

印刷 OLED 显示用发光材料进展

邹源佐, 王 丹

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 随着有机发光二极管 (OLED) 在显示领域的广泛应用, 面向低成本、大面积的 OLED 器件制备技术不断涌现。相较于传统真空蒸镀技术, 印刷显示技术具有工艺简便、材料利用率高、可制备大面积柔性器件等优势, 被认为是下一代显示器件主流制备技术之一。印刷 OLED 技术是一项综合了材料、器件、工艺、设备等诸多方面的系统工程, 是典型的学科交叉、领域合作的新兴技术。发光材料是 OLED 显示面板制造所用的核心材料, 特别是在印刷制备工艺中, 材料的发光效率、成膜性、稳定性等决定了最终产品的质量。回顾 OLED 显示技术的发展趋势, 概括了 OLED 器件结构、工作原理等基础理论, 阐述了印刷制备工艺的特点及其存在的关键问题。重点综述了印刷 OLED 显示用发光材料的发光机理及研究进展, 展望了印刷 OLED 显示用发光材料存在的问题和未来发展方向。

关键词: 有机发光二极管 (OLED); 溶液处理工艺; 有机电致发光机理; 发光材料; 纳米化

中图分类号: TN312⁺.8; TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)06-0454-09

Progress on Luminescent Materials for Printed OLED Display

ZOU Yuanzuo, WANG Dan

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: With the extensive applications of organic light-emitting diode (OLED) in the display field, fabrication technologies for low-cost and large-area OLED devices are rapidly emerging. Compared with traditional vacuum evaporation technology, printed display technology has some advantages, including simple process, high material utilization, preparing large-area and flexible device, etc. It is considered as one of the mainstream technologies for preparing new display devices. Printed OLED technology is a comprehensive system engineering of materials, devices, processes, equipments and others. It is a typical emerging technology of interdisciplinary and field cooperation. Luminescent materials are the core materials for devices manufacturing, especially for printing process. The quality of the final products is determined by the properties of luminescent materials, such as the luminous efficiency, film-forming property and stability. The development tendency of OLED display technologies was introduced. The basic theories of structure and working mechanism to OLED devices were summarized. Simultaneously, the characteristics and key problems for printed OLED technology were described. And the luminescent mechanism and research progress of printed OLED materials were reviewed. At last, the key scientific problems and development direction of printed OLED materials were prospected.

Key words: organic light-emitting diode (OLED); solution-processed technology; organic electroluminescence mechanism; luminescent material; nanominiaturization

1 前 言

有机发光二极管 (organic light-emitting diode, OLED)

收稿日期: 2021-01-31 修回日期: 2021-03-23

基金项目: 国家重点研发计划“战略性先进电子材料”重点专项
(2017YFB0404400)

第一作者: 邹源佐, 男, 1995 年生, 博士研究生

通讯作者: 王 丹, 男, 1988 年生, 教授, 博士生导师,

Email: wangdan@mail.buct.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202101027

作为一种全固态的薄膜发光显示器件, 具有自发光、色域广、响应快、可柔性制备等优异性能, 在手机、笔记本电脑、智能手表等终端产品领域展示出重要的应用前景^[1-3]。2017 年, 科学技术部在《“十三五”材料领域科技创新专项规划》(国科发高[2017]92 号)中指出“以第三代半导体材料与半导体照明、新型显示为核心, 以大功率激光材料与器件、高端光电子与微电子材料为重点, 推动跨界技术整合, 抢占先进电子材料技术的制高点。”2019 年, 《工业和信息化部关于促进制造业产品和服务质量提升的实施意见》(工信部科[2019]188 号)表示“推

动信息技术产业迈向中高端。支持集成电路、信息光电子、智能传感器、印刷及柔性显示创新中心建设,加强关键共性技术攻关,积极推进创新成果的商品化、产业化。”国家发展和改革委员会在《推动重点消费品更新升级畅通资源循环利用实施方案(2019–2022 年)》(发改产业[2019]96 号)中强调“支持节能、智能型家电研发,鼓励开发基于物联网、人工智能技术的家电组合产品和一体化产品。重点突破柔性 OLED 显示、激光投影显示、量子点背光、小间距 LED 背光等新型显示技术,逐步实现超高清、柔性面板和新型背板量产,加快超高清视频关键系统设备产业化。”根据国家相关科技和产业规划,以 OLED 为代表的新型显示器件作为数字时代的信息载体和人机交互窗口,正朝着“柔性、印刷、量产”的方向发展,并和 5G 通信、人工智能、物联网、智能汽车、超高清视频等新兴产业深度融合,对经济社会产生了深刻而广泛的影响^[4]。

本文介绍了 OLED 显示技术的发展趋势,重点综述了近年来印刷 OLED 显示用发光材料的典型研究进展,并结合本团队近期工作,展望了印刷 OLED 显示用发光材料存在的问题和未来发展方向。

2 OLED 技术及发光材料基础

2.1 OLED 技术发展趋势

作为新一代显示技术, OLED 技术与液晶显示(liquid-crystal display, LCD)技术相比具有诸多优势^[5, 6]。传统 LCD 器件在工作时,白光从背光层发出,穿过彩色滤光片而获得对应颜色的光线;施加电压后,正、负极构成的回路贯通整个 LCD 器件,液晶受电压影响发生偏转,不同电压导致不同的偏转角度,进而控制不同颜色光的亮度,最终混合得到不同的颜色,如图 1 所示。而 OLED 器件的发光机理为有机材料电致发光,即有机材料在电场作用下直接发光,可以通过调节电压大小来控制光的亮度,无需背光层,因此结构相对简单、响应时间短、每个独立像素点均可独立控制。

目前,商品化 OLED 器件的制备主要是通过真空蒸镀技术实现^[7]。真空蒸镀技术是一种在真空中将待成膜

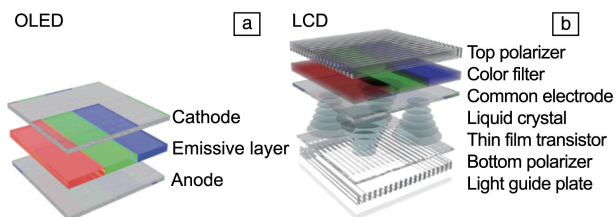


图1 有机发光二极管(OLED)(a)和液晶显示器(LCD)(b)的结构示意图

Fig. 1 Structural schematics of organic light-emitting diode(OLED) (a) and liquid-crystal display(LCD) (b)

