

(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
2019年5月9日 (09.05.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/085683 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07D 405/10 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/107221
- (22) 国际申请日: 2018年9月25日 (25.09.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201711081106.9 2017年11月2日 (02.11.2017) CN
- (71) 申请人: 江苏三月光电科技有限公司(JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市新吴区新洲路210号李茹茹, Jiangsu 214112 (CN).
- (72) 发明人: 陈海峰(CHEN, Haifeng); 中国江苏省无锡市新吴区新洲路210号, Jiangsu 214112 (CN)。李崇(LI, Chong); 中国江苏省无锡市新吴区新洲路210号, Jiangsu 214112 (CN)。张兆超(ZHANG, Zhaochao); 中国江苏省无锡市新吴区新洲路210号, Jiangsu 214112 (CN)。张小庆(ZHANG, Xiaoqing); 中国江苏省无锡市新吴区新洲路210号, Jiangsu 214112 (CN)。唐丹丹(TANG, Dandan); 中国江苏省无锡市新吴区新洲路210号, Jiangsu 214112 (CN)。
- (74) 代理人: 无锡华源专利商标事务所(普通合伙)(WUXI HUAYUAN PATENT AND TRADEMARK AGENCY (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国江苏省无锡市梁溪区

(54) **Title:** ANTHRONE-CONTAINING AND NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLIC COMPOUND AND APPLICATIONS THEREOF IN OLEDs

(54) 发明名称: 一种含有蒽酮和含氮杂环的化合物及其在OLED上的应用

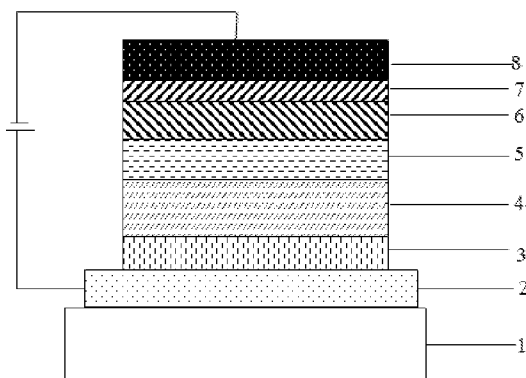


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention are an anthrone-containing and nitrogen-containing heterocyclic compound and applications thereof in OLEDs. The compound contains anthrone and has a nitrogen-containing heterocyclic structure, and the anthrone and the nitrogen-containing heterocyclic structure are both strong electron groups and have a very deep HOMO energy level and a high electron mobility; and the compound is suitable for being used as a hole blocking material or an electron transport material, and can also be used as a main material in an electron-type light-emitting layer. The electron groups of the compound in the present invention have high rigidity, and have the characteristics of being not easy to crystallize and gather among molecules, and having a good film-forming property. After the compound serving as an organic electroluminescent functional layer material is used in OLED devices, the current efficiency, the power efficiency and the external quantum efficiency of the devices are greatly improved, and the service life of the devices is remarkably improved.

(57) **摘要:** 本发明公开了一种含有蒽酮和含氮杂环的化合物及其在OLED上的应用, 该化合物含有蒽酮和含氮杂环结构, 两个基团都是强电子基团, 具有深的HOMO能级和高电子迁移率, 适合作为空穴阻挡材料或电子传输材料应用; 又可作为偏电子型发光层主体材料使用; 另外, 本发明化合物基团刚性较强, 具有分子间不易结晶、不易聚集、具有良好成膜性的特点。作为有机电致发光功能层材料应用于OLED器件后, 器件的电流效率, 功率效率和外量子效率均得到很大改善; 同时, 对于器件寿命提升非常明显。



WO 2019/085683 A1

清扬路 228 号地铁大厦 1108 室（联系人：
聂启新），Jiangsu 214023 (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。

(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)。

根据细则 4.17 的声明：

- 关于申请人有权申请并被授予专利 (细则 4.17(ii))

本国际公布：

- 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

一种含有蒽酮和含氮杂环的化合物及其在 OLED 上的应用

技术领域

本发明涉及半导体技术领域，尤其是涉及一种含有蒽酮和含氮杂环的化合物，以及其在 OLED 上的应用。

背景技术

有机电致发光 (OLED: Organic Light Emission Diodes) 器件技术既可以用来制造新型显示产品，也可以用于制作新型照明产品，有望替代现有的液晶显示和荧光灯照明，应用前景十分广泛。OLED 发光器件犹如三明治的结构，包括电极材料膜层，以及夹在不同电极膜层之间的有机功能材料，各种不同功能材料根据用途相互叠加在一起共同组成 OLED 发光器件。作为电流器件，当对 OLED 发光器件的两端电极施加电压，并通过电场作用有机层功能材料膜层中的正负电荷，正负电荷进一步在发光层中复合，即产生 OLED 电致发光。

当前，OLED 显示技术已经在智能手机，平板电脑等领域获得应用，进一步还将向电视等大尺寸应用领域扩展，但是，和实际的产品应用要求相比，OLED 器件的发光效率，使用寿命等性能还需要进一步提升。对于 OLED 发光器件提高性能的研究包括：降低器件的驱动电压，提高器件的发光效率，提高器件的使用寿命等。为了实现 OLED 器件的性能的不断提升，不但需要从 OLED 器件结构和制作工艺的创新，更需要 OLED 光电功能材料不断研究和创新，创制出更高性能 OLED 的功能材料。应用于 OLED 器件的 OLED 光电功能材料从用途上可划分为两大类，即电荷注入传输材料和发光材料，进一步，还可将电荷注入传输材料分为电子注入传输材料、电子阻挡材料、空穴注入传输材料和空穴阻挡材料，还可以将发光材料分为主体发光材料和掺杂材料。为了制作高性能的 OLED 发光器件，要求各种有机功能材料具备良好的光电特性，譬如，作为电荷传输材料，要求具有良好的载流子迁移率，高玻璃化转化温度等，作为发光层的主体材料要求材料具有良好双极性，适当的 HOMO/LUMO 能阶等。

构成 OLED 器件的 OLED 光电功能材料膜层至少包括两层以上结构，产业上应用的 OLED 器件结构，则包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层等多种膜层，也就是说应用于 OLED 器件的光电功能材料至少包含空穴注入材料，空穴传输材料，发光材料，电子传输材料等，材料类型和搭配形式具有丰富性和多样性的特点。另外，对于不同结构的 OLED 器件搭配而言，所使用的光电功能材料具有较强的选择性，相同

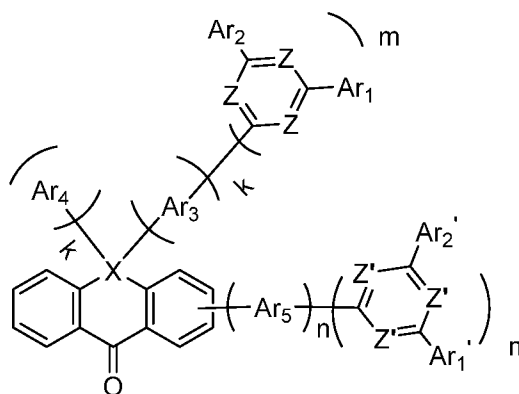
的材料在不同结构器件中的性能表现，也可能完全迥异。因此，针对当前 OLED 器件的产业应用要求，以及 OLED 器件的不同功能膜层，器件的光电特性需求，必须选择更适合，具有高性能的 OLED 功能材料或材料组合，才能实现器件的高效率、长寿命和低电压的综合特性。就当前 OLED 显示照明产业的实际需求而言，目前 OLED 材料的发展还远远不够，落后于面板制造企业的要求，作为材料企业开发更高性能的有机功能材料显得尤为重要。

发明内容

针对现有技术存在的上述问题，本申请人提供了一种含有蒽酮和含氮杂环为的化合物及其在有机电致发光器件上的应用。本发明化合物含有蒽酮结构，具有较高的玻璃化温度和分子热稳定性，合适的 HOMO 和 LUMO 能级，高电子迁移率，应用于 OLED 器件制作后，可有效提高器件的发光效率和 OLED 器件的使用寿命。

本发明的技术方案如下：

一种含有蒽酮和含氮杂环的化合物，该化合物的结构如通式（1）所示：



通式（1）

通式（1）中，Z、Z' 每一次出现时相同或不同地为 CH、N 或 C-CN，其中，至少一个基团 Z 为 N 或至少一个基团 Z' 为 N；

通式（1）中，Ar₁、Ar₂、Ar₁'、Ar₂'、Ar₄ 分别独立的表示氢原子、取代或未经取代的 C₆₋₃₀ 芳基、经取代或未经取代的 C₅₋₃₀ 杂芳基中的一种；Ar₄ 还表示为 C₁₋₁₀ 的直连或支链烷基；

通式（1）中，Ar₃、Ar₅ 分别独立的表示为单键、经取代或未经取代的 C₆₋₃₀ 亚芳基、经取代或未经取代的 C₅₋₃₀ 亚杂芳基中的一种；Ar₃ 还表示为 C₁₋₁₀ 的直连或支链烷基、经取代或未经取代的 C₆₋₃₀ 芳基、经取代或未经取代的 C₅₋₃₀ 杂芳基中的一种；

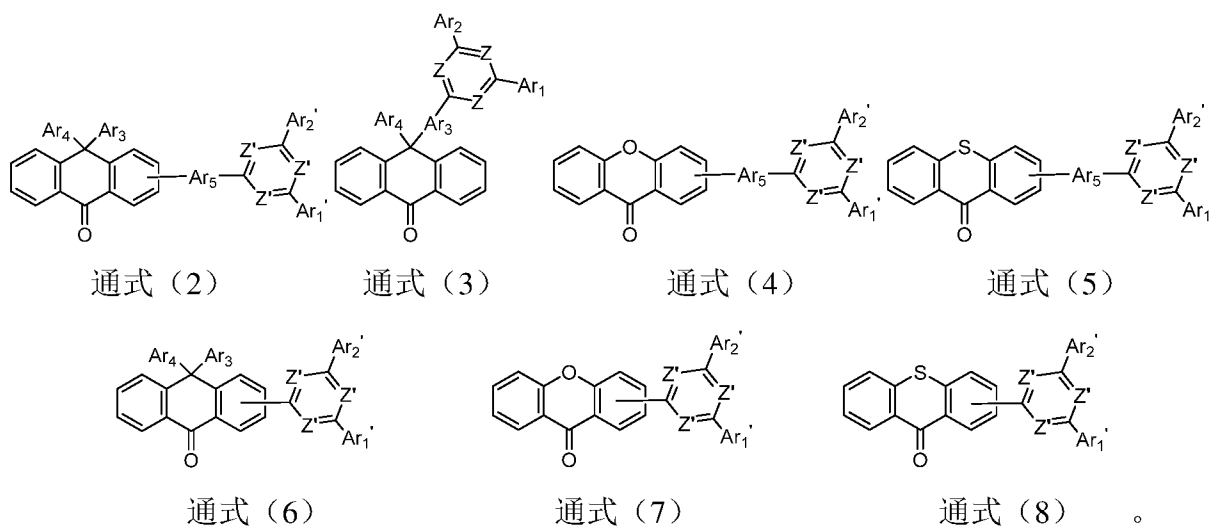
通式（1）中，X 表示为碳原子、氧原子或硫原子；

当 X 为碳原子时，k=1，m、n 分别独立的表示为 0 或者 1，且 m、n 不相同；

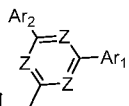
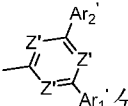
当 X 为氧原子或硫原子时，k=0，m=0，n=1。

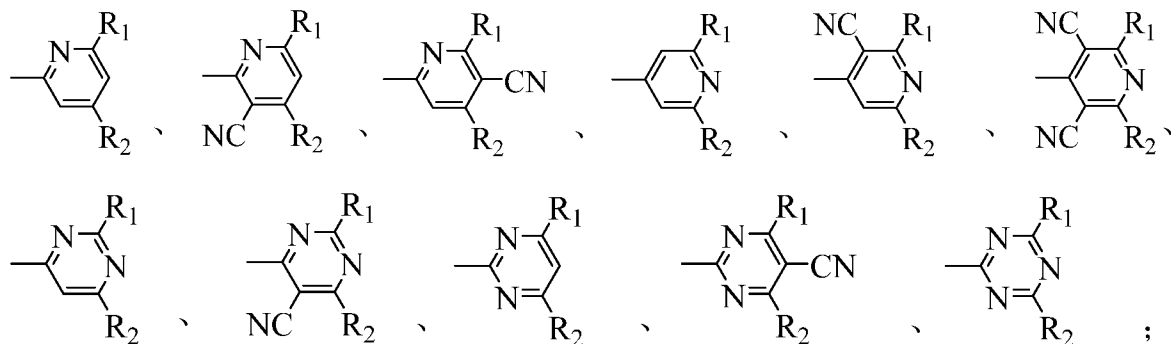
所述化合物结构还可以采用通式（2）、通式（3）、通式（4）、通式（5）、通式（6）、通式

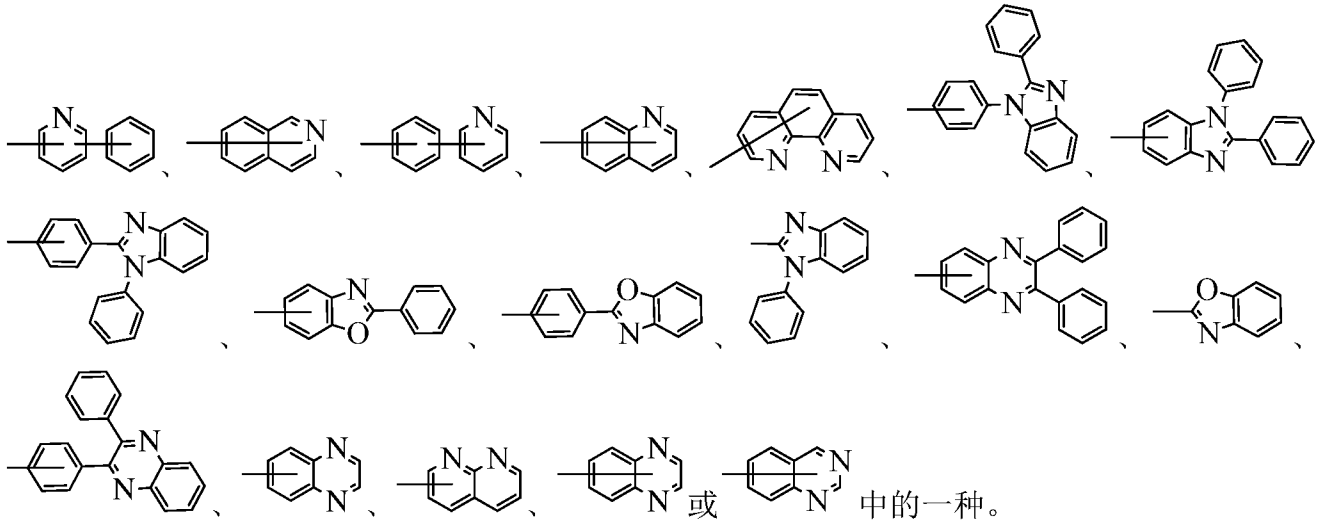
(7) 或通式 (8) 表示:



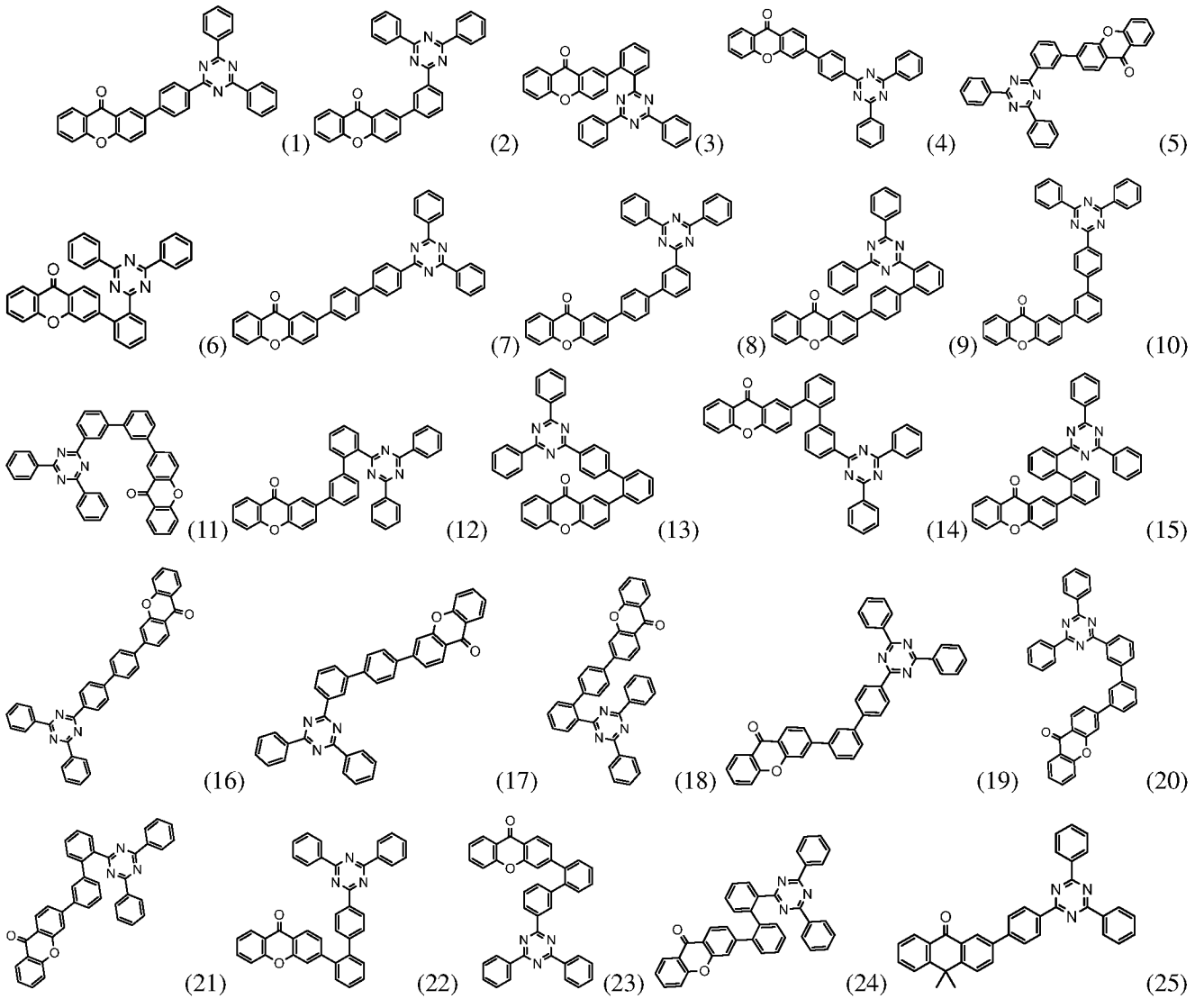
通式 (1) 结构中优选: 所述 Ar₃、Ar₅ 分别独立地表示为亚苯基、亚联苯基或亚萘基中的一种; 所述 Ar₃ 还表示为甲基、苯基、联苯基或萘基中的一种; 所述 Ar₄ 表示为甲基、苯基、联苯基或萘基中的一种。

