

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 6 月 4 日 (04.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/107685 A1

(51) 国际专利分类号:
C07F 9/6568 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07F 9/6596 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/072159

(22) 国际申请日: 2019 年 1 月 17 日 (17.01.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811415628.2 2018 年 11 月 26 日 (26.11.2018) CN

(71) 申请人: 武汉华星光电半导体显示技术有限公司(WUHAN CHINA STAR OPTOELECTRONICS SEMICONDUCTOR DISPLAY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖北省武汉市东湖新技

术开发区高新大道 666 号光谷生物创新园 C5 栋 305 室, Hubei 430079 (CN)。

(72) 发明人: 罗佳佳(LUO, Jiajia); 中国湖北省武汉市东湖新技术开发区高新大道 666 号光谷生物创新园 C5 栋 305 室, Hubei 430079 (CN)。

(74) 代理人: 深圳翼盛智成知识产权事务所(普通合伙)(ESSEN PATENT & TRADEMARK AGENCY); 中国广东省深圳市福田区深南大道 6021 号喜年中心 A 座 1709-1711, Guangdong 518040 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING SENSITIZED MATERIAL AND ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE

(54) 发明名称: 一种敏化材料的制备方法及有机发光二极管

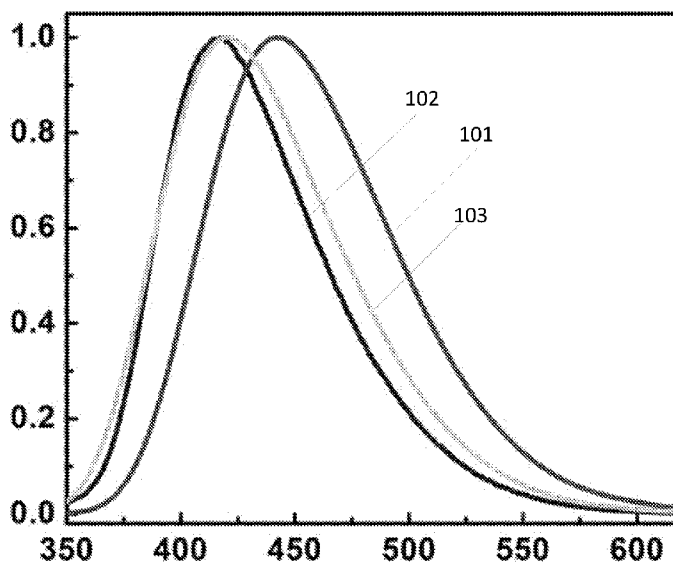


图 2

(57) Abstract: Provided is a method for preparing a sensitized material and an organic light emitting diode. The method comprises: adding $C_{24}H_{16}Br_2P_2$ and dichloromethane into hydrogen peroxide for reaction, dissolving a reactant into the dichloromethane, and implementing chromatographic purification using a first silica gel for column chromatography; loading a purified substance, a pre-determined electron donor material, a palladium acetate and a tri-tert-butylphosphine tetrafluoroborate into sodium tert-butoxide and toluene for reaction; and extracting a dichloromethane while implementing chromatographic purification using the second silica gel chromatography column.



WO 2020/107685 A1



LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 提供一种敏化材料的制备方法及有机发光二极管, 该方法包括: 将 $C_{24}H_{16}Br_2P_2$ 、二氯甲烷加入过氧化氢水中反应, 将反应物溶解于二氯甲烷中, 并用第一硅胶柱层析提纯; 将提纯物、预设电子给体材料、醋酸钯以及三叔丁基膦四氟硼酸盐放入叔丁醇钠和甲苯中反应; 用二氯甲烷进行萃取, 并用第二硅胶柱层析提纯。

一种敏化材料的制备方法及有机发光二极管

【技术领域】

本发明涉及显示技术领域，特别是涉及一种敏化材料的制备方法及有机发光二极管。

【背景技术】

在 OLED 中，起主导作用的发光客体材料至关重要。早期的 OLED 使用的发光客体材料为荧光材料，由于在 OLED 中单重态和三重态的激子比例为 1:3，因此基于荧光材料的 OLED 的理论内量子效率 (Internal Quantum Efficiency, IQE) 只能达到 25%，极大的限制了荧光电致发光器件的应用。

纯有机热活化延迟荧光 (delayed fluorescence, TADF) 材料，通过巧妙的分子设计，使得分子具有较小的最低单三重能级差 (ΔE_{ST})，这样三重态激子可以通过反向系间窜越 (RISC) 回到单重态，再通过辐射跃迁至基态而发光，从而能够同时利用单、三重态激子，也可以实现 100% 的 IQE。

但是现有的 TADF 材料，由于其较强的电荷转移特性，其光谱非常宽，导致其在蓝光领域应用时色域差，极大的

限制了其发展。普通蓝光荧光具有很窄的光谱，但是受限于其理论内量子效率仅达到 25%，同时蓝光磷光材料稳定性差、寿命短，降低了有机发光二极管的使用寿命。

因此，有必要提供一种敏化材料的制备方法及其有机发光二极管，以解决现有技术所存在的问题。

【发明内容】

本发明的目的在于提供一种敏化材料的制备方法及其有机发光二极管，能够提高有机发光二极管的内量子效率、使用寿命以及扩大了色域。

为解决上述技术问题，本发明提供一种敏化材料的制备方法，其包括：

将 $C_{24}H_{16}Br_2P_2$ 、二氯甲烷加入过氧化氢水溶液中反应，得到第一反应液，并过滤得到固体；

将所述固体溶解于二氯甲烷中，并用第一硅胶柱层析提纯，得到中间体；

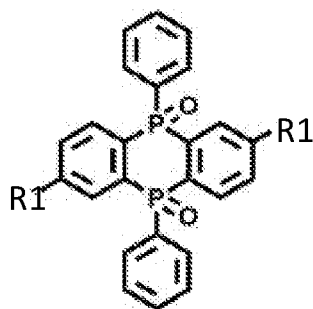
将所述中间体、预设电子给体材料、醋酸铯以及三叔丁基磷四氟硼酸盐混合，得到混合液；所述预设电子给体材料包括 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶、9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶以及 9,10-二氢-9,9-二苯基硅代吡啶中的至少一种；

