

特约专栏

氟代有机光电功能小分子材料的研究

于 跃, 李战峰, 焦 博, 马 琳, 李 璐, 吴朝新

(西安交通大学电信学院 陕西省信息光子技术重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘 要: 有机电致发光材料是有机电致发光器件的基本与核心, 发展新型有机光电材料也是国际上此领域的热点。在过去的几十年里, 氟化通过降低能级被用来增强小分子或者聚合物的稳定性、电子传输和双极传输性能, 尤其是在有机发光二极管中, 特别是 C-H...F 相互作用(类似氢键)在固态堆积时具有重要的作用, 能引起典型的 π -堆积排列方式, 从而增强电荷迁移率。作者研究团队系统地研究了不同位置和数目取代的氟或三氟甲基等吸电子基团对不同材料体系吸收与发射光谱、HOMO/LUMO 能级、热性质以及材料的空穴传输和发光性能的影响, 同时运用量化计算进行了相应的理论分析, 最终发展了一系列新型空穴传输材料、双极性的主体材料以及深蓝光的荧光客体材料。

关键词: 有机电致发光器件; 氟代; 蓝光材料; 量化计算

中图分类号: O644 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)12-0725-14

Research on Fluorinated Small Molecule Organic Materials

YU Yue, LI Zhanfeng, JIAO Bo, MA Lin, LI Lu, WU Zhaoxin

(Key Laboratory of Photonics Technology for Information, School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The relevance of fluoro compounds in science as well as in everyday life is increasing year by year, this class of compounds is of importance for all parts of our daily life. Special interest is attaching to several classes of fluorinated molecules such as pharmaceutical compounds and functional materials of importance in various applied fields. Fluorination has been used in the past decade as a route to induce stability and electron transport or ambipolar transport in organics by lowering the energy levels in the small molecules or polymers, especially for OLEDs. Moreover, the -H...F interactions, similar to a hydrogen bond, play an important role in the solid state organization of fluorine compounds bearing both C-F and C-H bonds, originating a typical π -stack arrangement which enhances the charge carrier mobility. We systematically studied the effect of different fluorine groups on the absorption and fluorescence spectra, energy levels (HOMO/LUMO), thermal stability as well as the hole-transport and luminescent ability of the different materials in experiment and theory, especially by theoretical calculations employing the B3LYP function.

Key words: organic light emitting diode; fluorination; blue materials; quantum chemistry calculation

1 前 言

有机电致发光器件(OLEDs)具有主动发光、以及高效、宽视角和响应速度快等诸多优异特性, 特别是其在全彩显示和光源方面潜在的应用前景, 近年来越来越多地引起科学界和商业界的研究兴趣^[1-4]。在所有元素

中, 氟的电负性最大, 其值为 4, 由于极化, C-F 键的键能为 $480 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。此外, 氟原子负的诱导效应(Inductive Effect, $\sigma_I = 0.51$)和正的共轭效应(Mesomeric Effect, $\sigma_R = -0.34$)不仅影响有机氟化合物的反应性质, 而且影响氟化合物分子内和分子间的相互作用。氟化作用能通过降低材料的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)能级而增强材料的稳定性和电子传输性, 使其具有双极性传输的性质^[5-8]。有机半导体材料的稳定性问题和缺乏 n-型半导体材料是阻碍 OLEDs 商业化的两大主要因素, 近来有报道指出卤化作用是解决这些问题的一种途径。另外, 氟代材料中的 C-H...F 相互作用(与氢键类似)在固态堆积时具有重要的作用, 能引起典型的 π -堆积排列方式, 从而增强电荷迁移率^[7-10], 例如苯的四极

收稿日期: 2014-06-12

基金项目: 国家基础重大研究计划(2013CB328705); 自然科学基金面上课题(61275034, 61106123); 教育部博士点基金(20130201110065)

第一作者: 于 跃, 男, 1989 年生, 博士生

通讯作者: 吴朝新, 男, 1973 年生, 教授, 博士生导师, Email: zhaoxinwu@mail.xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.12.03

矩较大且为负值($-29.0 \times 10^{-40} \text{ cm}^2$), 而六氟代苯却为正值($31.7 \times 10^{-40} \text{ cm}^2$)。这是由于氟原子的电负性引起苯分子平面上下 π 电子密度分布与六氟代苯平面上下 π 电子密度分布相反。分子束电子共振光谱揭示苯/六氟代苯二聚体在气相产生 0.44D 的诱导偶极矩, 意味着两个分子间不超过 1/8 的电子转移。实际上, 苯晶体为人字形空间排布以适应电子四极矩, 但是, 苯/六氟代苯为 1:1 的混合物却相互交替平行堆积。以上这两种堆积使静电吸引最大, 排斥力最小。

另外, 氟化作用可以改变材料的光物理特性实现材料的发射峰蓝移, OLED 中的有机铱-苯基吡啶配合物通过对配体氟代降低非辐射衰减, 从而提高发光效率。氟化作用能使有机材料的升华温度降低, 有利于材料的提

纯。2007 年, Francesco Naso 等人^[8]总结了具有半导体性质的氟代共轭有机材料在 OLEDs 和有机场效应晶体管 (OFET) 中的应用。氟原子、氟代烷基或氟代芳基修饰的有机共轭材料能使 HOMO 和 LUMO 显著降低, 低的 LUMO 有利于电子注入, 较为匹配的 LUMO 与金属阴极的功函可采用较为耐用的铝作为电极。同时, 空穴-电子的注入平衡能增加器件的效率。此外, 降低的 HOMO 能级使氟代共轭有机材料不易氧化降解, 因而在一定程度增加器件的寿命。

图 1 为主要含氟材料的结构。Klaus Meerholz 等人^[11]揭示了氧杂环丁烷-功能化交联的 N, N'-diphenyl-N, N'-bis (3-methylphenyl)-(1, 1'-biphenyl)-4, 4'-diamine (TPD) (XTPDs) (图 1 1#-12#) 在蓝光磷光器件中的发光

