(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 12 月 3 日 (03.12.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/237793 A1

(51) 国际专利分类号:
C07F 15/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/096000

(22) 国际申请日: 2019 年 7 月 15 日 (15.07.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910455315.8 2019年5月29日 (29.05.2019) 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: 林亚飞 (LIN, Yafei); 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:** LIGHT-EMITTING LAYER DOPANT OF ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) 发明名称: 有机发光二极管的发光层掺杂剂及其制备方法和电致发光器件

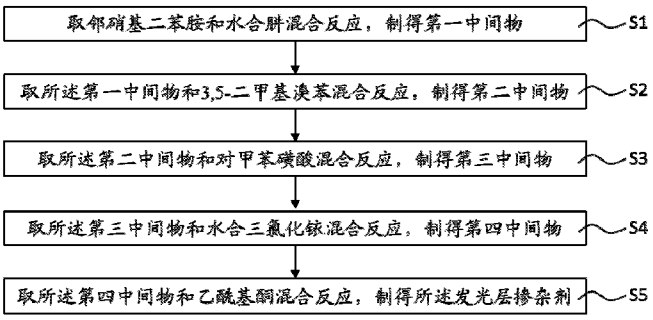


图 1

S1 Mix o-nitrodiphenylamine with hydrazine hydrate to react same and prepare a first intermediate
S2 Mix the first intermediate with 3,5-dimethylbromobenzene to react same and prepare a second intermediate
S3 Mix the second intermediate with p-toluenesulfonic acid to react same and prepare a third intermediate
S4 Mix the third intermediate with iridium(III) chloride hydrate to react same and prepare a fourth intermediate
S5 Mix the fourth intermediate with an acetyl ketone to react same and prepare a light-emitting layer dopant

(57) **Abstract:** The present invention relates to a light-emitting layer dopant of an organic light-emitting diode and a preparation method therefor, and an electroluminescent device prepared by applying the light-emitting layer dopant. The preparation method for a light-emitting layer dopant is simple in terms of operation, is easily implemented, has a high preparation efficiency, and can prepare a light-emitting layer dopant material with a high purity. Since the electroluminescent device includes the light-emitting layer dopant,

WO 2020/237793 A1

[见续页]

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))。

phosphorescent luminescence of a light-emitting layer material can be realized, thereby improving the luminous efficiency of an electroluminescent device.

(57) 摘要：涉及一种有机发光二极管的发光层掺杂剂，其制备方法，和应用所述发光层掺杂剂制成的电致发光器件。所述发光层掺杂剂的制备方法操作简单、易于实现，且制备效率高，可制备出高纯度的发光层掺杂剂材料；所述的电致发光器件因为包含了所述的发光层掺杂剂，可以实现发光层材料的磷光发光，从而提高电致发光器件的发光效率。

有机发光二极管的发光层掺杂剂及其制备方法和电致发光器件

技术领域

本申请涉及显示技术领域，尤其涉及一种有机发光二极管的发光层掺杂剂及其制备方法和电致发光器件。

背景技术

有机发光二极管（Organic Light Emitting Diode, OLED）显示装置以其主动发光不需要背光源、发光效率高、可视角度大、响应速度快、温度适应范围大、能耗小、更轻更薄、柔性显示等优点以及巨大的应用前景，吸引了众多研究者的关注。

现有的OLED显示装置通常包括：阳极、空穴传输层、有机发光层、电子传输层以及阴极。工作时，阳极通过空穴传输层向有机发光层传输空穴，阴极通过电子传输层向有机发光层传输电子，这些空穴和电子在有机发光层中组合产生激发性的电子-空穴对，这些电子-空穴对进一步由激发态转换为基态实现OLED的发光。

OLED的发光层中形成的激发态粒子包括单重态粒子和三重态粒子，二者的比例为1:3。而现有的OLED发光层材料为单纯的有机材料，由于势垒的作用，只有单重态粒子可以跃迁至激发态实现发光，此即为荧光发光，因此荧光发光器件的内量子效率只能达到25%。理论研究认为，在发光层中掺杂重金属配合物，可以利用重金属原子的自旋轨道耦合作用，实现三重态粒子的跃迁发光，此即为磷光发光，理论上磷光发光可以达到100%的内量子效率。然而，重金属配合物（如金属铱配合物）的制备还存在较多问题，如制备过程复杂、纯度低、产量低等。

技术问题

荧光发光二极管的内量子效率远低于磷光发光二极管的内量子效率，然而

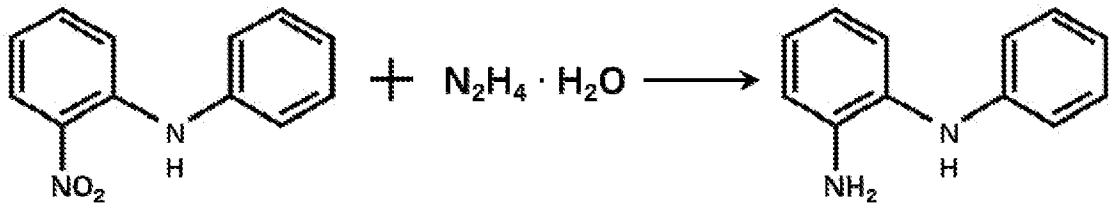
促进二极管实现磷光发光的重金属配合物存在制备过程复杂、纯度低、产量低的问题。

技术解决方案

为了解决上述技术问题，本申请的技术方案如下：

本申请提供一种有机发光二极管的发光层掺杂剂的制备方法，其包括以下步骤：

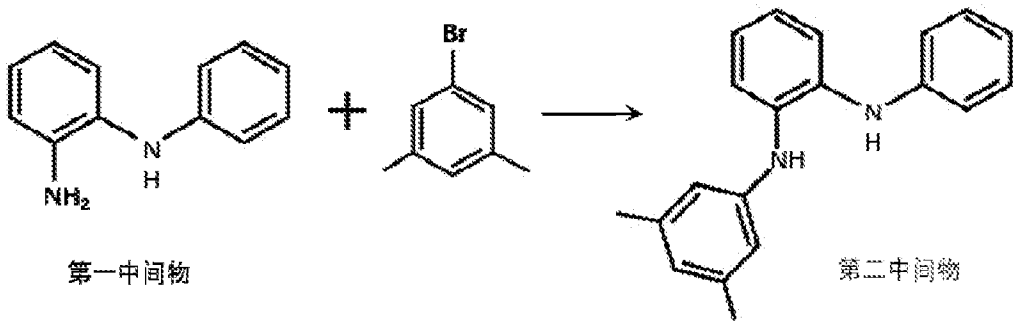
步骤 S1、取邻硝基二苯胺和水合肼混合反应，制得第一中间物；其合成路线如下：



第一中间物

；

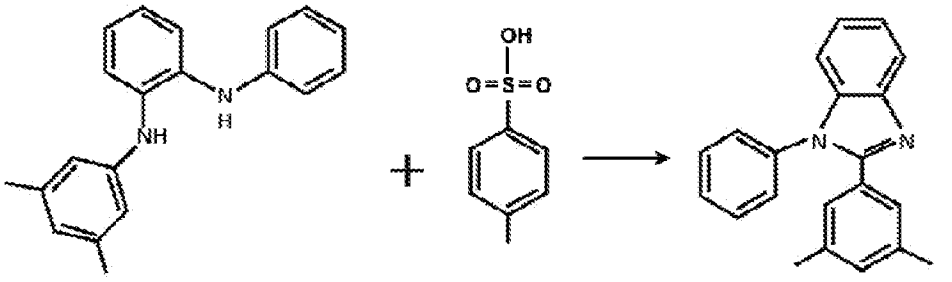
步骤 S2、取所述第一中间物和 3,5-二甲基溴苯混合反应，制得第二中间物；其合成路线如下：



