



热点专利技术

分析与运用

(第3辑)

国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心◎主编



知识产权出版社

全国百佳图书出版单位



热点专利技术 分析与运用

(第3辑)

国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心◎主编



知识产权出版社

全国百佳图书出版单位

图书在版编目 (CIP) 数据

热点专利技术分析与运用. 第3辑 / 国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心
主编. —北京: 知识产权出版社, 2017.9

ISBN 978-7-5130-5053-1

I. ①热… II. ①国… III. ①专利—研究—世界 IV. ①G306.71

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 184660 号

内容提要

为了深入实施创新驱动发展战略, 加强地方知识产权服务, 助力创新发展, 特编写本书。

本书按照《国民经济行业分类》(GB/T 4754—2011) 中的行业进行分类, 通过对国内外专利数据库的检索和分析, 对相关领域内的热点技术的专利申请状态、国内外申请人、技术演进路线等方面进行了细致的梳理与研究, 对于相关领域的科研机构与企业具有一定的参考价值。

本书适合专利实务工作者、高校及科研院所相关专业研究人士、企业技术管理与研发人员阅读参考。

责任编辑: 杨晓红 李 瑾

责任出版: 孙婷婷

封面设计: 李志伟

热点专利技术分析与运用 (第3辑)

国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心 主编

出版发行: 知识产权出版社有限责任公司

社 址: 北京市海淀区气象路50号院

责编电话: 010-82000860 转 8114

发行电话: 010-82000860 转 8101/8102

印 刷: 北京中献拓方科技发展有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16

版 次: 2017年9月第1版

字 数: 950千字

ISBN 978-7-5130-5053-1

网 址: <http://www.ipph.cn>

邮 编: 100081

责编邮箱: 1152436274@qq.com

发行传真: 010-82000893/82005070/82000270

经 销: 各大网上书店、新华书店及相关专业书店

印 张: 43.5

印 次: 2017年9月第1次印刷

定 价: 98.00元

出版权专有 侵权必究

如有印装质量问题, 本社负责调换。

编委会

主 任：陈 伟

副主任：闫 娜 崔 峥

主 编：闫 娜

副主编：李彦涛 李 捷

编 委：孙跃飞 瞿晓峰 许肖丽 周述虹 张 健

张 欣 黄 强 屠 忻 张 磊 吴江明

李跃然 冯志杰 黄超峰 曹 维 杨娇瑜

王 剑 郭亦欣 吴 斌 刘史敏 王进锋

李 芳 程 诚 赵 劼 郭丽娜 台一鸿

序 言

为了深入实施创新驱动发展战略，加强地方知识产权服务，助力创新发展，专利审查协作江苏中心开展了专利技术分析与专利技术综述撰写工作。

专利技术分析与专利技术综述撰写有助于本领域技术人员了解现有技术水平，对专利申请的技术方案作出准确理解和客观评判，同时有助于企业技术研发人员了解专利技术的发展脉络和重点技术。

本书按照《国民经济行业分类》(GB/T 4754—2011)中的行业进行分类，通过对国内外专利数据库的检索和分析，对相关领域内的热点技术的专利申请状态、国内外申请人、技术演进路线等方面进行了细致的梳理与研究，对于相关领域的科研机构与企业具有一定的参考价值。

本书的研究和撰写，得到了中心各部门的大力支持，感谢全体人员为书稿的形成所付出的辛勤努力，再次表示最诚挚的感谢。

希望《热点专利技术分析与运用》的出版能为促进地方知识产权服务起到积极作用。由于时间仓促、水平有限，本书中的内容难免存在偏颇和不足之处，希望读者批评指正，提出宝贵的意见和建议。

国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心

2017年8月8日

化学原料和化学制品制造业 (1)

小分子铽配合物磷光材料专利技术综述 (梁清刚 姜平元 解肖鹏)
..... (2)

电致发光器件用蓝光材料专利技术综述 (陈雅清) (32)

农药种衣剂专利技术分析 (王廷廷) (57)

反应堆核燃料包壳材料专利技术综述 (牟晓峰) (117)

甲醇制烯烃 SAPO-34 基分子筛催化剂技术综述 (叶金胜)
..... (137)

过渡金属氧化物纳米材料的制备方法专利技术综述 (吴 晗)
..... (160)

光刻蚀工艺底部抗反射涂层技术综述 (张 浩) (189)

医药和食品制造业 (208)

小柴胡汤行业专利分析 (薛 姣) (209)