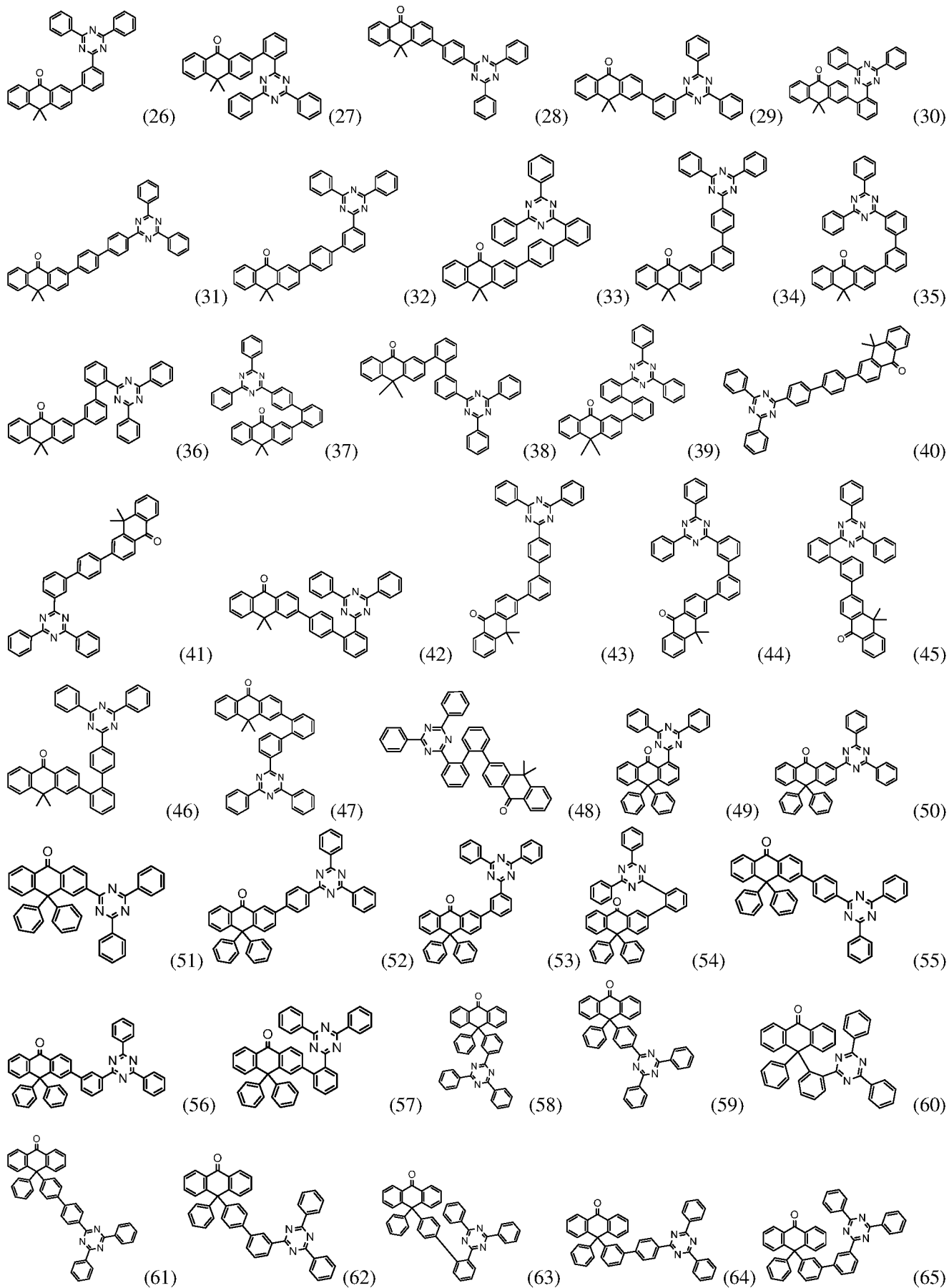
所述通式 (1) 中的 、 分别独立的表示为:

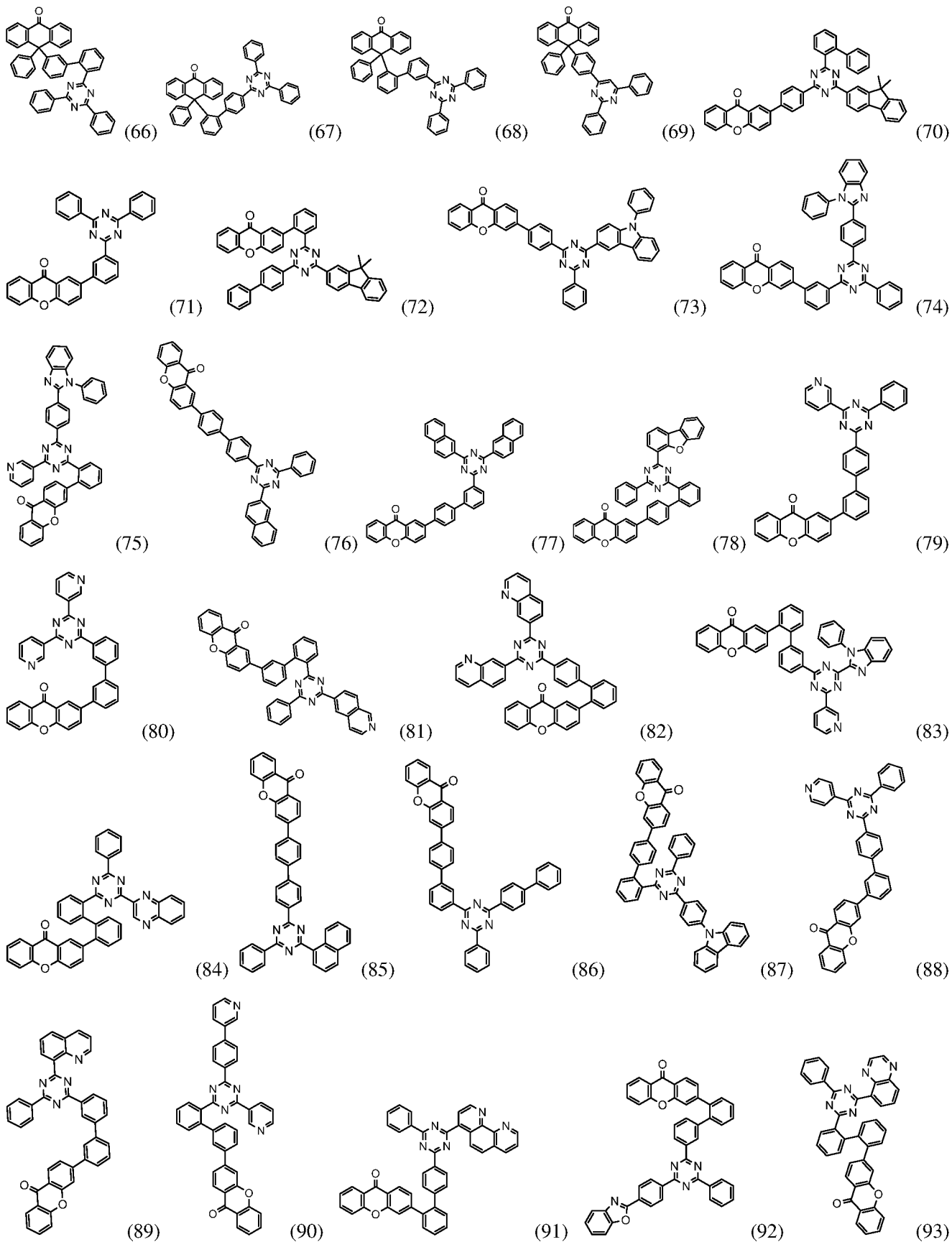


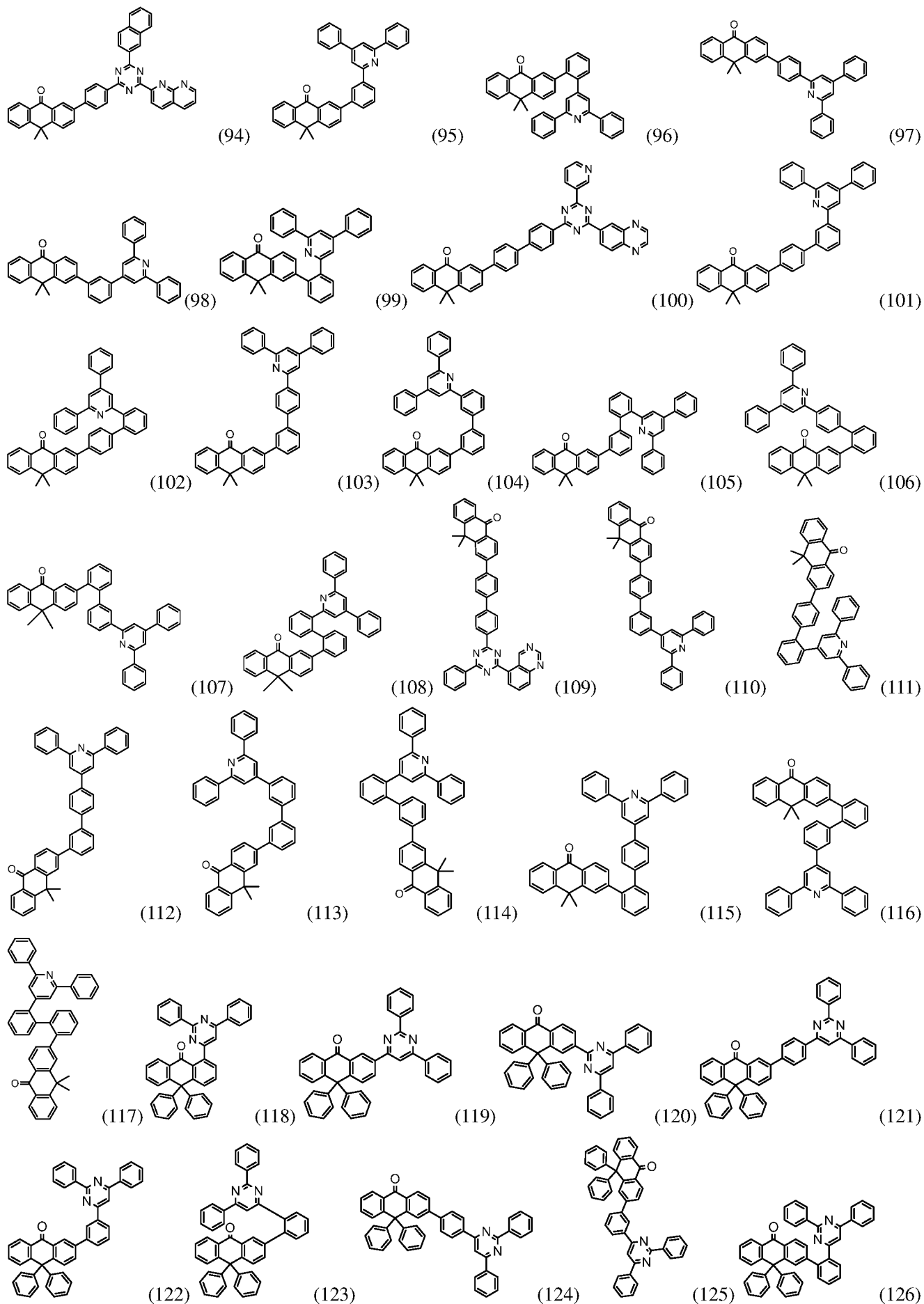


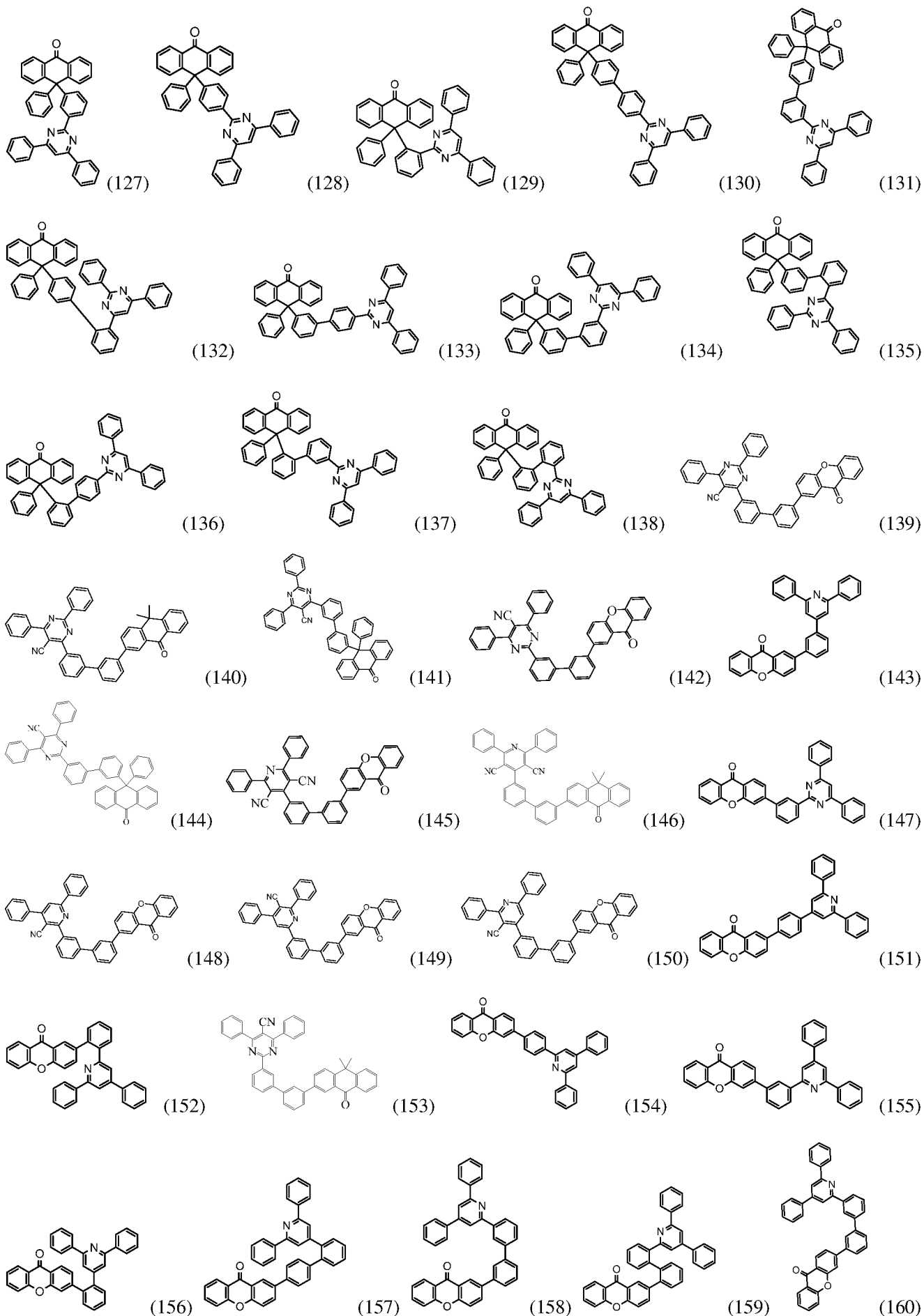
所述化合物的具体结构式为：

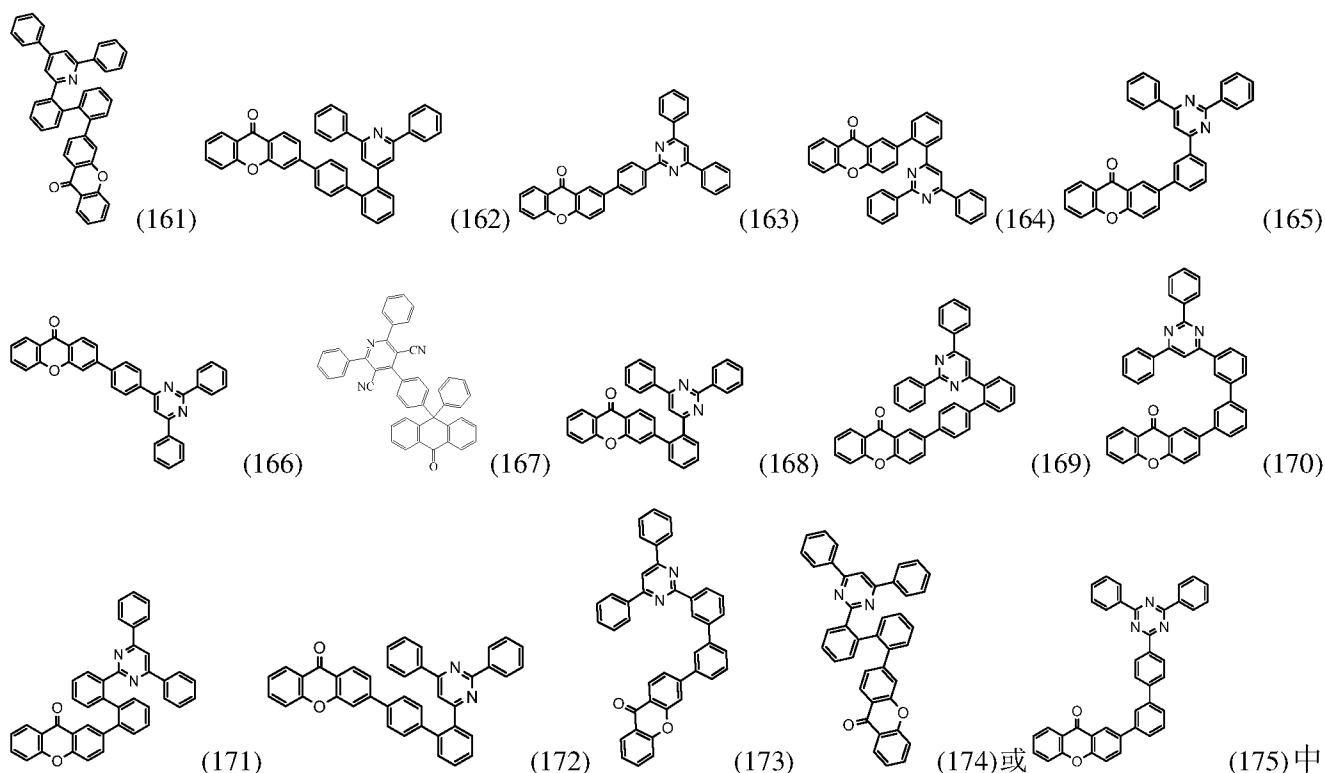








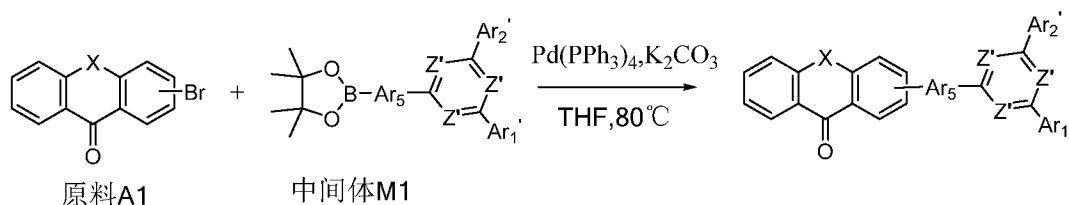




的任一种。

一种所述化合物的制备方法，所述制备方法涉及的反应方程式为：

(1) 当 X 为氧原子或硫原子时， $k=0$ ， $m=0$ ， $n=1$ ：

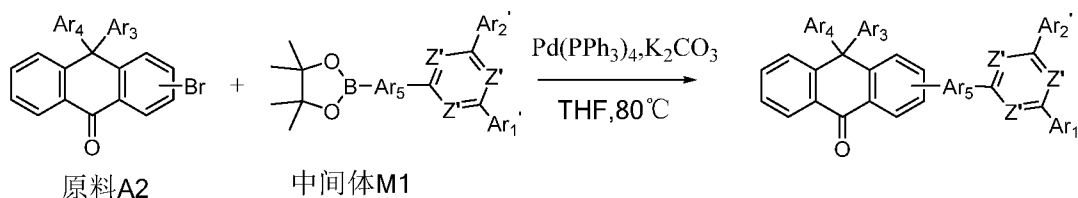


具体反应过程为：

氮气氛围下，称取原料 A1 溶解于四氢呋喃中，再将中间体 M1 及四（三苯基膦）钯加入，搅拌混合物，再加入碳酸钾水溶液，将上述反应物的混合溶液于反应温度 70-90℃ 下加热回流 5-20 小时；反应结束后，冷却加水，混合物用二氯甲烷萃取，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤并在减压下浓缩，所得残余物过硅胶柱纯化，得到目标化合物；

所述原料 A1 与中间体 M1 的摩尔比为 1:1.0~1.5，四（三苯基膦）钯与原料 A1 的摩尔比为 0.001~0.02:1，碳酸钾与原料 A1 的摩尔比为 1.0~2.0:1，原料 A1 与 THF 的用量比为 1g: 10~30ml；

(2) 当 X 为碳原子时， $k=1$ ， $m=0$ ， $n=1$ ：

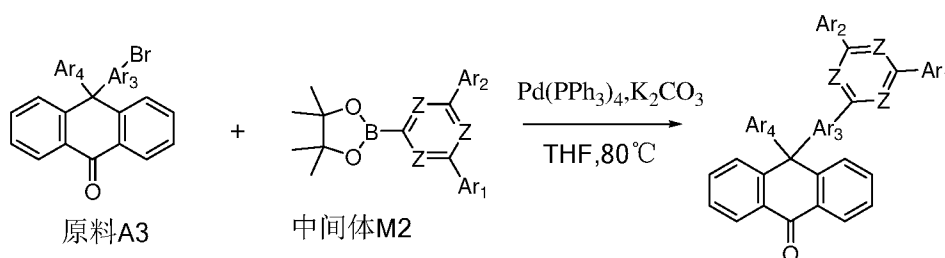


具体反应过程为:

氮气氛围下,称取原料 A2 溶解于四氢呋喃中,再将中间体 M1 及四(三苯基膦)钯加入,搅拌混合物,再加入碳酸钾水溶液,将上述反应物的混合溶液于反应温度 70-90℃下加热回流 5-20 小时;反应结束后,冷却加水,混合物用二氯甲烷萃取,萃取液用无水硫酸钠干燥,过滤并在减压下浓缩,所得残余物过硅胶柱纯化,得到目标化合物;

所述原料 A2 与中间体 M1 的摩尔比为 1:1.0~1.5,四(三苯基膦)钯与原料 A2 的摩尔比为 0.001~0.02:1,碳酸钾与原料 A2 的摩尔比为 1.0~2.0:1,原料 A2 与 THF 的用量比为 1g:10~30ml;

(3) 当 X 为碳原子时, k=1, m=1, n=0:



具体反应过程为:

氮气氛围下,称取原料 A3 溶解于四氢呋喃中,再将中间体 M2 及四(三苯基膦)钯加入,搅拌混合物,再加入碳酸钾水溶液,将上述反应物的混合溶液于反应温度 70-90℃下加热回流 5-20 小时;反应结束后,冷却加水,混合物用二氯甲烷萃取,萃取液用无水硫酸钠干燥,过滤并在减压下浓缩,所得残余物过硅胶柱纯化,得到目标化合物;

所述原料 A3 与中间体 M2 的摩尔比为 1:1.0~1.5,四(三苯基膦)钯与原料 A3 的摩尔比为 0.001~0.02:1,碳酸钾与原料 A3 的摩尔比为 1.0~2.0:1,原料 A3 与 THF 的用量比为 1g:10~30ml.

一种含有所述化合物的有机电致发光器件,所述有机电致发光器件包括至少一层功能层含有所述含有蒽酮和含氮杂环的化合物。

一种含有所述化合物的有机电致发光器件,包括空穴阻挡层/电子传输层,所述空穴阻挡层/电子传输层含有所述含有蒽酮和含氮杂环的化合物。

一种含有所述化合物的有机电致发光器件,包括发光层,所述发光层含有所述含有蒽酮和含氮杂环的化合物。

一种含有所述有机电致发光器件的照明或显示元件,所述照明或显示元件包括所述有机电

致发光器件。

本发明有益的技术效果在于：

本发明化合物以蒽酮和含氮杂环为骨架，通过芳香基团连接，蒽酮和含氮杂环均为强电子性基团，具有深的 HOMO 能级和高电子迁移率，通过其他芳香基团的修饰，使 HOMO 能级自由调整，可以作为电子型发光材料使用，也可以作为空穴阻挡或电子传输层材料使用。本发明含有空穴基团的结构，可平衡材料的电子和空穴，使得材料可作为偏电子型发光层主体材料使用。蒽酮的具体结构会影响材料的 HOMO 能级和 LUMO 能级以及三线态能级分布，HOMO 能级较深、T1 能级稍低的材料可作为空穴阻挡或电子传输层材料，HOMO 能级较浅、T1 能级较高的材料可作为偏电子型的发光层主体材料使用。

另外，蒽酮部分和含氮杂环都是强吸电子基团，中间以芳香基团相隔，破坏分子对称性，避免分子间的聚集作用，本发明化合物基团刚性较强，具有分子间不易结晶、不易聚集、具有良好成膜性的特点，具有高的玻璃化温度及热稳定性，所以，本发明化合物应用于 OLED 器件时，可保持材料成膜后的膜层稳定性，提高 OLED 器件使用寿命。本发明所述化合物作为有机电致发光功能层材料应用于 OLED 器件后，器件的电流效率，功率效率和外量子效率均得到很大改善；同时，对于器件寿命提升非常明显，在 OLED 发光器件中具有良好的应用效果，具有良好的产业化前景。

附图说明

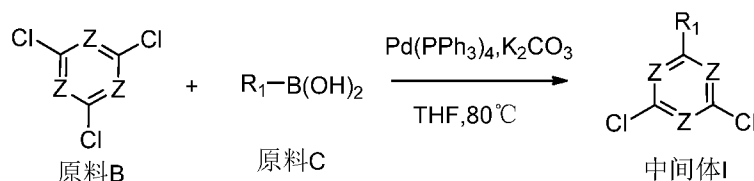
图 1 为本发明所列举的材料应用于 OLED 器件的结构示意图；

其中，1 为透明基板层，2 为 ITO 阳极层，3 为空穴注入层，4 为空穴传输/电子阻挡层，5 为发光层，6 为电子传输/空穴阻挡层，7 为电子注入层，8 为阴极反射电极层；

图 2 为本发明实施例器件在不同温度下测量的效率曲线图。

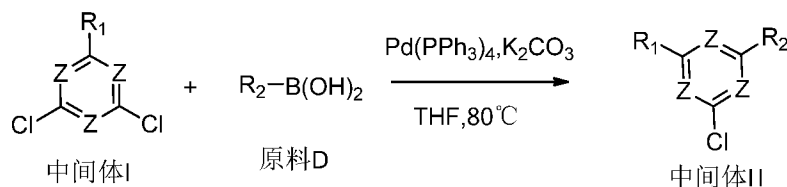
具体实施方式

实施例 1 中间体 M 的合成：



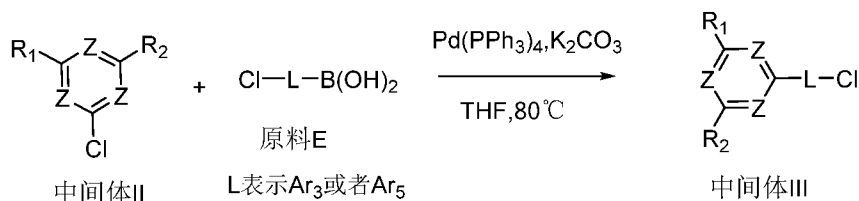
(1) 氮气氛围下，称取原料 B 溶解于四氢呋喃中，再将原料 C 及四（三苯基磷）钯加入，搅拌混合物，再加入碳酸钾水溶液，将上述反应物的混合溶液于反应温度 70-90℃ 下，加热回流 5-20 小时。反应结束后，冷却加水、混合物用二氯甲烷萃取，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤并在减压下浓缩，所得残余物过硅胶柱纯化，得到中间体 I；

所述原料 B 与原料 C 的摩尔比为 1:1.0~1.5，四（三苯基膦）钯与原料 B 的摩尔比为 0.001~0.02:1，碳酸钾与原料 B 的摩尔比为 1.0~2.0:1，THF 用量与原料 B 的比例为 1g:10~30ml。



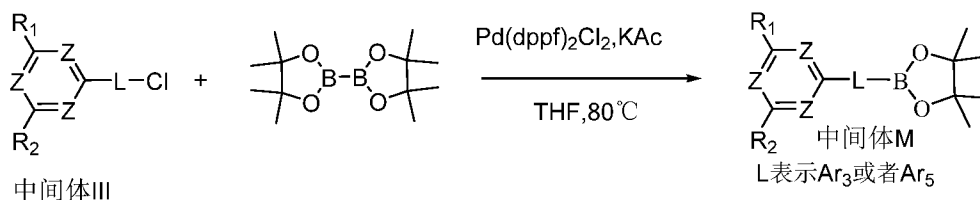
(2) 氮气氛围下，称取中间体 I 溶解于四氢呋喃中，再将原料 D 及四（三苯基膦）钯加入，搅拌混合物，再加入碳酸钾水溶液，将上述反应物的混合溶液于反应温度 70-90°C 下，加热回流 5-20 小时。反应结束后，冷却加水、混合物用二氯甲烷萃取，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤并在减压下浓缩，所得残余物过硅胶柱纯化，得到中间体 II；

所述中间体 I 与原料 D 的摩尔比为 1:1.0~1.5，四（三苯基膦）钯与中间体 I 的摩尔比为 0.001~0.02:1，碳酸钾与中间体 I 的摩尔比为 1.0~2.0:1，THF 用量与中间体 I 的比例为 1g:10~30ml。



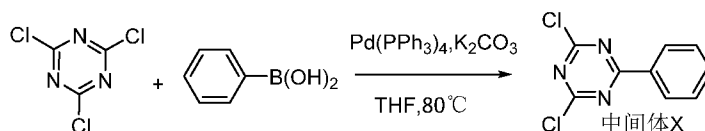
(3) 氮气氛围下，称取中间体 II 溶解于四氢呋喃中，再将原料 E 及四（三苯基膦）钯加入，搅拌混合物，再加入碳酸钾水溶液，将上述反应物的混合溶液于反应温度 70-90°C 下，加热回流 5-20 小时。反应结束后，冷却加水、混合物用二氯甲烷萃取，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤并在减压下浓缩，所得残余物过硅胶柱纯化，得到中间体 III；

中间体 II 与原料 E 的摩尔比为 1:1.0~1.5，四（三苯基膦）钯与中间体 II 的摩尔比为 0.001~0.02:1，碳酸钾与中间体 II 的摩尔比为 1.0~2.0:1，THF 与中间体 II 的比例为 1g:10~30ml。

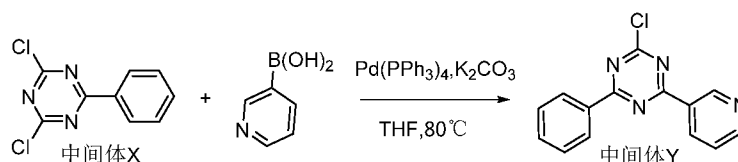


氮气氛围下，称取中间体 III 溶解于四氢呋喃（THF）中，再将双（频哪醇根基）二硼、（1,1'-双（二苯基膦）二茂铁）二氯化钯（II）以及乙酸钾加入，搅拌混合物，将上述反应物的混合溶液于反应温度 70-90°C 下加热回流 5-10 小时；反应结束后，加水冷却、且将混合物过滤并在真空烘箱中干燥。将所获得的残余物过硅胶柱分离纯化，得到中间体 M；

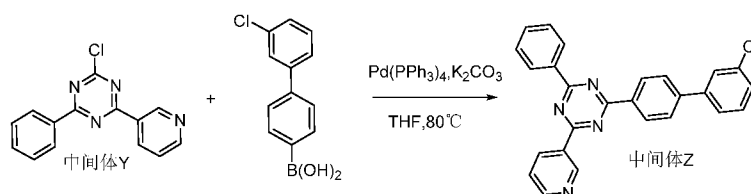
以中间体 M-5 合成为例：



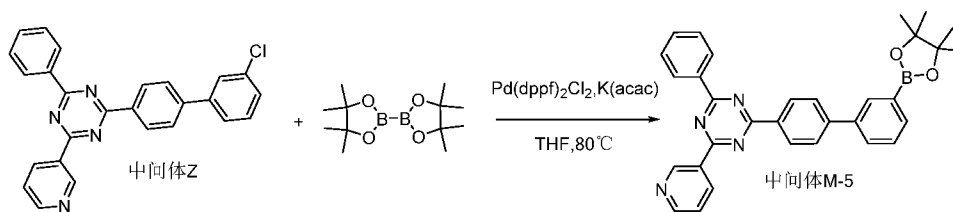
(1) 在 250mL 三口瓶中, 通入氮气, 加入 0.04mol 原料 2,4,6-三氯吡啶, 150ml 的 THF, 0.05mol 4-联苯硼酸, 0.0004mol 四(三苯基膦)钯, 搅拌, 然后加入 0.06mol 的 K_2CO_3 水溶液(2M), 加热至 $80^\circ C$, 回流反应 10 小时, 取样点板, 反应完全。自然冷却, 用 200ml 二氯甲烷萃取, 分层, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 滤液旋蒸, 过硅胶柱纯化, 得到中间体 X, HPLC 纯度 99.5%, 收率 75.4%。元素分析结构 (分子式 $C_9H_5Cl_2N_3$): 理论值 C, 47.82; H, 2.23; Cl, 31.36; N, 18.59; 测试值: C, 47.81; H, 2.23; Cl, 31.36; N, 18.60。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 224.99, 实测值为 225.20。



(2) 在 250mL 三口瓶中, 通入氮气, 加入 0.02mol 中间体 X, 120ml 的 THF, 0.025mol 9,9-二甲基-2-硼酸, 0.0002mol 四(三苯基膦)钯, 搅拌, 然后加入 0.03mol 的 K_2CO_3 水溶液(2M), 加热至 $80^\circ C$, 回流反应 10 小时, 取样点板, 反应完全。自然冷却, 用 200ml 二氯甲烷萃取, 分层, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 滤液旋蒸, 过硅胶柱纯化, 得到中间体 Y, HPLC 纯度 99.1%, 收率 67.3%。元素分析结构 (分子式 $C_{14}H_9ClN_4$): 理论值 C, 62.58; H, 3.38; Cl, 13.19; N, 20.85; 测试值: C, 62.58; H, 3.38; Cl, 13.20; N, 20.84。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 268.05, 实测值为 268.65。