第一中间物 第二中间物

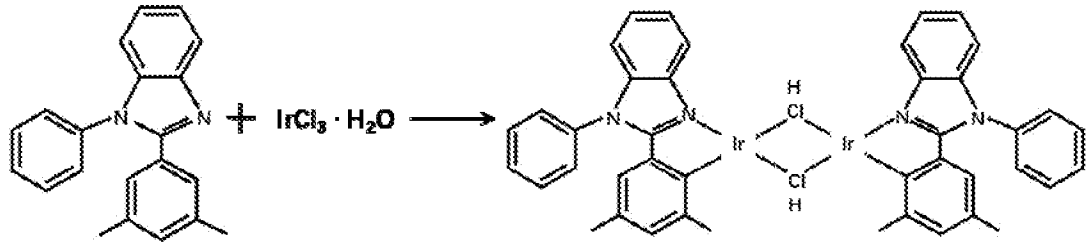
；

步骤 S3、取所述第二中间物和对甲苯磺酸混合反应，制得第三中间物；其合成路线如下：



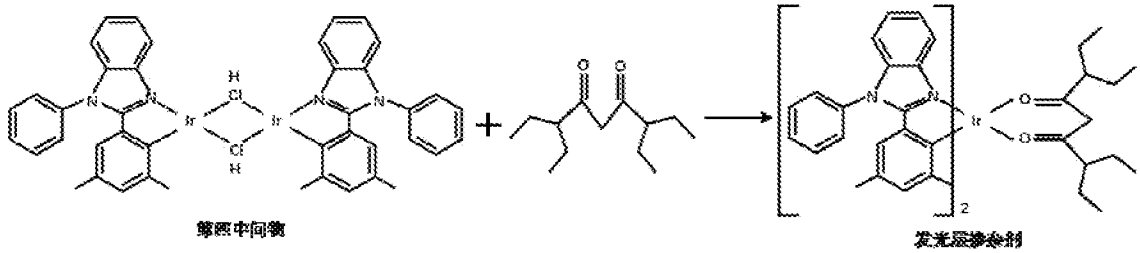
第二中间物 第三中间物 ;

步骤 S4、取所述第三中间物和水合三氯化铱混合反应，制得第四中间物；其合成路线如下：



第三中间物 第四中间物 ;

步骤 S5、取所述第四中间物和乙酰基酮混合反应，制得所述发光层掺杂剂；其合成路线如下：



第四中间物 发光层掺杂剂 。

在本申请的发光层掺杂剂的制备方法中，所述步骤 S1 具体包括：

步骤 S101、使用无水乙醇溶解所述邻硝基二苯胺，制得第一液体；

步骤 S102、向所述第一液体中加入氢氧化铁和水合肼反应 3~8 小时，制得第二液体；

步骤 S103、所述第二液体至少经过过滤和干燥制得所述第一中间物。

在本申请的发光层掺杂剂的制备方法中，

按质量份数，所述步骤 S101 中使用的无水乙醇的量为 400 份，邻硝基二苯胺的量为 100 份；所述步骤 S102 中使用的氢氧化铁的量为 3 份，水合肼的量为 58.4 份。

在本申请的发光层掺杂剂的制备方法中，所述步骤 S2 具体包括：

步骤 S201、使用二氯甲烷溶解所述第一中间物，制得第三液体；

步骤 S202、向所述第三液体中加入 3,5-二甲基溴苯反应 2~4 小时，制得第四液体；

步骤 S203、所述第四液体至少经过过滤和干燥制得所述第二中间物。

在本申请的发光层掺杂剂的制备方法中，

按质量份数，所述步骤 S201 中使用的二氯甲烷的量为 530 份；所述步骤 S202 中使用的 3,5-二甲基溴苯的量为 83 份。

在本申请的发光层掺杂剂的制备方法中，所述步骤 S3 具体包括：

步骤 S301、使用甲苯溶解所述第二中间物，制得第五液体；

步骤 S302、向所述第五液体中加入对甲苯磺酸反应 3~9 小时，制得第六液体；

步骤 S303、所述第六液体至少经过过滤和干燥制得所述第三中间物。

在本申请的发光层掺杂剂的制备方法中，

按质量份数，所述步骤 S301 中甲苯的量为 430 份；所述步骤 S302 中使用的对甲苯磺酸的量为 8.8 份。

在本申请的发光层掺杂剂的制备方法中，所述步骤 S4 具体包括：

步骤 S401、使用去离子水和乙二醇乙醚的混合液溶解所述第三中间物，制得第七液体；

步骤 S402、向所述第七液体中加入水合三氯化铱反应 8~16 小时，制得第八液体；

步骤 S403、所述第八液体至少经过过滤和干燥制得所述第四中间物。

在本申请的发光层掺杂剂的制备方法中，

按质量份数，所述步骤 S401 中使用的去离子水的量为 230 份，乙二醇乙醚的量为 230 份；所述步骤 S402 中使用的水合三氯化铱的量为 25 份。

在本申请的发光层掺杂剂的制备方法中，所述步骤 S5 具体包括：

步骤 S501、使用乙二醇乙醚溶解所述第四中间物，制得第九液体；

步骤 S502、向所述第九液体中加入乙酰基酮反应 20~30 小时，制得第十液体；

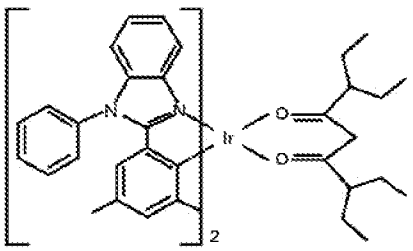
步骤 S503、所述第十液体至少经过萃取、过滤和干燥制得所述发光层掺杂剂。

在本申请的发光层掺杂剂的制备方法中，

按质量份数，所述步骤 S501 中使用的乙二醇乙醚的量为 480 份；所述步骤 S502 中使用的乙酰基酮的量为 24.3 份。

在本申请的发光层掺杂剂的制备方法中，所述萃取时采用的萃取剂是二氯甲烷。

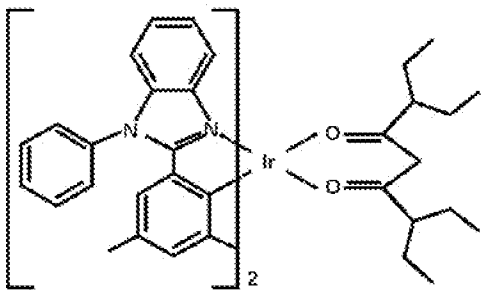
本申请还提供一种有机发光二极管的发光层掺杂剂，所述发光层掺杂剂的结构式至少包含结构式 1，所述结构式 1 如下：



结构式1

。

在本申请的发光层掺杂剂中，所述发光层掺杂剂的结构式如下：



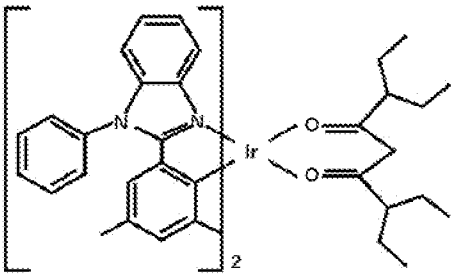
。

在本申请的发光层掺杂剂中，所述发光层掺杂剂的颜色为红色。

在本申请的发光层掺杂剂中，所述发光层掺杂剂应用于有机发光二极管的发光层中。

在本申请的发光层掺杂剂中，所述发光层掺杂剂为重金属铱的配合物。

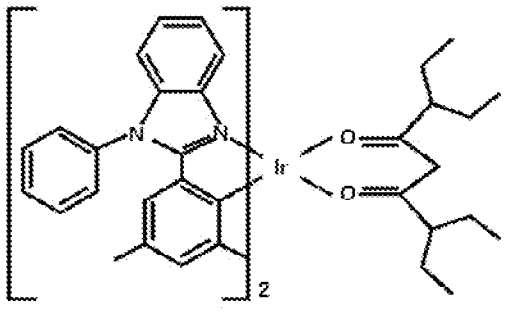
本申请又提供一种电致发光器件，包括发光层，所述发光层中掺杂发光层掺杂剂，所述发光层掺杂剂的结构至少包括结构式1，所述结构式1如下：



