

(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 25 日 (25.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/124764 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 471/14 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/075305

(22) 国际申请日: 2019 年 2 月 18 日 (18.02.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811539782.0 2018 年 12 月 17 日 (17.12.2018) 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)。 杨林(YANG, Lin); 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)。 白亚梅(BAI, Yamei); 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,

(54) Title: RED THERMALLY ACTIVATED DELAYED FLUORESCENT MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR AND ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE DEVICE

(54) 发明名称: 红光热活化延迟荧光材料、其制备方法及其有机发光二极管器件

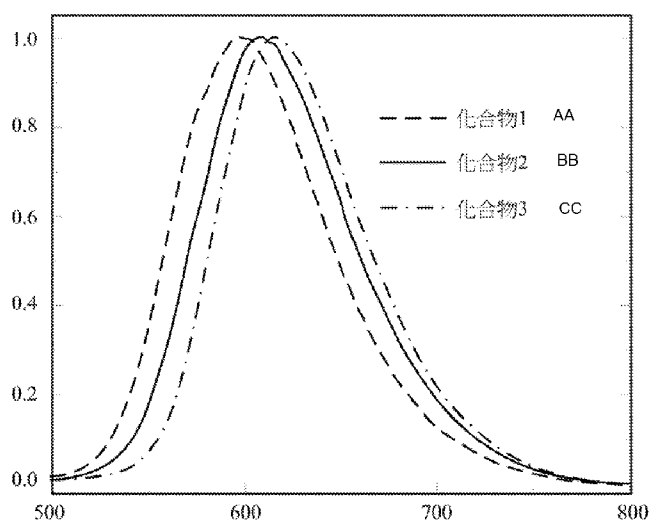


图 2

AA	Compound 1
BB	Compound 2
CC	Compound 3

(57) Abstract: A red thermally activated delayed fluorescent material, a preparation method therefor and an organic light-emitting diode device. The organic light-emitting diode device comprises a light-emitting material layer (3), the light-emitting material layer (3) comprising the red thermally activated delayed fluorescent material. The red thermally activated delayed fluorescent material has a particular molecular structure. The organic light-emitting diode device has a maximum brightness of 1300-1800cd/m² and a maximum current efficiency of 25-35cd/A.



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, 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: 一种红光热活化延迟荧光材料、其制备方法及有机发光二极管器件。所述有机发光二极管器件包含一发光材料层(3), 所述发光材料层(3)包含所述红光热活化延迟荧光材料。所述红光热活化延迟荧光材料具有特定分子结构。所述有机发光二极管器件具有一最高亮度为1300至1800cd/m², 以及一最高电流效率为25至35cd/A。

红光热活化延迟荧光材料、其制备方法及其有机发光二极管器件

技术领域

本发明是有关于一种红光热活化延迟荧光材料、其制备方法及其有机发光二极管（OLED）器件，特别是有关于一种具有高效率的红光热活化延迟荧光材料、其制备方法及其有机发光二极管器件。

背景技术

有机电致发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)具有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、生产加工工艺相对简单、驱动电压低、能耗小、结构轻薄以及柔性显示等优点，因此有着巨大的应用前景，吸引了众多研究者的关注。

在 OLED 中，起主导作用的发光客体材料是最重要的。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(IQE)只能达到 25%，极大的限制了荧光电致发光器件的应用。另一种发光客体材料为重金属配合物磷光材料，其由于重原子的自旋轨道耦合作用，使得它能够同时利用单重态和三重态激子而实现 100%的 IQE。然而，通常使用的重金属都是 Ir、Pt 等贵金属，并且重金属配合物磷光发光材料在红光材料方面尚有待突破。其他发光客体材料如纯有机热活化延迟荧光(TADF)材料，可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。

对于 TADF 材料，快速的反向系间窜越常数(k_{RISC})以及高的光致发光量子产率(PLQY)是制备高效率 OLED 的必要条件。目前，具备上述条件的 TADF

材料相对于重金属 Ir 配合物材料仍然属于少数，在磷光重金属材料有待突破的红光领域，TADF 材料更是寥寥无几。

故，有必要提供一种红光热活化延迟荧光材料及有机发光二极管器件，以解决现有技术所存在的问题。

技术问题

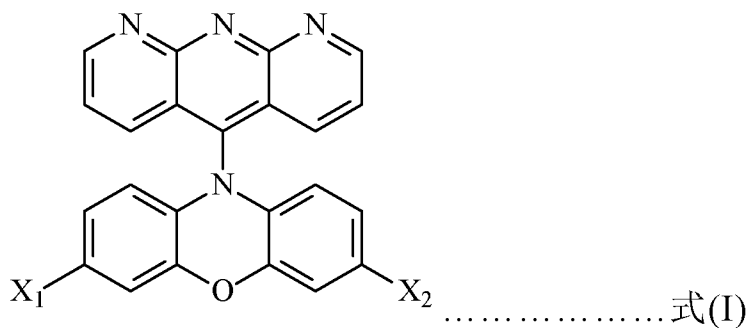
目前具备快速的反向系间窜越常数(k_{RISC})以及高的光致发光量子产率(PLQY)的 TADF 材料相对于重金属 Ir 配合物材料仍然属于少数，在磷光重金属材料有待突破的红光领域，TADF 材料更是寥寥无几，需要开发出更多且具备更优异性能的 TADF 材料。

技术方案

本发明的主要目的在于提供一种红光热活化延迟荧光材料及其制备方法，所述红光热活化延迟荧光材料具有优良的发光性能，包含一电子给体(D)部份与一电子受体(A)部份相结合的分子结构，可通过不同取代基来增加所述电子给体部份的给电子能力，使得所述红光热活化延迟荧光材料具有粉低的单三线态能级，实现红光发射。

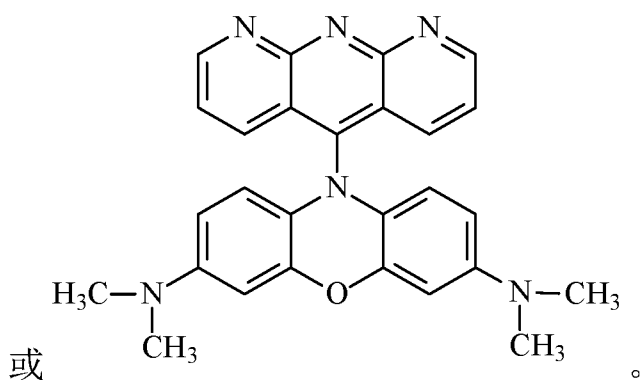
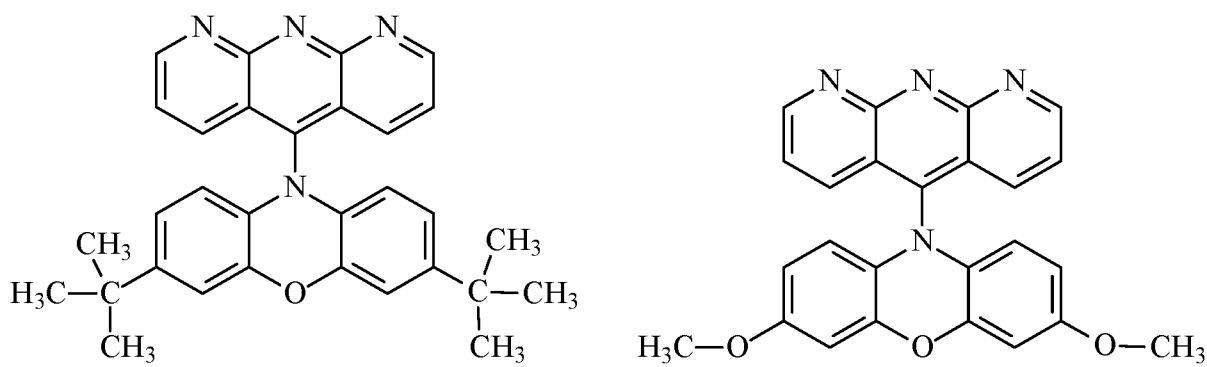
本发明的另一目的在于提供一种有机发光二极管器件，包含上述红光热活化延迟荧光材料所形成的一发光材料层。

