中国科学 B辑:化学 2008 年 第 38 卷 第 3 期: 183 ~ 204
www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

芴类蓝光材料的长波发射问题研究进展

姜鸿基[①], 万俊华[②], 黄维[①*]

① 江苏省有机电子与信息显示重点实验室, 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210003;
② 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室, 杭州师范大学, 杭州 310012
* 联系人, E-mail: wei-huang@njupt.edu.cn

收稿日期: 2007-09-26; 接受日期: 2007-11-06
国家自然科学基金纳米重点项目(批准号: 90406021)、江苏省高校自然科学基础研究面上项目(批准号: KJD150148)和南京邮电大学科研基金(批准号: NY206069)资助项目

摘要 有机电致发光技术在通信、信息、显示和照明等领域显现出巨大的商业应用前景, 十几年来一直是光电信息领域的研究热点之一. 相对于无机电致发光材料, 有机电致发光材料具有许多优点. 芴作为一种具有刚性平面联苯结构的化合物, 由于具有宽的能隙、高的发光效率和结构上易于修饰等特点, 是一类受到各方面广泛关注的蓝光材料. 芴类蓝光材料的一个缺点是薄膜在空气中退火或器件在长时间运行后会出现长波发射, 严重影响其综合电致发光性能. 目前认为是由分子间激基缔合物、芴酮或者两者共同作用引起了该长波发射. 经过各方努力, 芴类蓝光材料的长波发射问题趋向于被完全解决. 本文结合自己的工作, 从材料合成的角度综述了国内外在研究芴类蓝光材料的长波发射问题方面所取得的进展, 并对下一步需要研究的热点问题作了展望.

关键词
芴
电致发光
长波发射
芴酮
激基缔合物
合成

1 引言

进入 21 世纪以来, 信息显示技术作为人机联系和信息展示的窗口已被广泛应用在娱乐、工业和军事等各个方面, 信息显示产业已成为光电信息领域的一大支柱. 在目前的平板显示器中, 20 世纪 80 年代开始得到广泛推广的液晶显示器(Liquid Crystal Display, LCD)代表了显示器平板化的趋势. 然而, LCD 的垄断地位正受到新的显示技术——有机电致发光二极管(Organic Light Emitting Diodes, OLEDs)柔性显示技术的挑战. 近年来由于工业界和学术界的大量投入, 有机电致发光技术已经得到了很大发展. 同 LCD 显示器相比, OLEDs 具有以下突出特点: (1) 全固化器件, 而以前大部分显示器件均为真空器件, LCD 也非全固态器件; (2) 自发光, 直流电压驱动(10 V 左右); (3) 发光效率高, 功耗低; (4) 发光颜色丰富, 易实现彩色显示; (5) 工艺简单, 成本低; (6) 温度特性优异, 发光性能受温度影响小; (7) 软屏幕显示. 由于以上优点, 有机电致发光二极管有望成为新一代平板显示技术的核心部件, 业已成为有机电子学的研究热点之一 [1].

在各种有机电致发光材料中, 芴具有较高的热稳定性, 固体薄膜的荧光量子效率在 60%~80%之间, 带隙能大于 2.90 eV, 因而是一种备受瞩目的蓝光材料. 芴可以在 2, 7 和 9 位碳上引入不同取代基来得到一系列衍生物, 因而结构上又具有一定可修饰性. 但是芴的刚性平面联苯结构使材料在发光时容易形成分子间激基缔合物或芴酮而长波发射, 严重影响器件发射光的饱和色纯度、效率和稳定性. 对于该长波发射的来源, 目前学术界各执己见, 有人认为是激基缔合物引起的, 有人认为是芴酮造成的. 为此, 各个

研究小组也提出了各自的解决方案, 并部分解决了该问题. 在本文中, 首先介绍了引起芴类蓝光材料长波发射的两个原因, 然后从材料合成的角度综述了针对该长波发射问题所采取的各种解决方法, 最后对该课题下一步需要研究的热点问题作了展望.

2 芴类蓝光材料的长波发射

2.1 激基缔合物引起芴类蓝光材料的长波发射

激基缔合物引起芴类蓝光材料长波发射的观点最初是由Miller等提出的 [2], 为了有效地抑制聚合物链间激基缔合物的形成, 他们将蒽引入到聚芴中. 通过在 200℃高温下退火 3 天, 所得聚合物薄膜的荧光发射光谱和电致发光光谱没有发生明显变化, 具有一定位阻效应的蒽单元在一定程度上提高了聚芴的光谱稳定性. 在此工作基础上, 他们合成了一系列分别用芴、烷基化芴以及芴酮封端的双烷基化芴和蒽的无规共聚物(如图 1), 考察了不同封端基对聚合物光电性能的影响. 通过检测聚合物薄膜在退火前后红外吸收光谱的变化, 发现聚合物薄膜在退火后产生了芴酮; 通过对比 3 个聚合物在退火前后紫外吸收和荧光发射的变化情况, 他们认为聚合物的长波发射除和光降解产生的芴酮有关外, 还和聚合物链间形成的激基缔合物不无关系 [3,4].

Lazzaroni等 [5]合成了一种 9 位三苯胺取代的聚芴类衍生物, 然后将其和 9 位不同烷基取代的聚芴进行了比较. 借助原子力显微镜, 他们详细研究了 3 种聚合物膜聚集态结构的差异, 发现 9 位不同烷基取代的聚芴膜中形成了纤维状聚集体, 而芳香胺取代的聚芴则形成均一平滑的薄膜. 为了进一步直观了解聚合物链间的聚集态结构, 他们借助计算模拟的方法, 研究了不同侧基对共轭高分子链段之间π-π堆积情况的影响, 发现烷基取代的聚芴更倾向于形成长程有序的聚集体, 后者很容易引起该类蓝光材料的长波发射.

Huang等 [6]从侧基和共聚单元等角度考察了芴、螺旋芴以及芴和苯环共聚物(如图 2)的光谱稳定性, 发现在芴的 9 位螺芴化可提高聚合物的玻璃化转变温度, 一定程度上降低激基缔合物的形成, 使荧光发射光谱变窄, 提高聚合物的光谱稳定性. 另一方面, 在聚合物PDOFBSF的基础上, 通过将芴和苯衍生物

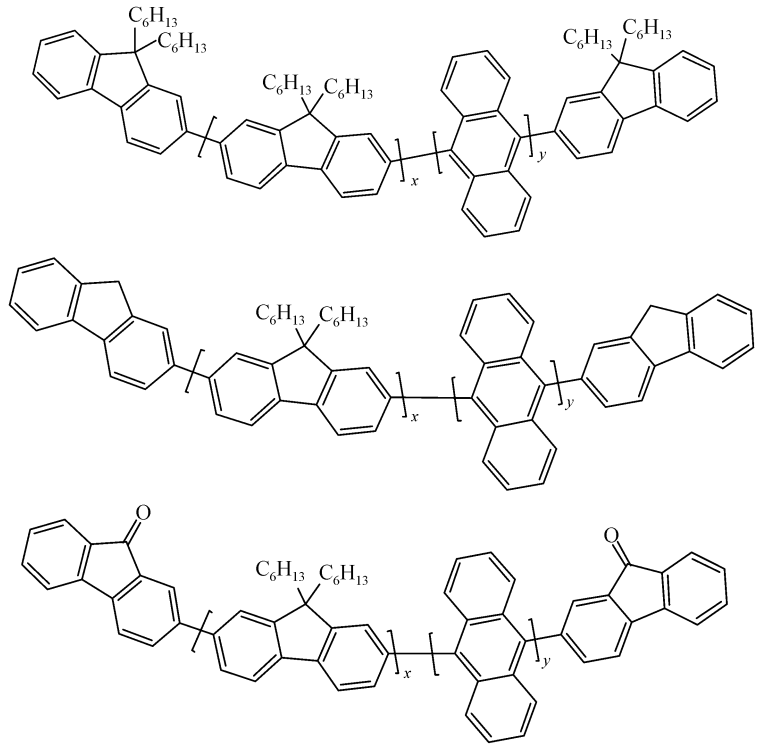


图 1

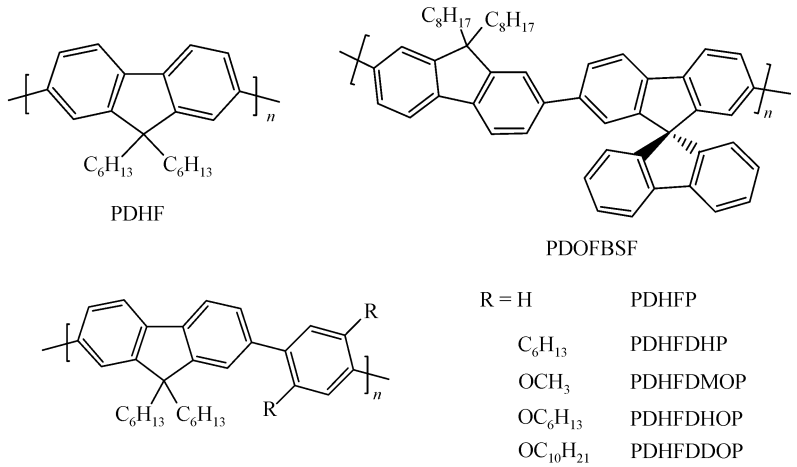


图 2

共聚，进一步提高了聚合物的光谱稳定性. 在芴苯聚合物中，不同侧基对聚合物光谱稳定性的影响也不尽一样. 在该类聚合物中，和激基缔合物相关联的玻璃化转变温度没有出现，该类聚合物更高的光谱稳定性可归结为苯环和不同侧基共同作用使寡聚芴单元之间的平面性变差，打乱了聚合物链间的排列方式，提高了聚合物的光谱稳定性. 通过在各种条件下对聚合物薄膜退火，他们认为聚芴类蓝光材料的长波发射是由聚合物链间形成的激基缔合物所造成. 针对该结果，List等 [7]则提出了不同观点，通过实验他们认为，在常规的氮气氛围中，不能完全排除氧气的存在. 如果将聚合物薄膜在真空下退火，却没有出现长波发射，这说明聚芴类蓝光材料的长波发射和氧气的氧化作用有一定关系. 在聚芴的梯形聚合物也出现长波发射，并且该长波发射不随溶液浓度的改变而变化，所以他们认为单纯从激基缔合物的角度不能很圆满地解释该类蓝光材料的长波发射问题. 此外，一些电致磷光材料中也出现了类似的长波发射[8]，这使激基缔合物引起长波发射的观点更加岌岌可危.

以上工作的特点是一方面在不同气氛和温度下将聚合物薄膜退火来考察其光谱稳定性，另一方面将材料制备成具体的发光器件，在不同电压驱动下从器件电致发光光谱的变化情况来间接考察其光谱稳定性. 有机光电功能材料的电致发光过程是一个电子的不断得失过程，也就是一个连续的氧化还原过程，如果能借助一些电化学方法来实时研究聚合物的电化学行为，解释聚芴类蓝光材料的长波发射问题将更具说服力. Mallavia等 [9]用循环伏安电化学的方法研究了聚芴在氧化还原过程中荧光发射的变化情况，发现聚芴在还原过程中，除了出现和芴酮相关的位于 535 nm的绿光外，在 485 nm也产生了长波发射，后者是分子间或分子内激基缔合物所形成的交联产物引起的. Chen等 [10]也合成了一系列含可交联侧基的聚芴. 通过后交联方法使聚合物不溶，尽可能阻止其在光、热作用下聚合物链的重排组合，排除链段运动对聚合物长波发射的贡献. 他们分别考察了不同交联剂含量的聚合物在电场作用下激基缔合物的产生情况，发现电场诱导和侧基运动一样能促进聚芴分子链间激基缔合物的形成，说明单纯将聚合物薄膜退火来考察其光谱稳定性尚有一定局限性.

2.2　芴酮引起芴类蓝光材料的长波发射

相对于激基缔合物引起芴类蓝光材料长波发射的观点，人们对芴酮引起芴类蓝光材料长波发射研究得更充分，结果也更具说服力. 一般认为苯环上脂肪烷烃取代基中的叔碳原子比苯环自身碳原子更加稳定，所以在芴类蓝光材料中产生芴酮只能归结为单体中含少量未烷基化芴或者芴 9 位上的脂肪烷烃和 9 位碳之间键的断裂，它们在光、热、电、残留的催化剂或器件电极的作用下被氧气氧化而产生芴酮. Moses等 [11]通过X射线衍射的方法研究了聚芴薄膜在电致发光前后的结构变化. 当将钙/银混合金属作为阴极时，由于钙会扩散深入到聚芴薄膜中催化芴的

氧化而产生芴酮, 制备的器件产生了长波发射. 如果在聚芴发光层和钙/银阴极之间添加一层缓冲层, 则可以有效抑制其长波发射的出现.

