

有机电致发光中的蓝光材料研究进展

柳滢春¹ 郭建维^{2*} 罗 涛² 王伟彬²

(1.中山火炬职业技术学院生物医药系,中山 528436;2.广东工业大学轻工化工学院,广州 510006)

摘 要 发光材料是 OLED 器件中必不可少的材料,其中蓝光材料最为重要,因此受到了研究人员的广泛关注。介绍了有机小分子蓝光材料的研究和应用情况,综述了聚对苯(PPPs)、聚对苯撑乙烯(PPVs)、聚噻吩(PTs)和聚芴(PFs)等有机高分子蓝光材料的研究情况,并重点详细阐述了近年来国内外研究人员对不同类型的咔唑类高分子蓝光材料的研究进展,对咔唑类蓝光材料的研究方向进行了展望,指出了共聚类咔唑类高分子蓝光材料是最有潜力的蓝光材料发展方向。

关键词 蓝光材料,有机小分子,聚合物,咔唑

Research progress on blue light material in organic electroluminescence

Liu Yingchun¹ Guo Jianwei² Luo Tao² Wang Weibin²

(1.Department of Biomedicine,Zhongshan Torch Polytechnic,Zhongshan 528436;

2.School of Chemical Engineering and Light Industry,Guangdong University of Technology,
Guangzhou 510006)

Abstract Luminescent materials are indispensable materials in OLED devices.Among them,blue light materials are the most important,so they have received extensive attention from researchers.The research and application of organic small molecule blue light materials were introduced.The research on the materials such as polyparaphenylene(PPPs),polyparaphenylene vinylene(PPVs),polythiophene(PTs) and polyfluorene(PFs) were reviewed.The focus was on the research progress of different types of carbazole polymer blue light materials by researchers at home and abroad in recent years.The research direction of carbazole blue light materials was prospected.It was pointed out that the copolymerized carbazole polymer blue light materials were the most potential development direction of blue light materials.

Key words blue light material,organic small molecule,polymer,carbazole

众所周知,发光材料是 OLED 器件中必不可少的材料,因此寻求一种高效且具市场应用价值的发光材料一直是各国科学家努力的方向。一种发光材料是否优良,必须满足以下要求:较高的固体荧光量子效率,荧光光谱分布于 400~700nm 范围内;较高的热稳定性;良好的成膜性,不产生薄层针孔;良好的载流子传输特性。目前,人们已经合成出了大量高效的 OLED 有机发光材料,包括 8-羟基喹啉铝、聚芴衍生物和聚咔唑衍生物等^[1-2]。

OLED 显示器要实现全色显示,一般来说有 3 种技术。第一种:在白色发光层上,同时叠加红绿蓝 3 种颜色的滤光片。这是获得全色显示最简单而成熟的滤色片技术。第二种:采用红绿蓝 3 种电致发

光材料依次叠加。第三种:利用蓝色发光材料与颜色转换材料获得全色显示,即绿色和红色由蓝光通过激发光致发光材料获得。但无论采用哪一种技术,蓝光材料都是必不可少的。

OLED 电致发光材料经过几十年的发展,红光材料和绿光材料研究发展较快,已进入了市场商业化生产中。蓝光材料具有较大的能带空隙,相对于红绿光材料不易获得。目前常见的烯、炔、芴等共轭体由于自身共轭程度的有限,发光常位于蓝紫光区,必须与其他共轭单元相连才可红移至蓝光区域。然而存在稳定性、色纯度和量子效率等问题,蓝光材料的发展并不能满足平板显示器实用化的要求,因此,开发更实用性的蓝光材料具有重要意义。

基金项目:国家自然科学基金(21476051);广州市科技计划项目(201604010015)

作者简介:柳滢春(1979-),女,博士,副教授,主要从事功能材料的研究。

联系人:郭建维(1968-),男,教授,博士研究生导师,主要从事高分子材料的研究。

蒽类、芳胺类、茆类和咔唑类等蓝色 OLED 材料是目前人们较为常用的,其中前两类是小分子,而后者属于高分子材料。

笔者介绍了有机小分子蓝光材料,综述了聚对苯(PPPs)、聚对苯撑乙烯(PPVs)、聚噻吩(PTs)、聚茆(PFs)和聚咔唑(PCzs)等有机高分子蓝光材料的研究情况,并重点详细介绍了近年来国内外研究人员对不同类型的咔唑类高分子蓝光材料的研究进展,并对咔唑类蓝光材料的研究方向进行了展望。最后指出了共聚类咔唑类高分子蓝光材料是最有潜力的蓝光材料发展方向。