为达成本发明的前述目的，本发明一实施例提供一种红光热活化延迟荧光材料，其中所述红光热活化延迟荧光材料具有如下结构：

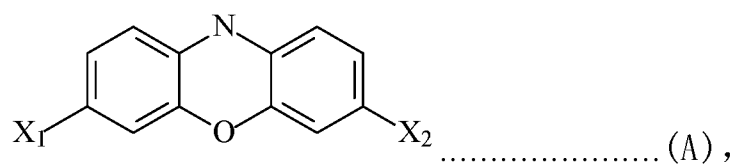


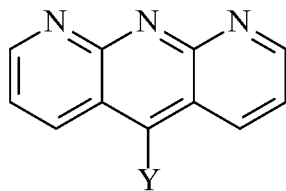
其中 X_1 和 X_2 独立选自异丁基、甲氧基或二甲基氨基。

在本发明的一实施例中，所述红光热活化延迟荧光材料是



本发明的另一实施例提供一种红光热活化延迟荧光材料的制备方法，包含步骤：(1)在一反应容器中置入一第一反应物及一第二反应物，其中所述第一反应物具有分子结构如下式(A)，所述第二反应物具有分子结构如下式(B)：

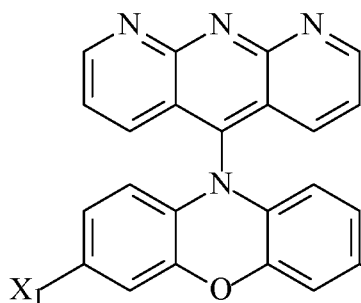




.....(B);

(2)将醋酸铯、三叔丁基磷四氟硼酸盐、叔丁醇钠及甲苯加入所述反应容器；以及

(3)在一惰性气体中加热至 120℃ 以上以进行反应产出一红光热活化延迟荧光材料，所述红光热活化延迟荧光材料具有如下结构式(I)：

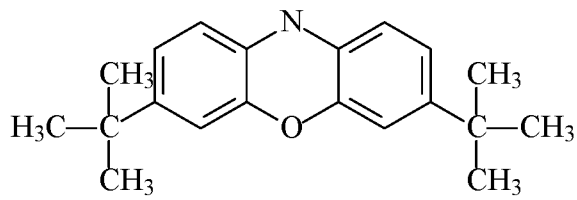
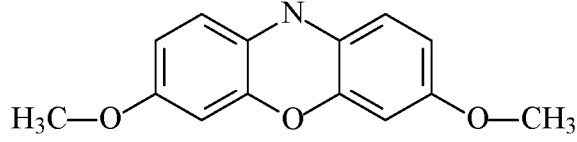


.....式(I)，

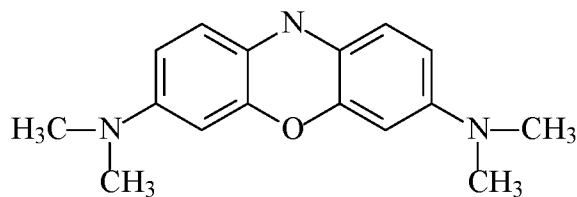
其中 Y 是 F、Cl 或 Br；X₁ 和 X₂ 独立选自异丁基、甲氧基或二甲基氨基。

在本发明的一实施例中，所述惰性气体是氩气。

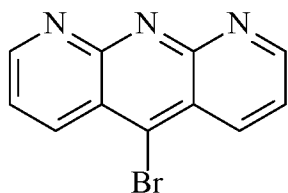
在本发明的一实施例中，所述第一反应物是



或

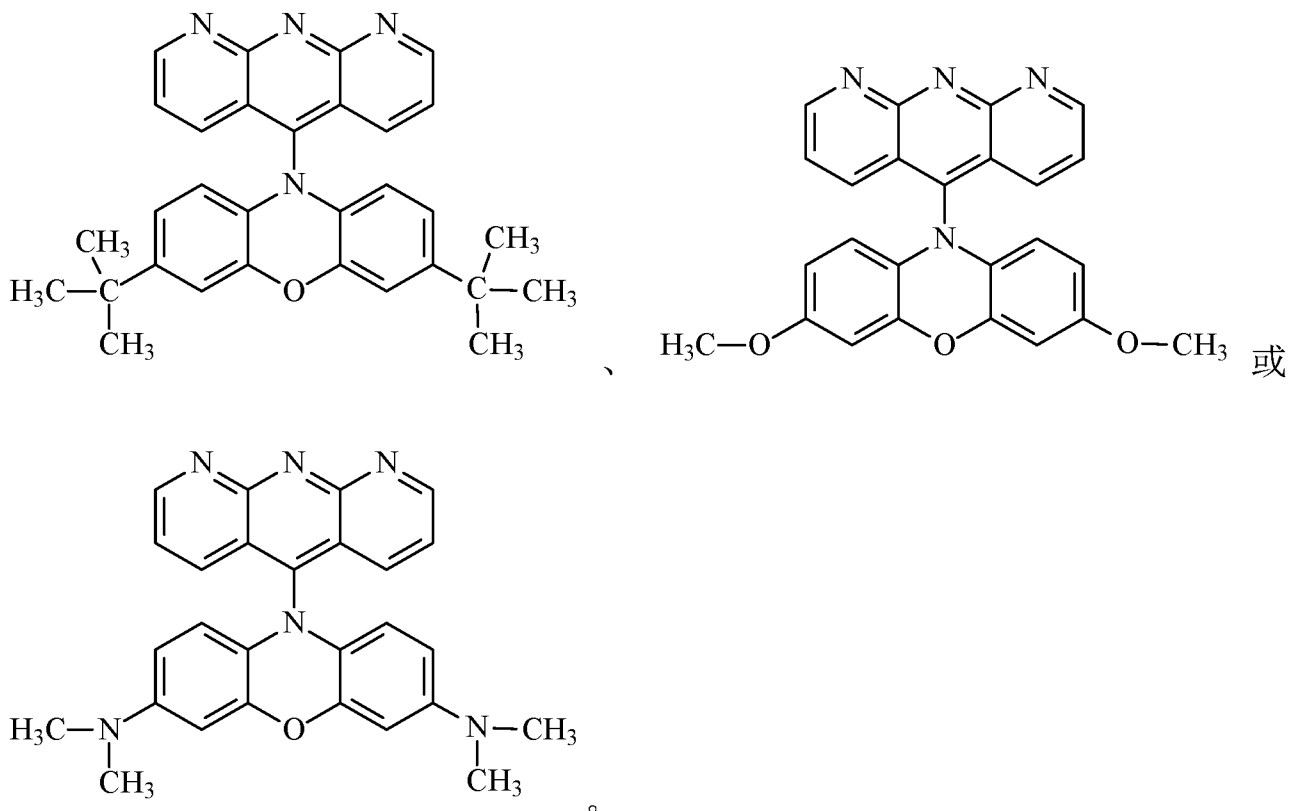


，以及所述第二反应物是



。

在本发明的一实施例中，所述红光热活化延迟荧光材料是



本发明的再一实施例提供一种有机发光二极管器件，所述有机发光二极管器件包含：一透明基板；一透明导电层，设置于所述透明基板上；一空穴传输层，设置于所述透明导电层上；一发光材料层，设置于所述空穴传输层上；一电子传输层，设置于所述发光材料层上；以及一阴极层，设置于所述电子传输层上，其中所述发光材料层包含上述的红光热活化延迟荧光材料。

