



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102593374 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201210063119. 4

代理人 梁挥 祁建国

(22) 申请日 2012. 03. 08

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01L 51/54 (2006. 01)

100147202 2011. 12. 19 TW

H01L 51/50 (2006. 01)

G07D 403/14 (2006. 01)

(71) 申请人 友达光电股份有限公司

地址 中国台湾新竹科学工业园区新竹市力行二路 1 号

(72) 发明人 汪根懋 陈小凡 王婷芝 林仕伟

洪文谊 柳琦渊 何孟寰 卓庭毅

陈介伟 李重君

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理

有限公司 11006

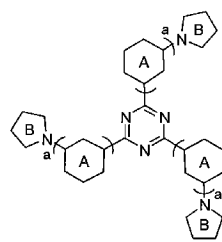
权利要求书 6 页 说明书 20 页 附图 2 页

(54) 发明名称

电子传输材料及有机发光元件

(57) 摘要

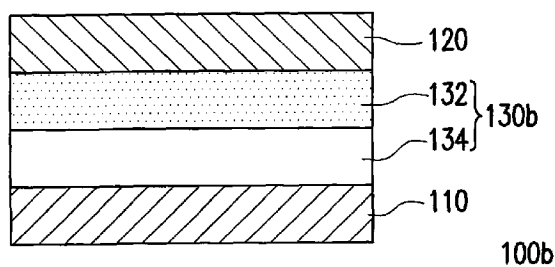
本发明提供一电子传输材料与一有机发光元件。该有机发光元件包括第一电极层、第二电极层以及发光材料层；第二电极层与第一电极层相对配置；发光材料层配置于第一电极层与第二电极层之间，包括一有机发光材料与一电子传输材料，其中电子传输材料包括下式 (1) 的化合物：



其中基团 A 表示芳香环，a

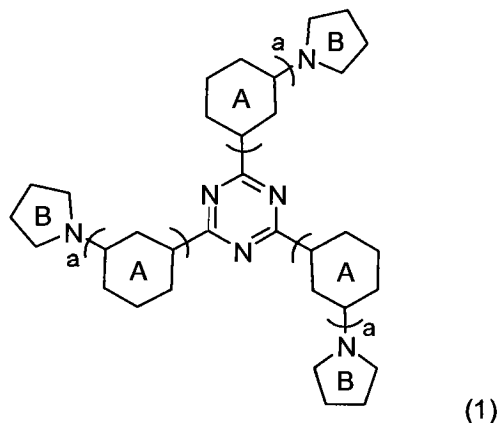
(1)

为 1，基团 B 表示含有氮的五元杂环基团以及其衍生物，具有至少一氨基，且基团 B 的氨基连接于基团 A 的间位位置上。



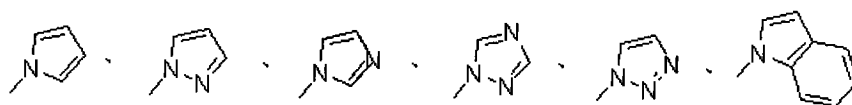
100b

1. 一种有机发光元件,包括:
 - 一第一电极层;
 - 一第二电极层,与所述第一电极层相对设置;以及
 - 一发光材料层,配置于第一电极层与第二电极层之间,包括一有机发光材料与一电子传输材料,其中所述电子传输材料包括下式(1)的化合物:

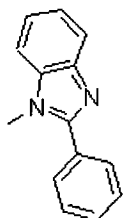


其中基团 A 表示芳香环, a 为 1, 基团 B 表示含有氮的五元杂环基团以及其衍生物, 具有至少一氮基, 且基团 B 的该氮基连接于基团 A 的间位位置上。

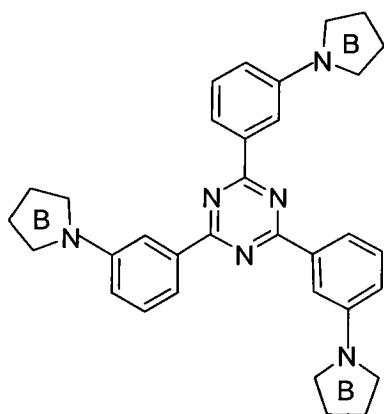
2. 如权利要求 1 所述的有机发光元件, 其中基团 A 表示苯环、苯并环或苯联环。
3. 如权利要求 1 所述的有机发光元件, 其中基团 A 表示苯环、萘环或联苯。
4. 如权利要求 1 所述的有机发光元件, 其中基团 B 为选自以下所构成的族群:



以及

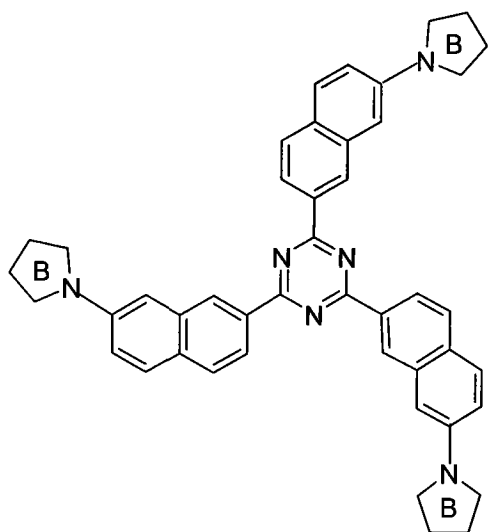


5. 如权利要求 1 所述的有机发光元件, 其中所述电子传输材料包括下式(2)的化合物:



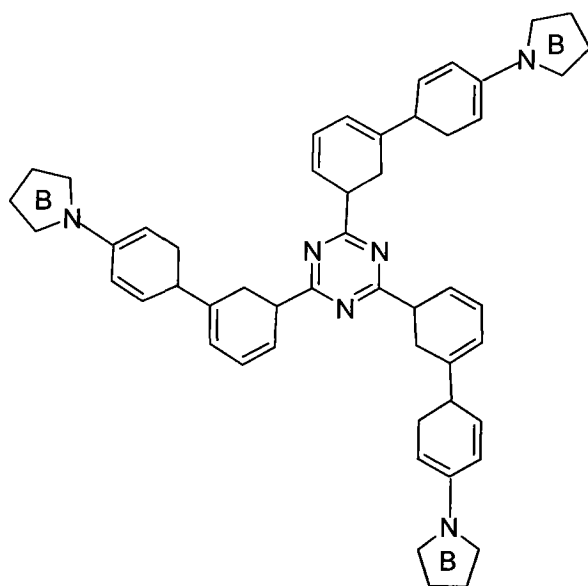
(2)

6. 如权利要求1所述的有机发光元件,其中所述电子传输材料包括下式(3)的化合物:



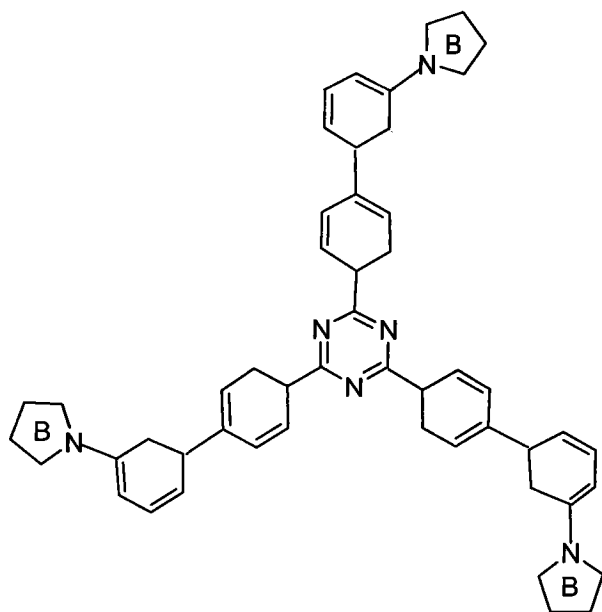
(3)

7. 如权利要求 1 所述的有机发光元件, 其中所述电子传输材料包括下式 (4) 的化合物:



(4)

8. 如权利要求 1 所述的有机发光元件,其中所述电子传输材料包括下式 (5) 的化合物:



(5)

9. 如权利要求 1 所述的有机发光元件,其中所述电子传输材料的最低未占有分子轨域能阶介于 -2.6eV 至 -3.0eV 。

10. 如权利要求 1 所述的有机发光元件,其中所述电子传输材料与所述有机发光材料均匀混合。

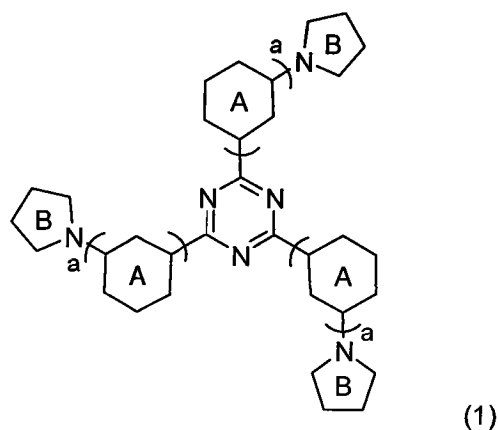
11. 如权利要求 10 所述的有机发光元件,其中所述电子传输材料包括一发光主体材料,所述有机发光材料包括一发光掺杂材料。

12. 如权利要求 1 所述的有机发光元件,其中所述发光材料层还包括一空穴传输材料,且所述空穴传输材料跟所述电子传输材料与所述有机发光材料均匀混合。

13. 如权利要求 1 所述的有机发光元件,其中所述发光材料层包括一电子传输层与一有机发光层,且所述电子传输层配置于所述有机发光层与第二电极层之间,其中所述电子传输层由电子传输材料所构成,所述有机发光层由有机发光材料所构成。

14. 如权利要求 1 所述的有机发光元件,更包括一空穴传输层,位于所述第一电极层与所述发光材料层之间。

15. 一种电子传输材料,适用于一有机发光元件,所述电子传输材料包括下式 (1) 的化合物:

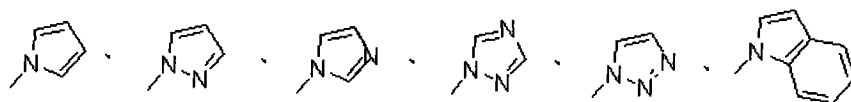


其中基团 A 表示芳香环, a 为 1, 基团 B 表示含有氮的五元杂环基团以及其衍生物, 具有至少一氨基, 且基团 B 的该氨基连接于基团 A 的间位位置上。

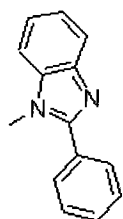
16. 如权利要求 15 所述的电子传输材料, 其中基团 A 表示苯环、苯并环或苯联环。