一般的, 有机光电功能材料的光致发光过程和电致发光过程是不一样的, 光致发光过程以光子的迁移交换为主, 而电致发光过程则是电子和空穴的注入、迁移和复合而发光. 光致发光作用下芴类蓝光材料的长波发射相对于电致发光要弱一些. 只有在电致发光器件中研究芴类材料的发光特性, 才能从真正意义上研究材料的结构与性能之间的关系, 进一步指导新材料的合成与器件结构的优化. List等[12]合成了一系列含少量单烷基化芴的聚合物(如图 3), 借助紫外吸收、荧光发射以及红外吸收光谱, 详细研究了在电致发光过程中聚合物膜形态的变化. 通过实验他们发现在器件运行过程中, 特别是在空气氛围中, 聚合物链上产生了芴酮; 在电致发光过程中, 芴酮既是单线态激子的猝灭剂, 也是载流子的陷阱, 该聚合物材料中存在由寡聚芴到芴酮的能量传递, 由此引起了长波发射. 他们提出的聚合物在光、热、氧气和电场作用下产生芴酮的过程如图 3 所示:

在此工作基础上, List等[13]合成了一系列基于芴和芴酮的无规共聚物, 以该聚合物作为聚芴降解产物的模型化合物, 详细研究了不同溶剂、温度、聚集态结构时, 聚合物的紫外吸收、荧光发射和红外吸收光谱的变化情况. 通过对比该类聚合物在不同非极性溶剂中荧光发射光谱和溶液浓度之间的依赖性关系, 研究聚合物薄膜在不同温度下长波发射强度和温度之间的反常变化, 他们认为聚合物的长波发射不可能是激基缔合物造成的. 通过实验, 他们也排除了聚合物链间形成聚集体引起长波发射的可能性. 由此他们断定芴酮才是导致聚芴类蓝光材料长波发射的主要原因. Wegner等[14]合成了一系列以芴酮为中心的芴类寡聚物(如图 4), 详细研究了该类寡聚物在溶液和薄膜状态下的自组装行为和光物理特性. 其中寡聚物OF5K单晶中分子间呈螺旋状排列, 这使分子链间的距离增大, 分子链之间不能平面排列而

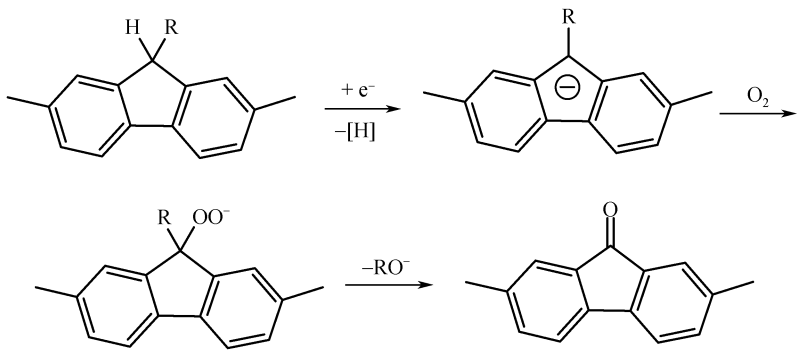


图 3　单烷基化芴在光和氧气作用下产生芴酮的机理

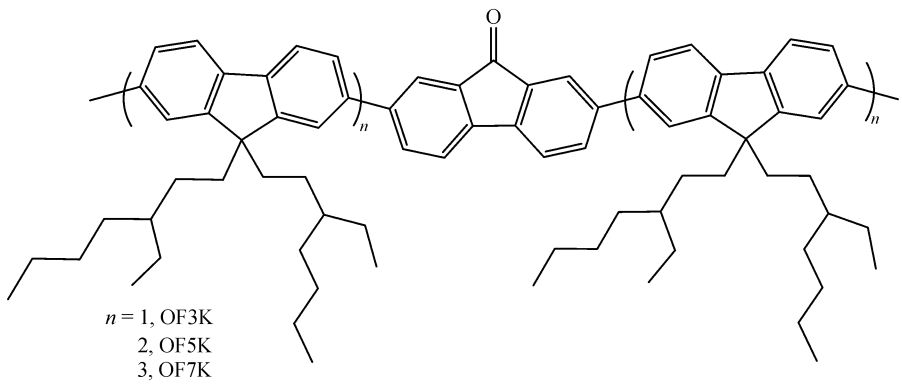


图 4

形成激基缔合物. 寡聚物分子中不仅存在从寡聚芴到芴酮的能量转移, 在寡聚物链之间也存在高效的Förster能量转移, 正是由于这两种能量转移导致了寡聚物中心的芴酮成为发光中心而产生长波发射[15,16].

由于聚合物电致发光器件是以膜形式发光的, 也就是说链的化学结构和聚合物链之间的相互作用对器件的发光性能都有贡献. 芴酮属于单分子化学结构的范畴, 而薄膜中聚合物链之间的激基缔合物则是分子间相互作用的结果. 聚芴类材料的蓝光和绿光是同步出现的, 如果能排除分子间相互作用, 研究单个含芴酮高分子链的发光性能, 相信对研究聚芴类蓝光材料的长波发射问题再合适不过. Lupton 等[17]设计合成了一类分子之间呈双面排列的芴寡聚物(如图 5), 利用单分子荧光光谱研究了该分子的荧光发射情况, 发现在该分子之间就没有产生激基缔合物, 但是寡聚物的单分子绿光发射有很强的浓度依赖性. 这样在扣除分子间相互作用情况下, 该寡聚物还是产生了绿光发射, 这是芴酮引起芴类蓝光材料长波发射的最有力证据.

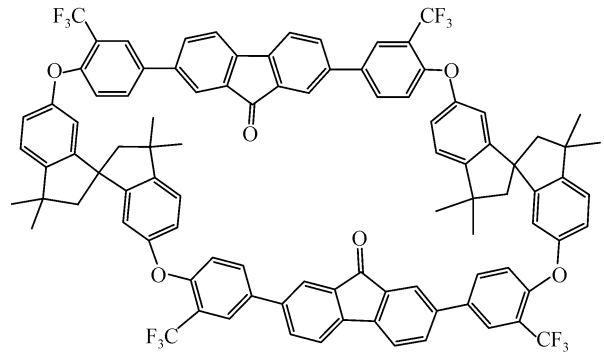


图 5

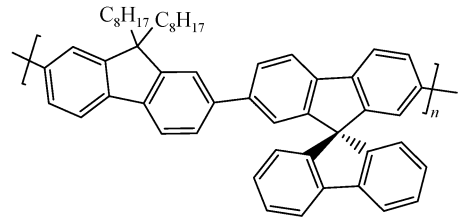


图 6

2.3 压制芴类蓝光材料长波发射的方法

2.3.1 支化聚合物压制芴类蓝光材料的长波发射

为了解决芴类蓝光材料的长波发射问题, 各个研究小组提出了不同方案. Huang等[18,19]将高度非平面的构筑单元-螺旋芴引入到聚芴中(如图 6), 大幅提高了聚合物的玻璃化转变温度, 有效抑制其结晶化过程, 进而削弱链间聚集体和激基缔合物的形成, 提高了该类材料的光谱稳定性, 为解决其光谱稳定性问题提供了一个有效方案. Huang等[20]将*p*-*n*嵌段的分子设计思想应用到螺旋芴体系上, 通过在螺旋芴的 2,7 位上引入吸电子的噁二唑基团, 设计合成了“载流子双通道传输材料”(如图 7). 实验证明噁二唑的引入可以降低聚芴的最低未占有轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)能级到–2.79 eV, 明显改善聚合物的电子传输性能. 含噁二唑的螺旋芴和聚芴主链之间形成的垂直结构也在一定程度上压制了聚芴类蓝光材料的长波发射. Huang等[21]还将超支化的思想引入到聚芴类蓝光材料中, 通过将少量含噁二唑的三功能基团引入到聚芴中, 合成了超支化的*p*-*n*嵌段聚合物(如图 8). 在氮气和空气中退火以及具体的器件应用发现, 该类超支化聚合物具有较高的光谱稳定性, 他们认为是超支化的分子结构阻止了聚合物链间聚集体和激基缔合物的形成. 该

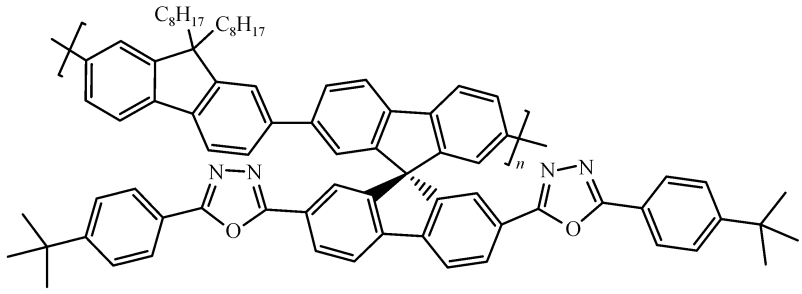


图 7

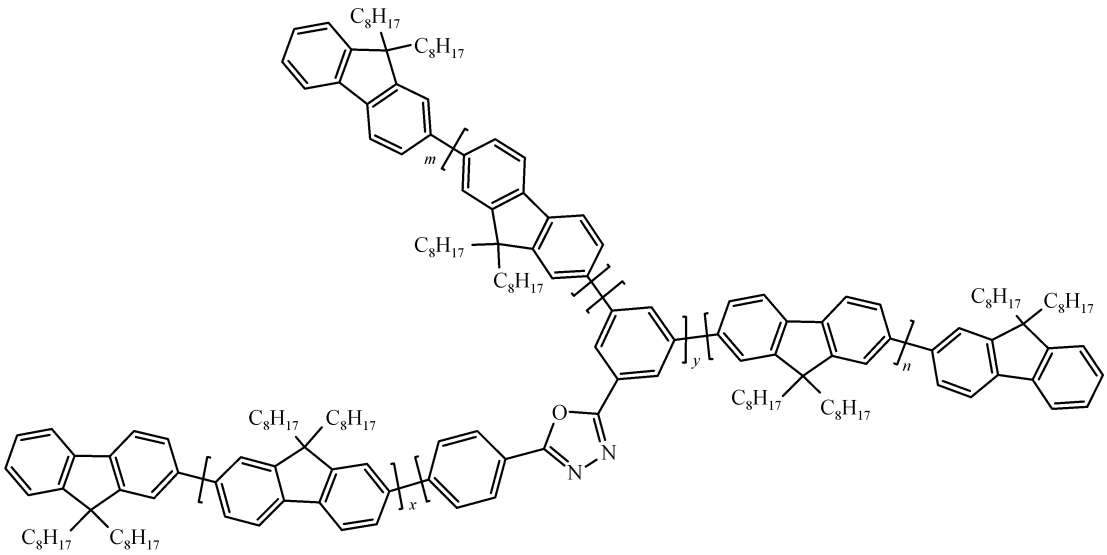


图 8

种合成 *p-n* 嵌段超支化聚合物的方法也为解决聚芴类蓝光材料的长波发射问题提供了新思路.

有机/无机杂化和纳米技术是对材料改性的两大有效手段. 通过有机/无机杂化可以在有机材料中引入无机材料所特有的优异物理性能, 如硬度、强度、抗氧化性和热稳定性, 在纳米尺度上对常规有机材料进行修饰, 有希望制备出性能大幅提高的纳米复合材料. 利用POSS(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) 这种具有笼状结构的大分子化合物, 可以在纳米尺度上设计和合成新的有机/无机杂化纳米材料. Huang等[22]将POSS引入到聚芴类蓝光材料中(如图 9), 利用POSS基团的纳米尺寸效应, 使分子链之间的距离变大而相互作用变弱, 所得杂化蓝光材料的固态量子效率得到了大幅提高, 有机/无机杂化聚合物光电薄膜也显示出比较好的光热稳定性.

