

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 6 月 25 日 (25.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/124771 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 219/14 (2006.01) *C07D 279/26* (2006.01)
C07D 265/38 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/075616

(22) 国际申请日: 2019 年 2 月 20 日 (20.02.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811545490.8 2018 年 12 月 17 日 (17.12.2018) CN

(71) 申请人: 武汉华星光电半导体显示技术有限公司(WUHAN CHINA STAR OPTOELECTRONICS SEMICONDUCTOR DISPLAY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖北省武汉市东湖新技

术开发区高新大道 666 号光谷生物创新园 C5 栋 305 室, Hubei 430079 (CN)。

(72) 发明人: 罗佳佳(LUO, Jiajia); 中国湖北省武汉市东湖新技术开发区高新大道 666 号光谷生物创新园 C5 栋 305 室, Hubei 430079 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市德力知识产权代理事务所(COMIPS INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广东省深圳市福田区上步中路深勘大厦 15E, Guangdong 518028 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) Title: THERMALLY ACTIVATED DELAYED FLUORESCENT COMPOUND, PREPARATION METHOD THEREFOR AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DIODE DEVICE THEREOF

(54) 发明名称: 热活化延迟荧光化合物及其制备方法与有机电致发光二极管器件

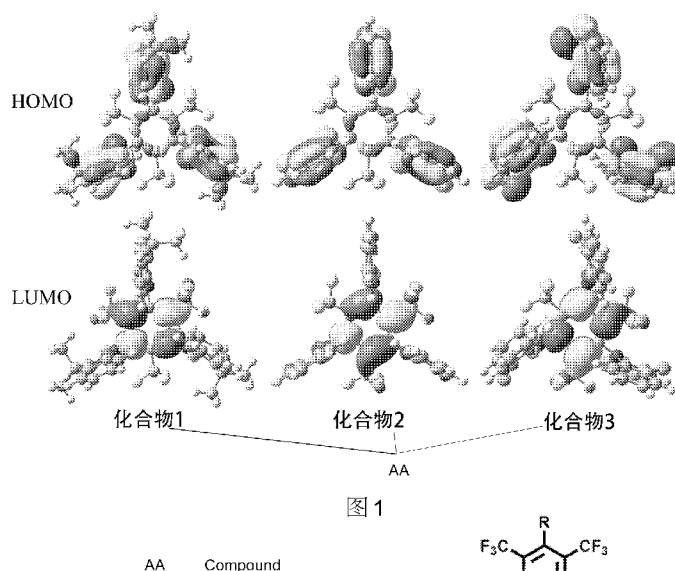
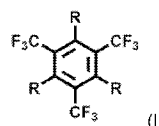


图 1



(57) Abstract: The present invention relates to a thermally activated delayed fluorescent compound, a preparation method therefor and an organic electroluminescent diode device thereof. The thermally activated delayed fluorescent compound has a structural general formula as shown in formula I: formula I (I), wherein R represents a chemical group as an electron donor. In the present invention, trifluoromethyl (-CF₃) is used as a strong electron acceptor group, and by matching different functional groups, the electron donor group can be changed, so as to study



WO 2020/124771 A1

LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

the effect of the strength of the electron donor on the performance of materials and a skyblue-light, and therefore, a thermally activated delayed fluorescent compound having a significant TADF property is designed. The thermally activated delayed fluorescent compound of the present invention is a skyblue-light TADF compound having an ultrafast reverse intersystem crossing rate and a high luminous efficiency, and can thus effectively improve the luminous efficiency of an organic electroluminescent device when same is used as a luminescent material for an organic electroluminescent device. An organic electroluminescent device based on the thermally activated delayed fluorescent compound of the present invention has a very high device efficiency.

(57) 摘要: 本发明涉及一种热活化延迟荧光化合物及其制备方法与有机电致发光二极管器件, 所述热活化延迟荧光化合物的结构通式如下式一所示: 式一 (I) R表示作为电子给体的化学基团。本发明采用三氟甲基(-CF₃)作为强的电子受体基团, 通过搭配不同的官能团, 改变电子给体基团, 研究电子给体的强弱对材料性能带来的影响, 设计出具有显著TADF特性的天蓝光的热活化延迟荧光化合物。本发明的热活化延迟荧光化合物, 为具有超快反向系间穿越速率及高发光效率的天蓝光TADF化合物, 因此, 当其作为发光材料应用于有机电致发光器件时, 可以有效提高有机电致发光器件的发光效率, 基于本发明的热活化延迟荧光化合物的有机电致发光器件具有非常高的器件效率。

热活化延迟荧光化合物及其制备方法与有机电致发光二极管器件

技术领域

5 本发明属于电致发光材料技术领域，特别涉及一种热活化延迟荧光化合物及其制备方法和有机电致发光二极管器件。

背景技术

10 有机电致发光二极管 (Organic Light-Emitting Diode, OLED) 显示面板以其主动发光不需要背光源、发光效率高、可视角度大、响应速度快、温度适应范围大、生产加工工艺相对简单、驱动电压低、能耗小、更轻更薄、柔性显示等优点以及巨大的应用前景，吸引了众多研究者的关注。

OLED 器件的原理在于，在电场作用下，空穴和电子分别从阳极和阴极注入，分别通过空穴注入层、空穴传输层和电子注入层、电子传输层，在发光层复合形成激子，激子辐射衰减发光。

15 有机电致发光材料作为 OLED 器件的核心组成部分，对器件的使用性能具有很大的影响。其中，起主导作用的发光客体材料至关重要。早期的 OLED 器件使用的发光客体材料为荧光材料，由于其在 OLED 器件中单重态和三重态的激子比例为 1:3，因此基于荧光材料的 OLED 器件的理论内量子效率(IQE) 只能达到 25%，极大的限制了荧光电致发光器件的应用。重金属配合物磷光材料由于重原子的自旋轨道耦合作用，使得它能够同时利用单重态和三重态激子而实现 100%的 IQE。然而，通常使用的重金属都是铱 (Ir)、铂 (Pt) 等贵金属，并且重金属配合物磷光发光材料在蓝光材料方面尚有待突破。纯有机热活化延迟荧光(TADF) 材料，通过巧妙的分子设计，使得分子具有较小的最低单三重能级差(ΔE_{ST})，这样三重态激子可以
20 通过反向系间窜越(RISC) 回到单重态，再通过辐射跃迁至基态而发光，从而能够同时利用单、三重态激子，也可以实现 100%的 IQE。

对于 TADF 材料，快速的反向系间窜越常数(k_{RISC}) 以及高的光致发光量子产率(PLQY) 是制备高效率 OLED 器件的必要条件。目前，具备上述条件的 TADF 材料相对于重金属 Ir 配合物而言还是比较匮乏。对于双色白光而言，高效的天蓝光材料是必不可少的，因此，设计合成具有高性能的天蓝光 TADF 材料具有重要意义。
30