白酒陈酿方法专利技术综述 (戴易兴) (223)

喜树碱类抗肿瘤药物专利技术综述 (孙 静) (232)

通用设备制造业 (246)

电梯安全紧急制动促动方式综述 (王 珊) (247)

煤粉锅炉富氧燃烧技术综述 (谢德娟) (276)

3D 打印技术综述 (徐 宁) (297)

专用设备制造业 (318)

救援机器人专利发展技术综述 (严冬明) (319)



目 录

卷钢类物体储运装置专利技术综述 (朱新新)	(343)
基于车联网的交通安全专利技术综述 (吕 鑫)	(362)
植入式人工心脏驱动方式专利综述 (李晶晶)	(378)
数字频谱分析仪专利技术综述 (李露曦)	(395)
防屈曲支撑结构的技术综述 (成晓奕)	(421)
汽车制造业	(449)
机械式换挡器专利技术发展综述 (黄 星)	(450)
增程式电动车发动机专利技术综述 (张俊彪)	(483)
电动汽车用轮毂电机冷却专利技术综述 (王敏希)	(505)
车灯防眩目专利技术综述 (褚金雷)	(521)
电气机械和器材制造业	(552)
家用自动面包机专利技术综述 (曹俊静)	(553)
开关电源电路中缓冲器专利技术综述 (王 伟)	(586)
计算机、通信和其他电子设备制造业	(614)
超结功率半导体器件专利技术综述 (卢振宇)	(615)
自动邻区配置技术研究 (易 涛)	(634)
移动终端背光调节专利技术综述 (魏亚南)	(645)
应用材料公司用于半导体处理的等离子体处理装置 (郝亚红)	(658)
互联网和相关服务	(678)
个性化搜索引擎中的搜索关键词推荐专利技术综述 (李 欢)	(679)

光，因此我国对玻璃用硅砂的需求，将呈现高速增长态势。由于可见光玻璃用途包可图，使得玻璃作为无机非金属材料成为（C11）领域研究热点。中国玻璃行业产品种类较多，玻璃是工业生产中重要的材料之一。

化学原料和化学制品制造业

化学原料和化学制品制造业是指对化学原料进行加工、配制成化学原料（C11）和化学制品（C12）的制造业。化学原料和化学制品是国民经济的重要基础，广泛应用于农业、工业、国防、医药、环保等领域。

化学原料 和化学制 品制造业

化学原料和化学制品制造业是国民经济的重要基础，广泛应用于农业、工业、国防、医药、环保等领域。随着科技的不断进步，化学原料和化学制品的生产和应用也在不断拓展。未来，该行业将继续保持高速增长态势，为国民经济的发展做出更大贡献。



小分子铈配合物磷光材料专利技术综述

梁清刚 姜平元 解肖鹏*

第一章 概述

有机电致发光器件 (OLED) 是一种高亮度、宽视角、全固态的电致发光器件, 其具有功耗低、相应速度快、结构简单、驱动电压低、成本低以及可制备出超薄、质轻、易携带的显示器产品等诸多优势, 因而其在新一代平板现实技术和固态照明领域具有广阔的应用前景, 引起了国内外学者们的广泛关注与研究。

OLED 器件的工作原理主要是来自阴极的电子和来自阳极的空穴在有机层中传输, 相遇后复合产生激子, 随后激子发生跃迁, 辐射发光。图 1 即展示了典型的“三明治”型 OLED 器件结构以及发光原理示意图。发光层是 OLED 器件的核心结构, 其主要由主体材料和掺杂剂组成, 掺杂剂的用量虽少但其对器件的发光颜色、发光效率和亮度等都起到至关重要的作用。

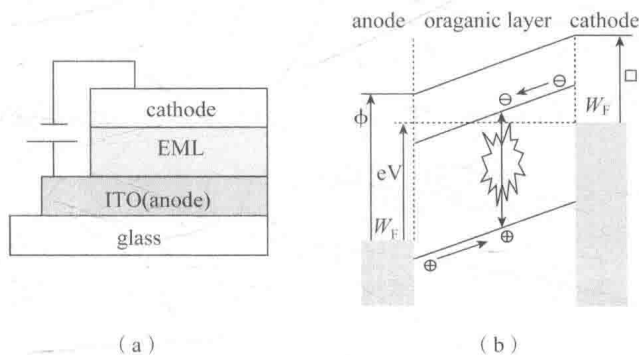


图 1 典型的 OLED 结构和发光原理

对于掺杂剂来说, 传统的荧光掺杂材料的内量子效率极限值为 25%, 并且激子寿命短, 这些缺陷成为限制 OLED 器件发展的瓶颈。直到 1998 年, 美国的科学家 Thompson 和 Forrest 将铂配合物掺杂在 OLED 器件中, 将内外量子效率分别提高至 4% 和 23%, 从而开辟了磷光电致发光的新领域。相比之下, 磷光金属配合物材料为三线态激子参与的发