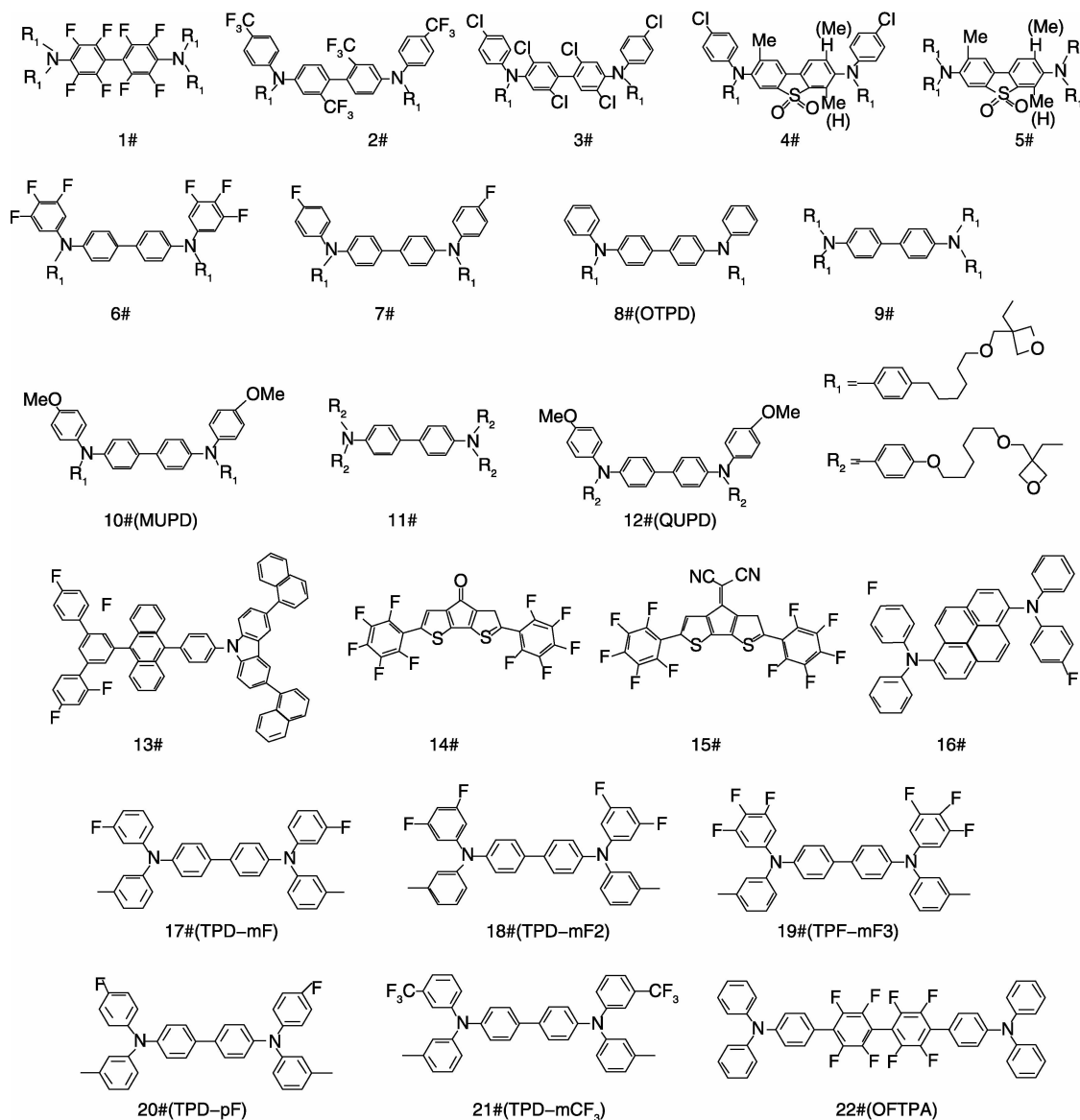


图 1 若干含氟材料的结构

Fig. 1 The structure of some fluorinated materials

效率与材料 HOMO 能级之间存在直接的对应关系。对于 XTPDs 材料, 通过两种方式调节 HOMO 能级: ①采用供电子取代基(如烷氧基和烷基)增加 HOMO 能级, 而通过受电子基团(如氯、氟、 CF_3 或 SO_2)则降低 HOMO 能级; ②联苯中心核上不同位置的取代使平面发生扭曲, 由于降低了电子的离域而进一步降低 HOMO 能级。通过取代方式的改变, 不仅能调节材料的 HOMO 能级, 而且还能改变空穴迁移率。制作的单空穴传输层的 OLED 器件的最大发光效率与材料的 HOMO 能级具有一定的关系, 最大效率恰好位于 PEDOT: PSS 和 PVK 的 HOMO 能级的中间, 空穴注入势垒分成两个等量的部分。Xu-hui Zhu 等人^[12]发现部分氟代的有机共轭材料(图 1 13#)有利于电子注入, 使器件具有较低的驱动电压, 同时材料中苯基 2, 4-位引入的氟原子能有效地抑制分子间的堆积, 从而增加材料的溶解性。Thayumanavan S 等人^[13]研究了环二噻吩类(CPD)半导体材料(图 1 14#, 15#)的氟取代效应对电化学和电荷传输性质的影响规律。噻吩类半导体通常作为空穴传输材料, 可通过引入取电子基团(如氟取代基)转化成电子传输材料。这种 p-型材料转化为 n-型材料通常归功于增加电子亲和势而使 LUMO 能级降低。对于小分子半导体 CPD, 在两种不同的位置功能化, 可调节材料的前线轨道能级。他们发现, 简单地降低 LUMO 能级, 而不引入氟原子, 不能将 p-型材料转化为 n-型材料; 而引入氟取代基却可以进行转化。这揭示了电荷传输行为不仅仅取决于材料的前线轨道能级。Sang Ook Kang 等人^[14]研究了通过取代基的改变可以调节材料的发光颜色和能级, 其中, 氟取代的产物(图 1 16#)使 HOMO 和 LUMO 能级降低。Cornil J 等人^[15]通过气相紫外光电子能谱和量化计算的方法研究了用甲氧基和 F 原子修饰的 TPD(图 1 17#-20#)的分子前线轨道, 通过骨架上引入取代基团的诱导效应可以改变材料的前线轨道能级, 从而调节金属/有机, 有机/有机层界面的能垒。Brédas J L 等人^[16]通过计算的方法研究了不同取代基对 TPD 材料(图 1 17#-21#)的偶极矩以及离子势的影响, 这些均会影响材料的传输性质。Bernard Kippelen 等人^[17]将 TPD 的衍生物(图 1 18#)掺杂在聚苯乙烯中, 通过 TOF 法研究了取代基对 TPD 的空穴迁移率的影响效应, 取代基修饰的 TPD 分子的空穴迁移率小于 TPD。徐清等人^[18]设计合成了一种氟取代的芳胺类材料 OFTPA(图 1 22 #), 通过元素分析、熔点、光谱进行了表征, 并研究了材料在溶液和薄膜中的光谱变化以及溶液中的循环伏安曲线, 得到了材料的 HOMO/LUMO 能级(- 5.41/ - 2.32 eV), 但没有相应的器件表征。Yoshiro Yamashita 等人^[19]发现, 可通过向噻吩类衍生物半导体材料的噻吩结构引入受体或供体基团获得 n-或 p-型半导体材料。电子受体 4-三氟甲

基苯修饰的噻表现出良好的 n-型半导体性质; 相反, 用电子给体修饰的噻则表现出良好的 p-型半导体性质。结果表明: 末端取代基团对半导体性质的改变具有很大的作用。Zhongmin Su 和 Daoben Zhu 等人^[20]研究了苊结构引入电子受体 4-三氟甲基苯和供体噻吩的晶体结构、光谱和电化学性质, 用电子给体修饰苊表现出良好的 p-型半导体性质。Lutz H. Gade 等^[21]合成了一系列芳基取代的 TAPP(2, 9-bisaryl-1, 3, 8, 10-tetraazaperopyrene)染料, 得到了相应的晶体, 并研究了用吸电子基团修饰的材料电子和光谱性质, 吸电子基团降低了材料的能级, 特别是 LUMO 能级。Yoshiro Yamashita 等人^[22]发现具有三氟甲基的低聚噻唑、噻唑/噻吩共聚物, 强烈的分子间相互作用和接受电子性质, 表现出高电子迁移率的 n-型半导体性质。

2 氟代有机光电功能材料的研究

作者课题组近年来对氟代有机光电功能材料进行了进一步研究, 合成了具有优异性能的氟代空穴传输材料、蓝光材料, 氟代螺芴类蓝光材料以及氟代联噻类蓝光材料, 系统研究了材料结构变化对其热稳定性、光物理、光化学性能、电化学性能、双极载流子传输特性、HOMO/LUMO 能级变化、电致发光特性等的影响规律。

2.1 氟代的三苯胺类电致发光材料

作者课题组报道了一系列氟代的三苯胺类电致发光材料(TPAF)^[23], 合成路线如图 2 所示。合成的思路是: 在三苯胺的外围苯环上引入 CH_3 、F 和 CF_3 3 种基团, 通过改变取代基的位置和数目得到 7 种目标产物。

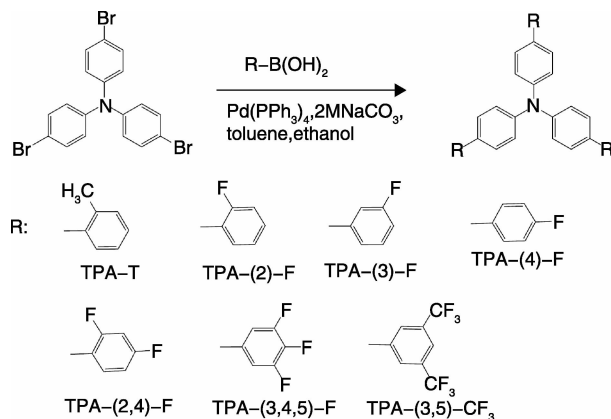


图 2 氟代三苯胺类电致发光材料(TPAF)的合成

Fig. 2 Synthesis of TPAF

采用 Gaussian 09 程序(DFT//B3LYP/ 6-31G)计算氟代三苯胺类材料的分子结构和前线轨道能级(HOMO 和 LUMO), 如图 3 所示。所有的目标化合物均为三维的螺旋桨式分子结构, 因此具有很好的溶解性。特别是由于取代苯基上外围的 H、F、 CH_3 或 CF_3 基团与中心三苯胺上的

H 原子的位阻效应导致中心核与取代苯基之间发生扭曲, 它能影响分子的电子和物理性质^[24]。TPA-T 和 TPA-(3, 5)-CF₃ 的 HOMO 能级的电子主要位于三苯胺中心核上, 而其他的 TPAF 分子则在吸电子氟代苯上也有少量分布。F 原子取代的目标产物的 LUMO 能级的电子主要位于分子的两臂上, 而 TPA-T 则在三苯胺上的苯环上有较大分布。这是由于 CH₃ 基团的供电子效应与 F 原子的吸电子效应不同而引起的。特别注意的是, TPA-(3, 5)-CF₃ 的 LUMO 能级的电子全部分布在 CF₃-取代的苯环上, 这是由强吸电子取代基 CF₃ 引起的电子定域效应所致^[25]。在 TPA-(3, 5)-CF₃ 中, LUMO 和 HOMO 能级空间分布的完全分离有助于双极性分子的空穴与电子的有效传输。

TPAF 热、光物理和电化学性质见表 1, TPAF 在 CH₂Cl₂ 溶液中的最大紫外吸收峰位于 322~359 nm 之间, 该吸收峰是由共轭芳香环的 π - π^* 电子跃迁引起的。同时, 当外围苯环上的取代基团由 -CH₃ 到 -F, 再到 -CF₃, 材料的吸收峰发生明显的红移, 这是由于高电负性的 F 原

子和强烈吸电子 CF₃ 基团的引入使得分子的极性增加, 而引起溶剂化效应增加。有趣的是, 相对于非氟取代的 TPA-T 类比物, 苯环间位单 F 原子取代的化合物 TPA-(3)-F 的吸收红移现象更明显, 其中 TPA-T 的最大吸收波长为 322 nm, TPA-(3)-F 的最大吸收波长为 349 nm, 这是由于间位 F 原子取代仅有的诱导效应使得苯环上的缺电子性增加引起的。此外, 氟原子诱导效应和共轭效应的双重效应使得紫外吸收峰的红移程度降低, 对于 TPA-(2)-F 和 TPA-(4)-F 分子同样如此, 其中 TPA-(2)-F 和 TPA-(4)-F 的最大吸收波长分别为 341 nm 和 339 nm。与吸收光谱相似, 吸电子基团 F 和 CF₃ 取代目标化合物在 CH₂Cl₂ 溶液中荧光光谱也发生类似的红移, 如 TPA-T 荧光发射峰为 398 nm, TPA-(2)-F 为 414 nm, TPA-(3, 5)-CF₃ 为 436 nm。而材料在薄膜中的荧光发射光谱则相对于 CH₂Cl₂ 溶液中荧光发射光谱发生了大约 1~20 nm 的蓝移, 薄膜中的荧光发射峰位于 390~419 nm 之间。这种蓝移现象可由前述的 TPA 中心核和外围的取代苯基单元的电子振动耦合引起分子固态时的堆积作用力说明。