(3) 在 250mL 三口瓶中, 通入氮气, 加入 0.02mol 中间体 Y, 150ml 的 THF, 0.025mol 对氯苯硼酸, 0.0002mol 四(三苯基膦)钯, 搅拌, 然后加入 0.03mol 的 K_2CO_3 水溶液(2M), 加热至 $80^\circ C$, 回流反应 10 小时, 取样点板, 反应完全。自然冷却, 用 200ml 二氯甲烷萃取, 分层, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 滤液旋蒸, 过硅胶柱纯化, 得到中间体 Z, HPLC 纯度 99.2%, 收率 67.1%。元素分析结构 (分子式 $C_{26}H_{17}ClN_4$): 理论值 C, 74.19; H, 4.07; Cl, 8.42; N, 13.31; 测试值: C, 74.20; H, 4.07; Cl, 8.42; N, 13.30。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 420.11, 实测值为 420.70。

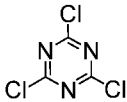
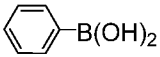
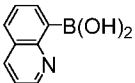
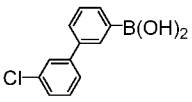
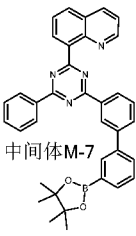
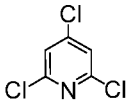
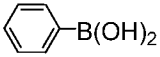
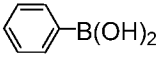
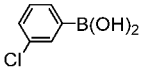
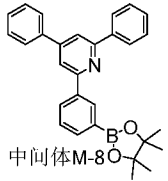
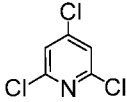
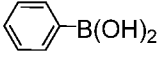
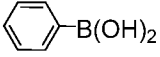
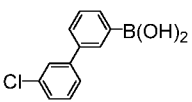
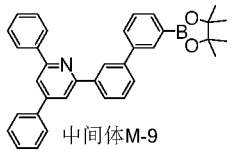
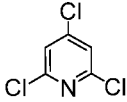
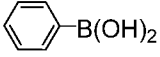
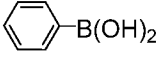
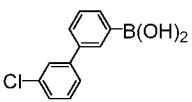
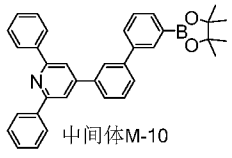
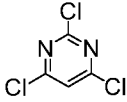
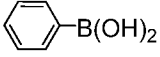
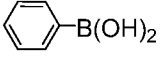
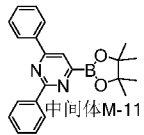
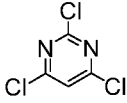
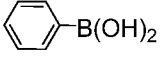
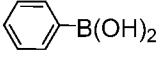
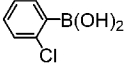
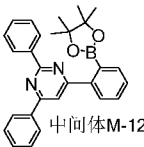
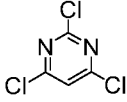
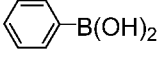
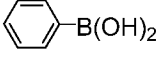
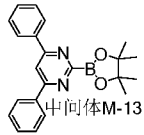
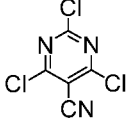
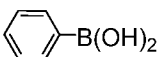
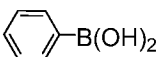
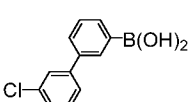
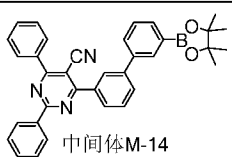
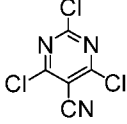
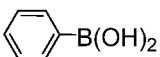
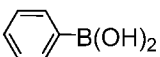
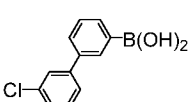
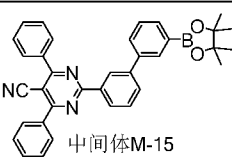
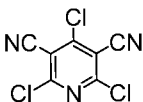
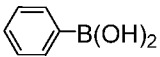
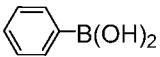
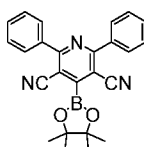


(4) 在 250mL 三口瓶中，通入氮气，加入 0.02mol 中间体 Z 溶解于 150ml 四氢呋喃中，再将 0.024mol 双(频哪醇根基)二硼、0.0002mol (1,1'-双(二苯基膦)二茂铁)二氯化钯(II) 以及 0.05mol 乙酸钾加入，搅拌混合物，将上述反应物的混合溶液于反应温度 80℃下，加热回流 5 小时；反应结束后，冷却并加入 100ml 水、且将混合物过滤并在真空烘箱中干燥。将所获得的残余物过硅胶柱分离纯化，得到中间体 M-5；HPLC 纯度 99.6%，收率 91.2%。元素分析结构(分子式 $C_{32}H_{29}BN_4O_2$)：理论值 C, 75.01; H, 5.70; B, 2.11; N, 10.93; 测试值：C, 75.00; H, 5.70; B, 2.11; N, 10.94。ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为 512.24，实测值为 512.53。

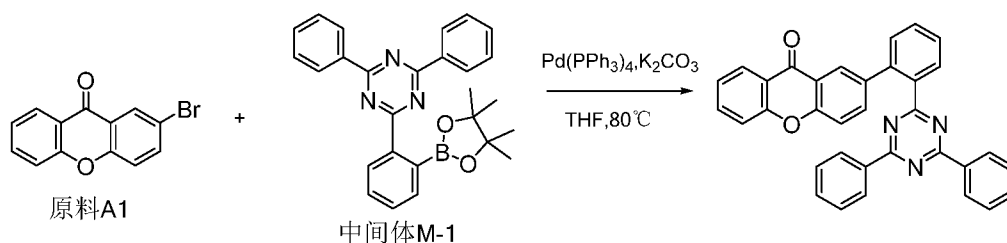
以中间体 M-5 的合成方法制备中间体 M，具体结构如表 1 所示。

表 1

原料 B	原料 C	原料 D	原料 E	中间体 M
			/	

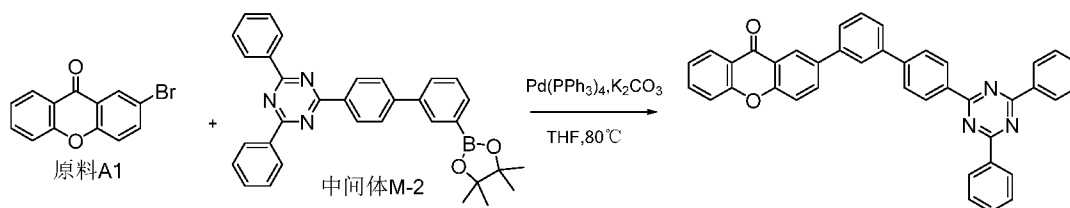
				 中间体M-7
				 中间体M-8
				 中间体M-9
				 中间体M-10
			/	 中间体M-11
				 中间体M-12
			/	 中间体M-13
				 中间体M-14
				 中间体M-15
			/	 中间体M-16

实施例 2 化合物 3 的合成:



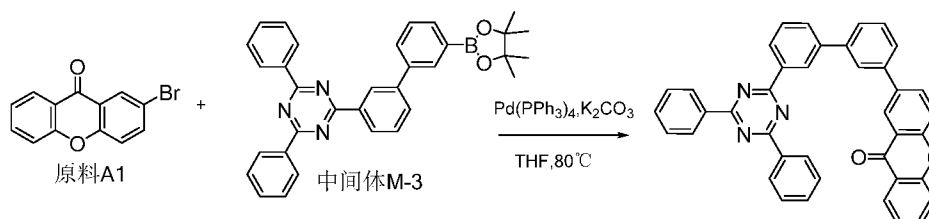
在 250mL 三口瓶中, 通入氮气, 加入 0.01mol 原料 A1, 150ml 的 THF, 0.015mol 中间体 M-1, 0.0001mol 四(三苯基膦)钯, 搅拌, 然后加入 0.02mol 的 K_2CO_3 水溶液(2M), 加热至 80°C , 回流反应 15 小时, 取样点板, 反应完全。自然冷却, 用 200ml 二氯甲烷萃取, 分层, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 滤液旋蒸, 过硅胶柱纯化, 得到目标化合物, HPLC 纯度 99.1%, 收率 77.3%。元素分析结构(分子式 $\text{C}_{34}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$): 理论值 C, 81.10; H, 4.20; N, 8.34; 测试值: C, 81.10; H, 4.20; N, 8.33。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 503.16, 实测值为 503.65。

实施例 3 化合物 10 的合成:



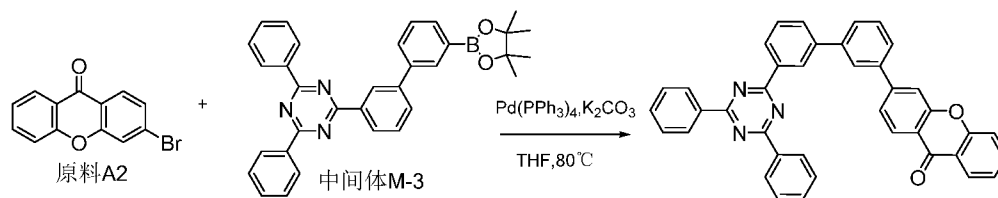
在 250mL 三口瓶中, 通入氮气, 加入 0.01mol 原料 A1, 150ml 的 THF, 0.015mol 中间体 M-2, 0.0001mol 四(三苯基膦)钯, 搅拌, 然后加入 0.02mol 的 K_2CO_3 水溶液(2M), 加热至 80°C , 回流反应 15 小时, 取样点板, 反应完全。自然冷却, 用 200ml 二氯甲烷萃取, 分层, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 滤液旋蒸, 过硅胶柱纯化, 得到目标化合物, HPLC 纯度 99.3%, 收率 71.9%。元素分析结构(分子式 $\text{C}_{40}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$): 理论值 C, 82.88; H, 4.35; N, 7.25; 测试值: C, 82.88; H, 4.35; N, 7.24。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 579.19, 实测值为 579.75。

实施例 4 化合物 11 的合成:



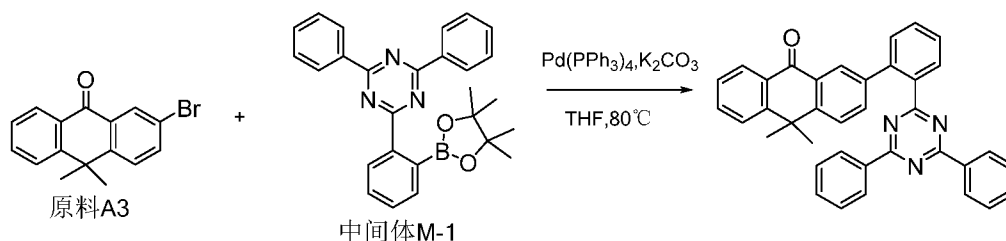
化合物 11 的制备方法同实施例 2, 不同之处在于用中间体 M-3 替换中间体 M-1。元素分析结构(分子式 $\text{C}_{40}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$): 理论值 C, 82.88; H, 4.35; N, 7.25; 测试值: C, 82.88; H, 4.35; N, 7.24。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 579.19, 实测值为 580.10。

实施例 5 化合物 20 的合成:



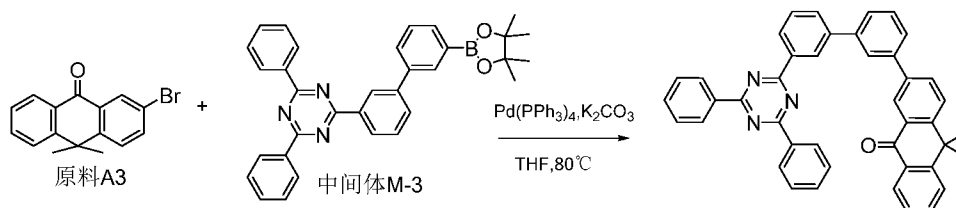
化合物 20 的制备方法同实施例 2, 不同之处在于用原料 A2 替换原料 A1, 用中间体 M-3 替换中间体 M-1。元素分析结构 (分子式 $C_{40}H_{25}N_3O_2$): 理论值 C, 82.88; H, 4.35; N, 7.25; 测试值: C, 82.88; H, 4.35; N, 7.26。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 579.19, 实测值为 579.45。

实施例 6 化合物 27 的合成:



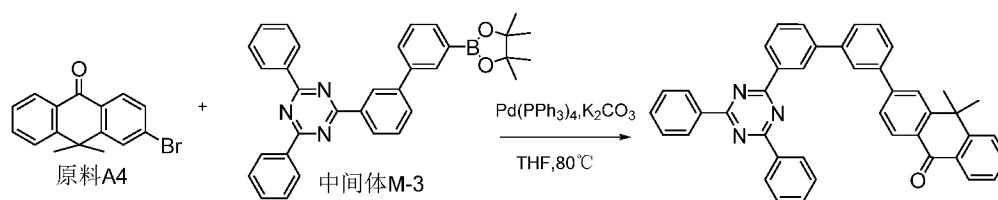
化合物 27 的制备方法同实施例 2, 不同之处在于用原料 A3 替换原料 A1。元素分析结构 (分子式 $C_{37}H_{27}N_3O$): 理论值 C, 83.91; H, 5.14; N, 7.93; 测试值: C, 83.91; H, 5.14; N, 7.94。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 529.22, 实测值为 529.55。

实施例 7 化合物 35 的合成:



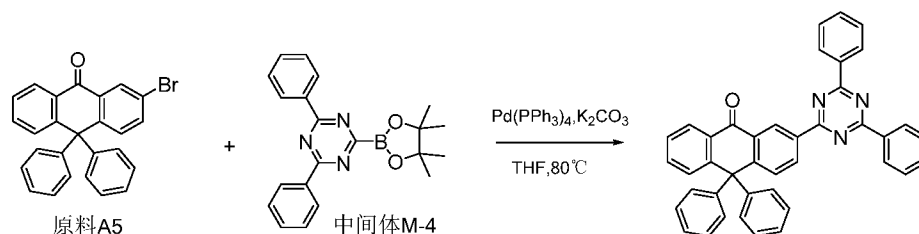
化合物 35 的制备方法同实施例 2, 不同之处在于用原料 A3 替换原料 A1, 用中间体 M-3 替换中间体 M-1。元素分析结构 (分子式 $C_{43}H_{31}N_3O$): 理论值 C, 85.26; H, 5.16; N, 6.94; 测试值: C, 85.26; H, 5.16; N, 6.94。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 605.74, 实测值为 605.94。

实施例 8 化合物 44 的合成:



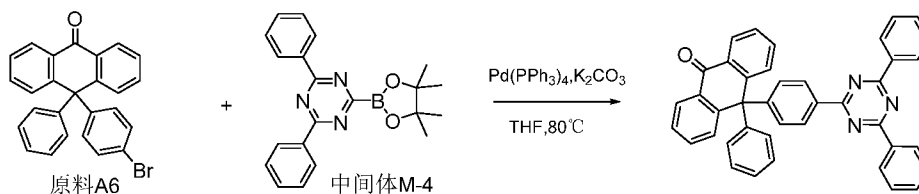
化合物 44 的制备方法同实施例 2, 不同之处在于用原料 A4 替换原料 A1, 用中间体 M-3 替换中间体 M-1。元素分析结构 (分子式 $C_{43}H_{31}N_3O$): 理论值 C, 85.26; H, 5.16; N, 6.94; 测试值: C, 85.27; H, 5.16; N, 6.93。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 605.25, 实测值为 605.88。

实施例 9 化合物 50 的合成:



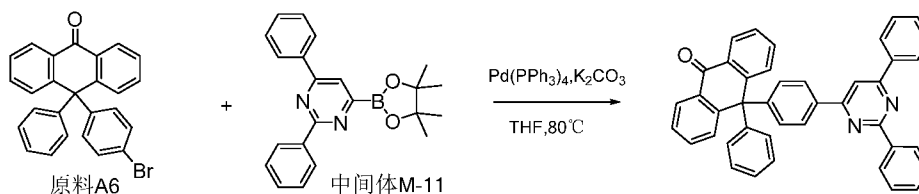
化合物 50 的制备方法同实施例 2，不同之处在于用原料 A5 替换原料 A1，用中间体 M-4 替换中间体 M-1。元素分析结构（分子式 $\text{C}_{41}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$ ）：理论值 C, 85.25; H, 4.71; N, 7.27；测试值：C, 85.25; H, 4.71; N, 7.26。ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为 577.22，实测值为 577.81。

实施例 10 化合物 59 的合成：



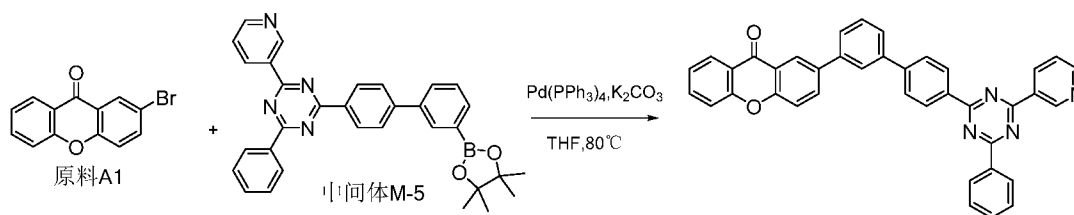
化合物 59 的制备方法同实施例 2，不同之处在于用原料 A6 替换原料 A1，用中间体 M-4 替换中间体 M-1。元素分析结构（分子式 $\text{C}_{41}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$ ）：理论值 C, 85.25; H, 4.71; N, 7.27；测试值：C, 85.25; H, 4.71; N, 7.26。ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为 577.22，实测值为 577.82。