17. 如权利要求 15 所述的电子传输材料, 其中基团 A 表示苯环、萘环或联苯。

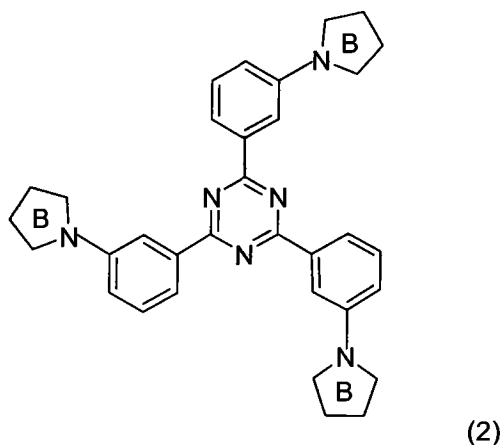
18. 如权利要求 15 所述的电子传输材料, 其中基团 B 为选自以下所构成的族群:



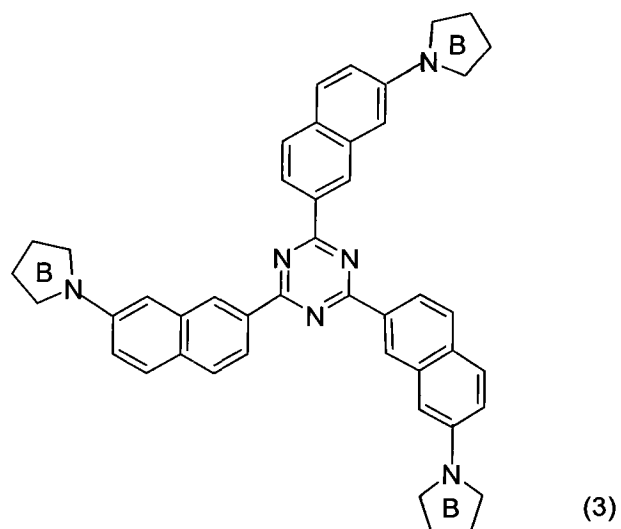
以及



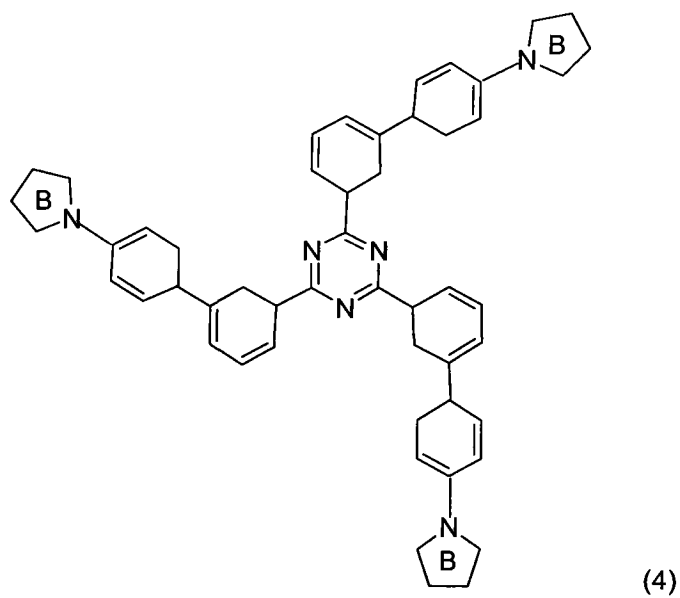
19. 如权利要求 15 所述的电子传输材料, 其中所述电子传输材料包括下式 (2) 的化合物:



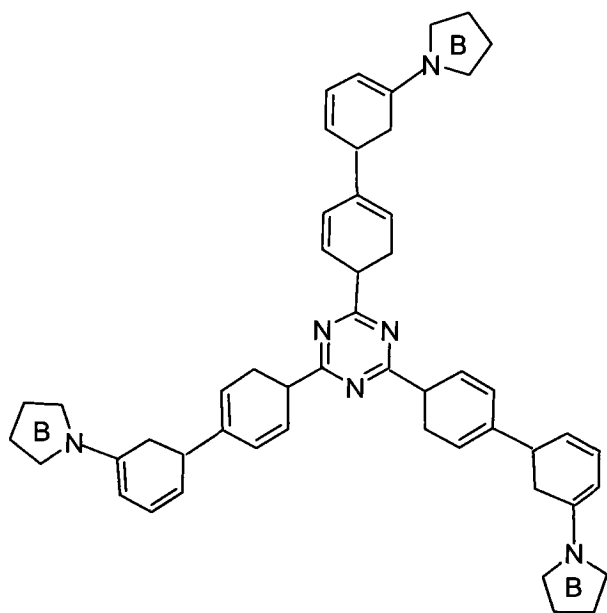
20. 如权利要求 15 所述的电子传输材料, 其中所述电子传输材料包括下式 (3) 的化合物:



21. 如权利要求 15 所述的电子传输材料,其中所述电子传输材料包括下式 (4) 的化合物:



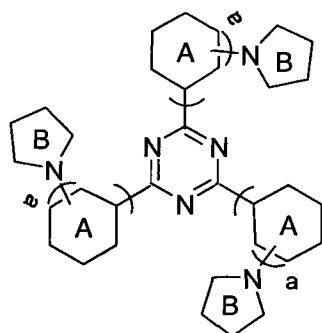
22. 如权利要求 15 所述的电子传输材料,其中所述电子传输材料包括下式 (5) 的化合物:



(5)

23. 如权利要求 15 所述的电子传输材料,其中所述电子传输材料的最低未占有分子轨道能阶介于 -2.6eV 至 -3.0eV 。

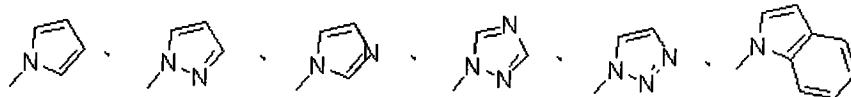
24. 一种电子传输材料,适用于一有机发光元件,所述电子传输材料包括下式 (6) 的化合物:



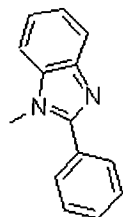
(6)

其中基团 A 表示芳香环, a 为 1, 基团 B 表示含有氮的五元杂环基团以及其衍生物, 具有至少一氨基, 且基团 B 的该氨基连接于基团 A 的对位以外的位置上。

25. 如权利要求 24 所述的电子传输材料, 其中基团 B 为选自以下所构成的族群:



以及



26. 如权利要求 24 所述的电子传输材料, 其中基团 A 表示苯环、苯并环或苯联环。

27. 如权利要求 24 所述的电子传输材料, 其中基团 A 表示苯环、萘环或联苯。

电子传输材料及有机发光元件

技术领域

[0001] 本发明是有关于一种材料及元件,且特别是有关于一种电子传输材料及有机发光元件。

背景技术

[0002] 随着科技的进步,平面显示器是近年来最受瞩目的显示技术。其中,有机电致发光显示器因其自发光、无视角依存、省电、制程简易、低成本、低温度操作范围、高应答速度以及全彩化等优点而具有极大的应用潜力,可望成为下一代的平面显示器的主流。

[0003] 有机发光元件包括阳极、有机发光层以及阴极。有机发光元件的发光原理是将空穴、电子分别由阳极、阴极注入至有机发光层。当电子与空穴在有机发光层中相遇时,会进行再结合而形成激子 (exciton),进而产生放光的现象,放射出光子 (photon)。一般而言,有机材料的电子传导速率远小于空穴传导速率,这种特性导致电荷再结合区域靠近阴极而增加激子 (exciton) 猝熄的机率。

[0004] 为了使电子与空穴达到传输上的平衡,以帮助激子的再结合区域位于有机发光层中,有机发光元件通常会在有机发光层与阴极之间配置具有高电子传输速率材料的电子传输层 (ETL)。一般而言,电子传输材料需具备有合适的最低未占有分子轨域 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 能阶、高电子传输速率以及高玻璃转换温度与热稳定性等特性。由于三嗪 (triazine) 为典型缺电子杂环系统,且具有高电子亲合性、较佳的电子传导速率以及简易的合成方法,因此广泛使用诸如 1,3,5- 三嗪衍生物作为电子传输材料。

[0005] 然而,以目前已知的 1,3,5- 三嗪衍生物,具有约 $-1.93 \sim -2.08\text{eV}$ 的高 LUMO 能阶,会导致电子从阴极注入至电子传输层的能障过大,进而影响元件的起始电压与操作电压。因此,本领域亟需开发适当的电子传输材料。

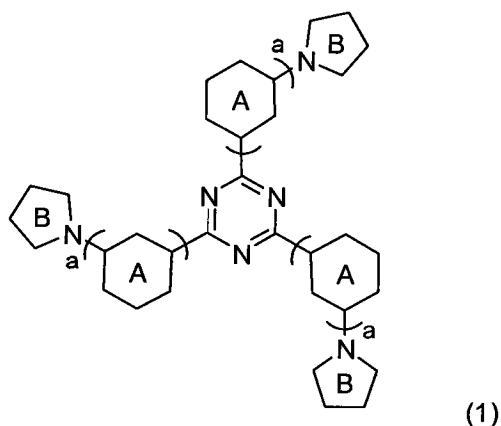
发明内容

[0006] 本发明的目的之一在于提供一种有机发光元件,其具有较佳的发光效率。

[0007] 本发明另一目的在于提供一种电子传输材料,其具有较低的 LUMO 能阶。

[0008] 本发明提出一种有机发光元件,其包括第一电极层、第二电极层以及发光材料层。第二电极层与第一电极层相对设置。发光材料层配置于第一电极层与第二电极层之间,包括一有机发光材料与一电子传输材料,其中电子传输材料包括下式 (1) 的化合物:

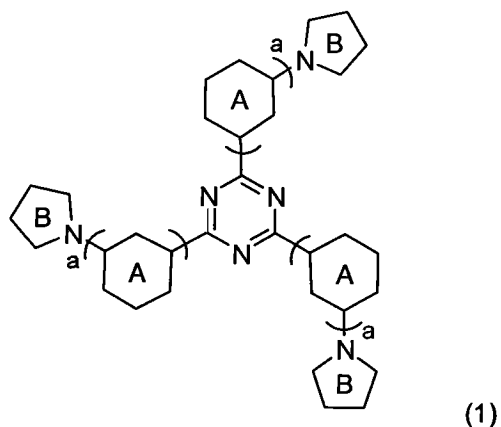
[0009]



[0010] 其中基团 A 表示芳香环, a 为 1, 基团 B 表示含有氮的五元杂环基团以及其衍生物, 具有至少一氨基, 且基团 B 的氨基连接于基团 A 的间位位置上。

