
二、 专利导航报告

OLED 蓝光材料专利导航



吉林奥来德光电材料股份有限公司



北京乐知新创知识产权代理事务所(普通合伙)



2022 年

专利导航报告目录

第一章 概述	1
1.1 课题研究背景	1
1.1.1 OLED 材料整体现状	1
1.1.2 OLED 材料产业现状	3
1.1.3 中国 OLED 材料配套政策	4
1.1.4 OLED 蓝光材料知识产权情况	9
1.1.5 吉林奥来德公司发展现状	9
1.2 研究内容与方法	10
1.2.1 确定研究对象	10
1.2.2 项目分解	10
1.2.3 检索数据库	11
1.2.4 检索策略	12
1.2.5 专利标引	20
1.2.6 项目约定	20
第二章 全球专利态势	22
2.1 发展趋势分析	22
2.2 地域分析	22
2.2.1 目标国分析	22
2.2.2 申请人分析	24
2.3 技术构成分析	27
2.4 全球专利有效情况	28
2.5 小节	31
第三章 中国专利态势	32
3.1 发展趋势分析	32
3.2 地域分析	32
3.3 技术构成分析	33
3.4 中国专利有效情况	35
3.5 小节	36
第四章 蓝光 OLED 荧光蒽核主体材料	37
4.1 蒽核蓝光主体材料	37
4.1.1 申请趋势	37
4.1.2 申请人排名	38
4.1.3 国家分布情况	39
4.2 技术演进/脉络	40
4.2.1 9,10 位对称取代	41
4.2.2 9,10 位不对称取代	42
4.2.3 β 位引入位阻基团	42
4.2.4 杂环取代	43

4.2.5 蒽母核改性.....	43
4.2.6 氘代结构.....	44
4.3 蒽核取代修饰.....	44
4.3.1 9、10 位对称取代.....	45
4.3.2 9、10 位不对称取代.....	52
4.3.3 氘代同位素取代.....	62
4.4 失效专利分析.....	69
4.4.1 已经失效专利的情况.....	69
4.4.2 失效专利注意事项.....	78
4.5 小节.....	79
第五章 蓝光 OLED 荧光硼氮化合物掺杂材料.....	80
5.1 硼氮化合物的专利概况.....	80
5.2 技术演进.....	82
5.2.1 结构类型及主要技术路线.....	82
5.2.2 六六元结构.....	87
5.2.3 五六元结构.....	91
5.2.4 五五元结构.....	96
5.2.5 非典型结构.....	98
5.3 重点申请人情况.....	100
5.3.1 LG.....	101
5.3.2 JNC.....	104
5.3.3 SFC.....	108
5.4 小结.....	112
第六章 OLED 蓝色磷光铱配合物和铂配合物.....	114
6.1 磷光铱配合物.....	114
6.1.1 基本面分析.....	114
6.1.2 技术演进.....	115
6.1.3 重点申请人情况.....	125
6.2 磷光铂配合物.....	135
6.2.1 基本面分析.....	135
6.2.2 技术演进.....	137
6.2.3 重点申请人情况.....	145
6.3 小节.....	148
第七章 侵权风险和预警.....	149
7.1 蓝光荧光蒽核材料风险预警.....	149
7.1.1 蓝光荧光蒽核材料侵权专利预警.....	149
7.1.2 蓝光荧光蒽核材料侵权规避.....	155
7.2 蓝光荧光硼氮化合物掺杂材料风险预警.....	155

7.2.1	蓝光荧光硼氮化合物掺杂材料侵权专利预警.....	155
7.2.2	蓝光荧光硼氮化合物掺杂材料侵权规避.....	159
7.3	蓝光磷光铱配合物和铂配合物风险预警.....	159
7.3.1	蓝光磷光铱配合物侵权专利预警.....	160
7.3.2	蓝光磷光铱配合物侵权规避.....	162
7.3.3	蓝光磷光铂配合物侵权专利预警.....	162
7.3.4	蓝光磷光铂配合物侵权侵权规避.....	166
7.4	小节.....	167
第八章	结论与建议.....	168
8.1	结论.....	168
8.1.1	全球蓝光 OLED 市场主要分布在中日韩日四国, 各具优势, 竞争力不相上下.....	168
8.1.2	我国蓝光 OLED 目前发展迅速, 企业表现出研发优势... ..	168
8.1.3	蓝光 OLED 蒽核材料技术演进主线清晰, 中国起步较晚, 但布局量较大, 具有再发展空间, 不过仍存在技术壁垒.....	168
8.1.4	蓝光 OLED 荧光硼氮化合物掺杂材料中的典型结构为热点, 行业龙头在日韩, 整体布局较分散, 但具备开发潜力.....	169
8.1.5	蓝光 OLED 磷光铂配合物比铱配合物存在更高的壁垒, UDC 和三星是该领域的领头羊, 铱和铂配合物分别倾向于双齿配体和多齿配体的改进.....	169
8.2	主要建议.....	169
8.2.1	强化蓝光自主知识产权的研发, 构建专利技术壁垒....	169
8.2.2	开发蓝光 OLED 重点材料设计路径.....	170

第一章 概述

1.1 课题研究背景

OLED (Organic Light-Emitting Diode), 又称为有机电致发光器件、有机发光半导体 (Organic Electroluminescence Display, OLED) 等。OLED 属于一种电流型的有机发光器件, 其在电场的作用下, 阳极产生的空穴和阴极产生的电子就会发生移动, 分别向空穴传输层和电子传输层注入, 迁移到发光层。当二者在发光层相遇时, 产生能量激子, 从而激发发光分子最终产生可见光。OLED 作为新一代显示技术, 其显示性能相比 LCD 更优异, 具有显示效果佳、耗电低、柔性高和超轻薄等优点, 被广泛运用于显示屏幕技术。

OLED 材料是 OLED 面板的核心组成部分, OLED 材料层包括电子注入层 (EIL)、电子传输层 (ETL)、发光层 (EML)、空穴传输层 (HTL)、空穴注入层 (HIL), 主要为各类有机材料。其中发光层 (EML) 材料的成分不同, 所发出的颜色不同, 通过选择不同的发光材料, 可以获得红、蓝、绿三原色显示。三种颜色的发光材料中, 蓝光掺杂材料的发射波长最短, 因此能垒最高; 并且与之匹配的金属材料种类较少。此外, 由于蓝光材料的能隙较宽, 对载流子注入吸收层效率有影响, 进而影响器件的整体性能, 导致蓝光材料效率和寿命都不如红绿光材料¹。所以蓝光材料的技术开发是本课题核心关注的内容。

而有机发光材料按技术难度大致区分为中间体/前端材料和终端材料, 中间体/前端材料一般由国内厂商承接外包订单完成, 而终端材料毛利非常可观, 却因技术高壁垒被海外厂商垄断, 国内厂商占比不到 10%, 国产替代方兴未艾。其中 OLED 终端材料的专利大多数被国外企业占据, 从国外厂商的专利布局情况, 对开发国产蓝光材料的思路拓展也具有重大的意义。本课题针对 OLED 蓝光材料细化技术的专利布局进行深入分析, 从专利的角度, 为国产 OLED 终端材料提供技术思路。

1.1.1 OLED 材料整体现状

2021 年, OLED 材料全球市场规模将增长 40% 达到 17.54 亿美元, OLED 显示面板市场规模收益达到 680 亿美元。同年, 我国 OLED 产业市场规模预计为 423 亿美元, 未来 OLED 产业市场规模还将继续高速增长, 到 2026 年, 市场规模将增长到 879 亿美元左右。

¹ 资料来源: OLED 产业的材料机遇, 方正证券



图 1.1 OLED 材料分类和整体现状

OLED 材料从分子量上可以划分为小分子和大分子 OLED；从材料功能上，包括主体材料，客体材料和其他功能层材料；从材料机理划分为荧光、磷光和延迟荧光材料。涉及到的材料属性和现状如图 1 所示²。

OLED 发光材料主要分为三代。第一代荧光材料，第二代磷光材料，第三代 TADF 材料。第一代荧光材料的极限效率是 25%，第二代磷光材料可将基态的激发状态转换到三重态，效率接近 100%；目前蓝光主要使用第一代荧光，红光、绿光用第二代磷光。

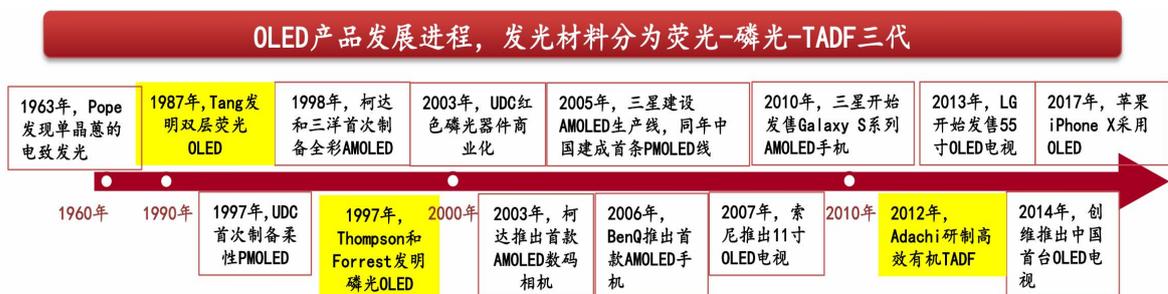


图 1.2 OLED 发光材料的技术发展

最早报道 OLED 发光材料的是 1963 年单晶蒽的发光特性，到 1987 年 C. W. Tang 和 Vanskyke 等人制备了基于 8-羟基喹啉铝（羟基喹啉铝（Alq₃）和二胺类化合物的三明治有机双层薄膜电致发光器件，首次讲荧光材料应用到了 OLED 器件。OLED 荧光材料已经量产化，其器件寿命非常长，发光效率有待提高。由于传统荧光有机荧光发光材料只有 25% 的内部量子效率，因此大部分的能量没有以光的形式释放，而磷光有机材料结构中具有过渡

² 资料来源：OLED 柔性屏行业框架，西南证券研究发展中心

金属原子，如：铱（Ir）、铂（Pt）等，使得原本以热辐射方式释放的能量能够以三重态能量释放。1997年，磷光材料实现了 OLED 器件的应用。虽然磷光材料实现了亮度和效率的飞跃，加速了有机电致发光技术的产业化、实用化的进程，但是 Pt、Ir 等这些稀有重金属存储量非常有限，成本非常高，特别是深蓝色的发光材料难以达到实用的要求。2012年，日本九州大学的 Adachi 教授等人在《nature》上报道了具有热活化延迟荧光(TADF)效应的 OLED 发光技术³，通过采用电子给体（Donor,D）和电子受体（Acceptor,A）形成分子间激基复合物的形式或者分子内高密度的电子给体和电子受体的组合，减少分子轨道中的最高占据轨道（HOMO）和最低未占据轨道（LUMO）的重叠，以实现高效率的延迟荧光发光。TADF 技术实现了蓝光 OLED 器件高效率和高稳定性的快速发展。

1.1.2 OLED 材料产业现状

2021年，OLED 材料全球市场规模将增长 40%达到 17.54 亿美元，OLED 显示面板市场规模收益达到 680 亿美元。同年，我国 OLED 产业市场规模预计为 423 亿美元，未来 OLED 产业市场规模还将继续高速增长，到 2026 年，市场规模将增长到 879 亿美元左右。

如图 1.3 所示，OLED 产业链整体分为上游材料、零部件加工，中游设备和面板组装，下游应用三个部分⁴。

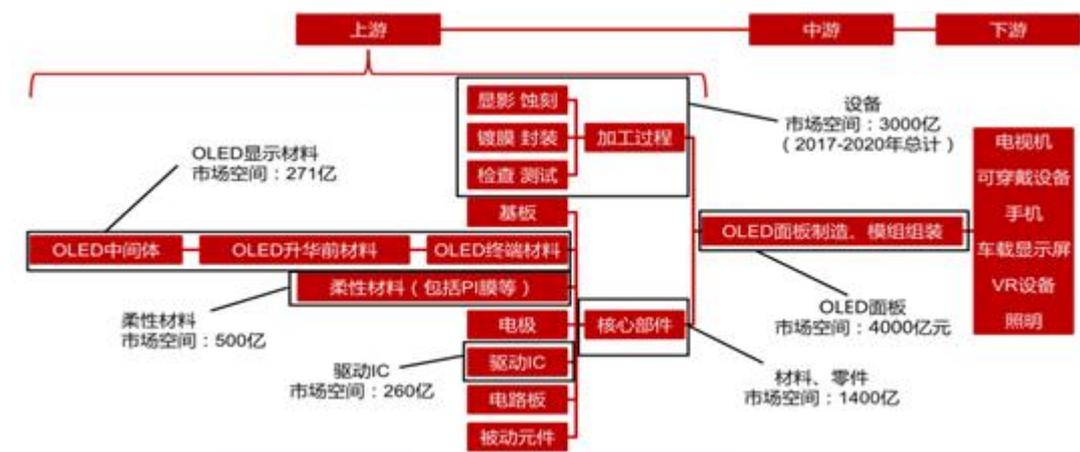


图 1.3 OLED 产业链

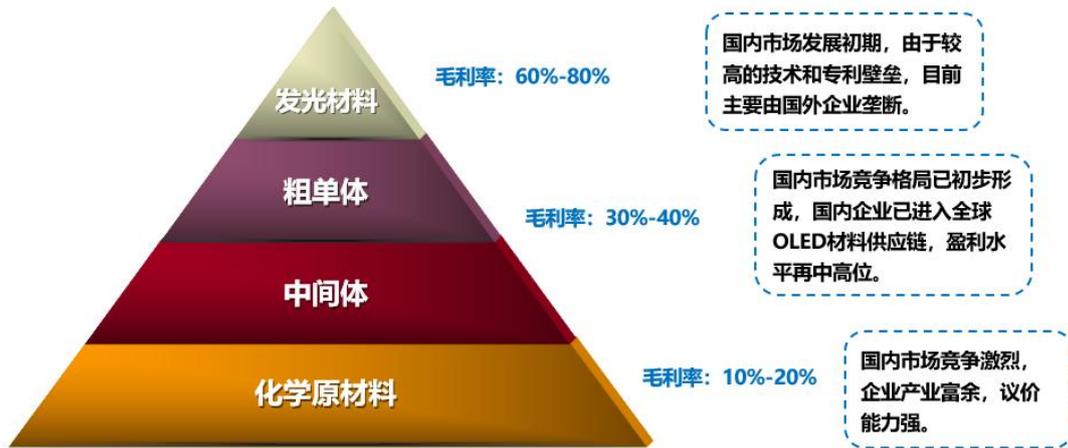
处于产业链上游的 OLED 材料是影响 OLED 产业发展的关键核心因素，其成本约占整个 OLED 面板成本的 20%~30%。目前，OLED 材料主要被欧美日韩厂商垄断，这些国家拥有众多专利，构成很强的专利壁垒。日韩厂商主要生产小分子发光材料，欧美厂商主要生产专利壁垒较高的发光材料及一些高端的制程工艺材料，其中日韩厂商约占 80% 的市场份额。日本的出光兴产（IdemitsuKosan）、韩国的三星（SAMSUNG）和 LG 化学、美国的陶氏化

³ Goushi K,Yoshida K,Sato K,et al. [J].Nature Photonics,2012,6(4):253-258.

⁴ 资料来源：HIS，新材料在线，OFweek，方正证券研究所

学（DowChemical）和 UDC、德国的默克（Merck）和 Novaled 等公司基本上垄断了全球 OLED 产业的材料市场，成为目前世界范围内 OLED 显示面板的主要供货商。

OLED 发光材料是由化学原材料依次合成为中间体、粗单体、再经升华提纯得到的。目前，化学原材料国内产能充足，市场竞争激烈，国内企业议价能力较弱，毛利率仅有 10%-20%；中国是全球 OLED 中间体/粗单体主要生产国，目前市场格局已初步形成，行业维持较高的盈利水平，毛利率达 30%-40%；而发光材料具有很高的技术壁垒，国产化能力较弱，目前由国外企业垄断，毛利率高达 80%⁵。



国内企业主要从事 OLED 中间体/粗单体生产，发光材料的专利基本被美、日、韩、德等国家企业所掌握，在成本压力下，这些企业一般会把部分 OLED 中间体/粗单体的生产外包出去。中国是全球 OLED 中间体和粗单体的主要生产国，目前行业已经实现国产化，竞争格局也初步形成，同时盈利水平维持在中高位⁶。

公司简称	主要产品	核心客户
万润股份	OLED 中间体、单体粗品	DOOSAN、LG 化学、DOW
瑞联新材	OLED 中间体、单体粗品	JNC、Doosan、SDI、Merch、IDEMITSU
濮阳惠成	OLED 中间体	JNC、Doosan、SDI
北京阿格蕾亚	OLED 中间体	Merch
吉林奥来德	OLED 中间体	CS-ESOLAR
莱特光电	OLED 中间体	韩国企业

1.1.3 中国 OLED 材料配套政策

⁵ 资料来源：中国产业信息网

⁶ 资料来源：公开资料、企业招股说明书

根据《国民经济行业分类》《战略新兴产业分类(2018)》，OLED 材料所处行业为“C3985 电子专用材料制造”，OLED 材料为“C3985 电子专用材料制造”的“有机发光材料”。随着 OLED 显示技术的不断进步和产业化落地，OLED 发展已经引起国家层面的高度重视。近年来，国家相关部门陆续颁布了多项政策以持续促进和引导 OLED 产业规范发展。相关配套政策如下表所示：

表 1.1 OLED 技术相关配套政策表

时间	颁发部门	政策	主要内容
2006 年 1 月	国务院	国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006-2020 年）	重点发展高清晰度大屏幕显示产品，开发有机发光显示、场致发射显示、激光显示等各种平板和投影显示技术，建立平板显示材料与器件产业链。
2011 年 12 月	国务院	关于引发工业转型升级规划（2011-2015 年）的通知	增强电子信息产业核心竞争力，重点支持高世代薄膜晶体管液晶显示器件（TFT-LCD）面板发展，提高等离子体显示器件（PDP）产业竞争力，加快大尺寸有机电致发光显示器件（OLED）、电子纸、三维（3D）显示、激光显示等新型显示技术的研发和产业化，发展上游原材料、元器件及专用装备等配套产业，完善新型显示产业体系，平板显示产业规模占全球比重提高到 20%以上。
2012 年 7 月	国务院	关于印发“十二五国家战略性新兴产业发展规划的通知”	加快推进有机发光二极管（OLED）、三维立体（3D）、激光显示等新一代显示技术研发和产业化。攻克发光二极管（LED）、OLED 产业共性关键技术和关键装备、材料，提高 LED、OLED 照明的经济性。
2012 年 9 月	科技部	关于印发新型显示科技发展“十二五”专项规划的通知	加快推进有机发光二极管（OLED）、三维立体（3D）、激光显示等新一代显示技术研发和产业化。攻克发光二极管（LED）、OLED 产业共性关键技术和关键装备、材料，提高 LED、OLED 照明的经济性。
2013 年 1 月	国务院	关于印发“十二五”	新型显示技术作为战略性新兴产业创新能力

时间	颁发部门	政策	主要内容
月		国家自主创新能力建设规划的通知	建设重点。
2013年2月	国家发改委	关于修改《产业结构调整指导目录（2011年本）》有关条款的决定	将有机发光二极管（OLED）等新型平板显示器件及关键部件列为鼓励类。
2014年4月	国家发改委、工信部	关于组织实施新型平板显示和宽带网络设备研发及产业化专项有关事项的通知	将新型平板显示领域列为专项支持重点，其中包含了 AMOLED 用高性能、长寿命有机蓝色电致发光、电子传输和空穴注入/传输材料研发和产业化。
2014年10月	国家发改委、工信部	2014-2016年新型显示产业创新发展行动计划	强调新型显示是信息产业重要的战略性和基础性产业，推动新型显示成为新一代信息技术产业创新发展的重要支撑。
2015年5月	国务院	《中国制造 2025》	围绕重点行业转型升级和新一代信息技术、智能制造、增材制造、新材料、生物医药等领域创新发展的重大共性需求，形成一批制造业创新中心（工业技术研究基地），重点开展行业基础和共性关键技术研发、成果产业化、人才培养等工作。
2016年5月	国家发改委、工信部	关于实施制造业升级改造重大工程包的通知	重点发展有机发光半导体显示（AMOLED）量产技术，有机发光半导体显示（AMOLED）关键材料。
2016年10月	工信部	产业技术创新能力发展规划（2016-2020年）	指出电子信息制造业重点发展方向包括“新型显示：有源矩阵有机发光二极管显示器（AMOLED）背板、蒸镀、印刷、封装等关键工艺技术及设备，全息、激光等显示技术”和“信息消费电子设备：采用激光、超高清、裸眼 3D、高动态范围显示（HDR）和三维声等新技术的新型视听设备”。

时间	颁发部门	政策	主要内容
2016年11月	工信部	关于印发信息化和工业化融合发展规划(2016—2020年)的通知	加快发展智能新产品。围绕构建支撑智能硬件产业化发展的技术体系,推动低功耗 CPU、高精度传感器、新型显示器件、轻量级操作系统等智能产业共性关键技术攻关,促进创新成果快速转化。
2016年12月	国务院	关于印发“十三五”国家战略性新兴产业发展规划的通知	实现主动矩阵有机发光二极管 (AMOLED)、超高清 (4K/8K) 量子点液晶显示、柔性显示等技术国产化突破及规模应用。推动智能传感器、电力电子、印刷电子、半导体照明、惯性导航等领域关键技术研发和产业化,提升新型片式元件、光通信器件、专用电子材料供给保障能力。
2016年12月	国家发改委、工信部、科技部、财政部	关于印发新材料产业发展指南的通知	产业、高端装备制造业等重大需求,以耐高温及耐蚀合金、高强轻型合金等高端装备用特种合金……和新型显示材料,以及新型能源材料、生物医用材料等为重点,突破材料及器件的技术关和市场关,完善原辅料配套体系,提高材料成品率和性能稳定性,实现产业化和规模应用。
2017年1月	国家发改委	战略性新兴产业重点产品和服务指导目录(2016版)	战略新兴产业重点产品包括“新型显示面板(器件),主要包括高性能非晶硅(a-Si)/低温多晶硅(LTPS)/氧化物(Oxide)液晶显示器(TFT-LCD)面板产品;新型有源有机电致发光二极管(AMOLED)面板产品;新型柔性显示、激光显示、立体显示、量子点发光二极管(QLED)显示器件产品等”。
2017年10月	工信部	关于产业关键共性技术发展指南(2017年)	优先发展的产业关键共性技术174项,其中包括:先进玻璃基材料及高附加值玻璃深加工技术及装备;OLED喷墨打印技术与封装技术;柔性AMOLED、光场显示等近眼显示

时间	颁发部门	政策	主要内容
			技术。
2018年4月	国家发改委、工信部	新型显示产业超越发展三年行动计划	提出工信部将引导支持企业加快新型背板、超高清、柔性面板等量产技术研发，通过技术创新带动产品创新，实现产品结构调整，加快研究布局 AMOLED 微显示、量子点、印刷 OLED 显示、MicroLED 显示等前瞻性显示技术，加强技术储备，完成产业新技术路线的探索和布局。
2018年10月	国家统计局	战略性新兴产业分类（2018年版）	将高分子 OLED 材料(新型 OLED 显示器等)分类为高分子光、电、磁材料制造；OLED 材料生产设备、器件生产设备、照明产品生产设备分类为高效节能电气机械器材制造。
2019年10月	国家发改委	产业结构调整指导目录（2019年本）	信息产业中的“薄膜场效应晶体管 LCD（TFT-LCD）、有机发光二极管（OLED）、电子纸显示、激光显示、3D 显示等新型平板显示器件、液晶面板产业用玻璃基板、电子及信息产业用盖板玻璃等关键部件及关键材料”产业，属于鼓励类。
2019年11月	工信部	重点新材料首批次应用示范指导目录（2019年版）	高性能水汽阻隔膜可以应用于 OLED；I-线光敏型聚酰亚胺绝缘材料性能要求为 OLED 用正型绝缘材料。
2020年1月	财政部、海关总署、税务总局	关于有源矩阵有机发光二极管显示器件项目进口设备增值税分期纳税政策的通知	对大量上游国内无法生产的原材料、元器件、生产设备实施了分期纳税，降低生产成本压力，帮助国内面板模组制造商提高产品竞争力。

1.1.4 OLED 蓝光材料知识产权情况

OLED 的三种颜色的发光材料中，蓝光的光子能量较高，容易加速蓝光材料衰减，材料衰变的速度越快，亮度下降也就随之加快，导致蓝光材料的使用寿命显著下降，屏幕容易

发生颜色偏移。同时，就发光效率而言，蓝光材料远不能同红光或者绿光材料相提并论，而且其发光区域亮度偏低。因而，OLED 蓝光材料研发是影响显示器亮度、颜色纯度以及使用寿命等参数的重要因素，寻求 OLED 蓝光材料性能的突破是行业研究人员一项重要的研究方向。研究 OLED 知识产权分布，就是对 OLED 蓝光材料研发实力的一项重要相关依据。

根据专利统计，韩国在 OLED 蓝光材料的海外专利布局最多，其最主要海外市场是美国，同时在中国和日本也有较多布局；美国是目前拥有 OLED 蓝光材料有效专利最多的国家，尤其在磷光材料和聚合物材料方向上最突出；日本在全球 OLED 蓝光材料专利申请人前十名中占有 4 个席位，是占有席位最多的国家；中国在 OLED 蓝光材料的专利申请量上居于世界首位，但是有效专利数低于美国，海外专利布局数量低于韩国，占有的全球申请人前十的席位也较日本少。在 OLED 蓝光材料的发展中，中国较美国、韩国、日本的劣势还是明显存在的，需要不断的提升进步。

1.1.5 吉林奥来德公司发展现状

吉林奥来德光电材料股份有限公司（以下简称“奥来德”）成立于 2005 年 6 月，跨长春及上海两地布局，是一家专业从事有机电致发光材料（OLED 材料）及新型显示产业核心设备的自主研发、规模生产、销售和服务于一体的高新技术企业，主营业务为 OLED 产业链上游的终端材料和蒸发源设备的研发、生产和销售。

在有机发光材料方面，奥来德是国内少数可以自主生产有机发光材料终端材料的公司，是行业内技术先进的 OLED 有机材料制造商。并从 2010 年起开始为日本、韩国等客户提供 OLED 有机发光材料的中间体和前端材料。奥来德在 2011 年开始对国内各大知名平板显示厂家批量供应，并逐步实现 OLED 终端材料的量产。

在蒸发源设备领域中，奥来德经过了数年的研发和市场调研，在 2017 年正式投产了蒸发源设备，意味着 OLED 设备制造业务成为公司新的业绩增长点，打破了国外的技术壁垒，取得了核心技术话语权，并应用在京东方，维信诺，天马集团等国内知名厂商的 AMOLED 面板产线上。成功实现该核心组件的自主研发、产业化和进口替代。奥来德目前是国内是唯一可提供 6 代线性蒸发源的企业，在目前国内市场适配 Tokki 蒸镀机的蒸发源中，市占率约在 80%左右。

奥来德先后承担科技部的 863 项目以及国家重点研发计划项目，发改委技术改造项目以及高新技术产业化项目，工信部的工业强基（高质量发展）项目等国家级项目二十余项，承担省级、市级重点高技术科研及产业化项目数十项。

奥来德经过 17 年的行业技术经验积累，已申请发明专利 600 余项，PCT 专利 20 项。一举夺得“中国新型显示产业链发展贡献奖·特殊贡献奖”、“中国新型显示产业链发展贡献奖·卓越贡献奖”、“制造业单项冠军培育企业”（2017 年—2019 年、2020 年—2022 年）、“第 47 届日内瓦国际发明展金奖”等多项奖项及殊荣。公司于 2020 年 9 月 3 日正式登陆上交所科创板，成为吉林省首家科创板上市企业。

奥来德业务发展紧贴国内 OLED 产业规模扩张的趋势，近年业绩实现了快速增长，根据 2021 年年度报告，奥来德实现营业收入 4.06 亿元，同比增长 43.17%；其中有机发光材料实现营业收入 1.44 亿元，蒸发源设备实现营业收入 2.62 亿元；综合毛利率为 55.46%。

目前国外厂商仍占据有机发光材料的大部分市场份额，随着 OLED 技术应用场景的增加、电子产品的更新换代，终端需求增长将带动有机发光材料市场继续增长，市场需求的推动和发光材料技术的快速发展为国内有机发光材料企业提供了有利的发展机会。

1.2 研究内容与方法

1.2.1 确定研究对象

有机半导体发光材料在 OLED 中占据重要地位，可以说是决定器件效率的关键因素之一。而对于发光材料来说，热稳定性、量子效率和色纯度是衡量材料性能的三个关键指标。尤其是对于全彩发光显示屏，OLED 发光层主要由红光材料、绿光材料以及蓝光材料三者混合成白光，最终实现全色域发光，因此需要高性能的红、绿、蓝三基色有机电致发光材料。

而其中，蓝光材料又是该领域研究的重点。原因不仅在于它本身是三基色之一，更在于实现高效蓝光材料难度较大，尚需解决三方面的问题：首先，蓝光材料带隙宽度大，导致 OLED 器件中载流子界面注入势垒高，降低了器件效率，进而影响器件的整体性能，导致蓝光材料效率和寿命都不如红绿光材料；其次，实现材料的纯蓝光发射也是一大挑战。蓝光材料在使用过程中容易形成基激缔合物和基激复合物，降低了色纯度和光谱稳定性，并且与之匹配的金属种类较少；最后，如何提高蓝光材料长期工作中的热稳定性和形态稳定性也是研究的重点。

红光、绿光材料与器件的研究相对成熟，其性能已经得到极大提高，基本满足产业化需求。蓝光的特殊性也注定受到产业层面的关注，因此 OLED 面板的市场化需要技术层面的支持，OLED 面板前期一直由于蓝光材料使用寿命问题受到行业质疑。

1.2.2 项目分解

为了全面、准确地梳理 OLED 蓝光材料领域专利技术，基于前期调研结果，对该产业涉及的技术进行技术分解，以进行后续分析。本报告的分析内容基于行业资料调研及企业交流的技术界定，采用如下的技术分解进行专利分析。



图 1.4 OLED 蓝光材料技术分解图

蓝光 OLED 材料整体布局 OLED 蓝光材料主要分为：蓝色荧光材料、蓝色磷光材料、蓝色聚合物材料、蓝色喷墨打印材料、蓝光 TADF 材料。

其中，蓝色荧光材料主要分为蓝色荧光主体材料及蓝色荧光掺杂材料；蓝色荧光材料包含为取代基为蒽核、氘代等同位素取代的化合物、含杂原子杂环的化合物；蓝色荧光掺杂材料主要分为硼氮化合物类、芘核类、咪唑类。蓝色磷光材料主要分为蓝色磷光掺杂材料与蓝色磷光主体材料；蓝色磷光掺杂材料主要有含铱配合物、含铂配合物；蓝色磷光主体材料主要为取代基有芴核的化合物、含杂原子环的化合物。

蓝色聚合物材料主要包含共聚物、均聚物等。

在实际研发中，蓝色荧光蒽核主体材料、荧光硼氮化合物掺杂材料、磷光铱配合物、磷光铂配合物为研发的难点，因此本报告重点又围绕奥莱德在研发中重点关注的蓝色荧光蒽核主体材料、荧光硼氮化合物掺杂材料、磷光铱配合物、磷光铂配合物材料进行细化分析。

1.2.3 检索数据库

本次项目检索所使用的专利文献数据库主要包括智慧芽专利数据库。

PatSnap 智慧芽是一款全球专利检索数据库，深度整合了从 1790 年至今的全球 126 个国家地区的 1.4 亿专利数据。支持中、英、日、法、德等多语言全文搜索，是众多企业、律所、代理机构、大学、政府与科研院所研发人员常用的专利检索分析工具之一。

1.2.4 检索策略

本报告检索数据截止至 2022 年 3 月 31 日，即检索得到的所有专利文献均是 2022 年 3 月 31 日前公开的专利文献。

后续章节中的专利信息分析全部基于上述筛选得到的专利文献做出。并根据关键词对专利所属技术领域进行了标引。需要说明的是，有些专利文献由于涉及多种技术，可能被重复计数。

检索策略如下表所示：

表 1.2 蓝光 OLED 材料专利检索式（一级分支）

	检索式	一级分支	检索式
OLED 蓝色材料	(TAC_ALL:(有机发光二极管 OR 有机发光半导体 OR 机电致 OR 有机发光 OR OLED OR PLED OR "organic LED" OR "organic light emitting diode" OR OEL OR "organic electroluminescent" OR "Organic Electroluminescence Display" OR "organic light emitting device" OR "organic EL") OR IPC:(H01L51/54 OR C09K11/06 OR C09K11/07)) NOT IPC:A AND TAC_ALL:(蓝光 OR 蓝色 OR 兰光 OR 兰色 OR BLUE) AND TACD_ALL:((荧光 OR fluorescen*) NOT (热活化延迟荧光 OR TADF OR 磷光 OR Phosphorescen*))	蓝色荧光材料	(TAC_ALL:(有机发光二极管 OR 有机发光半导体 OR 机电致 OR 有机发光 OR OLED OR PLED OR "organic LED" OR "organic light emitting diode" OR OEL OR "organic electroluminescent" OR "Organic Electroluminescence Display" OR "organic light emitting device" OR "organic EL") OR IPC:(H01L51/54 OR C09K11/06 OR C09K11/07)) NOT IPC:A AND TAC_ALL:(蓝光 OR 蓝色 OR 兰光 OR 兰色 OR BLUE) AND TACD_ALL:((荧光 OR fluorescen*) NOT (热活化延迟荧光 OR TADF OR 磷光 OR Phosphorescen*))
		蓝色磷光材料	(tac_all:(有机发光 or 电致发光 or 机电致 or OLED or PLED or "organic LED" or "organic light emitting diode" or OEL or "organic electroluminescent" or "Organic Electroluminescence Display" or "organic light emitting device" or "organic EL") or ipc:(H01L51/54 or C09K11/06 or C09K11/07) or cpc:(H01L51/54 or C09K11/06 or C09K11/07 or C09K2211)) and (tac_all:(蓝色 or 蓝光 or 兰色 or 兰光

			or blue)) and (tac_all:(磷光 or 三重态 or 三线态 or phosphorescence or phosphorescent or triplet))
		蓝色聚合物材料	(TAC_ALL:(有机发光二极管 OR 有机发光半导体 OR 有机电致 OR 有机发光 OR OLED OR PLED OR "organic LED" OR "organic light emitting diode" OR OEL OR "organic electroluminescent" OR "Organic Electroluminescence Display" OR "organic light emitting device" OR "organic EL") OR IPC:(H01L51/54 OR C09K11/06 OR C09K11/07)) NOT IPC:A AND TAC_ALL:(蓝光 OR 蓝色 OR 兰光 OR 兰色 OR BLUE) AND TAC_ALL:(高分子 OR 聚合物 OR poly* OR macromolecule)
		蓝色喷墨打印材料	(tac_all:(有机发光 or 电致发光 or 有机电致 or OLED or PLED or "organic LED" or "organic light emitting diode" or OEL or "organic electroluminescent" or "Organic Electroluminescence Display" or "organic light emitting device" or "organic EL") or ipc:(H01L51/54 or C09K11/06 or C09K11/07) or cpc:(H01L51/54 or C09K11/06 or C09K11/07 or C09K2211)) and (tac_all:(蓝色 or 蓝光 or 兰色 or 兰光 or blue)) and (tac_all:(喷墨 or 喷射 or 喷印 or ink#jet) or ipc:(B41J2/01) or cpc:(B41J2/01 or H01L21/02288 or H01L51/0005)) and (tacd:(喷墨 \$freq2) OR tacd:(喷射 \$freq2)

			OR tacd:(喷印 \$freq2) OR tacd:(ink-jet \$freq2) OR tacd:("ink jet" \$freq2) OR tacd:(잉크젯 \$freq2) OR tacd:("jet d'encre" \$freq2))
		蓝光 TADF 材料	(TAC_ALL:(有机发光二极管 OR 有机发光半导体 OR 有机电致 OR 有机发光 OR OLED OR PLED OR "organic LED" OR "organic light emitting diode" OR OEL OR "organic electroluminescent" OR "Organic Electroluminescence Display" OR "organic light emitting device" OR "organic EL") OR IPC:(H01L51/54 OR C09K11/06 OR C09K11/07)) NOT IPC:A AND TAC_ALL:(蓝光 OR 蓝色 OR 兰光 OR 兰色 OR BLUE) AND (TACD_ALL:(TADF OR 热 \$W2 延迟荧光 OR 热 \$W2 延迟荧光 OR "Thermal Activated Delayed Fluorescence") OR (ALL_AN:(kyulux) AND TAC_ALL:(TADF OR 热 \$W2 延迟荧光 OR 热 \$W2 延迟荧光 OR "Thermal Activated Delayed Fluorescence" OR 延迟荧光 OR 延迟荧光)))

表 1.3 蓝光 OLED 材料专利检索式（二级分支及三级分支）

一级分支	二级分支	检索式	三级分支	检索式
蓝色荧光材料	蓝色荧光材料主体材料	(TAC_ALL:(有机发光二极管 OR 有机发光半导体 OR 有机电致 OR 有机发光 OR OLED OR PLED OR "organic LED" OR "organic light emitting diode" OR OEL OR "organic electroluminescent" OR "Organic Electroluminescence Display" OR "organic light emitting device" OR "organic EL") OR IPC:(H01L51/54 OR C09K11/06 OR C09K11/07)) NOT IPC:A AND TAC_ALL:(蓝光 OR 蓝色 OR 兰光 OR 兰色 OR BLUE) AND TACD_ALL:	葱核	(TAC_ALL:(有机发光二极管 OR 有机发光半导体 OR 有机电致 OR 有机发光 OR OLED OR PLED OR "organic LED" OR "organic light emitting diode" OR OEL OR "organic electroluminescent" OR "Organic Electroluminescence Display" OR "organic light emitting device" OR "organic EL") OR IPC:(H01L51/54 OR C09K11/06 OR C09K11/07)) NOT IPC:A AND TAC_ALL:(蓝光 OR 蓝色 OR 兰光 OR 兰色 OR BLUE) AND TACD_A

	<p>((荧光 OR fluorescen*) NOT (热活化延迟荧光 OR TADF OR 磷光 OR Phosphorescen*)) AND (TACD_ALL:(主体) NOT TAC_ALL:(掺杂 OR 参杂 OR 客体 OR dop*))</p>	<p>LL:((荧光 OR fluorescen*) NOT (热活化延迟荧光 OR TADF OR 磷光 OR Phosphorescen*)) NOT TAC_ALL:(掺杂 OR 参杂 OR 客体 OR dop*) AND (TAC_ALL:(蒽 OR anthracene) OR IPC:C07C15/28)</p>
	<p>氟代等</p>	<p>(TAC_ALL:(有机发光二极管 OR 有机发光半导体 OR 有机电致 OR 有机发光 OR OLED OR PLED OR "organic LED" OR "organic light emitting diode" OR OEL OR "organic electroluminescent" OR "Organic Electroluminescence Display" OR "organic light emitting device" OR "organic EL") OR IPC:(H01L51/54 OR C09K11/06 OR C09K11/07)) NOT IPC:A AND TAC_ALL:(蓝光 OR 蓝色 OR 兰光 OR 兰色 OR BLUE) AND TACD_ALL:((荧光 OR fluorescen*) NOT (热活化延迟荧光 OR TADF OR 磷光 OR Phosphorescen*)) NOT TAC_ALL:(掺杂 OR 参杂 OR 客体 OR dop*) AND TAC_ALL:(同位素 OR 氟代 OR 氟代 OR Isotopes OR Deuterated OR Protiated OR Tritiated)</p>
	<p>含杂原子杂坏</p>	<p>(TAC_ALL:(有机发光二极管 OR 有机发光半导体 OR 有机电致 OR 有机发光 OR OLED OR PLED OR "organic LED" OR "organic light emitting diode" OR OEL OR "organic electroluminescent" OR "Organic Electroluminescence Display" OR "organic light emitting device" OR "organic EL") OR IPC:(H01L51/54 OR C09K11/06 OR C09K11/07)) NOT IPC:A AND TAC_ALL:(蓝光 OR 蓝色 OR 兰光 OR 兰色 OR BLUE) AND TACD_ALL:((荧光 OR fluorescen*) NOT (热活化延迟荧光 OR TADF OR 磷光 OR Phosphorescen*)) NOT TAC_ALL:(掺杂 OR 参杂 OR 客体 OR dop*) AND (TAC_ALL:(咪唑 OR 咪唑 OR 咪唑 OR 三嗪 OR 吡啶 OR 噻啉 OR 五元杂</p>

		<p>环 OR 六元杂环 OR 苯并杂环 OR Carbazole OR Furan OR Imidazole OR Triazine OR Pyridine OR Quinoline OR heterocycle OR benzoheterocycle) OR IPC:C07D)</p>
蓝色荧光掺杂材料	<p>(TAC_ALL:(有机发光二极管 OR 有机发光半导体 OR 有机电致 OR 有机发光 OR OLED OR PLED OR "organic LED" OR "organic light emitting diode" OR OEL OR "organic electroluminescent" OR "Organic Electroluminescence Display" OR "organic light emitting device" OR "organic EL") OR IPC:C:(H01L51/54 OR C09K11/06 OR C09K11/07)) NOT IPC:A AND TAC_ALL:(蓝光 OR 蓝色 OR 兰光 OR 兰色 OR BLUE) AND TACD_ALL:((荧光 OR fluorescen*) NOT (热活化延迟</p>	<p>(TAC_ALL:(有机发光二极管 OR 有机发光半导体 OR 有机电致 OR 有机发光 OR OLED OR PLED OR "organic LED" OR "organic light emitting diode" OR OEL OR "organic electroluminescent" OR "Organic Electroluminescence Display" OR "organic light emitting device" OR "organic EL") OR IPC:C:(H01L51/54 OR C09K11/06 OR C09K11/07)) NOT IPC:A AND TAC_ALL:(蓝光 OR 蓝色 OR 兰光 OR 兰色 OR BLUE) AND TACD_ALL:((荧光 OR fluorescen*) NOT (热活化延迟荧光 OR TADF OR 磷光 OR Phosphorescen*)) AND TAC_ALL:(掺杂 OR 参杂 OR 客体 OR 混杂 OR 混合 OR 杂质 OR dop* OR mix*) AND TAC_ALL:(硼 \$w3 氮 OR 硼嗙 OR 硼唑 OR 无机苯 OR B \$w3 N OR Boron \$w3 Nitrogen OR BN OR boron \$w3 nitrogen OR "boron nitride" OR BZ OR boron-nitrogen OR BN-dop*)</p>
	<p>荧光 OR TADF OR 磷光 OR Phosphorescen*) AND TAC_ALL:(掺杂 OR 参杂 OR 客体 OR 混杂 OR 混合 OR 杂质 OR dop* OR mix*)</p>	<p>(TAC_ALL:(有机发光二极管 OR 有机发光半导体 OR 有机电致 OR 有机发光 OR OLED OR PLED OR "organic LED" OR "organic light emitting diode" OR OEL OR "organic electroluminescent" OR "Organic Electroluminescence Display" OR "organic light emitting device" OR "organic EL") OR IPC:C:(H01L51/54 OR C09K11/06 OR C09K11/07)) NOT IPC:A AND TAC_ALL:(蓝光 OR 蓝色 OR 兰光 OR 兰色 OR BLUE) AND TACD_ALL:((荧光 OR fluorescen*) NOT (热活化延迟荧光 OR TADF OR 磷光 OR Phosphorescen*)) AND TAC_ALL:(掺杂 OR 参杂 OR 客体 OR</p>

		R 混杂 OR 混合 OR 杂质 OR dop* OR mix*) AND (TAC_ALL:(苾 OR 苾 OR 嵌二萘 OR 迫聯萘 OR 苯骈菲 OR 苯并菲 OR 苯并[DEF]菲 OR Pyren OR Pyrene OR PYRENE OR Pyrenepract OR Benzo[def]phenanthrene) OR IPC:C07C15/38 OR IPC:C07C211/61)
		(TAC_ALL:(有机发光二极管 OR 有机发光半导体 OR 有机电致 OR 有机发光 OR OLED OR PLED OR "organic LED" OR "organic light emitting diode" OR OEL OR "organic electroluminescent" OR "Organic Electroluminescence Display" OR "organic light emitting device" OR "organic EL") OR IPC:(H01L51/54 OR C09K11/06 OR C09K11/07)) NOT IPC:A AND TAC_ALL:(蓝光 OR 蓝色 OR 兰光 OR 兰色 OR BLUE) AND TACD_ALL:类 ((荧光 OR fluorescen*) NOT (热活化延迟荧光 OR TADF OR 磷光 OR Phosphorescence*)) AND TAC_ALL:(掺杂 OR 参杂 OR 客体 OR 混杂 OR 混合 OR 杂质 OR dop* OR mix*) AND (TAC_ALL:(咔唑 OR 9-氮(杂)芴 OR 亚氨基二亚苯 OR 9-氮杂芴 OR 二苯并吡咯 OR 9-氮芴 OR Carbazole OR carbazole detail OR dibenzopyrrole) OR IPC:C07D209/82)
蓝色磷光材料	(tac_all:(有机发光 or 电致发光 or 有机电致 or OLED or PLED or "organic LED" or "organic light emitting diode" or OEL or "organic electroluminescent" or "Organic Electroluminescence Display" or "organic light emitting device" or "organic EL") or ipc:(H01L51/54 or C09K11/06 or C09K11/07) or cpc:(H01L51/54 or C09K11/06 or C09K11/07 or C09K2211)) and (tac_all:(蓝色 or 蓝光 or 兰色 or 兰光 or blue)) and (tac_all:(磷光 or 三重态	(tac_all:(有机发光 OR 电致发光 OR 有机电致 OR OLED OR PLED OR "organic LED" OR "organic light emitting diode" OR OEL OR "organic electroluminescent" OR "Organic Electroluminescence Display" OR "organic light emitting device" OR "organic EL") OR ipc:(H01L51/54 OR C09K11/06 OR C09K11/07) OR cpc:(H01L51/54 OR C09K11/06 OR C09K11/07 OR C09K2211)) AND (tac_all:(蓝色 OR 蓝光 OR 兰色 OR 兰光 OR blue)) AND (tac_all:(磷光 OR 三重态

	<p>or 三线态 or phosphorescence or phosphorescent or triplet)) and (tac_all:(掺杂 OR 参杂 OR 客体 OR doped OR doping OR dopant OR "guest") and (mipc:C or mcpc:C))</p>	<p>OR 三线态 OR phosphorescence OR phosphorescent OR triplet)) AND (tac_all:(掺杂 OR 参杂 OR 客体 OR doped OR doping OR dopant OR "guest") AND (mipc:C OR mcpc:C)) AND (tac_all:(铱 OR Iridium OR Ir) OR cpc:(C07F15/0033 OR H01L51/0085))</p>
	<p>(tac_all:(有机发光 or 电致发光 or 有机电致 or OLED or PLED or "organic LED" or "organic light emitting diode" or OEL or "organic electroluminescent" or "Organic Electroluminescence Display" or "organic light emitting device" or "organic EL") or ipc:(H01L51/54 or C09K11/06 or C09K11/07) OR cpc:(H01L51/54 OR C09K11/06 OR C09K11/07 OR C09K2211)) AND (tac_all:(蓝色 OR 蓝光 OR 兰色 OR 兰光 OR blue)) AND (tac_all:(磷光 OR 三重态 OR 三线态 OR phosphorescence OR phosphorescent OR triplet)) AND (tac_all:(掺杂 OR 参杂 OR 客体 OR doped OR doping OR dopant OR "guest") AND (mipc:C OR mcpc:C)) AND (tac_all:(铂 OR Platinum OR Pt) OR cpc:(C07F15/0006))</p>	<p>(tac_all:(有机发光 or 电致发光 or 有机电致 or OLED or PLED or "organic LED" or "organic light emitting diode" or OEL or "organic electroluminescent" or "Organic Electroluminescence Display" or "organic light emitting device" or "organic EL") or ipc:(H01L51/54 or C09K11/06 or C09K11/07) or cpc:(H01L51/54 or C09K11/06 or C09K11/07 or C09K2211)) and (tac_all:(蓝色 or 蓝光 or 兰色 or 兰光 or blue)) and (tac_all:(磷光 or 三重态 or 三线态 or phosphorescence or phosphorescent or triplet)) and (tac_all:(主体</p>
蓝色磷光主体材料		<p>芬核</p>

	<p>or "host material" or "host compound") and (mipc:C or mcpc:C))</p>	<p>or "host material" or "host compound") and (mipc:C or mcpc:C)) and (tac_all: (蒽 or 二苯并五环 or 二亚苯基甲烷 or 2,2'-亚甲基联苯 or 蒾 or fluorene or Biphenylenemethane or 2,2'-Methylenebiphenyl or "C13H10"))</p>
	<p>含杂原子环</p>	<p>TAC_ALL:(有机发光二极管 OR 有机发光半导体 OR 有机电致 OR 有机发光 OR OLED OR PLED OR "organic LED" OR "organic light emitting diode" OR OEL OR "organic electroluminescent" OR "Organic Electroluminescence Display" OR "organic light emitting device" OR "organic EL") AND TAC_ALL:(蓝光 OR 蓝色 OR 兰光 OR 兰色 OR BLUE) AND TACD_ALL:(磷光 OR Phosphorescence) AND tac_all:(主体 OR "host material" OR "host compound") AND (tac_all:(咪唑 OR carbazole OR 氮杂蒽 OR Dibenzopyrrole OR 氮蒽 OR Diphenylenimine OR 二苯并吡咯 OR Azafluorene OR 咪唑 OR Imidazole OR 二氮唑 OR Glyoxaline OR (二氮 \$pre5 环戊二烯) OR (Diaza \$pre5 cyclopentadiene) OR 三氮唑 OR Triazole OR 连三唑 OR Osotriazole OR 吡啶 OR Pyridine OR 氮杂苯 OR Pyridin OR 胺 OR amine OR 呋喃 OR Furan OR 氧杂茂 OR Furfuran OR 一氧二烯五环 OR Oxacyclopentadiene OR 硫氧双键 OR "Sulfur-Oxygen Double Bond" OR (噁 \$pre1 唑) OR Oxadiazole OR (恶 \$pre1 唑) OR 1-Oxa-2,5-diazacyclopentadiene OR 呋咱 OR Furazan OR 噻吩 OR Thiophene OR 硫杂戊 OR Thiotetrole))</p>
<p>蓝色聚合物材料</p>	<p>共聚合物</p> <p>(TAC_ALL:(有机发光二极管 OR 有机发光半导体 OR 有机电致 OR 有机发光 OR OLED OR PLED OR "organic LED" OR "organic light emitting diode" OR OEL OR "organic el</p>	

	ectroluminescent" OR "Organic Electrolu minescence Display" OR "organic light e mitting device" OR "organic EL") OR IP C:(H01L51/54 OR C09K11/06 OR C09K11/0 7)) NOT IPC:A AND TAC_ALL:(蓝光 OR 蓝 色 OR 兰光 OR 兰色 OR BLUE) AND TAC_A LL:(高分子 OR 聚合物 OR poly* OR macrom olecule) AND TACD_ALL:(共聚 OR copoly *)	
均 聚 物	(TAC_ALL:(有机发光二极管 OR 有机发光半 导体 OR 有机电致 OR 有机发光 OR OLED OR PLED OR "organic LED" OR "organic ligh t emitting diode" OR OEL OR "organic el ectroluminescent" OR "Organic Electrolu minescence Display" OR "organic light e mitting device" OR "organic EL") OR IP C:(H01L51/54 OR C09K11/06 OR C09K11/0 7)) NOT IPC:A AND TAC_ALL:(蓝光 OR 蓝 色 OR 兰光 OR 兰色 OR BLUE) AND TAC_A LL:(高分子 OR 聚合物 OR poly* OR macrom olecule) AND TACD_ALL:(均聚 OR 单聚 OR homopoly*)	

1.2.5 专利标引

专利标引为对专利数据加入相应的标识项，从而对专利分析中的技术等信息进行分析。专利标引包括人工标引和批量标引等方法。人工标引适用于微观分析，批量标引在检索过程中即完成对该级技术分支的标引。

本报告对重点技术的专利标引工作采用人工标引的方式，即通过人工逐篇阅读进行技术分支、技术功效等的标引，从中确认各重点技术，如蓝色荧光蒽核主体材料、荧光硼氮化合物掺杂材料、磷光铈配合物、磷光铂配合物材料的具体技术分布情况，为专利分析提供更精准的结果。

1.2.6 项目约定

吉林奥来德光电材料股份有限公司联合北京乐知新创知识产权代理事务所(普通合伙)将依托内外部专家资源,以企业的实际需求为目标,开展专利导航项目。乐知新创将进行项目分解、检索策略的制定、数据库选择、关键词和分类号的确定、专利检索,并根据检索结果,调整和优化检索策略,并对结果进行数据加工,包括数据清洗和数据标引、分析。形成一套适合企业实际需求的科学的专利导航分析及布局报告。

本报告针对 OLED 蓝光材料开展专利检索、专利分析、专利点挖掘、专利布局等工作,形成各产品专利分析报告和布局报告。基于本项目收集的信息,形成专利检索标引,建立企业专利数据库。

第二章 全球专利态势

对 OLED 蓝光材料技术的全球专利申请数据进行了统计，从申请趋势、地域、申请人、有效性等几个方面进行了分析。

2.1 发展趋势分析

从 1923 年开始，OLED 蓝光材料出现零星的专利申请，2003 年开始每年的申请量达到上千件，截止 2022 年 3 月 31 日，全球 OLED 蓝光材料相关专利申请数量达到 36037 件。下图显示了最近二十年的全球 OLED 蓝光材料相关专利申请趋势（最近两年的相关专利申请多数尚未公布）。

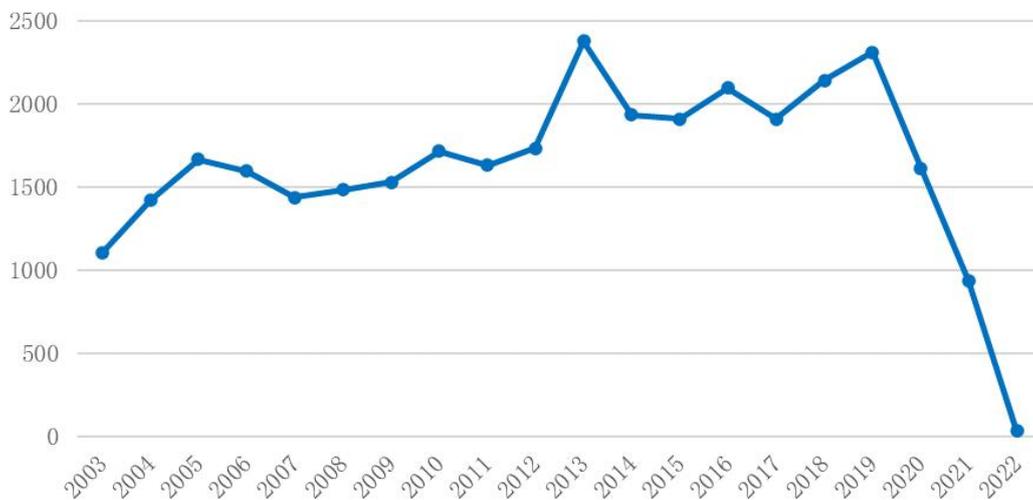


图 2.1 OLED 蓝光材料全球申请量趋势

由数据可知，最近二十年全球 OLED 蓝光材料相关的申请量 32539 件，占总申请量的 90.3%，分别在 2005 年、2013 年和 2019 年出现小高峰。2005 年 OLED 蓝色材料出现了第一个高峰，缘于 OLED 蓝光荧光材料的爆发带来了专利的明显增加；2013 年，随着 OLED 蓝色磷光材料的技术不断取得多项进展和突破，专利申请量出现了显著的突跃，2019 年由于 OLED 蓝色聚合物材料和 OLED 蓝色 TADF 材料的技术研发取得多项成果，当年的专利申请量出现了一个新高峰。OLED 蓝色喷墨打印材料的专利申请量一致比较平稳，近 20 年基本都在 100 件以内，还未迎来申请量高峰。需要注意的是 2021 和 2022 年的专利申请数据存在统计滞后问题，在本图中下降趋势不具有参考意义。

2.2 地域分析

2.2.1 目标国分析

OLED 蓝光材料专利申请和权利实施有明确的地域特征，专利申请量越多的地区往往越是被专利权人看好的、认为是有着巨大市场潜力的地区。下图所示的是全球 OLED 蓝光材料相关专利申请目标国排名前十的国家。

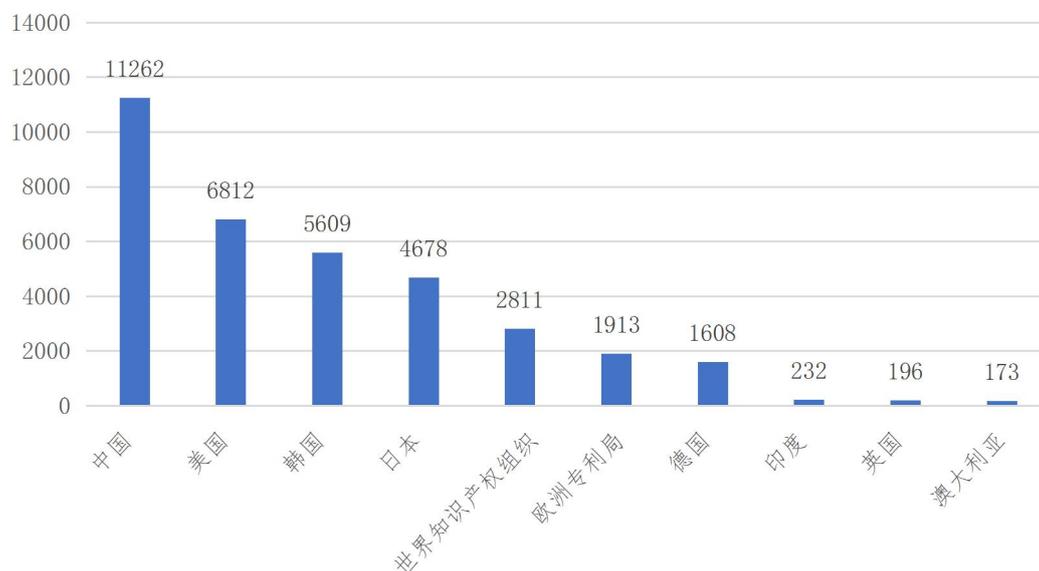


图 2.2 全球 OLED 蓝光材料相关专利申请目标国排名前十

由图 2.2 可知，全球 OLED 蓝光材料相关专利申请目标国前四位的分别是中国、美国、韩国和日本，排名前四位的专利申请量占到总申请量约 78.7%，显示全球 OLED 蓝光材料市场相关比较集中。

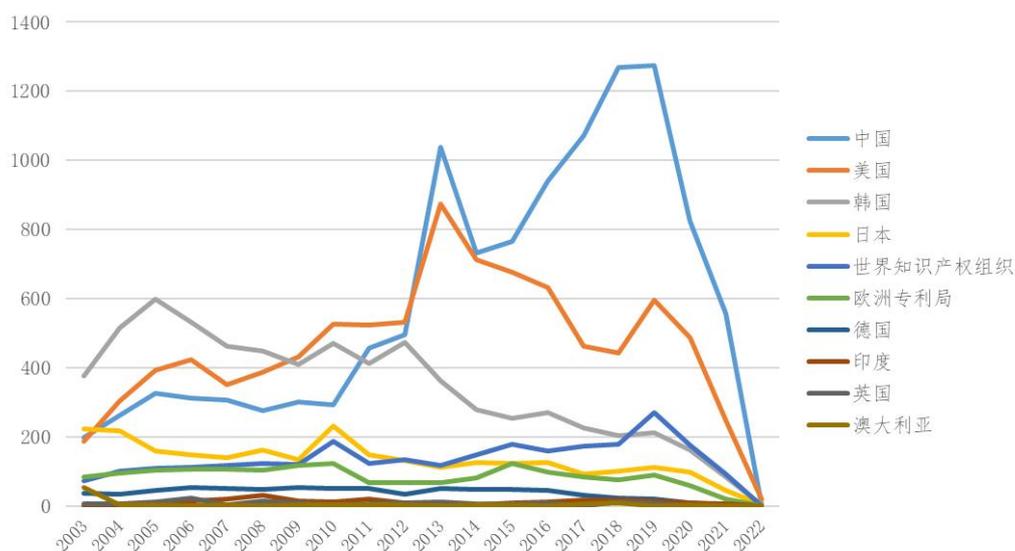


图 2.3 全球 OLED 蓝光材料相关专利申请排名前十的申请趋势

由图 2.3 可知，2008 年之前，OLED 蓝光材料的专利申请目标国排首位的是韩国，2009 年美国成为第一，2013 年中国的申请量首次超过美国，全球排名第一，并一直保持领先的状态。

统计结果反映出：中国是目前世界上最具 OLED 蓝光材料市场发展最具潜力的国家。

2.2.2 申请人分析

OLED 产业广阔的商业前景，吸引了全球众多研究机构和企业参与其研发和产业化，目前 OLED 蓝光材料是 OLED 发光材料进一步发展的瓶颈，参与者也比较多。下图所示的是全球 OLED 蓝光材料相关专利申请排名前十的申请人。