将所述混合液放入加入有叔丁醇钠和甲苯的手套箱

中反应，得到第二反应液；以及

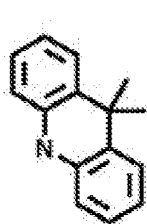
将所述第二反应液用二氯甲烷进行萃取，并用第二硅胶柱层析提纯，得到敏化材料；

其中所述敏化材料的化学结构式为：

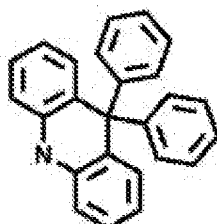


；

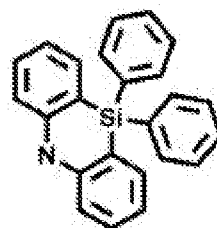
其中 R1 为取代基，R1 包括以下化学结构式



、



以及



中的至少一种；

所述第二硅胶柱层析包括二氯甲烷和正己烷，所述第二硅胶柱层析中的所述二氯甲烷和所述正己烷的体积比为 1:1 至 3:1。

在本发明的敏化材料的制备方法中，所述第一硅胶柱层析包括二氯甲烷和正己烷，所述第一硅胶柱层析中的所述二氯甲烷和所述正己烷的体积比为 3:2。

在本发明的敏化材料的制备方法中，所述中间体的重量范围为 1.5g—5g，摩尔量范围为 3mmol—7mmol。

在本发明的敏化材料的制备方法中，所述预设电子给体材料的重量范围为 0.5g—2g，摩尔量范围为 4mmol—8mmol。

在本发明的敏化材料的制备方法中，所述醋酸铯的重量范围为 20mg—60mg，摩尔量范围为 0.01mmol—0.4mmol。

在本发明的敏化材料的制备方法中，所述三叔丁基膦四氟硼酸盐的重量范围为 0.01g—0.5g，摩尔量范围为 0.2mmol—0.9mmol。

在本发明的敏化材料的制备方法中，所述叔丁醇钠的重量范围为 0.2g—0.8g，摩尔量范围为 3mmol—9mmol。

本发明提供一种敏化材料的制备方法，其包括：

将 $C_{24}H_{16}Br_2P_2$ 、二氯甲烷加入过氧化氢水溶液中反应，得到第一反应液，并过滤得到固体；

将所述固体溶解于二氯甲烷中，并用第一硅胶柱层析提纯，得到中间体；

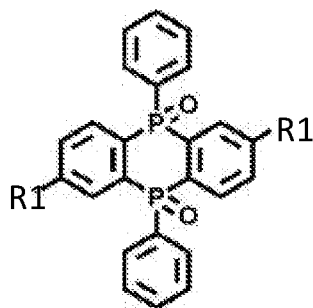
将所述中间体、预设电子给体材料、醋酸铯以及三叔丁基膦四氟硼酸盐混合，得到混合液；所述预设电子给体材料包括 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶、9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶以及 9,10-二氢-9,9-二苯基硅代吡啶中的至少一种；

将所述混合液放入加入有叔丁醇钠和甲苯的手套箱

中反应，得到第二反应液；

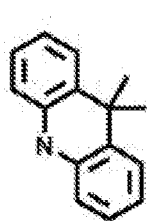
将所述第二反应液用二氯甲烷进行萃取，并用第二硅胶柱层析提纯，得到敏化材料。

在本发明的敏化材料的制备方法中，所述敏化材料的化学结构式为：

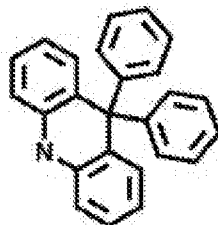


；

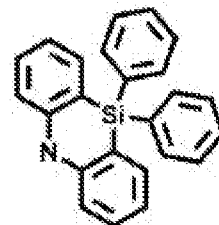
其中 R1 为取代基，R1 包括以下化学结构式



、



以及



中的至少一种。

在本发明的敏化材料的制备方法中，所述第一硅胶柱层析包括二氯甲烷和正己烷，所述第一硅胶柱层析中的所述二氯甲烷和所述正己烷的体积比为 3:2。

在本发明的敏化材料的制备方法中，所述第二硅胶柱层析包括二氯甲烷和正己烷，所述第二硅胶柱层析中的所述二氯甲烷和所述正己烷的体积比为 1:1 至 3:1。

在本发明的敏化材料的制备方法中，所述中间体的重

量范围为 1.5g—5g，摩尔量范围为 3mmol—7mmol。

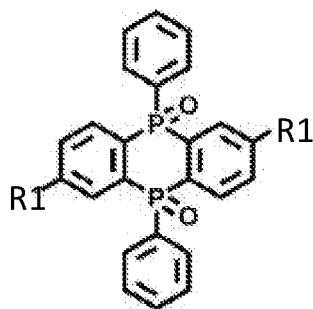
在本发明的敏化材料的制备方法中，所述预设电子给体材料的重量范围为 0.5g—2g，摩尔量范围为 4mmol—8mmol。

在本发明的敏化材料的制备方法中，所述醋酸铯的重量范围为 20mg—60mg，摩尔量范围为 0.01mmol—0.4mmol。

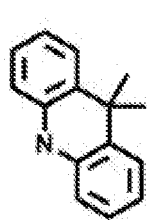
在本发明的敏化材料的制备方法中，所述三叔丁基膦四氟硼酸盐的重量范围为 0.01g—0.5g，摩尔量范围为 0.2mmol—0.9mmol。

在本发明的敏化材料的制备方法中，所述叔丁醇钠的重量范围为 0.2g—0.8g，摩尔量范围为 3mmol—9mmol。

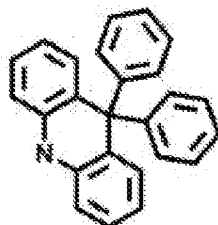
本发明还提供一种有机发光二极管，其包括：阳极、发光层以及阴极，其中所述发光层的材料包括敏化材料，所述敏化材料的化学结构式为：



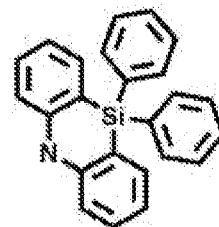
其中 R1 为取代基，R1 包括以下化学结构式



、



以及



中的至少一种。

在本发明的有机发光二极管中，所述发光层的材料还包括 DPEPD 和荧光材料。

在本发明的有机发光二极管中，所述阴极层的材料包括氟化锂和铝。

在本发明的有机发光二极管中，所述阳极的材料为氧化铟锡。

本发明的敏化材料的制备方法及有机发光二极管，通过制备新的敏化材料，扩大了其在蓝光领域应用时的色域，且提高了内量子效率和有机发光二极管的使用寿命。

【附图说明】

图 1 为本发明化合物 1 至 3 的最高电子占据轨道与最低电子未占据轨道分布示意图；

图 2 为本发明化合物 1 至 3 在甲苯溶液中的光致发光光谱；

图 3 为本发明化合物 1 至 3 在甲苯溶液中的瞬态光致发光光谱；

图 4 为本发明的有机发光二极管的结构示意图。

【具体实施方式】

以下各实施例的说明是参考附加的图式，用以例示本发明可用以实施的特定实施例。本发明所提到的方向用语，例如「上」、「下」、「前」、「后」、「左」、「右」、「内」、「外」、「侧面」等，仅是参考附加图式的方向。因此，使用的方向用语是用以说明及理解本发明，而非用以限制本发明。在图中，结构相似的单元是以相同标号表示。

本发明的敏化材料的制备方法包括：

S101、将 $C_{24}H_{16}Br_2P_2$ 、二氯甲烷加入过氧化氢水溶液中反应，得到第一反应液，并过滤得到固体；

例如，在一实施方式中，向容量为 100mL 的二口瓶中加入重量为 5.24g，摩尔量为 10mmol 的 $C_{24}H_{16}Br_2P_2$ ，60mL 的二氯甲烷(DCM)以及 10mL 的浓度为 30%的过氧化氢 (H_2O_2) 水溶液，然后在在室温下反应 24 小时，得到第一反应液。