Bo等[23]用Suzuki反应通过AB单体合成了含烷氧基螺旋芴的均聚物(如图 10). 和芴的线形聚合物相比, 该聚合物的 5%质量失重温度在 400℃左右, 具备良好的热稳定性. 虽然聚合物的紫外吸收和荧光发射特性和线形聚芴的基本一致, 但是该聚合物薄膜在空气中 200℃高温下退火 3 h后, 薄膜的紫外吸收和荧光发射图谱没有发生丝毫变化. 而线形芴在同样条件下退火 0.5 h后就在 525 nm出现一个长波发射峰. 该聚螺旋芴的衍生物却没有产生长波发射, 证实了聚合物的螺旋结构在克服聚芴类蓝光材料长波发射方面的优势. 值得一提的是在合成上述聚合物的过程中不涉及任何芴的烷基化过程, 也就没有可能产生芴酮, 所以不大可能产生长波发射. 通过上述工作我们还不能断定到底是螺旋芴结构阻止了激基

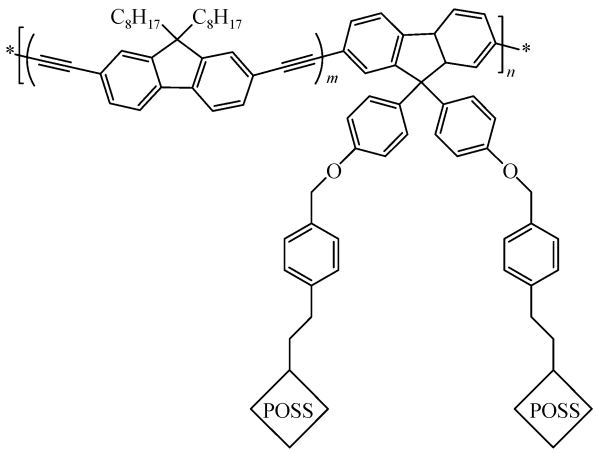


图 9

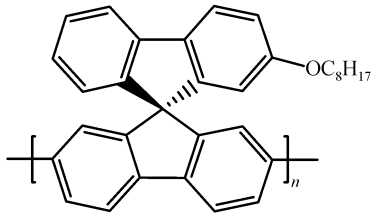


图 10

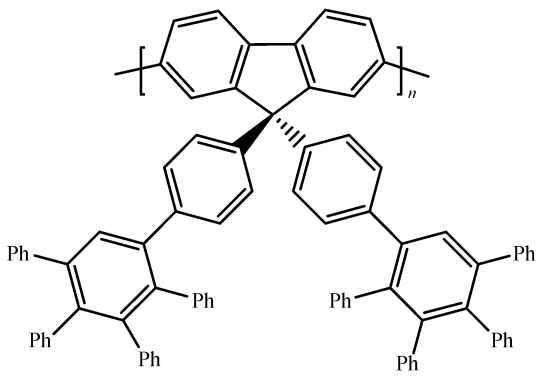
缔合物的形成，还是因不能产生芴酮而没有长波发射[24].

由以上结果可见：通过支化分子结构降低了分子间形成激基缔合物的可能性，为解决聚芴类蓝光材料的长波发射问题提供了一个可能的方案．为了证实以上观点，Lupton等[25]将支化的完全芳香苯环取代的聚芴和线形脂肪烃烷基化的聚芴进行了对比(如图 11)，结果出乎大多数人的意料．通过对比两种聚合物在不同温度下的荧光衰减过程，他们发现超支化结构会使聚合物的荧光发射峰蓝移而最大半峰宽变宽．借助门控光谱的方法，他们发现在线形和支化聚合物中都存在芴酮，并且在两种聚合物薄膜中也发现了聚集体的存在．令人难以理解的是在支化聚合物中，由聚集体导致的长波发射似乎更加明显．这说明在支化聚合物中聚集体不是通过分子链以π-π平面排列方式产生，而可能是沿着高分子主链排列侧基之间的点接触而形成．该工作和以前的结果形成了鲜明对比，它从一个侧面有力支持了芴酮引起芴类蓝光材料长波发射的观点，加深了激基缔合物和芴酮观点之间的论战，为后续研究提供了广阔的联想空间．

2.3.2　结构明确的寡聚物压制芴类蓝光材料的长波发射

聚合物结构具有多分散性特点，这导致研究结果的重复性不高，甚至会出现互相矛盾的结果．而寡聚物结构明确，结构与性能之间的正交关系直接，实验比较容易控制，并且材料纯度高，是研究结构和性能关系的最佳对象．因此，在研究支化聚合物的基础上，人们也将结构明确的寡聚物作为研究芴类蓝光材料长波发射问题的重要对象．Huang等[26]进行了非螺环结构芴的 9,9 位双芳基化研究，尝试在芴的 9 位引入一些大的稠环芳烃．设计这种结构化合物的出发点是拟将稠环烃的载流子传输性能、高荧光效率和热稳定性同芴单元结合，得到一些综合性能更佳的蓝光材料．在该分子设计思想指导下，他们首先合成了含有 9-苯基-9-芘基芴单元的寡聚物(如图 12)．该寡聚物在氮气中在 150℃高温下退火 24 h后，薄膜的荧光光谱没有发生任何变化，说明在芴的 2, 7 和 9 位碳上引入大的芳香性芘环能阻止激基缔合物的形成．器件性能进一步证实了以上分子设计思想的正确性，他们制备的器件(ITO/TCTA(8 nm)/P2(30 nm)/BCP(40 nm)/Mg∶Ag)的最大发光峰为 454 nm，色坐标为(0.17, 0.18)，得到了比较纯的蓝光．该器件在空气中的电流效率为 3.08 $cd\cdot A^{-1}$，流明效率为 1.17 $lm\cdot W^{-1}$，开启电压为 3.5 V，最大亮度高达 19885 $cd\cdot m^{-2}$．该类材料的另一个优点是本身具备较好的空穴传输能力，不用添加空穴传输层就能得到高效稳定的蓝光器件．Huang等[27]还将芴 9 位碳上的苯环换成烷氧基取代的苯(如图 13)，得到的器件性能和上述材料相当，进一步丰富了该类高效稳定蓝光材料的种类．

线形寡聚物的特点是在一维方向上集成了分子的共轭长度和载流子传输双重特性，难以区分上述两种因素对材料外在光电性能变化的贡献大小．为了解决该问题，Huang等[28]设计合成了十字型*p-n*双嵌段寡聚物(如图 14)，即以苯环为中心，在中心苯环上引入独立的*p*型芴臂和*n*型噁二唑臂，*p*型芴臂形



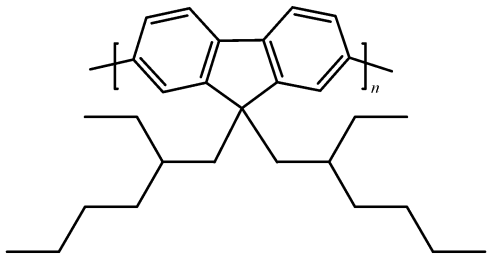


图 11

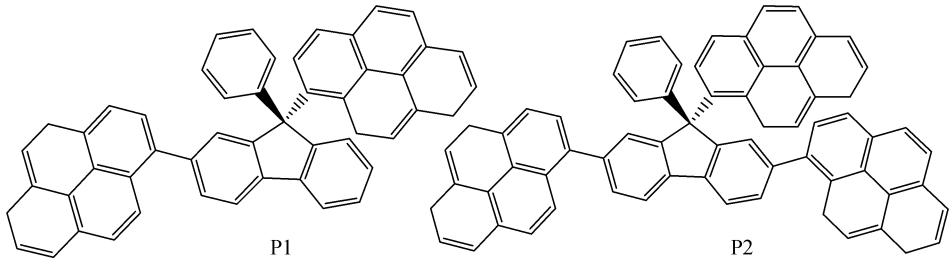


图 12

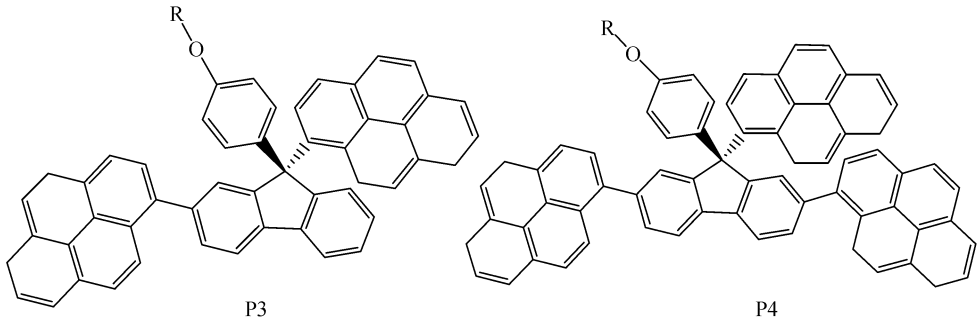


图 13

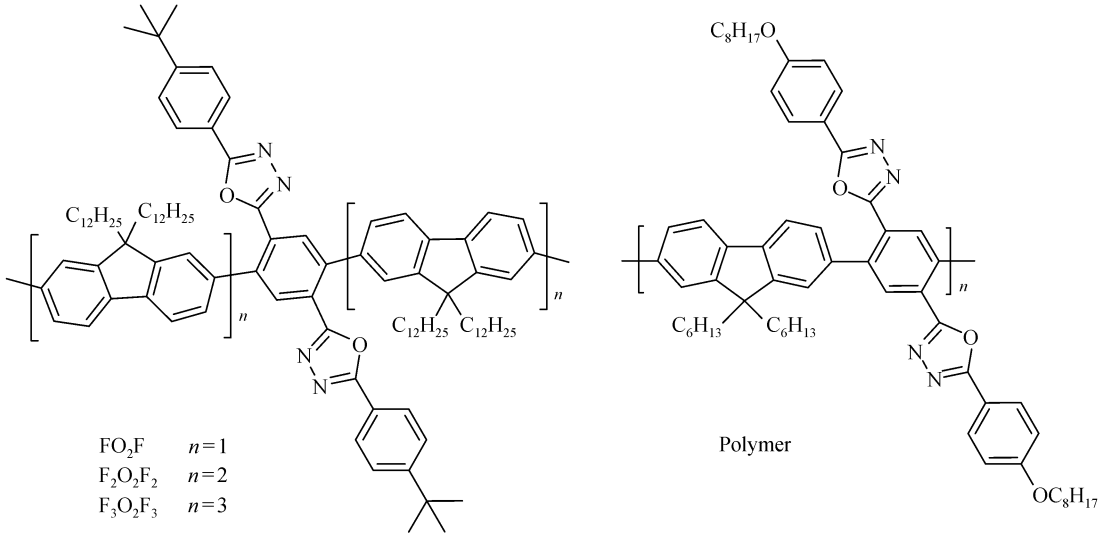


图 14

成空穴传输通道, *n* 型噁二唑臂形成电子传输通道, 从材料设计的角度来实现电子和空穴传输的双重平衡. 通过改变分子中 *p* 型和 *n* 型片段的组成、结构和比例, 系统研究了寡聚物结构对外在光电性能的影响, 阐明寡聚物结构与性能之间的关系. 寡聚物 FO_2F, $F_2O_2F_2$ 以及$F_3O_2F_3$ 在溶液状态下的LUMO和最高占有轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)能级分别是–2.64/–5.79, –2.67/–5.60 以及–2.62/–5.54 eV, 当寡聚物*p*段芴单元由一个增加到两个后, 对其HOMO能级以及光物理性能产生了明显影响; 但是如果将芴单元继续增加到 3 个后, 寡聚物 $F_2O_2F_2$ 和$F_3O_2F_3$ 的能级和光物理性能基本相等. 通过退火实验证实, 该类十字型寡聚物也具备较好的光谱稳定性. Huang等还将$F_3O_2F_3$ 和结构类似的聚合物

制备了相同的器件. 与聚合物相比, 十字型*p-n*双嵌段寡聚物$F_3O_2F_3$ 制备的器件开启电压减小了 1 V, 发光亮度从 126 cd·m^{-2} 增加到 2622 cd·m^{-2}, 综合器件性能得到了大幅提高, 电致发光光谱中也没有产生任何长波发射. 这主要是由于在十字型*p-n*双嵌段寡聚物中存在芴和噁二唑两个相互影响较小的独立载流子传输通道, 电子在噁二唑上传输, 而空穴在寡聚芴通道上传输, 分子的十字型结构很好平衡了电子和空穴的传输. 他们 [29]还研究了芴类螺环的形成机理(如图 15), 发现在强酸作用下, 螺环是热力学稳定的产物. 以此为契机, 他们采用一锅法合成了一种非平面双螺噻吩片段, 然后通过Suzuki偶联反应得到了两种寡聚物TBP-DSFDITF和TDOF-DSFDITF. 由于一锅法工艺简单, 成本低廉, 若能将该类材料制备成电致发光器件, 研究该类材料的光电转化特性, 将使这种具有双螺环结构的有机光电功能材料具备产业化潜力.