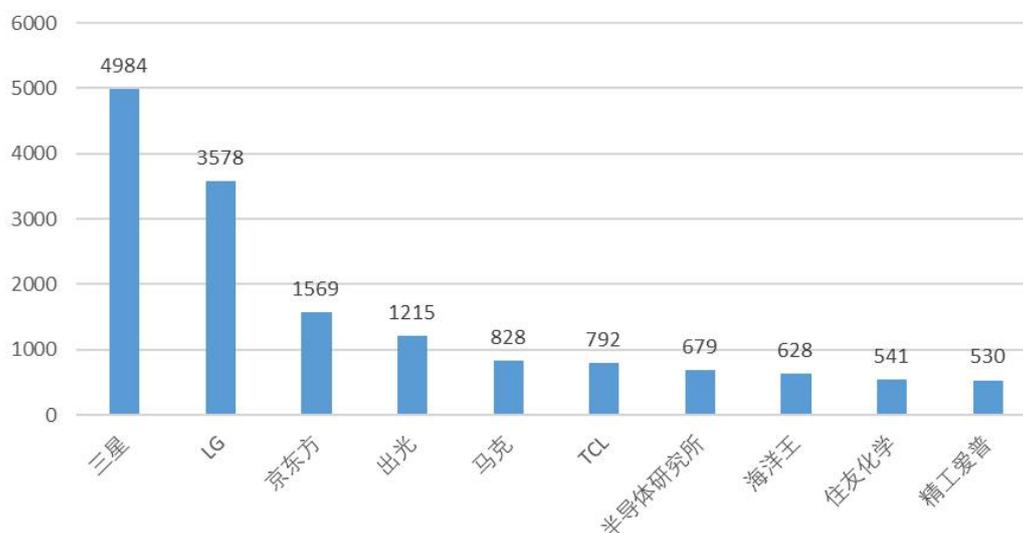


图 2.4 全球 OLED 蓝光材料相关专利申请排名前十的申请人

由图 2.4 可知，全球 OLED 蓝光材料相关专利申请排名前十的申请人中排名第一和第二的是韩国企业，虽然在韩国申请的专利呈现下降趋势，但是处于主导地位还是韩国企业；中国的企业有 3 家，分别位列第三位、第六位和第八位，是近年来发展比较迅速的三家 OLED 发光材料研发生产的企业；日本的企业有 4 家，分别位列第四位、第七位、第九位和第十位，虽然 4 家日本企业的排名相对靠后，但是日本是跻身前十企业最多的国家，发展前景也是比较好的；排名第五的企业是德国企业，也是 OLED 产业中起步比较早的参与者，有着比较深厚的技术积累。

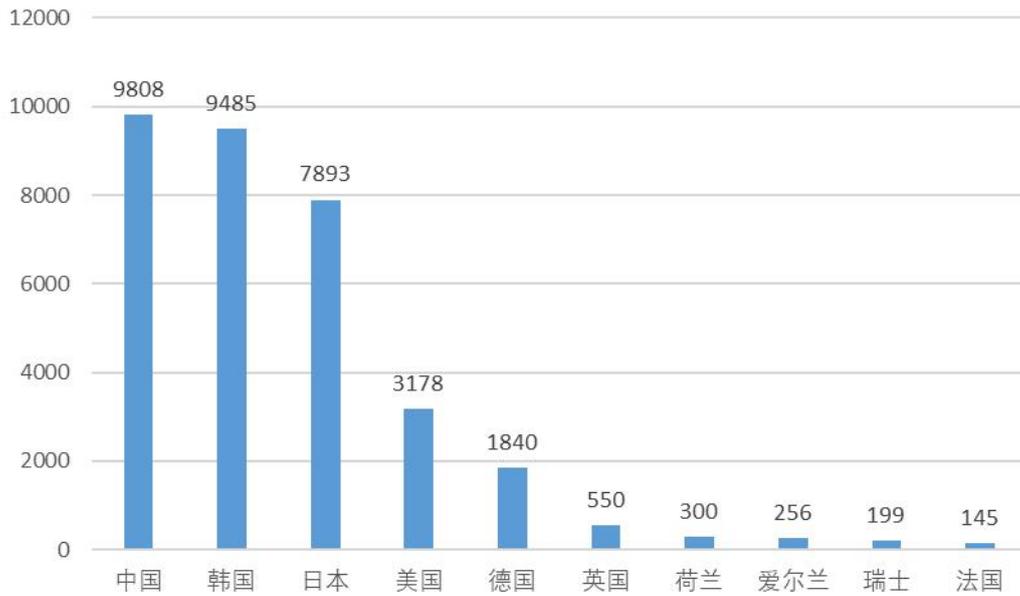


图 2.5 全球 OLED 蓝光材料相关专利申请人所属国排名前十

由图 2.5 可知，全球 OLED 蓝光材料相关专利申请人所属国排名前四位的国家与申请目标国排名前四位的国家是重合的，都是中国、美国、韩国和日本，只是在申请人所属国的排名中美国排在了韩国和日本的后面。从专利申请四国流向图中可以更加清晰的显示四个国家之间的申请关系。

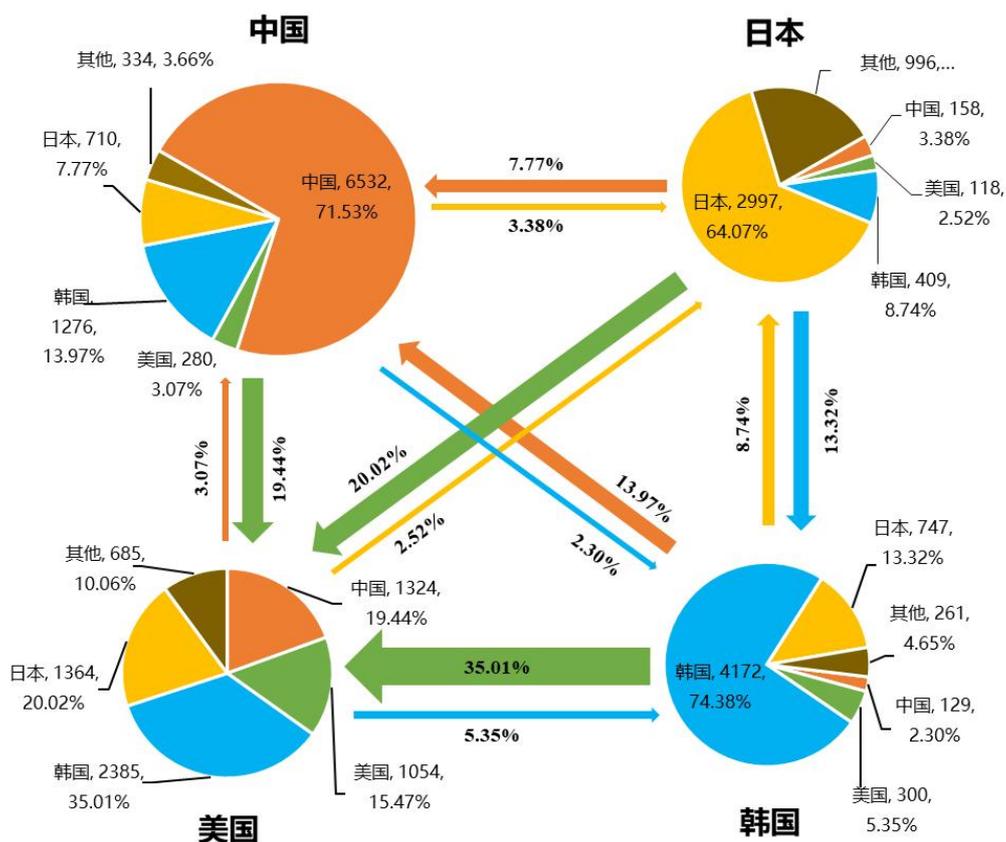


图 2.6 专利申请四国流向图

表 2.1 专利申请四国流向表

国家 \ 受理局	中国	美国	韩国	日本
中国	6532	1324	129	158
美国	280	1054	300	118
韩国	1276	2385	4172	409
日本	710	1364	747	2997

根据图 2.6 和表 2.1 的数据对中国、美国、韩国、日本几个主要技术申请国之间的专利申请流向进行分析，总结如下：

(1) 中国：中国专利申请量最多，国外向中国专利申请布局占比 28.47%，其中韩国和日本向中国的专利申请较多，分别为 1276 件和 710 件，美国相对较少，仅 280 件；而中国向国外的专利申请布局以美国为主要的专利申请国，专利申请量为 1324 件，向日本和韩国的专利申请量相对较少，分别为 158 件和 129 件；中国申请人申请比例最高的海外市场是美国，占比 19.44%，其次为日本和韩国，分别为 3.38%和 2.30%。

(2) 美国：美国专利申请总量仅次于中国，全球排名第二，但其专利申请量主要来源于国外，美国本国的申请量仅 1054 件，占比 15.47%，剩余的 84.53%均来自其他国家的申请，其中韩国向美国的专利申请为 2385 件，日本向美国的专利申请为 1364 件，中国向美国的专利申请为 1324 件；但美国向国外的专利申请布局相对较少，其中，向韩国的专利申请为 300 件，向中国的专利申请为 280 件，向日本的专利申请为 118 件；美国申请人申请比例最高的海外市场是韩国，占比 5.35%，其次为中国和日本，分别为 3.07%和 2.52%。

(3) 韩国：韩国的专利申请量低于中国和美国，但韩国的专利申请中本国专利申请量占比是最高，为 74.38%；韩国不断加强在国外的专利申请布局，专利申请流向美国相对较多，分别为 2385 件，向中国和日本的专利申请分别为 1276 件和 409 件；韩国申请人申请比例最高的海外市场是美国，占比 35.01%，其次中国和日本，分别为 13.97%和 8.74%，可见韩国非常重视美国市场。

(4) 日本：日本向国外的专利申请布局中，向美国的专利申请量较多，为 1364 件，向韩国和中国的专利申请分别为 747 件和中国的 710 件；日本申请人申请比例最高的海外市场是美国，占比 20.02%，其次为韩国和中国，分别为 13.32%和 7.77%。

由此可见，中国的专利申请量全球最多，韩国在海外市场专利申请布局最多，日本的海外专利布局占比也比较高，美国是各国最重视的海外市场，韩国、中国和日本三国向美国的申请量合计是美国本国申请量的 4.8 倍。

2.3 技术构成分析

从技术构成来看，全球 OLED 蓝光材料相关专利申请中主要以磷光材料、荧光材料、聚合物材料、喷墨打印材料、TADF 材料的相关专利申请为主。

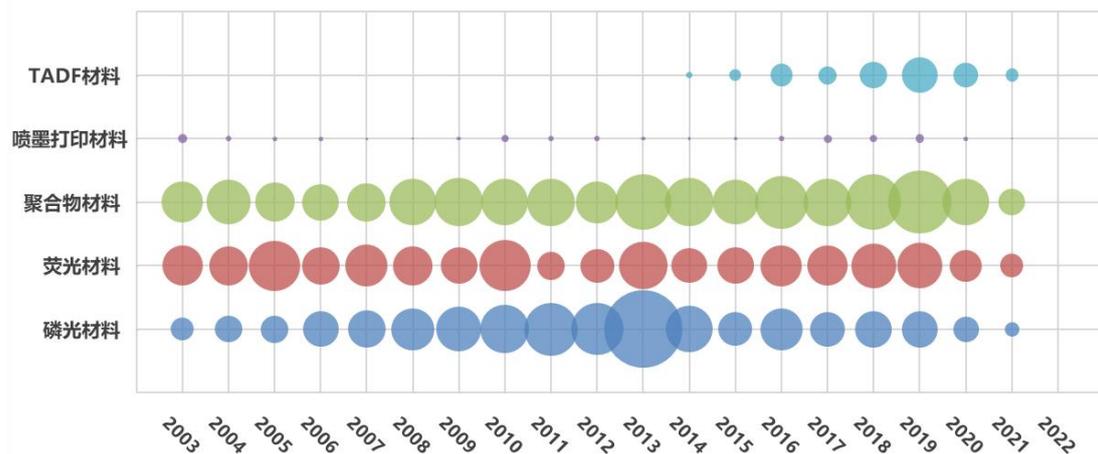


图 2.7 全球 OLED 蓝光材料各技术方向专利申请趋势图

由图 2.7 可知，各技术方向的专利申请整体呈增长趋势（最近两年的相关专利申请可能多数尚未公布）。磷光材料、荧光材料、聚合物材料发展得较早，喷墨打印材料和 TADF 材料发展较晚。TADF 材料的相关专利申请在 2013 年之后出现明显的增长，喷墨打印材料

在 2016 年之后也呈现出增长趋势。2013 年出现的增长高峰与海洋王大量申请相关专利有关，由于涉及国家知识产权局 2007 年 10 月 1 日起实施的专利申请行为规范的问题，因而这部分增长在本报告中不予考虑。

表 2.2 各技术方向前十名申请人的申请量占比

技术方向	磷光材料	荧光材料	聚合物材料	喷墨打印材料	TADF 材料
前十名申请人申请量占比	48.67%	27.14%	39.68%	52.92%	61.50%

由表 2.2 可知，荧光材料技术方向前十名申请人的申请量占比仅 27.14%，说明荧光材料的申请人集中度比较低，竞争比较激烈；TADF 材料技术方向前十名申请人的申请量占比高达 61.50%，显示出 TADF 材料的申请人集中度比较高，参与者比较集中，技术门槛相对较高。

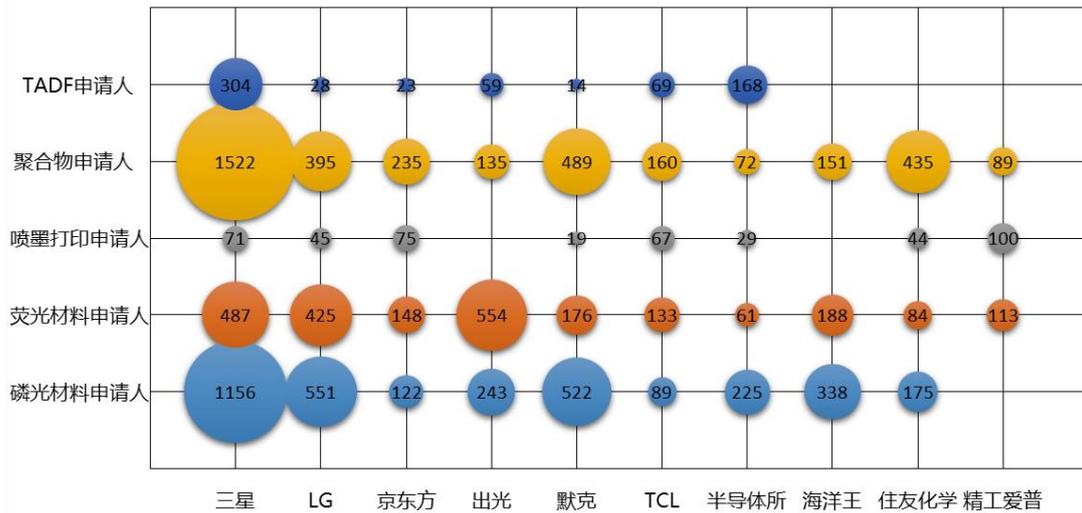


图 2.8 全球 OLED 蓝光材料专利申请人前十名在各技术方向上的专利布局

由图 2.8 可知，磷光材料专利申请量最多的是三星，其次分别是马克和 LG；荧光材料专利申请量最多的是出光，其次分别是三星和 LG；聚合物材料专利申请量最多的是三星，遥遥领先于其他申请人，其次分别是马克和住友化学；喷墨打印材料专利申请量最多的是爱普生，其次是京东方、三星和 TCL 也都有一定的积累；TADF 材料专利申请量最多的还是三星。半导体研究所虽然在各技术方向上的积累都不是最多的，但是在每个方向上都有一定的积累，都是有较强潜力的参与者。

2.4 全球专利有效情况

将专利状态分为有效、审中、失效和其他四类，统计全球 OLED 蓝光材料专利状态情况。

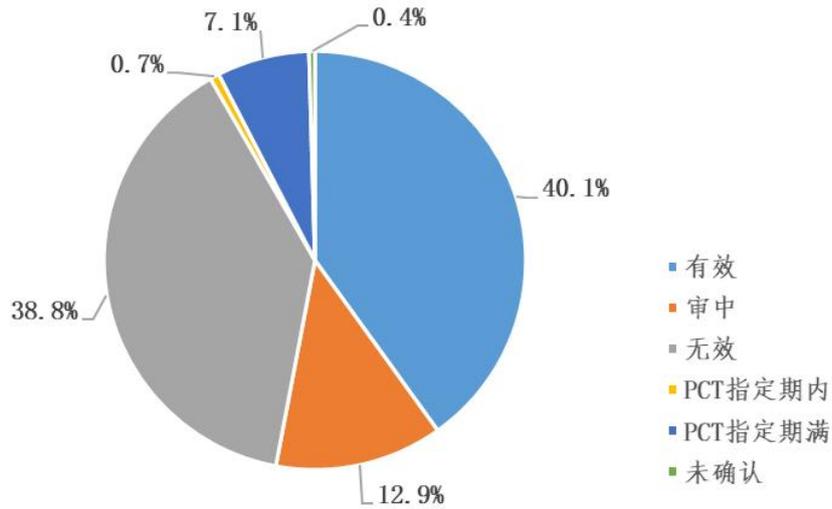


图 2.9 全球 OLED 蓝光材料专利状态占比图

由图 2.9 可知，全球 OLED 蓝光材料专利，40.8%的专利目前维持有效，12.9%的专利目前审查中，38.8%的专利目前已失效，7.5%处于其他状态。整体来看，OLED 蓝光材料专利有效率较高。

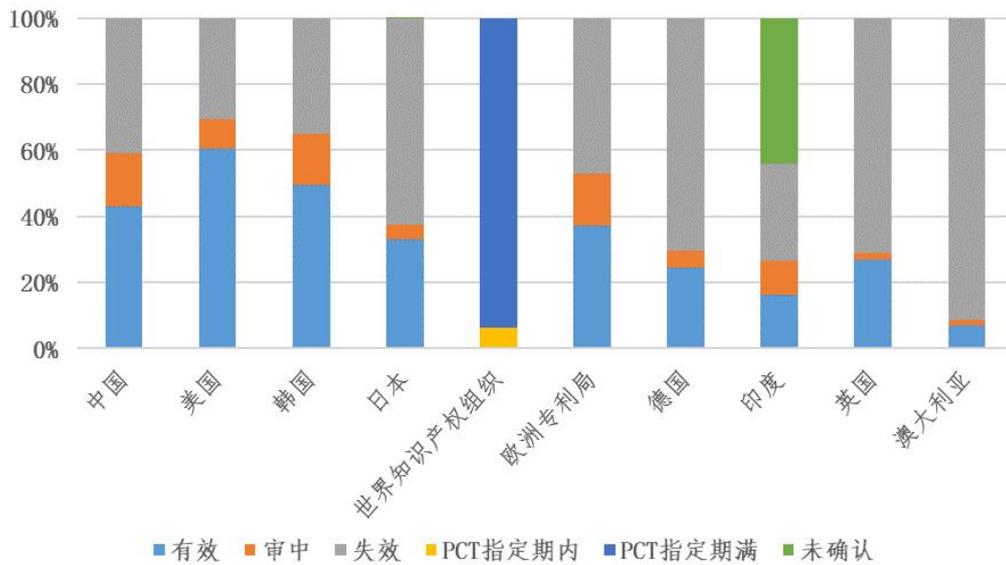


图 2.10 全球 OLED 蓝光材料专利申请量前十目标国的专利状态分布图

由图 2.10 可知，全球 OLED 蓝光材料专利申请量排名前十的目标国中，美国的专利有效率超过 60%，韩国和中国的专利有效率高于 40%。中国专利审中的数量及占比是最高，其次是韩国和欧专局，说明中国市场、韩国市场和欧洲市场的发展潜力是最强的。

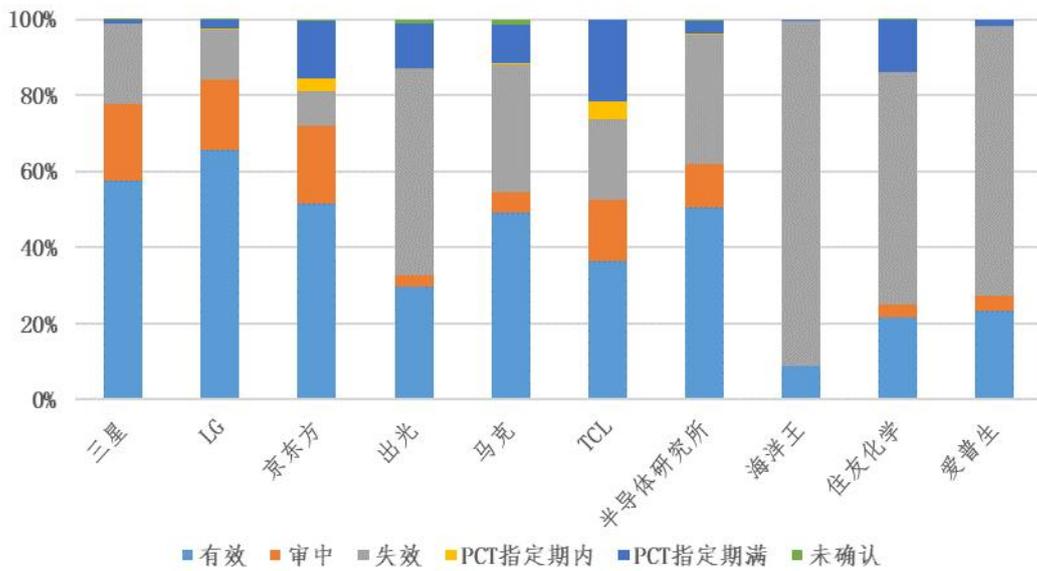


图 2.11 全球 OLED 蓝光材料专利申请量排名前十申请人的专利状态分布图

由图 2.11 可知，全球 OLED 蓝光材料专利申请量排名前十的申请人中，LG 的专利有效率超过 60%，三星、京东方、半导体研究所和马克的专利有效率在 50%左右；海洋王的专利有效率极低，没有处于审中状态的相关专利申请，且失效的专利大部分是被驳回的专利。

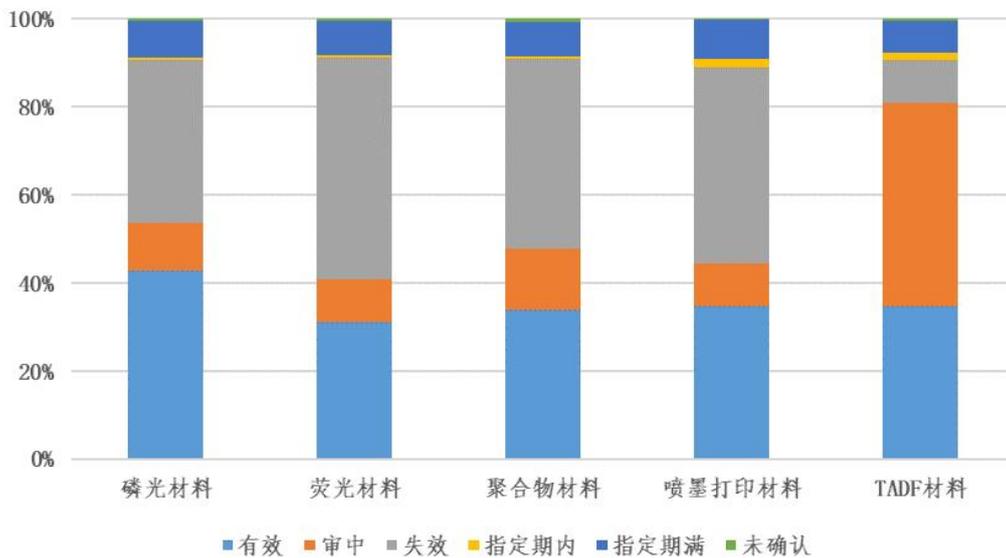


图 2.12 全球 OLED 蓝光材料各技术方向的专利状态分布图

由图 2.12 可知，全球 OLED 蓝光材料各技术方向中，专利有效率均在 30%-45%之间，相对比较均衡。TADF 材料的审核中的专利占比约 46%，其他技术方向审核中的专利占比均在 10%-15%，说明 TADF 材料近年可能会迎来发展的高峰。

2.5 小节

全球 OLED 蓝光材料相关专利态势显示了 OLED 蓝光材料的市场主要集中在中国、美国、韩国和日本，中国的专利申请总量排名第一，美国的有效专利量排名第一，韩国在专利海外布局上最有优势，日本在新的技术方向上的专利量最多。全球头部申请人基本都是企业，排名前十的申请人除了海洋王，另外 9 名申请人各有优势，都是非常有竞争力的参与者。

第三章 中国专利态势

为了研究中国的 OLED 蓝光材料发展情况，下面对中国专利进行态势分析。以下分析采用的专利数据仅包括中国大陆的专利数据，不包括中国香港、中国澳门和中国台湾的专利数据。

3.1 发展趋势分析

自 1985 年起，开始有零星的有关 OLED 蓝光材料的专利申请出现在中国，之后整体呈增长趋势，下图显示了最近二十年的相关专利申请趋势（最近两年的相关专利申请可能多数尚未公布）。

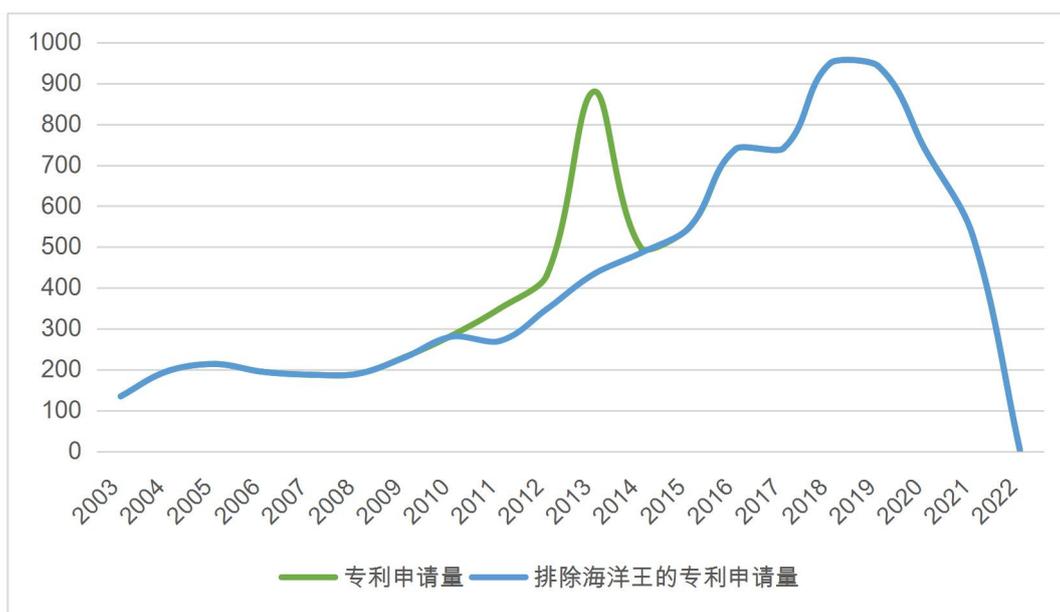


图 3.1 OLED 蓝光材料专利申请数量变化趋势图

在 2000 年之后，相关专利申请数量出现了第一个增长高峰，从 2000 年的 52 件增长至 2005 年的 392 件。2012 年至 2013 年间出现了第二个增长高峰，经过对申请人的分析得知，这是海洋王照明科技股份有限公司在 2013 年提交了 446 件相关专利申请造成的。奇怪的是，海洋王照明科技股份有限公司的相关专利申请数量在 2013 年之后出现了断崖式下降，2014 年仅有 11 件相关专利申请，之后没有相关专利申请。若剔除这 446 件相关专利申请，则可以看出近十几年来相关专利申请的稳定快速的增长态势。

3.2 地域分析

关于中国的 OLED 蓝光材料专利申请，原始申请人主要来自中国，来自其他国家的申请人占比较少。

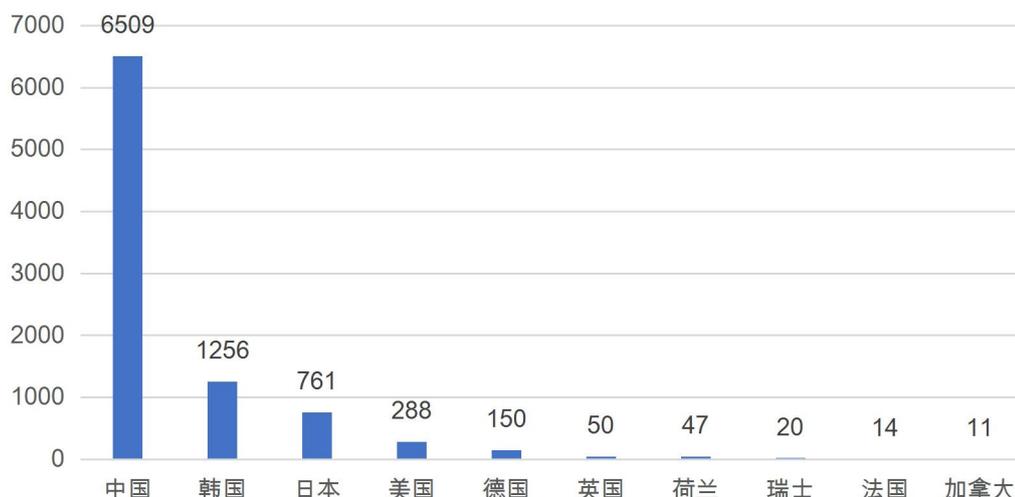


图 3.2 OLED 蓝光材料专利原始申请人所在国前十分布图

由上图可知，中国申请人提交了较多相关专利申请，总量超过其他国家的申请量之和。原始申请人所在国排名前五的分别是中国、韩国、日本、美国和德国。其中，来自中国的京东方、海洋王、华星光电、天马，以及来自韩国的三星、LG，在中国申请的相关专利数量均超过三百件。

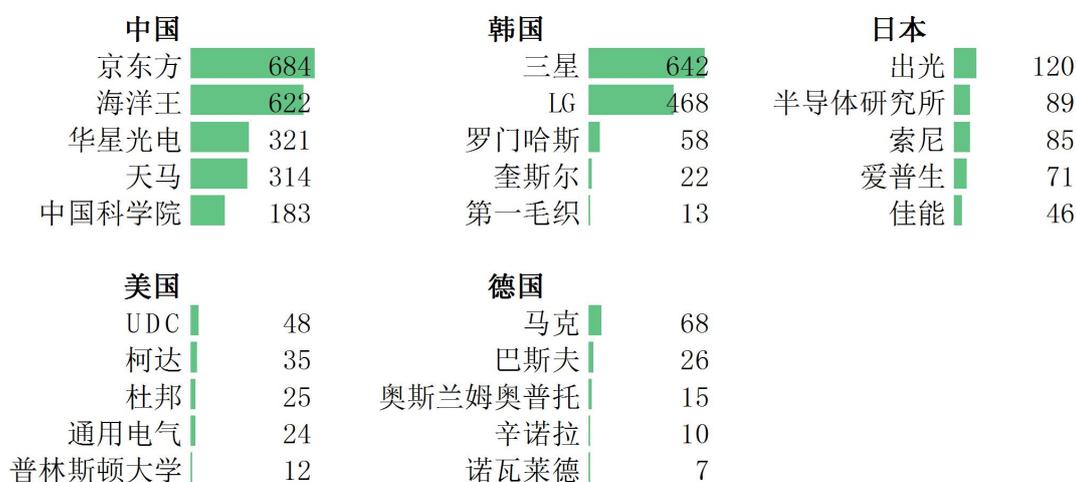


图 3.3 相关专利申请量排名前五原创国的申请人分布图

3.3 技术构成分析

从技术构成来看，在中国的 OLED 蓝光材料专利申请中，磷光材料、荧光材料、喷墨打印材料、聚合物材料、TADF 材料的相关专利申请整体呈增长趋势。荧光材料发展得较早，相关专利申请量也较多。聚合物材料的相关专利申请与荧光材料的变化趋势类似，只是数量稍微减少。而 TADF 材料的相关专利申请在 2013 年之后才出现增长，表明 TADF 材料是后期才发展起来的。在下图中，2013 年出现的增长高峰与海洋王大量申请相关专利有关，由

于可能涉及国家知识产权局 2007 年 10 月 1 日起实施的专利申请行为规范的问题,因而这部分增长在本报告中不予考虑。

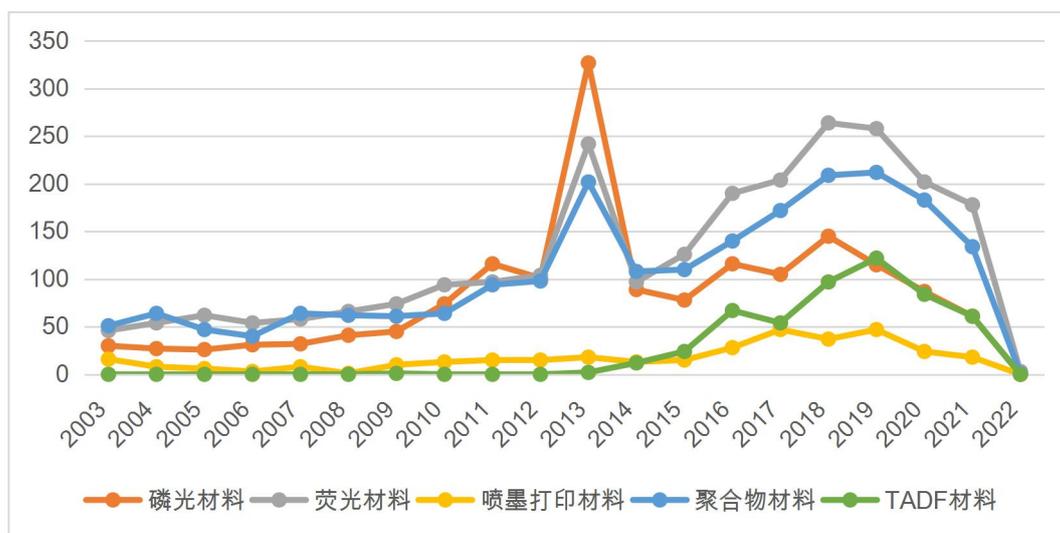


图 3.4 各技术构成分支相关专利申请量变化趋势图

在中国专利申请量排名前二十的申请人中,京东方、中国科学院、上海大学在荧光材料、聚合物材料的专利申请较多,三星、LG、马克、罗门哈斯侧重磷光材料、聚合物材料的专利布局。多数申请人在喷墨打印材料和 TADF 材料方面的专利布局均较少,京东方、三星、华星光电、华南理工大学申请的喷墨打印材料相关专利超过了 20 件,三星、华星光电、天马、华南理工大学、半导体研究所申请的 TADF 材料相关专利超过了 20 件。

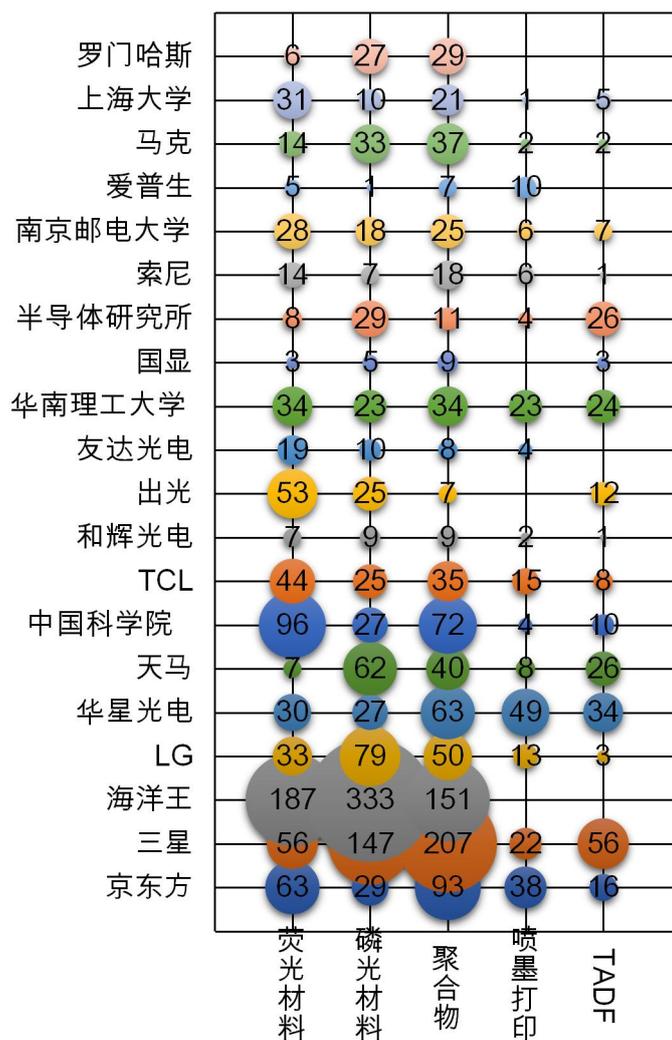


图 3.5 申请量前二十的申请人的各技术构成分支相关专利申请量

3.4 中国专利有效情况

将专利状态分为有效、审中和失效三类，统计中国的 OLED 蓝光材料专利状态情况。

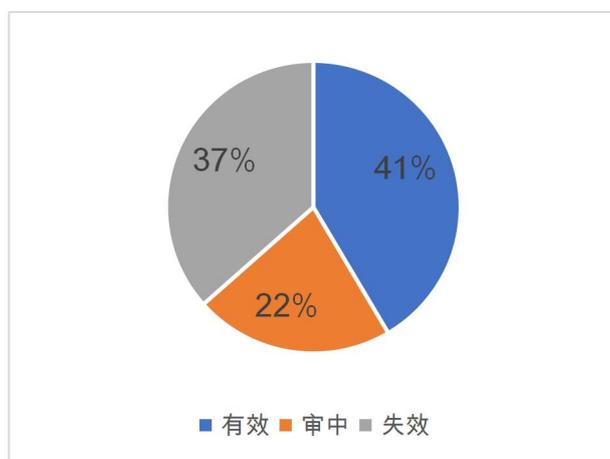


图 3.6 中国的 OLED 蓝光材料专利状态占比图

由上图可知，在这些相关中国专利中，41%的专利目前维持有效，37%的专利目前已失效。整体来看，OLED 蓝光材料专利有效率较高。

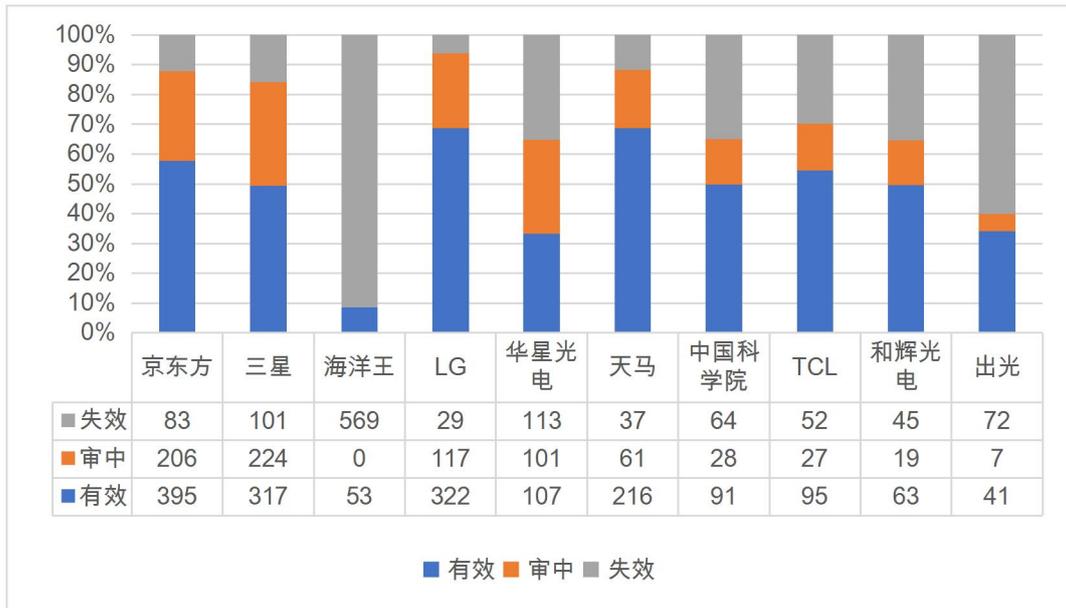


图 3.7 申请量排名前十的申请人的专利状态分布图

在中国专利申请量排名前十的申请人中，LG、天马的专利有效率超过 60%，京东方、三星、中国科学院、TCL 和辉光电的专利有效率在 50%左右。然而，海洋王的专利有效率极低，而且没有处于审中状态的相关专利申请。专利有效情况一般可以反映申请人的近期发展程度，例如，专利审中状态占比极低且失效率极高，可能与申请人的战略调整、退市、非正常专利申请有关。

3.5 小节

中国专利态势显示了 OLED 蓝光材料的研究仍处于快速发展阶段。相比于国外申请人，国内申请人提交的 OLED 蓝光材料相关专利申请占比较大。头部申请人主要是企业，京东方、三星、LG、华星光电、天马表现突出。其中三星、华星光电、天马、华南理工大学、半导体研究所对 TADF 材料的研究较为超前。部分企业(例如海洋王)可能已放弃了对 OLED 蓝光材料的研究。

第四章 蓝光 OLED 荧光蒽核主体材料

4.1 蒽核蓝光主体材料

OLED 三元色发光材料中，目前红光和绿光材料的发光效率和使用寿命已经能完全达到实用化的要求。而高效率 and 长寿命的蓝光材料相对缺乏，主要是由于蓝光材料要求比较宽的能隙、匹配的能级、分子间不易形成堆积、而且还要具备良好的成膜性和热稳定性。考虑以上综合因素，不难想象设计、合成高效率 and 长寿命的蓝光材料是极具有挑战性的。产业上应用得较多的蓝光材料有芳香族类化合物和金属配合物类蓝光材料，其中金属配合物类蓝光材料将在后续章节介绍，本章将重点分析芳香族类化合物中的蒽核蓝光材料。

4.1.1 申请趋势

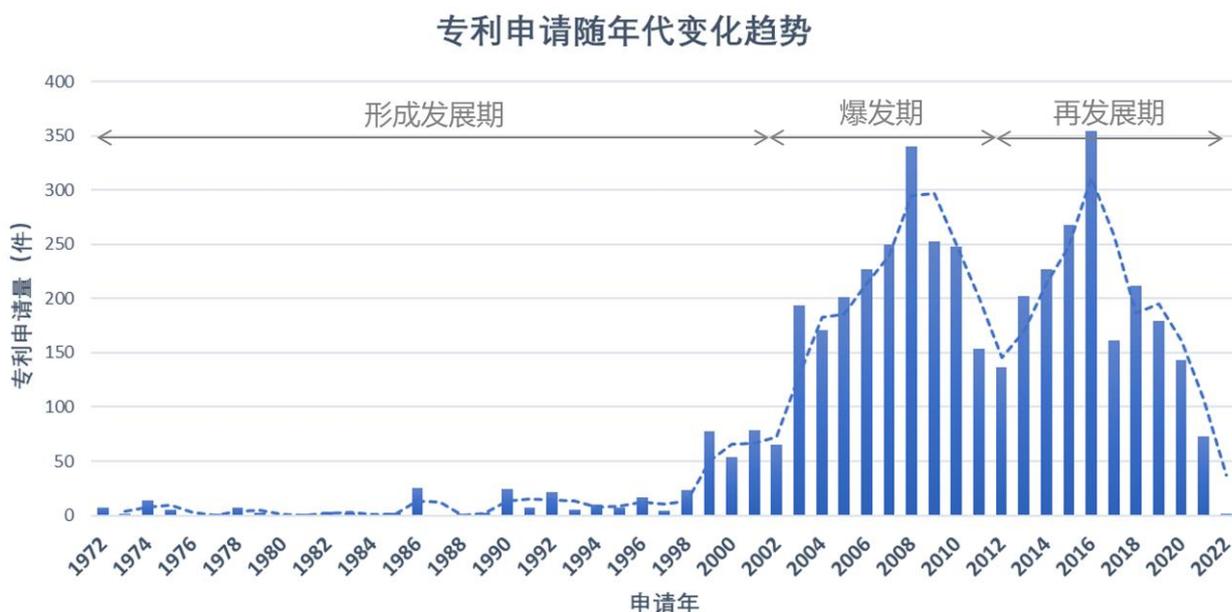


图 4.1 蒽核蓝光材料专利申请趋势

如图 4.1 所示，蒽核蓝光材料的专利申请经历了三个时期：第一个时期（1972-1997 年）处于技术形成发展期，从早期的单晶蒽发光材料研究开始到初步的芳环取代基、杂芳环取代基均在这个时期成型。从 1998 年开始，APD/ADN 等系统性 9,10 位蒽核对称技术广泛应用到有机电致变色材料中标志着蒽核蓝光材料步入了一个新的发展阶段，即第二时期（1998-2012）的技术爆发期。该期间出现了多元芳稠环、双蒽结构、杂芳环、 β 位的取代基和氘代技术的百家争鸣景象，并在 2008 年达到了专利申请的顶峰，全球商业化的公司数量也在这个阶段数量迅猛增加。然而随着蓝光基础专利的布局增加，OLED 新产品的阶段性停滞，带来了技术研发的瓶颈，从 2008 年开始到 2012 年专利申请量出现了下降的情况。第

三个时期(2013-至今)为技术再发展期。从 2013 年开始随着 LGC、SMC 等推出大尺寸 OLED 显示器，喷墨打印技术的兴起再此掀起了研究工作者对蓝光葱核的研究热情，专利申请量再次实现了增长，并于 2016 年达到了峰值。同样近些年进入新产品的研发沉寂周期，葱核蓝光专利申请量总体呈现了下降趋势。相信未来随着柔性 OLED 技术、新材料技术的不断发展、以及 OLED 新产品的再次推新，葱核蓝光材料的研发将会再次逆势增长。

4.1.2 申请人排名

统计结果显示，葱核蓝光材料专利申请量前十名的申请人为出光兴产株式会社、LG 化学 (LGC)、三星 SDI、保土谷化学工业株式会社 (SFC)、巴斯夫股份公司、佳能株式会社、材料科学公司(MSC)、索尼株式会社、克禄美科技股份有限公司，环球显示公司(UDC)和住友化学株式会社。如图 4.2 所示，排名前三甲的出光、LGC 和 SDI 专利量占据了前十位申请总量的三分之二，头名出光公司则占比 38%以上。此外，前十位申请人中，日本企业最多占据 4 家，其次为韩国企业有 3 家，德国、美国和中国台湾企业各占 1 家。可见蓝光葱核材料的研发优势集中在日韩。中国企业需要积极蓄力，加强追赶。

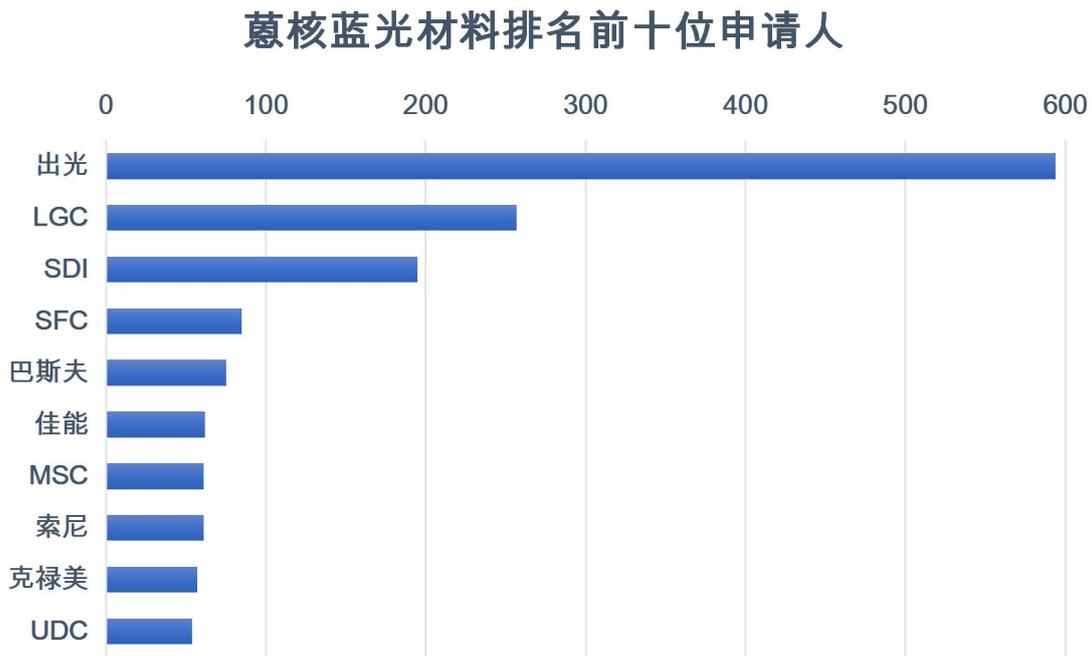


图 4.2 葱核蓝光材料排名前十位申请人

本小节遴选了七家重点公司，统计其专利类型分布的情况如图 4.3 所示。从图中可见，出光的各专利状态类型的绝对数量都处于领先地位，但是出光的专利失效率也是最突出的，紧随其后的是佳能，给予我们从中利用和二次开发的选择。除去未确认的类型，MSC、巴斯夫、SFC、LGC 和出光的专利类型分布最广，包含了失效、有效、PCT 指定期满、PCT 指定期内、审中所有类型。而对于有效的专利占比最多的是 LGC，其次为 SFC 和 SDI，也

即上述三家企业仍保持着专利资产的高度重视度。而 MSC 作为后起之秀，保持着审查中专利占比最高的水平，意味着其近些年的研发投入保持高水平，应当引起后来竞争者足够的注意。

OLED蓝光萘核申请人排名和专利类型分布图

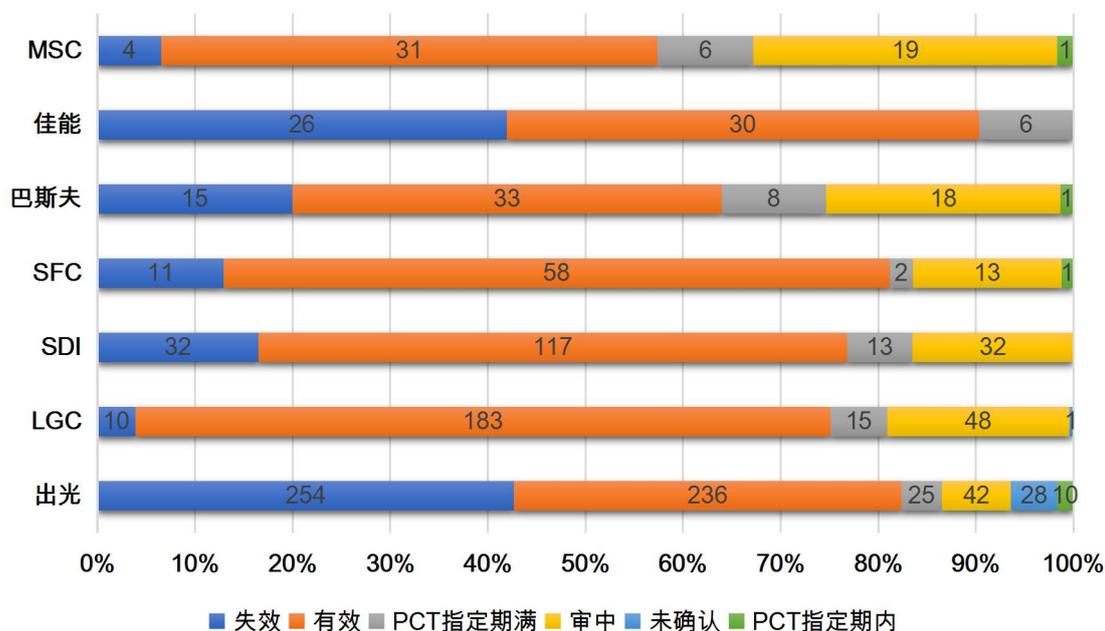


图 4.3 蓝光萘核重要申请人专利类型分布

4.1.3 国家分布情况

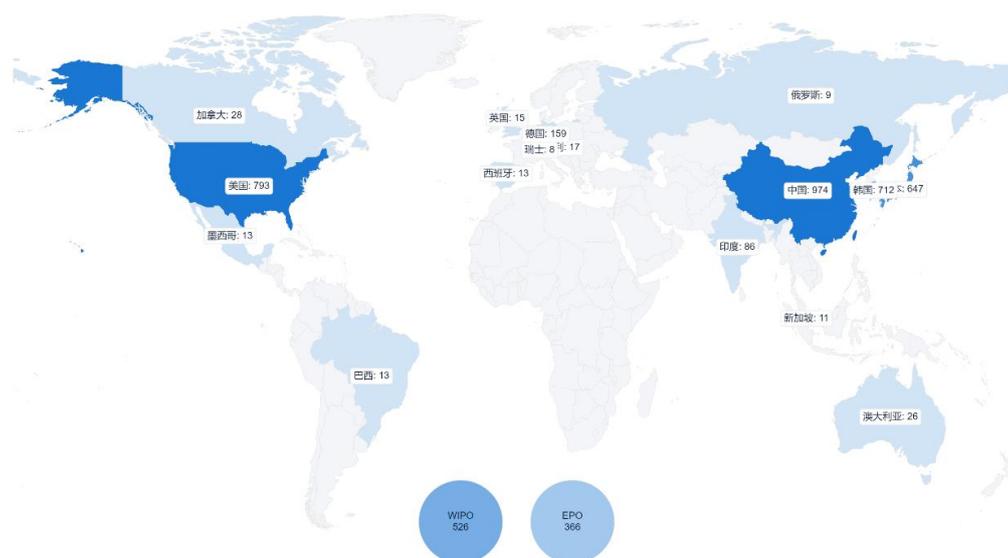


图 4.4 萘核蓝光材料的专利申请国家分布

葱核蓝光材料专利申请在全球的布局情况（包含 WIPO 和 EPO）如图 4.4 所示。从图中可以看出中、美、韩、日是全球葱核蓝光材料研发的四大玩家，专利申请量均在 600 件以上，其中中国的势头良好，排在了榜首；但是美日韩研发更早，核心专利更多，因而三家的技术实力更占优势。德国基于其雄厚的化学工业基础，在该领域也占据了一定的市场份额。除此之外，印度、加拿大、澳大利亚等国家申请量均不足百件，在行业中难以形成足够的影响力。此外存在大量的专利国际申请，以及欧洲专利布局。足见主要国家对全球市场的重视程度。

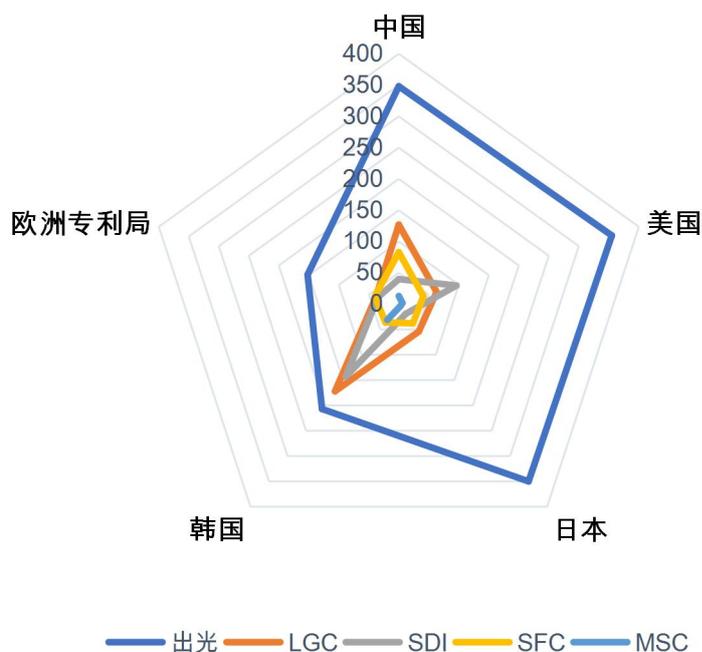


图 4.5 五位申请人葱核蓝光材料的五大局分布情况

本节遴选了技术实力突出的五家日韩企业，统计它们在五大专利局的布局情况，如图 4.5 所示。从图中可以看到中：出光的专利布局较为均衡，除了日本本土外，同样重视美国和中国市场；LGC 偏向于在韩国本土发力，之后更关注中国市场，对于美日欧布局有限；而 SDI 除了重视韩国本土发展外，更倾向于去美国布局专利；对于 SFC 则倚重于中国市场，美日韩欧布局相对均衡；最后是 MSC 兴趣只在韩国本土，零星布局了中美日，但没有在欧专局耕耘。综上，本土和中国市场是五大实力突出申请人的择优选择。

4.2 技术演进/脉络

以葱核蓝光材料为主题，最先报道的以葱核作为有机电致发光器件材料的是单晶葱，1963 年 Pope 教授将 400V 的电压施加于单晶葱上，观察到了发光现象。葱具有较高的荧光量子效率，在其 9,10 位（ γ 位）或其他碳原子位（ β 位或 α 位）进行取代修饰可以得到多种性能的蓝色发光材料⁷。

⁷ Pope M, et al. Electroluminescence in organic crystals[J]. Chem. Phys. 1963, 38(8):2042-2043.