在本发明的一实施例中，所述透明导电层的材料为氧化铟锡。

在本发明的一实施例中，所述空穴传输层的材料是聚 3,4-乙撑二氧噻吩：聚苯乙烯磺酸盐（PEDOT：PSS）。

在本发明的一实施例中，所述电子传输层的材料是 1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯、1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯或 3,3'-[5'-[3-(3-吡啶基)苯基][1,1':3',1''-三联苯]-3,3''-二基]二吡啶。

在本发明的一实施例中，所述发光材料层的厚度为 15 至 20 纳米。

在本发明的一实施例中，所述空穴传输层的厚度为 40 至 50 纳米。

在本发明的一实施例中，所述电子传输层的厚度为 30 至 40 纳米。

在本发明的一实施例中，所述有机发光二极管器件具有一最高亮度为 1300 至 1800 cd/m^2 。

在本发明的一实施例中，所述有机发光二极管器件具有一最高电流效率为 25 至 35 cd/A 。

有益效果

本发明实施例所提供的一种红光热活化延迟荧光材料及其制备方法，所述红光热活化延迟荧光材料具有优良的发光性能，包含一电子给体(D)部份与一电子受体(A)部份相结合的分子结构，可通过不同取代基来增加所述电子给体部份的给电子能力，使得所述红光热活化延迟荧光材料具有粉低的单三线态能级。

本发明的另一实施例提供一种有机发光二极管器件，包含上述红光热活化延迟荧光材料所形成的一发光材料层，实现红光发射。

附图说明

图 1 是本发明一实施例的一有机发光二极管器件的示意图。

图 2 是本发明的所述红光热活化延迟荧光材料（化合物 1 至 3）在室温下的甲苯溶液中的光致发光光谱。

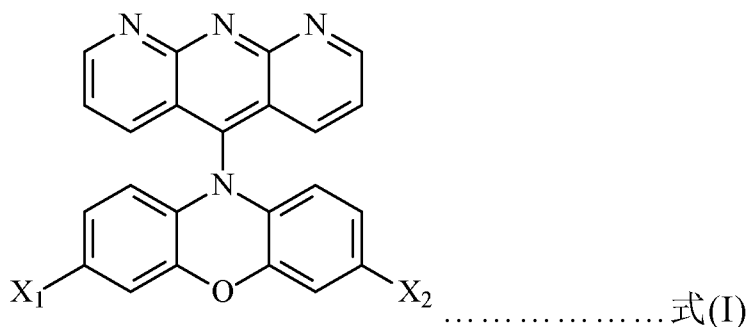
图 3 是本发明的所述红光热活化延迟荧光材料（化合物 1 至 3）在室温下的甲苯溶液中的瞬态光致发光光谱。

本发明的实施方式

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。再者，本发明所提到的方向用语，例如上、下、顶、底、前、后、左、右、内、外、侧面、周围、中央、水平、横向、垂直、纵向、轴向、

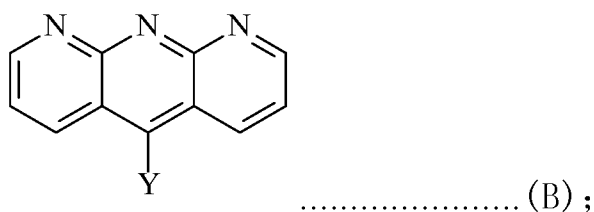
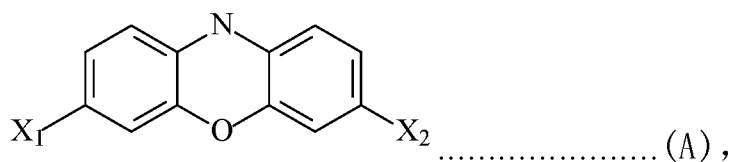
径向、最上层或最下层等，仅是参考附加图式的方向。因此，使用的方向用语是用以说明及理解本发明，而非用以限制本发明。

本发明提供一种红光热活化延迟荧光材料，其中所述红光热活化延迟荧光材料具有如下结构：

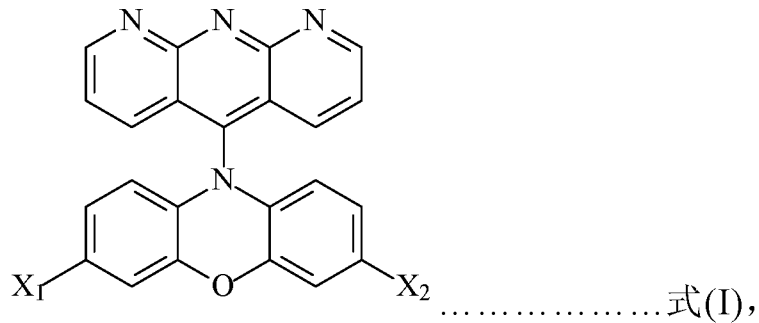


其中 X_1 和 X_2 独立选自异丁基、甲氧基或二甲基氨基。

所述红光热活化延迟荧光材料的制备方法包含步骤：(S1)在一反应容器中置入一第一反应物及一第二反应物，其中所述第一反应物具有分子结构如下式(A)，所述第二反应物具有分子结构如下式(B)：



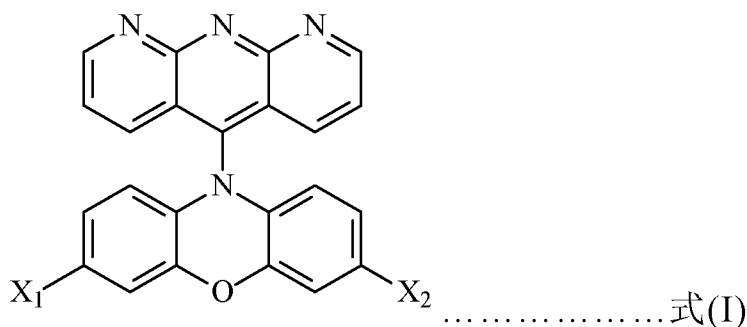
(S2)将醋酸铯、三叔丁基磷四氟硼酸盐、叔丁醇钠及甲苯加入所述反应容器；以及(S3)在一惰性气体中加热至 120℃ 以上以进行反应产出一红光热活化延迟荧光材料，所述红光热活化延迟荧光材料具有如下结构式(I)：