此外, Huang 等 [30]采用固相成环的方法合成了基于芴和吡啶的哑铃状寡聚物F0 和F1(如图 16), 无论是在空气还是在氮气中高温退火处理寡聚物F1 的薄膜, 都没有出现长波发射, 说明该类分子的哑铃状结构也在一定程度上压制了长波发射. 其中寡聚物F0 在溶液状态下的HOMO和LUMO能级分别是–5.55 和–2.42 eV, 而寡聚物F1 在溶液状态下的HOMO和LUMO能级分别是–5.66 和–2.43 eV, 寡聚物F0 和F1 薄膜的光致发光量子效率分别是 13.5%和 48.4%, 通过在寡聚物F1 的外围增加 4 个芴单元, 可以在保持二者紫外吸收和荧光发射光谱基本一致的情况下, 精细调节寡聚物的能级和光致发光量子效率, 一举两得. 他们还通过量化计算的方法为上述寡聚物能级的变化提供了进一步的支持(如图 17).

Ma等 [31]合成了一种以茚为核的三维共轭寡聚物(如图 18). 寡聚物薄膜在空气中在 200℃高温下退火 20 h后, 荧光发射光谱没有产生明显的长波发射, 说明该分子也具备很好的光谱稳定性. 由于该类寡聚物分子在合成过程中是经过反复纯化得到的, 所以目前还不能区分到底是三维立体结构阻止了分子间激基缔合物的形成, 还是材料的高纯度导致芴酮含量很低, 而使材料在退火实验和器件运行过程中没有产生长波发射. 他们用几个寡聚物制备的电致发光器件的综合性能优良, 器件发光的最大波长在 430 nm左右, 外量子效率在 2.0%左右, 色坐标为(0.17, 0.09), 该类分子有望在构筑高效稳定的蓝光器件方面得到应用.

Huang等 [32]以微波辅助的Suzuki反应合成了单分散的六臂树枝状稠咔唑衍生物(如图 19). 树枝状的分子结构阻止了分子间聚集体的形成, 保证了寡聚物薄膜为无定型状态, 固态薄膜的荧光量子效率在

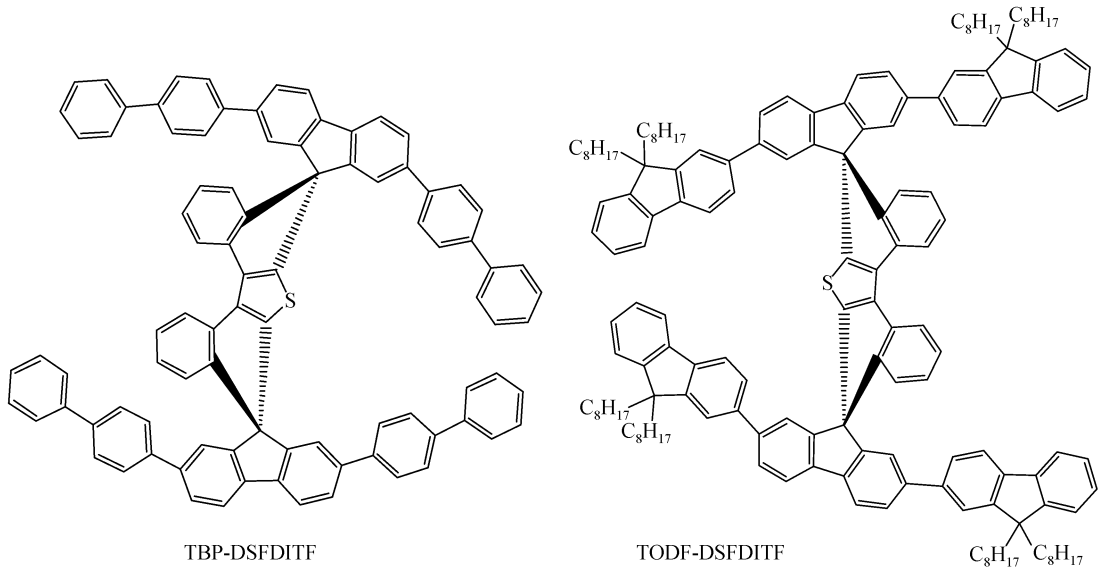
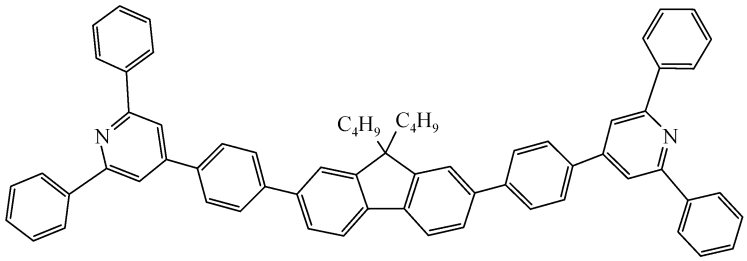
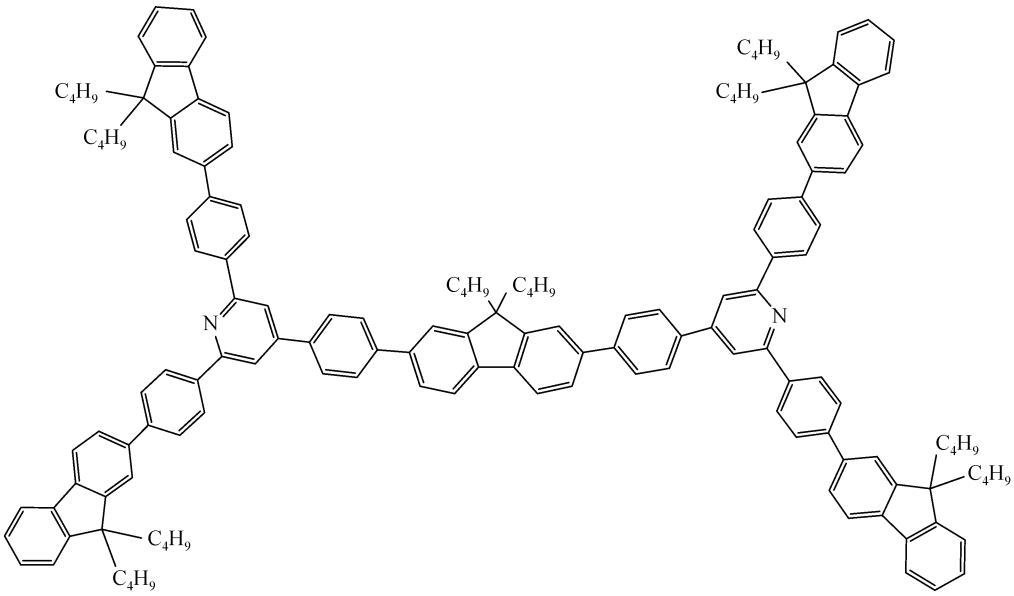


图 15



F0



F1

图 16

38%~75%之间. 其中以固态荧光量子效率最高的 T3 为代表, 在空气中200℃高温下退火3 h后, 没有任何长波发射峰出现, 说明该类寡聚物也有望成为一种光稳定的有机光电功能材料. 以 T3 作为发光层的单层器件的发射峰在 442 nm, 启动电压为 5.3 V, 最大亮度为 1343 cd·m^{-2}, 色坐标为(0.15, 0.09), 外量子效率和电流效率为 2.0%和 2.07 cd·A^{-1}. 此外, 不同电压驱动下器件的电致发光光谱基本保持不变, 说明六臂结构的引入也能压制该类寡聚物蓝光材料的长波发射.

2.3.3 芴的 9 位杂原子化压制芴类蓝光材料的长波发射

既然芴酮是聚芴类蓝光材料长波发射的主要原因, 如果能将芴的 9 位杂原子化, 来考察该类聚杂芴的光谱稳定性, 将不失为一种有的放矢的好方法. 2005 年Holmes等[33]率先提出了一种 2,7-二溴-杂硅芴的合成方法(如图 20), 他们将所得聚硅芴和聚芴进行了光谱稳定性的对比: 聚芴在空气中 200℃高温下退火 4 h后, 其蓝光基本上都转化为绿光发射. 而聚硅芴在 250℃高温下退火 4 h后荧光发射光谱没有任何变化. 通过对比在不同驱动电压下器件电致发光光谱的变化说明该类聚硅芴的确是一种光稳定的光电功能材料, 这从一个侧面也说明在各种因素作用下聚芴中产生的芴酮更有可能是引起长波发射的主要原因.

Huang等[34]设计了一种简单、价廉而高产率合成 2,7-二溴-9 杂芴的方法(如图 21). 利用苯环上给电子基团-甲氧基对苯环上其他取代位置的定位效应, 选择性地将苯环碘化, 然后利用苯环上溴和碘被正丁