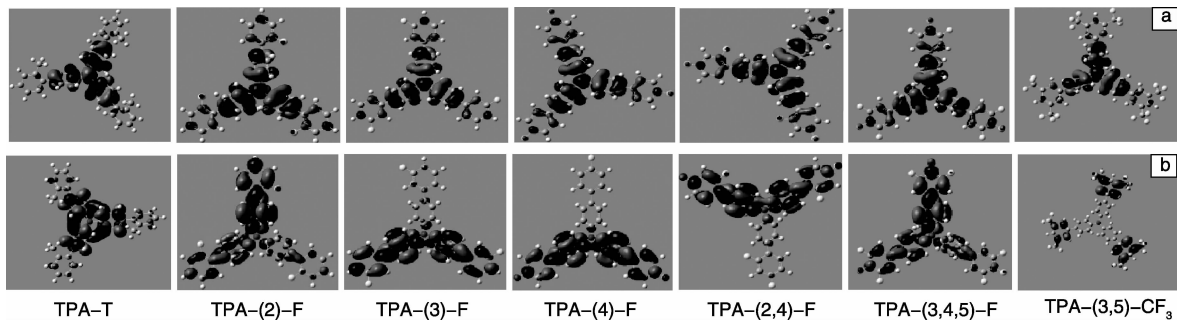


图 3 氟代三苯胺类材料的前线分子轨道能级: (a)HOMO 能级, (b)LUMO 能级

Fig. 3 The frontier molecular orbital energy level of TPAF: (a) HOMO and (b) LUMO

表 1 TPAF 的热、光物理和电化学性质

Table 1 Thermal, photophysical, and electrochemical properties of TPAF

TPAF	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ (Solution)	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ (Film)	$\lambda_{\text{PL}}/\text{nm}$ (Solution)	$\lambda_{\text{PL}}/\text{nm}$ (Film)	Φ_{PL}	E_{ox}/V	E_{red}/V	HOMO/LUMO _{exp} (E_{g})/eV	HOMO/LUMO _{cal} ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$)/eV	$T_{\text{g}}/T_{\text{m}}/T_{\text{d}}$ / $^{\circ}\text{C}$
TPA-T	322	336	398	390	0.21	0.42	-1.48	-5.22 /-1.81(3.41)	-5.28/ -0.93(4.35)	62/160, 169/380
TPA-(2)-F	341	349	414	408	0.23	0.51	-1.41, -1.89	-5.31 /-2.01(3.30)	-5.21 /-1.30(3.91)	NA/241 /368
TPA-(3)-F	349	352	424	417	0.27	0.53	-1.44, -1.93	-5.33 /-2.11(3.22)	-5.43/ -1.50(3.93)	59/187 /394
TPA-(4)-F	339	344	412	411	0.27	0.47	-1.36, -1.84	-5.27 /-1.98(3.29)	-5.39 /-1.38(4.01)	73/173 /399
TPA-(2, 4)-F	337	340	399	400	0.24	0.48	-1.31	-5.28 /-2.00(3.28)	-5.47 /-1.53(3.94)	69/180 /374
TPA-(3, 4, 5)-F	334	341	421	401	0.11	0.64	-1.51	-5.44 /-2.19(3.25)	-5.39 /-1.47(3.92)	NA/179 /351
TPA-(3, 5)-CF ₃	359	362	436	419	0.35	0.69	-1.38, -1.85	-5.49 /-2.36(3.13)	-6.11 /-2.16(3.95)	126/241 /332

为了研究氟代三苯胺类材料的空穴传输性能, 制作了单空穴器件 ITO/TPAF (100 nm)/Al (80 nm), 作为比较, 同时也制作了相同结构的 NPB 器件, 电流密度-电压曲线如图 4 所示。可以看出, 在给定的外加电压下, 材料的电流密度按照 TPA-(2)-F > TPA-(3)-F \approx TPA-(4)-F > TPA-T > TPA-(3, 4, 5)-F > TPA-(2, 4)-F > TPA-(3, 5)-CF₃ 依次减小, 表明其空穴迁移率降低。这种现象可以由分子中引入了电负性强的 F 原子来解释。同样, TPA-(3, 5)-CF₃ 的空穴迁移最差是由于强烈的吸电子基团 CF₃ 引起的。TPA-T 的空穴迁移率低于单 F 取代的分子, 可能是由于 TPA-T 外围的 CH₃ 有更加扭曲的构造。

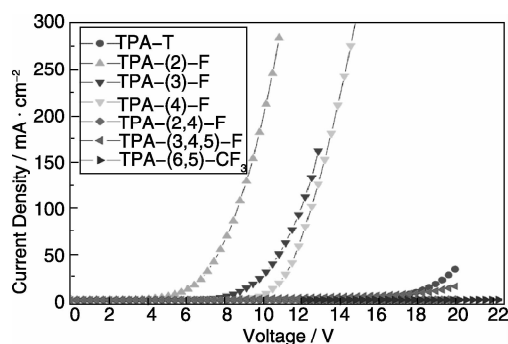


图 4 单空穴器件 ITO/TPAF or NPB (100 nm)/Al (80 nm) 的电流密度-电压曲线

Fig. 4 Current density-voltage curves for the hole-only devices ITO/TPAF or NPB (100 nm)/Al (80 nm)

作者课题组通过制作双层器件 ITO/TPAF (60 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (70 nm) 来说明目标化合物的空穴传输性能, 其中 Alq₃ 为电子传输和发光层, 同时也制作了相同结构的 NPB 器件。如图 5, TPA-(2)-F 器件的最大电流效率可达 4.7 cd · A⁻¹, 高于标准的 NPB-类器件 (3.8 cd · A⁻¹), 这是由于在发光层中电子和空穴的注入相对比较平衡。

作者课题组将 TPAF 作为发光层, TcTa 作为电子阻挡层, NPB 作为空穴传输层, TPBi 作为电子传输和空穴阻挡层制作了蓝光器件结构 ITO/NPB (40 nm)/TcTa (20 nm)/TPAF (40 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (70 nm)。图 6 为该类器件的电致发光光谱, 器件的发光光谱与材料在薄膜中的发射光谱类似, 显示出蓝紫光, 发光峰在 408 nm 到 432 nm 之间, 发光光谱均具有较窄的半高宽 (FWHM), 数值从 41 nm 到 87 nm。特别注意的是, 该类非掺杂的蓝光器件的色坐标 (CIE) 在 (0.162 ~ 0.177, 0.059 ~ 0.117) 范围, 非常符合国际照明委员会 (NTSC) 的蓝光标准 (0.14, 0.08)。具体的数据见表 2。

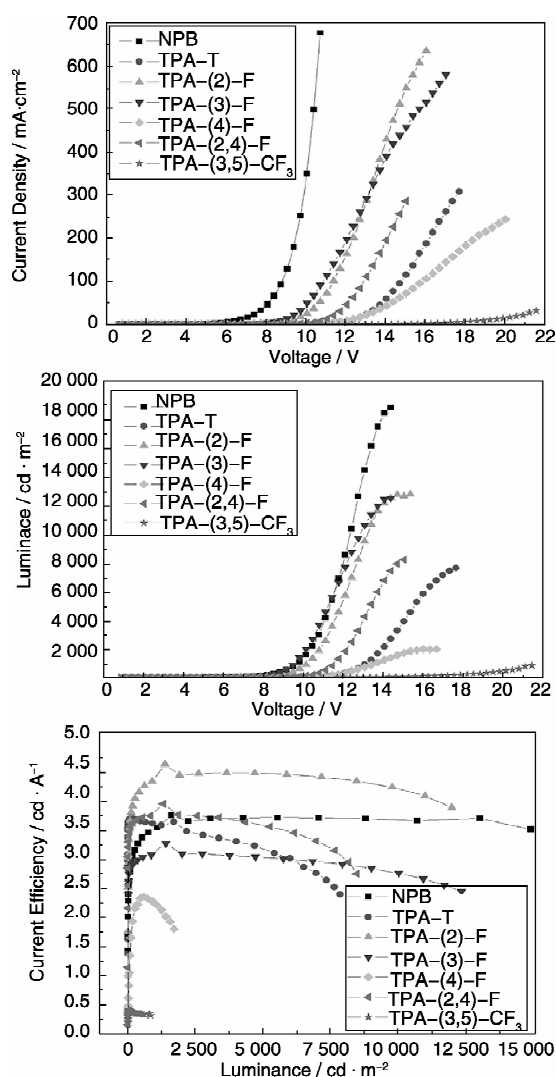


图 5 器件 ITO/NPB or TPAF (60 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (70 nm) 的电致发光性能

Fig. 5 EL performance of the devices ITO/NPB or TPAF (60 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (70 nm).

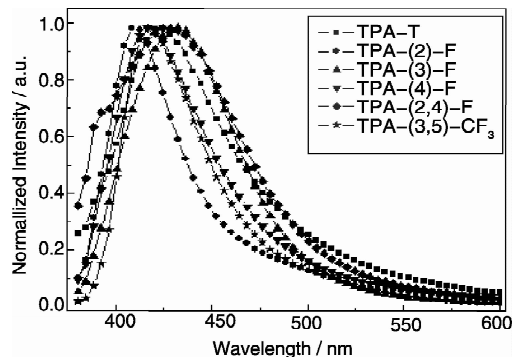


图 6 器件 ITO/NPB (40 nm)/TcTa (20 nm)/EMs (40 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (80 nm) 的电致发光光谱

Fig. 6 The EL spectra of blue-light emitting devices ITO/NPB (40 nm)/TcTa (20 nm)/TPAF (40 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (70 nm)

表 2 蓝光材料的器件性能

Table 2 Performance of blue emission devices

TPAF	$\lambda_{\max}^{\text{EL}}$ [a] /nm	FWHM of EL at 14 V/nm	V_D [b] /V	L_{\max} [c] /cd · m ⁻²	$\eta_{e,\max}$ [d] /cd · A ⁻¹	CIE (x, y) [e]
TPA-T	424	70	11.0	1355	0.43	(0.177, 0.117)
TPA-(2)-F	408	41	16.4	81	0.38	(0.168, 0.100)
TPA-(3)-F	428	64	10.2	354	0.39	(0.162, 0.059)
TPA-(4)-F	416	67	8.1	1600	0.48	(0.163, 0.067)
TPA-(2, 4)-F	424	87	11.1	975	0.48	(0.165, 0.082)
TPA-(3, 5)-CF ₃	416	49	11.8	693	0.60	(0.174, 0.083)

