



蓝色有机电致发光材料及器件的研究进展

崔荣朕^a 唐艳茹^b 马玉芹^a 杨秀云^a 耿丽华^{a*} 李云辉^{a*}

(^a长春理工大学化学与环境工程学院 长春 130022; ^b长春师范大学化学学院 长春 130022)

摘要 有机电致发光器件因在全彩平板显示和固态照明领域中具有广阔的应用前景,而受到人们的广泛关注。时至今日,与现有的红色和绿色有机电致发光材料和器件相比,具有优越综合性能的蓝色有机电致发光材料和器件却始终匮乏。相对而言,蓝光材料具有较宽的能隙,因而很难获得低电压、高效率 and 良好稳定性的深蓝光器件。通常,白色有机电致发光器件可以通过混合三基色或者两种颜色的方法获得。但是无论哪种方法,蓝光材料均是必不可少的。另外,还可以通过能量传递将蓝光转化为红光和绿光。因此,研发出具有优越综合性能的蓝光材料对有机电致发光器件的推广及应用十分关键。本文综述了近年来蓝色荧光材料、蓝色磷光材料的研究进展以及蓝光材料在蓝色和白色有机电致发光器件中的应用,并结合现有工作,对蓝色有机电致发光材料的研究和应用前景进行展望。

关键词 有机电致发光;蓝光材料;荧光和磷光材料;高效率;良好稳定性

中图分类号:O622

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2015)08-0855-18

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.08.150134

20世纪70年代,Heeger等^[1]开启了有机导电材料的研究。自1987年以来^[2],有机电致发光器件(Organic Light-Emitting Diodes,简称OLEDs)逐渐成为业界公认的下一代平板显示技术。OLEDs属于自发光器件,当电荷(电子和空穴)被注入到阳极和阴极之间的有机膜时,电子和空穴复合形成激子并将能量传递给发光分子,进而激发电子从基态跃迁到激发态,激发态能量经过辐射失活而发光。OLEDs具有主动发光、驱动电压低、轻薄、发光视角宽、响应速度快、可弯曲折叠、制备工艺简单、成本低、可进行大面积生产等优点,因而在信息显示和固态照明领域具有广阔的应用前景^[3-5]。

OLEDs的研究开始于上世纪60年代。1963年,美国纽约大学Pope等^[6]首次报道有机材料单晶蒽的电致发光现象,由于器件的发光层厚度高达20 μm,导致其在400 V的驱动电压下也仅能看到微弱的发光,因而并未引起研究人员的广泛关注。但是该工作具有非同凡响的开创意义,它揭开有机电致发光研究的序幕。1982年,Vincent研究小组^[7]制备出0.6 μm的蒽沉积膜,首次将工作电压降到30 V以内,同时器件的量子效率也提高到1%左右。1987年,美国E. Kodak公司Tang等^[2]采用ITO(indium-tin oxide)透明薄膜作为阳极,镁、银合金作为阴极,八羟基喹啉铝(Alq₃)兼任电子传输材料和发光材料,芳香二胺衍生物作为空穴传输材料,通过真空蒸镀工艺制备出具有多层结构的有机电致发光器件。该器件的发光亮度达到1000 cd/m²,最大功率效率为1.5 lm/W,驱动电压仅10 V,在氩气中的寿命超过100 h,成为首个低能耗、高效率、高亮度的有机电致发光器件。1990年,英国剑桥大学Cavendish实验室^[8]将聚合物PPV引入有机电致发光器件中,借助旋转涂布工艺获得良好的成膜效果,开拓了聚合物有机电致发光的研究。这一突破使OLEDs的研究不再局限于有机小分子材料的真空蒸镀工艺,在20多年后的今天,正是旋转涂布工艺使得大面积OLEDs照明产品和显示器成为可能。

2015-04-13 收稿,2015-05-14 修回,2015-06-02 接受

吉林省发改委项目(2014Y115)、长春市科技局项目(2013056)资助

通讯联系人:李云辉,教授;Tel:0431-85582361; Fax:0431-86804621; E-mail:zjw1095@sina.com; 研究方向:光电功能材料

共同通讯联系人:耿丽华,副研究员;Tel:0431-85582361; Fax:0431-86804621; E-mail:glhchangchun@163.com; 研究方向:光电功能材料

高性能有机电致发光材料的研发始终是 OLEDs 领域的研究重点和难点。无论是全彩显示还是白光照明,高稳定性、高色纯度、高效率的红、蓝、绿三基色发光材料均是必不可少的。而在各种有机电致发光材料中,蓝光材料的研发尤为重要,因为它不仅可以提供照明、显示必需的蓝光,还可以通过能量转移来获得红光和绿光^[9-11]。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。目前红色有机电致发光器件的最大外量子效率超过 25%,电流效率超过 50 cd/A,工作寿命超过 100000 h,而绿色有机电致发光器件的最大外量子效率和功率效率分别超过 25% 和 130 lm/W。理论研究发现,随着三重态能级的提高,不仅辐射跃迁的速率变大,非辐射跃迁的速率也在增大,而且后者的增大幅度更为显著,最终降低材料的发光效率。相对而言,蓝光材料具有较宽的能隙,因而很难获得低电压、高效率和高稳定性的深蓝光器件。另外,蓝光 OLEDs 的设计对主体材料乃至载流子传输和阻挡材料的能级带隙也提出了更为苛刻的要求。总之,由于材料自身因素及其它客观条件的制约,蓝光材料的研发进展相对缓慢。例如,2011 年,Chou 等^[12]采用 BCPO 为主体材料制得的器件结构为:ITO/NPB (30 nm)/mCP (20 nm)/BCPO:8% (mass fraction) Flrpic (25 nm)/TAZ (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 的蓝色有机电致发光器件,虽然器件的启亮电压仅为 2.8 V,最大效率高达 45.1 cd/A、40.6 lm/W 和 23.5%,但是该器件发光色纯度和工作稳定性不够理想。所以如何实现发光波长的蓝移,获得高效蓝光器件尤其是深蓝光器件,进而实现 OLED 技术在平板显示和固态照明领域的广泛应用,是目前摆在研发人员面前亟待解决的关键问题。本文综述了近年蓝色荧光和蓝色磷光材料的研究进展以及蓝光材料在蓝色和白色有机电致发光器件中的应用,并结合现有工作,对蓝色有机电致发光材料的研究和应用前景进行展望。

1 蓝色荧光材料

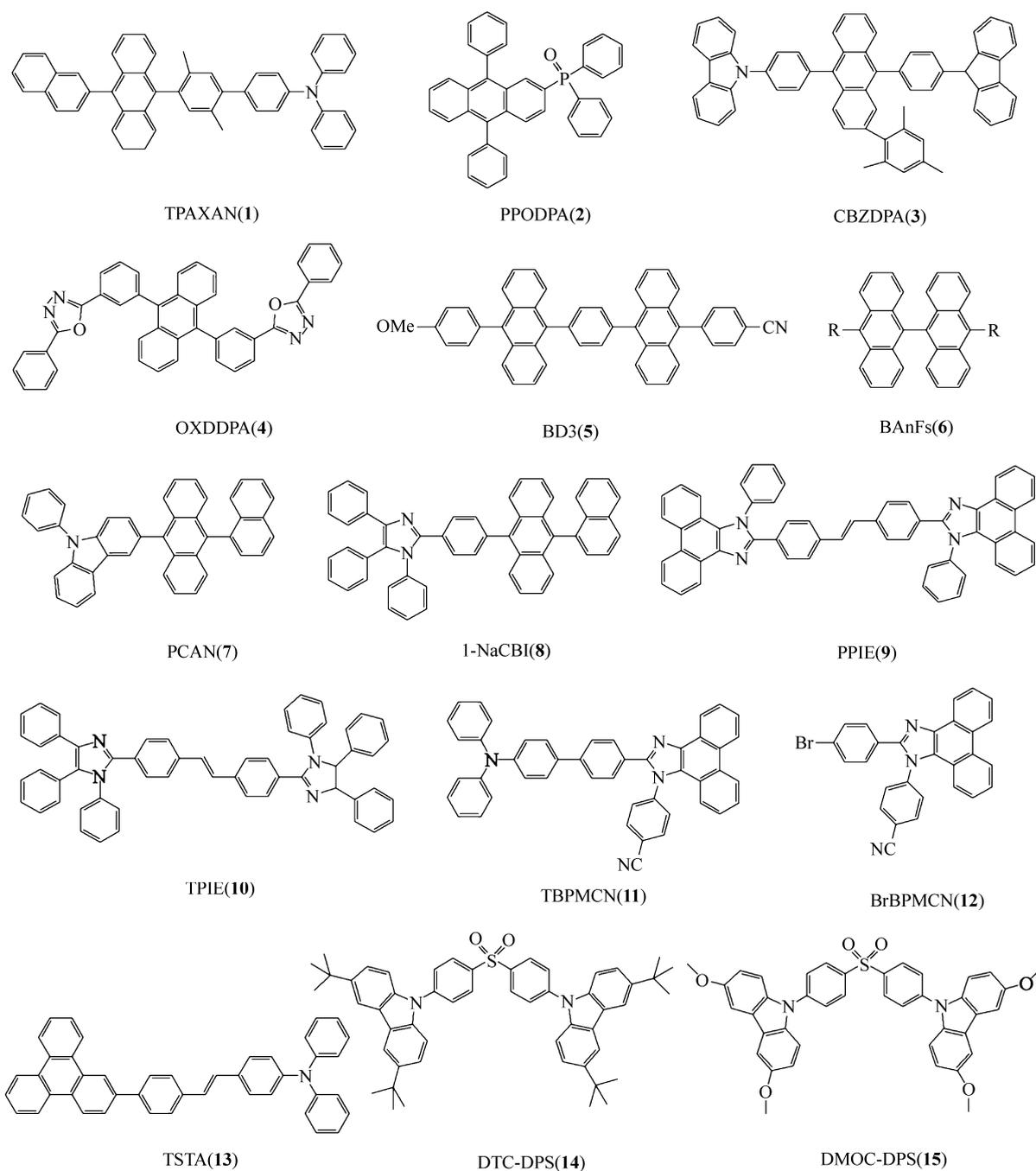
根据激子从激发单重态或激发三重态辐射跃迁回到基态的发光过程,电致发光分为电致荧光和电致磷光两种。受到自旋统计限制,在激子的形成过程中,单重态激子和三重态激子的比例为 1:3。而荧光材料的发光只能源自从激发单重态到基态的辐射跃迁,因为三重态的激发分子受到自旋禁阻作用,只能以非辐射形式回到基态产生光子,导致电致荧光的内量子效率被限制在 25% 以内。反之,电致磷光可以充分利用单重态激子和三重态激子的能量,因而其内量子效率在理论上能够达到 100%^[13]。

由于蓝色发光材料具有相对较宽的能隙,对材料设计和器件结构设计均提出了更高的要求,难以兼顾高效率和高色纯度^[14]。本文将蓝色荧光材料分为葱类衍生物、咪唑类衍生物、咪唑类衍生物和延迟荧光 4 类(如图 1 所示)分别叙述。

