

文章编号: 1000-7032(2021)07-0904-13

树枝状热活化延迟荧光材料研究进展

马志华¹, 马荣荣¹, 董文月¹, 何 盼¹, 邵世洋^{2*}

(1. 长春理工大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022;

2. 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室, 吉林 长春 130022)

摘要: 树枝状发光材料是一类由中心核和外围树枝构成的具有三维空间结构的发光功能材料,既具有有机小分子发光材料明确的化学结构和确定的分子量,又具有高分子发光材料的良好溶液加工性能,是发展低成本、高效率有机电致发光器件的重要材料体系。具有热活化延迟荧光效应的树枝状发光材料能够通过反向系间窜越过程将三线态激子转变为单线态激子而发出荧光,其器件理论内量子效率可以达到100%,是开发设计高效树枝状发光材料的有效途径。近年来,在分子设计方面,树枝状热活化延迟荧光材料取得了重要进展,形成了种类丰富的材料体系,同时其器件性能得到了大幅提升。本文根据树枝状热活化延迟荧光材料的中心核进行分类,围绕其分子设计、光物理特性和器件性能,总结和评述了国内外研究者在该领域的主要研究进展,并分析了其未来发展所面临的机遇和挑战。

关键词: 热活化延迟荧光; 树枝状发光材料; 溶液加工; 有机电致发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210099

Recent Advances on Thermally Activated Delayed Fluorescence Dendrimers

MA Zhi-hua¹, MA Rong-rong¹, DONG Wen-yue¹, HE Pan¹, SHAO Shi-yang^{2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;

2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

* Corresponding Author, E-mail: ssyang@ciac.ac.cn

Abstract: Dendritic luminescent materials are a kind of three-dimensional(3D) organic optoelectrical functional materials composed of the central core and the dendrons. They are regarded as an important category of organic luminescent materials for the development of cost-effective and high-efficiency organic light emitting devices(OLEDs) because they possess well-defined molecular structure like small molecules and excellent solubility like polymers. Thermally activated delayed fluorescence(TADF) dendrimers-based OLEDs can realize 100% internal quantum efficiency by utilizing triplet excitons through enhanced reverse intersystem crossing process from the lowest triplet state to singlet state. Thus, TADF dendrimers represent a promising approach towards highly efficient dendritic luminescent materials. During these years, significant progress has been made on the molecular design and device performance of TADF dendrimers. In this review, we classify the TADF dendrimers according to their core structure and summarize their research progress with the emphasis on molecular

收稿日期: 2021-03-19; 修订日期: 2021-04-02

基金项目: 吉林省科技发展计划国际合作项目(20200801006GH); 吉林省科技发展计划学科布局项目(20200201235JC); 吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(JJKH20200744KJ)资助

Supported by Jilin Provincial Science and Technology Development Program(20200801006GH, International Cooperation Project); Jilin Provincial Science and Technology Development Program(20200201235JC); The Education Department of Jilin Province(JJKH20200744KJ)

structure, photophysical properties and device performances. Finally, the perspectives and the key challenges on developing TADF dendrimers are discussed.

Key words: thermally activated delayed fluorescence; dendritic luminescent materials; solution processible; organic light-emitting diodes

1 引 言

有机电致发光二极管 (Organic light emitting diodes, OLEDs) 具有色彩丰富、视角广、能耗低等特点,近年来在彩色显示和固体照明等领域取得了快速发展。根据制备工艺不同, OLEDs 主要可分为两种,即真空蒸镀型 OLEDs 和溶液加工型 OLEDs。前者是在真空环境下利用热蒸镀技术制备器件;而后者则是在常压下采用喷墨打印、旋涂、刮涂等湿法工艺制备器件,其材料利用率高,且适用于大面积显示器件的制备,受到学术界和产业界的广泛关注。目前, OLEDs 材料主要包括三类:小分子发光材料、树枝状发光材料和高分子发光材料^[1-6]。其中,小分子发光材料具有结构明确和易于提纯等优点,但是一般需要采用真空蒸镀工艺制备器件;而高分子发光材料具有良好的成膜能力,能够用于组装溶液加工型器件,但缺点是其分子量具有多分散的特点,导致批次稳定性较差。不同于小分子发光材料和高分子发光材料,树枝状发光材料是一类由中心核和外围树枝构成的具有三维空间结构的有机电光转换材料,既具有有机小分子发光材料明确的化学结构和确定的分子量,又具有高分子发光材料的良好溶液加工性能,是发展低成本、高效率有机电致发光器件的重要材料体系^[2,4]。

