

有机小分子热激活延迟荧光材料与器件研究进展

鲍华山 王二静* 宋成杰 王世敏

(湖北大学材料科学与工程学院有机化工新材料湖北省协同创新中心功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室, 武汉 430062)

摘 要 热激活延迟荧光(TADF)材料充分利用了材料的三重态能量,被称为第三代有机电致发光材料,从而受到了广泛的关注。综述了有机小分子 TADF 材料及器件的研究进展。

关键词 热激活延迟荧光,有机电致发光器件,有机小分子

Research progress of thermally activated delayed fluorescence emitter and device based on small organic molecule

Bao Huashan Wang Erjing Song Chengjie Wang Shimin

(School of Materials Science and Engineering, Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials, Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials of Ministry of Education, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract Thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters, making full use of triplet-state energy, are regarded as the third-generation organic electroluminescent materials and have gained wide research interests. The progress of organic small molecule as thermally activated delayed fluorescent emitters and devices were reviewed.

Key words thermally activated delayed fluorescence, organic light-emitting diode, small organic molecule

自 1987 年以来,有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diode, OLED)器件在实际应用上取得了突飞猛进地发展^[1]。从照明所用的光源到我们日常生活中的手机、数码相机,尤其在电视显示技术领域,大尺寸、透明性和可弯曲的 OLED 屏幕吸引了无数顾客的目光,巨大的市场需求使得 OLED 成为平板信息显示领域和科学研究产品开发方面的研究热点之一^[2]。

在 OLED 发展初期,基于传统荧光材料的第一代 OLED 器件在理论上最多只能利用占总效能 25% 的单重态激子进行发光,剩余 75% 的三重态激子因跃迁禁阻而只能通过非辐射跃迁失活,由于光取出效率的影响,第一代 OLED 器件的发光效率普遍偏低。1998 年, Baldo 等^[3]观察到过渡金属钷及铂配合物在室温下的电致磷光现象,通过利用重原子效应增强贵金属与其配体间的自旋轨道耦合,使得单重态激子和三重态激子的完全利用成为可能,

这被誉为是 OLED 器件发展史上第二次划时代的突破。但是,常用的过渡金属钷及铂配合物的制备成本太高,金属储量有限,而且随着电流密度的增加,发光效率会大幅度下降,成为制约第二代 OLED 器件发展的瓶颈^[4]。鉴于传统的荧光和磷光材料在实际应用中都存在不足的状况,也为了避免使用贵金属,近年来国内外学者们致力于研究和开发新的有机发光材料,如借助三重态-三重态湮灭途径提高三重态利用效率(TTA)^[5]、通过卡莎规则调节自旋轨道耦合^[6]及局域电荷转移杂化激发态(HLCT)^[7-8]等。2012 年,日本九州大学 Adachi 课题组^[9]报道了一种高效率的热激活延迟荧光(TADF)材料,这种材料同时结合了荧光材料和磷光材料的优点,能够充分利用电激发下形成的单重态激子和三重态激子,其理论发光效率可达到 100%,被称为第三代有机发光材料,在 OLED 领域有巨大的应用前景。自此 TADF 材料开始得到广

基金项目:湖北省教育厅青年人才项目(Q2016005)

作者简介:鲍华山(1993-),男,硕士,主要研究方向为热激活延迟荧光材料。

联系人:王二静(1979-),女,副教授,主要从事有机光电功能材料的研究。

泛关注并成为 OLED 领域的研究热点。

1 有机小分子 TADF 材料

根据化合物的分子结构分类, TADF 材料主要分为小分子有机化合物和高分子聚合物两大类, 而小分子有机化合物又包括有机小分子化合物和金属配合物^[10], 其中有机小分子具有种类广、易提纯、成本低、化学修饰性强、发光颜色可调和发光效率高优点, 在用于制备高效 OLED 器件上具有很大的优势。

