

特约专栏

电致发光类湿法小分子材料研究进展

班鑫鑫, 许欢鸽, 张兆杭, 叶沐阳, 黄斌, 蒋伟, 孙岳明

(东南大学化学化工学院, 江苏 南京 211189)

摘要: 经过20年的发展, 真空蒸镀和溶液法制备有机发光二极管的方法已经取得了巨大的进步。相对于依赖真空蒸镀成膜的有机小分子材料, 可溶液法加工的小分子材料能够降低器件制作成本, 适合于制作大面积光电器件。同时, 小分子材料可以较为明确的给出分子结构与光电性能的构效关系, 因此湿法成膜制备的小分子 OLEDs 越来越受到人们关注。综述了近期可湿法成膜的小分子材料设计理念、合成方法以及具体应用, 讨论了实现全湿法小分子 OLEDs 所面临的挑战以及解决方法。

关键词: 有机电致发光; 湿法; 小分子; 电子传输材料; 空穴传输材料; 主体材料

中图分类号: TN382 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962-(2014)12-0739-10

Progress of Solution-Processable Small Molecular Materials for Organic Light Emitting Diodes

BAN Xinxin, XU Huange, ZHANG Zhaohang, YE Muyang, HUANG Bin, JIANG Wei, SUN Yueming

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: After 20 years of development, significant progress has been made in the development of organic light-emitting diodes (OLEDs), which can be fabricated via both vacuum deposition and solution processes. Recently, solution processed small molecular OLEDs are drawing more and more research attention, as such a technology combines advantages of the facile synthesis of small molecules and the low-cost solution process like polymers. In addition, small molecular materials can more clearly give the structure-activity relationships between the molecular structure and photoelectric properties. This review presents some recent developments in the design, synthesis and applications of organic solution-processable small materials, and discusses the challenge and solutions of achieving all-solution process small molecular OLEDs.

Key words: organic electroluminescent materials; solution process; small molecule; electron transporting material; hole transporting material; host material

1 前言

有机电致发光二极管 (OLEDs) 在显示及照明技术方面已经显示出广阔的应用前景, 它可用于制作可折叠的“电子报纸”、超薄大面积平面显示、以及高效率的野外和室内照明等器件, 这都是传统的无机电致发光材料和液晶显示器所无法比拟的^[1-4]。从分子体系来看, 有

机电致发光材料包括有机小分子材料和聚合物材料两大类。与聚合物相比, 有机小分子材料具有确定的分子量、易于提纯、荧光量子效率高、驱动电压低、强度大、寿命长等优点, 因此倍受青睐^[5]。但是从制作工艺方面来讲, 聚合物材料具有良好成膜性, 易于湿法加工, 制作成本低廉, 而小分子材料多数只能通过真空蒸镀的方法才能形成均匀的无定形薄膜。复杂的工艺和高昂的成本一直是实现 OLEDs 大面积制作以及产业化的瓶颈^[6]。相比之下, 可用于湿法加工的小分子材料兼具了分子结构明确、易于提纯以及湿法成膜的特点, 可实现高效生产低廉的 OLEDs^[7], 其器件结构如图1所示。根据目前可用于湿法加工的小分子材料的最新进展, 按空穴传输层、电子传输层和发光层分类, 进行了详细的阐述, 并对全湿法小分子 OLEDs 所面临的挑战以及湿

收稿日期: 2014-07-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51103023, 21173042); 科技部973计划项目(2013CB932900); 江苏省工业支撑(BE 2013118)

第一作者: 班鑫鑫, 男, 1988年生, 博士生

通讯作者: 孙岳明, 男, 1965年生, 教授, 博士生导师, Email: sun@seu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.12.04

法小分子白光 OLEDs 的应用前景进行了介绍。

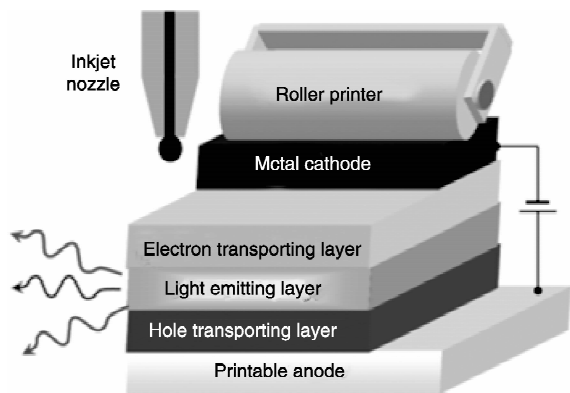


图 1 湿法制备的有机发光二极管示意图

Fig. 1 Schematic structure of solution processable OLED devices

2 湿法小分子材料

小分子材料易于修饰, 可通过调节特定官能团和结构单元实现分子的功能化。例如: 通过引入烷基或烷氧基链可以有效地增加分子的溶解性, 此外, 柔性基团间的相互作用有利于分子通过溶液法形成无定形薄膜^[8]。由于小分子的玻璃化转变温度(T_g)低, 经湿法旋涂除去溶剂后易于结晶析出, 不利于形成均一的薄膜。要使小分子材料具有较高的玻璃化转变温度, 必须引入非平面的刚性基团, 增大分子的空间体积, 降低分子间的 π - π 相互作用。同时, 分子量的增加也有利于提高分子的热稳定性^[9]。

2.1 空穴传输材料

有机发光二极管中, 在正向电压的驱动下, 空穴和电子分别从阳极和阴极注入, 在发光层中复合形成激子, 激子退激发从而辐射发光^[10-11]。空穴传输材料起着提高空穴传输速率, 利于空穴注入发光层, 并有效地将电子阻挡在发光层内, 实现载流子最大复合的作用, 因此空穴传输材料必须含有给电子基团, 同时其最高占有轨道(HOMO)的能级要与阳极相匹配, 从而降低载流子传输的能垒^[12-14]。图 2 为空穴传输材料的分子结构。目前大多数有机空穴传输材料为芳胺类化合物, 这类材料上的 N 原子都具有很强的给电子能力, 表现出很好的电正性, 因此这类化合物都具有较高的空穴迁移率。对于湿法小分子空穴传输材料, 除了要求具有很高的空穴迁移率外还需要满足以下条件: ①易溶于大多数有机溶剂; ②能够通过溶液法形成无针孔的均一无定型薄膜; ③具有较高的玻璃化转变温度以及良好的热稳定性; ④成膜后不影响下一功能层的湿法制备。Naito 等人的研究表明, 具有空间不对称、大体积以及刚性结构的分子材料一般都具有较高的热稳定性。因此, 从分子设计角

