

(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
2015 年 6 月 25 日 (25.06.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/089919 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
C07D 401/14 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/070166
- (22) 国际申请日: 2014 年 1 月 6 日 (06.01.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310712330.9 2013 年 12 月 20 日 (20.12.2013) CN
- (71) 申请人: 深圳市华星光电技术有限公司 (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号施北娜, Guangdong 518132 (CN)。
- (72) 发明人: 苏仕健 (SU, Shi-Jian); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号施北娜, Guangdong 518132 (CN)。 叶华 (YE, Hua); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号施北娜, Guangdong 518132 (CN)。 刘坤坤 (LIU, Kunkun); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号施北娜, Guangdong 518132 (CN)。 李祥龙 (LI, Xianglong); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号施北娜, Guangdong 518132 (CN)。 王宜凡 (WANG, Yi-Fan); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号施北娜, Guangdong 518132 (CN)。 邹清华 (ZOU, Qinghua); 中国广东省深圳

市光明新区塘明大道 9-2 号施北娜, Guangdong 518132 (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天安数码城数码时代大厦 A 座 1409, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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))。

(54) Title: MICROMOLECULE ELECTRON-TRANSPORTING MATERIAL BASED ON PYRIDINE AND TRIAZOLE, PREPARATION METHOD AND ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE

(54) 发明名称: 基于吡啶和三唑的小分子电子传输材料及制备方法与有机发光二极管

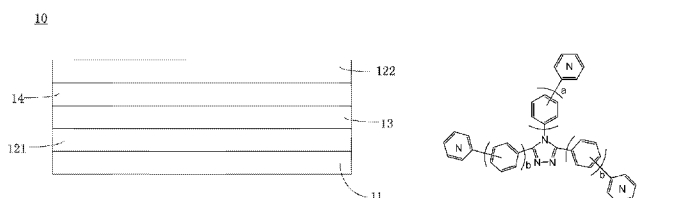


图 18 / FIG. 18

(57) Abstract: Disclosed are a micromolecule electron-transporting material which is shown as the general formula I and based on pyridine and triazole, and an organic light-emitting diode which adopts the micromolecule electron-transporting material. The micromolecule electron-transporting material of the present invention can improve the capabilities of electron injection, transportation and hole blocking, and a high enough E_T is obtained while the driving voltage of a device is also reduced.

(57) 摘要: 本发明公开了一种以通式 I 所示的基于吡啶和三唑的小分子电子传输材料及应用该小分子电子传输材料的有机发光二极管。本发明的小分子电子传输材料可以改善电子注入、传输和空穴阻挡能力, 并且在获得足够高的 E_T 的同时又降低器件的驱动电压。

WO 2015/089919 A1

基于吡啶和三唑的小分子电子传输材料及制备方法与有机发光二极管

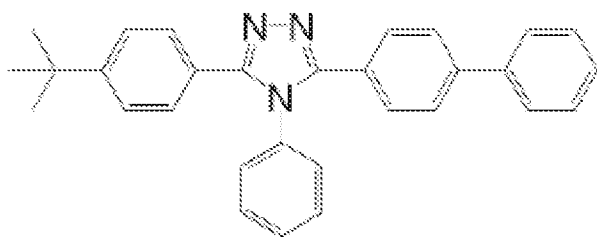
技术领域

本发明涉及有机发光二极管领域，特别是涉及基于吡啶和三唑的小分子电子传输材料及制备方法与有机发光二极管。

背景技术

目前，有机发光二极管（OLED）的研究已经进入到产业化应用阶段，科研院所，高校，企业都投入了大量地人力、物力、财力开展相关的研究和应用工作。除了发光材料的研发之外，具有高效的载流子传输功能材料的研发已经成为另外一个热点。目前，大多数的有机材料呈 p 型结构，使得空穴在有机层中的迁移率远大于电子，导致载流子的不平衡和低下的器件效率。因此，电子传输材料的研发就显得尤为紧迫。

当前，高效的电子传输材料有以下几个特征：（1）具有较深的 LUMO 能级使得材料具有优异的电子注入特性；（2）具有高的电子迁移率；（3）具有较深的 HOMO 能级使得材料具有优异的空穴阻挡能力；（4）具有较高的三线态能级（ E_T ）以阻挡激子的扩散。目前广泛使用的电子传输材料 TAZ（如下式 II 所示）却并不满足以上要求，这是因为：它的 LUMO 和 HOMO 能级分别为 -2.7eV 和 -6.3eV，这么浅的 LUMO 能级使得电子的注入势垒较大、器件的驱动电压较高，从而不利于实现工业化。TAZ 低下的电子迁移率（ $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ）也限制了它的应用。此外，由于分子内含有对位连接的联苯单元，它的 E_T 只有 2.7eV，基本不能阻挡激子的扩散。



式 II。

近几年，Su 等详细而又深入地研究了含有吡啶单元的电子传输材料，由于吡啶强烈的亲电性，使得这类材料表现出低的 LUMO 能级和高的电子迁移

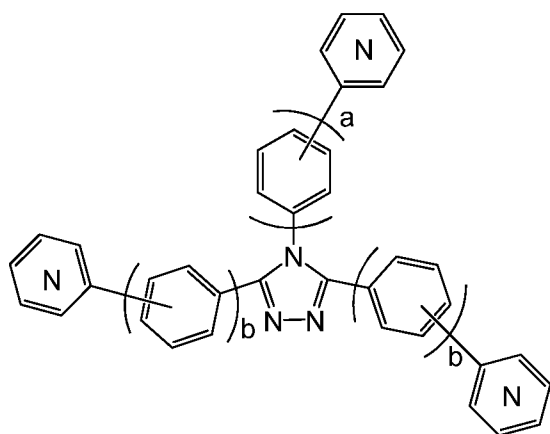
率，极大地促进了电子传输材料的进展和 OLED 的实用化进程。

基于以上考虑，有必要提供一种新的电子传输材料，可以改善电子注入、传输和空穴阻挡能力，并且在获得足够高的 E_T 的同时又降低器件的驱动电压，以增加电子传输材料市场化应用的潜力。

发明内容

本发明的第一个目的是提供一种基于吡啶和三唑的小分子电子传输材料，可以改善电子注入、传输和空穴阻挡能力，并且在获得足够高的 E_T 的同时又降低器件的驱动电压。

为实现上述目的，本发明公开以下技术方案：一种基于吡啶和三唑的小分子电子传输材料，包含于有机发光二极管或聚合物发光二极管的电子传输层，所述小分子电子传输材料以下述分子通式 I 表示：



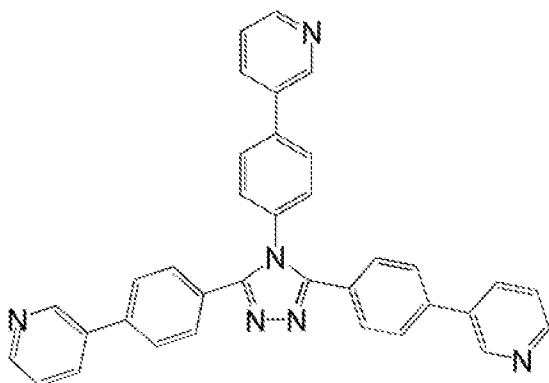
式 I，

其中 a, b 分别是大于等于 1 的自然数；

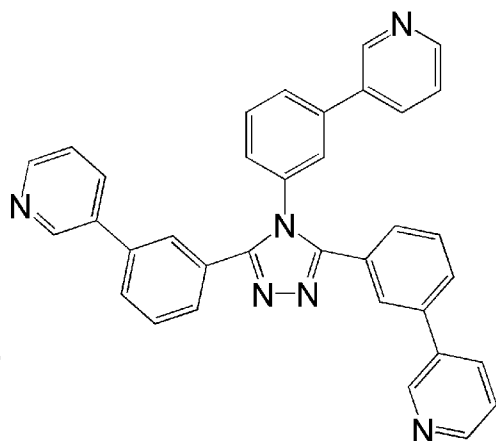
所述通式 I 中的吡啶环上 N 的取向是邻位、间位或对位；

所述通式 I 中的苯环是邻位、间位或对位连接。

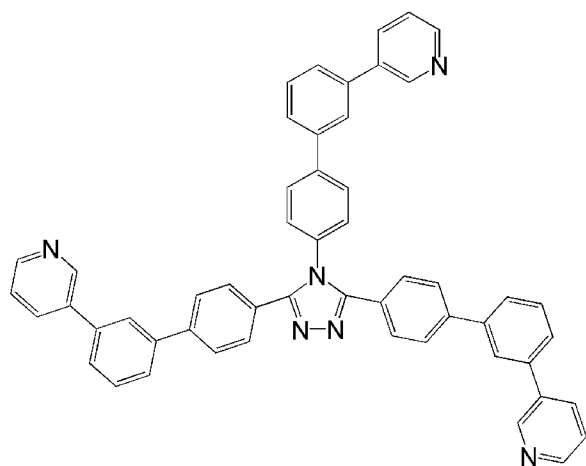
在本发明一实施例中，所述小分子电子传输材料以下述分子式 i-iv 表示：



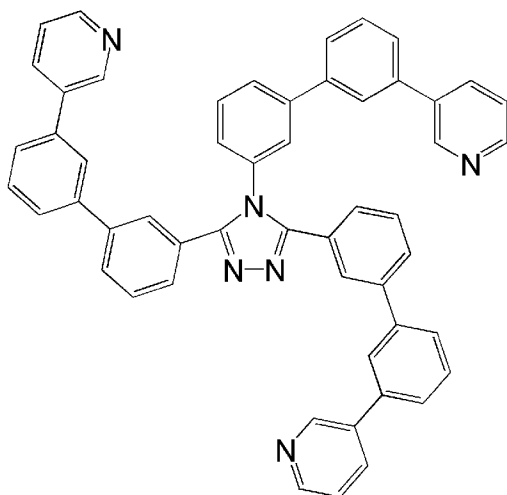
式 i，



式 ii,



式 iii,



式 iv。

本发明的第二个目的在于提供上述基于吡啶和三唑的小分子电子传输材料的制备方法，所述方法包括以下步骤：（1）以 N-甲基吡咯烷酮为溶剂，使起始物 A 与水合肼在室温下反应以获得产物 1；（2）以甲苯为溶剂，使产物 1 与五氯化磷回流反应以获得产物 2；（3）使产物 2 与 N,N-二甲基苯胺、反应物

B 在 135℃下反应以获得产物 3；(4) 将产物 3 与反应物 C 在 95℃下进行铃木反应以获得目标产物；

其中，所述起始物 A 选自对溴苯甲酰氯或 3-溴苯甲酰氯，所述反应物 B 选自 3-溴苯胺或对溴苯胺，以及，所述反应物 C 选自吡啶-3-硼酸或 3-[3-(4,4,5,5-四甲基[1,3,2]二氧杂环戊硼烷-2-基)-苯基]-吡啶。

在本发明一实施例中，所述起始物 A 与水合肼的摩尔比范围为 (1~3): 1，优选 2 : 1；所述产物 1 与五氯化磷的摩尔比范围为 1: (2~3)，优选 1: 2.2；所述产物 2、N,N-二甲基苯胺、反应物 B 的摩尔比范围为 1: (40~80): 1，优选 1: 60: 1；所述产物 3 与反应物 C 的摩尔比范围为 1: (3~5)，优选 1: 3.5。

当然，上述小分子电子传输材料的制备方法中还包括公知的提纯步骤。

本发明的第三个目的在于提供一种有机发光二极管，所述有机发光二极管包括：基板，第一电极，面对所述第一电极的第二电极，在所述第一电极和第二电极之间的发光层，在所述发光层和第二电极之间的电子传输层；其中，所述电子传输层包含上述基于吡啶和三唑的小分子电子传输材料。

在本发明一实施例中，所述基板为透明基板。

需要说明的是：如无特殊说明，本发明中所提及的化合物均为有市售的产品。

相比于已有材料和技术，本发明具有如下优点和有益效果：

(1) 本发明的含吡啶和三唑的小分子电子传输材料合成步骤少，容易提纯，有利于工业化应用；

(2) 本发明的含吡啶和三唑的小分子电子传输材料具有较好的溶解性、成膜性和薄膜形态稳定性；

(3) 本发明的含吡啶和三唑的小分子电子传输材料因含有三唑和多个吡啶环而具有很强的亲电性、较低的 LUMO 能级和电子注入能垒；

(4) 在本发明的含吡啶和三唑的小分子电子传输材料中，吡啶环与三苯三唑之间通过共轭性较差的间位苯连接，可有效地保持该类材料较高的三线态能级以阻挡三线态激子迁移到电子传输层中。

附图说明

图 1 是 1,2-双(4-溴苯基)肼的表征图谱;

图 2 是 1,2-双[氯(4-溴苯基)亚甲基]肼的表征图谱;

图 3 是 3,4,5-三(4-溴苯基)-4H-1,2,4-三唑的表征图谱;

图 4a~4c 是 3,4,5-三(4-(3-吡啶基)-苯基)-4H-1,2,4-三唑(TPyTAZp)的表征图谱;

图 5 是 1,2-双(3-溴苯基)肼的表征图谱;

图 6 是 1,2-双[氯(3-溴苯基)亚甲基]肼的表征图谱;

图 7a 和 7b 是 3,4,5-三(3-溴苯基)-4H-1,2,4-三唑的表征图谱;

图 8a 和 8b 是 3,4,5-三(3-(3-吡啶基)-苯基)-4H-1,2,4-三唑(TPyTAZm)的表征图谱;

图 9 是 3-(3-溴-苯基)-吡啶的表征图谱;

图 10 是 3-[3-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂环戊硼烷-2-基)-苯基]-吡啶的表征图谱;

图 11a 和 11b 是 3,4,5-三(4-(3-吡啶基-3-苯基)-苯基)-4H-1,2,4-三唑(TPyBnTAZp)的表征图谱;

图 12a~12c 是 3,4,5-三(3-(3-吡啶基-3-苯基)-苯基)-4H-1,2,4-三唑(TPyBnTAZm)

图 13 是本发明的小分子电子传输材料的 TGA 谱图;

图 14 是本发明的小分子电子传输材料的差示扫描量热(DSC)谱图;

图 15a 和 15b 是本发明小分子电子传输材料分别在甲苯溶液中和薄膜状态下的紫外-可见光吸收光谱;

图 16a 和 16b 是本发明小分子电子传输材料分别在甲苯溶液中和薄膜状态下的荧光光谱;

图 17a 是本发明小分子电子传输材料的循环伏安(CV)谱图;

图 17b 为二茂铁的 CV 谱图;

图 18 是本发明一实施例的有机发光二极管的结构示意图;

其中:

10—本发明一实施例中的有机发光二极管;

11—所述发光二极管的基板;

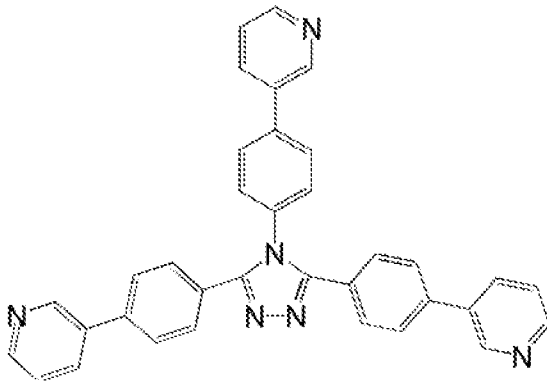
- 121—所述发光二极管的第一电极；
- 122—所述发光二极管的第二电极；
- 13—所述发光二极管的发光层；
- 14—所述发光二极管的电子传输层。

具体实施方式

以下结合实施例对本发明做详细的说明，实施例旨在解释而非限定本发明的技术方案。本领域技术人员应当理解，本发明的小分子电子传输材料的结构与合成方法并不限于下述实施例中，只要是符合上述化学通式及基团限制的化合物皆属于本发明的范围。