结构式1

。

在本申请的电致发光器件中，所述发光层掺杂剂的结构式如下：



。

在本申请的电致发光器件中，所述电致发光器件包括：

基板；

阳极层，设置于所述基板上；

空穴传输层，设置于所述阳极层上；

所述发光层，设置于所述空穴传输层上；

电子传输层，设置于所述发光层上；

阴极层，设置于所述电子传输层上。

有益效果

本申请提供了一种有机发光二极管的发光层掺杂剂及其制备方法和应用所述发光层掺杂剂制成的电致发光器件，所述发光层掺杂剂的制备方法操作简单、

易于实现，且制备效率高，可制备出高纯度的发光层掺杂剂材料；本申请提供的电致发光器件因为包含了本申请提供的发光层掺杂剂，可以实现发光层材料的磷光发光，从而提高电致发光器件的发光效率。

附图说明

为了更清楚地说明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 是本申请实施例提供的有机发光二极管的发光层掺杂剂的制备方法流程图；

图 2 是本申请实施例提供的电致发光器件的结构示意图；

图 3 是本申请实施例提供的电致发光器件的发光光谱图；

图 4 是本申请实施例提供的电致发光器件的电流密度与电压关系曲线图；

图 5 是本申请实施例提供的电致发光器件的发光电流效率与电流密度的关系曲线图；

图 6 是本申请实施例提供的电致发光器件的归一化亮度与发光时间的关系曲线图。

本发明的实施方式

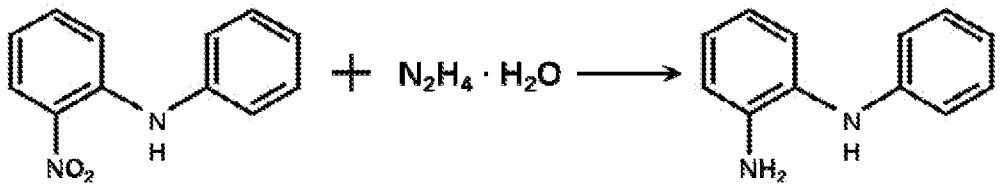
以下各实施例的说明是参考附加的图示，用以例示本申请可用以实施的特定实施例。本申请所提到的方向用语，例如[上]、[下]、[前]、[后]、[左]、[右]、[内]、[外]、[侧面]等，仅是参考附加图式的方向。因此，使用的方向用语是用以说明及理解本申请，而非用以限制本申请。在图中，结构相似的单元是用以相同标号表示。

本申请实施例提供了一种有机发光二极管的发光层掺杂剂的制备方法，制备过程简单易操作，制备效率高，可制备出高纯度的发光层掺杂剂。

如图 1 所示，为本申请实施例提供的有机发光二极管的发光层掺杂剂制备方法流程图，所述制备方法包括以下步骤:

步骤 S1、取邻硝基二苯胺和水合肼混合反应，制得第一中间物。

所述第一中间物的合成路径如下:



第一中间物

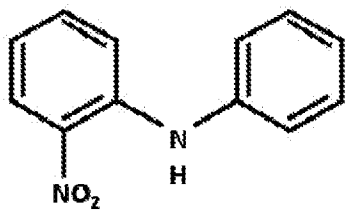
。

需要说明的是，本申请中所述的各物质的量均按质量份数计算，即物质之间的质量比例。例如，在操作中分别使用 A 物质 100 份和 B 物质 50 份，其意思是在该操作中使用的 A 物质的质量与 B 物质的质量的比值是 100:50，其可以是 A 物质 100 克、B 物质 50 克，或 A 物质 10 克、B 物质 5 克。

根据本申请一实施例，所述步骤 S1 包括以下步骤:

步骤 S101、取一三口瓶，向所述三口瓶中添加 400 份无水乙醇和 100 份邻硝基二苯胺，通过搅拌或震动使所述邻硝基二苯胺溶解于所述无水乙醇中，制得第一液体。

具体地，所述邻硝基二苯胺的结构式如下:



。

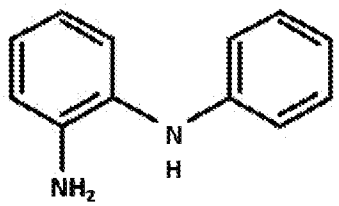
步骤 S102、向所述第一液体中加入 3 份氢氧化铁，加热升温至 70~80℃后，再向所述第一液体中加入 58.4 份水合肼，保温搅拌 3-8 小时，使所述邻硝基二苯胺与所述水合肼充分反应，制得第二液体。

具体地，所述水合肼的分子式为 $N_2H_4 \cdot H_2O$；所述水合肼的纯度为 80%；所述氢氧化铁在所述步骤 S102 中作为反应的催化剂。

步骤 S103、将所述第二液体降温至 60~70℃，对所述第二液体进行过滤，然后取滤液蒸发浓缩，之后再次进行过滤，并对滤出物进行干燥处理，得到第一中间物。

具体地，对所述第二液体进行过滤时采用硅胶作为助滤剂；所述蒸发浓缩的温度为 40~50℃；所述干燥处理的温度 55~60℃，干燥的时间为 12 小时；得到的所述第一中间物的量为 82 份。

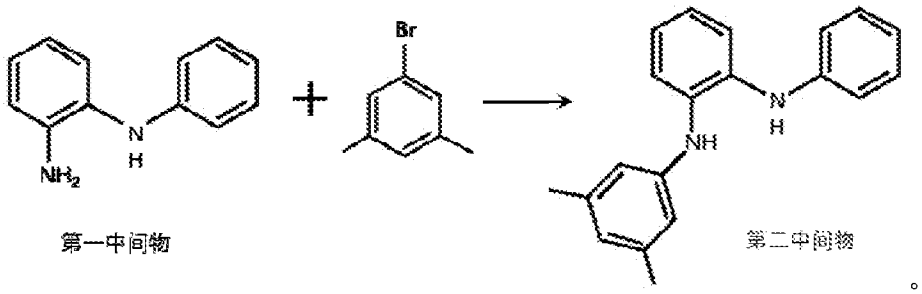
具体地，所述第一中间物的结构式如下：



。

步骤 S2、取所述第一中间物和 3,5-二甲基溴苯混合反应，制得第二中间物。

所述第二中间物的合成路径如下：



。

根据本申请一实施例，所述步骤 S2 包括以下步骤：

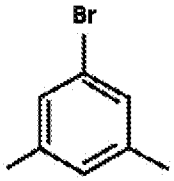
步骤 S201、取一三口瓶，向所述三口瓶中加入 82 份的所述第一中间物和 530 份的二氯甲烷，通过搅拌或震动使所述第一中间物溶解于所述二氯甲烷中，制得第三液体。

步骤 S202、将所述第三液体降温至 10~15℃，向所述第三液体中滴加 83 份的 3,5-二甲基溴苯，并保温搅拌 2~4 小时，使所述第一中间物与所述 3,5-二甲基溴苯充分反应，制得第四液体。

