

(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
2018 年 1 月 25 日 (25.01.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/014407 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07D 409/14 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
C07D 335/16 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C07D 417/14 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/095613
- (22) 国际申请日: 2016 年 8 月 17 日 (17.08.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
2016105817821 2016年7月20日 (20.07.2016) CN
- (71) 申请人: 深圳市华星光电技术有限公司(SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO.,LTD.) [CN/CN]; 中国广东

省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。

- (72) 发明人: 李先杰(LI, Xianjie); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道9-2号, Guangdong 518132 (CN)。 吴元均(WU, Yuanchun); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道9-2号, Guangdong 518132 (CN)。 苏仕健(SU, Shijian); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道9-2号, Guangdong 518132 (CN)。 李云川(LI, Yunchuan); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道9-2号, Guangdong 518132 (CN)。

- (74) 代理人: 深圳市德力知识产权代理事务所(COMIPS INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广东省深圳市福田区上步中路深勘大厦 15E, Guangdong 518028 (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,

(54) Title: LIGHT-EMITTING MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE MADE OF LIGHT-EMITTING MATERIAL

(54) 发明名称: 发光材料及其制备方法与使用该发光材料的有机发光二极管

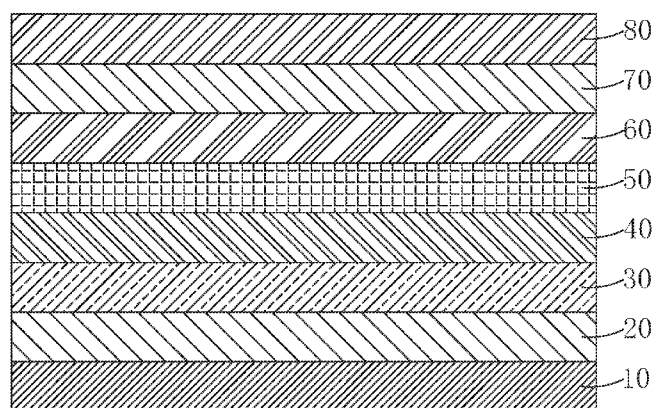


图2

(57) Abstract: A light-emitting material, a preparation method therefor, and an organic light-emitting diode made of the light-emitting material. The light-emitting material has a single structure, a determined molecular weight, good solubility and film-forming property, wherein a thin film is stable in state; the material has a very high decomposition temperature and a relatively low sublimation temperature so as to easily sublimate into a high-purity light-emitting material, thus can be used in small molecular light-emitting diodes. The method for preparing the light-emitting material comprises: using p-bromothiophenol and 2-fluoro-4-bromobenzonitrile as starting raw materials, obtaining an intermediate of the light-emitting material by means of a series of simple reactions, and finally obtaining the light-emitting material by means of an Ullmann reaction or Suzuki reaction. The method features simple steps and high production



WO 2018/014407 A1

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, 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))。

yield. The described organic light-emitting diode, a light-emitting layer of which comprises the described light-emitting material, has relatively high light-emitting efficiency and stability.

(57) 摘要: 一种发光材料及其制备方法与使用该发光材料的有机发光二极管。该发光材料, 结构单一, 分子量确定, 具有较好的溶解性及成膜性, 且薄膜形态稳定; 具有很高的分解温度和比较低的升华温度, 容易升华成高纯度的发光材料, 可应用于小分子有机发光二极管。其制备方法以对溴苯硫酚与2-氟-4-溴苄腈为起始原料, 通过一系列的简单反应得到发光材料的中间体, 最后通过乌尔曼反应或铃木反应得到发光材料, 步骤简单, 产率高。上述有机发光二极管, 发光层含有上述发光材料, 具有较高的发光效率与稳定性。

发光材料及其制备方法与使用该发光材料的有机发光二极管

技术领域

5 本发明涉及显示技术领域，尤其涉及一种发光材料及其制备方法与使用该发光材料的有机发光二极管。

背景技术

10 有机发光二极管（OLED，Organic Light-Emitting Diode）显示器，也称为有机电致发光显示器，是一种新兴的平板显示装置，由于其具有制备工艺简单、成本低、功耗低、发光亮度高、工作温度适应范围广、体积轻薄、响应速度快，而且易于实现彩色显示和大屏幕显示、易于实现和集成电路驱动器相匹配、易于实现柔性显示等优点，因而具有广阔的应用前景。

15 OLED 显示器利用有机发光二极管进行发光，因此改善有机发光二极管的效率和寿命显得极为重要。至今，有机发光二极管已经取得了长足的进展，通过荧光磷光杂化，可以获得器件结构简单且效率很高的白光器件。而这种荧光磷光杂化器件的效率很大程度上依赖于荧光的效率，因此发展高效的荧光材料依然具有举足轻重的意义。

20 相比于聚合物而言，发光小分子由于制备步骤简便，结构稳定，能够纯化，因而可以获得更高的器件效率，从而可得到商业化应用。利用小分子进行蒸镀或者溶液加工，制备多层器件的方法已经受到了极大关注，并且取得了巨大的进展。但是基于传统的有机荧光材料由于通常只能利用25%的单线态激子，因此器件的效率受到极大的限制。而近期，由日本人Adachi 课题组利用热活化延迟荧光机理，使全有机材料的激子利用率也可以达到100%，使得有机荧光的器件效率实现了飞跃。然而由于这类材料种类稀少，因而拓展这类材料的种类对未来的应用选择具有很重要的意义。

25 至今为止，结构简单、且兼具良好性能、满足商业化需求的有机小分子发光材料依旧十分有限，开发成本低廉且效率优异的发光材料依然具有举足轻重的意义。

发明内容

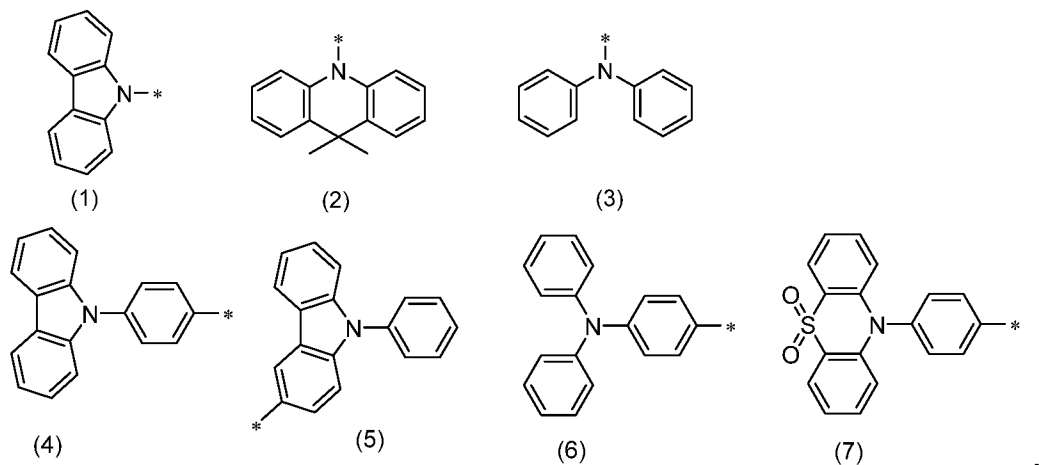
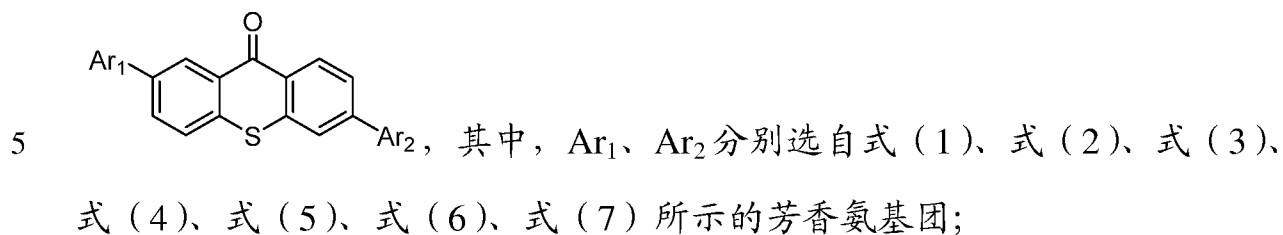
30 本发明的目的在于提供一种发光材料，结构单一，分子量确定，具有较好的溶解性及成膜性，可应用于小分子有机发光二极管。

本发明的目的还在于提供一种发光材料的制备方法，步骤简单，产率

高。

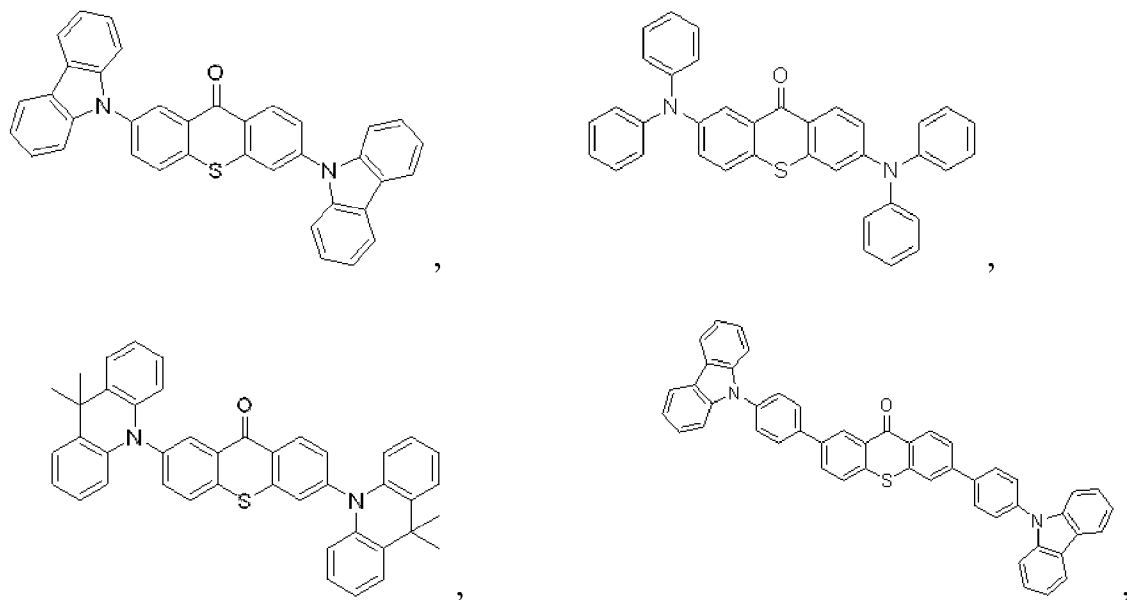
本发明的目的还在于提供一种有机发光二极管，发光层含有上述发光材料，具有较高的发光效率与稳定性。