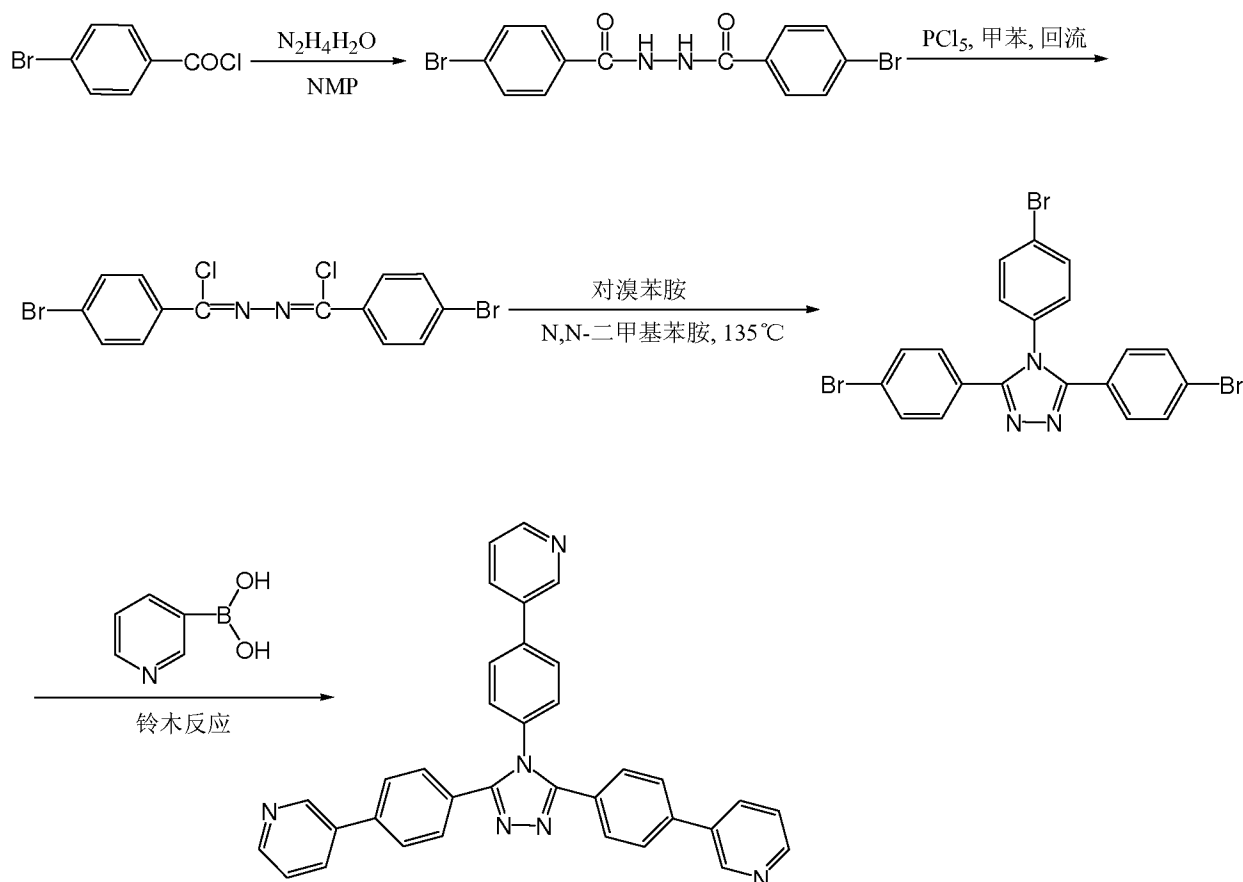
实施例 1. 如式 i 所示的小分子电子传输材料的制备

在本实施例中提供一种基于吡啶和三唑的小分子电子传输材料，包含于有机发光二极管或聚合物发光二极管的电子传输层，所述小分子电子传输材料以下述分子式 i 表示：



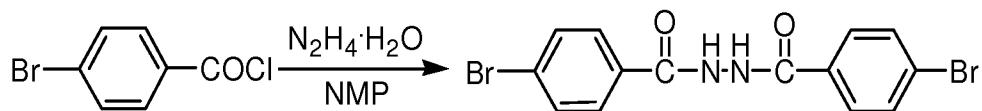
式 i,

其合成路线如下：



具体制备过程如下：

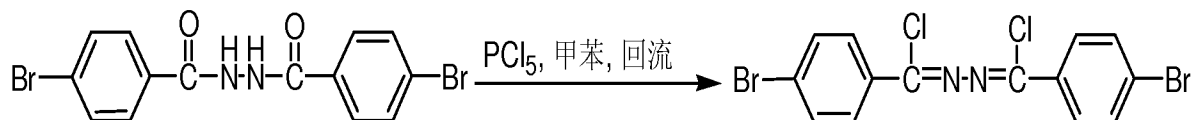
(1) 制备 1,2-双(4-溴苯基)肼



在 50ml 的双口烧瓶中加入对溴苯甲酰氯 (2.6 g, 12 mmol), N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 30ml, 搅拌至完全溶解。然后, 用注射器滴入水合肼 (0.30 g, 6 mmol), 室温下搅拌过夜。随后, 将反应混合物倒入盛有 200ml 的去离子水的烧杯中, 析出大量白色固体。抽滤, 所得的固体分别用去离子水、乙酸乙酯、无水乙醇洗涤, 真空干燥得 1.83g 白色固体产物, 即为目标产物 1,2-双(4-溴苯基)肼, 收率为 76.6%, 表征图谱请见图 1。

^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6 , δ , ppm): 10.65 (s, 2H), 7.84 (d, 4H), 7.74 (d, 4H)。

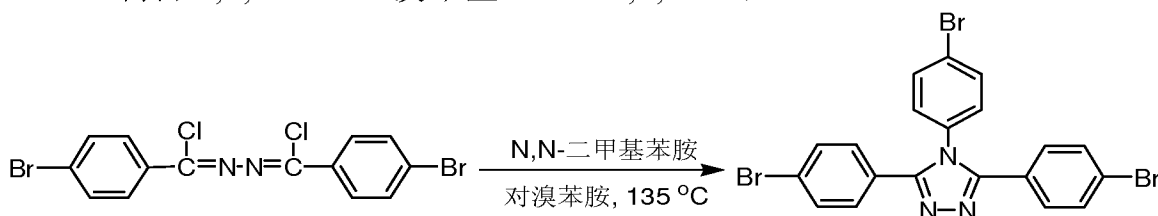
(2) 制备 1,2-双[氯(4-溴苯基)亚甲基]肼



在氮气气氛下, 在 100ml 的三口烧瓶中加入 1,2-双(4-溴苯基)肼(0.84 g, 2.1 mmol), 五氯化磷(0.96 g, 4.62 mmol)和无水甲苯 20ml, 搅拌后回流反应 5h。冷却至室温后, 加入一定量的水进行淬灭。然后, 加入二氯甲烷稀释并分液, 获得的水相用二氯甲烷萃取 3 次。接着, 合并有机相, 并用饱和的食盐水洗涤 3 次, 所得的有机相用无水硫酸镁干燥。抽滤, 所得的滤液在减压下除去溶剂。柱分离, 得浅黄色固体 0.73 g, 即为目标产物 1,2-双[氯(4-溴苯基)亚甲基]肼, 收率为 80.0%, 表征图谱请见图 2。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.00(d, 4H), 7.60(d, 4H)。

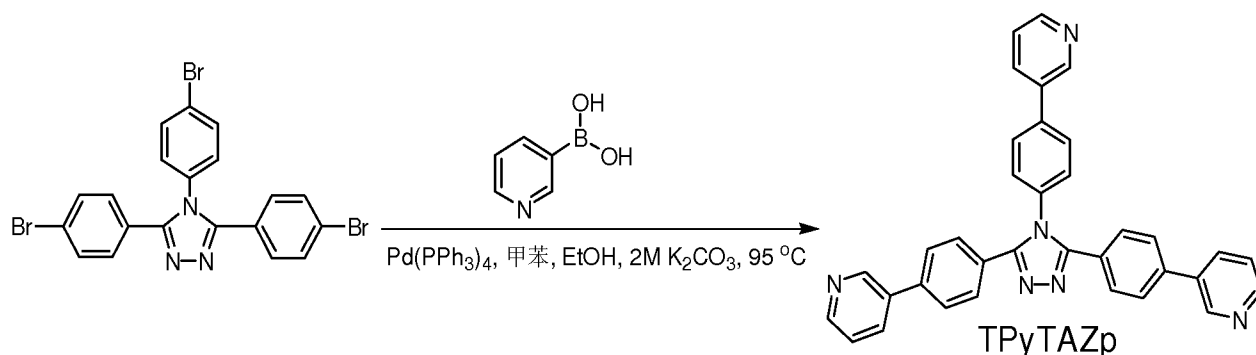
(3) 制备 3,4,5-三(4-溴苯基)-4H-1,2,4-三唑



在氮气气氛下, 在 100ml 的三口烧瓶中加入 1,2-双[氯(4-溴苯基)亚甲基]肼(0.86 g, 2.0 mmol), 对溴苯胺(0.34 g, 2.0 mmol), N,N-二甲基苯胺 15ml, 搅拌后在 135℃下反应 12h。冷却至室温后, 加入 30ml 浓度为 2mol/L 的 HCl 溶液, 搅拌 30min 后抽滤, 所得的固体通过柱分离得白色固体产物 0.63 g, 即为目标产物 3,4,5-三(4-溴苯基)-4H-1,2,4-三唑, 收率为 58.6%, 表征图谱请见图 3。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7.60 (d, 2H), 7.49 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 7.02 (d, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 153.94, 133.68, 133.61, 131.95, 130.19, 129.16, 125.30, 124.71, 124.25。

(4) 制备式 i 所示的 3,4,5-三(4-(3-吡啶基)-苯基)-4H-1,2,4-三唑 (TPyTAZp)

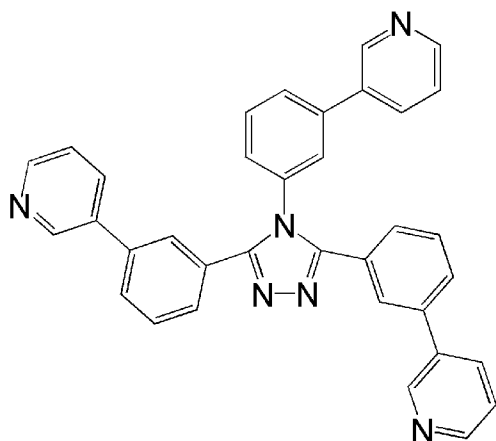


在氩气气氛下，在 250ml 的三口烧瓶中加入 3,4,5-三(4-溴苯基)-4H-1,2,4-三唑 (1.10 g, 2.1 mmol)，吡啶-3-硼酸 (1.08 g, 8.64 mmol)，甲苯 50ml，乙醇 20ml，20ml 2mol/L 的碳酸钾溶液和催化剂四三苯基磷合钯 (84 mg, 0.073 mmol)，搅拌后在 95℃ 下反应 24h。冷却至室温后，加入一定量的水进行淬灭。接着，加入二氯甲烷稀释并分液，获得的水相用二氯甲烷萃取 3 次。然后，合并有机相，并用饱和的食盐水洗涤 3 次，所得的有机相用无水硫酸镁干燥。抽滤，所得的滤液在减压下除去溶剂。柱分离，得白色固体 0.94 g，即为目标产物 TPyTAZp，收率为 94.7%，表征图谱请见图 4a 至 4c。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 9.10-8.47 (m, 5H), 7.96 (d, 1H), 7.88 (d, 2H), 7.73 (d, 2H), 7.62-7.52 (m, 9H), 7.48-7.30 (m, 5H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 154.44, 149.43, 148.96, 148.08, 139.41, 139.11, 134.93, 134.35, 134.23, 129.41, 128.70, 128.55, 127.19, 126.48, 123.84. Calcd $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{N}_6$ 528.6, APCI $^+$ -MS (m/z): 529.3 (M^+).

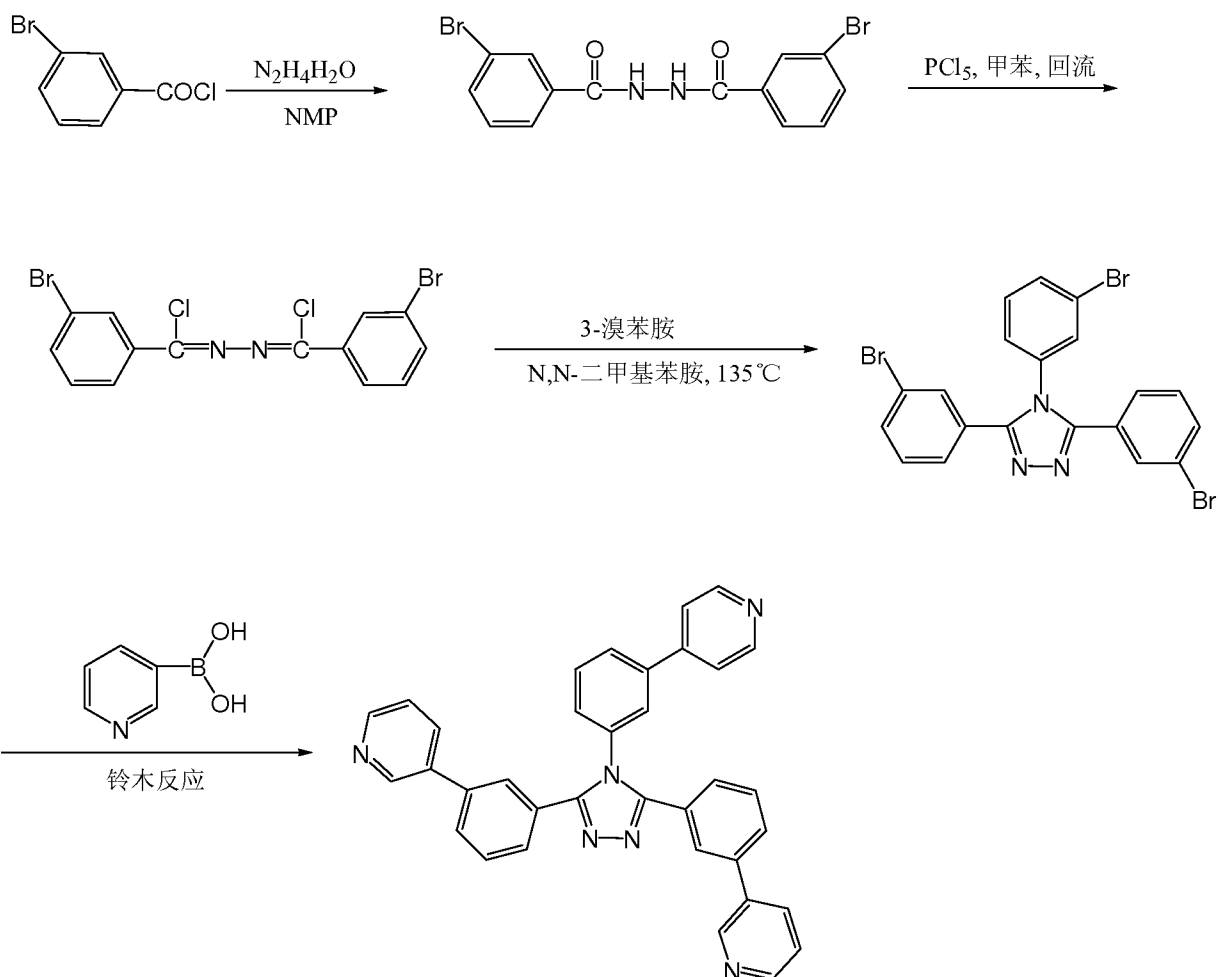
实施例 2. 如式 ii 所示的小分子电子传输材料的制备

在本实施例中提供一种基于吡啶和三唑的小分子电子传输材料，包含于有机发光二极管或聚合物发光二极管的电子传输层，所述小分子电子传输材料以下述分子式 ii 表示：



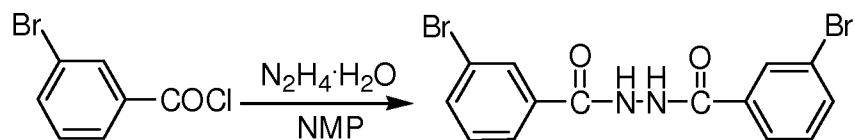
式 ii,

其合成路线如下:



具体制备过程如下:

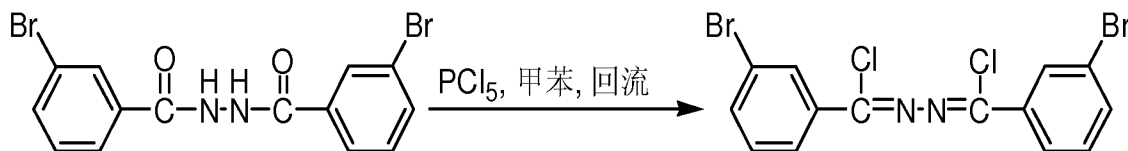
(1) 制备 1,2-双(3-溴苯基)肼



在 50ml 的双口烧瓶中加入 3-溴苯甲酰氯 (2.6 g, 12 mmol), N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 30ml, 搅拌至完全溶解。然后, 用注射器滴入水合肼 (0.30 g, 6 mmol), 室温下搅拌过夜。随后, 将反应混合物倒入盛有 200ml 的去离子水的烧杯中, 析出大量白色固体。抽滤, 所得的固体分别用去离子水、乙酸乙酯、无水乙醇洗涤, 真空干燥得 1.80g 白色固体产物, 即为目标产物 1,2-双(3-溴苯基)肼, 收率为 75.3%, 表征图谱请见图 5。

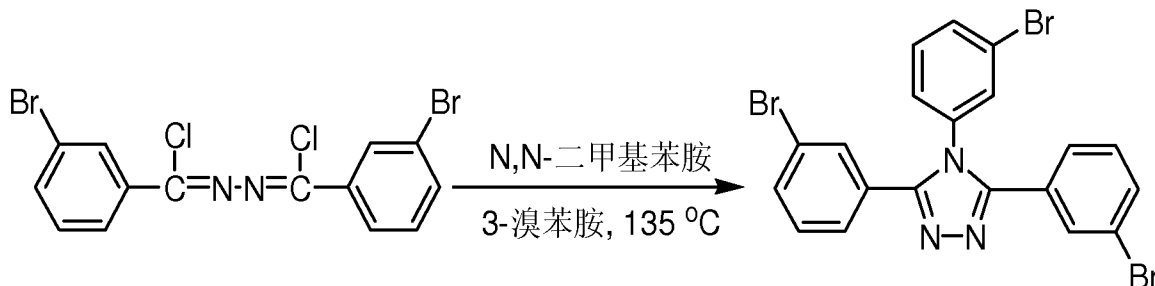
^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.71 (s, 2H), 8.09 (s, 2H), 7.92 (d, 2H), 7.82 (d, 2H), 7.51 (t, 2H)。

(2) 制备 1,2-双[氯(3-溴苯基)亚甲基]肼



在氮气气氛下, 在 100ml 的三口烧瓶中加入 1,2-双(3-溴苯基)肼 (3.60 g, 9.0 mmol), 五氯化磷 (7.50 g, 36.0 mmol), 无水甲苯 43ml, 搅拌, 回流反应 12h。冷却至室温后, 加入一定量的氢氧化钠饱和溶液进行淬灭。然后, 加入二氯甲烷稀释并分液, 获得的水相用二氯甲烷萃取 3 次。接着, 合并有机相, 并用去离子水洗涤 3 次, 所得的有机相用无水硫酸镁干燥。抽滤, 所得的滤液在减压下除去溶剂。柱分离, 得浅黄色固体 3.80 g, 即为 1,2-双[氯(3-溴苯基)亚甲基]肼, 收率为 98.3%, 表征图谱请见图 6。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.27 (s, 2H), 8.06 (d, 2H), 7.67 (d, 2H), 7.36 (t, 2H)。

