

(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 11 月 5 日 (05.11.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/220414 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 223/22 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/088078

(22) 国际申请日: 2019 年 5 月 23 日 (23.05.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910355063.1 2019 年 4 月 29 日 (29.04.2019) 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: 王彦杰 (WANG, Yanjie); 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, 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。

(54) Title: THERMALLY ACTIVATED DELAYED FLUORESCENCE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND DISPLAY DEVICE

(54) 发明名称: 热活化延迟荧光材料及其制备方法、显示装置

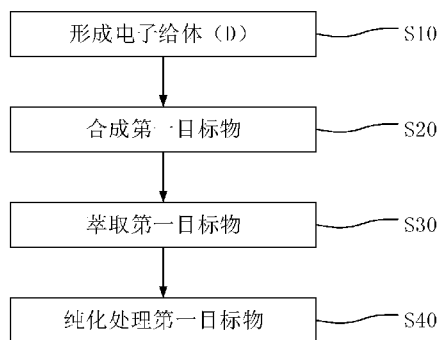


图 1

S10 Form an electron donor (D)
S20 Synthesize a first target product
S30 Extract the first target product
S40 Subject the first target product to a purification treatment

(57) Abstract: Provided are a thermally activated delayed fluorescence material and a preparation method therefor, and a display device. The thermally activated delayed fluorescence material comprises an electron donor and an electron acceptor, wherein the electron donor comprises at least two benzene rings and a seven-membered ring connected between the two benzene rings. The preparation method involves simple processes, easy purification and produces a high yield. A luminescent layer in the display device contains the thermally activated delayed fluorescence material.

(57) 摘要: 提供了一种热活化延迟荧光材料及其制备方法、显示装置, 所述热活化延迟荧光材料中包括电子给体与电子受体。其中, 所述电子给体中包括至少两个苯环以及连接在两个苯环之间的七元环。所述制备方法工艺简单, 纯化容易, 产率高。所述显示装置中的发光层包含所述热活化延迟荧光材料。

(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))。

热活化延迟荧光材料及其制备方法、显示装置

技术领域

本发明涉及有机电致发光材料技术领域，特别是一种热活化延迟荧光材料及其制备方法、显示装置。

背景技术

有机电致发光是利用有机材料在外加电场和电流的激发作用下而实现的一种发光现象。

1963 年美国纽约大学的 Pope 等人就首先以单晶蒽为发光层在 100 V 的驱动电压下观察到了有机电致发光现象，但是由于发光效率低，驱动电压过高等缺陷使得其并未引起广泛的关注。直到 1987 年，由美国柯达公司的 C.W. Tang 等人采用真空蒸镀技术，以芳香二胺为空穴传输层，8-羟基喹啉铝 (Alq₃) 为电子传输层和发光层所制备的新型多层 OLED (Organic Light-Emitting Diode, 有机发光二极管) 结构获得了较高的亮度，较高的外量子效率以及较低的驱动电压，激发了科研工作者对 OLED 研究的极大兴趣，也为其能够实现商业化提供了可能。

近年来，OLED 由于其主动发光、可视角度大、相应速度快、温度适应范围宽、驱动电压低、功耗小、亮度大、生产工艺简单、轻薄、且可以柔性显示等优点，在 OLED 显示和照明领域表现出巨大的应用前景，吸引了科研工作者和公司的关注。在 OLED 中，发光层材料的优劣是 OLED 能否产业化起决定作用。通常的发光层材料由主体和客体发光材料，而发光材料的发光效率和寿命是发光材料好坏的两个重要指标。早期的 OLED 发光材料为传统荧光材料，由于在 OLED 中单重态和三重态的激子比例为 1:3，而传统荧光材料只能利用单重态激子发光，因此传统荧光材料的 OLED 理论内量子效率为 25%。金属配合物磷光材料由于重原子的自旋轨道耦合效应，使得其能够实现单重态激子和三重态激子的 100% 利用率，并且现在也已经用在红光和绿光 OLED 显示上。但是，磷光材料通常要使用重金属铱 (Ir)、铂 (Pt)、锇 (Os) 等贵金属，不仅成本高，而且毒性较大。此外，高效、长寿命的磷光金属配合物材料仍旧是极大的挑战。

2012 年，Adachi 等人提出了“热活化延迟荧光” (Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 机理的纯有机发光分子，通过合理的 D-A 结构分子设计，使得分子具有较小的最低单重态和三重能级差 (ΔE_{ST})，这样三重态激子可以通过反系间窜越 (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，可以实现激子的 100% 的利用率，同时不需要重金属的参与。并且 TADF 材料结构设计丰富，其材料大部分物理性质容易调节，以获得满足要求的高效、长寿命的有机发光材料。

对于 TADF 材料，特别是红光材料，由于含有大平面的受体结构，分子之间的 $\pi-\pi$ 堆积严重，而 $\pi-\pi$ 堆积容易造成材料聚集，导致发光淬灭。通常的解决办法都是通过掺杂的方式来抑制材料的聚集淬灭发光现象，但是一般的分子掺杂后依然存在聚集淬灭现象，并且发光材料的掺杂比例小时，会导致器件的效率降低。