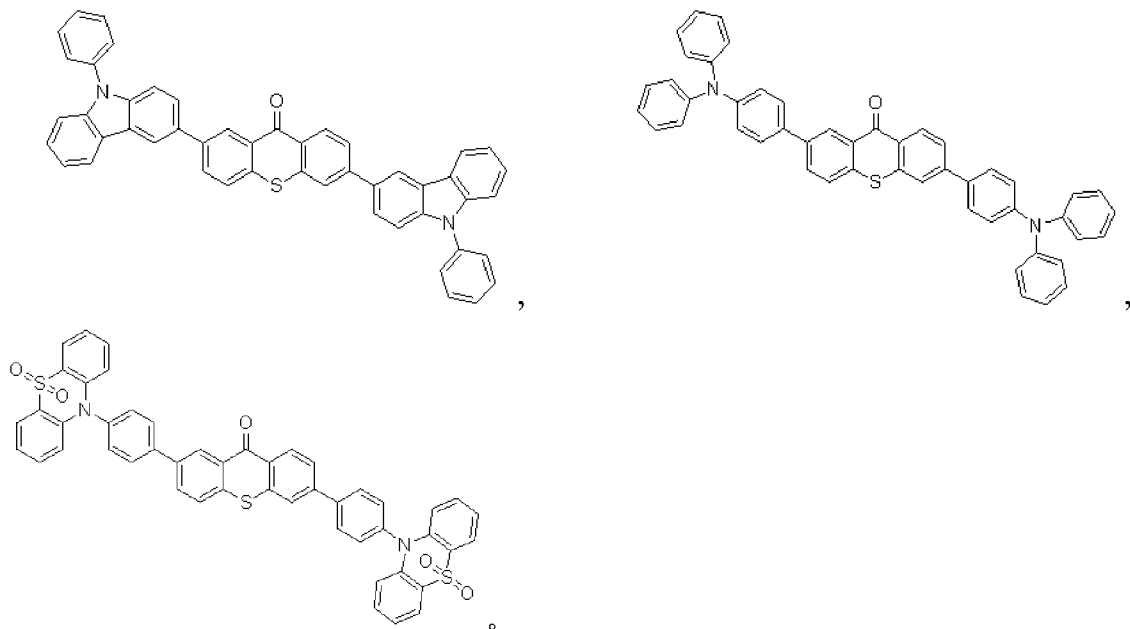
为实现上述目的，本发明首先提供一种发光材料，结构通式为



Ar₁与Ar₂相同。

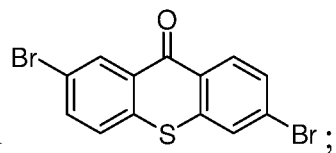
10 所述发光材料包括以下化合物中的一种或多种：





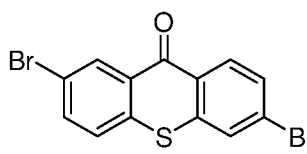
本发明还提供一种发光材料的制备方法，包括如下步骤：

步骤 1、制备中间体



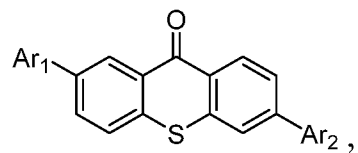
5

步骤 2、中间体

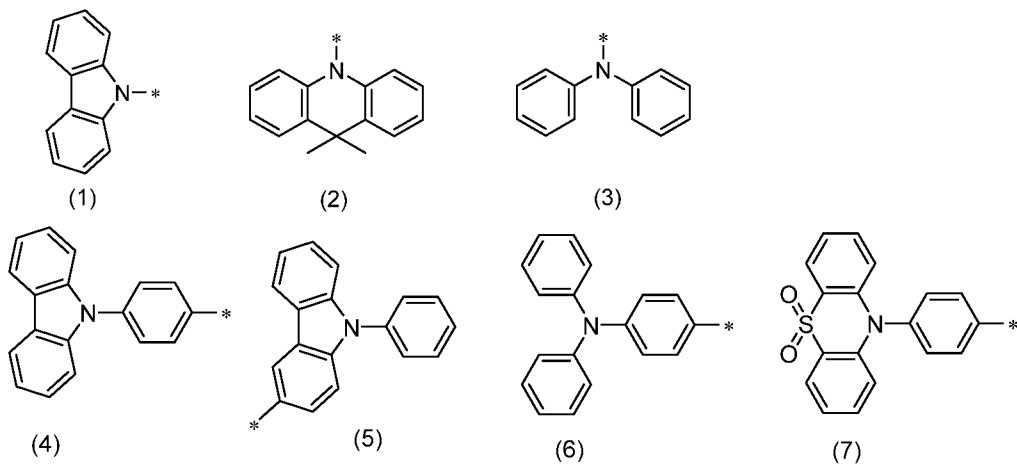


与芳香胺化合物通过乌尔曼反应或

铃木反应得到发光材料，所述发光材料的结构通式为



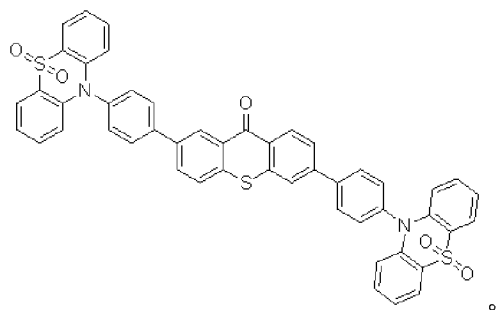
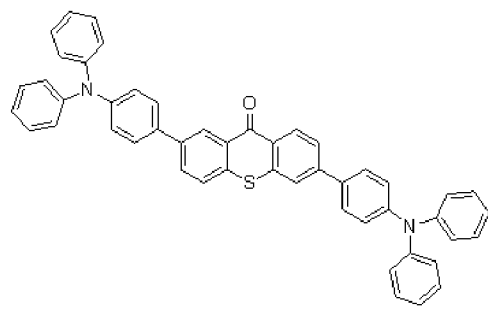
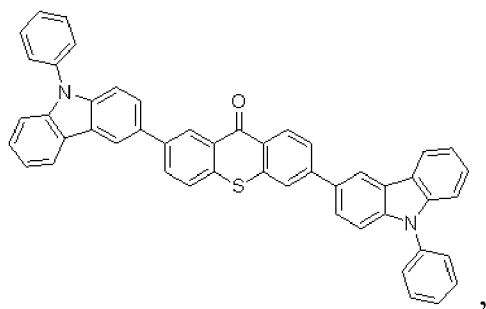
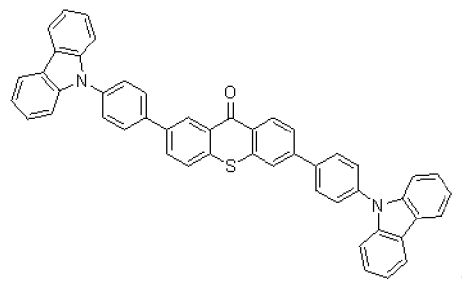
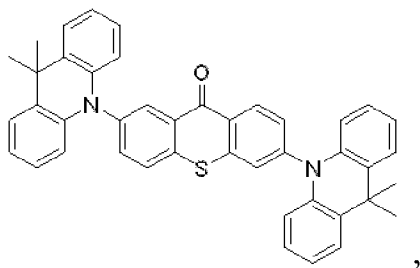
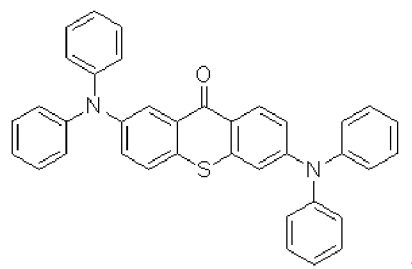
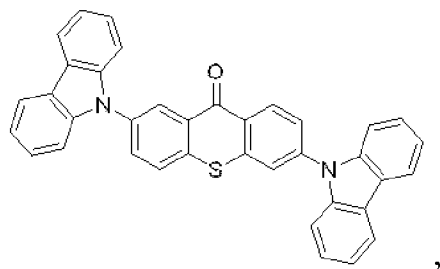
其中，Ar₁、Ar₂ 分别选自式 (1)、式 (2)、式 (3)、式 (4)、式 (5)、式 (6)、式 (7) 所示的芳香氨基团；



10

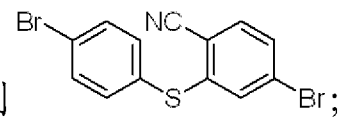
Ar₁ 与 Ar₂ 相同。

所述发光材料包括以下化合物中的一种或多种：

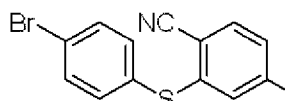


所述步骤 1 包括：

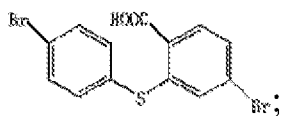
步骤 11、对溴苯硫酚与 2-氟-4-溴苄腈反应得到

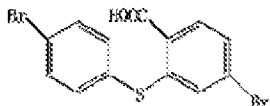


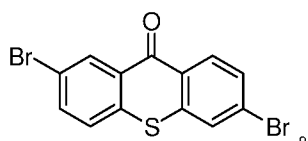
步骤 12、



先在碱性条件下水解，再酸化，得到

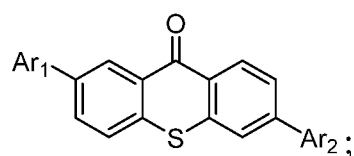


步骤 13、 发生脱水缩合反应，得到中间体

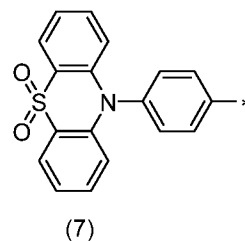
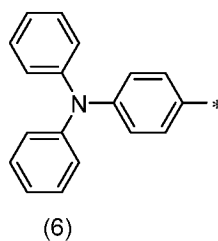
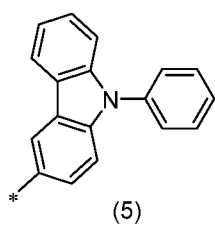
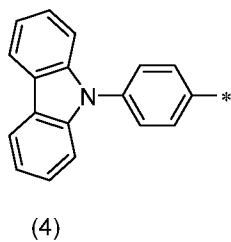
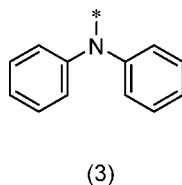
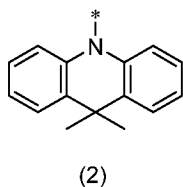
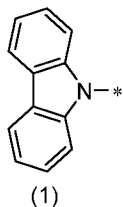


5 本发明提供一种有机发光二极管，包括基板、在基板上从下到上依次层叠设置的阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、及阴极；

所述发光层包括发光材料，所述发光材料的结构通式为

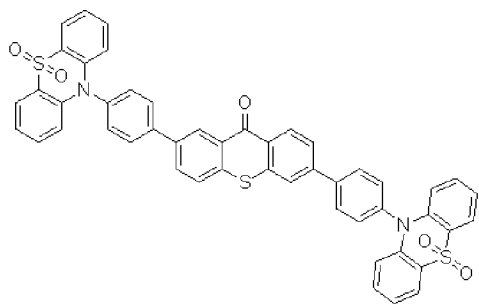
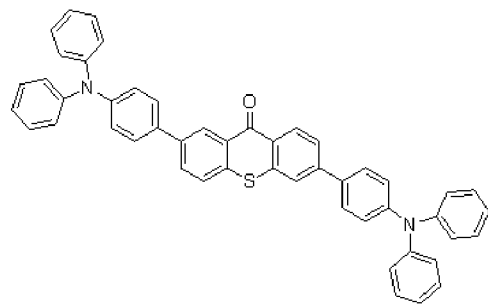
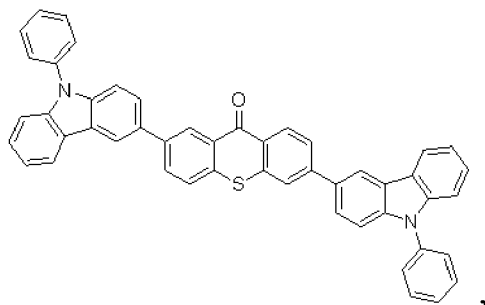
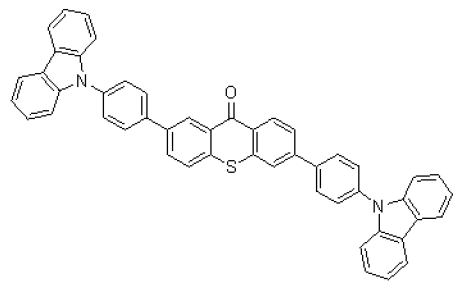
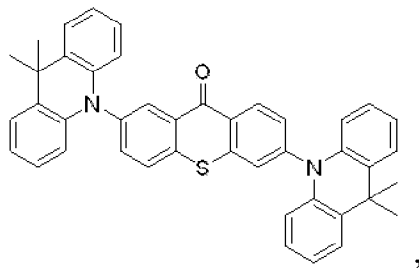
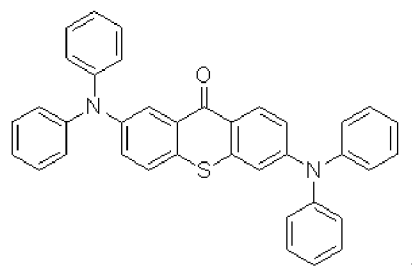
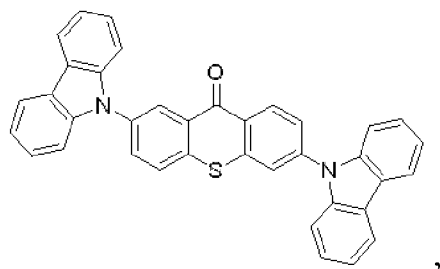


10 其中，Ar₁、Ar₂分别选自式(1)、式(2)、式(3)、式(4)、式(5)、式(6)、式(7)所示的芳香氨基团；



Ar₁与Ar₂相同。

所述发光材料包括以下化合物中的一种或多种：



- 5 本发明的有益效果：本发明提供的一种发光材料，结构单一，分子量确定，具有较好的溶解性及成膜性，且薄膜形态稳定；具有很高的分解温度和比较低的升华温度，容易升华成高纯度的发光材料，可应用于小分子有机发光二极管；通过改变连接的芳香胺基团，可进一步改善其物理特性，提升基于该发光材料的光电器件的性能。本发明提供的一种发光材料的制
- 10 备方法，以对溴苯硫酚与 2-氟-4-溴苄腈为起始原料，通过一系列的简单反应得到发光材料的中间体，最后通过乌尔曼反应或铃木反应得到发光材料，步骤简单，产率高。本发明提供的一种有机发光二极管，发光层含有上述发光材料，具有较高的发光效率与稳定性。