发明内容

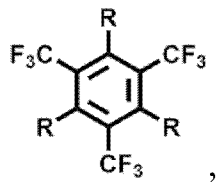
本发明的目的在于提供一种热活化延迟荧光化合物，具有超快反向系间窜越速率及高发光效率，为具有显著 TADF 特性的天蓝光的 TADF 化合物，可作为有机电致发光二极管的发光层材料。

5 本发明另一目的在于提供一种热活化延迟荧光化合物的制备方法，该方法易于操作，且获得目标产物的产率较高。

本发明又一目的在于提供一种有机电致发光二极管器件，采用上述热活化延迟荧光化合物作为发光层材料，从而提高器件的发光效率。

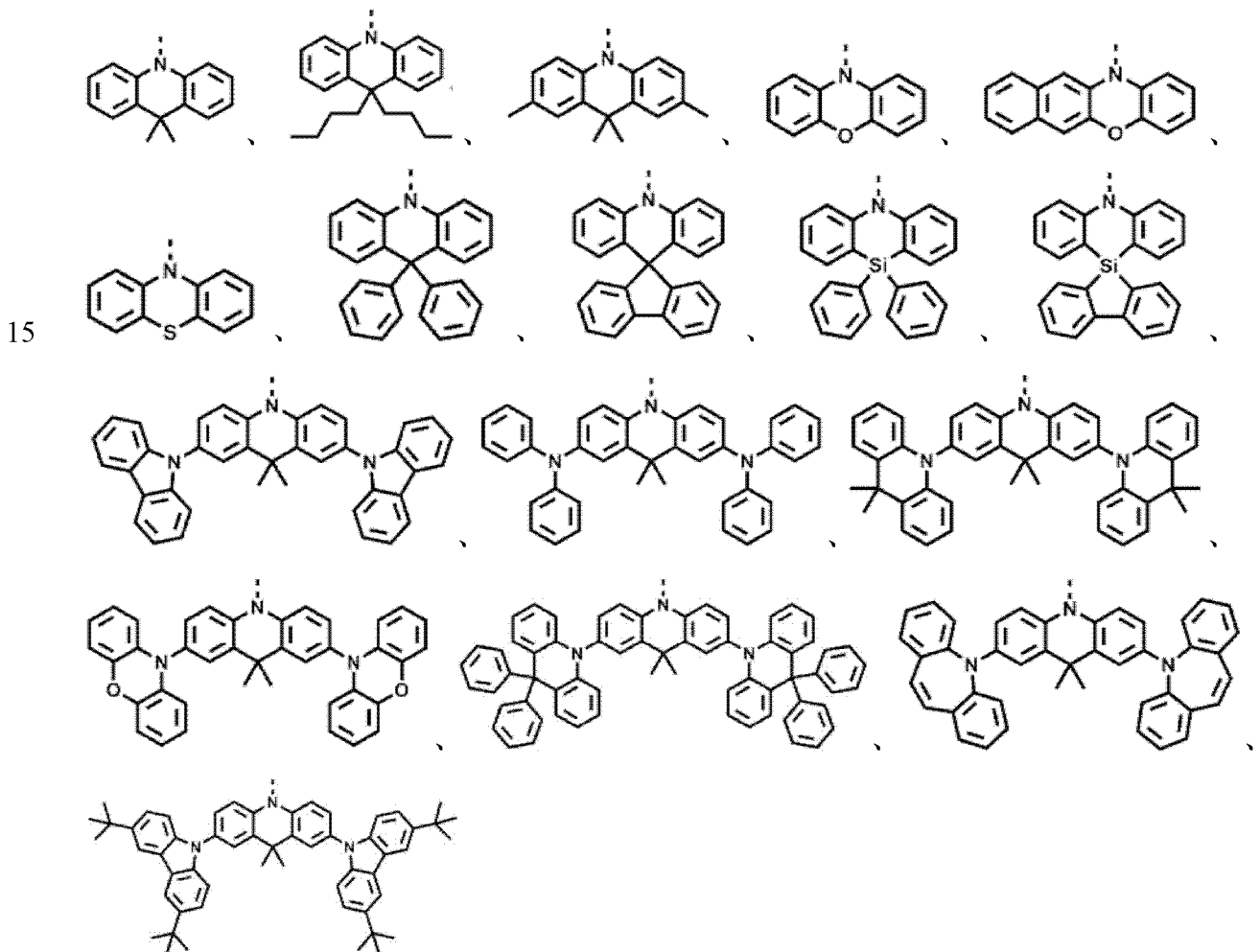
为实现上述发明目的，本发明提供一种热活化延迟荧光化合物，具有如下式一所示的化学结构：

10 式一

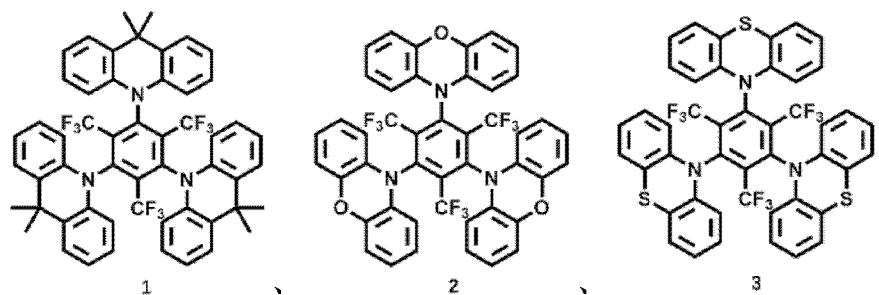


以上式一中，R 表示作为电子给体的化学基团。

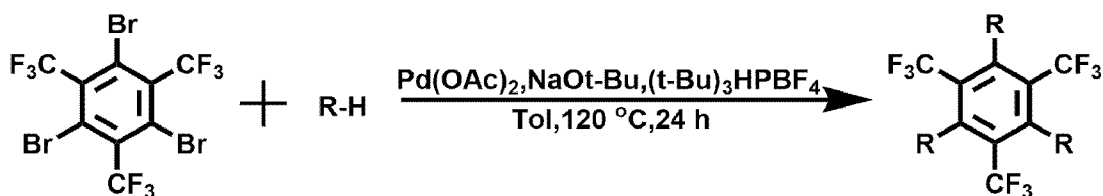
所述电子给体基团 R 选自以下基团中的任意一种：



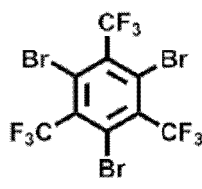
所述的热活化延迟荧光化合物为化合物 1、化合物 2 或化合物 3，所述化合物 1、化合物 2 和化合物 3 的结构式分别如下：