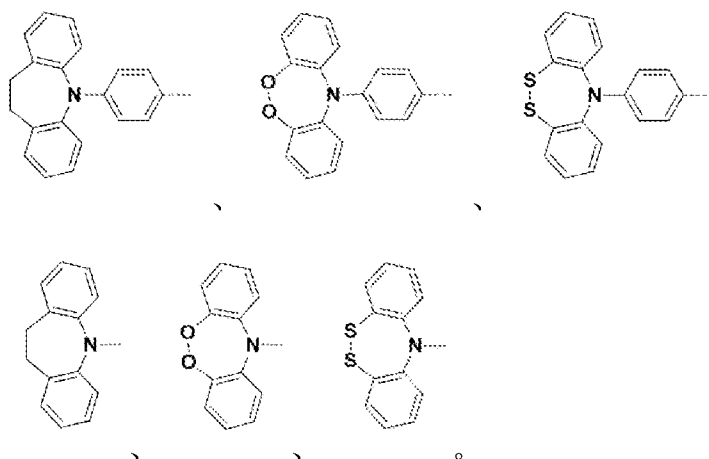
技术问题

本发明的目的是提供一种热活化延迟荧光材料及其制备方法、显示装置，以解决现有技术中热活化延迟荧光材料中分子之间的 $\pi-\pi$ 堆积严重，电子受体和电子给体之间的最高占有分子轨道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) 和最低占有分子轨道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 的重叠程度高，最低单重态和三重能级差过大，从而导致的发光淬灭现象，显示器件的工作效率较低等问题。

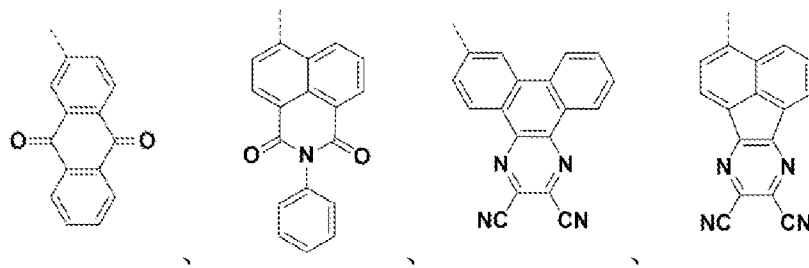
技术方案

为实现上述目的，本发明提供一种热活化延迟荧光材料，所述热活化延迟荧光材料中包括电子给体与电子受体。其中，所述电子给体中包括至少两个苯环以及连接在两个苯环之间的七元环。

进一步地，所述电子给体的分子结构中包括以下结构中的一种：



进一步地，所述电子受体的分子结构中包括以下结构中的一种：



本发明中还提供一种热活化延迟荧光材料的制备方法，包括以下步骤：

合成第一目标物：将电子给体、电子受体以及催化剂置于反应容器中，得到反应液，在氩气环境下充分反应得到混合溶液，所述混合溶液中具有反应生成的目标物。

萃取第一目标物：将所述混合溶液冷却至室温，萃取所述混合溶液中的所述目标物。

纯化处理第一目标物：对所述目标物进行纯化处理，得到所述近红外光热激活延迟荧光材料。

进一步地，所述合成第一目标物步骤中，所述催化剂为甲苯、碳酸钾和四三苯基磷钼。所述电子受体、所述电子给体、所述甲苯和所述碳酸钾一起放置于所述反应容器中，再将所述反应容器放置于氩气环境中，并往所述反应容器中加入所述四三苯基磷钼，得到反应液。

进一步地，所述萃取目标物步骤中包括将反应液中加入二氯甲烷进行萃取，多次萃取后进行干燥，得到所述目标物。

进一步地，所述纯化处理目标物步骤中包括使用淋洗液，通过硅胶柱层析方法进行初次纯化所述目标物，得到所述热活化延迟荧光材料。其中，所述硅胶柱层析方法中的淋洗液为石油醚和二氯甲烷，所述石油醚和所述二氯甲烷的体积比为 1:1。

进一步地，在所述合成第一目标物步骤前还包括形成电子给体步骤。所述形成电子给体步骤包括以下步骤：

合成第二目标物：将第一化合物、第二化合物以及催化剂置于反应容器中，得到反应液，在氩气环境下充分反应得到混合溶液，所述混合溶液中具有反应生成的目标物。

萃取第二目标物：将所述混合溶液冷却至室温，萃取所述混合溶液中的所述目标物。

纯化处理第二目标物：对所述目标物进行纯化处理，得到具有所述电子给体结构的第三化合物。

其中，所述第一化合物的结构中具有至少两个苯环以及连接在两个苯环之间的七元环。所述第二化合物的结构中具有至少一个苯环。

进一步地，所述催化剂为三（二亚苄基丙酮）二钯、三叔丁基膦·四氟硼酸盐、叔丁醇钠和甲苯。

本发明中还提供一种显示装置，所述显示装置包括一基板、一第一电极层、一注入层、一空穴传输层、一发光层、一电子传输层以及一第二电极层。所述第一电极层设于所述基板上。所述注入层设于所述第一电极层上。所述空穴传输层设于所述注入层上。所述发光层设于所述空穴传输层上。所述电子传输层设于所述发光层上。所述第二电极层设于所述电子传输层上。其中，所述发光层包括如上所述的热活化延迟荧光材料。

进一步地，所述注入层的材料为 2, 3, 6, 7, 10, 11-六氰基-1, 4, 5, 8, 9, 12-六氮杂苯并菲。所述空穴传输层的材料为 4, 4'-环己基二[N, N-二(4-甲基苯基)苯胺]。所以电子传输层的材料为 1, 3, 5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯。

有益效果

本发明的优点是：本发明中的一种热活化延迟荧光材料，其分子结构中的两个苯环通过饱和七元环进行连接，能够有效抑制分子间的 $\pi-\pi$ 堆积，从而获得高的光致发光量子效率（PLQY），并且其给电子能力介于二苯胺和吡啶之间，能够有效减低电子受体和电子给体之间的 HOMO 和 LUMO 的重叠程度，获得最低单重态和三重能级差较小的热活化延迟荧光材料，从而大大减少了发光淬灭现象，提高了显示器件的工作效率。