度讲, 通过增加分子量, 降低分子的共平面性以及对称性等方法可以有效地提高小分子材料的成膜性和热稳定性^[15]。然而, 要通过溶液法制备多层 OLEDs, 必须解决器件制备过程中层与层之间的溶剂侵蚀效应。在制备下一层时所用的溶剂通常会溶解已经制备好的上一有机层, 致使各功能材料相互交混, 不利于载流子的有效传输和高效复合^[16]。正交溶剂法、超稀溶剂喷雾沉积法以及热刮涂的方法可以有效地解决这一问题。针对小分子体系, Meerholz 等^[17-19]提出先将小分子材料通过湿法成膜, 然后在紫外光照射下使小分子交联成空间网状结构以形成不溶的薄膜。基于三芳胺的空穴传输材料引入氧杂环丁烷活性基团, 在质子引发下通过阳离子开环聚合反应, 使具有两个活性位的单分子交联成 3D 结构, 反应原理如图 3 所示。这样不溶的空穴传输层为下一层的溶液法制备提供了可能, 而且这种光照交联反应对薄膜的收缩率影响非常小, 交联后的空穴传输层在甲苯或

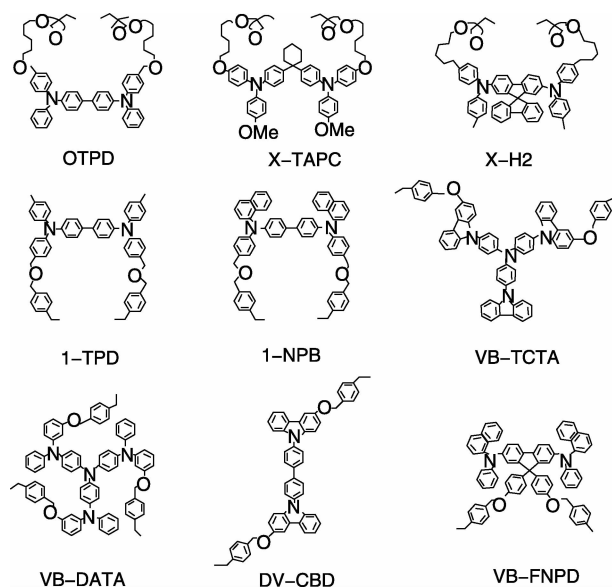


图 2 空穴传输材料的分子结构

Fig. 2 Molecular structures of hole-transporting materials

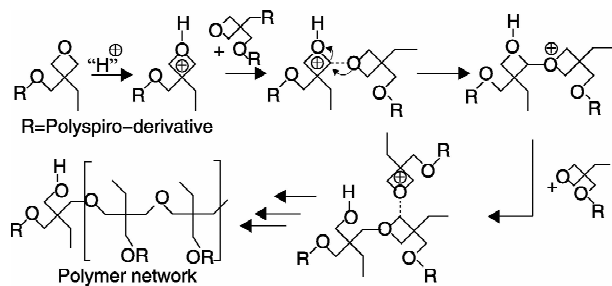


图 3 氧杂环丁烷阳离子开环聚合反应原理

Fig. 3 Illustration of reaction principle of the cationic ring-opening polymerization (CROP) of oxetanes

四氢呋喃等有机溶剂的淋洗下,紫外吸收强度以及膜表面粗糙度不会发生变化。2013 年,该课题组报道了基于 TAPC 可交联小分子空穴传输材料湿法制备多层 OLEDs^[17],该类分子与传统的 TPD 型空穴传输材料相比,具有更宽的能隙和更高的三线态能级,通过氟原子的修饰,使其 HOMO 能级与 PEDOT:PSS 的功函数相匹配,更有利于空穴的传输以及向发光层的注入。以该类小分子材料为空穴传输层制备的湿法多层器件,在保持最高电流效率不变的情况下,有效地降低了器件启亮电压和效率滚降。为了进一步提高湿法小分子空穴传输材料的成膜性,同时避免紫外光照法交联所需的光酸引发剂对激子的猝灭,Kido 等^[20]提出在小分子空穴传输材料上引入苯乙烯基活性位,通过加热的方法使其形成不溶性的薄膜,该类交联反应通过自由基引发聚合,无需添加其他引发剂,交联过程中无副产物产生,对材料的空穴传输性能没有影响,同时不会猝灭激子。Wong 等^[21]报道了一种基于传统的 m-MTDATA 为中心,乙烯基苯基醚为活性交联基团的空穴传输材料 VB-DATA。通过旋涂法制备的小分子薄膜,经 190 °C 热处理后形成粗糙度仅为 0.84 nm 的不溶性空穴传输层。引入烷氧链有效地提高了分子 HOMO 能级 (-5.1 eV) 和空穴迁移率 ($\mu_h \sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),因此该分子可以作为一种有效的空穴传输材料。

2.2 电子传输材料

有机小分子电子传输材料构成的多层有机发光二极管管具有启亮电压低、发光亮度高、器件寿命长等优点,是一类良好的电子传输材料。由于有机发光二极管采用的是电荷注入式发光,因此有机电子传输材料应该具有较大的共平面结构,有利于电子的传输,以及较低的 LUMO 轨道和较高的电子亲和势,以利于电子的注入^[21]。常用的有机电子传输材料通常含有吸电子基团,例如:苯并咪唑、噻二唑、噻唑、噻吩等^[22]。图 4 为部分电子传输材料的分子结构。除此之外如何在制备好发光层后,通过溶液法制备电子传输层,而不影响前一层膜的原有特征,是目前湿法小分子电子传输材料发展的瓶颈。目前国内外课题组解决该问题的主流方法是开发醇/水溶性电子传输材料,通过正交溶剂法制备电子传输层。国内华南理工大学苏仕健、杨伟、吴宏斌、黄飞等教授在传统共轭聚合物结构中引入水溶性极性基团,如胺基、磺酸基和磷酸基等,开发了一系列水/醇溶共轭聚合物作为湿法多层器件的电子注入/传输材料。由于该类材料中极性基团与 Al 存在的协同效应,降低了电子的注入势垒,使电子能够有效地从高功函数金属阴极注入到有机层中,从而避免了使用活泼的碱金属,因此对湿法器件的

