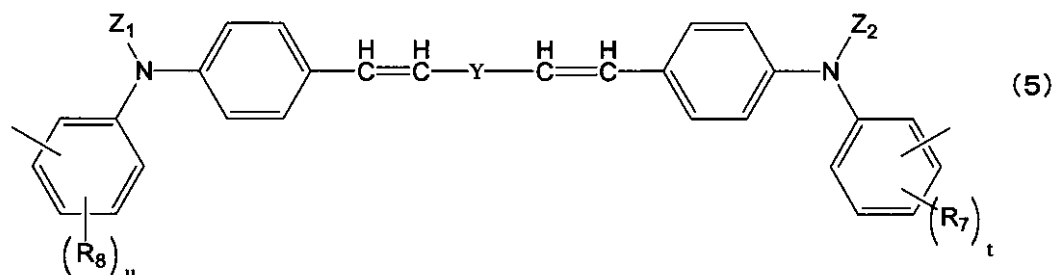
30

【 0 0 2 6 】

または

【 0 0 2 7 】

【 化 1 0 】



40

50

【0028】

(式中、Yは置換基を有しても良いアリーレン基であり、Z₁およびZ₂はそれぞれ独立に、置換基を有しても良いアリール基であり、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇およびR₈はそれぞれ独立に、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシ基、置換基を有しても良いアリーレン基、置換基を有しても良いヘテロアリーレン基、アミノ基またはシアノ基であり、p、q、r、s、tおよびuは、それぞれR₃、R₄、R₅、R₆、R₇およびR₈の置換数を表す1または2の整数である。)

で示されるスチリレン基である。

【0029】

上記式(4)で示されるスチリレン基中、Yは置換基を有していても良いアリーレン基であり、公知の基を何ら制限なく適用できる。好適な基を具体的に挙げると、ベンゼン環、ナフタレン環、アンスラセン環、フェナンスレン環、ビフェニレン環、フルオレン環等を挙げることができる。また、R₃、R₄、R₅およびR₆は、アルキル基、アルコキシ基、アリーレン基、アミノ基またはシアノ基については、前述したAr基の置換基として説明した基と同義の基が適用される。これらの各基の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリーレン基、アミノ基またはシアノ基を挙げることができる。

10

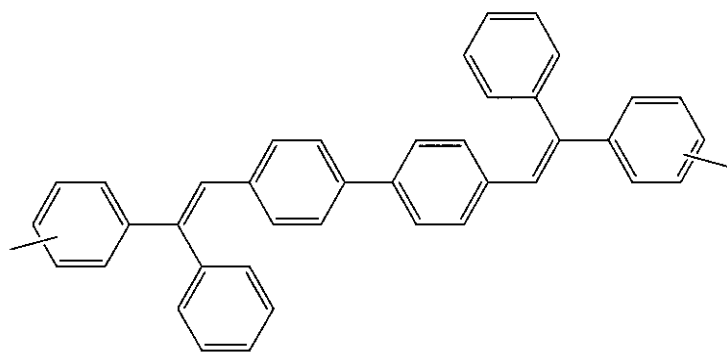
【0030】

上記式(4)で示されるスチリレン基として具体的な基を挙げると、下記式で示されるような基を挙げることができる。

【0031】

20

【化11】



30

【0032】

また、上記式(5)中、Yは置換基を有しても良いアリーレン基であり、上記式(4)においてYとして説明した置換基を有しても良いアリーレン基と同義の基が適用できる。また、Z₁およびZ₂は置換されても良いアリール基であり、前記(A)においてAr基の置換基として説明したアリーレン基と同義の基を適用できる。さらに、R₇およびR₈は前述した一般式(4)で説明したR₃、R₄、R₅およびR₆と同義の基が適用される。

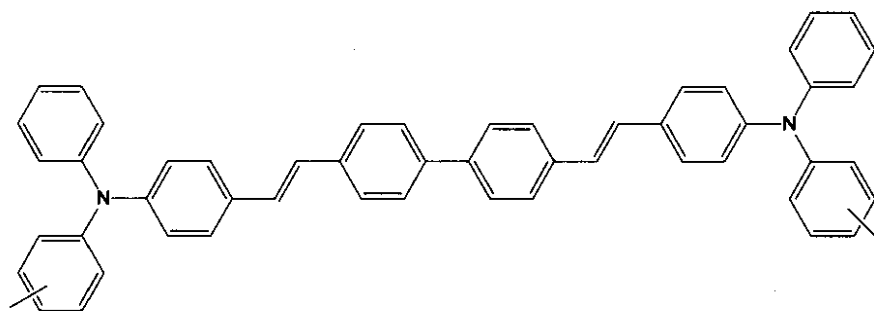
【0033】

上記式(5)で示されるスチリレン基として具体的な基を挙げると、下記式で示されるような基を挙げることができる。

40

【0034】

【化12】



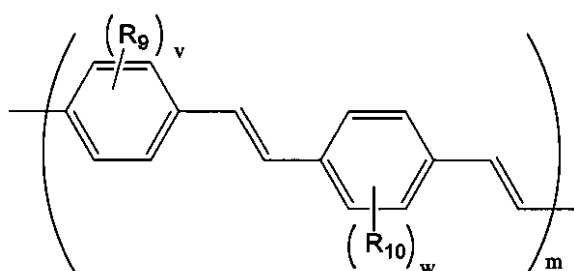
10

【 0 0 3 5 】

さらに、本発明における一般式 (1) 中、Ar で示される基 (C) は、

【 0 0 3 6 】

【 化 1 3 】



20

【 0 0 3 7 】

(式中、 R_9 および R_{10} はそれぞれ独立に、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシ基、置換基を有しても良いアリール基、置換基を有しても良いヘテロアリール基、アミノ基またはシアノ基であり、 v および w はそれぞれ R_9 および R_{10} の置換数を表す 1 または 2 の整数であり、 m はフェニレンビニレンの繰り返し数を表す 1 ~ 10 の整数である。)

30

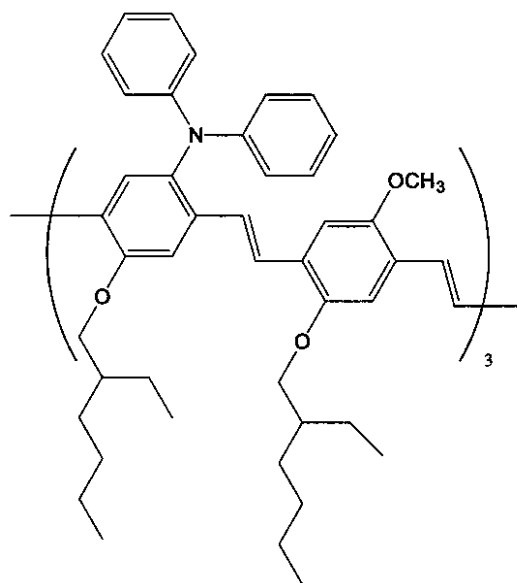
で示されるフェニレンビニレン基である。

【 0 0 3 8 】

上記式中、 R_9 および R_{10} は、前記 (B) において一般式 (4) および (5) で説明した $R_3 \sim R_8$ と同義の基が適用される。また、これらの基の置換基も $R_3 \sim R_8$ の置換基と同じものを適用できる。上記式で示されるフェニレンビニレン基として具体的な基を挙げると、下記式で示されるような基を挙げることができる。