然而由于蒽为平面刚性结构，分子之间容易聚集结晶，使得器件的效率和寿命大大降低。因而对蒽核分子衍生物的结构改进成为研发工作者的关注的方向。然而蒽核分子在发光材料中的广泛应用爆发于上世纪 90 年代。

本小节梳理了 OLED 蒽核蓝光材料的技术演进情况，如图 4.6 所示，以蒽基为蓝光材料的技术演进路线包括单晶蒽到 9,10 位对称修饰，继而进一步演变为 9,10 位的不对称修饰、 β 位的修饰、杂环取代、蒽母核的改性和氘代结构。详见下文。

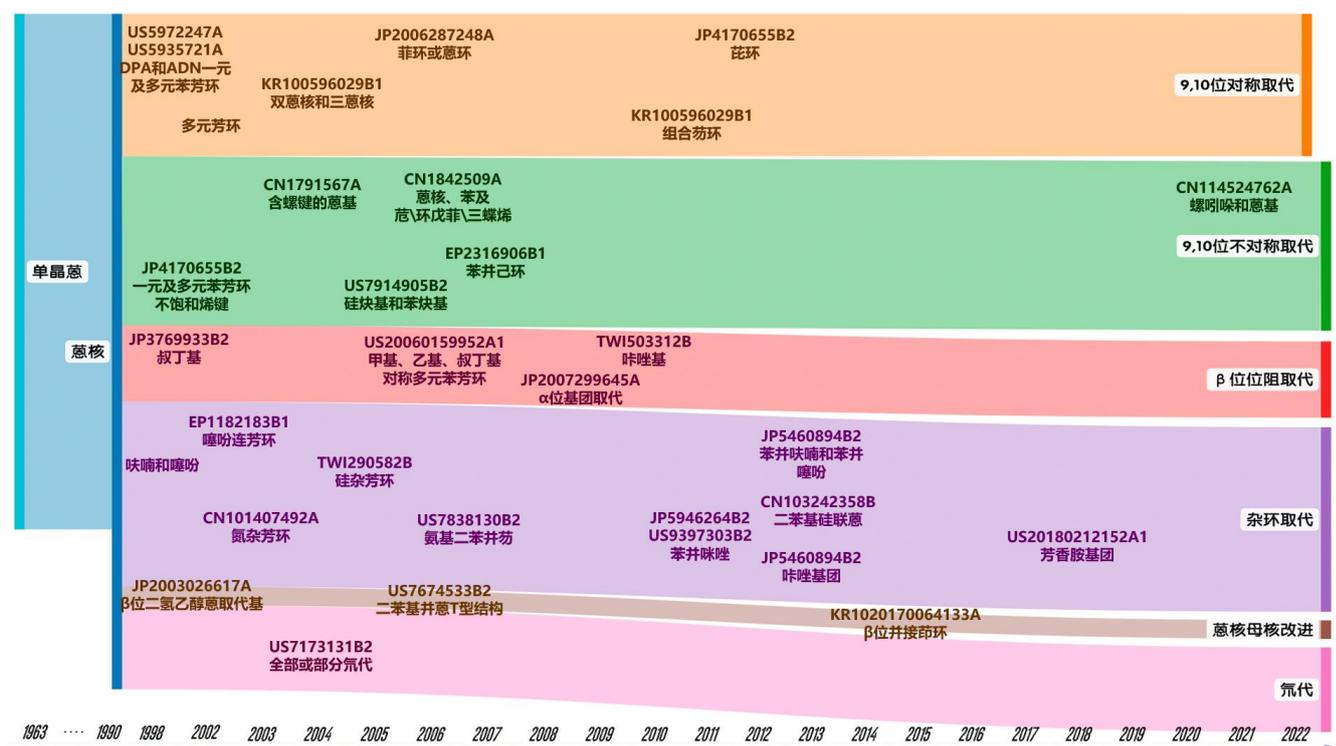


图 4.6 OLED 蒽核蓝光技术演进图

4.2.1 9,10 位对称取代

研究者们很早就发现了对蒽核的 9,10 位 (γ 位) 进行对称取代能够改善蓝色荧光的发光性能，最经典的结构在于 9,10 二苯蒽 (DPA)，1998 年柯达公司 (US5972247A) 基于该 9,10 位对称的 DPA 材料布局了一系列对称取代改进的蓝光材料，包括一元环到五元苯芳环的对称取代蒽核结构。同年，柯达公司将同样经典的结构 9,10 二萘蒽 (ADN) 应用到了 OLED 发光器件上 (US5935721A)，引发了研究者采用芳环对蒽核进行 9,10 位对称改进的热情。即围绕 9,10 位对称取代方向，研究者们由最初的一元二元苯芳环作对称取代结构开始，进一步探索了三元菲环或蒽环 (JP2006287248A, 2006)、四元茚环 (JP4170655B2, 2012)、五元茚环等多元稠环的对称取代。

与单蒽环平行的多蒽对称改进同样受到了研究者的青睐，双蒽核和三蒽核 (KR100596029B1, 2004) 的引入能够提高对称取代的蓝光材料的性能。

研究工作者不仅仅局限于多元苯芳环的对称改性，多环芳烃的大量引入成为蒽核对称改性蓝光材料的又一热点方向。早在 2002 年，出光就报道了芴环可以作为蒽核的取代基；约 10 年后，显示领域厂商将芴环的对称取代方式进行了进一步的详细组合(TW201114879A, 2011)。

不过由于大分子和线性度过高的对称结构带来了共轭电子云密度过度均化，容易引发光猝灭的问题。为了解决上述问题，研究者们采用了多种策略对该材料进行改进。

4.2.2 9,10 位不对称取代

一种最直接的策略在于采用蒽核 9,10 位不对称取代的方式。2002 年出光发现了采用不饱和键苯乙烯基团和一元或多元芳环进行蒽核的 9,10 位不对称取代能够改进蓝光材料的发光性能 (JP4170655B2)，同期的专利还包括 CN1228292C，US20030099864A1，US20030157367A1 等)。2005 年，日产化学工业 (US7914905B2) 报道了一种复杂的硅炔基和苯炔基的复合修饰，加大了蒽核材料的刚性，利于发光材料向蓝紫色区域偏移。

2004 年螺芴等含有螺键的蒽基衍生物 (CN1791567A) 作为不对称取代基改进已经先于对称结构被优先探索。同年，出光 (CN1842509A) 还开发了以蒽核、苯、和芴或环戊菲或三蝶烯为主体结构的电致变色发光材料，该材料表现出了高色纯度和长寿命。

2007 年 LGC (EP2316906B1) 在 9,10 取代基团上引入了苯并己环的新结构，表现出了诱导和超结合作用，提高了蓝光的纯度和器件的寿命。对螺环的改进是研究者持续关注的创新点，2022 年，上海传勤新材料有限公司 (CN114524762A) 采用了螺吡啶和蒽核 9,10 位不对称取代的方式，设计了蓝光主体材料。

4.2.3 β 位引入位阻基团

一种策略在于蒽核的 2, 3, 6, 7 位 (β 位) 引入叔丁基等位阻基团。例如 1998 年，以日本企业为代表的 OLED 材料厂商同时发现了在蒽核的 β 位引入叔丁基 (JP3769933B2)，能够改善蒽核蓝光材料的发光性能。2006 年柯达公司 (US20060159952A1) 尝试了仅仅在 β 位加入甲基、乙基、叔丁基而对对称的多元苯芳环的取代蒽核进行位阻改性。蒽核 β 位的咪唑基连接也能够合成性能良好的蓝光材料。例如 2009 年，日本的半导体能源研究所就在蒽核 β 位连接的咪唑基团合成了高纯度的蓝光材料 (TWI503312B)。

β 位的简单官能团可以选择：甲基、叔丁基、甲氧基，苯，苯醚、咪唑、吡啶 (C3 位)、喹啉 (C5 或 8 位)、金刚烷、降苡烷、三甲基硅等。

与之相对应的是，对蒽核的 1, 4, 5, 8 位 (α 位) 进行基团的修饰也可以改善蒽核分子的空间位阻效应 (JP2007299645A, 2007)。

4.2.4 杂环取代

除了芳基和不饱和键修饰外，为了增加取代环的刚性，科研工作者将官能团取代的目光转移到了杂环基。

最早研究的是氧杂环和硫杂环结构。柯达公司早在 1998 年就采用了咪唑和噻吩结构引入蒽核制备了发光材料。随后的 2001 年，出光报道了采用含噻吩环的蒽核蓝光材料 (EP1182183B1)。数年后其进一步采用了苯并咪唑和苯并噻吩基制备了蒽核的不对称取代蓝光材料 (JP5460894B2, 2013)。由于二苯并咪唑结构中包含的氧原子可以提高分子间极化率和偶极矩，这使得器件中的主体分子的堆积增加，从而改善器件的驱动电压及效率，且使器件的寿命增加，从而成为研究者广泛关注的热点。

对于氮杂芳环的取代一直都是本领域的研究热点。出光在 2003 年 (CN101407492A) 发现氮杂环能够改善发光效率；该公司在 2007 年继续改进了氮杂环，采用了氨基二苯并芴取代基 (US7838130B2) 得到了高纯度的蓝光材料。2011 年，UDC 采用的苯并咪唑不对称取代 (JP5946264B2, 2011) 能够提高发光效率 (同期的专利还包括 US9397303B2、US20150014666A1、US20140353646A1、US20140312340A1 等)。2013 年出光继续将咪唑基团进行了分门别类的组合 (JP5460894B2) 同样获得了优异的蓝光材料。2018 年出光 (US20180212152A1) 将芳香胺连接到了蒽核上，其采用二苯基、三苯基或甲基与 N 原子连接的改进基团对蒽核进行了 9,10 位不对称修饰。

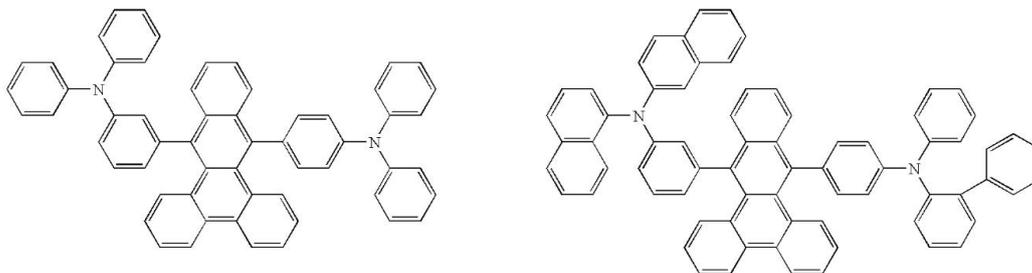
虽然最早报道的有机硅烷连接蒽核修饰 (US6361885B1) 在 1998 年，但是真正采用硅杂环进行修饰的是友达光电，2004 年该公司将杂原子硅引入芳环取代基，增大了空间的扭曲，表现出良好的发光性能和成膜性能 (TWI290582B)，开辟了杂芳环蒽核取代的研究新方向。2013 年奥来德和京东方 (CN103242358B) 就开发了含二苯基硅联蒽的衍生物表现出了高效的蓝光性能。

4.2.5 蒽母核改性

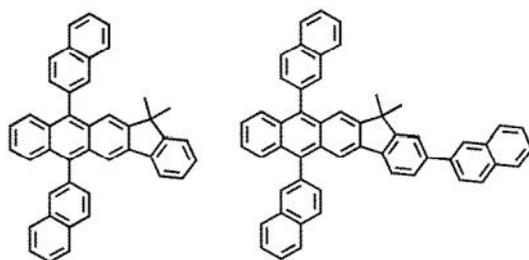
一种独特的策略在于对蒽核的母核结构进行改进。

2001 年索尼公司 (JP2003026617A) 在蒽核的 β 位上引入二氢乙醇蒽取代基团得到了 430nm 的高亮度蓝光材料。

2006 年，JOLED 将蒽核改进为二苯基并蒽 (或者菲并蒽) T 型结构 (US7674533B2)，在该结构的基础上进一步引入芳胺基团进行了大量的对称与不对称取代结构设计，从而获得了高发光效率、低衰减、高可靠性和良好的色纯度的蓝色发光材料。



九年后（2015年），三星公司报道了在蒽的 β 位上采用茚环并接的方式实现了蓝光蒽核的不对称分子构建（KR1020170064133A）。



对于蒽核的结构侧改进并未引发研究者的广泛关注，这类的专利报道数量非常有限，可能是蒽环并入的芳基进一步增加了蒽核的平面刚性，从而带来发光红移的问题。所以蒽核的结构侧改进还有许多的研究空间亟待发挥。

4.2.6 氘代结构

除了对分子结构和取代基的改进之外，还有一种策略是利用同位素取代蒽核小分子上的氢元素，特别是氘代能够改善蓝色材料的发光寿命。由于“重原子效应”，在蓝光材料中引入氘原子后，发光分子的自旋轨道耦合作用将得到增强，从而有利于磷光的产生，增加其量子效率。此外，在引入氘原子后，由于碳-氘键的键长较短，键能较大，发光材料的能量会降低，从而使得发光器件的稳定性和寿命都得到显著增强。

以2004年佳能公司报道的（US7173131B2）氘代蒽核衍生物结构为代表，研究工作者对氘代蒽核的研究工作一直在探索。一直延续至今，氘代成为蒽核蓝光材料的不可或缺的布局方向。氘代取代位置可以是蒽核上氢原子的全部取代，或者芳环取代基上氢原子的全部取代，或者是芳环取代基上氢原子的部分取代，在出光、LGC、SDI、SFC、MSC主要厂商中广泛进行了相关专利布局。

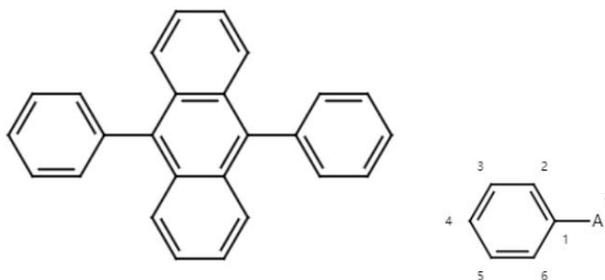
4.3 蒽核取代修饰

本节根据生产实践的需求，围绕9、10位对称取代，9、10位不对称取代和氘代同位素取代三个方面，详细介绍各个分支的专利分布情况。

已经报道的蓝光材料主要有芳烃类、芳胺类、有机硼类、有机硅类等。芳烃类是研究较多的蓝光发光材料，包括苊类、苯乙烯类、蒽类等。其中，蒽类衍生物具有荧光量子效率高和稳定性好等优点，但用其制作的有机电致发光薄膜却存在着成膜不稳定性问题，这加速了器件衰退并影响器件的寿命。联蒽类化合物虽然因其非平面结构而大大改善了成膜性不佳的问题，但是这类材料未能提供致密膜，在用其制备薄膜时，通常会出现结晶表面粗糙或有销孔的现象，进而导致泄漏电流或灾难性的设备故障。因此对蒽核进行取代修饰成为当前改进成膜性能的重要技术方向。

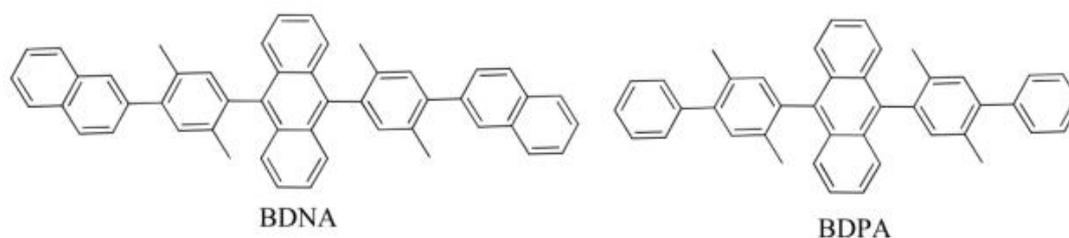
4.3.1 9、10 位对称取代

一、一元苯环取代



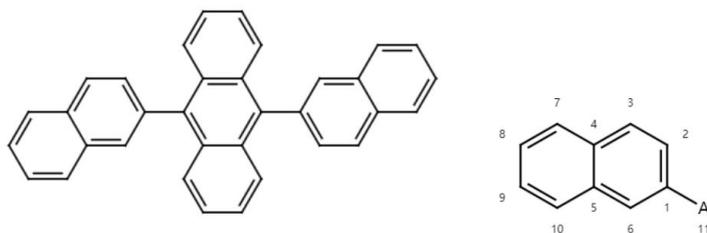
9,10 二苯基蒽[ADP]为最经典的 γ 位蒽取代蓝光材料, 目前已成为 OLED 器件中被广泛应用的蓝光主体发光材料之一 (例如: US7838130B2、JP3998026B2)。但是 ADP 由于其共轭平面结构导致的分子间聚集问题严重, 发光效率不高。为了解决该问题, 专利文献中报道的对 ADP 对称改性的结构包括:

1. 对苯环的 4 位取代, 取代基包括: 苯环、萘环、(二甲基) 苈环 (C1 位)、三苯基乙烯、1 甲苯-2 甲基噻吩等;
2. 对苯环的 2 位 (或 6 位) 取代, 取代基包括: 苯环、萘环、联苯、二苯并呋喃、二苯并噻吩等;
3. 对苯环的 3 位 (或 5 位) 取代, 取代基包括: 苯环、萘环等;
4. 对苯环的 3 位和 5 位共同取代, 取代基包括: 苯环和苯环、苯环和萘环、萘环和萘环、蒽环和蒽环, 甲基或甲氧基取代的苯环、苯环和咪唑基、苯环和苯并噻啉等;
5. 对苯环的 3 位、6 位和 4 位共同取代, 如下图所示:



6. 对蒽核的 2, 3, 6, 7 位共同取代, 取代基包括: 甲基
7. γ 二联蒽或 β 二联蒽, 9,10 位蒽取代, 每个蒽核苯基连接的取代基包括: 苯、联苯、萘等;
8. 苯环 (C1,4 位) 连接的 γ 二联蒽或 β 二联蒽, 9,10 位蒽取代, 每个蒽核苯基连接的取代基包括: 苯、联苯、萘等;
9. 官能基团连接两个 ADP, 其中官能团包括: 杂原子 O/S/N、苯基叔胺、乙基、二甲基环己烷等。

二、二元芳环取代

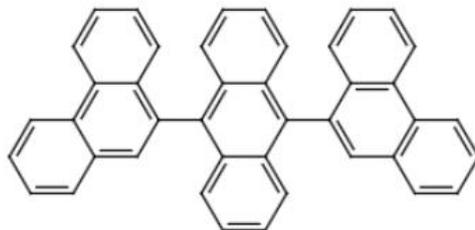


9,10 二萘基蒽[ADN]，ADN 在液态和固态均有较好的荧光效率，它是 OLED 器件中被广泛应用的蓝光主体主要发光材料之一。但是 ADN 蓝光主体发光材料长时间在电场下或升温后，薄膜形态相当的不稳定且易结晶。为了解决该问题，专利文献中报道的对 ADN 对称改性的结构包括（参见 US5935721A、US9024301B2、CN100594226C、CN101701152A 等）：

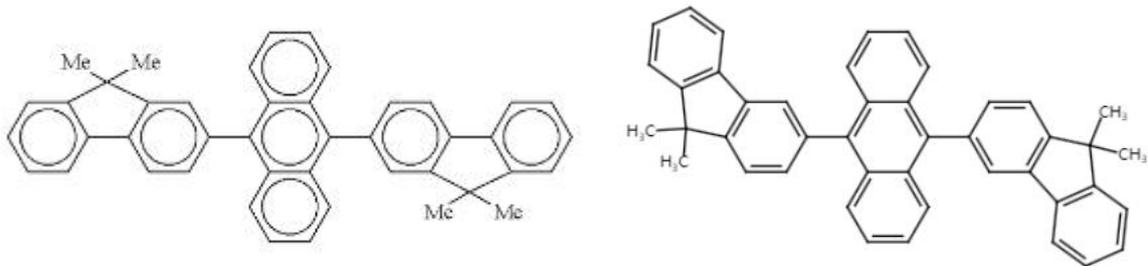
1. 对蒽核的 2, 3, 6, 7 位共同取代，取代基包括：甲基。以 ADN 为基础的 β 位甲基的修饰，由于甲基的加入，使得分子的共平面结构被破坏，从而减小了分子间堆积的影响，提高成膜性能和热稳定性；
2. ADN 中两个萘的 1 位或 3 位的对称连接；
3. 萘环 1 位连接蒽核的 9,10 位，对萘环的 8 位取代，取代基包括：甲基、乙基、丙基、环丙基、异丙基、环戊基、丁基、叔丁基、环庚基、辛基、苯、萘（C1 或 C2 位）、二苯基胺、蒽、二甲基蒽、二叔丁基蒽、二乙氧基蒽、二 4, 5 苯基菲基蒽、芘、茈、吡啶、吡咯、喹啉、咪唑、噁唑、醚键、芳胺、硅杂环、卤素、羟基、氰基等；
4. 萘环 3 位连接蒽核的 9,10 位，对萘环的 6 位取代，取代基包括：二苯基胺、萘（C3 位）
5. 萘环 1 位连接蒽核的 9,10 位，对萘环的 8 位取代，取代基为叔丁基；对蒽环的 2 位和 6 位取代，取代基也是叔丁基；

三、三元芳环取代（菲、芴、蒽）

- 1) 专利文献（JP2006287248A）中报道的一种常见的 9,10 位蒽核取代基为菲环，但是对于菲基对称取代进一步改进在专利文献中报道较少。

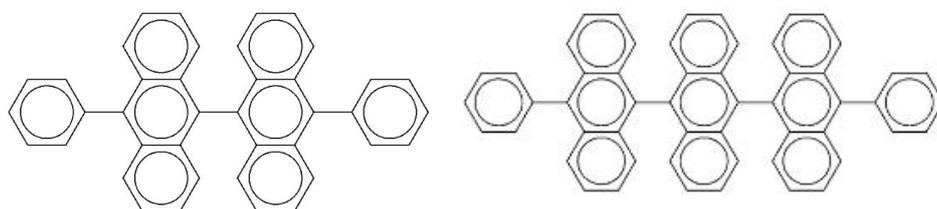


- 2) 专利文献（TW201114879A）中报道的另一种常见的 9,10 位蒽核取代基为芴环，如下图所示



对于芴环的对称改进多集中在 9 位芴环的取代基团,例如:二甲基芴环或螺芴环的 9,10 位取代属于一种经典的改进方式。

3) 还有专利文献 (US20180212152A1) 报道采用蒽用作 9,10 位蒽核取代基环, 包括二蒽和三蒽的对称取代, 如下图所示

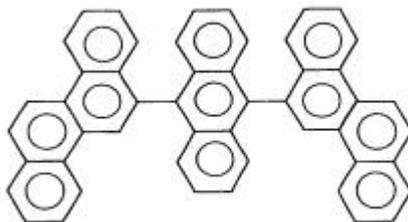


其中二蒽的 9,10 非连接位取代基包括: 苯、对甲基苯、邻二联苯、萘、三苯胺、9 二甲基芴、9 苯基咔唑、苯氧基苯、苯二甲氧基苯、苯和 β 位苯。

4) 三联苯 9,10 蒽核取代参见对一元苯环取代, 对苯环的 3 位和 5 位共同取代的情况相同。

对于三元芳环的对称取代其它取代基团的情况, 可以参见一元和二元芳环取代的情况, 本领域人员能够做相似的改进。

四、四元及四元以上芳环取代

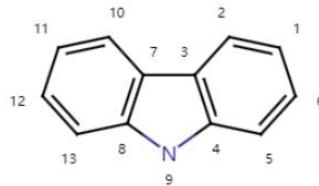
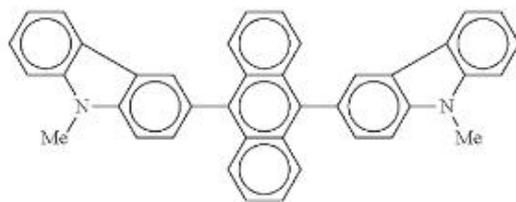


对于 9,10 位对称取代的四元基以上的芳环取代基团包括: 苝, 蒽, 荧蒽, 三亚苯; 苴, 螺芴等。对于多元芳环的对称取代如前所述, 本领域人员可以借鉴相同或相似的取代基进行布局设计。

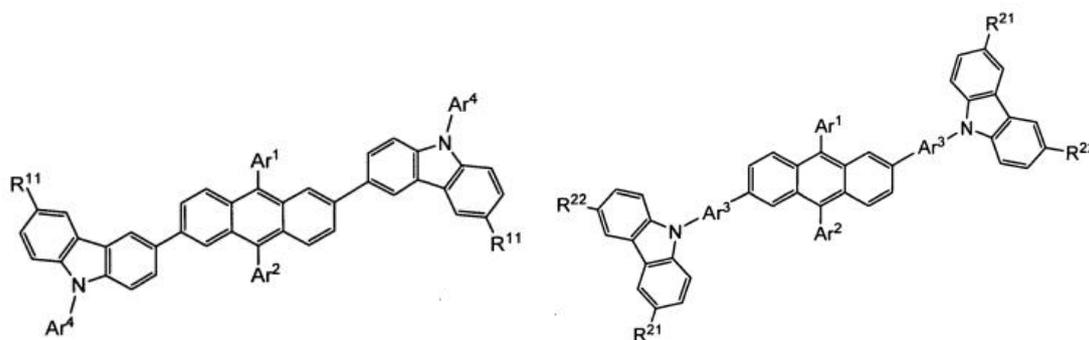
五、芳杂环 (N, O, Si)

(一) 氮杂芳环

1) 咪唑

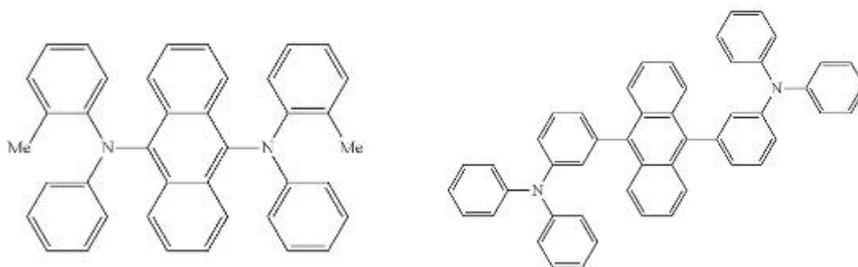


常见的氮杂芳环 9,10 位蒽核对称取代基是咔唑基，对于咔唑的进一步改进多集中在咔唑 9 位的取代基，包括：甲基、苯等。除此之外，在咔唑基修饰的蒽核对称取代结构中，另一种常见的改进在于蒽核 β 位的咔唑修饰 (TWI503312B)，如下图所示：其中 Ar¹ 到 Ar⁴ 均可以采用芳环基团。

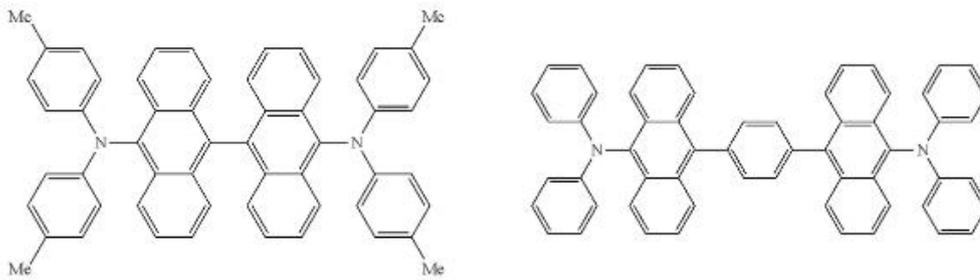


2) 二苯胺、三苯胺

氮杂芳环修饰属于常见的一类蒽核衍生物蓝光材料，芳胺基团的高电子云密度能够提高分子的应该量子效率。对于氮杂芳环修饰的蒽核改进典型的修饰基团有二苯胺和三苯胺 (参见 US20180212152A1)。出光报道的 9,10 位对称改进中，对于苯胺中的氨基采用了进一步修饰，修饰基团包括：叔丁基、甲基和二甲基、联苯基、(环)己烷、二苯基。与此同时，在蒽核 β 位的引入高阻位的基团能够提高蓝光的发光寿命，所述高阻位基团包括：叔丁基、金刚烷、降莰烷。



研究表明，联蒽或者苯基联蒽母核采用苯胺修饰同样能够提高蓝光发光材料的性能。



茚并芴基苯胺基的对称（US10312452B2）取代取得了高发光亮度、高耐热性和长寿命的蓝光效果，独辟蹊径成为一种可改进的方向。



JOLED 在专利（US7674533B2）技术中将萸核改进为二苯基并萸（或者菲并萸）T 型结构，在该结构的基础上进一步引入芳胺基团进行了大量的对称取代结构设计，所述取代基包括：三苯胺、(二异丙基苯基)-(二间甲基苯基)-苯胺、二(二间甲基苯基)-苯胺、二联苯基苯胺、二(二联苯基)-苯胺、萸基二苯胺、二苯基-二苯胺、二萸基苯胺、二苯基萸胺等。

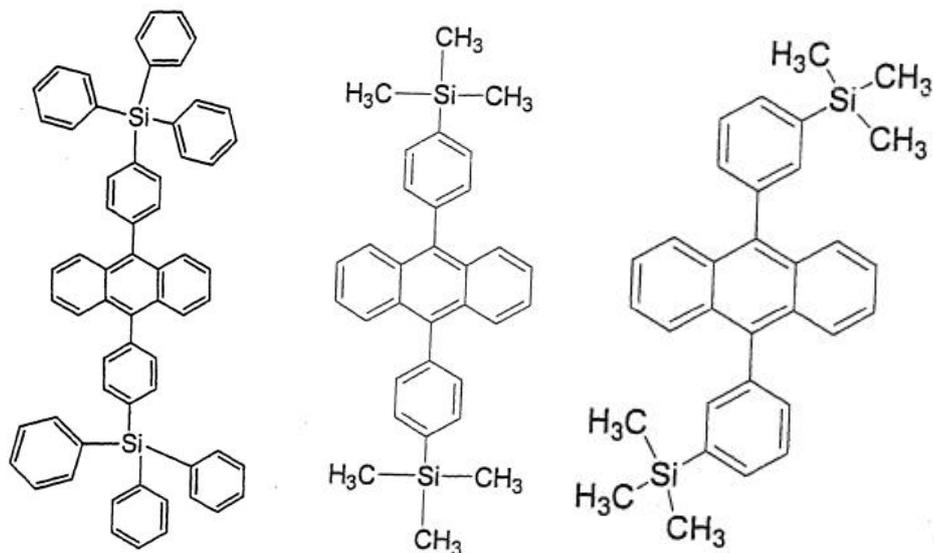
3) 其它

苯并咪唑、三嗪、噻唑、噁唑、吡啶、喹啉等含氮芳杂环均可以作为萸核母核的修饰取代基官能团结构（参见 CN108276342A、CN112500397A、CN109311904B、CN101407492A 等）。

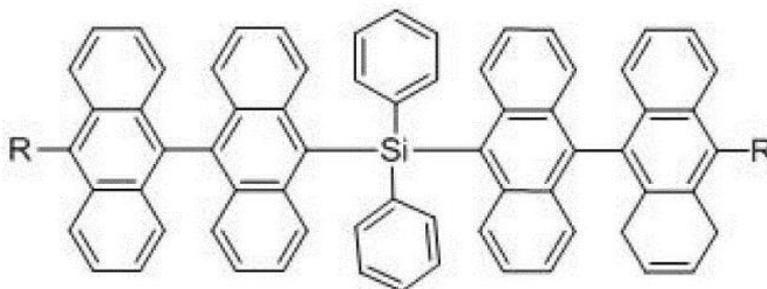
（二）氧或硫杂芳环

呋喃和噻吩是 9,10 位萸核对称取代的重要类型，在专利文献中被广泛报道。这也是几大核心厂商比较关心的取代基改进方向。对于萸核的对称修饰取代基修饰多集中不对称取代修饰。根据统计结果显示三星在氧或硫杂芳环的萸核修饰上申请了最多的专利，远超其他申请人，所以相关详细研究可以进一步关注三星在呋喃和噻吩修饰萸核领域的专利技术情况。

（三）硅杂芳环



硅烷或硅苯基的引入，增大了空间的扭曲，表现出良好的发光性能和成膜性能（TWI290582B）。以上述三甲基硅苯基或四苯基硅修饰的蒽核衍生物，蓝光材料具有较高的发光效率，组合的装置发光效率最高可达 3.2cd/A， $\lambda_{\max}=420\text{nm}$ ，色度 CIE=(0.15, 0.18)。除了发光材料，也可以作为电致发光装置中的电子传输材料或电子空穴材料。

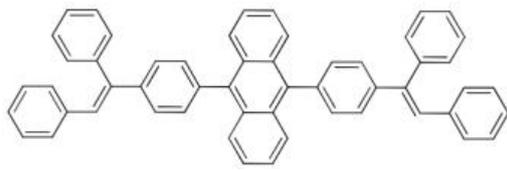


此外，奥来德和京东方共同开发的含二苯基硅联蒽的衍生物（CN103242358B）具有高效的蓝光发光性能。

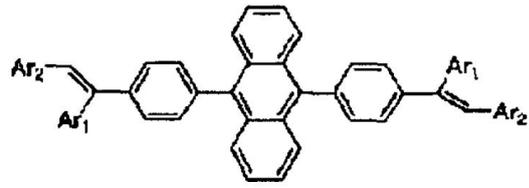
六、 不饱和键

4.3.1.6.1 苯乙烯修饰

不饱和键乙烯基苯修饰蒽衍生物，由于增加了分子内共轭程度，使其具有较高的发光效率。韩国的企业在苯乙烯修饰方面具有一定的研究。例如三星采用了经典的二苯乙烯基修饰 ADP 形成了 BDSA 蓝光材料（CN1228292C）。针对 APD 的修饰，蓝光材料的构成还包括如下通式结构，其中 Ar_1 和 Ar_2 各自为独立的取代基，并分别选自：芳基，其上可以具有芳基、5~30 个碳原子的烷基或烷氧基取代基；稠合芳环基，其具有 4~24 个碳原子；芳基，其具有 5~20 个碳原子，及 4~25 碳原子的烷基氨基或芳基氨基；唑啉衍生物，其具有 1~25 个碳原子的烷基或芳基；苄基，其具有选自 2~30 个碳原子的烷基，聚烷氧化物基，烷基或烷氧基取代于在 C-9 位的芳基的取代基；及芳基，其包含甲硅烷基，该甲硅烷基所具有的取代基选自 4~35 个碳原子的烷基，芳基，及烷基或烷氧基取代的芳基。



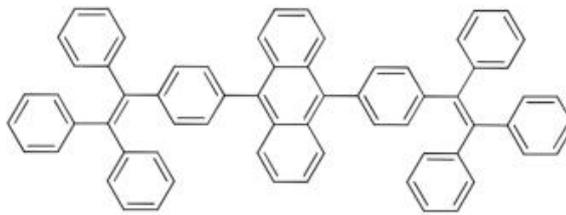
BSDA



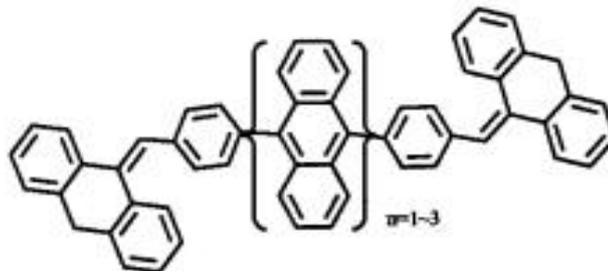
通式

SK (US20030157367A1) 则采用了分子量更大的长链双庚基苾-苯基亚乙烯结构，其能够为电致发光聚合物中乙烯基的 α 位提供空间位阻取代基，不仅抑制了聚合物链之间的 π 堆积，也增加了带隙，允许发射高色纯度的蓝光。

另外一种苯乙烯修饰的常见结构为四苯乙烯修饰，如下图所示：

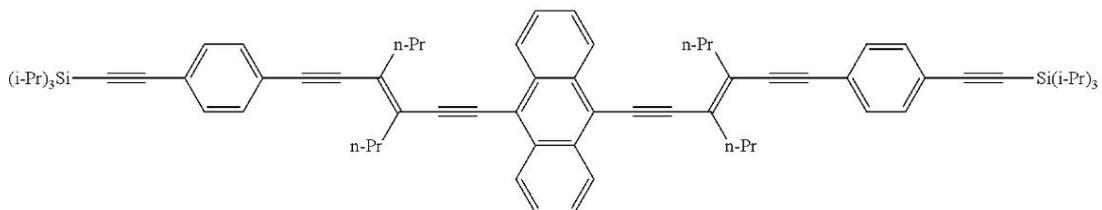


此外，苾连接的苯乙烯，除了采用单苾结构外，还可以采用双苾、三苾的主核结构 (KR100596029B1)，能够解决发光红移的问题；醌式苾类衍生物 (KR100770414B1) 也由于其刚性结构，能够带来稳定的热性能和良好的发光效率。

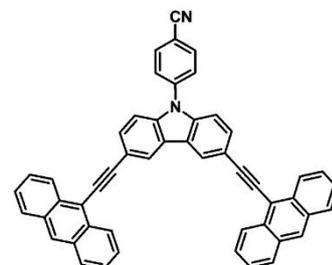


4.3.1.6.2 炔基修饰

相比苯乙烯基修饰，炔基修饰会带来更强的刚性改进，但是相应的分子线性增大，不利于蓝移，文献报道较少。不过仍有研究报道通过炔基修饰改变蓝光材料的发光性能，日产化学工业 (US7914905B2) 报道了一种复杂的硅炔基和苯炔基的复合修饰，加大了苾核材料的刚性，利于发光材料向蓝紫色区域偏移。



还有文献 (CN107815308B) 报道基于咪唑和苾的偶联制备双极性蓝光材料，咪唑基三乙炔苾结构，最大发射波长



λ_{\max} 为 445nm, 刚性增强, 热稳定性优良。

4.3.2 9、10 位不对称取代

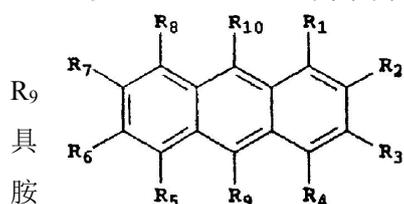
前文已经提到, 对称结构会影响到蓝光的发光效率和寿命, 研究人员和工程师最常用的方法是对蒽核的 9,10 位取代采用不同的基团设计来获得性能更优的蓝光材料。

一、以一元和二元芳环修饰的蒽核衍生物

典型的设计包括:

- A. 蒽核 9 位与 10 位采用相同的取代基, 但取代位点不相同: 9 位萘 (C1 位) 取代, 10 位萘 (C3 位) 取代;
- B. 蒽核 9 位与 10 位采用不同的取代基, 不同的取代基组合包括:
 - 1) 9 位苯基; 10 位: 二联苯、二元以上的芳环或杂环取代基等;
 - 2) 9 位萘基; 10 位: 二联苯, 不同连接位的萘基、三元以上的芳环或杂环取代基等;
 - 3) 9 位二联苯基; 10 位: 不同连接位点的二联苯、萘、二元以上的芳环或杂环取代基等。

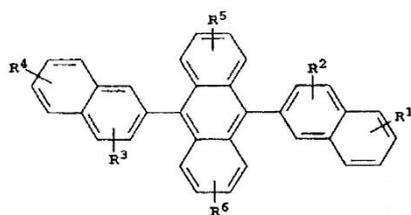
以 CN100594226C 为示例, 单蒽衍生物结构式如下:



R_1-R_8 是 H; R_9 与 R_{10} 不相同;

是不具有与脂族碳环单元稠合的环的萘基; R_{10} 是不具有与脂族碳环单元稠合的环的联苯基; R_9 和 R_{10} 不含和硫取代基。

以萘连接的 9,10 位不对称分支可以拓展到更广的烷烃或多元 (杂) 环, 形成更多的组合, 例如萘基衍生物结构式如下:



其中 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 和 R^6 表示每个环上的一个或多个取代基并且每个取代基独立选自如下的组:

组 1: 氢或 1-24 个碳原子的烷基;

组 2: 5-20 个碳原子的芳基或取代芳基;

组 3: 形成蒽基、苊基、或苊基稠合芳族环所必须的 4-24 个碳原子;

组 4: 形成咪唑基、噻吩基、吡啶基、喹啉基或其它杂环体系稠合杂芳族环所必须的 5-24 个碳原子的杂芳基或取代杂芳基;

组 5: 1-24 个碳原子的烷氧基氨基、烷基氨基或芳基氨基; 和组 6: 氟、氯、溴或氰基。

- C. 蒽核的 9,10 位采用对称或不对称取代基, 但蒽核的 β 位进行不对称取代, β 位的取代基包括: 甲基、甲氧基、叔丁基、二甲基、卤素、苯、萘、苊、联蒽、茛、苯并苊、二

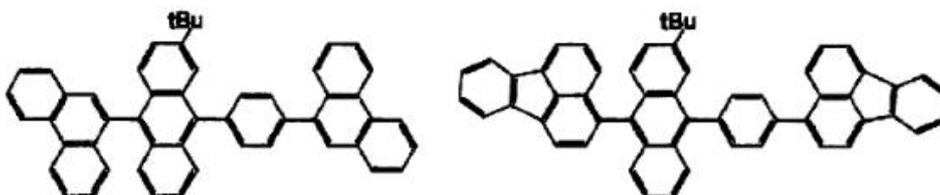
苯并呋喃、二苯并噻吩、三甲基硅苯基、金刚烷、降苡烷、苯基咪唑、螺茛并蒽、吡啶基苯并吡啶等；

D. 蒽核的 9,10 位采用对称或不对称取代基，但蒽核的 α 位进行了不对称取代，取代基包括：苯、二联苯、三联苯、 α 位蒽衍生物等（参见 JPWO2006003842A1、JP2007299645A）。

二、以三元或多元芳环修饰的蒽核衍生物

1) 三联苯、菲、萘基苯、苯基萘、蒾、茈六元基芳环修饰

三联苯、菲、萘基苯、苯基萘、蒾、茈等六元芳环的不对称取代，有两种常见的方法进行蒽核衍生物蓝光材料构建。一个是通过改变蒽核 9,10 位的芳环取代基的种类或取代位置，形成空间上的不对称结构；另一个是不论 9,10 取代基团的对称或不对称性，而改变蒽核 β 位和/或 α 位的取代结构，形成空间上的不对称。例如下图中 9 位菲基和 10 位的菲基苯基，以及 β 位的叔丁基就是典型的例证。



对于不同取代基的排布构建，参见 4.3.1 节有关 9,10 位对称取代的基团情况，包括多元芳环、多元杂芳环等排列组合均能够构建 9,10 位不对称蒽核取代蓝光材料，在此不再穷举。

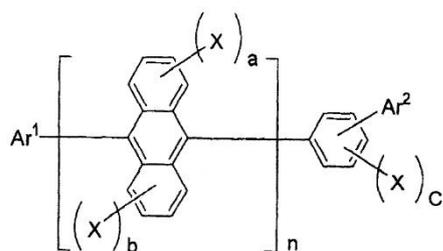
2) 茛、螺茛、茱萸等常见五元基团的芳环修饰

螺环的修饰属于科研技术人员和研究人员开发的一类方向。例如出光（CN1791567A）公开了一种蒽核为母体的 9 位茛基螺环材料，其中螺环从五元戊环、六元己环、七元庚环、八元辛环、十二元环，到多元的苯并戊环、萘并戊环、茛环等，拓展了茛基螺环取代结构的多元环蓝光材料应用。该材料作为蓝光材料，成膜性能、耐热性和电压特征均表现良好。实际上，该蓝光材料的改进不限于蒽核母核，上述茛基螺环取代基同样适用于蒾核、茈核、螺茛核、一元氮杂环等，不在本课题研究范围内，不再详述。

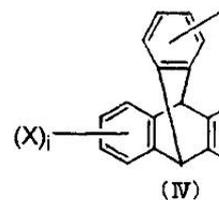
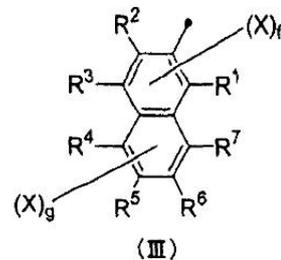
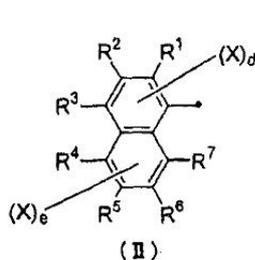
此外，上海传勤新材料有限公司（CN114524762A）采用了螺吡啶和蒽核 9,10 位不对称取代的方式，设计了蓝光主体材料。9 位螺吡啶对应的 10 位蒽核取代基包括：氢、苯基、萘基、菲基、茱萸、二苯并呋喃、二苯并噻吩、二甲基茛、螺茛、二联苯、萘基苯、苯基萘、三联苯、萘基萘、苯并萘并呋喃，以及部分氘代结构等（有关氘代请参阅 4.3.3 节的具体介绍）。

3) 茈、环戊菲、三蝶烯等特定稠环修饰

一些特定的稠环结构对于蒽核蓝光材料的开发研究具有一定的借鉴作用。比如出光在 2004 年开发的蒽核衍生物材料（CN1842509A），以蒽核、苯、和茈或环戊菲或三蝶烯为主体结构制备了电致变色发光材料，该材料具有高色纯度和长寿命。所述材料的通式如下：



其中, Ar¹ 和 Ar² 各自独立表示具有 10-50 个环碳原子的取代或未取代的稠合芳基; 至少一个 Ar¹ 或 Ar² 表示以下通式(II)表示的 1-萘基、以下通式(III)表示的 2-萘基或以下通式(IV)表示的三蝶烯基:



其中 R¹-R⁷ 各自独立表示氢原子、具有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷基; R¹-R⁷ 中至少一对相邻基团均为烷基, 且互相键合形成环结构; X 表示氢原子、具有 6-50 个环碳原子的取代或未取代的芳基、具有 5-50 个环原子的取代或未取代的芳族杂环基、具有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷基、具有 1-50 个碳原子的取代或未取代的环烷基、具有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基、具有 6-50 个碳原子的取代或未取代的芳烷基、具有 5-50 个环原子的取代或未取代的芳氧基、具有 5-50 个环原子的取代或未取代的芳硫基、具有 2-50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基羰基、取代或未取代的甲硅烷基、羧基、卤原子、氰基、硝基或羟基。

专利中列举了 39 种蒽或环戊菲或三蝶烯的 9,10 位蒽核不对称取代方式, 以硼酸化合物和溴化物原料的组合形式进行了列表举例, 示例如下:

W	X	Y	Z
1	AN-1		
2	AN-2		
3	AN-3		
4	AN-4		
5	AN-5		
6	AN-6		
7	AN-7		
8	AN-8		
9	AN-9		

三、以杂芳环修饰的蒽核衍生物

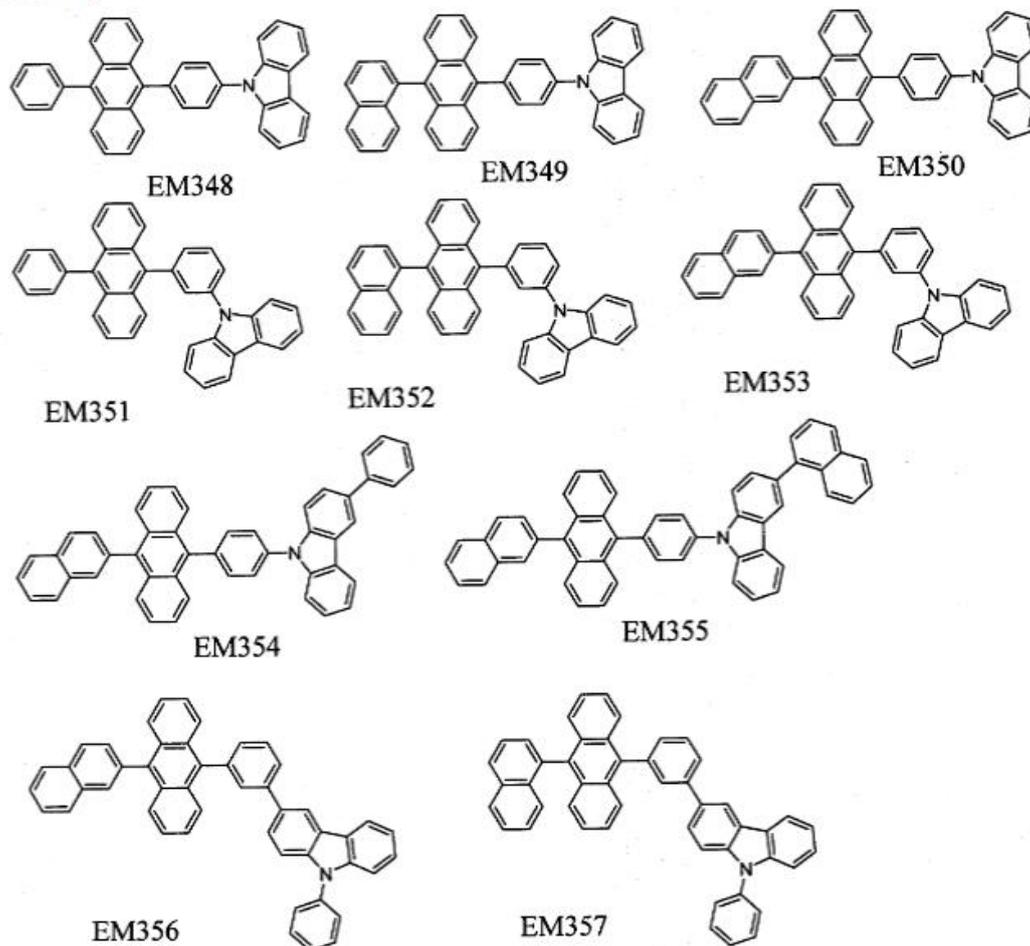
(一) 氮杂芳环

全球主要厂商在蒽核蓝光材料的改进中，一个重要的研发方向就是氮杂环的取代结构。可以引入蒽核取代的氮杂环包括：咪唑、咪唑、吡啶、嘧啶、吡嗪、呋喃、吡啶、喹啉、喹啉、噻唑、噻唑、噻唑等。常见的氮杂环取代基包括：咪唑类取代基、芳香胺取代基和咪唑基取代基，以下对常见的三类取代基作详细介绍。

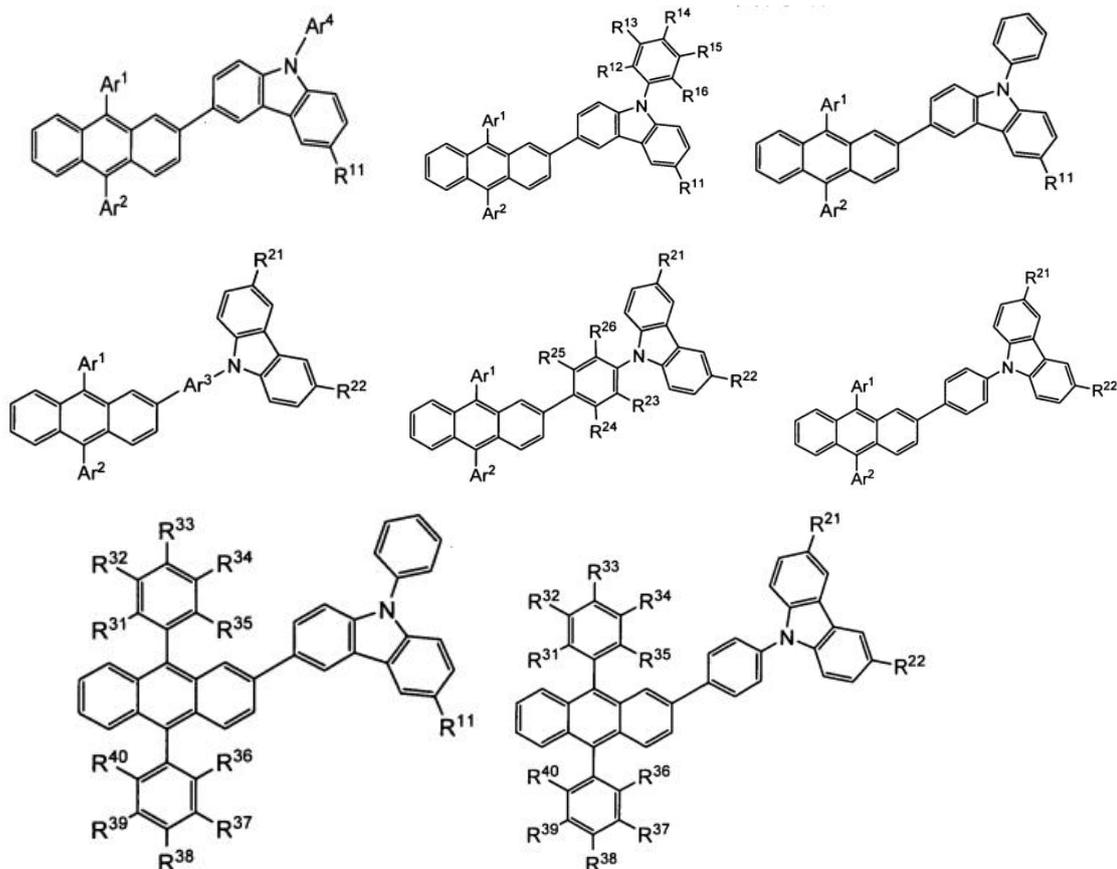
1) 咪唑类取代基

咪唑类取代基以小分子的形式作为 9,10 位不对称蒽核取代在文献中有较多的报道,典型的布局方式如出光在专利 (JP5460894B2) 中具体列举的含有咪唑基的 9,10 位蒽核不对称取代小分子结构, 参见化学式 EM348-EM357。

【化 4 6】



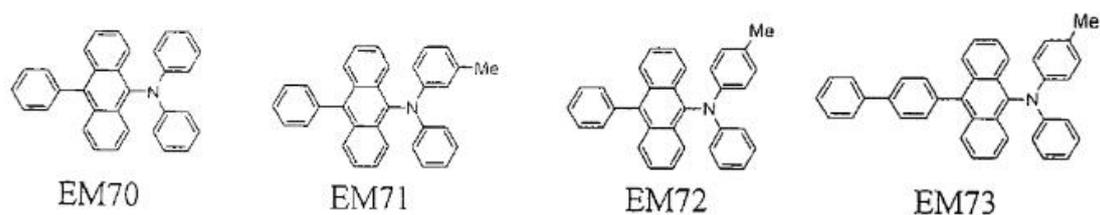
除了 9,10 位不对称取代外, 蒽核 β 位的咪唑基连接也能够合成性能良好的蓝光材料。例如日本的半导体能源研究所就在蒽核 β 位连接的咪唑基团合成了高纯度的蓝光材料 (TWI503312B), 所述蓝光材料具有以下通式结构:



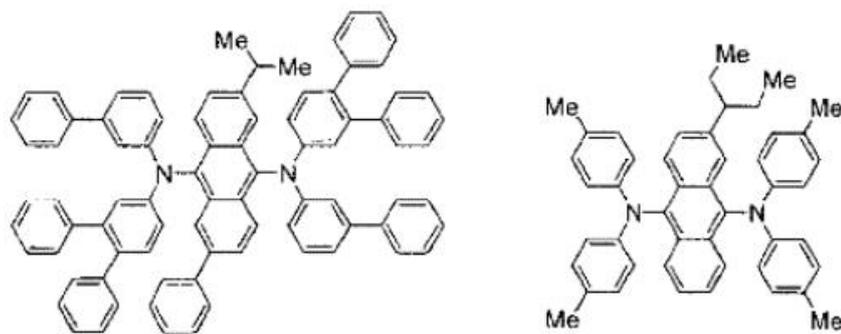
其中 Ar1 和 Ar2 分别表示取代或未取代的碳原子数为 6-13 的芳基；R11-R22 分别表示氢、碳原子数为 1-4 的烷基或者取代或未取代的碳原子数未 6-13 的芳基；R31-R40 分别表示氢、碳原子数为 1-4 的烷基或者取代或未取代的碳原子数未 6-10 的芳基、卤素或者碳原子数为 1-4 的卤烷基。

2) 芳香胺取代基

二苯胺、三苯胺等芳胺基取代 9,10 位萘核属于研究者关注的一种方向。最简单的二苯胺不对称改进 (US20180212152A1) 如下所示：



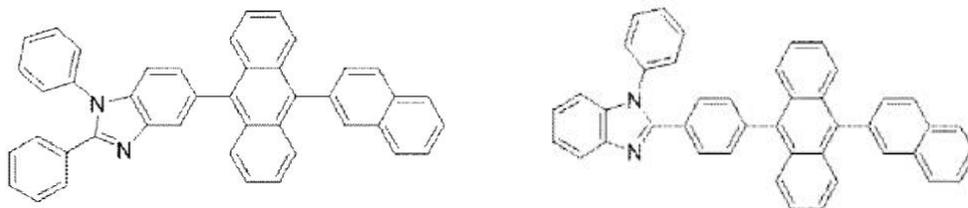
上述专利技术中公开的萘核的二苯芳胺衍生基团进行 9,10 位不对称修饰还包括二苯基、三苯基或甲苯基与 N 原子连接的改进，以及萘核 β 位的烷基取代增加空间位阻的设计等。



另外常见的还有三苯胺进行的不对称葱核取代，但是由于芳胺基团具有较高的电子云密度，与葱核结合会增加分子的共轭程度，可以提高分子的荧光量子效率，发生波长也容易发生红移现象，因而对三苯胺的进一步改进报道不多。不过为了克服上述问题，研究者们尝试了对葱核本体进行改进，从而保证发射波长为蓝光范围。

以 JOLED 申请的专利 (US7674533B2) 为例，专利权人将葱核改进为二苯基并葱（或者菲并萘）T 型结构，在该结构的基础上进一步引入芳胺基团能够获得高发光效率、低衰减、高可靠性和良好的色纯度获得蓝色发光材料。其中对于芳胺基团专利权人作了大量的针对性设计，包括 9,10 位不对称的三苯胺基团、(二异丙基苯基)-(二间甲基苯基)-苯胺、二(二间甲基苯基)-苯胺、二联苯基苯胺、二(二联苯基)-苯胺、萘基二苯胺、二苯基-二苯胺、二萘基苯胺、二苯基萘胺、吡啶联三苯胺、二苯胺吡啶等的组合，以及不包含苯胺的 9 位或 10 位取代基选自苯、萘、菲、葱、芘、二联苯、萘基苯、葱基苯、芘基苯、苯基葱、吡啶等。

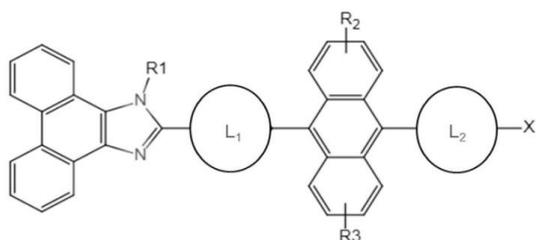
3) 咪唑类取代基



UDC 在专利 JP5946264B2 中采用了苯并咪唑类修饰基团来提高发光效率。所述苯并咪唑基团可以是 1 苯基苯并咪唑，或 1 苯基苯并咪唑基苯，即可以在葱核 9 位 (γ 位) 连接，也可以用于葱核的 β 位连接；葱核 10 位的取代基可以是萘或二联苯基团。

而长春海普瑞斯在专利 CN108276342A 中构建了至少一个 N 杂环修饰的葱核衍生物体系材料，其中包括有苯并咪唑基结构。上述改进的葱环蓝光材料有着较高的三线态能级和较宽的能隙，分子中通过连接苯并咪唑基团，增加了结构的电子传输能力，使得载流子传输平衡，将其应用于有机发光器件发光层中的蓝色客体材料，具有相对较高的发光效率。

京东方在专利 CN113644212A 中将上述咪唑基的改进聚焦到了菲并咪唑基团，其请求保护具有热激子荧光化合物的发光层，所述热激子荧光化合物包括依次连接的菲并咪唑衍生物、葱衍生物和高三线态能级分子。具体结构通式如下：



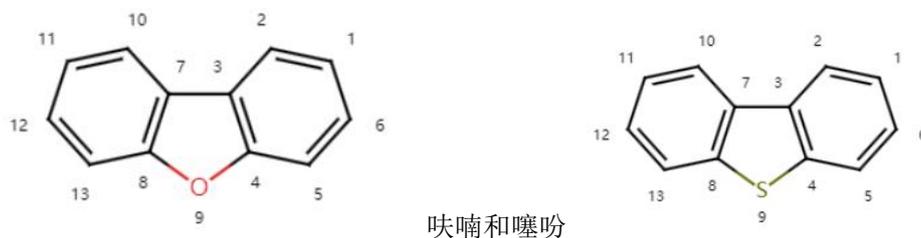
式中，X 为所述高三线态能级分子，L1 为所

述菲并咪唑衍生物与所述蒽衍生物之间的第一键桥，L2 为所述蒽衍生物与所述高三线态能级分子 X 之间的第二键桥，所述第一键桥 L1 和所述第二键桥 L2 至少存在一个，所述菲并咪唑衍生物具有第一侧基，所述蒽衍生物具有第二侧基和第三侧基，R1 为所述第一侧基，R2 为所述第二侧基，R3 为所述第三侧基。

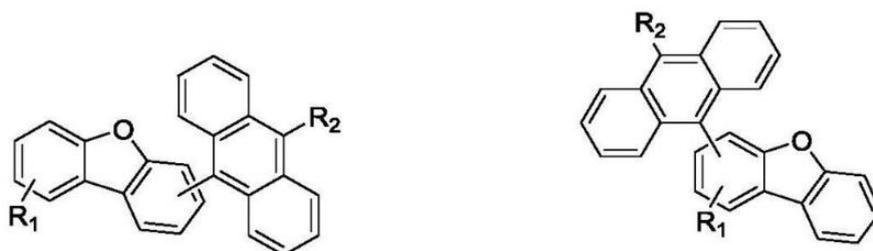
所述第一侧基、所述第二侧基和所述第三侧基分别独立地选自氢原子、烷基、羟基、烷氧基、硝基、氰基、氨基、巯基、卤素原子、苯基、苯甲基、苯乙基、二苯基、萘基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡啶基、吡喃基、喹啉基、吲哚基、咪唑基、苯胺基、芳香族、脂肪族和卤素取代的硼原子中的任一种。

(二) 氧或硫杂芳环

参见前文关于芳杂环的内容，苯并呋喃和苯并噻吩是目前龙头厂商研究较多的蒽核修饰蓝光发光材料。由于苯并呋喃和苯并噻吩二者性质比较相似，本小节以苯并呋喃为例对 O 或 S 杂芳环进行代表性分析。



二苯并呋喃结构中包含的氧原子可以提高分子间极化率和偶极矩，这可以使得器件中的主体分子的堆积增加，从而改善器件的驱动电压及效率，且使器件的寿命增加。但是，尽管存在这种特性，在主体的极性增加的情况下，也会存在最大发光波长向长波长(红色)移动的现象，为了克服红移现象，对二苯并呋喃修饰的蒽核进行如下改进(参见 CN112500397A)：



其中，蒽核的 9,10 位修饰二苯并呋喃的取代位置可以选自 1, 2, 5, 6 位；R₁ 为电子传输型基团，选自 C₆-C₃₀ 的芳基取代或未取代的吡啶基、C₆-C₃₀ 的芳基取代或未取代的噻啶基、C₆-C₃₀ 的芳基取代或未取代的三嗪基、C₆-C₃₀ 的芳基取代或未取代的氮杂咪唑基、C₆-C₃₀ 的芳基取代或未取代的苯并咪唑基、C₆-C₃₀ 的芳基取代或未取代的苯并噻唑基、C₆-C₃₀ 的芳基取代或未取代的苯并噻吩基、C₆-C₃₀ 的芳基取代或未取代的咪唑并吡啶基、C₆-C₃₀ 的芳基取代或未取代的三唑并吡啶基中的一种；

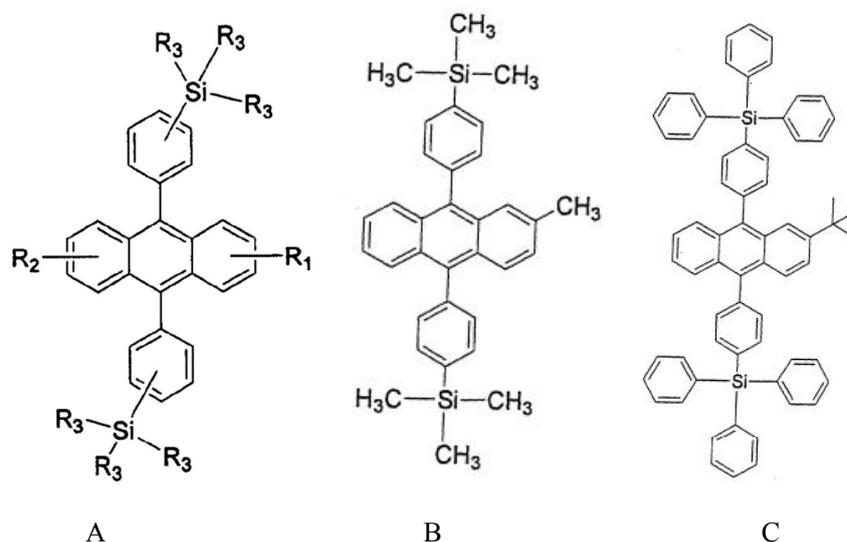
R₂ 选自氢、氟基、硝基、氰基、C₁₋₂₀ 的烷基、C₁₋₂₀ 的烷氧基、C₁₋₂₀ 的烷硫基、C₁₋₂₀ 的硅烷基、C₆₋₅₀ 的芳基、C₃₋₅₀ 的杂芳基、C₆₋₅₀ 的芳胺基、C₆₋₅₀ 的芳氧基、C₆₋₅₀ 的芳硫基中的一种。

三星公司以苯并咪喃(噻吩)和蒽核为对象组建了不同的蒽 9,10 位不对称配置结构的蓝光材料(CN110317186A),其中对于 9 位连接的苯并咪喃结构包括:二苯并咪喃、苯并萘并咪喃、苯并菲并咪喃、二萘并咪喃、以及上述取代基通过苯环与 9 位连接。对于 10 位连接的芳环结构包括:苯、萘、菲、二联苯、三联苯、苯并萘、萘并苯、菲并苯。

同样的取代位布置也适用于苯并噻吩。本领域人员也知晓,上述苯并咪喃、苯并噻吩和芳基三选二的不对称组合也适用于 9 位和 10 位取代基的构架方式(参见 JP5460894B2 化学式 EM201-EM285,EM292-EM347),在此不再赘述。

(三) 硅杂芳环

由于硅基上的苯环位阻效应,对于 9,10 位蒽核的不对称取代基会形成扭转,降低了分子内共轭程度,因而可以得到高纯度蓝光的蒽核材料,成为厂商研发蓝光蒽核的材料的一个分支。典型的 Si 杂环包括三甲基苯基硅和四苯基硅(参见下图 B 和 C):



采用蒽核 β 位的甲基或叔丁基修饰(CN1587268A),是硅原子基团不对称修饰的通用技术手段。对于 Si 杂环的取代基类型,参见上图 A 通式:每个 R₁ 及 R₂ 独立地为氢、有取代或无取代的具有 6 至 20 个碳原子的芳香基、有取代或无取代的具有 2 至 5 个碳原子的杂芳香基、或有取代或无取代的具有 1 至 12 个碳原子的烷基,每个 R₃ 独立地为有取代或无取代的具有 6 至 20 个碳原子的芳香基或有取代或无取代的具有 1 至 12 个碳原子的烷基,其中该取代基为 C₁₋₁₀ 烷基、C₁₋₁₀ 烷氧基、苯基、或卤素。