[0011] 本发明另提出一种电子传输材料, 适用于一有机发光元件, 电子传输材料包括下式 (1) 的化合物:

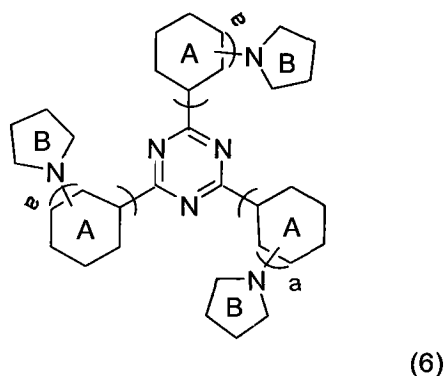
[0012]



[0013] 其中基团 A 表示芳香环, a 为 1, 基团 B 表示含有氮的五元杂环基团以及其衍生物, 具有至少一氨基, 且基团 B 的氨基连接于基团 A 的间位位置上。

[0014] 本发明另提出一种电子传输材料, 适用于一有机发光元件, 电子传输材料包括下式 (6) 的化合物:

[0015]



[0016] 其中基团 A 表示芳香环, a 为 1, 基团 B 表示含有氮的五元杂环基团以及其衍生物, 具有至少一氨基, 且基团 B 的氨基连接于基团 A 的对位以外的位置上。

[0017] 基于上述, 本发明提出一种电子传输材料, 其具有较低的 LUMO 能阶。因此, 于有机

发光元件中采用此电子传输材料,可降低电子注入的能障,以提升有机发光元件的发光效率。

[0018] 为让本发明的上述特征和优点能更明显易懂,下文特举实施例,并配合所附附图作详细说明如下。

附图说明

[0019] 图 1A 是根据本发明一实施例的有机发光元件的剖面示意图;

[0020] 图 1B 是根据本发明一实施例的有机发光元件的剖面示意图;

[0021] 图 2 是根据本发明一实施例的有机发光元件的剖面示意图;

[0022] 图 3 是根据本发明一实施例的有机发光元件的剖面示意图;其中,主要元件符号说明:

[0023] 100a、100b、100c、100d :有机发光元件

[0024] 130、130a、130b、130c、130d :发光材料层

[0025] 110、120 :电极 132 :电子传输层

[0026] 132a :电子传输材料 134 :有机发光层

[0027] 134a :有机发光材料 136 :空穴传输层

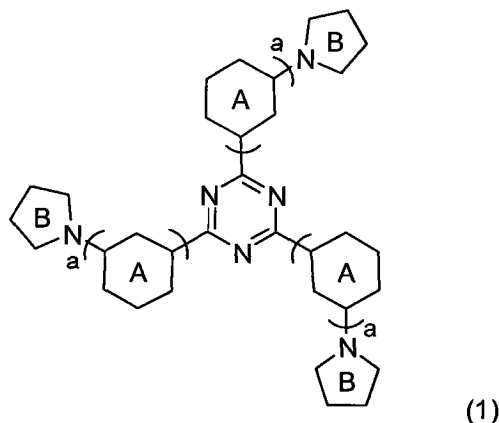
[0028] 138 :电子注入层 140 :空穴注入层

[0029] 150 :电子传输层。

具体实施方式

[0030] 本发明提出一种电子传输材料,适用于一有机发光元件,电子传输材料包括下式(1)的化合物:

[0031]



[0032] 其中基团 A 表示芳香环,a 为 1,基团 B 表示含有氮的五元杂环基团以及其衍生物,具有至少一氨基,且基团 B 的氨基连接于基团 A 的间位位置上。

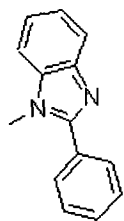
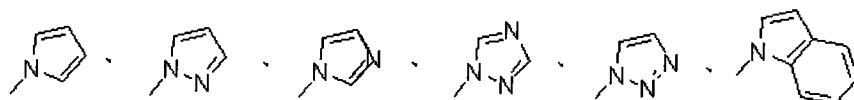
[0033] 详言之,式(1)的化合物是以 1,3,5-三嗪为核心分子,且三嗪的 2,4,6 位置经基团 A 取代。其中,于基团 A 的间位位置引入含有氮的基团 B。此处基团 A 的间位位置是以基团 A 与核心结构 1,3,5-三嗪连接的位置为基准,与此基准位置相对的位置为基团 A 的对位位置,而与对位位置相邻的位置即为基团 A 的间位位置。举例来说,当基团 A 为苯环时,基团 B 连接于基团 A 的间位位置上(可参照下式(2)),也就是说当基团 A 的 1 号位置连接

核心结构 1,3,5-三嗪,基团 B 连接于基团 A 的 3 号或 5 号位置上。当基团 A 为萘环时,基团 A 的 2 号位置连接核心结构 1,3,5-三嗪,基团 B 可连接于基团 A 的 7 号位置上(可参照下式(3)),或是连接于基团 A 的 4 号或 5 号位置上,依此类推。在一实施例中,基团 A 与基团 B 的连接方式较佳是藉由碳氮(C-N)键键结,如此键结可以提供基团 A 与基团 B 有较佳的电子传输能力,比碳碳(C-C)键键结更能提升整个化合物的电子传输能力。

[0034] 在一实施例中,基团 A 为芳香环,其可以是六元环,或是其它多元环(如五元环),或是其衍生物,如并环、联环、或是有其它取代官能基。在一实施例中,基团 A 例如是表示苯环、苯并环、苯联环或其衍生物与类似物。在一实施例中,基团 A 例如是表示苯环、萘环、联苯或其衍生物或类似物。

[0035] 在一实施例中,基团 B 例如是强拉电子基团。在一实施例中,基团 B 为选自以下所构成的族群:

[0036]

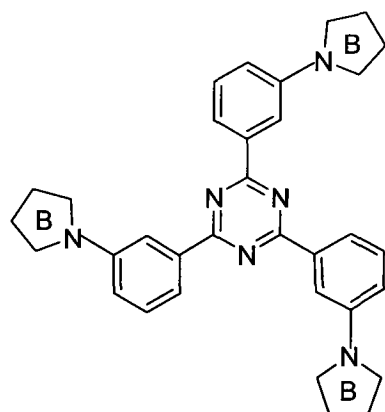


[0037] 以及其衍生物或类似物。

[0038] 在一实施例中,电子传输材料的最低未占有分子轨域(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)能阶例如是介于 -2.6eV 至 -3.0eV。

[0039] 在一实施例中,基团 A 例如是表示苯环,电子传输材料例如是包括下式(2)的化合物:

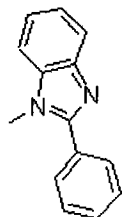
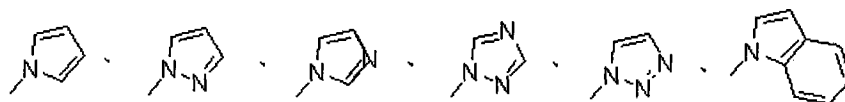
[0040]



(2)

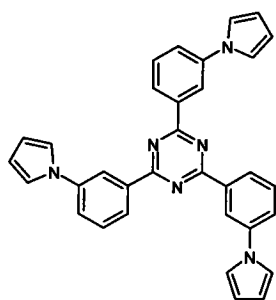
[0041] 上述式(2)的化合物中的基团 B 例如是强拉电子基团。上述式(2)的化合物中的基团 B 例如为选自以下所构成的族群:

[0042]

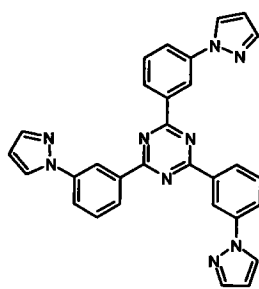


[0043] 以及其衍生物与类似物。因此,上述式(2)的化合物例如是2,4,6-三(3-(1H-吡咯-1-基)苯基)-1,3,5-三嗪(2,4,6-tris(3-(1H-pyrrol-1-yl)phenyl)-1,3,5-triazine)(TPT-01)、2,4,6-三(3-(1H-吡唑-1-基)苯基)-1,3,5-三嗪(2,4,6-tris(3-(1H-pyrazol-1-yl)phenyl)-1,3,5-triazine)(TPT-02)、2,4,6-三(3-(1H-咪唑-1-基)苯基)-1,3,5-三嗪(2,4,6-tris(3-(1H-imidazol-1-yl)phenyl)-1,3,5-triazine)(TPT-03)、2,4,6-三(3-(1H-1,2,3-三唑-1-基)苯基)-1,3,5-三嗪(2,4,6-tris(3-(1H-1,2,3-triazol-1-yl)phenyl)-1,3,5-triazine)(TPT-04)、2,4,6-三(3-(1H-1,2,4-三唑-1-基)苯基)-1,3,5-三嗪(2,4,6-tris(3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)phenyl)-1,3,5-triazine)(TPT-05)、2,4,6-三(3-(1H-吲哚-1-基)苯基)-1,3,5-三嗪(2,4,6-tris(3-(1H-indol-1-yl)phenyl)-1,3,5-triazine)(TPT-06)、2,4,6-三(3-(2-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯基)-1,3,5-三嗪(2,4,6-tris(3-(2-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl)-1,3,5-triazine)(TPT-07)或其衍生物与类似物。

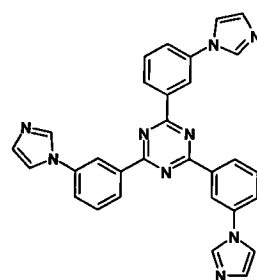
[0044]



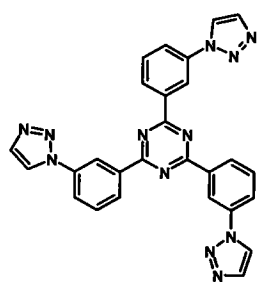
(TPT-01)



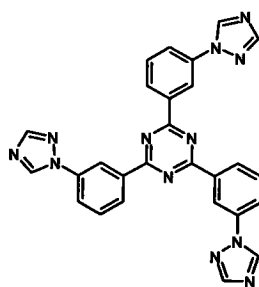
(TPT-02)



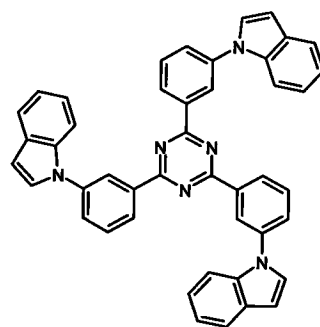
(TPT-03)