* 三人均为第一作者。技术部分 3.1 节、3.2 节、3.3 节分别由姜平元、解肖鹏、梁清刚撰写, 其余部分为共同合写。



光, 理论内量子效率可达 100%; 激子寿命较荧光长; 整个可见光范围内光色可调。这使得磷光金属配合物材料成为 OLED 领域的研究热点之一。常见的磷光金属配合物包括 Pt、Ir、Os 等, 其中, 由于 Ir 的原子序数大、d 轨道分裂大、性质稳定等, 铱配合物磷光材料是研究最多、最详尽, 也是最有潜力的掺杂剂。

按照结构分, 磷光铱配合物分为同配配合物 $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_3]$ 和异配配合物 $[(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir}(\text{L}^{\wedge}\text{X})]$, 其结构如图 2 所示。从发光原理上讲, 两者也存在差别, 如图 3 所示。对于同配配合物, 三线态发射源于³MLCT 或³MLCT 与³LC 的混合跃迁辐射, LUMO 位于 $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ 配体上, 发光性质由 $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ 配体决定。对于异配配合物, 整个配合物的发光性能取决于 $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ 主配体和 $\text{L}^{\wedge}\text{X}$ 辅配体两者的三线态能级高低, 可分别调节主辅配体结构以及主辅配体的相互配合来调控发光性能, 这也为设计新的磷光材料提供更多途径。

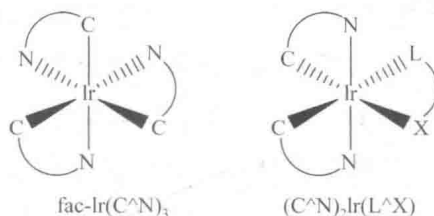


图 2 不同种类的铱配合物结构示意图

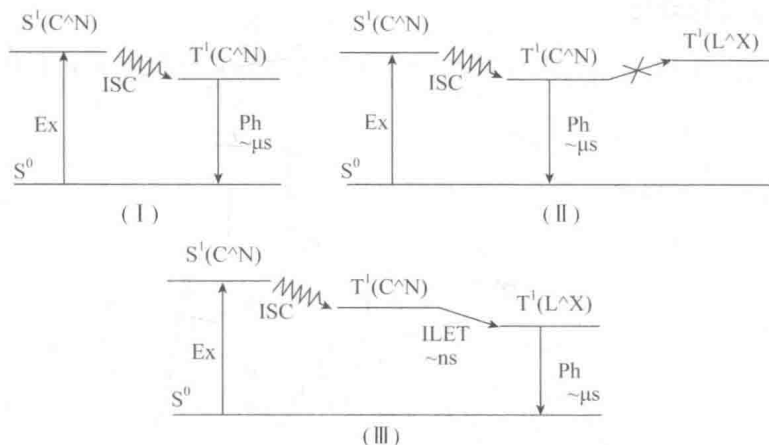


图 3 磷光铱配合物发光原理示意图

从时间顺序上, 1998 年最早发现了苯基吡啶 (缩写为 ppy) 为环金属配体的铱配合物材料, 光物理数据显示其发射绿色磷光。为了完善 RGB 三基色的磷光, 1999 年开发出了苯基喹啉配体的红色磷光材料。由于蓝光的能量高、效率和稳定性没有绿光和红光材料好, 蓝光材料的开发难度最大, 发展也最晚, 2000 年才研发出 F 取代苯基吡啶的第一个蓝光材料。而每种光色的磷光材料中都包含同配配合物和异配配合物。

