自然科学基金项目进展专栏

专题论述

发光材料与器件国家重点实验室科研进展

溶液加工型有机电致发光材料与器件研究进展

张杰, 朱旭辉, 吴宏滨, 黄飞*, 陈军武, 彭俊彪, 杨伟*, 曹镛

发光材料与器件国家重点实验室; 华南理工大学高分子光电材料与器件研究所, 广州 510640

*通讯作者, E-mail: msfhuang@scut.edu.cn; pswyang@scut.edu.cn

收稿日期: 2013-09-10; 接受日期: 2013-09-29; 网络版发表日期: 2013-10-22

doi: 10.1360/032013-294

摘要 有机电致发光器件(OLEDs)在平板显示和固体照明领域有着广阔的应用前景, 发展十分迅速, 已实现了商业化. 而可溶液加工的 OLEDs 采用喷墨打印、卷对卷印刷等低成本方式进行加工, 在实现低成本、大面积显示及照明器件等方面具有巨大的应用潜力, 引起了广泛关注. 实现高效溶液加工型 OLEDs 的实用性需要在光电材料设计合成及器件制备方法上进一步深入研究. 本文总结了发光材料与器件国家重点实验室可溶液加工型 OLEDs 材料及器件的研究进展.

关键词有机/聚合物
光电功能材料
溶液加工
电致发光器件

1 引言

自 1987 年 Tang 等^[1]首次报道了高效的有机发光器件(organic light-emitting diodes, OLEDs)以来, 由于其主动发光、高亮度、高效率、超薄、视角宽、驱动电压低、响应快等优点很快成为有机光电领域的研究热点^[2, 3]. 目前, 基于真空蒸镀的 OLEDs 技术逐步成熟并成功实现了商业化, 充分显示了这一领域的市场潜力. 基于溶液加工的 OLEDs 可用喷墨打印、喷涂打印、刮刀涂布及狭缝式涂布技术等方式制作器件, 可摆脱高真空成膜系统, 在实现大面积、低成本显示方面更具有成本优势与竞争力, 受到了学术界和工业界的广泛关注.

本实验室针对溶液加工型光电功能材料及发光器件发展所面临的关键问题, 在新型有机/聚合物光电材料及其相匹配的新型器件方面进行了系统工作. 本文针对本实验室在如下 4 个方向上取得的系列成果进行回顾与介绍: (1) 水/醇溶性界面修饰聚合物及相关器件; (2) 红绿蓝三基色发光聚合物; (3) 溶液加工型小分子发光材料及器件; (4) 高效聚合物白光器件.

2 水/醇溶性界面修饰聚合物及相关器件

高效电致发光器件多采用多层器件结构(阳极氧化铟锡 ITO/空穴传输层/发光层/电子传输层/金属阴极), 而大多数高分子传输/发光材料均是疏水性分子, 具有相似的溶解性, 一般易溶于弱极性有机溶剂(如氯苯、甲苯等)中, 因此在制备多层器件时易发生界面间的互溶. 为了解决这一难题, 我们率先将水/醇溶性的高分子光电材料聚[9,9-二(3'-(N,N-二甲氨基)丙基)-2,7-芴-alt-2,7-(9,9-二辛基芴)] (PFN)用于制备聚合物多层发光器件, 使用正交溶剂加工器件, 避免界面互溶, 有利于实现可溶液加工的多层 OLEDs^[4-7]. 进一步研究表明, 这一类新型水/醇溶性界面修饰聚合物能够在发光层与稳定的高功函数金属之间形成界面的偶极而降低电子的注入势垒, 因此可采用可印刷的稳定的高功函数金属金、银等作电极, 从而有利于以全印刷方式实现高效、多层的 OLEDs^[8-11].

传统的共轭聚电解质型水/醇溶性界面修饰聚合物中存在着可自由移动的反离子, 有可能对器件的工作效率和寿命产生不利影响^[12, 13]. 段春晖等^[14]提出了用共价键将聚电解质中的阴阳离子连接在一起,

该方法不仅可以保证相关材料的水/醇溶性和良好的电子注入能力, 还能有效地限制反离子在器件中的移动, 进一步提高器件的效率. 发展了两种不同季铵化程度的磺酸甜菜碱型两性离子共轭聚电解质(图 1). 以黄绿光材料 P-PPV 为发光层, 考察两性离子共轭聚电解质的电子注入能力. 在发光器件中作为电子注入层通过与之前常用的具有可自由移动离子的共轭聚电解质及中性的醇溶性电子注入材料对比, 发现两性离子共轭聚电解质作为电子注入层的发光器件比纯 Al 阴极器件的效率提高了 70 倍左右, 比普通的共轭聚电解质作为电子注入层的器件效率提高了 1 倍以上.

段春晖^[15]等进一步研究了不同主链结构的两性离子聚合物材料(PFNSO-TPA, PFNSO, PFNSO-BT, 图 2)在聚合物发光二极管中作为电子注入层时的器件性能. 研究发现, 主链共轭单元能级结构对材料在器件中的电荷注入性能有重要的影响, 当两性离子聚合物界面材料与发光材料本身的能级结构相匹配时, 器件效率最大.