的有机材料蒸发或升华至基板表面并使其凝结成膜的技术。在真空腔室内,有机小分子受热蒸发,经过扩散沉积到基板上,期间由掩板形成遮挡来控制有机小分子的最终沉积位置,因此大部分有机材料遭到浪费,如图 2 所示。蒸镀型 OLED 器件的优点在于可以逐层蒸镀不同功能的有机小分子材料,层与层之间互不影响,从而制备出预期结构;但与此同时,传统蒸镀设备投资过高、材料利用率低,且难以实现大面积、大批量 OLED 器件的生产。因此,尽管小尺寸 OLED 器件已成为手机市场的高端主流显示器件,被认为是下一代显示器件,但大尺寸 OLED 器件在电视等领域的应用推广并不顺利^[8, 9]。

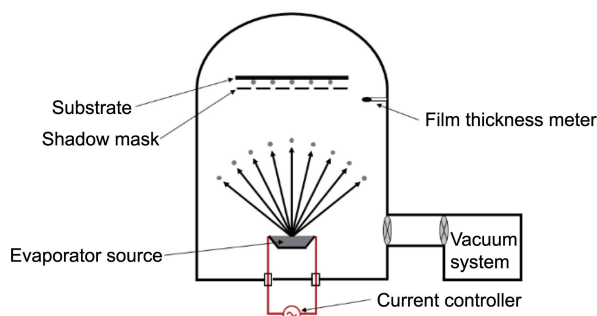


图2 真空蒸镀技术示意图

Fig. 2 Schematic of vacuum evaporation technology

印刷 OLED 技术是指通过溶液处理方法,将各层有机材料转移到基底上制成 OLED 器件的技术,近年来受到科研工作者和业内人士的高度重视。与传统蒸镀技术相比,印刷 OLED 技术的优势包括^[10, 11]: ① 材料利用率大大提高,可根据具体设计按需喷涂;② 不受设备尺寸及高真空条件限制,工艺简单便捷,无需精密掩膜;③ 溶剂选择多样性,可以通过选取环境友好的材料和溶剂来避免污染等。凭借诸多优势并迎合 OLED 器件大面积、柔性、低成本的发展需求,印刷 OLED 技术发展迅速,典型工艺如旋转涂布、喷墨打印、丝网印刷等^[12–15]。其中,喷墨打印工艺不仅能够最大化实现上述各项优势,还能降低材料选择难度、无接触制作高精度图案等,是最具竞争优势和应用潜力的印刷 OLED 技术^[16, 17]。

2.2 OLED 器件工作原理及印刷 OLED 工艺

OLED 器件的工作原理^[18]如图 3 所示:在外加电场的作用下,阳极产生空穴、阴极产生电子,二者分别向内部传输,迁移到发光层(emissive layer, EML)发生复合产生激子,部分激子在有机层中以辐射方式消失而产生电致发光现象,发射光的颜色由激发态到基态的能级差决定。在整个过程中,载流子的迁移率是影响 OLED 器件发光性能的关键。理想状态下,激子的有效形成需要空穴和电子电流平衡且载流子迁移率相同,否则会造成

电荷在发光层及界面层累积而形成高注入势垒,或迁移到对方电极引起猝灭^[19]。为解决此类问题,一般在阳极一侧添加空穴传输层(hole transport layer, HTL),或在阴极一侧添加电子传输层(electron transport layer, ETL)等功能层,从而达到优化界面能级、平衡载流子迁移的目的^[20]。印刷 OLED 技术的核心在于通过溶液处理工艺来实现载流子最优化传输结构的搭建,具体包括与工艺相匹配的材料配方、高质量的功能层薄膜制备、发光单元与薄膜晶体管(thin-film transistor, TFT)控制单元的有效整合^[21-23]。印刷型 OLED 器件的结构与蒸镀型 OLED 器件的基本相同,均由传统的“三明治”夹层结构逐步优化而来。但由于湿法加工工艺的特点,印刷型 OLED 器件的结构层数始终受限,无法达到蒸镀型器件的任意性。原因之一是大多数 OLED 材料溶解性相近,制备薄膜时易出现层层互溶现象而产生层间干扰^[24, 25]。除此之外,不同的印刷技术还伴随着不同的实际问题。

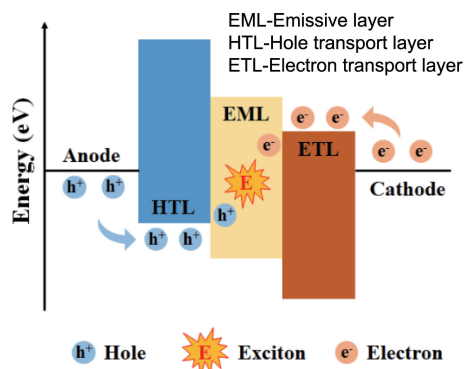


图 3 OLED 器件的工作原理图

Fig. 3 Schematic of OLED device

旋转涂布工艺是传统的薄膜沉积工艺,目前已被广泛应用于电子行业等领域。旋转涂布制膜时,溶液自然铺展在高速旋转的衬底上,借助离心力作用向外流出,最后溶剂挥发使液体干燥成膜,如图 4a 所示。在此过程中,最终形成的薄膜形貌与厚度取决于溶液粘度、衬底转速、溶剂挥发性、衬底浸润性等多个参数^[14]。就工艺而言,旋转涂布工艺操作简单、可大面积制备 OLED 器件,但原料使用率较低、难以实现图案化,且无法用于全彩显示,一般只能制备单色显示器件。喷墨打印工艺是实现大面积功能材料图案化的最有前景的方法之一^[26]。在喷墨打印过程中,墨水经历喷出、飞行、与基板碰撞并铺展、干燥成膜 4 个阶段,其中液滴稳定性、喷头精准性、薄膜均匀性等都会影响器件的最终质量,如图 4b 所示。