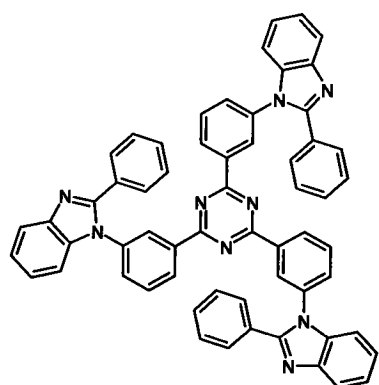
(TPT-04)



(TPT-05)



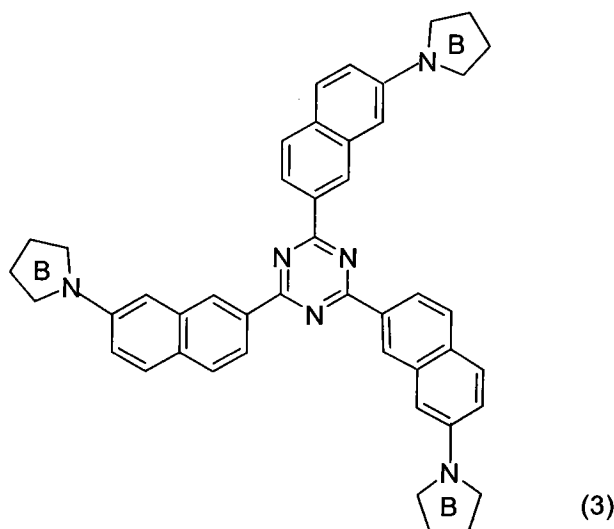
(TPT-06)



(TPT-07)

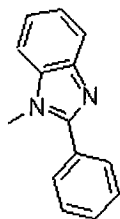
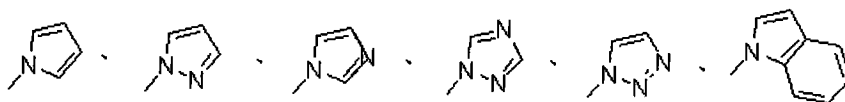
[0045] 在一实施例中,基团A例如是表示萘环,电子传输材料例如是包括下式(3)的化合物:

[0046]



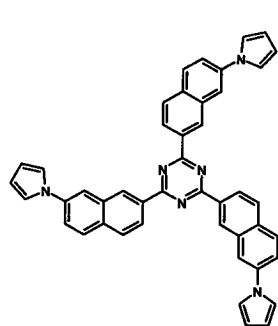
[0047] 上述式 (3) 的化合物中的基团 B 例如是强拉电子基团。上述式 (3) 的化合物中的基团 B 例如为选自以下所构成的族群：

[0048]

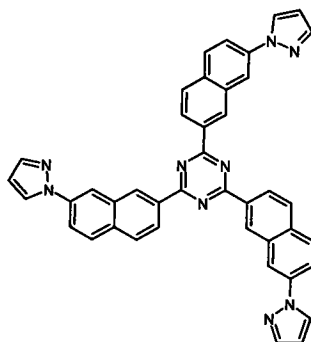


[0049] 以及其衍生物与类似物。因此，上述式 (3) 的化合物例如是 2,4,6-三(7-(1H-吡咯-1-基)萘-2-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(7-(1H-pyrrol-1-yl)naphthalen-2-yl)-1,3,5-triazine) (TNT-01)、2,4,6-三(7-(1H-吡唑-1-基)萘-2-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(7-(1H-pyrazol-1-yl)naphthalen-2-yl)-1,3,5-triazine) (TNT-02)、2,4,6-三(7-(1H-咪唑-1-基)萘-2-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(7-(1H-imidazol-1-yl)naphthalen-2-yl)-1,3,5-triazine) (TNT-03)、2,4,6-三(7-(1H-1,2,3-三唑-1-基)萘-2-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(7-(1H-1,2,3-triazol-1-yl)naphthalen-2-yl)-1,3,5-triazine) (TNT-04)、2,4,6-三(7-(1H-1,2,4-三唑-1-基)萘-2-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(7-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)naphthalen-2-yl)-1,3,5-triazine) (TNT-05)、2,4,6-三(7-(1H-吲哚-1-基)萘-2-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(7-(1H-indol-1-yl)naphthalen-2-yl)-1,3,5-triazine) (TNT-06)、2,4,6-三(7-(2-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)萘-2-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(7-(2-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)naphthalen-2-yl)-1,3,5-triazine) (TNT-07) 或其衍生物与类似物。

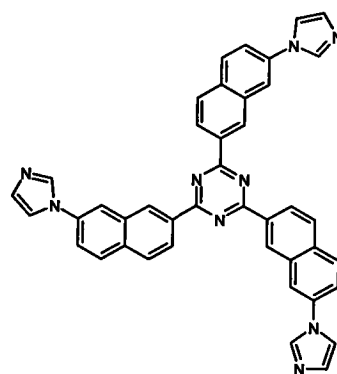
[0050]



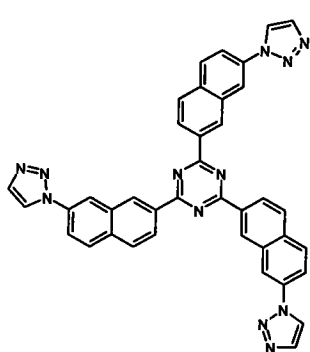
(TNT-01)



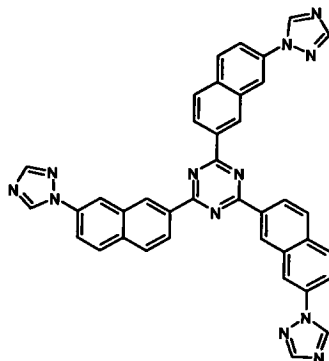
(TNT-02)



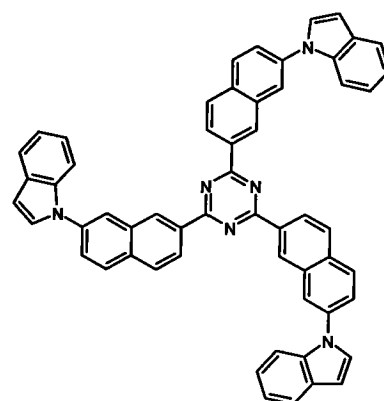
(TNT-03)



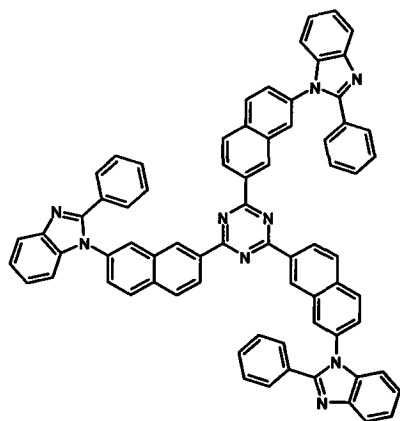
(TNT-04)



(TNT-05)



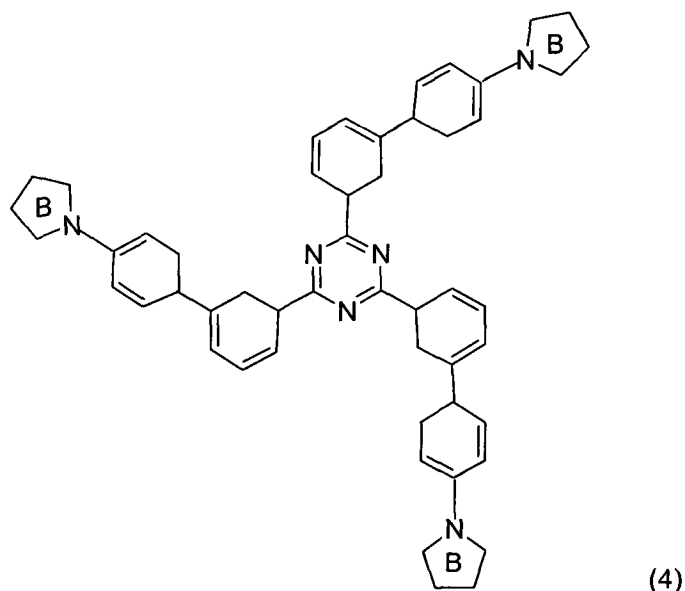
(TNT-06)



(TNT-07)

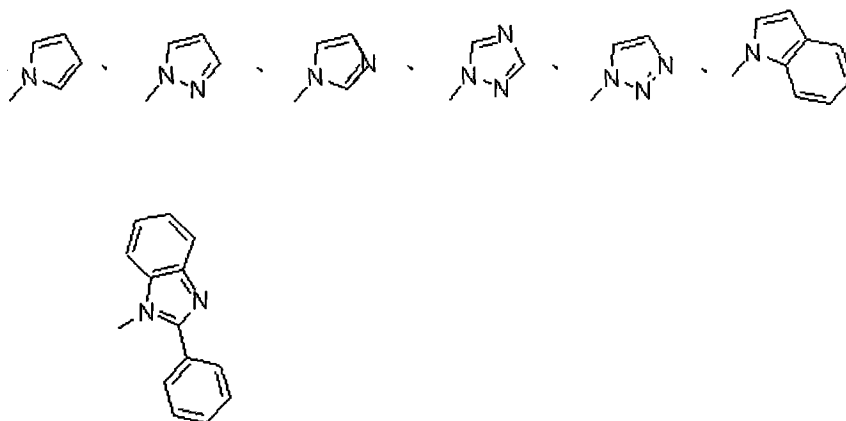
[0051] 在一实施例中,基团A例如是表示联苯,电子传输材料例如是包括下式(4)的化合物:

[0052]



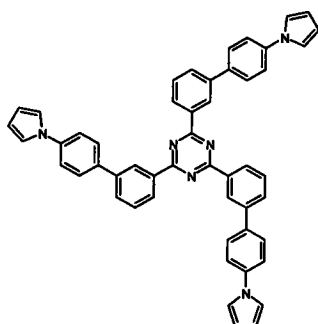
[0053] 上述式 (4) 的化合物中的基团 B 例如是强拉电子基团。上述式 (4) 的化合物中的基团 B 例如为选自以下所构成的族群：

[0054]