本发明中一种热活化延迟荧光材料制备方法，其工艺简单，纯化容易，产率高。

本发明中一种显示装置，其发光层包含所述热活化延迟荧光材料，使发光层的荧光效率更高，稳定性更好，从而也提高了显示装置的发光效率以及使用寿命。

附图说明

图 1 为本发明实施例中热活化延迟荧光材料的制备流程；

图 2 为本发明实施例中形成电子给体步骤的制备流程；

图 3 为本发明实施例中热活化延迟荧光材料的荧光发射光谱；

图 4 为本发明实施例中显示装置的层状结构图。

图中部件表示如下：

显示装置	100;		
基板	101;	第一电极层	102;
注入层	103;	空穴传输层	104;
发光层	105;	电子传输层	106;
第二电极层	107。		

本发明的实施方式

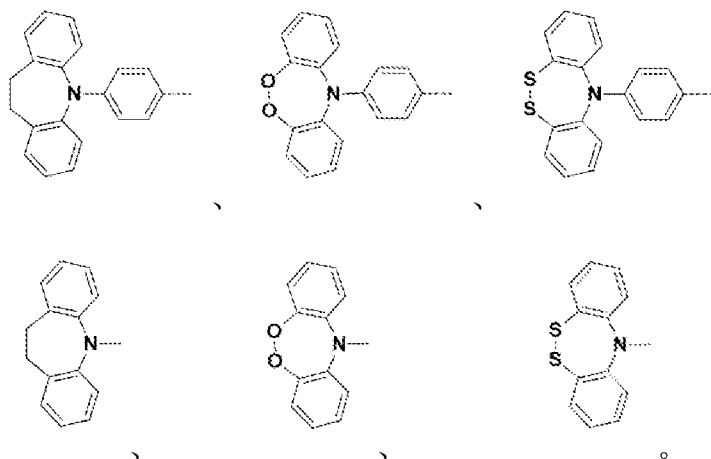
以下结合说明书附图详细说明本发明的优选实施例，以向本领域中的技术人员完整介绍本发明的技术内容，以举例证明本发明可以实施，使得本发明公开的技术内容更加清楚，使得本领域的技术人员更容易理解如何实施本发明。然而本发明可以通过许多不同形式的实施例来得以体现，本发明的保护范围并非仅限于文中提到的实施例，下文实施例的说明并非用来限制本发明的范围。

本发明的说明书和权利要求书以及上述附图中的术语“第一”、“第二”、“第三”等（如果存在）是用于区别类似的对象，而不必用于描述特定的顺序或先后次序。应当理解，这样描述的对象在适当情况下可以互换。

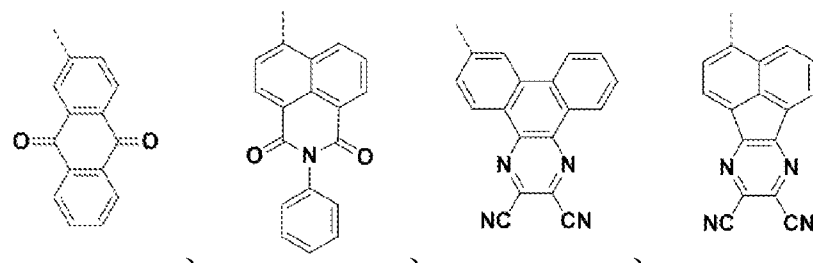
本发明说明书中使用的术语仅用来描述特定实施方式，而并不意图显示本发明的概念。除非上下文中有明确不同的意义，否则，以单数形式使用的表达涵盖复数形式的表达。在本发明说明书中，应理解，诸如“包括”、“具有”以及“含有”等术语意图说明存在本发明说明书中揭示的特征、数字、步骤、动作或其组合的可能性，而并不意图排除可存在或可添加一个或多个其他特征、数字、步骤、动作或其组合的可能性。

上下文有明确的相反提示，否则本文中所述的所有方法的步骤都可以按任何适当次序加以执行。本发明的改变并不限于描述的步骤顺序。除非另外主张，否则使用本文中所提供的任何以及所有实例或示例性语言（例如，“例如”）都仅仅为了更好地说明本发明的概念，而并非对本发明的概念的范围加以限制。在不脱离精神和范围的情况下，所属领域的技术人员将易于明白多种修改和适应。

本发明实施例中提供的热活化延迟荧光材料的分子结构为电子给体（D）和电子受体（A）反应生成的 D-A 结构。其中，所述电子给体（D）的分子结构中包括至少两个苯环以及连接在两个苯环之间的七元环，其分子结构中包括以下结构中的一种：

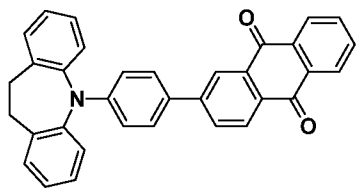


所述电子受体 (A) 的分子结构中包括以下结构中的一种：



通过以上包括以上所述结构的电子给体 (D) 和电子受体 (A) 的排列组合，一共能够组合出 24 种 D-A 结构的热活化延迟荧光材料，所述热活化延迟荧光材料作为发光客体应用于有机电致发光器件中，能够制备出更加高效率高性能的有机电致发光器件。

本发明实施例中还提供一种热活化延迟荧光材料的制备方法。在本实施例中，具有所述电子给体 (D) 的化合物为 5-(4-溴代苯基)-5H-二苯并[b, f]环己亚胺，具有所述电子受体 (A) 的化合物为 2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-1,3,2-二氧代硼戊环-2-基)-蒽醌，所述制备方法制备的目标热活化延迟荧光材料的分子结构式为：