【 0 0 3 9 】

【 化 1 4 】



10

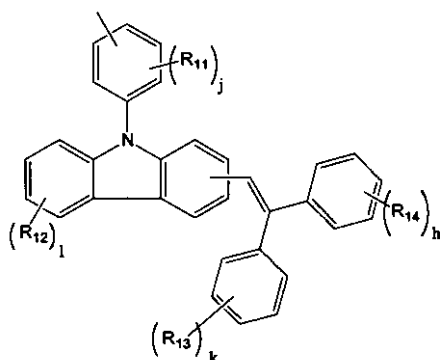
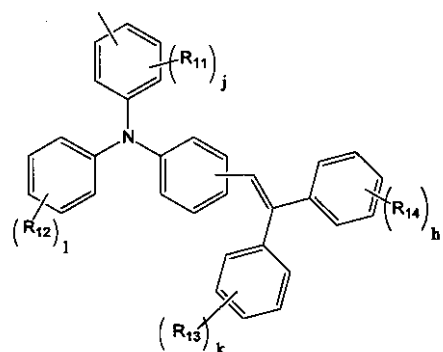
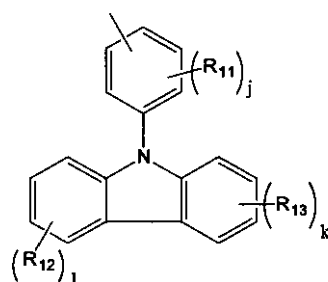
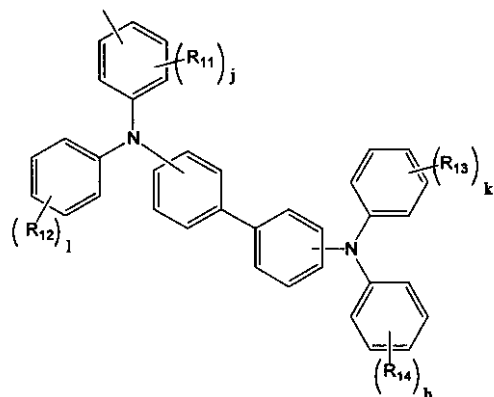
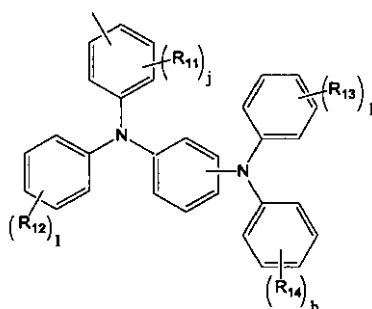
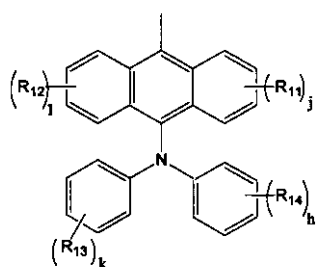
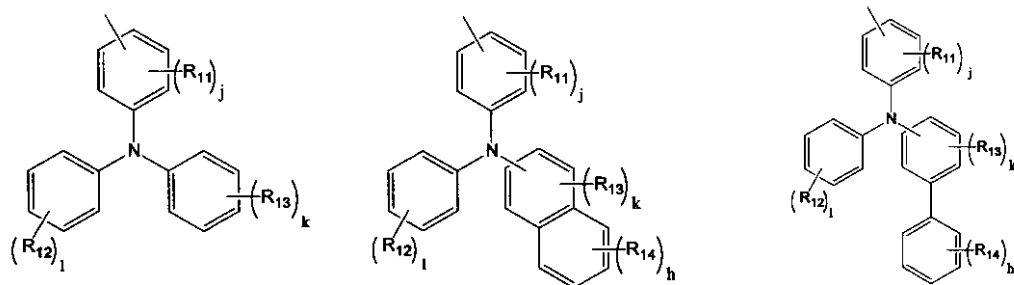
【 0 0 4 0 】

本発明において、前記一般式(1)中の R_1 または R_2 は、それぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアリール基または置換基を有しても良いヘテロアリール基である。アルキル基、アリール基およびヘテロアリール基は、前記(B)において一般式(4)および(5)で説明した $R_3 \sim R_8$ と同義の基が適用できる。また、これらの基の置換基も $R_3 \sim R_8$ の置換基と同じものを適用できる。特にアリール基の置換基がアミノ基の場合、分子のHOMOのエネルギーレベルを上げることができ、陽極からの正孔注入効率が高くなるため特に好ましい。これらのアミノ基置換アリール基を例示すると、下記式で表すことができるが、これらの基に限定されるわけではない。

20

【 0 0 4 1 】

【 化 1 5 】



【 0 0 4 2 】

(上記式中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、それぞれ独立に、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシ基、置換基を有しても良いアリール基、置換基を有しても良いヘテロアリール基、アミノ基またはシアノ基であり、 j 、 k 、 l および h は、それぞれ R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} の置換数を表す 1 または 2 の整数である。)

上記式中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、前記 (B) において一般式 (4) および (5) で説明した $R_3 \sim R_8$ と同義の基が適用される。また、これらの基の置換基も $R_3 \sim R_8$ の置換基と同じものを適用できる。

10

20

30

40

50

一般式(1)中のnは、シラニレン基の数を表す1～10の整数である。合成等のしやすさから1～6の整数が好ましい。

【0043】

本発明のポリ(シラニレン-ジエチニルアリーレン)の重量平均分子量は、500～100000である。分子量による発光特性の差異はほとんどないが、ポリ(シラニレン-ジエチニルアリーレン)を発光素子等のデバイス作成に用いるためには、成膜性に優れ且つ得られる皮膜が機械的強度に優れていることが必要であり、その点において、好ましい重量平均分子量は1000～50000であり、さらに好ましくは2000～30000である。

【0044】

本発明の前記一般式(1)で示されるポリ(シラニレン-ジエチニルアリーレン)は、一般に常温常圧下で無色又は淡黄色の固体または粘稠な液体として存在し、次の(イ)～(ニ)のような手段で確認できる。

(イ) プロトン核磁気共鳴スペクトル(^1H -NMR)を測定することにより、 δ 5.0～9.0ppm付近にアロマティックなプロトンに基づくピーク、 δ 1.0～4.0ppm付近にアルキル基及びアルキレン基のプロトンに基づくピークが現れる。また、それぞれのスペクトル強度を相対的に比較することにより、それぞれの結合基のプロトンの個数を知ることができる。