管星等^[16]合成了一系列侧链含氧化铵基团, 主

链为苕与不同取代位置的吡啶交替共聚的共轭聚合物(图 3). 与传统水/醇溶性界面修饰聚合物相比, 含氧化铵基团的共轭聚合物中不存在可自由移动的离子, 可以有效避免自由离子在电场下移动对器件响应速度和寿命的不利影响. 氧化铵基团的强极性使得这一类材料在醇等极性溶剂中具有良好的溶解性, 具有明显的加工优势. 研究发现, 主链上的吡啶单元提高了聚合物的电子亲和势, 侧链氧化铵基团进一步提高了电子的注入能力, 因此大幅度提升了相关发光器件的性能.

倒置器件由于可以避免使用对器件稳定性有影响的活泼金属电极从而提高了器件寿命而引起广泛关注. 倒置器件通常采用 MoO_3/Al 作阳极, 用 ITO 作阴极. 但 ITO 的功函数较高(4.7 eV), 与常用发光材料间存在较大的电子注入势垒, 影响器件性能. 为了解决此问题, 刘升建等^[17, 18]发展了系列侧链带有胺基及可交联基团的水/醇溶性共轭聚合物(图 4). 此类材料由于侧链上含有可交联基团(苯乙烯、环氧丙烷等), 因此, 可以通过光或热交联形成牢固的互穿网络结构, 避免界面互溶, 利于多层器件的溶液加工制

图 1 两性离子共轭聚电解质(PF6NSO, PF6NSO65), 反离子可自由移动共轭聚电解质(PF6NBr, PF6SO₃Na)及中性电子注入材料 PF6N 的化学结构式

图2 不同主链结构两性离子共轭聚电解质的化学结构式

图3 含氧化胺基团的共轭聚合物光电材料的化学结构式

备. 进一步 X 射线光电子能谱(XPS)测试研究结果表明(图 5), 此类材料可以有效降低 ITO 的功函数, 从而降低 ITO 到发光层的电子注入势垒, 提高相应发光器件的性能. 同时, 侧链含胺基及不含胺基材料的对比研究结果表明, 材料侧链上的胺基对于 ITO 电极功函数的降低发挥了关键作用.

3 红绿蓝三基色发光聚合物

针对高分子光电功能材料, 特别是红(R)、绿(G)、蓝(B)三基色发光聚合物的发光性能不能满足实际需要的困难, 利用共轭聚合物 π 电子离域特性和分子链内可以发生高效率能量转移的特点, 本实验室^[19~22]发展了一系列新型的能量转移型发光聚合物, 通过将窄带隙单元引入聚合物分子链中, 可在很宽的光谱范围调控发光颜色、提高发光效率, 同时大大减轻聚合物发光单元间相分离的影响.

针对开发难度最大的蓝光材料, 杨伟等^[23~25]在

聚芴主链上引入芳杂环单元 *S,S*-二氧-二苯并噻吩(SO)单元. SO 单元相当于芴的 9 位碳原子被砜基($-\text{SO}_2-$)取代, 砜基是吸电子单元, 与芴单元相比具有较高的电子亲和势和较小的带隙(约 0.1 eV), 有利于电子的注入和传输. 硫原子处于最高化合价状态, 具有抗氧化能力, 同时 SO 单元还具有较高的荧光量子效率和热稳定性, 是一个很好的缺电子蓝光单元, 其化学结构如图 6 所示. 基于此类蓝光聚合物发光器件的启亮电压为 3.0 V, 最大流明效率、最大外量子效率分别为 7.0 cd/A 和 6.4%, 色坐标为(0.17, 0.17), 为目前文献报道的高效聚合物蓝光器件.

余磊等^[26]进一步将 SO 单元通过 Suzuki 缩聚引入到传统绿光聚芴(芴-*co*-2,1,3-苯并噻二唑共聚物)以及红光聚芴(芴-*co*-4,7-二噻吩-2-基-2,1,3-苯并噻二唑共聚物)中(图 7), 提高了聚合物的发光效率. 其中, 绿光器件和红光器件的最大流明效率分别达到 18.0 和 6.2 cd/A, 均为当前文献报道的绿/红光聚合物发光器件的先进水平.