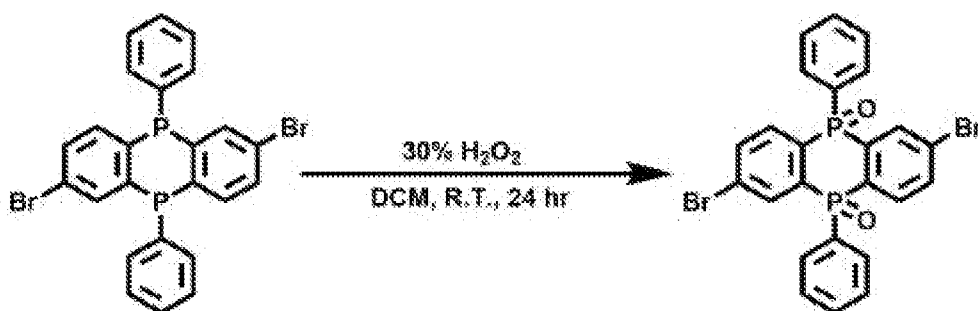
之后，将第一反应液倒入 200mL 的冰水中，抽滤得灰白色固体。

S102、将所述固体溶解于二氯甲烷中，并用第一硅胶柱层析提纯，得到中间体；

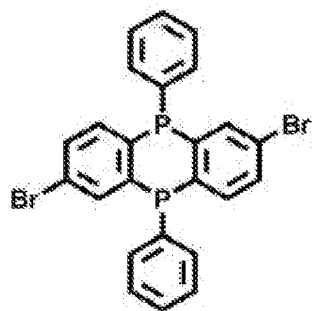
例如，在一实施方式中，用二氯甲烷溶解上述白色固体，用第一硅胶柱层析分离纯化，得到中间体，中间体为

白色粉末，重量为 5.1g，中间体的产率为 92%。其中所述第一硅胶柱层析包括二氯甲烷和正己烷，该二氯甲烷和该正己烷的体积比为 3:2。

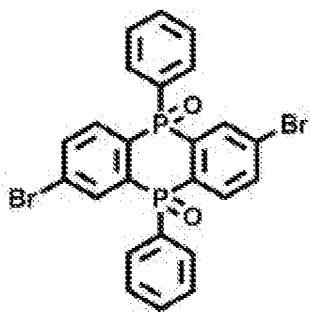
上述 S101、S102 的简化化学方程式如下：



其中 R.T.代表室温， $C_{24}H_{16}Br_2P_2$ 的化学结构式为：



其中中间体的化学式为 $C_{24}H_{16}Br_2O_2P_2$ ，化学结构式为：



S103、将所述中间体、预设电子给体材料、醋酸铯以及三叔丁基磷四氟硼酸盐混合，得到混合液；

其中所述预设电子给体材料包括 9,10-二氢-9,9-二甲

基吡啶、9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶以及 9,10-二氢-9,9-二苯基硅代吡啶中的至少一种。

例如，将所述中间体、预设电子给体材料、醋酸铯以及三叔丁基膦四氟硼酸盐放入二口瓶中混合，得到混合液。

其中，所述中间体的重量范围为 1.5g—5g，摩尔量范围为 3mmol—7mmol。

其中，所述预设电子给体材料的重量范围为 0.5g—2g，摩尔量范围为 4mmol—8mmol。

其中，所述醋酸铯的重量范围为 20mg—60mg，摩尔量范围为 0.01mmol—0.4mmol。

其中，所述三叔丁基膦四氟硼酸盐的重量范围为 0.01g—0.5g，摩尔量范围为 0.2mmol—0.9mmol。

S104、并将所述混合液放入加入有叔丁醇钠和甲苯的手套箱中反应，得到第二反应液；

例如，将所述装有混合液的二口瓶放入手套箱中，其中手套箱的工作气体为氩气，手套箱预先加入有叔丁醇钠 NaOt-Bu 和除水除氧的甲苯，使所述混合液与手套箱中的叔丁醇钠 NaOt-Bu 和甲苯反应，得到第二反应液。

S105、将所述第二反应液用二氯甲烷进行萃取，并用第二硅胶柱层析提纯，得到敏化材料。

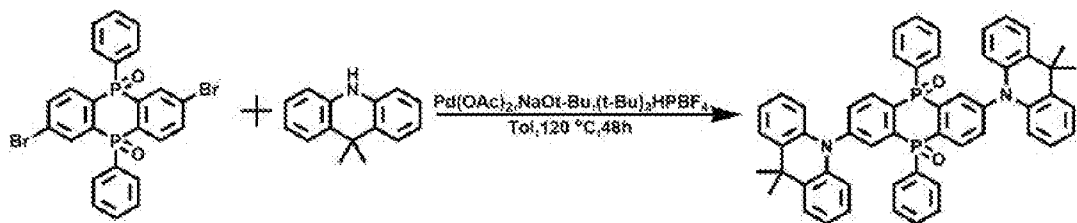
例如，将所述第二反应液用二氯甲烷进行多次萃取，

合并有机相，并用第二硅胶柱层析提纯，得到敏化材料。其中所述敏化材料包括 $C_{54}H_{44}N_2O_2P_2$ 、 $C_{74}H_{52}N_2O_2P_2$ 以及 $C_{72}H_{52}N_2O_2P_2Si_2$ 中的至少一种。其中所述第二硅胶柱层析包括二氯甲烷和正己烷，该二氯甲烷和该正己烷的体积比为 1:1 至 3:1。

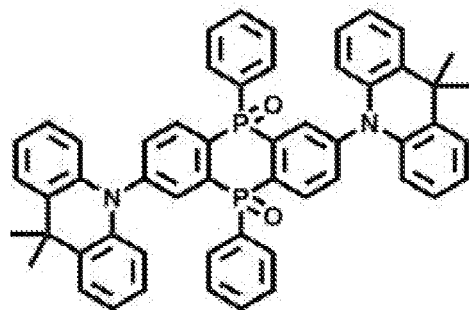
上述步骤 S103-S105 的包括以下具体实施方式：

实施方式一、向容量为 100mL 的二口瓶中分别加入重量为 2.80g，摩尔量为 5mmol 的中间体、重量为 1.14g，摩尔量为 6mmol 的 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶、重量为 45mg，摩尔量为 0.2mmol 的醋酸钯 ($Pd(OAc)_2$)、重量为 0.17g，摩尔量为 0.6mmol 的三叔丁基膦四氟硼酸盐 ($(t-Bu)_3HPBF_4$)，使其混合；然后将上述二口瓶放入手套箱中，手套箱的工作气体为氩气，手套箱中预先加入重量为 0.58g，摩尔量为 6mmol 的叔丁醇钠 ($NaOt-Bu$)，还注入 40mL 事先除水除氧的甲苯，使上述二口瓶中的混合液和手套箱中的叔丁醇钠以及甲苯，在 120℃ 的温度下反应 48 小时，得到第二反应液。将第二反应液冷却至室温，之后将第二反应液倒入 50mL 的冰水中，用二氯甲烷萃取三次，合并有机相，旋成硅胶，柱层析分离纯化，得到蓝白色粉末状的敏化材料，也即化合物 1，该化合物 1 的重量为 1.5g，产率 37%。其中柱层析中二氯甲烷和正己烷的体积比为 2:1。