(3) 制备 3,4,5-三(3-溴苯基)-4H-1,2,4-三唑

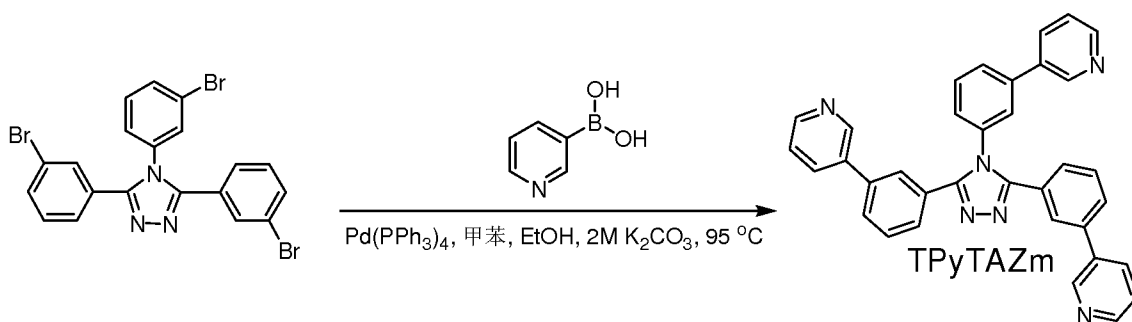


在氮气气氛下, 在 100ml 的三口烧瓶中加入 1,2-双[氯(3-溴苯基)亚甲基]肼 (3.44 g, 8.0 mmol), 3-溴苯胺 (2.90 g, 16.8 mmol), N,N-二甲基苯胺 60ml, 搅拌, 并在 135 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 12h。冷却至室温后, 加入 120ml 浓度为 2mol/L 的

HCl 溶液, 搅拌 30min。接着, 加入适量二氯甲烷稀释并分液, 获得的水相用二氯甲烷萃取 3 次。然后, 合并有机相, 并用饱和的食盐水洗涤 3 次, 所得的有机相用无水硫酸镁干燥。抽滤, 所得的滤液在减压下除去溶剂。柱分离, 得浅黄色固体 3.16 g, 即为目标产物 3,4,5-三(3-溴苯基)-4*H*-1,2,4-三唑, 收率为 77.5%, 表征图谱请见图 7a 和 7b。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7.80 (s, 3H), 7.53 (d, 2H), 7.41-7.32 (m, 2H), 7.30-7.11 (m, 5H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 153.49, 135.71, 133.49, 133.11, 131.86, 131.45, 130.64, 130.04, 128.16, 126.98, 126.52, 123.56, 122.74。

(4) 制备式 ii 所示的 3,4,5-三(3-(3-吡啶基)-苯基)-4*H*-1,2,4-三唑 (TPyTAZm)



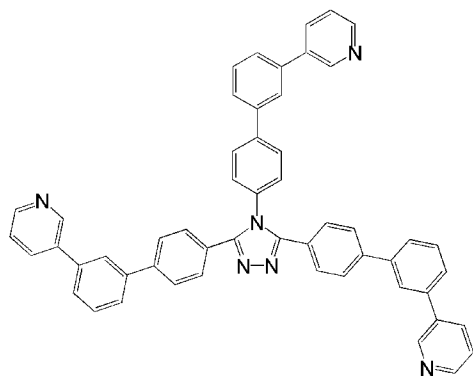
在氩气气氛下, 在 50ml 的三口烧瓶中加入 3,4,5-三(3-溴苯基)-4*H*-1,2,4-三唑 (0.267 g, 0.50 mmol), 吡啶-3-硼酸 (0.223 g, 1.80 mmol), 甲苯 25ml, 乙醇 5ml, 5ml 2mol/L 的碳酸钾溶液, 催化剂四三苯基磷合钯 (35 mg, 0.030 mmol) 搅拌, 95°C 反应 24h。冷却至室温后, 加入一定量的水进行淬灭。接着, 加入二氯甲烷稀释并分液, 获得的水相用二氯甲烷萃取 3 次。然后, 合并有机相, 并用饱和的食盐水洗涤 3 次, 所得的有机相用无水硫酸镁干燥。抽滤, 所得的滤液在减压下除去溶剂。柱分离, 得白色固体 0.23 g, 即为目标产物 TPyTAZm, 收率为 87.1%, 表征图谱请见图 8a 和 8b。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.64-8.55 (m, 6H), 7.82-7.78 (d, 1H), 7.76 (t, 1H), 7.74 (t, 1H), 7.73-7.70 (m, 2H), 7.69 (s, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.65-7.62 (m, 1H), 7.60 (t, 1H), 7.56 (t, 1H), 7.53 (m, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.45-7.43 (m, 1H), 7.37-7.30 (m, 4H). Calcd $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{N}_6$ 528.6, $\text{APCI}^+\text{-MS}$ (m/z):

529.2 (M⁺)。

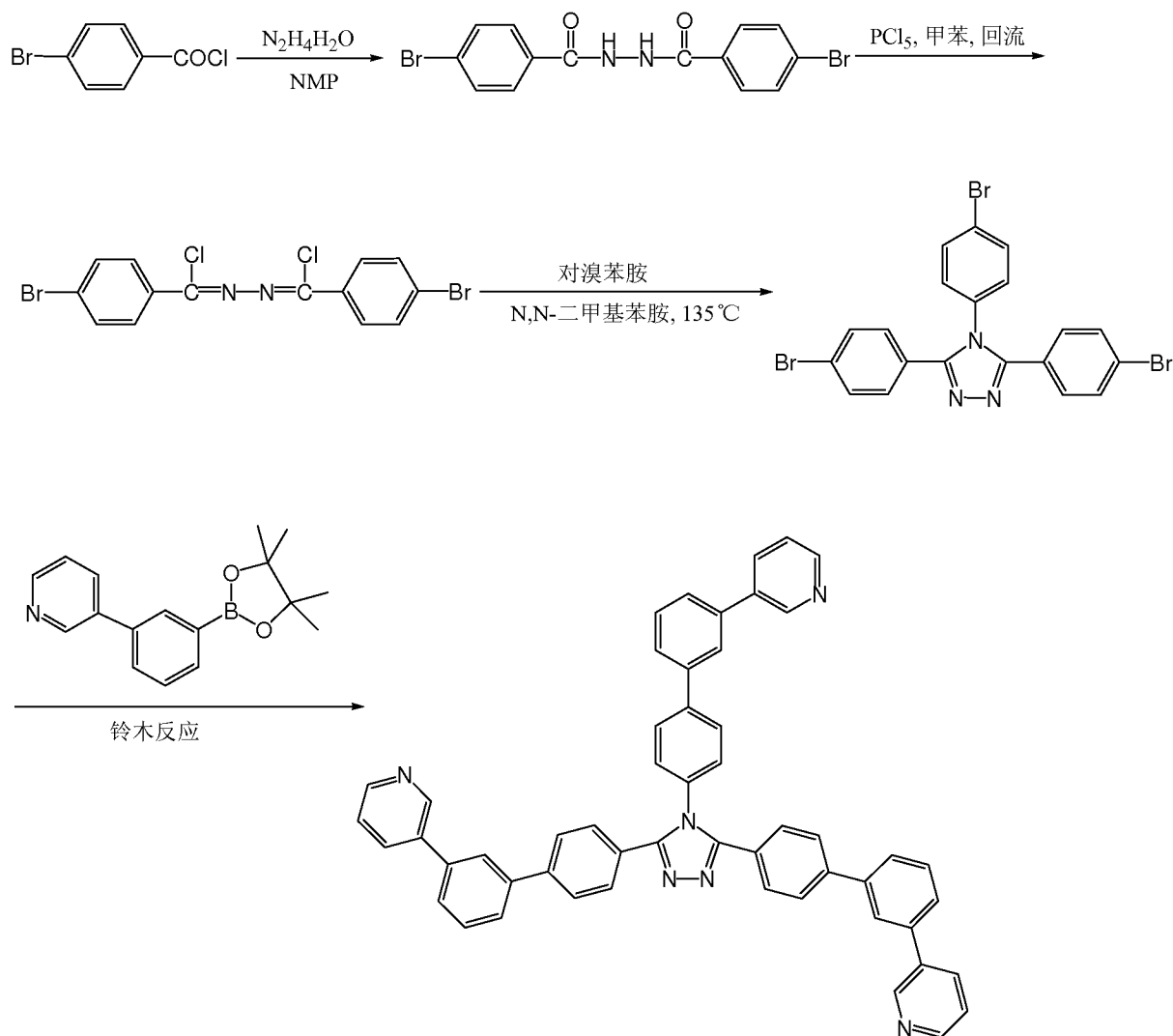
实施例 3. 如式 iii 所示的小分子电子传输材料的制备

在本实施例中提供一种基于吡啶和三唑的小分子电子传输材料, 包含于有机发光二极管或聚合物发光二极管的电子传输层, 所述小分子电子传输材料以下述分子式 iii 表示:



式 iii,

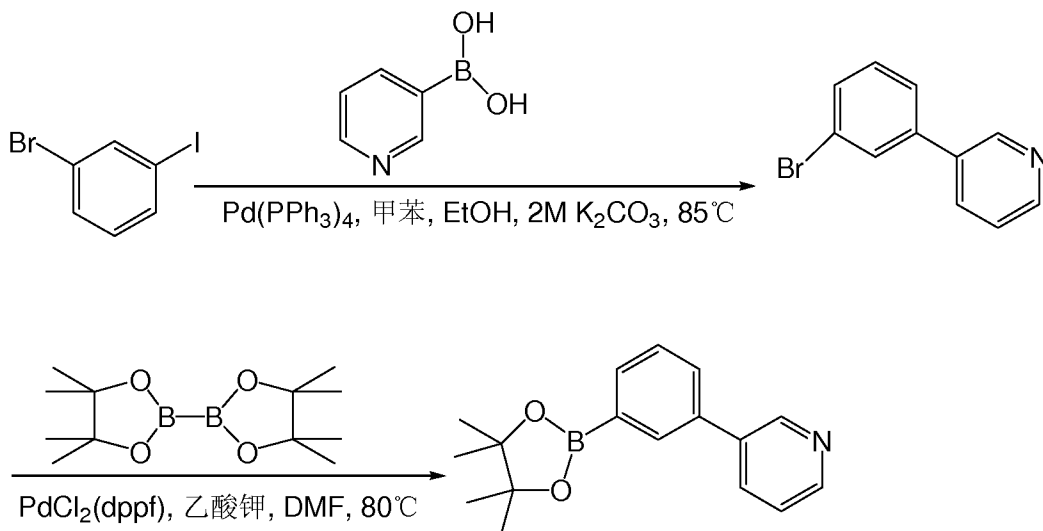
其合成路线如下:



具体制备过程如下：

(1) 根据实施例 1 中的步骤 (1)~(3) 制备 3,4,5-三(3-溴苯基)-4*H*-1,2,4-三唑。

(2) 制备 3-[3-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂环戊硼烷-2-基)-苯基]-吡啶



在氩气气氛下，在 500ml 的三口烧瓶中加入 1-溴-3-碘苯（11.35 g， 40.1 mmol），吡啶-3-硼酸（4.87 g， 39.9 mmol），甲苯 160ml，乙醇 32ml，32ml 2mol/L 的碳酸钾溶液和催化剂四三苯基磷合钯（0.5 g， 0.43 mmol），搅拌后在 85℃ 下反应 24h。冷却至室温后，加入一定量的水进行淬灭。接着，加入二氯甲烷稀释并分液，获得的水相用二氯甲烷萃取 3 次。然后，合并有机相，并用饱和的食盐水洗涤 3 次，所得的有机相用无水硫酸镁干燥。抽滤，所得的滤液在减压下除去溶剂。柱分离，获得得 6.65 g 的浅黄色液体（即为 3-(3-溴-苯基)-吡啶），收率为 71.3%，表征图谱请见图 9。

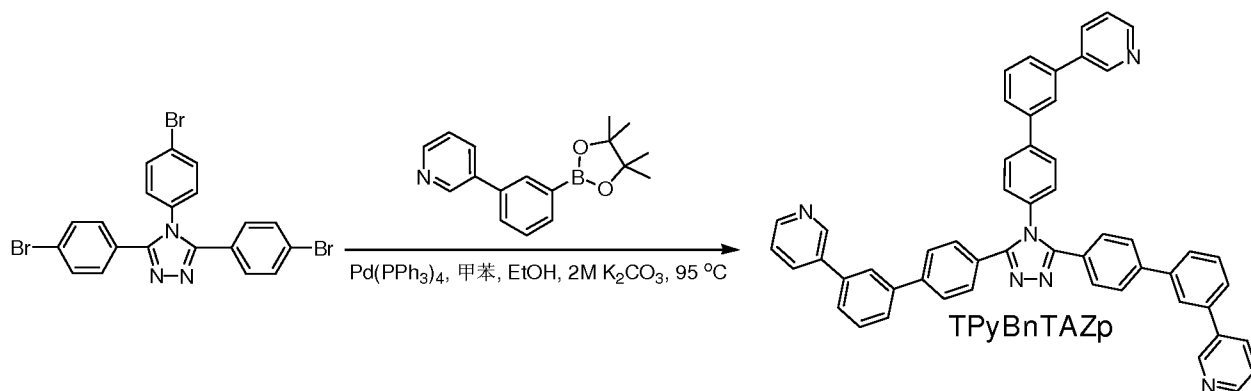
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.82 (s, 1H), 8.62 (s, 1H), 7.86 (d, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.52 (t, 2H), 7.42-7.32 (m, 2H)。

在氩气气氛下，在 250ml 的三口烧瓶中加入 3-(3-溴-苯基)-吡啶（6.65 g， 28.5 mmol）， B(Pin)_2 （7.97 g， 31.4 mmol），无水的 *N,N*-二甲基甲酰胺（DMF）100ml，乙酸钾（11.3 g， 115.1 mmol）和催化剂 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ （0.3 g， 0.40 mmol），

搅拌后在 80℃ 下反应 24h。冷却至室温后，加入一定量的水进行淬灭。接着，加入二氯甲烷稀释并分液，获得的水相用二氯甲烷萃取 3 次。然后，合并有机相，并用去离子水洗涤 5 次，所得的有机相用无水硫酸镁干燥。抽滤，所得的滤液在减压下除去溶剂。柱分离，得浅黄色固体 6.40 g，即为目标产物 3-[3-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂环戊硼烷-2-基)-苯基]-吡啶，收率为 80.2%，表征图谱请见图 10。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.88 (s, 1H), 8.59 (d, 1H), 8.03 (s, 1H), 7.94 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.49 (t, 1H), 7.40-7.34 (m, 1H), 1.37 (s, 12H)。

(3) 制备式 iii 所示的 3,4,5-三(4-(3-吡啶基-3-苯基)-苯基)-4H-1,2,4-三唑 (TPyBnTAZp)



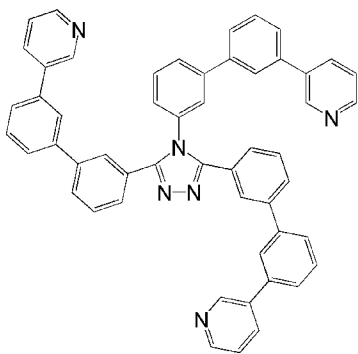
在氩气气氛下，在 250ml 的三口烧瓶中加入 3,4,5-三(4-溴苯基)-4H-1,2,4-三唑 (0.267 g, 0.5 mmol)，3-[3-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂环戊硼烷-2-基)-苯基]-吡啶 (0.45 g, 1.61 mmol)，甲苯 15ml，乙醇 3ml，3ml 浓度为 2mol/L 的碳酸钾溶液和催化剂四三苯基磷合钯 (34 mg, 0.029 mmol)，搅拌后在 95 °C 下反应 24h。冷却至室温后，加入一定量的水进行淬灭。接着，加入二氯甲烷稀释并分液，获得的水相用二氯甲烷萃取 3 次。然后，合并有机相，并用饱和的食盐水洗涤 3 次，所得的有机相用无水硫酸镁干燥。抽滤，所得的滤液在减压下除去溶剂。柱分离，得白色固体 0.30 g，即为目标产物 TPyBnTAZp，收

率为 76.5%，表征图谱请见图 11a 和 11b。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.88 (s, 3H), 8.62 (s, 3H), 7.98-7.92 (m, 3H), 7.84 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.76 (s, 3H), 7.72-7.68 (m, 1H), 7.62-7.60 (m, 12H), 7.57 (s, 3H), 7.55 (s, 1H), 7.45-7.38 (m, 4H), 7.35 (s, 1H). Calcd $\text{C}_{53}\text{H}_{36}\text{N}_6$ 756.9, $\text{APCI}^+\text{-MS}$ (m/z): 757.4 (M^+)。