图 4 水/醇溶性可交联聚合物(PFN-OX, PFN-S)、非水/醇溶性可交联聚合物(PF-OX, PF-S)、水/醇溶性不可交联聚合物(PF-NR2, PF-Br)的化学结构

图 5 用各种不同水/醇溶性聚合物修饰的 ITO 及未经修饰的 ITO 的 XPS 图^[18]

管榕等^[27]合成了一种基于绿光铈配合物为核、

3,6-吡嗪单元为枝的超支化电磷光聚合物(图 8)。采用高三线态能级的聚(3,6-吡嗪)为主体单元,可有效避免三线态激子从客体到主体的回传,同时吡嗪单元可赋予聚合物分子链良好的空穴注入/传输性能。间位吡啶的引入在不改变主体三线态能级的同时,可有效改善聚合物的电子注入/传输性能。基于(3,6-吡嗪-co-2,6-吡啶)主体单元为枝的绿光超支化聚合物器件的最大外量子效率为 13.3%、最大流明效率为 30.1 cd/A, 在电流密度为 2.4 mA/cm² 和电压 5.7 V 时得到最大功率效率为 16.6 lm/W, 最大亮度为 82059 cd/m²。

刘杰等^[28]进一步将烷基取代 SO 单元引入聚合物中,得到了新型超支化绿光磷光聚合物(图 8)。烷基取代 SO 单元的引入不仅可以改善聚合物的溶液加工性能、提高主体聚合物的三线态能级,而且可降低聚合物的最低未占有分子轨道(LUMO)能级,提高电子注入/传输能力,因而极大提高发光器件的性能,

图6 含SO单元蓝光聚芴的化学结构(a)与器件效率(b)^[23]

其启亮电压为 3.5 V, 最大流明效率可达 50 cd/A.

郭婷等^[29]设计合成的以铱配合物 $[(\text{Piq})_2\text{Ir}(\text{Pytz})]$ 为核、以聚芴为枝的超支化红光电磷光聚合物发光器件具有较好的稳定性. 在启亮电压 5.4 V 下, 最大流明效率和外量子效率分别为 6.5 cd/A 和 4.8%, 最大亮度为 2650 cd/m^2 , 色坐标为(0.65, 0.34); 当电流密度高达 100 mA/cm^2 时, 超支化电磷光红光聚合物的最大流明效率和最大外量子效率仍然可以保持为 3.1

cd/A 和 2.3%. 以铱配合物 $[(\text{Napy})_2\text{Ir}(\text{Pytz})]$ 为核、芴咔唑(FCz)为枝的超支化红光聚合物^[30], 其化学结构如图 9 所示. FCz 主体单元的引入升高了聚合物 LUMO 能级, 增大了电子注入势垒; 但同时也升高了最高占有分子轨道(HOMO)能级, 降低了空穴的阳极注入势垒. 其双层器件最大流明效率和最大外量子效率分别为 4.7 cd/A 和 6.1%, 色坐标为(0.63, 0.32), 接近饱和和红光发射的(0.67, 0.33). 超支化电磷光聚合物的一个突出优点是可以有效减缓其发光器件在高电流密度下, 发光效率的快速下降^[30].

吴忠联等^[31]开发了宽带隙、高三线态能级的聚(3,6-芴). 与传统的聚(2,7-芴)相比, 聚(3,6-芴)的带隙达 3.65 eV, 三线态能级在 2.6 eV 附近, 有可能成为优良的蓝/绿电磷光器件的主体材料.

王磊等^[32]设计合成了一种基于芴的共轭树枝状分子(图 10), 其蓝光荧光器件的最大流明效率可达 5.3 cd/A. 当这种共轭树枝状分子作为主体材料时, 其绿光、红光磷光器件的最大流明效率可分别达 35.7 和 6.8 cd/A, 白光器件的最大流明效率可达 16.9 cd/A, 达到当时国际先进水平.

牛巧利等^[33]将有机纳米线应用于高分子电致发光器件, 有机纳米线的引入可大幅提高载流子的传输与复合, 将纳米线材料掺入到荧光器件的聚合物 F8BT 活性层后(图 11), 器件效率由 4.29 cd/A 提高到 8.25 cd/A, 为有机纳米材料在光电子方面的应用开辟了新的方向.

图7 基于SO单元的绿色(PPF-SO-BTs)和红光(PPFSO-DHTBT)聚合物的化学结构式

图 8 超支化绿光电磷光聚合物的分子结构示意图

图 9 超支化红光电磷光聚合物的分子结构示意图

图 10 共轭树枝状分子(a)及磷光掺杂剂的化学结构(b)

图 11 (a) 纳米线材料化学结构; (b) 纳米线在硅片上的 SEM 图; (c) 纳米线在玻璃上的偏光显微镜图^[33]

4 溶液加工型小分子发光材料及器件

溶液加工型小分子发光材料因其分子结构确定、纯化方便、材料性能可控、重复性好等优点, 受到越来越多的重视. 本实验室在国内较早地开展了溶液加工型有机分子发光材料的工作, 设计、合成了一系列具有“可溶液加工”、“高光致发光效率”、“高色纯度”的红、绿、蓝三基色有机发光分子玻璃材料, 系统研究了材料结构与性能之间的关系, 为设计制备高性能溶液加工型小分子发光材料提供了思路^[34]. 在此基础上, 进一步通过主客体相互作用将小分子发光材料构筑成超分子聚合物并应用于发光二极管中. 在器件方面, 以溶液加工型的小分子离子盐为电子注入层材料, 获得了高效稳定的电致发光器件.