其中 Y 是 F、Cl 或 Br；X₁ 和 X₂ 独立选自异丁基、甲氧基或二甲基氨基。
在本实施例中，所述惰性气体是氩气。

请参照图 1，显示了本发明一实施例的一有机发光二极管器件的示意图。所述有机发光二极管器件主要包含一透明基板及一透明导电层所形成的一透明导电基板 1、一空穴传输层 2、一发光材料层 3、一电子传输层 4 以及一阴极层 5。所述透明导电层设置于所述透明基板上，所述透明导电层可例如是氧化铟锡（ITO）电极，然不限于此，一般所知的透明电极材料都可以采用。优选的，所述空穴传输层 2 的材料可例如是聚 3,4-乙撑二氧噻吩：聚苯乙烯磺酸盐（PEDOT：PSS），然不限于此。优选的，所述空穴传输层 2 的厚度小于 50 纳米，优选的是 40 至 50 纳米，可例如是 50、45 或 40 纳米，然不限于此。

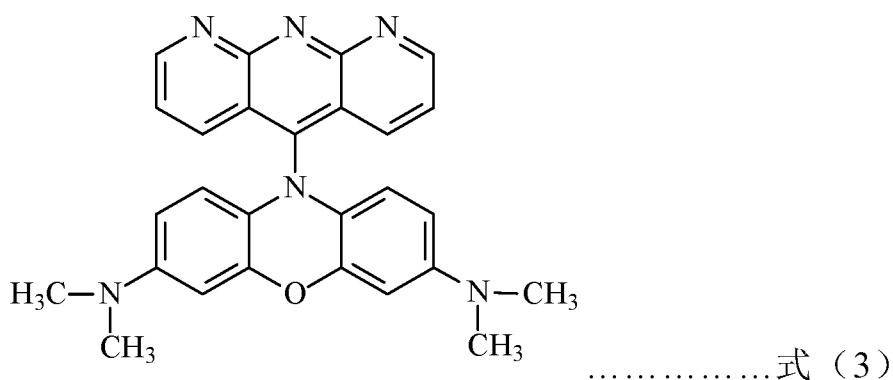
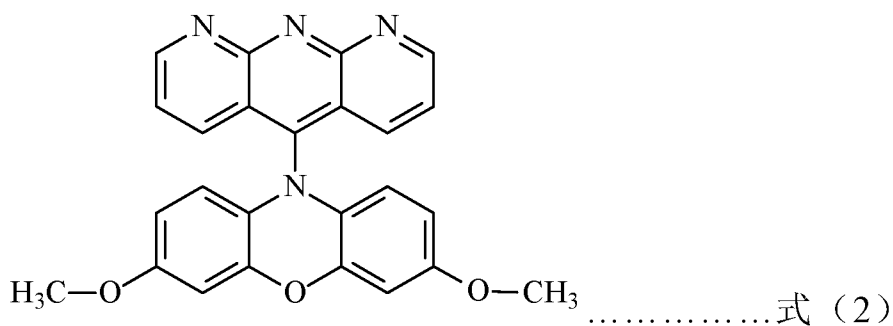
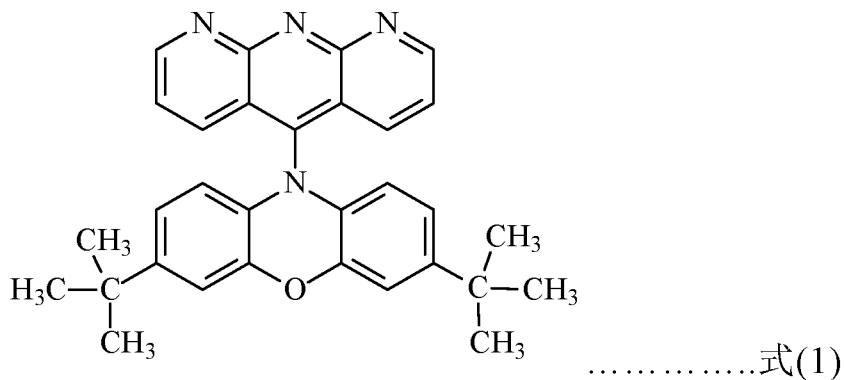
在本发明的一实施例中，所述发光材料层 3 包含一红光热活化延迟荧光材料，其分子结构如下：



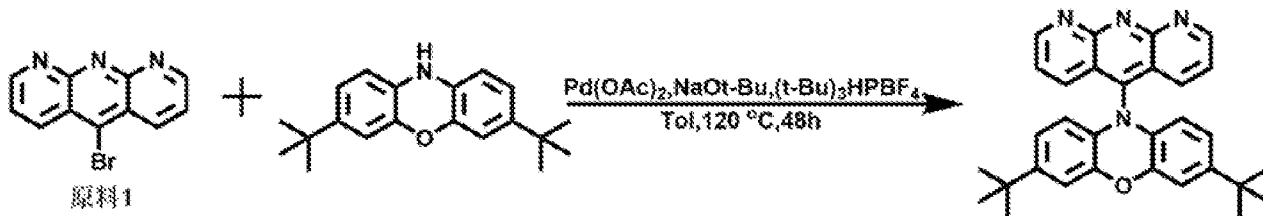
其中 X₁ 和 X₂ 独立选自异丁基（-C(CH₃)₃）、甲氧基（-OCH₃）或二甲基

氨基 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)。

优选的,所述红光热活化延迟荧光材料的具体结构如下式(1)至下式(3):



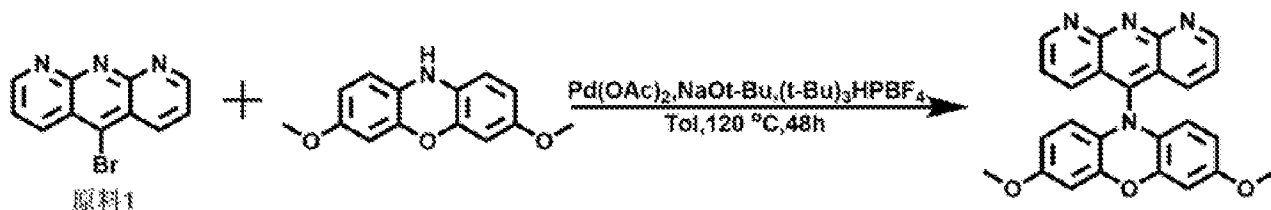
所述式(1)结构的合成路线及合成步骤如下:



向 100 mL 二口瓶中加入原料 1 (1.29 g, 5 mmol), 3,6-二叔丁基吩噻嗪

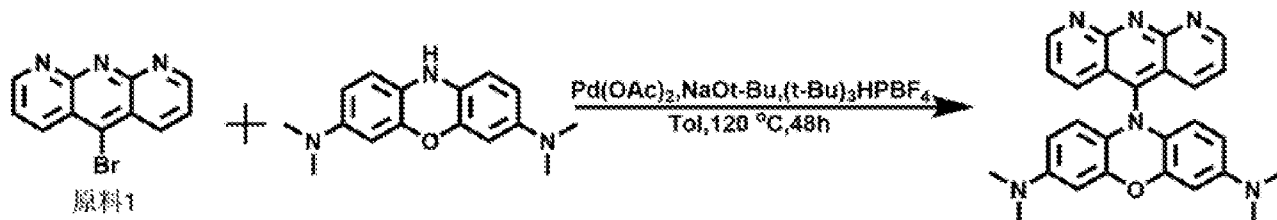
(1.77 g, 6 mmol), 醋酸钯 (45 mg, 0.2 mmol)和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17 g, 0.6 mmol), 然后在手套箱中加入 NaOt-Bu (0.58 g, 6 mmol), 在氩气氛围下打入 40 mL 事先除水除氧的甲苯, 在 120 °C 反应 48 小时。冷却至室温, 将反应液倒入 200 mL 冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 1:2)分离纯化, 得红色粉末 2.1 g, 产率 89%。¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, δ): 8.70 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 8.39 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 7.41 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.00 (s, 2H), 6.82-6.78 (m, 4H), 1.27 (s, 18H). MS (EI) *m/z*: [M]⁺ calcd for C₃₁H₃₀N₄O, 474.24; found, 474.19. Anal. Calcd for C₃₁H₃₀N₄O: C 78.45, H 6.39, N 11.81; found: C 78.37, H 6.27, N 11.62.