(ロ) 元素分析によって相当する生成物の組成を決定することができる。

(ハ) ^{13}C -核磁気共鳴スペクトル(^{13}C -NMR)を測定することにより、 δ 110～160ppm付近に芳香族炭化水素基の炭素に基づくピーク、 δ 80～140ppm付近にアルケンに基づくピーク、 δ 60～95ppm付近にアルキンの炭素に基づくピーク、 δ 20～80ppm付近にアルキル基及びアルキレン基の炭素に基づくピークが現れる。

(ニ) 赤外吸収スペクトル(IR)を測定することにより、 2140cm^{-1} 付近にジエチニレン基の3重結合に基づく吸収を観察することができる。

【0045】

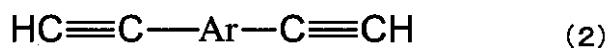
本発明のポリ(シラニレン-ジエチニルアリーレン)を得るための製造方法は特に限定されるものではなく、如何なる合成方法によって得てもよい。一般的に好適に使用される合成方法を以下に述べる。

【0046】

下記一般式(2)

【0047】

【化16】



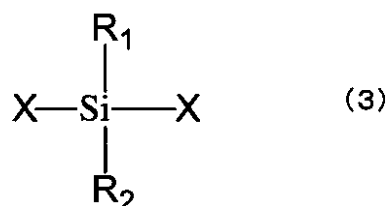
【0048】

(式中、Arは一般式(1)のArと同義である。)

で示される化合物に有機アルカリ金属化合物またはアルカリ金属を反応させた化合物と一般式(3)

【0049】

【化17】



10

20

30

40

50

【 0 0 5 0 】

(式中、 R_1 および R_2 は一般式 (1) と同義であり、 X はハロゲン原子である。)
 で示される化合物とを反応させることにより、一般式 (1) で示されるポリ (シラニレン
 - ジエチルアリーレン) を得ることができる。

【 0 0 5 1 】

上記一般式 (2) で示される化合物と一般式 (3) で示される化合物との反応は、次のよ
 うにして行われる。これら 2 種類の化合物の反応比率は、広範囲から採用されるが 1 : 1
 0 ~ 1 0 : 1 (モル比) の範囲から選択される。反応温度としては - 1 0 0 ~ 1 0 が好
 ましく、溶媒としては極性非プロトン溶媒、例えば、 N - メチルピロリドン、ジメチルホ
 ルムアミド、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等が使用され
 る。 10

【 0 0 5 2 】

この反応において、有機アルカリ金属化合物またはアルカリ金属は、一般式 (2) で示さ
 れる化合物 1 モルに対して通常 0 . 1 ~ 1 0 モルの範囲で使用される。有機アルカリ金属
 化合物としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム等を挙げることが
 できる。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム等を挙げることができる。

【 0 0 5 3 】

その他の製造方法として、下記一般式 (4)

【 0 0 5 4 】

【 化 1 8 】

20



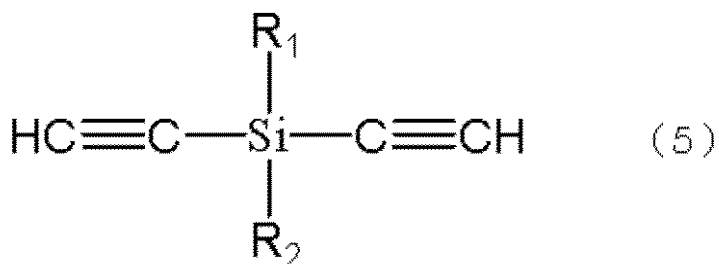
【 0 0 5 5 】

(式中、 Ar は一般式 (1) の Ar と同義であり、 X はハロゲン原子である。) で示され
 る化合物と下記一般式 (5)

【 0 0 5 6 】

【 化 1 9 】

30



【 0 0 5 7 】

{ 式中、 R_1 および R_2 は一般式 (1) と同義である。 } 40
 で示される化合物を、パラジウム錯体触媒、ヨウ化銅およびアミン存在下で反応させるこ
 とにより、一般式 (1) で示されるポリ (シラニレン - ジエチルアリーレン) を得ること
 ができる。

【 0 0 5 8 】

上記一般式 (4) で示される化合物と一般式 (5) で示される化合物との反応は、次のよ
 うにして行われる。これら 2 種類の化合物の反応比率は、広範囲から採用されるが 1 : 1
 0 ~ 1 0 : 1 (モル比) の範囲から選択される。反応温度としては - 1 0 0 ~ 1 2 0 が
 好ましく、溶媒としては極性非プロトン溶媒、例えば、 N - メチルピロリドン、ジメチル
 ホルムアミド、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等が使用さ
 れる。 50

【0059】

この反応において、パラジウム錯体触媒は、一般式(4)で示される化合物1モルに対して通常0.01~1モルの範囲で使用される。パラジウム触媒としては、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)等を挙げることができる。またヨウ化銅は、一般式(4)で示される化合物1モルに対して通常0.01~1モルの範囲で使用される。アミン化合物は、一般式(4)で示される化合物1重量部に対して通常1~500の範囲で使用される。アミン化合物としては、トリエチルアミン等を挙げることができる。

【0060】

得られた一般式(1)の化合物は、シリカゲルカラム精製、再結晶、再沈殿等の処理を行うことによって、精製することができる。

10

【0061】

本発明の正孔輸送性材料を用いて作成される有機EL素子の構造については、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に、本発明の正孔輸送性材料が発光層もしくは電荷輸送層と組み合わせられて形成されておれば特に制限されず、公知の構造を採用することができる。例えば、陽極上に本発明の正孔輸送性材料を設けその上に発光層を、そしてその上に電子輸送体を含む電子輸送層を積層したものを挙げることができる。

【0062】

また、発光層や電荷輸送層は1層であってもよく、また、複数の層を組み合わせることもできる。さらに、本発明の正孔輸送性材料の中に発光体を混合して使用することもできる。また、本発明の正孔輸送性材料を発光性正孔輸送性材料として使用しても良い。

20

【0063】

本発明の正孔輸送性材料と共に使用できる公知の発光体としては特に限定されないが、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば、特開昭57-51781号、同59-194393号に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0064】

また、上記した本発明の正孔輸送性材料と共に使用できる公知の電荷輸送体を例示すれば、正孔輸送体としてはピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体などを挙げることができ、電子輸送体としてはオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体などを挙げることができる。

30

【0065】

これらの化合物の具体例は、特開昭63-70257号、同63-175860号、特開平2-135359号、同2-135361号、同2-209988号、同3-37992号、同3-152184号公報に記載されている。

【0066】

上記した電荷輸送体の中でも正孔輸送体としては、トリフェニルジアミン誘導体、電子輸送体としてはオキサジアゾール誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体が好ましく、特に、正孔輸送体としては、4,4'-ビス(N(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ビフェニルが、電子輸送体としては2-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノ、トリス(8-キノリノール)アルミニウムが好ましい。

40

【0067】

これらのうち、正孔輸送体と電子輸送体のいずれか一方、または両方を同時に使用することができる。これらの各材料は一種を用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