Notes: [a]——Measured at 14 V; [b]——Driving voltage for luminance of 10 cd · m⁻²; [c]——Maximum luminance;

[d]——Maximum current efficiency; [e]——Measurement at current density of 20 mA · cm⁻²

2.2 氟代四苯基联苯二胺类电致发光材料

在系统研究氟代三苯胺类电致发光材料的基础上, 又进一步报道了 3 种具有较高玻璃化温度的空穴传输材

料 DDB-(2, 4)-F、TPD-(2, 4)-F 和 TPD-Ph, 合成路线如图 7 所示, 并对它们进行了量化计算分析和热、光物理、电化学及电致发光性质表征^[26-27]。

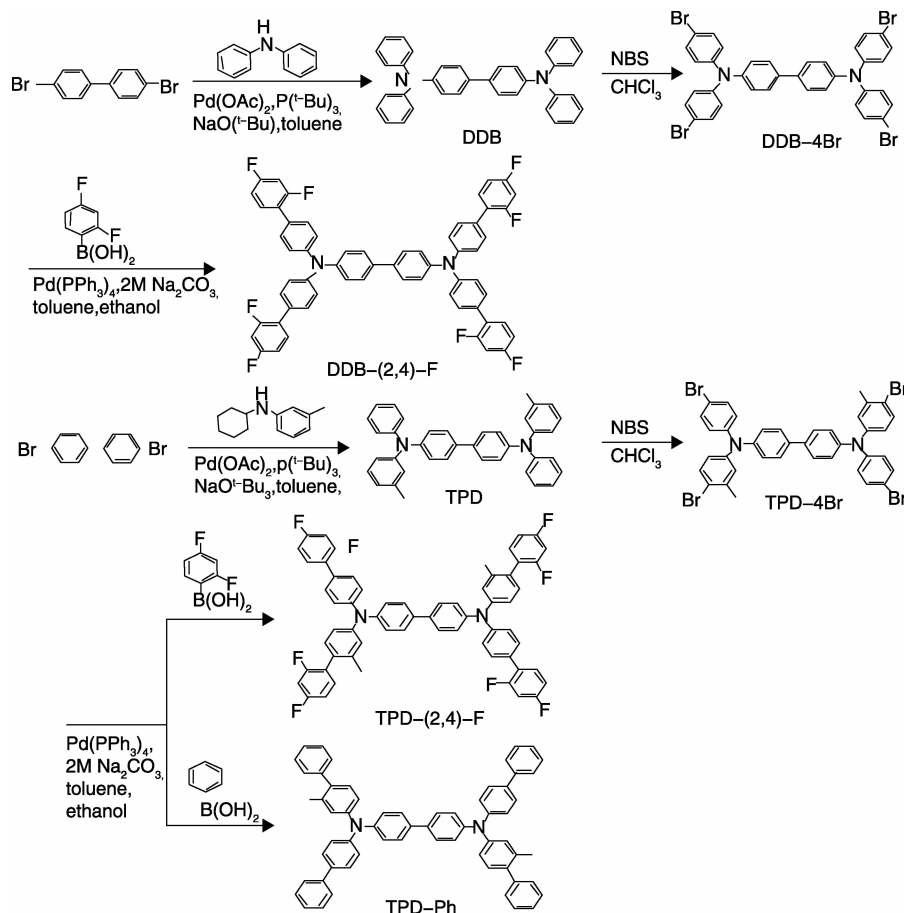


图 7 DDB-(2, 4)-F、TPD-(2, 4)-F 和 TPD-Ph 的合成

Fig. 7 Synthesis of DDB-(2, 4)-F, TPD-(2, 4)-F and TPD-Ph

由图 8 可以看出, 3 种材料的 HOMO 能级电子主要排布在芳胺中心核上, 而 LUMO 能级的电子排布则差别较大。DDB-(2, 4)-F 的 LUMO 能级的电子主要排布在分子对角的两臂, 分子中其他结构基团则有少量分布; TPD-(2, 4)-F 的 LUMO 能级的电子主要排布在分子的一个臂, 分子中对角的另一臂有少量分布, 而其他结构基

团则几乎没有分布; TPD-Ph 的 LUMO 能级的电子主要排布在分子的联苯中心和对角的两个臂上, 分子中其他结构基团则几乎没有分布。DDB-(2, 4)-F 和 TPD-(2, 4)-F 的 LUMO 能级的电子排布差别主要是由于在 TPD-(2, 4)-F 分子骨架上的两个甲基使得分子的构型发生改变, 从而改变电子的离域。氟代材料 DDB-(2, 4)-F

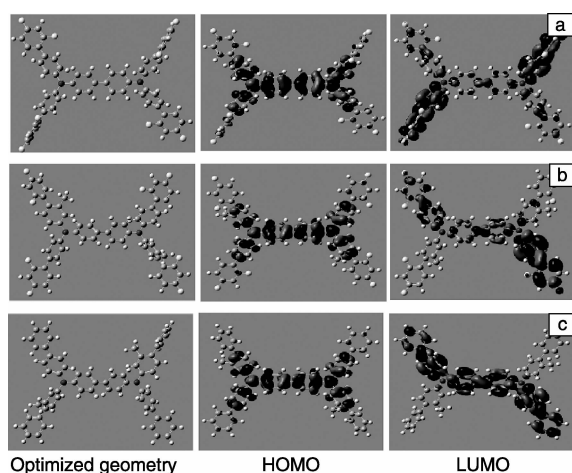


图 8 DDB-(2,4)-F(a), TPD-(2,4)-F(b)和 TPD-Ph(c)的前线分子轨道

Fig. 8 The frontier molecular orbital of DDB-(2,4)-F(a), TPD-(2,4)-F(b) and TPD-Ph(c)

和 TPD-(2,4)-F 与 TPD-Ph 的 LUMO 能级电子排布差别主要是由于外围引入的 2,4-二氟苯基的吸电子效应与苯基的弱供电子效应不同,使得电子共轭效应发生明显的改变。另外,从 3 者的优化构型可以看出,三芳胺单元的螺旋桨式结构以及外围或 2,4-二氟苯基与中心核的扭曲结构使得分子成非平面结构,因而有利于形成无定形薄膜,同时可以减小分子间的 $\pi-\pi$ 堆积作用。

我们在空穴传输材料 DDB/TPD 的骨架上引入苯基或 2,4-二氟苯基单元以增大分子体积,从而获得较高的玻璃化温度。3 种材料均具有较高的分解温度(T_d),分别为 513 °C, 500 °C 和 480 °C,具有氟原子的目标产物的分解温度较非氟取代的类比物高出 20 °C。其玻璃化转变温度(T_g)分别为 113 °C, 119 °C 和 118 °C,均高于传统的空穴传输材料 TPD(65 °C), m-MTDATA(75 °C)和 NPB(95 °C),如表 3 所示。

表 3 DDB-(2,4)-F, TPD-(2,4)-F 和 TPD-Ph 的热、光物理和电化学性质

Table 3 Thermal, photophysical, and electrochemical properties of DDB-(2,4)-F, TPD-(2,4)-F and TPD-Ph

Compounds	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ (Solution)	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ (Film)	$\lambda_{\text{PL}}/\text{nm}$ (Solution)	$\lambda_{\text{PL}}/\text{nm}$ (Film)	Φ_{PL}	E_g/eV	E_{ox}/V	HOMO /eV	LUMO /eV	$T_m/T_g/T_d$ /°C
DDB-(2,4)-F	349	349	413	416	0.56	3.06	0.31, 0.36	-5.11	-2.05	NA/113/513
TPD-(2,4)-F	337	338	414	413	0.54	3.08	0.38, 0.59	-5.18	-2.10	169/119/480
TPD-Ph	345	344	421	419	0.23	3.06	0.36, 0.60	-5.16	-2.10	NA/118/500

基于材料 DDB-(2,4)-F、TPD-(2,4)-F 和 TPD-Ph 的特殊性能,如良好的热稳定性、光学性质,合适的 HOMO/LUMO 能级以及空穴传输性质,它们可作为潜在的空穴传输材料。因此,制作了 ITO/HTMs (60 nm)/

Alq₃ (60 nm)/LiF(1 nm)/Al (70 nm) 器件,其中,HTMs 分别为 DDB-(2,4)-F、TPD-(2,4)-F、TPD-Ph、TPD 和 NPB, Alq₃ 作为电子传输和发光层,器件性能如图 9 所示。

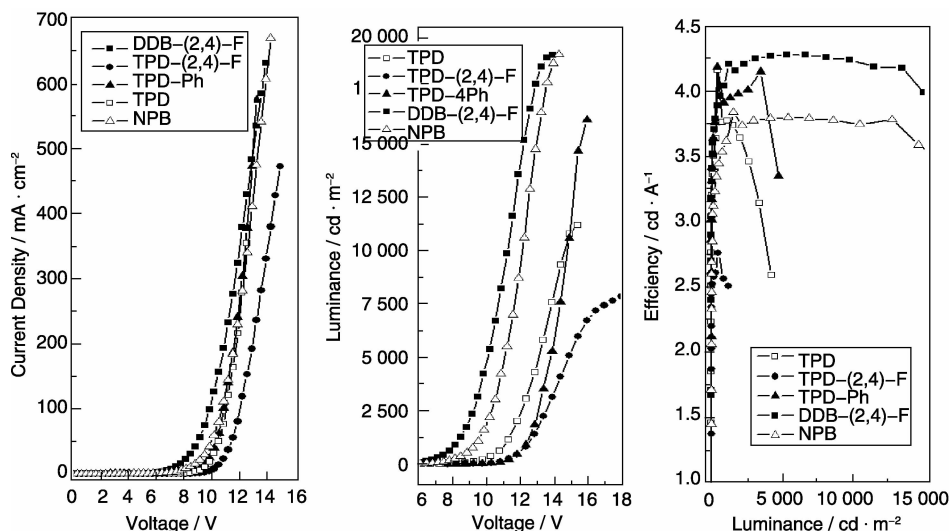


图 9 器件 ITO/HTMs (60 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (80 nm) 的电致发光性能

Fig. 9 EL performance of the devices ITO/HTMs (60 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (80 nm).