其中,芳香基的具体例子包括但不限于苯基(phenyl)、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、二联苯基(biphenyl)、4-甲基联苯基、4-乙基联苯基、4-环己基联苯基、三联苯基(terphenyl)、3, 5-二氯苯基、萘基(naphthyl)、5-甲基萘基、蒽基(anthryl)、和芘基(pyrenyl)。

烷基的具体例子包括但不限于甲基、乙基、丙基、丁基、仲-丁基、叔-丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-苯基异丙基(2-phenylisopropyl)、三氯甲基、和三氟甲基。

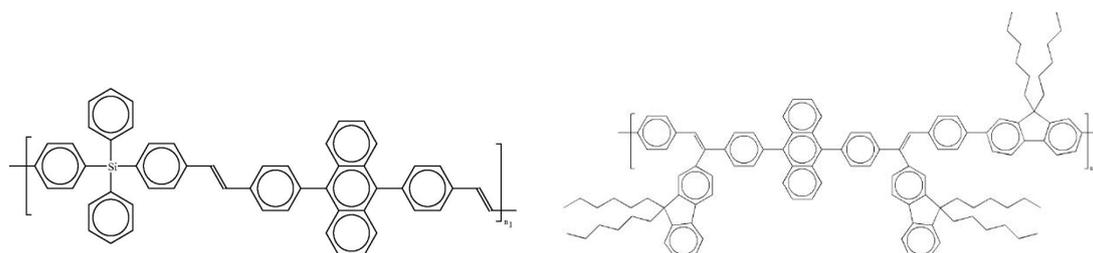
杂芳香基的具体例子包括但不限于呋喃基(furanyl)、噻吩基(thiophenyl)、吡咯基(pyrrolyl)、吡喃基(pyranyl)、噻喃基(thiopyranyl)、吡啶基(pyridinyl)、噻唑基(thiazolyl)、咪唑基(imidazolyl)、嘧啶基(pyrimidinyl)、和三嗪基(triazinyl)。

还有一种硅基杂芳环的修饰是以大分子聚合物的形式将 APD 以乙烯基的形式连接到四苯基硅上 (US20030099864A1)，形成的蒽核化合物表现了良好的蓝光发光效率和驱动电压特性。

四、 不饱和键基团修饰的蒽核衍生物

参见前文 9、10 位对称取代关于不饱和键小节的内容可知，在蒽核蓝光材料体系的不饱和键的取代基常常选择乙烯基和乙炔基。通过选择 9,10 位不同的取代基容易形成不对称取代的分子结构。例如 9 位采用二（三）苯乙烯或四苯乙烯基，10 位采用一元或多元芳环（茱环或杂环）可以构建蒽核蓝光材料 (JP4170655B2)，10 位的取代基包括苯环、萘环、三联苯、四联苯、三苯基胺、萘基苯、荧蒽、二甲基茱、9 苯基咪唑等。参见前文一元或多元环，以及芳杂环的不对称取代，本领域人员容易从中选择合适的官能团与本节的不饱和键基团构建 9,10 位不对称取代的结构。

除了上述小分子蓝光材料，不饱和键基团修饰的蒽核大分子聚合物蓝光材料是各大厂商的一种研发方向，供工程师研发参考。例如三星公司将四苯乙烯硅基通过乙烯键连接到 APD 上构建了 APD 的乙烯和四苯乙烯硅单元的共聚合物 (US20030099864A1)。

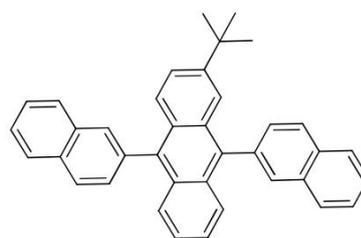


SK 则采用了一种长链茱苯乙烯修饰蒽核 (US20030157367A1)，如图所示，长链茱以不对称的方式连接在二苯乙烯基团上构建了大分子蓝光蒽核材料。

五、 包含 9,10 位对称的 β 位取代不对称设计

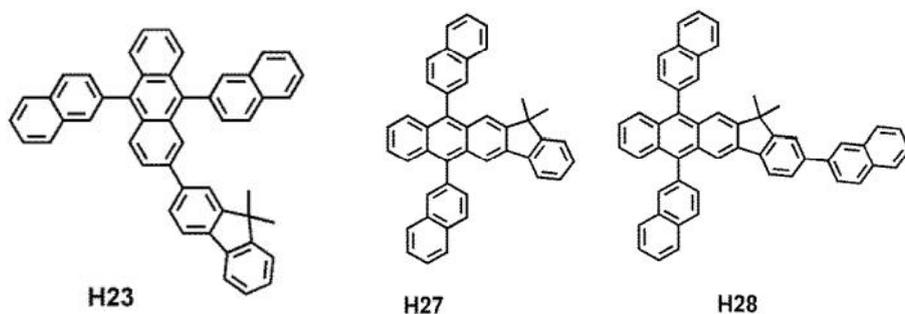
1) β 位取代基

以 ADN 为基础的 β 位叔丁基的修饰，由于叔丁基的加入，使得分子的共平面结构被破坏，从而减小了分子间堆积的影响，提高成膜性能和热稳定性。 β 位的简单官能团可以选择：甲基、叔丁基、甲氧基，苯，苯醚、咪唑、吡啶 (C3 位)、喹啉 (C5 或 8 位)、金刚烷、降茱烷、三甲基硅等。



2) 结构化设计

还有一类 β 位取代类型是取代基的并接，例如三星的专利（KR1020170064133A）在蒽的 β 位上采用茚环并接的方式实现了蓝光蒽核的不对称分子构建。同理该方法适用于 9,10 位蒽核对称取代的分子改进设计。



4.3.3 氘代同位素取代

一、氘代整体情况

由于被氘原子取代的情况下由于激子容易形成从而发光效率增高，在引入氘原子后，由于碳-氘键的键长较短，键能较大，发光材料的能量会降低，从而使得发光器件的稳定性和寿命都得到显著增强。因此在产业和科研上氘代蒽核蓝光材料是一种重要的研究方向。

本项目通过检索蓝光材料对其中的氘代化合物进行标引，选取了 5 家重要申请人涉及的公司来对目前氘代的专利布局情况做出说明。

五个重要申请人氘代专利情况

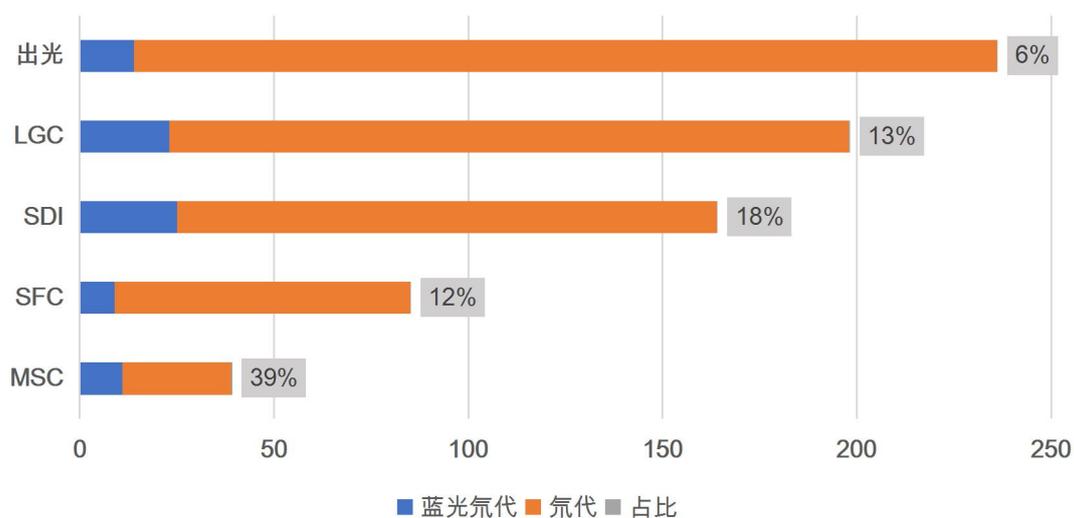


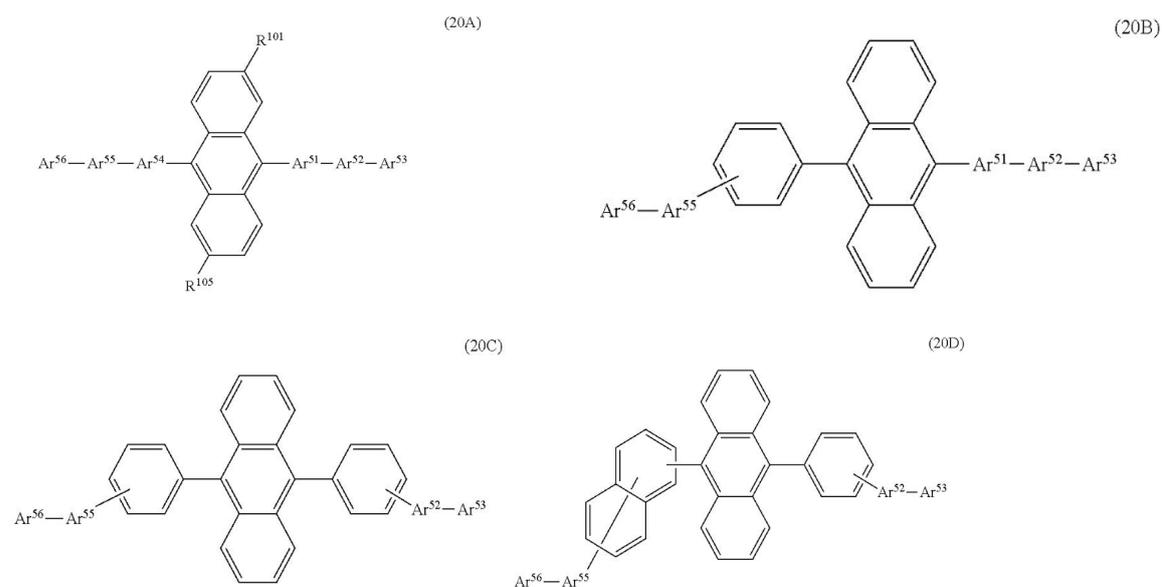
图 4.7 五个重要申请人氘代专利情况

从图中可以看到在氘代的专利布局中出光布局最多，后续依次排名为 LGC、SDI、SFC 和 MSC；然而涉及到氘代蓝光材料的专利申请中以 MSC 最为突出，其氘代蓝光专利占据氘代专利的 39%；从绝对数量上又数 SDI 布局的最多，LGC 紧随其后。所以后续关于氘代蓝光材料的改进可以从 MSC、SDI 和 LGC 的相关专利入手，深入分析相关申请人的布局策略。

二、出光

出光兴产株式会社围绕蒽核进行取代修饰的专利布局量排名第一，在 OLED 发光材料的研究涉及到蒽、含氧稠环胺化合物、含硫稠环胺化合物、芳香胺衍生物、苯并咪唑稠合杂环、苯乙烯，茈衍生物等多种研究方向。出光在蓝光的蒽核材料研究中多集中在 9,10 位芳环、茈环、苯并呋喃和苯并噻吩取代基结构。

但是出光在氘代的化合物研究方面布局比较简单：一类典型的专利采用含有蒽的衍生物（包含氘代）与其他化合物混合并用于蓝光发光层，出光在混合化合物中采用较多的是茈基二胺衍生物和苯并呋喃或苯并噻吩衍生物；另一类典型的专利是采用了经典的 9,10 位连接苯基或萘环的结构（US20150014666A1、US20140353646A1、US20140312340A1），如式 20A-20E 所示，式中所有的氢原子可以全部被氘代。



R101 和 R105 可以为 H，卤原，氰基，取代或未取代的芳环、烷氧基、芳氧基、硅烷基。

A51 和 A54 各自独立地为取代或未取代的具有 5 至 30 个成环原子的二价单环衍生物，或取代或未取代的具有 10 至 30 个成环原子的二价稠环衍生物。

Ar 52 和 Ar 55 各自独立地为单键、取代或未取代的具有 5 至 30 个环原子的二价单环衍生物、或取代或未取代的具有 10 至 30 个环原子的二价稠环衍生物。

Ar 53 和 Ar 56 各自独立地为氢原子、取代或未取代的具有 5 至 30 个成环原子的单环基或取代或未取代的具有 10 至 30 个成环原子的稠环。

当用氘代替氢时，由于氘即振动器的重量增加而在分子中获得了振动阻尼效应。这有助于实现分子振动能量的变化，降低分子能量使其稳定，从而获得了使稳定分子的键断裂所需的活化能增加的效果。最终，通过包含氘以提高器件的效率和寿命。

三、LGC

LG 化学围绕蒽核进行取代修饰的专利布局量排名第二，从苯、萘、菲环到苯并呋喃、苯并噻吩、喹啉，在专利中布局了大量的芳环和芳杂环的蓝色发光材料。

LGC 研究的重点在于单元或多元芳环，苯并呋喃基团的结构设计方面，下面分类阐述两种方式的氘代化合物布局结构。

1. 一元和多元芳环

以专利 CN113939924A 请求保护的结构为例，结构特点在于：

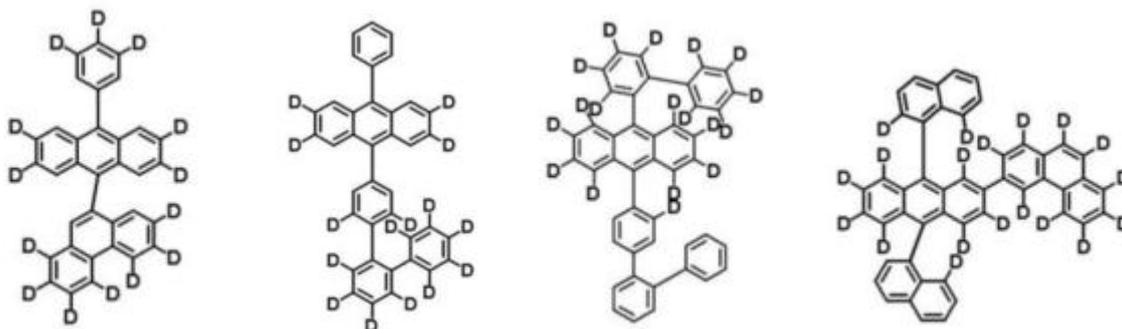
A 全芳环氘代

- 1) 9,10 位对称取代，取代基包括：苯、萘、二联苯；
- 2) 9,10 位不对称取代，9 位取代基为苯基，10 位取代基包括：萘、苯基萘、萘基苯、菲（C1,7,8 位）、三亚苯、三亚苯基苯、二联苯（C2,3,4 位）、三联苯（C2,3,4 位）、二联萘、菲基苯；
- 3) 9,10 位不对称取代，9 位取代基为苯基，增加 β 位取代，10 位和 β 位的取代基组合包括：[萘，苯]、[萘，二联苯]、[萘，萘]、[苯，萘]、[苯，二联苯]、[苯，菲]；
- 4) 9,10 位不对称取代，9 位取代基为苯基，增加 α 位取代，10 位和 α 位的取代基组合包括：[苯，三亚苯]、
- 5) 9,10 位不对称取代，9 位取代基为萘基，10 位取代基包括：萘、菲、芘、三亚苯、二联苯、三联苯、苯基萘、萘基苯、二联萘、二联苯基萘、菲基苯、三亚苯基苯；
- 6) 9,10 位不对称取代，9 位取代基为二联苯（邻位或间位），10 位取代基包括：二联苯（C1,3 位）、菲基苯、苯基萘、三联苯；
- 7) 9,10 位不对称取代，9 位和 10 位均为萘，增加 β 位取代，取代基为苯、萘、菲；
- 8) 9,10 位不对称取代，9 位和 10 位均为萘，增加 α 位取代，取代基为苯、萘；
- 9) 9,10 位不对称取代，9 位为萘基苯，10 位为菲。

B 部分芳环氘代

- 1) 蒽核的 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 位氘代（蒽核经 8 个氘取代时，化合物的刚性可以通过用氘替代高反应性位置而增加，器件寿命可以得到提高）：
 - a) 9,10 位对称取代，取代基包括：苯、萘、氘代二联苯；
 - b) 9,10 位不对称取代，9 位为氘代苯，10 位取代基包括：萘、菲、苯基萘、萘基苯、三亚苯、三亚苯基苯、苯基氘代苯、氘代苯基苯（邻位）、氘代二联苯、苯基氘代萘、苯基氘代菲、氘代萘基氘代苯、氘代萘基苯、萘基氘代萘、三亚苯基氘代苯；
 - c) 9,10 位不对称取代，9 位为苯，10 位取代基包括：氘代三联苯、氘代菲、氘代

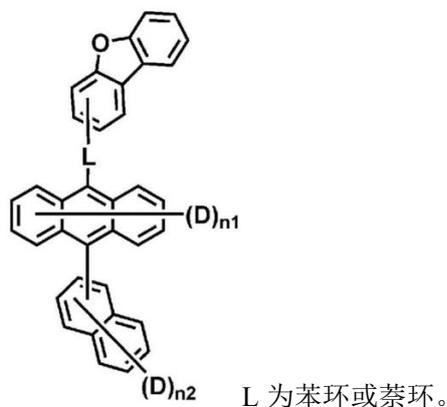
- 三亚苯基氘代苯、苯基氘代萘、氘代苯基氘代萘、氘代二苯并呋喃基氘代苯；
- d) 9,10 位不对称取代, 9 位为氘代萘, 10 位取代基包括: 苊、氘代三亚苯;
 - e) 9,10 位不对称取代, 9 位为氘代二联苯, 10 位取代基包括: 萘、氘代萘、苯基萘、氘代二联苯、三亚苯基氘代苯;
 - f) 9,10 位不对称取代, 9 位为二联苯, 10 位取代基为氘代菲;
 - g) 9,10 位不对称取代, 增加 β 位的取代, 9,10, β 取代基组合为: [氘代苯, 氘代菲, 氘代苯]、[氘代苯, 氘代苯, 氘代二联苯]、[氘代苯, 氘代苯, 氘代萘]、[氘代苯, 氘代萘, 氘代苯]、[氘代苯, 氘代二联苯, 氘代苯]、[氘代苯, 氘代苯, 氘代菲]、[氘代苯, 氘代苯, 菲]、[氘代萘, 氘代萘, 苯];
 - h) 9,10 位不对称取代, 增加 α 位的取代, 9,10, α 取代基组合为: [氘代苯, 苯, 氘代三亚苯]、[氘代萘, 氘代萘, 苯];
- 2) 蒽核未氘代; 9,10 位连接的基团为: [氘代苯, 氘代萘基氘代苯]; 9,10 位和 α 取代基组合为: [氘代萘, 氘代萘, 氘代苯];
 - 3) 其他部分氘代的情况:



比较罕见的是苯环、萘环以及菲环的局部氘代, 预期在合成阶段难度会增加, 产业上的实用性有待进一步考证。

2. 苯并呋喃基团

以专利申请 CN113631546A 请求保护的结构为例, 其结构特点在于:



- 1) 蒽核的 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 位氘代;
- 2) 蒽核的 9,10 位不对称取代基中, 10 位为**氘代萘基** (C1 或 C3 位连接);

- 3) 蒽核的 9,10 位不对称取代基中, 9 位为二苯并呋喃 (C1 或 C2 或 C5 位);
- 4) 9 位为苯基连接的二苯并呋喃 (C1 或 C2 或 C5 位), 其中苯环为对位 1, 4 位连接或间位 1, 3 位连接蒽核 9 位与二苯并呋喃; 苯环为氘代或未氘代;
- 5) 9 位为萘基连接的二苯并呋喃 (C1 或 C2 或 C5 位), 其中萘环为 3, 6 位连接; 萘环为氘代或未氘代;

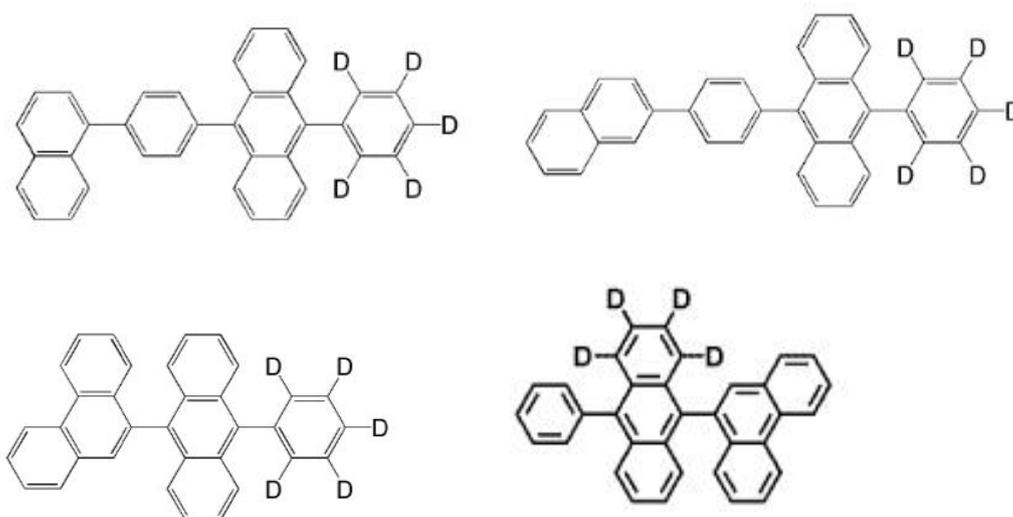
需要注意的是虽然通式中指出衔接的苯环可以采用三种连接方法, 衔接的萘环可以采用 10 种连接方式; 但是真正保护的是如上所述列举的 9 位和二苯并呋喃有限方式的对接方法。

LGC 围绕该专利并行布置了 9 位氘代二苯并呋喃的取代结构 (CN111556866A), 在 10 位的取代基中主要使用了氘代二联萘、氘代苯基氘代萘, 以及未氘代的二联萘和二苯基萘。

四、SDI

三星 SDI 在发光材料方面布局了以咪唑基、三嗪基、嘧啶、三亚苯基、苯并吡唑、茛并蒽等多种发光材料主体。其中, 研究较多的是咪唑基发光材料, 然而该材料倾向于绿光材料, 非本节的研究重点。

上述材料可以配合蒽基衍生物进行混合制备蓝色发光层, 针对氘代 SDI 采用了通用的 9,10 位取代蒽核的分子结构进行氘代, 通过苯亚基、萘亚基、菲亚基、芴基或芘亚基与蒽核连接, 氘原子取代上述芳基基团, 但倾向于部分取代 (CN110167925A)。例如以茛并蒽或有机金属配合物位主体材料的专利报道中 (KR1020170064133A, KR102201318B1, KR1020160012890A), 通过混合氘代的蒽核材料进行发光层制作, 这些氘代均采用氘代苯进行部分修饰的方式: 一种方式为: 9,10 不对称取代中 9 位直接连接氘代苯, 10 位采用菲环或萘联苯基; 另一种方式比较奇特, 其采用 9,10 位不对称取代中针对蒽核的 1, 2, 3, 4 位上的氢原子进行了氘代取代, 而未氘代 5, 6, 7, 8 位 (参见下图)。

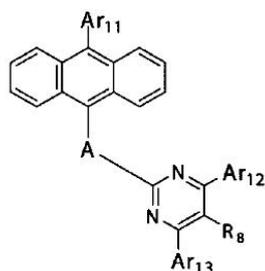


五、SFC

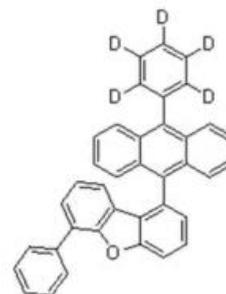
保土谷化学工业株式会社 SFC 的发光材料的设计倾向于芳杂环的各种组合,例如吡啶并咪唑环、联吡啶基、吡啶并咪唑环、吡啶酚环、茚并吡啶环、噻吩并咪唑、菲吡啶环、茚并咪唑、苯并三唑、苯并呋喃并咪唑、氮杂螺芬环、四氮杂苯并菲环等组合设计。

不过 SFC 重点研究的吡啶并咪唑环的氘代材料发黄绿光(参考 KR101786129B1、EP3266781B1、EP3133665B1、US9837620B2)。在蓝光氘代材料中,电子传输层采用了一种包含噻吩结构的蒽环结构(CN106575716B),其中蒽环的 9,10 位不对称取代,通式如下:

氘原子可以是 R₈, 其中 A 选用芳香环和 Ar 基团选用芳香环或杂芳香环。



SFC 涉及蓝光氘代研究的还有不对称的苯并呋喃结构(TW202140748A), 如图所示。蒽核的 9,10 位不对称取代中, 9 位采用氘代苯环, 10 位采用 2 苯基苯并呋喃基团。使用其制备的 EL 发光器件的发光效率为 9.88 cd/A, 元件寿命(95%衰减的时间)



为 303 小时。发光效率和使用寿命都得到改进提高。

六、MSC

韩国材料科学公司 MSC, 在蓝光材料蒽核的氘代研究涵盖了苯并呋喃、苯并噻吩、芳胺、茚、苯等的修饰基团, 但是集中关注了苯并呋喃和/或苯并噻吩类的取代组合(参考 WO2018128470A1, KR101936071B1, JP2019195060A, JP2021523567A 等专利)。MSC 与 LGC 的重大区别是: MSC 更关注全部氘代的结构。

以专利 CN110317186A 为例, MSC 的氘代蒽材料结构具有如下特点:

A 蒽环 9,10 位的全部氘代

- 1) 蒽的 9 位取代基为二苯并呋喃(C_{1,2}位)或二苯并噻吩(C_{1,2}位);
 - 2) 蒽的 9 位取代基为苯环连接的二苯并呋喃(C_{1,2}位)或二苯并噻吩(C_{1,2}位);
 - 3) 蒽的 9 位取代基包括: 苯并萘并呋喃(或噻吩)、二萘并呋喃(或噻吩), 苯基二萘并呋喃等呋喃或噻吩衍生物;
 - 4) 蒽的 9 位取代基为苯环连接的上述呋喃或噻吩衍生物;
 - 5) 蒽的 9 位取代基为苯并菲并呋喃(或噻吩);
 - 6) 蒽的 10 位取代基可以是上述 1-5 的呋喃或噻吩衍生物;
 - 7) 蒽的 10 位取代基包括: 萘(C_{1,3}位)、苯联萘、萘联苯、二联苯、三联苯、菲。
- 上述组合的所有芳环的氢原子全部被氘取代。

B 蒽环 9,10 位的部分氘代

- 1) 仅仅是蒽环的 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 位氘代;
- 2) 仅仅是 9 位的呋喃或噻吩衍生物芳环的氢原子被氘取代。

七、其他申请人

UDC 典型的专利申请:美国涉及氘代的专利包括:US20150221878A1, US10941171B2, US9397303B2, 其均采用了 9,10 位取代基团为氘代苯。这些专利技术中氘代属于并列选择的一种方式, 没有给出氘代的具体效果纪录。

奥莱德涉及氘代的已有专利 CN113149943A, 则在蒽核的 α 位和 β 位全部取代基氘代, γ 位芳基氘代化; 而 CN110642666A 采用了氘代苄的方式, 寿命增加到 120-130h, 发光效率 6.1-6.6 cd/a。

4.4 失效专利分析

4.4.1 已经失效专利的情况

如表 4.1 所示为蓝光蒽核过期专利列表。其中对称取代占比近 4 层, 不对称取代的占比近 6 成。蒽核的 γ 位取代占比 95%, α 位取代占比不足 5%。对于失效的专利可能存在维持有效的同族专利, 务必要关注失效专利权利要求保护的范围, 以及同族专利的法律状态, 特别是对于国外的失效专利, 要做好充分的专利调研, 避免陷入侵犯同族专利权的可能。

根据实际产线的研发需要, 本小节关注于失效专利的官能团类型布局。对于官能团的选择而言: γ 位常见的苯、萘、菲、蒽、芘、苝、苞、咔唑、芳胺、苯并咪唑、苯并噻吩、二蒽、三蒽、苯乙烯、芳基硅烷均覆盖在所述失效专利范围内; β 位常见的卤素、甲基、苯基、叔丁基、环氧基、苯氧基、醚键、萘、苝、芘等稠环也覆盖在失效专利范围内; α 位常见的卤素、萘、苝、联蒽也落入了失效专利范围内。

失效专利中比较有特点的取代基团可以作为研发工作者的参考对象, 借力于寻求可用的新研发方向。下面将标引过程中发掘的有特点的失效专利取代基官能团作汇总。

γ 位: 苯基喹啉; 苯基咪唑并菲(芘); 二苯膦硫; 二苝并吡嗪; 乙基咪唑基螺异吡啶; 三苯基氧化膦; 三聚磷腈核; 三氮唑; 苝并蒽; 双(N-1-吡啶甲基-3-咪唑乙基)胺甲基; 菲啰啉; 苯撑蒽; 倍半硅氧笼形结构(Si8O12)-POSS; 二辛基环戊二烯菲; 双乙烯基联苯; 芘; 环戊菲; 三蝶烯; 二戊烷(苝满)基苝-联苯; 邻氧萘酮基萘叔氨; 长链双庚基苝; 碳数 ≥ 8 的稠多环脂环烃基; 炔酮基; 苯甲腈联乙烯基苯; 纤维素苯基等。

β 位: 二乙基胺; 苯基苯并咪唑; (三叔丁基)苯并恶唑; 9,10 二氢乙醇蒽; 碳数 ≥ 8 的稠多环脂环烃基; 三嗪环; 烷烃咪唑。

α 位: 二苯并蒽主核, 三苯胺联芳基侧链; 氨基蒽醌。

表 4.1 官能团标引后的失效专利列表

公开(公告)号	申请日	申请(专利权)人	是否对称	核心取代基	蒽核取代位置
JP2554771B2	1990-09-14	出光兴产株式会社	不对称	萘基丙烯; 二甲	γ 位

公开(公告)号	申请日	申请(专利权)人	是否对称	核心取代基	蒽核取代位置
				基苯丙烯	
US5232635A	1990-10-26	BOSTON BANK N.A.	不对称	γ -氟苯基, 苯氧基, 醚烃; β -卤素、环氧基、苯氧基	γ 位 β 位
JP3309912B2	1991-10-29	出光兴产株式会社	对称	乙烯, 三联苯乙炔	γ 位
JP1994206865A	1993-10-08	智索株式会社	不对称	γ -苯/卤; 烷烃咪唑 β -烷烃咪唑	γ 位 β 位
TW505647B	1996-05-02	汽巴专化控股股份有限公司	不对称	氨基蒽醌	α 位
JP3447945B2	1998-02-26	冲电气工业株式会社 仲矢 忠雄	对称	咪唑	γ 位
US5935721A	1998-03-20	GLOBAL OLED TECHNOLOGY LLC	对称	二芳基苯基	γ 位
US5972247A	1998-03-20	GLOBAL OLED TECHNOLOGY LLC	对称	二芳基苯基	γ 位
JP3769933B2	1998-05-20	凸版印刷株式会社	对称 不对称	γ -大稠环, 苯基噻吩, 苯基噁二唑; β -叔丁基	γ 位 β 位
US6361885B1	1998-11-19	ORGANIC DISPLAY TECH	对称	长链烷烃	γ 位
US6395411B1	1999-07-12	SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.	对称	苯甲腈联乙烯基苯	γ 位
JP4772942B2	1999-12-08	全球 OLED 技术有限责任公司	不对称	芳胺基, 萘联苯, 蒽联苯, 稠环	γ 位
KR1020010050735A	2000-09-29	이스트맨 코닥 캄파니	对称 不对称	纤维素苯基	γ 位
US6808826B2	2001-05-23	SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.	对称	螺二苄, 三芳基甲硅烷基苯基	γ 位
JP2003026617A	2001-07-13	索尼公司	对称	9,10 二氢乙醇蒽	β 位
KR100478520B1	2001-08-13	三星 SDI 株式会社	对称	二苯乙烯基苯基	γ 位

公开(公告)号	申请日	申请(专利权)人	是否对称	核心取代基	萘核取代位置
KR100441498B1	2001-08-28	RGB 化工有限公司 Aroma Newtech Co., Ltd.	不对称	γ -苯酚基; β -Cl	γ 位 β 位
US7053255B2	2001-11-02	IDEMITSU KOSAN CO., LTD.	对称 不对称	二苯基, 萘, 苯 乙烯基, 联苯基	γ 位
US6916552B2	2002-02-06	SONY CORPORATION	对称	苯并萘	γ 位
JP4170655B2	2002-04-17	出光兴产株式会社	不对称	三联苯; 三苯乙 烯, 三苯胺, 9 苯 芴	γ 位
KR100439312B1	2002-04-18	共振线 RGB 化工有限 公司	不对称	γ -羟氧基苯基; β -Cl	γ 位 β 位
AU2002253375A1	2002-05-07	ELAM-T LIMITED	不对称	炔砜基	γ 位
JP4065161B2	2002-08-13	出光兴产株式会社	对称	双萘, γ 或 β -C \geq 8 稠多环脂环烃基	γ 位 β 位
US20030099864A1	2002-11-07	SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.	不对称	四苯基硅基乙烯 苯; 苯乙烯	γ 位
US20030157367A1	2002-11-08	SK CORPORATION	对称	长链双庚基苈-苯 基亚乙烯	γ 位
AU2002353586A1	2002-11-08	SK CORPORATION	不对称 对称	三苯基乙烯; 长 链双庚基苈	γ 位
JP2004231563A	2003-01-30	出光兴产株式会社	不对称	1 γ 位联接 β 位萘 苯, 1 γ -n 苯乙烯; 或 β 位联接萘苯, 2 γ 联接 n 苯乙烯	γ 位 β 位
AU2003242041A1	2003-06-09	HIROSE ENGINEERING CO., LTD.	不对称	甲(氧)基萘甲基, 乙烯基苯甲基	γ 位
US20050079383A1	2003-10-14	LIGHTRONIK TECHNOLOGY INC.	对称	联萘, 菲基	γ 位
JP2005139390A	2003-11-10	索尼公司	不对称	苯; 邻氧萘酮+萘 叔氨	γ 位
US7090790B2	2004-03-30	HEE-JUNG PARK KIM, YONG-RAI	不对称	γ -烃苯基; β -Cl	γ 位 β 位

公开(公告)号	申请日	申请(专利权)人	是否对称	核心取代基	蒽核取代位置
CN1791567A	2004-04-30	出光兴产株式会社	不对称	三苯乙烯; 二戊烷(茛满)基苄-联苯	γ位
KR100675812B1	2004-06-22	경상대학교산학협력단	对称	二叔丁基苯氧基	γ位
CN1802403A	2004-06-24	广濑工程株式会社	不对称	噁二唑, 亚甲基	β位
JP2006008628A	2004-06-28	ヒロセエンジニアリング株式会社	对称	亚甲基苄; 甲基	γ位
CN1587268A	2004-07-21	友达光电股份有限公司	对称 不对称	三甲基硅苯基, 三苯基硅苯基	γ位
KR100770414B1	2004-12-31	庆尚大学产学合作财团	对称	(二) 苯乙烯, 苄乙烯	γ位
US20060159952A1	2005-01-14	伊斯曼柯达公司	不对称	γ-苯芳环 β-甲基, 叔丁基	γ位 β位
JP2006273737A	2005-03-29	索尼公司	不对称	γ-氨基(二)苯乙 烯萘基; β-苯基	γ位 β位
CN1950479A	2005-04-20	西巴特殊化学品控股有限公司	不对称	三苯基噻唑, 苯	γ位
CN1842509A	2005-05-19	出光兴产株式会社	不对称	茈/环戊菲/三蝶 烯; (联苯) 萘	γ位
KR100699506B1	2005-06-08	韩华精细化学株式会社 有机视觉公司	不对称	三氟甲基苯基乙 烯基	γ位
JP2008505449A	2005-06-16	伊士曼柯达公司	对称	萘, 菲, 苯基咪 唑	γ位
US20100025661A1	2005-06-24	JNC CORPORATION	不对称	γ-苯, 萘, 联苯; α-萘, 联苯	γ位 α位
CN100511736C	2005-11-11	巧旭有限公司	对称	双乙烯基联苯	γ位
JP3998026B2	2005-12-05	凸版印刷株式会社	对称	γ-稠环, 联苯噁二 唑, 联苯噻吩, 二蒽基苯, 蒽, 菲; β-甲基, 叔丁基	γ位 β位

公开(公告)号	申请日	申请(专利权)人	是否对称	核心取代基	蒽核取代位置
CN100335591C	2005-12-07	江苏广域化学有限公司	对称	烷基-戊基-苯基	γ位
CN100361980C	2005-12-29	中国科学院上海有机化学研究所 上海广电电子股份有限公司	对称	β-三嗪环; γ-(氟代)苯, 萘	β位 γ位
KR100796032B1	2006-01-26	顺天国立大学产学合作财团	不对称	聚氟代苯氧基, 聚氟代苯氧基苯醚	γ位
JP2007234241A	2006-02-27	三洋电机株式会社	不对称	γ-萘; β-叔丁基	γ位 β位
JP2006287248A	2006-05-24	出光兴产株式会社	对称	γ-苄, 菲; 苯基咪唑; 苯叔胺; 萘叔胺 β-苯, 蒽核	γ位 β位
TW200726735A	2006-08-28	出光兴产股份有限公司	对称	芳香叔胺	γ位
KR1020080023484A	2006-09-11	东宇精细化学株式会社	不对称	二苯乙烯; (甲氧基、氟、烷基)芳环, 三苯胺, 稠环	γ位
US7674533B2	2006-10-17	JOLED INC.	不对称	二苯并蒽主核, 三苯胺联芳基侧链	α位 β位
KR100841417B1	2006-10-31	大林化学株式会社	不对称	γ-苯; β-(二乙基)苄	γ位 β位
JP2008162921A	2006-12-27	出光兴产株式会社	对称	苯, 联苯, 苄等稠环	γ位
CN101225298A	2007-01-18	中国科学院化学研究所 北京科技大学	对称	双三苯胺蒽侧链	γ位
KR100881814B1	2007-02-22	顺天国立大学产学合作财团	不对称	聚联苯, 聚萘	γ位
KR100867134B1	2007-02-26	釜山国立大学产学合作财团	对称	二辛基环戊二烯菲	γ位
CN102394273A	2007-02-28	出光兴产株式会社	对称	γ-苯、萘、联苯等苯芳环;	γ位 β位

公开(公告)号	申请日	申请(专利权)人	是否对称	核心取代基	萘核取代位置
				β -甲基、醚、氮杂环	
US20080193796A1	2007-11-20	出光兴产株式会社	不对称	萘; 苯并咪唑基	γ 位
CN101679209A	2008-05-16	E.I.内穆尔杜邦公司	不对称	苯并萘, 萘	γ 位
CN101679207A	2008-05-29	E.I.内穆尔杜邦公司	不对称	苯并萘, 萘	γ 位
CN101701152A	2008-11-24	上海拓引数码技术有限公司	对称	β -叔丁基; γ -叔丁基萘, 氟化苯	γ 位 β 位
CN101698795A	2008-11-24	上海拓引数码技术有限公司	不对称	6 取代萘基; (联)苯衍生物, 唑啉	γ 位
CN101698796A	2008-11-24	上海拓引数码技术有限公司	对称	叔丁基萘	γ 位
CN101423757A	2008-12-09	吉林大学	对称	三苯胺; 苯	γ 位
JP5115491B2	2009-02-12	索尼公司	对称 不对称	(联)苯, 萘, 萘, 萘	γ 位
JPWO2009102054A1	2009-02-16	出光兴产株式会社	对称 不对称	(联)苯, (联)萘, 菲	γ 位
CN101575505B	2009-03-18	东华大学	不对称	倍半硅氧笼形结构 (Si8O12)-POSS	γ 位
CN101575506B	2009-03-18	东华大学	不对称	倍半硅氧笼形结构 (Si8O12)-POSS	γ 位
KR1020100130068A	2009-06-02	罗门哈斯电子材料韩国有限公司	不对称	萘	γ 位
CN102203213A	2009-10-30	葛来西雅帝史派有限公司	不对称	γ -芳稠环, 苄 β -甲基, 叔丁基, 苯芳环	γ 位 β 位
TW201114879A	2009-10-30	葛来西雅帝史派有限公司	不对称	γ -苯撑, 苯, 苄, 菲, 荧萘; α -萘, 苄, 联萘	γ 位 α 位
KR101145685B1	2010-02-26	庆尚大学产学合作财团	对称	(苯、萘、苄、	γ 位

公开(公告)号	申请日	申请(专利权)人	是否对称	核心取代基	蒽核取代位置
				三苯胺基)二甲基苯	
KR1020110119206A	2010-04-27	罗门哈斯电子材料韩国有限公司	不对称 对称	苯撑蒽	γ 位
RU2477266C1	2010-04-27	佳能株式会社	不对称	(联)苯, 萘	γ 位
IN3971DELNP2010A	2010-06-04	SONY CORPORATION	对称	苯乙烯	γ 位
CN102482573A	2010-06-24	克禄美科技股份有限公司	对称 不对称	氟代二苯基; (氟代)苯甲醚	γ 位
DE602010050368T2	2010-06-24	CYALUME TECHNOLOGIES, INC.	不对称	氟化苯(甲醚), 三氟化碳; α, β 位氟	γ 位 β 位 α 位
CN102484214A	2010-08-23	E.I.内穆尔杜邦公司	不对称	(氘代)(联苯)萘; 二苯并呋喃	γ 位
CN102484219A	2010-08-23	E.I.内穆尔杜邦公司	不对称	(氘代)(联苯)萘; 二苯并呋喃	γ 位
CN102484213A	2010-08-23	E.I.内穆尔杜邦公司	不对称	(氘代)(联苯)萘; 二苯并呋喃	γ 位
JP2012067169A	2010-09-22	三菱化学株式会社	不对称	氧杂蒽, 蒽式醌	γ 位
CN102010290A	2010-11-30	上海大学 东莞彩显有机发光科技有限公司	不对称	氟苯基-9 芴基	γ 位
CN102093158A	2010-12-01	上海大学 东莞彩显有机发光科技有限公司	不对称	联苯(萘)芴基	γ 位
CN102093882A	2010-12-01	上海大学 东莞彩显有机发光科技有限公司	不对称	氟化芴基	γ 位
CN102010286A	2010-12-01	上海大学 东莞彩显有机发光科技有限公司	不对称	9 甲基-9 芴基	γ 位
US20120126205A1	2011-01-31	出光兴产株式会社	对称 不对称	苯、萘、菲等苯芳基	γ 位
CN102173976A	2011-03-17	上海大学 东莞彩显有机发光科技有限公司	不对称	氟化芴	γ 位
CN102174320A	2011-03-17	上海大学 东莞彩显有机发光科技有限公司	不对称	2 氟代 (9 甲基) 芴	γ 位

公开(公告)号	申请日	申请(专利权)人	是否对称	核心取代基	蒽核取代位置
CN102167656A	2011-03-17	上海大学 东莞彩显有机发光科技有限公司	不对称	1 氟 9 苄基	γ位
CN103288825A	2012-02-27	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司	不对称	菲啰啉, 萘	γ位
CN102627524A	2012-03-20	西安近代化学研究所	对称	联蒽; 三联苯	γ位
US9260363B2	2012-11-12	LUMINESCENCE TECHNOLOGY CORPORATION	不对称	菲并氮杂苄; 茈	γ位
CN102936184A	2012-11-19	黑龙江省科学院石油化学研究院	对称 不对称	苯或萘	γ位
US20140175383A1	2012-12-20	LUMINESCENCE TECHNOLOGY CORPORATION	不对称	菲并(氮杂)苄; 芳稠环	γ位
CN104592975A	2013-10-31	海洋王照明科技股份有限公司	对称	二茈并吡嗪; 苯	γ位
CN104592973A	2013-10-31	海洋王照明科技股份有限公司	不对称	β-叔丁基; γ-二苯基苄	γ位 β位
CN104592977A	2013-10-31	海洋王照明科技股份有限公司	不对称	β-叔丁基; γ-四苯乙烯	γ位 β位
CN104592979A	2013-10-31	海洋王照明科技股份有限公司	不对称	β-叔丁基; γ-咪唑并吡啶	γ位 β位
CN104592981A	2013-10-31	海洋王照明科技股份有限公司	不对称	β-叔丁基; γ-二苯膦硫	γ位 β位
CN104629747A	2013-11-14	海洋王照明科技股份有限公司	不对称	β-叔丁基; γ-苯基喹啉, 茈	γ位 β位
CN104628638A	2013-11-14	海洋王照明科技股份有限公司	不对称	β-叔丁基; γ-二苯基喹啉	γ位 β位
CN104629748A	2013-11-14	海洋王照明科技股份有限公司	不对称	β-叔丁基; γ-苯基咪唑并菲	γ位 β位
CN104629737A	2013-11-14	海洋王照明科技股份有限公司	不对称	β-叔丁基; γ-苯基喹啉, 间二苯基苯	γ位 β位

公开(公告)号	申请日	申请(专利权)人	是否对称	核心取代基	蒽核取代位置
CN104710399A	2013-12-11	方圆环球光电技术盐城有限公司 未名光电盐城有限公司	对称	γ -螺茱氧杂蒽	γ 位
CN104726091A	2013-12-24	海洋王照明科技股份有限公司	对称	苯基咪唑并茱	γ 位
JP2015143797A	2014-01-31	东洋油墨 SC 控股株式会社	不对称	氧杂蒽, 蒽式醌	γ 位
CN103952148A	2014-05-16	北京化工大学	不对称	β -(三叔丁基)苯并噻唑; α -萘	α 位 β 位
CN104241553A	2014-10-13	深圳市华星光电技术有限公司	对称	萘	γ 位
US20150221878A1	2014-10-24	SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. CHEIL INDUSTRIES INC.	不对称	氘代苯, 萘, 菲, 稠环	γ 位
US20150325802A1	2015-02-05	SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD., SAMSUNG SDI CO., LTD.,	不对称	γ -茱, (苯)萘; β -苯基苯并咪唑	γ 位 β 位
CN104860966B	2015-04-29	天津师范大学	对称	双(N-1-吡啶甲基-3-咪唑乙基)胺甲基	γ 位
US20160028024A1	2015-05-15	SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. SAMSUNG SDI CO., LTD.	不对称	γ 或 β -稠环, 茱	γ 位 β 位
TWI561499B	2015-09-11	广东阿格蕾雅光电材料有限公司 北京阿格蕾雅科技发展有限公司	不对称	1, 3, 5 三苯基苯; 茱衍生物	γ 位
CN105367372A	2015-11-16	黑龙江省科学院石油化学研究院	不对称	茱并蒽: 芳基, 茱	γ 位
JP2017116767A	2015-12-25	东洋油墨 SC 控股株式会社	对称	二芳基苯胺	γ 位

公开(公告)号	申请日	申请(专利权)人	是否对称	核心取代基	蒽核取代位置
CN105566236A	2016-01-05	天津师范大学	对称	三氮唑	γ位
CN105524081A	2016-01-05	天津师范大学	对称	三氮唑	γ位
KR101815861B1	2016-01-28	东丽化学株式会社	对称	咪唑，二苯胺，二氢吡啶，苯基萘基胺	γ位
CN106398682A	2016-03-21	北京理工大学	对称	三聚磷腈核	γ位
CN105694865B	2016-04-01	山西大学	不对称	γ-乙基咪唑基螺异吡啶啉；β-二乙基胺	β位 γ位
CN106316844A	2016-08-16	天津大学	不对称	萘，苯甲酸乙酯	γ位
CN107602442A	2017-10-27	广州工程技术职业学院	不对称	羟乙基取代咪唑(母核)，双蒽取代	γ位
CN107815308B	2017-10-27	广州工程技术职业学院	对称	咪唑基三乙炔蒽	γ位
CN107805494B	2017-10-27	广州工程技术职业学院	不对称	乙炔桥联苄	γ位
CN107973900A	2017-11-06	华南理工大学	对称	γ-聚蒽；β-叔丁基，烷(氧)烃	γ位 β位
CN110143981A	2019-04-29	武汉华星光电半导体显示技术有限公司	不对称 对称	γ-三苯基氧化膦；β-叔丁基	γ位 β位

4.4.2 失效专利注意事项

虽然从法律效力的角度，失效专利已经没有了法律保护的有效性，可以自由的加以利用。但失效专利不是万能的，在利用时同样需要规避风险，关注其有效性、时效性、先进性以及产业化问题，不能盲目利用。我们在利用失效专利时应注意下列问题：

- (1)注意时效时间，有些失效专利处于恢复期内，有可能在恢复期内被申请人恢复权利。
- (2)注意失效专利的专利权人是否还有其他处于有效期的相关联专利，是否存在包含了该失效专利技术的其他核心专利。
- (3)在无偿使用根据《专利法》第 22 条规定“不具有新颖性”而失效的专利时，要避免有可能对破坏该失效专利新颖性的在先专利产生侵权行为的发生。
- (4)在无偿使用因专利申请人在申请公布后撤回或放弃而成为失效的专利时，务必先进行查新，待确认无误后，再予以考虑。

(5)在无偿使用因专利申请人无正当理由逾期不恢复视撤而成为失效的专利时,应谨慎使用,防止出现纠纷。

(6)被国家知识产权局撤销和宣告无效的专利,应谨慎使用,避免产生知识产权纠纷。

4.5 小节

蒽核蓝光材料的专利申请经历了三个时期:第一个时期(1972-1997年)处于技术形成发展期,以 APD/ADN 等 9,10 位蒽核对称技术广泛应用到有机电致变色材料中标志着蒽核蓝光材料步入了第二时期(1998-2012)的技术爆发期。随着大屏幕 OLED 显示器和喷墨打印技术的兴起,蒽核蓝光材料步入了第三个时期(2013-至今)技术再发展期。

从全球主要竞争对手看,出光、LGC 和 SDI 位于蒽核蓝光技术的前三甲。出光的专利布局最多,且具有最多的核心专利,同时已经失效的专利也最多。对于基于芳香环的蒽核氘代可以关注 SDI 的专利,呋喃和/或噻吩的蒽核氘代重点关注 LGC 的专利。

从区域分布角度观察,中国蓝色荧光蒽核的布局量最大,其次为美国、日本和韩国,不过差异并不大。此外,该领域大量布局了国际申请和欧洲申请,技术门槛较高。中国起步较晚,缺少像美日韩一样的能够布局大量的基础专利龙头企业。

以蒽基为蓝光材料的技术演进路线包括单晶蒽到 9,10 位对称修饰,继而进一步演变为 9,10 位的不对称修饰、 β 位的修饰、杂环取代、蒽母核的改性和氘代结构。

对于过期专利,一方面要关注权利要求的保护范围;另一方面要关注比较有特点的取代基团,可以助力于研发人员寻求可用的研发方向。但是过期专利使用中要关注有效性、时效性、先进性,不宜随意使用。

蒽核取代包括 9,10 位对称取代、9,10 位不对称取代和氘代同位素取代三大方向。其中 9,10 位的对称或不对称取代基团能够归类为一元苯环取代、二元芳环取代(萘、二联苯)、三元芳环取代(菲、蒽、蒹等)、四元以上芳环取代(蒽、蒹、荧蒹、螺蒽等)、含 N/O/S/Si 杂原子芳环取代(咪唑、呋喃等)以及不饱和键基团(烯基、炔基等)。

第五章 蓝光 OLED 荧光硼氮化合物掺杂材料

1919 年, Langmuir 通过分析 N_2O 和 CO_2 这两种材料的等电子关系, 首次提出了等电子的理论。1926 年, Stock 首次报道了一例含有 BN/CC 等电子结构的 BN 杂环化合物-硼嗟 ($c\text{-}B_3N_3H_6$), 这一开创性的工作加快了 B-N 键取代 C=C 键的掺杂型芳香烃体系的发展。具有三配位体结构的 B 原子与位于第五主族的 N 原子配位, 可形成类似“供体-受体 (Donor-Acceptor, D-A)”特性的单键结构。基于等电子体理论, 利用 B-N 键取代苯环特定位置的 C=C 键可以形成一系列不同性质的新型硼氮掺杂多环芳烃化合物。B 的空轨道以及 N 的孤对电子可以参与整个 π 共轭骨架的电子离域, 同时 BN 偶极会对分子的 π 电子分布以及分子排列产生影响, 可以促进分子更有序地堆积以提高其载流子传输性能。

目前应用于 OLED 的硼氮化合物可以具有窄半峰宽、高荧光量子产率, 具有高的玻璃化转变温度和分子热稳定性, 以及具有合适的 HOMO 和 LUMO 能级, 作为 OLED 光电器件的蓝色荧光发光层的掺杂材料使用时, 器件的电流效率和外量子效率得到显著提升, 同时发光色纯度和器件寿命也得到了较大的改善。

5.1 硼氮化合物的专利概况

目前蓝光 OLED 荧光硼氮化合物掺杂材料的相关专利全部都是发明专利。图 5.1 展示了相关专利的法律状态, 从图中可以看出, 有效专利占比 37%, 审中专利占比 39%, 相比 OLED 其他技术方向的专利状态分布, 硼氮化合物的审中专利占比较高, 说明蓝光 OLED 荧光硼氮化合物掺杂材料正处于集中开发阶段, 研发投入较多, 是 OLED 产业发展的热点技术方向, 也是 OLED 产业参与者的重点专利布局技术方向。从图 5.1 的数据还可以看出, 硼氮化合物专利申请 PCT 相关的占比比较高, 说明各参与者对海外市场的布局热情非常高, 未来整个国际市场的竞争也会比较激烈。

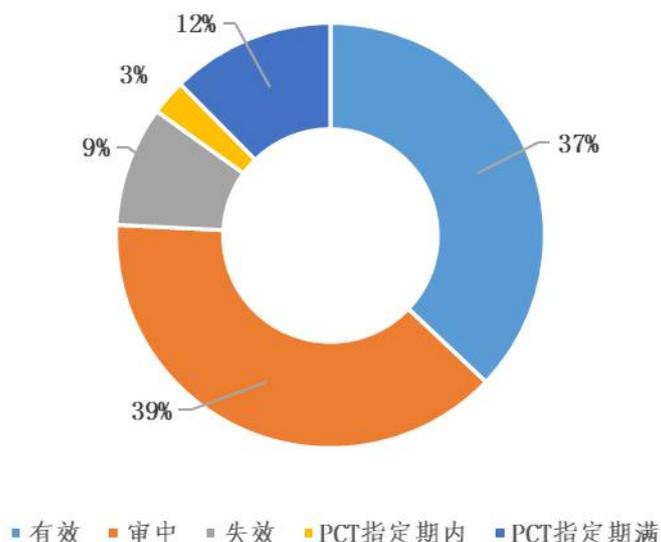


图 5.1 硼氮化合物掺杂材料相关专利的法律状态

目前蓝光 OLED 荧光硼氮化合物掺杂材料的专利申请主要集中在六个申请人，根据申请量由多到少依次是 LG、関西法人、JNC、SFC、SK 和出光，各申请人专利申请量的分布情况如图 5.2 所示。由图中各申请人专利法律状态的数据可知，LG 现存有效专利的数量最多，说明 LG 目前的专利布局有效率最高；関西法人的审中专利数量最多，说明近年来関西法人的技术开发投入最多；JNC、SFC、SK 的审中专利数量占比也都超过本公司专利数量的半数以上，说明主要权利人都非常重视硼氮化合物掺杂材料的技术开发，都投入了较多的研发资源，未来各申请人之间的竞争也会比较激烈。

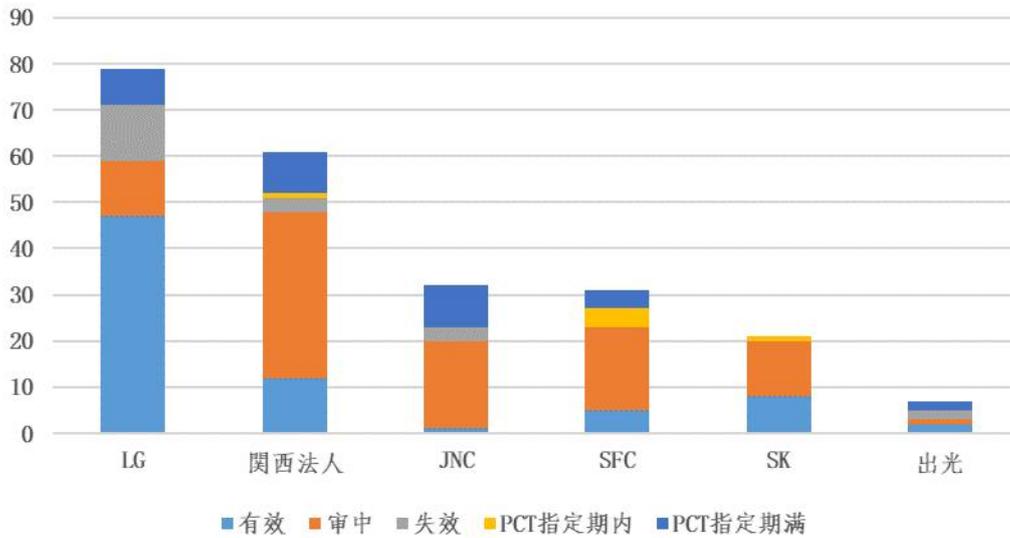


图 5.2 硼氮化合物掺杂材料重点专利申请人的分布

各重要申请人的硼氮化合物相关专利在五大局的分布情况如图 5.3 所示，根据图示数据看，LG 在美国、中国、韩国和日本的布局偏多；関西法人在日本本土的布局最多，其次分别是韩国、中国和美国；JNC 的布局主要是日本和韩国；SFC 在韩国的布局最多，其次分别是中国和美国；SK 的布局主要是中国和美国，出光在五大专利局的布局较为均匀；各重点申请人在欧洲专利局的布局都较少。

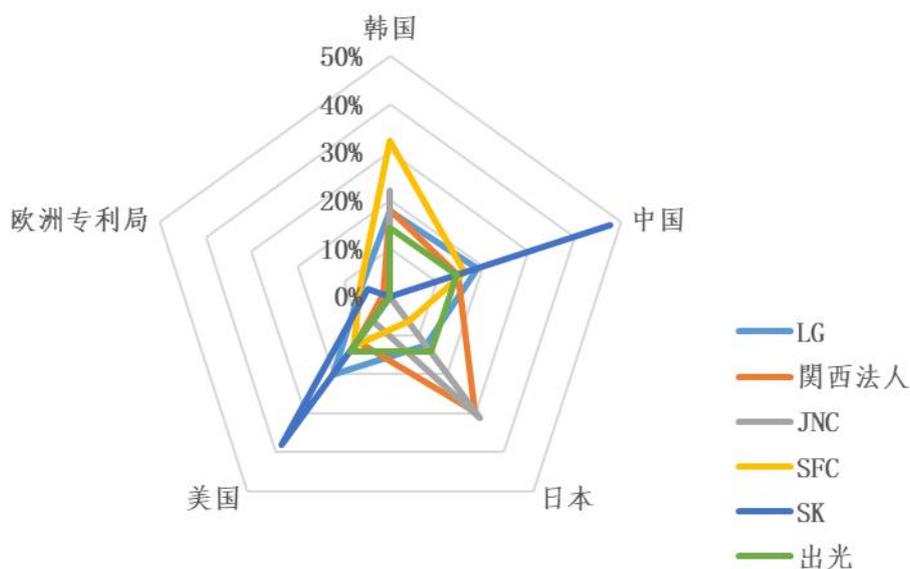


图 5.3 重点专利申请人在五大局的专利布局情况

5.2 技术演进

5.2.1 结构类型及主要技术路线

一、 硼氮化合物结构类型及分布

在芳香稠环化合物中使用 B-N 单键替代 C=C 双键是丰富和创新有机材料的有效策略，这类新化合物在性质上与其全碳的等电子体有一定的相似性，但由于分子内偶极的存在，使得原本等价的碳原子不再“化学等价”，由此表现出独特的物理化学性能。目前掺杂到蓝色 OLED 荧光主体材料中的硼氮化合物掺杂材料的典型结构图 5.4 和图 5.5 所示。图 5.4 所示的是硼氮化合物典型结构的通式，其中 Y¹ 为硼，X¹ 和 X² 为氮或其他杂原子，A 环、B 环和 C 环独立地为可以被取代的芳基环或可以被取代的杂芳基环。按照 B 环和 C 环的不同构成将典型结构分为三类，具体如图 5.5 所示。当 B 环和 C 环的位置都是六元环时，称为六六元结构，如图 5.5(a)所示；当 B 环和 C 的环位置一个是五元环，另外一个为六元环时，称为五六元结构，如图 5.5(b)所示；当 B 环和 C 环的位置都是五元环时，称为五五元结构，如图 5.5(c)所示。A 环是任选取代的芳环或任选取代的杂芳基环。

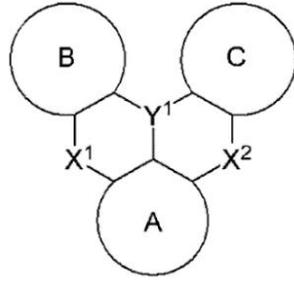


图 5.4 硼氮化合物的典型结构通式

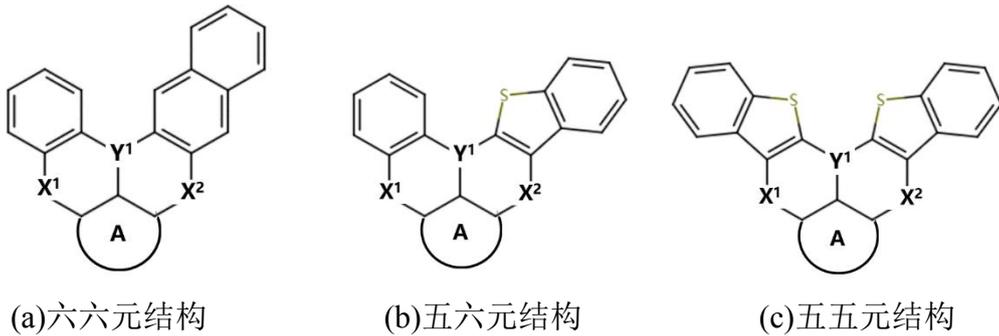


图 5.5 硼氮化合物的三种典型结构

同时，也有些非典型结构的硼氮化合物用作蓝色 OLED 荧光掺杂材料，用于改善蓝色荧光材料的电学性能。非典型结构如图 5.6 所示，包括同环 NBN 结构，如图 5.6(a)所示；同环 BN 结构，如图 5.6(b)所示；Y¹ 为氮且 X¹/X² 为硼的 BNB 结构，如图 5.6(c)所示。