1.1 葱类和咪唑类衍生物

对于三环芳香烃葱类蓝光材料,在葱上引入大的取代基不仅能够有效防止分子间的聚集,扭曲的非共平面结构还降低了分子的共轭程度,从而得到高效深蓝光材料;咪唑及其衍生物分子结构中一般存在大的 π - π 共轭体系以及强的电荷转移作用,同时还具有良好的空穴传输能力、热稳定性和形态稳定性,是构筑空穴传输材料、主体材料和发光材料最常用的分子基团。本文只列举典型的葱类衍生物,最近 Kim 等^[15]将萘基连接在葱的 C-9、C-10 位置上合成了新的葱类蓝光小分子材料 TPAXAN(1),该材料可以有效地使能量从宽带隙的主体材料传递给客体材料,从而获得性能优良的蓝光器件。制备的蓝色荧光器件的最大外量子效率达到 2.99%,色坐标为(0.15,0.06),最大发光波长为 428 nm。Wu 等^[16]通过研究 9,10-二苯基葱的 C-2 位置上取代基和苯环取代基的不同,发现引入具有大的空间位阻效应的基团可以有效地避免分子间聚集引起的淬灭,提高了发光效率,合成了一系列新型蓝色荧光材料 PPODPA(2)、CBZDPA(3)和 OXDDPA(4)。基于后两者作为蓝光材料的有机电致发光器件,最大外量子效率分别达到 4.5% 和 4.0%,色坐标分别为(0.17,0.17)和(0.16,0.18),最大发光波长分别为 454 和 460 nm。

同时还可以在葱上引入吸电子和给电子基团,来加强载流子的注入和传输,来构建高效的深蓝色荧光材料。Hu 等^[17]通过在葱上引入吸电子基团氰基和给电子基团合成了新的葱类蓝色荧光材料 BD3(5),其扭曲的非共平面刚性结构不仅改善了分子的热稳定性,也降低了分子的共轭程度,引起发光

图 1 蓝色荧光材料^[15-28]Fig. 1 Structures of blue fluorescent materials^[15-28]

峰位蓝移,从而提高了器件的色纯度和发光效率。基于其作为发光材料的蓝色有机电致发光器件的最大外量子效率和功率效率分别达到 12.0% 和 5.6 lm/W,色坐标为 (0.15,0.06),最大发光波长为 432 nm。Yu 等^[18]通过引入吸电子基团 CF₃合成 9,9'-二蒽的衍生物 BAnFs(6),由于两个蒽的扭曲结构和苯环上的 CF₃基团减弱了分子间聚集而引起的淬灭。基于其作为发光材料的有机电致发光器件的最大外量子效率和功率效率分别达到 5.02% 和 2.62 lm/W,色坐标为 (0.15,0.08),最大发光波长为 435 nm。Cho 等^[19]则在蒽的 C-9、C-10 位置上引入萘和 *N*-苯基咪唑基团,合成新型蓝色蒽类荧光材料 PCAN(7)。由于它的强烈扭曲和非对称结构,使其具有良好的热稳定性和发光效率。以其作为发光材料制备的蓝色有机电致发光器件的最大外量子效率为 4.61%,色坐标为 (0.15,0.08),最大发光波长为

447 nm。Mu 等^[20]通过在葱上引入吸电子基团和萘基,合成了具有良好稳定性的深蓝色发光材料 1-NaCBI(**8**),用其作为发光材料制备的蓝光器件的最大外量子效率达到 3.50%,色坐标为(0.15, 0.09),最大发光波长为 448 nm。

1.2 咪唑类衍生物

对于蓝色荧光的发光材料来说,相比于空穴传输型的材料,电子传输材料报道的很少;咪唑基团常用于构建高效的电子传输型蓝色荧光的发光材料以及双极性的主体材料。Chou 等^[21]利用咪唑构建的新型蓝色荧光的发光材料 PPIE(**9**)和 TPIE(**10**),表现出良好的热稳定性和高的发光效率。上述发光材料制备的蓝色有机电致发光器件为:ITO/NPNPB(50 nm)/NPB(10 nm)/DMPPP:5% (mass fraction) PPIE(TPIE)(25 nm)/BALq(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)的最大外量子效率分别为 7.8%和 7.7%,色坐标分别为(0.14,0.15)和(0.15,0.11),前者的最大发光波长为 444 和 469 nm,后者的最大发光波长为 432 和 452 nm。

Gao 等^[22]合成出菲并咪唑类型的蓝色荧光的发光材料,该材料的玻璃化转变温度(T_g)达到 207 °C,并且具有很好的色纯度。基于该材料制备的深蓝色有机电致发光器件的最大外量子效率达到 3.0%,色坐标为(0.16,0.05),最大发光波长为 428 nm。为了进一步提高效率,2015 年,Zhang 等^[23]报道了在菲并咪唑的基础上引入三苯胺基团和溴基团,合成出新型蓝色荧光材料 TBPMCN(**11**)和 BrBPMCN(**12**)。因为芳胺基团具有很强的给电子能力,能够增强荧光量子效率,也使得材料具有很好的电子和空穴传输能力;结合菲并咪唑良好的吸电子能力,使得 TBPMCN(**11**)材料具有很高的发光效率,其光致最大发光波长为 445 nm,制备的蓝色有机电致发光器件:ITO/ α -NPD(30 nm)/TBPMCN(20 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm)的最大外量子效率和功率效率分别达到 7.8%和 5.5 lm/W,色坐标为(0.16,0.16)。

1.3 延迟荧光类

延迟荧光最近受到广泛关注,因为延迟荧光打破了只有磷光材料才能达到 100% 内量子效率的传统观念,同时也实现了无需借助稀有金属获得 100% 的内量子效率。目前获得延迟荧光的两种途径分别是热激活延迟荧光(TADF)和三重态-三重态淬灭(TTA),通常 TADF 材料具有高发光效率的特点,而 TTA 材料具有高亮度和缓慢效率衰减的特点。2014 年,Chou 等^[24]首次将茈基团和三芳胺基团组合起来,合成出新 TTA 型的蓝光材料 TSTA(**13**)。以此制作的蓝色有机电致发光器件的最大外量子效率为 10.2%,最大功率效率为 5.7 lm/W,色坐标为(0.14,0.14),最大发光波长为 454 nm。Chou 等认为随着操作电压的提高,材料的 TTA 作用越来越大。

2012 年,Uoyama 等^[25]发表了实现热激活延迟荧光 OLEDs 的文章,他们借助 TADF 材料制得有机电致发光器件的最大外量子效率达到 20%,颠覆了只有磷光材料才能达到 100% 内量子效率的传统观念,同时也实现了无需借助稀有金属获得 100% 的内量子效率,为提高荧光量子效率提供了新思路。后来用 TADF 材料 DTC-DPS(**14**)制备的深蓝光器件的色坐标为(0.15,0.07),最大外量子效率高达 10%;即使对于磷光材料的器件来说,在深蓝色发光区域时最大外量子效率达到 10% 也有报道^[26-27]。但是用它制备的蓝光器件的效率衰减很快,为了解决这一问题,2014 年,Wu 等^[28]合成了新的 TADF 材料 DMOC-DPS(**15**),相比于化合物 **14**,该材料具有短的激发态寿命,其制备的蓝光器件的最大外量子效率达到 14.5%,色坐标为(0.16,0.16),最大发光波长为 460 nm,同时器件效率的衰减得到改善。2015 年, Kim 等^[29]通过组合给电子咪唑基团和接受电子的三嗪合成新型的 TADF 蓝光材料。Kim 等认为因为咪唑基团是由离解能构成的,所以咪唑基团具有良好的稳定性,进而选择咪唑作为给电子基团;同时认为由于弱的载流子传递特点使得单重态能量稳定作用不明显,所以对于深蓝光发射来说,弱一些的给电子基团效果会更好,所以将咪唑基团以两个咪唑苯基的形式引入,减弱咪唑基团的给电子能力。基于该 TADF 蓝光材料制备的蓝色有机电致发光器件的最大外量子效率 17.5%,最大功率效率为 22.0 lm/W,色坐标为(0.15,0.15)。

综上所述,人们对蓝色荧光材料展开了广泛、深入的研究,通过修饰分子结构改善材料的发光性能。在已报道的蓝色荧光材料中,三环芳香烃葱类材料的综合性能尤为突出。它们的分子内均具有刚性的

共轭环,因而热稳定性较好;同时,大的取代基的扭曲结构降低了分子的共平面性,降低分子共轭程度,导致发光波长蓝移,从而实现深蓝色发光。三环芳香烃类蓝光材料的缺点是在器件发光效率方面并不突出。含氮蓝色荧光材料具有相对较高的荧光量子效率,但是含氮蓝光材料的稳定性普遍较差,分子内偶极矩较大导致发光波长红移。因而,蓝色荧光材料依然存在着难以兼顾效率和色纯度的问题。另外,前面提到延迟荧光也给蓝色荧光材料的研发设计提供了新思路。随着研究的进一步发展,相信兼具高效率、高色纯度、高稳定性的深蓝色荧光材料最终将会实现。

2 蓝色磷光材料

磷光材料可以同时利用单重态和三重态激子产生发光,其理论内量子效率高达 100%。因此,与荧光材料相比,磷光材料具有显著的优越性,是提高器件效率的有效途径之一。为了抑制材料在固态时产生的浓度淬灭以及三重态-三重态淬灭,电致发光器件一般采用主客体掺杂的发光层。因此,本文将分别介绍主体和客体蓝色磷光材料。