1 有机小分子蓝光材料

有机小分子蓝光材料主要包括激光染料、荧光染料等,可分为化合物和金属螯合物,它通常包含共轭杂环及各种生色团。小分子发光材料容易提纯,具有较高的固态荧光量子产率,发光颜色容易调节。目前,二唑衍生物^[3]、三芳胺衍生物(TPD)^[4]、蒽衍生物^[5]和8-羟基喹啉-金属螯合物^[6]等性能较好。小分子化合物调控波长是通过引入不饱和基团(如苯)和双键来调节;金属螯合物则是通过改变配位金属的类型和配位键的数目来达到这个目的。一般说来,离子键增多,发光波长移动到蓝色,金属原子原子序数减小,发光强度增加。

小分子有机电致发光器件具有制造成本高、稳定性差、寿命短等缺点,其应用范围和深度不如高分子聚合物广泛。

1.1 茆类小分子蓝光材料

茆分子具有较好的共平面特性,可以引入各种取代基进行修饰。在2-,7-,9-位均可引入功能基团改善分子的发光性能和热氧稳定性。Wu等^[7]合成了具有量子数和空穴传输性能的三联茆发光材料。该三联茆的侧链全部由甲基进行取代。制成的非晶态薄膜,荧光量子产率接近100%,可以得到5.3%的外量子产率。

1.2 咔唑类小分子蓝光材料

咔唑是非常具有开发潜力的蓝光材料,具体优点如下^[8]:(1)咔唑具有较高的能量,带隙值约为 $\Delta E_g = 3.2\text{eV}$,具有较强的紫外吸收和蓝光发射性能;(2)咔唑结构具有较多共轭双键,光学稳定性较好,刚性强度高且原料便宜易得;(3)咔唑有多个活性位点,易取代修饰调整其化学物理性质,也可顺利接入聚合物主链或支链;(4)咔唑可以在主链或支链上与其他基团共轭,较易形成电子空洞,能够提升

材料电导性和光电效率。

总之,因咔唑在分子结构上具有富电子的稠环芳香结构,易形成空穴,具有优异的空穴传输能力和导电能力,在 OLED 应用中咔唑是非常有潜力的。

Lian等^[9]设计并合成了星形蓝光小分子材料MTPC-Me和MTPC-Et。两种小分子材料的最大荧光发射波长为408nm,属于蓝紫光区。由于结构设计,激基复合物难以产生,具有较高的量子效率。

Ye等^[10]设计并报道了基于结合咔唑-砷基优势的蓝紫光发光材料Cz-S1和Cz-S2,两者的最大荧光发射波长分别为426和417nm,表现出深蓝色的光。砷基具有四面体构型的特征,不仅可以提高分子的电荷传输性能,还能提高分子刚性,构建扭曲状的空间构型。砷基引入咔唑后,打断了咔唑分子的共轭,但并未造成光谱的红移/蓝移。

2 有机高分子蓝光材料

PPPs、PPVs、PTs、PFs和PCzs是目前被研究和使用较多的有机高分子蓝光种类。

2.1 PPPs

PPPs具有带隙较宽、热稳定性和发光效率优良等特点;另外,由于PPPs的刚性棒状特点,使其对热、力和化学方面的性能都表现优异,遗憾的是,随着聚合度增大,它会逐渐变得不溶不熔,导致其不易形成薄膜,加工性非常差,这就缩小了其使用范围^[11]。然而实验结果发现,通过在其苯环中引入取代基,不仅可以保持本身刚性还能提高溶解性,从而实现改变聚合物性能的作用。

2.2 PPVs

PPVs是典型的有机高分子电致发光材料,具备高量子效率和强热稳定性的优点,目前的研究已经相当成熟^[12]。结构性能各异的PPV衍生物可以通过在苯环上改变取代基、乙烯基上取代或共聚方式获得。徐朝涛等^[13]合成了5种PPV聚合物,并用红外光谱、核磁共振、紫外-可见光谱及荧光光谱对所得聚合物进行了测试和表征,发现通过引入取代基可以有效改变发光波长范围,从而增大PPVs聚合物的使用范围。