图 5.6 硼氮化合物的非典型结构

六六元结构、五六元结构、五五元结构和非典型结构等四种硼氮化合物专利申请量分布情况如图 5.7 所示。由图中数据可知，六六元结构的占比最高，约为 35%；其次是非典型结构，占比约 30%；占比第三的是五六元结构，约 12%；占比最少的是五五元结构，仅 5%。

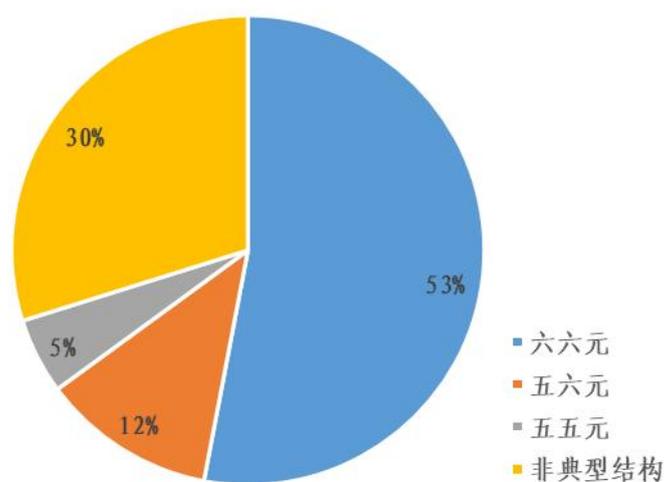


图 5.7 不同结构硼氮化合物专利申请量分布情况

六六元结构、五六元结构、五五元结构和非典型结构等四种硼氮化合物专利的申请趋势如图 5.8 所示。从图中可以看出，最早出现的硼氮化合物是非典型结构，但是非典型结构的专利申请量一直不稳定，近些年的申请量明显低于典型结构的申请量；典型结构中六六元的专利申请出现最早，且申请量最多；典型结构中五六元和五五元的专利申请出现时间比较相近。

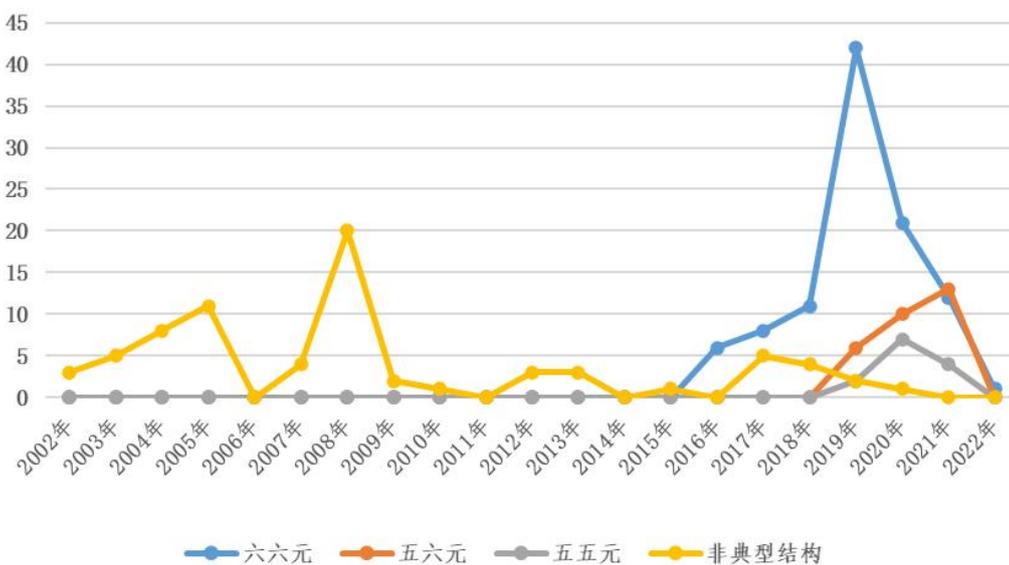


图 5.8 四种结构硼氮化合物专利的申请趋势

二、 硼氮化合物主要技术路线

硼氮化合物主要技术路线的演进过程如图 5.9 所示。从图中各结构出现的时间看，非典型结构相关技术出现最早，基本在 2002 年就有同环 NBN 结构出现，2016 年出现六六元结构，2019 年同时出现五六元结构和五五元结构。

从非典型结构硼氮化合物的技术演进过程看，最早出现的是同环 NBN 结构，之后出现同环 BN 结构，最晚出现的是 NBN 结构。目前同环 NBN 结构的专利申请量最多，但是近几年基本没有申请；同环 BN 结构的申请量虽然较同环 NBN 结构少，但是近几年一直有相关专利的申请；NBN 结构的专利申请集中在 2017 年，申请人主要为関西法人。

从六六元结构硼氮化合物的技术演进过程看，单环芳烃、多环芳烃、稠环芳烃及杂环芳烃作为侧链最开始出现的时间是比较相近的，随着技术方向的不断发展，各种苯系芳烃不断出现新的侧链结构。

从五六元结构硼氮化合物的技术演进过程看，其中的六元侧链结构种类基本与六六元中的一致，五元侧链结构以杂环芳烃为主。

从五五元结构硼氮化合物的技术演进过程看，最早出现的五五元结构是对称结构，较典型的是对称硫茛结构；之后有出现了非对称结构，较典型的是“2,3-苯并咪喃+咪喃”结构和“硫茛+咪喃”结构。

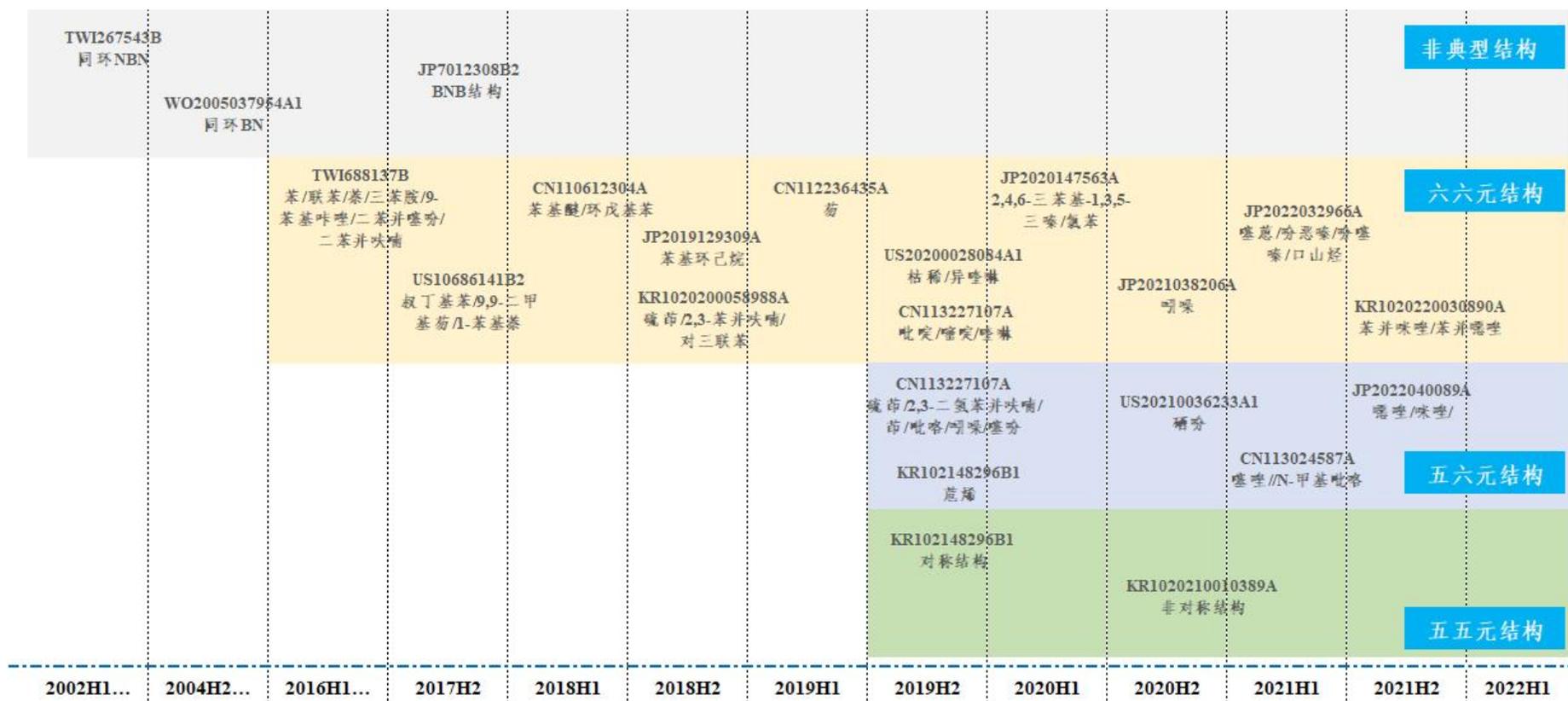


图 5.9 硼氮化合物主要技术演进图

5.2.2 六六元结构

六六元结构硼氮化合物是指典型结构 B 环和 C 环的位置都是六元环的结构,是最早出现的专利申请的典型结构,也是专利申请量最多的典型结构。单环芳烃、多环芳烃、稠环芳烃及杂环芳烃都曾出现在六六元结构中,六六元结构硼氮化合物是研发活跃度最高的技术方向。

重点申请人在六六元结构硼氮化合物的专利申请量分布情况如图 5.10 所示。从图中数据可知, 関西法人的专利申请数量最多, 且明显高于其他申请人, 是在六六元结构布局最多的申请人; 申请量排名第二到第五的依次是 JNC、LG、SFC 和 SK, JNC 和 SK 都与関西法人共同申请过六六元结构的硼氮化合物专利; 出光的六六元结构硼氮化合物的专利申请量明显低于其他申请人, 在六六结构上的专利布局较少。

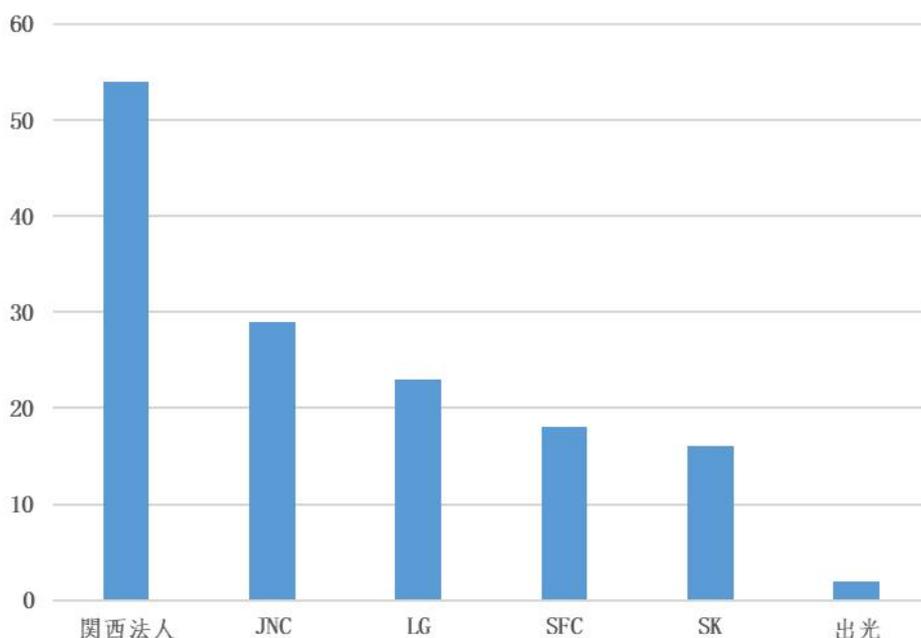


图 5.10 重要申请人六六元结构硼氮化合物专利的申请量

六六元结构硼氮化合物专利的法律状态如图 5.11 所示。从图中数据可知, 六六元结构专利处于审中的占比最高, 约 59%, 远高于其他法律状态的专利, 预测未来一段时间内审中专利的授权情况将影响各申请人的专利布局成果。

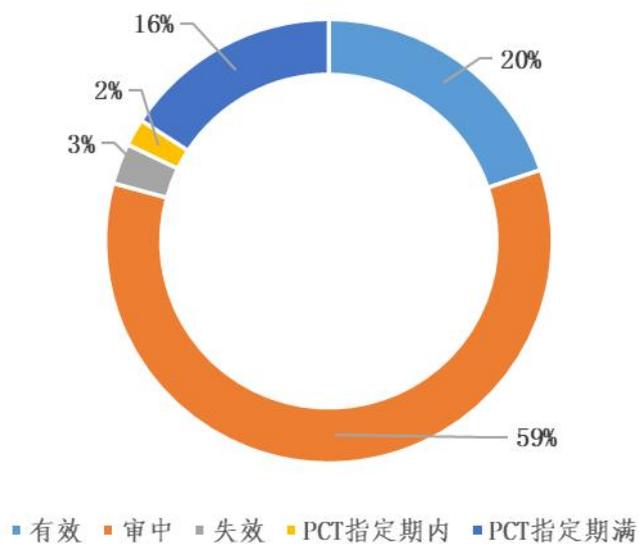


图 5.11 六六元结构硼氮化合物专利的法律状态

六六元结构硼氮化合物中出现了 48 种侧链结构，不同侧链出现的频率如图 5.12 所示，其中，出现频率最高的前 3 种侧链结构分别是苯、联苯和三苯胺。六六元结构硼氮化合物出现频率最高的前 20 种侧链的具体结构如图 5.14 所示。



图 5.12 六元结构硼氮化合物中不同侧链出现的频率

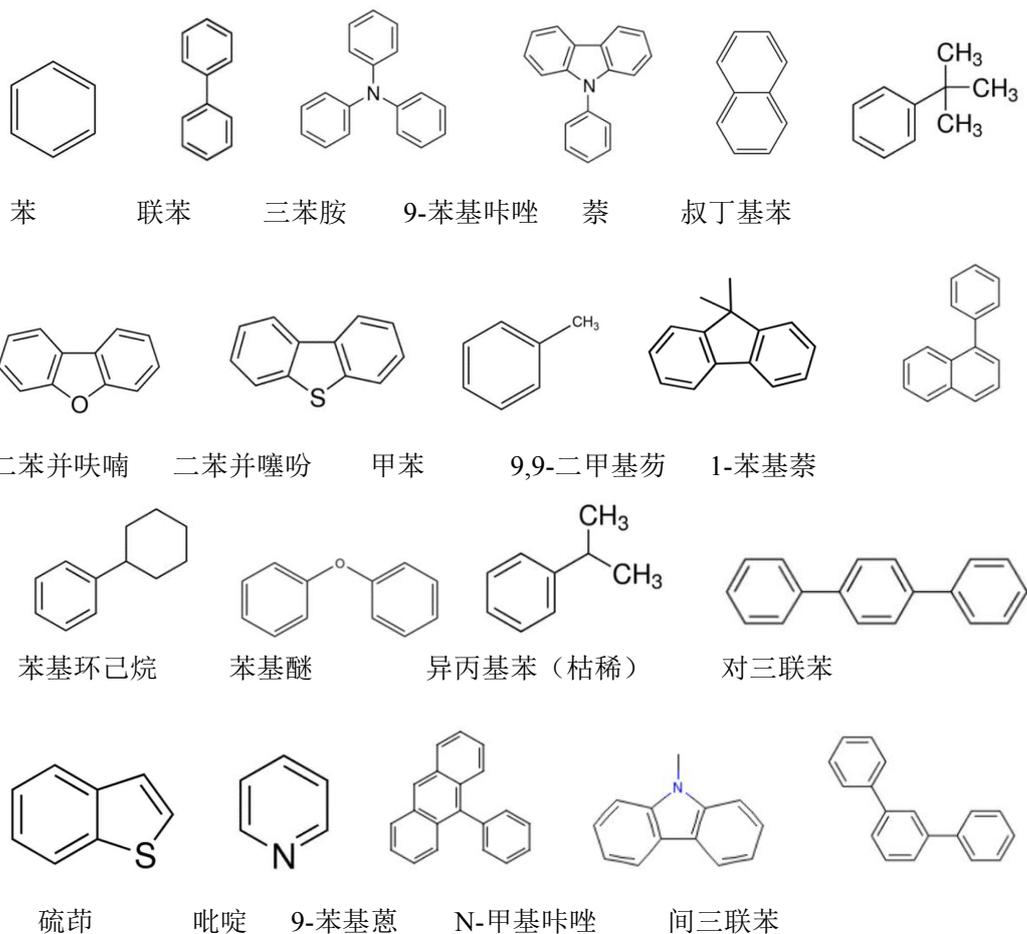


图 5.13 六六元结构硼氮化合物中出现频率最高的前 20 种侧链结构

将六六元结构中出现的 48 种侧链结构按照单环芳烃、多环芳烃、稠环芳烃及杂环芳烃分类统计，具体数据如表 5.1 所示。由表中数据可知，杂环芳烃的专利申请量和侧链种类都最多；单环芳烃的专利申请量较多，但是侧链种类比较集中；稠环芳烃和多环芳烃的专利申请量和侧链种类数量比较相近。杂环芳烃侧链中，含 N 杂环芳烃的专利申请量最多，侧链结构种类也最丰富，是六六元结构中最受关注的侧链结构方向。

典型的结构例如：

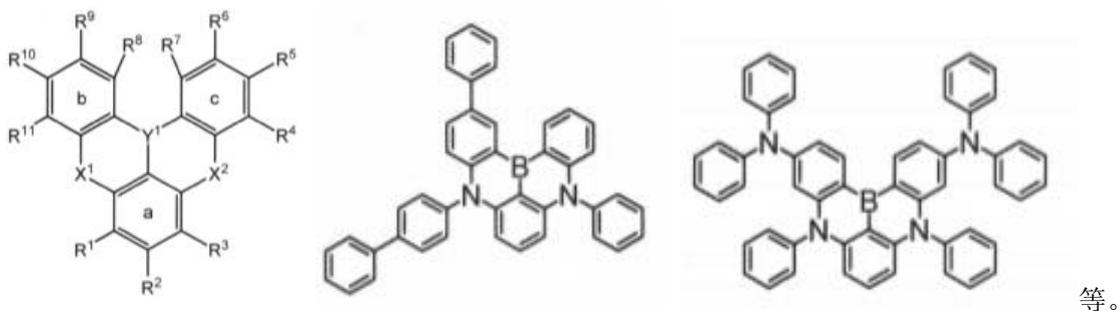


表 5.1 六六元结构硼氮化合物侧链结构分类统计

类别		专利申请量	侧链种类数量
单环芳烃		167	4
多环芳烃		112	7
稠环芳烃		119	10
杂环芳烃	含 N 杂环芳烃	153	9
	含 O 杂环芳烃	56	5
	含 S 杂环芳烃	35	2
	含 N/O/S 双杂环芳烃	21	8
	其他杂环芳烃	4	3

5.2.3 五六元结构

五六元结构硼氮化合物是指典型结构中 B 环和 C 环的位置一个是五元环, 另外一个为六元环的结构。五六元结构硼氮化合物的专利申请最早出现在 2019 年, 比六六元晚, 且申请量也少。

重点申请人在五六元结构硼氮化合物的专利申请量分布情况如图 5.14 所示。从图中的数据可知, SFC 的专利申请数量最多, 其次是関西法人, 排名第三到第五的分别是 JNC、LG 和 SK。在五六元结构的专利中, 也出现了 JNC 和 SK 分别与関西法人共同申请的情况。

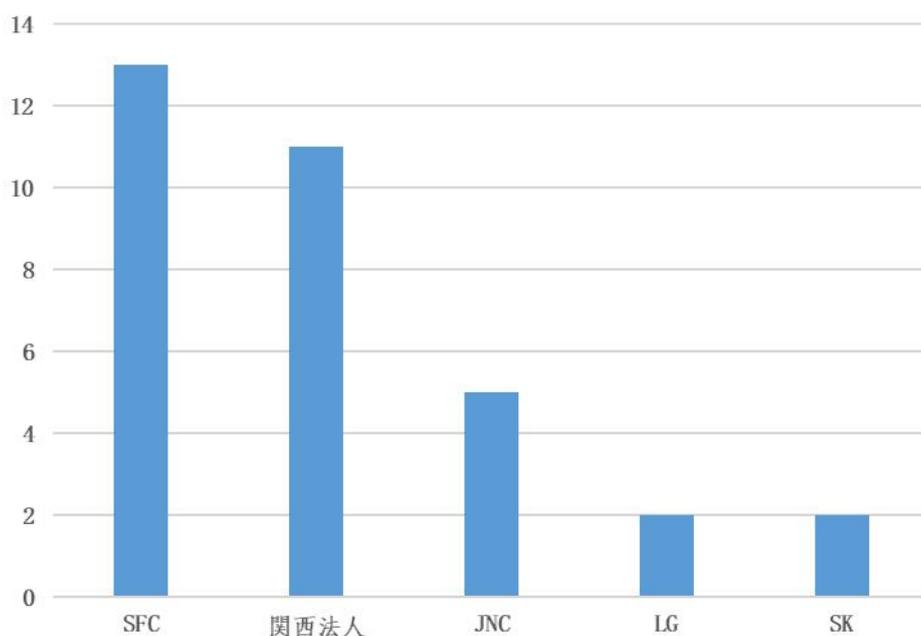


图 5.14 重要申请人五六元结构硼氮化合物专利的申请量

五六元结构硼氮化合物专利的法律状态如图 5.15 所示。从图中数据可知，五六元结构的专利处于审中的最多，占比约 69%，远高于其他法律状态的专利，目前五六元结构没有失效专利，说明五六元结构硼氮化合物的研发刚刚起步，还在初步探索阶段，专利布局不明朗，没有形成稳定的竞争格局，是未来研发的重点技术方向。

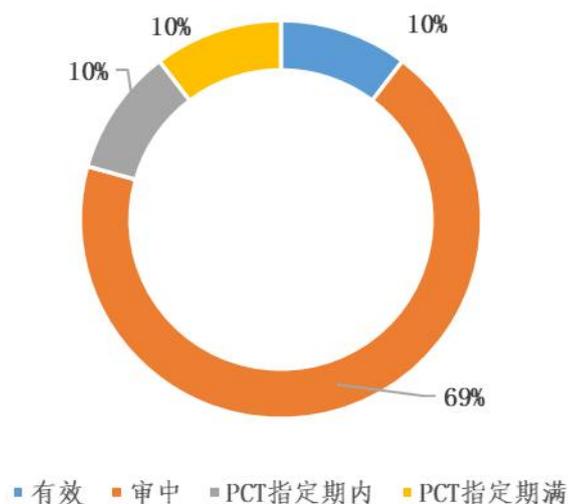


图 5.15 五六元结构硼氮化合物专利的法律状态

五六元结构硼氮化合物中出现 16 种五元侧链结构和 35 种六元侧链结构。不同五元侧链结构出现的频率如图 5.16 所示，其中，硫茛、2,3-苯并呋喃和吡咯的出现频率最高，分列第一、第二、第三位。不同六元侧链结构出现的频率如图 5.17 所示，其中，排名前三位的与六六元结构中的六元侧链不完全相同，分别是苯、三苯胺和 9-苯基咪唑。16 种五元侧链结构的具体结构如图 5.18 所示。

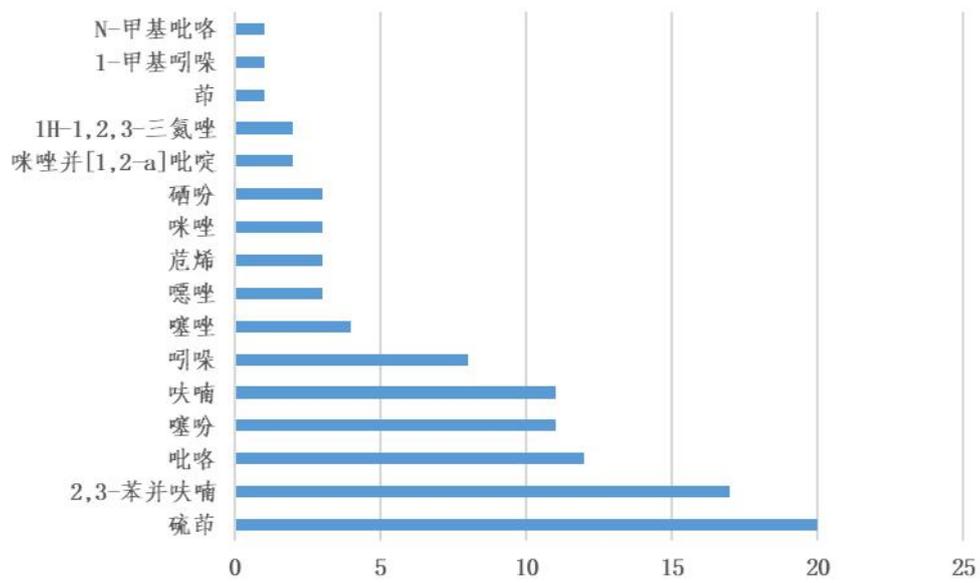


图 5.16 五六元结构硼氮化合物中出现五元侧链结构的频率

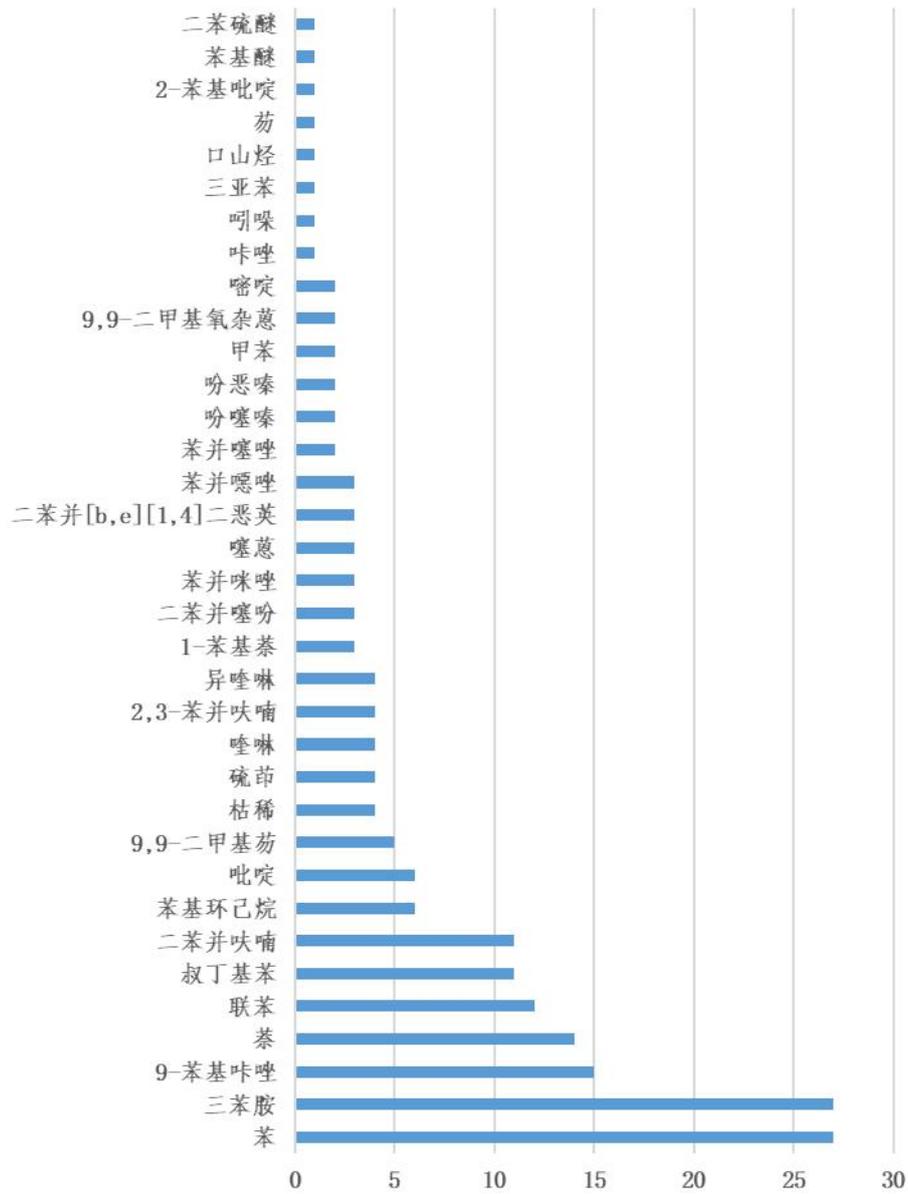
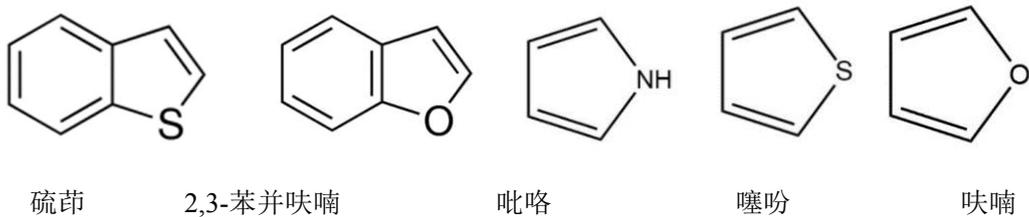


图 5.17 五六元结构硼氮化合物中出现六元侧链结构的频率



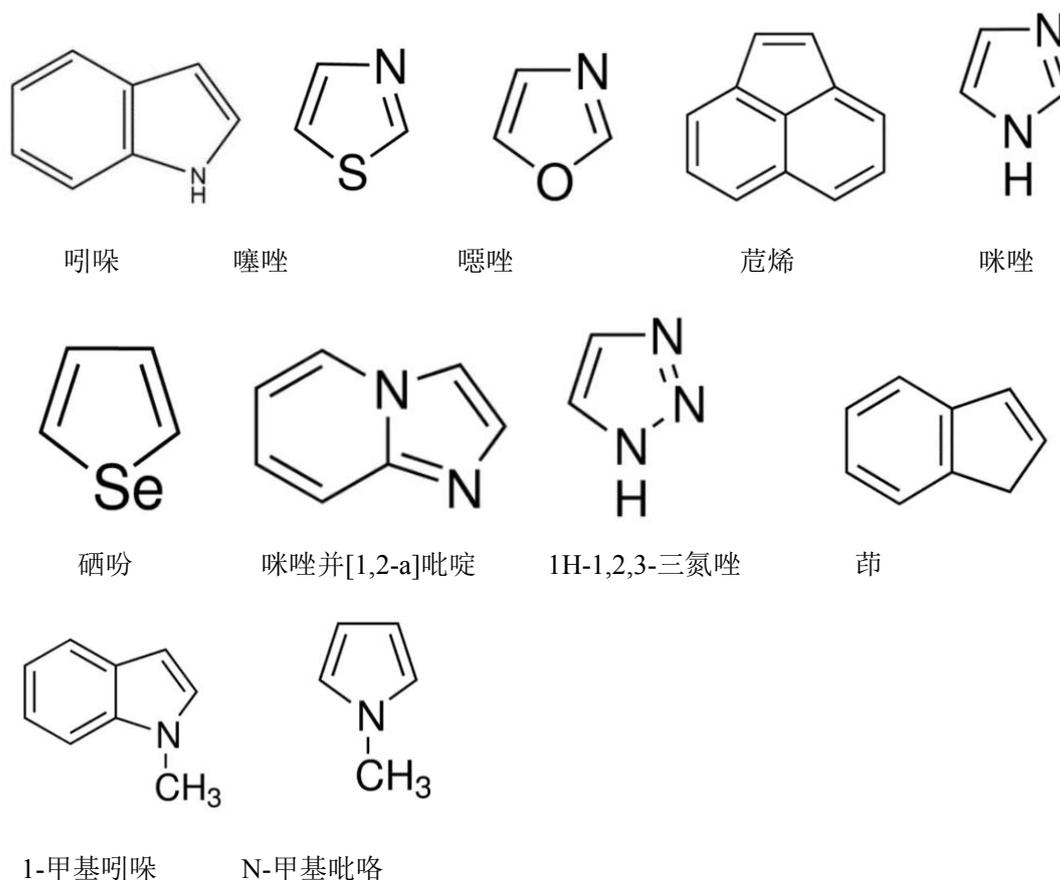
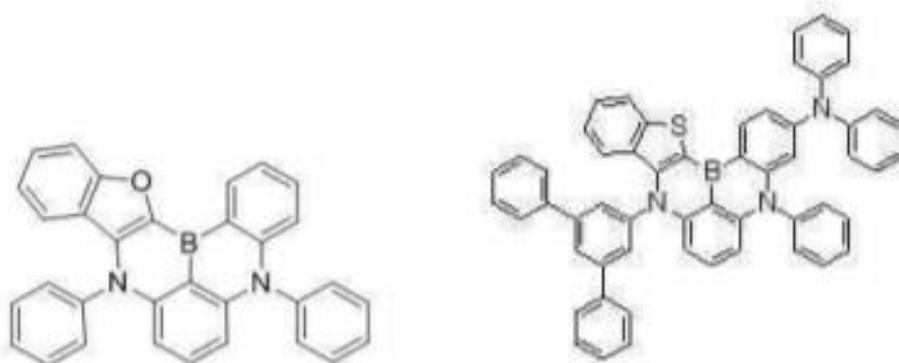


图 5.18 五六元结构硼氮化合物中五元侧链结构

五六元结构硼氮化合物中出现的 16 种五元侧链全部都是杂环芳烃，按照杂元素的种类对侧链进行分类统计，具体数据如表 5.2 所示。从表中数据可以看出，五六元结构硼氮化合物五元侧链中出现的含 S 杂环芳烃专利申请量最多，与六六结构不同，六六元结构杂环芳烃中是含 N 杂环芳烃的专利申请量最多。

典型的结构例如：



等。

表 5.2 五六元结构硼氮化合物中五元侧链结构分类统计

类别	专利申请量	侧链种类数量
含 N 杂环芳烃	22	4
含 O 杂环芳烃	28	2
含 S 杂环芳烃	31	2
含 N/O/S 双杂环芳烃	14	5
其他杂环芳烃	7	3

5.2.4 五五元结构

五五元结构硼氮化合物是指典型结构中 B 环和 C 环的位置都是五元环。五五元结构基本都是与六六元或者五六元结构同时出现在专利申请中的，且对称结构和非对称结构涉及到的侧链结构也比较集中，说明五五元结构还没有成为硼氮化合物的重点技术方向，未来发展空间比较大。

重点申请人在五五元结构硼氮化合物的专利申请量分布情况如图 5.19 所示。从图中的数据可知，SFC 的专利申请数量最多，之后依次是関西法人、JNC 和 LG。SFC 的五六元结构硼氮化合物的专利申请量也最多，且都是唯一的权利人，说明 SFC 在五元侧链的开发和应用积累了比较多的经验。

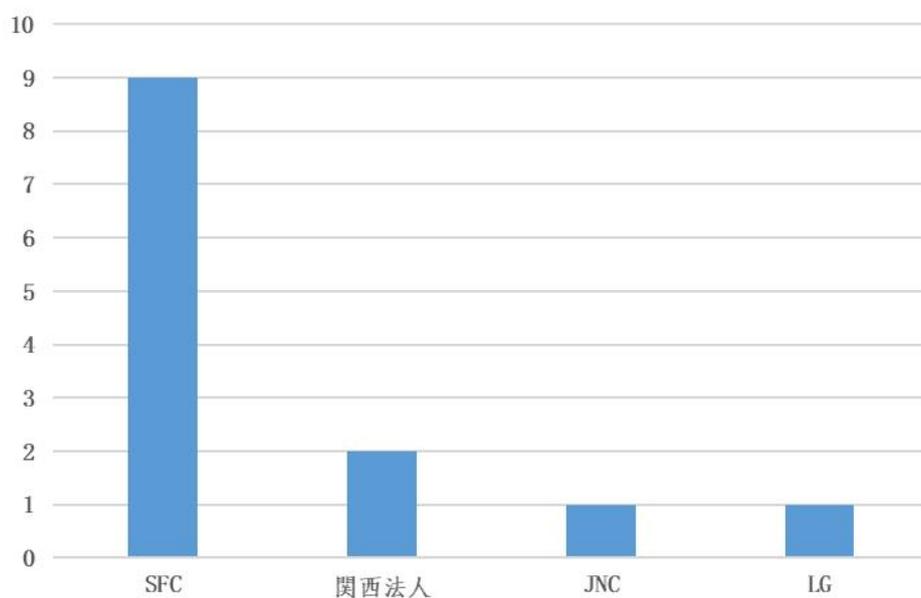


图 5.19 重要申请人五五元结构硼氮化合物专利的申请量

五五元结构硼氮化合物专利的法律状态如图 5.20 所示。从图中数据可知，五五元结构相关的专利量较少，且绝大部分是审中，说明五五元结构类型的研究成果的专利转化较少，未来的专利局部存在多种可能性，是可以重点关注的技术方向。

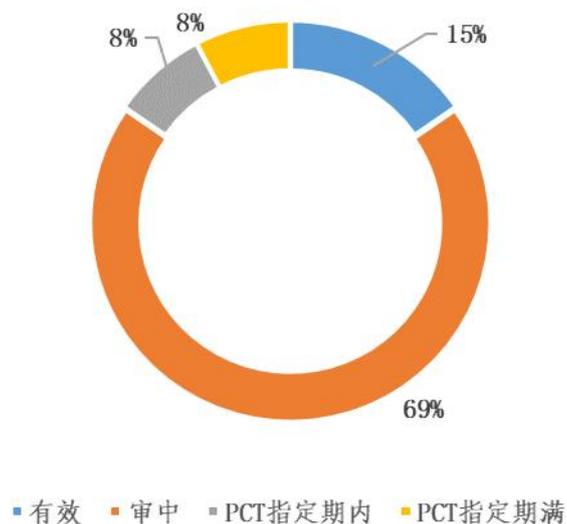


图 5.20 五五元结构硼氮化合物专利的法律状态

五五元结构硼氮化合物中出现 17 组侧链结构组合，不同侧链结构组合出现的频率如图 5.21 所示。从图中数据可以看出，对称结构侧链组合一共有 8 种，非对称结构侧链组合一共有 9 种；对称结构侧链组合和非对称结构侧链组合的专利申请量都是 18 个。对称结构比非对称结构的专利申请出现略早，但是整体出现都比较晚，目前相关专利申请量和侧链种类都比较少，只是零星专利申请，还没有开始专利布局。

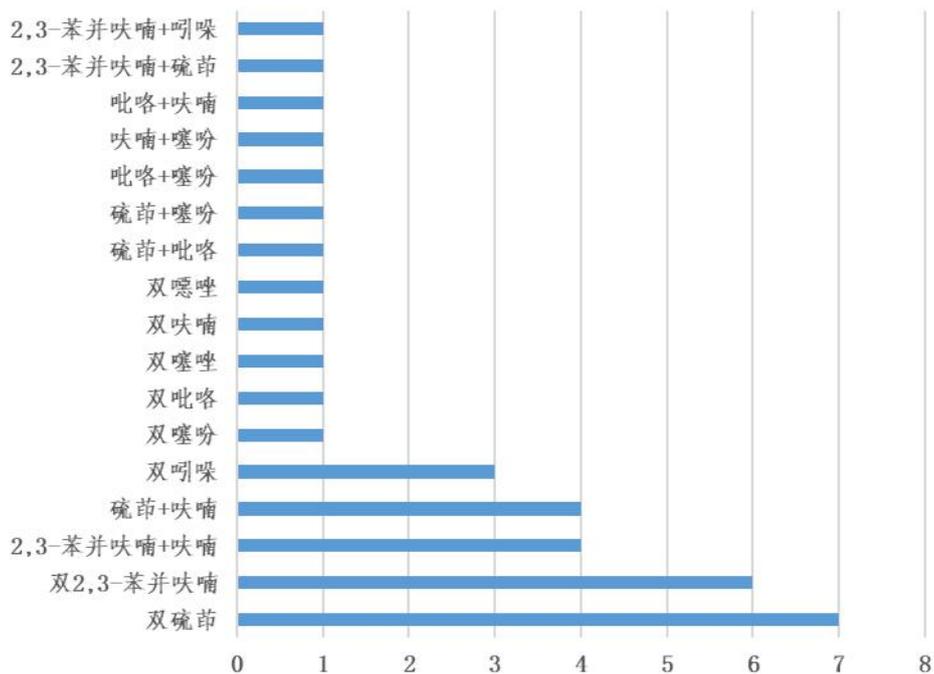
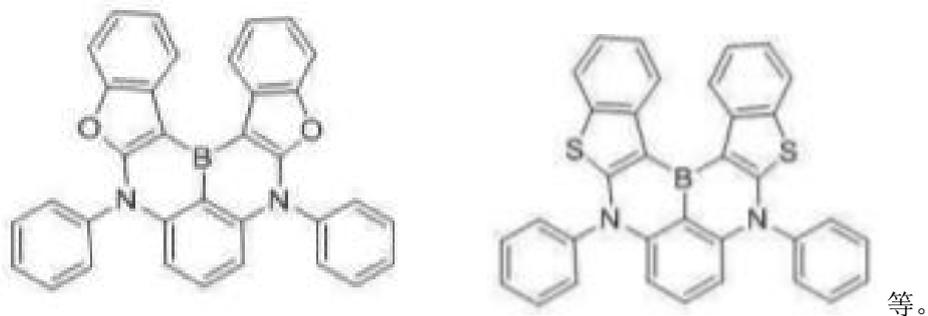


图 5.21 五元环结构中出现不同侧链结构组合的频率

典型的结构例如：



5.2.5 非典型结构

非典型结构硼氮化合物包括同环 NBN 结构、同环 BN 结构和 BNB 结构，非典型结构是最早出现专利申请的技术方向，但是专利申请量一直不太稳定，尤其是近几年，专利申请量比较少。

重要申请人非典型结构硼氮化合物的专利申请量情况如图 5.22 所示。由图中数据可知，LG 的非典型结构专利申请量最多，比其他申请人合计量的 2 倍还多，说明 LG 在非典型结构的技术方向上有比较多的积累。

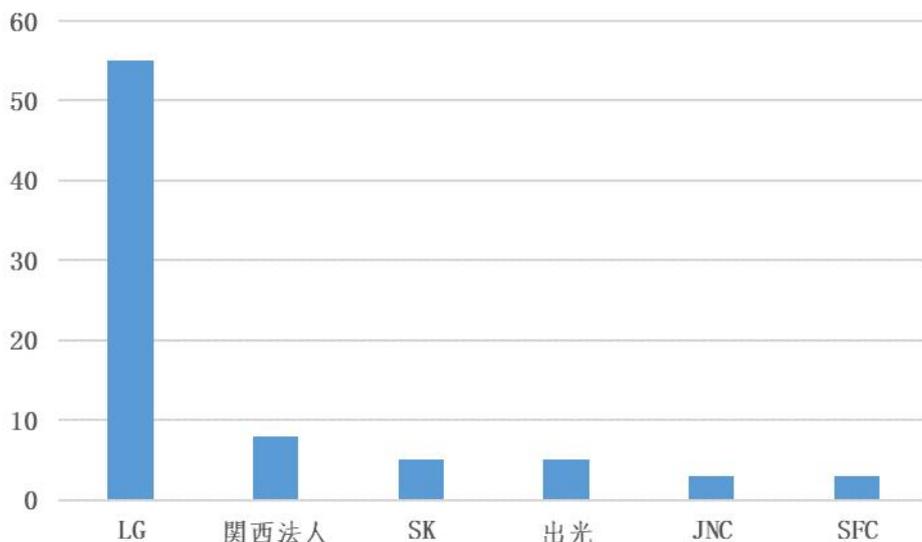


图 5.22 重要申请人非典型结构硼氮化合物专利的申请量

非典型结构硼氮化合物专利的法律状态如图 5.23 所示。由图中数据可知，非典型结构的有效专利占比最高，约 46%；其次是失效专利，占比约 14%，是各技术方向中失效专利占比最高的。

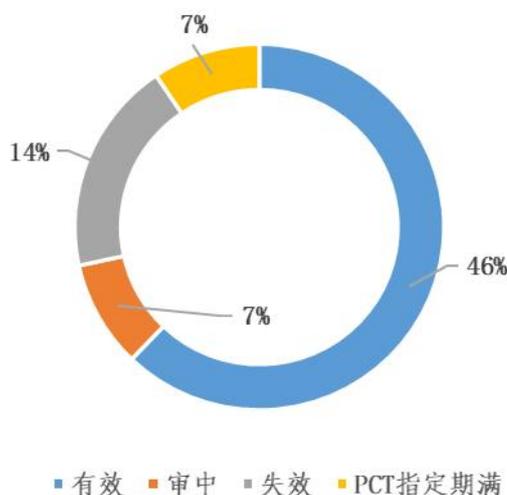


图 5.23 非典型结构硼氮化合物专利的法律状态

非典型结构硼氮化合物三种结构专利申请量的占比情况如图 5.24 所示。由图中数据可知，同环 NBN 结构的专利申请量占比最高，约 76%；其次是同环 BN 结构，占比约 18%；最少的是 BNB 结构，占比约 7%。同环 NBN 结构不仅申请量最多，相关专利申请出现时间也最早，2002 年就出现同环 NBN 结构相关专利申请；2004 年出现同环 BN 结构相关专利申请；2017 年出现 BNB 结构相关专利申请。

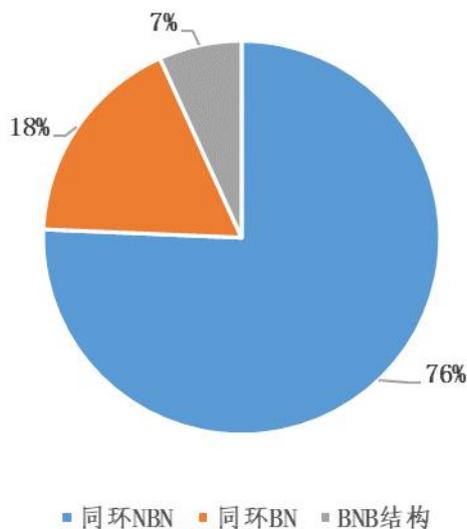


图 5.24 非典型结构硼氮化合物的不同结构专利申请量占比情况

5.3 重点申请人情况

目前蓝光 OLED 荧光硼氮化合物掺杂材料的专利申请主要集中在六个申请人，根据申请量由多到少依次是 LG、関西法人、JNC、SFC、SK 和出光，不同申请人在硼氮化合物不同结构上的着力程度也不相同，具体如图 5.25 所示。由图中数据可知，LG 的专利申请主要集中在非典型结构和六六元结构，其中约 68%是非典型结构，约 28%是六六元结构；関西法人的专利申请主要集中在六六元结构、五六元结构和非典型结构，其中约 71%是六六元结构，约 13%是五六元结构，约 12%是非典型结构；JNC 的专利申请主要集中在六六元结构和五六元结构，其中约 76%是六六元结构，约 13%为五六元结构；SFC 的专利申请主要集中在六六元结构、五六元结构和五五元结构，其中约 42%是六六元结构，约 30%是五六元结构，约 21%是五五元结构；SK 的专利申请主要集中在六六元结构和非典型结构，其中约 70%是六六元结构，约 22%是非典型结构；出光的专利申请主要集中在非典型结构和六六元结构，其中约 71%是非典型结构，约 29%是六六元结构。

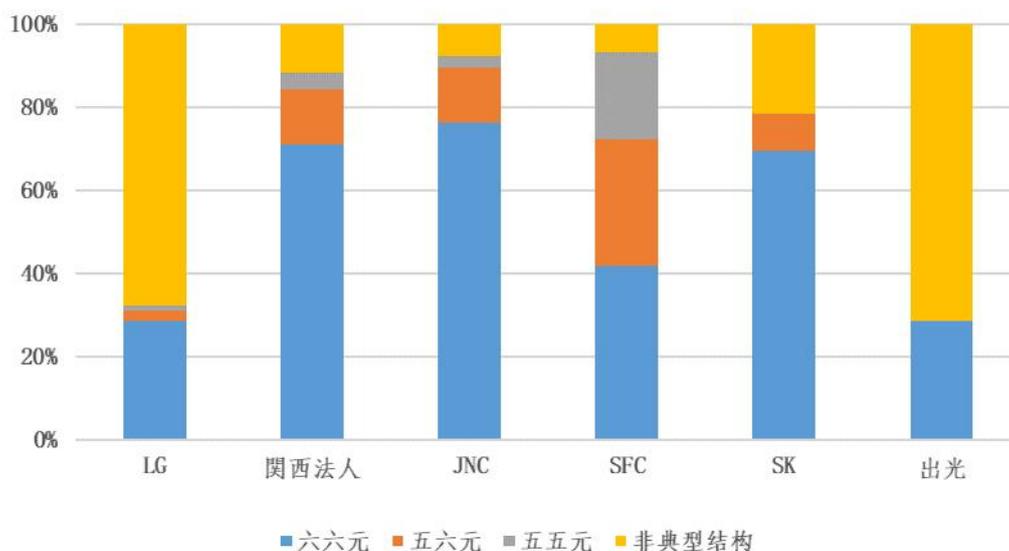


图 5.25 重要申请人的不同结构硼氮化合物专利申请量占比

从图 5.2 各重要申请人专利申请量的数据看，LG、関西法人、JNC、SFC 的合计数量占到总数量的 80%，其中関西法人不是企业，且很多专利是与其他申请人共同申请的。从硼氮化合物技术演进的分析及图 5.25 的数据可以看出，LG 是硼氮化合物专利申请量最多的申请人，且重点申请专利的技术方向是非典型结构；JNC 是主要的六六元结构的申请人；SFC 则是在五六元结构和五五元结构方向上经验最丰富。所以重点申请人分析选择 LG、JNC 和 SFC。

5.3.1 LG

LG 是重点申请人中，硼氮化合物申请量最多的，也是最早开始进行蓝光 OLED 荧光硼氮化合物掺杂材料专利申请的。LG 申请的硼氮化合物专利在六六元结构、五六元结构、五五元结构和非典型结构的分布情况如图 5.26 所示。由图中数据可知，LG 硼氮化合物中申请量最多的是非典型结构，占比约 68%；其次是六六元结构，占比约 28%；第三是五六元结构，占比约 3%；最少的是五五元结构，占比约 1%。说明 LG 在非典型结构上有比较多的专利积累。

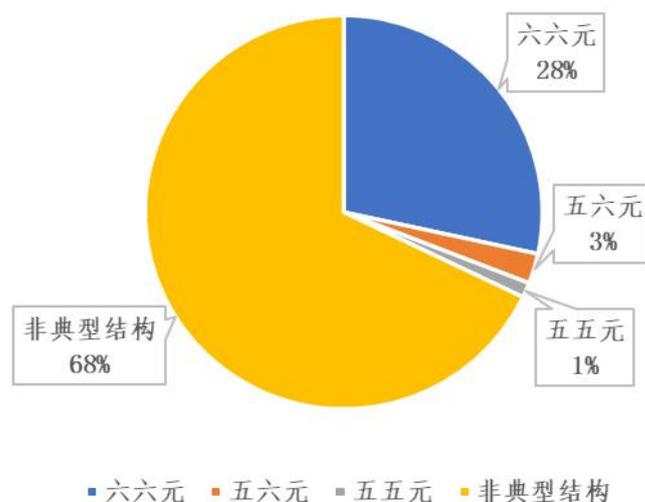


图 5.26 LG 四种结构硼氮化合物专利申请量的分布情况

LG 申请的硼氮化合物专利的法律状态如图 5.27 所示。由图中数据可知，LG 硼氮化合物的有效专利占比最高，约 59%；其次是审中专利和失效专利，各约 15%。说明 LG 硼氮化合物专利布局具有一定稳定性。

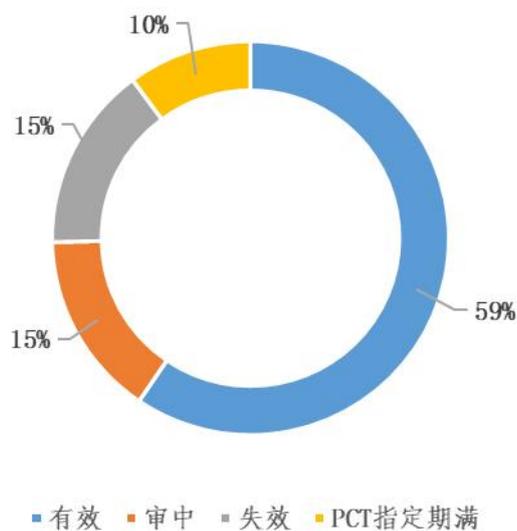


图 5.27 LG 硼氮化合物专利的法律状态

LG 硼氮化合物专利中申请量占比最高的非典型结构专利申请开始于 2002 年，最开始申请的是同环 NBN 结构，后来又申请了同环 BN 结构相关的专利。同环 NBN 结构和同环 BN 结构专利申请量在各年度的分布如图 5.28 所示。由图中数据可知，LG 硼氮化合物非典型结构的年度申请量不是很稳定，近十年的申请量都比较少，有可能已经在逐步退出该技术方向的研究。

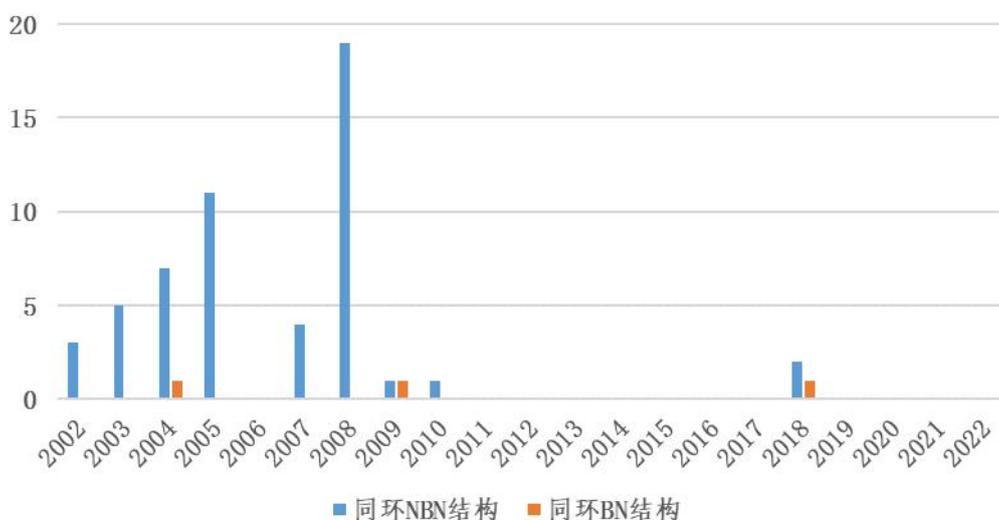


图 5.28 LG 硼氮化合物非典型结构的年度申请量分布情况

LG 硼氮化合物专利申请量中，六六元结构占比约 28%，共出现 17 种六元侧链，具体各六元侧链结构出现的频率如图 5.29 所示。由图中数据可知，出现频率最高的三种六元侧链结构分别是苯、叔丁基苯和联苯。

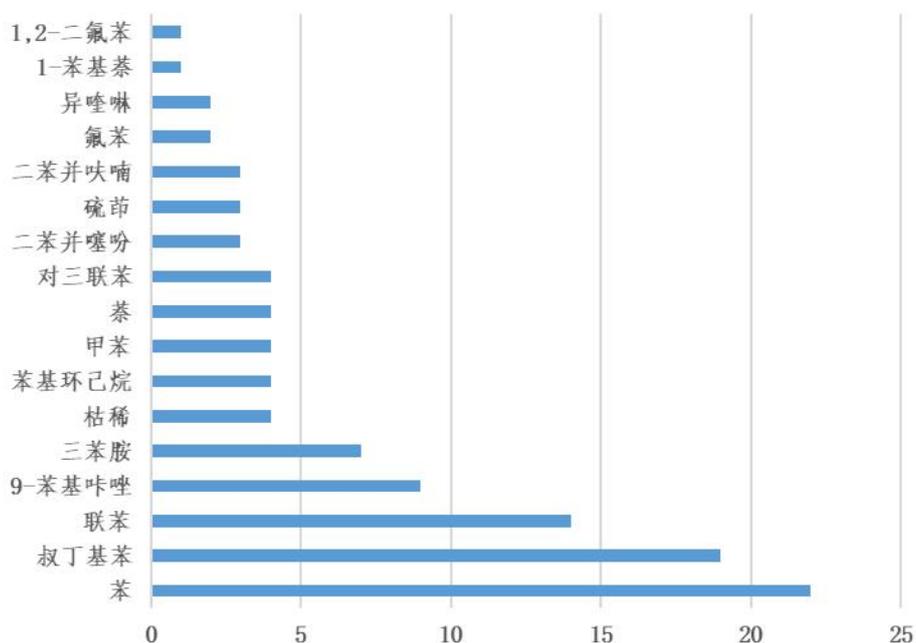


图 5.29 LG 硼氮化合物专利六六元结构中六元侧链出现的频率

将 LG 六六元结构硼氮化合物专利中出现的 17 种六元侧链按照单环芳烃、多环芳烃、稠环芳烃及杂环芳烃分类统计，具体数据如表 5.3 所示。由表中数据可知，单环芳烃的专利申请量最多，杂环芳烃的侧链种类最多。

表 5.3 LG 六六元结构硼氮化合物侧链结构分类统计

类别		专利申请量	侧链种类数量
单环芳烃		49	4
多环芳烃		22	3
稠环芳烃		5	2
杂环芳烃	含 N 杂环芳烃	18	3
	含 O 杂环芳烃	3	1
	含 S 杂环芳烃	6	2
	其他杂环芳烃	3	2

LG 硼氮化合物的五六元结构专利和五五元结构专利的申请量比较少。其中，五六元结构中出现的五元侧链一共有 4 种分别是噻吩、硫茛、呋喃和 2,3-苯并呋喃；五五元结构中出现的五五元侧链组合只有双硫茛结构。

5.3.2 JNC

JNC 申请的硼氮化合物专利在六六元结构、五六元结构、五五元结构和非典型结构的分布情况如图 5.30 所示。由图中数据可知，JNC 硼氮化合物中申请量最多的是六六元结构，占比约 76%；其次是五六元结构，占比约 13%；第三是非典型结构，占比约 8%；最少的是五五元结构，占比约 3%。JNC 的六六元结构硼氮化合物的专利申请量仅比闾西法人低，比 LG 和 SFC 都高，说明 JNC 在六六元结构的研发投入比较多。

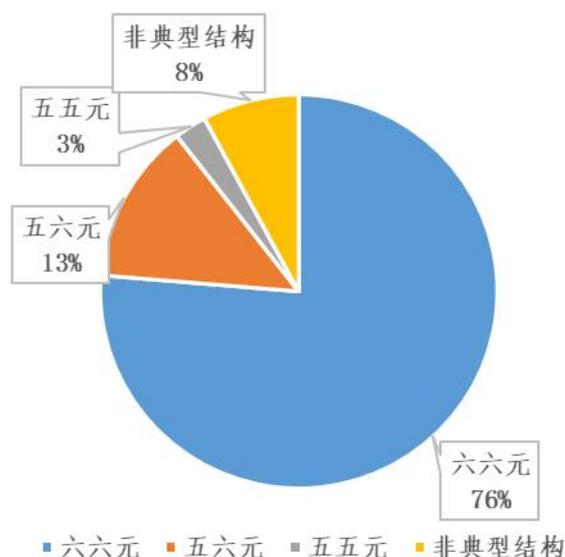


图 5.30 JNC 四种结构硼氮化合物专利申请量的分布情况

JNC 申请的硼氮化合物专利的法律状态如图 5.31 所示。由图中数据可知，JNC 硼氮化合物的审中专利占比最高，约 59%；有效专利和失效专利都低于 10%。说明 JNC 硼氮化合物专利布局还不稳定，正是在持续布局过程中，研发投入比较多。

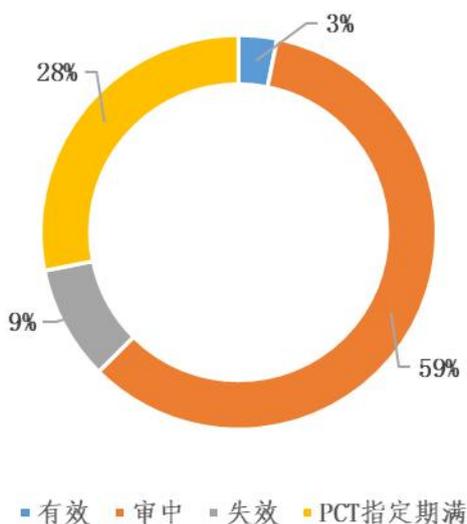


图 5.31 JNC 硼氮化合物专利的法律状态

JNC 硼氮化合物专利中，六六元结构的申请量占比最高，共出现 29 种六元侧链，具体各六元侧链结构出现的频率如图 5.32 所示。由图中数据可知，出现频率最高的三种六元侧链结构分别是苯、联苯和三苯胺。