黄菊等^[35, 36]设计合成了一系列以 4,7-二(噻吩

基)-2,1,3-苯并噻二唑为核, 采用不同外围基团、侧链修饰的小分子红光材料, 其化学结构如图 12 所示. 噻吩侧链为己基的小分子红光材料在有机溶剂中具有较大溶解度, 可以满足溶液法制备器件对材料溶解性的要求. 器件的最大电流效率为 1.88 cd/A, 最大外量子效率为 3.8%.

黄菊等^[37]进一步利用烷氧基苯基取代噻吩侧链己基, 合成了一种玻璃化温度更高、溶解性更好的红光材料(图 12), 非掺杂电致发光器件的电致发光峰位于 632 nm、色坐标为(0.646, 0.350)、最大电流效率达到 2.1 cd/A、相应的外量子效率为 2.74%. 同时, 以该红光材料为激光介质, 实现了波长为 650 nm 的激光发射, 在以 PMMA 为基的塑料光纤数据传输中具有重要的应用前景.

溶液加工型小分子红光材料设计思路进一步被

扩展至蓝光、绿光材料中, 实现了高效溶液加工型小分子发光器件(图 13). 李远等^[38]设计了以 2,1,3-苯并噻二唑为核、具有空穴传输特性的外围基团修饰的绿光材料, 非掺杂的绿光器件最大电流效率为 13.4 cd/A, 该材料在增加了电子传输层的电致发光器件中, 在高

图 12 溶液加工型小分子红色发光材料分子结构

图 13 溶液加工型小分子蓝、绿色发光材料分子结构式

电流密度下电流效率下降较为平缓, 在电流密度为 20 mA/cm² 时, 电流效率仍然为 11.7 cd/A, 最大亮度达到 29271 cd/cm². 赵利等^[39]设计以蒽为核、具有空穴/电子传输特性的外围基团修饰的蓝光材料, 器件的最大电流效率为 1.88 cd/A, 最大外量子效率为 2.34%, 色坐标为(0.16, 0.12).

为了综合小分子结构可确定、易纯化和聚合物机械性能优良、可溶液加工的优点, 黄飞等^[40-43]设计合成了一系列基于主客体相互作用的超分子聚合物发光材料. 张杰等^[40]合成了以双苯并-24-冠-8 和二级铵盐功能团化的基于三联芴的蓝光发色团的主体 1 和客体 2, 通过主客体相互作用形成蓝光超分子光电聚合物(图 14). 进一步通过掺杂含有窄带隙单体的绿光发色团的主体 3 到蓝光超分子光电聚合物中, 可以有效地调整发光光谱, 以及通过能量转移来提高材料的 PL 量子效率, 研究发现, 基于掺杂的超分子光电聚合物有比较优异的器件性能, 效率超过 4.0 cd/A, 达到了具有类似结构传统共轭聚合物的器件性能水平.

张杰等^[41]进一步设计了以双苯并-24-冠-8 和二级铵盐功能团化的芴基的主客体单体, 通过主客体相互作用形成超分子主体材料. 研究发现, 双苯并-24-冠-8 和二级铵盐主客体官能团可以有效地阻断分子内共轭, 使得超分子磷光主体材料保持与主客体

图 14 蓝光和绿光超分子光电聚合物的形成示意图^[40]

单体相当的三线态能级,可作为主体材料应用于传统溶液加工磷光器件中。

梁爱辉等^[42]成功将超分子荧光材料的设计思路运用到磷光聚合物中,发展了以双苯并-24-冠-8 修饰双(4,6-二氟苯基吡啶-*N,C2'*)吡啶甲酰合铱(Firpic)为主体和以二级铵盐修饰烷基或烷氧基链为客体的蓝色磷光超分子聚合物。通过在不同位置修饰 Firpic,研究了不同冠醚官能团对相应蓝光超分子磷光聚合物发光性能的影响。梁爱辉等^[43]还发展了一系列黄色磷光超分子聚合物(图 15),研究了调节铱配合物在磷光聚合物中的比例对相应超分子磷光聚合物发光性能的影响,结果发现,铱配合物所占比例越高,其发光性能越好,最终得到与可传统聚合物性质相媲美的黄色磷光超分子聚合物,其最大流明效率达到 14.6 cd/A,最大外量子效率为 6.9%。

刘刚等^[44]合成了含有树枝状芳基单元的单铵基离子分子玻璃材料(图 16),此材料在甲醇中具有非常好的溶解性,可以避免与“油性”发光层发生互溶,用于多层器件制备。以该材料为电子注入/传输层的聚合物黄绿光(P-PPV)器件,最大效率达到 12.2 cd/A,是以纯 Al 为电极的器件的 43 倍,接近 Ba/Al 器件的水平。刘刚等^[45]在上述研究的基础上,设计制备了一系列含有线型共轭单元的单铵基分子离子盐,通过在芴的 9 位上引入刚性的苯基单元,使材料由结晶态转变成无定形态,并且使材料在醇类溶剂中的溶解度也有了很大提高。同时研究了材料中阴离子对器件性能的影响,发现在阳离子相同的前提下,用阴离子 BF_4^- 取代 Br^- 后,器件稳定性增加。