具体地，所述步骤 S201 和所述步骤 S202 可以在氮气氛围中进行，如可以在充满氮气的手套箱中进行；所述 3,5-二甲基溴苯可以通过滴管缓慢滴加入所

述第三液体中，其滴加时间可以是 2 小时，以保证所述第一中间物与所述 3,5-二甲基溴苯充分反应。

具体地，所述 3,5-二甲基溴苯的结构式如下：

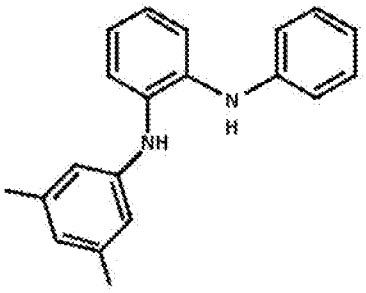


。

步骤 S203、将所述第四液体在 10~15℃的条件下过滤，取滤出物置于无水乙醇中漂洗，然后再次进行过滤，并对滤出物进行干燥处理，得到第二中间物。

具体地，所述干燥处理的温度为 40~50℃，得到的所述第二中间物的量为 146 份，所述第二中间物为白色固体。

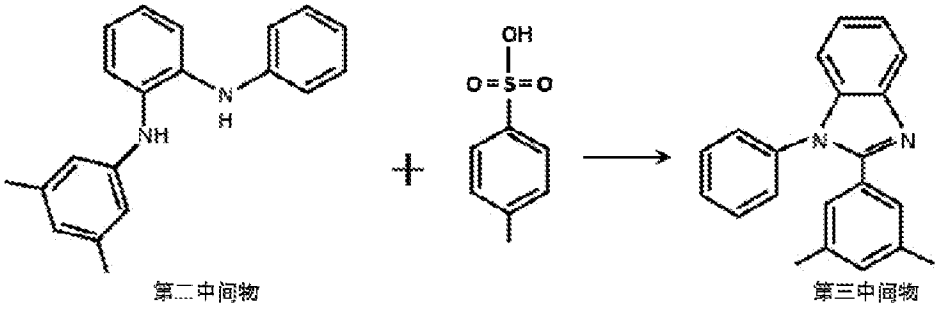
具体的，所述第二中间物的结构式如下：



。

步骤 S3、取所述第二中间物和对甲苯磺酸混合反应，制得第三中间物。

所述第三中间物的合成路径如下：



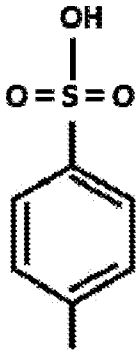
。

根据本申请一实施例，所述步骤 S3 包括以下步骤：

步骤 S301、取一三口瓶，向所述三口瓶中加入 146 份的所述第二中间物和 430 份的甲苯，通过搅拌或震动使所述第二中间物完全溶解于所述甲苯中，制得第五液体。

步骤 S302、向所述第五液体中加入 8.8 份的对甲苯磺酸，在氮气氛围中反应 3~9 小时，使所述第二中间物与所述对甲苯磺酸充分反应，制得第六液体。

具体地，所述对甲苯磺酸的结构式如下：

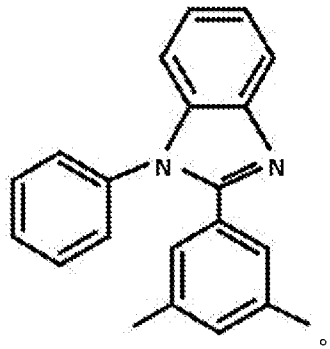


。

步骤 S303、在氮气氛围中，将所述第六液体加热到 80℃；向所述第六液体中加入 80 份的清水并搅拌 15 分钟；采用分液漏斗分去上述液体中的水层；在 80℃条件下对上述液体进行过滤；取滤液蒸发浓缩后，再次进行过滤，取滤出物进行干燥处理，制得第三中间物。

具体地，所述蒸发浓缩的温度为 40~50℃，所述干燥处理为常温干燥处理，所述干燥处理的时间为 12 小时；得到的所述第三中间物的量为 130 份，所述第三中间物为白色固体。

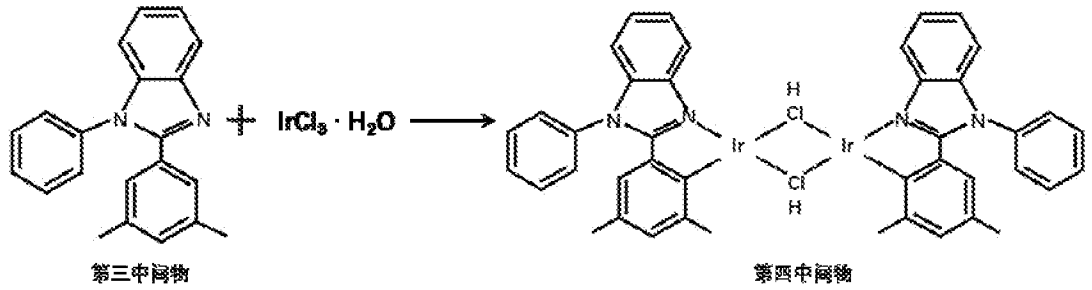
具体地，所述第三中间物的结构式如下：



。

步骤 S4、取所述第三中间物和水合三氯化铱混合反应，制得第四中间物。

所述第四中间物的合成路线如下：



。

根据本申请一实施例，所述步骤 S4 具体包括以下步骤:

步骤 S401、取一三口瓶，在氮气氛围中，向所述三口瓶中加入 41 份所述第三中间物、230 份去离子水和 230 份乙二醇乙醚，通过搅拌或震动使所述第三中间物完全溶解，制得第七液体。

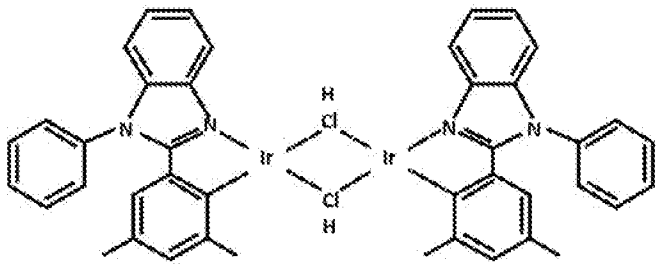
步骤 S402、在氮气氛围中，向所述第七液体中加入 25 份的水合三氯化铱，并将反应液加热至 85~100℃反应 8~16 小时，使所述第三中间物和所述水合三氯化铱充分反应，制得第八液体。

具体地，所述水合三氯化铱的分子式为 $IrCl_3 \cdot H_2O$。

步骤 S403、将所述第八液体降温至 40℃以下，向所述第八液体中加入 500 份水，使用二氯甲烷对上述液体萃取三次，合并有机相，过滤所述有机相，对滤液进行蒸发浓缩，然后再次进行并过滤，将滤出物烘干，得到第四中间物。

具体地，所述蒸发浓缩的温度为 40~50℃，所述烘干温度为 40~60℃，得到的所述第四中间物的量为 32 份，所述第四中间物为红褐色固体。

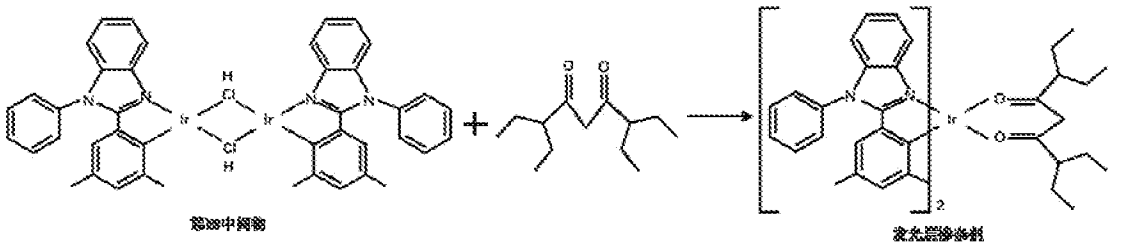
具体地，所述第四中间物的结构式如下:



。

步骤 S5、取所述第四中间物和乙酰基酮混合反应，制成所述发光层掺杂剂。

所述步骤 S5 的合成路线如下:



。

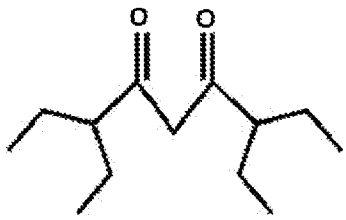
根据本申请一实施例，所述步骤 S5 具体包括以下步骤:

步骤 S501、取一三口瓶，向所述三口瓶中加入 32 份的所述第四中间物和 480 份的乙二醇乙醚，通过搅拌或震动使所述第四中间物完全溶解在所述乙二醇乙醚中，制得第九液体。

具体地，所述乙二醇乙醚溶解所述第四中间物时的温度为 90~100℃，以加快所述第四中间物的溶解速度并且增大所述第四中间物的溶解量。

步骤 S502、在 90~100℃条件下，向所述第九液体中加入 24.3 份的乙酰基酮，并在搅拌和震动的条件下反应 20~30 小时，使所述第四中间物与所述乙酰基酮充分反应，制得第十液体。

具体地，所述乙酰基酮的结构式如下:

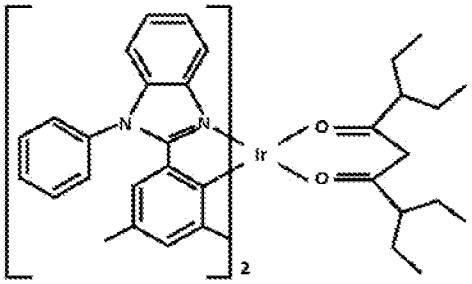


。

步骤 S503、将所述第十液体降温至 40℃以下，向所述第十液体中加入 1000 份水并使用二氯甲烷萃取三次，合并有机相后，过滤所述有机相，对滤液进行蒸发浓缩，然后再次进行并过滤，将滤出物烘干，得到所述发光层掺杂剂。

具体地，所述蒸发浓缩的温度为 40~50℃，所述烘干温度为 40~60℃，得到的所述发光层掺杂剂的量为 19 份，所述发光层掺杂剂为红色固体。

具体地，所述发光层掺杂剂的结构式如下：

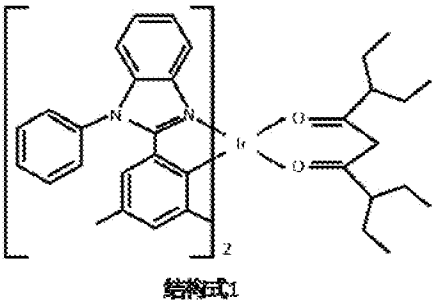


。

本申请实施例提供的有机发光二极管的发光层掺杂剂的制备方法操作简单、易于实现，制备出的发光层掺杂剂为重金属铱的配合物，将其应用于有机发光设备中，有助于提高发光设备的发光效率。

本申请另一实施例提供了一种有机发光二极管的发光层掺杂剂，所述发光层掺杂剂的结构式至少包括结构式 1。

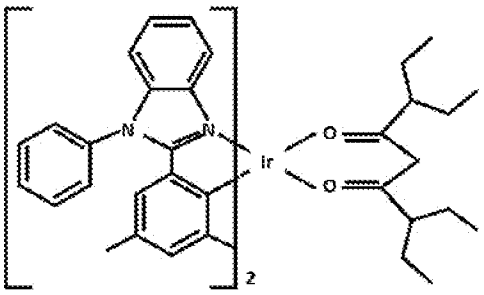
所述结构式 1 如下：



结构式1

。

根据本申请一实施例，所述发光层掺杂剂为采用上述实施例中所述的发光层掺杂剂的制备方法制成。所述发光层掺杂剂为红色固体。所述发光层掺杂剂的结构式如下：



。

对所述发光层掺杂剂的电化学能级进行测试，可以得到下表中所示的数据：

PL Peak（nm）	TGA（℃）	Tm（℃）	Eg (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
623	331	298.56	2.12	-5.89	-3.77

其中，PL peak 为光致发光峰所对应的波长，TGA 为热分解温度，Tm 为熔点温度，Eg 为最高已占分子轨道与最低未占分子轨道的能极差，HOMO 为最高已占据分子轨道能级，LOMO 为最低未占分子轨道能级。

应当理解的是，本申请实施例提供的发光层掺杂剂为重金属铱的配合物，所述发光层掺杂剂应用于有机发光设备中时，将所述发光层掺杂剂分散于发光层主体材料中，可以促使所述发光层产生磷光发光，从而提高所述有机发光设备的发光效率。

本申请又一实施例提供了一种电致发光器件，如图 2 所示，为本申请实施例提供的电致发光器件 20 的结构示意图，所述电致发光器件 20 包括基板 21、阳极层 22、空穴传输层 23、发光层 24、电子传输层 25 以及阴极层 26。其中，所述基板 21 可以是透明玻璃基板；所述阳极层 22 由氧化铟锡材料制成；所述空穴传输层 23 由 N,N-二(萘-2-基)-N,N-二(苯基)联苯-4,4-二胺制成；所述电子传输层 25 由 1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯制成；所述阴极层 26 由镁、银合金制成；所述发光层 24 采用 1,3-二咔唑基苯作为主体材料，采用上述实施例所述的发光层掺杂剂作为掺杂剂材料。

对所述电致发光器件 20 进行性能测试，得到如下性能数据：

EL Peak (nm)	Op.V@J10 (V)	Eff.@J10 (cd/A)	LT95 (h)
618	3.5	41	80

下面结合图 2 至图 6 对上述表格中的数据进行说明：

图 3 为所述电致发光器件 20 的发光光谱图，其中横坐标代表所发射光谱的波长，纵坐标代表发射光谱的归一化强度；可见，所述电致发光器件 20 发射的光主要是波长 618nm 的光，对应上述表格中的 EL Peak 栏。

图 4 为所述电致发光器件 20 的电流密度与电压关系曲线，其中横坐标代表

所述电致发光器件 20 的工作电压，纵坐标代表其电流密度；可见，当所述电致发光器件 20 的电流密度为 10mA/cm^2 时对应的工作电压为 3.5V，对应上述表格中的 Op.V@J10 一栏。

图 5 是所述电致发光器件 20 的发光电流效率与电流密度的关系曲线，其中横坐标代表所述电致发光器件 20 的电流密度，纵坐标代表其发光电流效率；可见，当所述电致发光器件 20 的电流密度为 10mA/cm^2 时对应的发光电流效率为 41cd/A，对应上述表格中的 Eff.@J10 一栏。需要说明的是，本实施例提供的发光显示装置 20 具有较高的发光电流效率，说明了本申请实施例提供的发光层掺杂剂对所述发光层 24 的发光性能产生有益影响。

图 6 是所述电致发光器件 20 的归一化亮度与发光时间的关系曲线，其中横坐标代表所述电致发光器件 20 的发光时间，纵坐标代表其归一化亮度；可见，当所述电致发光器件 20 持续发光 80 小时(h)时，其发光亮度是初始亮度的 95%，对应上述表格中的 LT95 一栏。需要说明的是，图 6 所示的曲线说明所述电致发光器件 20 具有优异的使用寿命。

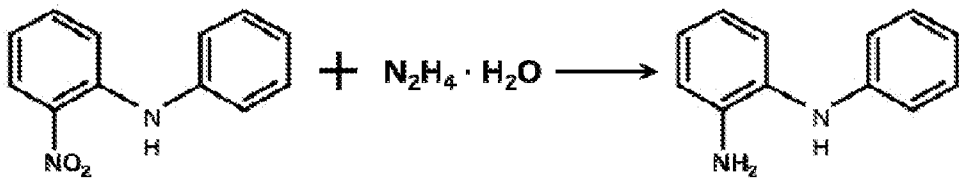
综上所述，本申请实施例提供的电致发光器件，因为包含了本申请实施例提供的发光层掺杂剂，表现出较高的发光效率，以及优异的使用寿命。

需要说明的是，虽然本申请以具体实施例揭露如上，但上述实施例并非用以限制本申请，本领域的普通技术人员，在不脱离本申请的精神和范围内，均可作各种更动与润饰，因此本申请的保护范围以权利要求界定发范围为准。

权 利 要 求 书

1. 一种有机发光二极管的发光层掺杂剂的制备方法，其包括以下步骤：

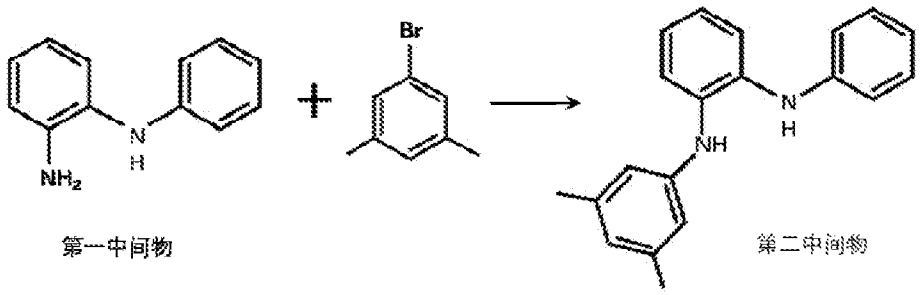
步骤 S1、取邻硝基二苯胺和水合肼混合反应，制得第一中间物；其合成路线如下：



第一中间物

；

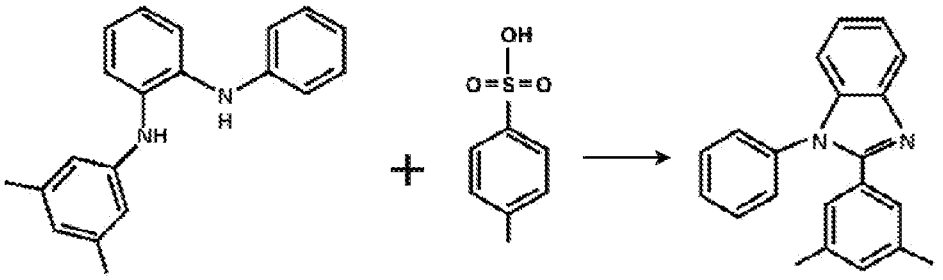
步骤 S2、取所述第一中间物和 3,5-二甲基溴苯混合反应，制得第二中间物；其合成路线如下：