本文从绿、红和蓝光三种光色出发, 以配合物的结构改造手段为线, 就国内外对铱配



合物磷光材料的技术发展进行分析和梳理。选择代表性的专利文献作为节点,按时间顺序来阐述磷光铱配合物领域的研发思路以及研究成果。

第二章 专利分析

本文就近年来关于小分子磷光铱配合物的专利申请情况进行综述,以中国专利文摘数据库 CNABS、两个外文数据库 SIPOABS 和 DWPI 中检索获得的专利文献,作为统计分析的样本。检索关键词主要包括:铱、配合/复合/络合物、蓝光、红光、绿光、iridium、Ir、complex、coordinate、chelate、blue、red、green、light emitting、phosphorescent、electroluminescent、OLED 等。检索涉及的分分类号为: C07F15/00 (含周期表第Ⅷ族元素的化合物),并结合 C 部的分类号 C09K 11/06 (含有机发光材料)、H 部的分类号 H01L 51/50 (专门适用于光发射的,如有机发光二极管或聚合物发光器件)进行补充检索,其中也采用了有细分的 CPC 分类号 H01L51/0087 (以铱配合物作为发光材料)。本文检索日期截至 2016 年 5 月 31 日,经过数据整理,得到相关专利文献近 1695 篇(包括同族申请),由于部分发明专利申请自申请日起满 18 个月才公布,故检索到的专利申请(申请日在 2015 年之后)可能存在不完整的情况。

2.1 专利申请量趋势分析

截至 2016 年 5 月 31 日,十几年来小分子铱配合物磷光材料相关专利年度申请量变化趋势如图 4 所示。

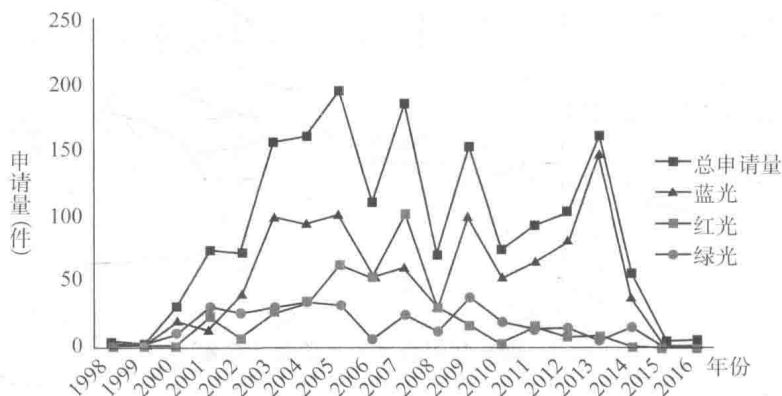


图 4 小分子铱配合物磷光材料相关专利年度申请量变化趋势

从图 4 可以看出,小分子磷光铱配合物材料的发展情况并非一帆风顺,在发展过程中也经历了一些瓶颈期,反映出来的就是专利申请量的急剧下降,攻克技术难题后又出现了技术创新的高潮期,这种专利申请量的起起落落也体现了技术创新的发展规律。

以金属铱为中心金属的磷光配合物材料的研究始于 1998 年,起步阶段申请量很少,



但随着研究的开展以及对构效关系认识的深入,尤其是起初开发的几种铱配合物材料相对于其他金属配合物无论是在色纯度还是在量子产率方面都表现出独特的优势,这也引起了各大 OLED 公司的关注和投入,所以专利申请量出现了迅速增长,到 2004 年为止的 6 年期间的年申请量就由 3 件激增至约 200 件。但这段时间的申请多是从 Pt、Os 等其他金属的磷光材料中借鉴的改进手段,改造的手段比较多、规律性较差,并没有较大突破。在 2005 年申请量出现了急剧下跌,后面随着一些新的结构改造构思的出现,各公司又开始了新一轮的研发,2005—2010 年基本呈现的都是这样起伏发展的趋势。2010 年后的申请量相对平稳,近些年来出现慢慢回落,该领域的研发热度开始降低。其中,值得一提的是,2013 年专利申请量的增加是由于国内的海洋王照明公司提交了 137 件涉及蓝光材料的系列申请,这些案件归类后实际仅涉及少数几个发明构思,这使得整体发展趋势出现异常。

对于各种光色的铱配合物材料的研发,遵循了从绿光到红光再到蓝光的发展趋势,如 1998 年最早研发出来的是绿光材料,在绿光材料的基础上增加配体的共轭程度,于 1999 年获得了红光材料,最晚发展起来的是 2000 年的蓝光材料。但在后续的技术发展上,绿光的改造最少,蓝光材料的研究热度最高,这主要是因为白色发光的发展要求并且蓝光材料可实现红、绿光的转化。