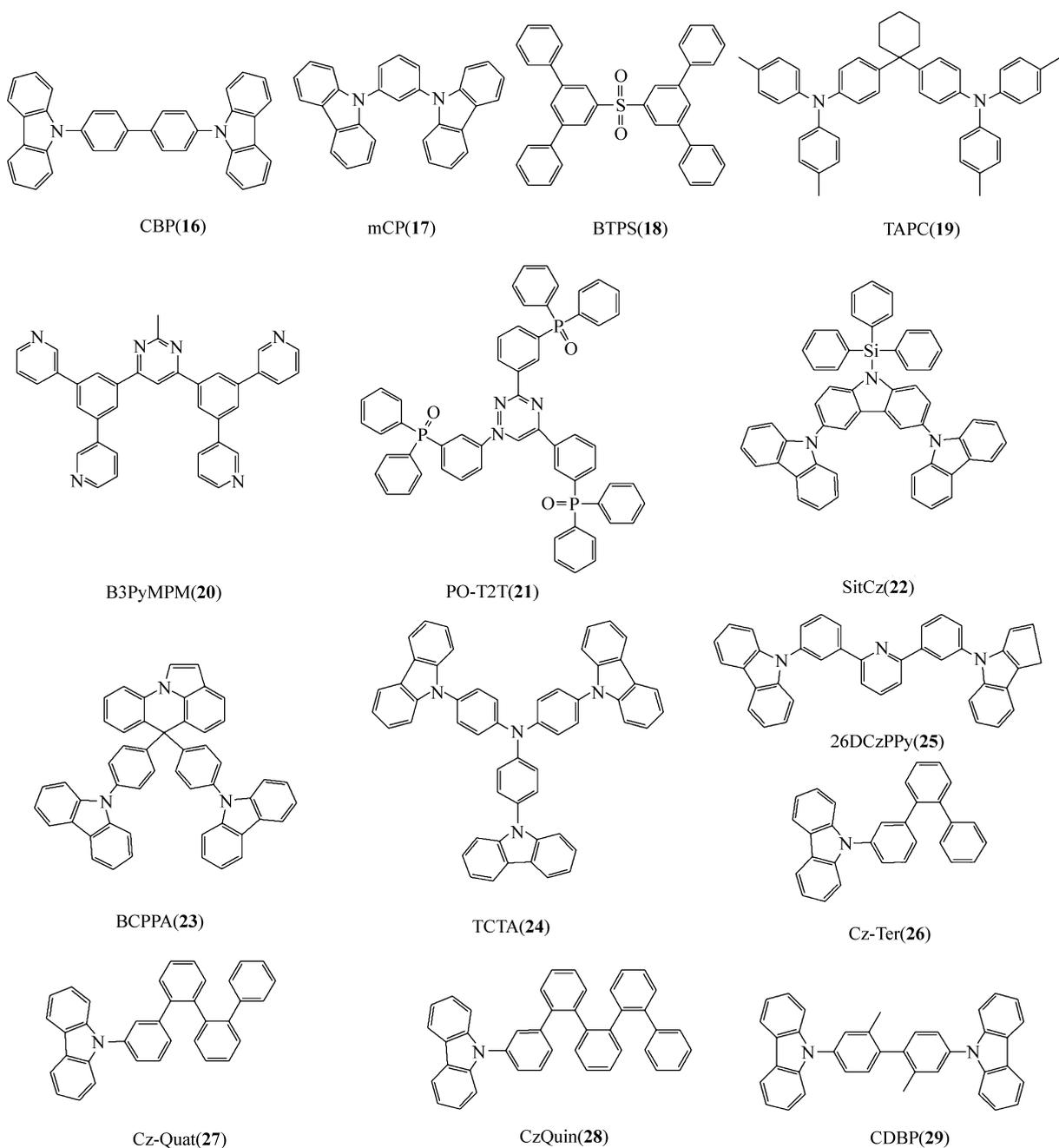
2.1 主体材料

根据分子结构中功能基团的不同,蓝色磷光主体材料可以分为空穴传输型、电子传输型和双极性主体材料。

2.1.1 空穴传输型主体材料 一般来说,空穴传输型主体材料(如图 2 所示)的分子结构中含有给电子基团,例如三苯胺、氮苯基萘胺等。目前为止,咔唑衍生物是有机电致光器件中最常用的主体材料,主要是因为这类材料具有良好空穴传输能力和较高的三重态能级,符合蓝光材料的筛选原则。对于空穴传输型主体材料来说,其最高被占据分子轨道(HOMO)能级有利于电子的注入和传输,因而有利于平衡载流子的分布,进而改善器件的发光性能。

CBP(**16**)是一种常用的主体材料,但由于其三重态能级低,客体材料容易激发能量反向传递给主体材料,降低器件性能,限制了它在蓝色有机电致磷光器件中的应用。Sasabe 和 Seino 等^[30-31]先后报道出性能优秀的基于 mCP(**17**)和 BTPS(**18**)作为主体材料的器件。2012 年,Sasabe 等^[30]报道了以 mCP(**17**)为主体材料,FIrpic 为客体材料制备的蓝色磷光器件,在亮度为 100 cd/m²时,器件的功率效率为 28.7 lm/W,电流效率达到 33.9 cd/A,外量子效率为 16.6%,色坐标为(0.15,0.33),最大发光波长为 472 nm。后来 Seino 等^[31]报道的用 BTPS(**18**)作为主体材料,利用 BTPS(**18**)/TAPC(**19**)界面处的激基缔合物发光,制备出低工作电压和高效率的蓝色磷光器件。器件结构为:ITO(130 nm)/TAPC(30 nm)/BTPS:5% (mass fraction)FIrpic(10 nm)/B3PyPB(50 nm)/Liq(1 nm)/Al(100 nm),启亮电压为 2.5 V,在 100 cd/m²亮度时的外量子效率和功率效率分别为 21.7% 和 50.1 lm/W,色坐标为(0.15,0.33),最大发光波长为 472 nm,并认为通过有效地结合给电子基团和吸电子基团能够起到降低工作电压的作用。Shin 和 Lee 等^[32-33]报道了用 mCP(**17**)和另外一种材料共同作为主体材料。首先 Shin 等^[32]报道了用 mCP(**17**)和 B3PyMPM(**20**)共同作为主体材料形成激基缔合物,搭配 FIrpic 为客体材料制备了蓝色有机电致发光器件,器件的最大外量子效率和功率效率分别为 29.5% 和 55.4 lm/W,色坐标为(0.15,0.33),最大发光波长为 472 nm。2015 年, Lee 等^[33]用 mCP(**17**)和 PO-T2T(**21**)共同作为主体材料,FIrpic 为客体材料制备了蓝色有机电致发光器件,器件的亮度在 2.75、3.29 V 时分别达到 100、1000 cd/m²,最大外量子效率和功率效率分别为 30.3% 和 66 lm/W,色坐标为(0.15,0.33),最大发光波长为 472 nm。Shin 和 Lee 等均成功设计出了高效率、低工作电压的蓝色磷光有机电致发光器件,这也说明两个团队优化后的利用两个主体材料形成激基缔合物的器件设计思路,是实现低电压、高效率的有效方法。

有机硅化物也可作为蓝色磷光空穴传输型主体材料,Bin 等^[34]报道了在咔唑基团的 N 位置上引入三苯硅烷基团并在咔唑的 C-3 和 C-6 位置上引入咔唑基团获得的蓝色磷光主体材料 SitCz(**22**),这些基团形成的非共平面刚性结构很好地改善了材料的热稳定性,同时非共轭的三苯烷基基团能够有效地抑制分子间堆积,从而实现高效率发光。 T_g 为 170 °C,以 FIrpic 为客体材料,SitCz(**22**)为主体材料制备的蓝光器件的最大外量子效率达到 27.2%,最大功率效率和电流效率分别为 36.5 lm/W 和 46.3 cd/A,色

图 2 空穴传输型蓝色磷光主体材料^[30-38]Fig. 2 Structures of hole-transport-type blue phosphorescent host materials^[30-38]

坐标为(0.15,0.33),最大发光波长为472 nm。

咪唑基团经常被引入,用来构建空穴传输型磷光主体材料。Park 等^[35]报道了一种通过组合咪唑基团和咪唑基团的新空穴型蓝光主体材料 BCPPA(23),这种设计思想的目标就是获得具有高玻璃化转变温度和高三重态能级的空穴型新材料。咪唑基团和咪唑基团通过 C 的 sp^3 轨道连接使其具有 2.97 eV 的高三重态能级,同时刚性非共平面结构使其 T_g 达到 125 °C。用 BCPPA(23) 为主体材料,FCNlripic 为客体材料制备的蓝色磷光器件,启亮电压 3.5 V,最大外量子效率高达 23.9%,最大电流效率和最大功率效率分别为 29.9 cd/A 和 27.2 lm/W,色坐标为(0.13,0.18),最大发光波长为 458 nm,还有一个 486 nm 的肩峰。Ye 等^[36]用不同的主体材料,搭配特有的电子传输材料制备出一系列蓝色有机电致发光器件。其中基于 TCTA(24) 和 26DCzPPy(25) 作为主体材料的器件,在 100 cd/m² 亮度下的外量子效率

分别为 7.6% 和 24.9%。Lee 等^[37] 通过用咪唑基团修饰苯的邻取代位获得新的具有高三重态能级的空穴型主体材料 Cz-Ter(**26**)、Cz-Quat(**27**) 和 Cz-Quin(**28**), 三重态能级分别为 3.00、2.99 和 2.99 eV, 高的三重态能级有利于蓝光器件中能量的传递, 能够提高发光效率。基于这 3 种为主体材料, Flrpic 为客体材料制作的蓝光器件的最大外量子效率分别为 16.2%、17.3% 和 20.9%, 色坐标为(0.15, 0.33), 最大发光波长为 472 nm。同时咪唑基团可以构建大分子的蓝色磷光空穴传输型主体材料, Wang 等^[38] 在 CDBP(**29**) 材料的基础上, 通过在咪唑基团上再次引入咪唑基团构建了大分子的蓝色磷光空穴传输型主体材料, 制备的深蓝色磷光器件的外量子效率可以达到 18.2%, 色坐标为(0.15, 0.23), 最大发光波长为 458 nm。

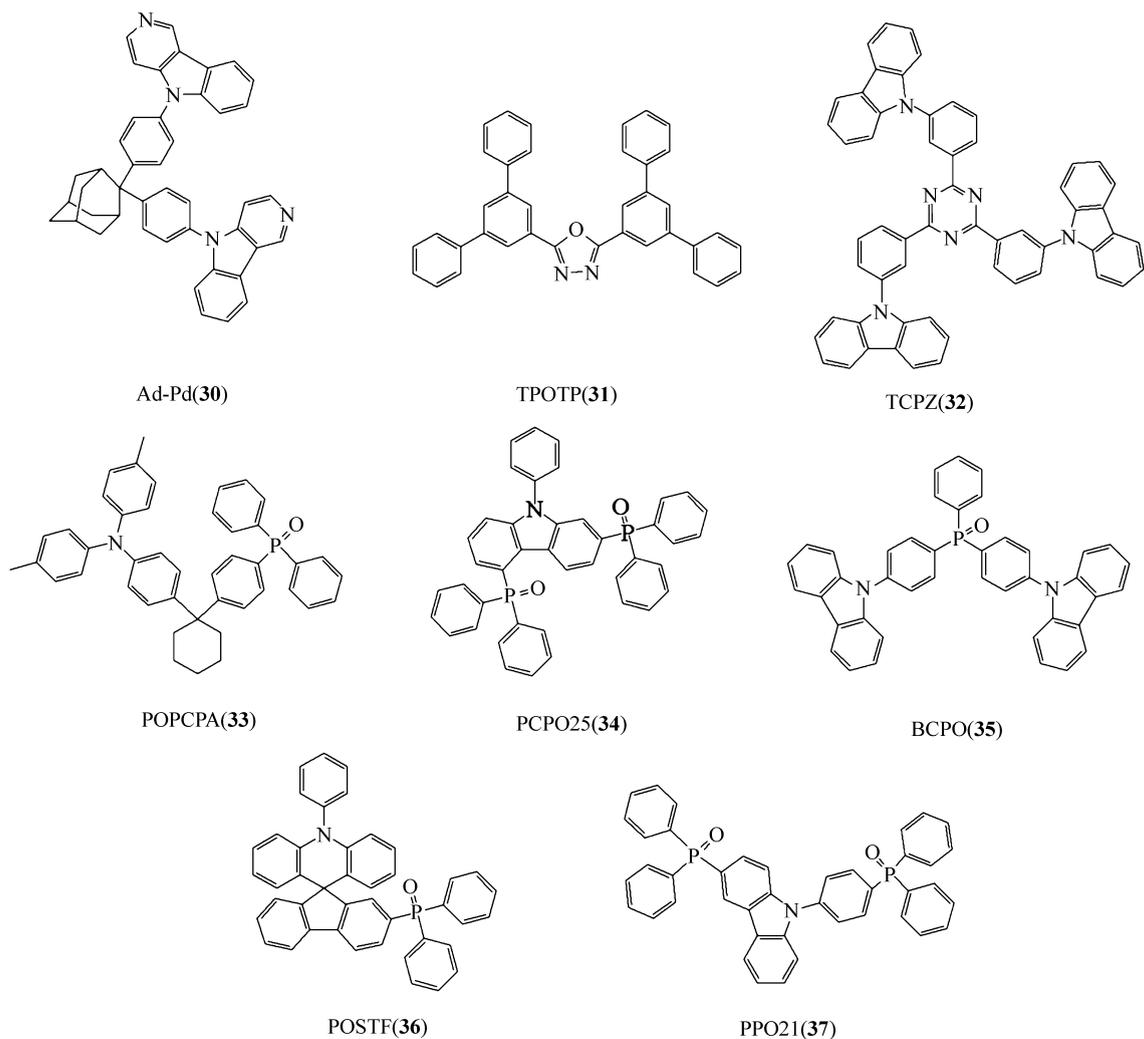
2.1.2 电子传输型主体材料 相对于空穴传输型主体材料, 电子传输型主体材料的种类较少, 而且有机材料的电子迁移率通常要低于空穴迁移率。一般来说, 电子传输型主体材料的结构中均存在吸电子基团, 有利于强化电子传输能力。对于电子传输型主体材料来说, 其最低未被占据分子轨道(LUMO)能级有利于电子的注入和传输, 因而有利于平衡载流子的分布, 进而改善器件的发光性能。Alq₃ 是最早使用的电子传输型主体材料, 但其三重态能级仅 2.0 eV, 限制其作为蓝色磷光主体材料。