第一中间物　　第二中间物

；

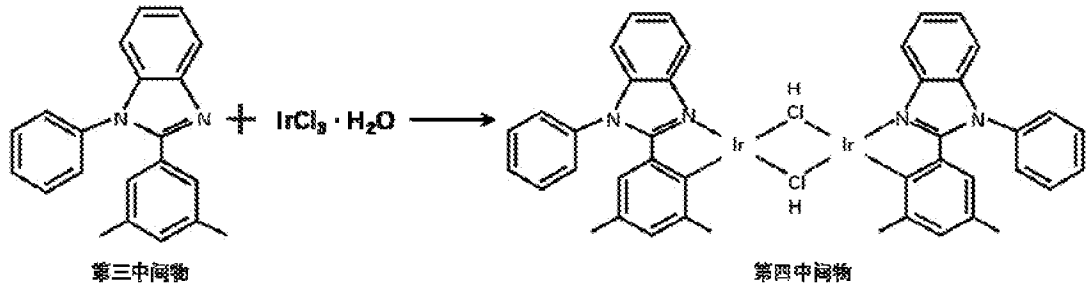
步骤 S3、取所述第二中间物和对甲苯磺酸混合反应，制得第三中间物；其合成路线如下：



第二中间物　　第三中间物

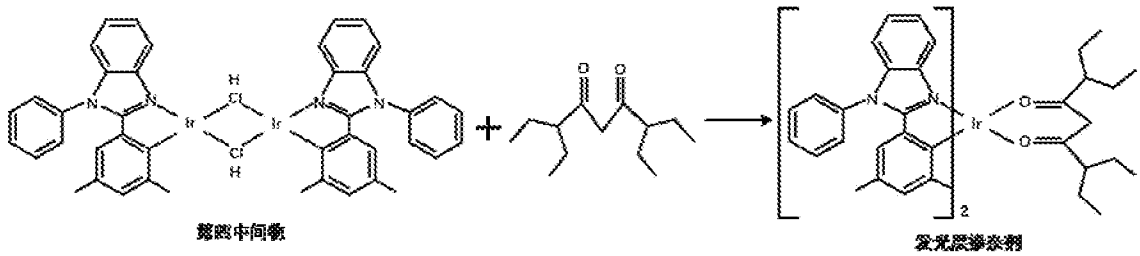
；

步骤 S4、取所述第三中间物和水合三氯化铱混合反应，制得第四中间物；其合成路线如下：



;

步骤 S5、取所述第四中间物和乙酰基酮混合反应，制得所述发光层掺杂剂；其合成路线如下：



。

2. 根据权利要求 1 所述的发光层掺杂剂的制备方法，其中，所述步骤 S1 具体包括：

步骤 S101、使用无水乙醇溶解所述邻硝基二苯胺，制得第一液体；

步骤 S102、向所述第一液体中加入氢氧化铁和水合肼反应 3~8 小时，制得第二液体；

步骤 S103、所述第二液体至少经过过滤和干燥制得所述第一中间物。

3. 根据权利要求 2 所述的发光层掺杂剂的制备方法，其中，

按质量份数，所述步骤 S101 中使用的无水乙醇的量为 400 份，邻硝基二苯胺的量为 100 份；所述步骤 S102 中使用的氢氧化铁的量为 3 份，水合肼的量为 58.4 份。

4. 根据权利要求 1 所述的发光层掺杂剂的制备方法，其中，所述步骤 S2 具体包括：

步骤 S201、使用二氯甲烷溶解所述第一中间物，制得第三液体；

步骤 S202、向所述第三液体中加入 3,5-二甲基溴苯反应 2~4 小时，制得第四液体；

步骤 S203、所述第四液体至少经过过滤和干燥制得所述第二中间物。

5. 根据权利要求 4 所述的发光层掺杂剂的制备方法，其中，

按质量份数，所述步骤 S201 中使用的二氯甲烷的量为 530 份；所述步骤 S202 中使用的 3,5-二甲基溴苯的量为 83 份。

6. 根据权利要求 1 所述的发光层掺杂剂的制备方法，其中，所述步骤 S3 具体包括:

步骤 S301、使用甲苯溶解所述第二中间物，制得第五液体;

步骤 S302、向所述第五液体中加入对甲苯磺酸反应 3~9 小时，制得第六液体;

步骤 S303、所述第六液体至少经过过滤和干燥制得所述第三中间物。

7. 根据权利要求 6 所述的发光层掺杂剂的制备方法，其中，

按质量份数，所述步骤 S301 中甲苯的量为 430 份；所述步骤 S302 中使用的对甲苯磺酸的量为 8.8 份。

8. 根据权利要求 1 所述的发光层掺杂剂的制备方法，其中，所述步骤 S4 具体包括:

步骤 S401、使用去离子水和乙二醇乙醚的混合液溶解所述第三中间物，制得第七液体;

步骤 S402、向所述第七液体中加入水合三氯化铱反应 8~16 小时，制得第八液体;

步骤 S403、所述第八液体至少经过过滤和干燥制得所述第四中间物。

9. 根据权利要求 8 所述的发光层掺杂剂的制备方法，其中，

按质量份数，所述步骤 S401 中使用的去离子水的量为 230 份，乙二醇乙醚的量为 230 份；所述步骤 S402 中使用的水合三氯化铱的量为 25 份。

10. 根据权利要求 1 所述的发光层掺杂剂的制备方法，其中，所述步骤 S5 具体包括:

步骤 S501、使用乙二醇乙醚溶解所述第四中间物，制得第九液体;

步骤 S502、向所述第九液体中加入乙酰基酮反应 20~30 小时，制得第十液

体；

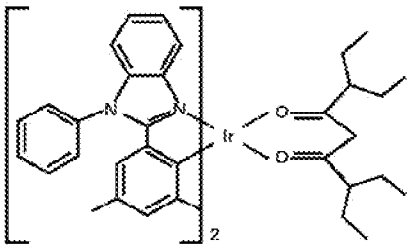
步骤 S503、所述第十液体至少经过萃取、过滤和干燥制得所述发光层掺杂剂。

11. 根据权利要求 10 所述的发光层掺杂剂的制备方法，其中，

按质量份数，所述步骤 S501 中使用的乙二醇乙醚的量为 480 份；所述步骤 S502 中使用的乙酰基酮的量为 24.3 份。

12. 根据权利要求 10 所述的发光层掺杂剂的制备方法，其中，所述萃取时采用的萃取剂是二氯甲烷。

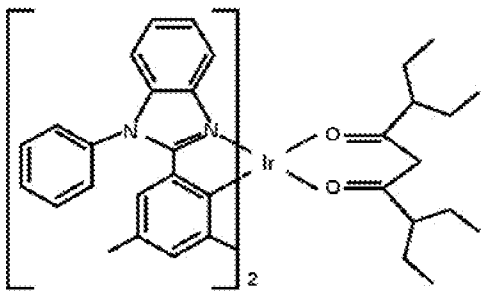
13. 一种有机发光二极管的发光层掺杂剂，其中，所述发光层掺杂剂的结构式至少包含结构式 1，所述结构式 1 如下：