实施例 4. 如式 iv 所示的小分子电子传输材料的制备

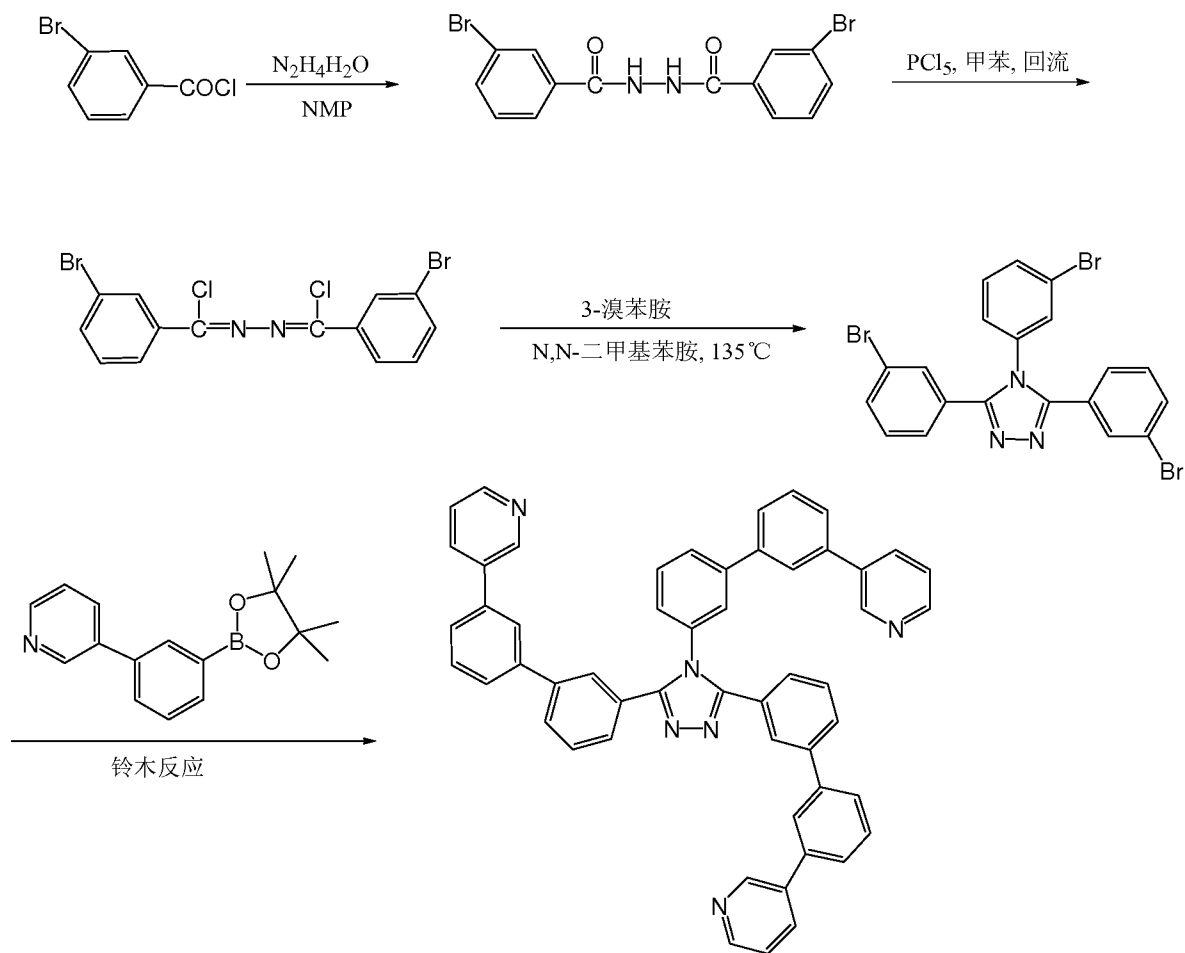
在本实施例中提供一种基于吡啶和三唑的小分子电子传输材料，包含于有机发光二极管或聚合物发光二极管的电子传输层，所述小分子电子传输材料以下述分子式 iv 表示：



式 iv。

其合成路线如下：

17

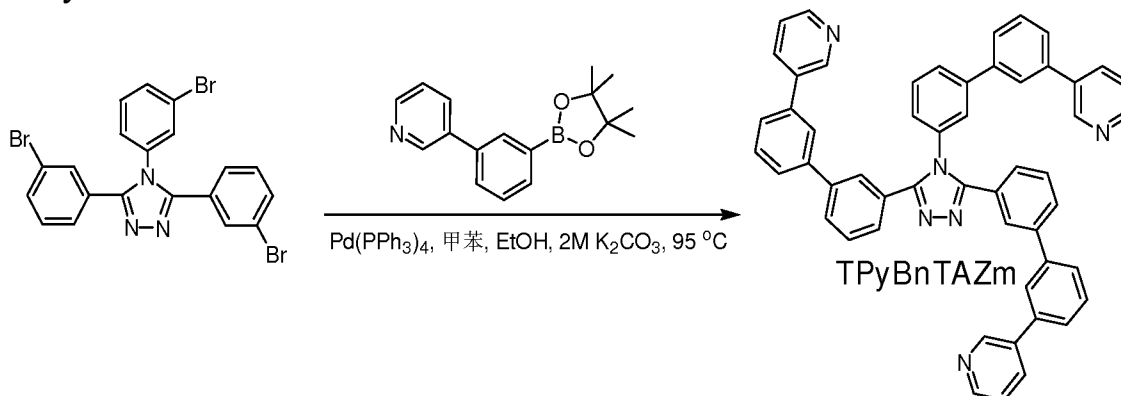


具体制备过程如下：

(1) 根据实施例 2 中的步骤 (1)~(3) 制备 3,4,5-三(3-溴苯基)-4*H*-1,2,4-三唑。

(2) 根据实施例 3 中的步骤 (2) 制备 3-[3-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂环戊硼烷-2-基)-苯基]-吡啶。

(3) 制备式 iv 所示的 3,4,5-三(3-(3-吡啶基-3-苯基)-苯基)-4*H*-1,2,4-三唑 (TPyBnTAZm)



在氩气气氛下, 在 250ml 的三口烧瓶中加入 3,4,5-三(3-溴苯基)-4*H*-1,2,4-三唑 (2.14 g, 4.0 mmol), 3-[3-(4,4,5,5 -四甲基-[1,3,2]二氧杂环戊硼烷-2-基)-苯基]-吡啶 (4.43 g, 15.8 mmol), 甲苯 100ml, 乙醇 30ml, 30ml 浓度为 2mol/L 的碳酸钾溶液和催化剂四三苯基磷合钼 (155 mg, 0.13 mmol), 搅拌后在 95 °C 下反应 24h。冷却至室温后, 加入一定量的水进行淬灭。接着, 加入二氯甲烷稀释并分液, 获得的水相用二氯甲烷萃取 3 次。然后, 合并有机相, 并用饱和的食盐水洗涤 3 次, 所得的有机相用无水硫酸镁干燥。抽滤, 所得的滤液在减压下除去溶剂。柱分离, 得白色固体 2.4 g, 即为目标产物 TPyBnTAZm, 收率为 79.7%, 表征图谱请见图 12a 至 12c。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.78 (s, 2H), 8.75 (s, 1H), 8.63-8.57 (m, 3H), 7.88 (d, 2H), 7.85-7.77 (m, 2H), 7.68 (s, 4H), 7.67-7.64 (m, 3H), 7.54-7.45 (m, 11H), 7.43-7.38 (m, 4H), 7.35-7.28 (m, 4H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 154.57, 148.47, 148.14, 143.12, 141.05, 140.86, 139.77, 138.69, 138.45, 136.44, 136.08, 134.58, 134.47, 130.72, 129.82, 129.60, 129.31, 128.63, 128.54, 128.20, 127.59, 127.43, 127.05, 126.82, 126.76, 126.66, 126.50, 125.85, 123.58. Calcd $\text{C}_{53}\text{H}_{36}\text{N}_6$ 756.9, APCI $^+$ -MS (m/z): 757.4 (M^+).

实施例 5. 实施例 1 至 4 的小分子电子传输材料的分析

(1) 热分析

请见表 1, 表 1 所列的是实施例 1~4 的小分子电子传输材料的热分解温度计玻璃化转变温度。

表 1. 材料的热性能

样品	热分解温度 (T_d) / °C	玻璃化转变温度 (T_g) /°C
TPyTAZp	457.7	—
TPyBnTAZp	497.5	107.5
TPyTAZm	449.5	76.8
TPyBnTAZm	510.3	94

从表 1 中可以看出, TPyTAZp、TPyBnTAZp、TPyTAZm 和 TPyBnTAZm

的分解温度分别是 458℃, 498℃, 446℃和 510℃。进一步地, 请参见图 13, 图 13 是实施例 1~4 的小分子电子传输材料的 TGA 谱图, 从图 13 中也可以得知实施例 1~4 的小分子电子传输材料均表现出优异的热稳定性。

请参见图 14, 图 14 是实施例 1~4 的小分子电子传输材料的差示扫描量热 (DSC) 谱图。从图 14 中可以很明显地发现, TPyTAZm 和 TPyBnTAZm 表现出清晰的玻璃化转变, 玻璃化转变温度 (T_g) 分别为 77℃和 94℃, 而 TPyTAZp 没有玻璃化转变, TPyBnTAZp 则表现出微弱的玻璃化转变, T_g 为 108℃, 表明这些材料具有优异的薄膜形态稳定性。

(2) 光学性质分析

请参见图 15a、15b、16a 和 16b, 其中, 图 15a 为实施例 1~4 的小分子电子传输材料在甲苯溶液中的紫外-可见光吸收光谱, 图 15b 为实施例 1~4 的小分子电子传输材料在薄膜状态下 (右) 的紫外-可见光吸收光谱, 图 16a 为实施例 1~4 的小分子电子传输材料在甲苯溶液中的荧光光谱, 以及, 图 16b 为实施例 1~4 的小分子电子传输材料在薄膜状态下的荧光光谱。

由图 15a 可以看出, 在甲苯溶液中, 基于对位三苯三唑的 2 个分子, 外围接吡啶环的 TPyTAZp 的吸收峰在 300 纳米, 由于间位连接的苯环共轭性较差, 减弱了分子内的共轭长度, 使得接有吡啶基苯的 TPyBnTAZp 的吸收峰蓝移至 285 纳米, 而在 300 纳米出则表现出一个肩峰。基于间位三苯三唑的 2 个分子, 外围接吡啶环的 TPyTAZm 的吸收峰在 283 纳米, 接有吡啶基苯的 TPyBnTAZm 的吸收峰红移至 290 纳米, 表明尽管间位连接的苯环共轭性较差, 但是相对于原本分子内共轭性较差的 TPyTAZm, TPyBnTAZm 多了 3 个苯环, 共轭长度增大。

从图 15b 可以看出, 相对于在甲苯溶液中, 在薄膜状态下的实施例 1~4 的小分子电子传输材料的吸收峰均没有发生明显的变化。但是无论哪种状态下, TPyTAZm 和 TPyBnTAZm 的吸收范围都比 TPyTAZp 和 TPyBnTAZp 的窄。

从图 16a 中可以看出, 相对于吸收谱图, 实施例 1~4 的小分子电子传输材料的荧光光谱均表现出了一定的红移。在甲苯溶液下, TPyTAZp 和 TPyBnTAZp 的荧光发射峰分别在 382 和 385 纳米, 而 TPyTAZm 和 TPyBnTAZm 的荧光发

射峰则分别在 349 和 348 纳米，表现出较小的 stoke 位移。但是明显的，前者的半峰宽更大。

而从图 16b 中可以看出，相对于在甲苯溶液中，在薄膜状态下的实施例 1~4 的小分子电子传输材料的荧光光谱均表现出了一定的红移，发射峰分别是 390 纳米 (TPyTAZp)，393 纳米 (TPyBnTAZp)，367nm (TPyTAZm) 和 391 纳米 (TPyBnTAZm)。而且 TPyBnTAZm 的光谱很宽，在 350nm 处有个宽的肩峰，这可能与该材料在固体薄膜状态下的聚集有关。

(3) 电化学性质

申请人进一步地，还对实施例 1~4 的小分子电子传输材料的电化学性质进行了测定，结果请见图 17a 和 17b 以及表 2，其中，图 17a 为实施例 1~4 的小分子电子传输材料的循环伏安 (CV) 谱图，图 17b 为二茂铁的 CV 谱图，而表 2 为实施例 1~4 的小分子电子传输材料的光学带隙及电化学性质。

表 2. 光学带隙及电化学性质

材料	光学带隙 (eV)	氧化电位 (V)	还原电位 (V)	HOMO 能级 (eV)	LUMO 能级 (eV)	电化学带隙 (eV)
TPyTAZp	3.32	1.87	-1.67	-6.27	-2.73	3.54
TPyBnTAZp	3.42	1.82	-1.62	-6.22	-2.78	3.44
TPyTAZm	3.80	1.84	-1.63	-6.24	-2.77	3.47
TPyBnTAZm	3.72	1.89	-1.70	-6.29	-2.70	3.59

由图 17a 和 17b 及表 2 可以看出，二茂铁的氧化峰值对应的电势为 0.43V，还原峰值对应的电势为 0.36V，取上述两者的中间值 0.40V，以二茂铁作为内标， $HOMO = -e(\text{氧化电位} + 4.40)V$ ， $LUMO = -e(\text{还原电位} + 4.40)V$ 。

实施例 6. 实施例 1 至 4 的小分子电子传输材料在有机发光二极管中的应用

请参见图 18，图 18 所示的是本实施例提供的一种有机发光二极管 10。在本实施例中，所述有机发光二极管 10 包括：基板 11，第一电极 121，面对所述第一电极 121 的第二电极 122，在所述第一电极 121 和第二电极 122 间的发光层 13，在所述发光层 13 和第二电极 122 之间的电子传输层 14。所述电子传输层 14 包含实施例 1~4 的小分子电子传输材料。所述基板 11 为透明基板。

当然，实施例 1~4 的小分子电子传输材料可以应用在其他任何已知的有机发光二极管，而限于如本实施例所示结构的有机发光二极管。

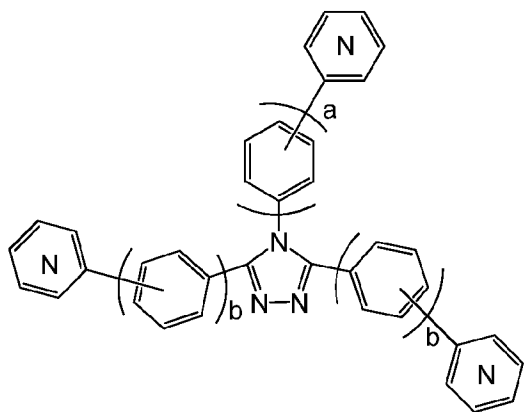
相比于已有材料和技术，本发明具有如下优点和有益效果：

- (1) 本发明的含吡啶和三唑的小分子电子传输材料合成步骤少，容易提纯，有利于工业化应用；
- (2) 本发明的含吡啶和三唑的小分子电子传输材料具有较好的溶解性、成膜性和薄膜形态稳定性；
- (3) 本发明的含吡啶和三唑的小分子电子传输材料因含有三唑和多个吡啶环而具有很强的亲电性、较低的 LUMO 能级和电子注入能垒；
- (4) 在本发明的含吡啶和三唑的小分子电子传输材料中，吡啶环与三苯三唑之间通过共轭性较差的间位苯连接，可有效地保持该类材料较高的三线态能级以阻挡三线态激子迁移到电子传输层中。

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. 一种基于吡啶和三唑的小分子电子传输材料, 包含于有机发光二极管或聚合物发光二极管的电子传输层, 其中所述小分子电子传输材料以下述分子通式 I 表示:



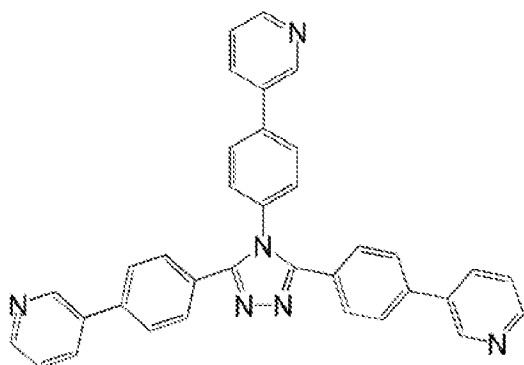
式 I ,

其中 a, b 分别是大于等于 1 的相同或不同的自然数;

所述通式 I 中的吡啶环上 N 的取向是邻位、间位或对位; 以及,

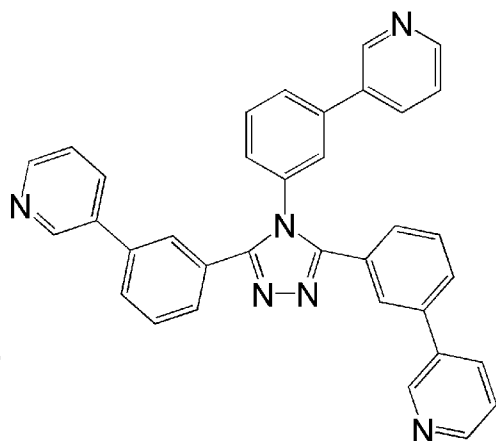
所述通式 I 中的苯环是邻位、间位或对位连接。

2. 如权利要求 1 所述的小分子电子传输材料, 其中所述小分子电子传输材料以下述分子式 i 表示:



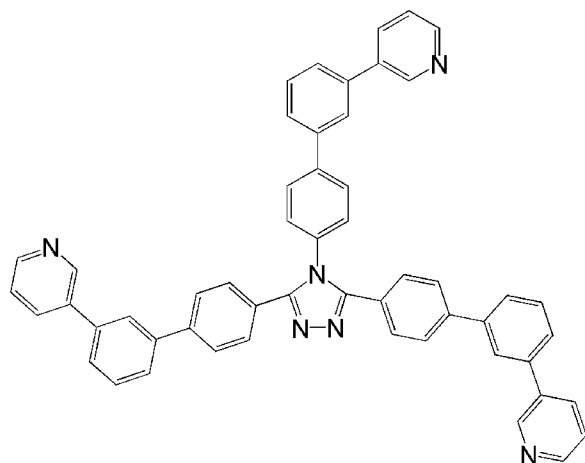
式 i。

3. 如权利要求 1 所述的小分子电子传输材料, 其中所述小分子电子传输材料以下述分子式 ii 表示:



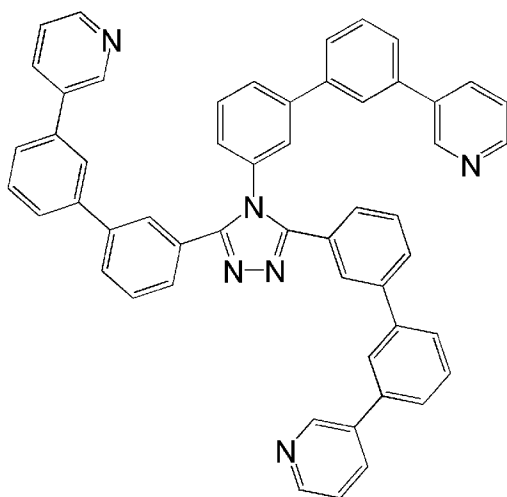
式 ii。

4. 如权利要求 1 所述的小分子电子传输材料,其中所述小分子电子传输材料以下述分子式 iii 表示:



式 iii。

5. 如权利要求 1 所述的小分子电子传输材料,其中所述小分子电子传输材料以下述分子式 iv 表示:



式 iv。

6. 一种如权利要求 1 所述的基于吡啶和三唑的小分子电子传输材料的制备方法，其中所述方法包含以下步骤：

(1) 以 N-甲基吡咯烷酮为溶剂，使起始物 A 与水合肼在室温下反应以获得产物 1；

(2) 以甲苯为溶剂，使产物 1 与五氯化磷回流反应以获得产物 2；

(3) 使产物 2 与 N,N-二甲基苯胺、反应物 B 在 135℃ 下反应以获得产物 3；

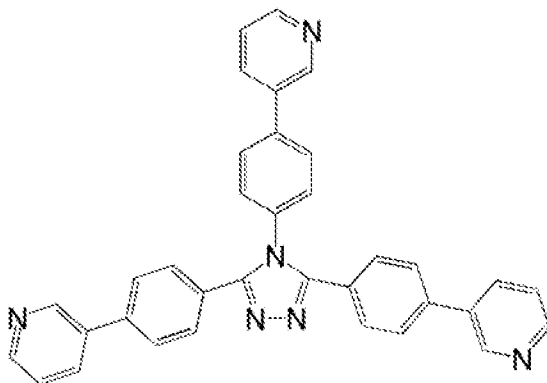
(4) 将产物 3 与反应物 C 在 95℃ 下进行铃木反应以获得目标产物；

其中，所述起始物 A 选自对溴苯甲酰氯或 3-溴苯甲酰氯，所述反应物 B 选自 3-溴苯胺或对溴苯胺，以及，所述反应物 C 选自吡啶-3-硼酸或 3-[3-(4,4,5,5-四甲基[1,3,2]二氧杂环戊硼烷-2-基)-苯基]-吡啶。

7. 一种有机发光二极管，其中所述有机发光二极管包括：基板，第一电极，面对所述第一电极的第二电极，在所述第一电极和第二电极之间的发光层，在所述发光层和第二电极之间的电子传输层；其中，所述电子传输层包含如权利要求 1 所述的基于吡啶和三唑的小分子电子传输材料。

8. 如权利要求 7 所述的有机发光二极管，其特征在于，所述基板为透明基板。

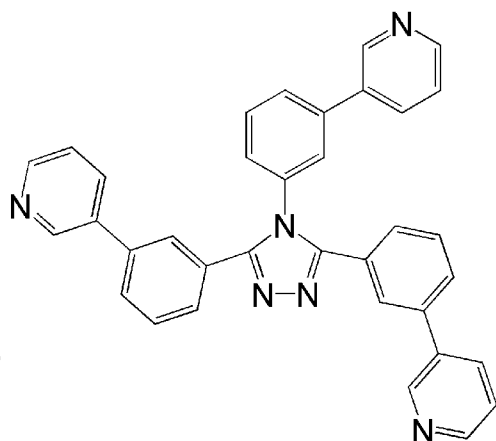
9. 如权利要求 7 所述的有机发光二极管，其中所述小分子电子传输材料以下述分子式 i 表示：



式 i。

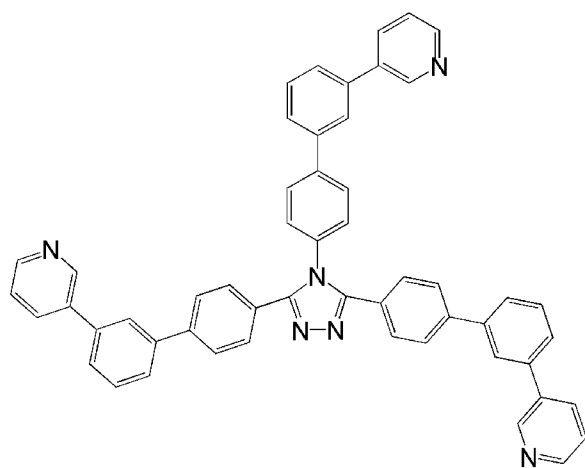
10. 如权利要求 7 所述的有机发光二极管，其中所述小分子电子传输材料以下

述分子式 ii 表示:



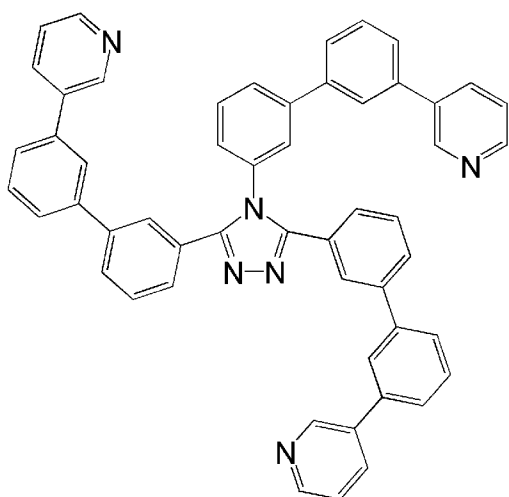
式 ii。

11. 如权利要求 7 所述的有机发光二极管, 其中所述小分子电子传输材料以下述分子式 iii 表示:



式 iii。

12. 如权利要求 7 所述的有机发光二极管, 其中所述小分子电子传输材料以下述分子式 iv 表示:



式 iv。

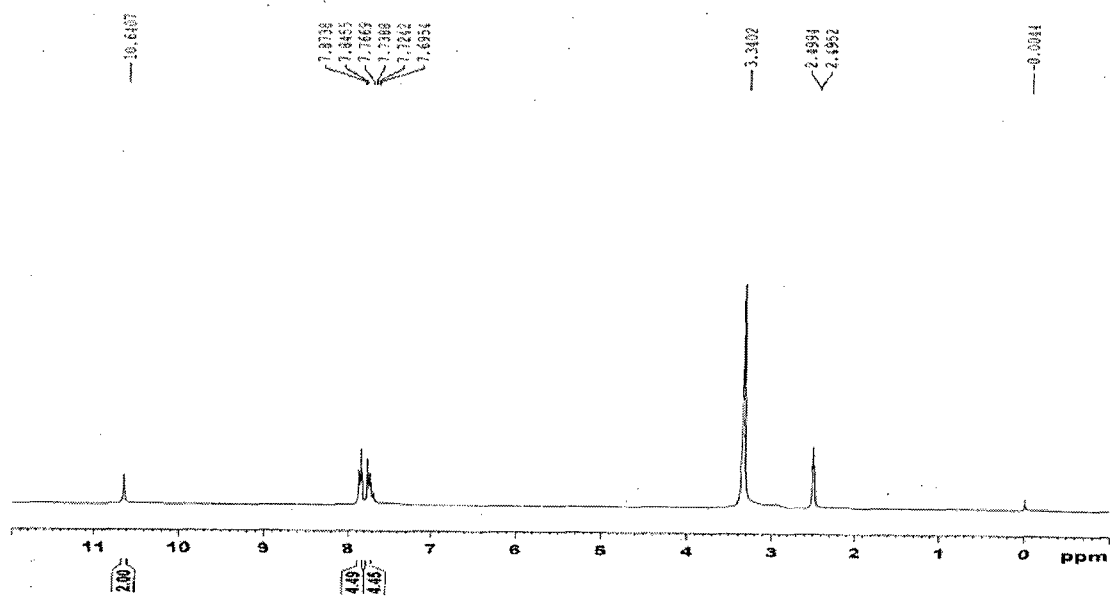


图 1

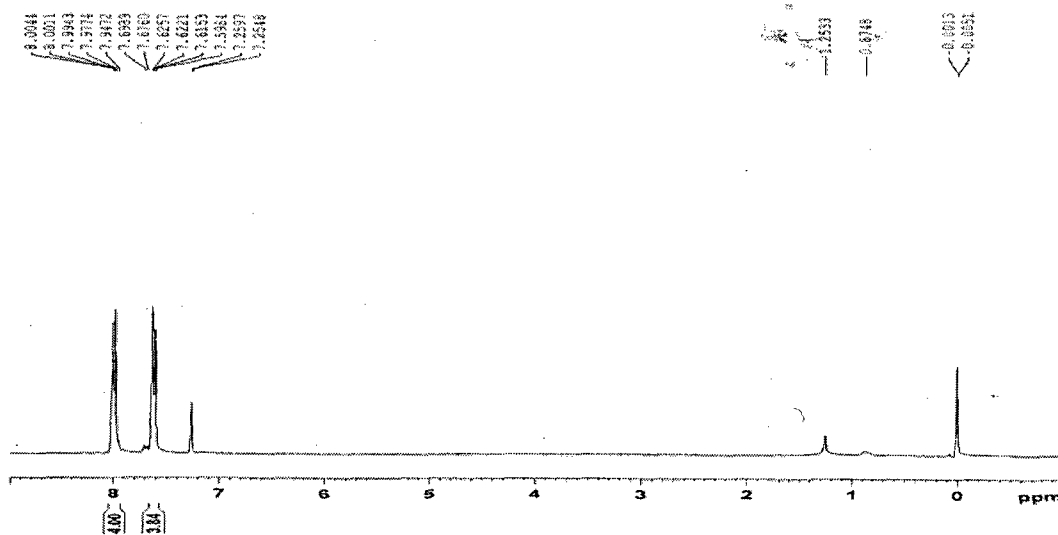


图 2

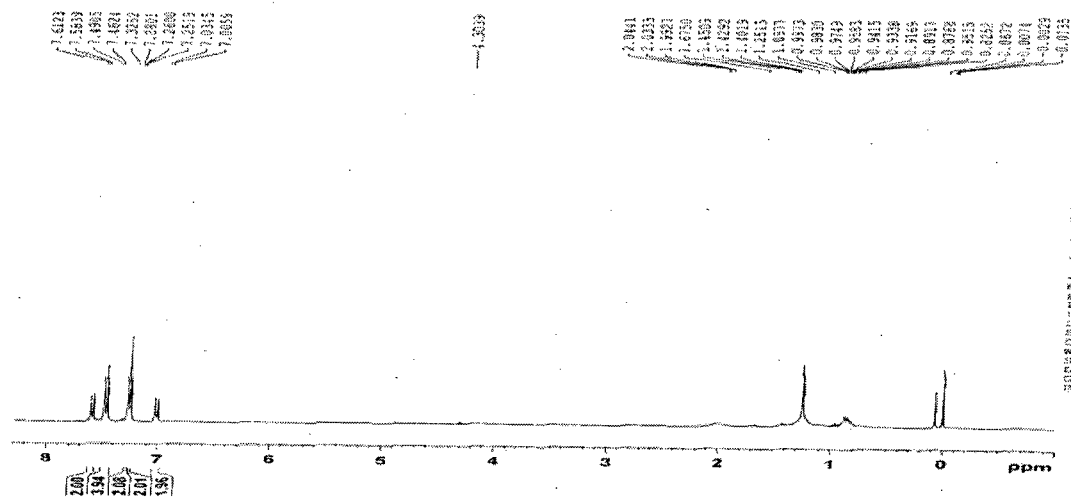


图 3

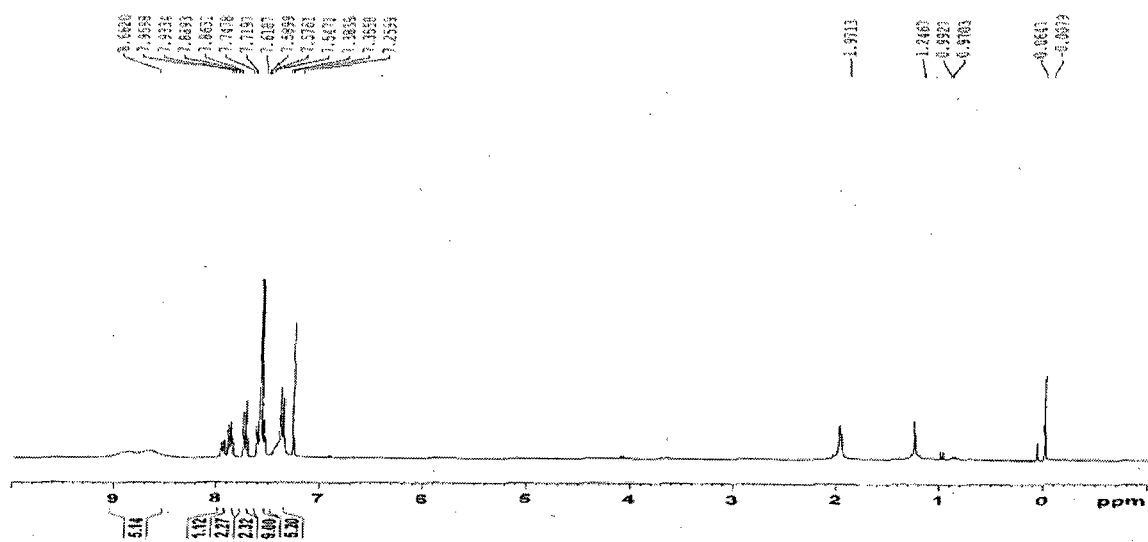


图 4a

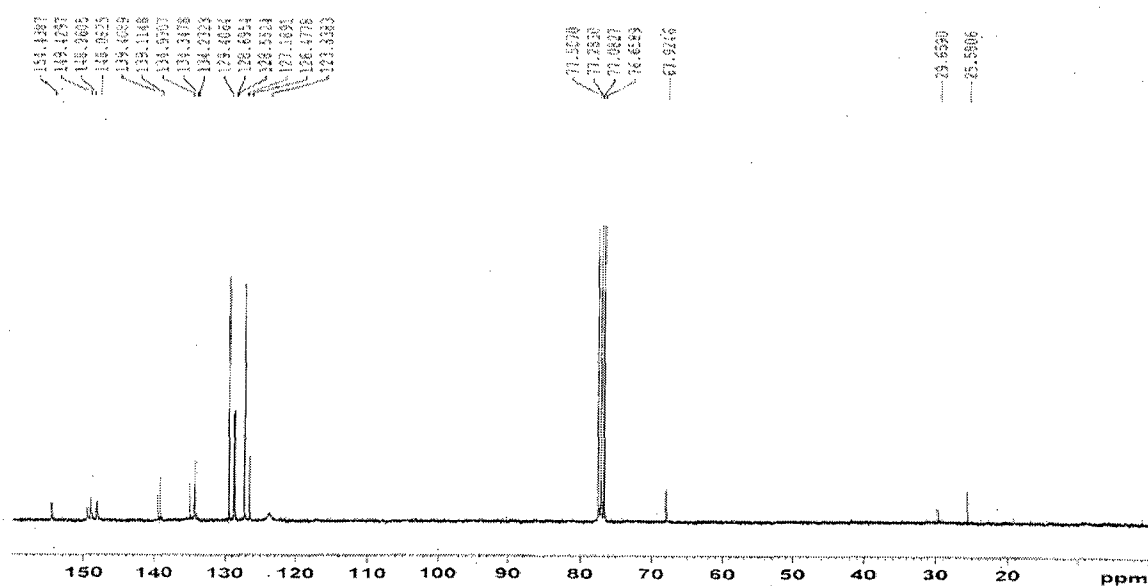


图 4b

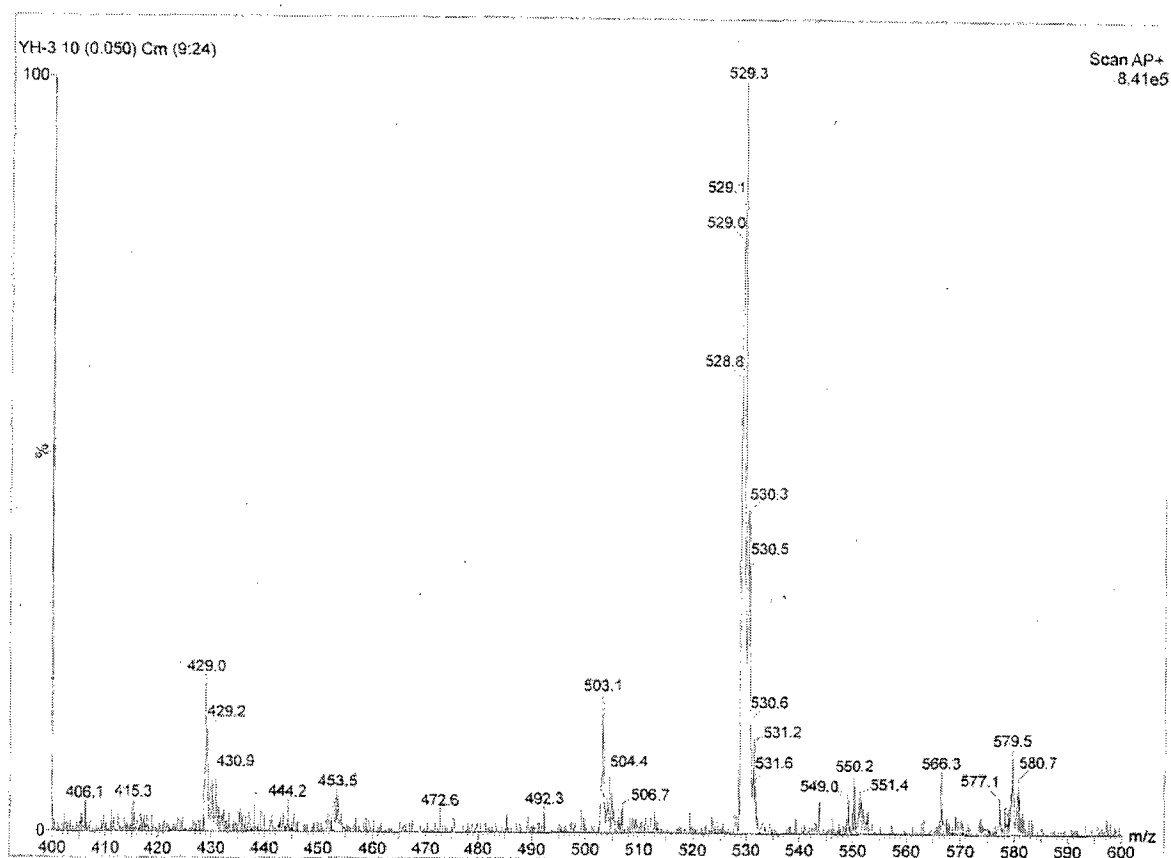


图 4c

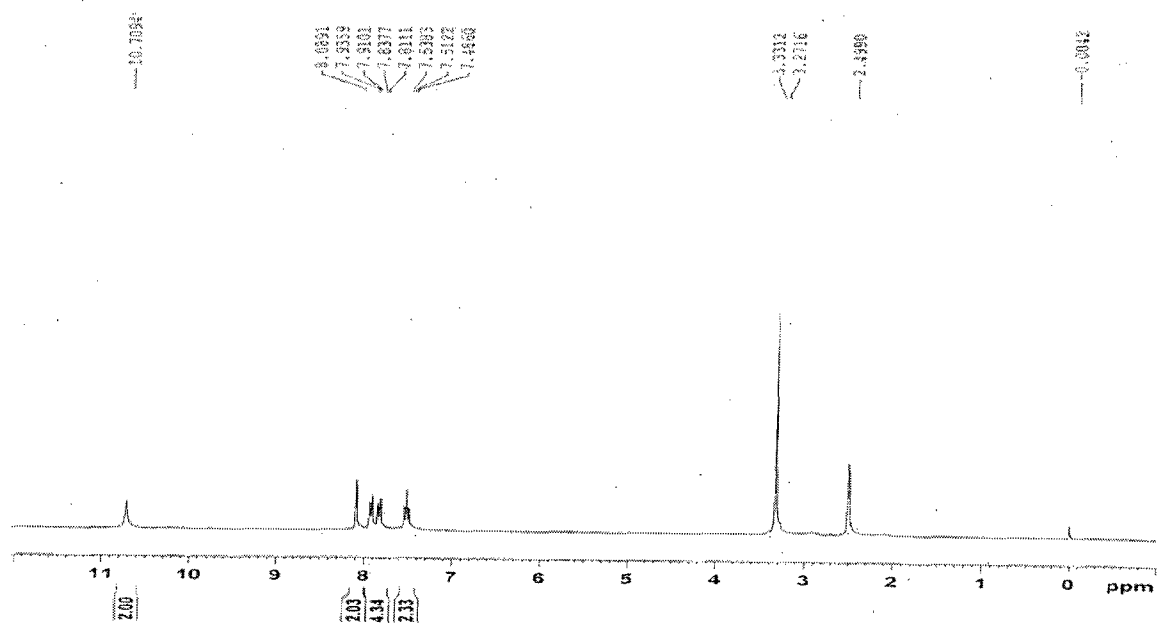


图 5

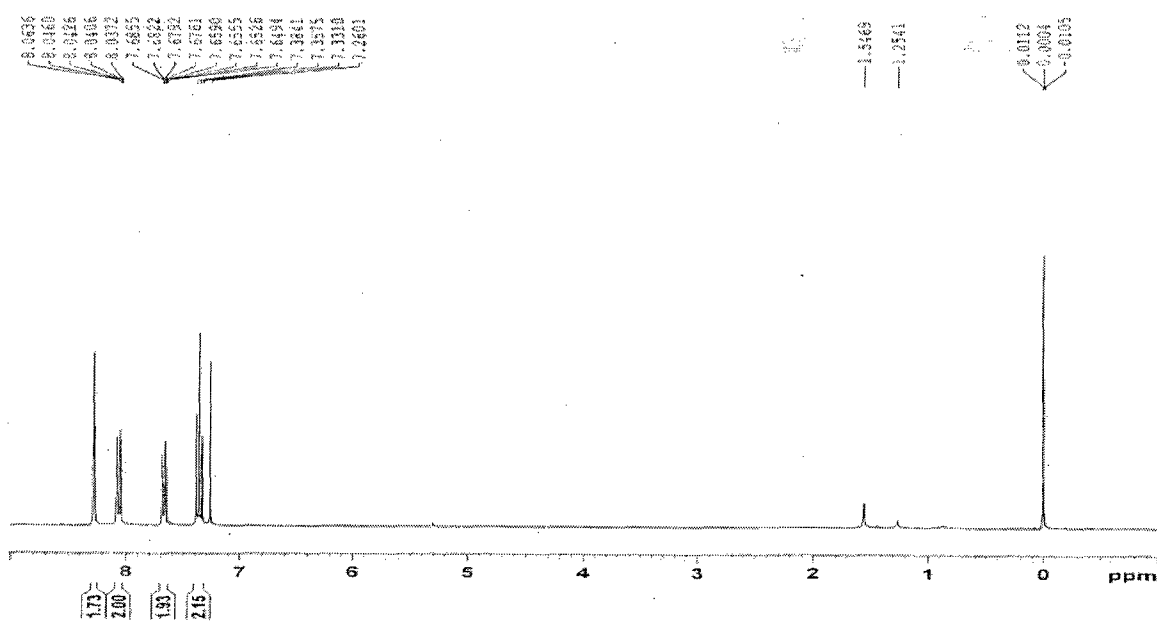


图 6

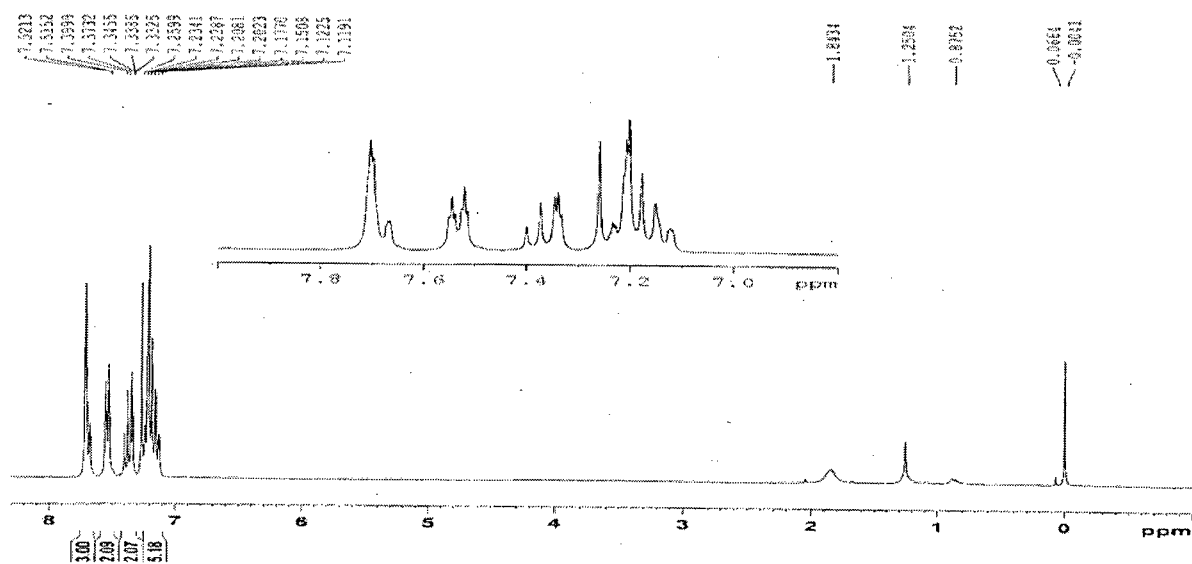
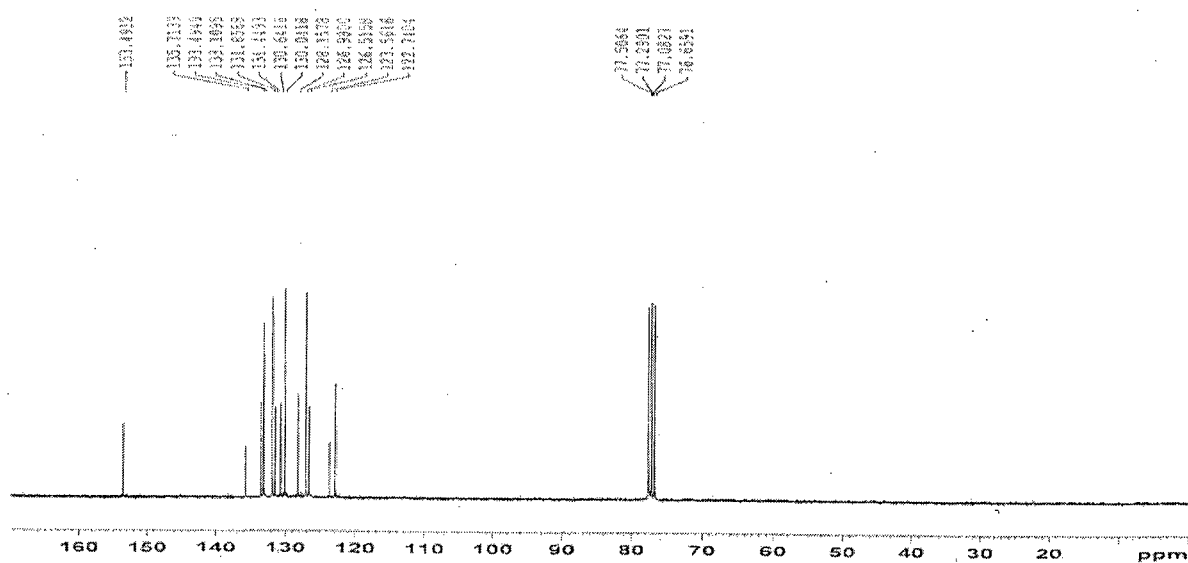