5 高效聚合物白光器件

针对目前聚合物白光器件效率偏低的问题,本实验室主要从材料合成及器件制备两个方面入手,将聚合物白光器件的效率提高到荧光灯的水平^[46]。

蒋加兴等^[47]通过将绿色荧光单元(S)引入共轲聚合物侧链,红色磷光单元(T)引入共轲聚合物侧链,首次实现了荧/磷光复合发光的单分子白光聚合物,器件最大效率达 6.1 cd/A,色坐标为(0.32, 0.44)。陈奇良等^[48]将红光磷光单元(T)、绿光荧光单元(S)同时引入聚合物主链,合成了主链型单分子白光聚合物,器件最大效率为 5.3 cd/A,色坐标为(0.34, 0.36)。研究表明,单分子白光聚合物的突出优点是可以减轻传统聚合物共混(掺杂)体系中易产生相分离而影响器件性能的困扰,有利于提高发光器件的稳定性。

余磊等^[26]利用含 SO 单元的蓝光(PPF-SO)、绿光(PFSO-BT)和红光聚芴(PPFSO-DHTBT),通过调控 3 种材料的共混浓度获得各种颜色平衡发射,制备了

图 15 蓝色磷光超分子聚合物的形成示意图^[43]

图 16 醇溶性小分子电子注入层材料的分子结构

高效、高显色指数的全荧光白光器件. 相应器件的发光光谱在很宽电流强度范围内表现出良好的稳定性. 器件的最大电流效率达到 10 cd/A (9 lm/W), 坐标为(0.34, 0.35), 显色指数达 90, 色温 5000.

吴宏滨等^[49, 50]将铱配合物 FIrpic (蓝光), Ir(mppy)₃ (绿光)和 Ir(piq) (红光)掺杂到高三线态能级并具有载流子传输特性的主体材料 PVK 和 OXD-7 中, 有效防止了三线态激子在低三线态能级主体材料上的淬灭. 通过优化客体的掺杂浓度, 实现了高效的白光发射. 白光器件的最大功率效率为 9.9 lm/W (相当于 20 lm/W 总功率效率), 达到并超过传统照明光源白炽灯的能效(12~17 lm/W). 为了克服基于三基色白光器件发光光谱能效效率偏低的不足, 吴宏滨等^[51]按照色度学原理设计了基于天蓝色发射磷光配合物 FIrpic (~470 nm)和黄光发射材料(560~570 nm)的互补色方案的高效白光发光器件, 进一步将兼有优异发光和电荷注入/传输特性的磷光配合物掺杂到高三线态能级的主体材料(PVK+PBD)中, 制备的高效聚合物白光器件的总功率效率达到 40 lm/W, 总电流效率为 85 cd/A, 量子效率为 19%, 接近荧光灯水平(40~70 lm/W), 为当时国际上公开报道效率最高的聚合物白光器件(图 17).

图 17 聚合物白光器件实物照片

致谢 本工作得到国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2009CB623601, 2009CB930604)、国家自然科学基金(21125419, 50990065, 5101003)和广东省自然科学基金(S2012030006230)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Tang CW, VanSlyke SA. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913-915
- 2 Baldo MA, O'Brien DF, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson ME, Forrest SR. Highly efficient phosphorescent emission from

针对黄蓝互补色方案的白光器件显色指数偏低(< 70)的主要缺点, 邹建华等^[52]用含较大空间位阻螺芴单元和三苯胺空穴传输单元的新型磷光配合物构建了四元成分的全磷光白光器件, 电流效率达到 60.3 cd/A, 功率效率达到 38.4 lm/W, 器件的外量子效率达到 26%, 总功率效率为 50 lm/W, 达到了荧光灯的效率水平(40~70 lm/W), 为用于半导体照明奠定了良好的基础.

6 结论

本文介绍了本实验室在发光材料与器件上的研究进展. 围绕溶液加工型发光器件发展面临的关键问题, 我们在发光材料、界面材料及相关器件上进行了系统的工作: 在界面材料上, 发展了系列新型的水/醇溶性界面修饰聚合物电子注入材料, 此类材料可用高极性的醇溶剂加工, 在有效避免溶液加工过程中与发光层间界面互溶的同时, 可有效增强高功函金属电极的电子注入, 提高器件性能; 在发光材料上, 发展了基于芳杂环单元 *S,S*-二氧-二苯并噻吩单元的红、绿、蓝三基色的荧光发光聚合物, 材料的最大流明效率分别达到了 6.2, 18.0 和 7.0 cd/A, 均为目前文献报道红、绿、蓝光荧光聚合物发光器件的先进水平; 在溶液加工型小分子光电材料方面, 发展了系列高效的红、绿、蓝三基色有机发光分子玻璃材料, 发展了新型的基于主客体相互作用的超分子聚合物发光材料; 在白光器件上, 通过选用合适的主、客体发光材料, 优化器件结构和制备工艺, 将聚合物白光器件的功率效率先后提高到白炽灯和荧光灯的效率水平, 大大缩小了与无机半导体白光器件在效率上的差距. 先后应邀在白光材料与器件^[46]、水/醇溶性界面修饰聚合物^[11]、溶液加工型小分子光电材料^[34] 3 个方向为国际权威性学术期刊 *Chemical Society Reviews* 撰写了 3 篇综述.