此分子结构的热活化延迟荧光材料为上述 24 种 D-A 结构的热活化延迟荧光材料中一种。其制备流程如图 1 所示，具体制备步骤如下：

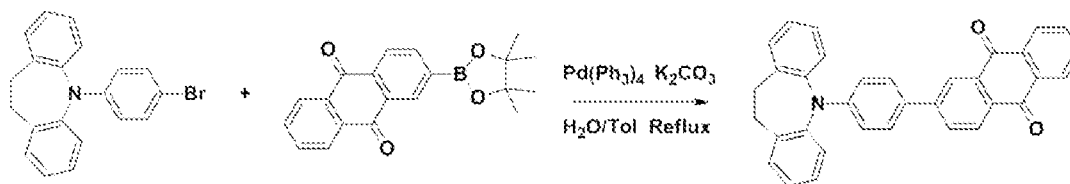
步骤 S10) 形成电子给体 (D): 通过第一化合物亚氨基二苄和第二化合物对溴碘苯在催化剂的作用下反应合成具有电子给体 (D) 的化合物 5-(4-溴代苯基)-5H-二苯并[b, f] 环己亚胺。

步骤 S20) 合成第一目标物: 在 250 mL 的三口瓶中, 加入 5-(4-溴代苯基)-5H-二苯并[b, f] 环己亚胺 (3.49g, 10mmol)、2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-1,3,2-二氧化硼戊环-2-基)-蒽醌 (3.34g, 10mmol)、50mL 的甲苯和 20mL 的 2.5M 碳酸钾水溶液, 并使用氩气进行抽换气。然后加入四三苯基磷钯 (0.72g, 0.6mmol), 反应液在氩气的环境下充分反应得到混合溶液, 所述混合溶液中具有反应生成的第一目标物。

步骤 S30) 萃取第一目标物: 将混合溶液冷却至室温后, 使用二氯甲烷萃取三次, 并水洗三次, 然后将三次萃取后所得的萃取物使用无水硫酸钠进行干燥过滤并旋干, 得到第一目标物。

步骤 S40) 纯化处理第一目标物: 使用 200-300 目的硅胶柱层析, 并用石油醚和二氯甲烷(体积比为 1:1)作为淋洗剂, 对产物进行分离纯化, 最后得到 4.05g 热活化延迟荧光材料, 产率 85%。

其制备流程如式 1 所示:



式 1

在本实施例中, 使用到的具有所述电子给体 (D) 的化合物为 5-(4-溴代苯基)-5H-二苯并[b, f] 环己亚胺, 具有电子受体 (A) 的化合物为 2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-1,3,2-二氧化硼戊环-2-基)-蒽醌, 但并不仅限于这两种化合物, 在本发明的其他实施例中, 还可以为其他化合物, 但制备方法基本相同, 在此不一一列举。

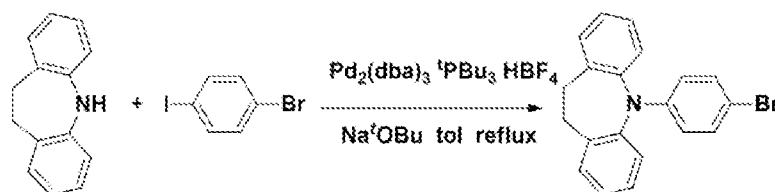
所述形成电子给体 (D) 步骤通过所述第一化合物和所述第二化合物在催化剂的作用下反应合成具有电子给体 (D) 的化合物, 所述形成电子给体步骤的制备流程如图 2 所示, 具体制备步骤如下:

步骤 S11) 合成第二目标物: 在 100 mL 的施兰克 (schlenk) 瓶中, 加入亚氨基二苳 (1.95g, 10mmol)、对溴碘苯 (4.24g, 10mmol)、三(二亚苳基丙酮)二钯 (0.18g, 0.2mmol)、三叔丁基膦·四氟硼酸盐 (0.23g, 0.8mmol) 和叔丁醇钠 (2.40g, 25mmol), 然后使用氩气进行抽换气, 并加入 40mL 无水无氧的甲苯, 反应液在氩气的环境下充分反应得到混合溶液, 所述混合溶液中具有反应生成的第二目标物。

步骤 S12) 萃取第二目标物: 将混合溶液冷却至室温后, 使用二氯甲烷萃取三次, 并水洗三次, 然后将三次萃取后所得的萃取物使用无水硫酸钠进行干燥过滤并浓缩, 得到第二目标物。

步骤 S13) 纯化处理第二目标物: 使用 200-300 目的硅胶柱层析, 并用石油醚和二氯甲烷 (体积比为 1:1) 作为淋洗剂, 对产物进行分离纯化, 得到 3.22g 具有所述电子给体 (D) 的化合物 5-(4-溴代苯基)-5H-二苳并[b, f] 环己亚胺, 产率 92%。

其制备流程式如式 2 所示:



式 2

在本实施例中, 所述第一化合物为亚氨基二苳, 所述第二化合物为对溴碘苯, 但并不仅限于这两种化合物, 在本发明的其他实施例中, 可以根据所需调整为其其他化合物, 但制备方法基本相同, 在此不一一列举。

本发明实施例中所制得热活化延迟荧光材料的荧光发射光谱如图 3 所示。其基于 B3LYP 理论所计算出的光致发光峰 (PL Peak)、最低单重态 (S_1)、最低三重态能级 (T_1)、最低单重态和三重能级差 (ΔE_{ST}) 以及光致发光量子效率 (PLQY) 如表 1 所示:

PL Peak-溶液 (nm)	PL Peak-晶体 (nm)	S_1 (eV)	T_1 (eV)	ΔE_{ST} (eV)	PLQY-溶液 (%)	PLQY-晶体 (%)
586	627	2.25	2.12	0.13	91	76

表 1

本发明实施例中所提供的一种热活化延迟荧光材料，其分子结构中的两个苯环通过饱和七元环进行连接，能够有效抑制分子间的 $\pi-\pi$ 堆积，从而获得高的光致发光量子效率 (PLQY)，并且其给电子能力介于二苯胺和吡啶之间，能够有效减低电子受体和电子给体之间的 HOMO 和 LUMO 的重叠程度，获得最低单重态和三重能级差较小的热活化延迟荧光材料，从而大大减少了发光淬灭现象，提高了显示器件的工作效率。