为了能更进一步了解本发明的特征以及技术内容，请参阅以下有关本

发明的详细说明与附图，然而附图仅提供参考与说明用，并非用来对本发明加以限制。

附图说明

5 下面结合附图，通过对本发明的具体实施方式详细描述，将使本发明的技术方案及其它有益效果显而易见。

附图中，

图 1 为本发明的发光材料的制备方法的流程图；

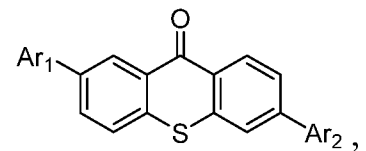
图 2 为本发明的有机发光二极管的结构示意图。

10

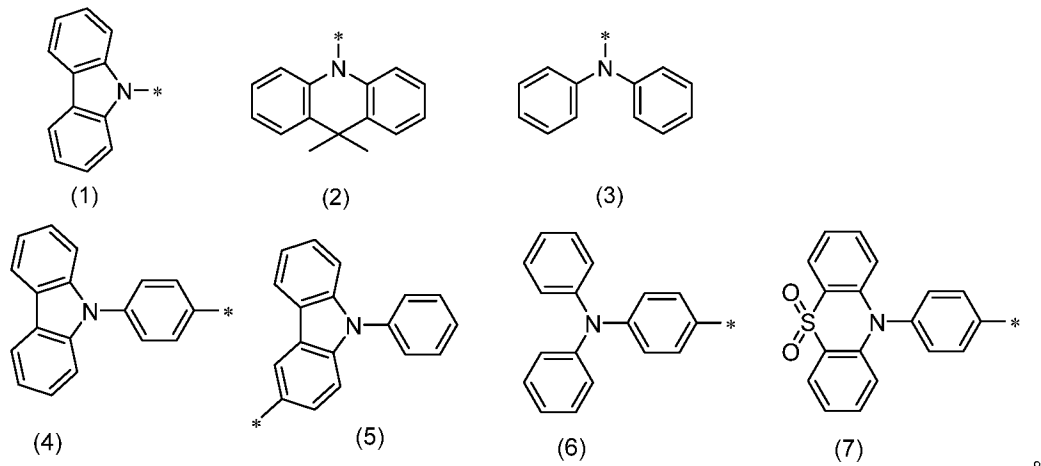
具体实施方式

为更进一步阐述本发明所采取的技术手段及其效果，以下结合本发明的优选实施例及其附图进行详细描述。

本发明首先提供一种发光材料，其结构通式为

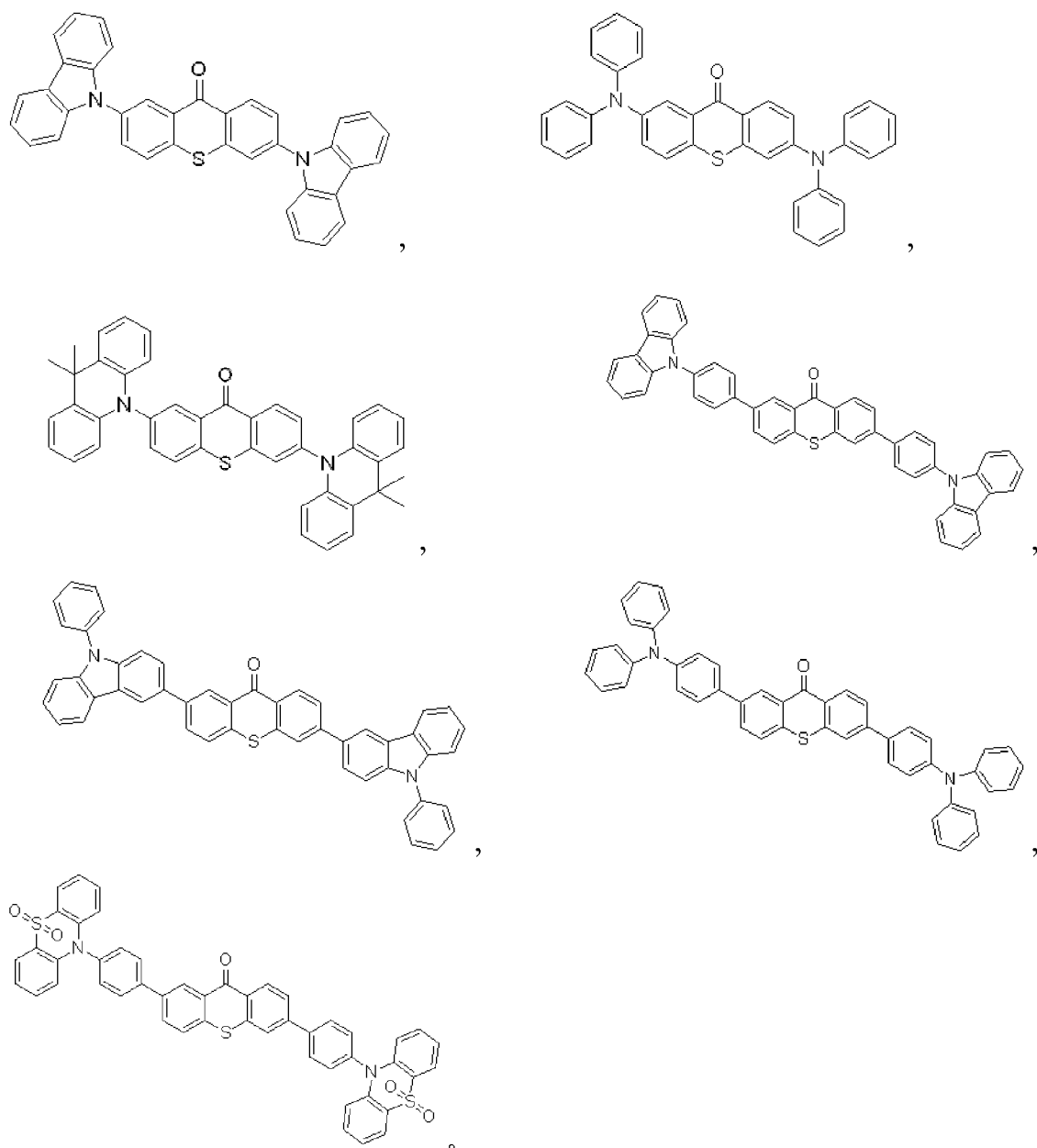


15 其中，Ar₁、Ar₂ 分别选自式 (1)、式 (2)、式 (3)、式 (4)、式 (5)、式 (6)、式 (7) 所示的芳香氨基团；

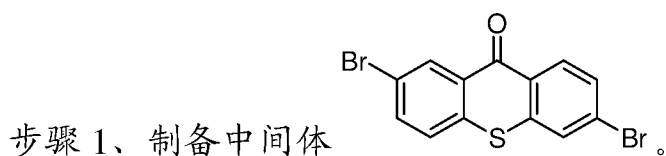


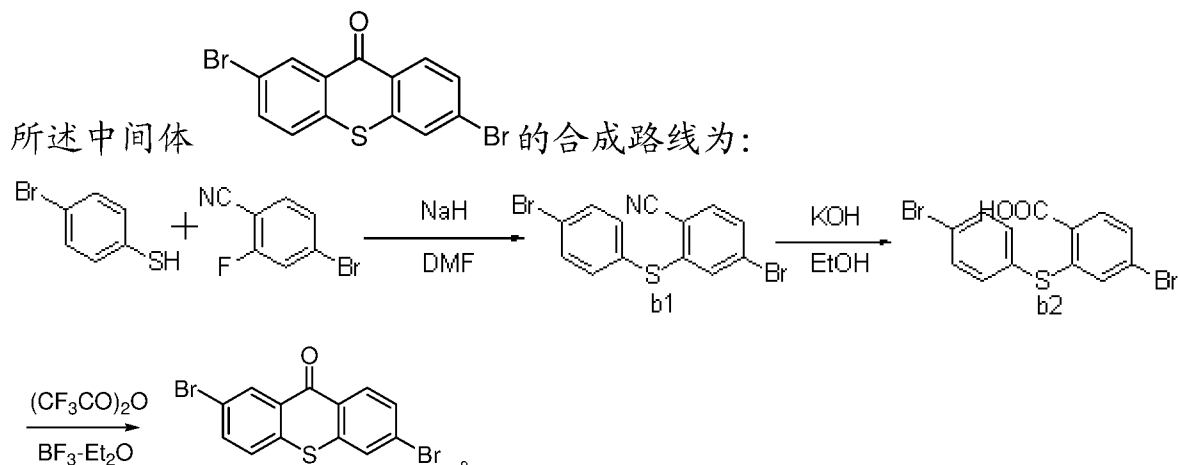
优选的，Ar₁ 与 Ar₂ 相同。

20 具体的，所述发光材料包括以下化合物中的一种或多种：



- 5 上述发光材料，结构单一，分子量确定，具有较好的溶解性及成膜性，且薄膜形态稳定；具有很高的分解温度和比较低的升华温度，容易升华成高纯度的发光材料，可应用于小分子有机发光二极管；通过改变连接的芳香胺基团，可进一步改善其物理特性，提升基于该发光材料的光电器件的性能。
- 10 请参阅图 1，本发明还提供一种上述发光材料的制备方法，包括如下步骤：



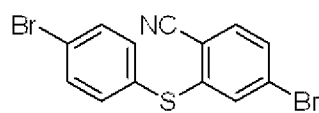


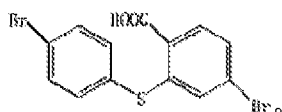
具体的, 所述步骤 1 包括:

- 5 步骤 11、对溴苯硫酚与 2-氟-4-溴苄腈反应得到
(b1)。

所述步骤 11 的具体实施步骤为:

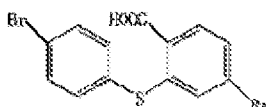
- 10 于 250ml 三口烧瓶中将 0.73g (30mmol) NaH 缓慢加入到溶解有 4.7g
(25mmol) 对溴苯硫酚的 20ml 干燥二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 然后向其中
滴加溶解有 5g (25mmol) 2-氟-4-溴苄腈的 20ml 干燥二甲基甲酰胺中。在
氮气保护下, 加热回流反应 20h, 反应结束后降至室温, 将反应液倒入 50ml
1M 的 NaOH 溶液中, 二氯甲烷 (DCM) 萃取, 减压出掉溶剂, 过硅胶柱,
得到白色固体 5.2g, 即为化合物 b1。分子式: $C_{13}H_7Br_2NS$, MS: 366.87,
元素分析: C, 42.31; H, 1.91; Br, 43.30; N, 3.80; S, 8.69。

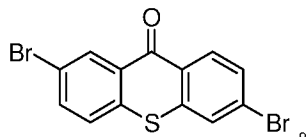
- 15 步骤 12、 先在碱性条件下水解, 再酸化, 得到



所述步骤 12 的具体实施步骤为:

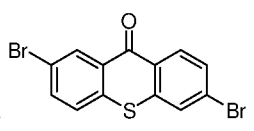
- 20 于 250ml 三口烧瓶中加入 80ml 去离子水、15g KOH、及 80ml 乙醇,
将 5.2 g 化合物 b1 加入到反应瓶中, 氮气保护下回流过夜。反应完冷却至
室温, 将反应液加入到 100ml 6M 的盐酸中, 冰浴析出白色固体抽滤, 干燥
得到白色固体 5.1g, 即为化合物 b2。分子式: $C_{13}H_8Br_2O_2S$, MS: 385.86,
元素分析: C, 40.23; H, 2.08; Br, 41.18; O, 8.25; S, 8.26。

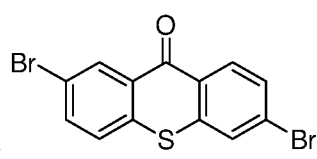
步骤 13、 发生脱水缩合反应，得到中间体

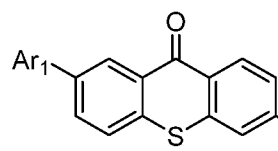


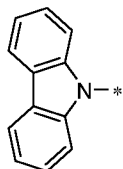
所述步骤 13 的具体实施步骤为：

在 500ml 单口烧瓶中加入 2.75g (10mmol) 化合物 b2，加入 500ml 氯仿
5 作为溶剂，滴加 3.2g (20mmol, 2equ) 三氟乙酸酐，室温搅拌 10min，加
冰浴冷却 10min，然后加入 0.5g 三氟化硼乙醚，去掉冰浴室温反应 12h。反
应完，加亚硫酸钠饱和水溶液，淬灭多余的三氟乙酸酐，分液，减压蒸馏

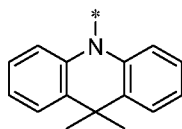
除掉溶剂，过柱得到中间体。分子式： $C_{13}H_8Br_2O_2S$ ，MS：
385.86，元素分析：C, 40.23; H, 2.08; Br, 41.18; O, 8.25; S, 8.26。