本发明还提供一种热活化延迟荧光化合物的制备方法，其化学反应式如下：



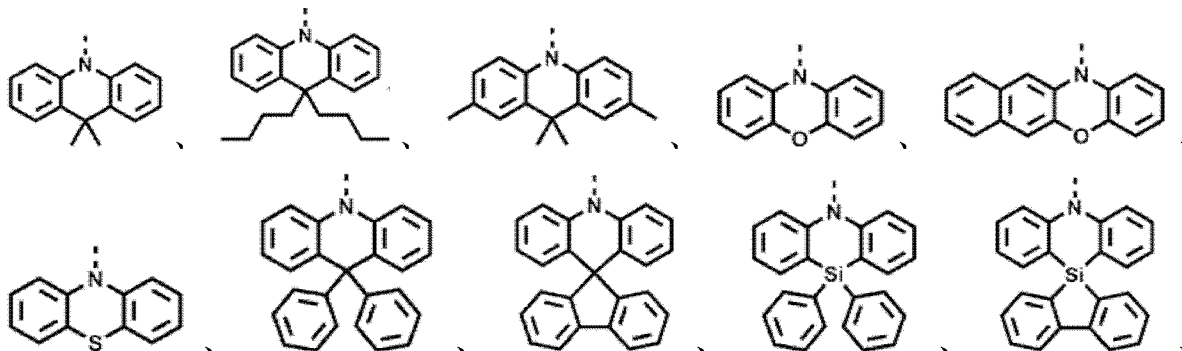
具体为：向反应瓶中加入摩尔比为 1:3-4:0.1-0.2:0.3-0.4 的原料 1、含电子给体化合物、醋酸钯和三叔丁基膦四氟硼酸盐，然后在手套箱中按与原料 1 为 3-4 的摩尔比加入叔丁醇钠，在氩气氛围下打入除水除氧的甲苯，在 120 °C 反应 24 小时；冷却至室温，将反应液倒入冰水中，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，旋成硅胶，柱层析分离纯化，得产物，计算收率；

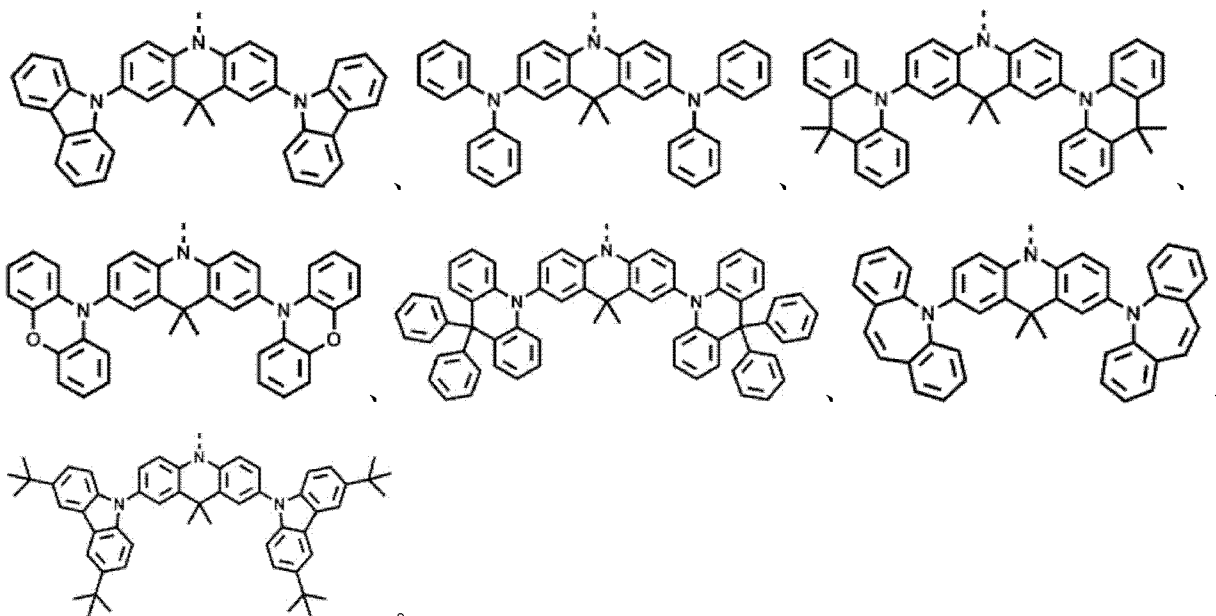


其中，所述原料 1 的结构式为

所述含电子给体化合物的结构通式为 R-H，其中，R 表示作为电子给体的化学基团。

所述电子给体基团 R 选自以下基团中的任意一种：





所述含电子给体化合物为 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶、吩噻嗪或吩噻嗪。

- 5 本发明还提供一种有机电致发光二极管器件，包括基板、设置于所述基板上的第一电极、设置于第一电极上的有机功能层及设置于所述有机功能层上的第二电极；

所述有机功能层包括一层或多层有机膜层，且至少一层所述有机膜层为发光层；

- 10 所述发光层包含如上所述的热活化延迟荧光化合物。

所述发光层采用真空蒸镀或者溶液涂覆的方法形成。

所述发光层的材料为主体发光材料与客体发光材料的混合物，所述客体发光材料选自如上所述的热活化延迟荧光化合物中的一种或多种。

- 15 所述基板为玻璃基板，所述第一电极的材料为氧化铟锡，所述第二电极为氟化锂层与铝层构成的双层复合结构；

- 所述有机功能层包括多层有机膜层，该多层有机膜层包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层，其中，所述空穴注入层的材料为三氧化钼，所述空穴传输层的材料为 TCTA，所述电子传输层的材料为 Tm3PyPB，所述发光层的材料为主体发光材料与客体发光材料的混合物，所述主体发
- 20 光材料为 DPEPO，所述客体发光材料选自如上所述的热活化延迟荧光化合物中的一种或多种。

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) 本发明采用三氟甲基作为强的电子受体基团，通过搭配不同的官能团，改变电子给体基团，研究电子给体的强弱对材料性能带来的影响，设计
- 25 出具有显著 TADF 特性的天蓝光的热活化延迟荧光化合物；

(2) 本发明的热活化延迟荧光化合物, 为具有超快反向系间窜越速率及高发光效率的天蓝光 TADF 化合物材料, 当其作为发光材料应用于有机发光显示装置时, 可以提高有机发光显示装置的发光效率, 基于本发明的天蓝光的热活化延迟荧光化合物的有机电致发光器件都取得了非常高的器件效率。