本发明实施例中所提供的一种热活化延迟荧光材料制备方法，其工艺简单，纯化容易，产率高。

本发明实施例中还提供一种显示装置，如图 4 所示，所述显示装置中包括一基板 101、一第一电极层 102、一注入层 103、一空穴传输层 104、一发光层 105、一电子传输层 106 以及一第二电极层 107。

所述基板 101 为玻璃基板，用于保护显示装置 100 的整体结构。所述第一电极层 102 设于基板 101 上，其为氧化铟锡透明导电玻璃，用于传输电流。所述注入层 103 设于所述第一电极层 102 上，其材料为 2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲 (HATCH)，用于将空穴能所述从所述第一电极层 102 有效地注入到器件中。所述空穴传输层 104 设于所述注入层 103 上，其材料为 4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺] (TAPC)，用于将从电极注入的空穴传输至所述发光层 105。所述发光层 105 设于所述空穴传输层 104 上，其材料中包含所述热活化延迟荧光材料，其将电能转化为光能，从而为显示装置 100 提供光源。所述电子传输层 106 设于所述发光层 105 上，其材料为 1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯 (Tm3PyPB)，用于将从电极注入的电子传输至所述发光层 105。所述第二电极层 107 设于所述电子传输层 106 上，其材料为氟化锂或铝。

当元件受到直流电所衍生的顺向偏压时，外加之电压能量将驱动电子与空穴分别由所述空穴传输层 103 和所述电子传输层 105 注入所述发光层 104，并在所述发光层 104 中相遇、结合，即形成所谓的电子-空穴复合。而当化学分子受到外来能量激发后，若电子自旋和基态电子成对，则为单重态，其所释放的光为所谓的荧光。反之，若激发态电子和基态电子自旋不成对且平行，则称为三重态，其所释放的光为所谓的磷光。

为了更好的说明本发明中的热活化延迟荧光材料的性能，对包含所述热活化延迟荧光材料的最终产物显示装置 100 进行了性能测试。本次测试主要检测了最高亮度、电致发光峰（EL Peak）以及最大外量子效率，具体数据如表 2 所示。

最高亮度 (cd/m ²)	EL peak (nm)	最大外量子效率 (%)
3395	613	22

表 2

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

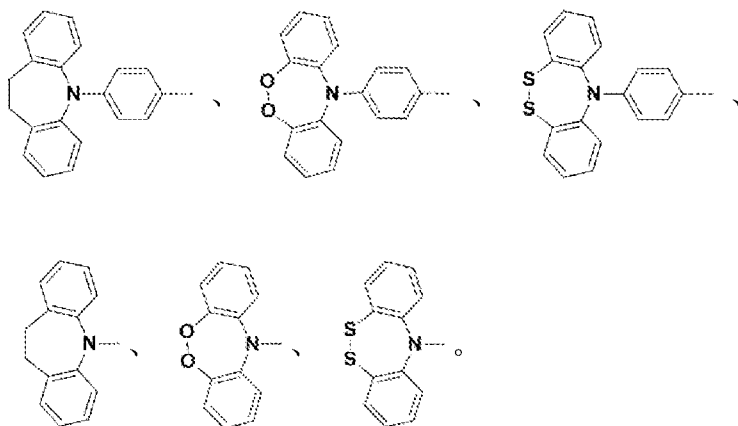
由表 2 可知，本发明的近红外光热激活延迟荧光材料具有优良的发光性能，由其制作的发光层 105 荧光效率更高，稳定性更好，从而也提高了显示装置 100 的发光效率以及使用寿命。

本发明实施例中所提供的一种显示装置，所述显示装置的发光层中包含所述热活化延迟荧光材料，使发光层的荧光效率更高，稳定性更好，从而也提高了显示装置的发光效率以及使用寿命。

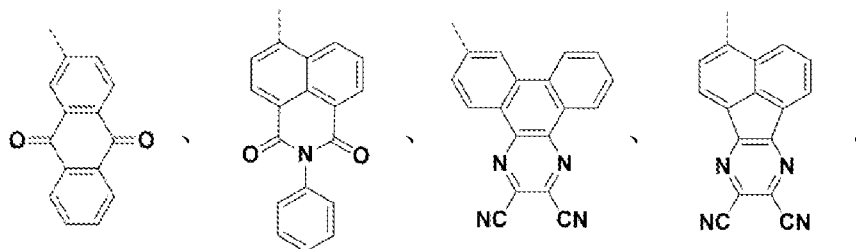
虽然在本文中参照了特定的实施方式来描述本发明，但是应该理解的是，这些实施例仅仅是本发明的原理和应用的示例。因此应该理解的是，可以对示例性的实施例进行许多修改，并且可以设计出其他的布置，只要不偏离所附权利要求所限定的本发明的精神和范围。应该理解的是，可以通过不同于原始权利要求所描述的方式来结合不同的从属权利要求和本文中所述的特征。还可以理解的是，结合单独实施例所描述的特征可以使用在其他所述实施例中。

权利要求书

1. 一种热活化延迟荧光材料，其中，所述热活化延迟荧光材料中包括电子给体与电子受体；其中，所述电子给体中包括至少两个苯环以及连接在两个苯环之间的七元环。
2. 如权利要求 1 所述的热活化延迟荧光材料，其中，所述电子给体的分子结构中包括以下结构中的一种：