2.3 PTs

PTs是芳香杂环有机电致发光材料最常用的材料之一^[14]。由于噻吩环富含电子,所以很容易进行电化学或化学氧化。它是一种高导电材料。通过对噻吩活性位点(3-或4-)的改性,可以控制聚合物的结构规整性,调节其光电性质。佟拉嘎等^[15]合成了

4 种聚噻吩衍生物,结果表明这些衍生物易溶于多种常用有机溶剂。通过测定其电致发光性能,得到发射峰分别为 670nm、560nm 和 640nm,这几个发射峰对应的发光颜色分别是红色、黄色和红橙色。另外,实验还表明聚合物的光电性能与主链电子结构有着十分密切的关系。

2.4 PFs

PFs 具有较高的薄膜态荧光量子产率($\varphi = 0.55$),而带隙能(EG)大于 2.90eV,具有很高的光热稳定性,在其 2-、7-或 9-位引入不同的取代基可以得到一系列衍生物^[16]。然而,芴的空穴迁移速率较电子速率快,导致电子与空穴传输的不匹配,从而影响器件的色度和稳定性。Lin 等^[17]合成了一种基于低聚芴的蓝色发光功能材料,并对其热、光、电化学和电致发光性能进行了研究,研究发现随着发光化合物分子量的增加,热键裂解的起始分解温度从 352℃ 提高到 394℃。绝对量子产率(PL)高于 87%。

3 咪唑类高分子蓝光材料

3.1 咪唑类高分子蓝光材料的分类

咪唑类聚合物根据结构与组成的不同,大致可分为三大类:

(1)咪唑均聚物,即咪唑单元位于主链上的均聚物。这种材料既可作为 OLED 发光层,又具有良好的空穴传输性能。

(2)咪唑共聚物,是其他蓝光基团与咪唑的共聚物。通过能量转移,可以方便地调控发光波长。

(3)咪唑侧链聚合物,即在该聚合物中咪唑单元位于侧链,通常属于非共轭结构,研究最多和最具潜力的莫过于空穴传输材料聚 9-乙基基咪唑(PVK)。

3.2 咪唑均聚物

咪唑自聚成 3,6-位聚合物可以应用在磷光和电化学方面,而且效果优良;当它自聚成 2,7-位的聚合物时,则更适合用于生产 OLED 器件。这主要是因为 2,7-咪唑在聚合时生成较长的共轭链,这就使它具备较长的共轭长度和好的给电子能力,从而对电子-空穴的注入和传递有着平衡的作用^[18]。但是 2,7-咪唑聚合物的报道文献远远不如 3,6-位多,这主要是因为 2,7-咪唑的合成很难。

Chen 等^[19]将采用三乙缩醚基取代 3,6-咪唑的 9 位得到了一种蓝色发光材料。该聚合物实现了能量的快速转移,具有较好的电流传输效率。聚合物的数均分子量约为 2500~3000,分子量分布较窄。

聚合物的外量子效率约为 0.20%。

Kijima^[20]在 2,7-咪唑的 N 原子上引入双烷基基,有效改善了聚合物的溶解性能。聚合反应后的数均分子量可达 29000。液相时,溶液态的荧光量子效率约为 0.80;薄膜态时,荧光量子产率约为 0.40,具有较好的发光性能。制成发光器件后,器件效率可达 0.57cd/A,为目前所报道的聚(2,7-咪唑)均聚物的最优值。

3.3 咪唑共聚物

由于咪唑带隙较宽,其主链通常可以引入共轭或非共轭基团进行共聚^[21-22],从而调整聚合物的光电性能。共聚类咪唑类高分子蓝光材料是最有潜力的蓝光材料发展方向。

Morin 等^[23]通过偶联反应制备了 3 种蓝光发光的 2,7-咪唑基共轭共聚物。通过引入高取代芳香族共聚单体,得到了完全可溶的高分子量共聚物。此外,这些非晶态高分子材料具有良好的热稳定性和氧化还原性能。所有这些特点使得这些新型共轭共聚物在单聚合物层蓝光发光二极管的发展中具有很高的应用前景。