10 步骤 2、中间体与芳香胺化合物通过乌尔曼反应或
铃木 (Suzuki) 反应得到发光材料，所述发光材料的结构通式为

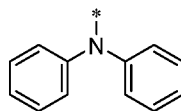
，其中， Ar_1 、 Ar_2 分别选自式 (1)、式 (2)、式 (3)、
式 (4)、式 (5)、式 (6)、式 (7) 所示的芳香氨基团；



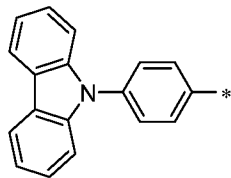
(1)



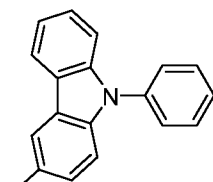
(2)



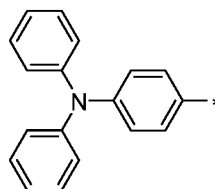
(3)



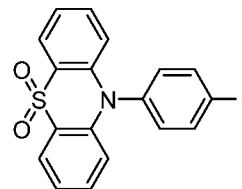
(4)



(5)



(6)

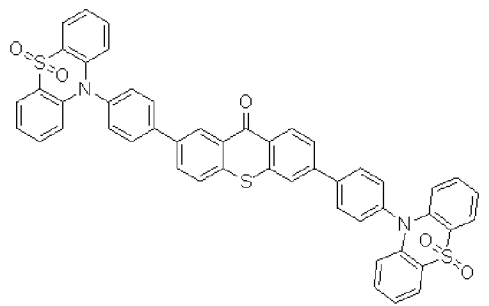
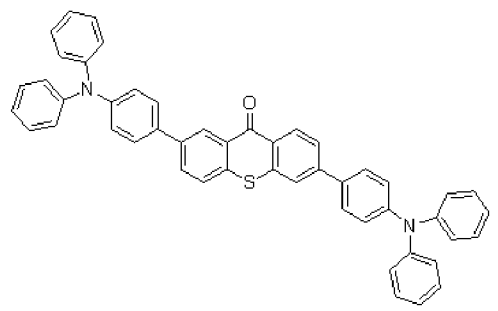
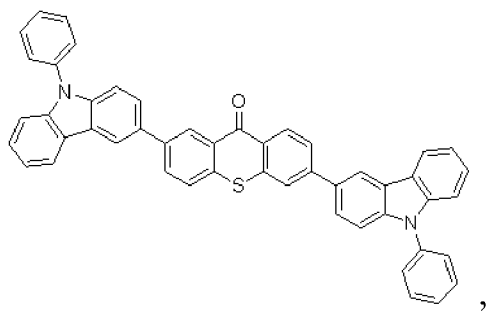
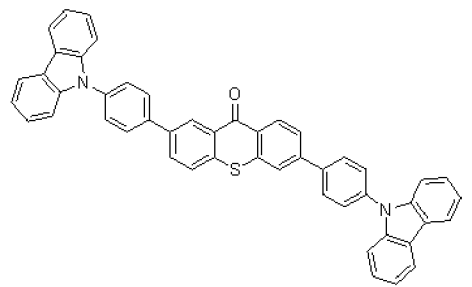
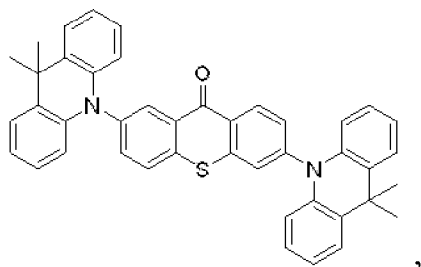
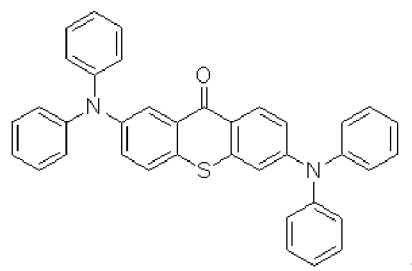
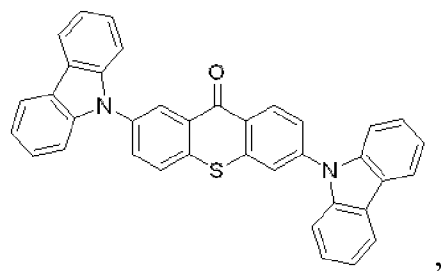


(7)

。

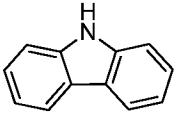
优选的， Ar_1 与 Ar_2 相同。

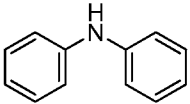
具体的，所述发光材料包括以下化合物中的一种或多种：

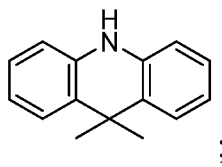


5

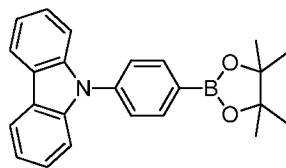
具体的，所述步骤 2 中，所述芳香胺化合物包括咔唑、二苯胺、9,9-二甲基吖啶、对咔唑苯硼酸酯、对苯基咔唑硼酸酯、对三苯胺硼酸酯、及对苯基吩噻嗪-S,S-二氧硼酸酯中的一种或多种；

所述咔唑的结构式为 ；

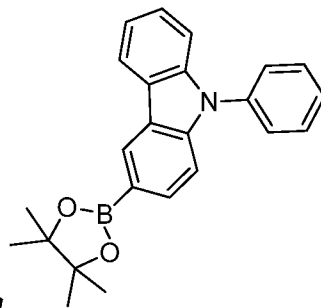
10 所述二苯胺的结构式为 ；



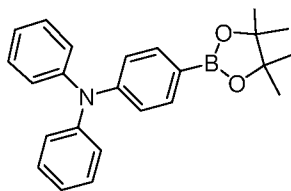
所述 9,9-二甲基吡啶的结构式为



所述对吡啶苯硼酸酯的结构式为

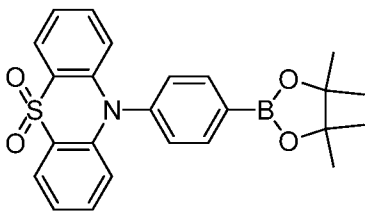


所述对苯基吡啶硼酸酯的结构式为



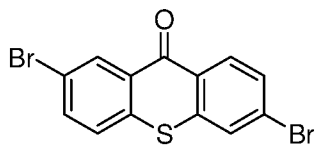
所述对三苯胺硼酸酯的结构式为

5 所述对苯基吩噻嗪-S,S-二氧硼酸酯的结构式为

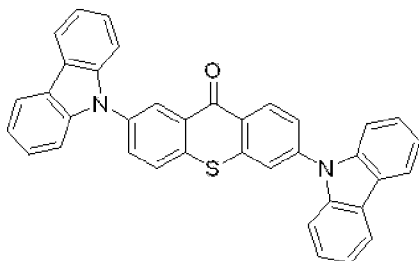


以下结合具体实施例，详细说明所述步骤 2 的具体实施方法。

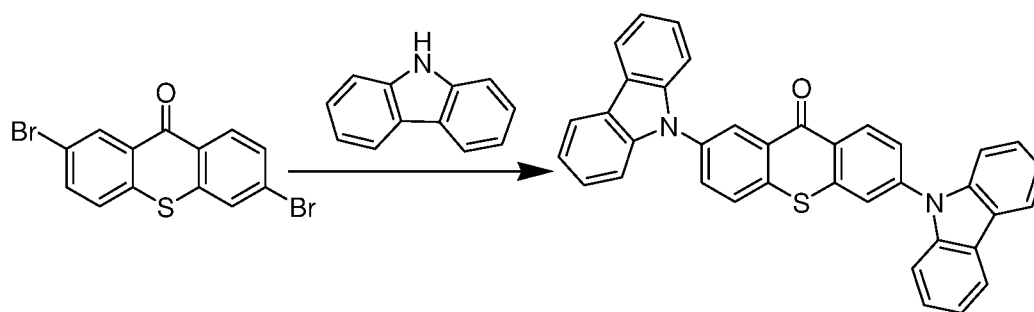
实施例 1：中间体



与吡啶通过乌尔曼反应得到

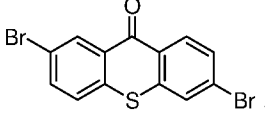


，反应式如下：



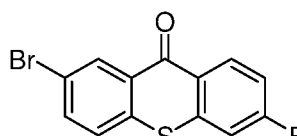
具体实施步骤为:

在氮气保护下,向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯、0.72g (2mmol) 中间

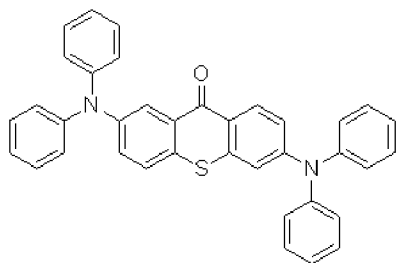
体 、0.67g (4mmol) 吡啶,在搅拌下加入 0.3g 叔丁基醇钠, 5 再加入 20mg 三(二亚苄基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$),再加入 0.3ml 10%三叔丁基膦正己烷溶液,加热回流,反应过夜。降温,用二氯甲烷萃取有机相,旋干,过柱。得白色固体产物 0.75g,产率 71%。分子式: $\text{C}_{37}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}$; $\text{M/S}=542.15$; 理论值: 542.65; 元素分析: 542.15 (100.0%), 543.15 (40.3%), 544.15 (8.7%), 544.14 (4.5%), 545.14 (1.8%), 543.14 (1.5%), 545.16 (1.0%)。

10

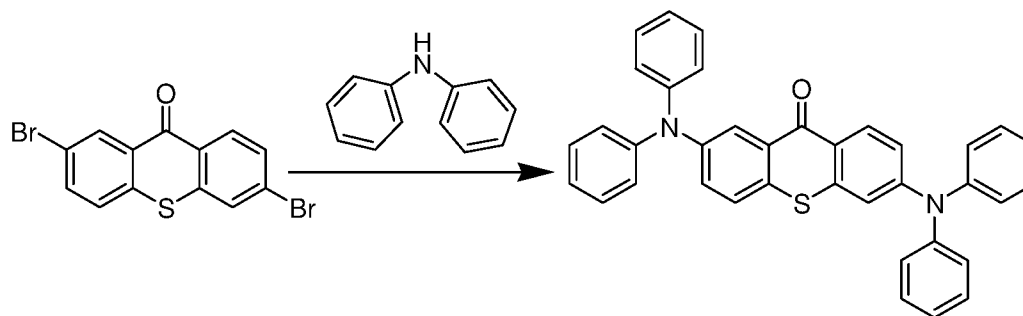
实施例 2: 中间体



与二苯胺通过乌尔曼反应得到

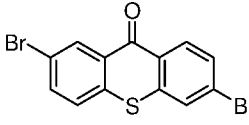


, 反应式如下:

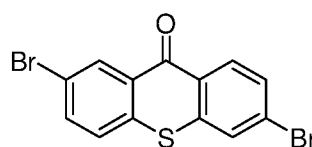


具体实施步骤为:

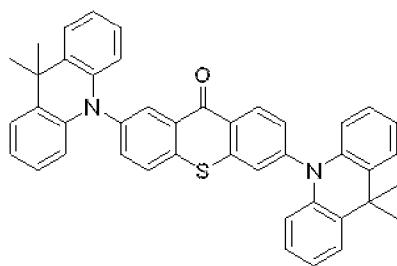
在氮气保护下，向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯、0.72g (2mmol) 中间

体 、0.84g (4mmol) 二苯胺，在搅拌下加入 0.3g 叔丁基醇钠，再加入 20mg 三(二亚苄基丙酮)二钯(Pd2(dba)3)，再加入 0.3ml 10% 三叔丁基膦正己烷溶液，加热回流，反应过夜。降温，用二氯甲烷萃取有机相，旋干，过柱。得白色固体产物 0.75g，产率 71%。分子式: C₃₇H₂₆N₂OS; M/S=546.18 ; 理论值 : 546.68 ; 元素分析 : 546.18(100.0%),547.18(41.2%),548.18(8.6%),548.17(4.5%), 549.18(2.0%), 549.19(1.0%)。