图 7a



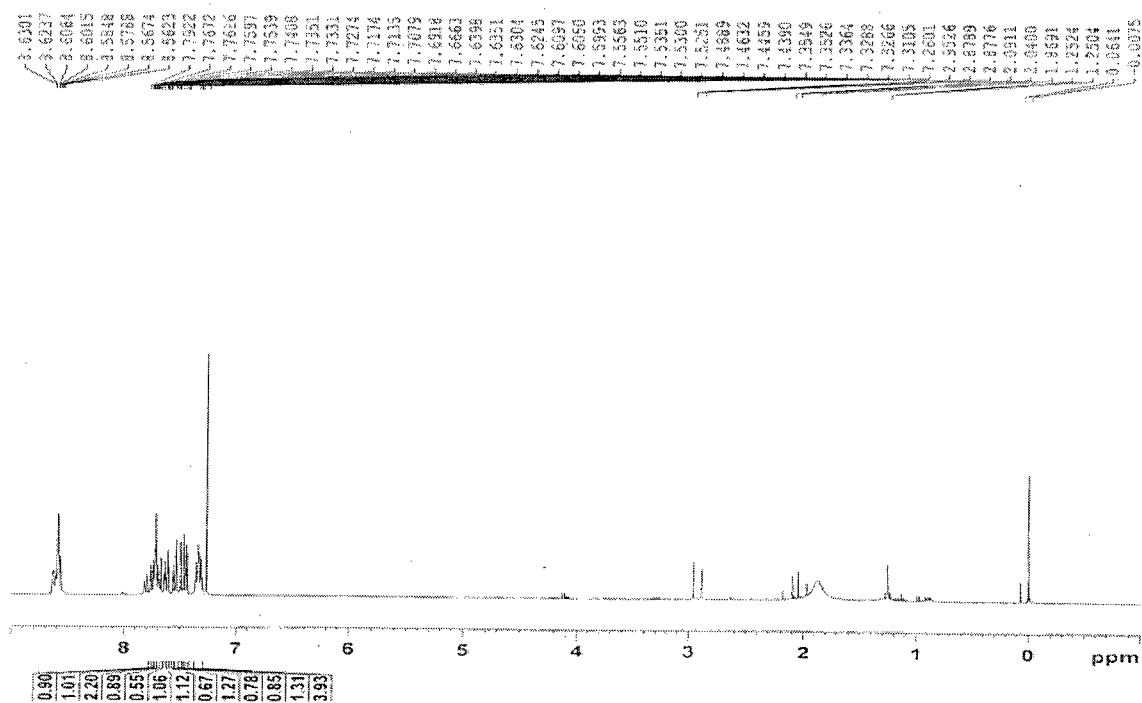


图 8a

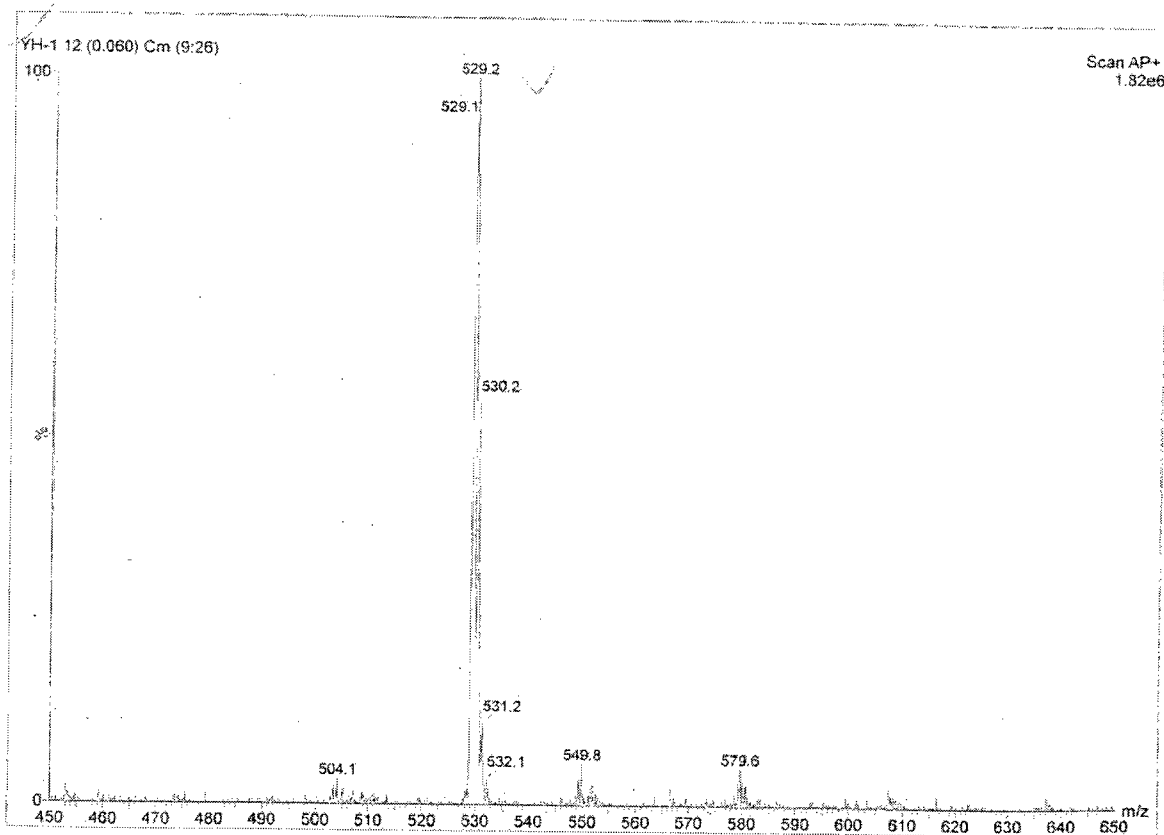


图 8b

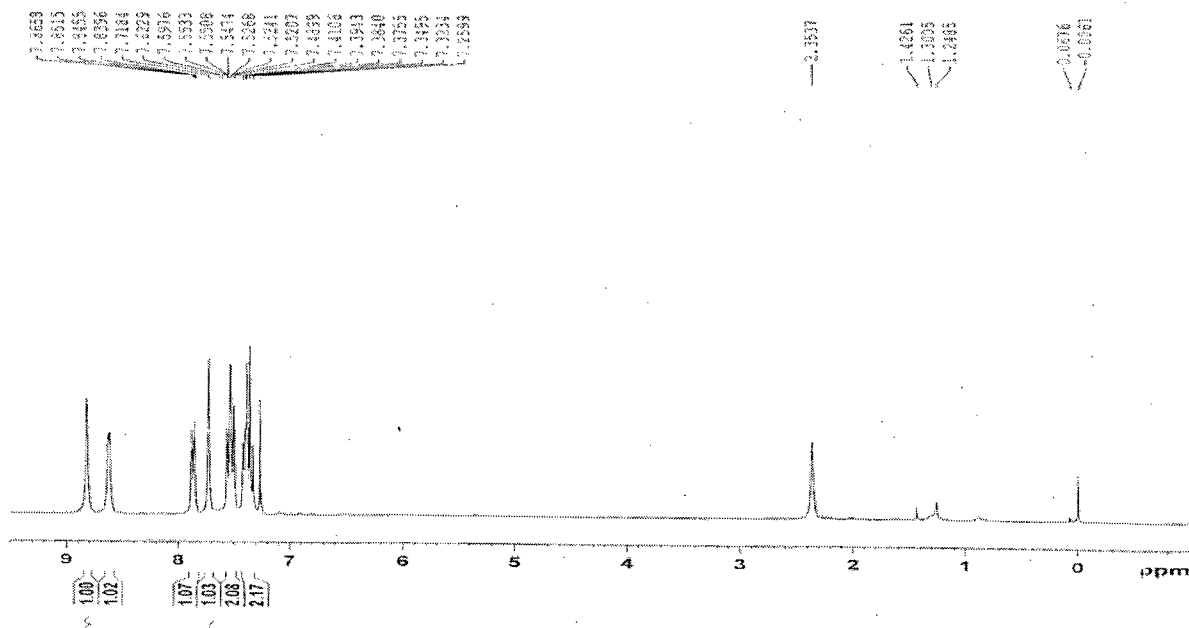


图 9

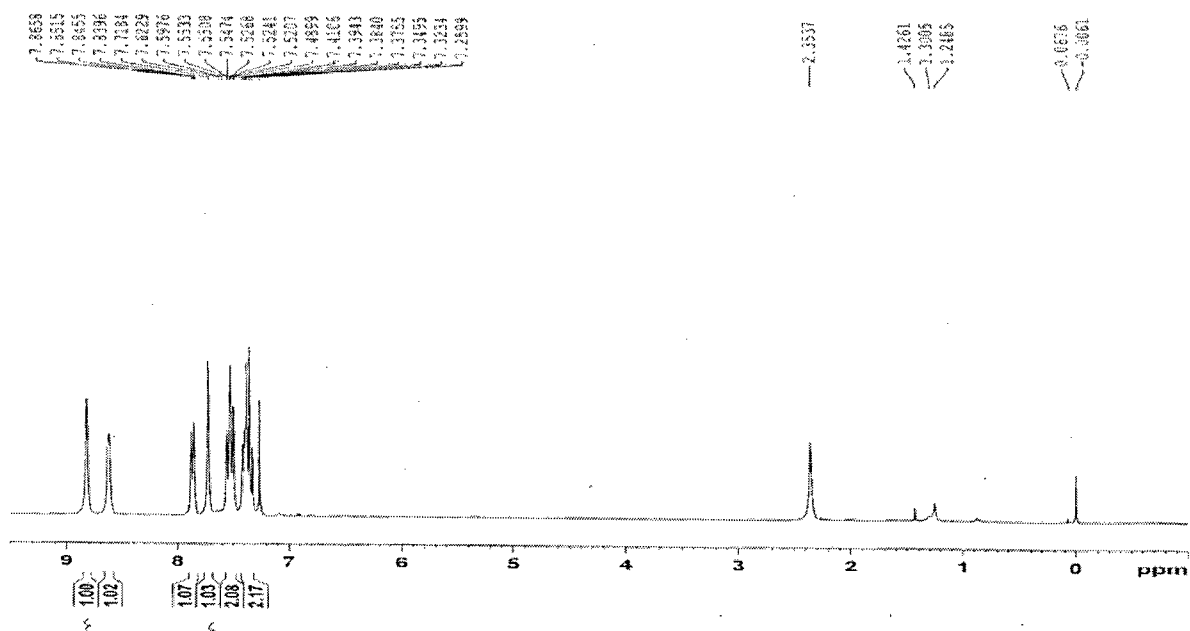


图 10

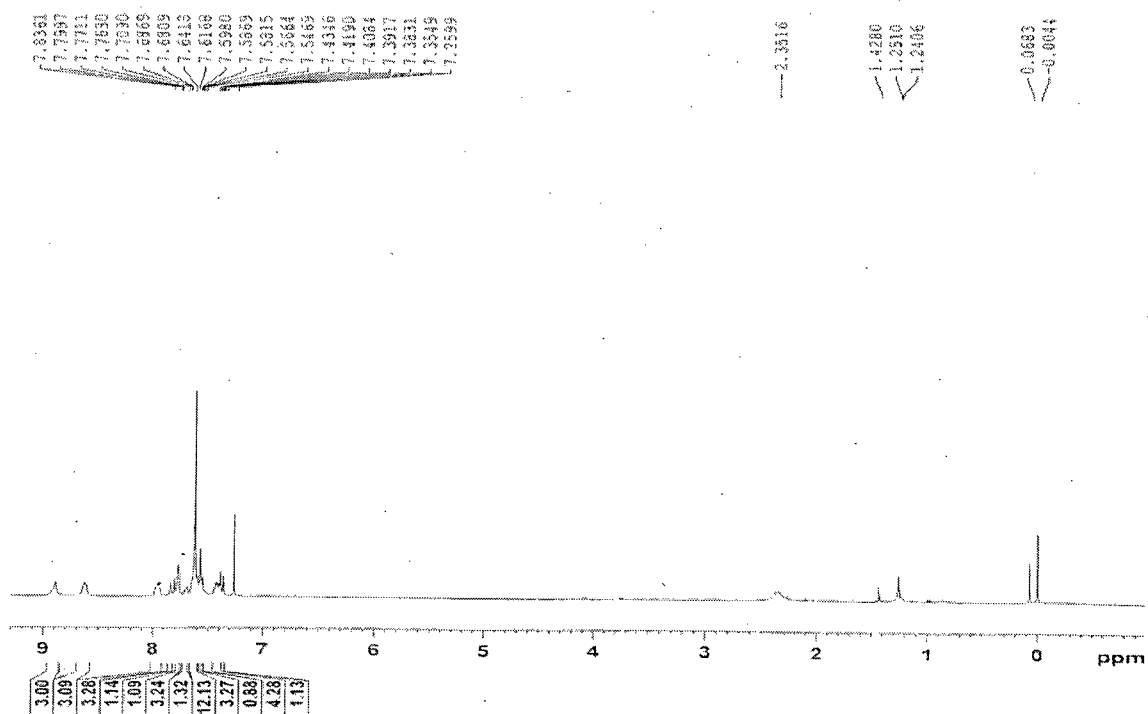


图 11a

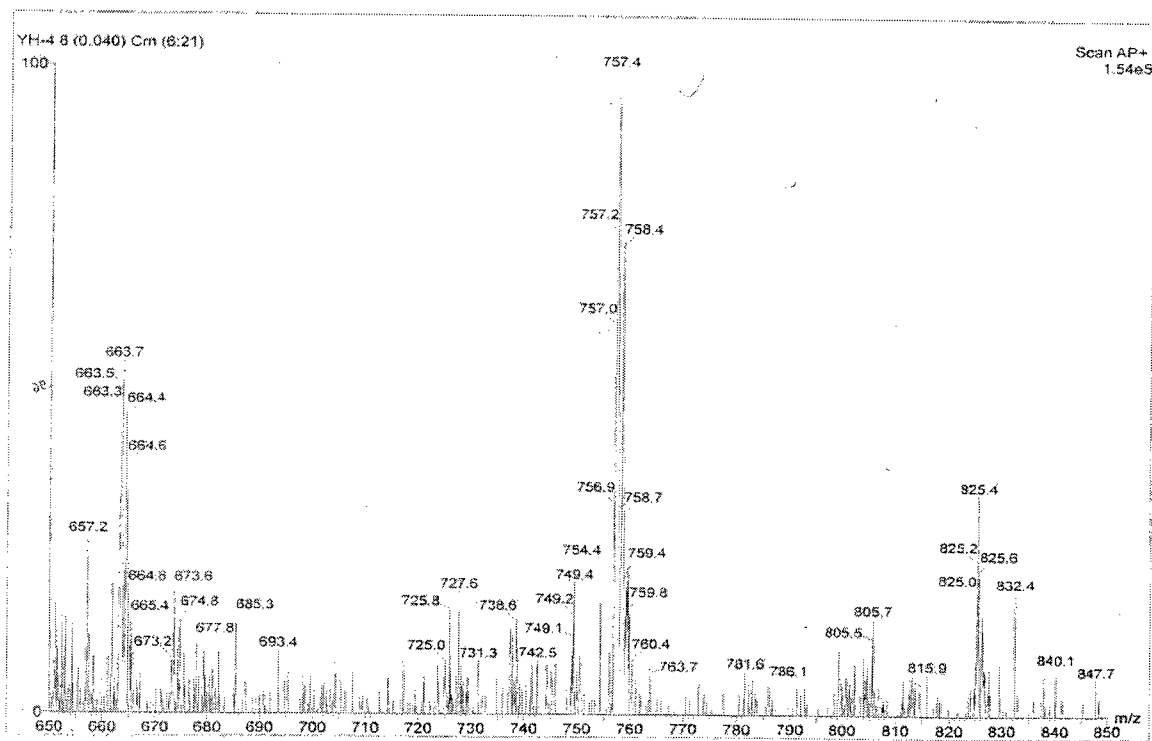


图 11b

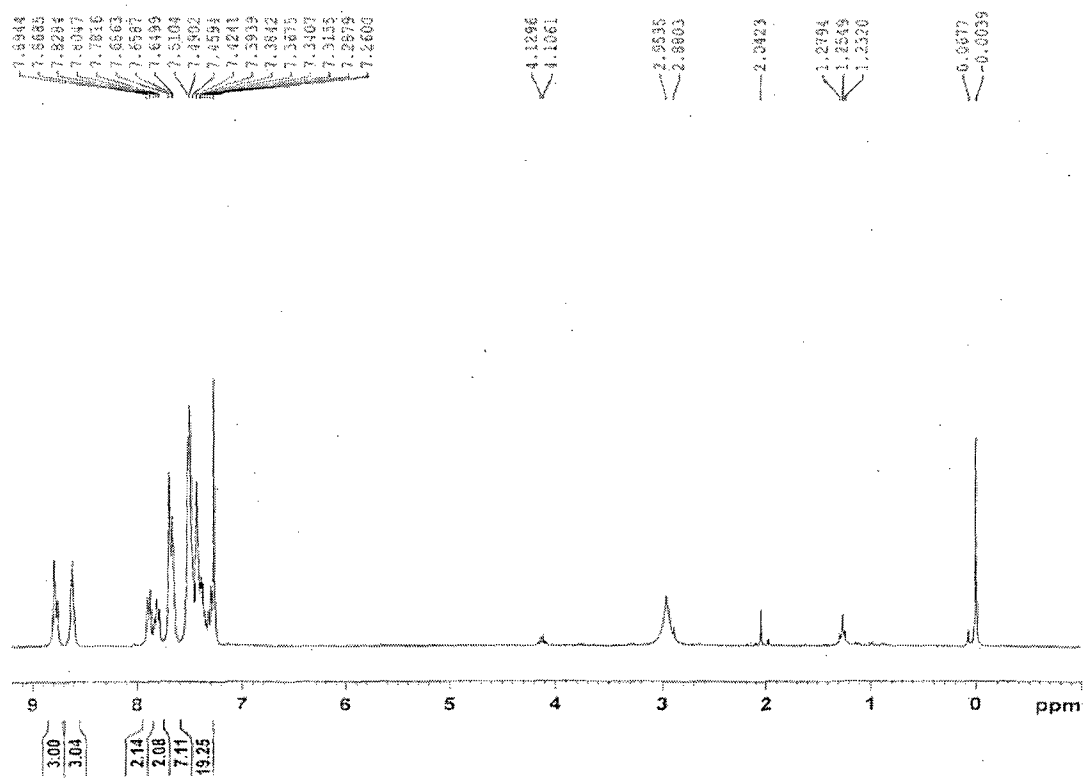


图 12a

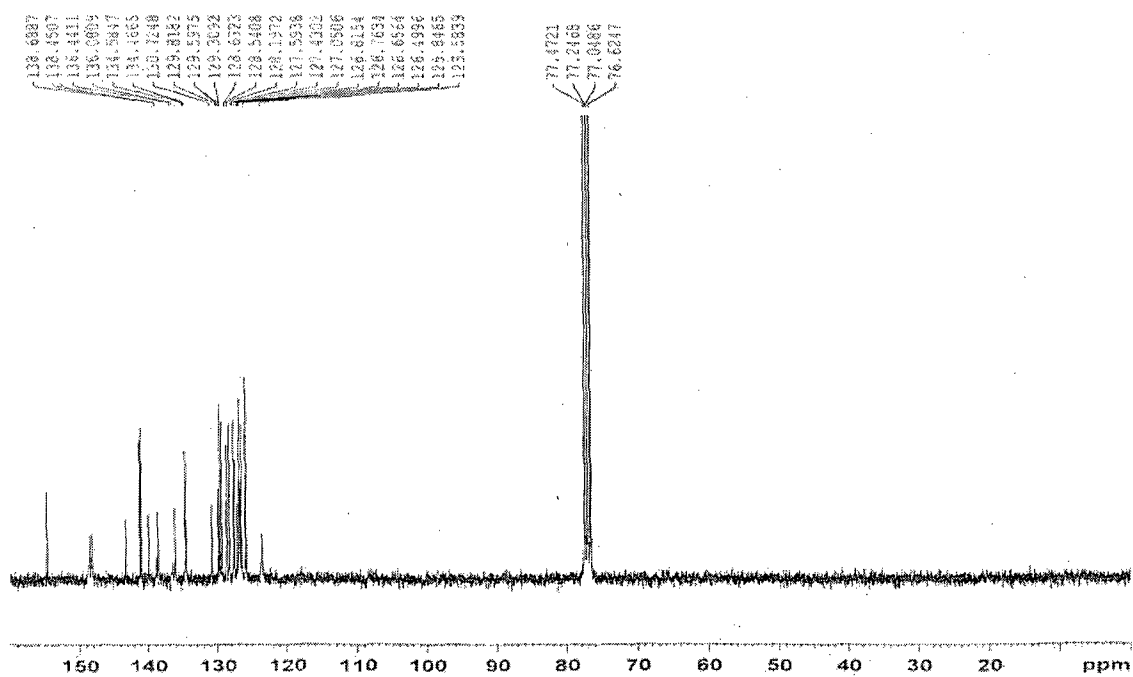


图 12b

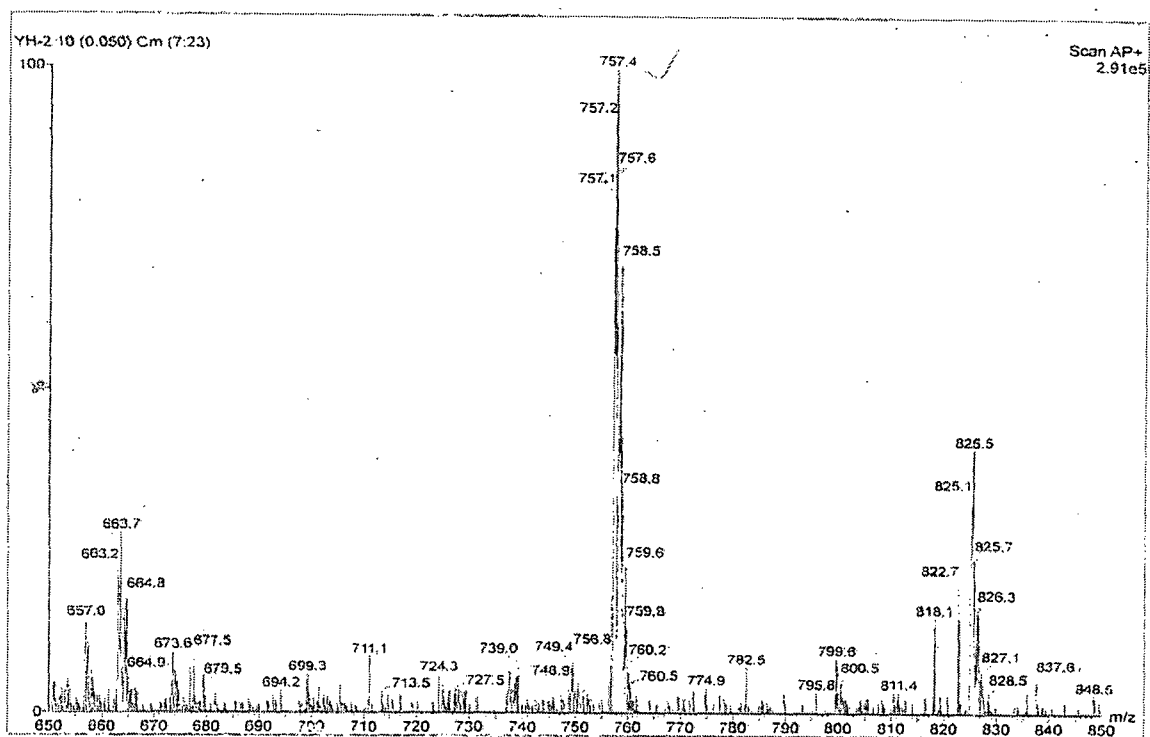


图 12c

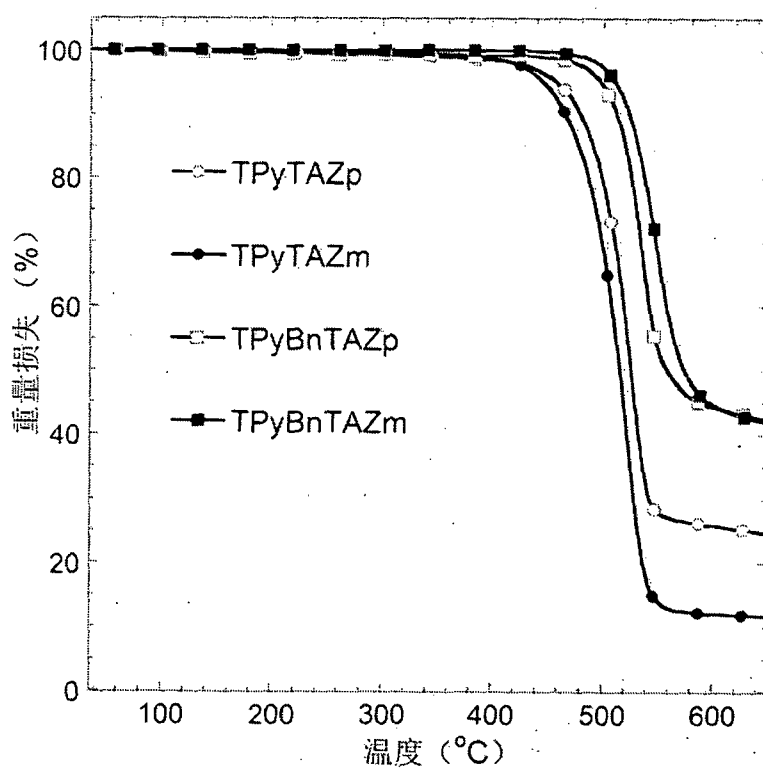


图 13

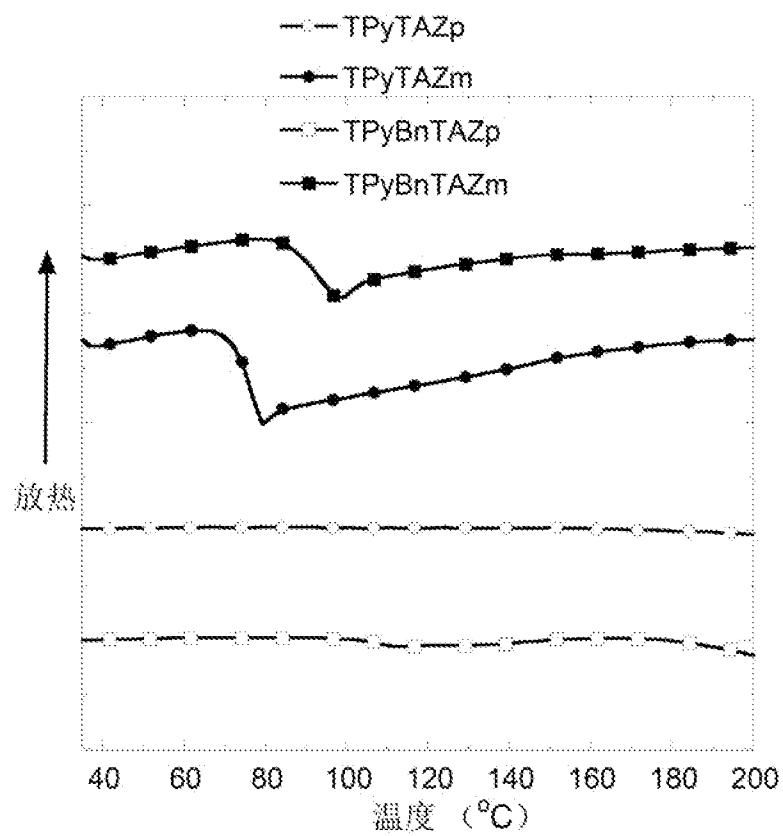


图 14

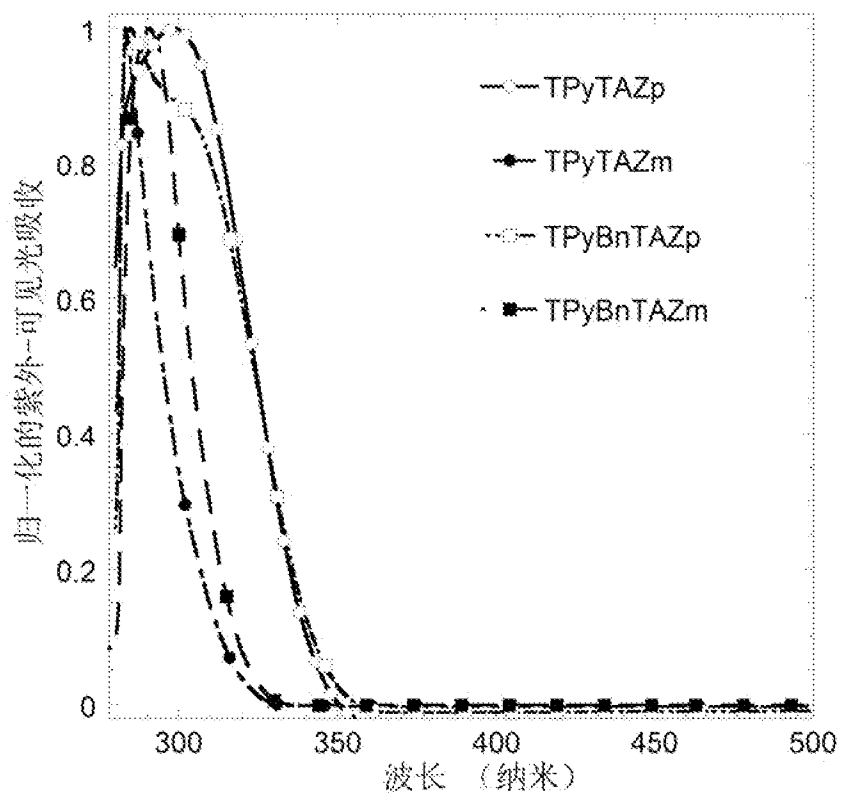


图 15a

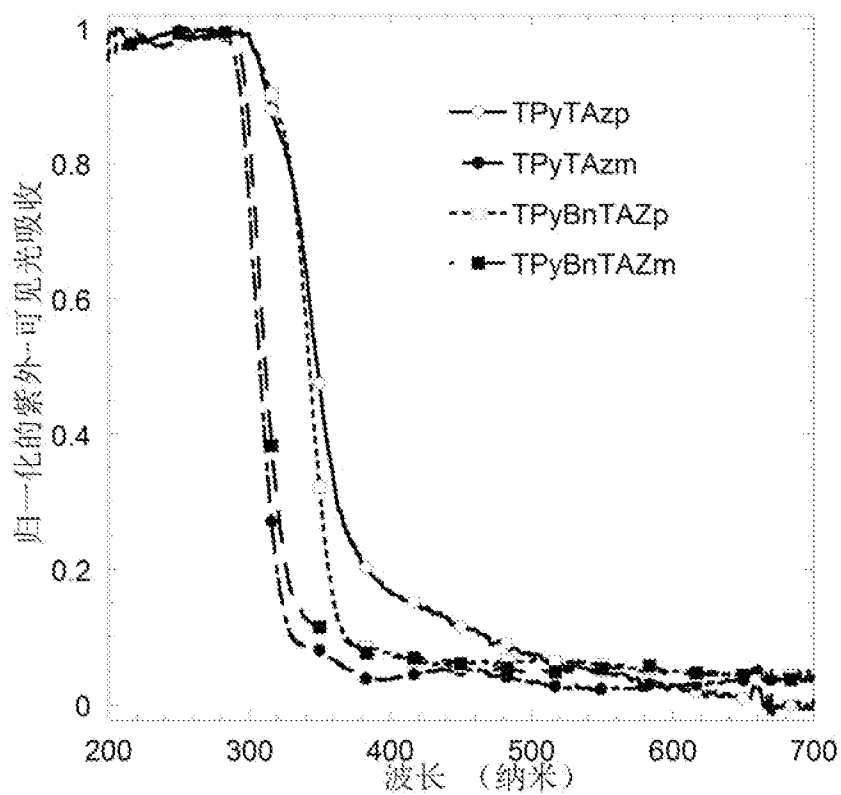


图 15b

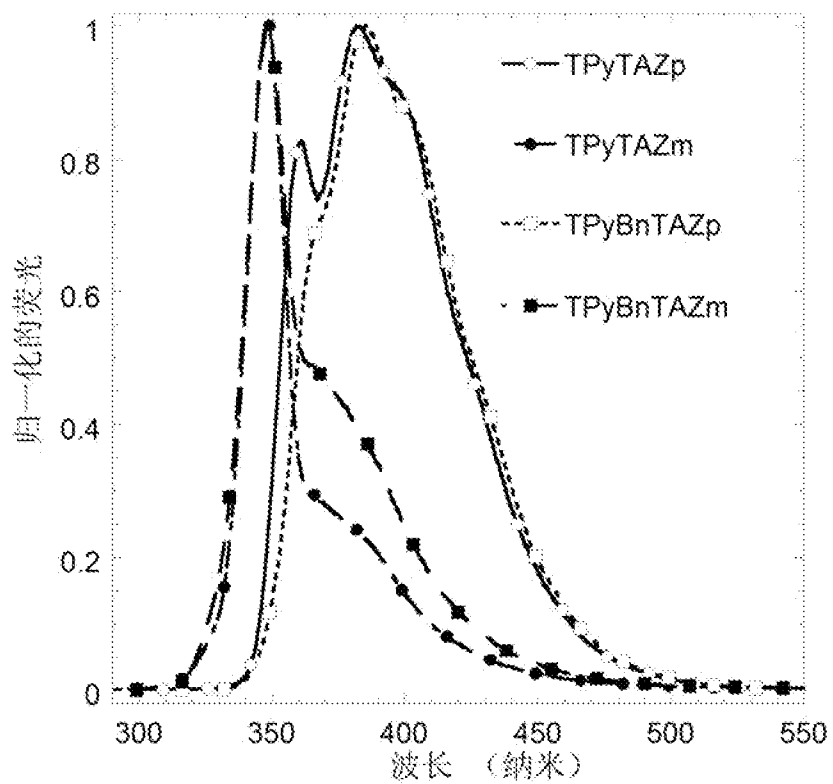


图 16a

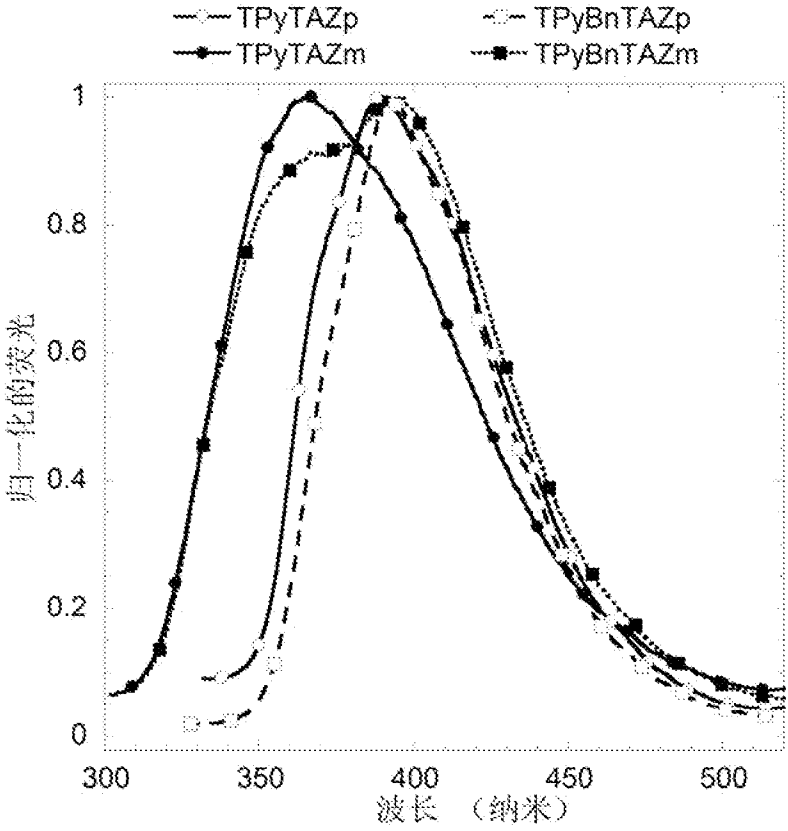


图 16b

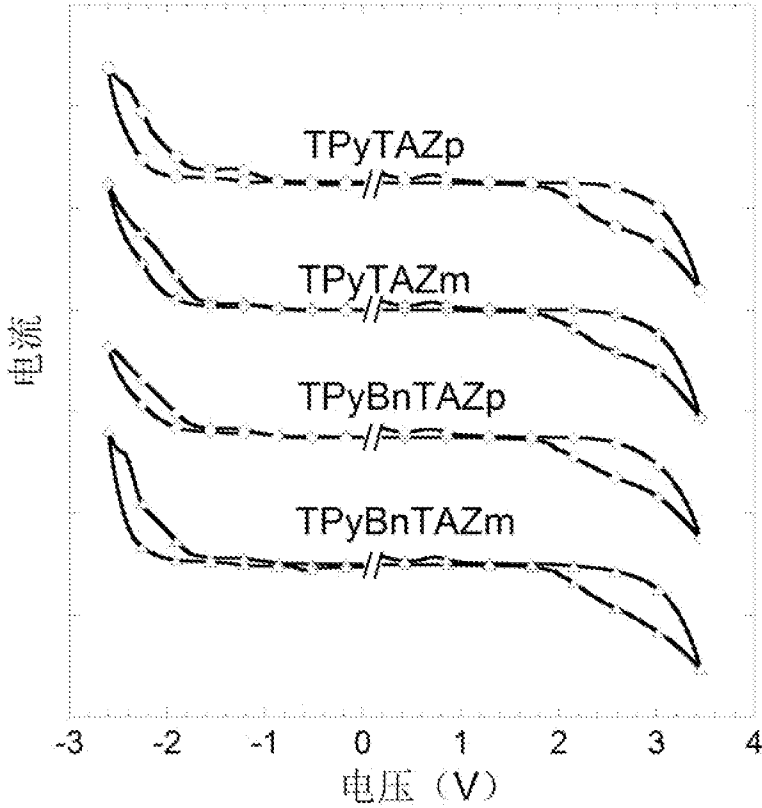


图 17a

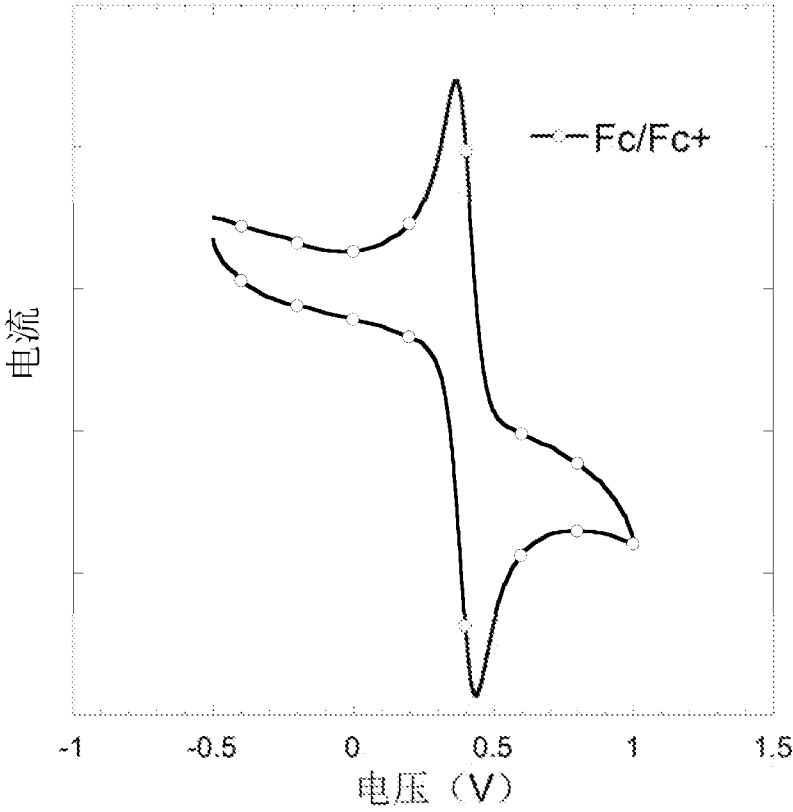


图 17b

10



图 18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/070166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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)

IPC: C09K 11/06, C07D 401/14, H01L 51/54

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: luminescence, fluorescence, phosphorescence, transport, pyridine, triazole

WPI, EPODOC, STN (Registry, Cplus): FLUORESCEN+, ELECTROLUMINESCEN+, TRANSPORT, PYRIDINE, TRIAZOLE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103193760 A (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.), 10 July 2013 (10.07.2013), abstract, claims 1-11, and description, paragraphs [0086]-[0090] and [0105]-[0114]	1-12
Y	CN 103396404 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 20 November 2013 (20.11.2013), abstract, and claims 1-10	1-12
Y	WANG, Jinshan. Fluorescent Organic Nanoparticles Based on Branched Small Molecule: Preparation and Ion Detection in Lithium-Ion Battery. ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES. vol. 5, no. 8, pages 3392-3340, 27 March 2013, particularly table 1	6
Y	CN 102503938 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY et al.), 20 June 2012 (20.06.2012), claims 1-7	1-12