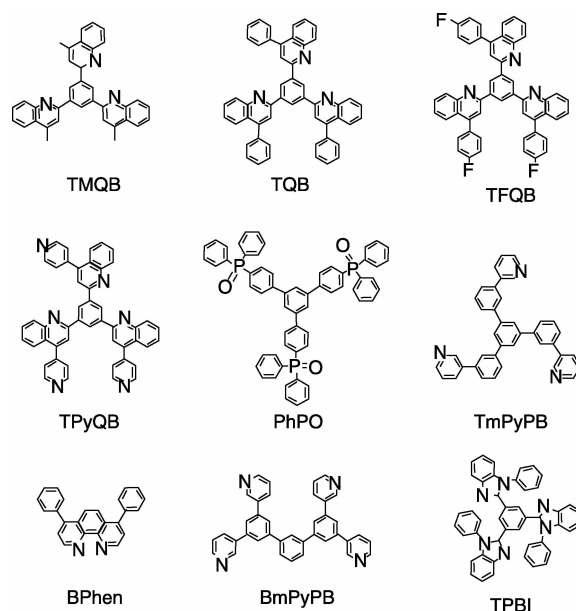


图 4 电子传输材料的分子结构

Fig. 4 Molecular structures of electron-transporting materials

研究有着重要意义。在可用于湿法成膜有机小分子电子传输材料的研究中,Jenekhe 等^[23]提出了含有苯基喹啉基团的电子传输材料,并在 PVK:OXD-7:FIrpic 混合发光层上使用甲酸/水的混合溶剂湿法制备电子传输层。该类材料具有良好的电子传输能力,同时具有低 LUMO 能级,有利于电子的注入,深的 HOMO 能级,有利于阻挡空穴。基于此类湿法电子传输材料制备的多层蓝色磷光 OLEDs 在亮度为 $2\,790 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时的电流效率为 $28.3 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$,值得关注的是,当亮度达到 $10\,000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,电流效率仍能保持大约 $20 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。此外,通过甲基、苯基以及吡啶基可以有效地调控苯基喹啉的电子传输性能和湿法成膜性能。实验表明,简单的取代基的变化可以使苯基喹啉类电子传输材料的载流子迁移率提高近百倍^[24]。基于 FIrpic 的湿法蓝色磷光 OLEDs,加入吡啶基修饰的喹啉类电子传输层后,最大电流效率可达到 $30.5 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。该类磷光器件是迄今为止效率最高的湿法蓝光 OLEDs,充分证明了小分子电子传输材料可以通过湿法制备高效率的磷光器件^[23, 25-27]。同时,与真空蒸镀相比,湿法制备的电子传输层表现出独特的形态结构,从 TQB、TFQB、TPyQB 的三维形貌图中可以清晰地看到高密度的纵向纳米棒(如图 5),这些纳米棒可以增加有机层和 Al 的接触面积,降低阴极的接触势垒,提高电子的注入效率。至于使用商业化的电子传输材料如 BPhen、TmPyPB 等湿法制备电子传输层,Ma 等^[28]发现单独的 TPBi 在水/甲醇混合溶剂中溶解度很小,导致电子传输

层厚度不够。而将 TPBi、TAZ 和 TmPyPB 按一定比例混合后,能较好地溶于水/甲醇混合溶剂中,可有效增加电子传输层厚度从而提高器件效率。为了更好地把三线态激子限制在发光层中,Jiang 等^[29]开发了含磷氧类醇溶性小分子电子传输材料,该类材料不仅具有良好

的电子传输性能和湿法成膜性能,其较深的 HOMO 能级可以有效地阻挡空穴。同时,由于磷氧的三线态特别高,在磷光 OLEDs 体系中可以很好地阻挡激子,避免阴极的猝灭效应,使三线态更好地以辐射跃迁的方式退激发,从而提高器件效率。

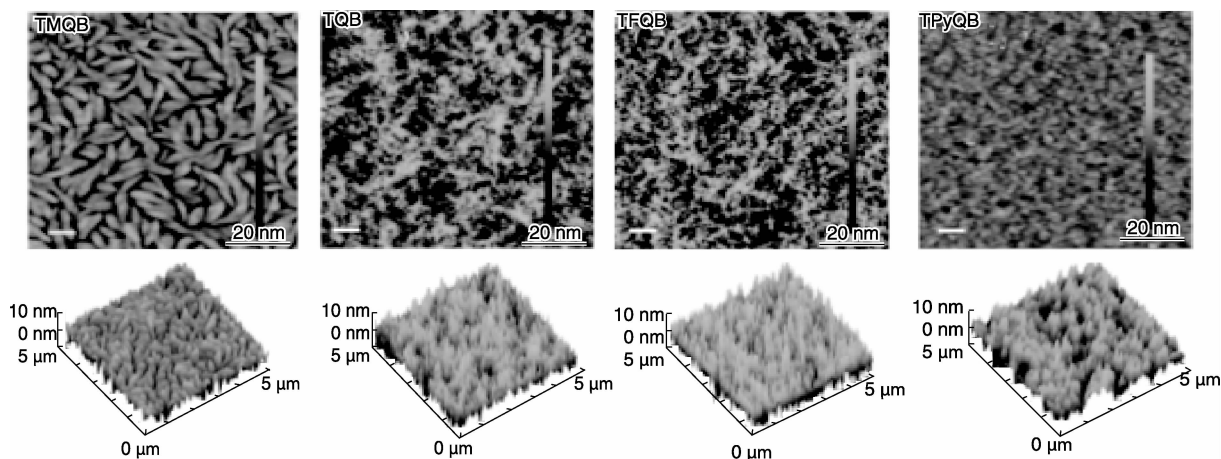


图 5 湿法制备的喹啉类材料 SEM(上)及相应的 AFM(下)照片

Fig. 5 SEM(upper) and corresponding AFM (down) images of solution-deposited oligoquinoline films