制备高质量薄膜面对的主要难题是“咖啡环”问题,即溶质在液滴中心和边缘的沉积厚度不同,从而导致薄膜不均匀^[27]。当液滴铺展并钉扎在衬底上时,其边缘处

溶剂的挥发速率大于中心处。为了补偿边缘损失的溶剂,液滴内部会产生由中心向边缘的毛细流动,将溶质携带到边缘,最终形成边缘浓、中心稀的薄膜形貌。此外,溶剂挥发过程中还存在另一种现象——马兰戈尼流,即液滴边缘和中心的浓度差、温度差导致其表面张力不同,从而使溶液由低表面张力处向高表面张力处流动。通常情况下,马兰戈尼流的方向是沿着液滴表面由边缘向中心,与溶剂挥发导致的由内而外的毛细流动方向相反。因此,增大马兰戈尼流可以有效抑制“咖啡环”效应,常用方法之一是采用高低沸点溶剂共混。Du 等^[28]选择了具有极性基团的环己酮作为主要溶剂来固定接触线以抑制接触线后退,同时搭配高沸点、高粘度的环己基苯和苯甲醇作为助溶剂,以降低毛细通量。低毛细通量减少了从中心到边缘的溶剂转移量,从而消除了“咖啡环”效应。此外,添加表面活性剂、调节基底润湿性、采用双液滴法等也可以抑制“咖啡环”效应^[27, 29],如图 5 所示^[27]。

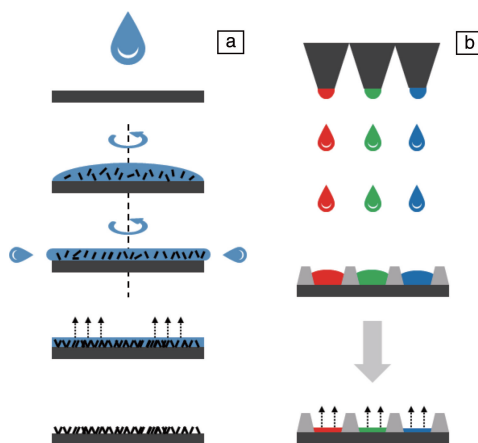
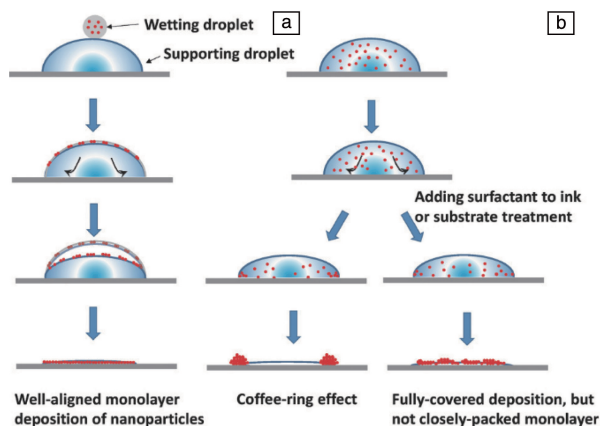


图 4 旋转涂布工艺(a)与喷墨打印工艺(b)的示意图

Fig. 4 Schematics of spin coating process (a) and inkjet printing process (b)

图 5 双液滴印刷(a)和液滴成膜时的不均匀沉积(b)示意图^[27]Fig. 5 Schematics of double droplets printing (a) and non-uniform deposition of droplets during film formation (b)^[27]

针对印刷 OLED 工艺中材料的近似溶解性这一共性问题, 研究人员提出了多种策略予以解决。Jeong 等^[30]合成了热交联空穴传输层材料, 以溶液处理工艺制备的多层 OLED 器件效率优于以聚(9-乙炔咔唑)为空穴传输层材料制备的器件。Du 等^[31]开发了具有模糊界面的多层印刷型 OLED 器件, 使用苯甲酸丁酯作为空穴传输层和发光层材料共用的墨水溶剂, 利用材料部分溶解形成的模糊界面来优化载流子传输, 得到的器件性能优于界面分明的器件。Amruth 等^[32]首次引入碳酸铯来改善电子注入性能, 采用醇类作为溶剂制备油墨, 避免了相邻层互溶问题, 最终实现了稳定的图案化沉积。

2.3 OLED 材料发光机理

常用的 OLED 用发光材料包括荧光材料和磷光材料, 但经过长期研究, 二者均有各自的缺点和不足, 进而限制了其自身的应用。近年来, 研究人员根据荧光材料和磷光材料的局限性, 通过调整三线态激发态和单线态激发态的能量变化提高了激子利用率, 开发出了新一代发光材料^[33]。典型的新一代发光材料包括热激活延迟荧光(thermally activated delayed-fluorescence, TADF)材料、杂化局域-电荷转移(hybridized local and charge transfer, HLCT)材料等。

空穴与电子复合产生激子后, 由于电子自旋对称方式不同, 会产生单线态和三线态两种激发态形式。其中单线态激发态($S_1, S_2 \cdots S_x$)由非自旋对称的基态电子产生, 一系列高能级的 S_x 很快弛豫到最低能级的 S_1 , 然后以荧光形式释放能量回到基态 S_0 ; 类似地, 三线态激发态($T_1, T_2 \cdots T_y$)由自旋对称的基态电子形成, 高能级的 T_y 会弛豫到最低能级的 T_1 , 最后以磷光形式释放能量,