50

【0068】

また、本発明の正孔輸送性材料を発光性正孔輸送性化合物として使用する場合、電荷輸送体を発光性正孔輸送層に混合して使用しても良い。その場合、電荷輸送体の使用量は使用する化合物の種類などによっても異なるので、十分な成膜性と発光特性を阻害しない範囲でそれらを考慮して適宜決めればよい。通常、発光性正孔輸送性材料に対して1～40重量%が好ましく、さらに好ましくは2～30重量%である。

【0069】

次に、本発明の正孔輸送性材料を用いた有機EL素子の代表的な作製方法について述べる。まずは、ガラス、透明プラスチック等の透明基板の上に透明または半透明な金属酸化物あるいは金属薄膜を用いて陽極を形成する。その材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的にはインジウム・スズ・オキサイド(ITO)、酸化スズ等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜(NESAなど)、Au、Pt、Ag、Cu等が用いられる。作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、メッキ法などが用いられる。

10

【0070】

次にこの陽極上に、本発明の正孔輸送性材料を含む正孔輸送層を形成する。形成方法としては、これら材料の溶融液、溶液または混合液を使用するスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコード法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法、インクジェット印刷法などの塗布法により成膜することが特に好ましい。

20

【0071】

正孔輸送層の膜厚としては、好ましくは1nm～1μm、さらに好ましくは2～500nmである。電流密度を上げて発光効率を上げるためには5～200nmの範囲が好ましい。なお、塗布法により薄膜化した場合には、好ましくは溶媒を除去するため、減圧下または不活性雰囲気下、好ましくは30～300℃、さらに好ましくは60～200℃の温度で加熱乾燥することが望ましい。

【0072】

また、電荷注入効率を向上させるためにさらに正孔注入層を陽極と正孔輸送層の間に設ける場合には、陽極上に上述と同様の製膜方法で形成するかあるいは公知のその他の方法で形成し、その後本発明の正孔輸送性材料を上述した製膜方法で形成し、その上に発光層および電荷輸送層を上述と同様の製膜方法で形成するかあるいはその他公知の方法で形成する。

30

【0073】

公知の発光体または電荷輸送体の成膜方法としては特に限定されないが、粉末状態からの真空蒸着法、または溶液に溶かした後のスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコード法、ロールコート法などの塗布法を使用できる。

【0074】

発光層または電荷輸送層の厚さについては、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であるが、あまり厚いと、素子の抵抗が増加し、高い駆動電圧が必要となり好ましくない。したがって、それぞれの層の厚さは独立に、好ましくは1nm～1μm、さらに好ましくは2nm～500nm、特に好ましくは5nm～200nmである。

40

【0075】

次いで、陰極を設ける。この電極は電子注入陰極となる。その材料としては、特に限定されないが、イオン化エネルギーの小さい材料が好ましい。例えば、Al、In、Mg、Ca、Li、Mg-Al合金、In-Al合金、Mg-In合金、Mg-Al合金、Mg-Li合金、Al-Li合金、Al-Ca合金、グラファイト薄膜等が用いられる。陰極の作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられる。

【0076】

【実施例】

以下に実施例を記載して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に

50

限定されるものではない。

【 0 0 7 7 】

実施例 1

< 有機 E L 素子材料 : P 1 の合成 >

1, 6 - ジエチニルピレン 0.3 g (1.20 mmol) とジエチルエーテル 10 ml をシュレンク管に加え、しばらく室温で攪拌した。その後 - 80 °C まで冷却し、1.14 M のメチルリチウムエーテル溶液 2.3 ml (2.26 mmol) を滴下した。室温に戻して 2 時間後、再び - 80 °C まで冷却しジエチルジクロロシラン 0.2 g (1.27 mmol) を滴下し、室温で 2 日間攪拌した。反応溶液を加水分解後、クロロホルムで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を濃縮し、クロロホルム / ヘキサンから再沈殿を行い、得られた固体を真空乾燥することによって、ポリ (ジエチルシラニレン - 1, 6 - ジエチニルピレン) を 0.23 g (収率 57%) 得た。GPC 分析により、得られた固体の重量平均分子量は 10600 であった。さらに元素分析および ^1H - 核磁気共鳴スペクトル (^1H - NMR) 測定を行い、化合物の構造を確認した。結果を表 1 および表 2 に示した。

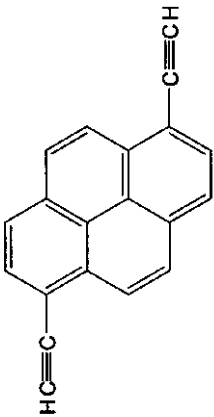
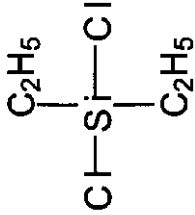
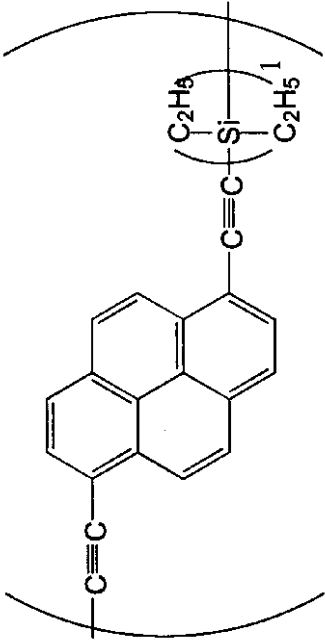
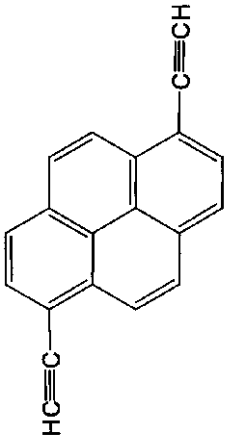
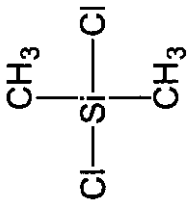
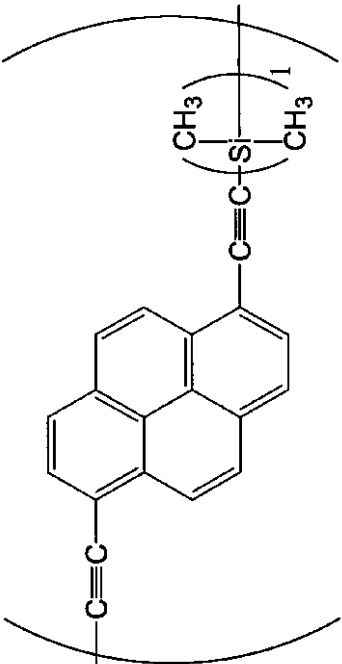
10