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 05 March 2014 (05.03.2014)	Date of mailing of the international search report 20 March 2014 (20.03.2014)
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 Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer ZHANG, Dan Telephone No.: (86-10) 62086317

International application No.
PCT/CN2014/070166

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/070166

CONTINUATION: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/06 (2006.01) i;

C07D 401/14 (2006.01) i;

H01L 51/54 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2014/070166

A. 主题的分类

参见附加页

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)

IPC: C09K11/06, C07D401/14, H01L51/54

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: 发光, 荧光, 磷光, 传输, 吡啶, 三唑

WPI, EPODOC, STN(Registry, CAplus): FLUORESCEN+, ELECTROLUMINESCEN+, TRANSPORT, PYRIDINE, TRIAZOLE

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 103193760 A(深圳市华星光电技术有限公司)10.7 月 2013(10.07.2013) 摘要, 权利要求 1-11, 说明书[0086]段-[0090]段, [0105]段-[0114]段	1-12
Y	CN 103396404 A(华南理工大学)20.11 月 2013(20.11.2013)摘要, 权利要求 1-10	1-12
Y	WANG Jinshan. Fluorescent Organic Nanoparticles Based on Branched Small Molecule: Preparation and Ion Detection in Lithium-Ion Battery. ACS Applied Materials & Interfaces.第 5 卷, 第 8 期, 第 3392-3340 页, 27.3 月 2013 尤其是表 1	6
Y	CN 102503938 A(华南理工大学 等)20.6 月 2012(20.06.2012)权利要求 1-7	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
05.3 月 2014(05.03.2014)

国际检索报告邮寄日期
20.3 月 2014(20.03.2014)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
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

张丹
电话号码: (86-10) **62086317**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2014/070166

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 103193760 A	10.07.2013	无	
CN 103396404 A	20.11.2013	无	
CN 102503938 A	20.06.2012	无	

续：主题的分类

C09K11/06 (2006.01) i;

C07D401/14 (2006.01) i;

H01L51/54 (2006.01) i