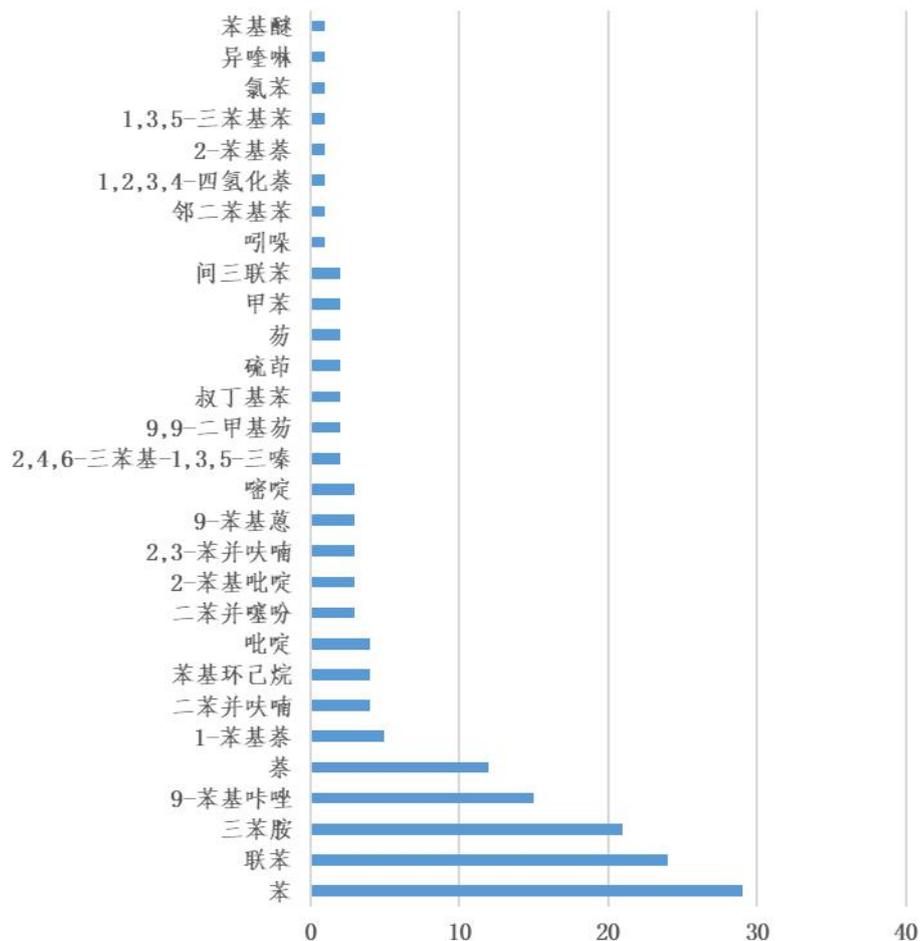


图 5.32 JNC 硼氮化合物专利六六元结构中六元侧链出现的频率

将 JNC 六六元结构硼氮化合物专利中出现的 29 种六元侧链按照单环芳烃、多环芳烃、稠环芳烃及杂环芳烃分类统计，具体数据如表 5.4 所示。由表中数据可知，杂环芳烃的专利申请量和六元侧链种类都最多；单环芳烃、多环芳烃和稠环芳烃的专利申请量比较相近；杂环芳烃侧链中，含 N 杂环芳烃的专利申请量最多，侧链结构种类也最丰富，是 JNC 在六六元结构硼氮化合物的研究重点。

表 5.4 JNC 六六元结构硼氮化合物侧链结构分类统计

类别		专利申请量	侧链种类数量
单环芳烃		33	3
多环芳烃		32	5
稠环芳烃		26	7
杂环芳烃	含 N 杂环芳烃	47	7

	含 O 杂环芳烃	8	3
	含 S 杂环芳烃	5	2
	含 N/O/S 双杂环芳烃	3	1
	其他杂环芳烃	1	1

JNC 硼氮化合物专利中五六元结构的申请量占比约 13%，共出现 6 种五元侧链和 14 种六元侧链，具体各五元侧链结构和六元侧链结构出现的频率分别如图 5.33 和图 5.34 所示。由图中数据可知，五元侧链结构中，硫茛的出现频率最高，其次是 2,3-苯并咪唑，第三名是噻吩；六元侧链结构中出现频率最高的是苯和三苯胺。

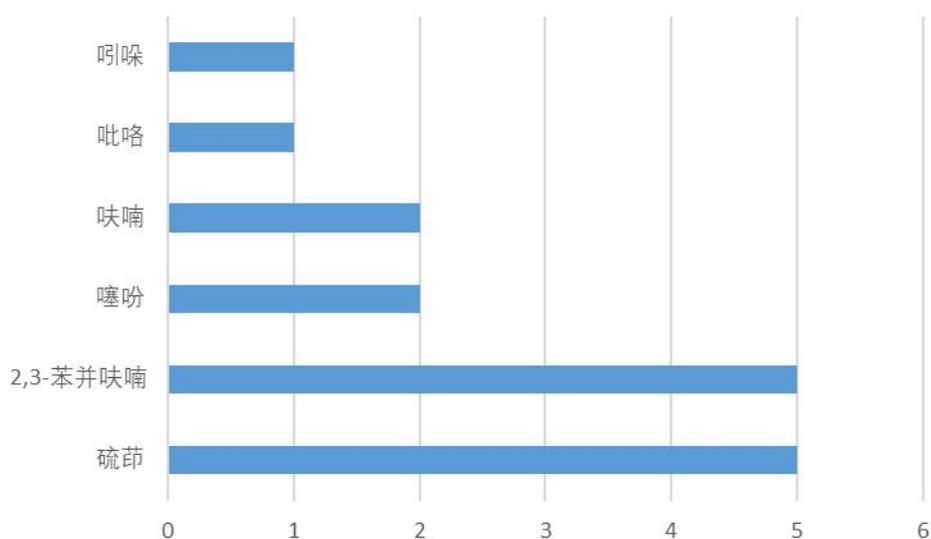


图 5.33 JNC 硼氮化合物专利五六元结构中五元侧链出现的频率

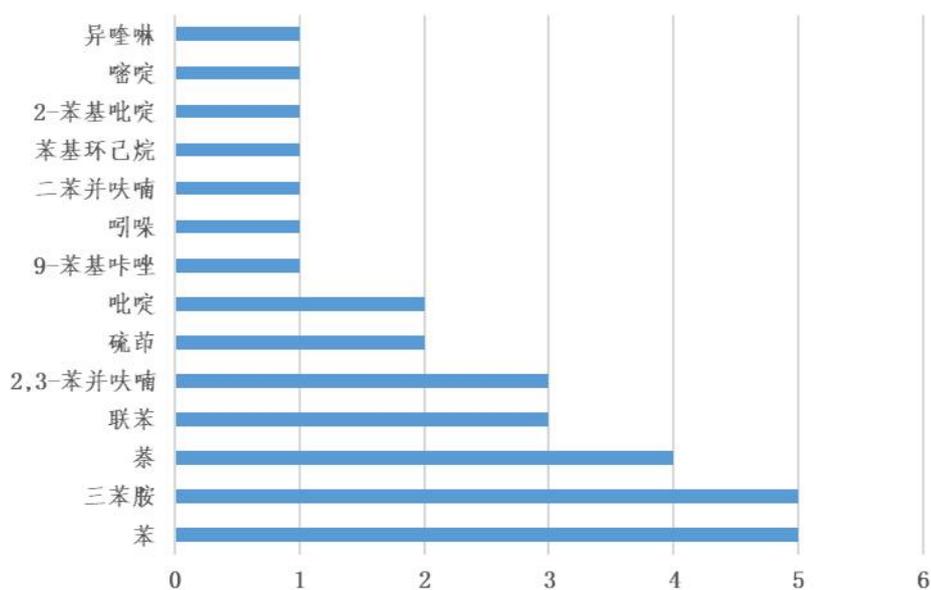


图 5.34 JNC 硼氮化合物专利五六元结构中六元侧链出现的频率

JNC 硼氮化合物的五五元结构专利申请量最少，其五五元组合侧链结构与 LG 一样，只有双硫茛的五五元组合侧链结构。

JNC 硼氮化合物的非典型结构专利申请量虽然比 LG 少很多，但是包括 BNB 结构，同环 NBN 结构和同环 BN 结构都有专利申请。

5.3.3 SFC

保土谷化学（SFC）是重要申请人中，五六元结构和五五结构硼氮化合物专利申请量最多的。SFC 硼氮化合物专利在六六元结构、五六元结构、五五元结构和非典型结构的分布情况如图 5.35 所示。由图中数据可知，SFC 硼氮化合物专利申请量中六六元结构占比最高，约 42%；五六元和五五元的占比分别是 30%和 21%；占比最少的是非典型结构，占比约 7%。与其他申请人相比，SFC 在三种典型结构上的申请量分布比较均匀。

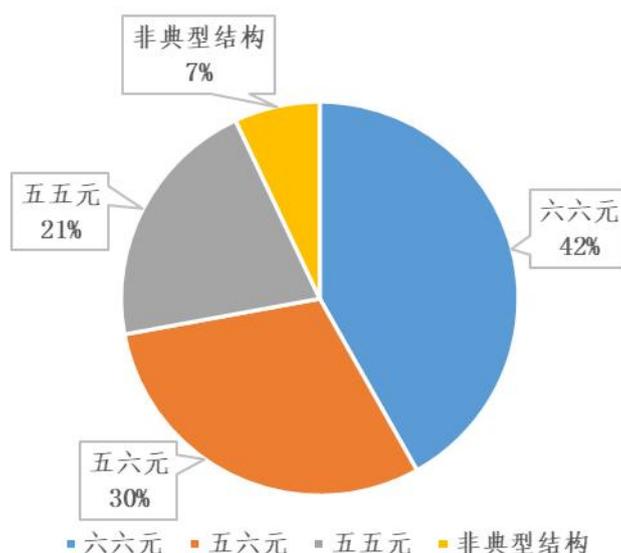


图 5.35 SFC 四种结构硼氮化合物专利申请量的分布情况

SFC 申请的硼氮化合物专利的法律状态如图 5.36 所示。由图中数据可知，SFC 硼氮化合物的审中专利最多，占比约 58%，与 JNC 相近，SFC 的硼氮化合物专利布局还不稳定，正是在持续布局过程中，研发投入比较多。



图 5.36 SFC 硼氮化合物专利的法律状态

SFC 硼氮化合物专利中，申请量占比最高的是六六元结构，共出现 25 种六元侧链，具体各六元侧链结构出现的频率如图 5.37 所示。由图中数据可知，出现频率最高的是苯，其次是三苯胺，第三名是 9-苯基咔唑。

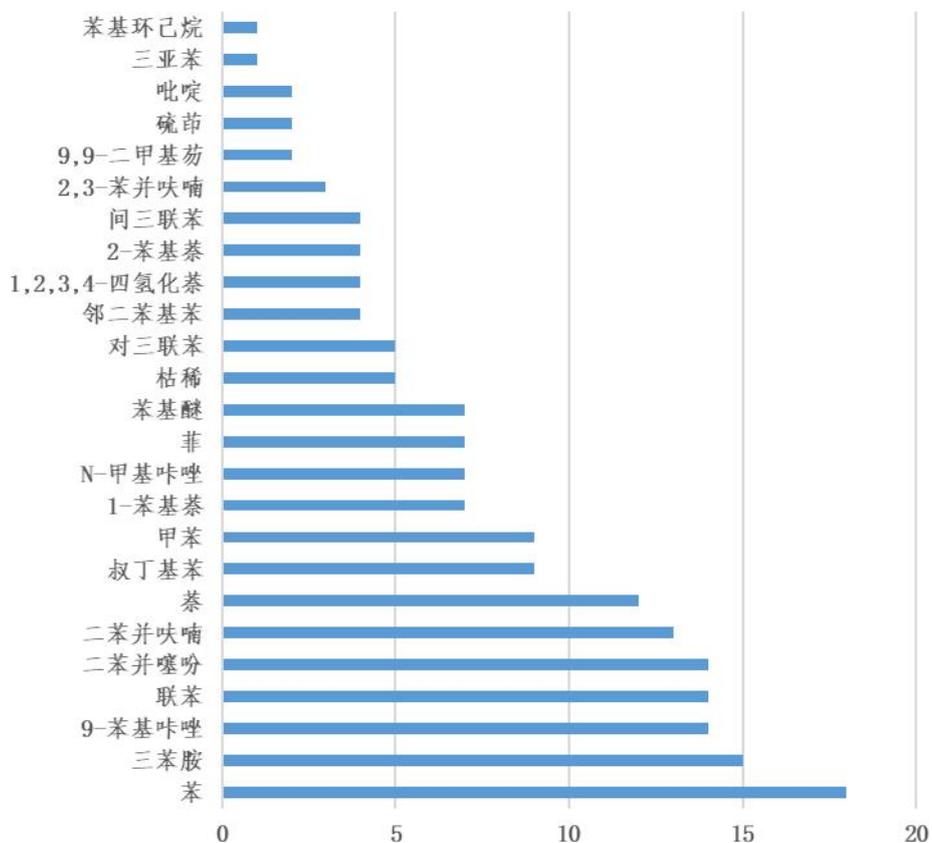


图 5.37 SFC 硼氮化合物专利六六元结构中六元侧链出现的频率

将 SFC 六六元结构硼氮化合物专利中出现的 25 种六元侧链按照单环芳烃、多环芳烃、稠环芳烃及杂环芳烃分类统计，具体数据如表 5.5 所示。由表中数据可知，杂环芳烃的专利申请量和六元侧链种类都最多；单环芳烃和稠合芳烃的专利申请量比较相近，多环芳烃的专利申请量略低；杂环芳烃侧链中，含 N 杂环芳烃的专利申请量最多，含 S 杂环芳烃申请量最少。总体上各芳烃的专利申请量比较均匀，说明 SFC 在六六元各侧链的研发投入比较均衡。

表 5.5 SFC 六六元结构硼氮化合物侧链结构分类统计

类别		专利申请量	侧链种类数量
单环芳烃		41	4
多环芳烃		28	5
稠环芳烃		37	7
杂环芳烃	含 N 杂环芳烃	38	4
	含 O 杂环芳烃	23	3
	含 S 杂环芳烃	16	2

SFC 硼氮化合物专利中五六元结构的申请量占比约 30%，共出现 9 种五元侧链和 21 种六元侧链，具体各五元侧链结构和六元侧链结构出现的频率分别如图 5.38 和图 5.39 所示。由图中数据可知，五元侧链中，吡咯的出现频率最高，其次是硫茛，第三名是噻吩；六元侧链中出现频率最高前三位分别是三苯胺、苯、9-苯基咪唑。

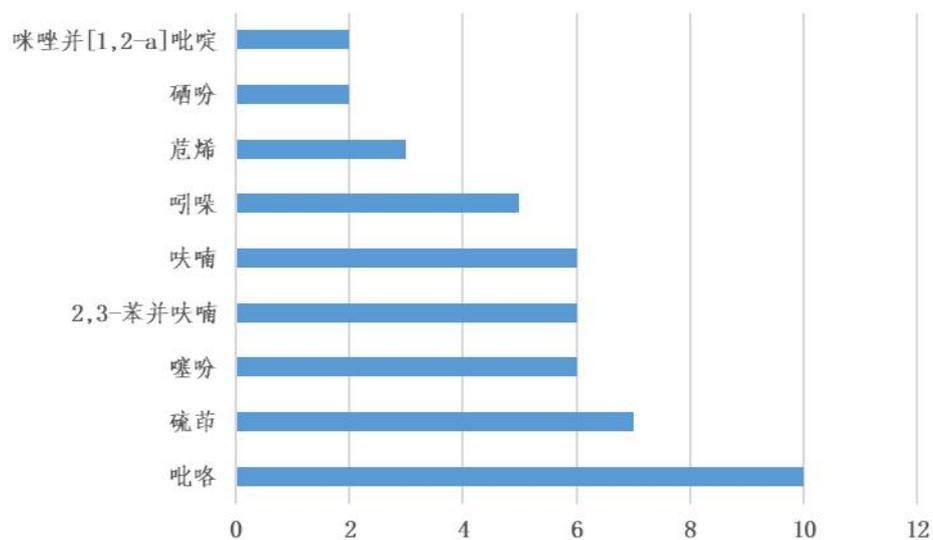


图 5.38 SFC 硼氮化合物专利五六元结构中五元侧链出现的频率

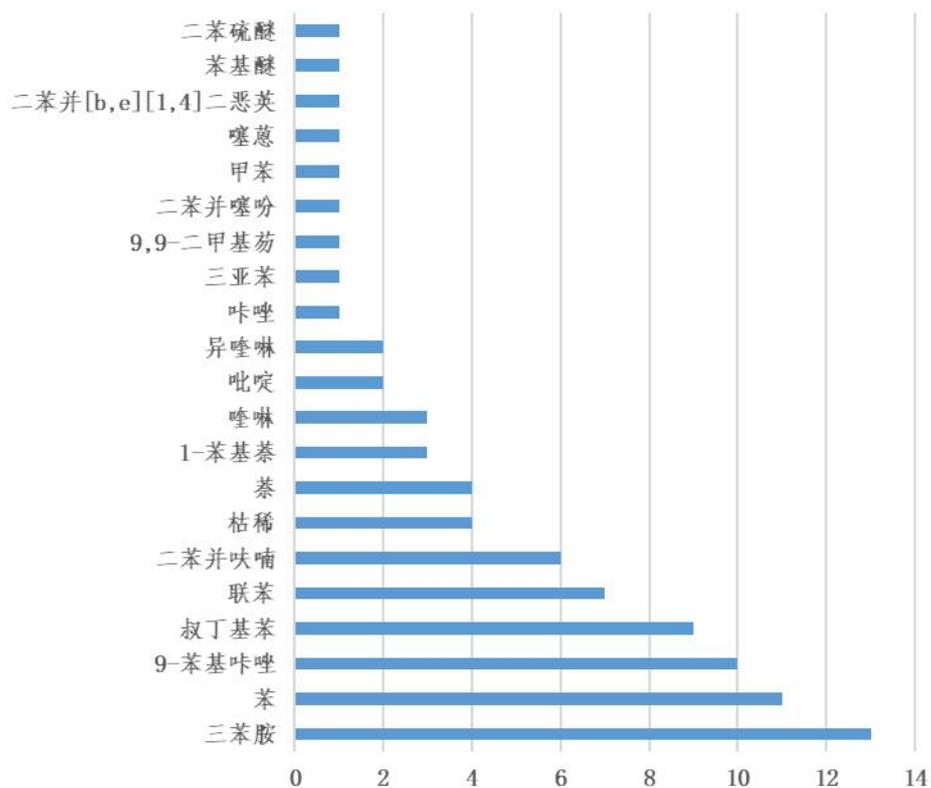


图 5.39 SFC 硼氮化合物专利五六元结构中六元侧链出现的频率

SFC 五六元结构硼氮化合物中出现的 9 种五元侧链全部都是杂环芳烃，按照杂元素的种类对侧链进行分类统计，具体数据如表 5.6 所示。从表中数据可以看出，SFC 五六元结构硼氮化合物五元侧链中出现的含 N 杂环芳烃、含 O 杂环芳烃和含 S 杂环芳烃的专利申请量比较相近，双杂环芳烃和其他杂环芳烃的专利申请量偏少，说明 SFC 在五六元结构的五元侧链研发上更关注 N、O、S 的单杂环芳烃。

表 5.6 SFC 五六元结构硼氮化合物中五元侧链结构分类统计

类别	专利申请量	侧链种类数量
含 N 杂环芳烃	15	2
含 O 杂环芳烃	12	2
含 S 杂环芳烃	13	2
含 N/O/S 双杂环芳烃	2	1
其他杂环芳烃	5	2

目前，大部分五元结构硼氮化合物专利都是 SFC 申请的，共出现 15 组五元侧链结构组合，各五元侧链结构组合出现的频率如图 5.40 所示。由图中数据可知，出现频率最高的是双 2,3-苯并咪唑，其次是 2,3-苯并咪唑+咪唑，第三名是硫茛+咪唑；15 组五元侧链结构组合中，有 6 组是对称结构，9 对是非对称结构。

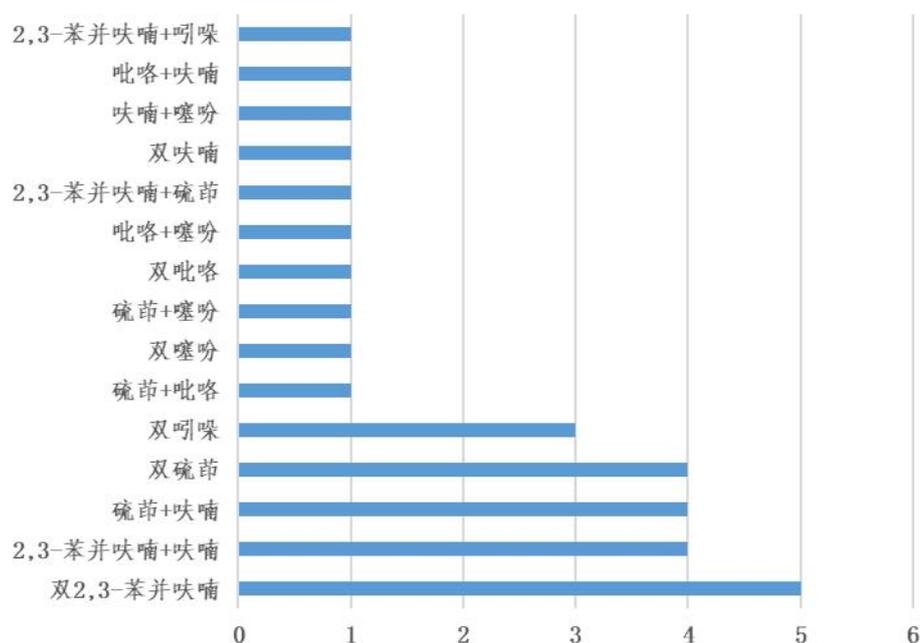


图 5.40 SFC 硼氮化合物专利五元结构中五元组合侧链出现的频率

SFC 硼氮化合物的非典型结构专利申请中只出现了同环 BN 结构。

5.4 小结

蓝光 OLED 荧光硼氮化合物掺杂材料的专利申请量较其他技术方向整体偏少，且审中专利占比较高，蓝光 OLED 荧光硼氮化合物掺杂材料正处于集中开发阶段，研发投入较多，是 OLED 产业发展的热点技术方向，也是 OLED 产业参与者的重点专利布局技术方向。同时，硼氮化合物专利申请 PCT 相关的占比比较高，各参与者对海外市场的布局热情非常高，未来整个国际市场的竞争也会比较激烈。

硼氮化合物的重要专利申请人主要集中在韩国和日本，分别是 LG、関西法人、JNC、SFC、SK 和出光。从全球五大局的受理情况看，六位重要申请人在美国、中国、韩国和日本的布局多些，在欧洲专利局的布局较少，欧洲市场的竞争压力略小。六位重点申请人中，LG、関西法人、JNC、SFC 的合计数量占到总数量的 80%，其中関西法人不是企业，且很多专利是与其他申请人共同申请的，市场参与度比较低。市场竞争中比较有优势的是 LG、JNC 和 SFC。

对于硼氮化合物的非典型结构出现较早，首先申请了同环 NBN 结构，之后出现了同环 BN 结构，最晚出现的是 NBN 结构；但是非典型结构的专利申请量一直不稳定，近些年的申请量明显低于典型结构的申请量。

对于硼氮化合物的典型结构而言，六六元结构的专利申请量最多，约占硼氮化合物专利申请量的 53%；随着六六元结构技术方向的不断发展，共有 48 种苯系芳烃作为侧链结构出现，是目前研发活跃度最高的技术方向；苯、联苯和三苯胺是布局最多的侧链结构；杂环芳烃专利申请量最多，特别是含 N 杂环芳烃，相关侧链结构种类也最丰富，是六六元结构中最受关注的侧链结构方向。

第六章 OLED 蓝色磷光铱配合物和铂配合物

金属配合物是常用的磷光客体材料，其中铱配合物和铂配合物显示出优异的发光性能，是 OLED 的首选发光材料。本章选取蓝色磷光铱配合物和铂配合物相关专利进行分析，研究蓝色磷光铱配合物和铂配合物在 OLED 中的应用情况。

由于海洋王的情况特殊（详见第三章的中国专利态势分析部分），本章的分析排除了海洋王的专利数据。

6.1 磷光铱配合物

早在 1999 年，普林斯顿大学的专利申请就显示了铱配合物的发光蓝移。在此之后，越来越多的铱配合物被发现具有优异的蓝色磷光发光性能，目前铱配合物成为了蓝光 OLED 材料研究中的热点。

6.1.1 基本面分析

国外申请人申请了较多与蓝色磷光铱配合物相关的专利，占据了申请量排名的前十。

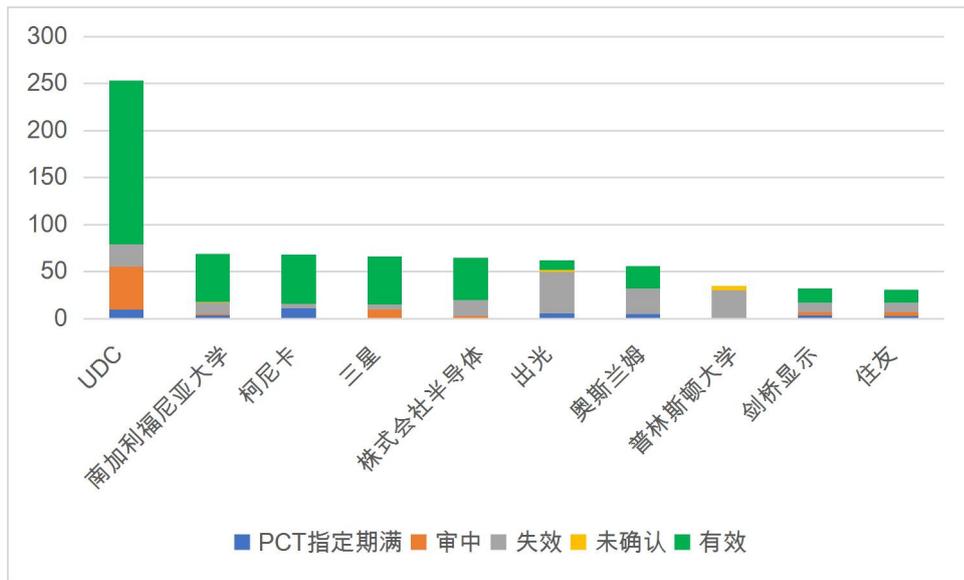


图 6.1 磷光铱配合物相关专利申请人前十分布

其中，申请量排名前五的申请人依次为 UDC、南加利福尼亚大学、柯尼卡、三星、株式会社半导体；UDC 在申请量上具有绝对优势；UDC 和三星不仅有效专利多，而且有较多审查中的专利申请。

在专利布局方面，UDC、南加利福尼亚大学、三星在五大专利局的布局较为均匀，柯尼卡则偏向于在日本本土布局。

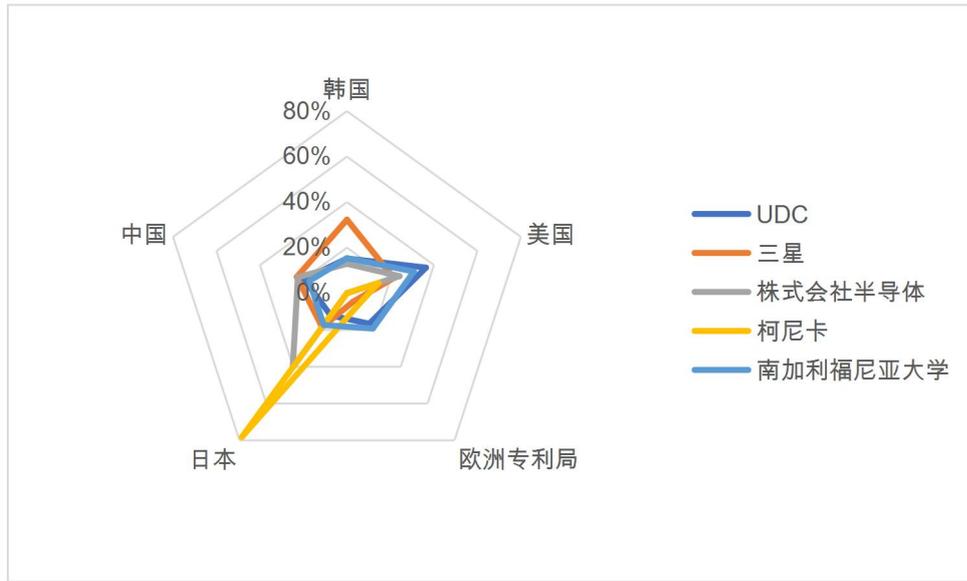
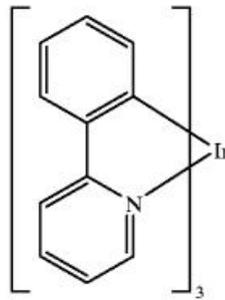


图 6.2 申请量排名前五的申请人在五大局的专利布局比例

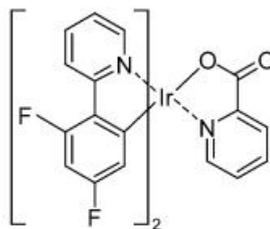
6.1.2 技术演进

在 1999 年普林斯顿大学的专利申请 US09/358731 中，记载了发出绿光的三(2-苯基吡啶)合铱 (fac-tris(2-phenylpyridine) iridium, Ir(Ppy)₃) 用于 OLED 中。



Ir(Ppy)₃

在随后的 2001 年，Stephen R. Forrest 等人的专利申请 US60/283814 记载了双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C^{2'})吡啶甲酰合铱 (Iridium(III) bis(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinato-N,C^{2'})picolate, FIrpic) 的蓝色电致磷光发光特性，使 FIrpic 成为首个被发现的蓝色磷光材料。



FIrpic

之后，蓝色磷光铱配合物相关专利申请量激增，出现了朝着不同方向进行改进的技术方案。其中，一个改进方向是改变吡啶环或苯环，例如奇美电子于 2003 申请的专利 TWI245068B 记载了将吡啶环改为苯并咪唑环的蓝色磷光铱配合物；另一个改进方向是改变辅助配体，例如三星于 2003 年申请的专利 KR100682858B1 记载了以羧酸为辅助配体的蓝色磷光铱配合物；又一个改进方向是改变吡啶环或苯环上的取代基，例如柯尼卡于 2006 年申请的专利 JP5556014B2 记载了以取代芳基为主要取代基的蓝色磷光铱配合物。当然，还有其他改进方向，不再一一列举。

对蓝色磷光铱配合物的改进方向进行统计，发现前期（2007 年以前）侧重于对辅助配体进行改进，中后期（2007 年以后）侧重于对配体主要环和取代基进行改进。

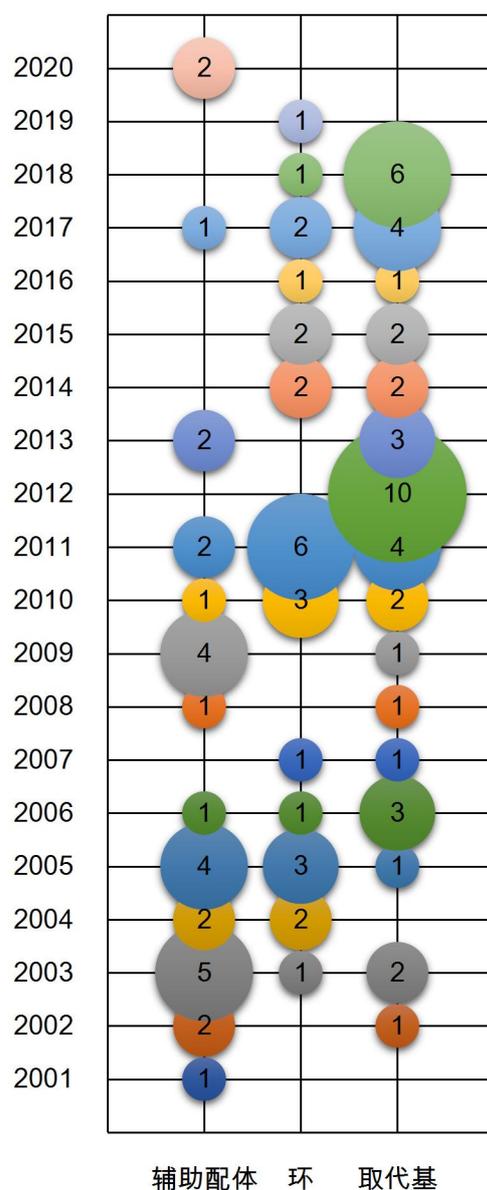
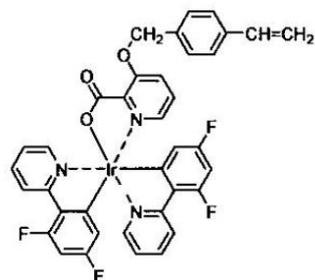
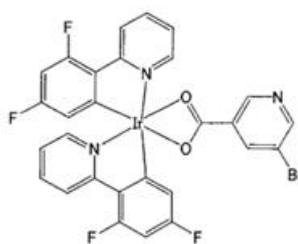


图 6.3 蓝色磷光铱配合物的改进方向

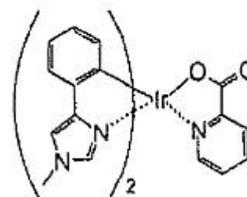
其中，在对辅助配体进行改进的方向，前期侧重于吡啶基配体、二唑类配体，例如，2001 年日本放送协会申请的专利 JP4574936B2、2003 年三星申请的专利 KR100682858B1、2003 年出光申请的专利 CN1829724B 中辅助配体主要为吡啶基羧酸，2004 年友达光电申请的专利 CN100460411C 中辅助配体主要为吡啶基酰胺，2004 年三星申请的专利 KR100738053B1 中记载了吡啶基磺酸辅助配体；又如，2002 年南加利福尼亚大学申请的专利 CN1681828B 中记载了含多个吡啶基的辅助配体，2003 年三星申请的专利 KR100696461B1、KR100773523B1 中分别记载了羟基苯基吡啶酸盐辅助配体、咪唑单齿配体，2005 年友达光电申请的专利 TWI282250B 中辅助配体含吡啶和咪唑环。



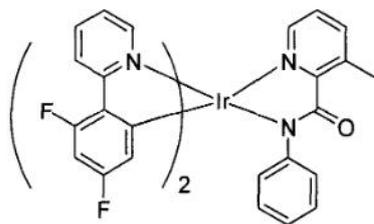
JP4574936B2



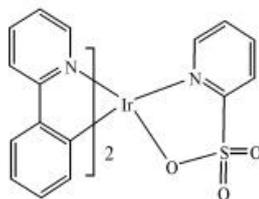
KR100682858B1



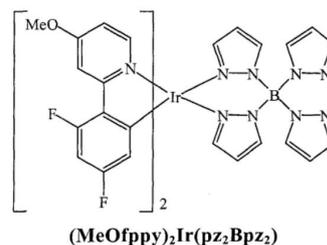
CN1829724B



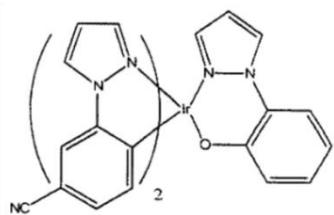
CN100460411C



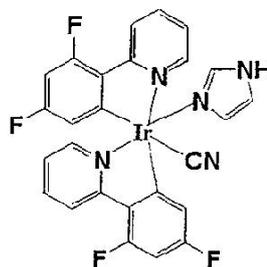
KR100738053B1



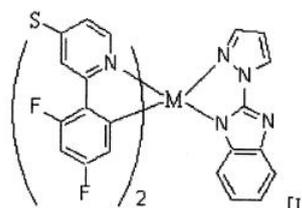
CN1681828B



KR100696461B1

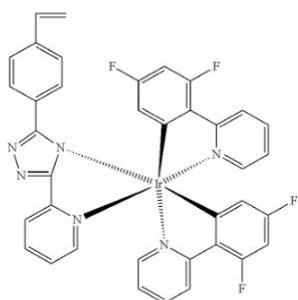


KR100773523B1

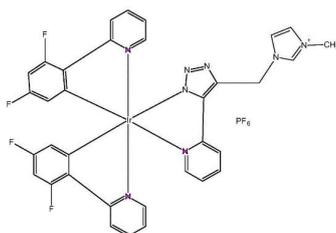


TWI282250B

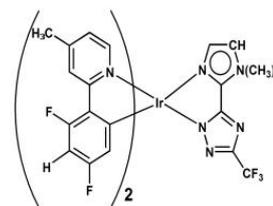
在 2006 年之后，对辅助配体进行改进偏向于三唑类配体，例如 2009 年光州科学技术院申请的专利 KR101113313B1、2010 年欧司朗申请的专利 CN102844402B、2011 年釜山国立大学申请的专利 KR101252603B1 中均记载了含三氮唑环的辅助配体。



KR101113313B1

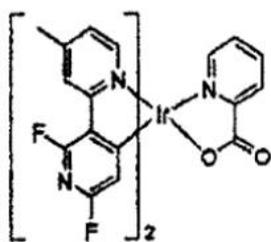


CN102844402B

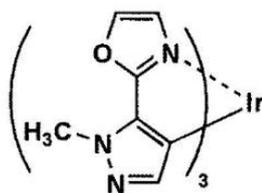


KR101252603B1

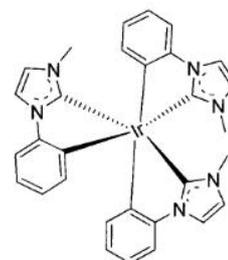
在对配体主要环进行改进的方向，有从单环类朝着稠环类发展的趋势。例如，2004年三星申请的专利 KR100537621B1 公开了含联吡啶配体的蓝色磷光铱配合物，2005年柯尼卡申请的专利 JP4904727B2 公开了含非稠合恶唑环的配体，2011年中科院申请的专利 CN102212084B 公开了苯基咪唑配体。



KR100537621B1

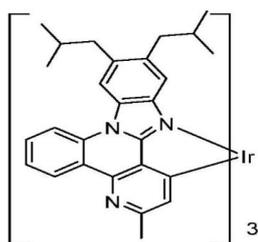


JP4904727B2

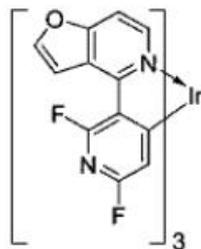


CN102212084B

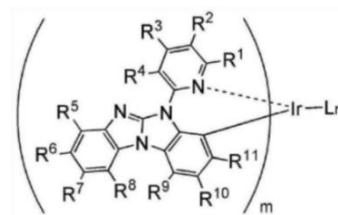
而在最近几年，含稠环类配体的蓝色磷光铱配合物相关专利申请较为常见。例如，2014年UDC申请的专利 CN104974155B、2015年中科院申请的专利 CN105505378B、2015年半导体株式会社申请的专利 CN106916189B、2017年UDC申请的专利 US11201299B2、2017年住友申请的专利 US11283030B2、2019年高丽大学申请的专利 KR102373027B1 均涉及稠环类配体。



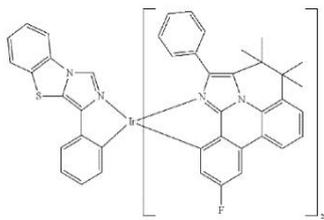
CN104974155B



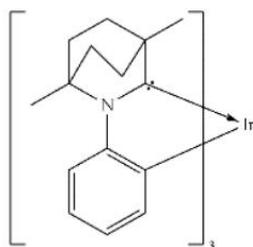
CN105505378B



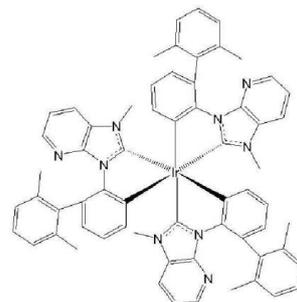
CN106916189B



US11201299B2

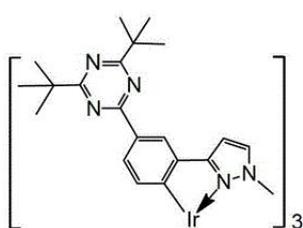


US11283030B2

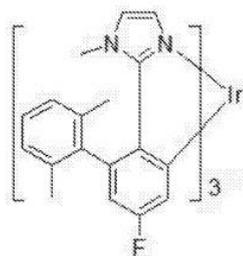


KR102373027B1

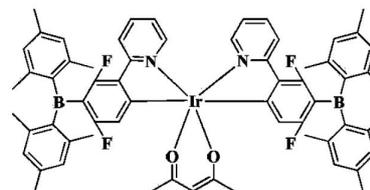
在对配体取代基进行改进的方向，取代基通常位于苯环或含氮环的氮原子上。例如，2009年佳能申请的专利 JP5495746B2 公开了含三嗪环的取代基的配体，2012年 LG 申请的专利 CN103865521B 公开了以二甲基苯基为取代基的配体，2013年西安交通大学申请的专利 CN103205251B 公开了含有机硼基团的配体。又如，2010年 UDC 申请的专利 US9156870B2 公开了含二苯并呋喃的取代基的配体，2012年住友专利申请的专利 JP5905270B2 公开了以取代苯基为取代基的配体，2017年 UDC 申请的专利 US10964904B2 公开了氮杂硼杂环己烷取代基的配体。



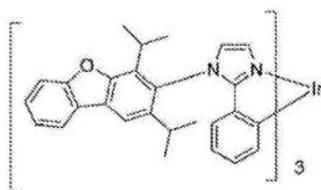
JP5495746B2



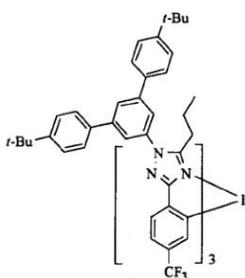
CN103865521B



CN103205251B

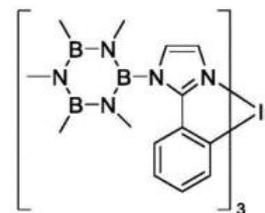


US9156870B2



(MC-2)

JP5905270B2



US10964904B2

根据时间和改进方向两个维度，绘制出技术发展路线图如下。

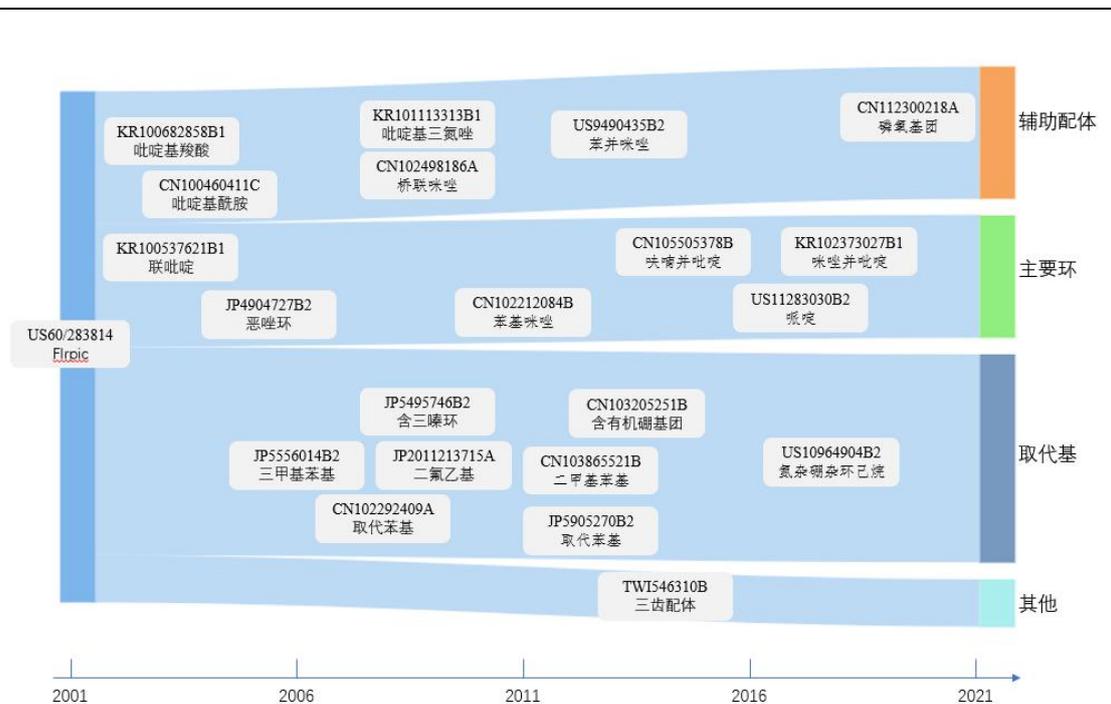


图 6.4 蓝色磷光铱配合物技术发展路线图

一、双齿配体

专利申请 US60/283814 第一次公开了 FIrpic，以 US60/283814 为优先权的专利申请多达 19 件，存在 28 件同族专利申请。这些专利申请除公开了双齿配体 4,6-二氟苯基吡啶外，还公开了 4,5-二氟苯基吡啶、4,5-二氟苯基吡啶等双齿配体。在后续的发展过程中，大多数的蓝色磷光铱配合物的配体为双齿配体。

根据双齿配体的主要环进行分类，例如吡啶环、咪唑环、三氮唑环等。



统计含各种环的蓝色磷光铱配合物的数量，可以发现含咪唑环的蓝色磷光铱配合物占比最高，其次是含吡啶环的，含三氮唑环或吡啶环的也较多。

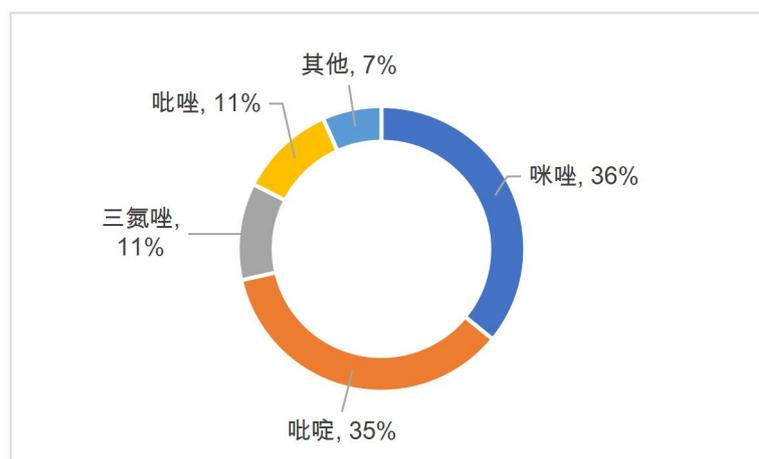
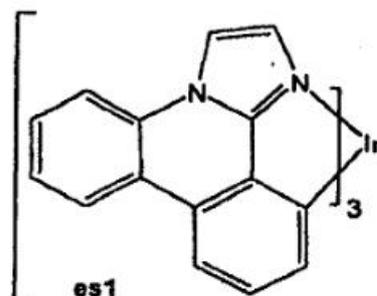


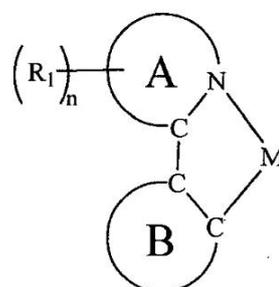
图 6.5 蓝色磷光铱配合物中配体的主要环占比

UDC 于 2006 年申请的专利 US7915415B2 所保护的化合物是较为典型的含咪唑环的蓝色磷光铱配合物例子，其基础结构如下：



后续有较多专利的技术方案与该基础结构有关，例如 JP5256485B2 涉及相关的发光器件，US8815415B2、US10008679B2、US10256419B2、GB2520738B 涉及对该基础结构的改进。

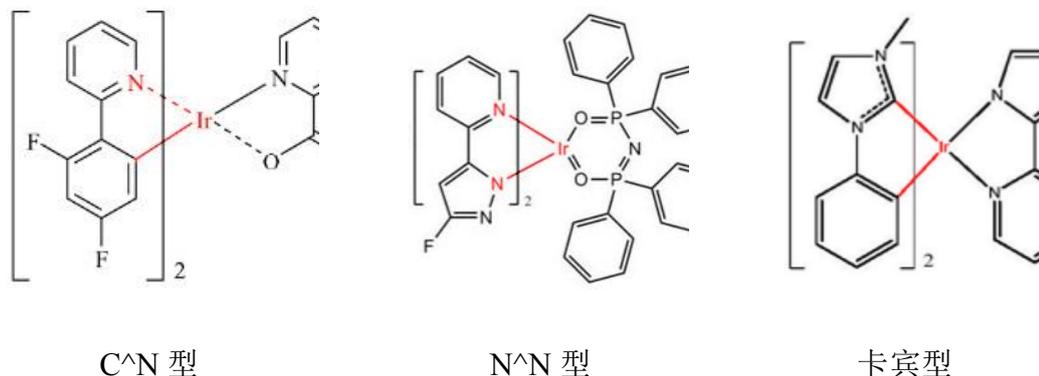
伊希斯于 2003 年申请的专利 CN1791655B 所保护的化合物是较为典型的含三氮唑环的蓝色磷光铱配合物例子，其结构式为：



其中，M 是铱；B 是 6-元芳基环，其是未取代的；A 是三唑；每个 R₁ 选自未取代的 C₁₋₆ 烷基；n 是零或等于或大于 1 的整数。

后续有许多类似的含三氮唑环的蓝色磷光铱配合物相关专利，例如 TWI270573B、EP2307430B1、JP5905270B2、JP6674203B2、EP3295495B1、EP3455889B1。

根据双齿配体中的两个配位原子进行分类，例如苯基吡啶称为 C[^]N 型、吡啶基吡啶称为 N[^]N 型、通过咪唑环两个氮原子之间的碳原子成键的配体称为卡宾型。



统计各种配体齿形的蓝色磷光铱配合物的数量，可以发现绝大多数双齿配体是 C[^]N 型，N[^]N 型、卡宾型配体占比均不到 10%。

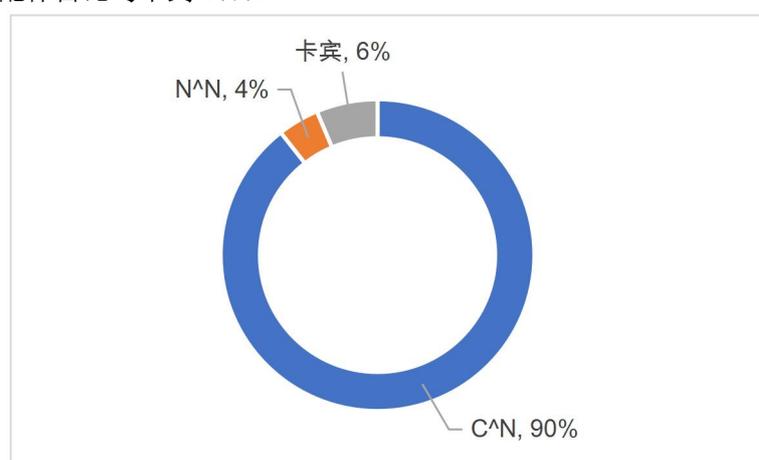
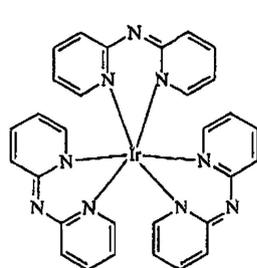
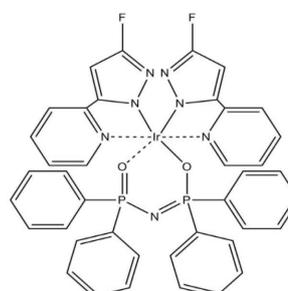


图 6.6 蓝色磷光铱配合物中配体的齿型占比

苯基吡啶、苯基咪唑、苯基吡啶、苯基三唑等可以构成 C[^]N 型配体，最为常见。卡宾型配体通常由苯基咪唑构成。N[^]N 型配体的例子见于 2007 年奥斯兰姆奥普托申请的专利 CN101903492B、2020 年吉林师范大学的专利申请 CN112300218A 等。



CN101903492B



CN112300218A

根据双齿配体的主要取代基进行分类，发现复杂基团（例如稠杂环基团、含有取代基的苯基）占比最多，含有氟、烷基、苯基的配体占比也较多。

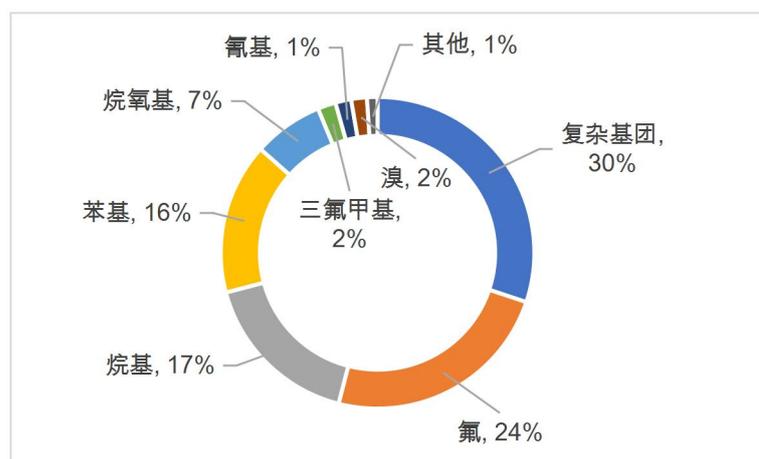
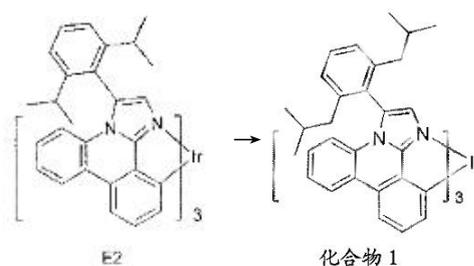


图 6.7 蓝色磷光铱配合物中主要取代基占比

2008 年 UDC 申请的专利 CN102292409B 介绍了一个典型的对取代基进行改进的例子，该专利指出附加大体积烷基(即具有四个或更多个原子的烷基)能够提高光致发光效率和器件效率，例如化合物 1 具有比 E2 更高的效率。



通过改进取代基提升发光性能的例子还见于 JP5495746B2、US9156870B2、CN104650153B、JP5829821B2、EP2562229B1、JP5905271B2、JP6449402B2、KR102145982B1、KR102073138B1、CN102993180B、KR101622580B1 等专利。JP5495746B2 显示，为了获得良好的蓝色区域中的发光特性，必须使用能够形成较强配位场的配体，重要的是增加从中心金属铱向配体的 π 反馈，三嗪环取代基能够引起强的 π 反馈作用。US9156870B2 显示，二苯并稠合 5 元环取代基相对于配体的环金属化结构部分扭转到或者最低程度地扭转到平面之外，可表现出特别有利的性能，例如改善的稳定性、更短的激发态寿命和更高的辐射率。CN104650153B 显示，通过在配体上引入咪唑盐单元，可以显著地降低驱动电压。

根据发射峰波长进行分类，发现发射峰波长在 450~470 nm 的蓝色磷光铱配合物占有最大优势。

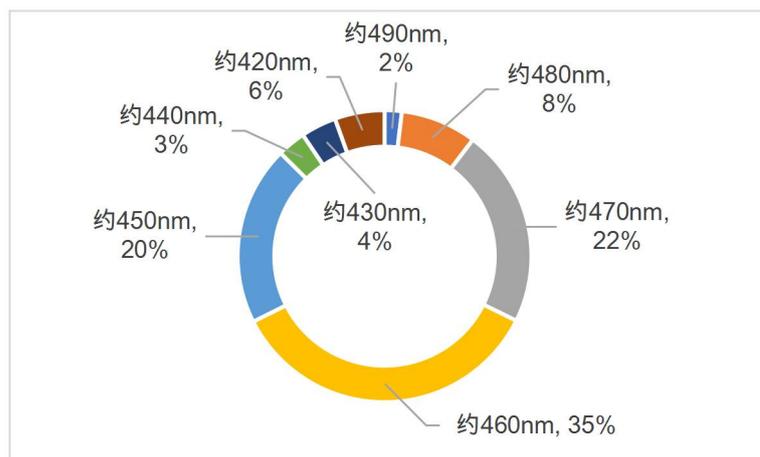
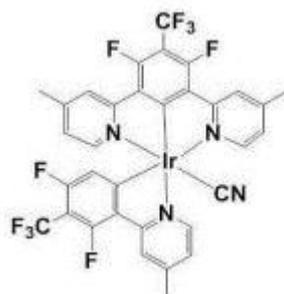


图 6.8 蓝色磷光铱配合物发射峰波长分布

二、三齿配体

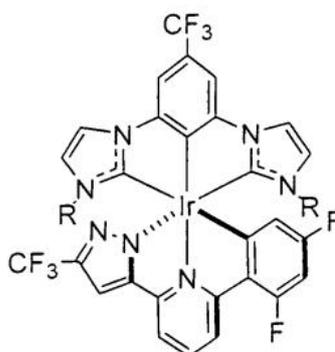
三齿配体的蓝色磷光铱配合物发展较晚，相关的专利申请非常少，以下仅举例介绍。

尼佩斯株式会社于 2013 年申请的专利 KR101547832B1 记载了下式所示的三齿配体 (N[^]C[^]N 型配体)：



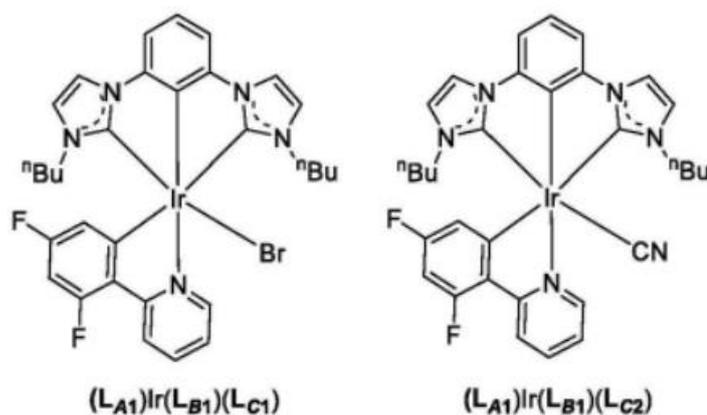
该三齿配体与中心离子铱形成三个配位键，中心离子铱还分别与一个双齿配体、一个单齿配体形成配位键。据记载，由于三齿配体的螯合效应，铱配合物的热稳定性得到提高，且发光效率可达 36.6 cd/A。

国立清华大学于 2015 年申请的专利 TWI546310B 记载了含有两个三齿配体的蓝色磷光铱配合物：



其中一个三齿配体是两个咪唑环和一个苯环形成的双卡宾结构，另一个三齿配体为吡啶基衍生物。由于具有多个强配位键，该蓝色磷光铱配合物的淬灭现象能够被有效地抑制，其光致发光光谱的峰值波长约为 464 nm。

深圳普瑞材料技术有限公司于 2020 年申请的专利 CN111233937B 记载了多个含有三齿配体的蓝色磷光铱配合物：



其中， $(L_{A1})Ir(L_{B1})(L_{C1})$ 较 $(L_{A1})Ir(L_{B1})(L_{C2})$ 的发光性质具有较大变化。也就是说，将溴基置换为氰基之后，发射峰蓝移（最高峰从 463 nm 蓝移至 441 nm），峰型显示出强的结构性发射峰，量子产率具有明显的提升（从 0.015 提升至 0.67），磷光寿命具有明显的延长（从 0.16 μ s 提升至 4.86 μ s），色度 CIE 坐标中 CIE(y)值变化明显（从 0.25 降至 0.14）。

6.1.3 重点申请人情况

根据专利申请量和申请人在行业内的知名度，选取几个重点申请人进行分析。

一、UDC

环球显示公司（Universal Display Corporation）简称 UDC，其很早就开始研究蓝色磷光铱配合物，是首个蓝色磷光铱配合物 FIrpic 相关专利的共同申请人。后来，UDC 以第一申请人的身份申请了许多相关专利，在世界各地的专利布局也很广泛。

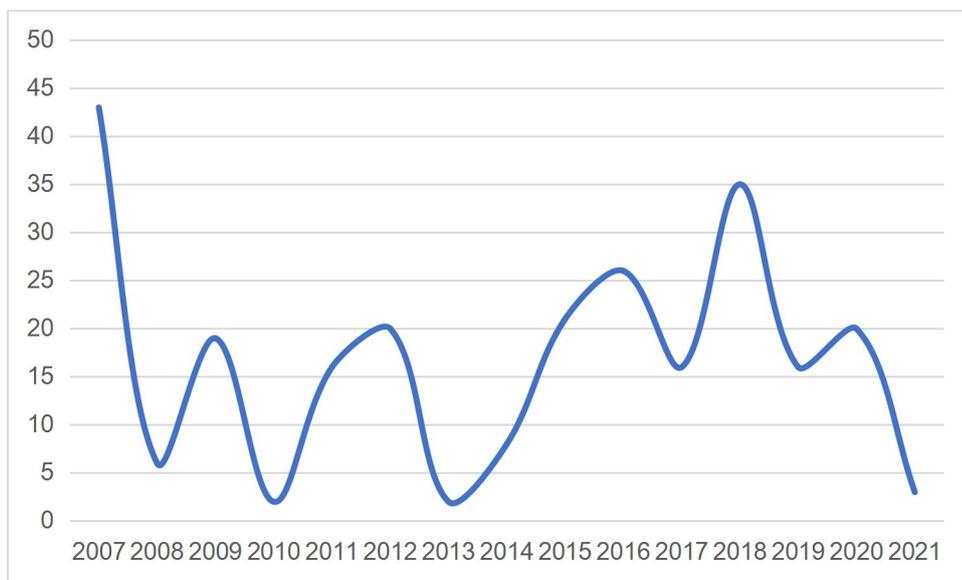


图 6.9 UDC 的蓝色磷光铽配合物相关专利申请量变化趋势

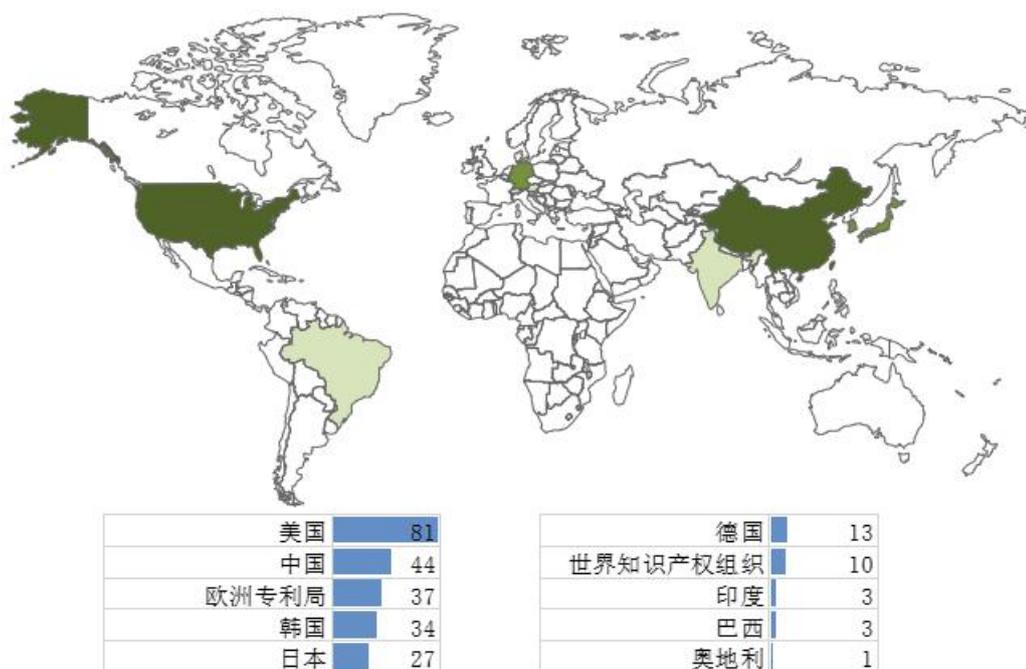
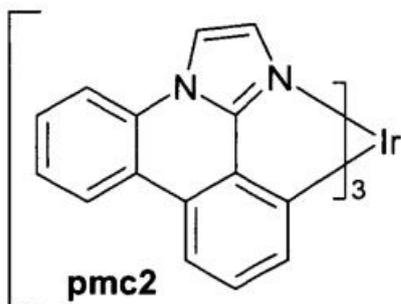
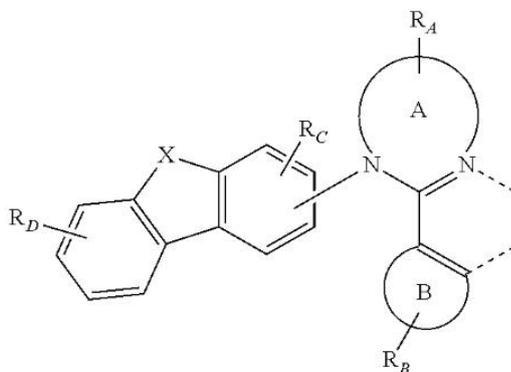