其中, DDB-(2, 4)-F 的器件性能最好, 最大电流效率可达 $4.3 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 最大亮度为 $19\,201 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 明显优于标准的 TPD 和 NPB 器件, TPD 器件的最大电流效率为 $2.41 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, NPB 器件的最大电流效率为 $3.8 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。这是由于在 DDB-(2, 4)-F 器件中, 注入的空穴与电子传输相对比较平衡, 这与单层器件的结果类似。另外, TPD-Ph 器件也表现出较好的性能, 最大电流效率可达 $4.2 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 最大亮度为 $16\,145 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。而 TPD-(2, 4)-F 器件的性能最差, 其最大电流效率只有 $2.7 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 这是由于 TPD-(2, 4)-F 器件具有较高的注入势垒, 其 HOMO 能级最低; 以及较差的空穴注入和传输性能。

我们以 DDB-(2, 4)-F、TPD-(2, 4)-F 和 TPD-Ph 为

空穴注入层制作了 ITO/HIL (40 nm)/NPB (20 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (70 nm) 器件, 其中, NPB 为空穴传输层, Alq₃ 为电子传输和发光层。同时为了比较, 制作了 m-MTDATA 的标准器件, 器件性能如图 10 所示。可以明显看出, 在给定的电压下, 器件的电流密度和亮度按照 m-MTDATA > DDB-(2, 4)-F > TPD-Ph > TPD-(2, 4)-F 的次序依次减小。电流效率则依照 DDB-(2, 4)-F > TPD-(2, 4)-F > TPD-Ph > m-MTDATA 的次序依次减小。目标化合物的器件效率均明显优于 m-MTDATA 标准器件 ($3.7 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$), 其中, DDB-(2, 4)-F 器件的最大电流效率可达 $5.0 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 最大亮度为 $19\,880 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 该器件性能的改善是由于电荷的注入平衡和激子在发光层的有效复合。

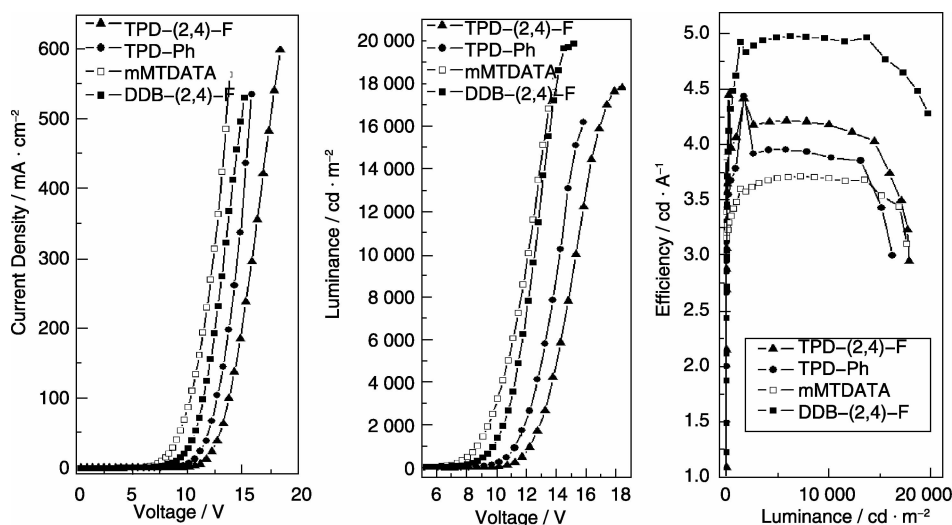


图 10 器件 ITO/HILs (40 nm)/NPB (20nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (80 nm) 的电致发光性能

Fig 10 EL performance of the devices ITO/HILs (40 nm)/NPB (20nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (80 nm).

2.3 氟代螺二苈类蓝光材料

作者课题组将螺苈类结构的优势与氟代作用的优点相结合, 报道了一系列高效的氟代螺二苈类主体材料 (SFs), 合成路线如图 11 所示。系统研究了该类材料的吸收、发射、电化学性质和器件性能受引入的吸电子取代基 (F 和 CF₃) 的影响规律^[28]。

理论计算表明, 所有分子均采用十字形的分子结构, 另外外围取代的苯基与相连的螺二苈中的苯基的二面角在 $36.3^\circ \sim 60.7^\circ$ 之间, 这种扭曲是由于取代苯基的周围的 H (F 或 CF₃) 基团与螺二苈中的苯基的 H 原子之间存在一定的排斥作用。其中, 在 Spiro-(2)-CF₃ 中, 由于取代苯基上邻位存在较大的 CF₃ 基团, 较大的位阻效应使取代的苯基与相连的螺二苈中的苯基的二面角最大。螺结构的垂直构型与分子臂上的扭

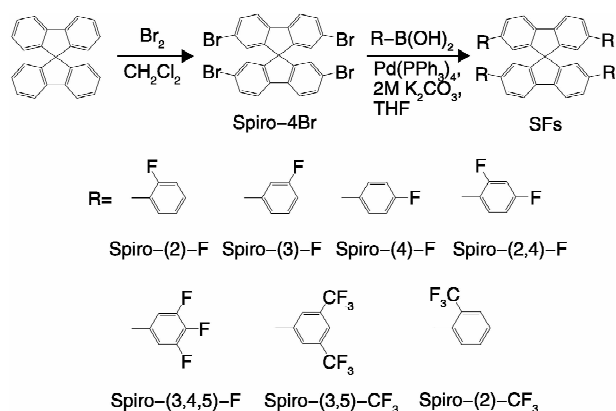


图 11 SFs 的合成

Fig. 11 Synthesis of SFs

曲使得分子具有很大的刚性, 从而有效地抑制分子间的堆积作用。此外, 这种结构使得该类材料具有较大的溶解性。采用螺结构的分子构型不仅能有效地增加玻璃化转变温度, 增加无定形态的稳定性, 而且使固态时的发光性能增强。由图 12 可见, 所有分子的 HOMO 能级的电子主要排布在互相正交的螺二苈单元。Spiro-(3)-F 和 Spiro-(3, 5)-CF₃ 的 LUMO 电子仅分布在分子的一个 π -共轭链上; 而其它分子的 LUMO 电子在整个分子中发生离域, 平均分布在两条链上。

表 4 列出了氟代螺二苈类材料 (SFs) 的热、光物理和电化学性质, SFs 具有很好的热学稳定性、高量子效率和较窄的半高宽, 使得该类材料可以作为高效的蓝光发光材料。为了研究 SFs 的电致发光性能, 作者团队制备了 SFs 为发光层的蓝光器件: ITO/MoO₃ (1 nm)/TcTa (40 nm)/blue emitting layer (EML) (20 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm), 其中 MoO₃ 为空穴注入层 (HIL), TcTa 为空穴传输层 (HTL), Spiro-(2)-F, Spiro-(3)-F, Spiro-(4)-F, Spiro-(2, 4)-F, Spiro-(3, 4, 5)-F, Spiro-(3, 5)-CF₃ 和 Spiro-(2)-CF₃ 为发光层 (EML), TPBi 为电子传输层 (ETL), LiF 为电子注入层 (EIL)。

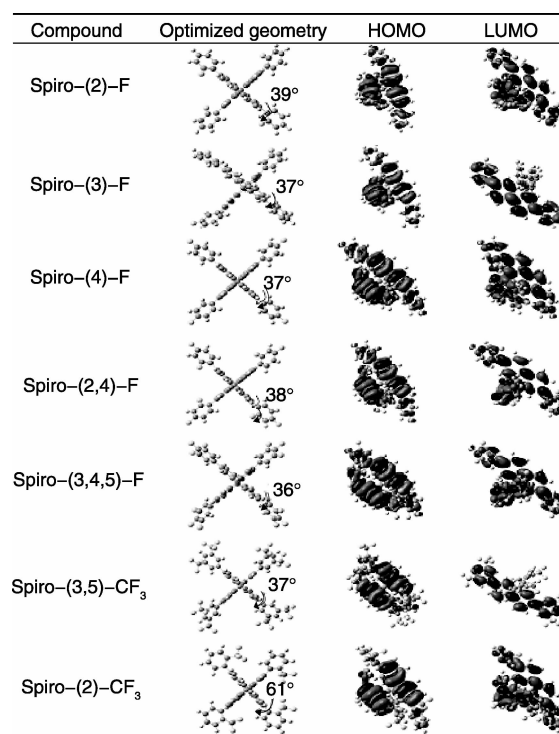


图 12 SFs 的前线分子轨道

Fig. 12 The frontier molecular orbital of SFs

表 4 SFs 的热、光物理和电化学性质

Table 4 Thermal, photophysical, and electrochemical properties of SFs

SFs	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ (CH ₂ Cl ₂ Solution)	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ (Film)	$\lambda_{\text{PL}}/\text{nm}$ (CH ₂ Cl ₂ Solution)	$\lambda_{\text{PL}}/\text{nm}$ (Film)	Φ_{PL} (CH ₂ Cl ₂ Solution)	$T_g/T_m/^{\circ}\text{C}$
Spiro-(2)-F	306, 327	309, 329	359, 373, 393	382	0.93	128/282
Spiro-(3)-F	313, 333	313, 332	365, 381, 402	371, 388	0.92	119/192
Spiro-(4)-F	312, 333	313, 334	362, 378, 397	369, 387	0.92	158/308
Spiro-(2, 4)-F	305, 325	307, 330	355, 371, 389	377	0.94	90/138
Spiro-(3, 4, 5)-F	312, 333	313, 334	362, 379, 399	370, 386	0.92	151/270
Spiro-(3, 5)-CF ₃	277, 287, 318	314, 329	330, 356, 366	370, 385	0.93	139/288
Spiro-(2)-CF ₃	291, 318	291, 381	364	365	0.98	-/310