2.2 专利申请产出国分析

专利申请产出国一般是指一项技术的原创技术国,一般而言,一个国家拥有的原创技术越多,说明其在该技术领域的研发能力和技术实力越强。

通过对所检索到的专利文献产出国进行统计分析,日本、韩国、中国、美国、德国的申请量比例依次为:26%、20%、18%、17%、14%。但如上一节的分析,中国申请中由于海洋王公司的系列申请导致申请量异常,且这些案件的技术方案相近,为了更好地体现各国在该领域的研发能力和实力,所以这部分案件排除后重新进行统计。

如图 5 所示,该领域实力和能力较强的研究实体主要分布在五大局国家,欧洲以德国为主。申请量最多的是日本,占总申请量的 28%,其次为韩国 23%,美国为 20%,德国为 16%,中国 8% (包括港澳台地区)。这些国家申请量较大的原因之一是他们多是该领域大公司的分布国,如日本的富士胶片公司、半导体能源公司、出光兴产公司和佳能公司等,韩国的三星公司、LG 公司等,美国的通用显示公司,德国的巴斯夫公司和默克公司,中国的“国立”清华大学等。在研发实力上,虽然美国和德国的申请量较少,但他们掌握的多是原研性专利,而韩国的申请虽然数量多但多侧重对外围技术的拓展(如取代基的修饰等)。日本由于大公司分布多,所以不管是在原研性专利还是在外围专利方面都有涉及,中国的申请量还是相对较少,研究方向也以外围专利为主。例如,原始的铱配合物蓝光材



料 Firpic 是由日本的富士胶片公司和美国的通用显示公司几乎同时研发出来的，第一个绿光材料也是通用显示公司研发的。

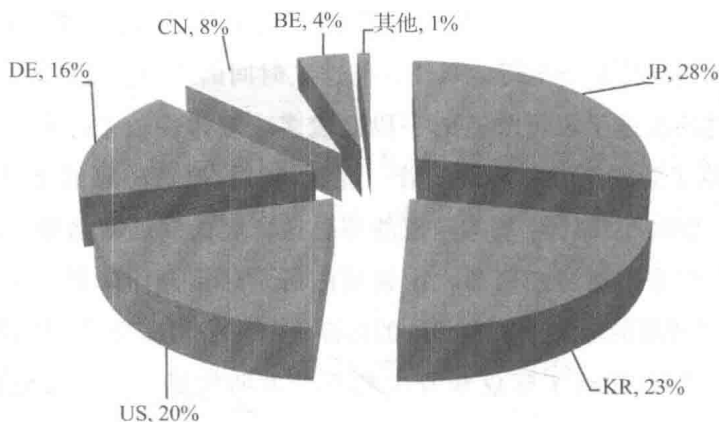


图5 专利申请产出国分布

其中，DE、US、KR、JP、BE、CN 分别是德国、美国、韩国、日本、比利时和中国的简称。

2.3 多边申请和国外申请在华专利布局分析

多边申请（同族数为2以上的专利申请）量是反映高质量专利的一个重要指标，而从该角度进行分析（图6），发现其顺序与申请量分布类似，我国的多边申请主要集中在台湾地区，而大陆基本上没有多边申请，这也体现了我国不仅要重视创新实力的提高，而且要重视专利的质量以及增强专利布局意识。

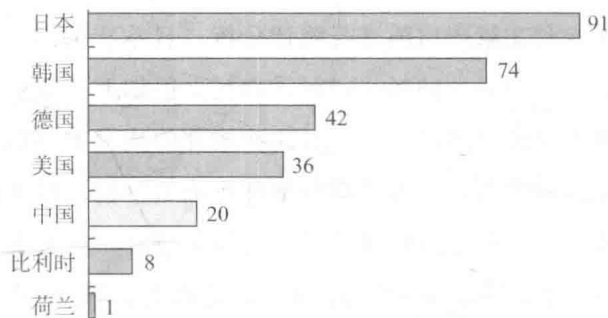


图6 多边申请来源国分布

各国在华专利布局方面，该领域的这些主要专利申请国都比较重视在华的专利布局，尤其是韩国相对于申请量最高的日本在华申请量更高，其在该领域更加重视中国市场。这也说明我国更需要加大研发投入，开发出更多有自主知识产权的产品，这样才有利于降低国外技术在中国的垄断，才能不断提高我国的创新实力。