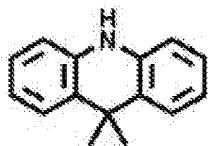
其中实施方式一的具体化学方程式如下：



其中上述化合物 1 的分子式为 $C_{54}H_{44}N_2O_2P_2$ ，其化学结构式为：



其中 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶的化学式为 $C_{15}H_{15}N$ ，其化学结构式为：

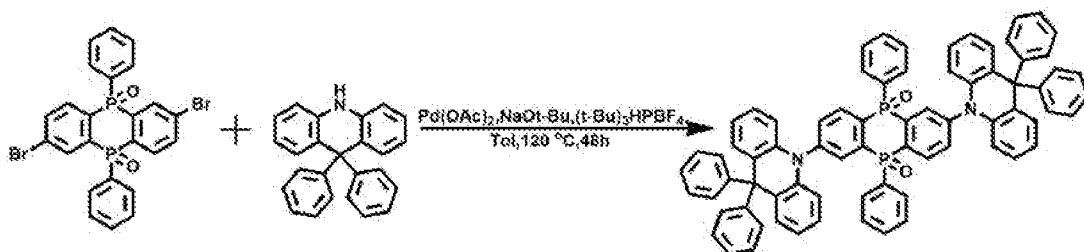


TOL 为甲苯 (toluene) 的缩写。

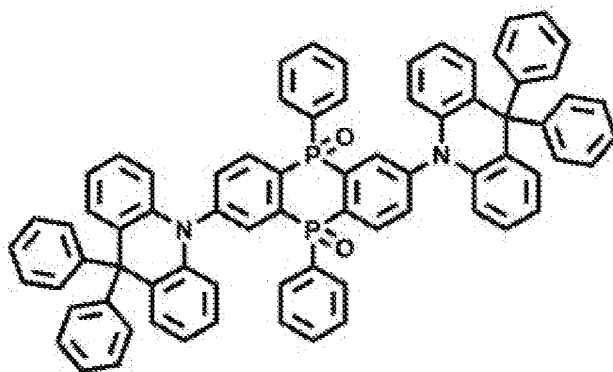
实施方式二，向容量为 100mL 的二口瓶中分别加入重量为 2.80g，摩尔量为 5mmol 的中间体、重量为 2g，摩尔量为 6mmol 的 9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶、重量为 45mg，摩尔量为 0.2mmol 的醋酸钯 ($Pd(OAc)_2$)、重量为 0.17g，摩尔量为 0.6mmol 的三叔丁基膦四氟硼酸盐

((t-Bu)₃HPBF₄), 使其混合; 然后将上述二口瓶放入手套箱中, 手套箱的工作气体为氩气, 手套箱中预先加入重量为 0.58g, 摩尔量为 6mmol 的叔丁醇钠 (NaOt-Bu), 还注入 40mL 事先除水除氧的甲苯, 使上述二口瓶中的混合液和手套箱中的叔丁醇钠以及甲苯, 在 110℃ 的温度下反应 24 小时, 得到第二反应液。将该第二反应液冷却至室温, 并将该第二反应液倒入 200mL 的冰水中, 用二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析分离纯化, 得到淡蓝色粉末状的敏化材料, 也即化合物 2, 该化合物 2 的重量为 2.3g, 产率 43%。其中柱层析中二氯甲烷和正己烷的体积比为 1:1。

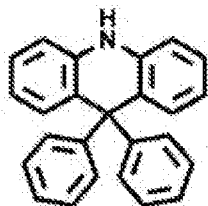
其中实施方式二的具体化学方程式如下:



其中上述化合物 2 的分子式为 C₇₄H₅₂N₂O₂P₂, 其化学结构式为:

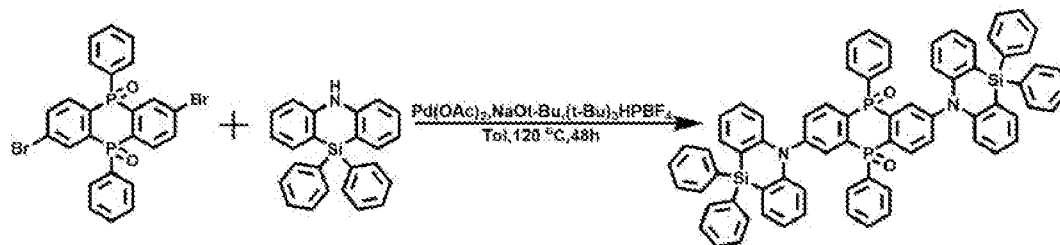


其中 9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶的化学式为 $C_{25}H_{19}N$ ，其化学结构式为：

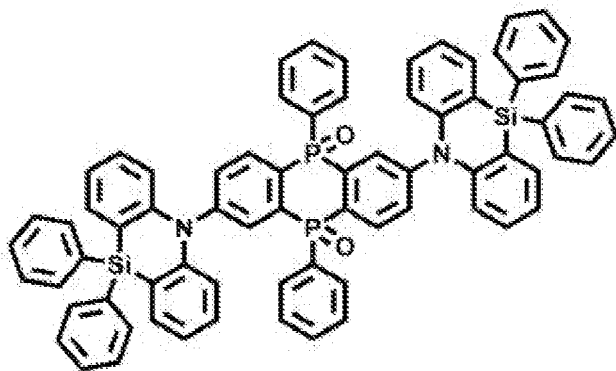


实施方式三，向容量为 100mL 的二口瓶中分别加入重量为 2.80g，摩尔量为 5mmol 的中间体、重量为 2g，摩尔量为 6mmol 的 9,10-二氢-9,9-二苯基硅代吡啶、重量为 45mg，摩尔量为 0.2mmol 的醋酸钯 ($Pd(OAc)_2$)、重量为 0.17g，摩尔量为 0.6mmol 的三叔丁基膦四氟硼酸盐 ($((t-Bu)_3HPBF_4)$)，使其混合；然后将上述二口瓶放入手套箱中，手套箱的工作气体为氩气，手套箱中预先加入重量为 0.58g，摩尔量为 6mmol 的叔丁醇钠 ($NaOt-Bu$)，还注入 40mL 事先除水除氧的甲苯，使上述二口瓶中的混合液和手套箱中的叔丁醇钠以及甲苯，在 110℃ 的温度下反应 24 小时，得到第二反应液。将该第二反应液冷却至室温，并将该第二反应液倒入 200mL 的冰水中，用二氯甲烷萃取三次，合并有机相，旋成硅胶，柱层析分离纯化，得到淡蓝色粉末状的敏化材料，也即化合物 3，该化合物 3 的重量为 2.2g，产率 40%。其中柱层析中二氯甲烷和正己烷的体积比为 2:1。