结构式1

。

14. 根据权利要求 13 所述的发光层掺杂剂，其中，所述发光层掺杂剂的结构式如下：



。

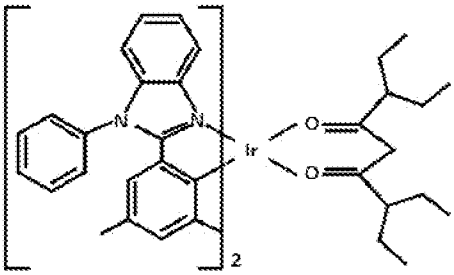
15. 根据权利要求 13 所述的发光层掺杂剂，其中，所述发光层掺杂剂的颜色为红色。

16. 根据权利要求 13 所述的发光层掺杂剂，其中，所述发光层掺杂剂应用于有机发光二极管的发光层中。

17. 根据权利要求 13 所述的发光层掺杂剂，其中，所述发光层掺杂剂为重

金属铱的配合物。

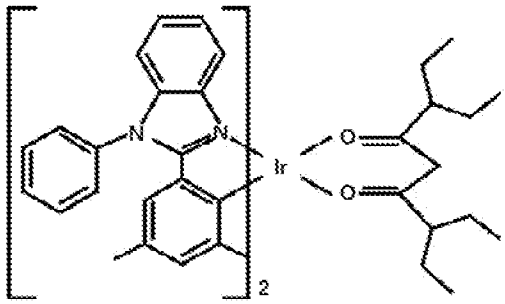
18. 一种电致发光器件，其中，包括发光层，所述发光层中掺杂发光层掺杂剂，所述发光层掺杂剂的结构至少包括结构式1，所述结构式1如下：



结构式1

。

19. 根据权利要求18所述的电致发光器件，其中，所述发光层掺杂剂的结构式如下：



。

20. 根据权利要求18所述的电致发光器件，其中，所述电致发光器件包括：

基板；

阳极层，设置于所述基板上；

空穴传输层，设置于所述阳极层上；

所述发光层，设置于所述空穴传输层上；

电子传输层，设置于所述发光层上；

阴极层，设置于所述电子传输层上。

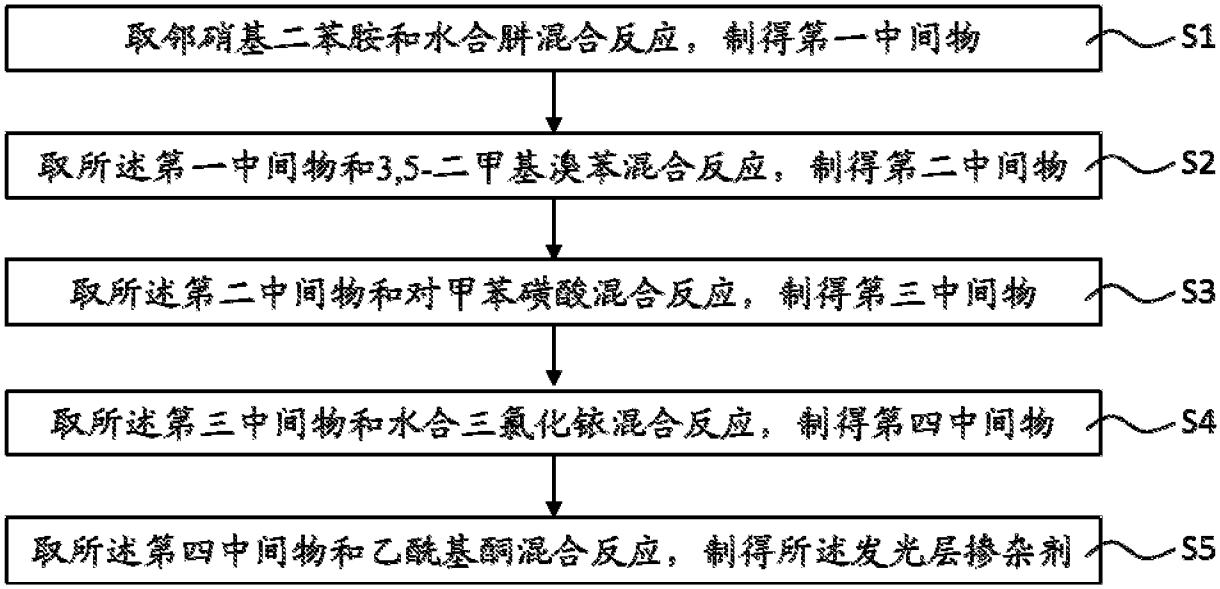

取邻硝基二苯胺和水合肼混合反应，制得第一中间物
S1
取所述第一中间物和3,5-二甲基溴苯混合反应，制得第二中间物
S2
取所述第二中间物和对甲苯磺酸混合反应，制得第三中间物
S3
取所述第三中间物和水合三氯化铱混合反应，制得第四中间物
S4
取所述第四中间物和乙酰基酮混合反应，制得所述发光层掺杂剂
S5

图 1

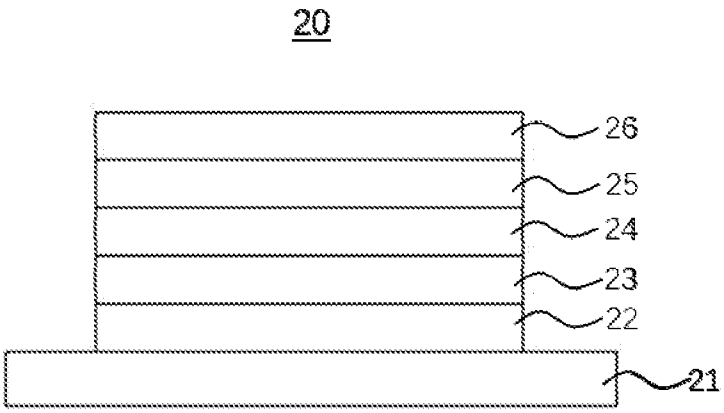

20
26
25
24
23
22
21

图 2

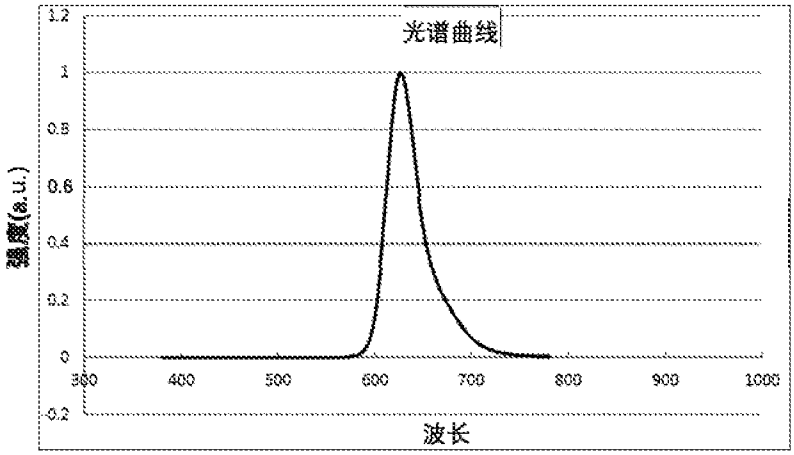

光谱曲线
强度(a.u.)
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
300
400
500
600
700
800
900
1000
波长

图 3

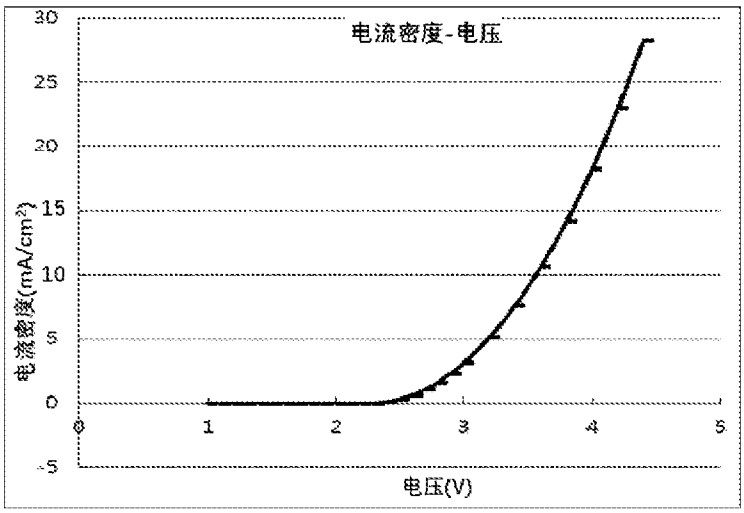

电流密度-电压
电流密度(mA/cm²)
30
25
20
15
10
5
0
-5
0
1
2
3
4
5
电压(V)