附图说明

下面结合附图, 通过对本发明的具体实施方式详细描述, 将使本发明的技术方案及其它有益效果显而易见。

附图中,

图 1 为本发明具体实施例 1-3 中所制备的化合物 1-3 的 HOMO 与 LUMO 能级分布图;

图 2 为本发明具体实施例 1-3 中所制备的化合物 1-3 在室温下甲苯溶液中的光致发光光谱图;

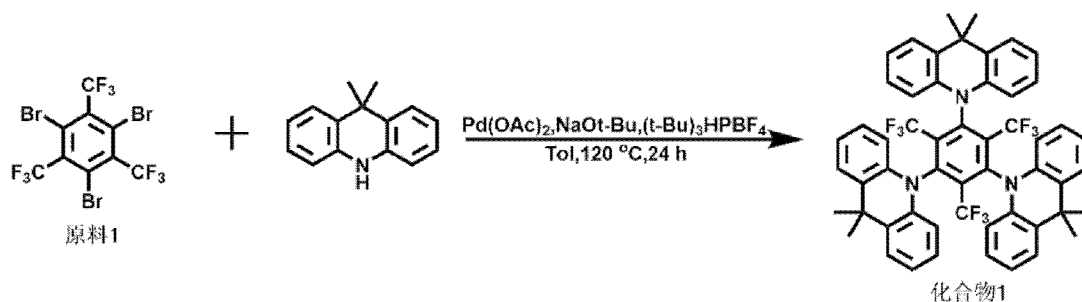
图 3 为本发明有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

本发明中所用的未注明的一些原料均为市售商品。一些化合物的制备方法将在实施案例中描述。下面结合具体实施例对本发明作进一步具体详细描述, 但本发明的实施方式不限于此。

实施例 1:

目标化合物 1 的合成路线如下:



向 100 mL 二口瓶中加入原料 1 (2.56 g, 5 mmol), 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶 (3.76 g, 18 mmol), 醋酸钯 $\text{Pb}(\text{OAc})$ (135 mg, 0.6 mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 $(\text{t-Bu})_3\text{HPBF}_4$ (0.51 g, 1.8 mmol), 然后在手套箱中加入叔丁醇钠 NaOt-Bu (1.74 g, 18 mmol), 在氩气氛围下打入 40 mL 事先除水除氧的甲苯, 在 120 °C 反应 24 小时。冷却至室温, 将反应液倒入 200 mL 冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v,

1:1)分离纯化,得 3.0 g 蓝白色粉末的化合物 1, 产率 66%。

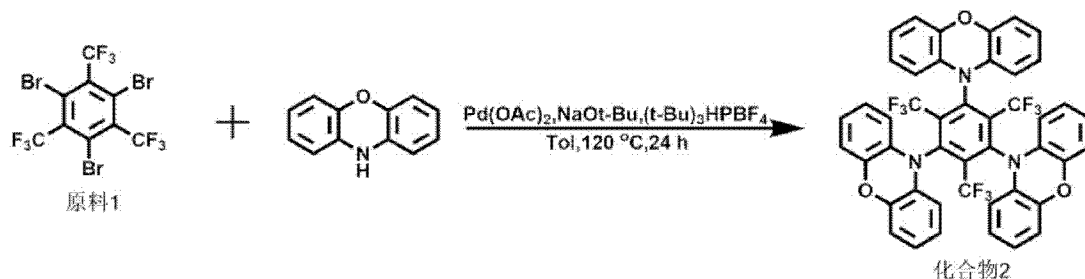
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 7.19-7.14 (m, 18H), 6.95 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H), 1.69 (s, 18H)。

MS (EI) m/z : $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{F}_9\text{N}_3$, 903.32; found, 903.27。

5

实施例 2:

目标化合物 2 的合成路线如下:



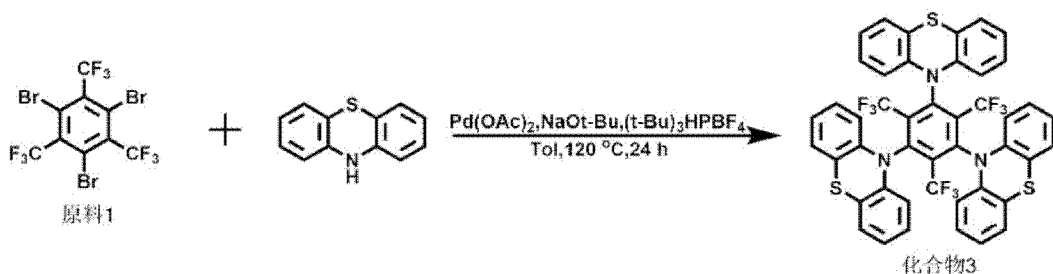
向 100 mL 二口瓶中加入原料 1 (2.56 g, 5 mmol), 吩噻嗪 (3.30 g, 18 mmol), 醋酸钯(135 mg, 0.6 mmol)和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.51 g, 1.8 mmol), 然后在手套箱中加入叔丁醇钠(1.74 g, 18 mmol), 在氩气氛围下打入 40 mL 事先除水除氧的甲苯, 在 120 °C 反应 24 小时。冷却至室温, 将反应液倒入 200 mL 冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷 v:v 1:1)分离纯化, 得 2.7 g 蓝白色粉末的化合物 2, 产率 65%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 7.14 (d, $J = 7.2$ Hz, 6H), 7.01-6.96 (m, 18H)。

MS (EI) m/z : $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{24}\text{F}_9\text{N}_3\text{O}_3$, 825.17; found, 825.13。

实施例 3:

目标化合物 3 的合成路线如下所示:



20

向 100 mL 二口瓶中加入原料 1 (2.56 g, 5 mmol), 吩噻嗪 (3.59 g, 18 mmol), 醋酸钯 (135 mg, 0.6 mmol)和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.51 g, 1.8 mmol), 然后在手套箱中加入叔丁醇钠 (1.74 g, 18 mmol), 在氩气氛围下打入 40 mL 事先除水除氧的甲苯, 在 120 °C 反应 24 小时。冷却至室温, 将

反应液倒入 200 mL 冰水中，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，旋成硅胶，柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 1:1)分离纯化，得 2.8 g 蓝白色粉末的化合物 3，产率 64%。

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 7.16-7.08 (m, 12H), 7.04-6.98 (m, 12H)。

5 MS (EI) m/z : $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{24}\text{F}_9\text{N}_3\text{S}_3$, 873.10; found, 873.00。

图 1 示出了化合物 1-3 的轨道排布情况，从图 1 中可以明显看出，化合物 1-3 的最高电子占据轨道(HOMO)与最低电子未占据轨道(LUMO)均分别排布在不同的单元上，实现了完全的分离，这有助于减小系间能差 ΔEST ，从而提高反向系间窜越能力。图 2 示出了化合物 1-3 在室温下甲苯溶液中的光致发光光谱。针对化合物 1-3，模拟计算了分子的最低单线态能级 S1 和最低三线态能级 T1。