3. 如权利要求 1 所述的热活化延迟荧光材料，其中，所述电子受体的分子结构中包括以下结构中的一种：



4. 一种热活化延迟荧光材料的制备方法，其包括以下步骤：

合成第一目标物：

将电子给体、电子受体以及催化剂置于反应容器中，得到反应液，在氩气环境下充分反应得到混合溶液，所述混合溶液中具有反应生成的目标物；

萃取第一目标物：

将所述混合溶液冷却至室温，在反应液中加入二氯甲烷进行萃取，得到所述目标物；

纯化处理第一目标物：

使用淋洗液，通过硅胶柱层析方法纯化所述目标物，得到所述热活化延迟荧光材料。

5. 如权利要求 4 所述的热活化延迟荧光材料的制备方法，其中，
所述合成第一目标物步骤中：所述催化剂为甲苯、碳酸钾和四三苯基磷钯；
所述电子给体、所述电子受体、所述甲苯和所述碳酸钾一起放置于所述反应容器中，再将所述反应容器放置于氩气环境中，并往所述反应容器中加入所述四三苯基磷钯，得到反应液。
6. 如权利要求 4 所述的热活化延迟荧光材料的制备方法，其中，
所述纯化处理目标物步骤中，所述硅胶柱层析方法中的淋洗液为石油醚和二氯甲烷，所述石油醚和所述二氯甲烷的体积比为 1:1。
7. 如权利要求 4 所述的热活化延迟荧光材料的制备方法，其中，
在所述合成第一目标物步骤前还包括形成电子给体步骤，
所述形成电子给体步骤包括以下步骤：
合成第二目标物：
将第一化合物、第二化合物以及催化剂置于反应容器中，得到反应液，在氩气环境下充分反应得到混合溶液，所述混合溶液中具有反应生成的目标物；
萃取第二目标物：
将所述混合溶液冷却至室温，萃取所述混合溶液中的所述目标物；
纯化处理第二目标物：
对所述目标物进行纯化处理，得到具有所述电子给体结构的第三化合物；
其中，所述第一化合物的结构中具有至少两个苯环以及连接在两个苯环之间的七元环；所述第二化合物的结构中具有至少一个苯环。
8. 如权利要求 5 所述的热活化延迟荧光材料的制备方法，其中，
所述催化剂为三（二亚苄基丙酮）二钯、三叔丁基膦·四氟硼酸盐、叔丁醇钠和甲苯。
9. 一种显示装置，其包括：
一基板；
一第一电极层，设于所述基板上；
一注入层，设于所述第一电极层上；