图 6.10 UDC 的蓝色磷光铽配合物相关专利布局地区

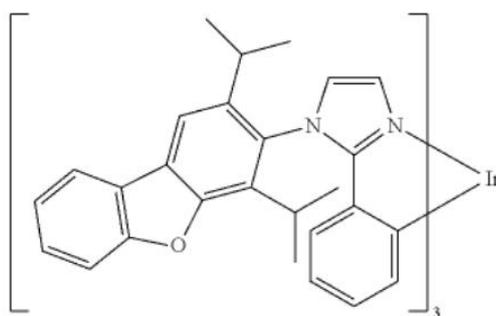
在这些专利申请中，绝大多数蓝色磷光铽配合物的配体含有咪唑环。例如，2006 年的专利申请 US60772154P0 公开了以下式所示结构为基础的一系列蓝色磷光铽配合物，其同族专利申请数量达到了 49 件。下式所示配合物在二氯甲烷溶液中磷光的高能量峰中心在 458 nm 处，CIE 坐标为 (0.18,0.27)。



又如，2010年申请的专利 US9156870B2 公开了具有以下结构通式所示配体的蓝色磷光铱配合物，其同族专利申请数量为 9 件。其中，下式所示化合物 1 包含二苯并咪喃结构，在器件中表现出更强的稳定性，在恒定电流密度下在室温下从 2000cd/m² 的初始亮度衰减至其值的 80%所需的时间长达 320 小时。

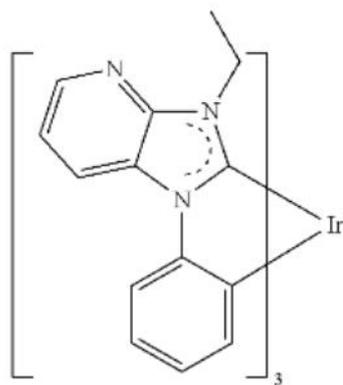


Formula I



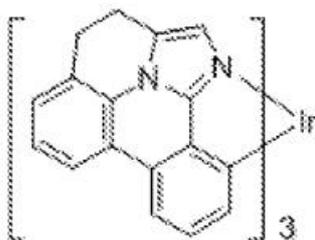
Compound 1

又如，2011年申请的专利 US8883322B2 公开了以下式所示结构为代表的蓝色磷光铱配合物，其同族专利申请数量为 16 件。下式所示化合物 21 制成的发光装置显示出在 1000 尼特亮度下 8.2% 的高效率，且具有 430 nm 峰值发射波长，呈现极佳深蓝色 (CIE 0.162,0.060)。



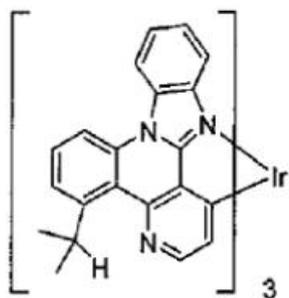
mer
compound 21

又如，2014年的专利申请 US61990239P0 公开了下式所示结构为代表的蓝色磷光铱配合物，其同族专利申请数量达到了 81 件。下式所示化合物 1 通过键联取代使 C-N₁ 碳键联到相邻苯环上的碳，其三重态 C-N₁ 键强度大大提高到 35.38 kcal/mol，热力学键强度也有所增加。



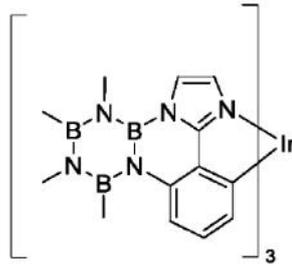
Compound 1

又如，2015年申请的专利 CN104974190B 公开了一系列含有分子内氢键的铱配合物，展现分子内氢键相互作用的化合物可以在室温溶液中具有与更低温度下的发射相比不寻常的三重态发射蓝移。



化合物7

又如，2017年的专利申请 US62448529P0 公开了具有 B-N 键的铱配合物，其说明书提到了蓝色磷光特性。



可以看出，UDC 侧重于对含咪唑环的配体进行研究，主要的技术演进方向是咪唑环上取代基的改进；而且，UDC 十分重视多国专利布局，有很强的专利技术保护意识。

二、三星

三星主要在 OLED 器件结构、主体材料方面进行专利布局，蓝色磷光铱配合物相关专利申请相对较少，而且专利申请量呈下降趋势。

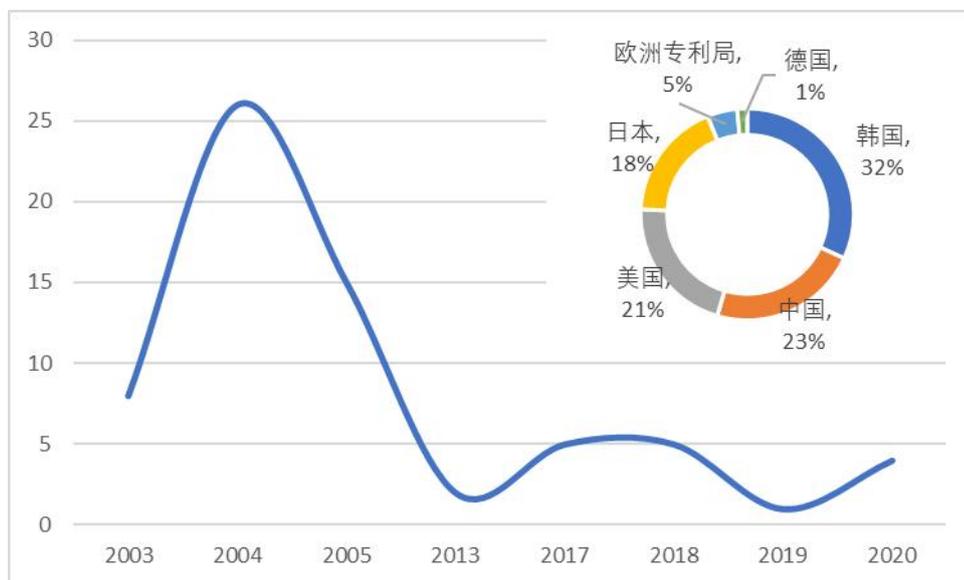
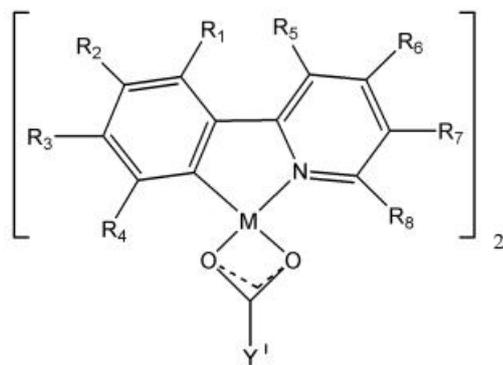
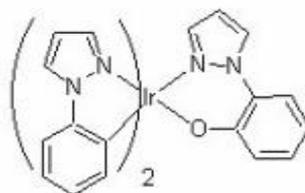


图 6.11 三星的蓝色磷光铱配合物相关专利申请量变化趋势

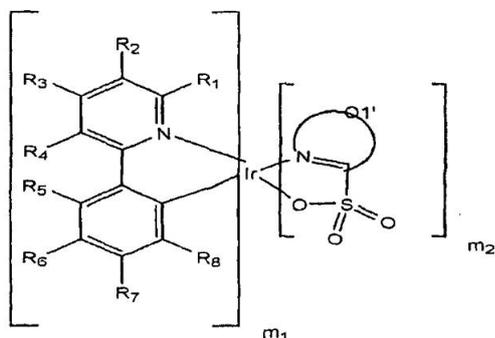
在这些专利申请中，有许多涉及到对辅助配体的改进。例如，2003 年申请的专利 KR100682858B1 公开了下式所示的以羧酸为辅助配体的蓝色磷光铱配合物，其同族专利申请数量为 4 件。其中，羧酸可以为吡啶甲酸、苯甲酸等，它们的发射峰出现在 470 nm 左右。



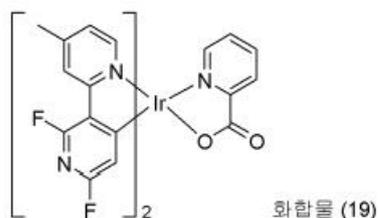
又如，2003年申请的专利 KR100696461B1 公开了下式所示以 2-(1H-吡唑-1-基)-苯酚为辅助配体的蓝色磷光铱配合物，其同族专利申请数量为 5 件。下式所示的化合物在深蓝区域的 440nm 附近发光。



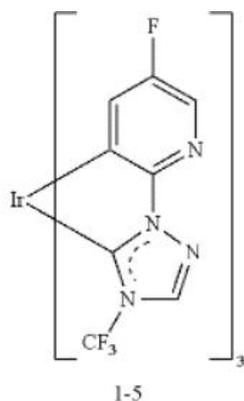
又如，2004年申请的专利 KR100738053B1 公开了下式所示的一系列蓝色磷光铱配合物，其同族专利申请数量为 4 件。这些铱配合物在 400~650 nm 波长范围具有发射特性。



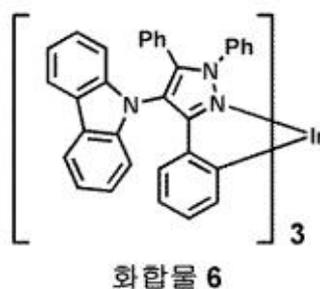
当然，三星的专利布局也包括其他类型的蓝色磷光铱配合物。例如，2004年申请的专利 KR100537621B1 公开了下式所示的含联吡啶结构的蓝色磷光铱配合物，其同族专利申请数量为 4 件。含有化合物 19 的发光器件在约 441nm 波长处观察到光强度峰值；在 NTSC 色度图上，色纯度相当于 $x=0.144$ 、 $y=0.127$ 的 CIE 彩色座标。



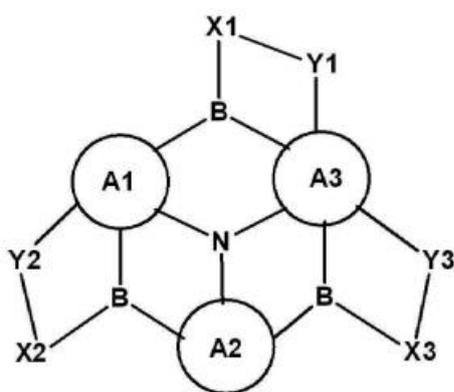
又如，2017 年申请的专利 US10916714B2 公开了下式所示的含三氮唑结构的蓝色磷光铱配合物，目前其同族专利申请数量为 3 件。用下式化合物 1-5 制作的发光器件具有 4.2 mA/cm² 的电流密度、15 cd/A 的发光效率、461 nm 的最大发射波长。



又如，2017 年的专利申请 KR1020190020872A 公开了下式所示的蓝色磷光铱配合物，目前其同族专利申请数量为 5 件。下式所示化合物 6 具有低驱动电压、高亮度和高发光效率，并且适用于深蓝色光发射。



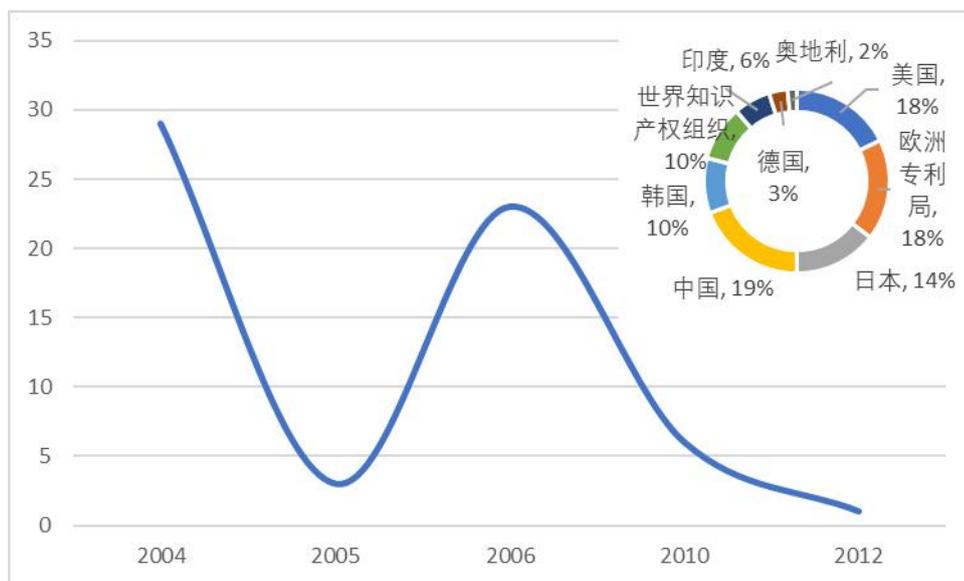
又如，2019 年的专利申请 KR1020210002265A 公开了下式所示的硼氮多环化合物，目前其同族专利申请数量为 5 件。下式所示的化合物不是铱配合物，但是据该专利申请记载，可以作为发射具有大约 470nm 或更小的中心波长的蓝光的蓝色掺杂剂。



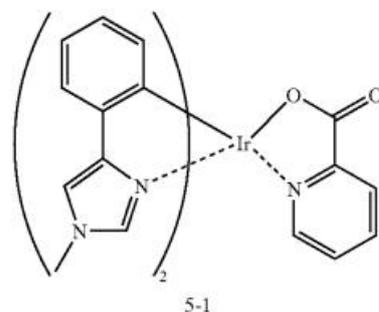
可以看出，三星对 OLED 蓝光材料的研究较为多样化，不仅申请了较多对辅助配体进行改进的专利，还申请了对配体环结构、取代基等进行改进的专利。

三、出光

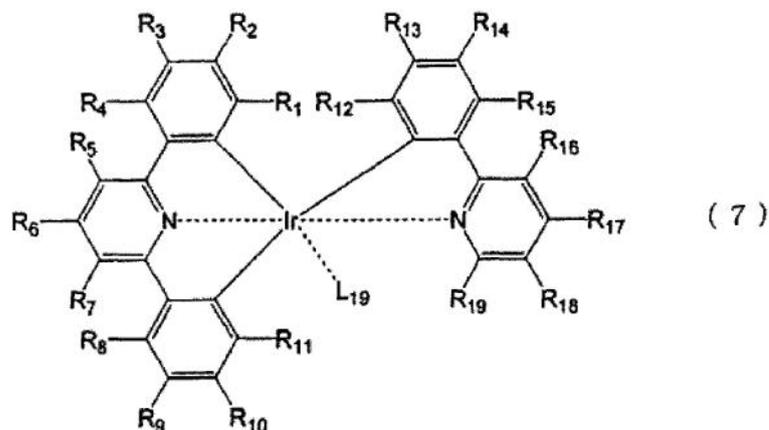
出光主要在 OLED 器件结构、主体材料方面进行专利布局，蓝色磷光铱配合物相关专利申请相对较少，而且最近几年几乎没有蓝色磷光铱配合物的专利布局。



出光于 2004 年申请的专利 US7667228B2 公开了下式所示的蓝色磷光铱配合物，其同族专利申请数量为 18 件。该化合物的配体为苯并咪唑，其在二氯甲烷溶液中磷光的发射峰波长为 453 nm。



另外，2005 年的专利申请公开了下式所示的蓝色磷光铱配合物，其同族专利申请数量为 8 件，但是全部为撤回状态。



值得注意的是，出光在蓝色磷光铱配合物领域的专利申请多数是以 2004 年前后的专利申请为优先权的，可能在蓝色磷光铱配合物方面的研究已放缓，而转为 OLED 器件结构、主体材料等的研究。

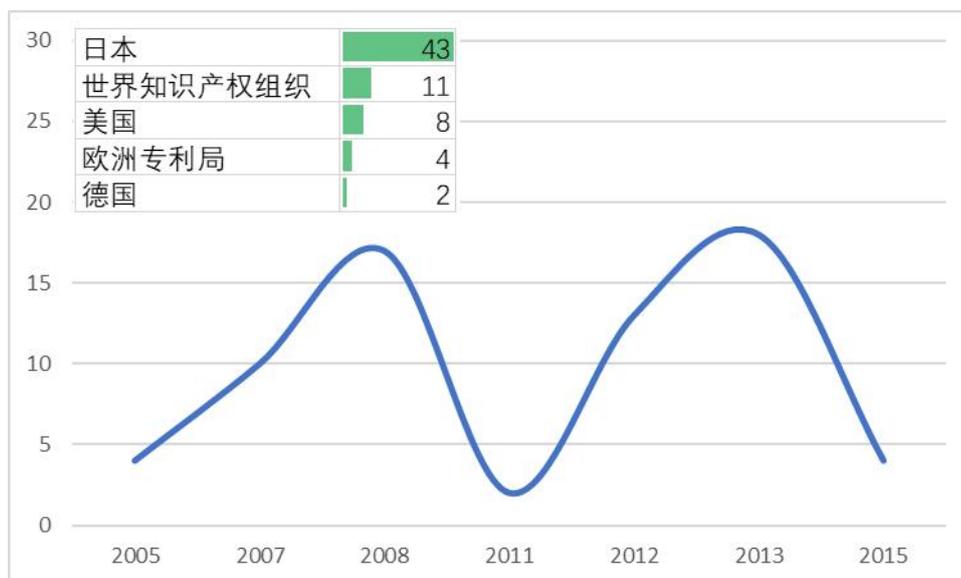
表 6.1 出光蓝色磷光铱配合物专利申请的申请时间表

公开(公告)号	申请日	优先权日
EP1640365A4	2004-07-01	2003-07-02
EP2336142B1	2004-07-21	2003-07-22
US7667228B2	2004-07-21	2003-07-22
EP1647554B1	2004-07-21	2003-07-22
JP4891615B2	2004-07-21	2003-07-22
US20060159954A1	2005-11-09	2004-11-10
IN14CHENP2006A	2006-01-02	2003-07-02
WO2007029426A1	2006-07-26	2005-09-05
CN101258621A	2006-07-26	2005-09-05
EP1923930A4	2006-07-26	2005-09-05
JP4879904B2	2006-07-26	2005-09-05
KR101308282B1	2006-07-26	2005-09-05
TWI395510B	2006-08-02	2005-09-05
US7608993B2	2006-08-03	2005-09-05
CN101331145A	2006-12-08	2005-12-15
US8106390B2	2010-02-18	2003-07-22 2004-07-21
US8178874B2	2010-09-30	2003-07-22 2004-07-21
US20120169219A1	2012-03-05	2003-07-22 2004-07-21

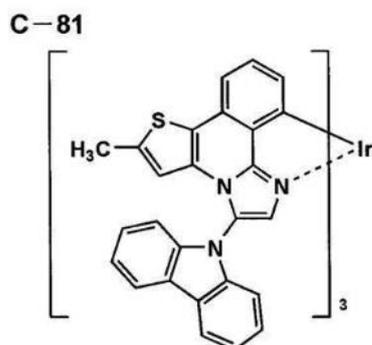
可以看出，出光并没有持续地布局蓝色磷光铱配合物相关专利，可能改变了研发方向。

四、柯尼卡

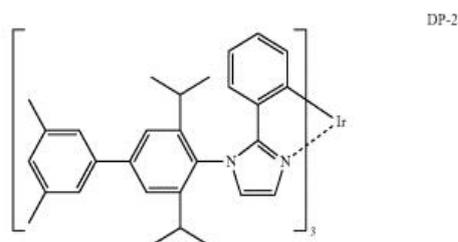
柯尼卡的专利申请有两个明显集中的时间段，分别在 2008 年和 2013 年左右，其他时间段的专利申请很少，而且主要在日本本土布局专利。



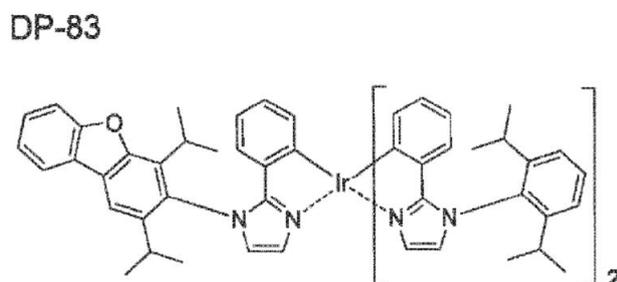
柯尼卡也是侧重于研究含咪唑环的蓝色磷光铱配合物。例如，2007 年申请的专利 JP5482201B2 公开了下式所示的以噻吩环为取代基的蓝色磷光铱配合物，其同族专利申请数量为 16 件。据说明书记载，由下式化合物 C-81 制成的 EL 器件具有更高的外部量子效率、更长的寿命和更少的色偏。



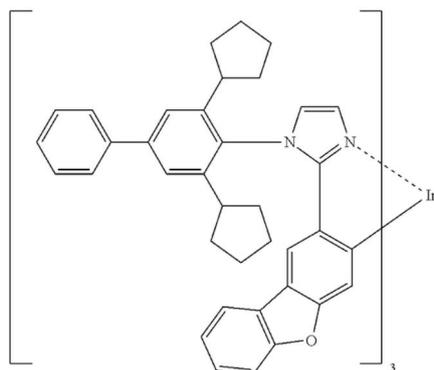
又如，2011 年申请的专利 JP5742586B2 公开了下式所示的蓝色磷光铱配合物，其同族专利申请数量为 5 件。据说明书记载，下式所示的化合物作为掺杂剂，和主体化合物共同使用制成的有机 EL 元件，在 EQE、发射寿命和电压方面的性能有所提升。



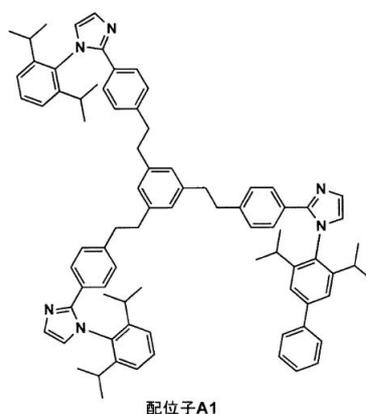
又如，2012 年申请的专利 JP5880274B2 公开了下式所示的蓝色磷光铱配合物，其同族专利申请数量为 4 件。据说明书记载，下式所示的化合物作为掺杂剂，和主体化合物制备的有机 EL 器件，在发光效率和发光寿命方面是优异的，并且适合在低电压下工作，还具有优异的抗老化性能。



又如，2012 年申请的专利 US9837625B2 公开了下式所示的蓝色磷光铱配合物，其同族专利申请数量为 3 件。据说明书记载，包含下式所示化合物的有机 EL 元件具有长的元件寿命和高度稳定的色度。



又如, 2011 年申请的专利 JP6011542B2 公开了以下式化合物为配体的蓝色磷光铱配合物, 其同族专利申请数量为 2 件。下式所示配体为六齿配体, 其形成的蓝色磷光铱配合物在 EL 器件整个发光层中质量为 3%~5% 时, 可以得到电压低且驱动时色度稳定性高的有机电致发光元件。



由此可知, 柯尼卡也重视含咪唑环的配体研究, 布局的专利多数与含咪唑环的配体有关。

6.2 磷光铂配合物

1997 年, 南加利福尼亚大学申请了含八乙基卟啉铂 (PtOEP) 的电致发光装置相关专利。卟啉铂配合物虽然是最早在电致发光领域得到成功应用的磷光材料, 但由于自身固有的三线态寿命长, 浓度淬灭严重, 加之配体修饰比较困难, 故一直发展较慢, 仅被用作深红光或红光磷光材料, 器件效率较低。虽然磷光铂配合物受到的关注度不及磷光铱配合物, 但是磷光铂配合物特异的磷光性能, 例如简洁高效的合成路线、效率高、颜色可调等, 仍然备受科学界的广泛关注。

6.2.1 基本面分析

从整体专利数量来看，磷光铂配合物的专利总数，远小于磷光铟配合物。从专利申请人来看，与磷光铟配合物相同，国外申请人申请了较多与磷光铂配合物相关的专利，占据了申请量排名的前十。

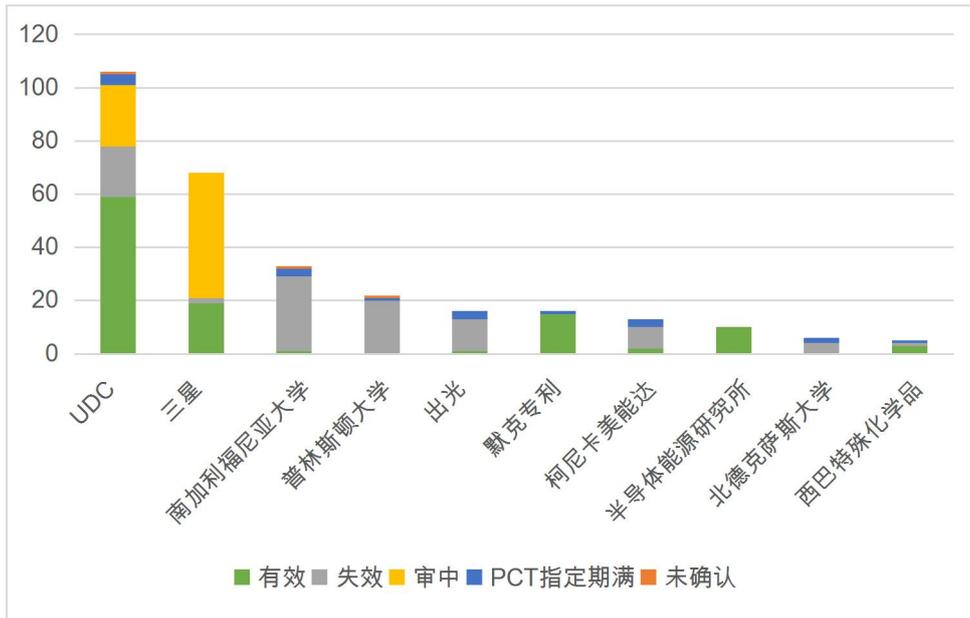


图 6.12 磷光铂配合物相关专利申请人前十分布

其中，申请量排名前五的申请人依次为 UDC、三星、南加利福尼亚大学、普林斯顿大学；UDC 和三星不仅有效专利多，而且有较多审查中的专利申请。

在专利布局方面，UDC、南加利福尼亚大学、普林斯顿大学在五大专利局的布局较为均匀，柯尼卡美能达、默克专利则偏向于在日本布局。

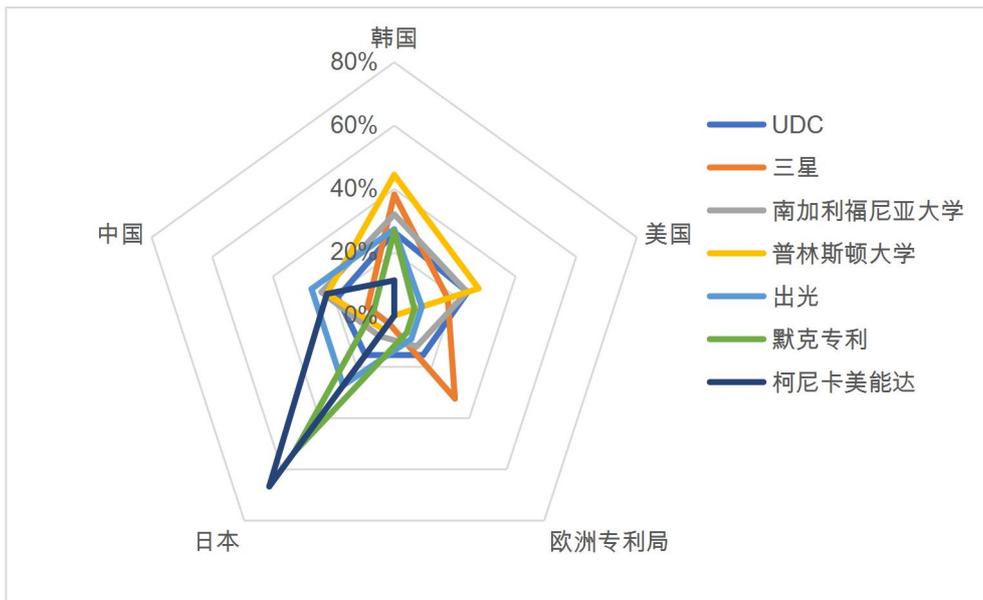
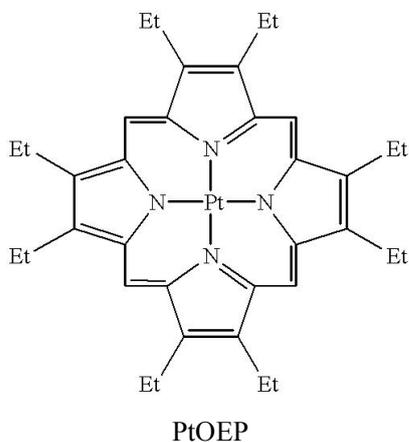


图 6.13 申请量排名前七的申请人在五大局的专利布局比例

6.2.2 技术演进

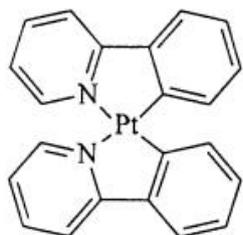
在 1997 年普林斯顿大学的专利申请 US08/980986 中，记载了含磷光掺杂剂化合物的发光层组成的有机发光器件 (OLED)。该器件含有铂八乙基卟啉 (PtOEP)，当 PtOEP 掺杂在由三(8-羟基喹啉)合铝组成的电子传输层中时，产生峰值在 640 nm 附近的窄发射带。



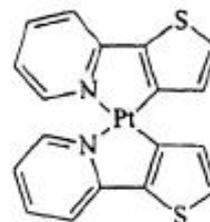
1998 年，普林斯顿大学的 Stephen R. Forrest 小组发表论文，首次对外报道了上述八乙基卟啉铂(PtOEP)作为发光层掺杂在小分子主体材料八羟基喹啉铝(Alq3)中，得到了外量子效率为 4%和内量子效率为 23%的饱和红光器件。

从此，电致磷光器件的研究开始得到学术界极大关注，有机电致磷光材料的开发和深入研究得到迅速发展。

在随后的 2000 年，南加利福尼亚大学的专利申请 PCT/US2000/007574 记载了顺式双(苯基吡啶)合铂 (cis-Bis[2-(2-phenyl)pyridinato-N,C²]Pt(II), Pt(Phpy)₂) 等的蓝色电致磷光发光特性。

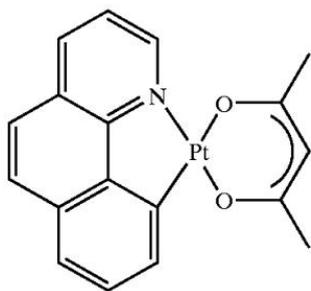


Pt(Phpy)₂

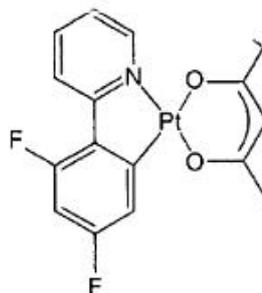


Pt(Thpy)₂

2000 年同年，南加利福尼亚大学的专利申请 US09/637766 记载了一系列[(C[^]N)Pt(O[^]O)]型配合物，这类配合物的发射由环金属化配体的性质决定，通过改变配体结构可以在蓝光到红光范围内调节激发态能量。



(ppy)Pt(acac)



(4,6-F₂ppy)Pt(acac)

之后，蓝色磷光铂配合物相关专利申请量并未出现大幅增长，基本保持每年 20 余件左右的申请量。主要的改进方向为不同配体和主要环的改进。2012 年之前，侧重双齿齿形的改进；2012 年之后，侧重四齿齿形的改进，专利数量明显增多。相较于主要环的改进，主要取代基的改进少。

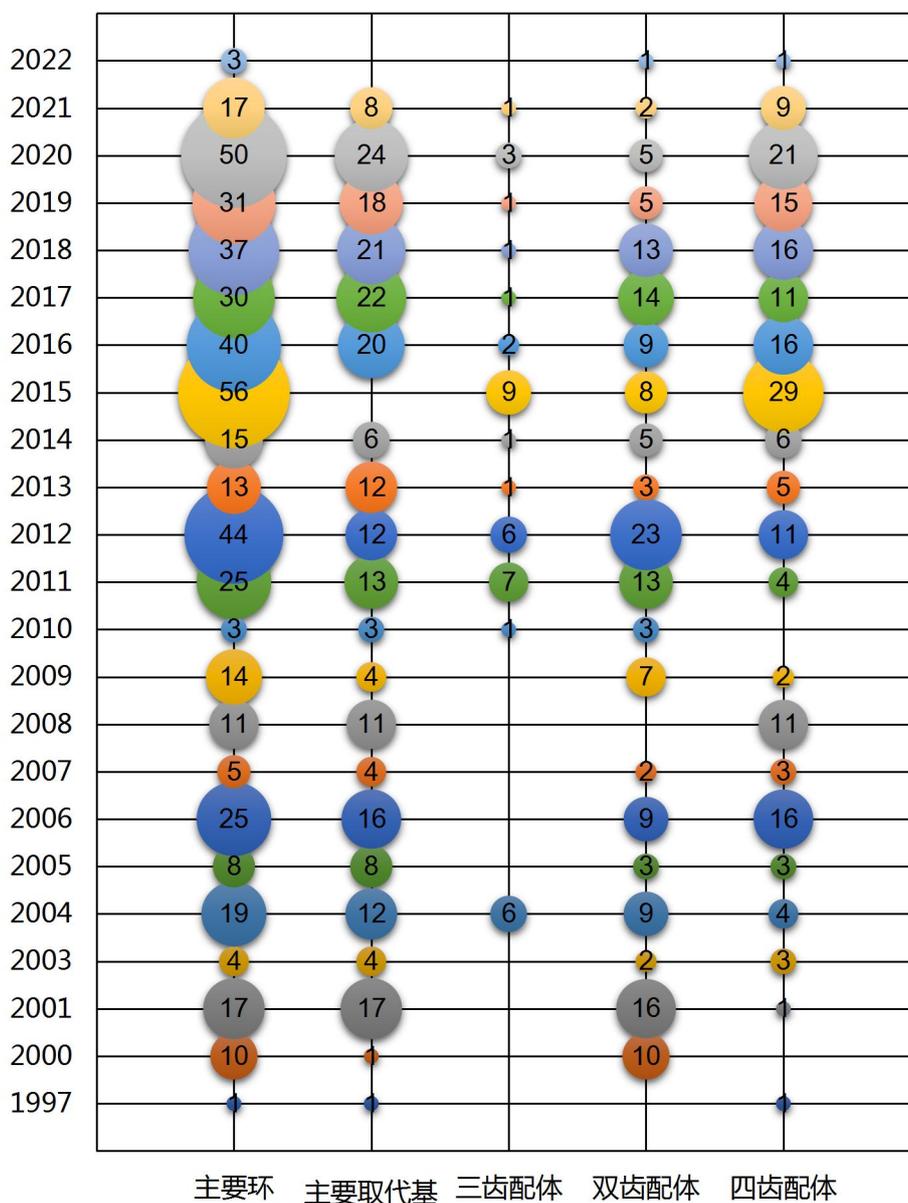


图 6.14 蓝色磷光铂配合物的改进方向

根据时间和改进方向两个维度，绘制出技术发展路线图如下。

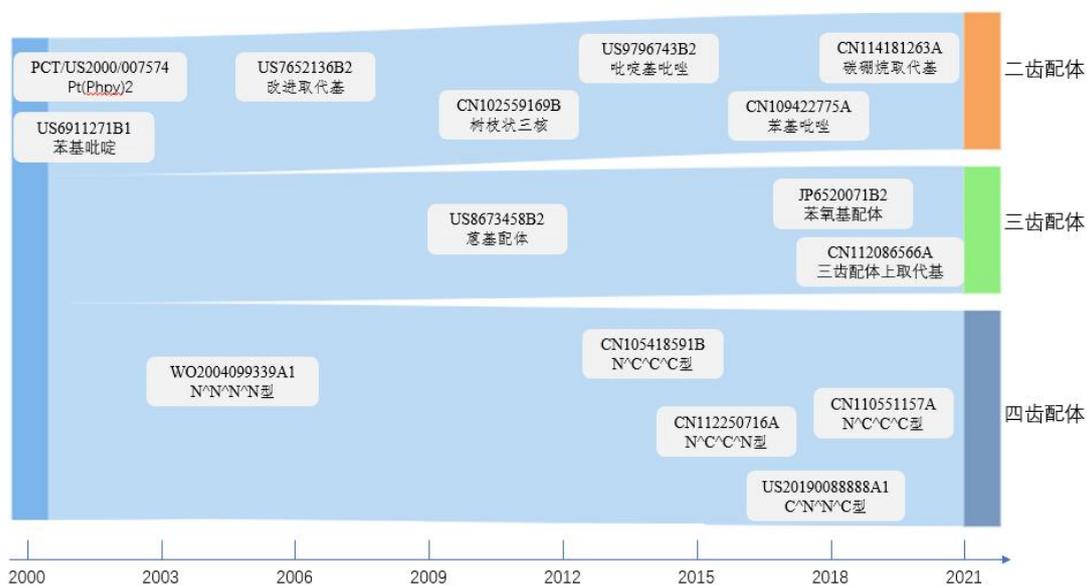
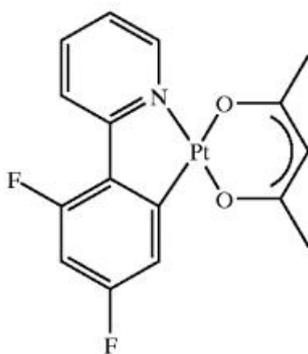


图 6.15 蓝色磷光铂配合物技术发展路线图

一、 双齿配体

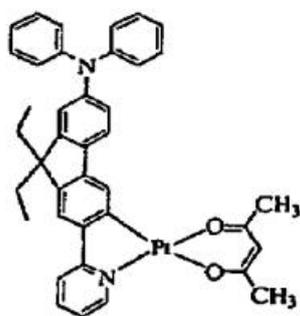
与磷光铱配合物不同，磷光铂配合物配体的齿型主要为四齿配体，其次才是双齿配体，三齿配体较少。

磷光铂配合物双齿配体的齿型主要为 C^N 型。2000 年南加利福尼亚大学申请的专利 US6911271B1 中记载了一系列双齿配体的铂配合物，其中含 C^N 型双齿配体的 (4,6-F₂ppy)Pt(acac)能够发射蓝光，光致发光的 CIE 坐标为 (0.17,0.29)。



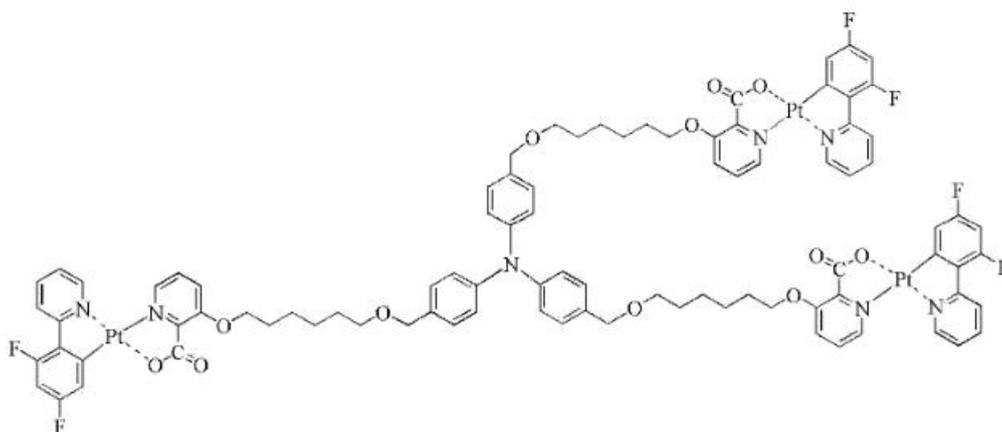
(4,6-F₂ppy)Pt(acac)

后续许多磷光铂配合物是基于(4,6-F₂ppy)Pt(acac)的改进。例如，2006年香港科技大学的专利 US7652136B2 公开了含 C^N 型双齿配体的磷光铂配合物，双齿配体苯环上不含氟取代基，但是其发射峰波长在 572nm 左右，不属于蓝光范围。



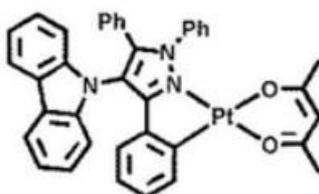
Compound 19

又如，2011年湘潭大学的专利 CN102559169B 记载了一种树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料 TPA-3Pt(dfppy)(pic)，其以 4,4',4''-三羟甲基三苯胺基团为内核、蓝色磷光发色团[2-(2,4-二氟苯基)吡啶][吡啶-2-甲酸]合铂(II)为树枝末端、己氧基为树枝的材料。在 TPA-3Pt(dfppy)(pic)掺杂 PVK 的聚合物电致发光器件中，电致发光色坐标随着掺杂浓度和电压的不同而变化。这表明 TPA-3Pt(dfppy)(pic)可作为单一活性发光材料，应用于聚合物电致发光器件，获得白光发射。



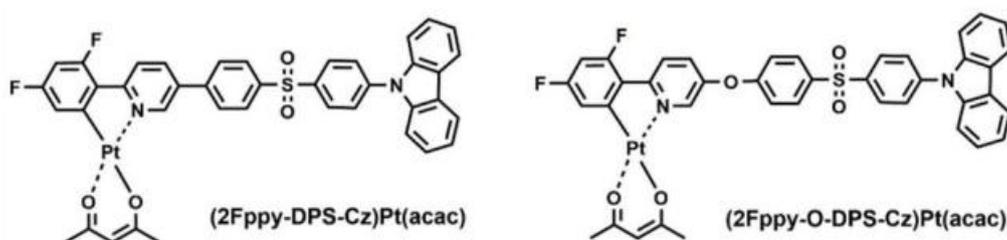
TPA-3Pt(dfppy)(pic)

2018年三星显示器有限公司的专利申请 CN109422775A 公开了苯基吡唑双齿配体的磷光铂配合物，其中化合物 166 适用于发射深蓝色光，最大发射波长 452nm。

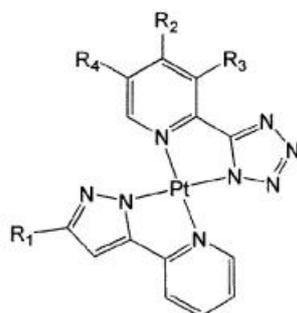


166

2019年,常州大学申请的专利 CN110437286B 公开了基于蓝色磷光单元和蓝色热活性延迟荧光(TADF)单元共筑的环金属铂配合物发光材料(2-Fppy-DPS-Cz)Pt(acac)和(2Fppy-O-DPS-Cz)Pt(acac), (2-Fppy-DPS-Cz)Pt(acac)分别在 436nm 和 576nm 处呈现最大发射峰, 而(2Fppy-O-DPS-Cz)Pt(acac)的最大发射峰分别为 436nm 和 485nm。与(2-Fppy-DPS-Cz)Pt(acac)相比, (2Fppy-O-DPS-Cz)Pt(acac)由分子中引入的氧原子破坏了配体的共轭度而最大发射峰蓝移。

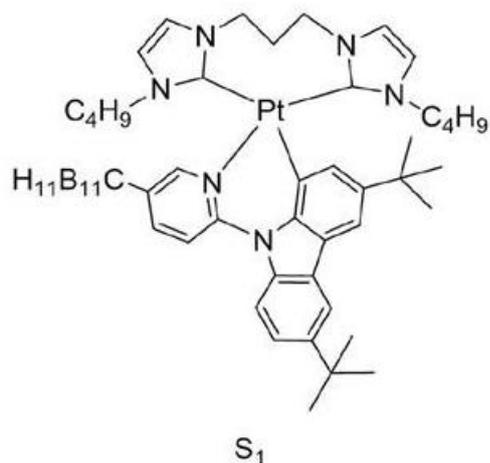


含 N^N 型双齿配体的蓝色磷光铂配合物不多见。2014年北德克萨斯大学申请的专利 US9796743B2 公开了含吡啶基唑类双齿配体的磷光铂配合物, 其中 PTD-1 的发光接近于蓝光, 发射峰波长为 505nm。



PTD: R₁ = CF₃, R₂ = H, R₃ = H, R₄ = H

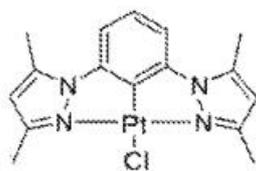
对取代基进行改进的典型例子见于 2021年广西民族大学的专利申请 CN114181263A, 该专利申请公开了一种含单碳硼烷阴离子铂配合物蓝光材料, 将单碳硼烷阴离子引入以咪唑吡啶和双卡宾为配体的环金属铂配合物中, 实现分子内电荷平衡; 其中铂配合物 S1 掺杂到主体材料中制成的有机电致发光器件 EL 光谱的最大值位于 448nm, 半峰全宽(FWHM)值为 60nm, 产生 CIE 坐标为(0.17,0.15)。



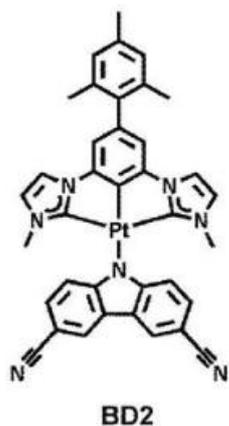
二、三齿配体

磷光铂配合物中配体齿型为三齿配体的情况是较少的，以下仅举例介绍。

2014年亚利桑那州立大学申请的专利 US9082989B2 公开了三齿配体的蓝色磷光铂配合物，其以二吡唑基苯三齿配体、氯离子（或苯氧基）单齿配体和铂中心离子构成。



2020年三星显示器有限公司的专利申请 CN112086566A 公开了一系列蓝色磷光铂配合物，其中化合物 BD2 的最大发射波长为 460nm。

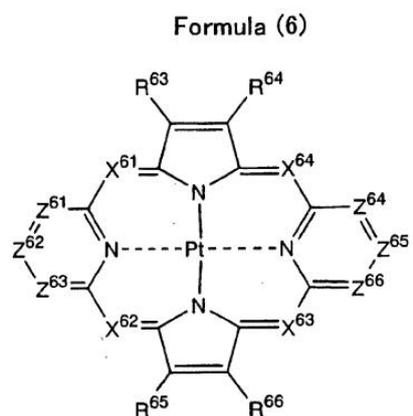


含有三齿配体的磷光铂配合物还见于 JP6520071B2、US8673458B2、EP3424935B1、EP2443132B1、US9029804B2、US9023490B2 等。

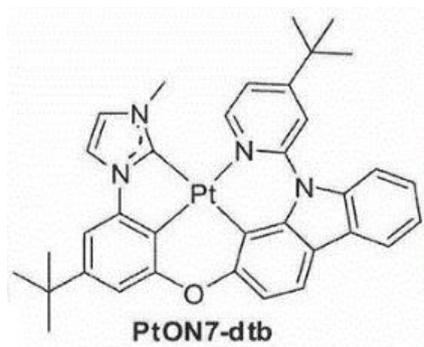
三、四齿配体

合理的四齿配体设计可以为铂（II）离子提供舒适的配位位置，保持正方形的平面构型，有利于金属化率高的配合物材料合成。更重要的是，四齿铂（II）配合物将具有更刚性的分子构型和改进的光物理和化学性质。因此，含四齿配体的磷光铂配合物成为了研究的重点。

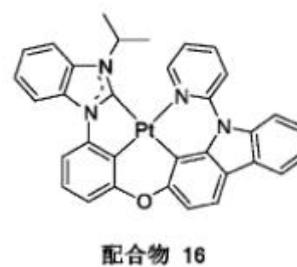
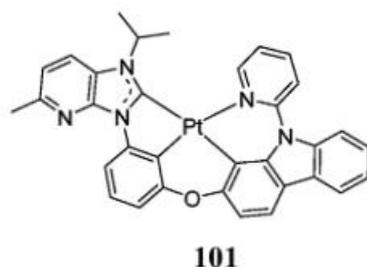
2004 年富士胶片株式会社的专利申请 WO2004099339A1 公开了如下 N⁴型四齿配体的磷光铂配合物，该专利申请的说明书记载了 Formula(6)所表示的化合物发射磷光，但并未通过实验进行验证。



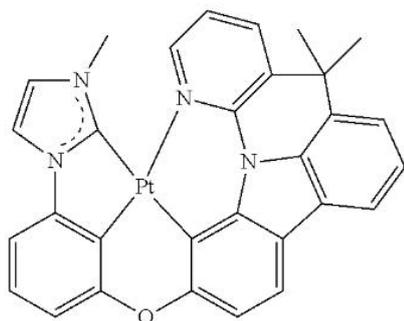
亚利桑那州立大学 2014 年申请的专利 CN105418591B 记载了 N⁴型四齿配体的蓝色磷光铂配合物 PtON7-dtb，PtON7-dtb 在器件装置中实现了 24.8% 的峰值 EQE 并显示出 (0.148, 0.079) 的 CIE 坐标，最大发射波长为 451nm。



后续有许多类似结构的 N⁴型四齿配体的磷光铂配合物相关专利申请，例如南京工业大学 2018 年的专利申请 CN108840886A、南京工业大学 2019 年申请的专利 CN109748938B、三星显示器有限公司 2019 年的专利申请 US20200168817A1、南京佳诺霖光电科技有限公司 2019 年申请的专利 CN110590856B、三星显示器有限公司 2020 年的专利申请 CN111755611A、三星显示器有限公司 2021 年的专利申请 US20210336157A1 等。

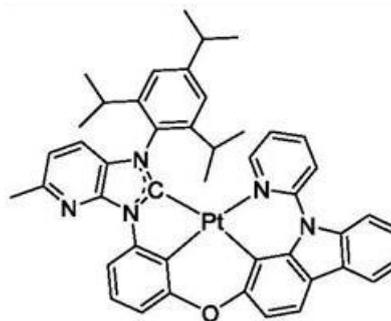


CIE 坐标为(0.14,0.10)
CN108840886A

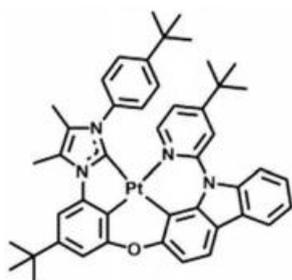


化合物 1
 $\lambda_{\max}=464\text{nm}$
US20200168817A1

$\lambda_{\max}=458\text{nm}$
CN109748938B

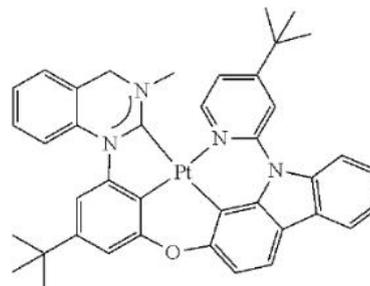


配合物 1
 $\lambda_{\max}=460\text{nm}$
CN110590856B



40-1

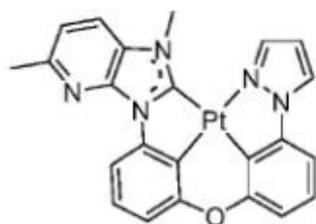
CIE 坐标为(0.13,0.128)
CN111755611A



1

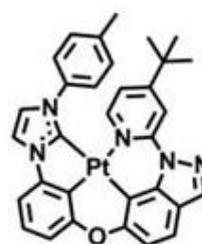
$\lambda_{\max}=459\text{nm}$
US20210336157A1

N[^]C[^]C[^]C 型四齿配体的磷光铂配合物还见于 2019 年南京佳诺霖光电科技有限公司的专利申请 CN110551157A、2020 年三星显示器有限公司的专利申请 CN112186125A 等。



配合物 183

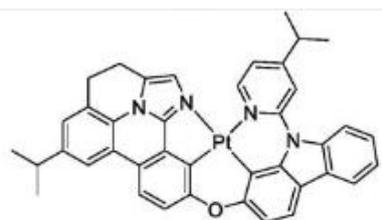
$\lambda_{\max}=461\text{nm}$
CN110551157A



1

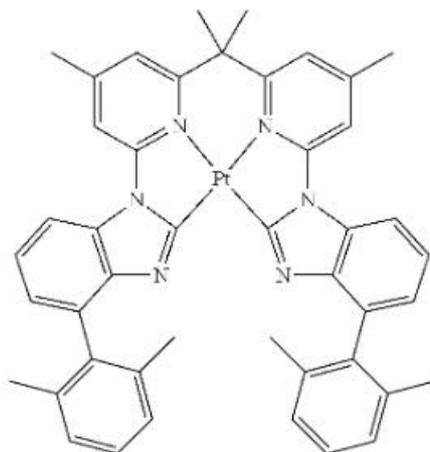
$\lambda_{\max}=451.8\text{nm}$
CN112186125A

2016 年 UDC 的专利申请 CN112250716A 显示，具有桥连菲啶咪唑配位体 (N[^]C[^]C[^]N 型四齿配体) 的铂络合物也被发现以深蓝色高度发射。例如化合物 105 在室温下 2-甲基四氢呋喃溶剂中的最大发射波长为 448nm。



化合物 105

2018年UDC的专利申请US2019008888A1公开了一系列在五元阴离子芳环上具有两个或多个杂原子(C^NN^NC型四齿配体)的铂配合物,其中化合物238443计算的T1三重态能量为431 nm。



化合物 238443

6.2.3 重点申请人情况

根据专利申请量和申请人在行业内的知名度,选取几个重点申请人进行分析。

一、UDC

Stephen R. Forrest 的团队最早注意到铂配合物的磷光特性,首次将八乙基卟啉铂(PtOEP)用在红色磷光发光器件上,并申请了相关专利。UDC的联合创始人之一就是 Stephen R. Forrest,UDC 后续研发了一系列蓝色磷光铂配合物,并在全球范围内广泛布局相关专利。

从专利布局时间来看,UDC 在 2015~2018 年间专利布局活跃,近年来有下降趋势。

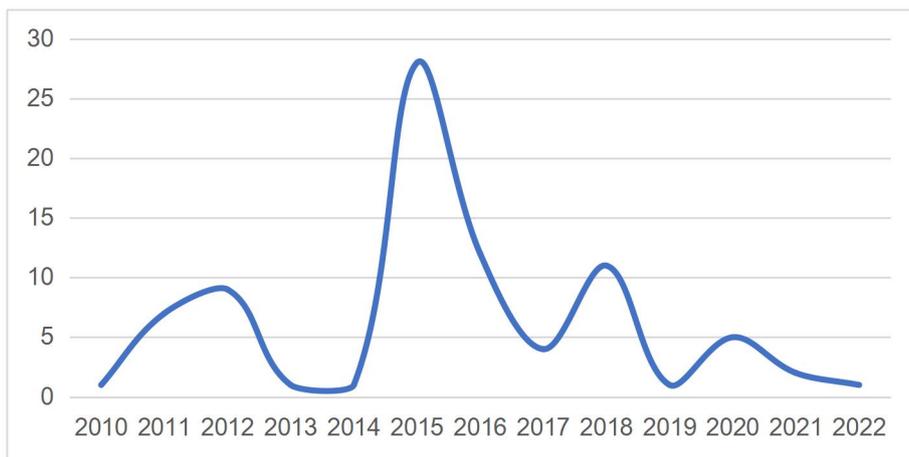


图 6.16 UDC 的蓝色磷光铂配合物相关专利申请量变化趋势

从专利布局地区来看，UDC 较为重视在美国、中国、日本、韩国、欧洲布局相关专利，覆盖了主要的 OLED 市场。

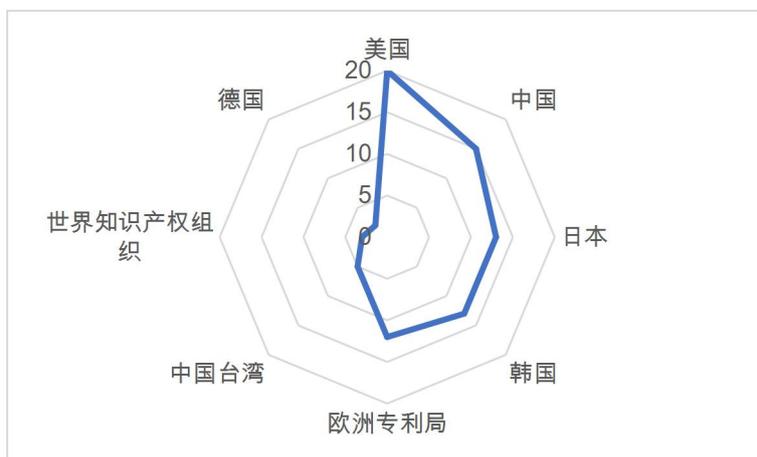


图 6.17 UDC 的蓝色磷光铂配合物相关专利布局地区

从技术方向上来看，UDC 主要围绕咪唑并菲啶配位体的铂配合物和基于苯并咪唑的铂配合物进行专利布局。例如，以 US61/990239 和 US62/082970 为优先权的专利申请量达到了 19 件，主要涉及咪唑并菲啶配位体的铂配合物；以 US62/823922 为优先权的专利申请量为 12 件，主要涉及基于苯并咪唑配位体的铂配合物。

二、三星

与 UDC 不同，三星近年来专利布局逐渐趋于活跃，尤其是 2018 年之后专利申请增长率较高。

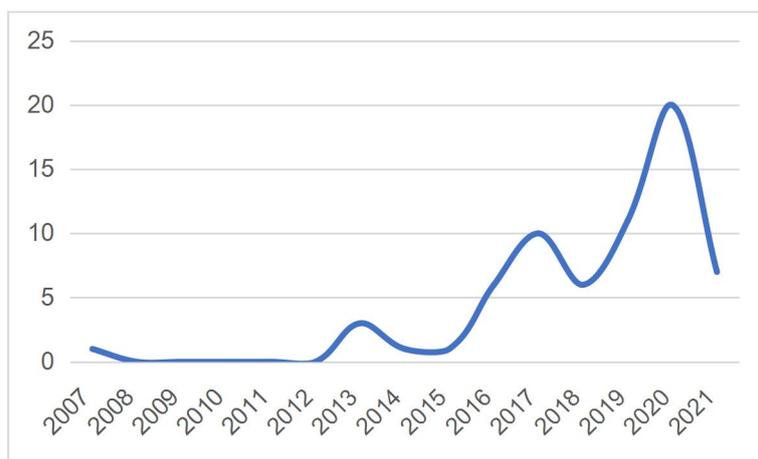


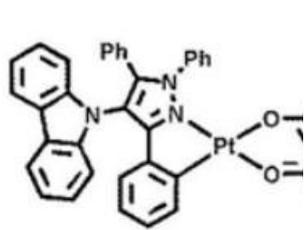
图 6.18 三星的蓝色磷光铂配合物相关专利申请量变化趋势

从专利布局地区来看，三星主要在美国和韩国布局相关专利，在中国也有一定数量的相关专利布局，而其他地区的相关专利布局则很少。



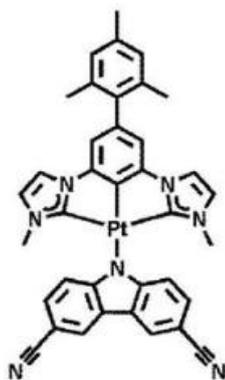
图 6.19 三星的蓝色磷光铂配合物相关专利布局地区

从技术方向上来看，三星对各种类型蓝色磷光铂配合物进行研究，相关专利布局具有多样性的特点。三星既有针对苯基咪唑等双齿配体进行改进的蓝色磷光铂配合物相关专利申请，也有针对三齿配体进行改进的蓝色磷光铂配合物相关专利申请，还有较多有关四齿配体的蓝色磷光铂配合物相关专利申请。



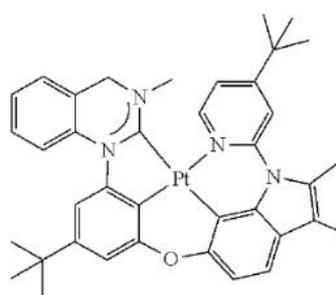
166

双齿配体



BD2

三齿配体



1

四齿配体

6.3 小节

整体来看，蓝色磷光铱配合物相关专利申请较多，表明对蓝色磷光铱配合物的研究热度大于磷光铂配合物。蓝色磷光铱配合物侧重于对双齿配体的研究，主要改进方向是配体中主要环的类型和环上的取代基；其中含吡啶环、咪唑环、三氮唑环、吡唑环配体的蓝色磷光铱配合物较多，配体上含有复杂基团、氟、烷基、苯基取代基的蓝色磷光铱配合物较多。蓝色磷光铂配合物侧重于对四齿配体的研究，对含咪唑环的四齿配体改进较多；其中四齿配体多为由氧原子键连的四齿配体，氧原子两侧分别为苯基咪唑和咪唑基吡啶的情况较多。在重点专利申请人方面，UDC、三星在蓝色磷光金属配合物领域的研究较为活跃，其中UDC偏向含咪唑环的金属配合物研究，三星的研究方向呈现出多样化的特点。