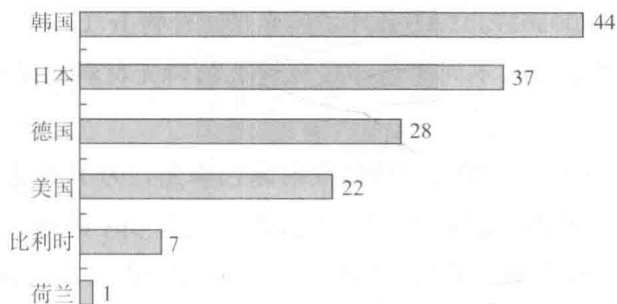


图7 国外申请在华申请情况

2.4 申请人分析

进一步对主要申请人进行统计分析发现（图8），国外申请的主要申请人主要是通用显示、三星、半导体能源、LG、默克等大型跨国企业，我国台湾地区的“国立”清华大学排在第五位，显示其在该领域的研究实力较强。值得一提的是，通用显示公司的申请基本是多个申请人的共同申请，统计数据时均以通用显示公司为代表进行合并；而该公司主要是与普林斯顿大学和加利福尼亚大学合作，形成了企业与研究机构的良好沟通，利于将研发与市场需求结合起来，这一点上也是国内企业值得借鉴和尝试的地方。

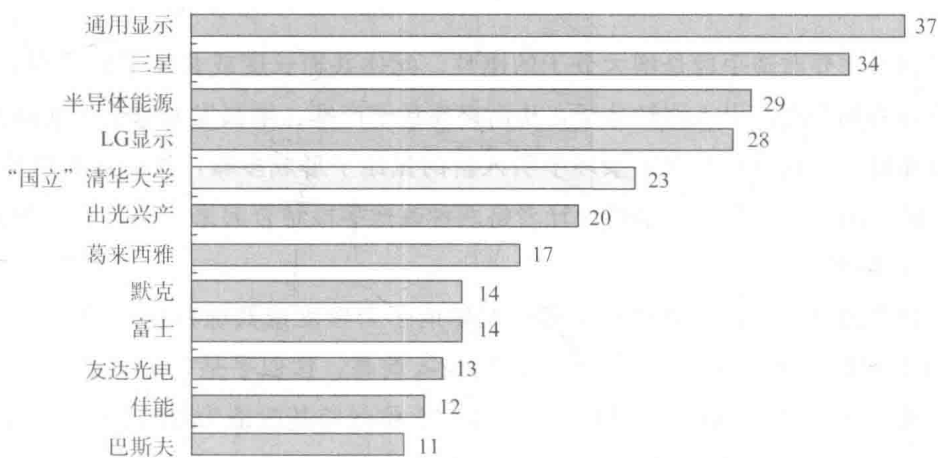


图8 主要申请人分布

对本国申请人类型进行分析发现，学校/科研单位申请量占到了74%，企业申请仅占到了18%，故国内的研究仍以学校/科研单位为主，企业尚处于起步阶段，未能有效转化为生产力，还需加强研发力度。

第三章 技术发展路线

自1998年普林斯顿大学、南加利福尼亚大学、通用显示公司共同申请的专利



US2002034656A1、US2003017361A1 公开了磷光铱配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 可作为发光层中的掺杂剂来制备 OLED 器件,针对不同光色和优良性能的磷光材料的结构改造研究一直延续至今。

起初发现的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 制备的发光器件发射绿色磷光,为了满足不同发光颜色以及白光发射的需要,1999 年专利申请 US2005003233A 通过将 ppy 的吡啶环修饰为共轭程度更大的异喹啉环而获得了红色磷光材料。2000 年专利申请 JP2002117978A、WO0215645A1 通过在 ppy 的吡啶环上引入吸电子基团,增加了能隙而使发光波长蓝移,从而获得了蓝光材料。

接下来针对每类光色的材料都进行了后续的改造。

绿光材料方面,2000 年 WO2004016711A1 通过对主配体的氘代,提高配合物的稳定性、发光寿命,而 2001 年 WO02081488A1 通过引入三苯基胺等具有电子传输、空穴传输性质的官能基团可以使同一配合物实现多种功能。2003 年 WO2005019373A2 中发现经常作为催化剂使用的卡宾配合物也可以作为绿色磷光材料,并且通过取代的调整还可以获得性能优良的蓝光材料。2005 年 JP2007137872A 中将吡啶修饰为含 O、N 的五元唑环,2009 年 WO2010111175A1 还在苯环上稠合了苯并五元环,相应形成了二苯并五元环的结构。