【 0 0 7 8 】

実施例 2 ~ 10

【 0 0 7 9 】

【 表 1 】

有機 EL 材料	原料(一般式(2))	原料(一般式(3))	生成物	収率 (%)	GPC
P1				57	10600
P2				40	2500

10

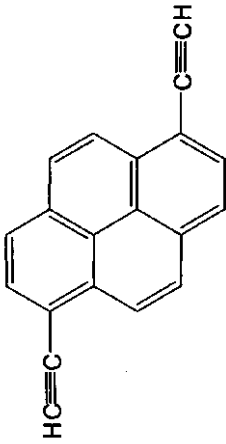
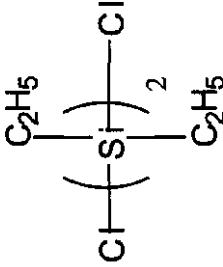
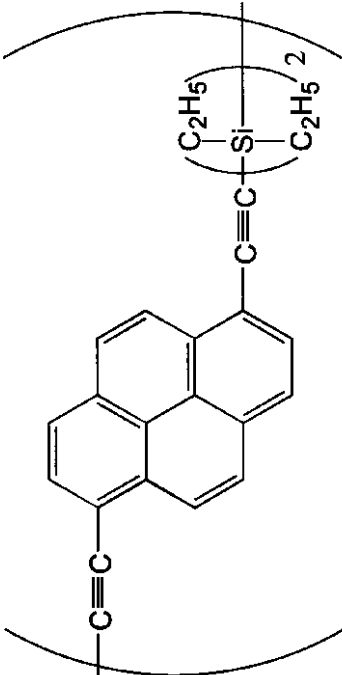
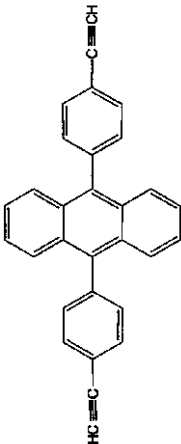
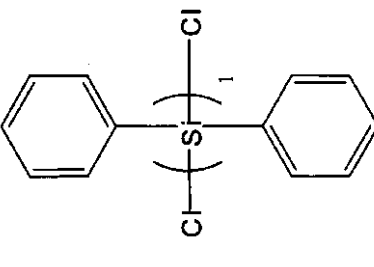
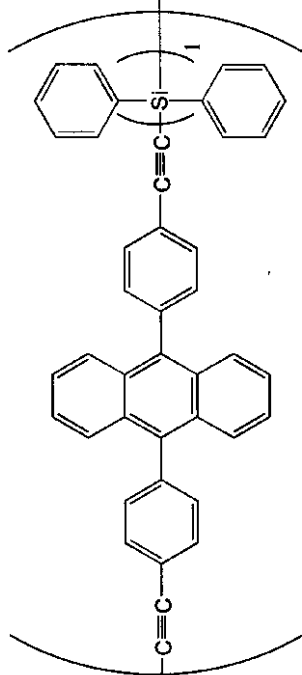
20

30

40

【 0 0 8 0 】

【 表 2 】

有機 EL 材料	原料(一般式(2))	原料(一般式(3))	生成物	収率 (%)	GPC
P3				30	24000
P4				32	5600

10

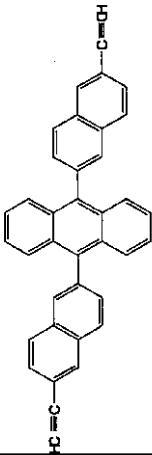
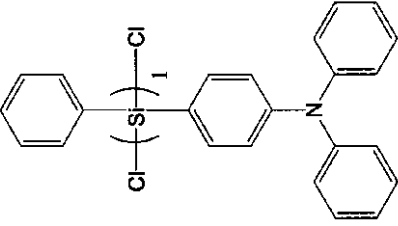
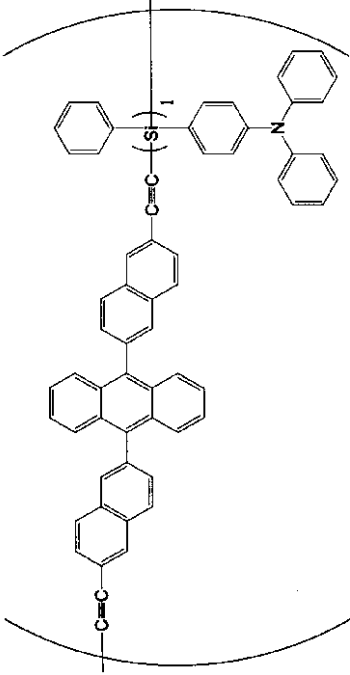
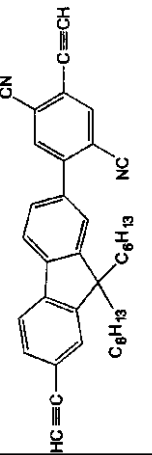
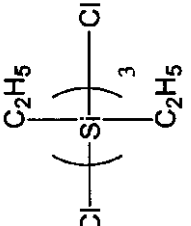
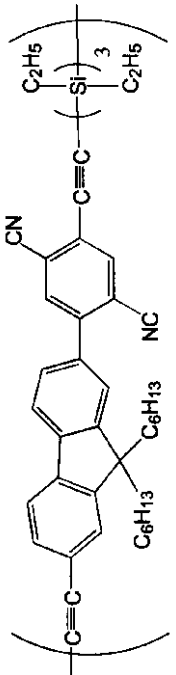
20

30

40

【 0 0 8 1 】

【 表 3 】

有機 EL 材料	原料(一般式(2))	原料(一般式(3))	生成物	収率 (%)	GPC
P5				28	16500
P6				15	11500

10

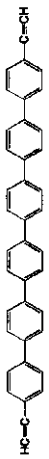
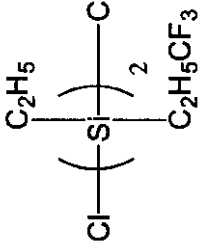
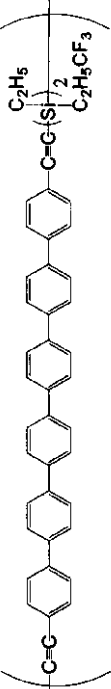
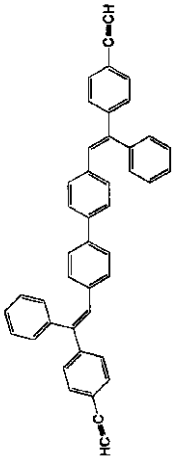
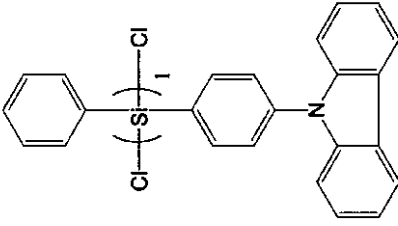
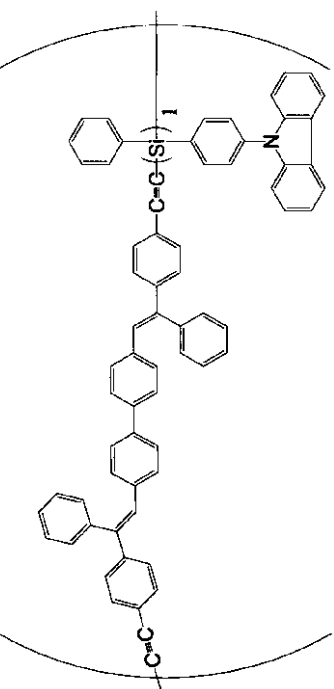
20