实施例 11 化合物 69 的合成：



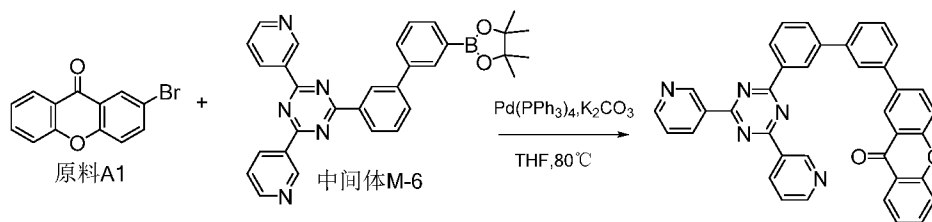
化合物 69 的制备方法同实施例 2，不同之处在于用原料 A6 替换原料 A1，用中间体 M-11 替换中间体 M-1。元素分析结构（分子式 $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$ ）：理论值 C, 87.47; H, 4.89; N, 4.86；测试值：C, 87.47; H, 4.89; N, 4.85。ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为 576.22，实测值为 576.55。

实施例 12 化合物 79 的合成：



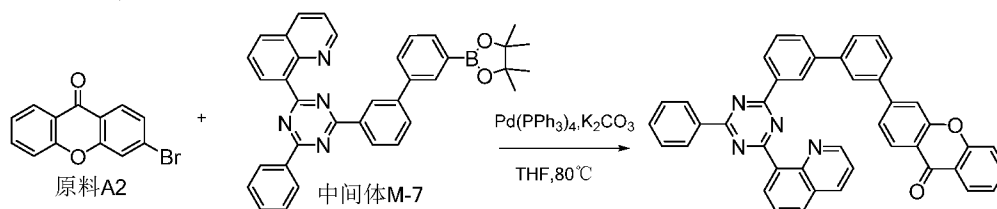
化合物 79 的制备方法同实施例 2，不同之处在于用中间体 M-5 替换中间体 M-1。元素分析结构（分子式 $\text{C}_{39}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ ）：理论值 C, 80.67; H, 4.17; N, 9.65；测试值 C, 80.67; H, 4.17; N, 9.64。ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为 580.19，实测值为 580.56。

实施例 13 化合物 80 的合成：



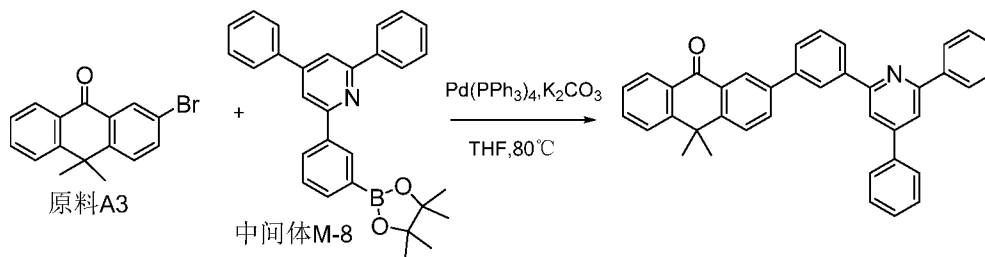
化合物 80 的制备方法同实施例 2，不同之处在于用中间体 M-6 替换中间体 M-1。元素分析结构(分子式 $C_{38}H_{23}N_5O_2$): 理论值 C, 78.47; H, 3.99; N, 12.04; 测试值: C, 78.46; H, 3.99; N, 12.04。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 581.19, 实测值为 581.75。

实施例 14 化合物 89 的合成:



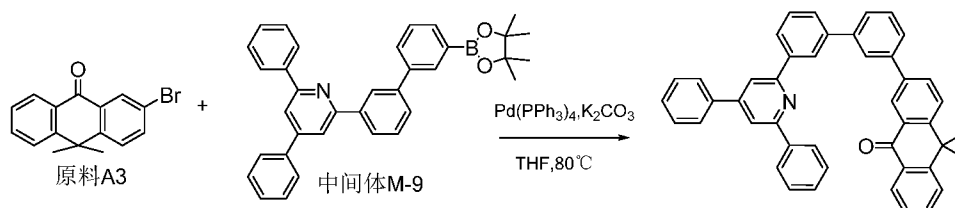
化合物 89 的制备方法同实施例 2，不同之处在于用原料 A2 替换原料 A1，用中间体 M-7 替换中间体 M-1。元素分析结构(分子式 $C_{43}H_{26}N_4O_2$): 理论值 C, 81.89; H, 4.16; N, 8.88; 测试值: C, 81.89; H, 4.16; N, 8.89。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 630.21, 实测值为 630.81。

实施例 15 化合物 95 的合成:



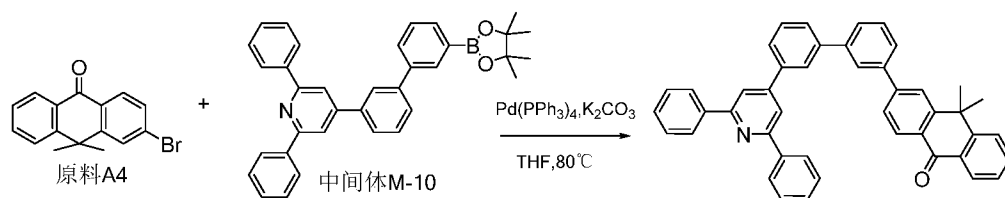
化合物 95 的制备方法同实施例 2，不同之处在于用原料 A3 替换原料 A1，用中间体 M-8 替换中间体 M-1。元素分析结构(分子式 $C_{39}H_{29}NO$): 理论值 C, 88.77; H, 5.54; N, 2.65; 测试值: C, 88.78; H, 5.54; N, 2.65。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 527.22, 实测值为 527.62。

实施例 16 化合物 104 的合成:



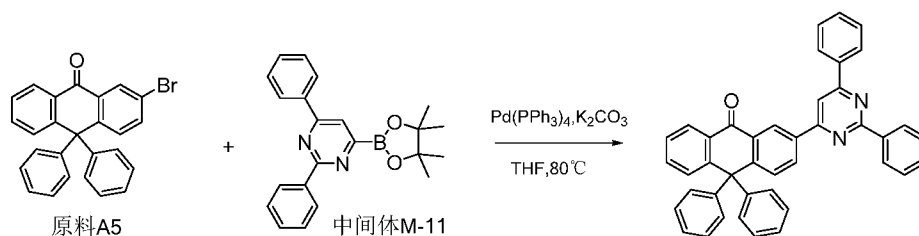
化合物 104 的制备方法同实施例 2，不同之处在于用原料 A3 替换原料 A1，用中间体 M-9 替换中间体 M-1。元素分析结构(分子式 $C_{45}H_{33}NO$): 理论值 C, 89.52; H, 5.51; N, 2.32; 测试值: C, 89.52; H, 5.51; N, 2.33。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 603.26, 实测值为 603.76。

实施例 17 化合物 113 的合成:



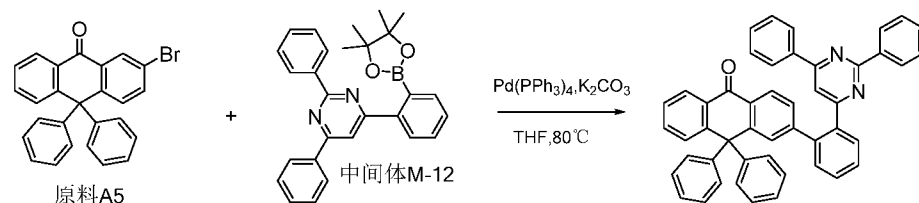
化合物 113 的制备方法同实施例 2, 不同之处在于用原料 A4 替换原料 A1, 用中间体 M-10 替换中间体 M-1。元素分析结构 (分子式 $C_{45}H_{33}NO$): 理论值 C, 89.52; H, 5.51; N, 2.32; 测试值: C, 89.52; H, 5.51; N, 2.33。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 603.26, 实测值为 603.36。

实施例 18 化合物 119 的合成:



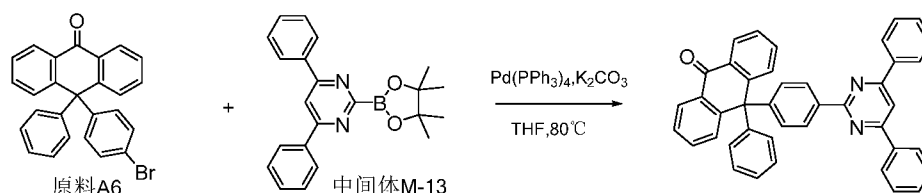
化合物 119 的制备方法同实施例 2, 不同之处在于用原料 A5 替换原料 A1, 用中间体 M-11 替换中间体 M-1。元素分析结构 (分子式 $C_{42}H_{28}N_2O$): 理论值 C, 87.47; H, 4.89; N, 4.86; 测试值: C, 87.47; H, 4.89; N, 4.87。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 576.22, 实测值为 576.82。

实施例 19 化合物 126 的合成:



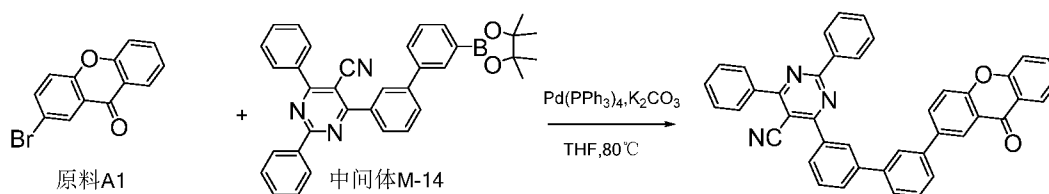
化合物 126 的制备方法同实施例 2, 不同之处在于用原料 A5 替换原料 A1, 用中间体 M-12 替换中间体 M-1。元素分析结构 (分子式 $C_{48}H_{32}N_2O$): 理论值 C, 88.32; H, 4.94; N, 4.29; 测试值: C, 88.31; H, 4.94; N, 4.29。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 652.25, 实测值为 652.45。

实施例 20 化合物 128 的合成:



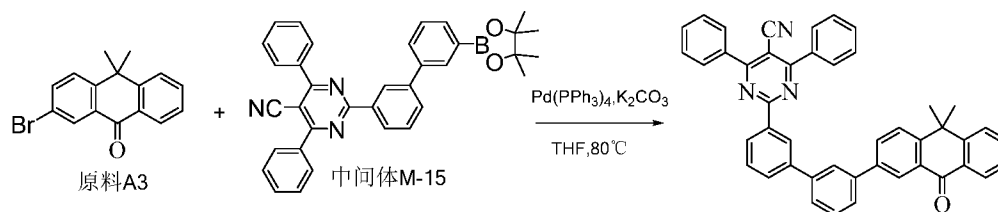
化合物 128 的制备方法同实施例 2, 不同之处在于用原料 A6 替换原料 A1, 用中间体 M-13 替换中间体 M-1。元素分析结构 (分子式 $C_{42}H_{28}N_2O$): 理论值 C, 87.47; H, 4.89; N, 4.86; 测试值: C, 87.47; H, 4.89; N, 4.85。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 576.22, 实测值为 576.98。

实施例 21 化合物 139 的合成:



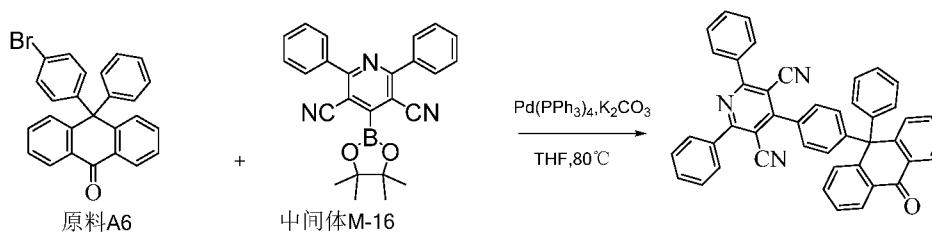
化合物 139 的制备方法同实施例 2, 不同之处在于用中间体 M-14 替换中间体 M-1。元素分析结构(分子式 $\text{C}_{42}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$): 理论值 C, 83.56; H, 4.17; N, 6.96; 测试值: C, 83.56; H, 4.17; N, 6.95。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 603.19, 实测值为 603.77。

实施例 22 化合物 153 的合成:



化合物 153 的制备方法同实施例 2, 不同之处在于用原料 A3 替换原料 A1, 用中间体 M-15 替换中间体 M-1。元素分析结构(分子式 $\text{C}_{45}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}$): 理论值 C, 85.83; H, 4.96; N, 6.67; 测试值: C, 85.83; H, 4.96; N, 6.66。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 629.25, 实测值为 629.65。

实施例 23 化合物 167 的合成:



化合物 167 的制备方法同实施例 2, 不同之处在于用原料 A6 替换原料 A1, 用中间体 M-16 替换中间体 M-1。元素分析结构(分子式 $\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$): 理论值 C, 86.38; H, 4.35; N, 6.72; 测试值: C, 86.38; H, 4.35; N, 6.73。ESI-MS(m/z)(M^+): 理论值为 625.22, 实测值为 625.76。

本有机化合物在发光器件中使用, 具有高的 T_g (玻璃转化温度) 温度和三线态能级 (T_1), 合适的 HOMO、LUMO 能级, 可作为空穴阻挡/电子传输材料使用, 也可作为发光层材料使用。对本发明化合物及现有材料分别进行热性能、 T_1 能级以及 HOMO 能级测试, 结果如表 2 所示。

表 2

化合物	T_1 (ev)	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_d ($^\circ\text{C}$)	HOMO 能级 (ev)	功能层
化合物 3	2.85	136	406	-6.23	发光层

化合物 10	2.86	148	427	-6.21	发光层
化合物 11	2.76	150	434	-6.18	发光层
化合物 20	2.78	146	417	-6.23	发光层
化合物 27	2.77	143	422	-6.18	发光层
化合物 35	2.82	144	423	-6.18	发光层
化合物 44	2.79	145	429	-6.21	发光层
化合物 50	2.81	136	405	-6.47	空穴阻挡/电子传输层
化合物 59	2.81	142	424	-6.21	发光层
化合物 69	2.78	142	416	-6.19	发光层
化合物 79	2.82	139	408	-6.39	空穴阻挡/电子传输层
化合物 80	2.80	157	436	-6.46	空穴阻挡/电子传输层
化合物 89	2.81	137	413	-6.44	空穴阻挡/电子传输层
化合物 95	2.82	143	424	-6.19	发光层
化合物 104	2.71	140	400	-6.18	发光层
化合物 113	2.74	146	429	-6.16	发光层
化合物 119	2.80	154	436	-6.45	空穴阻挡/电子传输层
化合物 126	2.82	139	410	-6.41	空穴阻挡/电子传输层
化合物 128	2.85	148	426	-6.20	发光层
化合物 139	2.82	135	413	-6.45	空穴阻挡/电子传输层
化合物 153	2.77	145	424	-6.23	发光层
化合物 167	2.81	144	436	-6.21	发光层
CBP	2.52	-	373	-6.17	发光层
TPBi	2.58	121	390	-6.44	空穴阻挡/电子传输层

注：三线态能级 T1 是由日立的 F4600 荧光光谱仪测试，材料的测试条件为 2×10^{-5} 的甲苯溶液；玻璃化温度 T_g 由示差扫描量热法（DSC，德国耐驰公司 DSC204F1 示差扫描量热仪）测定，升温速率 10°C/min；热失重温度 T_d 是在氮气气氛中失重 1% 的温度，在日本岛津公司的 TGA-50H 热重分析仪上进行测定，氮气流量为 20mL/min；最高占据分子轨道 HOMO 能级是由电离能量测试系统（IPS3）测试，测试为大气环境。

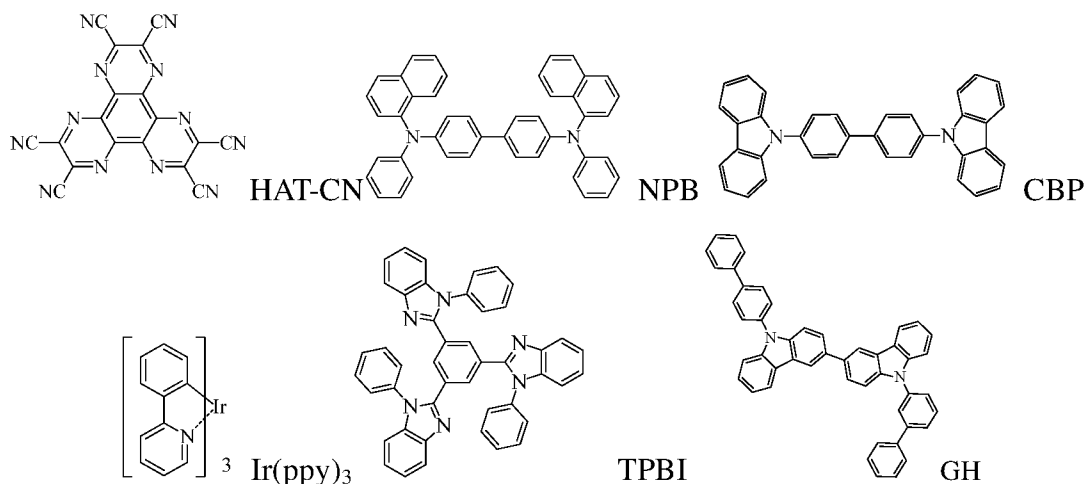
由上表数据可知，对比目前应用的 CBP 和 TPBi 材料，本发明的有机化合物具有高的玻璃转化温度，可提高材料膜相态稳定性，进一步提高器件使用寿命；具有高的三线态能级，可以

阻挡发光层能量损失，从而提升器件发光效率。同时本发明材料和应用材料具有相似的 HOMO 能级。因此，本发明含有蒽酮和含氮杂环的有机材料在应用于 OLED 器件的不同功能层后，可有效提高器件的发光效率及使用寿命。