1.1 TADF 基本原理

有机电致发光是将电能转化为光能的能量转换过程。在外加电场作用下, 电子和空穴分别从电极注入, 经过传输在发光层中相遇, 发生复合产生激子, 激子在电场的作用下迁移, 将能量传递给发光层中的发光材料, 发光材料中的电子吸收能量后, 从基态跃迁到激发态, 由于激发态不稳定, 电子将从激发态再次跃迁回基态, 同时释放出能量, 产生发光。发光材料的电子在激发态时可以形成单重态和三重态两种激发态, 根据自旋统计理论, 单重态激子和三重态激子的比例为 1:3, TADF 过程就是利用热激发将 75% 的三重态激子通过反系间窜越(RISC)转化为单重态激子, 从而在理论上达到荧光内量子效率 100% 的目的。根据洪特规则, 三重态能级比单重态能级低, 当三重态能级与单重态能级靠得很近时, 通过热激发分子热运动, 激子可以很容易地从三重态跃迁到单重态, 再从单重态回到基态, 从而得到高效的荧光发射。单重态的寿命在 10^{-8} s, 而三重态的寿命一般在 10^{-3} s, 三重态的寿命较单重态长得多。由于在三重态激子跃迁到单重态激子过程中存在 1 个 RISC 过程, 这就使得其荧光辐射寿命远大于平常的荧光辐射寿命, 因此被称作延迟荧光(DF)。

1.2 有机小分子 TADF 材料设计原则

有机小分子 TADF 材料的分子设计通常需要满足以下要求^[11-13]: (1) 具有适当的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)重叠。较小的 HOMO 和 LUMO 重叠可以减小 ΔE_{ST} , 提高 RISC 效率, 但是根据 Franck-Condon 原理, 较小的 HOMO 和 LUMO 重叠可能会使辐射跃迁速率降低, 适当的 HOMO 和 LUMO 重叠需要满足同时提高 RISC 效率和辐射跃迁速率两方面的需求。(2) 三重态和单重态之间需要有较小的 ΔE_{ST} 。一般地, ΔE_{ST} 越小, RISC 过程越容易, 效率也就越高。(3) 具有高发光性的单重态和稳定的三重态。高发

光性的单重态可以保证发光效率, 稳定的三重态可以减少三重态激子直接跃迁基态的概率, 从而充分利用单重态发光。(4) 给体和受体之间存在大的空间位阻和扭曲结构, 从而能够较好地分离 HOMO 和 LUMO, 获得较小的 ΔE_{ST} 。(5) 分子的结构与形貌要稳定, 好的成膜性是制备高品质发光器件的关键。(6) 对热、光和电的耐受性好, 这将影响基于此 TADF 材料的器件在工作过程中的稳定性。

1.3 有机小分子 TADF 材料

大部分有机小分子 TADF 材料主要由富电子的给体部分和缺电子的受体部分这两部分结构单元组成, HOMO 和 LUMO 分别主要位于给体部分和受体部分^[14-17]。

通过构造具有良好的平面性和刚性的分子结构, 能够在给体和受体之间形成很好的空间扭曲构象, 可以在不使用重金属的情况下实现 HOMO 和 LUMO 轨道的有效分离, 得到小的 ΔE_{ST} 和较大的 RISC 效率。Data 等^[18]报道了一系列 U 型结构的新型高效 TADF 材料, 它们以具有平面结构的二苯并吩嗪作为核心受体部分, 连接同样具有平面结构的给体部分, 得到了很好的空间扭曲构象, 该类材料都具有很小的 ΔE_{ST} ($0.02 \sim 0.2$ eV) 和明显的 TADF 性质。

Shiu 等^[19]报道了一类以硼原子为核心的新型 TADF 材料。这类材料的给体部分和受体部分分别与硼原子相连接, 形成刚性的扭曲结构, 此外硼原子具有强的吸电子效应, 有效减小了 HOMO 与 LUMO 之间的重叠, 为最小化 ΔE_{ST} 创造了条件。这类以硼原子为核心的新型给体-受体型 TADF 材料拓展了有机小分子 TADF 材料的研究范围。