红光材料主要改造手段是增大分子的刚性、配体共轭长度或共轭平面,主要体现在:增加芳香环的稠合度、引入刚性分子,从而提高量子产率、增强发光效率;而降低电子云密度主要体现在:在原有的含氮杂环中引入新的氮原子形成多嗪,从而达到红移的目的。并且随着研究的深入,越来越多的设计者将两种改造手段结合起来应用,从而达到设计者所期望的特性。

蓝光材料的结构修饰主要遵循了降低配体电子云密度或共轭程度的原则。2002 年专利申请 JP2004155709A 在苯环和吡啶环之间插入烷基,这似乎是一种打破二者共轭的最直接的方式。2003 年专利申请 WO2004085450A1 将吡啶基改造为吡唑、咪唑,2005 年专利申请 JP2007137872A 将吡啶修饰为三唑,杂环环原子的减少也可以破坏或分离共轭环等。如上所述,2003 年发现的氮杂环卡宾配体不仅具有良好的稳定性,而且显示出良好的发光性能,结构改造的灵活性也很高。2004 年专利申请 KR20050078472A 对苯环进行 N 杂修饰时需配合 F 取代来调节电荷。2006 年专利申请 WO2008156879A 也惊讶地发现高度共轭配体并不是蓝光材料的禁区,相反,某些高度共轭结构恰恰是蓝光材料的优良候选者,如咪唑并 [1,2-f] 菲啶配体。后续的研究也都是在这些主要修饰手段的基础上改进。