实施例 1-3 的相关数据如表 1 所示。由表 1 可以看出，所有化合物的 ΔEst 均小于 0.3eV，实现了较小的单线态和三线态能级差，具有明显的延迟荧光效应。

15 表 1、化合物 1-3 的光物理性质结果

	PL Peak (nm)	S1 (eV)	T1 (eV)	ΔEST (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
化合物 1	474	2.62	2.57	0.05	-5.42	-2.28
化合物 2	474	2.62	2.56	0.06	-5.56	-2.28
化合物 3	477	2.60	2.54	0.06	-5.58	-2.28

表 1 中，PL Peak 表示光致发光峰，S1 表示单线态能级，T1 表示三线态能级， ΔEST 表示单线态和三线态能级差。

实施例 4:

有机电致发光二极管 (OLED) 器件的制备:

20 如图 1 所述，本发明的热活化延迟荧光化合物作为发光层客体材料的有机电致发光二极管器件，可包括从下到上依次设置的基板 9、阳极层 1、空穴注入层 2、空穴传输层 3、发光层 4、电子传输层 5、及阴极层 6。其中，所述基板 9 为玻璃基板，所述阳极 1 的材料为氧化铟锡 (ITO)，所述基板 9 与阳极 1 共同构成 ITO 玻璃，所述 ITO 玻璃的方块电阻为 $10\Omega/\text{cm}^2$ 。所述空穴注入层 2 的材料为三氧化钼 (MoO_3) 所述空穴传输层 3 的材料为 TCTA，所述发光层的材料为本发明的活化延迟荧光化合物与 DPEPO 的混合物，所述电子传输层 5 的材料为 Tm3PyPB 所述阴极为氟化锂 (LiF) 层与铝 (Al) 层构成的双层结构。

其中，TCTA 指 4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺，DPEPO 指二[2-((氧代)二

苯基膦基)苯基]醚，Tm3PyPB 指 1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯。

所述有机电致发光器件可按本领域已知方法制作，具体方法为：在经过清洗的 ITO 玻璃上，高真空条件下依次蒸镀 2nm 厚的 MoO_3 膜、35nm 厚的 TCTA 膜、DPEPO 加活化延迟荧光化合物、40nm 厚的 Tm3PyPB 膜、1nm 厚的 LiF 膜和 100 nm 厚的 Al 膜。用该方法制得如图 1 所示的器件，各种具体的器件结构如下：

器件 1:

ITO/ MoO_3 (2 nm)/TCTA(35 nm)/DPEPO : 化合物 1 (3% 40 nm)/TmPyPB(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)

器件 2:

ITO/ MoO_3 (2 nm)/TCTA(35 nm)/ DPEPO : 化合物 2 (3% 40 nm)/TmPyPB(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)

器件 3:

ITO/ MoO_3 (2 nm)/TCTA(35 nm)/ DPEPO : 化合物 3 (3% 40 nm)/TmPyPB(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)

器件 1-3 的电流-亮度-电压特性是由带有校正过的硅光电二极管的 Keithley 源测量系统(Keithley 2400 Sourcemeeter, Keithley 2000 Currentmeter)完成的，电致发光光谱是由法国 JY 公司 SPEX CCD3000 光谱仪测量的，所有测量均在室温大气中完成。器件 1-3 的性能数据见下表 2。

表 2、基于化合物 1-3 为发光层客体材料的器件的性能结果

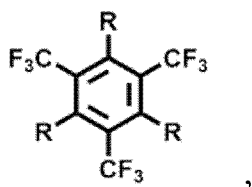
器件	最高电流效率 (cd/A)	CIEy	最大外量子效率(%)
器件 1	56.7	0.25	26.6
器件 2	55.6	0.25	25.9
器件 3	53.1	0.29	25.1