如图 6a 所示。根据量子力学耦合法则中的自旋统计理论, 自旋单线态激子和自旋三线态激子比例约为 1:3^[34]。荧光材料由于三线态激子自旋禁阻, 产生 75% 的三线态激子以非辐射方式耗散浪费掉, 仅有 25% 的单线态激子通过辐射跃迁实现发光, 如图 6b 所示。因此, 传统荧光 OLED 器件的内量子效率(internal quantum efficiency, IQE)最高不超过 25%, 这类器件效率普遍低下, 无法满足应用需求^[35]。相比之下, 磷光材料由于存在铱等重金属, 三线态激子能够通过重金属参与的自旋轨道耦合作用发生辐射跃迁实现发光, 同时单线态激发态 S_1 在强耦合效应下也可以通过系间窜越(intersystem crossing, ISC)过渡到三线态激发态 T_1 , 如图 6c 所示。理论上磷光材料的激子可以得到 100% 的利用^[36]。但是, 磷光材料存在价格贵、色度差、重金属资源短缺等问题, 严重阻碍了其应用和发展^[37]。新一代发光材料的设计理念是在结合荧光材料和磷光材料各自优势最大化提高激子利用率的同时, 追求低成本、易加工等高附加属性。TADF 材料既具备荧光材料价格低、易合成、色域全的优点, 又具备磷光材料高激子利用率的优点, 如果能成熟量产将会成为极具竞争力的材料。如图 6d 所示, TADF 材料的设计原理是通过分子设计在 S_1 和 T_1 之间形成一个较小能隙(ΔE_{ST}), 使三线态激子能够在一定的热激发下实现从 T_1 到 S_1 的高效反系间窜越(reverse intersystem crossing, RISC), 大大增加材料的激子利用率, 使其 IQE 能够达到 100%^[38, 39]。华南理工大学马光教授等^[40]提出的 HLCT 发光机制是另一种利用非发射三线态激子扩大激子利用率的新策略, 主要思路是利用高能级的 T_y 通过 RISC 回迁到与它能量相近的 S_x , 最终通过第一单线态激

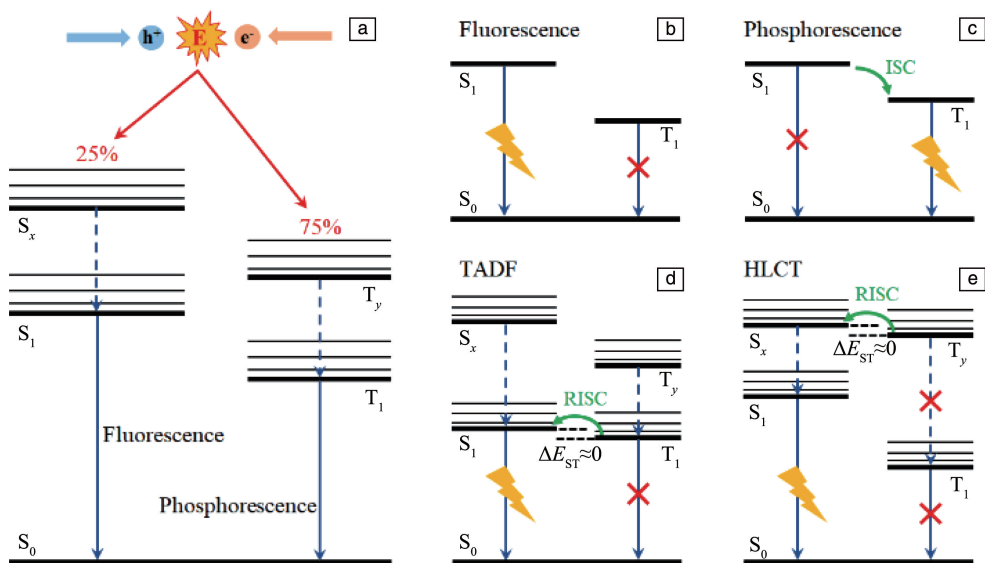


图6 有机电致发光材料的发光机理示意图

Fig. 6 Schematics of luminescent mechanisms for different organic electroluminescent materials

子 S_1 的辐射实现发光, 如图 6e 所示。与 TADF 发光材料 ($T_1 \rightarrow S_1$) 相比, HLCT 发光材料的激子转换 ($T_y \rightarrow S_x$, $x > 1$, $y > 1$) 和激子辐射 ($S_1 \rightarrow S_0$) 通道互相分离, 因此理论上其既能最大化利用三线态激子, 又能保证第一单线态激子 S_1 的辐射发光效率。

3 印刷型 OLED 显示用发光材料

印刷型 OLED 显示用发光材料是 OLED 发光层的核心, 主要包括有机小分子材料和聚合物材料两大类, 对最终器件的性能起着十分重要的作用。通常情况下, 开发新型印刷型 OLED 用发光材料不仅需要关注其发光效率、稳定性、色纯度以及成本等指标, 还需要材料自身能与印刷工艺相匹配。例如, 将传统蒸镀用小分子发光材料直接应用于印刷工艺中会因其溶解性低、成膜效果差等原因严重影响器件性能。为解决这一问题, 将有机小分子材料纳米化制备成符合工艺标准的纳米分散体是一项创新且可行的策略。

3.1 有机小分子材料

有机小分子材料易于合成和纯化, 目前已有大量高亮度、高效率的有机小分子材料被应用于蒸镀型器件。由于分子量低, 有机小分子材料的玻璃化转变温度普遍偏低, 易结晶, 成膜形貌难以控制。因此, 如果利用印刷工艺加工此类材料, 需考虑材料的玻璃化转变温度、溶解性、成膜性, 一般通过取代基提高有机小分子材料的溶解度, 同时通过设计分子的三维结构来抑制其固态结晶^[41, 42]。

Fell 等^[43]报道了一系列红光小分子材料((1)~(4)), 每个分子均使用 4,7-双(噻吩-2-基)苯并[C][1,2,5]噻二唑作为核心, 单苄或双苄修饰端基, 并通过苄的烷基链增加材料的溶解性, 最后用三甲基硅烷基、三苯胺或苯并咪唑封端(图 7)。这类荧光材料合成步骤常规且简便, 通过旋转涂布工艺制备的非掺杂 OLED 器件最大亮度为 $2135 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 最大外量子效率(external quantum efficiency, EQE)为 0.25%。在溶液处理工艺中, 成膜厚度与形貌是需要考虑的重点。Liu 等^[44]报道了一种可溶液处理的无定形小分子(5), 并将其溶解到对二甲苯和 3,4-二甲基苯甲醚混合溶剂中, 通过线形喷墨打印得到了宽度较窄、表面平整的线结构。由于上述两种溶剂的沸点、粘度、表面张力均不同, 因此通过调控二者的体积比可以平衡向内的马兰戈尼流动和向外的毛细流动, 形成表面均匀的薄膜。