电子传输型主体材料结构如图 3 所示。2010 年, Fukagawa 等^[39] 报道了一种新型的吡啶咪唑类电子传输型主体材料 Ad-Pd(**30**) (如图 3 所示), 吡啶咪唑基团具有电子传输的能力, 同时其非共平面结构使其具有良好的形态稳定性, 其 T_g 高达 181 °C, 三重态能级达到 2.97 eV。以其作为主体材料, 以 Flr₆ 为客体材料制备出的深蓝色电致发光器件, 最大功率效率和最大外量子效率分别达到 33 lm/W 和 19%, 色坐标为(0.15, 0.26), 最大发光波长为 460 nm。2015 年, Shih 等^[40] 通过组合三联苯和具有高的吸电子能力、宽能隙和平面的结构的二唑基团合成了新型电子传输型主体材料 TPOTP(**31**), 其 T_g 高达 220 °C, 三重态能级为 2.76 eV。以此作为主体材料, Flrpic 为客体材料制备出的深蓝色电致发光器件, 最大功率效率和最大外量子效率分别达到 41.8 lm/W 和 21.1%, 最大外量子效率为 23.1%, 色坐标和最大发光波长分别为(0.15, 0.33) 和 472 nm。结果表明, 吡啶咪唑类材料和二唑三联苯类材料非常适合作为深蓝色发光器件的主体材料。

2.1.3 双极性传输型主体材料 一般而言, 如果选择空穴传输型材料作为主体材料, 激子会在靠近电子传输材料的界面复合; 如果选择电子传输型材料作为主体材料, 激子则会在靠近空穴传输材料的界面复合。不平衡的载流子分布严重影响了器件的效率与发光色纯度, 狭窄的复合区间也容易导致三重态-三重态淬灭, 使器件的效率随电流密度提高而迅速衰减。因此, 采用双极性主体材料能够更好地平衡载流子的注入、传输和分布, 最终提高器件的发光性能。

双极性主体材料如图 3 所示。Su 等^[41] 通过在三嗪的 2,4,6-位引入 3 个苯基咪唑, 制备出双极性主体材料 TCPZ(**32**) (见图 3), 由于该材料的单重态-三重态之间减小的能量交换差以及低的 LUMO 能级分布使得用它制备的蓝光器件具有工作电压低和高效的特点。以其作为主体材料制备的蓝光器件, 启亮电压为 3.0 V, 最大外量子效率达到 18.5%, 最大功率效率达到 62.0 lm/W, 色坐标为(0.15, 0.33), 最大发光波长为 472 nm。

由于在 π 共轭体系中引入膦氧基团, 能打断共轭体系, 使分子保持高的三重态能级, 所以很多研究组将给电子咪唑基团和吸电子膦氧基团连接到一起, 制备出新型双极性主体材料。最近, Gong 等^[42] 通过组合给电子 4,4'-二甲基二苯胺基团和吸电子二苯基膦氧基团合成出新型的双极性主体材料 POPCPA(**33**), 这样的连接方式使材料具有较高的玻璃化转变温度和三重态能级, 以其作为主体材料制备得蓝色磷光器件的最大外量子效率和功率效率分别为 20.8% 和 45.3 lm/W, 色坐标(0.15, 0.26), 最大发光波长为 460 nm。Kim 等^[43] 通过在咪唑基团的 C-2 和 C-5 位置引入二苯基膦氧基团制备出新型双极性主体材料 PCPO25(**34**) (见图 3), 由于在咪唑基团的 C-5 位置上膦氧基团的引入, 减弱了空间位阻和受限的分子运动, 使其 T_g 达到 140 °C, 并促使其具有高的发光效率; 同时在咪唑基团的 C-2 位置上膦氧基团的引入, 可以降低相应的器件工作电压。以其为主体材料, Flrpic 为客体材料制备的蓝色磷光器件的最大外量子效率和功率效率分别达到 31.4% 和 53.1 lm/W, 色坐标为(0.15, 0.33), 最大发光波长为 472 nm。

图 3 电子传输和双极性型蓝色磷光主体材料^[39-45]Fig. 3 Structures of electron-transport- and bipolar-type blue phosphorescent host materials^[39-45]

前面提到的 Chou 等^[12]报道了一种新型含二苯基磷氧基团的双极性主体材料 BCPO(35)。该材料具有良好的稳定性和较高的三重态能量,以其作为主体材料的蓝色有机电致发光器件,启亮电压仅为 2.8 V,最大效率分别达到 45.1 cd/A、40.6 lm/W 和 23.5%。2015 年,Ding 等^[44]报道了一种基于二苯基磷氧基团的新型的双极性主体材料 POSTF(36),研究发现该材料的高度螺旋化结构能够有效地抑制分子间作用、强化了其无定性态并能防止重结晶;同时发现磷氧基团上引入的两个苯环不仅具有加强空穴注入的能力,还起到加强材料热稳定性的作用,使材料具有很好的发光效率。以其作为主体材料 FIrrpic 为客体材料制备的蓝色有机电致发光器件的最大外量子效率和功率效率分别达到 26.8% 和 50.5 lm/W,色坐标为(0.14,0.33),最大发光波长为 472 nm。

Jeon 等^[45]设计合成了一种新型深蓝色双极性主体材料 PPO21(37)(见图 3)。通过在分子结构中引入强的吸电子基团二苯基磷氧或二苯基磷硫,同时降低了材料的 HOMO 和 LUMO 能级,三重态能级也得到了很大的提高,超过 3.0 eV,有利于高效率的蓝光器件的设计和制作。以其作为主体材料,以 FCNIrrpic 作为发光材料制得深蓝色有机电致发光器件的最大外量子效率高达 19.2%,色坐标为(0.13, 0.18),最大发光波长为 458 nm。

除了小分子蒸渡工艺,利用溶液旋涂法制备器件的湿法工艺有利于降低生产成本并且满足大尺寸发光面板的制作需求,Liu 等^[46]通过组合咪唑基团和磷氧基团制备出大分子的蓝色磷光双极性传输材

料,并且利用溶液法制备出了最大外量子效率高达 13.6% 的蓝色有机电致发光器件。因此开发具有良好溶液加工性的小分子和大分子蓝光主体材料必将成为研究热点。

综上所述,与空穴传输型主体材料、电子传输型主体材料相比,无论是器件性能还是材料成本,双极性主体材料都有明显的优势。为了获得高性能的深蓝色 OLED,主体材料的筛选有以下几个原则:较宽的带隙,可以将能量有效传递给发光材料;优良的载流子传输能力;具有与邻近功能层材料匹配的能级分布,有利于电荷的注入;具有较高的 T_g 。

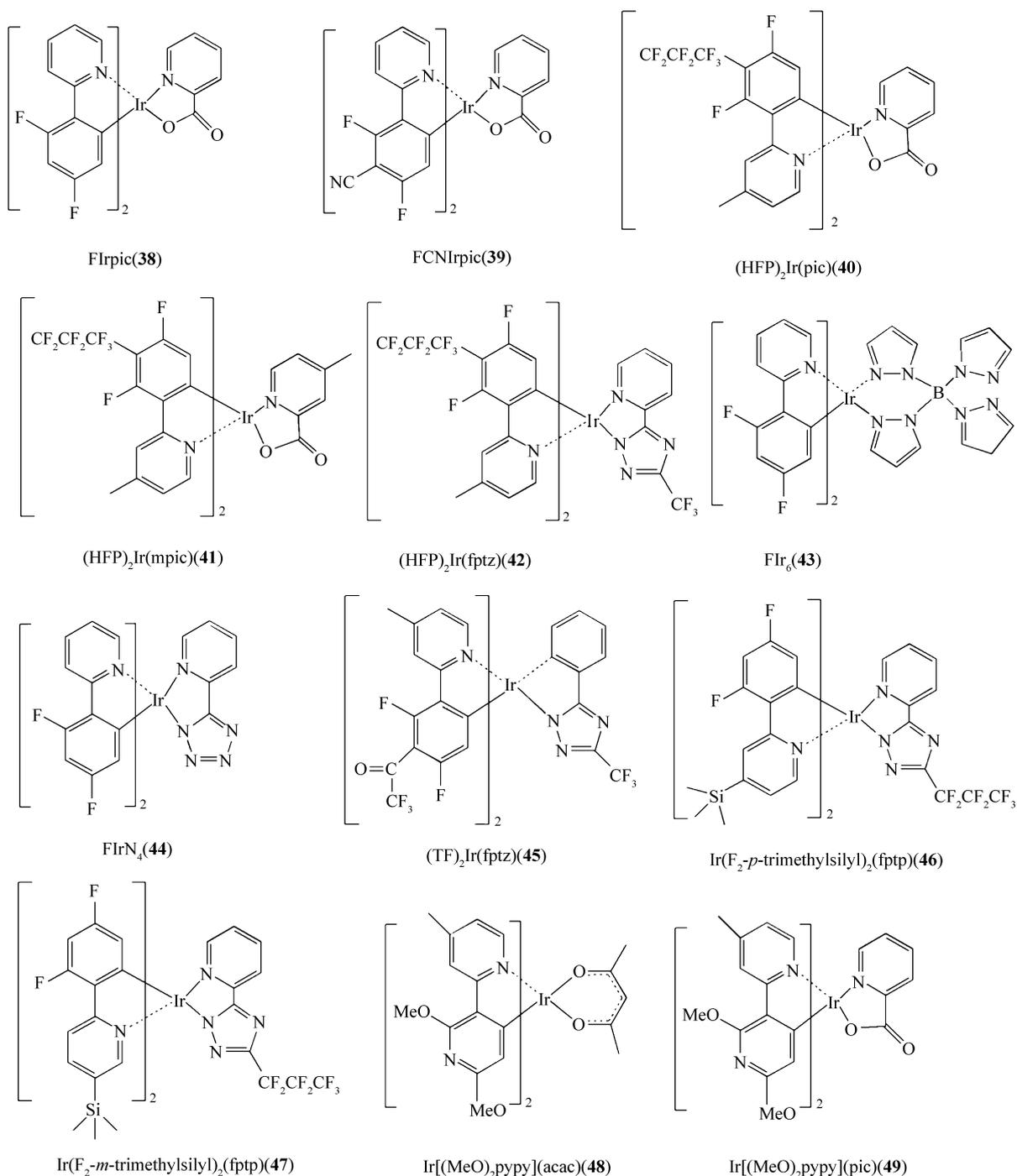
2.2 客体材料

为了获得高性能蓝色发光器件,蓝色磷光客体材料的设计尤为重要。对于磷光客体材料的筛选,通常应具有以下原则:具有高的系间窜越能力以实现完全三重态发光,具有高的磷光量子效率,具有较短的三重态寿命以防止发光饱和,在能量转移过程中应是一种良好的能量受体,化合物应具有良好的热、化学稳定性。目前常用的磷光客体材料主要为铱(Ir)、铂(Pt)等重金属配合物以及稀土元素配合物,其中铱配合物和铂配合物显示出优异的发光性能,是制备 OLEDs 的首选发光材料,本文将着重介绍蓝光铱配合物、铂配合物及其它重金属配合物。