表 2 中，CIEy 为标准 CIE 色彩空间的 y 坐标值。

上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

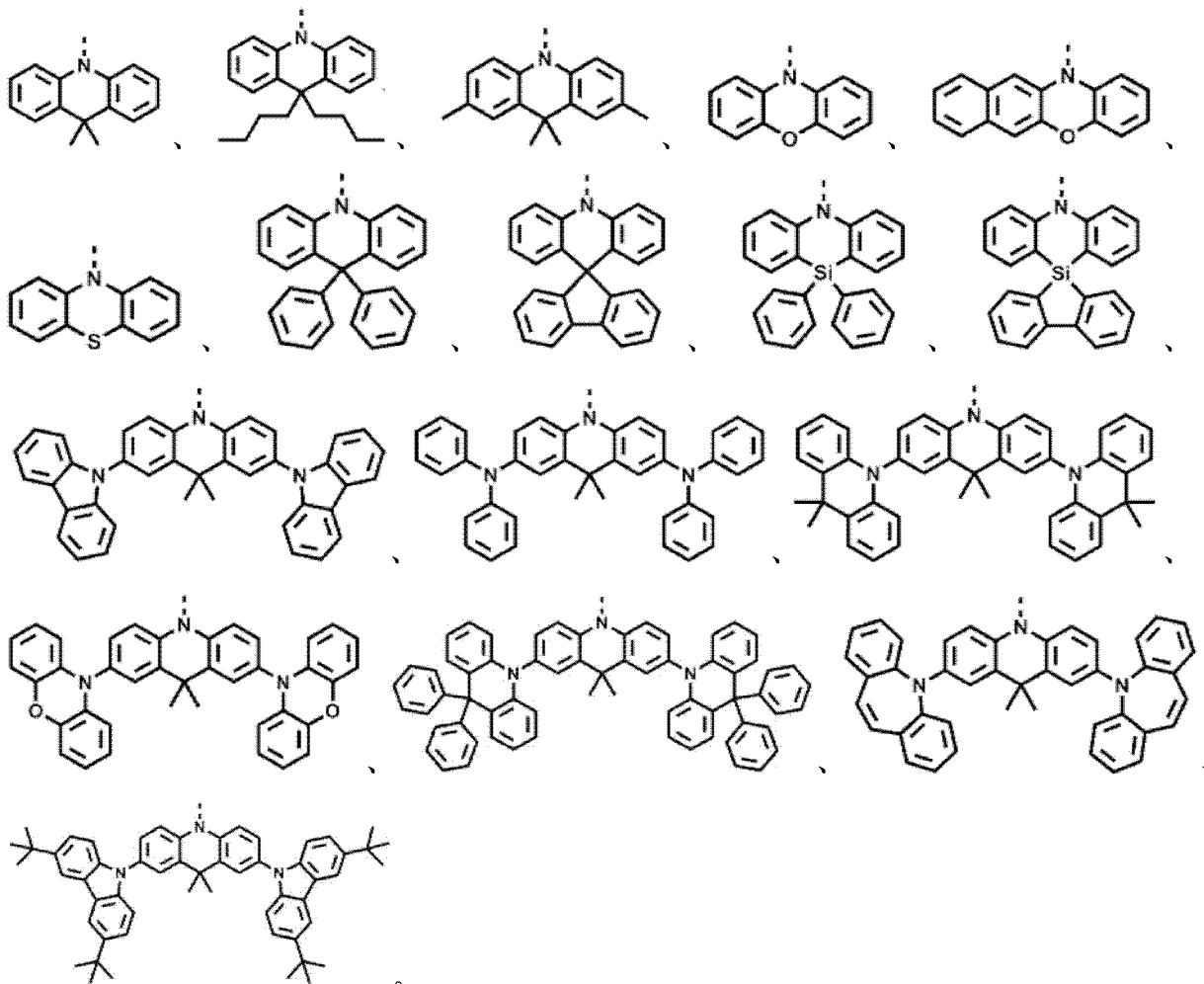
权 利 要 求

1、一种热活化延迟荧光化合物，具有如下式一所示的化学结构：
式一

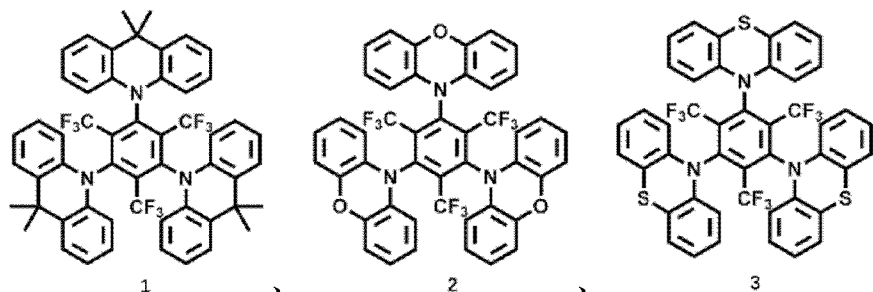


以上式一中，R表示作为电子给体的化学基团。

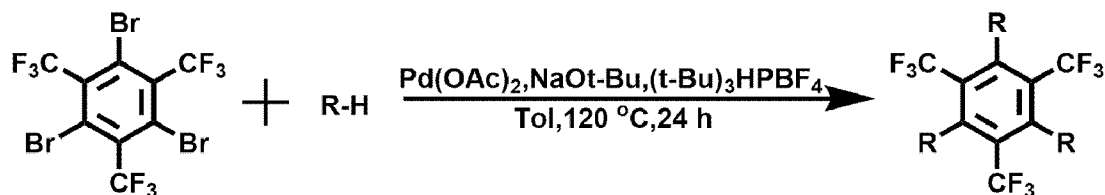
2、如权利要求1所述的热活化延迟荧光化合物，其中，所述电子给体基团R选自以下基团中的任意一种：



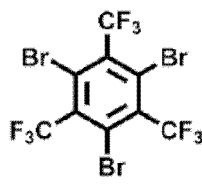
3、如权利要求2所述的热活化延迟荧光化合物，为化合物1、化合物2或化合物3，所述化合物1、化合物2和化合物3的结构式分别如下：



4、一种热活化延迟荧光化合物的制备方法，其化学反应式如下：



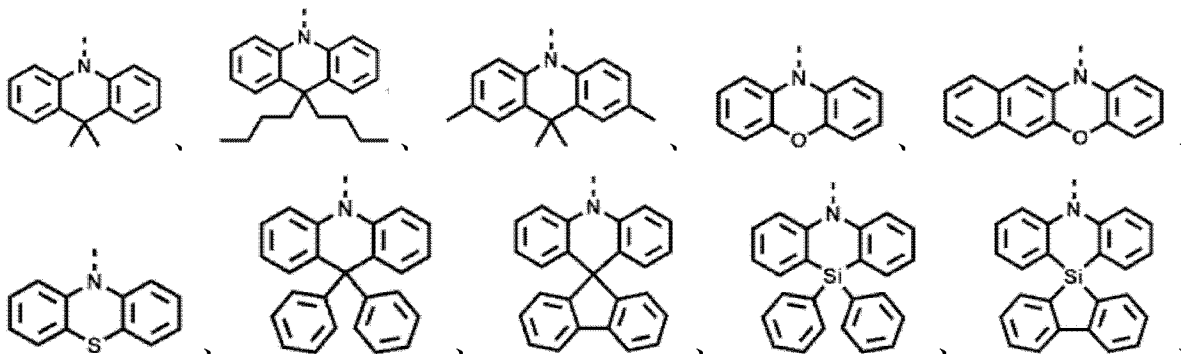
具体为：向反应瓶中加入摩尔比为 1:3-4:0.1-0.2:0.3-0.4 的原料 1、含电子给体化合物、醋酸钯和三叔丁基膦四氟硼酸盐，然后在手套箱中按与原料 1 为 3-4 的摩尔比加入叔丁醇钠，在氩气氛围下打入除水除氧的甲苯，在 120 °C 反应 24 小时；冷却至室温，将反应液倒入冰水中，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，旋成硅胶，柱层析分离纯化，得产物，计算收率；