2.3 主体材料

在纯有机小分子的电致发光器件中,由于三线态激子能量没有得到利用,使得器件的内量子效率存在 25% 的理论极限^[30-31]。引入重金属原子的磷光材料,借以激发态分子的自旋-轨道耦合作用,实现单线态和三线态同时发光,从而使内量子效率达到 100%,大大提高了器件的效率。但重金属配合物的磷光寿命相对较长,容易引起浓度猝灭和三重态-三重态湮灭,因此需要将其掺杂到合适的主体材料中以降低上述不良因素对器件效率的影响^[32-33]。良好的主体材料必须具备以下几个基本特征:①较宽的能隙,可以将能量有效的传递给客体材料;②优良的载流子传输性能;③与相邻功能层的能级相匹配,有利于电荷的注入;除此之外,应用于湿法制备有机发光二极管的主体材料还需具备良好的溶解性以及湿法成膜性能,因此较高的玻璃化转变温度是湿法小分子主体材料的基本条件^[34-35]。Qiu 等^[36]通过向咔唑的 3, 6 和 2, 7 位再次引入刚性的咪唑基团合成了一系列结构新颖的空穴类主体材料。高度扭曲的分子结构有效地抑制了分子的共轭程度,从而使这些主体材料都显示出很高的三线态能级(~ 3.0 eV)及玻璃化转变温度($147 \sim 210$ °C)。同时,由于供电子基团引入,该类材料的 HOMO 能级得到提升(-5.2 eV),与空穴传输材料 PEDOT:PSS 的功函数(-5.1 eV)相匹配,易于空穴的注入和传输。这些主体材料与 Flrpic 或 Flr6($E_T = 2.72$ eV)掺

杂通过溶液旋涂法制备的蓝色磷光 OLEDs 表现出很低的起亮电压(3.9 eV),最大电流效率为 $27.2 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$,最大外量子效率为 14.0%。器件的效率远高于以传统 mCP 为主体材料时的效率。空穴在大多数有机材料中的传输速率比电子要快得多,因此,绝大多数由阳极注入的空穴很容易穿过发光层到达电子传输层,并在阴极猝灭,这是导致器件效率低和寿命减少的一个重要原因。Lee 等^[37-38]报道了一类基于螺芴的含磷氧基团的电子类主体材料 SPPO1、SPPO2、SPPO21(图 6),磷氧基团中的磷氧片段具有吸电子性,是一类良好的电子传输材料,同时,共轭分子中引入磷氧双键后,可以有效的打断共轭,从而提高分子的三线态能级。基于 SPPO1 所制备的磷光 OLEDs 的最大外量子效率达 19.2%,最大电流效率为 $37.2 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。为了进一步提高螺芴类含磷氧基团化合物的湿法成膜性以及热稳定性,该课题组又合成了 SPPO13^[39]。通过增加分子量,此化合物的玻璃化转变温度有了明显的提高(125 °C),同时保持较高的三线态能级(2.73 eV)。鉴于 SPPO13 醇溶性的特点,由 SPPO13 作为湿法主体材料制备的蓝色磷光 OLEDs 获得了高达 30.4% 的电流效率,这样的效率在湿法器件中是不多见的。在 OLEDs 逐渐步入产业化的今天,如何有效地简化生产工艺,降低制作成本,是目前有机发光二极管研究的热点。

虽然单极传输类主体材料可以通过多功能层的修饰实现较高的效率,但对湿法成膜制备 OLEDs 来说仍

然是一个难题^[35]。双极传输主体材料能很好的平衡空穴和电子向发光层的注入以及在发光层内的传输,从而避免了复杂功能层的使用,以及混合主体易于出现的相分离现象^[40],与单极传输主体材料相比,具有高效双极性传输的主体材料,在简化器件制作工艺的同时显著提升了器件的性能。Kakimoto 等^[41]在 TPBi 的基础上以三芳胺为核设计合成了 TIBN、Me-TIBN 和 DM-TIBN(图 6) 双极传输材料,由于星型分子之间的空间位阻减少了共轭体系之间的相互堆积,所以它们都具有较高的玻璃化转变温度($\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$)和很好的湿法成膜能力,可以采用旋涂的方法制备薄膜。基于 Me-TBBI 与 Ir(ppy)₃ 掺杂制成的湿法绿光器件获得了

$47\ 500\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的发光亮度, $27.3\text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 最大电流效率。双极传输分子一般由有机电子给体和受体组成,这必然会导致分子内的电荷转移,从而降低分子的三线态能级^[42]。如何兼顾双极传输和三线态能级,是目前有机主体材料研究中的难点。邱勇等^[43]设计合成了一类型的双极主体材料 CzPO1 和 CzPO2, 星型结构有效增加了材料的热稳定性,高度扭曲的构型降低了分子的共轭从而提高了三线态能级(2.8 eV)。磷氧基团的引入保证了双极传输的性能,同时也提高了其在常规溶剂中的溶解性,较高的玻璃化转变温度($110\text{ }^{\circ}\text{C}$)说明其湿法成膜性能良好。基于 CzPO2 制得的单层蓝色磷光 OLEDs 获得了 $10.2\text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 电流效率,在小分子湿法单层器件中是相当高的。