图 13 显示, 不掺杂 SFs 器件的电致发光光谱在长波处 (约 780 nm) 有一个发光峰, 这可能是由于形成了芳基-H \cdots F 的氢键作用或和 F \cdots F 相互作用, 然而这种作用的形成对发光光谱具有消极作用。采用 Spiro-(2)-F, Spiro-(3)-F, Spiro-(4)-F 和 Spiro-(2, 4)-F 为发光材料的器件的蓝光峰约在 404 nm 处, CIE 色坐标在 (0.169 ~ 0.186, 0.122 ~ 0.171) 范围; 其中 Spiro-(3)-F 的掺杂器件的色坐标为 (0.169, 0.122), Spiro-(2)-CF₃ 的掺杂器件的色坐

标为 (0.192, 0.153), 发光峰在 388 nm。然而, 相对于其他的 SFs, Spiro-(3, 4, 5)-F 和 Spiro-(3, 5)-CF₃ 器件的发光光谱与其他器件明显不同, 其分别在 468 nm 和 460 nm 具有一个很强的发光峰, 在 388 nm 有一个很弱的发光峰。在低能量处的发光增强可能是由于在电致发光过程中直接的电荷捕获效应所致^[29-30]。此外, 电致发光光谱不依赖于驱动电压的变化而变化, 表明在此过程中并没有形成激基缔合物。SFs 器件的性能数据见表 5。

表 5 蓝光材料 SFs 的器件性能
Table 5 Performance of Blue Emission of SFs

EML	$\lambda_{\max}^{\text{EL [a]}}$ /nm	$V_{\text{on}}^{\text{[b]}}$ /V	$L^{\text{[c]}}$ /cd · m ⁻²	$\eta_{\text{e}}^{\text{[c]}}$ /cd · A ⁻¹	$\eta_{\text{p}}^{\text{[c]}}$ /lm · W ⁻¹	$\eta_{\text{e}}^{\text{[d]}}$ /cd · A ⁻¹	$\eta_{\text{p}}^{\text{[d]}}$ /lm · W ⁻¹	CIE [a], (x, y)
Spiro-(2)-F	404	4.8	917	0.53	0.29	0.45	0.16	(0.183, 0.157)
Spiro-(3)-F	408	4.7	682	0.40	0.24	0.36	0.13	(0.169, 0.122)
Spiro-(4)-F	404	5.3	932	0.38	0.19	0.36	0.12	(0.186, 0.171)
Spiro-(2, 4)-F	404	5.2	400	0.31	0.16	0.25	0.08	(0.185, 0.145)
Spiro-(3, 4, 5)-F	468	5.4	720	0.39	0.19	0.35	0.10	(0.199, 0.243)
Spiro-(3, 5)-CF ₃	460	5.8	259	0.20	0.10	0.17	0.05	(0.171, 0.177)
Spiro-(2)-CF ₃	388	6.3	286	0.30	0.15	0.21	0.07	(0.192, 0.153)

Notes: [a] —Measured at 10 V; [b]—Voltage for luminance of 1 cd · m⁻²;
[c]—Measurements at current density of 20 mA · cm⁻²; [d]—Measurements at current density of 100 mA · cm⁻²

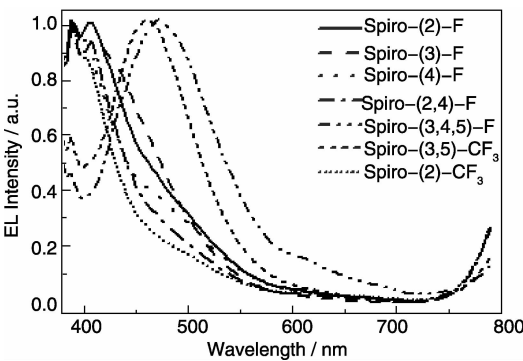


图 13 不掺杂 SFs 器件的电致发光光谱
Fig. 13 EL spectra for non-doped SFs devices

图 14 是 TOF 测量的 Spiro-(3)-F 电子空穴迁移率曲线, 从图 14 可以看出 Spiro-(3)-F 具有优异的平衡的双极性传输特性。基于 SFs 的宽带隙、载流子传输性能和良好成膜性的特点, 我们进一步研究了 SFs 为蓝光主体, BCzVBi 为掺杂的电致发光器件, 器件结构为 ITO/MoO₃ (1 nm)/TcTa (40 nm)/SFs: 10% BCzVBi (20 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)。图 15 为 SFs: 10% BCzVBi 掺杂器件的电致发光光谱。BCzVBi - 掺杂 SFs 的器件在 10 V 时的色坐标为 (0.149 ~ 0.154, 0.169 ~ 0.192), 其发光峰在 448 ~ 472 nm 之间, 为纯蓝光。BCzVBi 掺杂器件具有低的启亮电压(3.3 ~ 4.2 V)。同时我们注意到以 SFs 为主体的纯蓝光器件具有非常好的性能(如图 16), 器件的电流效率和能量效率分别为 3.05 ~ 6.66 cd · A⁻¹和 2.17 ~ 5.40 lm · W⁻¹。BCzVBi 掺杂器件的高效率可归因于从 SFs 到 BCzVBi 掺杂非常有效地能量转移。此外, 形成的空穴陷阱与电子在掺杂材料的直接复合也能增加器件的效率。在 BCzVBi 掺杂器件中, 由于 BCzVBi 的 HOMO 为 -5.41 eV, 高于主体的 HOMO 能级 (-5.83 ~ -6.03 eV), 因此 BCzVBi 可作为空穴陷阱。

以 Spiro-(3)-F 为主体的器件具有最优异的性能, 其最大亮度超过10 000 cd · m⁻², 最大外量子效率高达 4.92%, 最大电流效率为 6.66 cd · A⁻¹, 对应的最大能量效率为 5.40 lm · W⁻¹。该器件的性能可与国际最新报道的 BCz-VBi 掺杂器件相媲美^[31-33], 且远远优于同结构的 DPVBi: 10 % BCzVBi (体积分数) 标准器件(最大电流效率为 4.83 cd · A⁻¹, 对应的最大能量效率为 3.13 lm · W⁻¹)。

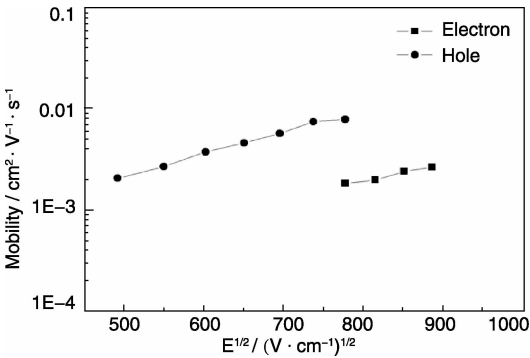


图 14 Spiro-(3)-F 的电子空穴迁移率曲线
Fig. 14 Curves of electron and hole mobilities for Spiro-(3)-F

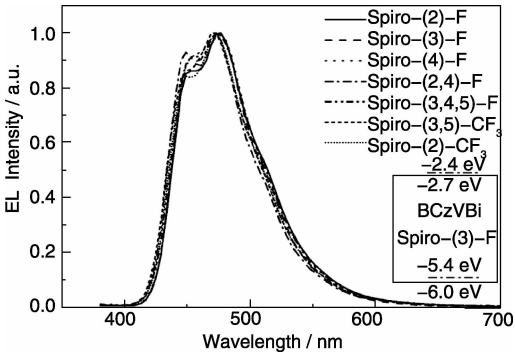


图 15 10 % BCzVBi (体积分数) 掺杂 SFs 器件的电致发光光谱
Fig. 15 EL spectra for devices using 10 vol% BCzVBi doped in SFs EMLs.