在专利布局方面，UDC十分注重多国专利布局，相同技术方案的同族专利申请非常多；三星也注重多国专利布局，布局的国家主要是韩国、美国和中国。UDC最早研究磷光金属配合物，而且最先布局相关专利。相比于UDC，三星属于该领域的后来者，三星的专利布局主要体现在UDC核心专利的外围，具有包绕式专利布局的特点。

第七章 侵权风险和预警

针对前述三个重点技术方向，本节遴选了对奥来德研发构成侵权风险的相关专利进行预警，并给出相关规避建议。

7.1 蓝光荧光蒽核材料风险预警

前面我们分析了蓝光荧光蒽核主体材料的专利技术演进和蒽核的取代修饰专利布局情况（参见 4.2 和 4.3 节），那么对于企业而言，哪些重点专利值得我们去关注，在未来研发中需要规避这些专利技术内容，以防止陷入侵权诉讼的纠缠，下文我们进行详细分析。

7.1.1 蓝光荧光蒽核材料侵权专利预警

本小节根据蒽核蓝光材料的被引用专利数量、同族专利数量、技术标引内容相关度、法律状态等维度筛选出 28 件核心专利，如下表所示。本报告将以附件的形式将表格中的重点专利附加，研发工作者可以参考附件中专利公开的具体内容。

表 7.1 蒽核蓝光材料重点专利列表

公开(公告)号	申请(专利权)人	标题	法律状态/事件	被引专利数量	同族数量	申请日	授权日	预估到期日
US5935721A	全球 OLED 科技	用于稳定电致发光器件的有机电致发光组件	期限届满 权利转移	1056	1	1998-03-20	1999-08-10	2018-03-20
US6361885B1	有机显示	有机电致发光材料和由这种材料制成的器件	未缴年费	328	6	1998-11-19	2002-03-26	2018-10-15
US20080193796A1	出光	有机电致发光器件	撤回	202	6	2007-11-20		
US20120126205A1	出光	有机电致发光器件	撤回	82	30	2011-01-31		
US20060159952A1	柯达	混合蒽衍生物主体材料	撤回	47	1	2005-01-14		

公开(公告)号	申请(专利权)人	标题	法律状态/事件	被引专利数量	同族数量	申请日	授权日	预估到期日
CN101423757A	吉林大学	高性能有机电致发光材料及在有机电致发光器件中的应用	撤回	28	1	2008-12-09		
US7649211B2	株式会社半导体能源研究所	有机发光组件	授权	24	30	2007-05-25	2010-01-19	2027-07-01
US9153790B2	出光	有机电致发光器件	授权	21	13	2010-05-27	2015-10-06	2031-06-15
JP5032788B2	双叶电子工业株式会社	有机 EL 素子	授权 权利转移	15	2	2006-04-28	2012-09-26	2026-04-28
US7838130B2	出光	氨基二苯并芴衍生物和使用其的有机电致发光器件	授权	5	4	2007-10-30	2010-11-23	2028-11-07
CN1791567A	出光	含螺键化合物、发旋光性涂膜形成用材料及使用其的有机电致发光组件	撤回	4	7	2004-04-30		
KR1020170064133A	三星	有机发光器件	授权	3	10	2015-11-30		
JP5460894B2	出光	使用芳香胺衍生物和葱衍生物的有机电致发光器件	授权	2	36	2013-01-09	2014-01-24	2030-04-23

公开(公告)号	申请(专利权)人	标题	法律状态/事件	被引专利数量	同族数量	申请日	授权日	预估到期日
US9397303B2	UDC	有机电致发光组件、该组件的材料、以及使用该组件的发光装置、显示装置和照明装置	授权 权利转移	2	7	2012-08-06	2016-07-19	2032-12-20
KR1020160012890A	三星	有机金属化合物和含有其的有机发光器件	授权	2	3	2015-04-06		
US9024301B2	出光	有机发光介质和有机 EL 器件	授权	3	7	2013-04-05	2015-05-05	2029-09-27
US10312452B2	出光	芳香胺衍生物及利用其的有机电致发光器件	授权	2	20	2014-05-05	2019-06-04	2026-07-29
CN110317186A	MSC	新的有机化合物和包含其的有机电致发光器件	实质审查	1	7	2019-03-28		
EP2316906B1	LGC	蒽衍生物和包括其的有机发光器件	授权	0	38	2006-09-15	2013-11-06	2026-09-15
TWI503312B	株式会社半导体能源研究所	蒽衍生物、发光组件、发光装置、及电子器具	授权	0	20	2009-04-24	2015-10-11	2029-04-23
JP5946264B2	UDC	有机电致发光组件、有机电致发光组件用材料、发光装置、显示装置和使用该组件的照明装置	授权	0	4	2011-11-16	2016-06-10	2031-11-16
CN100594226C	全球 OLED 科技	高性能发白色光的 OLED 器件	授权 权利转移	0	11	2005-06-16	2010-03-17	2025-06-16

公开(公告)号	申请(专利权)人	标题	法律状态/事件	被引专利数量	同族数量	申请日	授权日	预估到期日
JP4170655B2	出光	新型芳香族化合物和使用它们的有机电致发光器件	未缴年费	0	17	2002-04-17	2008-08-15	2022-04-17
TWI290582B	友达光电	蒽化合物以及包括此蒽化合物之有机电致发光装置	授权	0	5	2004-07-06	2007-12-01	2024-07-05
CN1228292C	三星	发蓝光的化合物和用其作为彩色显影物质的电致发光装置	授权 权利转移	0	6	2002-08-13	2005-11-23	2022-08-13
US20180212152A1	出光	有机电致发光器件和有机发光介质	授权	0	66	2018-03-20		2023-07-11
CN106575716B	SFC	有机电致发光器件	授权	0	12	2015-06-17	2019-09-24	2035-06-17
CN109311904B	出光	用于有机发光二极管的特定取代的苯并咪唑并-和苯并噻吩并喹啉类	授权	0	6	2017-06-13	2022-03-29	2037-06-13

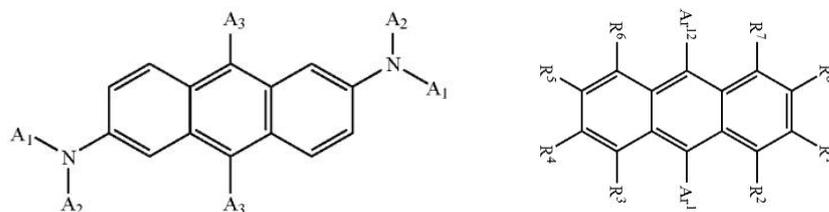
如上表所示，重点专利列表中被引用率较高的 8 件专利处于失效状态（期限届满、未缴年费、撤回），参见 4.4 节的失效专利分析，研发工作者可以对这些重点专利进行谨慎使用和二次开发。另外，在所有授权专利中，从 2002 年到 2019 年均有分布，其中又以出光的重点专利分布最多，研发工作者可以重点关注出光的核心专利。

对于上述重点专利中，仍然处于授权状态的专利是需要企业重点研究的技术。

US7649211B2 公开了一种发光元件，其中具有空穴传输性能的有机化合物和具有电子传输性能的有机化合物包括三环稠合芳族化合物，四环稠合芳族化合物，五环稠合芳族化合物和六环稠合芳族化合物中的至少一种。类似的器件结构范围需要关注研究。

US9153790B2 公开的有机电致发光材料，发光层含有主体和产生主峰波长为 550nm 以下的荧光发光的掺杂剂。掺杂剂的亲和力 A_d 小于主体的亲和力 A_h ；三重态能量 E^T_d 掺

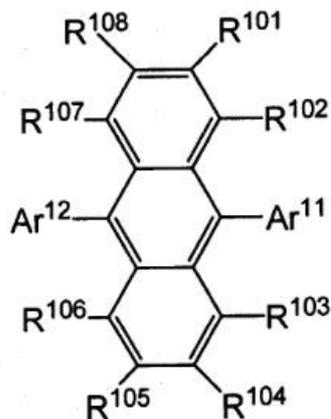
杂剂的能量大于三重态能量 E^T_h 主机的; 三重态能量 E^T_d 阻挡层大于 E^T_h ; 阻挡层包括芳香烃化合物。该方向化合物包括了如下所示的大量蒽核材料。



US7838130B2 公开的 EL 元件核心化合物中, 发光层包括 2 种化合物, 一是由分子内具有(A)至少 1 个二苯并芴结构和(B)至少 1 个氨基的氨基二苯并芴衍生物; 二是如上所示的蒽核取代物。

US9024301B2 公开的 EL 器件, 发光层的蒽衍生物限定了多个官能团, 包括: Ar^{11} 和 Ar^{12} 各自表示取代或未取代的成环碳原子数 6~20 的芳基, Ar 中的至少 1 个 11 和 Ar^{12} 被取代或未取代的芴基取代; 和 R^1 到 R^8 各自独立地表示氢原子、取代或未取代的成环碳原子数 6~50 的芳基、取代或未取代的成环原子数 5~50 的杂环基、取代或未取代的碳原子数 1~50 的烷基、取代或未取代的成环碳原子数 1~50 的烷基、取代或未取代的成环碳原子数 5~50 的杂环基。未取代的成环碳原子数 3~50 的环烷基、取代或未取代的成环碳原子数 1~50 的烷氧基、取代或未取代的成环碳原子数 7~50 的芳烷基、取代或未取代的成环碳原子数 6~50 的芳氧基、取代或未取代的成环碳原子数 6~50 的芳硫基、取代或未取代的碳原子数 2~50 的烷氧基羰基、取代或未取代的甲硅烷基、羧基、卤素原子、氰基、硝基, 或羟基。

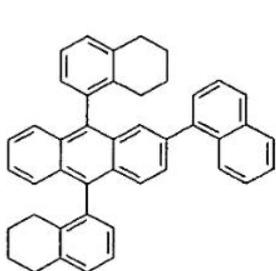
JP5460894B2 使用了芳香胺衍生物和蒽衍生物作为发光器件, Ar^{11} 和 Ar^{12} 各自独立地表示取代或未取代的成环原子数 5~50 的单环基或取代或未取代的成环原子数 8~50 的稠合环基。



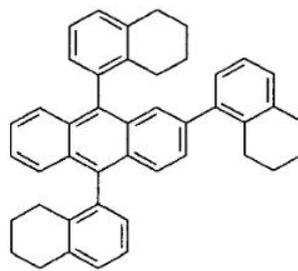
但是, 当单环基团有杂环基团作为取代基时, 杂环基团为吡咯基、吡嗪基、吡啶基、吲哚基、异吲哚基、咪唑基、呋喃基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、1-二苯并呋喃基、2-二苯并呋喃基、3-二苯并呋喃基、4-二苯并呋喃基、1-二苯并噻吩基、2-二苯并噻吩基、3-二苯并噻吩基、4-二苯并噻吩基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、菲啶基、吡啶基、菲咯啉基、吩嗪基、吩噻嗪基、吩恶嗪基、恶唑基、恶二唑基、呋喃基、噻吩基和苯并噻吩基。

$R^{101} \sim R^{108}$ 各自独立地为氢原子、取代或未取代的成环原子数 5~50 的单环基、取代或未取代的成环原子数 8~50 的稠合环基、或取代或未取代的碳原子数 1~50 的烷基、取代或未取代的成环碳原子数 3~50 的环烷基、取代或未取代的碳原子数 1~50 的烷氧基、取代或未取代的碳原子数 7~50 的芳烷基、选自环数 6~50 的取代或未取代的芳氧基的基团碳原子、取代或未取代的甲硅烷基、卤素原子和氰基。

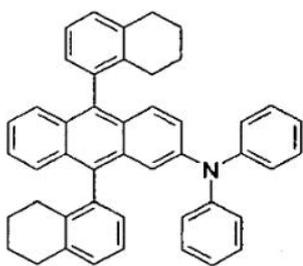
EP2316906B1 公开的 EL 蒽核衍生物材料，明确限定了以下结构



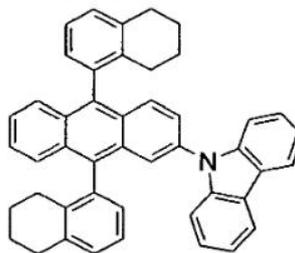
(3-3)



(3-4)

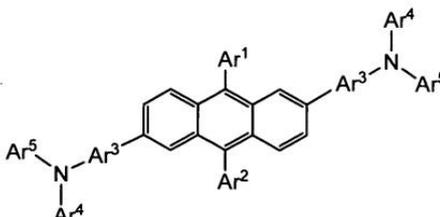
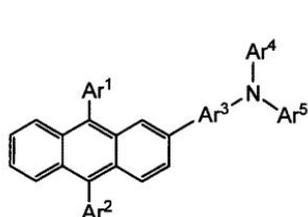


(3-5)

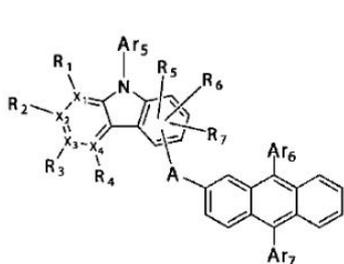


(3-6)

TWI503312B 公开了如下式所示的两种蒽核衍生物，其中 Ar¹、Ar²、Ar⁴、和 Ar⁵ 分别表示取代或无取代的碳数为 6 至 13 的芳基；Ar³ 表示取代或无取代的碳数为 6 至 13 的伸芳基；Ar³ 和 Ar⁴、Ar³ 和 Ar⁵、以及 Ar⁴ 和 Ar⁵ 的其中一对系直接键结而形成咪唑骨架；且该取代的芳基或该取代的伸芳基之取代基为碳数为 1 至 4 的烷基或者碳数为 6 至 13 的芳基。



CN106575716B 公开的 EL 器件中，电子传输层包括如下所示的具有蒽环结构的化合物



子的芳香基或有取代或无取代之具有 1 至 12 个碳原子的烷基,其中该取代基为 C1-10 烷基、C1-10 烷氧基、苯基、或卤素。R₃ 为苯基。

7.1.2 蓝光荧光蒽核材料侵权规避

专利规避最初的目的是从法律的角度来绕开某项专利的保护范围以避免专利权人进行侵权诉讼,主要是从删除、替换、更改以及语义描述的变化等方面进行专利规避。实际应用中专利规避设计可遵循的三点原则:

- 1) 减少组件数量以满足全面覆盖原则;
- 2) 使用替代的方法使被告主体不同于权利要求中指出的技术以防止字面侵权;
- 3) 从方法/功能/结构上对构成要件进行实质性改变,以避免侵犯等同原则。

专利规避设计原则是宏观层面上的指导方针,对企业技术人员或工程师来说,需要具体可以实施的过程来详细指导如何在现有专利技术基础上进行重组和替代,开发出新的技术方案绕开现有专利的保护范围。

对于蒽核衍生物材料的开发,首先要区别于上述重点专利给出的技术特点,包括蒽核 α 、 β 和 γ 位的相关取代基的结构特征;其次要注意苯胺、硅苯集团等特殊官能团的并用。

建议对新官能团的设计参考 4.2 节和 4.3 节给出的对称、不对称取代、 β 位阻取代、杂环取代、母核改进、氘代策略去作对照性规避设计。

7.2 蓝光荧光硼氮化合物掺杂材料风险预警

前面我们分析了蓝光硼氮化合物掺杂材料的专利技术路线,即专利布局情况(参见 5.2 节),那么对于企业而言,哪些重点专利值得我们去关注,在未来研发中需要规避这些专利技术内容,以防止陷入侵权诉讼的纠缠,下文我们进行详细分析。

7.2.1 蓝光荧光硼氮化合物掺杂材料侵权专利预警

根据各专利的状态、同族专利数量、被引用次数等信息,在各技术方向筛选出一些值得关注的专利。硼氮化合物不同技术方向专利申请的时间跨度有较大的差异,时间跨度比较短的技术方向申请的专利被引用次数会偏少,为了消除各技术方向因为专利申请时间跨度带来的影响,在四种结构硼氮化合物的专利中分别挑选了一些重要专利进行分析。

表 7.2 硼氮化合物核心重要专利列表

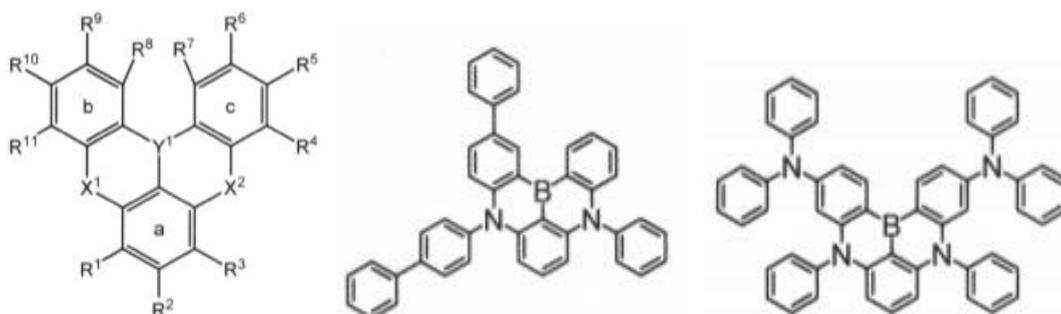
公开(公告)号	申请日	专利权人	主要技术方向	同族专利数量	被引用次数
---------	-----	------	--------	--------	-------

KR1020170130434A	2016/3/10	関西法人 /JNC	六六元	14	88
KR1020180134850A	2017/4/20	関西法人	六六元	9	26
KR102148296B1	2019/7/29	SFC	五六元+五五元	7	6
KR1020210010389A	2020/7/16	SFC	五六元+五五元	4	1
WO2021194216A1	2021/3/23	SFC	五五元+五六元	2	1
TW202017225A	2019/9/10	関西法人 /JNC	五五元+五六元 +六六元	2	1
US7023013B2	2004/6/16	LG	非典型结构	5	142
US7247394B2	2004/5/4	LG	非典型结构	6	92
CN103429599B	2012/3/9	SK	非典型结构	16	18
US9166176B2	2012/3/9	SK	非典型结构	16	6
US20190256538A1	2017/8/25	SK/関西法人	非典型结构	7	3

一、 六六元结构的典型专利

六六元结构硼氮化合物选取的典型专利是 KR1020170130434A, 该专利是 2016 年由関西法人和 JNC 共同向韩国特许厅(KIPO)申请的专利, 被引用 88 次, 且有 14 个同族专利, 是六六元结构硼氮化合物被引用次数和同族专利数量最多的专利。

该专利公开了一种利用硼原子与氮原子将多个芳香族环连结而成的新型的多环芳香族化合物, 并成功制造出所述多环芳香族化合物。该专利中六元侧链结构出现频率最高是苯、联苯和三苯胺, 与六六元结构中各六元侧链出现频率最高的三种相一致, 专利中涉及的主要通式和典型的苯、联苯和三苯胺的分子结构如 5.41 所示。



(a) 结构通式

(b) 苯和联苯

(c) 三苯胺

图 7.2 KR1020170130434A 专利涉及的结构通式及典型的分子结构

该专利是六六元结构硼氮化合物技术发展的基础专利，被后续申请的专利多次引用，并在中国、美国和日本都申请了同族专利，为该专利所保护的技术在中国、美国和日本市场的应用做好了准备。

二、五六元和五五元结构的典型专利

五六元结构和五五元结构作为硼氮化合物的两个技术方向，经常一起出现在同一个硼氮化合物专利申请中，选取同时涉及五六元结构和五五元结构的专利 KR102148296B1 作为典型专利。该专利是申请人 SFC 在 2019 年向韩国特许厅(KIPO)提出的申请，被引用 6 次，且有 7 个同族专利。

该专利涉及一种有机发光器件，其发光层中包含硼氮化合物作为掺杂剂材料，通过该硼氮化合物材料的应用实现了有机发光器件发光效率的提高和寿命的延长。该专利涉及硼氮化合物的结构通式如图 5.42 所示。其中，X 为硼，Y₂ 和 Y₃ 为氮或其他杂原子；Y₁ 所在的芳烃环为五元环，Q₂ 为五元环或者六环。Q₃ 为任选取代的芳环或任选取代的杂芳基环。

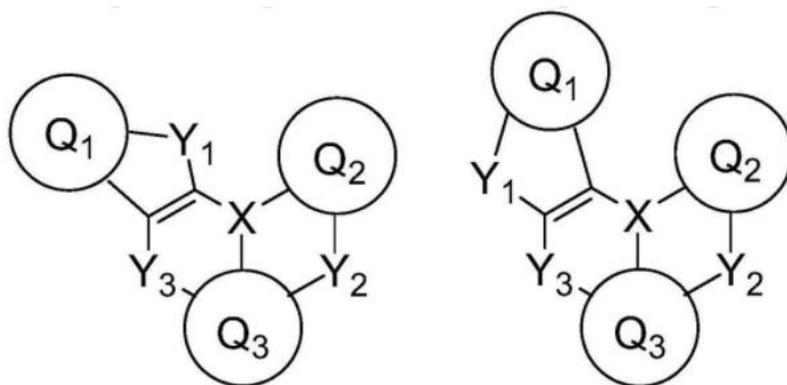
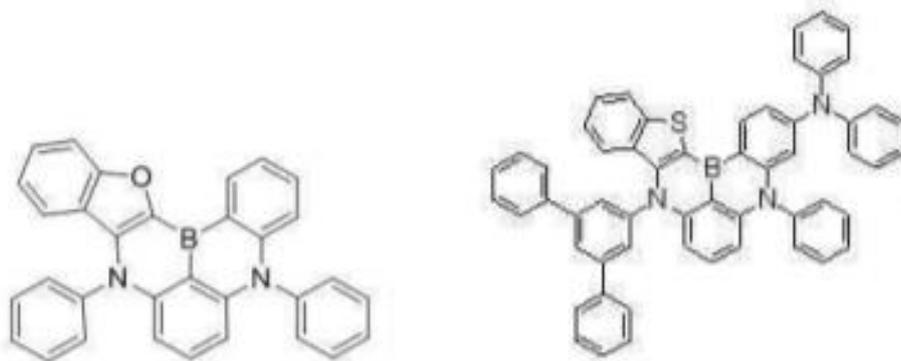


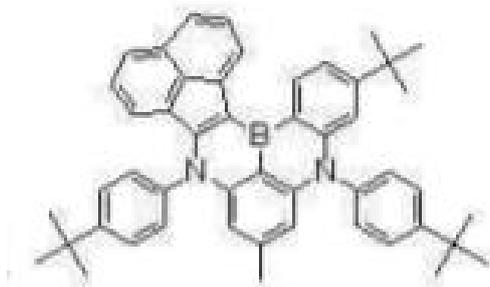
图 7.3 KR102148296B1 硼氮化合物专利涉及的结构通式

该专利的五六元结构中，五元侧链主要有硫茛、2,3-苯并咪喃、茈烯等，六元侧链主要有苯、三苯胺、9-苯基咪唑、叔丁基苯等，与五六元结构中出现频率最高的侧链结构基本一致，该专利涉及的典型的五六元结构如图 5.43 所示。



(a) 2,3-苯并呋喃+苯

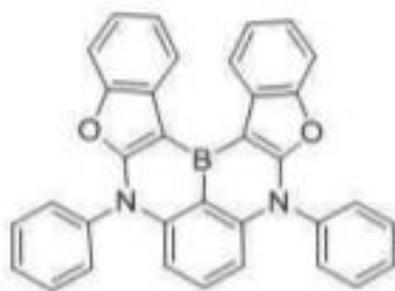
(b) 硫茛+三苯胺



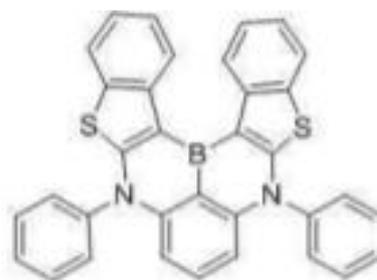
(c) 茈烯+叔丁基苯

图 7.4 KR102148296B1 硼氮化合物专利涉及的五六元结构

该专利的五五元结构中，五五元侧链结构组合有双 2,3-苯并呋喃和双硫茛，是最早出现的五五元侧链结构组合，也是出现频率最高的，典型双 2,3-苯并呋喃和双硫茛的结构如图 5.44 所示。



(a) 双 2,3-苯并呋喃



(b) 双硫茛

图 7.5 KR102148296B1 硼氮化合物专利涉及的五五元结构

该专利出现的侧链结构是目前五六元结构和五五元结构出现频率最高的，且已经被后续专利申请所引用，并在中国、美国和日本都申请了同族专利。未来随着五六元结构和五五元结构的发展，该专利很可能会被更多的引用，专利所保护的技术方案可能会成为五六元结构和五五元结构的基础专利技术。

三、非典型结构的典型专利

非典型结构包括同环 NBN 结构、同环 BN 结构和 BNB 结构等三种，其中，同环 NBN 结构的专利申请出现最早，且专利申请量也最多，选取涉及同环 NBN 结构的 US7023013B2 为非典型结构的典型专利。该专利是申请人 LG 在 2004 年向美国专利商标局(USPTO)提出的申请，被引用 142 次，且有 5 个同族专利，是硼氮化合物专利被引用次数最多的。该专利中出现的典型同环 NBN 结构如图 5.45 所示。

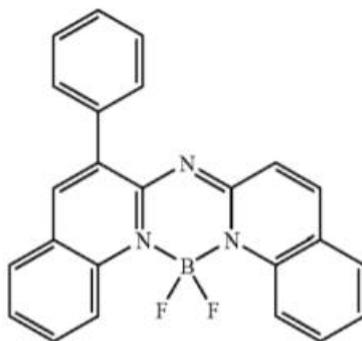


图 7.6 US7023013B2 硼氮化合物专利涉及的同环 NBN 结构

近几年非典型结构硼氮化合物的专利申请量比较少，包括同环 NBN 结构，但是同环 NBN 结构的相关专利有一定的积累量，且本专利也在日本和欧洲申请了同族专利，对于硼氮化合物申请人的专利布局会有一些影响。

7.2.2 蓝光荧光硼氮化合物掺杂材料侵权规避

五六元结构硼氮化合物的六元侧链结构种类基本与六六元中的一致，五元侧链结构以杂环芳烃为主，其中，硫茛、2,3-苯并咪唑和吡咯的最为常见；杂环芳烃中以单杂环芳烃最多，含 S 杂环芳烃的申请量较含 O 杂环芳烃和含 N 杂环芳烃略高，是五六元结构中最受关注的五元侧链结构方向。

五五元结构硼氮化合物对称结构中较典型的是对称硫茛结构；非对称结构较典型的是“2,3-苯并咪唑+咪唑”结构和“硫茛+咪唑”；目前两种结构侧链组合数量基本相近，发展同步

如前分析，企业在进行硼氮化合物掺杂材料研发设计时，可以依据六元侧、五元侧和非典型结构进行针对性规避设计。其中，六元侧链结构苯、联苯和三苯胺三种常用结构可以规避；五元侧的 2,3-苯并咪唑和双硫茛尽量不要雷同；非典型结构同环 NBN 结构需要格外小心。

7.3 蓝光磷光铱配合物和铂配合物风险预警

在蓝色磷光铱配合物或铂配合物相关专利中，存在一些包含基础结构的化合物专利，许多蓝色磷光铱配合物或铂配合物由这些基础结构的化合物衍生而来。因此，若企业忽视专利侵权风险预警，则可能在实际生产经营过程中使用到相关专利技术，从而侵犯他人专利权。为此，专门筛选出一些较为基础的重要专利，提醒企业加以注意。

7.3.1 蓝光磷光铱配合物侵权专利预警

在蓝色磷光铱配合领域，UDC、三星等头部公司的专利最值得注意，UDC 的专利通常包含了一些基础结构的化合物，而三星的专利则涉及了较多基于基础结构化合物的衍生结构。除了头部公司外，还有一些其他公司也对蓝色磷光铱配合的研究做出了贡献，同时可能申请了一些相关专利，也不能忽略这部分专利。

通常，专利申请人会对其核心专利进行多地专利布局，较为基础的专利一般会被较多地引用。根据专利状态、同族专利数量和被引用次数等，筛选出一些重要专利。

表 7.3 蓝色磷光铱配合物相关核心重要专利列表

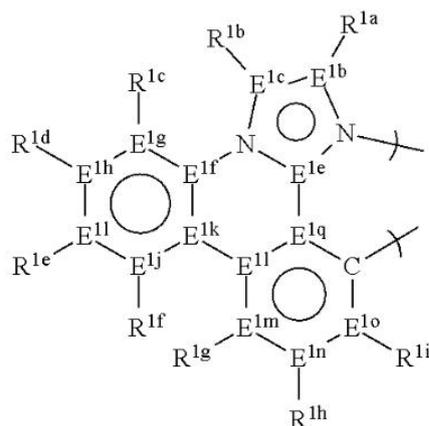
专利公告号	专利权人	同族专利数量	被引用次数
US7915415B2	UDC	49	1293
US7338722B2	南加利福尼亚大学	32	728
US8815415B2	UDC	18	412
US10256419B2	UDC	81	70
US9156870B2	UDC	9	458
CN1791655B	剑桥显示	11	130
US8883322B2	UDC	16	67
JP5256484B2	马克专利	16	67
JP4198654B2	三星	5	166
JP5905271B2	住友	4	80
US7955716B2	日立	8	60
US9309458B2	株式会社半导体	14	27
JP2005139185A	三星	5	52
US6936716B1	泰思康	2	63
US7193088B2	奇美电子	3	36

考虑权利要求保护范围、同族专利有效情况等方面，挑选以下几件专利进行简单介绍。

一、 US7915415B2

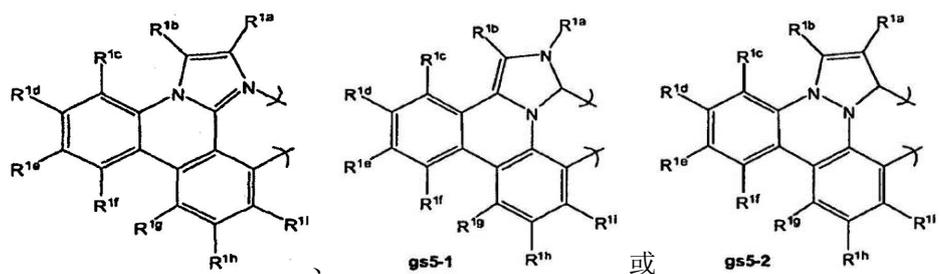
US7915415B2 的专利权人为 UDC，同族专利申请数量和被引用次数都很多，目前维持有效的同族专利有 35 件。其主要独立权利要求为：

一种磷光化合物，包括金属、如下所示的单阴离子二齿配位体，其中所述金属选自原子序数大于 40 的非放射性金属，并且其中所述二齿配位体可以与其它配位体连接而构成三齿、四齿、五齿或六齿配位体；



其中 E^{1b}、E^{1c}、E^{1q}、E^{1e-o} 独立地是 C 或 N，R^{1a-i} 独立地是 H、烃基、杂原子氮取代的烃基、氰基、氟、OR^{2a}、SR^{2a}、NR^{2a}R^{2b}、BR^{2a}R^{2b} 或 SiR^{2a}R^{2b}R^{2c}，其中 R^{2a-c} 独立地是烃基或杂原子氮取代的烃基，R^{1a-i} 和 R^{2a-c} 中的任意两个可以被连接以形成饱和或不饱和的芳族或非芳族的环；前提是 R^{1a-i} 当与 N 连接时不是 H。

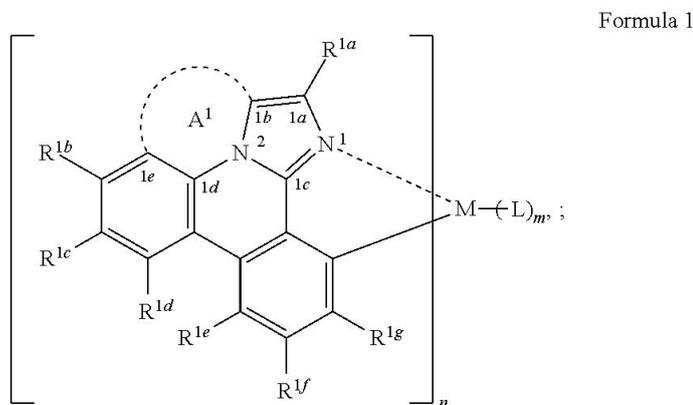
该美国专利的权利要求保护范围非常宽泛，将诸多金属配合物划入保护范围。但是，该美国专利在中国的同族专利的保护范围比这小，例如二齿配位体被限定为：



即使如此，其也囊括了较多含咪唑并菲啉环的铈配合物，保护范围仍然较大。

二、US10256419B2

US10256419B2 的专利权人为 UDC，同族专利申请数量极多，达到了 81 件。其主要保护以下结构的化合物：

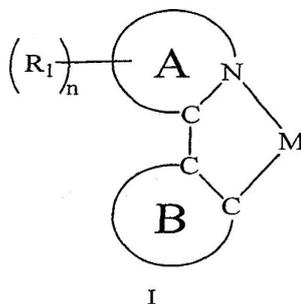


可以看出，该化合物是对 US7915415B2 所保护化合物的改进，增加了键联基团 A¹。

三、CN1791655B

CN1791655B 的专利权人为剑桥显示（由伊希斯转让给剑桥显示），同族专利申请数量为 11 件，被引用次数达到了 130 次。其主要独立权利要求为：

一种包括式 I 结构的磷光有机发光的环金属化络合物：



其中，M 是铱；B 是 6-元芳基环，其是未取代的；A 是三唑；每个 R_1 选自：未取代的 C_{1-6} 烷基；n 是零或等于或大于 1 的整数。

该中国专利保护的是含三唑类配体的铱配合物，但其其他国家的同族专利保护范围更宽泛，例如还囊括了含四唑类配体的铱配合物。

7.3.2 蓝光磷光铱配合物侵权规避

规避专利侵权风险的最有效途径是独自研发自主知识产权的新技术，并且保证这些新技术不落入现有专利的保护范围中，但是通常来说这样做的成本太高。因此，对于初创企业、技术跟随型企业来说，也可以采用一些其他方式来合理运用专利文献中记载的技术。

使用失效专利技术不会侵犯专利权，因此可以研究失效专利技术并加以利用不失为一个好的策略。例如，FIrpic 的相关专利申请日或优先权日在 2001 年左右，目前这些专利基本上已经超过了专利保护期限，即 FIrpic 的相关专利不再受专利保护，可以合理利用。但仍要注意的是，可以合理使用 FIrpic，并不代表可以使用 FIrpic 的衍生物，因为 FIrpic 的衍生物可能存在专利保护。

另外，专利保护有地域限制，合理利用这一规则也能够实现对专利技术的使用而不侵犯专利权。例如，前述美国专利 US7915415B2 的权利要求保护范围非常宽泛，将诸多金属配合物划入保护范围；但是，该美国专利在中国的同族专利 CN101415718B 和 CN103254240B 的保护范围比这小；因此，对于中国专利中未包含的部分，在中国范围内使用不会侵犯中国专利权。值得注意的是，即使使用了中国专利中不侵权的部分，也不能将该部分的相关产品出口到美国，因为这部分在美国专利中仍受专利保护。

7.3.3 蓝光磷光铂配合物侵权专利预警

在蓝色磷光铂配合物中，除了 UDC、三星等头部企业，许多高校也申请了较多相关专利，需要多加关注。根据专利状态、同族专利数量和被引用次数等，筛选出一些值得关注的重要专利。

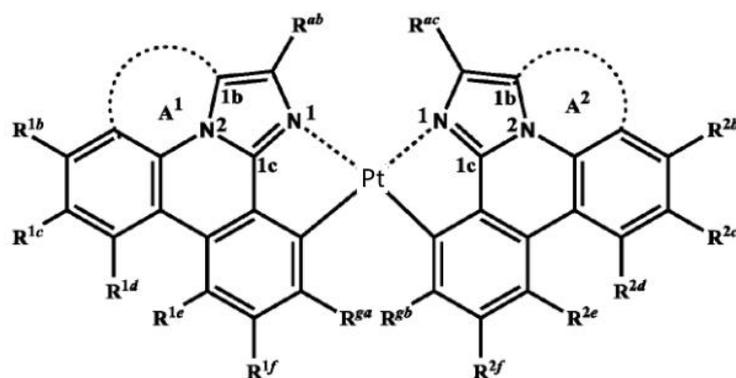
表 7.4 蓝色磷光铂配合物相关核心重要专利列表

公告号	专利权人	同族专利数量	被引用次数
CN1226902C	南加利福尼亚大学	155	9
US10256419B2	UDC	109	74
US6303238B1	普林斯顿大学理事会	58	4794
US9905785B2	UDC	44	10
US6911271B1	普林斯顿大学理事会	41	183
US8883322B2	UDC	28	69
US9224963B2	亚利桑那州立大学	9	72
EP3447062B1	三星	6	0
CN103459403B	马克专利	11	2
US10199583B1	南京工业大学	2	6
CN109748938B	南京工业大学	2	9
CN110590856B	佳诺霖光电	2	0

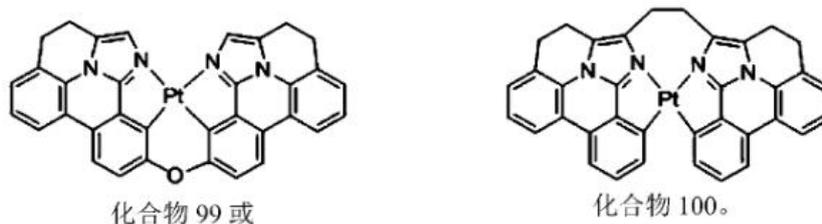
考虑权利要求保护范围、同族专利有效情况等方面，挑选以下几件专利进行简单介绍。

一、 US10256419B2

US10256419B2 的专利权人为 UDC，该专利的同族专利数量很多，在该专利族中目前还有 29 件维持有效。该专利的权利要求 11 要求保护以下结构的化合物：



该化合物保护了一个较大的范围；其中国同族专利 CN106463619B 的权利要求 11 与此相同，但从属权利要求 17 限缩为两个具体的化合物：

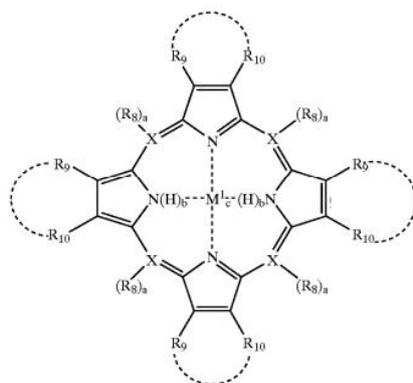


二、 US6303238B1

US6303238B1 的专利权人是南加利福尼亚大学和普林斯顿大学理事会，该专利的被引用次数极多，申请日是 1997 年 12 月 1 日，所有同族专利均已失效。该专利的权利要求 14 保护一种用于产生电致发光的装置，其包括：

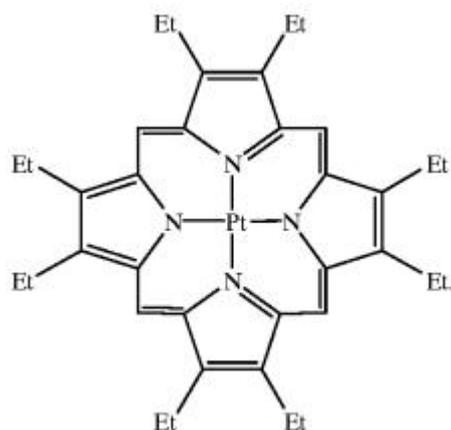
有机发光器件，其包括发射层，当电压施加到器件上时，该发射层从三重分子激发态发射磷光辐射；

其中，发射层包括主体材料和磷光材料，磷光材料具有下式 I 的化学结构：



其中 X 是 C 或 N；R₈、R₉ 和 R₁₀ 各自独立地选自氢、烷基、取代的烷基、芳基和取代的芳基；R₉ 和 R₁₀ 可以结合在一起形成稠环；M₁ 是二价、三价或四价金属；和 a、b 和 c 各为 0 或 1，其中，当 X 为 C 时，a 为 1；当 X 为 N 时，a 为 0；当 c 为 1 时，b 为 0；当 b 为 1 时，c 为 0。

该专利的权利要求 18 将式 I 具体限定为：

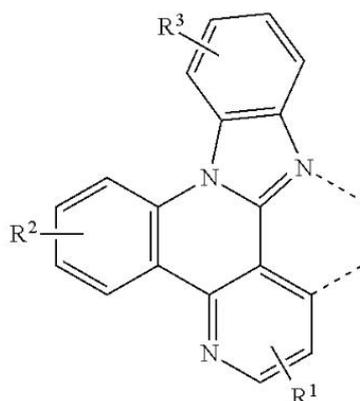


即八乙基卟啉铂 (PtOEP)。

三、 US9905785B2

US9905785B2 的专利权人为 UDC，存在 44 件同族专利，目前仍有 18 件维持有效。该专利的权利要求 1 要求保护一种化合物，其包含式 I 的配位体 L_A：

Formula I



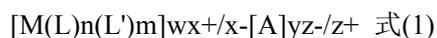
其中 R^1 表示单取代基或二取代基或无取代基；其中 R^2 和 R^3 各自独立地表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基或无取代基；其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的任何相邻取代基任选地键联在一起以形成环；其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地选自由以下组成的群组：氢、氘、卤基、烷基、环烷基、杂烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸基、酯基、腈基、异腈基、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基和其组合；其中所述配位体 L_A 配位到金属 M ；并且其中所述配位体 L_A 任选地与其它配位体键联以包含三齿、四齿、五齿或六齿配位体。

其中，从属权利要求 3 限定了 M 选自由以下组成的群组：Ir、Rh、Re、Ru、Os、Pt、Au 和 Cu。

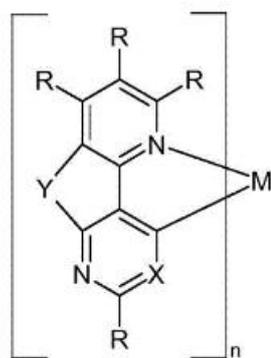
在该专利的中国同族专利中，CN104974190B、CN104974155B 将 M 限定为 Ir，即目前只有铱配合物获得了中国专利授权；CN110606861A、CN113563335A、CN112266397A 仍在审查中。

四、CN103459403B

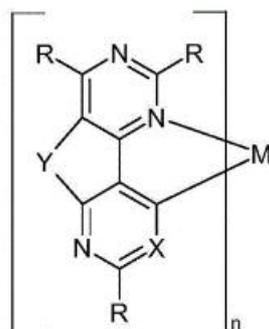
CN103459403B 的专利权人为马克专利公司，维持有效的同族专利有 10 件。该专利的权利要求 1 要求保护式(1)的化合物，



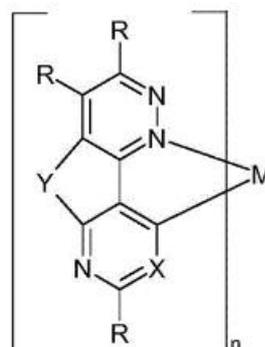
其中所述式(1)化合物含有式(8)、(9)或(10)的 $M(L)_n$ 部分：



式(8)



式(9)



式(10)

其中以下适用于使用的符号和标记：

M 是选自铱和铂的过渡金属；

X 在每次出现时相同或不同地是 CR 或 N；

Y 在每次出现时相同或不同地是取代或未被取代的双原子桥连基，其选自 -CR=CR- 或 -CR=N-；

R 在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, CN, 具有 1 至 6 个 C 原子的直链烷基基团或者具有 2 至 10 个 C 原子的烯基基团或者具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基基团，所述基团中的每个可被一个或多个基团 R1 取代，其中一个或多个 H 原子可被 F 代替，或具有 5 至 24 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R1 取代；此处两个相邻的基团 R 还可以彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；

R1 在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, CN, 具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基基团，或具有 2 至 20 个 C 原子的烯基基团，或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基基团，其中一个或多个 H 原子可被 F 代替，或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R2 取代；此处两个或更多个相邻的基团 R2 可以彼此形成单环或多环的脂族环系；

R2 在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族或芳族烷基基团；

L' 在每次出现时相同或不同地是任何希望的共配体；

A 是平衡离子；

n 是 1、2 或 3；

m 是 0、1、2、3 或 4；

w 是 1、2 或 3；

x、y、z 在每次出现时相同或不同地是 0、1、2 或 3；其中 $(w \cdot x) = (y \cdot z)$ ；

此处多个配体 L 也可以通过任何希望的桥连基 V 彼此连接，或者 L 可以通过任何希望的桥连基 V 连接至 L'，从而形成三齿、四齿、五齿或六齿的配体体系，其中 V 代表使部分配体 L 彼此共价键合或使 L 共价键合至 L' 的含有 1 至 80 个来自第三、四、五和/或第六主族的原子的桥连单元，或者是使部分配体 L 彼此共价键合或使 L 共价键合至 L' 的 3 元至 6 元碳环或杂环。

该专利的权利要求囊括了较大的保护范围，包括铱配合物和铂配合物，但是其说明书仅仅对铱配合物的性质做了详细的描述。

7.3.4 蓝光磷光铂配合物侵权侵权规避

除了合理使用失效专利、合理使用专利保护地域性规则外，根据蓝光磷光铂配合物相关专利申请中有较多高校的情况，也可以采用一些其他方式来获得专利技术的合理使用权。

通常来说,从高校获得专利许可会比从企业获得专利许可容易,成本也可能更低,因此企业可以尝试与相关高校达成合作,从而使用高校的相关专利技术。

另外,许多中国高校对专利维持费较为敏感,所以中国高校的专利维持年限普遍较短,失效率较高。因此,除了关注中国高校的失效专利外,还可以关注中国高校新授权的专利。对于高价值的新授权专利,可以尽早获得中国高校的转让或许可,以保障这些高价值专利得到合理利用。

7.4 小节

本节筛选了蓝光荧光蒽核材料、蓝光荧光硼氮化合物掺杂材料、蓝光磷光铱配合物和铂配合物的基础重要专利,对这些专利进行了分析和预警。并分别针对上述四种材料给出了规避设计原则、规避官能团的选择、失效专利的合理应用、区分地域的侵权规避,以及高校的专利收储与合作。通过对核心材料的侵权风险和预警,指导企业在生产经营中规避相关的风险,做好充分的准备。

第八章 结论与建议

8.1 结论

8.1.1 全球蓝光 OLED 市场主要分布在中日韩日四国，各具优势，竞争力不相上下

全球 OLED 蓝光材料相关专利态势显示 OLED 蓝光材料的市场主要集中在中国、美国、韩国和日本。四国布局各有侧重，中国的专利申请总量排名第一，注重技术的积累；而美国的有效专利量排名第一，技术质量储备领先；韩国在专利海外布局上最有优势，专利产业化表现出色；日本在新的技术方向上的专利量最多，研发实力突出。全球头部申请人基本都是企业，排名前十的申请人除了海洋王外，另三星、LG、京东方、出光等申请人在 OLED 生产、研发、应用方面各有优势，竞争力实力均很强。全球 OLED 蓝光材料在磷光材料、荧光材料、聚合物材料、喷墨打印材料和 TADF 材料均有布局，前三种材料的布局集中度尤为明显。

8.1.2 我国蓝光 OLED 目前发展迅速，企业表现出研发优势

中国 OLED 蓝光材料的研究在 2000 年之后出现两个申请高峰，近十年专利申请量稳定快速增长。在专利申请人方面，国内申请人在 OLED 蓝光材料的专利申请量明显高于国外申请人的申请量。申请人的类型分布上企业具有绝对优势，头部企业包括京东方、三星、LG、华星光电、天马等。京东方、中科院在荧光材料和聚合物材料布局较多，三星和 LG 更侧重磷光材料布局，喷墨打印和 TADF 专利较少，三星、华星光电、天马等对 TADF 研究较超前。海洋王等部分企业放弃了大量的专利，退出了 OLED 蓝光材料的研究行列。基于研发难度和产业化经济效益的综合考虑，我国企业对于蓝光 OLED 材料优先聚焦于蒽核、硼氮化合物、金属配合物细分方向的生产研发。

8.1.3 蓝光 OLED 蒽核材料技术演进主线清晰，中国起步较晚，但布局量较大，具有再发展空间，不过仍存在技术壁垒

在历年专利布局趋势方面有三个阶段：第一技术形成阶段（1997 年前）；第二发展爆发阶段（1998-2012），典型的代表是 APD/ADN 等 9,10 位蒽核对称技术广泛应用到有机电致变色材料；第三技术再发展阶段（2013-至今），以大屏幕 OLED 显示器和喷墨打印技术的兴起为代表。以蒽基为代表的蓝光材料的技术演进主线为单晶蒽到 9,10 位对称修饰，继而进一步演变为 9,10 位的不对称修饰、 β 位的修饰、杂环取代、蒽母核的改性和氘代结构。

全球龙头企业出光、LGC 和 SDI 位于蒽核蓝光技术的前三甲。出光的专利布局最多，核心技术最强，同时已经失效的专利也最多。SDI 和 LGC 的优势分别在于基于芳香环的蒽核氘代，以及咪喃和/或噻吩的蒽核氘代。

区域分布情况来讲，中国蓝光蒽核的布局量最大，但研发优势集中在日韩。同时蒽核领域大量布局了国际申请和欧洲申请，技术门槛较高。中国起步较晚，缺少像美日韩一样的龙头企业能够布局大量的基础专利，仍需花大力气投入研发。

8.1.4 蓝光 OLED 荧光硼氮化合物掺杂材料中的典型结构为热点,行业龙头在日韩,整体布局较分散,但具备开发潜力

蓝光 OLED 荧光硼氮化合物掺杂材料专利申请量相对较少,多数处于审中状态,说明该材料正处于集中开发时期,为 OLED 产业发展的热点技术方向。在专利类型上,硼氮化合物 PCT 专利较多,海外市场的布局热情高涨,竞争激烈。

硼氮化合物排名前六的申请人为: LG、関西法人、JNC、SFC、SK 和出光,集中分布在韩国和日本。市场竞争中比较有优势的是 LG、JNC 和 SFC,而関西法人共同申请量较多,市场参与度比较低。

在技术方向上分为非典型结构和典型结构两大类。其中硼氮化合物非典型结构出现较早,专利布局方向依次为同环 NBN 结构、同环 BN 结构和 NBN 结构;非典型结构申请量远低于典型结构,不是研究热点。硼氮化合物典型结构可以分为六六元、五六元和五五元结构。其中,六六元结构的专利申请量最多,占比总量的 53%,N 杂芳环烃为主要类型;五六元结构中五元侧链结构以杂环芳烃为主;五五元结构硼氮化合物包含对称结构和非对称结构,后者专利布局空缺更加明显。整体技术布局方向集中度没有很高,在细分环节上存在不少专利布局空间。

8.1.5 蓝光 OLED 磷光铂配合物比铱配合物存在更高的壁垒,UDC 和三星是该领域的领头羊,铱和铂配合物分别倾向于双齿配体和多齿配体的改进

蓝色磷光铱和铂配合物的专利整体布局量高于硼氮化合物,但没有蒽核材料多。其中蓝色磷光铱配合物专利量约为铂配合物的 2 倍,表明蓝色磷光铂配合物在产业应用研究上存在更高的技术壁垒。

在重要专利申请人方面,UDC 和三星引领了蓝色磷光金属配合物的研究开发。除此之外,南加利福尼亚大学表现出色,研究方向比较全面化。技术上 UDC 偏向含咪唑环的金属配合物研究。专利布局上,UDC 十分注重多国专利布局,相同技术方案的同族专利申请非常多;UDC 最早研究磷光金属配合物,属于领域的先驱,布局了大量的基础专利。相比于 UDC,三星属于金属配合物的后来者,分析发现三星的专利布局主要分布在 UDC 核心专利的外围,形成了包绕式专利结构。

在铱配合物和铂配合物分项技术方面,对于蓝色磷光铱配合物侧重于对双齿配体的研究,主要改进方向是配体中主要环的类型和环上的取代基。其中含吡啶环、咪唑环、三氮唑环、吡唑环配体的蓝色磷光铱配合物研究最普遍。此外,配体上含有复杂基团、氟、烷基、苯基取代基的蓝色磷光铱配合物同样是技术人员结构上改进的优选官能团。

对于蓝色磷光铂配合物侧重于对三齿和四齿配体的研究,含咪唑环的四齿配体改进获得最多的关注,研究比较普遍的四齿配体布局方式是由氧原子键连,两侧分别连接苯基咪唑和咪唑基吡啶设计。

8.2 主要建议

8.2.1 强化蓝光自主知识产权的研发,构建专利技术壁垒

一、通过政策支持、协同创新强化蓝光 OLED 自主创新

从上述结论可以看到在 OLED 蓝光材料的基础材料有效专利和核心基础专利上，中国明显滞后于国外大厂商，核心原因是专利壁垒限制。我国生产研发企业急需突破专利壁垒，破解之道就是要开发出具有自主知识产权和核心竞争力的材料，建立自主的新型 OLED 蓝光材料专利池。

企业首先应当争取对自主知识产权材料的开发和产业化的激励与扶持的政策支持，鼓励国内企业自主创新、积极布局、打造核心竞争力，以摆脱国外制约，为国内 OLED 上下游企业降低产业链风险和生产成本。

其次，在协同创新上引导 OLED 蓝光材料生产企业、知名高校和研究机构加大协同开发力度，突破蓝光材料技术，通过技术开发成果的不断进步，逐步积累蓝光领域核心知识产权。另外，企业还可以借助国内外技术交流，参见学术会议或论坛等多方面途径开拓自身的研发实力，增强创新能力。

二、通过知识产权专利分析和运营辅助增强核心技术储备

宏观来看，可以从加强知识产权的运营能力的角度出发，筹划组建 OLED 产业联盟或 OLED 产业国家中心等国家级运营中心，依托联盟等平台推进建立我国新型 OLED 材料国家专利池，降低国内 OLED 材料企业专利许可实施的交易成本，提高我国企业在国际专利许可实施谈判中的竞争力，遏制国外知识产权滥用。

微观上讲，回归于一线的企业研发端，必须提高企业自身的创新能力，加强国内外知识产权成果应用，务必需要注重 OLED 业内龙头企业的技术布局、技术路线，追踪跟进蓝光新技术的更新发展。在熟悉现有技术基础上，研判出未来蓝光 OLED 材料的热点和不足，从而为蓝光 OLED 新材料创新创造提供科学支撑。

三、构建产业链中上游的蓝光 OLED 材料、中游的器件和下游应用的方向组合

为了突破技术壁垒，实现 OLED 蓝光核心材料的国产化替换，还需要在整个产业链的上下游进行联合开发。对于上游的蓝光 OLED 材料，要共同关注主体材料和掺杂材料的联合开发，例如蒽核蓝光荧光主体材料以及与该材料适配的掺杂体系材料的二元系统构建。对于中游的蓝光 OLED 器件，要关注蓝光材料与器件结构的组合开发，例如针对蓝光材料的镀膜封装检测加工设备、电路元件的优化布设等特定装置和零部件的设计。对于下游的蓝光 OLED 材料应用方面，要关注针对不同场景的显示屏以及 VR、照明设备应用的差异化布局，例如，以京东方为代表的蓝光 OLED 材料在电视显示屏和可穿戴显示屏上的布局会构建不同的专利布局体系。通过产业链宏观层面的蓝光 OLED 综合技术开发，推动蓝光 OLED 产业国产化替代的进程。

8.2.2 开发蓝光 OLED 重点材料设计路径

一、依据蒽核材料设计基本规律，进行合理的分子设计

产业中对蒽核蓝光材料的重要需求在于降低蓝光功耗、良好的发光效率和高的分子稳定性。满足该要求的蒽核材料重点研究方向在于新型官能团的设计和开发。导航可知蒽核取代包括 9,10 位对称取代、9,10 位不对称取代和氘代同位素取代三大方向。蒽核分子结构设计建议如下：

1) 设计芳香蒽环衍生物时，蒽核外围无刚性基团，则很容易导致分子间的堆积，影响器件效率，刚性基团的引入为改进方向。

2) 设计芳香蒽衍生物时，共轭不能过大，过大导致红移较为严重，影响蓝光光色，立体基团为改进方向。

- 3) 设计芳香蒽衍生物时,分子线性结构不能过强,过强同样导致红移,影响蓝光发光。
- 4) 在蒽类材料中优选一些偏电子性能的官能团,即较弱的电子官能团,例如呋喃类、萘环来对蒽核进行改进,由此提高整个蓝光主体材料的电子迁移率,降低蓝光的功耗。
- 5) 苯芳环的中间桥连属于分子改进的突破方向。
- 6) 芳香基团的 β 位进行阻位修饰,例如甲基、叔丁基、三甲基硅等能够提高蓝光的寿命。另外,蒽核的 β 位进行结构化设计属于可若拓展的研发方向。
- 7) 由于降低功耗会带来蓝光应该材料的寿命衰减问题,氘代技术可以增强材料结构的稳定性,氘代蒽 1,2,3,4,5,6,7,8 位,以及芳香环或芳香杂环的全部 H 取代位点是本领域惯用的手段,利于提高蓝光材料的使用寿命。对于取代基苯环或萘环、茚环等部分氘代的情况比较特殊,值得进行专利改进布局。
- 8) 最后,对于提高蓝光材料的整体发光效率和材料稳定性而言,主体材料需要和掺杂材料进行最优的匹配度的设计,即协同主体材料的掺杂材料设计和选择属于一种改进方向。

二、参考硼氮化合物产业龙头的布局思路进行结构开发,重点给予六元结构的官能团资源投入

产业中对硼氮化合物蓝光材料的需求在于窄光谱、高的色纯度、高的发光效率和分子稳定性。满足这些性能的要求材料核心在于新型官能团的设计和开发。导航发现六六元结构共有 48 种苯系芳烃作为侧链结构出现,其中苯、联苯和三苯胺是布局最多的侧链结构;含 N 杂环芳烃在杂环芳烃专利表现突出。五六元环中的六元侧链表现出了上述相同的规律,而五元侧链结构以杂环芳烃为主,硫茚、2,3-苯并呋喃和吡咯为典型代表;此外单杂环芳烃为主要的形式,含 S 杂环芳烃相较含 N 或含 O 布局更多。在五五元结构中典型的是对称硫茚结构,以及“2,3-苯并呋喃+呋喃”和“硫茚+呋喃”的非对称结构。

基于以上分析,对于硼氮化合物的研发提出如下建议:

- 1) 六六元结构硼氮化合物的技术积累比较多,五六元和五五元相对较少,主要建议在六元结构的研发上加强深化开发研究,提高在该细分领域的专利拓展更新能力;五元环结构在产线上应用较少,不作为重点开发方向。
- 2) 研发方向具体而言,对于六六元结构硼氮化合物的研发,以 JNC 的专利布局为参考对象,可以优先在 N 杂环芳烃的不同侧链上的基团组合投入资源,重点对苯环引入新官能团进行设计;
- 3) 对于五六元结构硼氮化合物的研发,以 SFC 的专利布局为参考对象,倾向在五元侧链的引入官能团,可以注意在单杂环芳烃的不同侧链官能团的改进投入资源;
- 4) 对于五五元结构硼氮化合物的研发,比较简单的思路是可以采用在五五元结构中还未出现但是已经在五六元结构中出现的五元单杂环芳烃侧链上进行尝试,比如 1-甲基呋喃和 N-甲基吡咯,不过该方向不作为硼氮化合物改进的重点。
- 5) 短期内不建议在非典型结构的硼氮化合物方向投入过多的研发资源,目前发现 LG 作为非典型结构硼氮化合物的领头羊,已经在逐步减少在该领域的相关研究,预示着市场前景的瓶颈。但不排除非典型结构硼氮化合物发现新的独特分子设计进行专利布局。

三、根据铽配合物和铂配合物的技术分布,围绕提高发光效率的核心问题,进行金属配合物的设计

现有蓝色磷光材料的效率普遍比较低,产业上除了期望高的发光效率外,目标还有窄的光谱和高的色纯度。满足这些性能要求的材料重要环节在于金属配合物的结构优化设计。

- 1) 良好的刚性和平面性使得高齿数配体铂配合物的非辐射更弱,从而更能成为高效的磷光铂配合物。三齿和四齿配体更有益于磷光发射和提高的分子平面性,在设计高效磷光

二聚体铂配合物时优先考虑三齿或四齿配体铂配合物，从而修饰的多齿铂配合物作为 OLED 高效的蓝光磷光掺杂剂。

2) 在配体上引入强的吸电子取代基，增加从中心金属铱向配体的 π 反馈，往往能够使得铱配合物具有更蓝的发光或更高的量子效率。在设计新的蓝色磷光铱配合物时，可以考虑在主配体或辅助配体的主要环上引入强吸电子基团、增大电子云密度等方向进行改进。

3) π 共轭的长度对磷光金属配合物的发射波长和量子效率具有重要影响，通过改进配体分子结构，延长 π 共轭的长度，也是很好的蓝色磷光金属配合物改进方向。

4) 在配体上通过引入羟基、氨基等构建氢键，提高铱配合物或铂配合物的刚性、稳定性，不失为一个提高量子效率的简便方法。

5) 硼嵌入的新型 π -共扼有机单元分子结构新颖、电子性质奇特，已出现在近年来的磷光金属配合物相关专利文献或科技论文中，在设计新的蓝色磷光金属配合物时可以关注。

分子设计属于蓝光 OLED 材料开发的第一个重要环节，对于设计好的蓝光分子结构还需要在实际制备工艺中进一步佐证其产线上的应用能力，综合考虑工艺复杂度、产率、发光效率、功耗、寿命、稳定性和成本等多方位因素，才能真正开发出国产化的 OLED 蓝光核心材料，从而解决卡脖子问题。因而，从本文蓝光 OLED 导航的角度出发，意在为企业研发提供最基础的专利情报信息，助力解决自主研发的道路上方向锚定问题，从而让企业产线研发设计能够迈出坚定的第一步。