2.2.1 金属铱配合物 与其它重金属配合物相比,金属铱配合物具有以下优点:1)金属铱的 d 轨道分裂比其它金属更大,可以提高其磷光发射效率;2)三价铱离子能与配体构成稳定的分子,有利于器件的制备;3)金属铱的重原子效应增强了自旋轨道耦合作用,对磷光发射更有利。对于铱配合物,本文将分为含氟金属铱配合物和无氟金属铱配合物(如图 4 所示)来说明。

含氟金属铱配合物:图 4 中的 FIrpic (**38**)是最早被报道的蓝色磷光染料,同时也被认为是优越的蓝绿色和天蓝色发光材料。器件的外量子效率超过 30%,功率效率超过 50 lm/W^[47],但是由于器件的色纯度不高,相对低的三重态能级和低稳定性限制了该材料的发展^[48]。相比于 FIrpic,以氰基取代苯基吡啶为配体的蓝色铱配合物 FCNIrpic (**39**),通过引入吸电子基团来提高 HOMO 能级从而实现发光蓝移。Jeon 等^[49]用 FCNIrpic (**39**) (见图 4)为客体材料制备出深蓝色器件:ITO/PEDOT:PSS/NPB/mCP/mCP-POI:FCNIrpic/TPSO1/LiF/Al。器件的最大外量子效率高达 25.1%,最大电流效率可达 28.9 cd/A,最大功率效率可达 29.8 lm/W,色坐标为(0.14,0.17),最大发光波长为 458 nm。为了制备出深蓝色的高效的有机电致发光器件,2015 年, Kim 等^[50]制备出基于 3 种新型深蓝色磷光材料 (HFP)₂Ir(pic) (**40**), (HFP)₂Ir(mpPic) (**41**)和 (HFP)₂Ir(fptz) (**42**)的有机电致发光器件,器件的最大外量子效率分别达到 19.7%、21.4%和 14.2%,色坐标分别为(0.14,0.16)、(0.14,0.16)和(0.15,0.14)。(HFP)₂Ir(pic) (**40**)有 1 个 451 nm 的最大发光波长和 1 个 479 nm 的肩峰,(HFP)₂Ir(mpPic) (**41**)有 1 个 452 nm 的最大发光波长和 1 个 480 nm 的肩峰,化合物 **42** 有 1 个 446 nm 的最大发光波长和 1 个 475 nm 的肩峰。相比于之前报道的 FIr₆ (**43**)^[51]和 FIrN₄ (**44**)^[52], Kim 团队发现在 2',4'-二氟苯基上的 3'位置上引入七氟丙基使其具有深的 HOMO 能级和减小的肩峰发射,有利于实现发光蓝移;同时由于非共轭的空间位阻效应能够有效地抑制自淬灭的发生,从而实现高效率发光。

2013 年, Kang 等^[53]用 2',6'-二氟-2,3'-联吡啶作为第一配体,通过修饰辅助配体合成出新型蓝色磷光材料。制备的蓝光器件最大外量子效率和功率效率分别达到 13.5%和 23.9 lm/W,色坐标为(0.15,0.24),最大发光波长为 452 nm。同年, Lee 等^[54]通过在主配体的 2',4'-二氟苯基的 3'位置上引入一个三氟甲基羰基合成了新型蓝光铱配合物 (TF)₂Ir(fptz) (**45**),用它制备的深蓝光器件的最大外量子效率达到 8.4%,最大功率效率为 8.1 lm/W,色坐标为(0.14,0.15),最大发光波长为 448 nm。Lee 等认为三氟甲基羰基为强吸电子基团,能够降低 HOMO 能级,从而增大能隙实现发光蓝移;同时三氟甲基羰基还可以起到空间保护的作用,有利于实现高效率磷光发射。Kim 等^[55]制备出两种高效率深蓝光铱配合物 Ir(F₂-*p*-trimethylsilyl)₂(fptp) (**46**)和 Ir(F₂-*m*-trimethylsilyl)₂(fptp) (**47**),并且两个化合物的光致最大发光波长分别为 462 和 461 nm。经过对比 Firpic 发现,这两个配合物的 HOMO 轨道能级主要分布在主配体上,而且比 Firpic 的 HOMO 能级低;同时发现这两个配合物的 LUMO 能级与 Firpic 的相差很小。这说明辅助配体的全氟丙基三唑基团有助于降低 HOMO 能级,从而增加 HOMO-LUMO 带隙,实现深蓝光发射。基于配合物 **46** 制备的蓝光器件的最大外量子效率为 19.3%,色坐标为(0.14,0.24)。这说明通过

图 4 蓝色磷光铱配合物^[47-59]Fig. 4 Structures of iridium-based blue phosphorescent complexes^[47-59]

修饰辅助配体提高其电子接受能力,影响铱配合物基态轨道 $d\pi$ 的电子密度,而降低金属到配体电荷的转移 (MLCT) 对最低激发态的影响,从而增加 HOMO-LUMO 带隙,适合作为设计蓝色磷光材料的一种有效的方法^[56]。而 Dobbs 等^[57]设计出了一一种在配体上不引入吸电子基团和给电子基团的一种新型蓝光铱配合物,制备器件的最大外量子效率达到 17.6%,色坐标为 (0.16, 0.28),器件的最大发光波长为 460 nm,同时 Dobbs 等认为在环金属配体上引入共轭性的苯环会降低其 LUMO 能级,从而减小 HOMO-LUMO 带隙,会产生红移。

无氟金属铱配合物:对于含氟金属铱配合物的 C—F 键在器件制备过程中或者器件使用过程中会发生变化,从而导致不饱和深蓝光发射,也对器件的寿命有影响。Holmes 等^[58]证明了无氟的含氮杂环卡宾铱配合物适合用于深蓝色发光,制备的蓝光器件的最大外量子效率达到 5.8%,色坐标为(0.17, 0.06)。2014 年, Lee 等^[59]用 2',6-二甲苯-4-甲基-2,3'-联吡啶作为主配体,乙酰丙酮或者吡啶甲酸作为辅助配体制备了无氟金属铱配合物 Ir[(MeO)₂pypy](acac) (**48**) 和 Ir[(MeO)₂pypy](pic) (**49**)。虽然在主配体上没有 F 原子的引入,但是配合物具有良好热稳定性和高效率的优点,并且相比于 FIrpic 的 472 nm 处的最大发光波长,蓝移了 10 nm 左右。基于配合物 **49** 制备的蓝色有机电致发光器件,在 100 cd/m² 下的外量子效率达到 15.3%,色坐标为(0.16, 0.28),最大发光波长为 463 nm。可以发现,用联吡啶作为主配体再配合适当的辅助配体是构建无氟金属铱配合物的一种有效的方法。

综上所述,目前蓝光金属铱配合物发展的比较迅速,其中含氟配合物的性能尤为突出。但是含氟配合物也存在一些问题。虽然引入氟原子可以降低配合物的 HOMO 能级,增大 HOMO-LUMO 能级带隙,从而实现发光蓝移。但是含氟的配合物稳定性普遍不好,也很难获得饱和的蓝光发射。因此,为了从根本上解决深蓝色发光材料的难题,需要开辟设计无氟蓝色磷光材料的新思路。所以,应该在充分研究含氟蓝色金属铱配合物的基础上,对无氟蓝色金属铱配合物进行深入研究,最终获得高效、稳定的深蓝色发光材料与器件,从而实现 OLEDs 在全彩显示和固体照明领域的广泛应用。

2.2.2 金属铂配合物 在各类重金属配合物中,铂配合物具有以下特点:1)具有四配位基的平面四方结构;2)具有独特的光物理与电化学特征;3)配合物分子间或分子内易形成 Pt...Pt 和 π - π 相互作用,通过调节它们的相互作用程度可以实现对发光光谱和发光性能的调控。铂配合物具有高效简洁的合成路线、发光效率高、颜色可调等优点,因此金属铂配合物引起科学界的广泛关注^[60]。

铂类的配合物因为其磷光寿命较长,易形成三重态的饱和淬灭,导致器件效率低;另外铂配合物的平面分子结构使其容易堆积形成聚集体或二聚体,也会降低器件的效率。在配合物中引入长的碳链可以防止 π - π 堆积作用,并且能够限制芳基取代基的自由旋转(铂配合物如图 5 所示)。

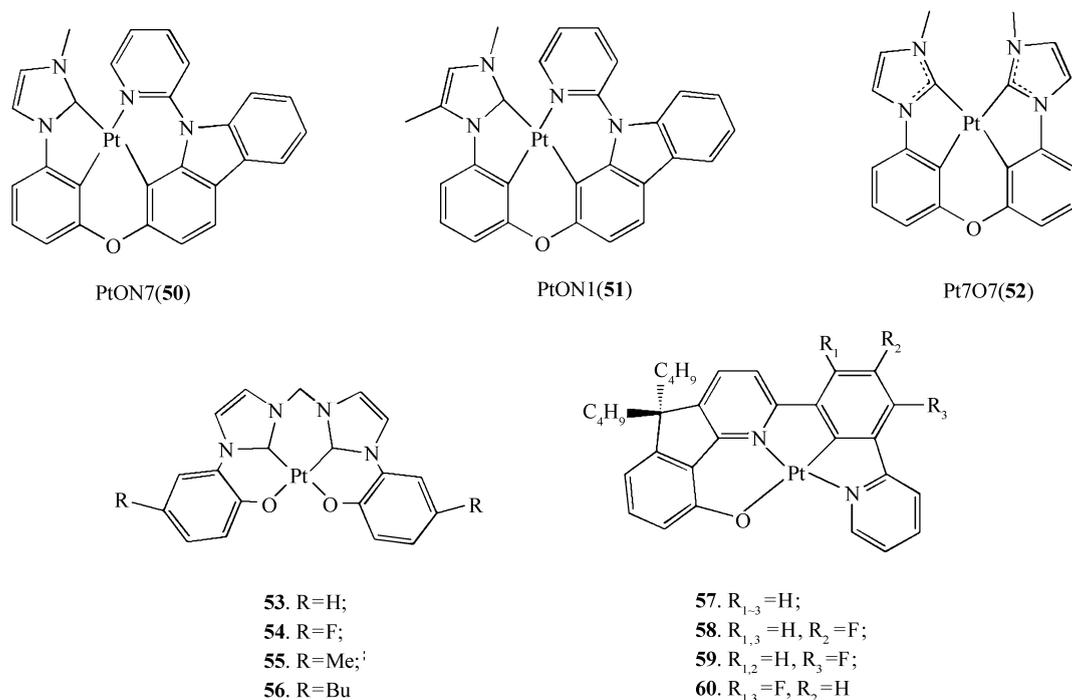


图 5 蓝色磷光铂配合物^[61-66]

Fig. 5 Structures of platinum-based blue phosphorescent complexes^[61-66]