Wen 等^[24]通过催化转移聚合法合成了分子量为 6148,分散度低至 1.18 的 3,6-位咪唑,以 2,7-二溴-9-(庚二胺-9-基)-9 氢-咪唑为单体,成功制备了分子量大于 10000,分散性低的 2,7-位聚咪唑。实验证明聚合的成功与单体溶解度和 N-取代基密切相关。

Li 等^[25]采用 Buchwald 和 Ullmann 偶联反应合成了 2 种 2,7-咪唑基低分子量衍生物(TPCA 和 HTC,见图 1)。对这两种物质的光学、电化学和热性能进行了表征,它们 HOMO 值分别为 -5.25 和 -5.29eV,表明它们具有良好的空穴输运性能。这两种化合物在固体状态下都发出深蓝色的光,峰值分别在 410 和 428nm。研究表明,TPCA 和 HTC 均适用于蓝光发光二极管的活性材料。

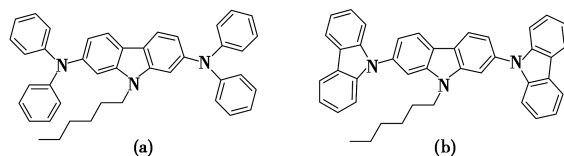


图 1 TPCA(a)和 HTC(b)分子结构图

Huang 等^[26]采用偶联反应合成了一系列不同苯并二咪唑含量的新型咪唑基共聚物,观察到激子俘获在窄带隙苯并二咪唑位上可进行有效的能量转移。共轭咪唑具有良好的电子空洞注入和传输性能。苯

并二唑单元的插入大大增强了电子注入。采用共轭聚咔唑作为宽带隙段,可以提供一种新的方式,使其具有良好的空穴传输能力和显色能力。

Kim 课题组^[27]通过四苯基硅烷与咔唑共聚反应,合成了许多一定链长的无规共聚物,分子量约在3000左右,薄膜发射波长约为420和350nm。其热稳定性优良。然而,硅烷苯基被烷基替代后,发射波的波长向红光移动。这是因为烷基使得分子平面结构破坏,同时也兼受烷基链长的影响。

3.4 咔唑侧链聚合物

相较于经典的侧链咔唑聚合物聚乙烯基咔唑PVK,Choi 课题组^[28]以9-[3-(三甲氧基硅基)丙基]-9-氢-咔唑为原料,通过直接水解和缩合反应成功合成了类似梯形结构的含咔唑聚倍半硅氧烷。由于刚性的硅氧烷结构,使其在溶液和薄膜中均表现出较高的光致发光和电致发光效率。因为咔唑规律地分布于聚合物侧链,从而有效避免分子内或分子间激基缔合物的形成,从而不会影响器件的色度和稳定性。溶液发射峰波长332和342nm,热分解温度 $>450^{\circ}\text{C}$,是较为理想的蓝光聚合物。

张文龙等^[29]以聚乙烯咔唑和偶氮盐为原料,十二烷基苯磺酸钠为相转移催化剂合成了聚乙烯侧基含偶氮对硝基苯。这种聚合物可用作光折变材料。实验结果表明偶合反应时间对聚合物的偶氮含量有很大影响。

Das 等^[30]研究了电子注入对以PVK为发射层的聚合物发光二极管(PLEDs)电荷输运、亮度和电致发光性能的影响。电子的电势影响电子流过器件的电流,从而影响PLEDs的工作电压和亮度。以PVK和聚丁二烯(PBD)掺杂的PVK作为发射层制备了单层和多层PLEDs。实验结果表明电子在阴极侧的电势对器件的电荷输运、亮度和电致发光特性起着至关重要的作用。

4 结语

(1)小分子有机电致发光器件具有制造成本高、稳定性差、寿命短等缺点,其应用范围和深度不如高分子聚合物广泛。

(2)PPPs、PPVs、PTs、PFs和PCzs是目前被研究和使用较多的有机高分子蓝光种类。而其中咔唑在分子结构上具有富电子的稠环芳香结构,易形成空穴,具有优异的空穴传输能力和导电能力,在OLED应用中咔唑是非常有潜力的,其中共聚类咔唑类高分子蓝光材料是最有潜力的蓝光材料