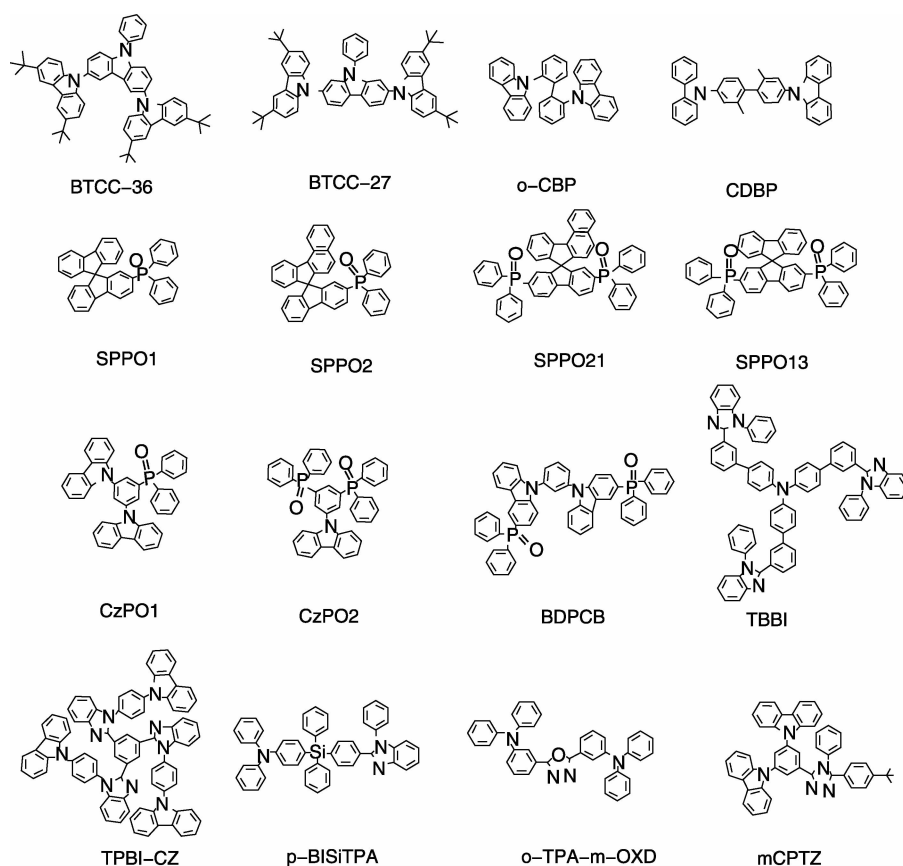


图 6 一些主体材料的分子结构

Fig. 6 Molecular structures of a number of host materials

2.4 磷光材料

磷光来自于物质的三重激发态,在室温固态下发射很微弱,而过渡金属如铱、铂、铜等配合物具有强的磷光发射。其中,又以铱金属配合物的表现最为突出^[44]。此类材料具有热稳定性好、发色可调、发光效率高以及磷光寿命短等优点,从而成为目前研究最多的一类电致磷光发光材料。大多数用于真空蒸镀的铱配合物都可以

作为客体材料掺杂到湿法主体材料中制备高效率的磷光 OLEDs,但这种掺杂体系在器件的工作过程中易于出现相分离的缺陷,致使器件的效率下降,寿命缩短^[45]。研究表明,化学键间的能量转移效率通常要大于空间的能量转移效率,因此将客体与主体材料通过化学键相连,可以在提高主体到客体的能量转移的同时,有效地防止相分离,从而使器件性能得到改善。Wang 等^[46-47]设计合成了以铱配合物为核,刚性的咔唑为外围树杈的树枝

形磷光材料 G0, G1, G2, 它们的分子结构见图 7。该类材料可以通过分子设计来改变其光电性质以及加工特性。例如, 将外围树杈从一代变为二代时, 溶液和薄膜状态下的荧光量子效率分别增加了 87% 和 45%。如图 8 所示, 基于 ITO/PEDOT: PSS/EML/TPBI/LiF/Al 结构的湿法非掺杂绿色磷光器件的最大电流效率为 $34.7 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 可见外围的刚性三唑树杈有效地抑制了磷光配合物的三线态-三线态湮灭。Sun 等^[48]在二代树枝形自主体磷光材料的基础上将外围的树杈扩展到第三代, 湿法单层绿色磷光器件的效率可达到 $18.3 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。相对于红光和绿光磷光材料, 蓝色磷光金属有机化合物要少的多, 且器件的效率太低。由于磷光材料的发光机理通常为金属离子向配体的电荷转移发光, 因此, 在增加外围树杈抑制三线态猝灭实现自主体高效发光的同时, 势必会引起发光波长的红移。丁军乔等^[49]设计合成了一类新型的自主体发光磷光材料 B-G2, 分子结构见图 9。将外围的三唑树杈通过柔性的非共轭链与中间的配合物相连, 在不影响配合物发光的同时, 减弱了分子间的相互作用力, 从而抑制了三线态激子的猝灭, 实现高效蓝色发光。与其他客体材料或自主体磷光材料不同, B-G2 的非掺杂器件效率比掺杂器件的效率还要高, 这主要归因于三唑良好的载流子传输性能和较高的三线态限制了激子的流失, 同时, 柔性链连接的树杈结构很好的将 Ir 配合物包裹在中心, 降低了分子间的相互作用力, 提高了三线态激子的利用率。湿法制备的自主体蓝色磷光器件的效率高达 $31.3 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 这样的效率可以和主客体掺杂体系相媲美, 为溶液法制备单层高效蓝光器件开辟了新路径。

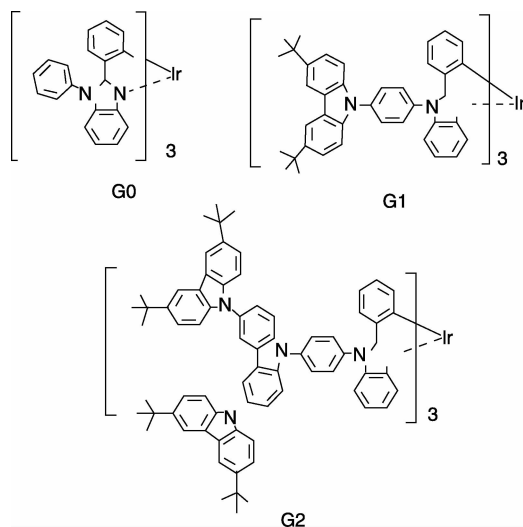


图 7 磷光材料 G0, G1, G2 的分子结构

Fig. 7 Molecular structures of G0, G1, G2 phosphorescent materials

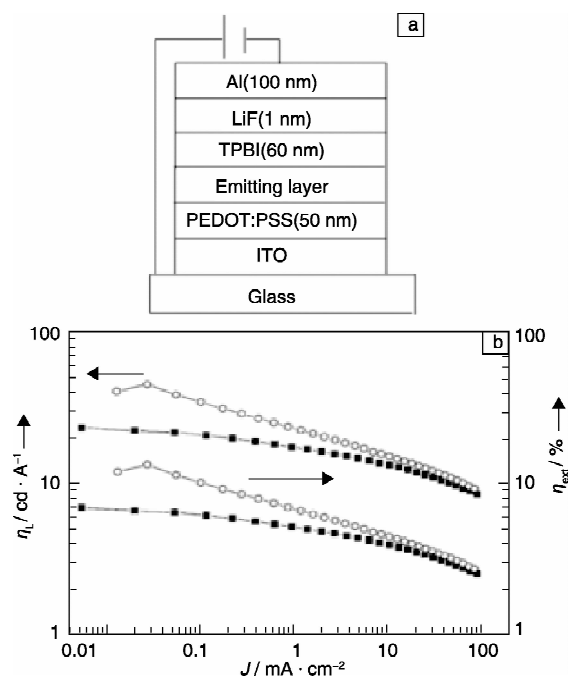


图 8 电致磷光器件结构 (a) 和效率曲线 (b)

Fig. 8 Device configurations (a) and efficiency curve (b) of electroluminescence device