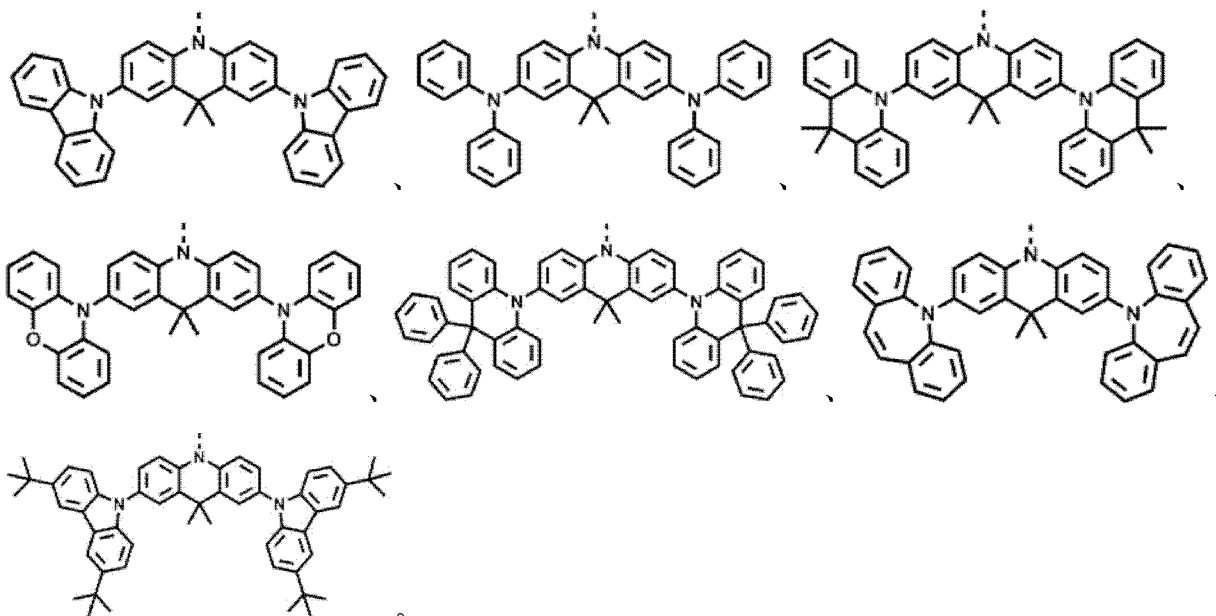


其中，所述原料 1 的结构式为

所述含电子给体化合物的结构通式为 R-H，其中，R 表示作为电子给体的化学基团。

5、如权利要求 4 所述的热活化延迟荧光化合物的制备方法，其中，所述电子给体基团 R 选自以下基团中的任意一种：





6、如权利要求 5 所述的热活化延迟荧光化合物的制备方法，其中，所述含电子给体化合物为 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶、吩噻嗪或吩噻嗪。

7、一种有机电致发光二极管器件，包括基板、设置于所述基板上的第一电极、设置于第一电极上的有机功能层及设置于所述有机功能层上的第二电极；

所述有机功能层包括一层或多层有机膜层，且至少一层所述有机膜层为发光层；

所述发光层包含如权利要求 1 所述的热活化延迟荧光化合物。

8、如权利要求 7 所述的有机电致发光二极管器件，其中，所述发光层采用真空蒸镀或者溶液涂覆的方法形成。

9、如权利要求 7 所述的有机电致发光二极管器件，其中，所述发光层的材料为主体发光材料与客体发光材料的混合物，所述客体发光材料选自如权利要求 1 所述的热活化延迟荧光化合物中的一种或多种。

10、如权利要求 7 所述的有机电致发光二极管器件，其中，所述基板为玻璃基板，所述第一电极的材料为氧化铟锡，所述第二电极为氟化锂层与铝层构成的双层复合结构；

所述有机功能层包括多层有机膜层，该多层有机膜层包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层，其中，所述空穴注入层的材料为三氧化钼，所述空穴传输层的材料为 TCTA，所述电子传输层的材料为 Tm3PyPB，所述发光层的材料为主体发光材料与客体发光材料的混合物，所述主体发光材料为 DPEPO，所述客体发光材料选自如权利要求 1 所述的热活化延迟荧光化合物中的一种或多种。

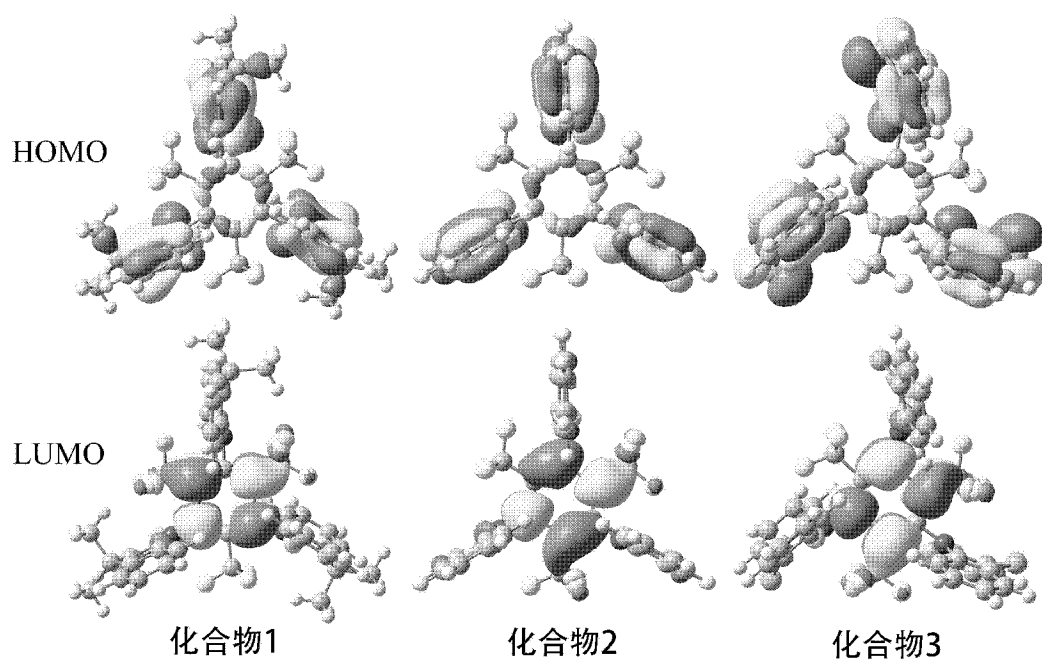


图1

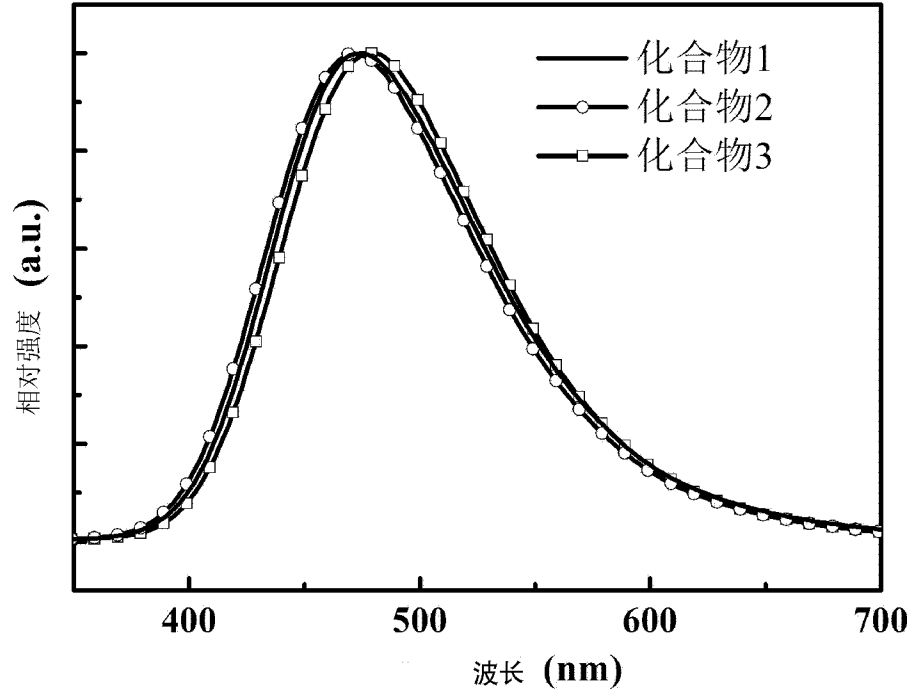


图2



图3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/075616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 219/14(2006.01)i; C07D 265/38(2006.01)i; C07D 279/26(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D; C09K