实施例 3: 中间体

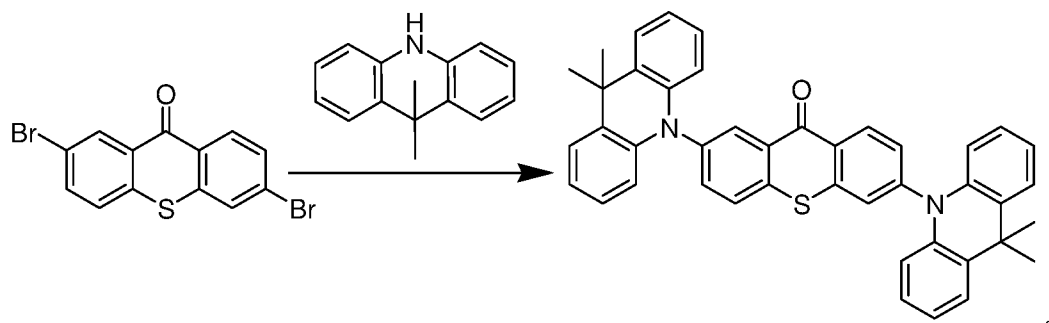


与 9,9-二甲基吡啶通过乌尔曼反



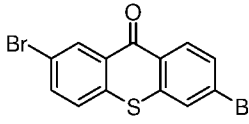
10 应得到

，反应式如下：



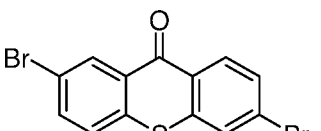
具体实施步骤为：

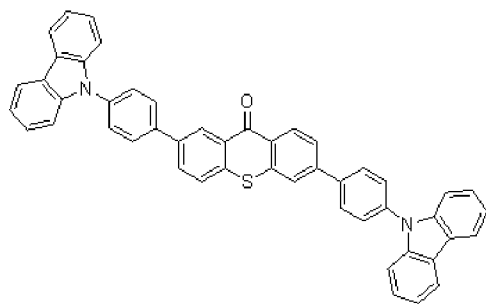
在氮气保护下，向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯、0.72g (2mmol) 中间

体 、0.84g (4mmol) 9,9-二甲基吡啶，在搅拌下加入 0.3g

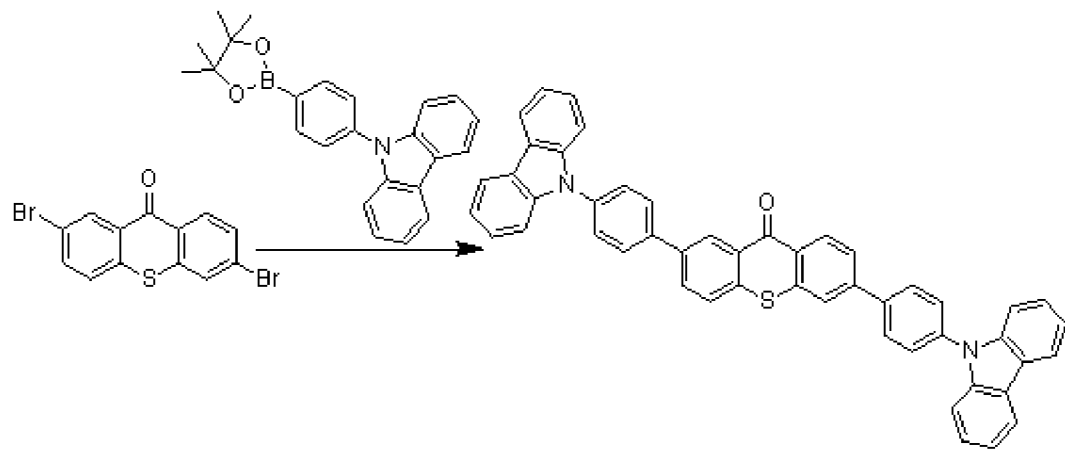
15 叔丁基醇钠，再加入 20mg 三(二亚苄基丙酮)二钯(Pd2(dba)3)，再加入 0.3ml 10%三叔丁基膦正己烷溶液，加热回流，反应过夜。降温，用二氯甲烷萃取有机相，旋干，过柱。得白色固体产物 0.85g，产率 76%。分子式：

$C_{37}H_{26}N_2OS$; $M/S=546.18$; 理论值 : 546.68 ; 元素分析 :
 546.18(100.0%),547.18(41.2%),548.18(8.6%),
 548.17(4.5%),549.18(2.0%),549.19(1.0%)。

实施例 4: 中间体  与对咔唑苯硼酸酯通过铃木反应

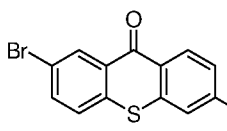


5 得到 , 反应式如下:

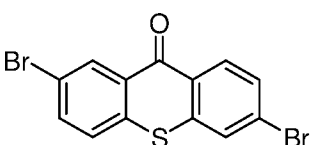


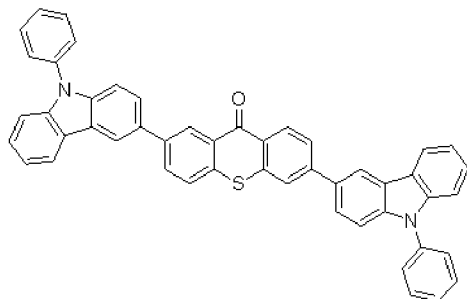
具体实施步骤为:

在氮气气氛下, 往 250ml 烧瓶中加入 96ml 甲苯、32ml 乙醇、16ml 2M

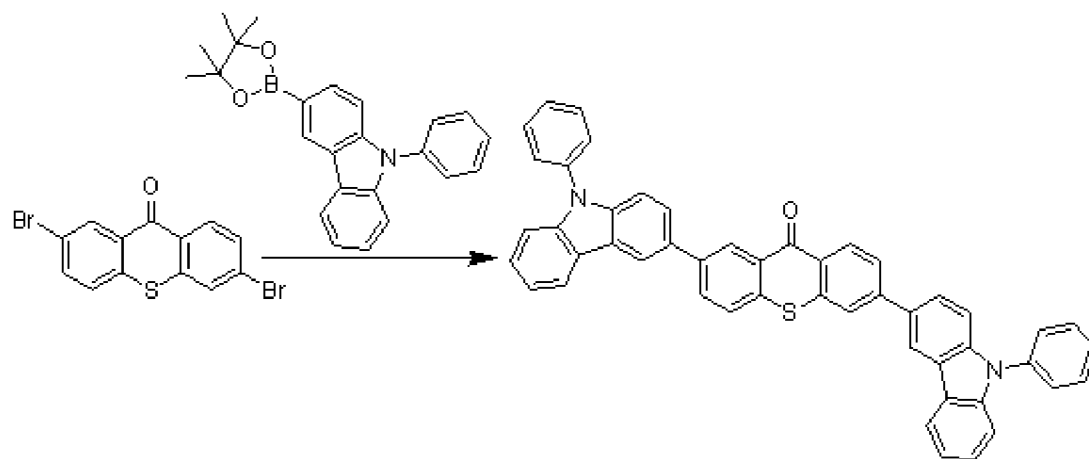
的碳酸钾水溶液、0.72g (2mmol) 中间体 、2.06g (1.2equ)

10 对咔唑苯硼酸酯, 室温搅拌, 然后加入 100mg 三苯基膦钯 (催化剂), 96°C 回流 24 小时。冷却至室温, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥。得白色固体产物 0.87g, 产率 76%。分子式: $C_{49}H_{30}N_2OS$; $M/S=694.21$; 理论值: 694.84; 元素分析: 694.21 (100.0%), 695.21 (54.2%), 696.21 (14.8%), 696.20 (4.5%), 697.21 (2.6%), 697.22 (2.5%)。

15 实施例 5: 中间体  与对苯基咔唑硼酸酯通过铃木反

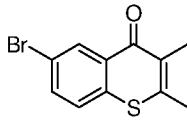


应得到，反应式如下：

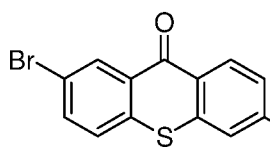


具体实施步骤为：

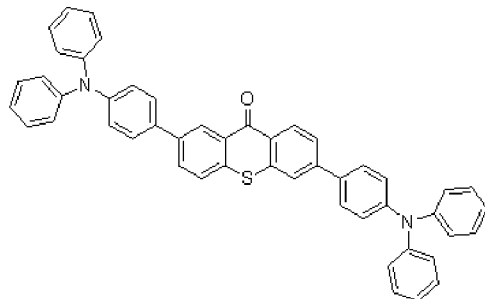
在氮气气氛下，往 250ml 烧瓶中加入 96ml 甲苯、32ml 乙醇、16ml 2M

- 5 的碳酸钾水溶液、0.72g (2mmol) 中间体 、2.32g (1.2equ) 对苯基吡唑硼酸酯，室温搅拌，然后加入 100mg 三苯基膦钯(催化剂)，96°C 回流 24 小时。冷却至室温，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥。得白色固体产物 0.89g，产率 79%。分子式：C₄₉H₃₀N₂OS；M/S=694.21；理论值：694.84；元素分析：694.21 (100.0%)，695.21 (54.2%)，696.21 (14.8%)，696.20 (4.5%)，697.21 (2.6%)，697.22 (2.5%)。
- 10

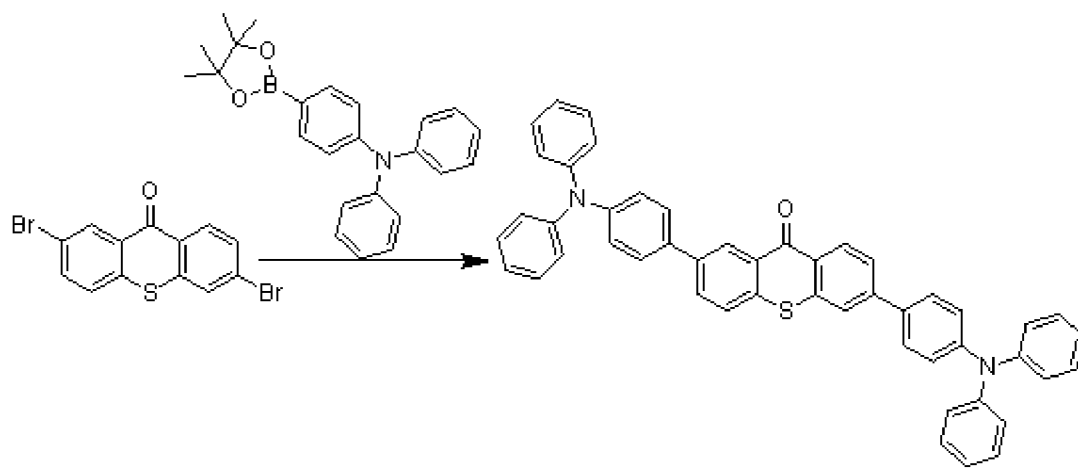
实施例 6：中间体



与对三苯胺硼酸酯通过铃木反应



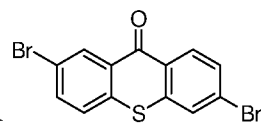
得到，反应式如下：



具体实施步骤为:

在氮气气氛下, 往 250ml 烧瓶中加入 96ml 甲苯、32ml 乙醇、16ml 2M

的碳酸钾水溶液、0.72g (2mmol) 中间体

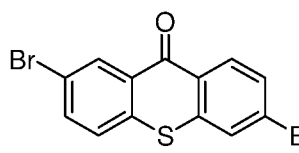


、2.32g (1.2equ)

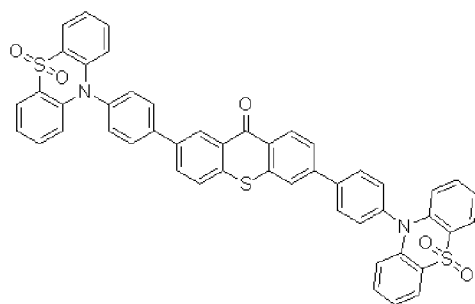
- 5 对三苯胺硼酸酯, 室温搅拌, 然后加入 100mg 三苯基磷钯 (催化剂), 96°C 回流 24 小时。冷却至室温, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥。得白色固体产物 0.92g, 产率 85%。分子式: $C_{49}H_{34}N_2OS$; $M/S=698.24$; 理论值: 698.87; 元素分析: 698.24 (100.0%), 699.24 (54.6%), 700.25 (14.0%), 700.23 (4.5%), 701.25 (2.6%), 701.24 (2.5%), 700.24 (1.0%)。