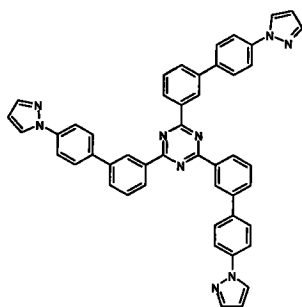


[0055] 以及其衍生物与类似物。因此，上述式 (4) 的化合物例如是 2,4,6-三(4'-(1H-吡咯-1-基)联苯-3-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(4'-(1H-pyrrol-1-yl)biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazine) (TBT-01)、2,4,6-三(4'-(1H-吡唑-1-基)联苯-3-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(4'-(1H-pyrazol-1-yl)biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazine) (TBT-02)、2,4,6-三(4'-(1H-咪唑-1-基)联苯-3-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(4'-(1H-imidazol-1-yl)biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazine) (TBT-03)、2,4,6-三(4'-(1H-1,2,3-三唑-1-基)联苯-3-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(4'-(1H-1,2,3-triazol-1-yl)biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazine) (TBT-04)、2,4,6-三(4'-(1H-1,2,4-三唑-1-基)联苯-3-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(4'-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazine) (TBT-05)、2,4,6-三(4'-(1H-吲哚-1-基)联苯-3-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(4'-(1H-indol-1-yl)biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazine) (TBT-06)、2,4,6-三(4'-(2-苯基-1H-苯并咪唑-1-基)联苯-3-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(4'-(2-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-1-yl)biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazine) (TBT-07) 或其衍生物与类似物。

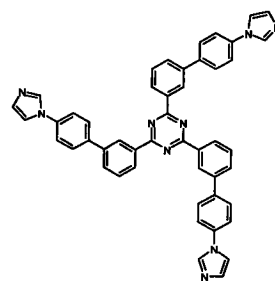
[0056]



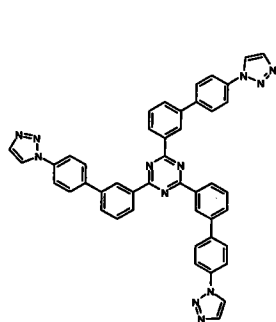
(TBT-01)



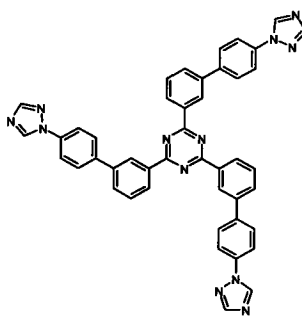
(TBT-02)



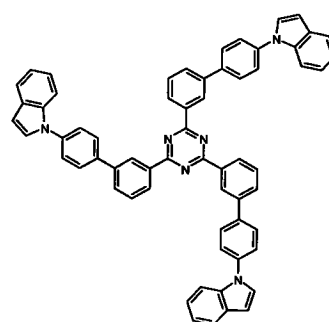
(TBT-03)



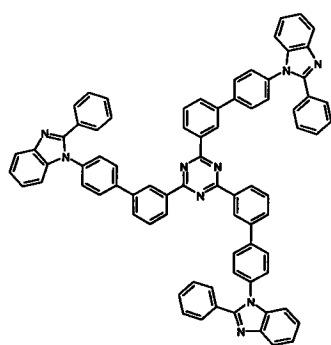
(TBT-04)



(TBT-05)



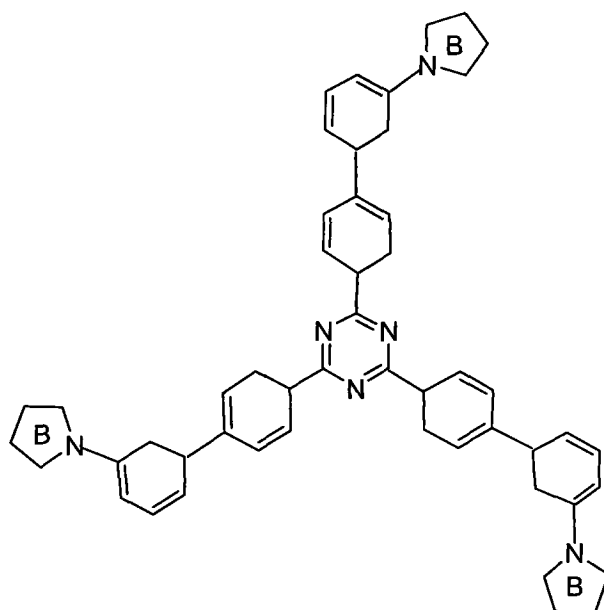
(TBT-06)



(TBT-07)

[0057] 在一实施例中,基团A例如是表示联苯,电子传输材料例如是包括下式(5)的化合物:

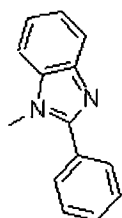
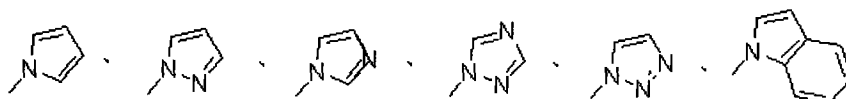
[0058]



(5)

[0059] 上述式 (5) 的化合物中的基团 B 例如是强拉电子基团。上述式 (5) 的化合物中的基团 B 例如为选自以下所构成的族群：

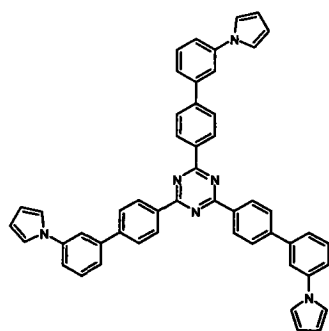
[0060]



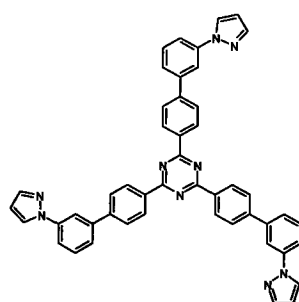
[0061] 以及其衍生物与类似物。因此，上述式 (5) 的化合物例如是 2,4,6-三(3'-(1H-吡咯-1-基)联苯-4-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(3'-(1H-pyrrol-1-yl)biphenyl-4-yl)-1,3,5-triazine) (TBT-08)、2,4,6-三(3'-(1H-吡唑-1-基)联苯-4-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(3'-(1H-pyrazol-1-yl)biphenyl-4-yl)-1,3,5-triazine) (TBT-09)、2,4,6-三(3'-(1H-咪唑-1-基)联苯-4-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(3'-(1H-imidazol-1-yl)biphenyl-4-yl)-1,3,5-triazine) (TBT-10)、2,4,6-三(3'-(1H-1,2,3-三唑-1-基)联苯-4-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(3'-(1H-1,2,3-triazol-1-yl)biphenyl-4-yl)-1,3,5-triazine) (TBT-11)、2,4,6-三(3'-(1H-1,2,4-三唑-1-基)联苯-4-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(3'-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)biphenyl-4-yl)-1,3,5-triazine) (TBT-12)、2,4,6-三(3'-(1H-吲哚-1-基)联苯-4-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(3'-(1H-indol-1-yl)biphenyl-4-yl)-1,3,5-triazine) (TBT-13)、2,4,6-三(3'-(2-苯基-1H-苯并咪唑-1-基)联苯-4-基)-1,3,5-三嗪 (2,4,6-tris(3'-(2-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-1-yl)biphenyl-4-yl)-1,

3,5-triazine) (TBT-14) 或其衍生物与类似物。

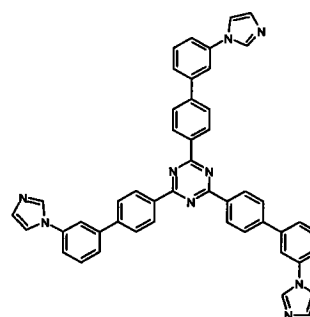
[0062]



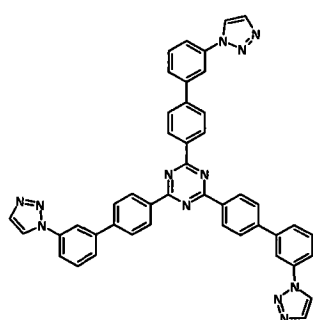
(TBT-08)



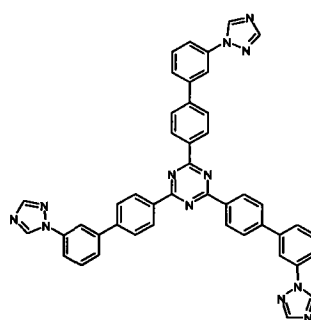
(TBT-09)



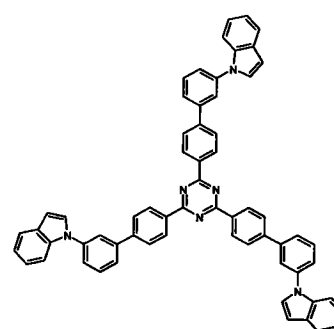
(TBT-10)



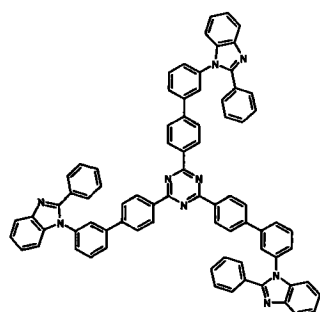
(TBT-11)



(TBT-12)



(TBT-13)

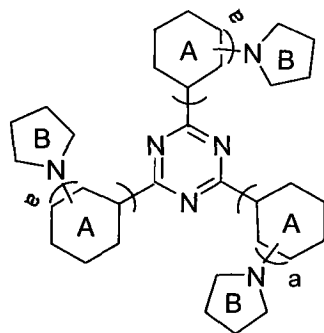


(TBT-14)

[0063] 在上述的电子传输材料中,由于式(1)的化合物是以1,3,5-三嗪为核心分子,因此其保留高三重态能阶以及良好的热稳定性。再者,相较于现有1,3,5-三嗪衍生物的LUMO能阶为-1.9eV至-2.3eV,于式(1)的化合物的基团A的间位位置引入含有氮的强拉电子基团B,使得式(1)的化合物具有较低的LUMO能阶,诸如介于-2.6eV至-3.0eV。如此一来,可降低电子注入的能障。因此,上述的电子传输材料适用于有机发光元件中。

[0064] 本发明提出另一种电子传输材料,适用于一有机发光元件,电子传输材料包括下式(6)的化合物:

[0065]



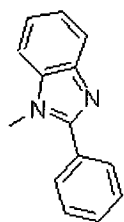
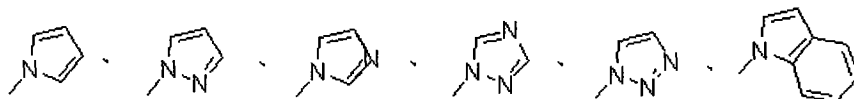
(6)