所述式 (2) 的合成路线及合成步骤如下:



向 100 mL 二口瓶中加入原料 1 (1.29 g, 5 mmol), 3,6-二甲氧基吩噻嗪 (1.46 g, 6 mmol), 醋酸钯 (45 mg, 0.2 mmol)和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17 g, 0.6 mmol), 然后在手套箱中加入 NaOt-Bu (0.58 g, 6 mmol), 在氩气氛围下打入 40 mL 事先除水除氧的甲苯, 在 120 °C 反应 48 小时。冷却至室温, 将反应液倒入 200 mL 冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 1:2)分离纯化, 得红色粉末 1.9 g, 产率 90%。¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, δ): 8.70 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 8.39 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 7.41 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 6.57 (s, 2H), 6.51-6.43 (m, 4H), 3.84 (s, 6H). MS (EI) *m/z*: [M]⁺ calcd for C₂₅H₁₈N₄O₃, 422.14; found, 422.10. Anal. Calcd for C₂₅H₁₈N₄O₃: C 71.08, H 4.30, N 13.26; found: C 71.00, H 4.27, N 12.92.

所述式 (3) 的合成路线及合成步骤如下:



向 100 mL 二口瓶中加入原料 1 (1.29 g, 5 mmol), 3,6-二 N,N'二甲基吩噁嗪 (1.61 g, 6 mmol), 醋酸钯 (45 mg, 0.2 mmol)和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17 g, 0.6 mmol), 然后在手套箱中加入 NaOt-Bu (0.58 g, 6 mmol), 在氩气氛围下打入 40 mL 事先除水除氧的甲苯, 在 120 °C 反应 48 小时。冷却至室温, 将反应液倒入 200 mL 冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 1:2)分离纯化, 得红色粉末 1.7 g, 产率 76%。¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, δ): 8.70 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 8.39 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 7.41 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 6.52-6.48 (m, 4H), 4.37 (s, 2H), 2.90 (s, 12H). MS (EI) *m/z*: [M]⁺ calcd for C₂₇H₂₄N₆O, 448.20 found, 448.19. Anal. Calcd for C₂₇H₂₄N₆O: C 72.30, H 5.39, N 18.74; found: C 72.17, H 5.27, N 18.62.

上述式 (1) 至式 (3) 的分子结构的电化学能级如下表 1 所示。

表 1

	PL Peak (nm)	S ₁ (eV)	T ₁ (eV)	E _{ST} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
式(1)	609	2.04	2.00	0.04	-5.35	-2.23
式(2)	616	2.01	1.93	0.08	-5.65	-2.24
式(3)	627	1.98	1.91	0.07	-5.62	-2.23

请参照图 2, 显示上述式 (1) 至式 (3) 的红光热活化延迟荧光材料在室温下甲苯溶液中的光致发光光谱。

请参照图 3, 显示上述式 (1) 至式 (3) 的红光热活化延迟荧光材料在室温下甲苯溶液中的瞬态光致发光光谱。

在一实施例中, 所述发光材料层 3 的厚度小于 20 纳米, 优选为 15 至 20 纳米, 可例如是 15、17 或 20 纳米, 然不限于此。

优选的, 所述电子传输层 4 的材料是 1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯

(Tm₃PyPB)、1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBI)或 3,3'-[5'-[3-(3-吡啶基)苯基][1,1':3',1''-三联苯]-3,3''-二基]二吡啶(TmPyPB)。所述电子传输层 4 的厚度小于 40 纳米,优选为 30 至 40 纳米,可例如是 30、35 或 40 纳米,然不限于此。

在本发明的一实施例中,所述有机发光二极管器件具有一最高亮度为 1300 至 1800 cd/m²(烛光/平方米),优选为 1465 至 1587 cd/m²。优选的,所述有机发光二极管器件具有一最高电流效率为 25 至 35 cd/A(烛光/安培),优选为 27.3 至 29.1 cd/A。

使用本发明的上述式式(1)至式(3)的红光热活化延迟荧光材料作为一发光材料层,制作一有机发光二极管器件,具体方法为:在经过清洗的导电玻璃(ITO)衬底上依次旋涂,PESOT:PSS,然后在高真空条件下依次蒸镀本发明的所述红光热活化延迟荧光材料、Tm₃PyPB、1nm 的 LiF 和 100 nm 的 Al。可获得如下表 2 所示的器件 A1 至 A3。

表 2

A1	ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/式(1) (3% 20 nm)/Tm ₃ PyPB (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)
A2	ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/式(2) (3% 20 nm)/Tm ₃ PyPB (40 nm)/LiF(1 nm)/Al (100 nm)
A3	ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/式(3) (3% 20 nm)/Tm ₃ PyPB (40 nm)/LiF(1 nm)/Al (100 nm)

接着,测量上述器件 A1 至 A3 的性能数据。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。测量结果如下表 3。

表 3

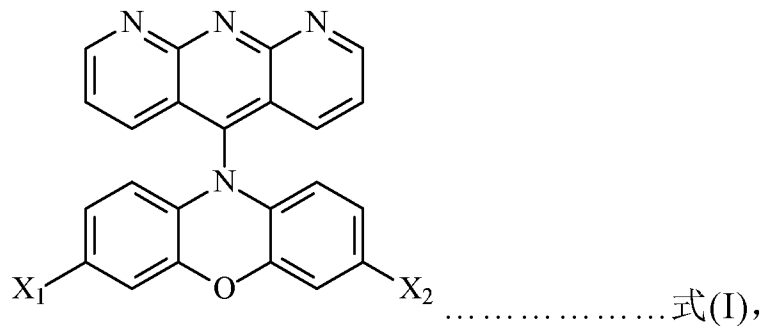
器件	最高亮度(cd/m ²)	最高电流效率(cd/A)	CIE _x	最大外量子效率(%)
A1	1465	28.6	0.62	19.3
A2	1564	27.3	0.63	18.7
A3	1587	29.1	0.63	21.6

从表 3 可知,本发明所提供的所述红光热活化延迟荧光材料式(1)至(3)所制成的有机发光二极管器件中,器件 A3 具有最高亮度为 1587 cd/m²、最高电流效率为 29.1 cd/A,且最大外量子效率为 21.6%。

本发明已由上述相关实施例加以描述,然而上述实施例仅为实施本发明的范例。必需指出的是,已公开的实施例并未限制本发明的范围。相反地,包含于权利要求书的精神及范围的修改及均等设置均包括于本发明的范围内。