- organic electroluminescent devices. *Nature*, 1998, 395: 151–154
- 3 Grimsdale AC, Chan KL, Martin RE, Jokisz PG, Holmes AB. Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices. *Chem Rev*, 2009, 109: 897–1091
- 4 Huang F, Wu HB, Wang DL, Yang W, Cao Y. Novel electroluminescent conjugated polyelectrolytes based on polyfluorene. *Chem Mater*, 2004, 16: 708–716
- 5 Huang F, Hou LT, Wu HB, Wang XH, Shen HL, Cao W, Yang W, Cao Y. High-efficiency, environment-friendly electroluminescent polymers with stable high work function metal as a cathode: Green- and yellow-emitting conjugated polyfluorene polyelectrolytes and their neutral precursors. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 9845–9853
- 6 Wu HB, Huang F, Mo YQ, Yang W, Peng JB, Cao Y. Efficient electron injection from bilayer cathode consisting of aluminum and alcohol/water-soluble conjugated polymers. *Adv Mater*, 2004, 16: 1826–1830
- 7 Zhang K, Guan X, Huang F, Cao Y. Performance study of water/alcohol soluble polymer interface materials in polymer optoelectronic devices. *Acta Chim Sinica*, 2012, 70: 2489–2495
- 8 Wu HB, Huang F, Peng JB, Cao Y. Efficient electron injection from bilayer cathode with aluminum as cathode. *Synth Met*, 2005, 153: 197–200
- 9 Huang F, Shin PI, Shu CF, Chi Y, Jen AKY. Highly efficient white polymer light-emitting diodes based on lithium salts doped electron transporting layer. *Adv Mater*, 2009, 21: 361–365
- 10 Zeng WJ, Wu HB, Zhang C, Huang F, Peng JB, Yang W, Cao Y. Polymer light-emitting diodes with cathodes printed from conducting Ag paste. *Adv Mater*, 2007, 19: 810–814
- 11 Huang F, Wu HB, Cao Y. Water/alcohol soluble conjugated polymers as highly efficient electron transporting/injection layer in optoelectronic devices. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 2500–2521
- 12 Yang RQ, Wu HB, Cao Y, Bazan GC. Control of cationic conjugated polymer performance in light emitting diodes by choice of counterion. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 14422–14423
- 13 Hoven C, Yang RQ, Garcia A, Heeger AJ, Nguyen TQ, Bazan GC. Ion motion in conjugated polyelectrolyte electron transporting layers. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 10976–10977
- 14 Duan CH, Wang L, Zhang K, Guan X, Huang F. Conjugated zwitterionic polyelectrolytes and their neutral precursor as electron injection layer for high performance polymer light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2011, 23: 1665–1669
- 15 Duan CH, Zhang K, Guan X, Zhong CM, Xie HM, Huang F, Chen JW, Peng JB, Cao Y. Conjugated zwitterionic polyelectrolytes-based interface modification materials for high performance polymer optoelectronic devices. *Chem Sci*, 2013, 4: 1298–1307
- 16 Guan X, Zhang K, Huang F, Bazan GC, Cao Y. Amino *N*-oxide functionalized conjugated polymers and their amino functionalized precursors: New cathode interlayers for high-performance optoelectronic devices. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 2846–2854
- 17 Liu SJ, Zhong CM, Zhang J, Duan CH, Wang XH, Huang F. A novel crosslinkable electron injection/transporting material for solution processed polymer light-emitting diodes. *Sci China Chem*, 2011, 54: 1745–1749
- 18 Zhong CM, Liu SJ, Huang F, Wu HB, Cao Y. Highly efficient electron injection from indium tin oxide/cross-linkable amino-functionalized polyfluorene interface in inverted organic light emitting devices. *Chem Mater*, 2011, 23: 4870–4876
- 19 Hou Q, Xu YS, Yang W, Yuan M, Peng JB, Cao Y. Novel red-emitting fluorene-based copolymers. *J Mater Chem*, 2002, 12: 2887–2892
- 20 Huang J, Niu YH, Yang W, Mo YQ, Yuan M, Cao Y. Novel electroluminescent polymers derived from carbazole and benzothiadiazole. *Macromolecules*, 2002, 35: 6080–6082
- 21 Yang RQ, Tian RY, Hou Q, Yang W, Cao Y. Synthesis and optical and electroluminescent properties of novel conjugated copolymers derived from fluorene and benzoselenadiazole. *Macromolecules*, 2003, 36: 7453–7460
- 22 Zhong CM, Duan CH, Huang F, Wu HB, Cao Y. Materials and devices towards fully solution processible organic light-emitting diodes. *Chem Mater*, 2011, 23: 326–340
- 23 Liu J, Zou JH, Yang W, Wu HB, Li C, Zhang B, Peng JB, Cao Y. Highly efficient and spectrally stable blue-light-emitting polyfluorenes containing a dibenzothiophene-*S,S*-dioxide unit. *Chem Mater*, 2008, 20: 4499–4506
- 24 Li YY, Wu HB, Zou JH, Ying L, Yang W, Cao Y. Enhancement of spectral stability and efficiency on blue light-emitters via introducing dibenzothiophene-*S,S*-dioxide isomers into polyfluorene backbone. *Org Electron*, 2009, 10: 901–909
- 25 Liu J, Hu SJ, Zhao W, Zou QH, Luo W, Yang W, Peng JB, Cao Y. Novel spectrally stable saturated blue-light-emitting poly[(fluorene)-co-(dioctyldibenzothiophene-*S,S*-dioxide)]s. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31: 496–501
- 26 Yu L, Liu J, Hu SJ, He RF, Yang W, Wu HB, Peng JB, Xia RD, Bradley DDC. Red, green, and blue light-emitting polyfluorenes containing a dibenzothiophene-*S,S*-dioxide unit and efficient high-color-rendering-index white-light-emitting diodes made therefrom. *Adv Funct Mater*,