[0066] 其中基团 A 表示芳香环, a 为 1, 基团 B 表示含有氮的五元杂环基团以及其衍生物, 具有至少一氨基, 且基团 B 的氨基连接于基团 A 的对位以外的位置上。详言之, 式 (5) 的化合物是以 1,3,5-三嗪为核心分子, 且三嗪的 2,4,6 位置经基团 A 取代。其中, 于基团 A 的对位以外的位置引入含有氮的基团 B。以基团 A 与核心结构 1,3,5-三嗪连接的位置为基准, 与此基准位置相对的位置为基团 A 的对位位置, 而基团 A 的对位以外的位置也就是指邻位、间位或其它位置。举例来说, 当基团 A 为苯环时, 基团 B 连接于基团 A 的邻位或间位上, 当基团 A 为萘环时, 基团 B 连接于基团 A 的 6 号位置以外的位置上。在一实施例中, 基团 A 与基团 B 的连接方式例如是碳氮键键结。

[0067] 在一实施例中, 基团 A 为芳香环, 其可以是六元环, 或是其它多元环 (如五元环), 或是其衍生物, 如并环、联环、或是有其它取代官能基。在一实施例中, 基团 A 例如是表示苯环、苯并环、苯联环或其衍生物与类似物。在一实施例中, 基团 A 例如是表示苯环、萘环、联苯或其衍生物与类似物。

[0068] 在一实施例中, 基团 B 例如是强拉电子基团。在一实施例中, 基团 B 为选自以下所构成的族群:

[0069]



[0070] 以及其衍生物与类似物。

[0071] 在一实施例中, 基团 A 例如是表示苯环, 基团 B 例如是连接于基团 A 的间位位置上, 其例示性实施例包括前文所述的化合物 TPT01-TPT07 及其衍生物与类似物。特别一提的是, 在基团 A 表示苯环的其它实施例中, 基团 B 可以是连接于基团 A 的邻位位置上, 由于这些化合物的结构与化合物 TPT01-TPT07 的差异仅在于将基团 B 连接于苯环的邻位位置上, 且该些结构为此领域具有通常知识者参照化合物 TPT01-TPT07 可轻易推知, 故于此省略绘示。

[0072] 在一实施例中,基团 A 例如是表示萘环,基团 B 例如是连接于基团 A 的 4、5 或 7 号位置上,其例示性实施例包括前文所述的化合物 TNT01-TNT07 及其衍生物与类似物。特别一提的是,在基团 A 表示萘环的其它实施例中,当基团 A 的 1 号位置连接核心结构 1,3,5-三嗪,基团 B 可以是连接于基团 A 的 3 号或 6 号位置上,由于这些化合物的结构与 TNT01-TNT07 所示的化合物的差异仅在于基团 A 连接核心结构 1,3,5-三嗪的位置以及基团 B 连接于萘环的位置,且该些结构为此领域具有通常知识者参照化合物 TNT01-TNT07 可轻易推知,故于此省略绘示。

[0073] 在一实施例中,基团 A 例如是表示联苯,当基团 A 的 3 号位置连接核心结构 1,3,5-三嗪,基团 B 例如是连接于基团 A 的 4' 号位置上,或者当基团 A 的 4 号位置连接核心结构 1,3,5-三嗪,基团 B 例如是连接于基团 A 的 3' 号位置上,其例示性实施例包括前文所述的化合物 TBT01-TBT14 及其衍生物与类似物。特别一提的是,在基团 A 表示联苯的其它实施例中,当基团 A 的 4 号位置连接核心结构 1,3,5-三嗪,基团 B 也可以是连接于基团 A 的 5' 号位置上,由于这些化合物的结构与 TBT01-TBT14 所示的化合物的差异仅在于将基团 B 连接于联苯的位置,且该些结构为此领域具有通常知识者参照化合物 TBT01-TBT14 可轻易推知,故于此省略绘示。

[0074] 在上述的电子传输材料中,由于式 (6) 的化合物是以 1,3,5-三嗪为核心分子,因此其保留高三重态能阶以及良好的热稳定性。再者,相较于现有 1,3,5-三嗪衍生物的 LUMO 能阶为 -1.9eV 至 -2.3eV,于式 (6) 的化合物的基团 A 的对位以外的位置引入含有氮的强拉电子基团 B,使得式 (6) 的化合物具有较低的 LUMO 能阶,诸如介于 -2.6eV 至 -3.0eV。如此一来,可降低电子注入的能障。因此,上述的电子传输材料适用于有机发光元件中。

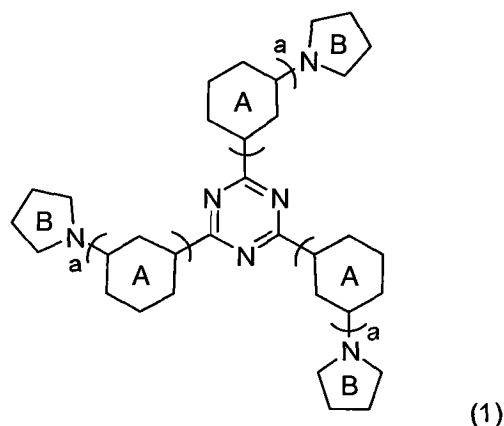
[0075] 接下来,将描述采用式 (1) 的化合物作为电子传输材料的有机发光元件。

[0076] 图 1A 与图 1B 是根据本发明两个实施例的有机发光元件的剖面示意图。请参照图 1A 与图 1B,有机发光元件 100a、100b 包括第一电极层 110、第二电极层 120 以及发光材料层 130。其中,图 1A 的实施例中,发光材料层 130 为发光材料层 130a。图 1B 的实施例中,发光材料层 130 为发光材料层 130b。两个实施例分别说明均匀混合与分层的情况。

[0077] 第二电极层 120 相对于第一电极层 110 配置。第一电极层 110 与第二电极层 120 的材料可以是透明导电材料、半透明导电材料或是不透明的导电材料,且第一电极层 110 与第二电极层 120 可以是单层或多层结构。所述透明导电材料可包括金属氧化物,诸如铟锡氧化物、铟锌氧化物、铝锡氧化物、铝锌氧化物、铟锑氧化物、或其它合适的氧化物(诸如氧化锌)、或是上述至少二者的堆栈层。所述不透明导电材料包括金属,诸如金、银、铝、钼、铜、钛、铬、钨或其它合适的金属。所述半透明导电材料包括极薄的金属,例如厚度小于 500 纳米的金属薄膜,或是其它低功函数的半透明材料。在本实施例中,第一电极层 110 例如是阳极,以及第二电极层 120 例如是阴极,但必需说明的,第一电极 110 与第二电极 120 的阴、阳极与否,就以设计上的需求,而有所变动的。

[0078] 发光材料层 130 配置于第一电极层 110 与第二电极层 120 的间,包括一有机发光材料与一电子传输材料,其中电子传输材料包括下式 (1) 的化合物:

[0079]



[0080] 其中基团 A 表示芳香环, a 为 1, 基团 B 表示含有氮的五元杂环基团以及其衍生物, 具有至少一氨基, 且基团 B 的氨基连接于基团 A 的间位位置上。电子传输材料可以参照前文针对包括式 (1) 的化合物的电子传输材料的描述, 于此不赘述。

[0081] 在本实施例中, 如图 1A 与图 1B 所示, 电子传输材料可以是前文所述的包括式 (1) 的化合物的电子传输材料的任一者。电子传输材料的 LUMO 能阶例如是介于 -2.6eV 至 -3.0eV。有机发光材料可以是源自单重态激发态的荧光材料、源自三重态激发态的磷光材料或其他合适的发光材料, 诸如 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ 、 $\text{Ir}(\text{bt})_2(\text{acac})$ 等。如图 1A 所示, 电子传输材料 132a 与有机发光材料 134a 可以是均匀混合, 电子传输材料 132a 可以兼作一发光主体材料 (Host), 而有机发光材料 134a 则可以兼作一发光掺杂材料 (Dopant)。此外, 更可以选择性地在发光材料层 130a 加入一空穴传输材料, 以增进发光效率。

[0082] 如图 1A 所示, 在一实施例的有机发光元件 100a 中, 电子传输材料 132a 与有机发光材料 134a 例如是均匀混合, 以形成作为有机发光层的发光材料层 130a。举例来说, 在发光材料层 130a 中, 电子传输材料 132a 例如是作为发光主体材料, 而有机发光材料 134a 以掺杂等方式均匀散布于电子传输材料 132a 中, 其中电子传输材料 132a 例如是占约 90%, 以及有机发光材料 134a 例如是占约 10%。在本实施例中, 电子传输材料 132a 可以是前文所述的包括式 (1) 的化合物的电子传输材料的任一者, 诸如包括化合物 TPT02 的电子传输材料。有机发光材料 134a 例如是 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ 、 $\text{Ir}(\text{bt})_2(\text{acac})$ 等。

[0083] 在另一实施例中, 如图 1B 所示, 发光材料层 130b 例如是包括电子传输层 132 与有机发光层 134, 且电子传输层 132 配置于有机发光层 134 与第二电极层 120 之间。电子传输层 132 由电子传输材料所构成, 有机发光层 134 由有机发光材料所构成。换言之, 有机发光元件 100b 是以电子传输材料与有机发光材料分别构成电子传输层 132 与有机发光层 134。

[0084] 在一实施例中, 如图 2 所示, 此有机发光元件 100c 的结构与图 1B 所示的有机发光元件 100b 的结构相似, 但为了进一步提升有机发光元件 100c 的发光效率, 更设置空穴传输层 136, 由空穴传输材料所构成。空穴传输层 136 例如是配置于有机发光层 134 与第一电极层 110 之间。此外, 发光材料层 130c 还可进一步包括电子注入层 138 与空穴注入层 140。电子注入层 138 由电子注入材料所构成, 例如是配置于第二电极层 120 与电子传输层 132 之间。空穴注入层 140 由空穴注入材料所构成, 例如是配置于第一电极层 110 与空穴传输层 136 之间。

[0085] 在如图 3 所示的实施例中, 此有机发光元件 100d 的结构与图 1A 所示的有机发光元件 100a 的结构相似, 但为了进一步提升有机发光元件 100d 的发光效率, 有机发光元件

100d 除了有机发光材料层 130d, 跟前面所述的有机发光材料层 130a 近似之外, 可更包括电子传输层 150, 电子传输层 150 可由前文所述的包括式 (1) 的化合物的电子传输材料的任一者构成 (如图 3 所示), 或者是由习知电子传输材料构成。换言之, 包括式 (1) 的化合物的电子传输材料可作为发光材料层中的发光主体材料或单独构成电子传输层。