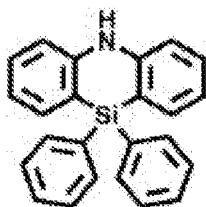
其中实施方式三的具体化学方程式如下：



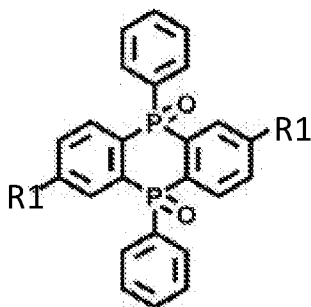
其中上述化合物 3 的分子式为 $\text{C}_{72}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_2$, 其化学结构式为:



其中 9,10-二氢-9,9-二苯基硅代吡啶的化学式为 $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{NSi}$, 其化学结构式为:

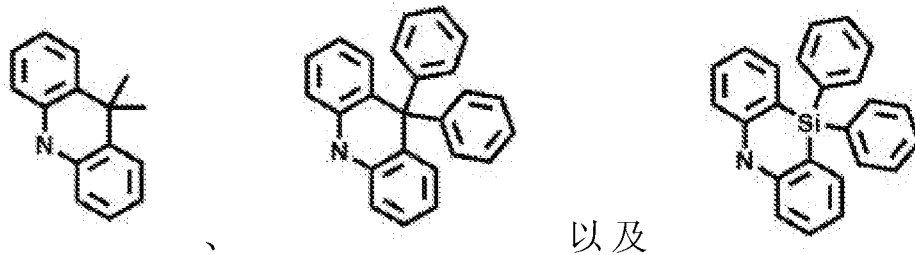


综上, 上述敏化材料的化学结构式为:



;

其中 R1 为取代基，R1 包括以下化学结构式



中的至少一种。

如图 1 所示，给出上述化合物 1 至 3 的最高电子占据轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)与最低电子未占据轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)分布，图中第一行的结构分别代表化合物 1 至 3 的 HOMO，图中第二行的结构分别代表化合物 1 至 3 的 LUMO，不难看出上述化合物 1 至 3 的 HOMO 与 LUMO 轨道较密集，轨道越密集，轨道中心距离越远，因而电荷转移特性越强。

化合物 1 至 3 的最低单重态(S1)和最低三重态能级(T1)以及电化学能级，如表 1 所示：

表 1

	PL Peak (nm)	S ₁ (eV)	T ₁ (eV)	ΔE _{ST} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
化合物 1	447	2.77	2.73	0.04	-5.49	-1.73
化合物 2	420	2.95	2.90	0.05	-5.37	-1.72
化合物 3	417	2.98	2.91	0.07	-5.39	-1.71

如图 2 所示，给出化合物 1 至 3 在室温下，甲苯溶液中的光致发光光谱，图 2 中横坐标代表波长，单位为 nm，纵坐标表示归一化强度（无量纲），其中 101 表示化合物 1 的光谱，102 表示化合物 2 的光谱，103 表示化合物 3

的光谱，可以看出化合物 1 至 3 的光谱较窄，色域好，与此同时，光谱很蓝，能级很高。

如图 3 所示，给出化合物 1 至 3 在室温下，甲苯溶液中的瞬态光致发光光谱，201-203 分别表示化合物 1 至 3 的瞬态光谱，瞬态发光光谱影响材料的发光寿命，可以看出化合物 1 至 3 的发光寿命都比较低，发光材料的寿命越低，其制备的器件的寿命会越好。且化合物 1 至 3 的发光寿命依次降低，因此制备的器件的寿命越好。由此可见，本发明制备的敏化材料具备 TADF 特性，且内量子效率较高，色域广。

通常 TADF 材料具有电子给体和电子受体相结合的分子结构，本发明通过筛选不同的电子给体单元，通过电子给体（本发明的电子给体包括 $C_{15}H_{15}N$ 、 $C_{25}H_{19}N$ 、 $C_{25}H_{19}Nsi$ ）的不同，其提供电子的能力不同，构型不同，从而调节电子给体与电子受体（双磷氧作为中间核电子受体）之间的扭转角以及电荷转移特性，达到减小目标分子最低单三重能级差以及高能级的目的，从而使得上述敏化材料具有超快的反向系间窜越速率。

此外，本发明的制备方法，合成一系列具有高的 TADF 比例和 PLQY（光致发光量子产率）的高能级 TADF 敏化材料，将上述敏化材料掺杂在发光层中，敏化蓝色荧光，可以将有机发光二极管的内量子效率到 100%，同时器件

的光谱较窄，实现了广色域的应用。

如图 4 所示，本发明还提供一种有机发光二极管，其包括：阳极 22、发光层 23 以及阴极 25，其中所述发光层 23 的材料包括上述敏化材料。发光层的材料包括 DPEPD（二[2-((氧代)二苯基瞬基)苯基]醚，分子式为 $C_{36}H_{28}O_3P_2$ ）、敏化材料以及荧光材料。该荧光材料优选为蓝色荧光材料。阳极 22 的材料为 ITO（氧化铟锡）。

本发明的有机发光二极管还可包括玻璃基板 21、空穴传输层和注入层 22、电子传输层 24，空穴传输层的材料包括聚 3, 4-乙撑二氧噻吩或聚苯乙烯磺酸盐；空穴注入层的材料包括 PEDOT:PSS 的混合液；电子传输层 24 的材料包括 1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯/Tm3PyPB；阴极层 25 的材料包括氟化锂和铝。

有机发光二极管的制作方法包括：在经过清洗的导电玻璃（ITO）上依次旋涂 PESOT:PSS、发光层的材料，然后在高真空条件下依次蒸镀 TmPyPB、LiF 和 Al。

通过该方法用化合物 1 至 3 制得有机发光二极管 1 至 3，以下简称器件 1 至 3，上述器件的具体结构如下：阳极、空穴注入层的厚度为 50nm；发光层的厚度为 40nm，电子传输层 24 的厚度为 40nm，阴极层中的 LiF 的厚度为 1nm，Al 的厚度为 100nm，其中发光层中 DPEPO:化合物 1:PAA 的厚度比为 8:1.5:0.5。

其中，器件 1 中发光层的材料包括 DPEPO:化合物 1:PAA。器件 2 中发光层的材料包括 DPEPO:化合物 2:PAA。器件 3 中发光层的材料包括 DPEPO:化合物 3:PAA。器件 1 至 3 的性能数据如表 2 所示：

表 2

器件	最高亮度 (cd/m ²)	最高电流效率 (cd/A)	CIEy	最大外量子效率(%)
器件 1	1123	21.3	0.15	17.9
器件 2	1534	25.4	0.09	20.4
器件 3	1983	24.5	0.08	19.8

可见，将上述敏化材料掺杂到发光层的材料中制备了一系列高性能的深蓝光荧光 OLED。

其中，器件的电流-亮度-电压特性是由带有校正过的硅光电二极管的 Keithley 源测量系统（Keithley 2400 Sourcemeter、Keithley 2000 Currentmeter）完成的，电致发光光谱是由法国 JY 公司 SPEX CCD3000 光谱仪测量的，所有测量均在室温大气中完成。