2013, 23: 4366–4376

- 27 Guan R, Xu YH, Ying L, Yang W, Wu HB, Chen QL, Cao Y. Novel green-light-emitting hyperbranched polymers with iridium complex as core and 3,6-carbazole-co-2,6-pyridine unit as branch. *J Mater Chem*, 2009, 19: 531–537
- 28 Liu J, Yu L, Zhong CM, He RF, Yang W, Wu HB, Cao Y. Highly efficient green-emitting electrophosphorescent hyperbranched polymers using a bipolar carbazole-3,6-diyl-co-2,8-octyldibenzothiophene-*S,S*-dioxide-3,7-diyl unit as the branch. *RSC Adv*, 2012, 2: 689–695
- 29 Guo T, Yu L, Zhao BF, Li YH, Tao Y, Yang W, Hou Q, Wu HB, Cao Y. Highly efficient, red-emitting hyperbranched polymers utilizing a phenyl-isoquinoline iridium complex as the core. *Macromol Chem Phys*, 2012, 213: 820–828
- 30 Guo T, Guan R, Zou JH, Liu J, Ying L, Yang W, Wu HB, Cao Y. Red light-emitting hyperbranched fluorene-alt-carbazole copolymers with an iridium complex as the core. *Polym Chem*, 2011, 2: 2193–2203
- 31 Wu ZL, Xiong Y, Zou JH, Wang L, Liu JC, Chen QL, Yang W, Peng JB, Cao Y. High-triplet-energy poly(9,9'-bis(2-ethylhexyl)-3,6-fluorene) as host for blue and green phosphorescent complexes. *Adv Mater*, 2008, 20: 2359–2364
- 32 Wang L, Jiang Y, Luo J, Zhou Y, Zhou JH, Wang J, Pei J, Cao Y. Highly efficient and color-stable deep-blue organic light-emitting diodes based on a solution-processible dendrimer. *Adv Mater*, 2009, 21: 4854–4858
- 33 Niu QL, Zhou Y, Wang L, Peng JB, Wang J, Pei J, Cao Y. Enhancing the performance of polymer light-emitting diodes by integrating self-assembled organic nanowires. *Adv Mater*, 2008, 20: 964–969
- 34 Zhu XH, Peng JB, Cao Y, Roncali J. Solution-processable single-material molecular emitters for organic light-emitting devices. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3509–3524
- 35 Huang J, Li C, Xia YJ, Zhu XH, Peng JB, Cao Y. Amorphous fluorescent organic emitters for efficient solution-processed pure red electroluminescence: Synthesis, purification, morphology, solid-state photoluminescence, and device characterizations. *J Org Chem*, 2007, 72: 8580–8583
- 36 Huang J, Qiao SF, Xia YJ, Zhu XH, Ma DG, Cao Y, Roncali J. A dithienylbenzothiadiazole pure red molecular emitter with electron transport and exciton self-confinement for nondoped organic red-light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2008, 20: 4172–4175
- 37 Huang J, Liu Q, Zou JH, Zhu XH, Li AY, Li JW, Wu S, Peng JB, Cao Y, Xia RD, Bradley DDC, Roncali J. Electroluminescence and laser emission of soluble pure red fluorescent molecular glasses based on dithienylbenzothiadiazole. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 2978–2986
- 38 Li Y, Li AY, Li BX, Huang J, Zhao L, Wang BZ, Li JW, Zhu XH, Peng JB, Cao Y, Ma DG, Roncali J. Asymmetrically 4,7-disubstituted benzothiadiazoles as efficient non-doped solution-processable green fluorescent emitters. *Org Lett*, 2009, 22: 5318–5321
- 39 Zhao L, Zou JH, Huang J, Li C, Zhong Y, Sun C, Zhu XH, Peng JB, Cao Y, Roncali J. Asymmetrically 9,10-disubstituted anthracenes as soluble and stable blue electroluminescent molecular glasses. *Org Electron*, 2008, 9: 649–655
- 40 Zhang J, Zhang K, Huang XL, Cai WZ, Zhou C, Liu SJ, Huang F, Cao Y. Supramolecular light-emitting polymers for solution-processed optoelectronic devices. *J Mater Chem*, 2012, 22: 12759–12766
- 41 Zhang J, Zhang K, Liu SJ, Liang AH, Huang XL, Huang F, Peng JB, Cao Y. A supramolecular large band gap host for phosphorescent organic light-emitting diodes. *RSC Adv*, 2013, 3: 3829–3835
- 42 Liang AH, Dong S, Zhang K, Xiao X, Huang F, Zhu XH, Cao Y. Supramolecular sky-blue phosphorescent polymer iridium complexes for single-emissive-layer organic light-emitting diodes. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34: 1301–1305
- 43 Liang AH, Zhang K, Zhang J, Huang F, Zhu XH, Cao Y. Supramolecular phosphorescent polymer iridium complexes for high-efficiency organic light-emitting diodes. *Chem Mater*, 2013, 25: 1013–1019
- 44 Liu G, Li AY, An D, Wu HB, Zhu XH, Li Y, Miao XR, Deng WL, Yang W, Cao Y, Roncali J. An ionic molecular glass as electron injection layer for efficient polymer light-emitting diode. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 1484–1491
- 45 Liu G, Li YH, Tan WY, He ZC, Wang XT, Zhang C, Mo YQ, Zhu XH, Peng JB, Cao Y. Alcohol-processable organic amorphous electrolytes as an effective electron-injection layer for organic light-emitting diodes. *Chem Asian J*, 2012, 7: 2126–2132
- 46 Wu HB, Ying L, Yang W, Cao Y. Progress and perspective of polymer white light-emitting devices and materials. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 3391–3400
- 47 Jiang JX, Xu YH, Yang W, Guan R, Liu ZQ, Zhen HY, Cao Y. High-efficiency white-light-emitting devices from a single polymer by mixing singlet and triplet emission. *Adv Mater*, 2006, 18: 1769–1773
- 48 Chen QL, Liu NL, Ying L, Yang W, Wu HB, Xu W, Cao Y. Novel white-light-emitting polyfluorenes with benzothiadiazole and Ir complex on the backbone. *Polymer*, 2009, 50: 1430–1437
- 49 Wu HB, Zou JH, Liu F, Wang L, Mikhailovsky A, Bazan GC, Yang W, Cao Y. Efficient single active layer electrophosphorescent white polymer light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2008, 20: 696–702
- 50 Hu SJ, Zhu MR, Zou QH, Wu HB, Yang CL, Wong WY, Yang W, Peng JB, Cao Y. Efficient hybrid white polymer light-emitting devices