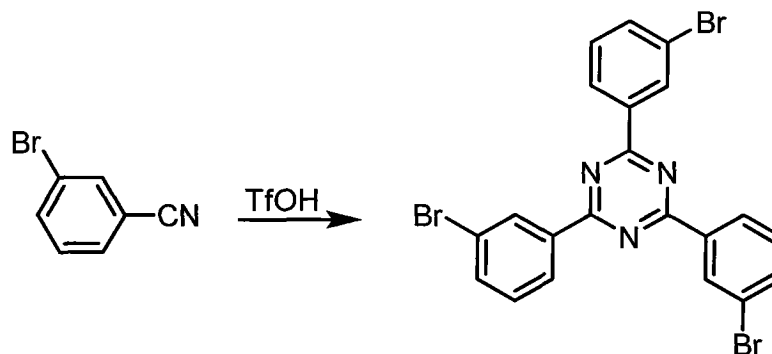
[0086] 在上述实施例的有机发光元件中, 发光材料层采用包括式 (1) 的化合物的电子传输材料。由于包括式 (1) 的化合物的电子传输材料能提供较低的 LUMO 能阶, 因此能降低电子注入的能障, 使得有机发光元件具有较佳的发光效率。

[0087] 接下来将以实验来介绍化合物 TPT-02、TPT-03 以及 TPT-06 的合成方法, 以及比较化合物 TPT-02、TPT-03 以及 TPT-06 与化合物 T2T 的特性。更进一步使用化合物 TPT-02 作为有机发光元件的电子传输材料, 以比较本发明的有机发光元件与已知有机发光元件的元件特性。

[0088] 【化合物 TPT-02 的合成】

[0089] 于 100 毫升圆底瓶中加入 3-溴苯腈 (3-bromobenzonitrile) (2g, 10mmol) 及放置搅拌子。接着, 于圆底瓶中加入 20ml 的二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 及在室温下加入三氟甲磺酸 (TfOH) (4ml, 20mmol), 然后搅拌反应一天。反应一天后, 加入碳酸氢钠 (NaHCO_3) 水溶液猝熄反应。接着, 用二氯甲烷萃取所得溶液的有机层, 并以无水硫酸镁干燥的。而后, 过滤所得溶液并将滤液减压浓缩。然后, 利用二氯甲烷及正己烷 (hexane) 进行再沉淀并过滤, 以得到呈白色固体的中间产物 1 (1.21g, 2.2mmol, 纯度 66%)。上述的反应方程式如下所示。

[0090]

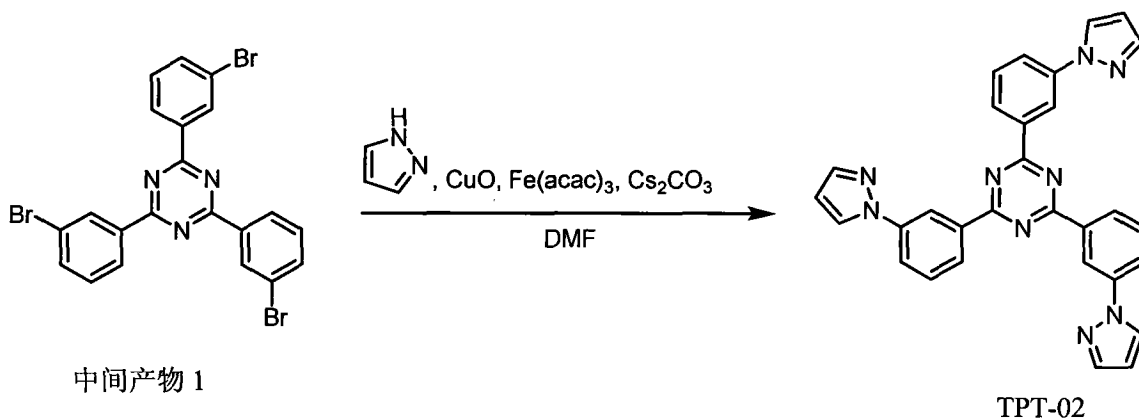


3-溴苯腈

中间产物 1

[0091] 取一 250ml 双颈瓶将中间产物 1 (2g, 3.66mmol)、吡唑 (pyrazole) (1.5g, 21.97mmol)、碘化铜 (CuI) (420mg, 2.20mmol)、碳酸铯 (Cs_2CO_3) (7.16g, 21.97mmol) 及搅拌子置入瓶内。接着, 架上冷凝管, 抽真空后通入氩气, 再以针筒将二甲基甲酰胺 (DMF) (60ml) 打入其中, 然后加热至 120°C 并搅拌以反应 3 天。反应完成后, 降回室温并抽掉 DMF, 然后以 CHCl_3 萃取的以取得有机层, 并以无水硫酸镁干燥有机层。而后, 过滤所得溶液并将滤液减压浓缩, 再利用管柱层析法纯化固体 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}/\text{MeOH} = 5/2/0.1$), 以得到灰白色固体的化合物 TPT-02 (1.02g, 2.00mmol, 55%)。上述的反应方程式如下所示。

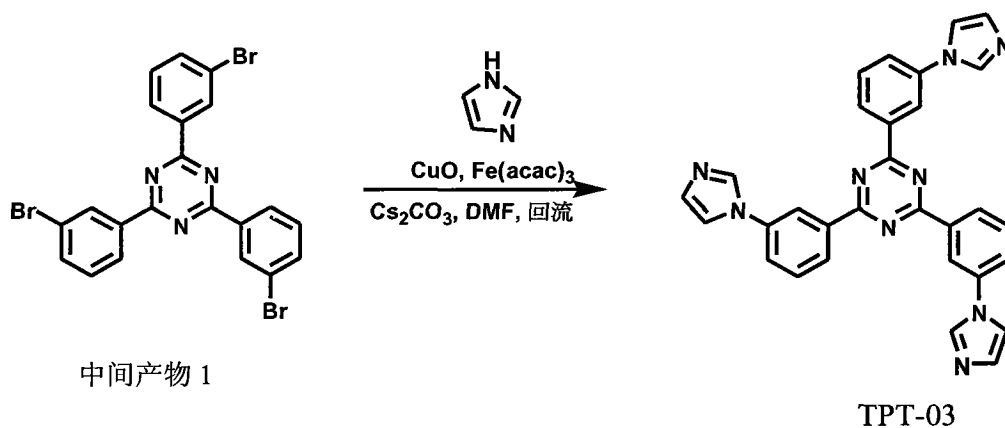
[0092]



[0093] 【化合物 TPT-03 的合成】

[0094] 化合物 TPT-03 的合成方法与化合物 TPT-02 的合成方法相似,其不同处仅在于以咪唑替代吡唑,其反应方程式如下所示。

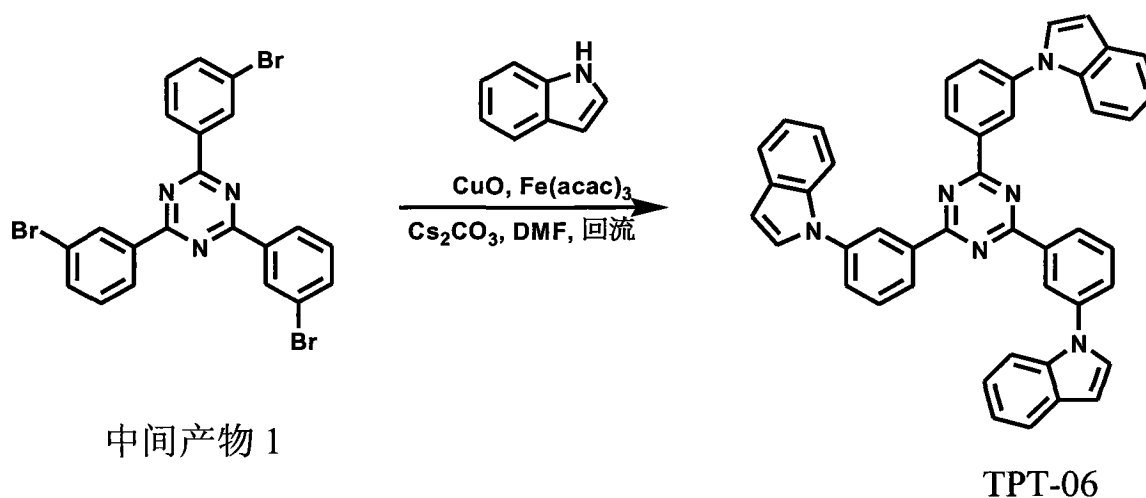
[0095]



[0096] 【化合物 TPT-06 的合成】

[0097] 化合物 TPT-06 的合成方法与化合物 TPT-02 的合成方法相似,其不同处仅在于以吲哚替代吡唑,其反应方程式如下所示。

[0098]



[0099] 【化合物 TPT-02、TPT-03 以及 TPT-06 的特性】

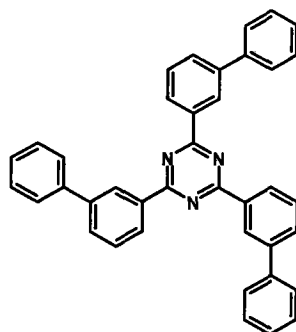
[0100] 关于所获得的化合物 TPT-02、TPT-03 以及 TPT-06,测量其玻璃转移温度 T_g 、结晶温度 T_c 以及熔点 T_m 、分解温度 T_d 、平均能量 E_T 以及 HOMO/LUMO/ E_g 。结果提供于下表 1 中。

[0101] 表 1

	$T_g/T_c/T_m$ (°C)	T_d (°C)	E_T (eV)	HOMO/LUMO/ E_g (eV)
<i>T2T</i>	95/137/204	352	2.80	-5.64/-2.08/3.56
<i>TPT-02</i>	—/—/—	352	2.85	-6.27/-2.72/3.55
<i>TPT-03</i>	—/—/—	366	2.91	-6.48/-2.86/3.62
<i>TPT-06</i>	—/—/—	394	2.91	-6.61/-2.69/3.92

[0103] 由表 1 可知,与比较例的化合物 2,4,6-三(3-(联苯-3-基)-1,3,5-三嗪(2,4,6-tris(biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazine)(T2T)相比,本发明的化合物 TPT-02、TPT-03 以及 TPT-06 不仅具备良好的热稳定性质和高三重态能阶,且具有较低的 HOMO/LUMO 能阶,其中 LUMO 能阶为 -2.7 ~ -3.0eV。

[0104]