发展方向。

参考文献

- [1] 赖文勇,梅群波,宋娟,等.蓝光高分子电致发光材料研究进展[J].南京邮电大学学报(自然科学版),2008,28(2):88-94.
- [2] Zheng X U, Song D D, Zhao S L, et al. The developments and challenges in OLED, flexible and see-through display technologies, and organic luminescent materials[J]. Advanced Display, 2009, 20(6): 5-10.
- [3] Khanasa T, Prachumrak N, Rattanawan R, et al. Bis(carbazol-9-ylphenyl) aniline end-capped oligoarylenes as solution-processed nondoped emitters for full-emission color tuning organic light-emitting diodes[J]. Journal of Organic Chemistry, 2013, 78(13): 6702-6713.
- [4] Ye S H, Liu Y Q, Lu K, et al. An alternative approach to constructing solution processable multifunctional materials: their structure, properties, and application in high-performance organic light-emitting diodes[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(18): 3125-3135.
- [5] Park H, Lee J, Kang I, et al. Highly rigid and twisted anthracene derivatives: a strategy for deep blue OLED materials with theoretical limit efficiency[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(6): 2695-2700.
- [6] Bruno A, Del Mauro A D, Nenna G, et al. Electroluminescence and fluorescence emission of poly(*n*-vinylcarbazole) and poly(*n*-vinylcarbazole)-ir(ppy)₃-based organic light-emitting devices prepared with different solvents[J]. Journal of Photonics for Energy, 2013, 3(1): 033599.
- [7] Wu C C, Lin Y T, Wong K T, et al. Efficient organic blue-light-emitting devices with double confinement on terfluorenes with ambipolar carrier transport properties[J]. Advanced Materials, 2004, 16(1): 61-65.
- [8] Blouin N, Leclerc M, Vercelli B, et al. Optical, electrochemical, magnetic, and conductive properties of new poly(indolo-carbazole-alt-bithiophene)s[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2006, 207(2): 175-182.
- [9] Lian J, Niu F, Liu Y, et al. Efficient near ultraviolet organic light-emitting devices based on star-configured carbazole emitters[J]. Current Applied Physics, 2011, 11(3): 295-297.
- [10] Ye J, Chen Z, Fung M K, et al. Carbazole/sulfone hybrid D- π -A-structured bipolar fluorophores for high-efficiency blue-violet electroluminescence[J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(13): 2630-2637.
- [11] 马燕燕,王跃川.胺交联改性聚对苯薄膜的制备及其性能研究[J].合成化学,2015,23(7):584-588.
- [12] Zhan X, Zhou W. Aramid conjugated polymer, method for preparing same, and application thereof in organic optoelectronic device: WO201006698A1[P]. 2013-04-18.
- [13] 徐朝俦,莫亦明.共轭聚合物-聚对苯撑乙烯齐聚物的合成及发光性质的研究[J].功能材料,1997,28(6):633-636.
- [14] Sonar P, Santamaria S G, Lin T T, et al. Pyridine-incorporated dihexylquaterthiophene: a novel blue emitter for organic light