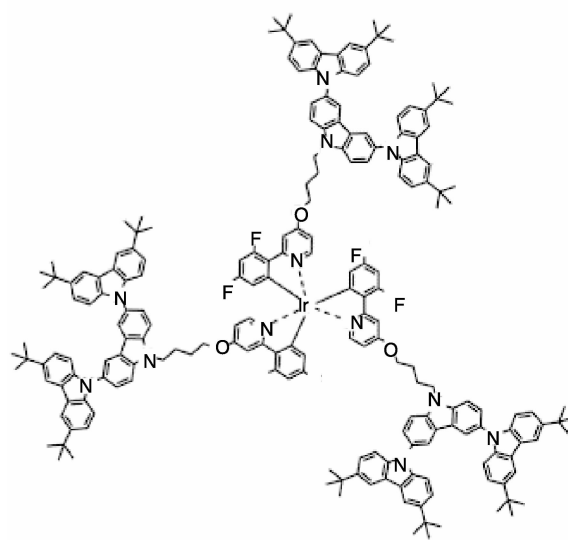


图 9 磷光材料 B-G2 的分子结构

Fig. 9 Molecular structure of phosphorescent material B-G2

3 全湿法多层小分子 OLEDs

近年来, 由于全湿法 OLEDs 在保持高效率的同时简化了器件的制作成本, 因此成为电致发光领域的研究热点。但要解决全湿法多层器件制备过程中层与层之间的溶剂侵蚀效应并非一件易事, Sun 等^[29]采用水溶性的 PEDOT: PSS 作为空穴传输层, 可溶于常用有机溶剂的

小分子作为发光层, 最后再用醇溶性的小分子作为电子传输层制备了三层湿法 OLEDs, 器件效率可以达到 $31.2 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。Elschner 等^[50] 也通过在 PEDOT: PSS 上旋涂空穴传输层和发光层制备了湿法多层器件, 但是这种独特的三层正交溶剂法极大地限制了材料的选择范围, 致使全湿法小分子 OLEDs 的进一步发展受到阻碍。Tseng 等^[51] 提出了通过热刮涂的方法湿法制备多层器件, 图 10 为其制备的原理图。在刮涂下一层的过程中采用加热的方法可以使有机溶剂快速的挥发而不影响上一层薄膜, 这一方法最早应用于聚合物 OLEDs 的制作。

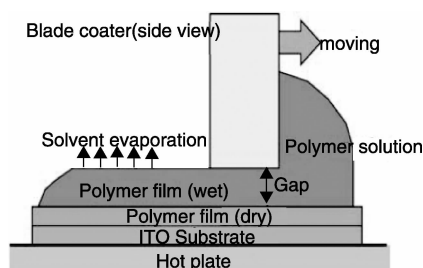


图 10 热刮涂法制备多层有机发光二极管示意图

Fig. 10 Schematic diagram of working principle of multilayer structure by thermal blade coating

最近, Tseng 等^[52] 通过全湿法成功地制备了器件结构为 ITP/PEDOT: PSS/HTL/EML/ETL/LiF/Al 的小分子 OLEDs, 其中空穴传输层、发光层、电子传输层均采用热刮涂的方法, 层与层之间未产生相互侵蚀的现象, 并且效率与同样材料制备的真空蒸镀器件相近。为了进一步验证热刮涂方法在湿法成膜方面的优势, 该课题组用原子力显微镜比较了真空蒸镀与热刮涂所成薄膜的粗糙度, 结果表明, 热刮涂所成薄膜的粗糙度与真空蒸镀的相当, 而且在膜的均一性方面要比真空蒸镀的好得多。Meerholz 等^[18, 53-54] 报道了将可溶性的小分子先经湿法成膜后, 再用紫外光照射使其交联成为不溶性的薄膜以利于下一功能层的溶液法制备, 可交联的空穴传输材料经验证已被成功应用于湿法多层器件的制备(图 11), 在此基础上, 该课题组又在 2013 年设计合成了可交联的小分子主体材料以及可交联的 Ir 类配合物磷光材料^[55]。在 PEDOT: PSS 上以 X-TAPC 作为空穴传输层, 主体材料 X-H2 掺杂 X-IrG3 作为发光层, OXD7 作为电子传输层, 通过层层交联湿法制备了四层磷光 OLEDs, 其器件效率高达 $50 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。这样的效率主要归结于小分子主体材料 X-H2 中的螺芴和三芳胺具有双极性传输性能, 同时较高的三线态将三线态激子有效的传输给磷光客体材料, 除此之外, 具有可交联性能的客体 X-IrG3 在紫外光照射后能够与主体材料交联成空间网状不溶性薄膜, 为湿法制备电子传输层以阻挡空穴和激子提供了可能, 这也是

获得高效率磷光器件的前提。这些方法都为湿法制备多层小分子 OLEDs 开辟了新的路径。但要实现全湿法制备 OLEDs, 最为关键的技术在于导电阴极的溶液加工。美国 Add-Vision 公司曾采用丝网印刷制备阴极, 实现了全湿法制备发光电化学池(LEC)。然而, 丝网印刷制备的有机发光器件分辨率低, 响应速度慢, 不利于平板显示技术的发展。近年来, Cao 等^[56] 一直致力于湿法阴极技术的开发, 利用阳离子型水溶性或醇溶性季铵盐与导电银浆组成复合阴极, 由于其对各类发光材料都具有极好的电子注入能力, 所得发光器件效率接近甚至超过蒸镀的低功函数金属。此外, 该课题组还开发出并优化了适用于喷墨打印工艺的纳米银导电墨水^[57], 为实现工业化大面积制备柔性电子器件铺平了道路。

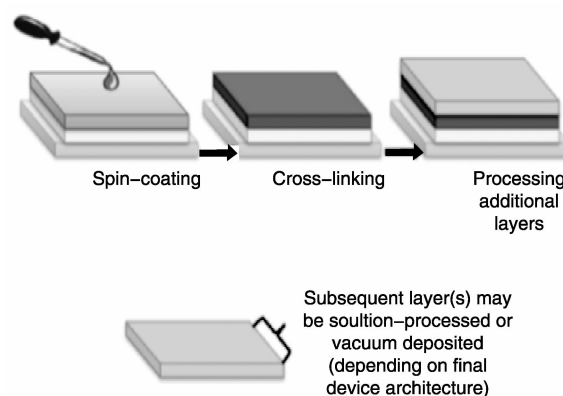


图 11 交联法制备多层有机发光二极管示意图

Fig. 11 Schematic diagram of multilayer OLEDs fabricated by crossing linking solution processing

4 结 语

机电致发光材料和器件的研究已成为世界性的前沿课题, 随着 OLEDs 产业化技术的日趋成熟, 有机发光二极管不仅在显示、照明领域得到广泛应用, 而且也会在其他领域发挥优势。可溶性小分子材料近年来得到了快速的发展, 分子设计、化学合成、成膜方式以及器件结构等都结合了蒸镀小分子和聚合物的优点, 成为一种制备容易、成本低廉、工艺简单的成膜技术, 但器件的工作寿命、发光效率以及色纯度仍有待提高。可以预见, 随着各种新型小分子材料的不断发现与合成, 制备器件工艺的不断改善, 全湿法小分子 OLEDs 必定会为电致发光领域带来新一轮的革命。

参考文献 References

- [1] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, *et al.* Light-Emitting-Diodes Based on Conjugated Polymers[J]. *Nature*, 1990, 347(6 293): 539 - 541.