2013 年, Hang 等^[61]报道了两种新型无氟 Pt 配合物 PtON7(**50**)和 PtON1(**51**) (见图 5)。较多的单重态金属到配体电荷的转移(¹MLCT)/三重态金属到配体电荷的转移(³MLCT)跃迁方式和较低的非辐射衰减几率,使得它们兼具高的发光效率和理想的发光色坐标。选用它们作为发光材料,制得一系列结构为:ITO/HATCN(10 nm)/NPD(40nm)/TAPC(10 nm)/26mCPy:6% (mass fraction) emitter(25 nm)/DPPS(40 nm)/LiF/Al 的蓝光器件。其中,PtON7(**50**)器件的最大外量子效率为 23.7%,最大功率效率为 26.9 lm/W,色坐标为(0.14,0.15);PtON1(**51**)器件的最大外量子效率为 25.2%,色坐标为(0.15,0.13)。目前报道的综合性能较好的无氟铱配合物 Ir(dbfmi),在相似器件结构下的最大外量子效率和色坐标分别为 18.6%和(0.15,0.19)^[62]。而对于综合性能较好的含氟铱配合物 FCNIrpic,相似结构的器件得到的最大外量子效率和色坐标分别为 24.2%和(0.14,0.20)^[63]。这也说明配合物**50**和**51**具有作为深蓝色发光材料的潜能,同时证实 26mCPy 是良好的深蓝色主体材料。2014 年,Li 等^[64]首次设计出了具有高效率的单体和激基缔合物发光的四齿环 Pt 配合物 Pt7O7(**52**),以其制备的结构为:ITO/HATCN(10 nm)/NPD(30 nm)/TAPC(10 nm)/mCP:2% (mass fraction) Pt7O7(25 nm)/DPPS(10 nm)/BmPyPB(40 nm)/LiF/Al 的蓝光器件,器件的外量子效率达到 26.3%。

2013 年,Li 等^[65]报道了几种带有 NHC 结构的四齿配体 Pt 配合物**53**~**56**(见图 5)。这种 NHC 结构的 π 键接受能力较差,同时又具有良好的 σ 键给与能力,再加上四齿环配体的刚性,导致这些结构与 Pt 形成的四齿环 Pt 配合物能够满足宽能隙的要求,最终得到高效的天蓝色或深蓝色磷光器件。基于材料**53**制得 4% 掺杂器件的最大亮度为 9500 cd/m²,最大电流效率为 23.8 cd/A,最大功率效率为 16.6 lm/W,色坐标为(0.19,0.21),最大外量子效率达到 15%。

Steven 等^[66]在二齿环和三齿环 Pt 配合物基础上,对四齿环 O⁻N⁻C⁻N 配体进行了修饰并在此基础上获得优异白光器件。其充分利用了 Pt 配合物的共平面结构,经过对配体的修饰和分子间 π - π 、Pt \cdots Pt 和 C—H \cdots F 作用的调控,合成出几种新型四齿环 Pt 配合物**57**~**60**(见图 5)。利用配体的影响和激基缔合物的发射,实现了铂配合物的宽峰发射,进而构建白光器件。基于四齿环 Pt 配合物**60**,制得结构为:ITO/NPB(40 nm)/TCTA(10 nm)/mCP:6% (mass fraction) complex(20 nm)/BALq(40 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(80 nm)的白光器件,启亮电压低于 4 V,电流效率、功率效率及最大外量子效率分别为 71.0 cd/A,55.8 lm/W,16.5%,色坐标为(0.33,0.42)。研究认为之所以改变四齿环配体能够得到高效率的低能级和高能级发射,并不是因为出现 MLCT 的作用,而是因为 Pt \cdots Pt 间的相互作用。

虽然金属 Pt 配合物的研究得到了长足发展,但是在器件效率和色纯度等方面还有很大的提升空间。目前,研究人员逐渐通过金属 Pt 原子加四齿环配体的方法取代了原来的含氟结构,并通过不断完善获得高效深蓝发光器件。然而,由于四齿环配体良好的平面性,配位后分子间因强烈 π 堆积而引起淬灭,最终导致发光效率不高。研究人员正在积极探索,通过加强四齿环金属 Pt 配合物的刚性结构增大 HOMO 和 LUMO 轨道之间的能隙,或者促使 MLCT 更多地参与发光过程,从而实现高效蓝光发射。随着理论研究的不断深入以及材料设计的不断完善,相信在未来的 OLEDs 产业中,金属 Pt 配合物会有更广泛的应用。

2.2.3 其它过渡金属配合物 铱(II)配合物:因为具有结构优势、低的辐射寿命和高的磷光量子效率,近年来,金属铱(Os)(II)配合物引起了人们的广泛关注。一方面,铱拥有独特正二价氧化态,铱配合物与它所对应的等电子铱配合物相比,在 $d\pi$ 轨道上具有较低的电化学势。因此,如果铱配合物和强的吸电子配体如羰基直接相连,它的 $d\pi$ 轨道将变得很不稳定,从而导致金属到配体的电荷跃迁减少,典型的 π - π^* 跃迁增加。这是一个缩短辐射寿命的过程,同时它又能够减少三重态之间的淬灭,从而提高其磷光量子效率。另一方面,和铂(II)配合物相比,虽然它们均有正二价氧化态,但是八面体排列的铱配合物具有减少分子内相互作用的环境优势,与铂(II)的平面排列和 d^8 电子构造相比,分子间不容易聚集,从而降低了 π - π 堆积相互作用^[67]。

铜(I)配合物:相比于其它过度金属,铜具有在自然界含量丰富、价格低廉等优点,因此铜(Cu)(I)配合物逐渐引起人们关注。Cu⁺的核外电子排布为 d 轨道填满电子使 Cu 原子的电荷排布趋于对称,

Cu(I)配合物倾向于四面体构型。配体位于四面体的顶点,彼此远离并降低静电排斥。Cu(I)配合物多样的化学结构决定了它具备丰富的光物理性质,包括单核、双核和多核配合物。

Wu等^[68]合成蓝光Cu(I)配合物,并发现通过在吡唑上引入强位阻效应的基团可以实现发光蓝移。Hashimoto等^[69]合成了一系列单核Cu(I)配合物,制得蓝绿色有机电致发光器件的最大电流效率达到65.3 cd/A。

铼(Re)配合物:金属铼(Re)(I)配合物因为具有相对短的激发态寿命、良好的热稳定性和化学稳定性以及室温下具有高磷光量子效率等特点,在近年来逐渐引起研究人员的兴趣^[70]。Mizoguchi等^[71]制备了新型Re(I)配合物,并以该配合物为客体材料制备出白色有机电致发光器件,该器件获得最大电流效率0.211 cd/A,色坐标为(0.42,0.45)。

钌(Ru)配合物:金属钌(Ru)(II)是过渡金属,其价电子结构为 $4d^75s^1$,具有多种化学价态。其中,二价钌离子 Ru^{2+} 为 $4d^6$ 外层电子体系,易于结合配体形成配合物。它的配位数是6,容易与二齿或三齿配体形成稳定的八面体结构配合物。钌金属配合物作为重金属磷光染料的一种,具有良好的光热稳定性、较高的磷光量子效率、较短的三重态寿命以及可逆的电化学行为等特点,非常适合作为OLEDs发光材料。由于钌配合物禁带较窄,通常发射橙红-红色光,因此Ru(II)配合物不适合做为蓝色发光材料,迄今为止很少见到采用Ru(II)配合物制作蓝光器件的报道。

综上所述,Os(II)配合物、Cu(I)配合物、Re(I)配合物以及Ru(II)配合物的化合价态、空间结构排列以及电子跃迁方式有各自的特点,并且相互无法取代。也就是说,虽然这些金属配合物与Ir(III)和Pt(II)配合物相比发展的不够成熟,但是因为它们独特的电致发光性质,值得我们深入研究。同时由于Os(II)配合物、Cu(I)配合物、Re(I)配合物以及Ru(II)配合物在有些方面拥有Ir(III)和Pt(II)配合物无法比拟的优点,给我们提供了一条独特的思路,既可以借助多核金属配合物来制备某种特殊用途的电致发光器件,也可以促进蓝色磷光材料以及器件的研究。

3 蓝光材料在白色有机电致发光中的应用

白光OLEDs(White OLEDs,简称WOLEDs)可以应用在全彩平板显示和固态照明领域,同时是获得三基色的有效方法之一,同时能够大幅简化全彩显示器的制备工艺。WOLEDs可以作为新一代的固态照明光源,相比于白炽灯、卤素灯、荧光灯管等传统光源,WOLEDs主要有以下优点:高发光效率、高显色指数、面光源、柔韧性、重量轻、厚度薄、耗能少。制备白光器件,常用的方法如下几种:1)单发射层结构。在短波段发光层中掺杂长波段材料,比如在蓝光材料中掺杂红光材料,或在深蓝材料中掺杂橘光材料^[72]。2)多发射层结构。在单一OLED的发光层结构中使用双色或三色发光层,通过复合多种单色光形成白光^[73]。3)并列发射层结构,也就是我们常说的串联结构^[74]。在器件结构中构建一个电荷生成层,两侧设计不同发光颜色的发光层,从而实现白光发射。4)多色发光器件的堆叠结构。最常见的是使用蓝光发光层/电极/绿光发光层/电极/红光发光层。5)色转换结构。在蓝光器件发光面的玻璃上使用色转换材料,或在器件内部使用一个同时具有电学(电荷注入和传输)和光学转换(吸收蓝光能量发射红光)作用的有机薄层^[75]。6)单分子聚合物与激基复合物白光结构。

1994年,Kido等^[76]首次报道了WOLED在照明上的应用,揭开了WOLED研究的序幕。2010年,Sasabe等^[77]进一步制备出高效率的WOLED器件,器件的最大功率效率达到59.9 lm/W,并且效率衰减缓慢,其显色指数超过80。在提高器件效率方面,光提取技术是外部方法中被经常用到的一种技术。Li等^[78]利用抗反射表面的基板来减少器件的反射损耗使得器件效率有了显著提高。而Lee等^[79]通过利用光学模拟的方法优化器件结构,最终得到串联型的高效白光器件。在效率和寿命方面,除了器件的设计、材料的稳定性和蒸镀或者湿法工艺以外,器件的封装也具有重要作用,2015年,Tyagi等^[80]通过使用金属和云母片组合,外加热传导性好的环氧树脂来进行器件的封装,制备的白光器件的电流效率和功率效率分别达到51.10 cd/A和26.38 lm/W,器件的寿命达到11000 h。

2012年,Uoyama等^[25]在Nature杂志上发表实现热激活延迟荧光OLEDs的文章,他们借助热激活延迟荧光材料制得了各种颜色OLEDs,其发光效率均与磷光OLEDs相当,颠覆了只有磷光材料才能达

到 100% 内量子效率的传统观念,同时也实现了不用稀有金属获得 100% 内量子效率,为提高荧光量子效率提供了新思路。

为了兼顾基于全荧光材料的 WOLEDs 较好的稳定性和基于全磷光材料的 WOLEDs 较高的效率,2014 年,Sun 等^[81]设计出磷光和荧光材料间无夹层的混合型 WOLEDs。用蓝色荧光材料和红、绿色磷光材料制备出的白光器件的外量子效率达到 19%,电流效率和功率效率分别达到 45.20 cd/A、41.70 lm/W。同年为了降低混合型 WOLEDs 效率的衰减,Sun 等^[82]设计出一种利用具有恰当三重态能级的高效率的蓝色荧光材料,搭配具有双极性传输能力的主体材料的白光器件。该类型的白光器件具有宽的发光区间和均匀的载流子分布,从而器件的最大外量子效率和功率效率分别达到 21.2% 和 40.7 lm/W,使得器件效率的衰减减缓。

同时相比于小分子真空蒸镀工艺,湿法工艺具有节约成本和简化制备工艺的特点。Liu 等^[83]通过湿法工艺利用红色、蓝色和绿色磷光材料制备出具有显色系数高达 89 的白光器件。在实际生产中湿法工艺具有小分子真空蒸镀所没有的优势,因此研发出成膜性和热溶剂性优秀的发光材料也将是有机电致发光领域中的重要部分。