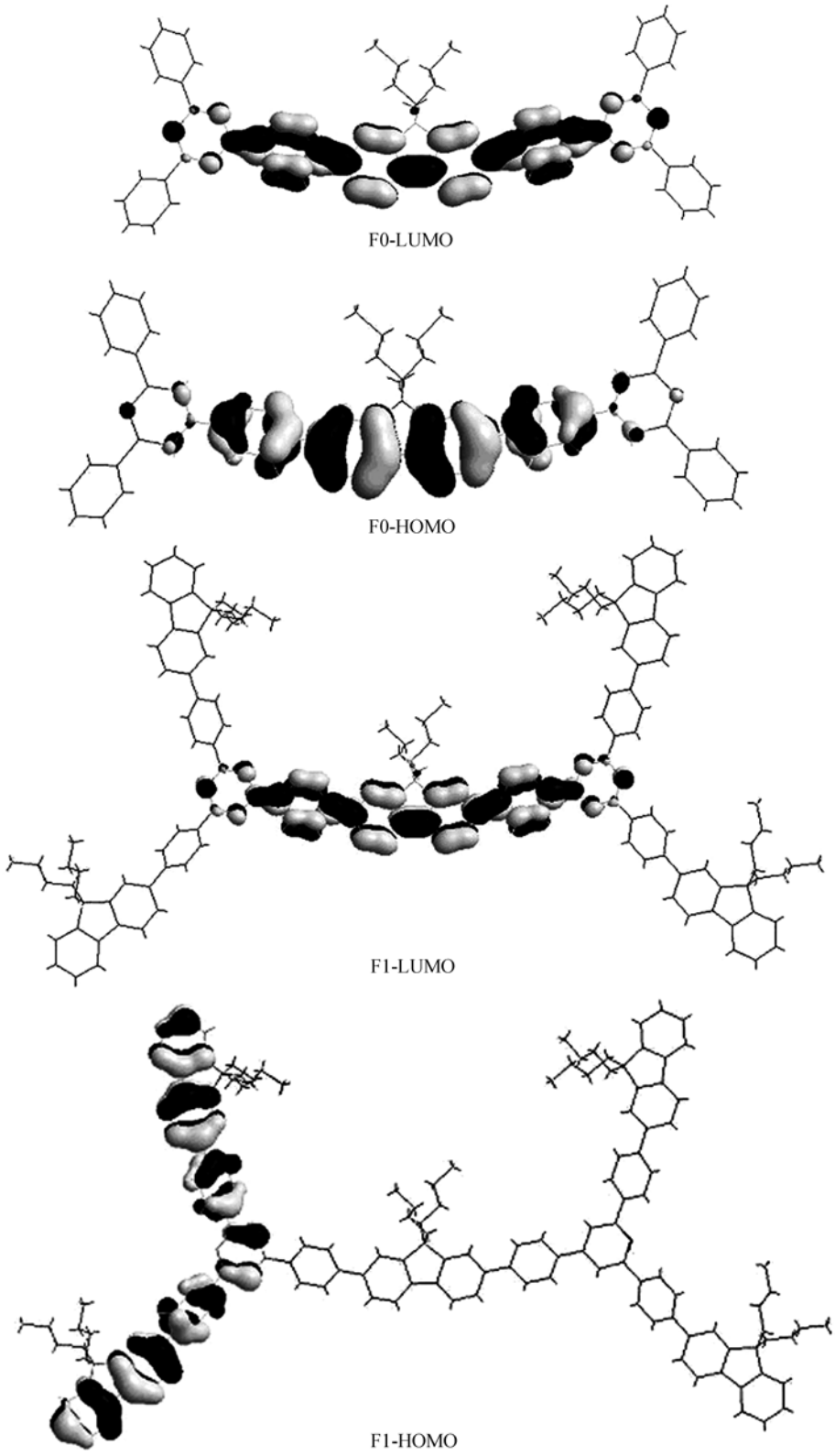
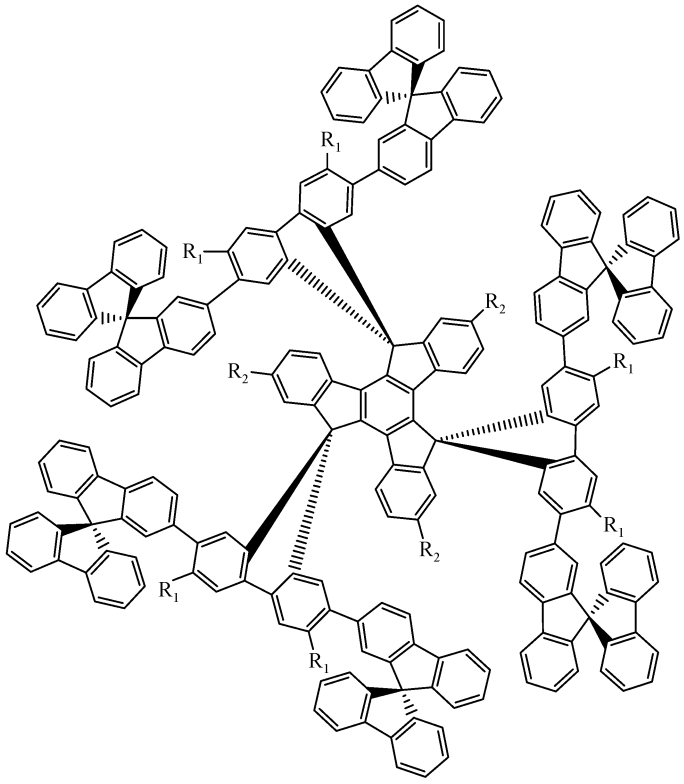
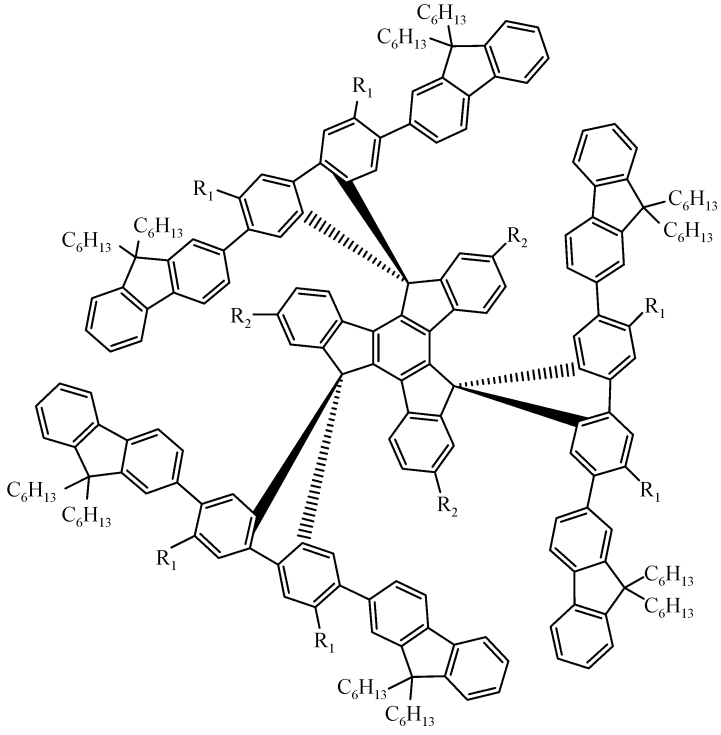


图 17　计算得到的寡聚物 F0 和 F1 的能级变化情况



1a: $R_1=OCH_3$, $R_2=H$; **1b**: $R_1=H$, $R_2=OCH_3$.



1c: $R_1=OCH_3$, $R_2=H$; **1d**: $R_1=H$, $R_2=OCH_3$.

图 18

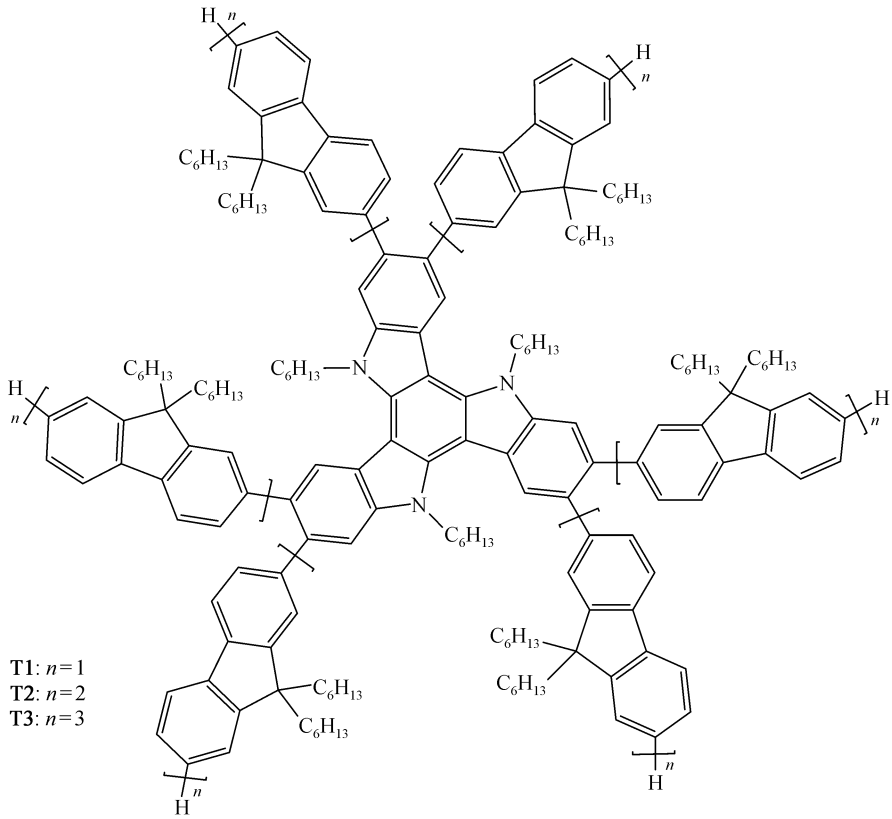


图 19

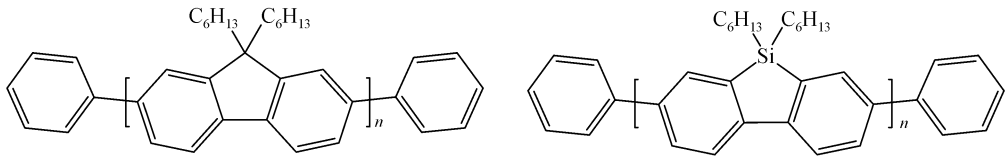


图 20

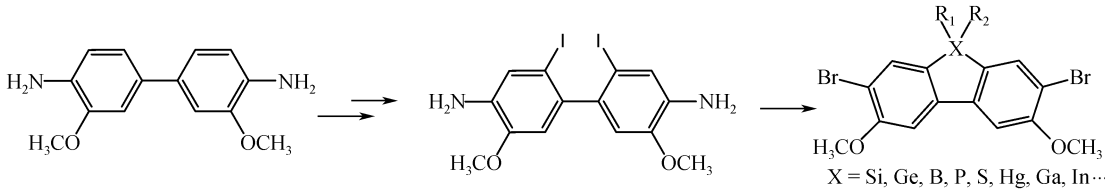


图 21

基锂取代的活性差异, 得到双锂取代的中间体, 最后用各种元素有机化合物猝灭该中间体就合成了系列目标杂芴. 将含硅杂芴和芴单元共聚, 可以使聚芴的荧光发射蓝移, 能隙变宽, 没有出现任何长波发射 [35]. 稍显不足的是他们尚未报道该类聚杂芴材料的电致发光特性. 若真的能通过芴 9 位的杂原子化来彻底压制聚芴类蓝光材料的长波发射, 相信对芴酮引起该类蓝光材料长波发射的观点又是一个有力支持.

2.3.4 不同封端基压制聚芴类蓝光材料的长波发射

鉴于聚芴类蓝光材料所具有的一些其他材料所不可比拟的优势, 为了改善该类材料的光谱稳定性,

除了以上方法外，各个研究小组以聚芴作为研究对象不遗余力地提出了其他改性手段，其中包括将一些空穴传输材料掺杂到聚芴类蓝光材料基体中 [36]，通过共混改性来调节聚芴的相形态等 [37]. Neher等 [38] 用具有良好空穴注入特性的芳香胺类基团对聚芴封端(如图 22)，不仅改善了材料发光的饱和色纯度，也大幅提高了蓝光器件的综合电致发光性能. 其中聚合物PF2/6amX的深蓝色发光器件的最大亮度为 1600 $cd\cdot m^{-2}$, 8.5 V时的电流效率为 1.1 $cd\cdot A^{-1}$. 该材料在聚酰亚胺取向剂的作用下，也得到了很好的极化蓝光器件. Chen等 [39]在这方面也做了开拓性的工作，他们利用几种缺电子封端基对聚芴封端得到了一系列蓝光聚合物(如图 23). 发现封端以后，聚合物的光谱色纯度和器件效率都得到明显改善. 光谱色纯度的提高是因为在缺电子封端基的诱导下产生了由无定型寡聚芴到β相寡聚芴的不完全能量转移. 而器件性能的提高则由封端基的化学结构、大小和平面性所决定. 其中由聚合物PFO-end-TAZ制备的蓝光器件的电流效率高达 1.67 $cd\cdot A^{-1}$, 这可归结为是三苯唑封端基更大的分子尺寸、更好的非平面性以及良

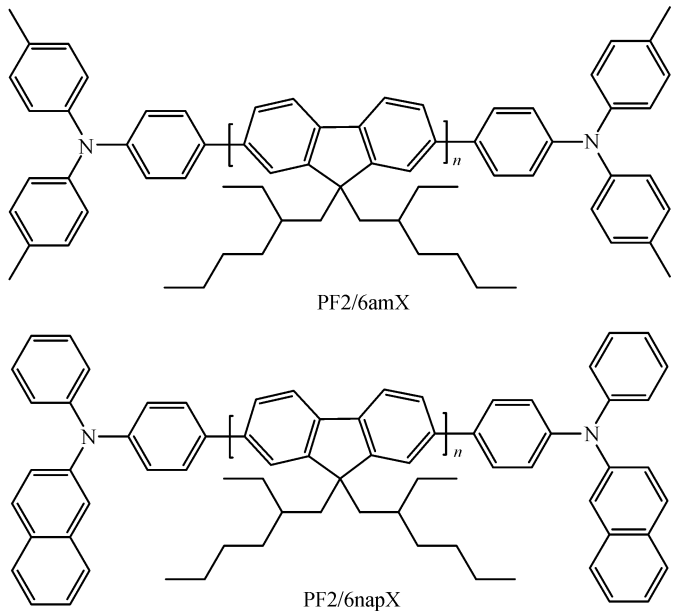


图 22

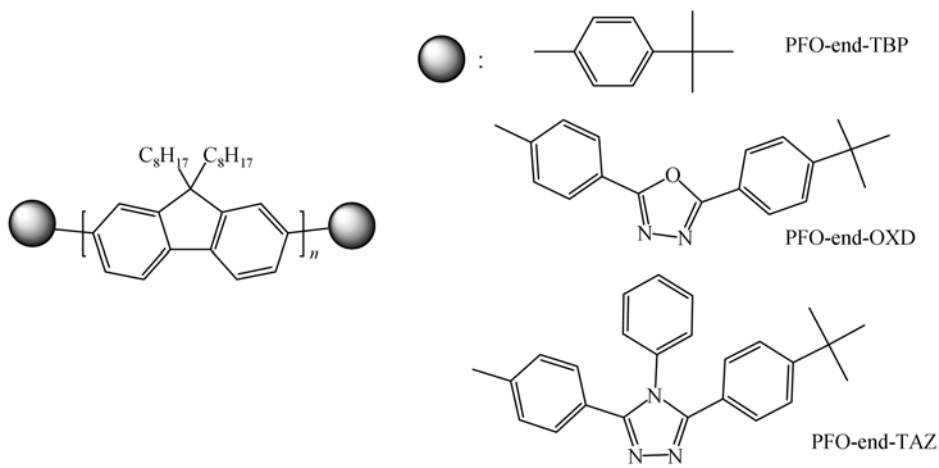


图 23

好的电子传输与空穴阻挡特性共同作用的结果.