一空穴传输层，设于所述注入层上；

一发光层，设于所述空穴传输层上；

一电子传输层，设于所述发光层上；

一第二电极层，设于所述电子传输层上；

其中，所述发光层包含如权利要求 1 所述的热活化延迟荧光材料。

10. 如权利要求 9 所述的显示装置，其中，

所述注入层的材料为 2, 3, 6, 7, 10, 11-六氰基-1, 4, 5, 8, 9, 12-六氮杂苯并菲；

所述空穴传输层的材料为 4, 4'-环己基二[N, N-二(4-甲基苯基)苯胺]；

所以电子传输层的材料为 1, 3, 5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯。

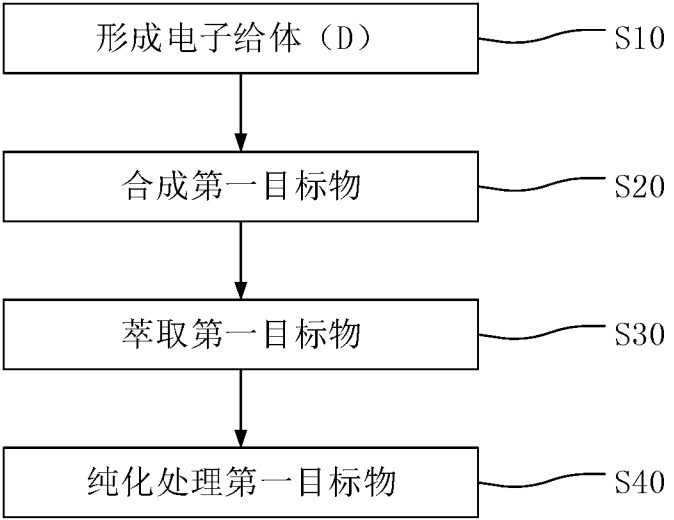


图 1

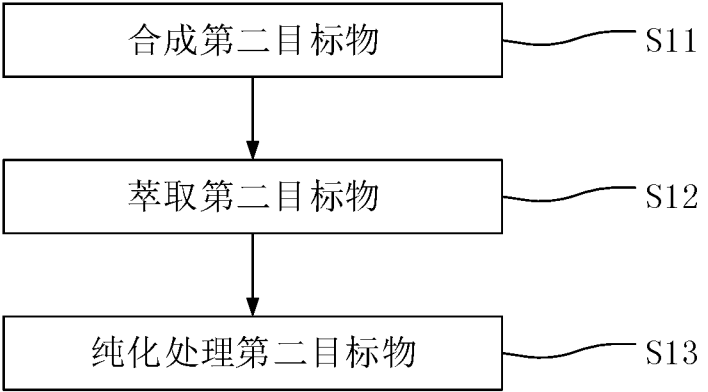


图 2

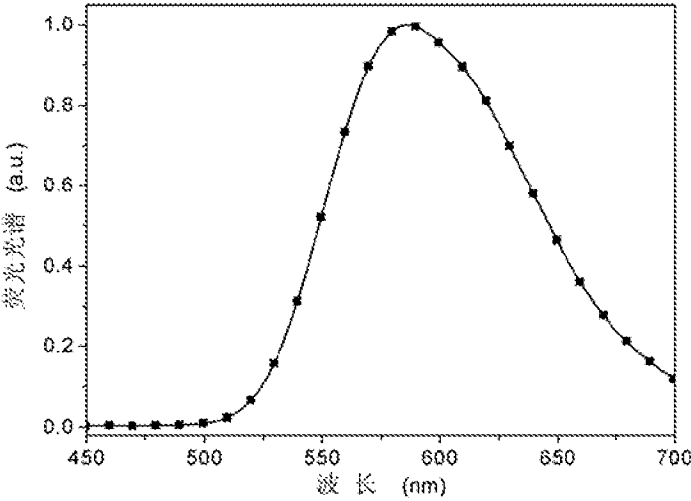


图 3

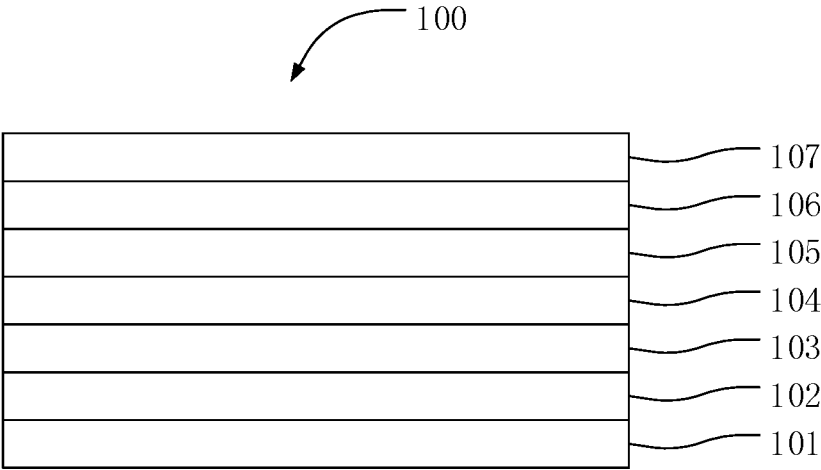


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/088078

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 223/22(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D; C09K; H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, EPODOC, WPI, STN: 武汉华星, 二苯并, 吡啶, 延迟荧光, 电子给体, 电子受体, dibenzo, azepin+, donor, acceptor, TADF, 结构检索, structural search

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 106883218 A (JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 June 2017 (2017-06-23) see claims 1-10, device embodiments 1-12, and figure 1	1, 2, 4-10
X	CN 107602542 A (JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD.) 19 January 2018 (2018-01-19) see description, paragraphs [0008]-[0039], device embodiments 11-16, and figure 1	1, 2, 4-10
X	JP 2017054972 A (KONICA MINOLTA INC.) 16 March 2017 (2017-03-16) see claims 1-12, description, paragraphs [0013], [0037] and [0072]-[0080], and embodiments 1-4	1, 2, 4-10
X	CN 107056820 A (VALIANT CORPORATION LIMITID) 18 August 2017 (2017-08-18) see claims 1-7, embodiments 34 and 35, and figure 1	1, 3-10
X	CN 109293661 A (WUHAN CHINA STAR OPTOELECTRONICS SEMICONDUCTOR DISPLAY TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 February 2019 (2019-02-01) see claims 1-10, and embodiments 1-3	4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 2020

Date of mailing of the international search report

31 January 2020

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

International application No.

PCT/CN2019/088078

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KUKHTA, N. A. et al. "Importance of Chromophore Rigidity on the Efficiency of Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters" <i>J. Phys. Chem. C</i> , Vol. 122, No. 50, 07 December 2018 (2018-12-07), ISSN: 1932-7447, pp. 28564-28575	1, 2, 4-10
X	PASHAZADEH, R. et al. "An Iminodibenzyl-quinoxaline-iminodibenzyl Scaffold as a Mechanochromic and Dual Emitter: Donor and Bridge Effects on Optical Properties" <i>Chem. Commun.</i> , Vol. 54, No. 98, 23 November 2018 (2018-11-23), ISSN: 1359-7345, pp. 13857-13860	1, 2, 4-10
X	WANG, C. et al. "Performance Improvement of Dye-sensitizing Solar Cell by Semi-rigid Triarylamine-based Donors" <i>Dyes and Pigments</i> , Vol. 94, No. 1, 17 November 2011 (2011-11-17), ISSN: 0143-7208, pp. 40-48	1, 2, 4-8
X	CN 101516856 A (CIBA SC. HOLDING AG) 26 August 2009 (2009-08-26) see claims 1-10, and embodiments 11 and 12	1, 2, 4-8
X	JP H08179527 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 12 July 1996 (1996-07-12) see table 69	1, 3-8
E	CN 110015968 A (WUHAN CHINA STAR OPTOELECTRONICS SEMICONDUCTOR DISPLAY TECHNOLOGY CO., LTD.) 16 July 2019 (2019-07-16) see embodiment 1	4-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/088078

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106883218	A	23 June 2017	None			
CN	107602542	A	19 January 2018	None			
JP	2017054972	A	16 March 2017	None			
CN	107056820	A	18 August 2017	None			
CN	109293661	A	01 February 2019	None			
CN	101516856	A	26 August 2009	US	2018258053	A1	13 September 2018
				EP	2081912	A1	29 July 2009
				US	2010039024	A1	18 February 2010
				JP	2010505241	A	18 February 2010
				JP	5722541	B2	20 May 2015
				WO	2008031743	A1	20 March 2008
				CN	102977032	A	20 March 2013
				CN	101516856	B	02 January 2013
				CN	102977032	B	11 January 2017
				EP	2081912	B1	30 March 2016
				KR	20090058564	A	09 June 2009
				KR	101556098	B1	01 October 2015
				TW	200825152	A	16 June 2008
JP	08179527	A	12 July 1996	JP	H08179527	A	12 July 1996
CN	110015968	A	16 July 2019	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/088078