以下通过器件实施例 1~22 和器件比较例 1 详细说明本发明合成的 OLED 材料在器件中的应用效果。本发明所述器件实施例 2~22、器件比较例 1 与器件实施例 1 相比所述器件的制作工艺完全相同，并且所采用了相同的基板材料和电极材料，电极材料的膜厚也保持一致，所不同的是器件实施例 2~15 对器件中的发光层材料做了变换；器件实施例 16~22 对器件的空穴阻挡/电子传输层材料做了变换，各实施例所得器件的性能测试结果如表 3 所示。

器件实施例 1:

如图 1 所示，一种电致发光器件，其制备步骤包括：a) 清洗透明基板层 1 上的 ITO 阳极层 2，分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗各 15 分钟，然后在等离子体清洗器中处理 2 分钟；b) 在 ITO 阳极层 2 上，通过真空蒸镀方式蒸镀空穴注入层材料 HAT-CN，厚度为 10nm，这层作为空穴注入层 3；c) 在空穴注入层 3 上，通过真空蒸镀方式蒸镀空穴传输材料 NPB，厚度为 80nm，该层为空穴传输层/电子阻挡层 4；d) 在空穴传输/电子阻挡层 4 之上蒸镀发光层 5，主体材料为本发明化合物 3 和化合物 GH，掺杂材料为 Ir(ppy)₃，化合物 3、GH 和 Ir(ppy)₃ 三者质量比为为 50:50:10，厚度为 40nm；e) 在发光层 5 之上，通过真空蒸镀方式蒸镀电子传输材料 TPBI，厚度为 35nm，这层有机材料作为空穴阻挡/电子传输层 6 使用；f) 在空穴阻挡/电子传输层 6 之上，真空蒸镀电子注入层 LiF，厚度为 1nm，该层为电子注入层 7；g) 在电子注入层 7 之上，真空蒸镀阴极 Al (100nm)，该层为阴极反射电极层 8；按照上述步骤完成电致发光器件的制作后，测量器件的驱动电压，电流效率，其结果见表 3 所示。相关材料的分子机构式如下所示：



器件实施例 2: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: 化合物 10、GH 和

Ir(ppy)_3 按重量比 40:60:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: TPBI) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 3: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: 化合物 11、GH 和 Ir(ppy)_3 按重量比 60:40:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: TPBI) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 4: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: 化合物 20、GH 和 Ir(ppy)_3 按重量比 70:30:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: TPBI) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 5: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: 化合物 27、GH 和 Ir(ppy)_3 按重量比 60:40:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: TPBI) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 6: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: 化合物 35 和 Ir(ppy)_3 按重量比 90:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: TPBI) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 7: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: 化合物 44 和 Ir(ppy)_3 按重量比 90:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: TPBI) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 8: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: 化合物 59、GH 和 Ir(ppy)_3 按重量比 50:50:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: TPBI) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 9: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: 化合物 69、GH 和 Ir(ppy)_3 按重量比 50:50:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: TPBI) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 10: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: 化合物 95、GH 和 Ir(ppy)₃ 按重量比 50:50:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: TPBI) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 11: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: 化合物 104、GH 和 Ir(ppy)₃ 按重量比 60:40:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: TPBI) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 12: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: 化合物 113、GH 和 Ir(ppy)₃ 按重量比 70:30:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: TPBI) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 13: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: 化合物 128、GH 和 Ir(ppy)₃ 按重量比 50:50:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: TPBI) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 14: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: 化合物 153、GH 和 Ir(ppy)₃ 按重量比 50:50:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: TPBI) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 15: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: 化合物 167、GH 和 Ir(ppy)₃ 按重量比 40:60:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: TPBI) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 16: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: CBP 和 Ir(ppy)₃ 按重量比 90:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: 化合物 50) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 17: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: CBP 和 Ir(ppy)₃ 按

重量比 90:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: 化合物 79) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 18: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: CBP 和 Ir(ppy)₃ 按重量比 90:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: 化合物 80) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 19: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: CBP 和 Ir(ppy)₃ 按重量比 90:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: 化合物 89) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 20: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: CBP 和 Ir(ppy)₃ 按重量比 90:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: 化合物 119) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 21: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: CBP 和 Ir(ppy)₃ 按重量比 90:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: 化合物 126) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件实施例 22: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: CBP 和 Ir(ppy)₃ 按重量比 90:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: 化合物 139) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。

器件比较例 1: ITO 阳极层 2 (厚度: 150nm) /空穴注入层 3 (厚度: 10nm, 材料: HAT-CN) /空穴传输层 4 (厚度: 80nm, 材料: NPB) /发光层 5 (厚度: 40nm, 材料: CBP 和 Ir(ppy)₃ 按重量比 90:10 混掺构成) /空穴阻挡/电子传输层 6 (厚度: 35nm, 材料: TPBI) /电子注入层 7 (厚度: 1nm, 材料: LiF) /Al (厚度: 100nm)。所得电致发光器件的检测数据见表 3 所示。

表 3

编号	电流效率 (cd/A)	色彩	LT95寿命(Hr)@5000nits
器件实施例1	46.4	绿光	27.3
器件实施例2	45.5	绿光	26.5

器件实施例3	46.7	绿光	25.1
器件实施例4	45.9	绿光	25.7
器件实施例5	45.4	绿光	25.5
器件实施例6	36.9	绿光	27.6
器件实施例7	37.1	绿光	27.1
器件实施例8	42.9	绿光	25.6
器件实施例9	45.5	绿光	27.3
器件实施例10	45.7	绿光	25.1
器件实施例11	47.1	绿光	27.2
器件实施例12	46.3	绿光	25.9
器件实施例13	47.9	绿光	25.3
器件实施例14	45.1	绿光	26.1
器件实施例15	46.5	绿光	26.2
器件实施例16	36.3	绿光	35.3
器件实施例17	35.9	绿光	33.4
器件实施例18	36.5	绿光	32.1
器件实施例19	35.3	绿光	32.8
器件实施例20	38.1	绿光	33.9
器件实施例21	37.3	绿光	37.8
器件实施例22	36.4	绿光	32.0
器件比较例1	28	绿光	10.5

由表 3 的结果可以看出本发明有机化合物可应用于 OLED 发光器件制作，并且与比较例相比，无论是效率还是寿命均比已知 OLED 材料获得较大改观，特别是器件的使用寿命获得较大的提升。进一步的本发明材料制备的的 OLED 器件在高温下能够保持长寿命，将器件实施例 1~22 和器件比较例 1 在 85℃进行高温驱动寿命测试，所得结果如表 4 所示。

表 4

器件编号	高温 LT95寿命 Hr	器件编号	高温 LT95寿命 Hr
器件实施例1	22.8	器件实施例 13	22.7
器件实施例2	20.7	器件实施例 14	21.2
器件实施例3	22.1	器件实施例 15	22.0

器件实施例4	23.3	器件实施例 16	27.5
器件实施例5	22.5	器件实施例 17	29.7
器件实施例6	23.3	器件实施例 18	28.6
器件实施例7	23	器件实施例 19	29.4
器件实施例8	22.7	器件实施例 20	30.6
器件实施例 9	21.9	器件实施例 21	29.9
器件实施例 10	23.6	器件实施例 22	29.4
器件实施例 11	23.7	器件比较例 1	0.7
器件实施例 12	24.1		

从表 4 的数据可知，器件实施例 1~22 为本发明材料和已知材料搭配的器件结构，和器件比较例 1 相比，高温下，本发明提供的 OLED 器件具有很好的驱动寿命。

进一步的本发明材料制备的 OLED 器件在低温下工作时效率也比较稳定，将器件实施例 2、10、18 和器件比较例 1 在-10~80 区间℃进行效率测试，所得结果如表 5 和图 2 所示。

表 5

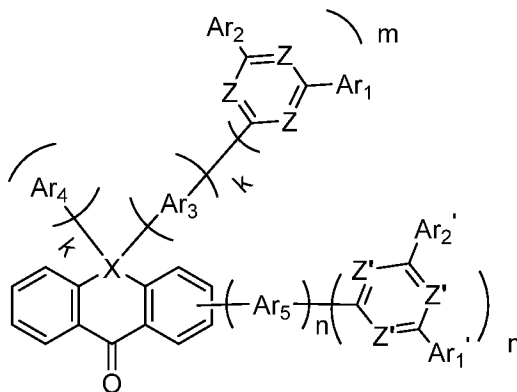
温度(℃)	-10	0	10	20	30	40	50	60	70	80
电流效率(cd/A)										
器件实施例 2	43.3	44.4	45.1	45.5	46.2	46.7	48.1	47.4	46.6	46.9
器件实施例 10	43.6	44.2	44.8	45.7	46.3	47.0	47.9	47.7	47.0	47.5
器件实施例 18	34.4	35.2	35.7	36.5	37.2	37.7	38.0	38.2	37.8	37.4
器件比较例 1	23.5	25.1	27.1	28.0	28.5	28.9	28.9	27.1	25.3	22.4

从表 5 和图 2 的数据可知，器件实施例 2、10、18 为本发明材料和已知材料搭配的器件结构，和器件比较例 1 相比，不仅低温效率高，而且在温度升高过程中，效率平稳升高。

综上，以上所述仅为本发明的较佳实施例，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1、一种含有蒽酮和含氮杂环的化合物，其特征在于，该化合物的结构如通式（1）所示：



通式（1）

通式（1）中，Z、Z' 每一次出现时相同或不同地为 CH、N 或 C-CN，其中，至少一个基团 Z 为 N 或至少一个基团 Z' 为 N；

通式（1）中，Ar₁、Ar₂、Ar₁'、Ar₂'、Ar₄ 分别独立的表示氢原子、取代或未经取代的 C₆₋₃₀ 芳基、经取代或未经取代的 C₅₋₃₀ 杂芳基中的一种；Ar₄ 还表示为 C₁₋₁₀ 的直连或支链烷基；

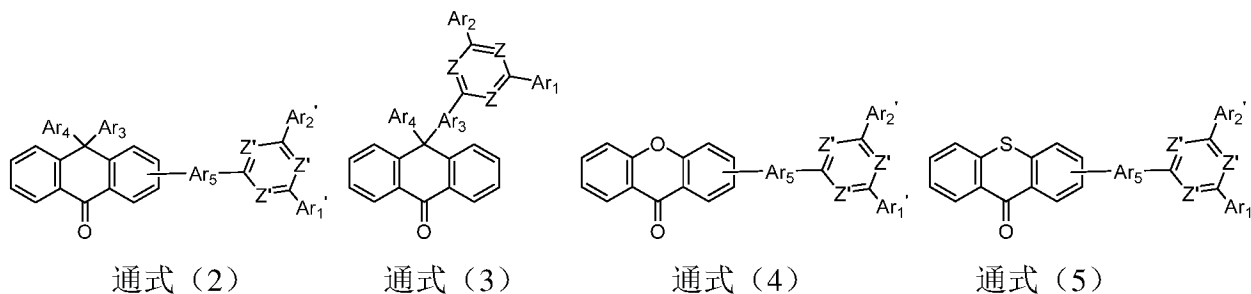
通式（1）中，Ar₃、Ar₅ 分别独立的表示为单键、经取代或未经取代的 C₆₋₃₀ 亚芳基、经取代或未经取代的 C₅₋₃₀ 亚杂芳基中的一种；Ar₃ 还表示为 C₁₋₁₀ 的直连或支链烷基、经取代或未经取代的 C₆₋₃₀ 芳基、经取代或未经取代的 C₅₋₃₀ 杂芳基中的一种；

通式（1）中，X 表示为碳原子、氧原子或硫原子；

当 X 为碳原子时，k=1，m、n 分别独立的表示为 0 或者 1，且 m、n 不相同；

当 X 为氧原子或硫原子时，k=0，m=0，n=1。

2、根据权利要求 1 所述的化合物，其特征在于，所述化合物结构采用通式（2）、通式（3）、通式（4）、通式（5）、通式（6）、通式（7）或通式（8）表示：

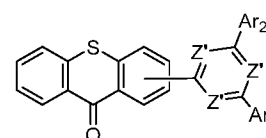
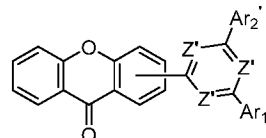
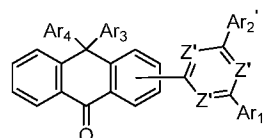


通式（2）

通式（3）

通式（4）

通式（5）

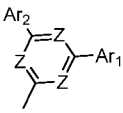
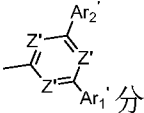


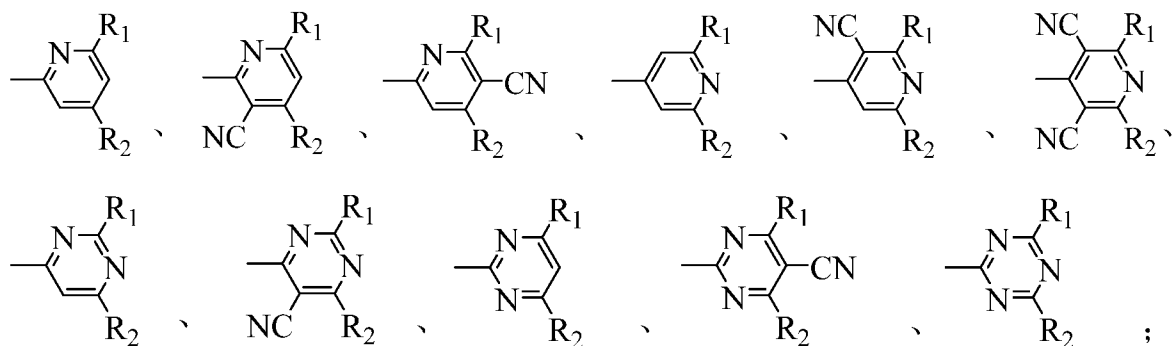
通式 (6)

通式 (7)

通式 (8)。

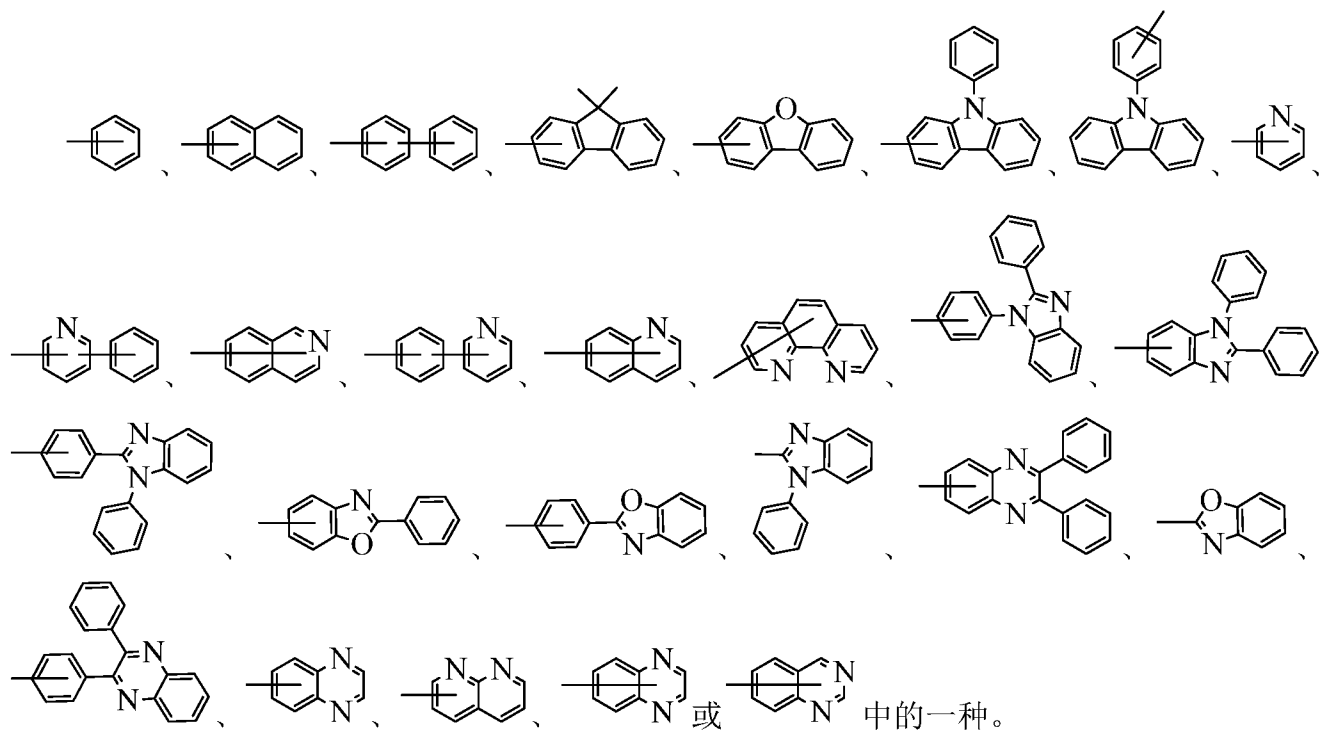
3、根据权利要求 1 所述的化合物，其特征在于，所述 Ar₃、Ar₅ 分别独立地表示为亚苯基、亚联苯基或亚萘基中的一种；所述 Ar₃ 还表示为甲基、苯基、联苯基或萘基中的一种；所述 Ar₄ 表示为甲基、苯基、联苯基或萘基中的一种。