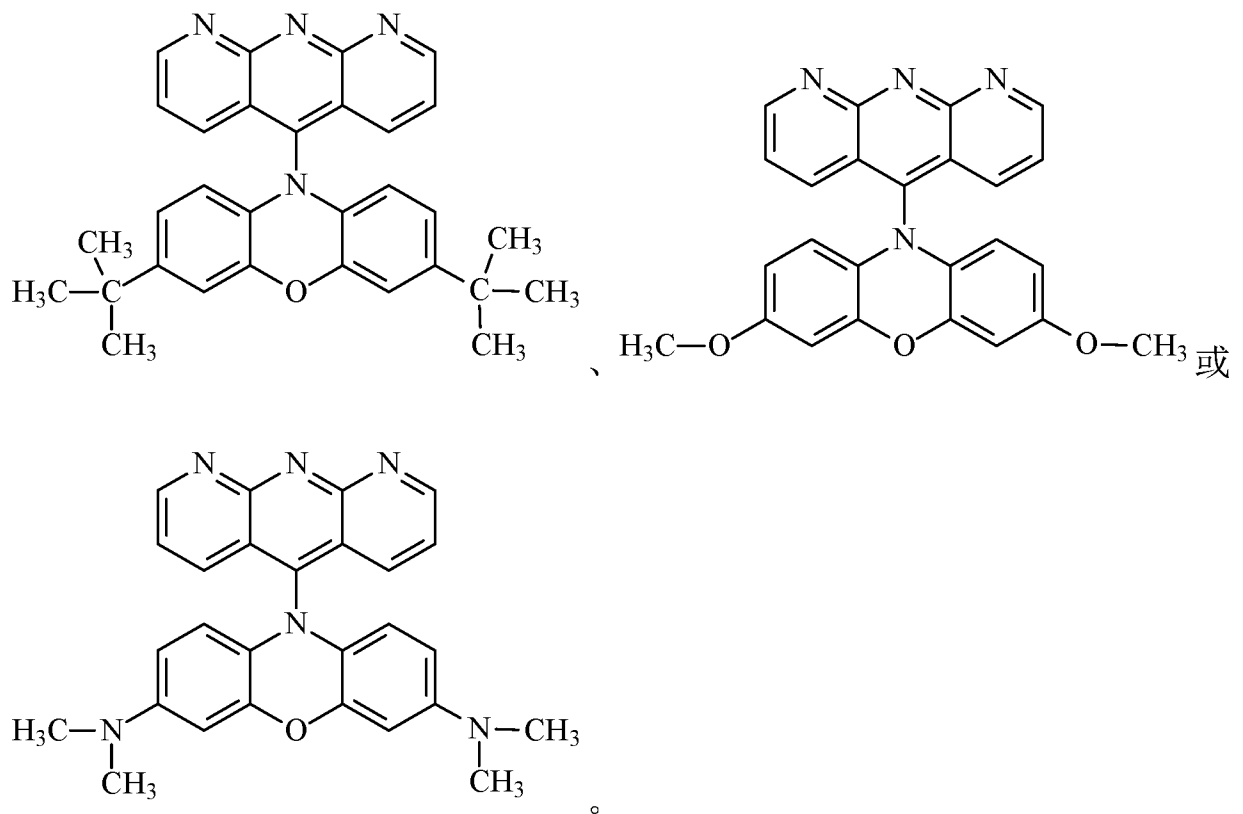
权利要求书

1. 一种红光热活化延迟荧光材料,其中所述红光热活化延迟荧光材料具有如下结构:



其中 X_1 和 X_2 独立选自异丁基、甲氧基或二甲基氨基。

2. 如权利要求 1 所述的红光热活化延迟荧光材料,其中所述红光热活化延迟荧光材料是



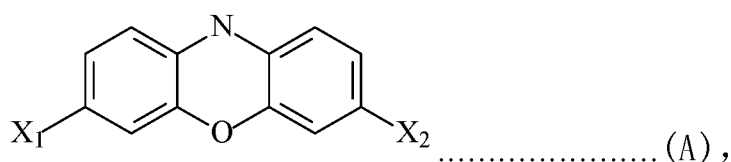
3. 一种有机发光二极管器件,其中所述有机发光二极管器件包含:
一透明基板;

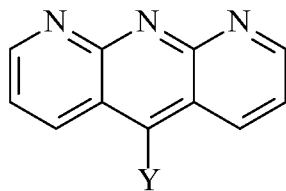
一透明导电层，设置于所述透明基板上；
 一空穴传输层，设置于所述透明导电层上；
 一发光材料层，设置于所述空穴传输层上；
 一电子传输层，设置于所述发光材料层上；以及
 一阴极层，设置于所述电子传输层上，

其中所述发光材料层包含如权利要求 1 所述的红光热活化延迟荧光材料。

4. 如权利要求 3 所述的有机发光二极管器件，其中所述透明导电层的材料为氧化铟锡。
5. 如权利要求 3 所述的有机发光二极管器件，其中所述空穴传输层的材料是聚 3,4-乙撑二氧噻吩：聚苯乙烯磺酸盐。
6. 如权利要求 3 所述的有机发光二极管器件，其中所述电子传输层的材料是 1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯、1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯或 3,3'-[5'-[3-(3-吡啶基)苯基][1,1':3',1''-三联苯]-3,3''-二基]二吡啶。
7. 如权利要求 3 所述的有机发光二极管器件，其中所述发光材料层的厚度为 15 至 20 纳米；所述空穴传输层的厚度为 40 至 50 纳米；以及所述电子传输层的厚度为 30 至 40 纳米以下。
8. 如权利要求 3 所述的有机发光二极管器件，其中所述有机发光二极管器件具有一最高亮度为 1300 至 1800 cd/m^2 以及一最高电流效率为 25 至 35 cd/A 。
9. 一种红光热活化延迟荧光材料的制备方法，其特征在于；所述制备方法包含下列步骤：

在一反应容器中置入一第一反应物及一第二反应物，其中所述第一反应物具有分子结构如下式(A)，所述第二反应物具有分子结构如下式(B)：

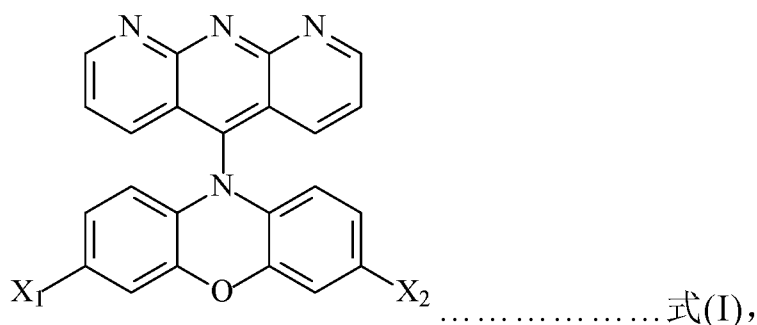




..... (B);