作者所在团队最近正在进行有关蓝色磷光和荧光的工作(待发表)。采用 FCNIrpic 作为客体材料,并选用三重态能级与之匹配的主体材料,搭配相匹配的空穴传输层和电子传输层,不仅达到良好的载流子俘获能力,同时拥有平衡载流子的分布和限定了发光区间的作用,用 FCNIrpic 作为客体材料制备的蓝色有机电致发光器件的电流效率超过 30 cd/A,同时认为器件性能还有提升的空间;荧光方面,采用单发光层,选择具有良好空穴和电子传输的材料平衡载流子分布,简化工艺流程并降低制作成本,后续的荧光和磷光工作还在整理当中。

4 总结和展望

综上所述,无论是单色器件还是白光器件、高效的蓝光材料均是必不可少的;然而,对比红光和绿光材料,蓝光材料的设计、合成与应用相对滞后、缓慢。目前,研究人员正在努力通过各种方法获得高效、高纯度的蓝光材料和器件,比如选用内量子效率高达 100% 的磷光材料、通过提高磷光材料的刚性、引入空间位阻效应强的基团来提高效率、通过降低 HOMO 能级或者提高 LUMO 能级实现蓝移、运用延迟荧光、荧光和磷光复合等方法。在 OLED 的发展道路上有很多难题亟待解决,目前最大的问题是缺少具有优越综合性能的蓝光材料(相比于红光材料和绿光材料);因而只有获得高性能蓝光材料,才能推动蓝光材料和器件的发展,才能制备出综合性能优异的白光 OLEDs,从而实现 OLEDs 的广泛应用。

参 考 文 献

- [1] Chiang C K, Fincher C R, Jr, *et al.* Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene[J]. *Phys Rev Lett*, 1977, **39**: 1098-1101.
- [2] Tang C W, Vanslyke S A. Organic Electroluminescent Diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 1987, **51**: 913-915.
- [3] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, *et al.* Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices [J]. *Nature*, 1998, **395**: 151-154.
- [4] Burroughes J H, Bradley D C, Brown A R, *et al.* Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers[J]. *Nature*, 1990, **347**: 539-541.
- [5] Gu G, Shen Z, Burrows P E, *et al.* Transparent Flexible Organic Light-Emitting Devices[J]. *Adv Mater*, 1997, **9**(9): 725-728.
- [6] Kido J, Nagai K. Organic Electroluminescent Devices Using Lanthanide Complexes[J]. *J Alloys Compd*, 1993, **192**: 30-33.
- [7] Vincett P S, Barlow W A, Hann R A, *et al.* Electrical Conduction and Low Voltage Blue Electroluminescence in Vacuum-Deposited Organic Films[J]. *Thin Solid Films*, 1982, **94**: 171-183.
- [8] Adachi C, Tsutsui T, Saito S. Organic Electroluminescent Device Having a Hole Conductor as an Emitting Layer[J]. *Appl Phys Lett*, 1989, **55**: 1489-1491.
- [9] Gao Z Q, Li Z H, Xia P F, *et al.* Efficient Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes: Arylamine-Substituted Oligofluorenes [J]. *Adv Funct Mater*, 2007, **17**(16): 3194-3199.

- [10] Lee M T, Liao C H, Tsai C H, *et al.* Deep-Blue Doped Organic Light-Emitting Devices [J]. *Adv Mater*, 2005, **17** (20): 2493-2497.
- [11] Lee S J, Park J S, Yoon K J, *et al.* High-Efficiency Deep-Blue Light-Emitting Diodes Based on Phenylquinoline/Carbazole-Based Compounds [J]. *Adv Funct Mater*, 2008, **18** (24): 3922-3930.
- [12] Chou H H, Cheng C H. A Highly Efficient Universal Bipolar Host for Blue, Green, and Red Phosphorescent OLEDs [J]. *Adv Mater*, 2010, **22** (22): 2468-2471.
- [13] Chen D C, Su S J, Cao Y. Nitrogen Heterocycle-Containing Materials for Highly Efficient Phosphorescent OLEDs with Low Operating Voltage [J]. *J Mater Chem C*, 2014, **2**: 9565-9578.
- [14] Jou J H, Kumar S, Fang P H, *et al.* Highly Efficient Ultra-Deep Blue Organic Light-Emitting Diodes with a Wet- and Dry-Process Feasible Cyanofluorene Acetylene Based Emitter [J]. *J Mater Chem C*, 2015, **3**: 2182-2194.
- [15] Kim R, Lee S, Kim K H, *et al.* Extremely Deep Blue and Highly Efficient Non-Doped Organic Light Emitting Diodes Using an Asymmetric Anthracene Derivative with a Xylene Unit [J]. *Chem Commun*, 2013, **49**: 4664-4666.
- [16] Wu C L, Chang C H, Chang Y T, *et al.* High Efficiency Non-Dopant Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Anthracene-Based Fluorophores with Molecular Design of Charge Transport and Red-Shifted Emission Proof [J]. *J Mater Chem C*, 2014, **2**: 7188-7200.
- [17] Hu J Y, Pu Y J, Sarah F, *et al.* Bisanthracene-Based Donor-Acceptor-type Light-Emitting Dopants: Highly Efficient Deep-Blue Emission in Organic Light-Emitting Devices [J]. *Adv Funct Mater*, 2014, **24** (14): 2064-2071.
- [18] Yu Y, Wu Z X, Li Z F, *et al.* Highly Efficient Deep-Blue Organic Electroluminescent Devices (CIE_y ≈ 0.08) Doped with Fluorinated 9,9'-Bianthracene Derivatives (Fluorophores) [J]. *J Mater Chem C*, 2013, **1**: 8117-8127.
- [19] Cho I, Kim S H, Kim J H, *et al.* Highly Efficient and Stable Deep-Blue Emitting Anthracene-Derived Molecular Glass for Versatile Types of Non-Doped OLED Applications [J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**: 123-129.
- [20] Mu F Y, Zhuang S Q, Zhang W Z, *et al.* Efficient Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Triphenylimidazole Substituted Anthracene Derivatives [J]. *Organic Electronics*, 2015, **21**: 9-18.
- [21] Chou H H, Chen Y H, Hsu H P, *et al.* Synthesis of Diimidazolylstilbenes as *n*-Type Blue Fluorophores: Alternative Dopant Materials for Highly Efficient Electroluminescent Devices [J]. *Adv Mater*, 2012, **24** (43): 5867-5871.
- [22] Gao Z, Liu Y L, Wang Z M, *et al.* High-Efficiency Violet-Light-Emitting Materials Based on Phenanthro [9,10-d]imidazole [J]. *Chem Eur J*, 2013, **19**: 2602-2605.
- [23] Zhang S, Yao L, Peng Q M, *et al.* Achieving a Significantly Increased Efficiency in Nondoped Pure Blue Fluorescent OLED: A Quasi-Equivalent Hybridized Excited State [J]. *Adv Funct Mater*, 2015, **25** (11): 1755-1762.
- [24] Chou P Y, Chou H H, Chen Y H, *et al.* Efficient Delayed Fluorescence via Triplet-Triplet Annihilation for Deep-Blue Electroluminescence [J]. *Chem Commun*, 2014, **50**: 6869-6870.
- [25] Uoyama H, Goushi K, Shizu K, *et al.* Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes from Delayed Fluorescence [J]. *Nature*, 2012, **492**: 234-238.
- [26] Higuchi T, Nakanotani H, Adachi C. High-Efficiency White Organic Light-Emitting Diodes Based on a Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitter Combined with Green and Red Fluorescent Emitters [J]. *Adv Mater*, 2015, **27** (12): 2019-2023.
- [27] Huang S P, Zhang Q S, Shiata Y, *et al.* Computational Prediction for Singlet- and Triplet-Transition Energies of Charge-Transfer Compounds [J]. *J Chem Theory Comput*, 2013, **9**: 3872-3877.
- [28] Wu S H, Aonuma M, Zhang Q S, *et al.* High-Efficiency Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on a Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter [J]. *J Mater Chem C*, 2014, **2**: 421-424.
- [29] Kim M, Jeon S K, Hwang S H, *et al.* Stable Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes with Three Times Longer Lifetime than Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes [J]. *Adv Mater*, 2015, **27** (15): 2515-2520.
- [30] Sasabe H, Toyota N, Nakanishi H, *et al.* 3,3'-Bicarbazole-Based Host Materials for High-Efficiency Blue Phosphorescent OLEDs with Extremely Low Driving Voltage [J]. *Adv Mater*, 2012, **24** (24): 3212-3217.
- [31] Seino Y, Sasabe H, Pu Y J, *et al.* High-Performance Blue Phosphorescent OLEDs Using Energy Transfer from Exciplex [J]. *Adv Mater*, 2014, **26** (10): 1612-1616.
- [32] Shin H, Lee S, Kim K H, *et al.* Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using an Exciplex Forming Co-host with the External Quantum Efficiency of Theoretical Limit [J]. *Adv Mater*, 2014, **26** (27): 4730-4734.
- [33] Lee J H, Cheng S H, Yoo S Y, *et al.* An Exciplex Forming Host for Highly Efficient Blue Organic Light Emitting Diodes with Low Driving Voltage [J]. *Adv Funct Mater*, 2015, **25** (3): 361-366.
- [34] Bin J K, Cho N S, Hong J I, *et al.* New Host Material for High-Performance Blue Phosphorescent Organic Electroluminescent Devices [J]. *Adv Mater*, 2012, **24** (19): 2911-2915.