在保持受体部分结构不变的情况下, 通过改变给体部分的结构来影响分子 HOMO 的分布, 可以实现对 ΔE_{ST} 的调控。Rajamalli 等^[20]报道了一系列以结构单元 4-苯甲酰吡啶为受体部分的新型 TADF 材料, 表明在 LUMO 分布不变的情况下, HOMO 分布越分散, ΔE_{ST} 越小, RISC 效率越高, TADF 效果越明显。这种利用给体部分分散 HOMO 的方法为优化有机小分子 TADF 材料提供了思路。

2 有机小分子 TADF 器件

自从 2012 年日本九州大学的 Adachi 课题组报道了具有 TADF 效应的 OLED 技术以来, TADF 器件的外量子效率不断提高, 越来越多的性能优异

的TADF器件被报道了出来,针对TADF器件的研究主要集中在主客体材料的选择和器件制作工艺上^[21-22],其中主客体材料的选择对于提高器件的发光效率尤为重要。此外,基于TADF材料的白光OLED近年来也有所报道。

2.1 性能优异的TADF器件

外量子效率是衡量一个OLED器件的重要参数。Lin等^[23]报道了一种以10-(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)-10H-螺[吡啶-9,9'-茚](SpiroAC-TRZ)为发光层的OLED器件,内量子效率接近100%,外量子效率达到了36.7%,明显高于大多数TADF器件的最大外量子效率。Obolda等^[24]研究了一种基于4-N-[4-(9-苯基咪唑)]-3,5-二(4-二苯胺基)苯基-4H-1,2,4-三氮唑(TPA-TAZ)的OLED器件,发光色坐标为(0.158, 0.043),最大的外量子效率达到了6.8%,在非掺杂的深蓝TADF材料中的属于较高值,研究结果表明通过单电子转移机制实现的三重态-极子相互作用引起的 $T_1 \rightarrow S_1$ 转换是引起延迟荧光的主要原因,这在TADF机理的研究上是一个重大突破。

在OLED器件的制作工艺方面,Yong等^[25]报道了一种蒸镀和溶液工艺均适合的蓝色TADF材料2,3,4,5,6-五(9-咪唑基)苊腈(5CzCN)。使用5CzCN通过真空蒸镀制得的蓝色OLED器件具有19.7%的最大外量子效率,利用溶液法制备的器件也达到了18.7%的最大外量子效率,是以往蓝色荧光材料的3倍以上。这种同时适用于蒸镀和溶液工序的新型TADF材料,同时解决了蓝色荧光材料的低效率问题和蓝色磷光材料的短寿命问题,应用前景非常广阔。

2.2 主客体材料优化TADF器件

为了进一步提高TADF器件的发光效率,可以将有机染料以最低浓度的方式掺杂在具有某种载流子性质的主体材料中,根据能量传递原理,客体分子可由激发能量的传递而发光,这可以有效解决大多数有机染料在固态时由于浓度增加而引起的发光淬灭问题,从而提高器件的发光效率^[26-27]。

2,4,5,6-四(9-咪唑基)-间苯二腈(4CzIPN)是Bo课题^[28]首先报道的一种高效绿光TADF材料,具有很小的 ΔE_{ST} , $T_1 \rightarrow S_1$ 反系间窜越效率很高。Gaj等^[29]使用由苯砜和咪唑合成的双极主体材料3,5-二(9-咪唑基)-1-苯基磺酰苯(mCPSOB)掺杂4CzIPN作为发光层,制备了外量子效率高