30

40

【 0 0 8 2 】

【 表 4 】

有機 EL 材料	原料(一般式(2))	原料(一般式(3))	生成物	収率 (%)	GPC
P7				34	8200
P8				8	2700

10

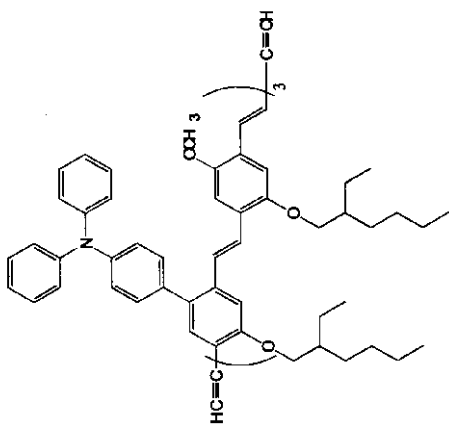
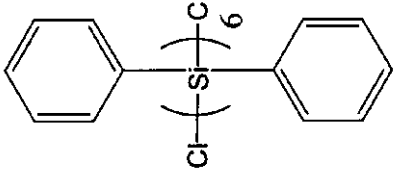
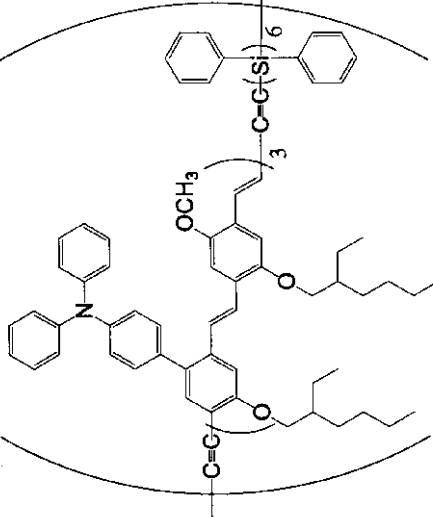
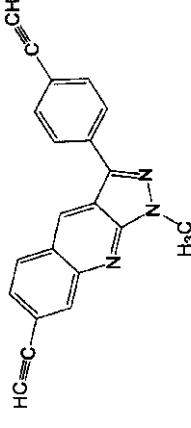
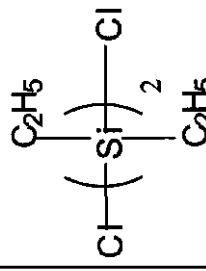
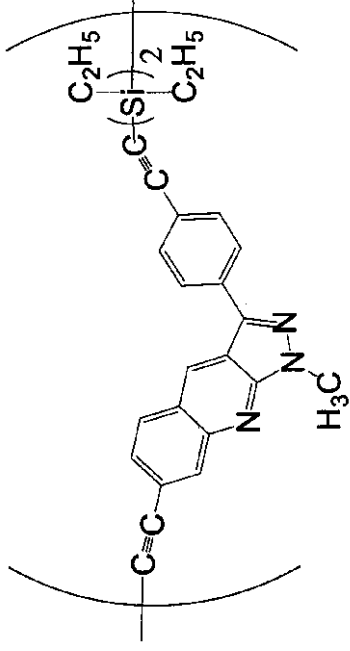
20

30

40

【 0 0 8 3 】

【 表 5 】

有機 EL 材料	原料(一般式(2))	原料(一般式(3))	生成物	収率 (%)	GPC
P9				3	6700
P10				5	2400

10

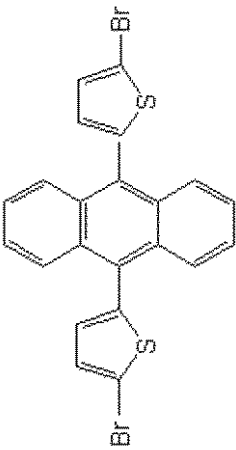
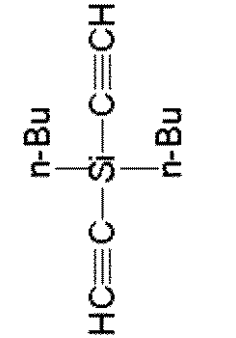
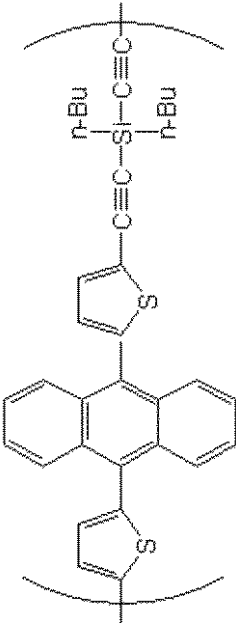
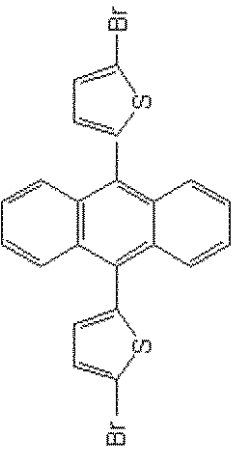
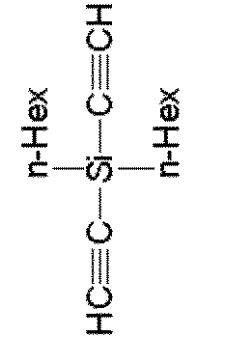
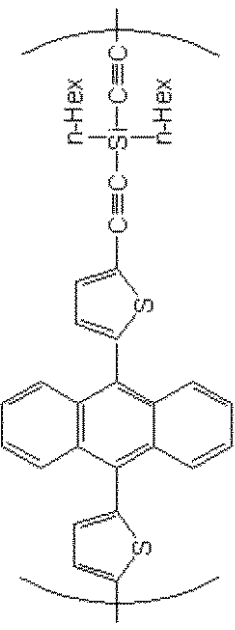
20

30

40

【 0 0 8 4 】

【 表 6 】

有機 EL 材料	原料(一般式(4))	原料(一般式(5))	生成物	収 率 (%)	GPC
P11		 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{n-Bu})_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	 $\text{-(Si(n-Bu)}_2\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-)}_n$	25	14000
P12		 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{n-Hex})_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	 $\text{-(Si(n-Hex)}_2\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-)}_n$	25	14000