Heeger等 [40]通过共价键用POSS对聚芴封端(如图 24), POSS对聚芴在溶液和薄膜状态下的紫外吸收和荧光发射没有产生明显影响, 也就是说POSS的引入并没有明显改变聚合物主链的电子结构. 但是POSS不仅提高了聚合物的热稳定性, 还提高了聚合物薄膜的光致发光量子效率和综合电致发光性能. 此外, 尺寸比较大的POSS也在一定程度上压制了聚芴类蓝光材料的长波发射 [41]. Zhao等 [42]针对同样的材料, 他们对POSS封端的聚芴在空气中高温退火后得到的膜进行了仔细研究, 发现退火后聚合物薄膜在甲苯中只能部分溶解, 部分聚合物链之间已经发生交联而成为体形聚合物. 将聚合物薄膜在空气中退火, 导致了主链产生了芴酮, 由于不同共轭长度的寡聚芴之间和激发态芴片段到芴酮之间的能量传递导致了该类聚合物的绿光发射. 分子链间的交联结构使聚合物链之间的距离减小, 寡聚芴到芴酮之间的能量传递更加有效, 所以交联使聚合物的绿光发射更加明显. 在空气中将聚合物薄膜高温退火对绿光发射有一定的促进作用.

2.3.5　通过其他方法压制芴类蓝光材料的长波发射

为了改善芴类蓝光材料的溶解性, 常见的方法是将芴单元和溴代脂肪烷烃在碱催化下脱去溴化氢而将脂肪烷烃引入到芴的 9 位上. 这可能会存在少量的单烷基化或没有烷基化的芴, 而这些芴的 9 位碳很容易在光、热以及氧气的作用下被氧化而成为芴酮. Holmes等 [43]从芴单体的合成入手(如图 25), 提出了一种合成双烷基化芴的全新方法. 通过对比实验他们发现只要在聚合物中含有摩尔分数为0.06%的单烷基化芴, 所得器件的电致发光光谱中就会出现明显长波发射. 他们发展了一种通过格氏试剂法合成双烷基化芴的方法, 所得聚合物薄膜无论在空气中退火还是由不同电压驱动下器件的电致发光光谱中都没有出现长波发射, 这些结果也进一步支持了芴酮引起芴类蓝光材料长波发射的观点.

Shu等 [44]则通过氯化氢和二氯化锌催化下的间苯二酚和芴酮的合环反应得到了一种氧杂螺旋芴, 然后通过Suzuki反应合成了一种均聚物PSFX(如图 26). 通过对单体晶体结构的表征发现含氧杂螺旋芴片段和芴单元之间呈垂直结构, 这使聚合物的玻璃

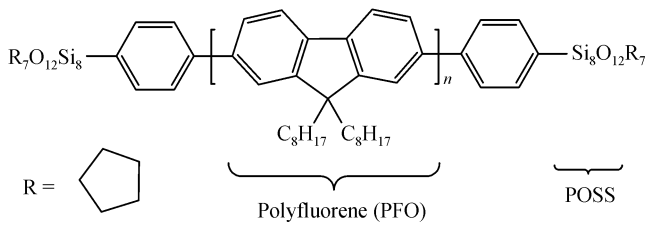


图 24

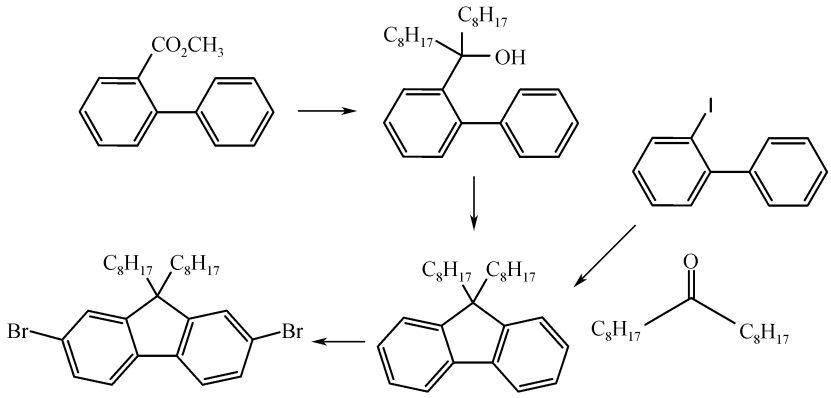
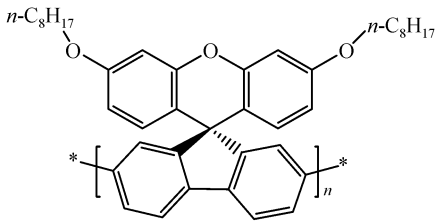


图 25



PSFX

图 26

化转变温度提高, 聚合物具备很高的热稳定性. 该聚合物的光物理性质和聚芴的基本一致, 说明氧杂螺旋芴结构的引入并没有引起聚芴主链共轭结构的明显改变. 聚合物薄膜在氮气中 150℃高温下连续退火 20 h后, 荧光发射光谱没有发生明显变化, 说明该聚合物也具备较高的光谱稳定性. 由该聚合物制备的器件(ITO/PEDOT/PSFX/TPBI/Mg:Ag/Ag)发射位于 428 和 454 nm的蓝光, 色坐标为(0.15, 0.07), 最大外量子效率为 1.74%, 在不同电压驱动下电致发光光谱中也没有出现 500~600 nm的长波发射. 此外, 还有人设计合成了双联螺旋芴的衍生物(如图 27)[45], 也很好地压制了长波发射的出现.

纳米科学是自然科学的热门学科之一, 随着研究的不断深入, 纳米科学已经在生物、化学、物理以及其他方面得到了很好的发展与应用. 虽然目前人们对纳米颗粒的发光机制了解得还不是很清楚, 但制备具有纳米尺寸的有机电致发光材料已成为一种重要的研究方法. 借助纳米尺寸粒子的一些特殊性质, 另辟蹊径, 有望达到改善甚至拓展现有电致发光材料发光性能的目的. 为了压制聚芴类蓝光材料的长波发射, Frey等 [46]原位合成了基于 9,9-二辛基芴、MoS_2 和SnS_2 的有机/无机杂化蓝光材料, 利用无机化合物层状框架结构的空间限制作用得到了单分子聚合物膜, 所得聚合物薄膜在室温、100℃长时间退火后的光致发光光谱和具体器件的电致发光光谱中都没有出现绿光发射. 这说明单纯从产生芴酮来解释芴类蓝光材料的长波发射显然不能自圆其说, 分子间相互作用也不可或缺. Bradley等 [47]的工作进一步证实分子链之间和分子内链段之间的相互作用对长波发射也有重要作用.

Lee等 [48]则从改变芴的骨架入手, 合成了一种聚芴衍生物(如图 28). 当芴单元被氧化成芴酮, 芴 9 位上的碳原子由sp^3杂化变为sp^2杂化, 而sp^2杂化碳原子的半径要明显大于sp^3 杂化碳原子的半径, 所以芴被氧化的过程必然导致芴单元中两个苯环电子云的重新排列. 当通过双键将芴的 4, 5 位连接起来后, 芴若要被氧化形成芴酮显然是电子云轨道所不允许, 这样就从根本上杜绝了产生芴酮的可能性(如图 29). 实验结果验证了上述分子设计思想的正确性: 所合成聚合物的荧光发射和电致发光光谱都没有出现任何长波发射. Suh等 [49]类似的工作也表明通过芴的 4, 5 位桥联所得聚合物薄膜在光致发光和电致发光过程中也没有产生长波发射, 这些结果进一步证实芴酮是芴类蓝光材料长波发射的主要原因.

Suranna等 [50]将 9 位用环状脂肪烷烃取代的芴、平面共轭性更差的 3, 6-咔唑、苯环和 9 位碳用线形烷烃取代的芴共聚得到了一系列共聚物(如图 30), 详细研究了在溶液和薄膜态下退火, 光、热和氧气等因素, 偶联反应残留的催化剂和分子链走向对聚芴类蓝光材料长波发射的影响. 他们发现聚合物所用单体中单

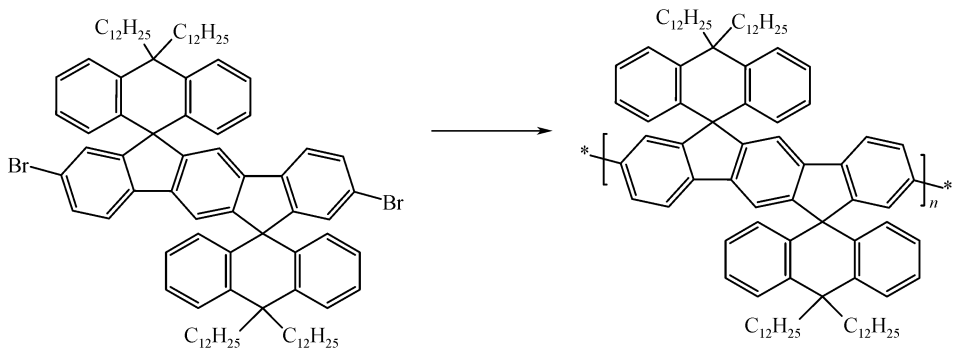


图 27

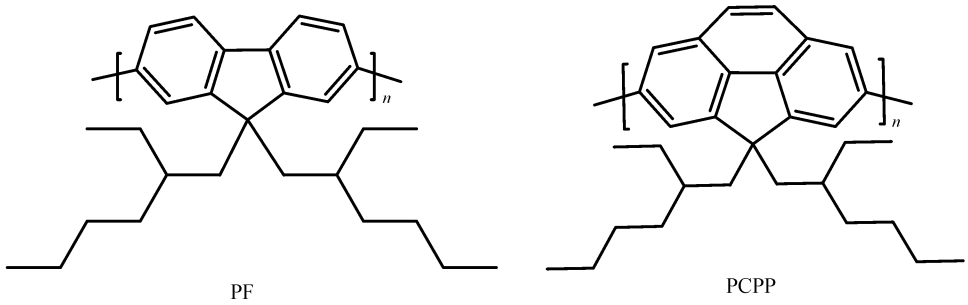


图 28

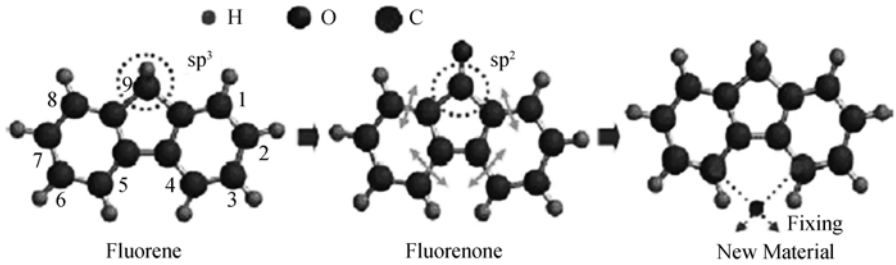


图 29　芴单元的 4, 5 位桥联策略压制聚芴类蓝光材料的长波发射

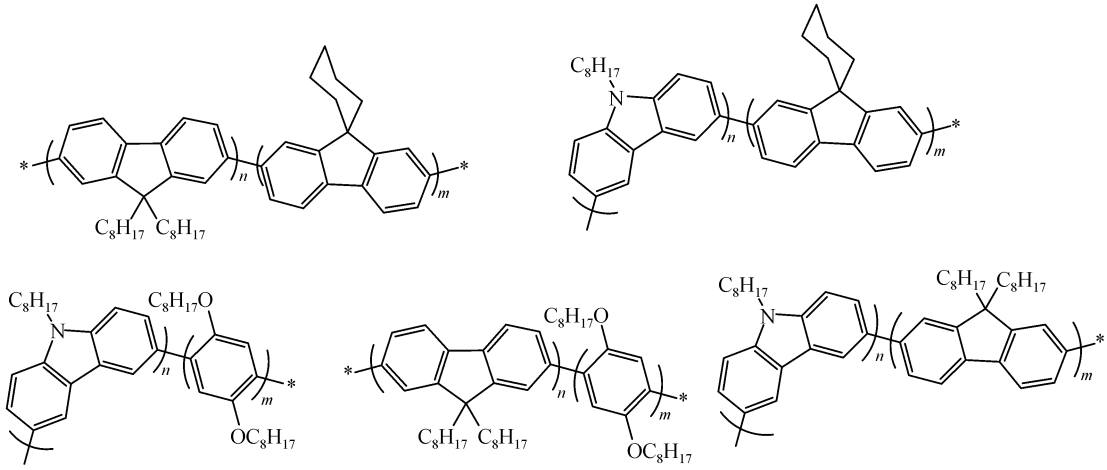


图 30

烷基化的芴和聚合物长波发射问题之间并没有必然的因果关系, 如果没有残留的催化剂、光和热的作用, 单烷基化的芴并不能转化为芴酮, 相应的长波发射也比较弱. 此外, 他们还发现烷基化芴 9 位的线形脂肪烃中α和β碳上的氢也能在光和热的作用下产生自由基, 后者在氧气的作用下会使线形脂肪烃链和芴 9 位碳之间的化学键断裂而产生芴酮. 通过将芴的 9 位用环己烷取代就能抑制上述过程, 也就不会产生芴酮, 所以能有效压制该类蓝光材料中长波发射的出现. 此外, 将 3, 6 位取代的咔唑单元引入到聚芴中, 部分破坏链的平面共轭性, 减弱链之间的聚集倾向, 也能在一定程度上压制长波发射的出现(如图 31).