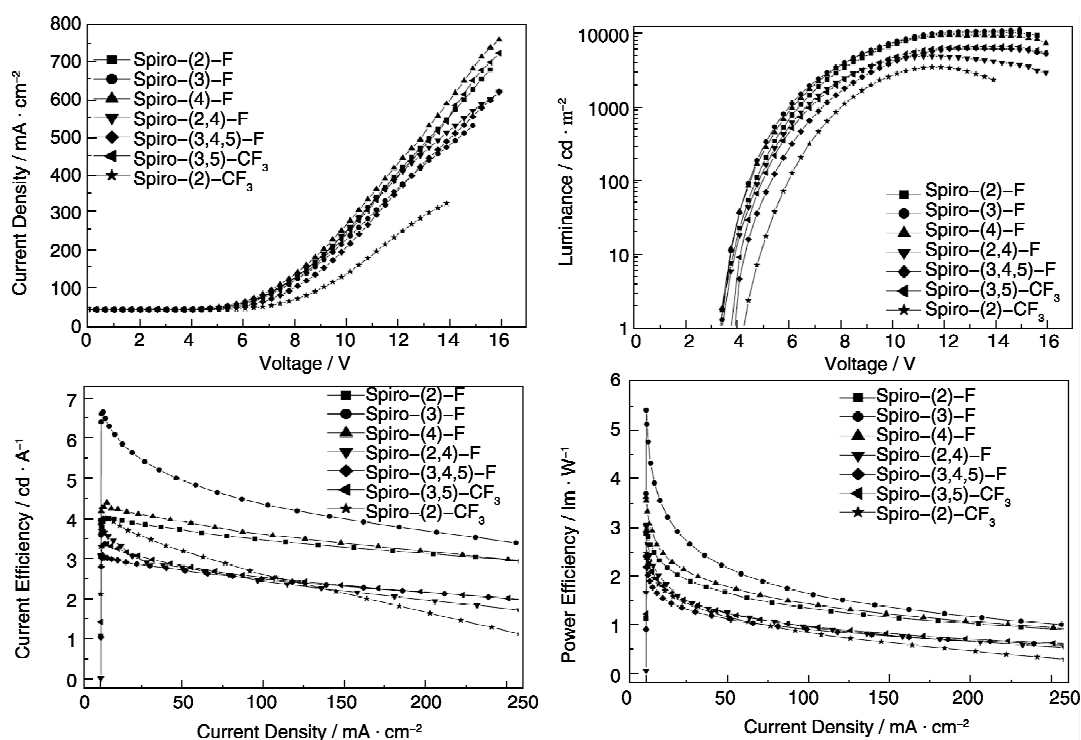


图 16 10% BCzVBi(体积分数)掺杂 SFs 器件的电致发光性能

Fig. 16 EL performance of the device using 10 vol% BCzVBi doped in SFs EMLs

2.4 氟代 9, 9'-联萘类蓝光材料

作者课题组最近进一步报导了一系列氟代 9, 9'-联萘类蓝光材料(BAnFs)^[34], 合成过程如图 17 所

示, 并系统研究了该类材料的吸收、发射、电化学性质和器件性能受引入的吸电子取代基(F 和 CF₃)的影响规律。

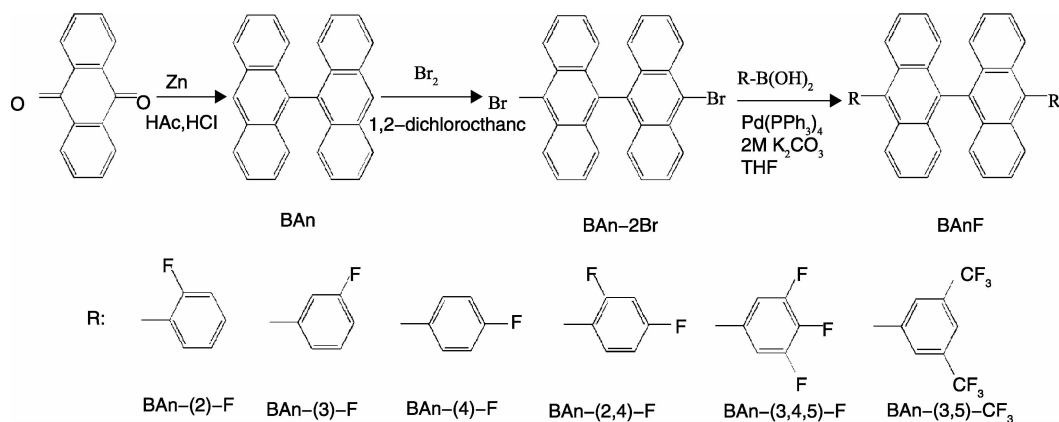


图 17 BAnFs 的合成

Fig. 17 Synthesis of BAnFs

理论计算表明, HOMO 和 LUMO 的电子云密度主要集中在两个萘单元上(如图 18), 因此联萘优异的发光性质得到了很好的保留。在每个合成物中两个相连的萘单元几乎是垂直的。在 BAn-(2)-F 和 BAn-(2, 4)-F 中, 苯取代基和相连的萘形成的二面角为 85° 和 76°, 而其他 BAnFs 中是 90°, 这是因为在 BAn-(2)-F 和 BAn-(2, 4)-

F 中邻位的 F 原子和相邻萘的 H 原子的分子内相互作用导致。

BAnFs 的热、光物理和电化学性质如表 6 所示, 这一系列材料具有很好的热稳定性。通过不同类型不同位置的 F 化调控, 得到一系列发光峰从 439 nm 到 448 nm 发深蓝光的氟代联萘类材料。作者团队测量了

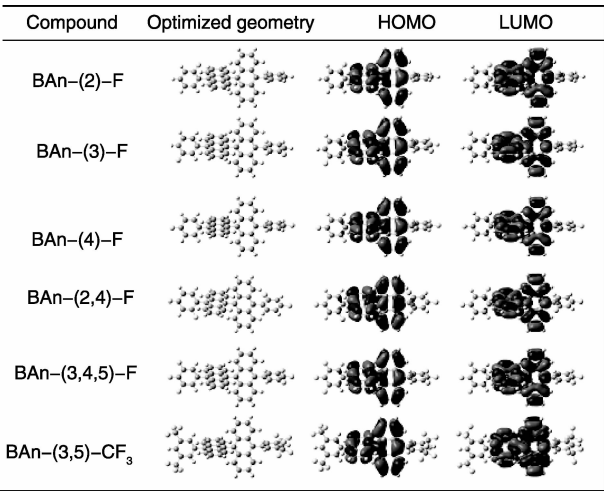


图 18 BAnFs 的前线分子轨道

Fig. 18 The frontier molecular orbital of BAnFs

CH₂Cl₂ 溶液中的荧光量子效率，如表 6 所示，F 取代位置对荧光量子效率的影响很大，结果显示 F 和 CF₃ 都能提高荧光量子效率，随着 F 取代基的增多荧光量子效率呈递增趋势，CF₃ 取代的 BAn-(3, 5)-CF₃ 有最高的荧光量子效率 0.99。超高的荧光量子效率使其有望成为高效蓝光材料。

为了获得深蓝发射，作者研究团队用 BAnFs 做

客体，用更宽带隙的双极性传输材料 CBP 做主体制备了一组器件：ITO/PEDOT : PSS (30 nm)/NPB (30 nm)/TeTa (10 nm)/CBP: BAnFs(5%，质量分数) (20 nm)/TPBi (40 nm)/CsCO₃ (3 nm)/Al (100 nm)。器件电致发光光谱如图 19 所示，发光峰范围在 435 ~ 440 nm，当电压为 8V 时，色坐标范围在(0.154 ~ 0.156, 0.073 ~ 0.087)，符合 NTSC 的深蓝光标准。其中以 BAn-(3, 5)-CF₃ 做客体的器件效率最高，达到了 2.40 cd · A⁻¹, 1.96 lm · W⁻¹，相当于外量子效率 4.65%，同时色坐标为 (0.154, 0.073)，其中 CIE_y 小于 0.08。器件的高效率是因为本身 BAn-(3, 5)-CF₃ 的荧光量子效率就是最高的，同时由于主客体良好的光谱重叠，从 CBP 向客体的能量转移比较高效。最后载流子在客体的捕获会更进一步地提高器件效率。在进一步的器件结构优化下，以 BAn-(3, 5)-CF₃ 为客体制备了以下结构的器件：ITO/MoO₃ (3 nm)/TAPC (40 nm)/EML (20 nm)/BCP (10 nm)/(Be (pp)₂ (30 nm)/CsCO₃ (3 nm)/Al (100 nm)。由于更好的载流子平衡和限制，得到了的器件效率 3.05 cd · A⁻¹, 2.62 lm · W⁻¹，相当于外量子效率 5.02%，CIE 坐标 (0.156, 0.083) 的高效深蓝光器件。电致发光器件性能如表 7 所示。

表 6 BAnFs 的热、光物理和电化学性质参数

Table 6 Thermal, photophysical, and electrochemical properties of BAnFs

Compound	$\lambda_{\max}^{\text{Abs a/b}}$ /nm	$\lambda_{\max}^{\text{PL a/b}}$ /nm	Φ_{PL} (CH ₂ Cl ₂ Solution)	T_g/T_m /°C	E_{ox}/V	HOMO/LUMO ^{exp} , (E_g^{opt}) ^f /eV	HOMO/LUMO ^{cal} , ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$) ^g /eV
BAn-(2)-F	259, 340, 358, 378, 400/270, 342, 361, 382, 404	449/448	0.55	168/299, 328	0.90	-5.70/-2.66 (3.04)	-5.26/-1.77 (3.49)
BAn-(3)-F	260, 340, 359, 379, 400/269, 343, 362, 383, 405	445/447	0.48	167/362	0.93	-5.73/-2.67 (3.06)	-5.29/-1.81 (3.48)
BAn-(4)-F	260, 340, 359, 379, 401/266, 343, 362, 383, 405	449/447	0.41	167/347	0.88	-5.68/-2.63 (3.05)	-5.25/-1.77 (3.48)
BAn-(2, 4)-F	259, 338, 358, 378, 400/270, 342, 362, 382, 405	448/443	0.69	156/248, 322	0.97	-5.77/-2.69 (3.08)	-5.28/-1.82 (3.46)
BAn-(3, 4, 5)-F	259, 339, 358, 378, 400/264, 342, 360, 380, 403	449/445	0.93	NA/387	0.94	-5.74/-2.67 (3.07)	-5.47/-1.99 (3.48)
BAn-(3, 5)-CF ₃	59, 340, 358, 379, 400/257, 341, 359, 378, 400	440/438	0.99	NA/NA	1.06	-5.86/-2.78 (3.08)	-5.67/-2.18 (3.49)

Notes: a—Measurement of CH₂Cl₂ solution; b—Measurement of film.