本发明的敏化材料的制备方法及其有机发光二极管，通过制备新的敏化材料，扩大了其在蓝光领域应用时的色域，且提高了内量子效率和有机发光二极管的使用寿命。

综上所述，虽然本发明已以优选实施例揭露如上，但上述优选实施例并非用以限制本发明，本领域的普通技术

人员，在不脱离本发明的精神和范围内，均可作各种更动与润饰，因此本发明的保护范围以权利要求界定的范围为准。

权 利 要 求 书

1、一种敏化材料的制备方法，其包括：

将 $C_{24}H_{16}Br_2P_2$ 、二氯甲烷加入过氧化氢水溶液中反应，得到第一反应液，并过滤得到固体；

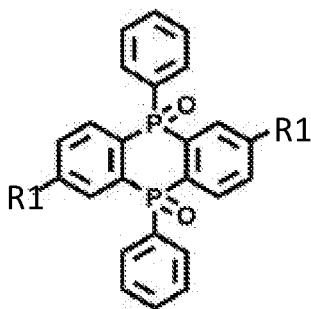
将所述固体溶解于二氯甲烷中，并用第一硅胶柱层析提纯，得到中间体；

将所述中间体、预设电子给体材料、醋酸铯以及三叔丁基磷四氟硼酸盐混合，得到混合液；所述预设电子给体材料包括 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶、9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶以及 9,10-二氢-9,9-二苯基硅代吡啶中的至少一种；

将所述混合液放入加入有叔丁醇钠和甲苯的手套箱中反应，得到第二反应液；以及

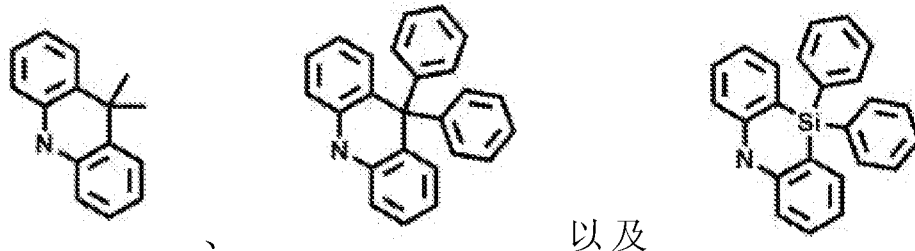
将所述第二反应液用二氯甲烷进行萃取，并用第二硅胶柱层析提纯，得到敏化材料；

其中所述敏化材料的化学结构式为：



；

其中 R1 为取代基，R1 包括以下化学结构式



中的至少一种；

所述第二硅胶柱层析包括二氯甲烷和正己烷，所述第二硅胶柱层析中的所述二氯甲烷和所述正己烷的体积比为 1:1 至 3:1。

2、根据权利要求 1 所述的敏化材料的制备方法，其中

所述第一硅胶柱层析包括二氯甲烷和正己烷，所述第一硅胶柱层析中的所述二氯甲烷和所述正己烷的体积比为 3:2。

3、根据权利要求 1 所述的敏化材料的制备方法，其中

所述中间体的重量范围为 1.5g—5g，摩尔量范围为 3mmol—7mmol。

4、根据权利要求 1 所述的敏化材料的制备方法，其中所述预设电子给体材料的重量范围为 0.5g—2g，摩尔量范围为 4mmol—8mmol。

5、根据权利要求 1 所述的敏化材料的制备方法，其中所述醋酸钯的重量范围为 20mg—60mg，摩尔量范围为 0.01mmol—0.4mmol。

6、根据权利要求 1 所述的敏化材料的制备方法，其中所述三叔丁基膦四氟硼酸盐的重量范围为 0.01g—0.5g，摩尔量范围为 0.2mmol—0.9mmol。

7、根据权利要求 1 所述的敏化材料的制备方法，其中所述叔丁醇钠的重量范围为 0.2g—0.8g，摩尔量范围为 3mmol—9mmol。

8、一种敏化材料的制备方法，其包括：

将 $C_{24}H_{16}Br_2P_2$ 、二氯甲烷加入过氧化氢水溶液中反应，得到第一反应液，并过滤得到固体；

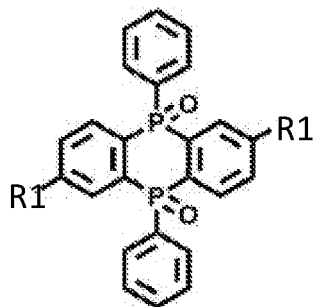
将所述固体溶解于二氯甲烷中，并用第一硅胶柱层析提纯，得到中间体；

将所述中间体、预设电子给体材料、醋酸铯以及三叔丁基膦四氟硼酸盐混合，得到混合液；所述预设电子给体材料包括 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶、9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶以及 9,10-二氢-9,9-二苯基硅代吡啶中的至少一种；

将所述混合液放入加入有叔丁醇钠和甲苯的手套箱中反应，得到第二反应液；

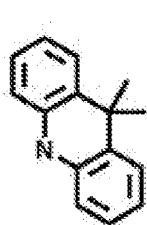
将所述第二反应液用二氯甲烷进行萃取，并用第二硅胶柱层析提纯，得到敏化材料。

9、根据权利要求 8 所述的敏化材料的制备方法，其中所述敏化材料的化学结构式为：

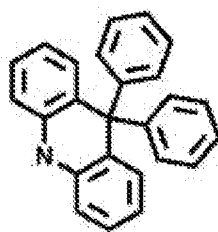


;

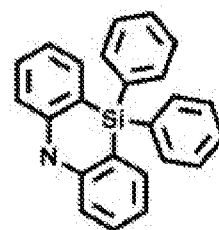
其中 R1 为取代基，R1 包括以下化学结构式



、



以及



中的至少一种。

10、根据权利要求 8 所述的敏化材料的制备方法，其中所述第一硅胶柱层析包括二氯甲烷和正己烷，所述第一硅胶柱层析中的所述二氯甲烷和所述正己烷的体积比为 3:2。

11、根据权利要求 8 所述的敏化材料的制备方法，其中所述第二硅胶柱层析包括二氯甲烷和正己烷，所述第二硅胶柱层析中的所述二氯甲烷和所述正己烷的体积比为 1:1 至 3:1。

12、根据权利要求 8 所述的敏化材料的制备方法，其中所述中间体的重量范围为 1.5g—5g，摩尔量范围为 3mmol—7mmol。

13、根据权利要求 8 所述的敏化材料的制备方法，其

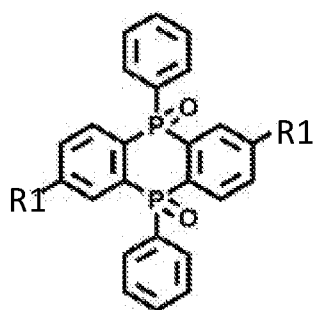
中所述预设电子给体材料的重量范围为 0.5g—2g，摩尔量范围为 4mmol—8mmol。