为了实现合适的溶解度同时抑制自猝灭效应和三线态-三线态湮灭效应, 小分子磷光材料通常通过搭配聚合物主体或掺杂空穴传输材料来获得高量子效率^[45]。Zhang

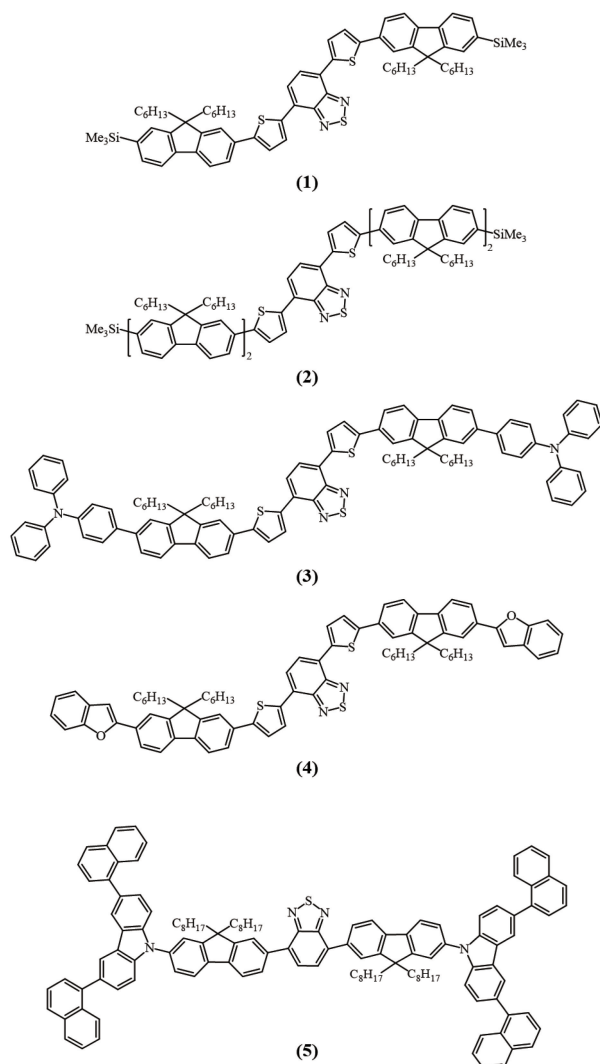


图 7 不同印刷型 OLED 用荧光分子的化学结构

Fig. 7 Chemical structures of different fluorescent molecules for printed OLEDs

等^[46]报道了一种小分子磷光材料与传输材料共混的掺杂方式, 制备的绿色磷光器件最大亮度达到了 $40\,320 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 最大流明效率(luminance efficiency, LE)达到了 $40.9 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 色坐标为(0.300, 0.630)。器件材料、结构及各层对应能级如图 8 所示, 具有高三线态能量的双极传输材料 DpAn-5BzAc (6) 与空穴传输材料 mCP (7) 和 TCTA (8) 混合作为三元共混的主体, 搭配典型金属铱配位的磷光材料 $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$ (9), 实现了发光层优异的混溶性和有序的结构性, 增强了载流子的传输平衡。

此外, 近年来研究人员已经发展了多种可溶液处理的 TADF 材料(图 9)^[47], 如既可以真空蒸镀、又可以溶液处理的分子 ACRDSO2 (10)、PXZDSO2 (11), 将其分别掺杂到主体材料 CBP (12) 中旋转涂布制得的器件的 EQE_{max} 分别达到了 17.50% 和 15.20%, LE_{max} 分别为 53.3

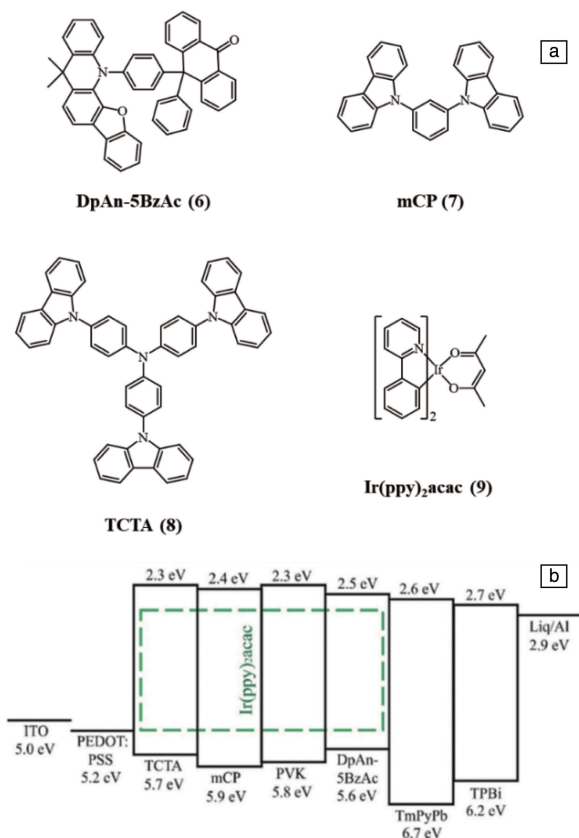


图8 小分子主体材料(6~8)和磷光材料(9)的化学结构(a), 以及器件中相应的能级图(b)^[46]

Fig. 8 Chemical structures of small-molecule hosts (6~8) and phosphorescent material (9) (a), and the corresponding energy level diagram in devices (b)^[46]

和 $45.1 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ ^[48]。Chen 等^[49]设计合成了树枝状小分子延迟荧光材料 TBP-DMAc (13), 该材料在大多数芳香族有机溶剂中的溶解性极强(在氯苯中的溶解度大于 $100 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。以 TBP-DMAc 作为客体, CBP 为主体的共掺杂印刷型绿光器件在 100, 1000, 3000, 5000 和 $10\,000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的亮度下, EQE 分别达到了 22.10%, 20.70%, 18.50%, 17.10% 和 13.60%。