将醋酸铯、三叔丁基磷四氟硼酸盐、叔丁醇钠及甲苯加入所述反应容器；
以及

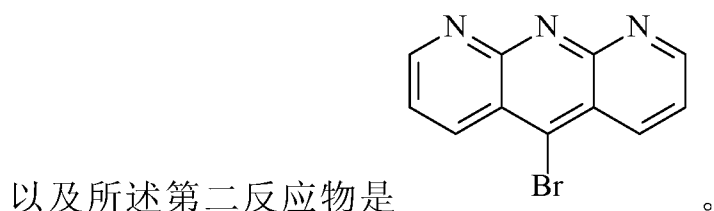
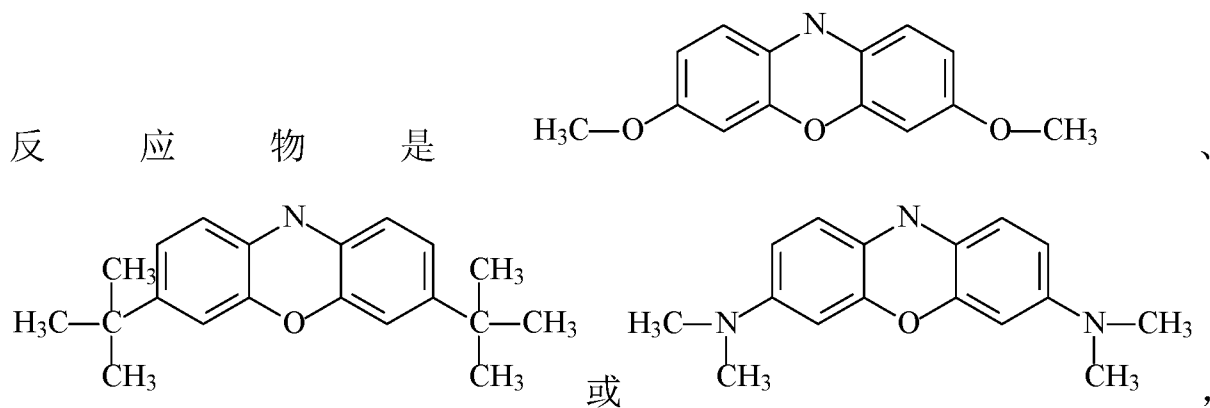
在一惰性气体中加热至 120℃ 以上以进行反应产出一红光热活化延迟荧光材料，所述红光热活化延迟荧光材料具有如下结构式(I)：



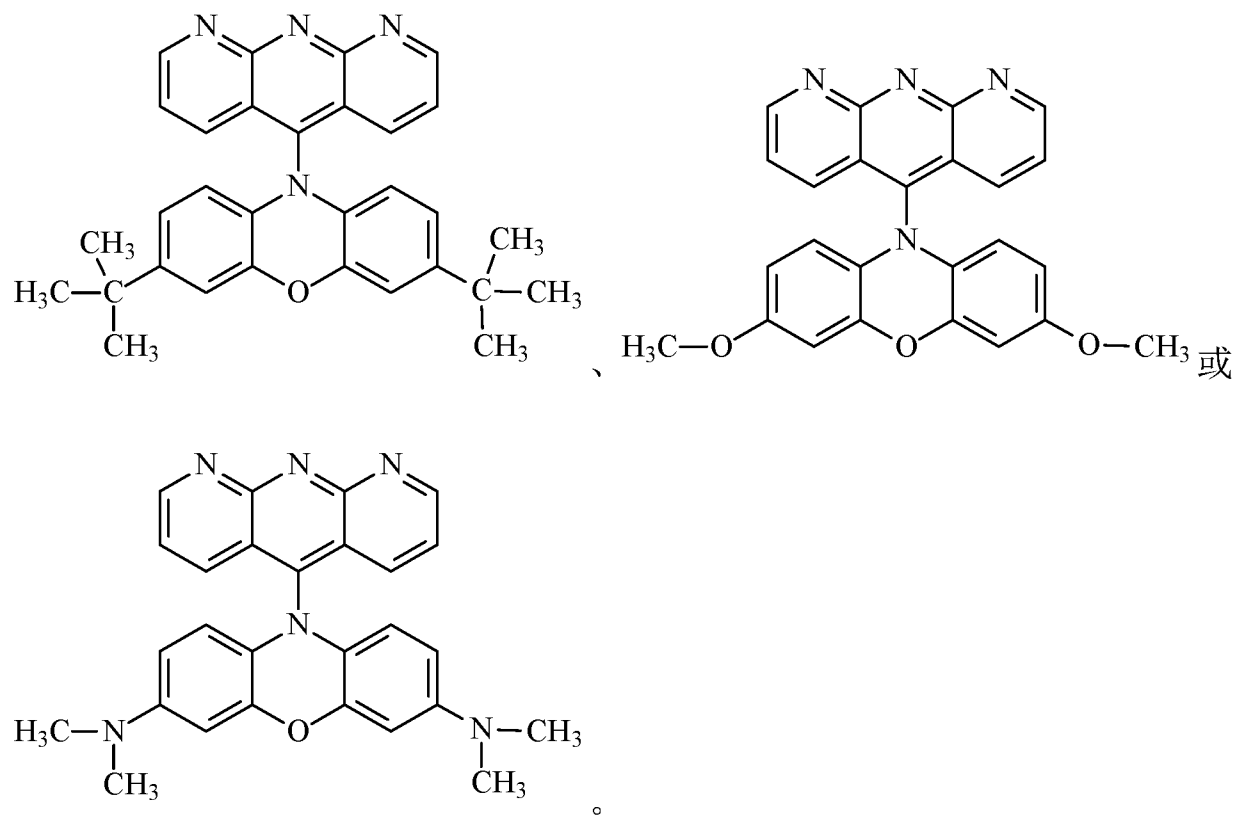
其中 Y 是 F、Cl 或 Br；X₁ 和 X₂ 独立选自异丁基、甲氧基或二甲基氨基。