10

实施例 7: 中间体

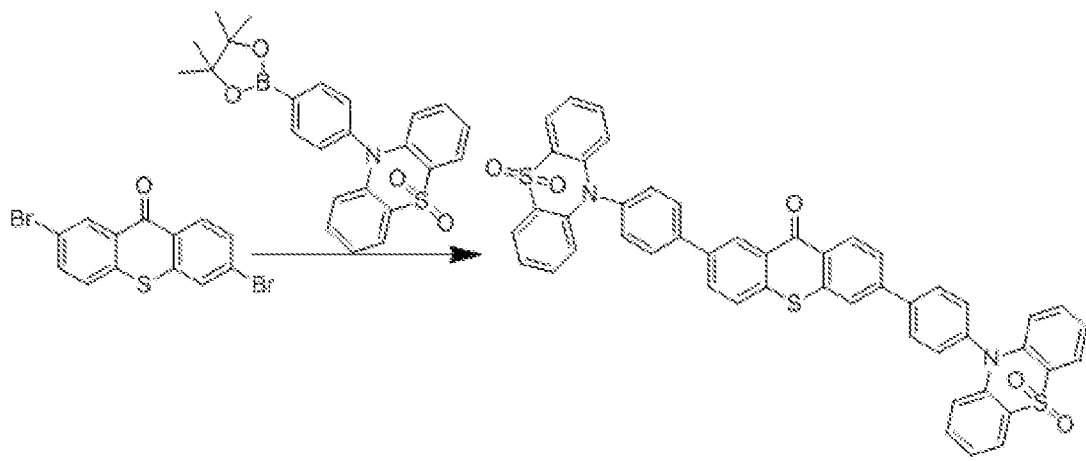


与对苯基吩噻嗪-S,S'-二氧硼酸酯



通过铃木反应得到

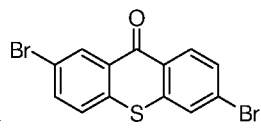
, 反应式如下:



具体实施步骤为：

在氮气气氛下，往 250ml 烧瓶中加入 96ml 甲苯、32ml 乙醇、16ml 2M

的碳酸钾水溶液、0.72g (2mmol) 中间体



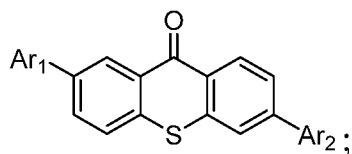
2.06g (1.2equ)

- 5 对苯基吩噻嗪-S,S-二氧硼酸酯，室温搅拌，然后加入 100mg 三苯基磷钼(催化剂)，96°C 回流 24 小时。冷却至室温，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥。得白色固体产物 0.95g，产率 89%。分子式：C₄₉H₃₀N₂O₅S₃；M/S=822.13；理论值：822.97；元素分析：822.13 (100.0%)，823.14 (53.5%)，824.13 (15.3%)，824.14 (15.1%)，825.13 (7.5%)，825.14 (3.4%)，823.13 (3.1%)，826.13 (2.2%)。

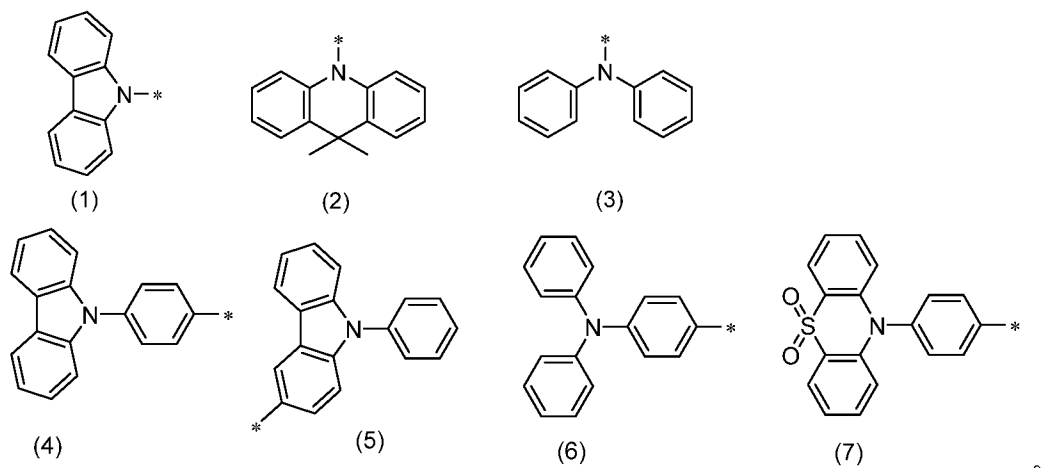
- 10 上述发光材料的制备方法，以对溴苯硫酚与 2-氟-4-溴苄腈为起始原料，通过一系列的简单反应得到发光材料的中间体，最后通过乌尔曼反应或铃木反应得到发光材料，步骤简单，产率高。

- 15 请参阅图 2，本发明还提供一种含有上述发光材料的有机发光二极管，包括基板 10、在基板 10 上从下到上依次层叠设置的阳极 20、空穴注入层 30、空穴传输层 40、发光层 50、电子传输层 60、电子注入层 70、及阴极 80；

所述发光层 50 包括发光材料，所述发光材料的结构通式为

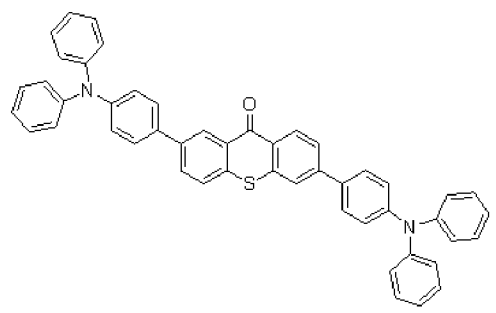
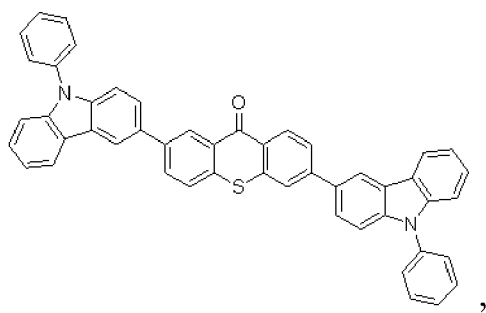
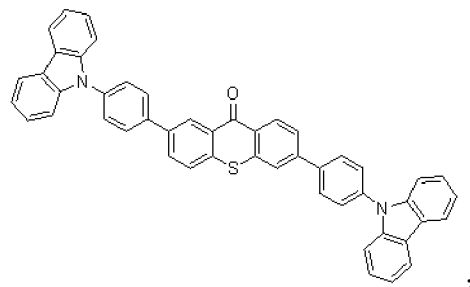
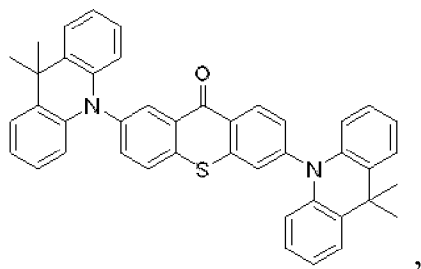
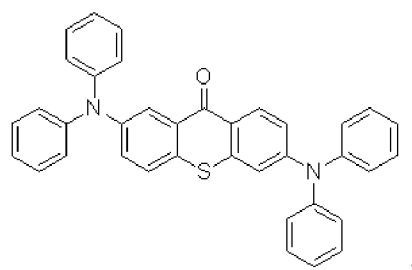
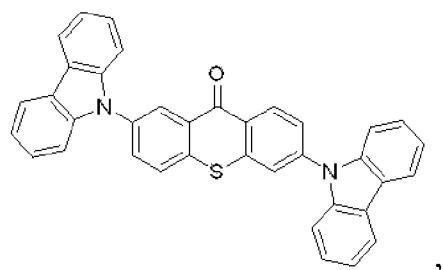


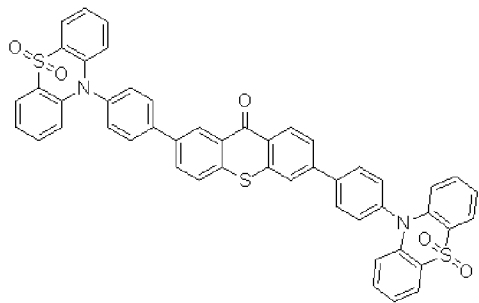
- 20 其中，Ar₁、Ar₂分别选自式(1)、式(2)、式(3)、式(4)、式(5)、式(6)、式(7)所示的芳香氨基团；



优选的， Ar_1 与 Ar_2 相同。

具体的，所述发光材料包括以下化合物中的一种或多种：



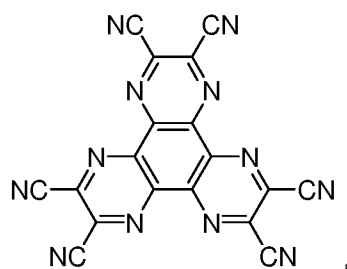


优选的,所述发光层 50 的材料中,所述发光材料的质量百分比为 1%。

具体的,所述发光层 50 可以发红光、黄光、绿光、或者蓝光。

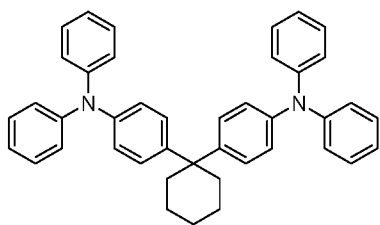
具体的,所述阳极 20 的材料包括透明金属氧化物,所述透明金属氧化物优选为氧化铟锡 (ITO)。

具体的,所述空穴注入层 30 的材料包括 2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯 (HAT-CN), 所述 2,3,6,7,10,11-六氰基

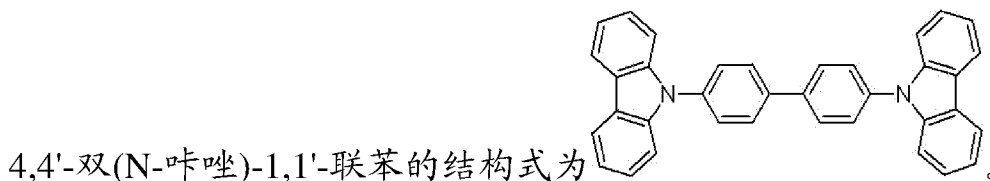


-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯的结构式为

具体的,所述空穴传输层 40 的材料包括 1,1-双[(二-4-甲基氨基)苯基]环己烷 (TAPC), 所述 1,1-双[(二-4-甲基氨基)苯基]环己烷的结构式为

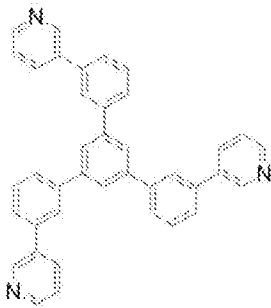


具体的,所述发光层 50 还包括 4,4'-双(N-咔唑)-1,1'-联苯 (CBP), 所述



4,4'-双(N-咔唑)-1,1'-联苯的结构式为

具体的,所述电子传输层 60 的材料包括 1,3,5-三[(3-吡啶基)-3-苯基]苯 (TmPyPB), 所述 1,3,5-三[(3-吡啶基)-3-苯基]苯的结构式为



具体的，所述电子注入层 70 的材料包括氟化锂 (LiF)。

具体的，所述阴极 80 的材料包括铝 (Al)。

5 优选的，所述阳极 20 的厚度为 95nm，所述空穴注入层 30 的厚度为 5nm，所述空穴传输层 40 的厚度为 20nm，所述发光层 50 的厚度为 35nm，所述电子传输层 60 的厚度为 55nm，所述电子注入层 70 的厚度为 1nm，所述阴极 80 的厚度大于 80nm。

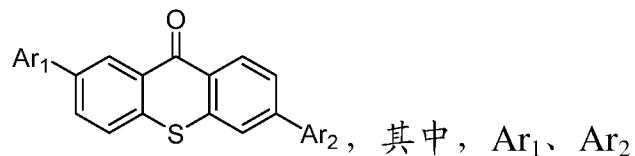
所述有机发光二极管的制备过程如下：将氧化铟锡透明导电玻璃在清洗剂中进行超声处理，再用去离子水清洗，在丙酮/乙醇的混合溶剂中利用
10 超声除油，之后在洁净的环境下烘烤至完全除去水分，然后用紫外光和臭氧进行清洗，并用低能阳离子轰击得到阳极 20，将带有阳极 20 的透明导电玻璃置于真空腔内，抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3}$ Pa，然后在所述阳极 20 上依次蒸镀空穴注入层 30、空穴传输层 40、数层发光层 50、电子传输层 60、电子注入层 70 与阴极 80，最终得到本实施例的有机发光二极管。

15 综上所述，本发明提供一种发光材料，结构单一，分子量确定，具有较好的溶解性及成膜性，且薄膜形态稳定；具有很高的分解温度和比较低的升华温度，容易升华成高纯度的发光材料，可应用于小分子有机发光二极管；通过改变连接的芳香胺基团，可进一步改善其物理特性，提升基于该发光材料的光电器件的性能。本发明提供一种发光材料的制备方法，
20 以对溴苯硫酚与 2-氟-4-溴苄腈为起始原料，通过一系列的简单反应得到发光材料的中间体，最后通过乌尔曼反应或铃木反应得到发光材料，步骤简单，产率高。本发明提供一种有机发光二极管，发光层含有上述发光材料，具有较高的发光效率与稳定性。