图 4

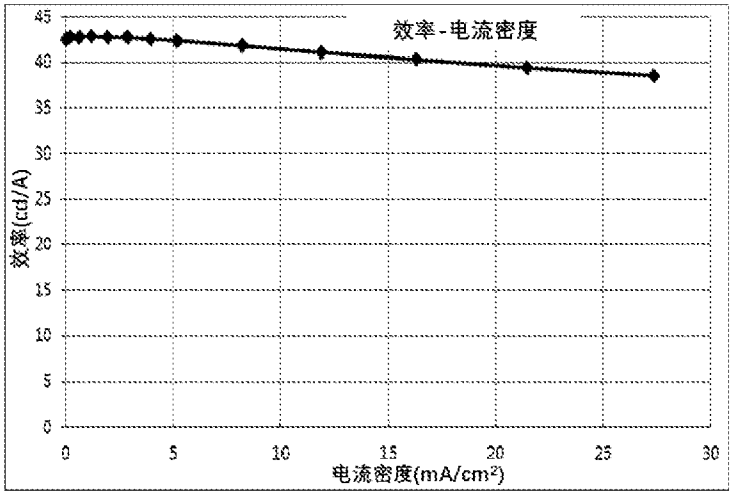

效率-电流密度
效率(cd/A)
电流密度(mA/cm²)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45

图 5

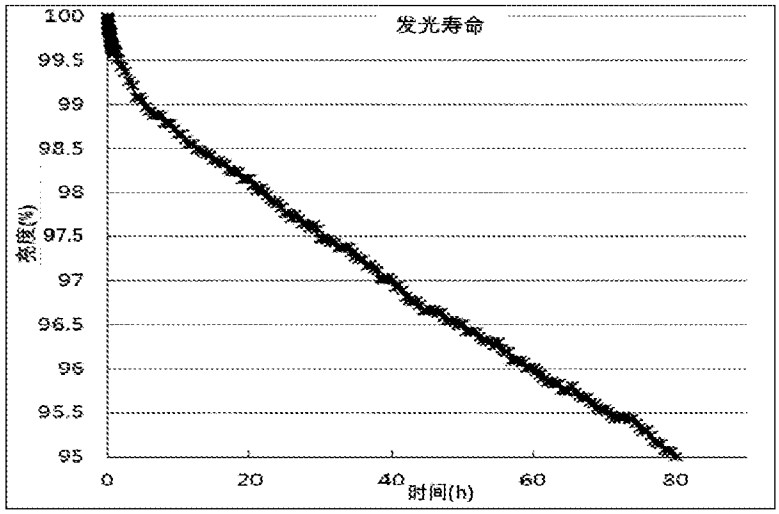

发光寿命
亮度(%)
时间(h)
100
99.5
99
98.5
98
97.5
97
96.5
96
95.5
95
0
20
40
60
80

图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/096000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 15/00(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i; H01L 51/50(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; 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, EPODOC, WPI, USTXT, CNTXT, CNKI, CAPLUS(STN), 电致发光, 苯胺, 水合肼, 铱, 二酮, electroluminescence, EL, aniline, hydrazine hydrate, iridium, Ir, ketone

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JIAO, Yan et al. "A Facile Color-Tuning Strategy for Constructing A Library of Ir(III) Complexes with Fine-Tuned Phosphorescence from Bluish Green to Red Using A Synergetic Substituent Effect of –OCH3 and –CN at Only the C-ring of C^N Ligand" *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. vol. 4, 31 March 2016 (2016-03-31), pages 4269-4277	13-20
Y	JIAO, Yan et al. "A Facile Color-Tuning Strategy for Constructing A Library of Ir(III) Complexes with Fine-Tuned Phosphorescence from Bluish Green to Red Using A Synergetic Substituent Effect of –OCH3 and –CN at Only the C-ring of C^N Ligand" *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. vol. 4, 31 March 2016 (2016-03-31), pages 4269-4277	1-12
Y	CN 101187032 A (EAST CHINA NORMAL UNIVERSITY) 28 May 2008 (2008-05-28) description, page 1, last paragraph to page 2, paragraph 1	1-12
Y	CN 107210385 A (MERCK PATENT GMBH) 26 September 2017 (2017-09-26) description, paragraphs 403-405	1-12
A	ZHAO, Jinhui et al. "Novel Bluish Green Benzimidazole-Based Iridium(III) Complexes for Highly Efficient Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes" *New J. Chem.*, Vol. vol. 41, 13 January 2017 (2017-01-13), pages 1973-1979	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	Date of mailing of the international search report
16 February 2020	**06 March 2020**
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

International application No.
PCT/CN2019/096000

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018100267 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO., LTD.) 28 June 2018 (2018-06-28)	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/096000

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101187032	A	28 May 2008	None			
CN	107210385	A	26 September 2017	US	10249831	B2	02 April 2019
				US	2018040832	A1	08 February 2018
				KR	20170110147	A	10 October 2017
				JP	2018511183	A	19 April 2018
				WO	2016128103	A1	18 August 2016
				CN	107210385	B	31 May 2019
				EP	3257093	A1	20 December 2017
JP	2018100267	A	28 June 2018	WO	2018109621	A1	21 June 2018
				KR	20190094201	A	12 August 2019
				CN	110088115	A	02 August 2019

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/096000

A. 主题的分类

C07F 15/00(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i; H01L 51/50(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; 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,EPODOC,WPI,USTXT,CNTXT,CNKI,CAPLUS(STN), 电致发光,苯胺,水合肼,铱,二酮, electroluminescence, EL, aniline, hydrazine hydrate, iridium, Ir, ketone

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
X	JIAO, Yan等. "A facile color-tuning strategy for constructing a library of Ir(III) complexes with fine-tuned phosphorescence from bluish green to red using a synergetic substituent effect of -OCH3 and -CN at only the C-ring of C^N ligand" Journal of Materials Chemistry C, 第4卷，2016年 3月 31日 (2016-03-31), 第4269-4277页	13-20
Y	JIAO, Yan等. "A facile color-tuning strategy for constructing a library of Ir(III) complexes with fine-tuned phosphorescence from bluish green to red using a synergetic substituent effect of -OCH3 and -CN at only the C-ring of C^N ligand" Journal of Materials Chemistry C, 第4卷，2016年 3月 31日 (2016-03-31), 第4269-4277页	1-12
Y	CN 101187032 A (华东师范大学) 2008年 5月 28日 (2008-05-28) 说明书第1页末段至第2页第1段	1-12
Y	CN 107210385 A (默克专利有限公司) 2017年 9月 26日 (2017-09-26) 说明书第403-405段	1-12

☑ 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	国际检索报告邮寄日期
2020年 2月 16日	2020年 3月 6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 传真号 (86-10)62019451	受权官员 崔艳 电话号码 86-(10)-53962310

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/096000

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
A	ZHAO, Jinhui等. "Novel bluish green benzimidazole-based iridium(III) complexes for highly efficient phosphorescent organic light-emitting diodes" New J.Chem., 第41卷, 2017年 1月 13日 (2017-01-13), 第1973-1979页	1-20
A	JP 2018100267 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD) 2018年 6月 28日 (2018-06-28)	1-20

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/096000

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	101187032	A	2008年 5月 28日	无			
CN	107210385	A	2017年 9月 26日	US	10249831	B2	2019年 4月 2日
				US	2018040832	A1	2018年 2月 8日
				KR	20170110147	A	2017年 10月 10日
				JP	2018511183	A	2018年 4月 19日
				WO	2016128103	A1	2016年 8月 18日
				CN	107210385	B	2019年 5月 31日
				EP	3257093	A1	2017年 12月 20日
JP	2018100267	A	2018年 6月 28日	WO	2018109621	A1	2018年 6月 21日
				KR	20190094201	A	2019年 8月 12日
				CN	110088115	A	2019年 8月 2日