10. 如权利要求 9 所述的红光热活化延迟荧光材料的制备方法，其中所述惰性气体是氩气。

11. 如权利要求 9 所述的红光热活化延迟荧光材料的制备方法，其中所述第一



12. 如权利要求 9 所述的红光热活化延迟荧光材料的制备方法,其中所述红光热活化延迟荧光材料是



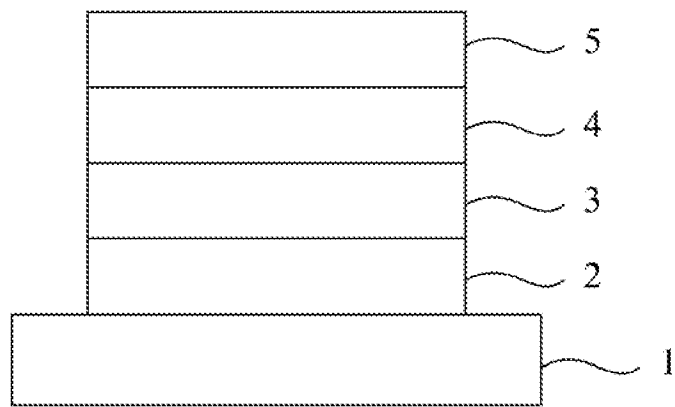


图 1

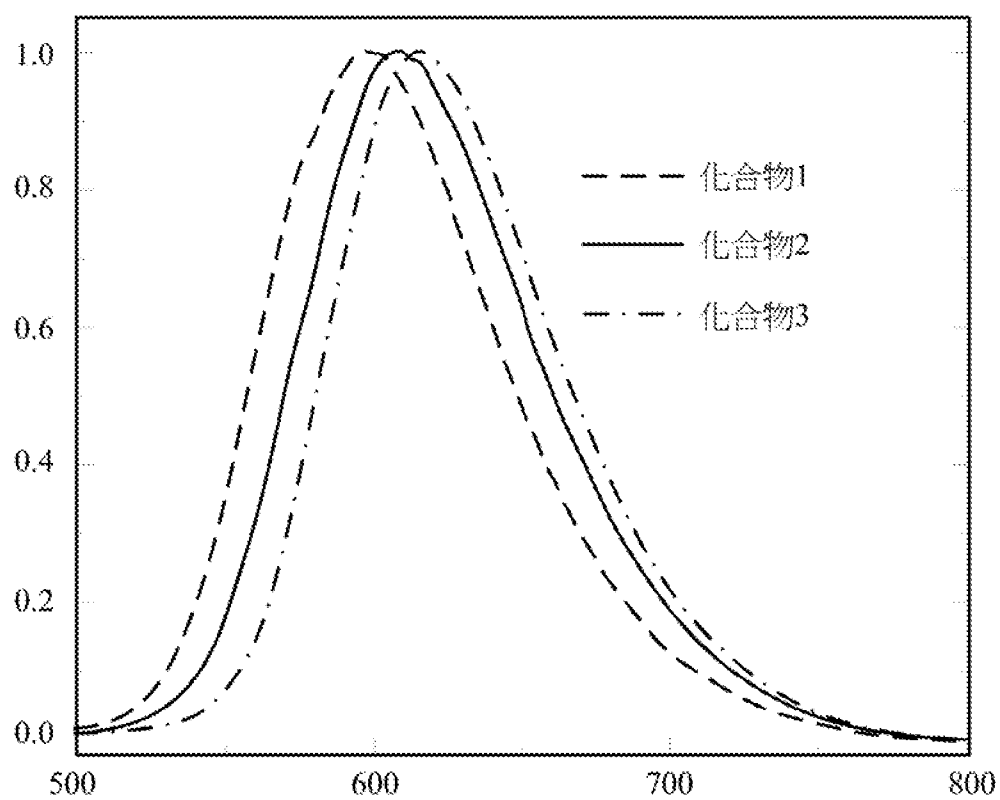


图 2

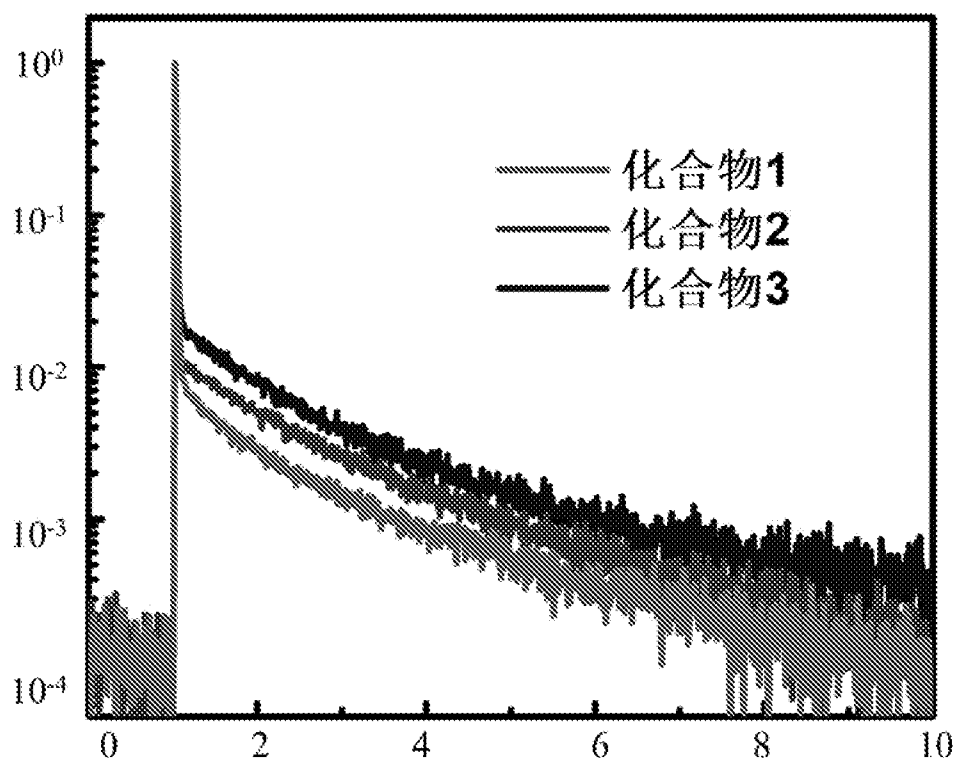


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/075305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 471/14(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)

C07D, 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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 热活化, 热致, 热激活, 延迟, 荧光, 萤光, 磷光, 红光, 红色, 有机发光, OLED, TADF, thermal, activat+, delayed, fluorescence, organic, luminescence

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105503766 A (KUNSHAN GOVISIONOX OPTOELECTRONICS CO., LTD. et al.) 20 April 2016 (2016-04-20) description, paragraphs [0036]-[0066], and figure 1	1-12
A	CN 108203403 A (WUHAN SUNSHINE OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 26 June 2018 (2018-06-26) entire document	1-12
A	CN 108358897 A (SHAANXI NORMAL UNIVERSITY) 03 August 2018 (2018-08-03) entire document	1-12
A	US 2018323394 A1 (CYNORA GMBH) 08 November 2018 (2018-11-08) entire document	1-12



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

09 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 (ISA/
CN)
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/CN2019/075305

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105503766	A	20 April 2016	CN	105503766	B	22 June 2018
CN	108203403	A	26 June 2018	None			
CN	108358897	A	03 August 2018	None			
US	2018323394	A1	08 November 2018	EP	3401971	A1	14 November 2018
				WO	2018206520	A1	15 November 2018
				EP	3401971	B1	27 March 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/075305

A. 主题的分类

C07D 471/14(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)

C07D, 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))

WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI:热活化, 热致, 热激活, 延迟, 荧光, 萤光, 磷光, 红光, 红色, 有机发光, OLED, TADF, thermal, activat+, delayed, fluorescence, organic, luminescence

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	CN 105503766 A (昆山国显光电有限公司 等) 2016年 4月 20日 (2016 - 04 - 20) 说明书第[0036]-[0066]段, 图1	1-12
A	CN 108203403 A (武汉尚赛光电科技有限公司) 2018年 6月 26日 (2018 - 06 - 26) 全文	1-12
A	CN 108358897 A (陕西师范大学) 2018年 8月 3日 (2018 - 08 - 03) 全文	1-12
A	US 2018323394 A1 (CYNORA GMBH) 2018年 11月 8日 (2018 - 11 - 08) 全文	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

2019年 8月 9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

传真号 (86-10)62019451

受权官员

张卉

电话号码 (86-10)53961472

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/075305

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	105503766	A	2016年 4月 20日	CN	105503766	B	2018年 6月 22日
CN	108203403	A	2018年 6月 26日	无			
CN	108358897	A	2018年 8月 3日	无			
US	2018323394	A1	2018年 11月 8日	EP	3401971	A1	2018年 11月 14日
				WO	2018206520	A1	2018年 11月 15日
				EP	3401971	B1	2019年 3月 27日