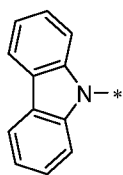
25 以上所述，对于本领域的普通技术人员来说，可以根据本发明的技术方案和技术构思作出其他各种相应的改变和变形，而所有这些改变和变形都应属于本发明权利要求的保护范围。

权 利 要 求

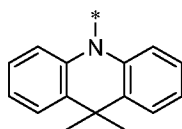
1、一种发光材料，结构通式为



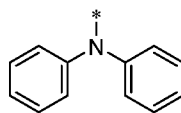
分别选自式(1)、式(2)、式(3)、式(4)、式(5)、式(6)、式(7)所示的芳香氨基团；



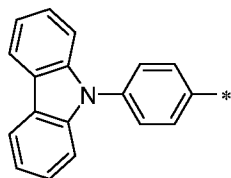
(1)



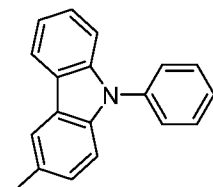
(2)



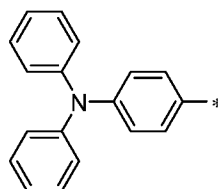
(3)



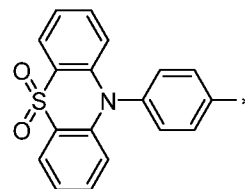
(4)



(5)



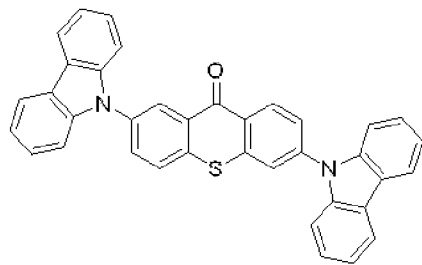
(6)



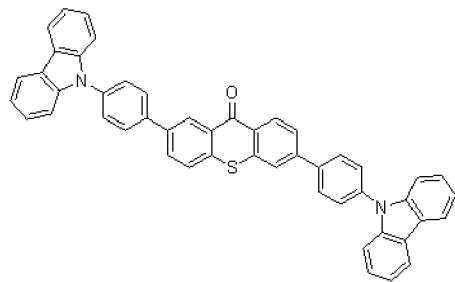
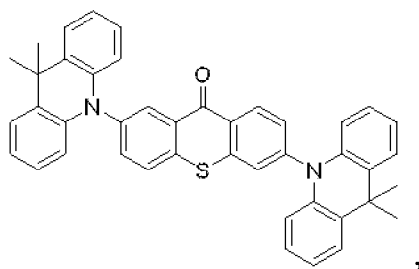
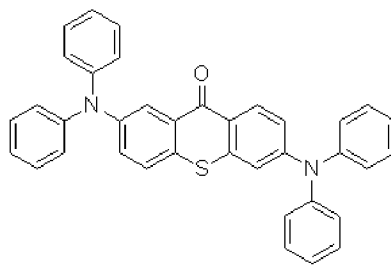
(7)

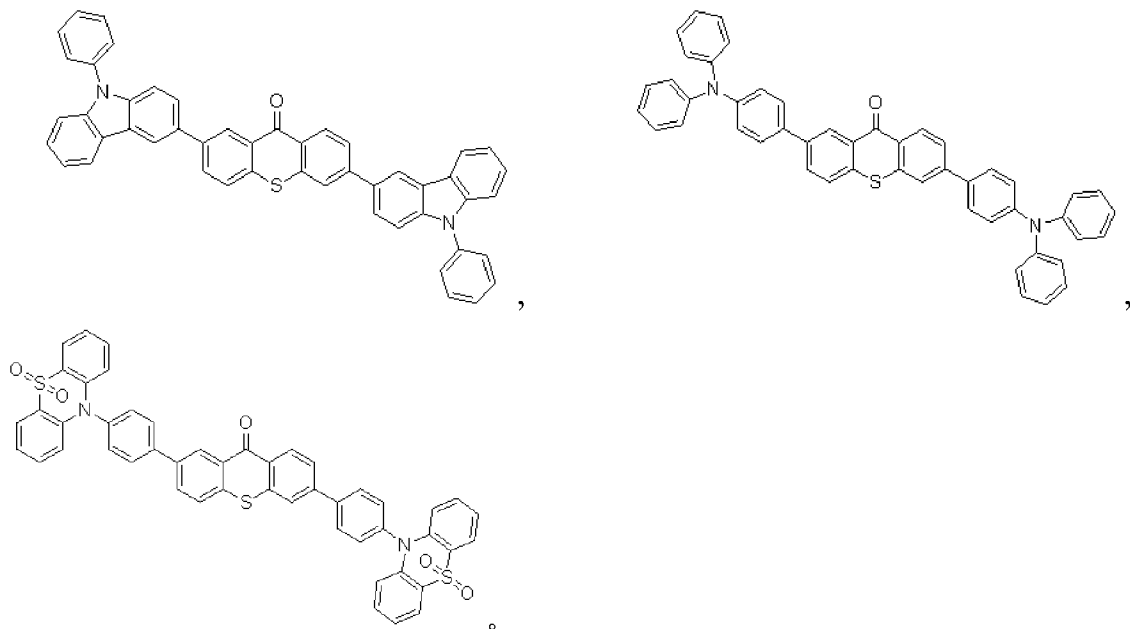
2、如权利要求1所述的发光材料，其中， Ar_1 与 Ar_2 相同。

3、如权利要求2所述的发光材料，包括以下化合物中的一种或多种：



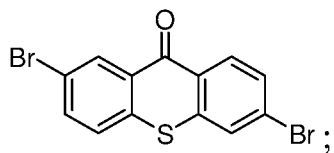
10





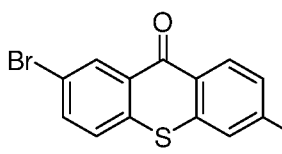
4、一种发光材料的制备方法，包括如下步骤：

步骤 1、制备中间体



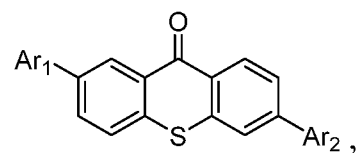
5

步骤 2、中间体

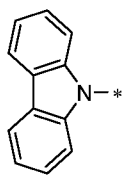


与芳香胺化合物通过乌尔曼反应或

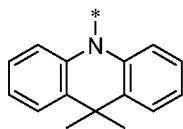
铃木反应得到发光材料，所述发光材料的结构通式为



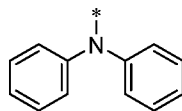
其中，Ar₁、Ar₂ 分别选自式 (1)、式 (2)、式 (3)、式 (4)、式 (5)、式 (6)、式 (7) 所示的芳香氨基团；



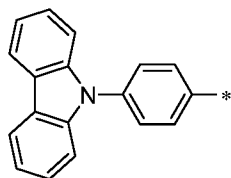
(1)



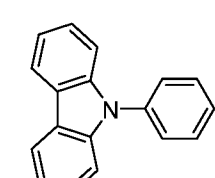
(2)



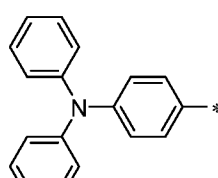
(3)



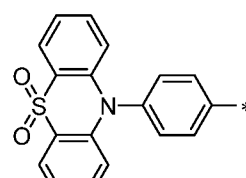
(4)



(5)



(6)

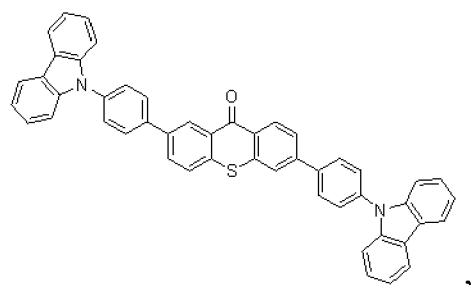
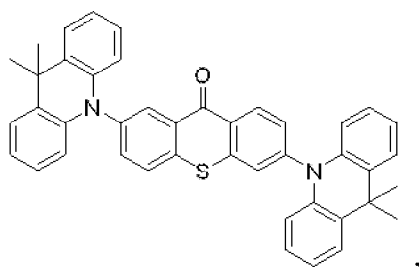
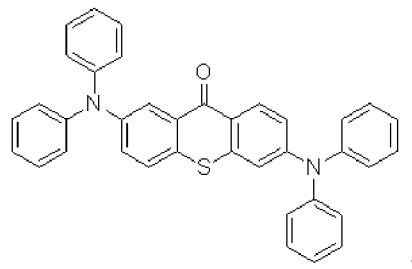
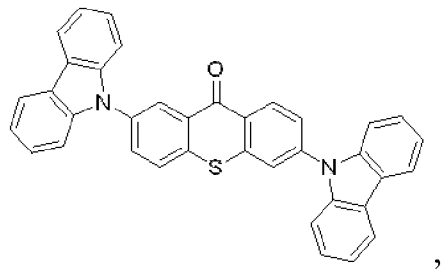


(7)

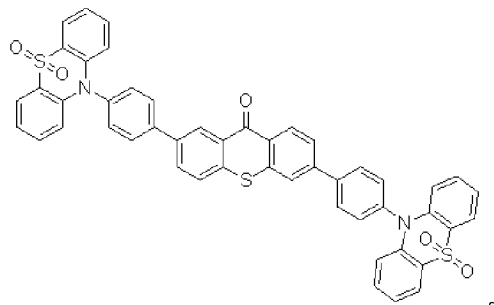
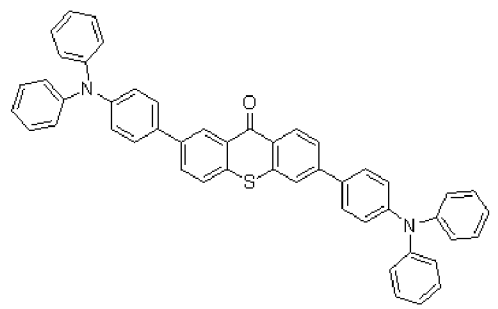
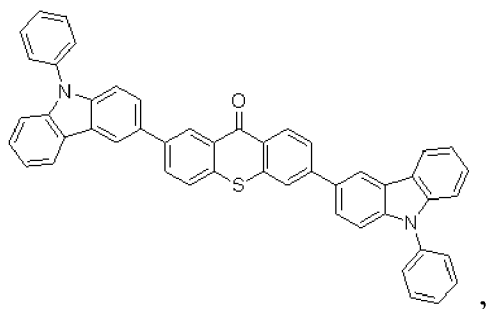
。

5、如权利要求 4 所述的发光材料的制备方法，其中， Ar_1 与 Ar_2 相同。

6、如权利要求 5 所述的发光材料的制备方法，其中，所述发光材料包括以下化合物中的一种或多种：

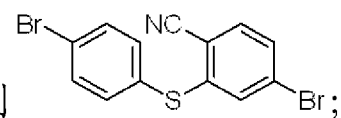


5

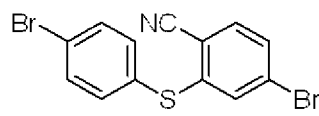


7、如权利要求 4 所述的发光材料的制备方法，其中，所述步骤 1 包括：

步骤 11、对溴苯硫酚与 2-氟-4-溴苄腈反应得到

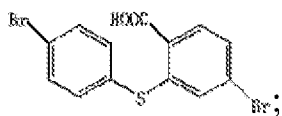


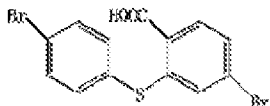
步骤 12、

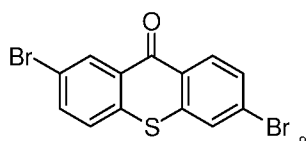


先在碱性条件下水解，再酸化，得到

10

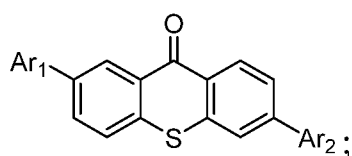


步骤 13、 发生脱水缩合反应，得到中间体

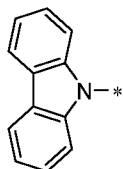


8、一种有机发光二极管，包括基板、在基板上从下到上依次层叠设置的
5 的阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、
及阴极；

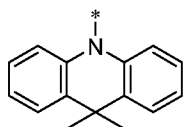
所述发光层包括发光材料，所述发光材料的结构通式为



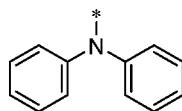
其中，Ar₁、Ar₂分别选自式(1)、式(2)、式(3)、式(4)、式(5)、
10 式(6)、式(7)所示的芳香氨基团；



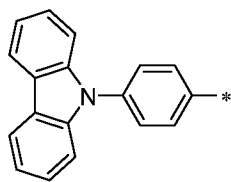
(1)



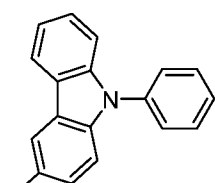
(2)