表 7 BAnFs 掺杂器件的电致发光性能
Table 7 EL performance of BAnFs-doped devices

Device	EML	$\lambda_{\max}^{\text{EL, a}}$ /nm	V_{on}^{b} /V	L_{\max}^{c} /cd · m ⁻²	$\eta_{\text{ext}}^{\text{d}}$ /%	$\eta_{\text{c}}^{\text{d}}$ /cd · A ⁻¹	$\eta_{\text{p}}^{\text{d}}$ /lm · W ⁻¹	FWHM /nm	CIE, (x, y) ^a
1A	CBP: BAn-(2)-F	438	4.2	1 647	2.67	1.66	1.02	67	(0.156, 0.085)
2A	CBP: BAn-(3)-F	440	4.1	1 669	1.99	1.28	0.89	69	(0.154, 0.087)
3A	CBP: BAn-(4)-F	437	4.4	2 766	1.86	1.22	0.87	68	(0.154, 0.087)
4A	CBP: BAn-(2, 4)-F	435	4.0	2 016	2.75	1.47	1.10	65	(0.154, 0.074)
5A	CBP: BAn-(3, 4, 5)-F	437	4.5	838	3.42	2.11	1.45	67	(0.155, 0.085)
6A	CBP: BAn-(3, 5)-CF ₃	434	3.5	1 471	4.65	2.40	1.96	63	(0.154, 0.073)
1B	CBP: BAn-(3, 5)-CF ₃	435	3.7	3 588	5.02	3.05	2.62	66	(0.156, 0.083)

Notes: a—Measured at 8 V; b—Driving voltage for luminance of 1 cd · m⁻²; c—Maximum luminance; d—Maximum efficiency

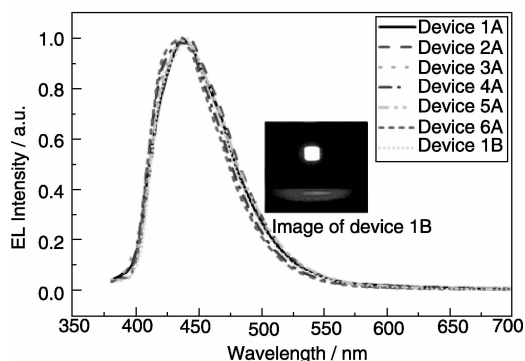


图 19 BAnFs 掺杂器件的电致发光光谱
Fig. 19 EL spectra for BAnFs-doped devices

3 结 语

本文系统地总结了作者课题组在氟代有机光电功能材料方面的研究进展,包括材料结构变化、及其对热稳定性、光物理、光化学性能、电化学性能、双极载流子传输特性、HOMO/LUMO 能级变化等的影响规律;对材料进行的量化计算,材料的性能分析;为最终器件的设计和制作提供依据。纵观本文报道的氟代有机光电功能材料,尽管有些材料的性能优于传统材料的器件性能,也达到了目前世界上较高的水平,但相应功能材料的性能与实际应用相比还有一定的距离。因此,需要开发新型光电功能分子材料和优化器件结构等,以改善器件的性能。从器件效率考虑,进一步开发性能优异的蓝光荧光材料是提高白光器件性能的重要研究方向之一,具有实际应用价值。

参考文献 References

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. Organic Electroluminescent Diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913.
- [2] Hung L S, Chen C H. Color Tuning in Benzo[1, 2, 5]thiadiazole-Based Small Molecules by Amino Conjugation/Deconjugation: Bright Red-Light-Emitting Diodes [J]. *Mater Sci Eng; R*, 2002, 39: 143.
- [3] Forrest S R. The Path to Ubiquitous and Low-Cost Organic Electronic Appliances on Plastic [J]. *Nature*, 2004, 428: 911–918.
- [4] Sun Y, Giebink N C, Kanno H, *et al.* Management of Singlet and Triplet Excitons for Efficient White Organic Light-Emitting Devices [J]. *Nature*, 2006, 440: 908–912.
- [5] Cornil J, Gruhn N E, Dos Santos D A, *et al.* Joint Experimental and Theoretical Characterization of the Electronic Structure of 4, 4-Bis(N-m-tolyl-N-phenylamino)biphenyl (TPD) and Substituted Derivatives [J]. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 5 206–5 211.
- [6] Reddy J S, Kale T, Balaji G, *et al.* Cyclopentadithiophene-Based Organic Semiconductors: Effect of Fluorinated Substituents on Electrochemical and Charge Transport Properties [J]. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 648–654.
- [7] Tang M L, Bao Z. Halogenated Materials as Organic Semiconductors [J]. *Chem Mater*, 2011, 23: 446–455.
- [8] Babudri F, Farinola G M, Naso F, *et al.* Fluorinated Organic Materials for Electronic and Optoelectronic Applications: The Role of the Fluorine Atom [J]. *Chemical Communications*, 2007, (10): 1 003–1 022.
- [9] Reichenbächer K, Süß H I, Hulliger J. Fluorine in Crystal Engineering—“The Little Atom That Could” [J]. *Chem Soc Rev*, 2005, 34: 22–30.
- [10] Berger R, Resnati G, Metrangola P, *et al.* Organic Fluorine Compounds: A Great Opportunity for Enhanced Materials Properties [J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3 496–3 508.
- [11] Zacharias P, Gather M C, Rojahn M, *et al.* New Crosslinkable Hole Conductors for Blue-Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46 (23): 4 388–4 392.
- [12] Zhao L, Zou J, Huang J, *et al.* Asymmetrically 9, 10-Disubstituted Anthracenes as Soluble and Stable Blue Electroluminescent Mo-

- lecular Glasses [J]. *Organic Electronics*, 2008, 9 (5): 649 – 655.
- [13] Reddy J S, Kale T, Balaji G, *et al.* Cyclopentadithiophene-Based Organic Semiconductors: Effect of Fluorinated Substituents on Electrochemical and Charge Transport Properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2: 648 – 654.
- [14] Wee K R, Ahn H C, Son H J, *et al.* Emission Color Tuning and Deep Blue Dopant Materials Based on 1, 6-Bis (N-phenyl-p-(R)-phenylamino) pyrene [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2009, 74 (21): 8 472 – 8 475.
- [15] Cornil J, Gruhn N E, Dos Santos D A, *et al.* Joint Experimental and Theoretical Characterization of the Electronic Structure of 4, 4'-Bis (N-m-tolyl-N-phenylamino) biphenyl (TPD) and Substituted Derivatives[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105 (21): 5 206 – 5 211.
- [16] Malagoli M, Manoharan M, Kippelen B, *et al.* Impact of Conformation on the Dipole Moment of Bis-Triarylamine Derivatives[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 354 (3): 283 – 290.
- [17] Maldonado J L, Bishop M, Fuentes-Hernandez C, *et al.* Effect of Substitution on the Hole Mobility of Bis (diarylamino) Biphenyl Derivatives Doped in Poly (styrene)[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15 (4): 994 – 999.
- [18] Xu Qing(徐清), Xiong Wei(熊威), Wang Qingqi(王清琪), *et al.* 新型氟代三苯胺衍生物的合成和光谱特性研究[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2011, 31 (002): 500 – 503.
- [19] Ando S, Nishida J, Fujiwara E, *et al.* Novel p-and n-Type Organic Semiconductors with An Anthracene Unit[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17 (6): 1 261 – 1 264.
- [20] Zhang H, Wang Y, Shao K, *et al.* Novel Butterfly Pyrene-Based Organic Semiconductors for Field Effect Transistors[J]. *Chemical Communications*, 2006, (7): 755 – 757.
- [21] Martens S C, Riehm T, Geib S, *et al.* Substituent Effects in the Periphery of 2, 9-Bisaryl-tetraazaperopyrene Dyes[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2011, 76: 609 – 617.
- [22] Ando S, Murakami R, Nishida J, *et al.* n-Type Organic Field-Effect Transistors with Very High Electron Mobility Based on Thiazole Oligomers with Trifluoromethylphenyl Groups[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127 (43): 14 996 – 14 997.
- [23] Li Zhanfeng, Wu Zhaoxin, Fu Wen, *et al.* Versatile Fluorinated Derivatives of Triphenylamine as Hole-Transporters and Blue-Violet Emitters in Organic Light-Emitting Devices[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116, 20 504 – 20 512.
- [24] Thangthong A, Meunmart D, Prachumrak N, *et al.* Bifunctional Anthracene Derivatives as Non-Doped Blue Emitters and Hole-Transporters for Electroluminescent Devices [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47: 7 122 – 7 124.
- [25] Metri N, Sallenave X, Plesse C, *et al.* Processable Star-Shaped Molecules with Triphenylamine Core as Hole-Transporting Materials: Experimental and Theoretical Approach[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 3 765 – 3 772.
- [26] Li Zhanfeng, Wu Zhaoxin, Jiao Bo, *et al.* Novel 2, 4-Difluorophenyl-Functionalized Arylamine as Hole-Injecting/Hole-Transporting Layers in Organic Light-Emitting Devices[J]. *Chemical Physics Letters*, 2012, 527: 36 – 41.
- [27] Li Zhanfeng, Wu Zhaoxin, Fu Wen, *et al.* Stable Amorphous Bis (diarylamino) biphenyl Derivatives as Hole-transporting Materials in Organic Light-emitting Diodes[J]. *Electron Mater Lett*, 2013, 9 (5): 655 – 661.
- [28] Li Zhanfeng, Jiao Bo, Wu Zhaoxin, *et al.* Fluorinated 9, 9'-Spirobifluorene Derivatives as Host Materials for Highly Efficient Blue Organic Light-Emitting Devices[J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 2 183 – 2 192.
- [29] Lupton J M, Schouwink P, Keivanidis P E, *et al.* Influence of Dendronization on Spectral Diffusion and Aggregation in Conjugated Polymers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13 (2): 154 – 158.
- [30] Ye S, Chen J, Di C, *et al.* Phenyl-Substituted Fluorene-Dimer Cored Anthracene Derivatives: Highly Fluorescent and Stable Materials for High Performance Organic Blue-and White-Light-Emitting Diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20 (16): 3 186 – 3 194.
- [31] 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]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18 (24): 3 922 – 3 930.
- [32] Kim S H, Cho I, Sim M K, *et al.* Highly Efficient Deep-Blue Emitting Organic Light Emitting Diode Based on the Multifunctional Fluorescent Molecule Comprising Covalently Bonded Carbazole and Anthracene Moieties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21 (25): 9 139 – 9 148.
- [33] 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: 2 695 – 2 700.
- [34] Yu Yue, Wu Zhaoxin, Li Zhanfeng, *et al.* Highly Efficient Deep-Blue Organic Electroluminescent Devices Doped with Fluorinated 9, 9'-Bianthracene Derivatives (Fluorophores) [J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 8 117 – 8 127.