10

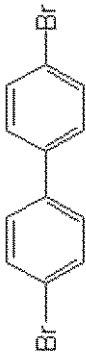
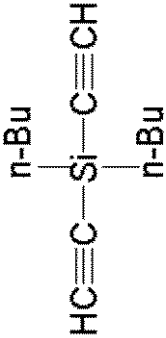
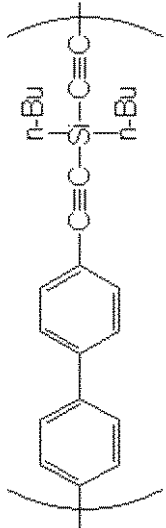
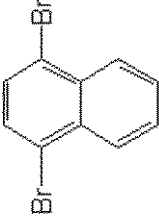
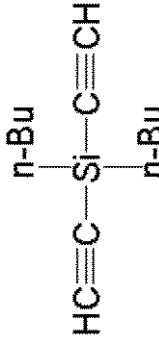
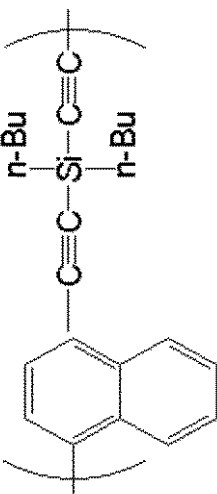
20

30

40

【 0 0 8 5 】

【 表 7 】

有機 EL 材料	原料(一般式(4))	原料(一般式(5))	生成物	収 率 (%)	GPC
P13				20	5100
P14				25	9600

10

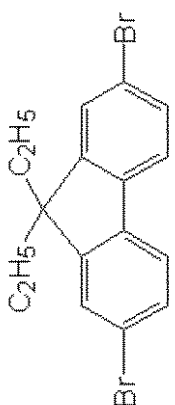
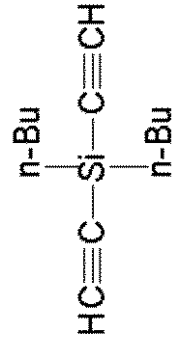
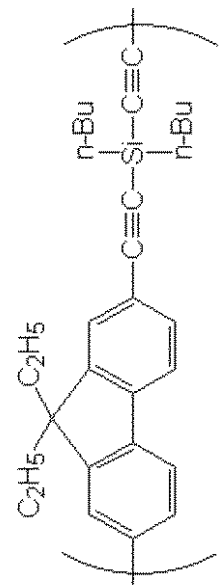
20

30

40

【 0 0 8 6 】

【 表 8 】

有機 EL 材料	原料(一般式(4))	原料(一般式(5))	生成物	収 率 (%)	GPC
P15				18	10000

10

20

30

40

【 0 0 8 7 】

【 表 9 】

有機EL材料	元素分析値(%)										¹ H-NMRスペクトル (ppm)
	実験値					計算値					
	C	H	N	O	その他	C	H	N	O	その他	
P1	84.80	5.35			Si 9.85	85.21	5.33			Si 9.46	δ 7.0~9.0(8H) δ 1.1~1.6(10H)
P2	84.42	4.55			Si 11.03	85.16	4.52			Si 10.32	δ 7.0~9.0(8H) δ 1.0~1.8(6H)
P3	78.41	6.57			Si 15.02	78.50	6.54			Si 14.96	δ 7.0~9.0(8H) δ 1.1~2.0(20H)
P4	89.73	4.67			Si 5.60	89.68	4.63			Si 5.69	δ 6.5~9.0(26H)
P5	88.93	4.75	1.72		Si 4.60	89.75	4.70	1.69		Si 3.86	δ 7.0~9.0(39H)
P6	75.40	8.44	3.63		Si 12.53	75.58	8.48	3.60		Si 12.34	δ 7.0~9.0(10H) δ 1.1~2.0(56H)
P7	73.02	4.67			F 14.01 Si 8.30	73.53	4.66			F 13.97 Si 7.84	δ 7.0~9.0(18H) δ 1.0~2.5(20H)
P8	90.05	4.92	1.48		Si 3.55	89.97	4.96	1.54		Si 3.53	δ 6.0~9.0(45H)
P9	81.22	7.20	1.22	4.78	Si 5.58	81.80	7.14	1.23	4.21	Si 5.62	δ 6.0~9.0(133H) δ 3.0~5.0(21H) δ 1.1~2.0(90H)
P10	71.25	6.63	8.70		Si 13.42	71.60	6.58	8.64		Si 13.18	δ 6.0~9.0(9H) δ 3.0~5.0(3H) δ 1.1~2.0(20H)
P11	76.88	5.73			Si 5.35 S 12.04	76.93	5.70			Si 5.29 S 12.08	δ 6.0~9.0(12H) δ 0.5~2.0(18H)
P12	77.70	6.52			Si 5.32 S 10.46	77.76	6.53			Si 4.78 S 10.93	δ 6.0~9.0(12H) δ 0.5~2.0(26H)
P13	84.08	7.66			Si 8.26	84.15	7.65			Si 8.20	δ 6.0~9.0(8H) δ 0.5~2.0(18H)
P14	83.25	7.68			Si 9.07	83.48	7.64			Si 8.88	δ 6.0~9.0(6H) δ 0.5~2.0(18H)
P15	84.72	8.43			Si 6.85	84.81	8.35			Si 6.84	δ 6.0~9.0(6H) δ 0.5~2.5(32H)

10

20

30

40

【 0 0 8 8 】

< 有機EL素子材料：P2～P10の合成 >

表1に示した原料を用いた他は実施例1と同様の方法でP2～10を合成した。結果を表1および表2に示した。

< 有機EL素子材料：P11の合成 >

還流冷却管、スピンバーを備えた50ml2口ナスフラスコにジエチルジブチルシラン(0.204g、1.06mmol)、9,10-ビス(5'-ブromo-2'-チエニル)アントラセン(0.530g、1.06mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.013g、0.0185mmol)、ヨウ化銅(I)

50

(0.0021 g、0.011 mmol) とトリエチルアミン 10 ml、ジメチルホルムアミド 10 ml を入れて、80 で 24 時間攪拌反応した。その後ハイフローパーセルを用いて吸引ろ過を行い、可溶物を回収し、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去後、クロロホルム/エタノールで再沈殿を行い、目的のポリマーを 0.140 g (収率 25%) で得た。

【0089】

GPC 分析により、得られた固体の重量平均分子量は 14000 であった。さらに元素分析および ^1H -核磁気共鳴スペクトル (^1H -NMR) 測定を行い、化合物の構造を確認した。結果を表 1 および表 2 に示した。