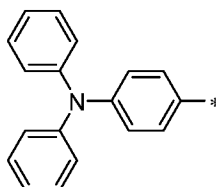
(3)



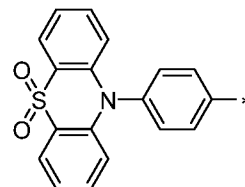
(4)



(5)



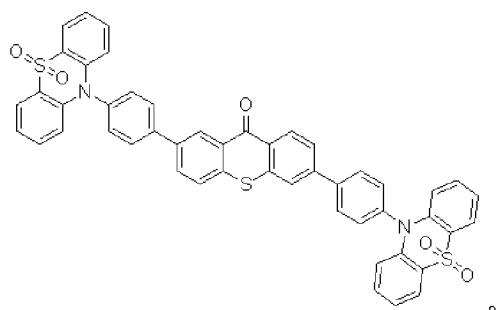
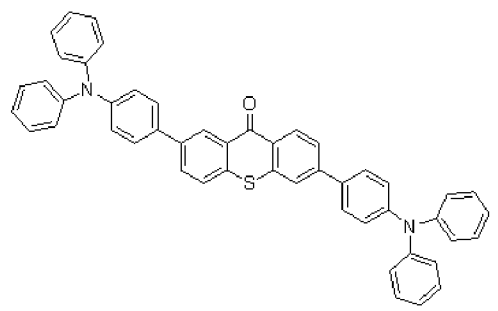
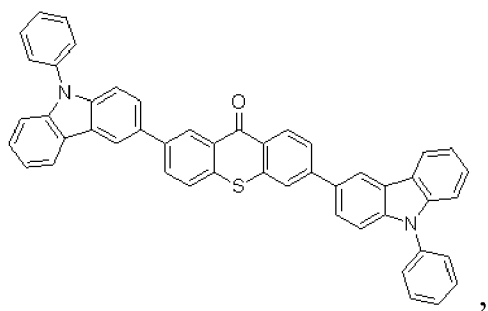
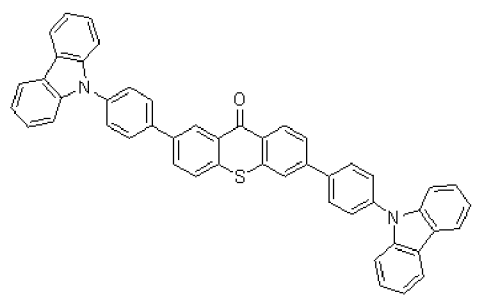
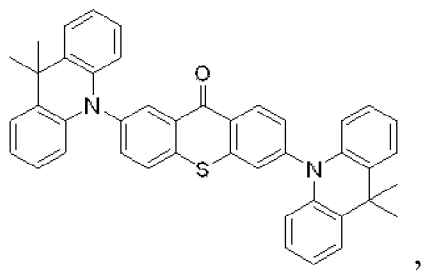
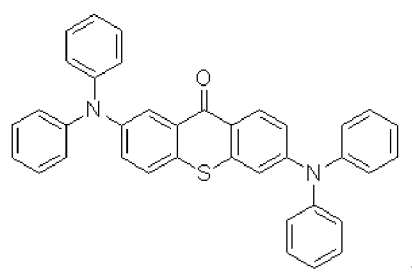
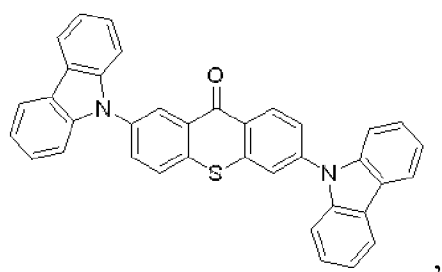
(6)



(7)

9、如权利要求 8 所述的有机发光二极管，其中，Ar₁ 与 Ar₂ 相同。

10、如权利要求 9 所述的有机发光二极管，其中，所述发光材料包括
15 以下化合物中的一种或多种：



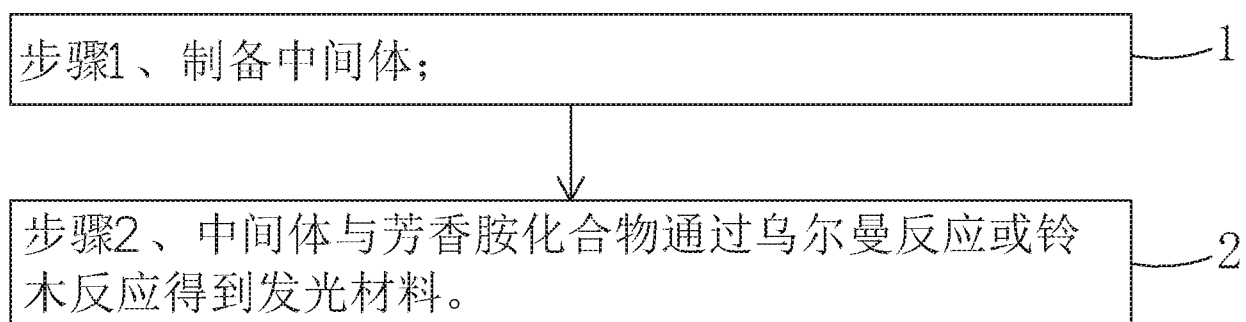


图1

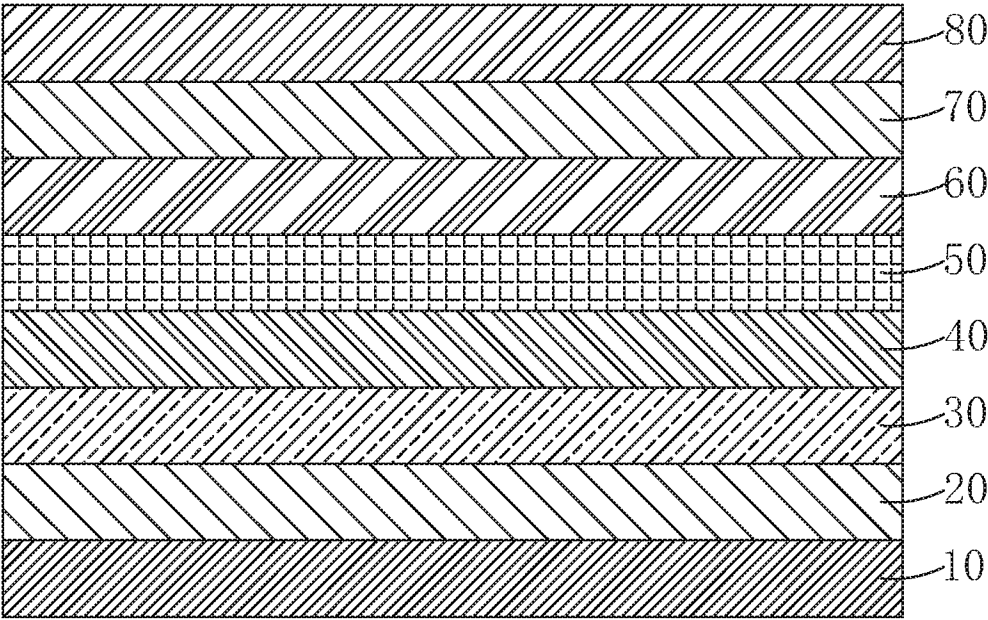


图2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/095613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 409/14 (2006.01) i; C07D 335/16 (2006.01) i; C07D 417/14 (2006.01) i; H01L 51/54 (2006.01) i; H01L 51/50 (2006.01) i; C09K 11/06 (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)

C07D 409/-, C07D 335/-, C07D 417/-, C09K 11/-, H01L 51/-

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)

CNABS; CNTXT; WPI; EPODOC; ISI web of knowledge; CAPLUS (STN); REGISTRY (STN) :SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD., li xianjie, wu yuanjun, su shijian, li yunchuan, luminescent materials, aromatic amine, Luminescent, thioxanthen, one, organic, light, emit+, diode, Ullmann, Suzuki

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104761547 A (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 July 2015 (08.07.2015) description, paragraphs [0013]-[0015], [0022], [0023], [0081]-[0084], [0102]-[0105], [0122]-[0125] and [0242]-[0245]	1-10
Y	CN 103189368 A (CANON K.K.) 03 July 2013 (03.07.2013) description, paragraphs [0022]-[0025], [0052], [0071], and [0072]	1-10
A	CN 104263351 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 07 January 2015 (07.01.2015) description, paragraphs [0013]-[0016]	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 30 March 2017	Date of mailing of the international search report 26 April 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer HAO, Xiaoyan Telephone No. (86-10) 010-82246664

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2016/095613

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104293349 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 21 January 2015 (21.01.2015) description, paragraphs [0015] and [0016]	1-10
A	CN 105154067 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 16 December 2015 (16.12.2015) description, paragraphs [0013]-[0016]	1-10
E	CN 106167487 A (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 30 November 2016 (30.11.2016) claims 1-10, and description, paragraphs [0001]-[0125]	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/095613

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104761547 A	08 July 2015	US 2016351831 A1	01 December 2016
		WO 2016149975 A1	29 September 2016
CN 103189368 A	03 July 2013	JP 5677036 B2	25 February 2015
		US 2013221340 A1	29 August 2013
		JP 2012102024 A	31 May 2012
		WO 2012063751 A1	18 May 2012
		EP 2638028 A1	18 September 2013
		KR 20130088859 A	08 August 2013
		US 8952367 B2	10 February 2015
		EP 2638028 A4	09 April 2014
		EP 2638028 B1	08 June 2016
		CN 103189368 B	25 February 2015
		KR 101488122 B1	06 February 2015
CN 104263351 A	07 January 2015	None	
CN 104293349 A	21 January 2015	CN 104293349 B	04 May 2016
CN 105154067 A	16 December 2015	None	
CN 106167487 A	30 November 2016	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/095613

A. 主题的分类

C07D 409/14(2006.01)i; C07D 335/16(2006.01)i; C07D 417/14(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i; C09K 11/06(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)

C07D 409/-, C07D 335/-, C07D 417/-, C09K 11/-, H01L 51/-

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))

CNABS;CNTXT;WPI;EPDOC;ISI web of knowledge;CAPLUS(STN);REGISTRY(STN): 深圳市华星光电技术有限公司, 李先杰, 吴元均, 苏仕健, 李云川, 发光材料, 噻吨酮, 芳香胺, 有机发光二级管, 乌尔曼反应, 铃木反应, Luminescent, thioxanthen, one, organic, light, emit+, diode, Ullmann, Suzuki

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 104761547 A (深圳市华星光电技术有限公司) 2015年 7月 8日 (2015 - 07 - 08) 说明书第[0013]-[0015]、 [0022]-[0023]、 [0081]-[0084]、 [0102]-[0105]、 [0122]-[0125]、 [0242]-[0245]段	1-10
Y	CN 103189368 A (佳能株式会社) 2013年 7月 3日 (2013 - 07 - 03) 说明书第[0022]-[0025]、 [0052]、 [0071]-[0072]段	1-10
A	CN 104263351 A (华南理工大学) 2015年 1月 7日 (2015 - 01 - 07) 说明书第[0013]-[0016]段	1-10
A	CN 104293349 A (华南理工大学) 2015年 1月 21日 (2015 - 01 - 21) 说明书第[0015]-[0016]段	1-10
A	CN 105154067 A (华南理工大学) 2015年 12月 16日 (2015 - 12 - 16) 说明书第[0013]-[0016]段	1-10
E	CN 106167487 A (深圳市华星光电技术有限公司) 2016年 11月 30日 (2016 - 11 - 30) 权利要求1-10, 说明书第[0001]-[0125]段	1-10

☐ 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

2017年 3月 30日

国际检索报告邮寄日期

2017年 4月 26日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

郝小燕

电话号码 (86-10)010-82246664

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/095613

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	104761547	A	2015年 7月 8日	US	2016351831	A1	2016年 12月 1日
				WO	2016149975	A1	2016年 9月 29日
CN	103189368	A	2013年 7月 3日	JP	5677036	B2	2015年 2月 25日
				US	2013221340	A1	2013年 8月 29日
				JP	2012102024	A	2012年 5月 31日
				WO	2012063751	A1	2012年 5月 18日
				EP	2638028	A1	2013年 9月 18日
				KR	20130088859	A	2013年 8月 8日
				US	8952367	B2	2015年 2月 10日
				EP	2638028	A4	2014年 4月 9日
				EP	2638028	B1	2016年 6月 8日
				CN	103189368	B	2015年 2月 25日
				KR	101488122	B1	2015年 2月 6日
CN	104263351	A	2015年 1月 7日	无			
CN	104293349	A	2015年 1月 21日	CN	104293349	B	2016年 5月 4日
CN	105154067	A	2015年 12月 16日	无			
CN	106167487	A	2016年 11月 30日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)