除了以上压制芴类蓝光材料长波发射的方法外, 各个研究小组还开发了其他方法, 如Cacialli等[51]将芴的 9 位碳取代基置换成可扭曲含杂原子的其他脂肪烷烃; 通过原子转移自由基聚合将寡聚芴和脂肪

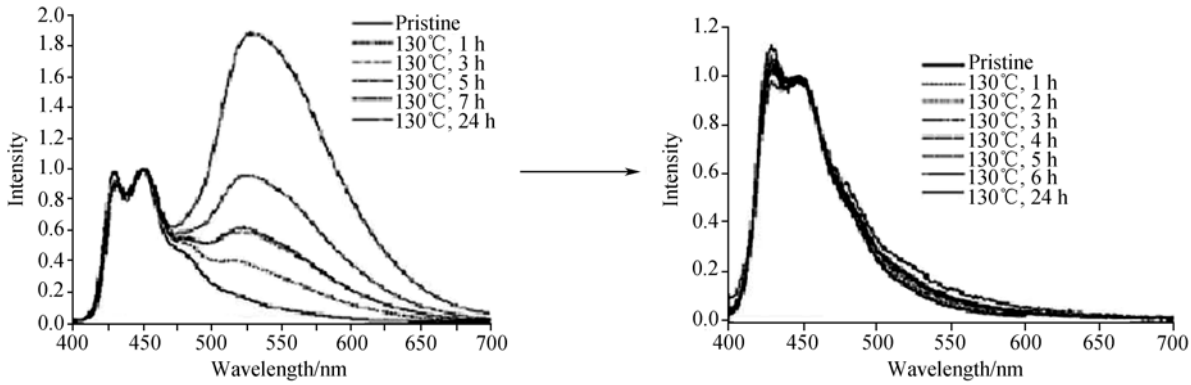


图 31　聚芴类蓝光材料链共轭结构的部分打断压制其长波发射

烃共聚 [52,53]; 将寡聚芴通过自搀杂的方法分散到非共轭聚合物基体中, 尽可能消除激基缔合物和聚集体的形成; 合成一些大的梯形稠芴类聚合物 [54,55]; 反复纯化芴单体 [38]; 将不同能隙的单体共聚, 利用单体之间的能量传递来得到高色纯度的蓝光 [56]; 将聚芴和其他高玻璃化转变温度的非共轭聚合物共混制备发光器件 [57]; 有机/无机杂化蓝光材料的合成 [58,59](如图 32); 可交联聚芴类蓝光材料的合成 [60]; 利用理论计算的方法研究聚芴类蓝光材料中芴酮对长波发射的贡献 [61], 这些方法在不同程度上也压制了芴类蓝光材料的长波发射, 为该类材料蓝光发射的高效稳定化指出了可能的方向.

3　展望

经过几十年的发展, 有机电致发光材料已经取得了长足进展. 材料的亮度、寿命、稳定性和发光效率都得到了很大提高, 一些基色材料已经达到或接近可商业化开发的程度, 并已经有一些小尺寸的器件投放到市场. 但是蓝光材料仍没有达到真正实用化水平, 这在一定程度上成了制约有机柔性平板显示技术发展的瓶颈之一 [62]. 芴类蓝光材料的长波发射问题一直都是困扰学术界的难点问题之一, 经过十余年的研究, 对该长波发射来源的争论目前还是集中于激基缔合物和芴酮, 不同研究小组得到的结论之间有时候又互相矛盾. 从上述结果我们可以发现, 支化结构的寡聚物在膜和溶液状态下也可以形成激基缔合物. 但是根据文献调研的结果, 对于结构明确、成分单一而纯度高的芴寡聚物类蓝光材料尚没有出现长波发射的报道. 和聚芴结构相似的聚咔唑也没有出现长波发射. 芴类蓝光材料的长波发射问题主要集中于聚芴类蓝光材料, 这只能归结为是材料的纯度问题, 或者说芴酮是重点怀疑对象. 对于芴

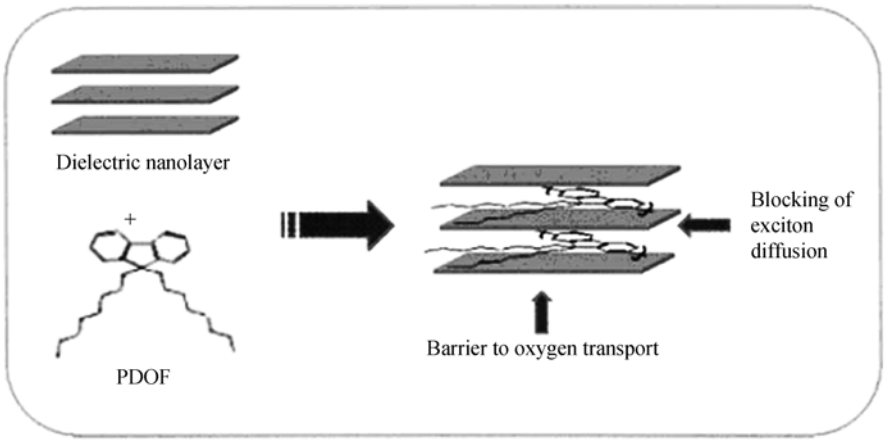


图 32　利用无机纳米结构的三维空间束缚作用压制聚芴类蓝光材料的长波发射

类蓝光材料长波发射的两个来源-激基缔合物和芴酮而言，二者之间既有联系又有区别. 激基缔合物是高分子链之间聚集态结构的不同而产生的，而芴酮是芴化学结构变化的结果，所以说在研究芴类蓝光材料长波发射的来源时，不能将二者区别开来. 对于电致发光技术而言，最终考察的是器件中薄膜的光电转化性能. 激基缔合物引起芴类蓝光材料的长波发射中可能有芴酮的贡献，芴酮引起的长波发射中不能忽略激基缔合物的存在，二者互相共存，这可能是目前尚不能对芴类蓝光材料长波发射的来源作出定论的主要原因. 当然，如果能从理论的高度来确定激基缔合物和芴酮的形成过程、它们和长波发射之间的物理机制和相应的解决办法，相信对推动芴类蓝光材料的高效稳定化将具有重要指导意义.

芴类蓝光材料发展到现在，虽然关于该类材料长波发射的问题目前学术界还没有统一说法，但是从上述研究结果看来，芴酮是该类材料长波发射的主要原因已经得到了很大一部分科学家的认同. 芴类蓝光材料的长波发射问题在蓝光器件中是不利因素，对发光器件的效率、寿命、饱和色纯度和驱动电压都有一定影响. 但是如果我们转换思路，利用该类长波发射的一些特点，拓展其在生物化学传感、白光照明和太阳能电池等有机电子学其他方面的应用 [63~66]，相信一定会产生重要研究成果. 从这个意义上讲，芴类蓝光材料的长波发射问题又将是一个长期的研究方向.

参考文献

1 Scherf U, List E J W. Semiconducting polyfluorenes: Towards reliable structure-property relationships. Adv Mater, 2002, 14(7): 477—487[DOI]

2 Klärner G, Davey M H, Chen W D, Scott J C, Miller R D. Colorfast blue-light-emitting random copolymers derived from Di-*n*-hexylfluorene and anthracene. Adv Mater, 1998, 10(13): 993—997[DOI]

3 Bliznyuk V N, Carter S A, Scott J C, Klärner G, Miller R D, Miller D C. Electrical photoinduced degradation of polyfluorene based films and light-emitting devices. Macromolecules, 1999, 32(2): 361—369[DOI]

4 Lee J I, Klaerner G, Miller R D. Oxidative stability and its effect on the photoluminescence of poly(fluorene) derivatives: End group effects. Chem Mater, 1999, 11(4): 1083—1088[DOI]

5 Surin M, Hennebicq E, Ego C, Marsitzky D, Grimsdale A C, Müllen K, Brédas J L, Lazzaroni R, Leclère P. Correlation between the microscopic morphology and the molid-state photoluminescence properties in fluorene-based polymers and copolymers. Chem Mater, 2004, 16(6): 994—1001[DOI]

6 Zeng G, Yu W L, Huang W. Spectral and thermal spectral stability study for fluorene-based conjugated polymers. Macromolecules, 2002, 35 (18): 6907—6914 [DOI]

7 Gaal M, List E J W, Scherf U. Excimers or emissive on-chain defects? Macromolecules, 2003, 36(11): 4236—4237[DOI]

8 Lupton J M, Pogantsch A, Piok T, List E J W, Patil S, Scherf U. Intrinsic room-temperature electrophosphorescence from a π-conjugated polymer. Phys Rev Lett, 2002, 89(16): 167401[DOI]

9 Montilla F, Mallavia R. On the origin of green emission bands in fluorene-based conjugated polymers. Adv Funct Mater, 2007, 17(1): 71—78[DOI]

10 Lu H H, Liu C Y, Jen T H, Liao J L, Tseng H E, Huang C W, Hung M C, Chen S A. Excimer formation by electric field induction and side chain motion assistance in polyfluorenes. Macromolecules, 2005, 38(26): 10829—10835[DOI]

11 Gong X, Iyer P, Moses D, Bazan G C, Heeger A J, Xiao S S. Stabilized blue emission from polyfluorene-based light-emitting diodes: Elimination of fluorenone defects. Adv Funct Mater, 2003, 13(4): 325—330[DOI]

12 List E J W, Guentner R, Scanducci de Freitas P, Scherf U. The effect of keto defect sites on the emission properties of polyfluorene-type materials. Adv Mater, 2002, 14(5): 374—378[DOI]

13 Romaner L, Pogantsch A, Scandiucci de Freitas P, Scherf U, Gaal M, Zojer E, List E J W. The origin of green emission in polyfluorene-based conjugated polymers: On-chain defect fluorescence. Adv Funct Mater, 2003, 13(8): 597—601[DOI]

14 Chi C Y, Im C, Enkelmann V, Ziegler A, Lieser G, Wegner G. Monodisperse oligofluorenes with keto defect as models to investigate the origin of green emission from polyfluorenes: Synthesis, self-assembly, and photophysical properties. Chem Eur J, 2005, 11(23):