【0090】

実施例 11

< EL 発光特性 >

2.5 mm × 20 mm × 0.8 mm のガラス基板上に ITO 膜を 150 nm の厚さで製膜したものを透明支持基盤とした。この透明支持基盤をエッチング、洗浄後、前述した P1 の 1 重量% クロロホルム溶液約 2 g を MIKASA 製スピンコーター 1H-DX2 を用いて、厚さ 2 mm のガラス表面に回転数 40 r.p.m で 10 秒 → 500 r.p.m で 2 秒 → 2000 r.p.m で 45 秒の条件でスピンコートした。さらに 80 にて窒素雰囲気下で加熱し溶媒を除去して薄膜を形成した。その上に電子輸送層としてトリス(8-キノリノール)アルミニウム 60 nm を、ULVAC 製 (EBV-6DA) の蒸着装置を用いて 0.1 nm/秒の蒸着速度で蒸着した。最後に、その上に陰極として、マグネシウム：銀 = 10 : 1 を 170 nm 蒸着し、有機 EL 素子を作成した。蒸着のときの真空度は、すべて 1×10^{-5} Torr 以下であった。この素子に 12 V の電圧を印加し、分光光度計 (瞬間マルチチャンネルフォトディテクター MCPD1000 : 大塚電子製) を用いて蛍光発光を測定したところ、520 nm に最大発光波長を有する緑色の蛍光が観察された。このときの発光強度は 1800 cd/m^2 であった。また P1 化合物を窒素気流下で熱重量分析を行ったところ、300 まで重量減少は見られず、高い耐熱性を有していることが確認された。

【0091】

実施例 12

実施例 11 と同様にして、P2 化合物を ITO 膜上にスピンコートにて成膜化した後、その上に N,N'-bis(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン (TPD) を実施例 1 と同様にして 30 nm 真空蒸着した。さらにその上にトリス(8-キノリノール)アルミニウム 60 nm を、そして陰極として、マグネシウム：銀 = 10 : 1 を 170 nm 蒸着し、有機 EL 素子を作成した。この素子に 20 V の電圧を印加し、分光光度計 (瞬間マルチチャンネルフォトディテクター MCPD1000 : 大塚電子製) を用いて蛍光発光を測定したところ、520 nm に最大発光波長を有する緑色の蛍光が観察された。このときの発光強度は 3500 cd/m^2 であった。また実施例 11 と同様に熱重量分析を行ったところ、P2 化合物でも 300 まで重量減少は見られず、高い耐熱性を確認できた。

【0092】

実施例 13

実施例 11 と同様にして、P11 化合物を ITO 膜上にスピンコートにて成膜化した後、さらにその上にトリス(8-キノリノール)アルミニウム 60 nm を、そして陰極として、マグネシウム：銀 = 10 : 1 を 170 nm 蒸着し、有機 EL 素子を作成した。この素子に 14 V の電圧を印加し、分光光度計 (瞬間マルチチャンネルフォトディテクター MCPD1000 : 大塚電子製) を用いて蛍光発光を測定したところ、520 nm に最大発光波長を有する緑色の蛍光が観察された。このときの発光強度は 600 cd/m^2 であった。また実施例 11 と同様に熱重量分析を行ったところ、P11 化合物でも 300 まで重量減少は見られず、高い耐熱性を確認できた。

【0093】

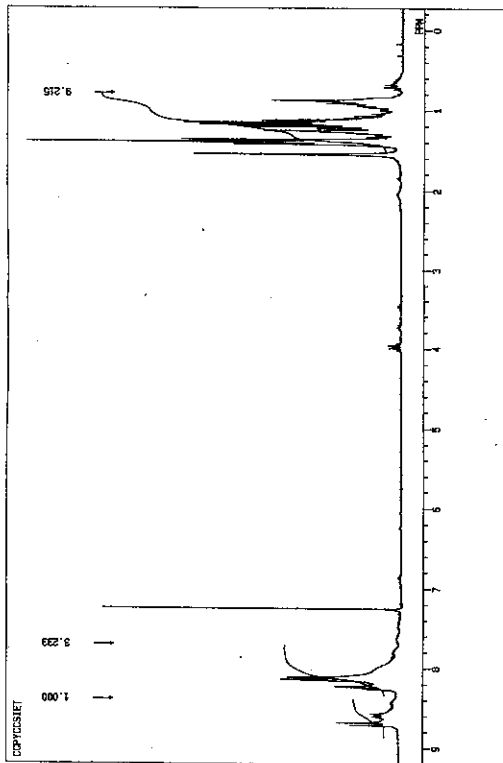
【発明の効果】

本発明のポリ（シラニレン - ジエチニレンアリーレン）は、高温時の発光特性が安定して得られるため、有機EL素子を構成する正孔輸送材料として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたポリ（シラニレン - ジエチニレンアリーレン）の ^1H -核磁気共鳴スペクトルのチャートである。

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J246 AA07 AB01 BB16X BB160 BB162 BB17X BB170 BB172 BB32X BB320
BB322 BB34X BB340 BB342 BB36X BB360 BB362 CA24X CA240 CA26X
CA260 CA390 CA40X CA400 CA440 CA450 CA460 CA47X CA530 CA560
CA660 CA77X CA770 CA780 CA80X CA800 FA021 FA151 FA161 FA321
FA431 FA451 FB211 FC011 FC013 FC211 FC303 FE04 FE21 FE24
GA01 GB02 GC12 GC21 GC51 HA16

专利名称(译)	聚(硅烷-二乙炔基)和空穴传输材料		
公开(公告)号	JP2004002806A	公开(公告)日	2004-01-08
申请号	JP2003107283	申请日	2003-04-11
申请(专利权)人(译)	德山公司		
[标]发明人	大下 净治 九内 淳堯		
发明人	大下 净治 九内 淳堯		
IPC分类号	H01L51/50 C08G77/60 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C08G77/60 H05B33/14.A H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB01 3K007/AB14 3K007/DB03 3K007/FA01 4J246/AA07 4J246/AB01 4J246/BB16X 4J246/BB160 4J246/BB162 4J246/BB17X 4J246/BB170 4J246/BB172 4J246/BB32X 4J246/BB320 4J246/BB322 4J246/BB34X 4J246/BB340 4J246/BB342 4J246/BB36X 4J246/BB360 4J246/BB362 4J246/CA24X 4J246/CA240 4J246/CA26X 4J246/CA260 4J246/CA390 4J246/CA40X 4J246/CA400 4J246/CA440 4J246/CA450 4J246/CA460 4J246/CA47X 4J246/CA530 4J246/CA560 4J246/CA660 4J246/CA77X 4J246/CA770 4J246/CA780 4J246/CA80X 4J246/CA800 4J246/FA021 4J246/FA151 4J246/FA161 4J246/FA321 4J246/FA431 4J246/FA451 4J246/FB211 4J246/FC011 4J246/FC013 4J246/FC211 4J246/FC303 4J246/FE04 4J246/FE21 4J246/FE24 4J246/GA01 4J246/GB02 4J246/GC12 4J246/GC21 4J246/GC51 4J246/HA16 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC01 3K107/CC24 3K107/DD71 3K107/DD79 3K107/FF18 4J246		
优先权	2002111534 2002-04-15 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种在高温下具有高发光稳定性的空穴传输材料。 解决方案：例如，以下公式 [化学1] 在其中，重均分子量为500～100,000，聚(亚甲硅基-二亚乙炔基亚芳基)，以及由构成有机电致发光元件的空穴传输性质组成的上述聚(亚甲硅基-二亚乙炔基亚芳基)材料。 上述空穴传输材料可以稳定地获得高温下的发光特性。 [选择图]无