14、根据权利要求 8 所述的敏化材料的制备方法，其中所述醋酸钯的重量范围为 20mg—60mg，摩尔量范围为 0.01mmol—0.4mmol。

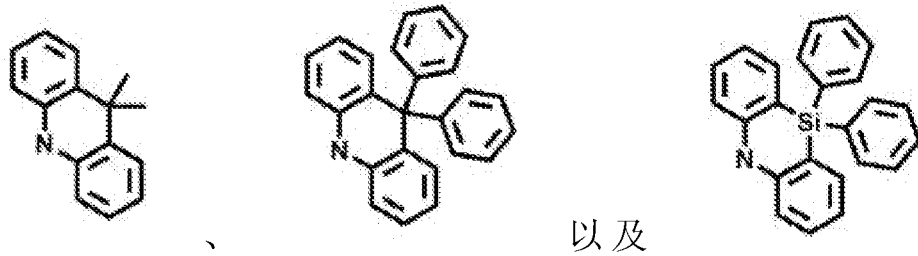
15、根据权利要求 8 所述的敏化材料的制备方法，其中所述三叔丁基膦四氟硼酸盐的重量范围为 0.01g—0.5g，摩尔量范围为 0.2mmol—0.9mmol。

16、根据权利要求 8 所述的敏化材料的制备方法，其中所述叔丁醇钠的重量范围为 0.2g—0.8g，摩尔量范围为 3mmol—9mmol。

17、一种有机发光二极管，其包括：阳极、发光层以及阴极，其中所述发光层的材料包括敏化材料，所述敏化材料的化学结构式为：



其中 R1 为取代基，R1 包括以下化学结构式



中的至少一种。

18、根据权利要求 17 所述的有机发光二极管，其中所述发光层的材料还包括 DPEPD 和荧光材料。

19、根据权利要求 17 所述的有机发光二极管，其中所述阴极层的材料包括氟化锂和铝。

20、根据权利要求 17 所述的有机发光二极管，其中所述阳极的材料为氧化铟锡。

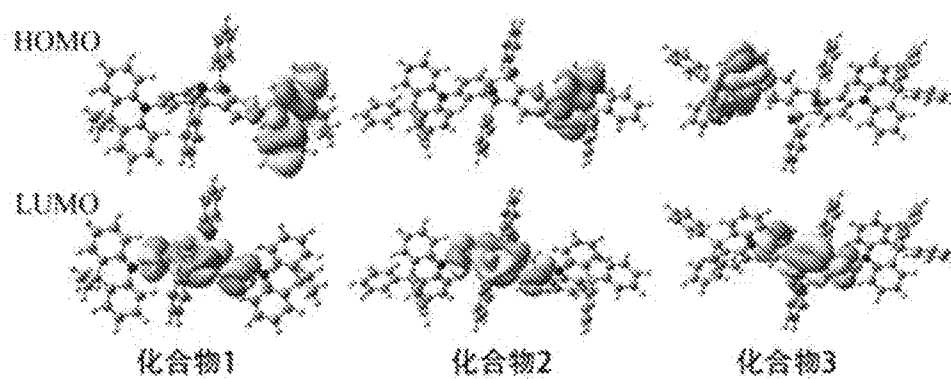


图 1

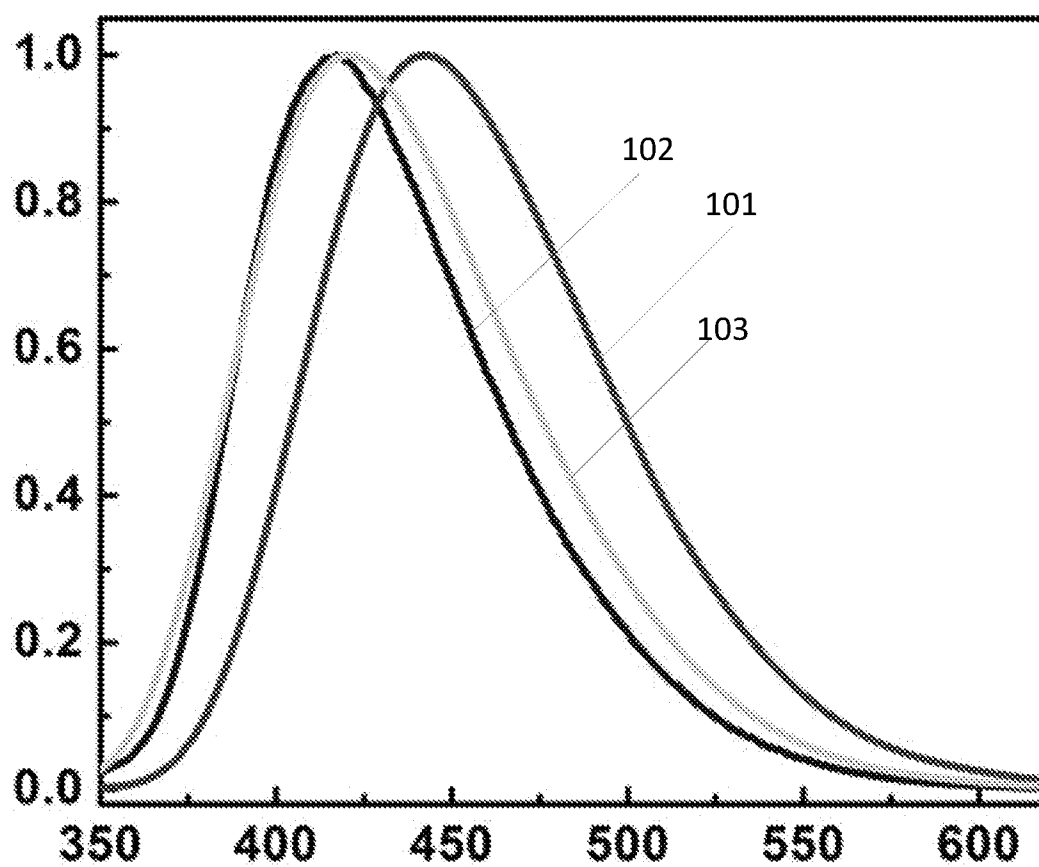


图 2

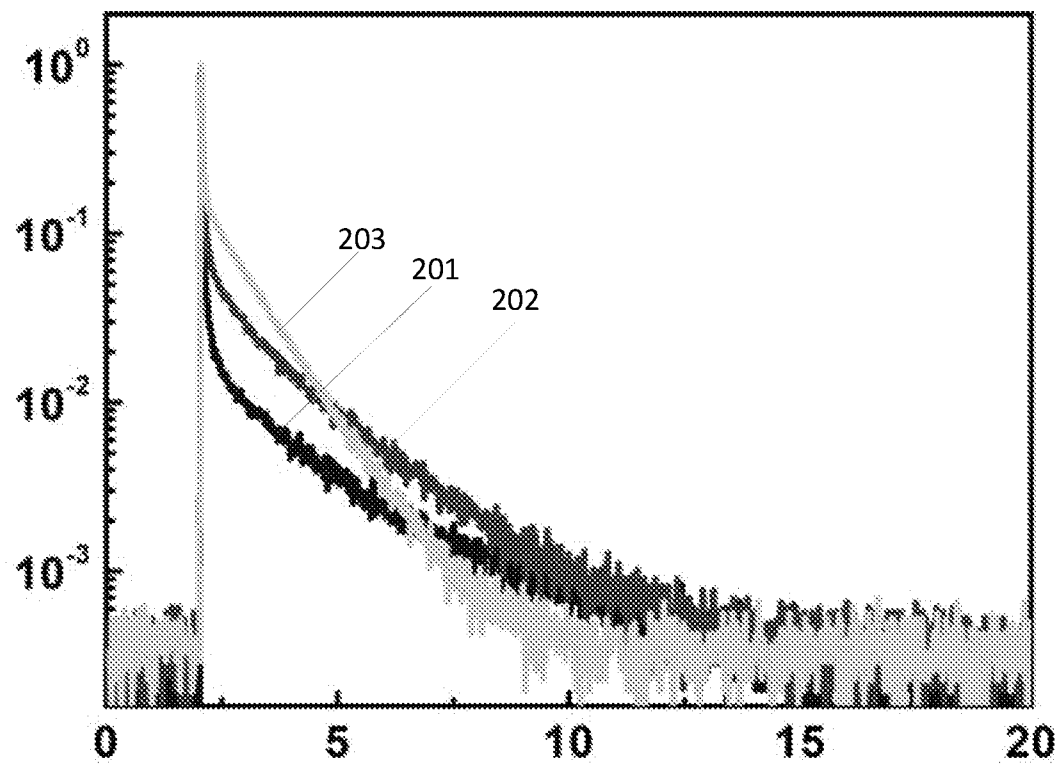


图 3

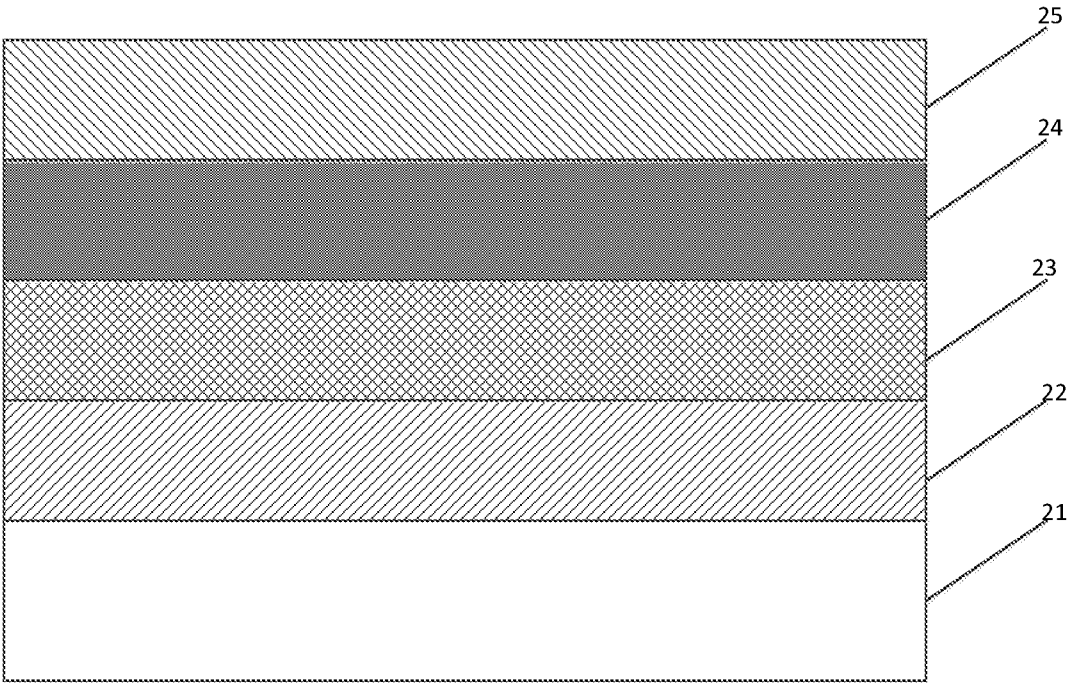


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/072159

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07F 9/6568(2006.01)i; C07F 9/6596(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F; C09K; H01L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNPAT; CNKI; WPI; EPODOC; CA; STN REGISTRY; STN CAPLUS; STN CASREACT; 武汉华星光电半导体显示技术有限公司; 罗佳佳; 敏化材料; 有机发光二极管; 过氧化氢; 电子给体材料; 醋酸铯; 三叔丁基膦四氟硼酸盐; WUHAN CHINA STAR OPTOELECTRONICS SEMICONDUCTOR DISPLAY TECH CO LTD; sensitized material; organic light emitting diode; aqueous hydrogen peroxide; preset electron donor material; palladium acetate; tri-tert-butylphosphonium tetrafluoroborate.											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106831874 A (HEILONGJIANG UNIVERSITY) 13 June 2017 (2017-06-13) claims 1-10, and description, embodiment 5 and paragraph 0037</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108794533 A (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 13 November 2018 (2018-11-13) claims 1 and 15</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	CN 106831874 A (HEILONGJIANG UNIVERSITY) 13 June 2017 (2017-06-13) claims 1-10, and description, embodiment 5 and paragraph 0037	1-20	Y	CN 108794533 A (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 13 November 2018 (2018-11-13) claims 1 and 15	1-20
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