可溶液处理的 HLCT 材料是一类很有发展潜力的新兴发光材料。Usta 等^[50]通过详细的分子设计, 合成了棒状材料 2EHO-TPA-CNPE (14), 并经过含时密度泛函理论(TDDFT)计算验证了 HLCT 机理中激发态之间的有效 RISC 过程。采用该材料旋转涂布制备的无掺杂绿色 OLED 器件的 EQE 达到了 4.50%, 色坐标为 (0.100, 0.550)。Bala 等^[51]报道了两种基于苯并噻二唑的 π 共轭荧光分子(15)和(16), 验证了三线态激子从 T_2 迁移到 S_1 时出现的 HLCT 现象, 最终发光材料的激子利用率分别高达 43% 和 48%, 经溶液处理制备的最优器件的 EQE 分别达到了 7.00% 和 8.10%。

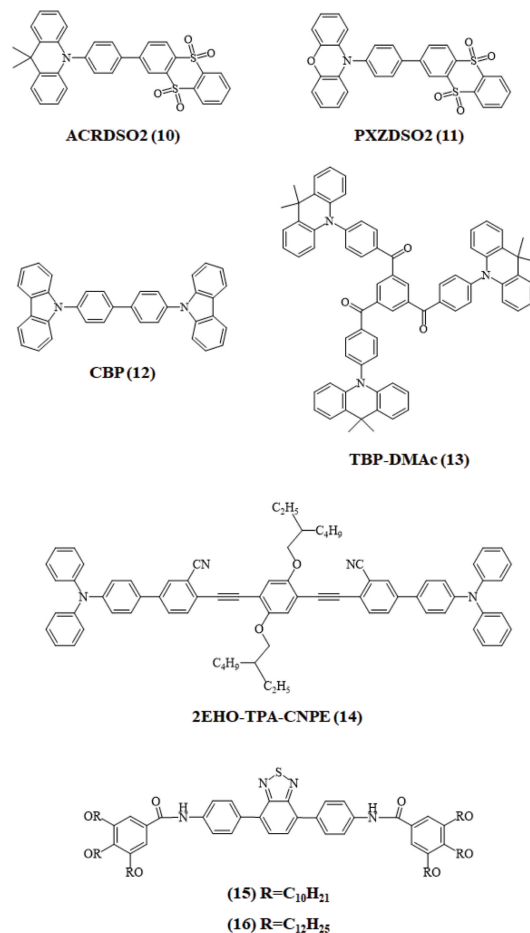


图9 具有热激活延迟荧光(TADF)(10~13)及杂化局域-电荷转移(HLCT)(14~16)特性的印刷 OLED 小分子材料的化学结构

Fig. 9 Chemical structures of molecules with thermally activated delayed-fluorescence (TADF) (10~13) and hybridized local and charge transfer (HLCT) (14~16) characteristics in printed OLEDs

3.2 聚合物材料

电致发光聚合物材料通常具有准一维的共轭结构, 发射波长和溶解度等性质很大程度上取决于其侧链的性质和规律^[52]。与有机小分子材料相比, 聚合物材料易于加工和修饰, 更适用于印刷 OLED 工艺, 应用前景广阔。茚类衍生物带隙较宽、易于加工、荧光量子效率和光谱稳定性较强, 是最常用的蓝光共轭聚合单元。聚茚为 p 型材料, 以空穴传输为主导, 电子和空穴传输不平衡, 通常需要进行侧链或端基修饰来改善, 如引入电子传输基团、封端阻断空穴传输等^[53]。Hu 等^[54]报道了一种聚合物 PFSO10TA (17), 该聚合物是通过在聚茚的主链上引入 S,S-二氧-二苯并噻吩(SO), 同时用三苯胺(TA)封端, 以抑制分子内电荷转移, 增强发光效率(图 10)。以聚合物 PFSO10TA 作为发射层, 经过 115 °C 退火处理后器件的 LE_{max} 达到了 $7.3 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 最大亮度为 $14\,882 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 色坐标为

(0.160, 0.150)。Zhang 等^[55]在聚芴骨架中嵌入少量 2,5-二甲基-1,4-对亚苯基单元合成了 PFDPN (18)。从结构上看, PFDPN 是在聚芴主链中插入了柔性单元, 导致其成膜时产生无序构象, 使其辐射衰减速率增高, 最终提高了器件的电学性能和光学性能。

与 TADF 有机小分子材料类似, TADF 聚合物材料的设计同样要求构建足够小的能隙来实现快速的 RISC 过程。Shao 等^[56]报道了一种用于溶液处理的非共轭 TADF 蓝光聚合物分子设计策略, 并合成了聚合物 P-Ac-TRZ (19)。该聚合物以聚乙烯为主链、电子供体与受体单元为侧链(图 10), 非共轭主链结构避免了侧链基团的强电

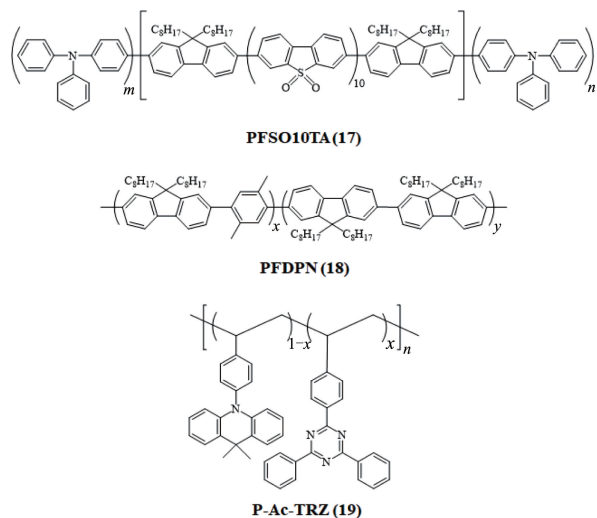


图 10 印刷型 OLED 用聚合物材料的化学结构

Fig. 10 Chemical structures of polymers in printed OLEDs

子耦合, 悬垂排列的侧链供体与受体既达到了空间分离, 又实现了部分电子云重叠, 因此使该聚合物材料具有小的能隙和高的辐射衰变率。最终, 以该聚合物材料制得的器件 EQE_{\max} 达到了 12.10%, 色坐标为 (0.176, 0.269)。此外, 以集成了小分子材料和聚合物材料优点的树枝状大分子材料作为印刷型 OLED 用发光材料也引起了广泛关注。独特的树枝状分支结构不仅形成了一定的空间位阻, 而且能够通过灵活的修饰使材料具有可溶、无定形、良好的热稳定性等性能^[57]。Albrecht 等^[58]首次报道了可溶液处理的、非掺杂的、基于咪唑的树枝状大分子 TADF 材料, 其发光核心为 2,4,6-三苯基三嗪。以其旋转涂布制备的薄膜被证实具有 TADF 效应, 所制备的 OLED 器件 EQE_{\max} 达到了 3.40%, 其原理归结于咪唑树枝状分子中的极化电子结构实现了对三线态激子的捕捉。