达26.5%,低效率滚降和量子淬灭的高性能OLED器件,可媲美于已报道的最高效率的磷光OLED器件,这种高性能得益于主体材料和客体材料之间高效的能量转移。

Li等^[30]报道了一种新型的螺环芳香磷氧化合物主体材料4-二苯基磷酰基(螺芴-9,9'-氧杂蒽)(SFXSPO),这种螺环能够提供高度的结构扭曲,形成大空间位阻,阻碍有机染料分子之间的相互作用,从而有效抑制发光淬灭效应和提高器件的发光效率。以SFXSPO为主体材料制备了一系列橙光、黄光、黄绿光、绿光、蓝光和白光OLED器件,它们的最大外量子效率分别达到13.9%、22.5%、19.6%、19.7%、17.9%和19.0%,掺杂效果非常明显。

2.3 白光TADF器件

白光能够实现大范围且均匀完整的照明效果,较单色光有着一定的优势,根据色度学原理,混合两互补色光或三基色光,通过调节各色光的强度,就可以得到白光。近年来基于TADF材料的白光OLED也有所报道^[31]。

传统荧光材料的寿命好,但是效率低,在TADF材料之前,只有磷光材料可以实现较高的内量子效率,荧光/磷光混合发光是实现OLED照明应用的最佳途径,然而TADF材料具有理论内量子效率可以达到百分之百的优势,开发基于TADF材料的全荧光型白光OLED前景广阔。2014年,Nishide等^[32]首次将红光、绿光和蓝光TADF材料结合在一起制备出了高效全荧光型白光OLED器件,为全荧光型白光OLED器件的研究奠定了基础。

2015年中国科学院长春光机所李文连课题组^[33]报道了以蓝光材料双[4-(9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶)苯基]硫砜(DMAC-DPS)为主体材料,红荧烯为客体材料,以0.6%(wt,质量分数)进行掺杂,制备出了具有15.9lm/W的功率效率和7.48%的外量子效率的高显色稳定性的单发光层白光OLED器件,当电压从5V增加到8V时,CIE坐标仅从(0.359,0.439)变为(0.358,0.430),显示出了稳定的EL光谱,他们认为合成更加高效的蓝光TADF材料和设计结构更加优化的OLED对开发白光OLED大有益处。

3 结语

OLED行业的发展大势已定,OLED面板市场届时将迎来真正爆发,潜力巨大。为了跟上市场需求,小分子TADF材料在走向OLED大规模实际应用上还存在一些亟待解决的问题:(1)给体-受体型

TADF 材料是最为广泛的一类有机小分子 TADF 材料,但受给体和受体类型的限制,创新空间不足,因此需要寻求新型有机小分子 TADF 材料设计理论,不断开拓出新型结构的有机小分子 TADF 材料,以获得更广的选择性和应用;(2)小分子 TADF 材料在 OLED 走向大规模实际应用的过程中必然有产量上的需求,然而 TADF 材料主要由实验室少量合成,不能满足市场规模化的需求,开发大量生产有机小分子 TADF 材料的方法具有现实意义。