A. 主题的分类 C07D 223/22(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07D; C09K; H01L 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNPAT, CNKI, EPDOC, WPI, STN: 武汉华星, 二苯并, 吡啶, 延迟荧光, 电子给体, 电子受体, dibenzo, azepin+, donor, acceptor, TADF, 结构检索																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 106883218 A (江苏三月光电科技有限公司) 2017年 6月 23日 (2017 - 06 - 23) 参见权利要求1-10、器件实施例1-12、图1</td> <td>1-2, 4-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 107602542 A (江苏三月光电科技有限公司) 2018年 1月 19日 (2018 - 01 - 19) 参见说明书第8-39段、器件实施例11-16、图1</td> <td>1-2, 4-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2017054972 A (KONICA MINOLTA INC.) 2017年 3月 16日 (2017 - 03 - 16) 参见权利要求1-12、说明书第13, 37, 72-80段、实施例1-4</td> <td>1-2, 4-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 107056820 A (中节能万润股份有限公司) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 参见权利要求1-7、实施例34-35、图1</td> <td>1, 3-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 109293661 A (武汉华星光电半导体显示技术有限公司) 2019年 2月 1日 (2019 - 02 - 01) 参见权利要求1-10、实施例1-3</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>KUKHTA, N. A. et al. "Importance of Chromophore Rigidity on the Efficiency of Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters" J. Phys. Chem. C, 第122卷, 第50期, 2018年 12月 7日 (2018 - 12 - 07), ISSN: 1932-7447, 第28564-28575页</td> <td>1-2, 4-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 106883218 A (江苏三月光电科技有限公司) 2017年 6月 23日 (2017 - 06 - 23) 参见权利要求1-10、器件实施例1-12、图1	1-2, 4-10	X	CN 107602542 A (江苏三月光电科技有限公司) 2018年 1月 19日 (2018 - 01 - 19) 参见说明书第8-39段、器件实施例11-16、图1	1-2, 4-10	X	JP 2017054972 A (KONICA MINOLTA INC.) 2017年 3月 16日 (2017 - 03 - 16) 参见权利要求1-12、说明书第13, 37, 72-80段、实施例1-4	1-2, 4-10	X	CN 107056820 A (中节能万润股份有限公司) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 参见权利要求1-7、实施例34-35、图1	1, 3-10	X	CN 109293661 A (武汉华星光电半导体显示技术有限公司) 2019年 2月 1日 (2019 - 02 - 01) 参见权利要求1-10、实施例1-3	4	X	KUKHTA, N. A. et al. "Importance of Chromophore Rigidity on the Efficiency of Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters" J. Phys. Chem. C, 第122卷, 第50期, 2018年 12月 7日 (2018 - 12 - 07), ISSN: 1932-7447, 第28564-28575页	1-2, 4-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	CN 106883218 A (江苏三月光电科技有限公司) 2017年 6月 23日 (2017 - 06 - 23) 参见权利要求1-10、器件实施例1-12、图1	1-2, 4-10																					
X	CN 107602542 A (江苏三月光电科技有限公司) 2018年 1月 19日 (2018 - 01 - 19) 参见说明书第8-39段、器件实施例11-16、图1	1-2, 4-10																					
X	JP 2017054972 A (KONICA MINOLTA INC.) 2017年 3月 16日 (2017 - 03 - 16) 参见权利要求1-12、说明书第13, 37, 72-80段、实施例1-4	1-2, 4-10																					
X	CN 107056820 A (中节能万润股份有限公司) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 参见权利要求1-7、实施例34-35、图1	1, 3-10																					
X	CN 109293661 A (武汉华星光电半导体显示技术有限公司) 2019年 2月 1日 (2019 - 02 - 01) 参见权利要求1-10、实施例1-3	4																					
X	KUKHTA, N. A. et al. "Importance of Chromophore Rigidity on the Efficiency of Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters" J. Phys. Chem. C, 第122卷, 第50期, 2018年 12月 7日 (2018 - 12 - 07), ISSN: 1932-7447, 第28564-28575页	1-2, 4-10																					
☒ 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 2020年 1月 13日		国际检索报告邮寄日期 2020年 1月 31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		授权官员 孙丽丽 电话号码 86-(10)-53962159																					

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	PASHAZADEH, R. et al. "An iminodibenzyl-quinoxaline-iminodibenzyl scaffold as a mechanochromic and dual emitter: donor and bridge effects on optical properties" Chem. Commun., 第54卷, 第98期, 2018年 11月 23日 (2018 - 11 - 23), ISSN: 1359-7345, 第13857-13860页	1-2, 4-10
X	WANG, C. et al. "Performance improvement of dye-sensitizing solar cell by semi-rigid triarylamine-based donors" Dyes and Pigments, 第94卷, 第1期, 2011年 11月 17日 (2011 - 11 - 17), ISSN: 0143-7208, 第40-48页	1-2, 4-8
X	CN 101516856 A (西巴控股有限公司) 2009年 8月 26日 (2009 - 08 - 26) 参见权利要求1-10、实施例11-12	1-2, 4-8
X	JP H08179527 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 1996年 7月 12日 (1996 - 07 - 12) 参见表69	1, 3-8
E	CN 110015968 A (武汉华星光电半导体显示技术有限公司) 2019年 7月 16日 (2019 - 07 - 16) 参见实施例1	4-6

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/088078

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	106883218	A	2017年 6月 23日	无			
CN	107602542	A	2018年 1月 19日	无			
JP	2017054972	A	2017年 3月 16日	无			
CN	107056820	A	2017年 8月 18日	无			
CN	109293661	A	2019年 2月 1日	无			
CN	101516856	A	2009年 8月 26日	US	2018258053	A1	2018年 9月 13日
				EP	2081912	A1	2009年 7月 29日
				US	2010039024	A1	2010年 2月 18日
				JP	2010505241	A	2010年 2月 18日
				JP	5722541	B2	2015年 5月 20日
				WO	2008031743	A1	2008年 3月 20日
				CN	102977032	A	2013年 3月 20日
				CN	101516856	B	2013年 1月 2日
				CN	102977032	B	2017年 1月 11日
				EP	2081912	B1	2016年 3月 30日
				KR	20090058564	A	2009年 6月 9日
				KR	101556098	B1	2015年 10月 1日
				TW	200825152	A	2008年 6月 16日
JP	08179527	A	1996年 7月 12日	JP	H08179527	A	1996年 7月 12日
CN	110015968	A	2019年 7月 16日	无			