3.3 有机材料纳米化

可溶性发光材料是实现印刷 OLED 技术的关键环节, 通过设计、开发新型材料结构, 引入增溶基团, 修饰设计新的分子结构, 以获得可溶性有机发光材料。基于微纳尺度液固相传质与分离过程, 本团队提出了“有机材料纳米化”制备可溶性 OLED 材料的新思路^[59], 通过对传统蒸镀型 OLED 材料 mCP 进行纳米化处理(图 11), 在不改变其化学结构的条件下, 使其粒径降至纳米级, 可显著增加材料在液相体系中的饱和溶解度, 从而获得 OLED 材料纳米分散体。该思路为可溶性 OLED 材料的开发提供了一种新的策略。

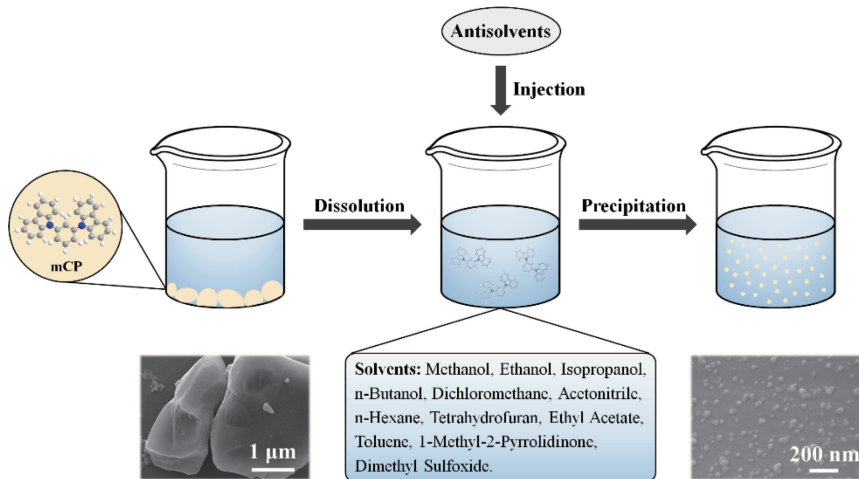


图 11 蒸镀型 OLED 材料(mCP)纳米化过程示意图^[59]

Fig. 11 Schematic of nanominiaturization process of materials (mCP) for vacuum evaporated OLEDs^[59]

4 结 语

印刷 OLED 技术被认为是实现 OLED 器件成本降低

和大规模制备的有效途径, 吸引了国内外多家面板厂商的关注, 具有广阔的发展前景。印刷显示用发光材料作为器件的基本单元, 对最终产品的性能具有重要影响。

本文回顾了 OLED 显示技术发展趋势, 重点综述了印刷 OLED 显示用发光材料的研究进展。尽管印刷型 OLED 器件的前景非常具有吸引力, 但距离量产和商业化应用仍面临诸多挑战:

(1) 印刷型显示器件用发光材料作为器件的基本单元, 对最终产品的性能有着重要影响, 已报道的各类新结构有机分子材料, 在实验室水平可以精确控制反应过程中反应物浓度分布稳定性, 实现了材料的小批量可控制备与高性能化; 然而, 对电子、原子和分子尺度上新材料的合成工艺、性能调控和工程放大的基础研究缺乏系统性, 难以为材料制备的工程放大提供理论指导;

(2) 印刷型 OLED 器件的性能取决于发光层材料、传输层材料、电极材料以及封装材料等核心材料与器件结构的协同性, 因此发光材料的设计研发需要综合考虑其与相配套的墨水配方、喷墨印刷工艺、薄膜封装技术等兼容性。其中, 首要问题在于认识器件加工过程中微纳尺度下有机分子、聚集体及材料相界面的混合、传递、反应行为演变机制与调控规律, 为优化高性能器件的创制和加工提供科学指导;

(3) 绿色发展是当今社会发展的趋势。相对于传统蒸镀工艺, 印刷制备工艺具有低成本、绿色化的优势, 但印刷材料制备、纯化、分离等环节的绿色化还不够完善, 仍面临分离纯化流程长、排放高等问题。因此, 通过开发短流程生产工艺, 形成印刷显示用 OLED 材料的放大合成与纯化新技术, 对于提升 OLED 产业链全过程的绿色化水平具有重要意义。