参考文献

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. Appl Phys Lett, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] Volz D. Review of organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence emitters for energy-efficient sustainable light sources and displays [J]. J Photon Energy, 2016, 6(2): 1-13.
- [3] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. Nature, 1998, 395(6698): 151-154.
- [4] Zhang Q, Li J, Shizu K, et al. Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes [J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(36): 14706-14709.
- [5] Partee J, Frankevich E L, Uhlhorn B, et al. Delayed fluorescence and triplet-triplet annihilation in π -conjugated polymers [J]. Phys Rev Lett, 1999, 82(18): 3673-3676.
- [6] Debangshu C, Eva S, Annemarie M, et al. Metal-free OLED triplet emitters by side-stepping kasha's rule [J]. Angew Chem Int Ed, 2013, 52(50): 13449-13452.
- [7] Li W, Liu D, Shen F, et al. A twisting donor-acceptor molecule with an intercrossed excited state for highly efficient, deep-blue electroluminescence [J]. Adv Funct Mater, 2012, 22(13): 2797-2803.
- [8] Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. Nature, 2012, 492(7428): 234-238.
- [9] Adachi C. Third-generation organic electroluminescence materials [J]. Jpn J Appl Phys, 2014, 53(6): 2220-2227.
- [10] 亓树建, 史科慧, 刘乾才. 机电致发光材料的新进展 [J]. 化工新型材料, 2007, 35(4): 13-15.
- [11] Gao Y, Su T, Wu Y, et al. Triptycenes as thermally activated delayed fluorescence materials: effect of π -conjugation length and donors [J]. Chem Phys Lett, 2016, 666: 7-12.
- [12] Noda H, Kabe R, Adachi C. Blue thermally activated delayed fluorescence molecule having acridane and cyanobenzene units [J]. Chem Lett, 2016, 45(12): 1463-1466.
- [13] Cai X, Gao B, Li X L, et al. Singlet-triplet splitting energy management via acceptor substitution: complanation molecular design for deep-blue thermally activated delayed fluorescence emitters and organic light-emitting diodes application [J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(44): 8042-8052.
- [14] Kim H M, Choi J M, Lee J Y. Blue thermally activated delayed fluorescent emitters having a bicarbazole donor moiety [J]. RSC Adv, 2016, 6(68): 64133-64139.
- [15] He X, Shan T, Tang X, et al. Highly efficient organic light emitting diodes based on a D-A-D type dibenzothiophene derivative exhibiting thermally activated delayed fluorescence with small ΔE_{ST} [J]. J Mater Chem C, 2016, 43(3): 10205-10208.
- [16] Kim J H, Eum M, Kim T H, et al. A novel pyrrolocarbazole donor for stable and highly efficient thermally activated delayed fluorescent emitters [J]. Dyes Pigments, 2017, 136: 529-534.
- [17] Tao Y, Yuan K, Chen T, et al. Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organoelectronics [J]. Adv Mater, 2014, 26(47): 7930-7930.
- [18] Data P, Pander P, Okazaki M, et al. Dibenzo phenazine-cored donor-acceptor-donor compounds as green-to-red/NIR thermally activated delayed fluorescence organic light emitters [J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55(19): 5833-5838.
- [19] Shiu Y J, Cheng Y C, Tsai W L, et al. Pyridyl pyrrolide boron complexes; the facile generation of thermally activated delayed fluorescence and preparation of organic light-emitting diodes [J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 32(9): 1118-1119.
- [20] Rajamalli P, Senthilkumar N, Gandeepan P, et al. A method for reducing the singlet-triplet energy gaps of TADF materials for improving the blue OLED efficiency [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 40(8): 27026-27034.
- [21] Tanaka Y, Takahashi T, Nishide J, et al. Application of wide-energy-gap material 3,4-di (9H-carbazol-9-yl) benzonitrile in organic light-emitting diodes [J]. Thin Solid Films, 2016, 619: 120-124.
- [22] Lee G H, Kwon D Y, Kim Y S. Study of cyanobenzene derivatives for thermally activated delayed fluorescence emitters [J]. J Nanosci Nanotechnol, 2016, 16(11): 11453-11456.
- [23] Lin T A, Chatterjee T, Tsai W L, et al. Sky-blue organic light emitting diode with 37% external quantum efficiency using thermally activated delayed fluorescence from spiroacridine-triazine hybrid [J]. Adv Mater, 2016, 28(32): 6976-6983.
- [24] Obolda A, Peng Q, He C, et al. Triplet-polaron-interaction-induced upconversion from triplet to singlet: a possible way to obtain highly efficient OLEDs [J]. Adv Mater, 2016, 28(23): 4740-4746.
- [25] Yong J C, Sang K J, Lee J Y. Molecular engineering of high efficiency and long lifetime blue thermally activated delayed fluorescent emitters for vacuum and solution processed organic light-emitting diodes [J]. Adv Optical Mater, 2016, 4(5): 688-693.
- [26] Wang Y K, Sun Q, Wu S F, et al. Thermally activated delayed fluorescence material as host with novel spiro-based skeleton for high power efficiency and low roll-off blue and white phosphorescent devices [J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(43): 7929-7936.