6833—6845[DOI]
15 Cornil J, Beljonne D, Calbert J P, Brédas J L. Interchain interactions in organic π-conjugated materials: impact on electronic structure, optical response, and charge transport. Adv Mater, 2001, 13(14): 1053—1067 [DOI]
16 Rozanski L J, Cone C W, Ostrowski D P, Vanden B D A. Effect of film morphology on the energy transfer to emissive green defects in dialkyl polyfluorenes. Macromolecules, 2007, 40(13): 4524—4529[DOI]
17 Becker K, Lupton J M, Feldmann J, Nehls B S, Galbrecht F, Gao D Q, Scherf U. On-chain fluorenone defect emission from single polyfluorene molecules in the absence of intermolecular interactions. Adv Funct Mater, 2006, 16(3): 364—370[DOI]
18 Yu W L, Pei J, Huang W, Heeger A J. Spiro-functionalized polyfluorene derivatives as blue light-emitting materials. Adv Mater, 2000, 12 (11): 828—831[DOI]
19 Saragi T P I, Spehr T, Siebert A, Fuhrmann-Lieker T, Salbeck J. Spiro compounds for organic optoelectronics. Chem Rev, 2007, 107(4): 1011—1065[DOI]
20 Zhu R, Wen G A, Feng J C, Chen R F, Zhao L, Yao H P, Fan Q L, Wei W, Peng B, Huang W. Di-Channel Polyfluorene containing spiro-bridged oxadiazole branches. Macromol Rapid Commun, 2005, 26(21): 1729—1735[DOI]
21 Xin Y, Wen G A, Zeng W J, Zhao L, Zhu X R, Fan Q L, Feng J C, Wang L H, Wei W, Peng B, Cao Y, Huang W. Hyperbranched oxadiazole-containing polyfluorenes: Toward stable blue light PLEDs. Macromolecules, 2005, 38(16): 6755—6758 [DOI]
22 Pu K Y, Zhang B, Ma Z, Wang P, Qi X Y, Chen R F, Wang L H, Fan Q L, Huang W. Synthesis, morphology and photophysics of novel hybrid organic-inorganic polyhedral oligomeric silsesquioxane-tethered poly(fluorenyleneethynylene)s. Polymer, 2006, 47(6): 1970—1978[DOI]
23 Wu Y G, Li J, Fu Y Q, Bo Z S. Synthesis of extremely stable blue light emitting Poly(spirobifluorene)s with suzuki polycondensation. Org Lett, 2004, 6(20): 3485—3487[DOI]
24 Pogantsch A, Wenzl F P, List E J W, Leising G, Grimsdale A C, Müllen K. Polyfluorenes with dendron side chains as the active materials for polymer light-emitting devices. Adv Mater, 2002, 14(15): 1061—1064 [DOI]
25 Lupton J M, Schouwink P, Keivanidis P E, Grimsdale A C, Müllen K. Influence of dendronization on the spectral diffusion and aggregation in conjugated polymers. Adv Funct Mater, 2003, 13(2): 154—158[DOI]
26 Tang C, Liu F, Xia Y J, Lin J, Xie L H, Zhong G Y, Fan Q L Huang W. Fluorene-substituted pyrenes-novel pyrene derivatives as emitters in nondoped blue OLEDs. Org Electron, 2006, 7(3): 155—162[DOI]
27 Tang C, Liu F, Xia Y J, Xie L H, Wei A, Li S B, Fan Q L, Huang W. Efficient 9-alkylphenyl-9-pyrenylfluorene substituted pyrene derivatives with improved hole injection for blue light-emitting diodes. J Mater Chem, 2006, 16(41): 4074—4080 [DOI]
28 Wang H Y, Feng J C, Wen G A, Jiang H J, Wan J H, Zhu R, Wang C M, Wei W, Huang W. Cruciform *p-n* diblock conjugated oligomers for electroluminescent applications. New J Chem, 2006, 30(5): 667—670[DOI]
29 Xie L H, Hou X Y, Tang C, Hua Y R, Wang R J, Chen R F, Fan Q L, Wang L H, Wei W, Peng B, Huang W. Novel H-shaped persistent architecture based on a dispiro building block system. Org Lett, 2006, 8(7): 1363—1367[DOI]
30 Jiang H J, Wang H Y, Zhu R, Wan J H, Liu F, Feng J C, Wei W, Huang W. Two novel oligomers based on fluorene and pyridine: correlation between the structures and optoelectronic properties. J Polym Sci Part A-Polym Chem, 2008, 46(5): 1548—1558[DOI]
31 Luo J, Zhou Y, Niu Z Q, Zhou Q F, Ma Y G, Pei J. Three-dimensional architectures for highly stable pure blue emission. J Am Chem Soc, 2007, 129(37): 11314—11315[DOI]
32 Lai W Y, Zhu R, Fan Q L, Hou L T, Cao Y, Huang W. Monodisperse six-armed triazatruxenes: microwave-enhanced synthesis and highly efficient pure-deep-blue electroluminescence. Macromolecules, 2006, 39(11): 3707—3709[DOI]
33 Chan K L, McKiernan M J, Towns C R, Holmes A B. Poly(2,7-dibenzosilole): a blue light emitting polymer. J Am Chem Soc, 2005, 127 (21): 7662—7663[DOI]
34 Chen R F, Fan Q L, Zheng C, Huang W. A general strategy for the facile synthesis of 2, 7-dibromo-9-heterofluorenes. Org Lett, 2006, 8(2): 203—205[DOI]
35 Chen R F, Fan Q L, Liu S J, Zhu R, Pu K Y, Huang W. Fluorene and silafluorene conjugated copolymer: A new blue light-emitting polymer. Synth Met, 2006, 156(18-20): 1161—1167[DOI]
36 Yang X H, Jaiser F, Neher D, Lawson P V, Brédas J L, Zojer E, Güntner R, Scanduicci de Freitas P, Forster M, Scherf U. Suppression of the keto-emission on polyfluorene light-emitting diodes: Experiments and models. Adv Funct Mater, 2004, 14(11): 1097—1104 [DOI]

37 Craig M R, de Kok M M, Hofstraat J W, Schenning A P H J, Meijer E W. Improving color purity and stability in a blue emitting Polyfluorene by monomer purification. J Mater Chem, 2003, 13(12): 2861—2862[DOI]

38 Miteva T, Meisel A, Knoll W, Nothofer H G, Scherf U, Müller D C, Meerholz K, Yasuda A, Neher D. Improving the performance of Polyfluorene-based organic light-emitting diodes via end-capping. Adv Mater, 2001, 13(8): 565—570 [DOI]

39 Hung M C, Liao J L, Chen S A, Chen S H, Su A C. Fine tuning the purity of blue emission from Polydioctylfluorene by end-capping with electron-deficient moieties. J Am Chem Soc, 2005, 127 (42): 14576—14577[DOI]

40 Xiao S, Nyuyen M, Gong X, Cao Y, Wu H B, Moses D, Heeger A J. Stabilization of semiconducting polymers with silsesquioxane. Adv Funct Mater, 2003, 13(1): 25—29[DOI]

41 Klärner G, Davey M H, Chen W D, Scott J C, Miller R D. Colorfast blue-light-emitting random copolymers derived from di-*n*-hexylfluorene and anthracene. Adv Mater, 1999, 10(13): 993—997[DOI]

42 Zhao W, Cao T, White J M. On the origin of green emission in polyfluorene polymers: The roles if thermal oxidation degradation and crosslinking. Adv Funct Mater, 2004, 14(8): 783—789 [DOI]

43 Cho S Y, Grimsdale A C, Jones D J, Watkins S E, Holmes A B. Polyfluorenes without monoalkylfluorene defects. J Am Chem Soc, 2007, 129(39): 11910—11911[DOI]

44 Tseng Y H, Shih P I, Chien C H, Dixit A K, Shu C F, Liu Y H, Lee G H. Stable organic blue-light-emitting devices prepared from Poly[spiro(fluorene-9,9'-xanthene)]. Macromolecules, 2005, 38(24): 10055—10060[DOI]

45 Vak D, Lim B, Lee S H, Kim D Y. Synthesis of a double spiro-polyindenofluorene with a stable blue emission. Org Lett, 2005, 7(19): 4229—4232 [DOI]

46 Aharon E, Albo A, Kalina M, Frey G L. Stable blue emission from a polyfluorene/layered-compound guest/host nanocomposite. Adv Funct Mater, 2006, 16(7): 980—986[DOI]

47 Sims M, Bradley D D C, Ariu M, Koeberg M, Asimakis A, Grell M, Lidzey D G. Understanding the origin of the 535 emission band in oxidized Poly(9,9-dioctylfluorene): the essential role of inter-chain/inter-segment interactions. Adv Funct Mater, 2004, 14(8): 765—781[DOI]

48 Park S H, Jin Y, Kim J Y, Kim S H, Kim J, Suh H, Lee K. A blue-light-emitting polymer with a rigid backbone for enhanced color stability. Adv Funct Mater, 2007, 17(16): 3063—3068[DOI]

49 Suh H, Jin Y, Park S H, Kim D, Kim J, Kim C, Kim J Y, Lee K. Stabilized blue emission from organic light-emitting diodes using Poly(2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[*def*]phenanthrene)). Macromolecules, 2005, 38(15): 6285—6289[DOI]

50 Grisorio R, Suranna G P, Mastrorilli P, Nobile C F. Insight into the role of oxidation in the thermally induced green band in fluorene-based systems. Adv Funct Mater, 2007, 17(4): 538—548[DOI]

51 Lim S F, Friend R H, Rees I D, Li J, Ma Y, Robinson K, Holmes A B, Hennebicq E, Beljonne D, Cacialli F. Suppression of green emission in a new class of blue-emitting polyfluorene copolymers with twisted biphenyl moieties. Adv Funct Mater, 2005, 15(6): 981—988 [DOI]

52 Chochos C L, Kallitsis J K, Gregoriou V G. Rod-coil block copolymers incorporating terfluorene segments for stable blue light emission. J Phys Chem B, 2005, 109(18): 8755—8760[DOI]

53 Li Y N, Ding J F, Day M, Tao Y, Lu J P, D'iorio M. Novel stable blue-light-emitting oligofluorene networks immobilized by boronic acid anhydride linkages. Chem Mater, 2003, 15(26): 4936—4943[DOI]

54 Jacob J, Sax S, Gaal M, List E J W, Grimsdale A C, Müllen K. A fully aryl-substituted Poly(ladder-type pentaphenylene): a remarkably stable blue-light-emitting polymer. Macromolecules, 2005, 38(24): 9933—9938 [DOI]

55 Jacob J, Sax S, Piok T, List E J W, Grimsdale A C, Müllen K. Ladder-type pentaphenylenes and their polymers: efficient blue-light emitters and electron-accepting materials via a common intermediate. J Am Chem Soc, 2004, 126(22): 6987—6995[DOI]

56 Huang F, Zhang Y, Liu M S, Cheng Y J, Jen A K Y. High-efficiency and color stable blue-light-emitting polymers and devices. Adv Funct Mater, 2007, 17(18): 3808—3815[DOI]

57 Kulkarni A P, Jenekhe S A. Blue light-emitting diodes with good spectral stability based on blends of Poly(9,9-dioctylfluorene): interplay between morphology, photophysics, and device performance. Macromolecules, 2003, 36(14): 5285—5296[DOI]

58 Park J H, Lim Y, Park O O, Kim J K, Yu J W, Kim Y C. Stabilized blue emission from polymer-dielectric nanolayer nanocomposites. Adv Funct Mater, 2004, 14(4): 377—382[DOI]

59 Chou C H, Wang H S, Wei K H, Huang J Y. Thiophenol-modified CdS nanoparticles enhance the luminescence of benzoxyl den-

dron-substituted polyfluorene copolymers. Adv Funct Mater, 2006, 16(7): 909—916[DOI]

60 Klärner G, Lee J I, Lee V Y, Chan E, Chen J P, Nelson A, Markiewicz D, Siemens R, Scott J C, Miller R D. Cross-linkable polymers based on dialkylfluorenes. Chem Mater, 1999, 11(7): 1800—1805 [DOI]

61 Zojer E, Pogantsch A, Hennebicq E, Beljonne D, Brédas J L, de Freitas P S, Scherf U, List E J W. Green emission from Poly(fluorene)s: the role of oxidation. J Chem Phys, 2002, 117(14): 6794—6803[DOI]

62 姜鸿基, 冯嘉春, 温贵安, 韦玮, 徐筱杰, 黄维. 芴类电致发光材料研究进展, 化学进展, 2005, 17(5): 818—825

63 Zhen H Y, Xu W, Yang W, Chen Q L, Xu Y H, Jiang J X, Peng J B, Cao Y. White-light emission from a single polymer with singlet and triplet chromophores on the backbone. Macromol Rapid Commun, 2006, 27(24): 2095—2100[DOI]

64 Sun M L, Niu Q L, Du B, Peng J B, Yang W, Cao Y. Fluorene-based single-chain copolymers for color-stable white light-emitting diodes. Macromol Chem Phys, 2007, 208(9): 988—993[DOI]

65 Lo S C, Burn P L. Development of dendrimers: Macromolecules for use in organic light-emitting diodes and solar cells. Chem Rev, 2007, 107(4): 1097—1116[DOI]

66 Wang H, Xie Z Q, Ma Y G, Sheng J C. Progress on the optoelectronic functional organic crystals. Sci China Ser B-Chem, 2007, 50(4): 433—452[DOI]