参考文献 References

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. *Applied Physics Letters*[J], 1987, 51(12): 913-915.
- [2] 李琛, 黄根茂, 段炼, 等. *中国材料进展*[J], 2016, 35(2): 101-107.
LI C, HUANG G M, DUAN L, *et al.* *Materials China*[J], 2016, 35(2): 101-107.
- [3] YIN Y M, ALI M U, XIE W F, *et al.* *Materials Chemistry Frontiers* [J], 2019, 3(6): 970-1031.
- [4] ZHANG D D, HUANG T Y, DUAN L. *Advanced Materials*[J], 2020, 32(15): e1902391.
- [5] CHEN H W, LEE J H, LIN B Y, *et al.* *Light: Science & Applications*[J], 2018, 7: 17168.
- [6] IM Y, BYUN S Y, KIM J H, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2017, 27(13): 1603007.
- [7] MA D X, ZHANG C, LIU R H, *et al.* *Chemistry*[J], 2018, 24(21): 5574-5583.
- [8] WANG B Y, YANG H N, ZHANG Y X, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2019, 7(39): 12321-12327.
- [9] HUANG T Y, JIANG W, DUAN L. *Journal of Materials Chemistry C* [J], 2018, 6(21): 5577-5596.
- [10] ALBRECHT K, MATSUOKA K, YOKOYAMA D, *et al.* *Chemical Communication*[J], 2017, 53(16): 2439-2442.
- [11] ZENG W X, ZHOU T, NING W M, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2019, 31(33): e1901404.
- [12] LIN T, SUN X, HU Y X, *et al.* *Scientific Report* [J], 2019, 9(1): 6845.
- [13] DERUE L, OLIVIER S, TONDELIER D, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(25): 16207-16217.
- [14] SHIBATA M, SAKAI Y, YOKOYAMA D. *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2015, 3(42): 11178-11191.
- [15] HAMANAKA V N, SALSBERG E, FONSECA F J, *et al.* *Organic Electronics*[J], 2020, 78: 105509.
- [16] XIE Y M, SUN Q, ZHU T, *et al.* *Organic Electronics*[J], 2018, 55: 1-5.
- [17] WEI C T, ZHUANG J Y, CHEN Y L, *et al.* *Chemistry*[J], 2016, 22(46): 16576-16585.
- [18] SALEHI A, DONG C, SHIN D H, *et al.* *Nature Communications*[J], 2019, 10(1): 2305.
- [19] XIA Y, LIU Z M, LI J, *et al.* *Organic Electronics* [J], 2020, 85: 105826.
- [20] HUANG F, LIU H L, LI X G, *et al.* *Nano Energy* [J], 2020, 78: 105399.
- [21] LIU A, ZHU H H, SUN H B, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30: 1706364.
- [22] MURAT Y, PETERSONS K, LANKA D, *et al.* *Materials Advances* [J], 2020, 1(8): 2755-2762.
- [23] WANG S M, ZHANG H Y, ZHANG B H, *et al.* *Materials Science and Engineering: R: Report*[J], 2020, 140: 100547.
- [24] MONZEN K, MAEDA D, HIGASHI M, *et al.* *Journal of the Society for Information Display*[J], 2020, 28(7): 573-580.
- [25] HIBON P, VON SEGGERN H, TSENG H R, *et al.* *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2020, 137(29): 48895.
- [26] MU L, HE M J, JIANG C B, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C* [J], 2020, 8(20): 6906-6913.
- [27] AL-MILAJI K N, SECONDO R R, NG T N, *et al.* *Advanced Materials Interfaces*[J], 2018, 5(10): 1701561.
- [28] DU Z H, ZHOU H, YU X H, *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2020, 602: 125111.
- [29] WANG J H, DONG T, ZHONG Z M, *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2018, 667: 21-27.
- [30] JEONG C H, GODUMALA M, YOON J, *et al.* *ACS Applied Materials Interfaces*[J], 2019, 11(19): 17602-17609.
- [31] DU Z Z, LIU Y K, XING X, *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2020, 53(35): 355105.
- [32] AMRUTH C, ŁUSZCZYŃSKA B, REKAB W, *et al.* *Polymers (Basel)*[J], 2020, 13(1): 80.
- [33] CHEN L F, ZHANG S T, LI H, *et al.* *Journal of Physical Chemistry*

- Letters[J], 2018, 9(18): 5240–5245.
- [34] XING L J, ZHU Z L, HE J, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2020: 127748.
- [35] LI N Q, FANG Y Y, LI L, *et al.* Journal of Luminescence[J], 2018, 199: 465–474.
- [36] ZHANG L, ZHANG Y X, HU Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(25): 16186–16191.
- [37] RAJAMALLI P, SENTHILKUMAR N, GANDEEPAN P, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(40): 27026–27034.
- [38] REN Q J, ZHAO Y, LIU C, *et al.* Optical Materials[J], 2021, 112: 110779.
- [39] YANG H Y, ZHENG C J, ZHANG M, *et al.* Organic Electronics[J], 2019, 73: 36–42.
- [40] 杨兵, 马於光. 中国科学(化学)[J], 2013, 43(11): 1457–1467.
- YANG B, MA Y G. Science China Chemistry[J], 2013, 43(11): 1457–1467.
- [41] WEI Z H, ZHANG K, KIM C K, *et al.* Chinese Chemical Letters[J], 2021, 32(1): 493–496.
- [42] CHEN J X, TAO W W, XIAO Y F, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2019, 11(32): 29086–29093.
- [43] FELL V H K, FINDLAY N J, BREIG B, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2019, 7(13): 3934–3944.
- [44] LIU H M, XU W, TAN W Y, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2016, 465: 106–111.
- [45] YAO B, LIN X D, ZHANG B H, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2018, 6(16): 4409–4417.
- [46] ZHANG J H, GUAN Y X, YANG J L, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2019, 7(36): 11109–11117.
- [47] CAI X Y, CHEN D J, GAO K, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2018, 28(7): 1704927.
- [48] XIE G Z, LI X L, CHEN D J, *et al.* Advanced Materials[J], 2016, 28(1): 181–187.
- [49] CHEN D J, CAI X Y, LI X L, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2017, 5(21): 5223–5231.
- [50] USTA H, ALIMLI D, OZDEMIR R, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2020, 8(24): 8047–8060.
- [51] BALA I, YADAV R A K, DEVI M, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2020, 8(47): 17009–17015.
- [52] NINOMIYA K, SHIDA N, NISHIKAWA T, *et al.* ACS Macro Letters[J], 2020, 9(2): 284–289.
- [53] HUANG Z Q, FU Z X, XU J, *et al.* Journal of Polymer Science[J], 2020, 58(10): 1380–1392.
- [54] HU L W, LIANG J F, ZHONG W K, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2019, 7(19): 5630–5638.
- [55] ZHANG Q, WU Y N, LIAN S S, *et al.* Advanced Optical Materials[J], 2020, 8(12): 2000187.
- [56] SHAO S Y, HU J, WANG X D, *et al.* Journal of American Chemical Society[J], 2017, 139(49): 17739–17742.
- [57] MCEWAN J A, CLULOW A J, NELSON A, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(4): 3848–3855.
- [58] ALBRECHT K, MATSUOKA K, FUJITA K, *et al.* Angewandte Chemie-International Edition[J], 2015, 54(19): 5677–5682.
- [59] ZOU Y Z, HUANG H, PU Y, *et al.* Journal of Chemical & Engineering Data[J], 2019, 64(10): 4349–4356.

(本文为本刊约稿, 编辑 王 瑶)