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)

CNABS, CNKI, VEN, STN: TADF, 热活化, 热激活, 三氟甲基, 吡啶, 给体, 受体, 吸电子, 供电子, 结构式检索, structural search

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107011243 A (AAC MICROTECH (CHANGZHOU) CO., LTD.) 04 August 2017 (2017-08-04) description, paragraph [0093] and [0161]-[0164]	1, 4, 7-10
Y	CN 107011243 A (AAC MICROTECH (CHANGZHOU) CO., LTD.) 04 August 2017 (2017-08-04) description, paragraph [0093]	2, 3, 5, 6
X	CN 106661001 A (PRESIDENT OF HARVARD COLLEGE et al.) 10 May 2017 (2017-05-10) figures 37A and 39A	1, 4, 7-10
X	US 2015129849 A1 (UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION) 14 May 2015 (2015-05-14) description, page 39	1, 4, 7-10
Y	CN 107531628 A (KONICA MINOLTA, INC.) 02 January 2018 (2018-01-02) claim 2, and description, paragraphs [0219]-[0231]	2, 3, 5, 6
A	CN 103502388 A (MERCK PATENT GMBH) 08 January 2014 (2014-01-08) entire document	1-10
A	JP 2016036025 A (KONICA MINOLTA INC.) 17 March 2016 (2016-03-17) entire document	1-10



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

15 August 2019

Date of mailing of the international search report

21 August 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/075616

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107011243	A	04 August 2017	None			
CN	106661001	A	10 May 2017	WO	2015175678	A1	19 November 2015
				US	2017244049	A1	24 August 2017
				JP	2017518281	A	06 July 2017
				KR	20170005853	A	16 January 2017
				CN	106661001	A8	07 July 2017
				EP	3143100	A1	22 March 2017
US	2015129849	A1	14 May 2015	JP	2015129113	A	16 July 2015
				US	9647218	B2	09 May 2017
				KR	20150056046	A	22 May 2015
CN	107531628	A	02 January 2018	KR	20170128517	A	22 November 2017
				WO	2016181846	A1	17 November 2016
				US	2018170914	A1	21 June 2018
				JP	WO2016181846	A1	22 February 2018
CN	103502388	A	08 January 2014	US	9735371	B2	15 August 2017
				KR	101929602	B1	14 December 2018
				JP	2014519481	A	14 August 2014
				JP	6022541	B2	09 November 2016
				US	2014231715	A1	21 August 2014
				US	10141518	B2	27 November 2018
				CN	103502388	B	01 June 2016
				KR	20140037845	A	27 March 2014
				EP	2699641	A1	26 February 2014
				US	2017179399	A1	22 June 2017
				EP	2699641	B1	17 May 2017
				WO	2012143079	A1	26 October 2012
JP	2016036025	A	17 March 2016	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/075616

A. 主题的分类

C07D 219/14(2006.01)i; C07D 265/38(2006.01)i; C07D 279/26(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07D; C09K

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))

CNABS, CNKI, VEN, STN:TADF, 热活化, 热激活, 三氟甲基, 吡啶, 给体, 受体, 吸电子, 供电子, 结构式检索

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 107011243 A (瑞声光电科技常州有限公司) 2017年 8月 4日 (2017 - 08 - 04) 说明书第93段, 说明书第161-164段	1、4、7-10
Y	CN 107011243 A (瑞声光电科技常州有限公司) 2017年 8月 4日 (2017 - 08 - 04) 说明书第93段	2-3、5-6
X	CN 106661001 A (哈佛学院院长等) 2017年 5月 10日 (2017 - 05 - 10) 图37A、39A	1、4、7-10
X	US 2015129849 A1 (UNIVERSAL DISPLAY CORP) 2015年 5月 14日 (2015 - 05 - 14) 说明书第39页	1、4、7-10
Y	CN 107531628 A (柯尼卡美能达株式会社) 2018年 1月 2日 (2018 - 01 - 02) 权利要求2, 说明书第219-231段	2-3、5-6
A	CN 103502388 A (默克专利有限公司) 2014年 1月 8日 (2014 - 01 - 08) 全文	1-10
A	JP 2016036025 A (KONICA MINOLTA INC) 2016年 3月 17日 (2016 - 03 - 17) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 8月 15日

国际检索报告邮寄日期

2019年 8月 21日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

曹雪娇

电话号码 (86-10) 62089657

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/075616

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	107011243	A	2017年 8月 4日	无			
CN	106661001	A	2017年 5月 10日	WO	2015175678	A1	2015年 11月 19日
				US	2017244049	A1	2017年 8月 24日
				JP	2017518281	A	2017年 7月 6日
				KR	20170005853	A	2017年 1月 16日
				CN	106661001	A8	2017年 7月 7日
				EP	3143100	A1	2017年 3月 22日
US	2015129849	A1	2015年 5月 14日	JP	2015129113	A	2015年 7月 16日
				US	9647218	B2	2017年 5月 9日
				KR	20150056046	A	2015年 5月 22日
CN	107531628	A	2018年 1月 2日	KR	20170128517	A	2017年 11月 22日
				WO	2016181846	A1	2016年 11月 17日
				US	2018170914	A1	2018年 6月 21日
				JP	W02016181846	A1	2018年 2月 22日
CN	103502388	A	2014年 1月 8日	US	9735371	B2	2017年 8月 15日
				KR	101929602	B1	2018年 12月 14日
				JP	2014519481	A	2014年 8月 14日
				JP	6022541	B2	2016年 11月 9日
				US	2014231715	A1	2014年 8月 21日
				US	10141518	B2	2018年 11月 27日
				CN	103502388	B	2016年 6月 1日
				KR	20140037845	A	2014年 3月 27日
				EP	2699641	A1	2014年 2月 26日
				US	2017179399	A1	2017年 6月 22日
				EP	2699641	B1	2017年 5月 17日
				WO	2012143079	A1	2012年 10月 26日
JP	2016036025	A	2016年 3月 17日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)