4、根据权利要求 1 所述的化合物，其特征在于，所述通式 (1) 中的 、 分别独立的表示为：

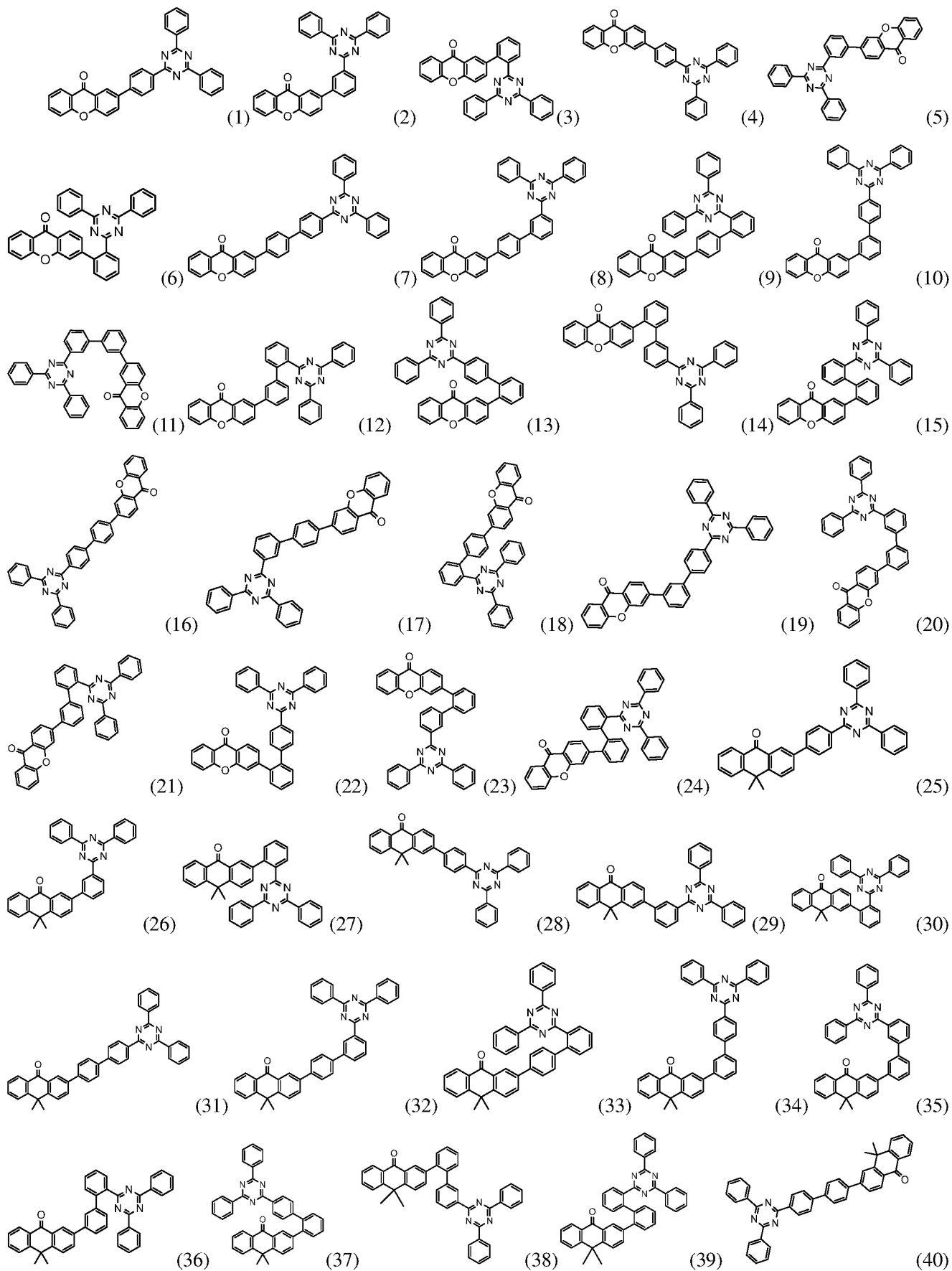


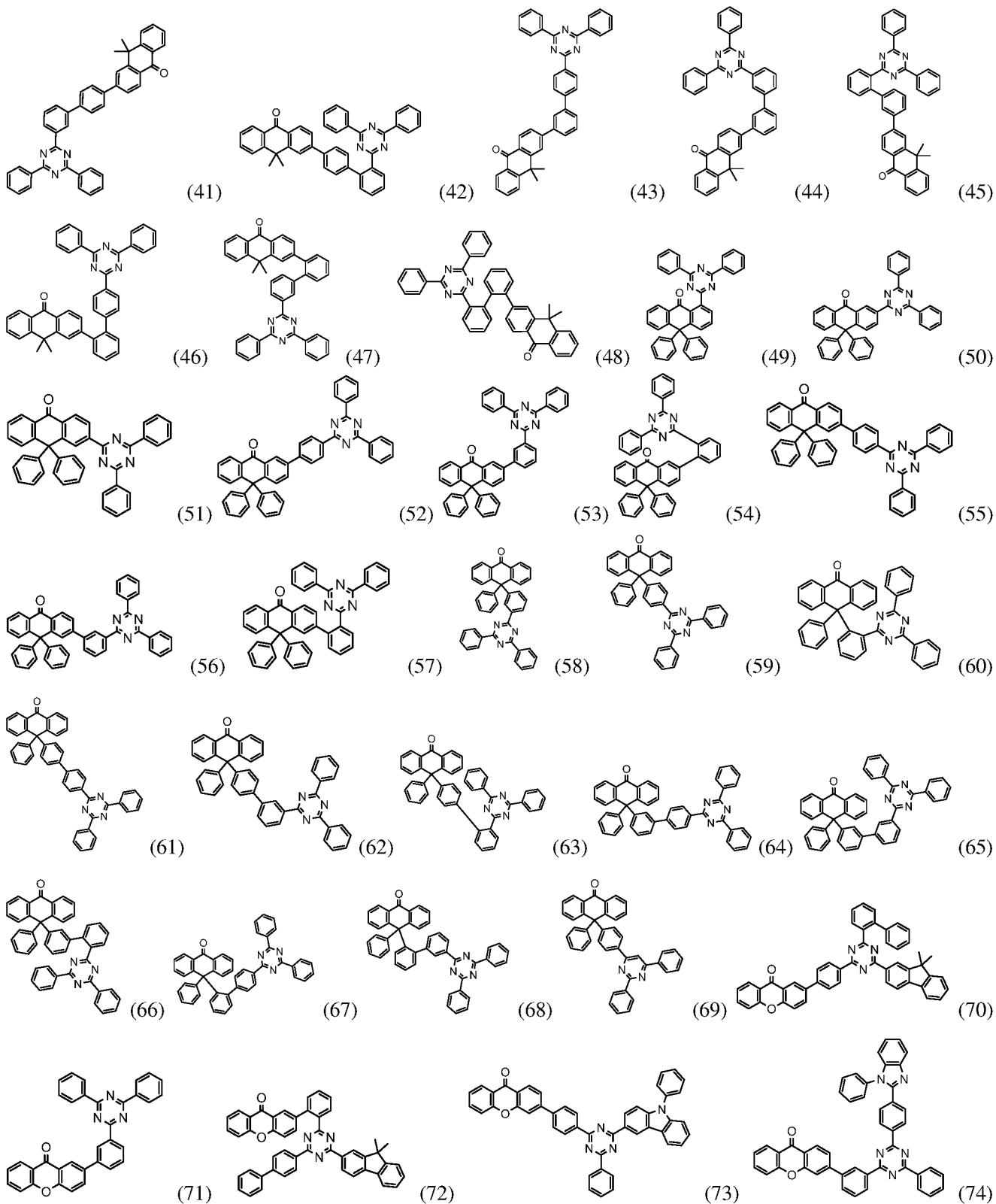
其中，R₁、R₂ 分别独立的表示为经取代或未经取代的 C₆₋₃₀ 芳基、经取代或未经取代的 C₅₋₃₀ 杂芳基中的一种；R₁、R₂ 相同或不同。

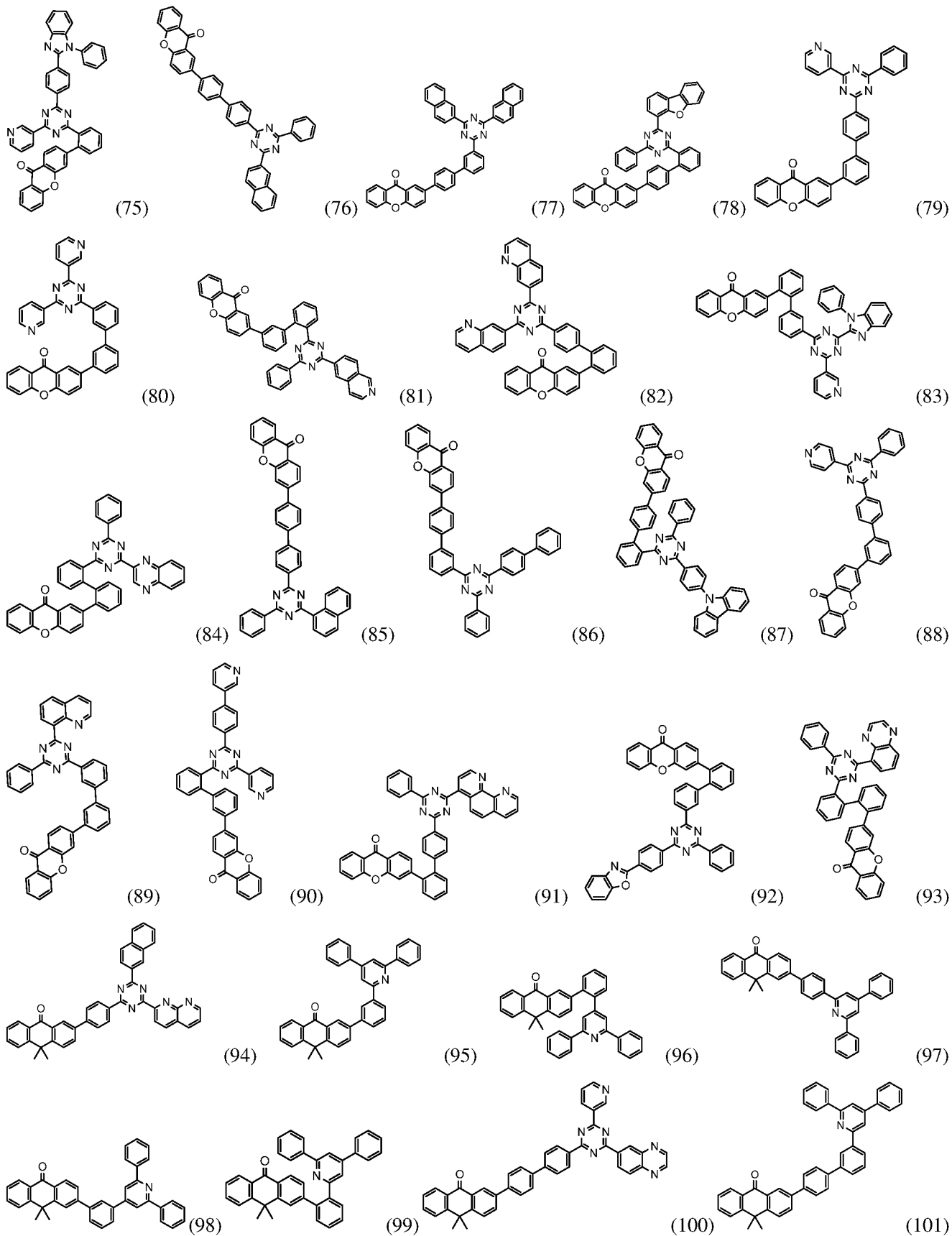
5、根据权利要求 4 所述的化合物，其特征在于，所述 R₁、R₂ 分别独立的表示为：

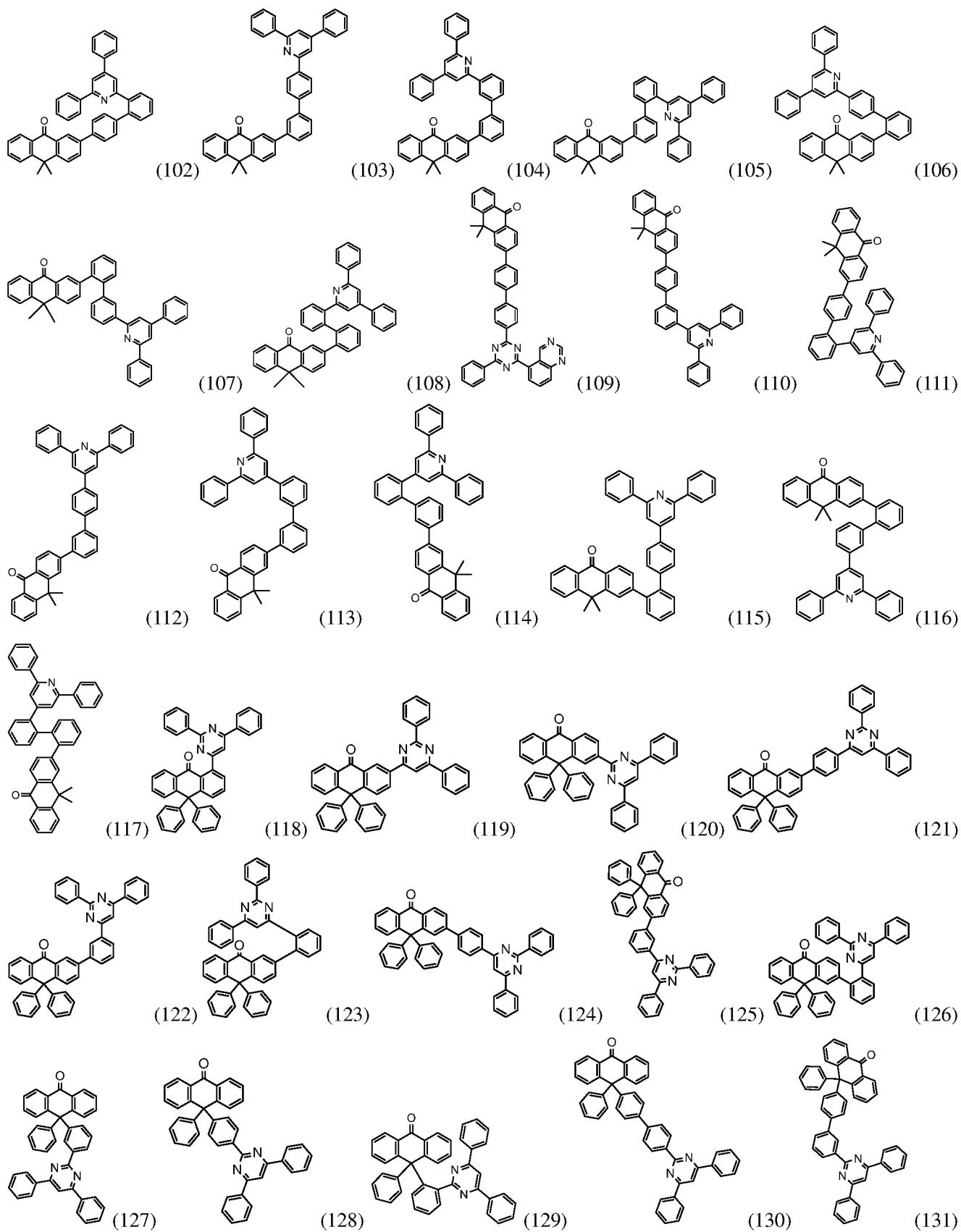


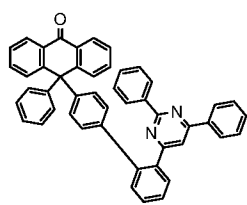
6、根据权利要求 1 所述的化合物，其特征在于，所述化合物的具体结构式为：



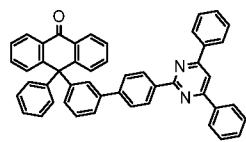




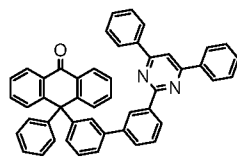




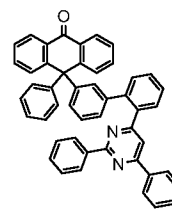
(132)



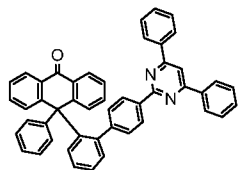
(133)



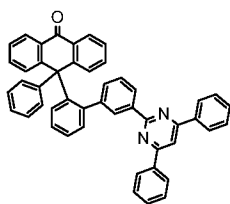
(134)



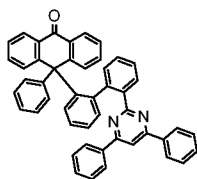
(135)



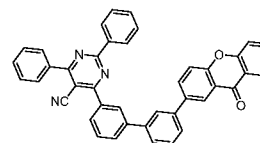
(136)



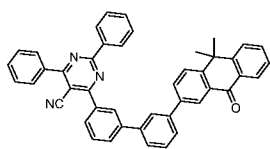
(137)



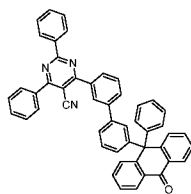
(138)



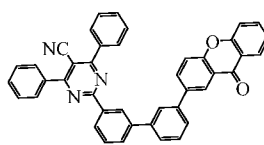
(139)



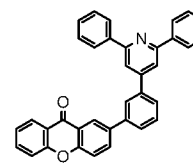
(140)



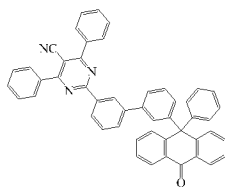
(141)



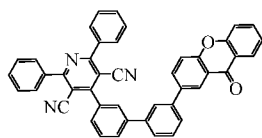
(142)



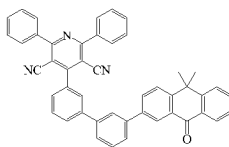
(143)



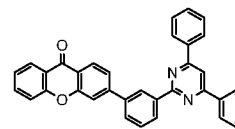
(144)



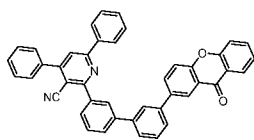
(145)



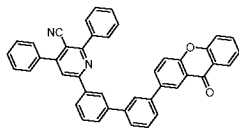
(146)



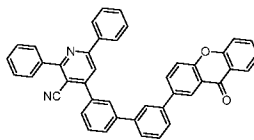
(147)



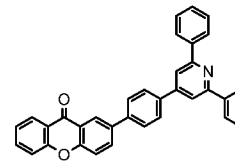
(148)



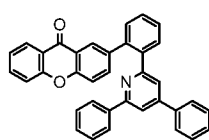
(149)



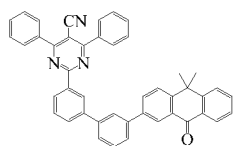
(150)