- with electroluminescence covered the entire visible range and reduced efficiency roll-off. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 063304
- 51 Wu HB, Zhou GJ, Zou JH, Ho CL, Wong WY, Yang W, Peng JB, Cao Y. Efficient polymer white-light-emitting devices for solid-state lighting. *Adv Mater*, 2009, 21: 4181–4184
- 52 Zou JH, Wu H, Lam CS, Wang CD, Zhu J, Zhong CM, Hu SJ, Ho CL, Zhou GJ, Wu HB, Choy WCH, Peng JB, Cao Y, Wong WY. Simultaneous optimization of charge-carrier balance and luminous efficacy in highly efficient white polymer light-emitting devices. *Adv Mater*, 2011, 23: 2976–2980

Research progress of materials and devices for solution-processed organic light-emitting diodes

ZHANG Jie, ZHU XuHui, WU HongBin, HUANG Fei^{*}, CHEN JunWu, PENG JunBiao, YANG Wei^{*}, CAO Yong

State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices; Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

^{*}Corresponding authors (email: msfhuang@scut.edu.cn; pswyang@scut.edu.cn)

Abstract: Significant progress has been made on organic light-emitting diodes (OLEDs) due to their potential application in full-color displays and solid-state lighting. Solution-processed OLEDs have attracted considerable attention due to their great potential for the fabrication of large-area displays and lightening devices through cost-effective ink-jet printing or roll-to-roll processing techniques. However, the commercialization of solution-processed OLEDs still needs further investigation on both molecular designs of novel optoelectronic materials and device fabrication procedures. This article reviews our recent work on solution-processed OLEDs materials and devices.

Keywords: organic/polymer, optoelectronic materials, solution-processed, light-emitting diodes