- emitting diodes (OLEDs) [J]. Australian Journal of Chemistry, 2012, 65(9): 1244-1251.
- [15] 佟拉嘎, 蹇锡高, 藤井彰彦, 等. 烷基和烷氧基取代聚噻吩的合成、表征与光电性能[J]. 高分子学报, 2004(1): 628-633.
- [16] Liu J, Zhou Q G, Cheng Y X, et al. White electroluminescence from a single-polymer system with simultaneous two-color emission: polyfluorene as the blue host and a 2,1,3-benzothiadiazole derivative as the orange dopant [J]. Advanced Functional Materials, 2006, 16(7): 957-965.
- [17] Lin Y, Chen Y, Ye T L, et al. Oligofluorene-based push-pull type functional materials for blue light-emitting diodes [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 2012, 230(1): 55-64.
- [18] Wakim S, Aich B R, Tao Y, et al. Charge transport, photovoltaic, and thermoelectric properties of poly(2,7-carbazole) and poly(indolo[3,2-b]carbazole) derivatives [J]. Polymer Reviews, 2008, 48(3): 432-462.
- [19] Chen Y, Huang Z E, Cai R, et al. Photoconductivity and paramagnetism of fullerene chemically modified polymers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61(12): 2185-2190.
- [20] Kijima M. Syntheses of light emitting poly(N-aryl-2,7-carbazole)s [J]. IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 2014, 54: 12017.
- [21] Usluer O, Koyuncu S, Demic S, et al. A novel high-contrast ratio electrochromic material from spiro[cyclododecane-1,9'-fluorene]bicarbazole [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011, 49(5): 333-341.
- [22] He B R, Ye S H, Guo Y J, et al. Aggregation-enhanced emission and efficient electroluminescence of conjugated polymers containing tetraphenylethene units [J]. Science China-Chemistry, 2013, 56(9): 1221-1227.
- [23] Morin J F, Boudreault P L, Leclerc M. Blue-light-emitting conjugated polymers derived from 2,7-carbazoles [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2002, 23(17): 1032-1036.
- [24] Wen H, Ge Z, Liu Y, et al. Efficient synthesis of well-defined polycarbazoles via catalyst-transfer kumada coupling polymerization [J]. European Polymer Journal, 2013, 49(11): 3740-3743.
- [25] Li J, Liu R, Zhao Z, et al. Synthesis and characterization of novel 2,7-carbazole derivatives for blue light-emitting diodes [J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2014, 25(4): 1970-1975.
- [26] Huang J, Niu Y, Yang W, et al. Novel electroluminescent polymers derived from carbazole and benzothiadiazole [J]. Macromolecules, 2002, 35(16): 6080-6082.
- [27] Kim H K, Ryu M K, Kim K D, et al. Tunable electroluminescence from silicon-containing poly(p-phenylenevinylene)-related copolymers with well-defined structures [J]. Macromolecules, 1998, 31(4): 1114-1123.
- [28] Choi S S, Lee H S, Hwang S S, et al. High photo- and electroluminescence efficiencies of ladder-like structured polysilsesquioxane with carbazole groups [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(44): 9852-9854.
- [29] 张文龙, 赵洪, 王暄, 等. 聚乙烯咪唑侧基含偶氮对硝基苯非线性光生色基团的合成及表征 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(1): 80-83.
- [30] Das D, Gopikrishna P, Narasimhan R, et al. White polymer light emitting diodes based on PVK: the effect of the electron injection barrier on transport properties, electroluminescence and controlling the electrophilic formation [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(48): 33077-33084.

收稿日期: 2018-11-24

化学所在有机全色激光显示方面取得重要突破

激光显示具有全色域、高亮度、极限高清、真 3D 等颠覆性优势, 是继阴极射线显示、液晶显示、LED 显示之后的下一代技术。激光显示已经在激光电视、激光影院等领域实现了商品化。然而, 这种利用投影三基色激光的方式限制了激光显示在手机等平板领域的应用。将红绿蓝三色的微纳激光作为单个像素, 构建主动发光的全色激光阵列作为显示面板, 是发展平板激光显示的关键。

中国科学院光化学重点实验室赵永生研究员课题组科研人员多年来一直致力于有机微纳激光材料与器件方面的研究, 在有机微纳谐振腔结构的可控组装, 有机微纳激光材料的激发态过程, 以及有机柔性微纳激光阵列等方面开展了系统的研究工作。

最近, 研究人员充分发挥有机材料在溶液加工方面的优势, 利用喷墨打印的方式精准构建了红绿蓝微纳激光阵列作为显示面板, 实现了主动发光激光显示, 解决了当前激光投影显示无法用于手机、平板、可穿戴设备等领域的问题。在制得的面板上, 每个像素点都由三个独立的红绿蓝激光器组成。远场图像表明, 这样制备的像素点具有良好的混色效果, 且色域覆盖范围超过标准 RGB 空间的 45%。在一块 3×5 阵列面板上实现了三原色的数字显示, 通过颜色混合可以得到其他的各种颜色。除数字外, 该面板还能够实现所有字母的混色显示。进一步地, 选用较大面积的阵列面板能够动态显示更加复杂的图案。利用这种主动发光的激光面板还可以实现图案的动态显示, 用于信息滚动播出, 视频播放等。(新型)