- [35] Park M S, Choi D H, Lee B S, *et al.* Fused Indole Derivatives as High Triplet Energy Hole Transport Materials for Deep Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**:3099-3104.
- [36] Ye H, Chen D C, Liu M, *et al.* Pyridine-Containing Electron-Transport Materials for Highly Efficient Blue Phosphorescent OLEDs with Ultralow Operating Voltage and Reduced Efficiency Roll-Off[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, **24**(21):3268-3275.
- [37] Lee D R, Lee C W, Lee J Y. High Triplet Energy Host Materials for Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Derived from Carbazole Modified Orthophenylene[J]. *J Mater Chem C*, 2014, **2**:7256-7263.
- [38] Wang X D, Wang S M, Ma Z H, *et al.* Solution-Processible 2, 2'-Dimethyl-biphenyl Cored Carbazole Dendrimers as Universal Hosts for Efficient Blue, Green, and Red Phosphorescent OLEDs[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, **24**(22):3413-3421.
- [39] Fukagawa H, Yokoyama N, Irisa S, *et al.* Pyridoindole Derivative as Electron Transporting Host Material for Efficient Deep-Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Adv Mater*, 2010, **22**(42):4775-4778.
- [40] Shih C H, Rajamalli P, Wu C A, *et al.* A High Triplet Energy, High Thermal Stability Oxadiazole Derivative as the Electron Transporter for Highly Efficient Red, Green and Blue Phosphorescent OLEDs[J]. *J Mater Chem C*, 2015, **3**:1491-1496.
- [41] Su S J, Cai C H, Tankmatsu J, *et al.* A Host Material With a Small Singlet-Triplet Exchange Energy for Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes:Gust, Host, and Exciplex Emission[J]. *Org Electron*, 2012, **13**:1937-1947.
- [42] Gong S L, Chang Y L, Wu K L, *et al.* High-Power-Efficiency Blue Electrophosphorescence Enabled by the Synergistic Combination of Phosphine-Oxide-Based Host and Electron-Transporting Materials[J]. *Chem Mater*, 2014, **26**:1463-1470.
- [43] Kim M, Lee J Y. Engineering the Substitution Position of Diphenylphosphine Oxide at Carbazole for Thermal Stability and High External Quantum Efficiency Above 30% in Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes [J]. *Adv Funct Mater*, 2014, **24**(26):4164-4169.
- [44] Ding L, Dong S C, Jiang Z Q, *et al.* Orthogonal Molecular Structure for Better Host Material in Blue Phosphorescence and Larger OLED White Lighting Panel[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, **25**(4):645-650.
- [45] Jeon S O, Yook K S, Joo C W, *et al.* High-Efficiency Deep-Blue-Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using a Phosphine Oxide and a Phosphine Sulfide High-Triplet-Energy Host Material with Bipolar Charge-Transport Properties[J]. *Adv Mater*, 2010, **22**(16):1872-1876.
- [46] Liu H, Bai Q, Yao L, *et al.* Solution-Processable Hosts Constructed by Carbazole/PO Substituted Tetraphenylsilanes for Efficient Blue Electrophosphorescent Devices[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, **24**(37):5881-5888.
- [47] Lee C W, Lee J Y. Above 30% External Quantum Efficiency in Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using Pyrido[2,3-b]indole Derivatives as Host Materials[J]. *Adv Mater*, 2013, **25**(38):5450-5454.
- [48] Yang X L, Xu X B, Zhou G J. Recent Advances of the Emitters for High Performance Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes[J]. *J Mater Chem C*, 2015, **3**:913-944.
- [49] Jeon S O, Jang S E, Son H S, *et al.* External Quantum Efficiency Above 20% in Deep Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Adv Mater*, 2011, **23**(12):1436-1441.
- [50] Kim J B, Han S H, Yang K, *et al.* Highly Efficient Deep-Blue Phosphorescence from Heptafluoropropyl-Substituted Iridium Complexes[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**:58-61.
- [51] Jiang W, Yang W, Ban X X, *et al.* Synthesis of New Bipolar Materials Based on Diphenylphosphine Oxide and Triphenylamine Units: Efficient Host for Deep-Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Tetrahedron Lett*, 2012, **68**:9672-9678.
- [52] Wee K R, Cho Y J, Jeong S, *et al.* Carborane-Based Optoelectronically Active Organic Molecules: Wide Band Gap Host Materials for Blue Phosphorescence[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**:17982-17990.
- [53] Kang Y J, Chang Y L, Lu J S, *et al.* Highly Efficient Blue Phosphorescent and Electroluminescent Ir(III) Comlounds[J]. *J Mater Chem C*, 2013, **1**:441-450.
- [54] Lee S, Kim S O, Shin H, *et al.* Deep-Blue Phosphorescence from Perfluoro Carbonyl-Substituted Iridium Complexes[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135**:14321-14328.
- [55] Kim C Y, Ha D G, Kang H H, *et al.* Synthesis and Characterization of New Blue Light Emitting Iridium Complexes Containing a Trimethylsilyl Group[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**:22721-22726.
- [56] Jou J H, Kumar S, Agrawal A, *et al.* Approaches for Fabricating High Efficiency Organic Light Emitting Diodes[J]. *J Mater Chem C*, 2015, **3**:2974-3002.
- [57] Dobbs K D, Feldman J, Marshall W J, *et al.* Phosphorescent Iridium(III) Complexes of Cyclometalated 5-Aryl-1H-1,2,4-Triazole Ligands:Structural, Computational, Spectroscopic, and Device Studies[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**:27763-27771.
- [58] Holmes R J, Forrest S R, Sajoto T, *et al.* Saturated Deep Blue Organic Electrophorescence Using a Fluorine-Free Emitter [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **87**:243-507.

- [59] Lee J, Oh H, Kim J, *et al.* Fluorine-Free Blue Phosphorescent Emitters for Efficient Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes[J]. *J Mater Chem C*, 2014, **2**:6040-6047.
- [60] Unger Y, Meyer D, Molt O, *et al.* Green-Blue Emitters: NHC-Based Cyclometalated [Pt(C[∗]C*)(acac)] Complexes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**:10214-10216.
- [61] Hang X C, Fleetham T, Turner E, *et al.* Highly Efficient Blue-Emitting Cyclometalated Platinum (II) Complexes by Judicious Molecular Design[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, **52**:6753-6756.
- [62] Sasabe H, Takamatsu J I, Motoyama T, *et al.* High-Efficiency Blue and White Organic Light-Emitting Devices Incorporating a Blue Iridium Carbene Complex[J]. *Adv Mater*, 2010, **22**(44):5003-5007.
- [63] Jeon S O, Jang S E, Son H S, *et al.* External Quantum Efficiency Above 20% in Deep Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Adv Mater*, 2011, **23**(12):1436-1441.
- [64] Li G, Fieetham T, Li J. Efficient and Stable White Organic Light-Emitting Diodes Employing a Single Emitter[J]. *Adv Mater*, 2014, **26**(18):2931-2936.
- [65] Li K, Cheng G, Ma C S, *et al.* Light-Emitting Platinum (II) Complexes Supported by Tetradentate Dianionic Bis(N-Heterocyclic Carbene) Ligands: towards Robust Blue Electrophosphors[J]. *Chem Sci*, 2013, **4**:2630-2644.
- [66] Steven C F, Chow P K, Glenna S M T, *et al.* Robust Phosphorescent Platinum(II) Complexes Containing Tetradentate O[∗]N[∗]C[∗]N Ligands: Excimeric Excited State and Application in Organic White-Light-Emitting Diodes[J]. *Chem Eur J*, 2013, **19**:69-73.
- [67] Lin C H, Hsu C W, Liao J L, *et al.* Phosphorescent OLEDs Assembled Using Os(II) Phosphors and a Bipolar Host Material Consisting of Both Carbazole and Dibenzophosphole Oxide[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**:10684-10694.
- [68] Wu F S, Li J, Tong H B, *et al.* Phosphorescent Cu(I) Complexes Based on Bis(pyrazol-1-yl-methyl)-Pyridine Derivatives for Organic Light-Emitting Diodes[J]. *J Mater Chem C*, 2015, **3**:138-146.
- [69] Hashimoto M, Igawa S, Yashima M, *et al.* Highly Efficient Green Organic Light-Emitting Diodes Containing Luminescent Three-Coordinate Copper(I) Complexes[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**:10348-10351.
- [70] Hu G, Guo L, Wei S, *et al.* An Oxadiazole-Functionalized Ligand and Its Yellow-Emitting Re (I) Complex for Organoelectronic Application[J]. *Opt Mater*, 2012, **34**:1303-1309.
- [71] Mizoguchi S K, Santos G, Andrade A M, *et al.* Luminous Efficiency Enhancement of PVK Based OLEDs with Fac-[ClRe(CO)₃(bpy)] [J]. *Synth Met*, 2011, **161**:1972-1975.
- [72] Ko Y W, Chung C H, Lee J H, *et al.* Efficient White Organic Light Emission by Single Emitting Layer[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **426**(1/2):246-249.
- [73] Deshpande R S, Bulovic V, Forrest S R. White-Light-Emitting Organic Electroluminescent Devices Based on Interlayer Sequential Energy Transfer[J]. *Appl Phys Lett*, 1999, **75**(7):888-890.
- [74] Parthasarathy G, Burrows P E, Khalfin V, *et al.* A Metal-Free Cathode for Organic Semiconductor Devices[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, **72**(17):2138-2140.
- [75] Duggal A R, Shiang J, Heller C M. Organic Light-Emitting Devices for Illumination Quality White Light[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**(19):3470-3472.
- [76] Kido J, Hongawa K, Okuyama K, *et al.* White Light-Emitting Organic Electroluminescent Devices Using the Poly(Nvinylcarbazole) Emitter Layer doped with Three Fluorescent Dyes[J]. *Appl Phys Lett*, 1994, **64**(7):815-817.
- [77] Sasabe H, Takamatsu J, Motoyama T, *et al.* High-Efficiency Blue and White Organic Light-Emitting Devices Incorporating a Blue Iridium Carbene Complex[J]. *Adv Mater*, 2010, **22**(44):5003-5007.
- [78] Li Y, Li F, Zhang J H, *et al.* Improved Light Extraction Efficiency of White Organic Light-Emitting Devices by Biomimetic Antireflective Surfaces[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, **96**(15):153305-153307.
- [79] Lee S, Shin H, Kim J. High-Efficiency Orange and Tandem White Organic Light-Emitting Diodes Using Phosphorescent Dyes with Horizontally Oriented Emitting Dipoles[J]. *Adv Mater*, 2014, **26**(33):5864-5868.
- [80] Tyagi P, Kumar A, Giri L I, *et al.* Conductive Cooling in White Organic Light Emitting Diode for Enhanced Efficiency and Life Time[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, **106**:013301-1.
- [81] Sun N, Wang Q, Chen Y H, *et al.* High-Performance Hybrid White Organic Light-Emitting Devices without Interlayer Between Fluorescent and Phosphorescent Emissive Regions[J]. *Adv Mater*, 2014, **26**(10):1617-1621.
- [82] Sun N, Wang Q, Zhao Y B, *et al.* A Hybrid White Organic Light-Emitting Diode with above 20% External Quantum Efficiency and Extremely Low Efficiency Roll-Off[J]. *J Mater Chem C*, 2014, **2**:7494-7504.
- [83] Liu X J, Wang S M, Yao B, *et al.* New Deep-Red Heteroleptic Iridium Complex with 3-Hexylthiophene for Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes Emitting Saturated Red and High CRI White Colors[J]. *Org Electron*, 2015, **21**:1-8.

Research Progress of Investigation on Organic Blue-Light-Emitting Materials and Diodes

CUI Rongzhen^a, TANG Yanru^b, MA Yuqin^a, YANG Xiuyun^a, GENG Lihua^{a*}, LI Yunhui^{a*}

(^aSchool of Chemical and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;

^bCollege of Chemistry, Changchun Normal University, Changchun 130022, China)

Abstract Organic light-emitting diodes (OLEDs) have attracted great interest because of their potential applications in full-color flat-panel displays and solid-state lighting. Compared with great progress of organic red- and green-light-emitting materials and diodes, few blue-light-emitting materials and diodes with high performances have been reported. It is really difficult to realize organic deep-blue device with low operating voltage, high luminescent efficiency and good stability because of the relatively wider energy gap of blue-light-emitting materials. In general, white organic light-emitting diodes (WOLEDs) can be obtained by incorporating either three primary colors (red, green and blue) or two complementary colors (blue and yellow or orange). No matter which method, organic blue-light-emitting materials are necessary. In addition, blue light can generate other low-energy emission, such as green and red, by utilizing a color-change medium. So the realization of organic blue-emitting materials with high performances is critical for the development and application of OLEDs. In this paper, we clarified the recent progress of investigations on organic blue fluorescent materials and phosphorescent materials. The application of organic blue light-emitting materials in the blue and white organic light-emitting diodes was also introduced. Based on the present work, the investigation and application of organic blue light-emitting materials were finally prospected.

Keywords organic electroluminescence; blue-emitting materials; fluorescent and phosphorescent materials; high luminescent efficiency; good stability

Received 2015-04-13; Revised 2015-05-14; Accepted 2015-06-02

Supported by the Development and Reform Commission Project of Jilin Province (No. 2014Y115), Science and Technology Bureau Project of Changchun City (No. 2013056)

Corresponding author: LI Yunhui, professor; Tel: 0431-85582361; Fax: 0431-86804621; E-mail: zjw1095@sina.com; Research interests: photoelectric functional materials

Co-corresponding author: GENG Lihua, associate professor; Tel: 0431-85582361; Fax: 0431-86804621; E-mail: glhchangchun@163.com; Research interests: photoelectric functional materials