T2T

[0105] 【以化合物 TPT-02 作为有机发光元件的电子传输材料】

[0106] 分别制作实验例 1 与比较例 1 的有机发光元件以及实验例 2-1、2-2 以及 2-3 与比较例 2 的有机发光元件。

[0107] 实验例 1 的有机发光元件包括依序堆栈的阳极、空穴注入层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层、辅助材料层以及阴极。其中,阳极为铟锡氧化物;空穴注入层为 20nm 的聚(3,4-乙烯二氧硫烯):聚(磺酸苯乙烯)(PEDOT:PSS)【Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)】;空穴传输层为 20nm 的 NPB(N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)以及 5nm 的 4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(4,4',4''-tris(carbazol-9-yl)triphenylamine;TCTA);有机发光层为 25nm,其包括 90%的化合物 TPT-02 作为发光主体材料,以及掺杂有 10%的 Ir(ppy)₂(acac);电子传输层为 50nm 且包括化合物 TPT-02 作为电子传输层材料;辅助材料层为 1nm 的氟化锂层(LiF);以及阴极为铝。

[0108] 比较例 1 的有机发光元件与实验例 1 的有机发光元件的差异仅在于以已知化合物 T2T 替代有机发光层与电子传输层中的化合物 TPT-02 作为发光主体材料。

[0109] 对实验例 1 与比较例 1 的有机发光元件进行元件特性测试,其结果如表 2 所示。

[0110] 表 2

[0111]

组别 (主发光体)	V_{on} [V]	L 1000 nit [V, %]	L_{max} [cd/m ²]	I_{max} [mA/cm ²]	$h_{ext,max}$ %,cd/A	$h_{p,max}$ lm/W	CIE (x;y)
比较例 1 (T2T)	2	10.5, 8.5 %	49,500 (18V)	630	9.7%, 36.3 (L=100 nit)	14.7	0.32; 0.64
实验例 (TPT-02)	2	4.1 15%	103,700 (9.5V)	1680	15.7%, 56.6 (L=170 nit)	71.6	0.35; 0.61

[0112] 由表 2 可知,在 1000cd/m² 的亮度下,与使用已知化合物 T2T 作为有机发光层的发光主体材料与电子传输层的有机发光元件相比,使用本发明化合物 TPT-02 作为有机发光层与电子传输层的有机发光元件的操作电压为 4.1V,远小于使用已知化合物 T2T 的有机发光元件的 10.5V。此外,在 1000cd/m² 的亮度下,使用本发明化合物 TPT-02 的有机发光元件的外部量子效率为 15%,也优于使用已知化合物 T2T 的有机发光元件的 8.5%。换言之,采用本发明化合物 TPT-02 作为有机发光层与电子传输层的有机发光元件具有较佳的发光效率。

[0113] 实验例 2-1、2-2 以及 2-3 的有机发光元件包括依序堆栈的阳极、空穴注入层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层、辅助材料层以及阴极。其中,阳极为铟锡氧化物;空穴注入层为 60nm 的 1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylene-hexacarbonitrile (HAT-CN);空穴传输层为 30nm 的 1,1-bis[N, N-di(p-tolyl)aminophenyl]cyclohexane (TAPC);有机发光层为 10nm,其包括 90% 的 4,4'-双(N-咔唑基)联苯(4,4'-bis(N-carbazolyl)biphenyl, CBP)作为发光主体材料,以及掺杂有 10% 的发光材料;电子传输层为 50nm 的化合物 TPT-02;辅助材料层为 1nm 的 LIF;以及阴极为铝。其中,实验例 2-1、2-2 以及 2-3 中掺杂于发光主体材料中的发光掺杂材料分别为 Ir(ppy)₃、Ir(ppy)₂(acac) 以及 Ir(bt)₂(acac)。

[0114] 对实验例 2-1、2-2 以及 2-3 的有机发光元件进行元件特性测试,其结果如表 3 所示。

[0115] 表 3

[0116]

于 2 mA/cm ² 下				
组别	电压 (V)	电流效率 (cd/A)	外部量子效率 (%)	CIE _{x,y}
实验例 2-1	6.1	31.1	9.4	0.307,0.619
实验例 2-2	5.8	31.9	8.8	0.332,0.623
实验例 2-3	5.4	18.5	6.8	0.507,0.487

[0117] 由表 3 可知,使用本发明的化合物 TPT-02 作为电子传输层的有机发光元件具有较佳的发光效率。

[0118] 综上所述,本发明的电子传输材料包括式(1)的化合物,式(1)的化合物是以1,3,5-三嗪为核心分子且于基团A的间位位置引入含有氮的强拉电子基团B。因此,式(1)的化合物保留了1,3,5-三嗪所具有的高三重态能阶以及良好热稳定性,且具有较低的LUMO能阶,诸如介于-2.6eV至-3.0eV,进而降低电子注入的能障。因此,采用本发明的电子传输材料的有机发光元件具有较佳的发光效率。

[0119] 虽然本发明已以实施例揭露如上,然其并非用以限定本发明,任何所属技术领域中具有通常知识者,在不脱离本发明的精神和范围内,当可作些许的更动与润饰,故本发明的保护范围当视后附的权利要求书所界定的范围为准。

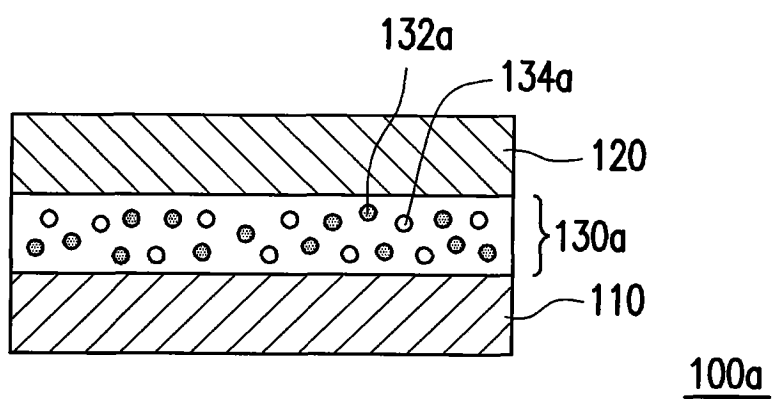


图 1A

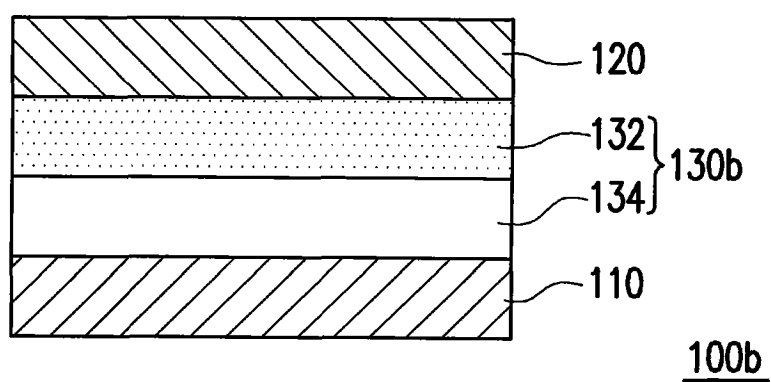


图 1B

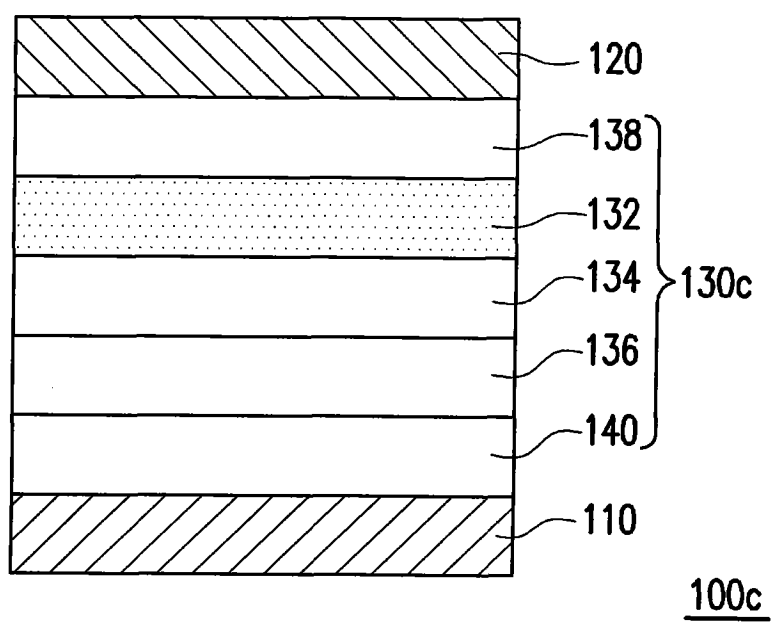


图 2

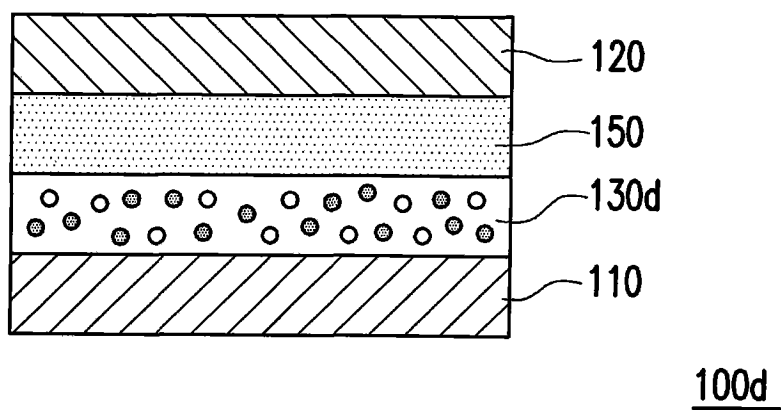


图 3

专利名称(译)	电子传输材料及有机发光元件		
公开(公告)号	CN102593374A	公开(公告)日	2012-07-18
申请号	CN201210063119.4	申请日	2012-03-08
[标]申请(专利权)人(译)	友达光电股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	友达光电股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	友达光电股份有限公司		
[标]发明人	汪根欉 陈小凡 王婷芝 林仕伟 洪文谊 柳琦渊 何孟寰 卓庭毅 陈介伟 李重君		
发明人	汪根欉 陈小凡 王婷芝 林仕伟 洪文谊 柳琦渊 何孟寰 卓庭毅 陈介伟 李重君		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50 C07D403/14		
CPC分类号	H01L51/50 C07D403/14 H01L51/5072 H01L51/0067		
优先权	100147202 2011-12-19 TW		
其他公开文献	CN102593374B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一电子传输材料与一有机发光元件。该有机发光元件包括第一电极层、第二电极层以及发光材料层；第二电极层与第一电极层相对配置；发光材料层配置于第一电极层与第二电极层之间，包括一有机发光材料与一电子传输材料，其中电子传输材料包括下式(1)的化合物：其中基团A表示芳香环，a为1，基团B表示含有氮的五元杂环基团以及其衍生物，具有至少一氮基，且基团B的氮基连接于基团A的间位位置上。