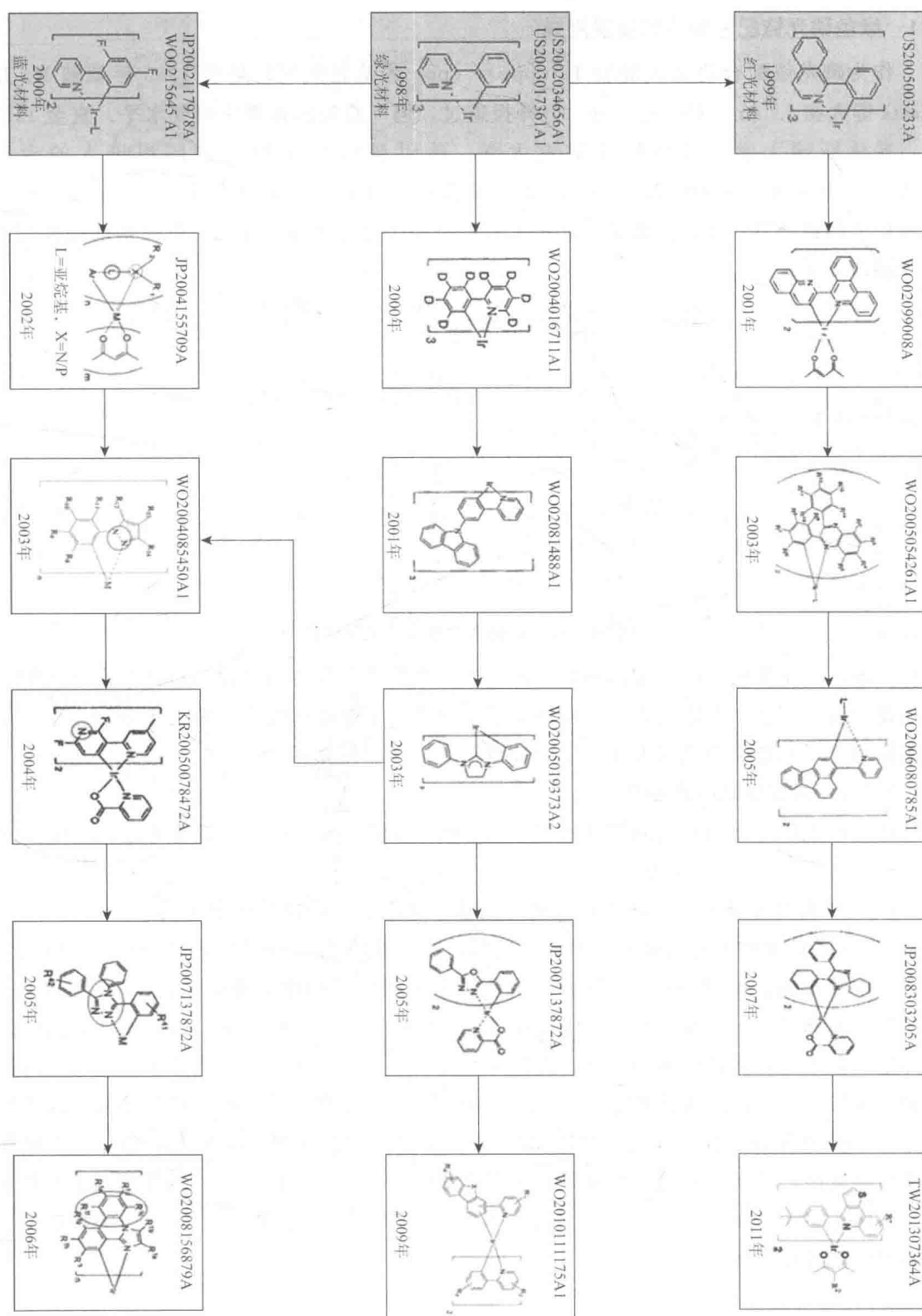


图9 小分子磷光铱配合物发光材料的总体技术发展路线



3.1 绿色磷光铱配合物技术发展路线

作为磷光铱配合物的先导物 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (ppy 为苯基吡啶) 早在 1985 年就被 R. J. Watts 等人在 J. Am. Chem. Soc. 公开报道过, 但一直停留在理论研究水平。直至 1998 年, 普林斯顿大学、南加利福尼亚大学、通用显示公司作为共同申请人的专利 US2002034656A1、US2003017361A1 要求保护 OLED 器件, 其首次使用 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 作为发光层中的掺杂剂, 由此揭开了磷光铱配合物材料研究的序幕。绿光铱配合物的整体技术发展路线如下:

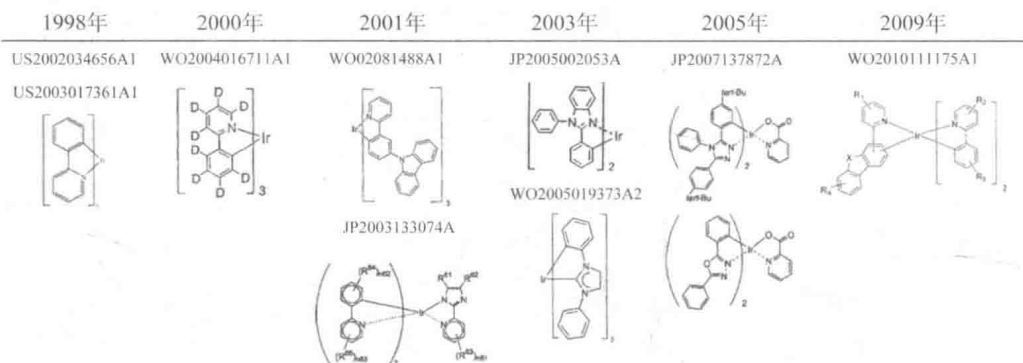


图 10 绿光铱配合物的技术发展路线

一般认为发光波长由主配体决定, 通过改变主配体的种类和结构可以调节磷光铱配合物的发射波长, 故众多申请人在主配体上做了改造。主配体的改造手段又可分为主配体取代基修饰、母核结构改造两方面。下面针对每类进行详细介绍。

3.1.1 主配体取代基修饰

通过在主配体上引入不同的基团对铱配合物的发光波长、亮度、效率等进行调整。

3.1.1.1 常见基团修饰

2000 年普林斯顿大学、南加利福尼亚大学、通用显示公司共同申请的 WO0215645A1 在 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的基础上对其进行了修饰, 例如, 在苯基的 2, 4 位使用 F 进行取代得到配合物; 2000 年佳能公司的 WO0247440A1 公开了由于键伸展势能的非谐性, C—D 键比 C—H 键短, 意味着 C—D 键比 C—H 化学键更强、更稳定、反应更缓慢, 因而氘代有机体系在光电装置中具有更好的热稳定性、更长的寿命, 并具体公开了具有氘原子的发磷光的掺杂剂金属铱络合物, 经测试其与 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 相比具有更高的量子效率, 具有更高的发光效率; 2009 年通用显示公司 WO2010129323A1 在上述基础上使用 CD_3 取代, CD_3 可以增强体系的共轭性, 其在前期研究的基础上在多种铱配合物上引入 CD_3 ; 2003 年韩国东友精细化工 KR20050070301A、2012 年三星公司 KR20140048797A 分别在 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的特定位置上使用烷基进行修饰。