Y	CN 106831874 A (HEILONGJIANG UNIVERSITY) 13 June 2017 (2017-06-13) claims 1-10, and description, embodiment 5 and paragraph 0037	1-20									
Y	CN 108794533 A (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 13 November 2018 (2018-11-13) claims 1 and 15	1-20									
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.											
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family											
Date of the actual completion of the international search 13 August 2019		Date of mailing of the international search report 27 August 2019									
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/072159

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106831874	A	13 June 2017	CN	106831874	B	05 April 2019
				None			
CN	108794533	A	13 November 2018	US	2018312533	A1	01 November 2018
				KR	20180120865	A	07 November 2018
				None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/072159

A. 主题的分类

C07F 9/6568(2006.01)i; C07F 9/6596(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07F; C09K; H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT;CNKI;WPI;EPDOC;CA;STN REGISTRY;STN CAPLUS;STN CASREACT; 武汉华星光电半导体显示技术有限公司; 罗佳佳; 敏化材料;有机发光二极管; 过氧化氢; 电子给体材料;醋酸钯;三叔丁基膦四氟硼酸盐; WUHAN CHINA STAR OPTOELECTRONICS SEMICONDUCTOR DISPLAY TECH CO LTD; sensitized material;organic light emitting diode; aqueous hydrogen peroxide; preset electron donor material;palladium acetate;tri-tert-butylphosphonium tetrafluoroborate.

C. 相关文件

类 型*

引用文件, 必要时, 指明相关段落

相关的权利要求

Y

CN 106831874 A (黑龙江大学) 2017年 6月 13日 (2017 - 06 - 13)
权利要求1-10, 说明书实施例五、第0037段

1-20

Y

CN 108794533 A (三星显示有限公司) 2018年 11月 13日 (2018 - 11 - 13)
权利要求1、15

1-20

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 8月 13日

国际检索报告邮寄日期

2019年 8月 27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

范鑫鑫

传真号 (86-10)62019451

电话号码 86-(10)-53962149

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/072159

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106831874	A	2017年 6月 13日	CN	106831874	B	2019年 4月 5日
				无			
CN	108794533	A	2018年 11月 13日	US	2018312533	A1	2018年 11月 1日
				KR	20180120865	A	2018年 11月 7日
				无			