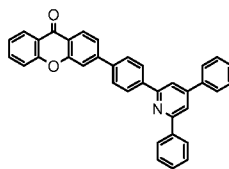
(151)



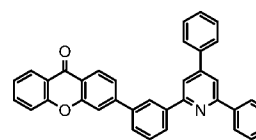
(152)



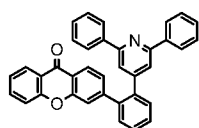
(153)



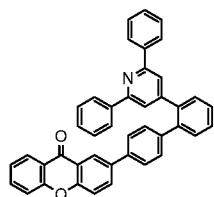
(154)



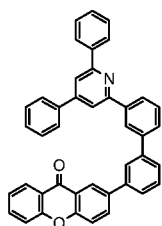
(155)



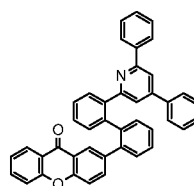
(156)



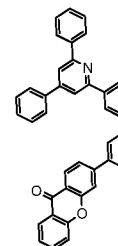
(157)



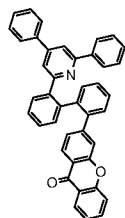
(158)



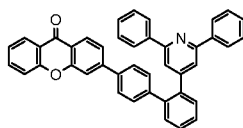
(159)



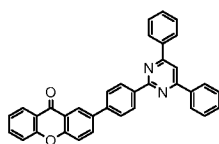
(160)



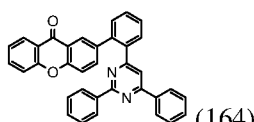
(161)



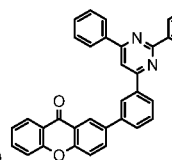
(162)



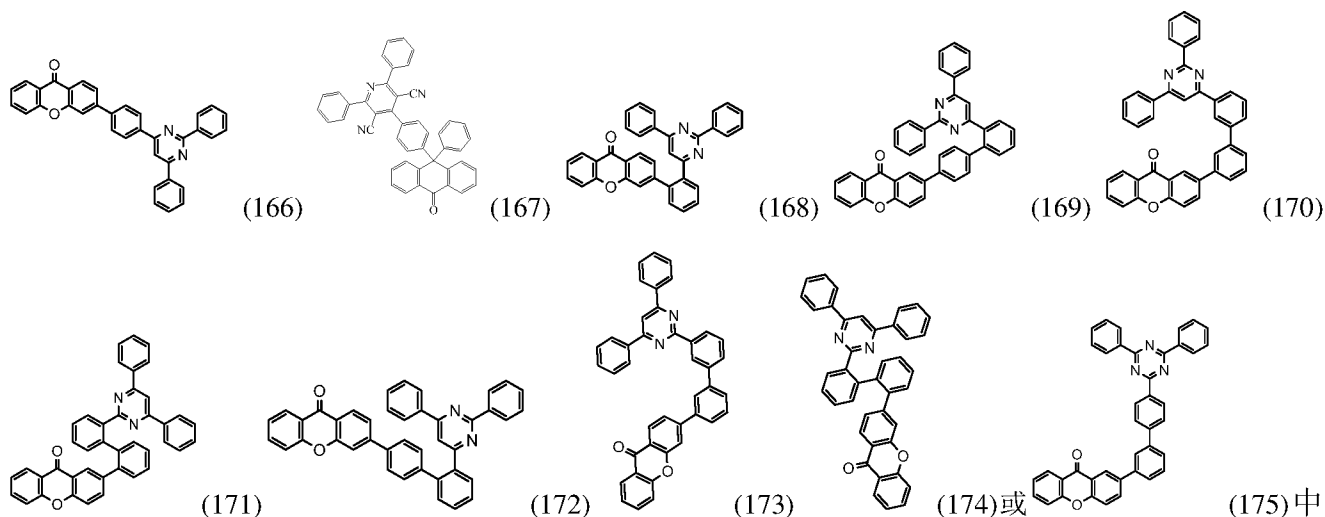
(163)



(164)



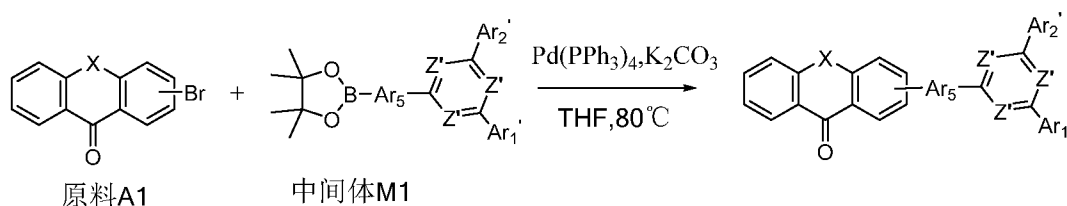
(165)



的任一种。

7、一种权利要求 1~6 任一项所述化合物的制备方法，其特征在于，所述制备方法涉及的反应方程式为：

(1) 当 X 为氧原子或硫原子时， $k=0$ ， $m=0$ ， $n=1$ ：

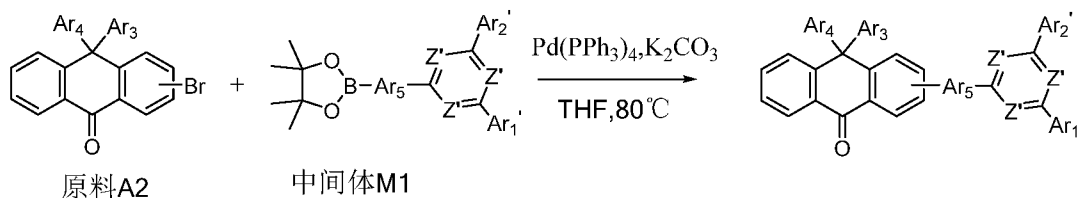


具体反应过程为：

氮气氛围下，称取原料 A1 溶解于四氢呋喃中，再将中间体 M1 及四（三苯基膦）钯加入，搅拌混合物，再加入碳酸钾水溶液，将上述反应物的混合溶液于反应温度 70-90℃ 下加热回流 5-20 小时；反应结束后，冷却加水，混合物用二氯甲烷萃取，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤并在减压下浓缩，所得残余物过硅胶柱纯化，得到目标化合物；

所述原料 A1 与中间体 M1 的摩尔比为 1:1.0~1.5，四（三苯基膦）钯与原料 A1 的摩尔比为 0.001~0.02:1，碳酸钾与原料 A1 的摩尔比为 1.0~2.0:1，原料 A1 与 THF 的用量比为 1g: 10~30ml；

(2) 当 X 为碳原子时， $k=1$ ， $m=0$ ， $n=1$ ：



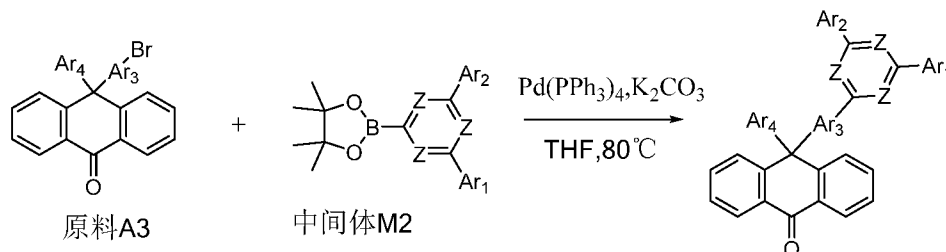
具体反应过程为：

氮气氛围下，称取原料 A2 溶解于四氢呋喃中，再将中间体 M1 及四（三苯基膦）钯加入，

搅拌混合物，再加入碳酸钾水溶液，将上述反应物的混合溶液于反应温度 70-90℃下加热回流 5-20 小时；反应结束后，冷却加水，混合物用二氯甲烷萃取，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤并在减压下浓缩，所得残余物过硅胶柱纯化，得到目标化合物；

所述原料 A2 与中间体 M1 的摩尔比为 1:1.0~1.5，四（三苯基膦）钯与原料 A2 的摩尔比为 0.001~0.02:1，碳酸钾与原料 A2 的摩尔比为 1.0~2.0:1，原料 A2 与 THF 的用量比为 1g: 10~30ml；

(3) 当 X 为碳原子时，k=1，m=1，n=0：



具体反应过程为：

氮气氛围下，称取原料 A3 溶解于四氢呋喃中，再将中间体 M2 及四（三苯基膦）钯加入，搅拌混合物，再加入碳酸钾水溶液，将上述反应物的混合溶液于反应温度 70-90℃下加热回流 5-20 小时；反应结束后，冷却加水，混合物用二氯甲烷萃取，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤并在减压下浓缩，所得残余物过硅胶柱纯化，得到目标化合物；

所述原料 A3 与中间体 M2 的摩尔比为 1:1.0~1.5，四（三苯基膦）钯与原料 A3 的摩尔比为 0.001~0.02:1，碳酸钾与原料 A3 的摩尔比为 1.0~2.0:1，原料 A3 与 THF 的用量比为 1g: 10~30ml。

8、一种含有权利要求 1~6 任一项所述化合物的有机电致发光器件，其特征在于，所述有机电致发光器件包括至少一层功能层含有所述含有蒽酮和含氮杂环的化合物。

9、一种含有权利要求 1~6 任一项所述化合物的有机电致发光器件，包括空穴阻挡层/电子传输层，其特征在于，所述空穴阻挡层/电子传输层含有所述含有蒽酮和含氮杂环的化合物。

10、一种含有权利要求 1~6 任一项所述化合物的有机电致发光器件，包括发光层，其特征在于，所述发光层含有所述含有蒽酮和含氮杂环的化合物。

11、一种含有权利要求 8~10 任一项所述有机电致发光器件的照明或显示元件，其特征在于，所述照明或显示元件包括所述有机电致发光器件。

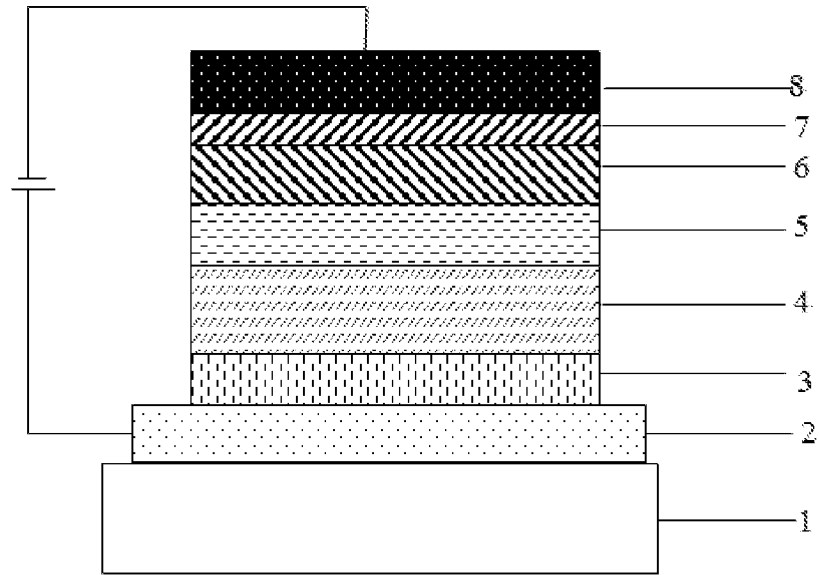


图 1

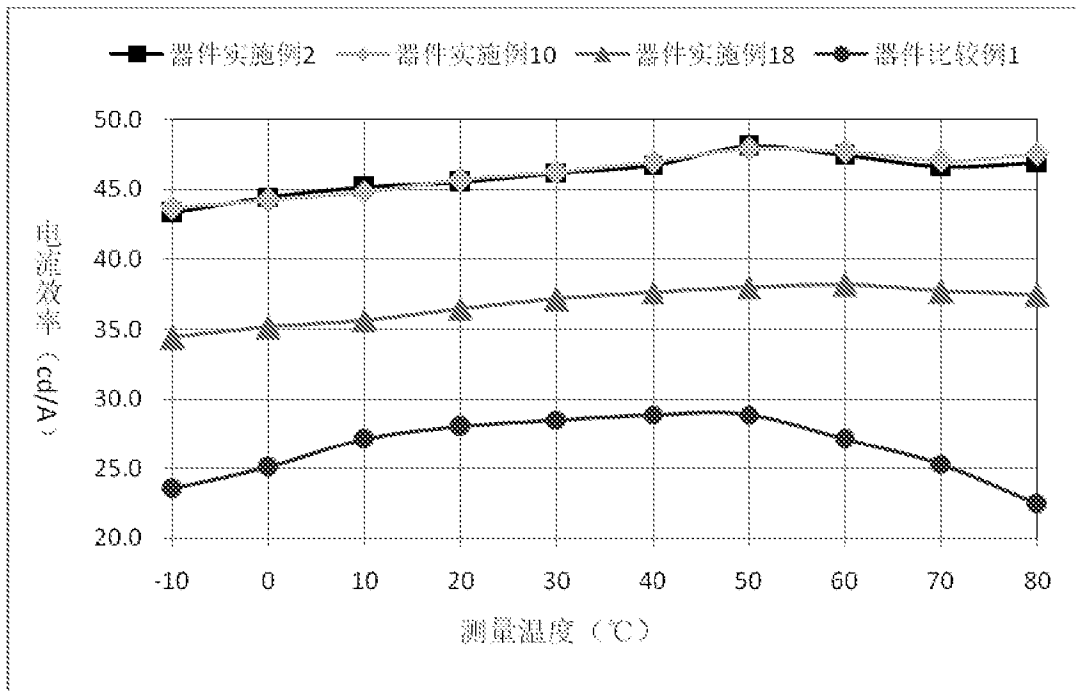


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/107221

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 405/10(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

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)

REGISTRY, CAPLUS, DWPI, CNABS, CNKI: 依据通式(1)的结构进行了检索, search according to the structure of structural formula (1), 葱酞, 葱, 江苏三月光电, OLED, anthrone

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107057681 A (CECEP VALIANT CO., LTD.) 18 August 2017 (2017-08-18) entire document	1-11
A	CN 107068910 A (CECEP VALIANT CO., LTD.) 18 August 2017 (2017-08-18) embodiments C01-C84	1-11
A	CN 106467516 A (JIANGSU SANYUE OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 March 2017 (2017-03-01) entire document	1-11
A	CN 107056748 A (CECEP VALIANT CO., LTD.) 18 August 2017 (2017-08-18) embodiments 6-9, 11-15, 18-32 and 34-54	1-11
A	CN 106467497 A (JIANGSU SANYUE OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 March 2017 (2017-03-01) entire document	1-11
A	CN 106467542 A (JIANGSU SANYUE OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 March 2017 (2017-03-01) entire document	1-11

 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

06 December 2018

Date of mailing of the international search report

04 January 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/107221

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107057681	A	18 August 2017	None			
CN	107068910	A	18 August 2017	None			
CN	106467516	A	01 March 2017	None			
CN	107056748	A	18 August 2017	None			
CN	106467497	A	01 March 2017	WO	2018033085	A1	22 February 2018
CN	106467542	A	01 March 2017	WO	2018033087	A1	22 February 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/107221

<p>A. 主题的分类</p> <p>C07D 405/10(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i</p> <p>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</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C07D</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>REGISTRY, CAPLUS, DWPI, CNABS, CNKI依据通式(1)的结构进行了检索, 蒽酮, 蒽, 江苏三月光电, OLED, anthrone</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <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>A</td> <td>CN 107057681 A (中节能万润股份有限公司) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107068910 A (中节能万润股份有限公司) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 实施例C01-C84</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106467516 A (江苏三月光电科技有限公司) 2017年 3月 1日 (2017 - 03 - 01) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107056748 A (中节能万润股份有限公司) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 实施例6-9, 11-15, 18-32, 34-54</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106467497 A (江苏三月光电科技有限公司) 2017年 3月 1日 (2017 - 03 - 01) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106467542 A (江苏三月光电科技有限公司) 2017年 3月 1日 (2017 - 03 - 01) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 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</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 107057681 A (中节能万润股份有限公司) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 全文	1-11	A	CN 107068910 A (中节能万润股份有限公司) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 实施例C01-C84	1-11	A	CN 106467516 A (江苏三月光电科技有限公司) 2017年 3月 1日 (2017 - 03 - 01) 全文	1-11	A	CN 107056748 A (中节能万润股份有限公司) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 实施例6-9, 11-15, 18-32, 34-54	1-11	A	CN 106467497 A (江苏三月光电科技有限公司) 2017年 3月 1日 (2017 - 03 - 01) 全文	1-11	A	CN 106467542 A (江苏三月光电科技有限公司) 2017年 3月 1日 (2017 - 03 - 01) 全文	1-11
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
A	CN 107057681 A (中节能万润股份有限公司) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 全文	1-11																					
A	CN 107068910 A (中节能万润股份有限公司) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 实施例C01-C84	1-11																					
A	CN 106467516 A (江苏三月光电科技有限公司) 2017年 3月 1日 (2017 - 03 - 01) 全文	1-11																					
A	CN 107056748 A (中节能万润股份有限公司) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 实施例6-9, 11-15, 18-32, 34-54	1-11																					
A	CN 106467497 A (江苏三月光电科技有限公司) 2017年 3月 1日 (2017 - 03 - 01) 全文	1-11																					
A	CN 106467542 A (江苏三月光电科技有限公司) 2017年 3月 1日 (2017 - 03 - 01) 全文	1-11																					
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																						
2018年 12月 6日	2019年 1月 4日																						
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																						
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	赵贞贞																						
传真号 (86-10)62019451	电话号码 62086358																						

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/107221

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	107057681	A	2017年 8月 18日	无			
CN	107068910	A	2017年 8月 18日	无			
CN	106467516	A	2017年 3月 1日	无			
CN	107056748	A	2017年 8月 18日	无			
CN	106467497	A	2017年 3月 1日	WO	2018033085	A1	2018年 2月 22日
CN	106467542	A	2017年 3月 1日	WO	2018033087	A1	2018年 2月 22日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)