- [2] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, *et al.* Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices[J]. *Nature*, 1998, 395(6 698): 151–154.
- [3] Adachi C, Baldo M A, Thompson M E, *et al.* Nearly 100% Internal Phosphorescence Efficiency in an Organic Light-Emitting Device[J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(10): 5 048 – 5 051.
- [4] Tang C W, VanSlyke S A. Organic Electroluminescent Diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 1987, 51(12): 913.
- [5] Duan L A, Hou L D, Lee T W, *et al.* Solution Processable Small Molecules for Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(31): 6 392 – 6 407.
- [6] Xing X, Zhong L W, Zhang L P, *et al.* Essential Differences of Organic Films at the Molecular Level via Vacuum Deposition and Solution Processes for Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(48): 25 405 – 25 408.
- [7] Zhu X H, Peng J B, Cao Y, *et al.* Solution-Processable Single-Material Molecular Emitters for Organic Light-Emitting Devices [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(7): 3 509 – 3 524.
- [8] Feng S, Duan L, Hou L D, *et al.* A Comparison Study of the Organic Small Molecular Thin Films Prepared by Solution Process and Vacuum Deposition: Roughness, Hydrophilicity, Absorption, Photoluminescence, Density, Mobility, and Electroluminescence[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(29): 14 278 – 14 284.
- [9] Pu Y J, Chiba T, Aizawa N, *et al.* Multilayered Organic Light-Emitting Devices by Solution-Process[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2013, 26(3): 403–410.
- [10] Ng C Y B, Yeoh K H, Whitcher T J, *et al.* High Efficiency Solution Processed Fluorescent Yellow Organic Light-Emitting Diode through Fluorinated Alcohol Treatment at the Emissive Layer/Cathode Interface [J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2014, 47(1).
- [11] Liu C, Li Y H, Li Y F, *et al.* Efficient Solution-Processed Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Multibranched Oligofluorenes with a Phosphine Oxide Center[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(16): 3 320 – 3 327.
- [12] Ge Z, Hayakawa T, Ando S, *et al.* Solution-Processable Bipolar Triphenylamine-Benzimidazole Derivatives for Highly Efficient Single-Layer Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(7): 2 532 – 2 537.
- [13] Lin S L, Chan L H, Lee R H, *et al.* Highly Efficient Carbazole-Pi-Dimesitylborane Bipolar Fluorophores for Nondoped Blue Organic Light-Emitting Diodes [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(20): 3 947.
- [14] Kim Y H, Shin D C, Kim S H, *et al.* Novel Blue Emitting Material with High Color Purity[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(22): 1 690 – 1 693.
- [15] Duan L A, Qiao J A, Sun Y D, *et al.* Strategies to Design Bipolar Small Molecules for OLEDs: Donor-Acceptor Structure and Non-Donor-Acceptor Structure [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(9): 1 137 – 1 144.
- [16] Zhong C M, Duan C H, Huang F, *et al.* Materials and Devices toward Fully Solution Processable Organic Light-Emitting Diodes [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(3): 326 – 340.
- [17] Liapis G, Meerholz K. Crosslinkable TAPC-Based Hole-Transport Materials for Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes with Reduced Efficiency Roll-Off[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(3): 359 – 365.
- [18] Kohnen A, Riegel N, Kremer J, *et al.* The Simple Way to Solution-Processed Multilayer OLEDs-Layered Block-Copolymer Networks by Living Cationic Polymerization[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(8): 879.
- [19] Kohnen A, Riegel N, Muller D C, *et al.* Surface-Initiated Phase Separation-Fabrication of Two-Layer Organic Light-Emitting Devices in a Single Processing Step[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4 301 – 4 305.
- [20] Sasabe H, Kido J Thermally. Cross-Linkable Host Materials for Enabling Solution-Processed Multilayer Stacks in Organic Light-Emitting Devices[J]. *Organic Electronics*, 2013, 14(6): 1 614 – 1 620.
- [21] Su S J, Takahashi Y, Chiba T, *et al.* Structure-Property Relationship of Pyridine-Containing Triphenyl Benzene Electron-Transport Materials for Highly Efficient Blue Phosphorescent OLEDs [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(8): 1 260 – 1 267.
- [22] Sasabe H, Tanaka D, Yokoyama D, *et al.* Influence of Substituted Pyridine Rings on Physical Properties and Electron Mobilities of 2-Methylpyrimidine Skeleton-Based Electron Transporters[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(2): 336 – 342.
- [23] Ahmed E, Earmme T, Jenekhe S A. New Solution-Processable Electron Transport Materials for Highly Efficient Blue Phosphorescent OLEDs [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(20): 3 889 – 3 899.
- [24] Earmme T, Ahmed E, Jenekhe S A. Solution-Processed Highly Efficient Blue Phosphorescent Polymer Light-Emitting Diodes Enabled by a New Electron Transport Material[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(42): 4 744.
- [25] Earmme T, Jenekhe S. A Improved Electron Injection and Transport by Use of Baking Soda as a Low-Cost, Air-Stable, N-dopant for Solution-Processed Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(23).
- [26] Earmme T, Jenekhe S A. High-Performance Multilayered Phosphorescent OLEDs by Solution-Processed Commercial Electron-Transport Materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(11): 4 660 – 4 668.
- [27] Earmme T, Ahmed E, Jenekhe S A. Highly Efficient Phosphorescent Light-Emitting Diodes by Using an Electron-Transport Material with High Electron Affinity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(43): 18 448 – 18 450.
- [28] Ye T L, Shao S Y, Chen J S, *et al.* Efficient Phosphorescent Polymer Yellow-Light-Emitting Diodes Based on Solution-Processed Small Molecular Electron Transporting Layer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(2): 410 – 416.
- [29] Jiang W, Xu H G, Ban X X, *et al.* Alcohol-Soluble Electron-Transport Small Molecule for Fully Solution-Processed Multilayer White Electrophosphorescent Devices[J]. *Organic Letters*, 2014, 16(4): 1 140 – 1 143.
- [30] Mondal E, Hung W Y, Dai H C, *et al.* Fluorene-Based Asymmetric Bipolar Universal Hosts for White Organic Light Emitting

- Devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(24): 3 096–3 105.
- [31] Hsu F M, Chien C H, Shu C F, *et al.* A Bipolar Host Material Containing Triphenylamine and Diphenylphosphoryl-Substituted Fluorene Units for Highly Efficient Blue Electrophosphorescence[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(17): 2 834–2 843.
- [32] Hsu F M, Chien C H, Shih P I, *et al.* Phosphine-Oxide-Containing Bipolar Host Material for Blue Electrophosphorescent Devices[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(6): 1 017–1 022.
- [33] Lee C W, Lee J Y. Benzo 4, 5 Thieno 2, 3-b Pyridine Derivatives as Host Materials for High Efficiency Green and Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(14): 1 446–1 448.
- [34] Rehmann N, Hertel D, Meerholz K, *et al.* Highly Efficient Solution-Processed Phosphorescent Multilayer Organic Light-Emitting Diodes Based on Small-Molecule Hosts[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(10).
- [35] Gong S L, Zhong C, Fu Q, *et al.* Extension of Molecular Structure toward Solution-Processable Hosts for Efficient Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(1): 549–555.
- [36] Jiang W, Duan L A, Qiao J A, *et al.* High-Triplet-Energy Tri-Carbazole Derivatives as Host Materials for Efficient Solution-Processed Blue Phosphorescent Devices[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(13): 4 918–4 926.
- [37] Jang S E, Joo C W, Jeon S O, *et al.* The Relationship between the Substitution Position of the Diphenylphosphine Oxide on the Spirobifluorene and Device Performances of Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Organic Electronics*, 2010, 11(6): 1 059–1 065.
- [38] Jang S E, Yook K S, Lee J Y. High Power Efficiency in Simplified Two Layer Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Organic Electronics*, 2010, 11(6): 1 154–1 157.
- [39] Yook K S, Jang S E, Jeon S O, *et al.* Fabrication and Efficiency Improvement of Soluble Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using a Multilayer Structure Based on an Alcohol-Soluble Blue Phosphorescent Emitting Layer[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(40): 4 479–4 483.
- [40] Hsu F M, Chien C H, Hsieh Y J, *et al.* Highly Efficient Red Electrophosphorescent Device Incorporating a Bipolar Triphenylamine/Bisphenylsulfonyl-Substituted Fluorene Hybrid as the Host[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(42): 8 002–8 008.
- [41] Ge Z Y, Hayakawa T, Ando S, *et al.* Spin-Coated Highly Efficient Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Based on Bipolar Triphenylamine-Benzimidazole Derivatives[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(4): 584–590.
- [42] 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): 6 702–6 713.
- [43] Jiang W, Duan L, Qiao J, *et al.* Tuning of Charge Balance in Bipolar Host Materials for Highly Efficient Solution-Processed Phosphorescent Devices[J]. *Organic Letters*, 2011, 13(12): 3 146–3 149.
- [44] Ding J Q, Wang B, Yue Z Y, *et al.* Bifunctional Green Iridium Dendrimers with a “Self-Host” Feature for Highly Efficient Nondoped Electrophosphorescent Devices[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009, 48(36): 6 664–6 666.
- [45] Ding J Q, Gao J, Cheng Y X, *et al.* Highly Efficient Green-emitting Phosphorescent Iridium Dendrimers Based on Carbazole Dendrons[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(4): 575–581.
- [46] Chen L C, Ma Z H, Ding J Q, *et al.* Self-Host Heteroleptic Green Iridium Dendrimers: Achieving Efficient Non-doped Device Performance Based on a Simple Molecular Structure[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(33): 9 519–9 521.
- [47] Chen L C, Ma Z H, Ding J Q, *et al.* Effect of Dendron Generation on Properties of Self-Host Heteroleptic Green Light-Emitting Iridium Dendrimers[J]. *Organic Electronics*, 2012, 13(10): 2 160–2 166.
- [48] Tian W W, Yi C, Song B, *et al.* Self-Host Homoleptic Green Iridium Dendrimers Based on Diphenylamine Dendrons for Highly Efficient Single-Layer PhOLEDs[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(6): 1 104–1 115.
- [49] Xia D B, Wang B, Chen B, *et al.* Self-Host Blue-Emitting Iridium Dendrimer with Carbazole Dendrons: Nondoped Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53(4): 1 048–1 052.
- [50] Elschner A, Heuer H W, Jonas F, *et al.* Gallium Complexes in Three-Layer Organic Electroluminescent Devices[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(23): 1 811–1 814.
- [51] Tseng S-R, Meng H-F, Lee K-C, *et al.* Multilayer Polymer Light-Emitting Diodes by Blade Coating Method[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(15): 153 308.
- [52] You J D, Tseng S R, Meng H F, *et al.* All-Solution-Processed Blue Small Molecular Organic Light-Emitting Diodes with Multilayer Device Structure[J]. *Organic Electronics*, 2009, 10(8): 1 610–1 614.
- [53] Gather M C, Kohnen A, Falcou A, *et al.* Solution-Processed Full-Color Polymer Organic Light-Emitting Diode Displays Fabricated by Direct Photolithography[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(2): 191–200.
- [54] Kober S, Salvador M, Meerholz K. Organic Photorefractive Materials and Applications[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(41): 4 725–4 763.
- [55] Liaptsis G, Hertel D, Meerholz K. Solution Processed Organic Double Light-Emitting Layer Diode Based on Cross-Linkable Small Molecular Systems[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, 52(36): 9 563–9 567.
- [56] Zhong C M, Huang F, Cao Y, *et al.* Materials and Devices toward Fully Solution Processable Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(3): 326–340.
- [57] Zheng H, Cao Y, Pei J, *et al.* Highly Conductive Ink Made of Silver Nanopolyhedrons through an Ecofriendly Solution Process[J]. *Journal of Materials Research*, 2011, 26(6): 503–507.