依据发光机制不同,树枝状发光材料可以分

为三类:树枝状荧光材料,树枝状磷光材料和树枝状热活化延迟荧光 (Thermally activated delayed fluorescence, TADF) 材料。其中,树枝状荧光材料受到自旋量子统计规律的限制,在 OLEDs 器件中仅能利用 25% 的单线态激子,其余 75% 的三线态激子通过非辐射跃迁的方式失活,因此其器件内量子效率 (Internal quantum efficiency, IQE) 的极限值为 25%。树枝状磷光材料能够利用重金属原子的旋轨耦合作用实现对三线态激子的利用,从而达到 100% 的内量子效率,但是面临贵金属成本偏高和蓝光磷光配合物稳定性较差的问题。树枝状热活化延迟荧光材料由于其单线态-三线态能级差 (Singlet-triplet energy gap, ΔE_{ST}) 较小,能够利用反向系间窜越 (Reverse intersystem crossing, RISC) 过程将三线态激子转变为单线态激子而产生延迟荧光发射 (图 1),因而无需贵金属也能实现 100% 的器件内量子效率,成为开发设计低成本高效发光材料的有效途径,受到了国内外研究者的广泛关注^[7-24]。近年来,在分子设计方面,树枝状热活化延迟荧光材料取得了重要进展,形成了种类丰富的材料体系,同时其器件性能得到了大幅提升。本文根据树枝状热活化延迟荧光材料的中心核进行分类,围绕其分子设计、光物理特性和器件性能,总结和评述了国内外研究者在该领域的主要研究进展,并分析了其未来发展所面临的机遇和挑战。

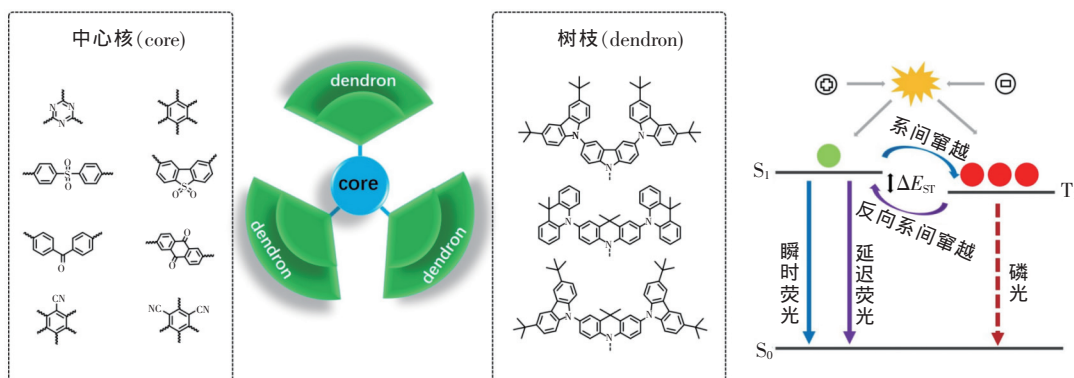


图 1 树枝状 TADF 材料分子结构示意图及发光机制

Fig. 1 Molecular structure of the TADF dendrimer and the light emitting mechanism of TADF OLEDs

2 树枝状热活化延迟荧光材料

树枝状热活化延迟荧光材料一般是由中心核(如电子受体单元)和外围功能树枝(如具有空穴传输能力的电子给体单元)构成,其分子结构如图 1 所示。其中心核通常采用三嗪、硫砷、二苯甲酮等电子受体单元,而树枝通常由咔唑、吡啶及其杂化单元组成。通过调控中心核的吸电子能力,以及调控树枝单元连接方式、数目和给电子能力可以调控材料的发光性能,同时,外围树枝对发光中心核的包裹作用还可以有效抑制浓度猝灭、提高发光效率。本节根据树枝状热活化延迟荧光材料的中心核不同进行分类,对树枝状 TADF 材料的结构设计、光物理性质及器件性能等方面的研究进展进行了总结。

2.1 以三嗪为中心核的树枝状 TADF 材料

三嗪单元具有较强的吸电子能力,是一类广泛用于构建蒸镀型小分子热活化延迟荧光材料的电子受体单元。2015 年, Yamamoto 等首次报道了以三嗪为核和 1~4 代齐聚咔唑为树枝的 TADF 材料 DT-1~DT-4(图 2)^[25]。研究表明,第 2~4 代树枝状 TADF 材料由于最高占据轨道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)重叠程度较小,表现出明显的 TADF 特性, ΔE_{ST} 分别为 0.03, 0.06, 0.06 eV,并且溶液态的荧光量子效率(Photoluminescence quantum yields, PLQY)均大于 0.94。但是其薄膜态的 PLQY 却随着代数的增加而降低(DT-2: 0.52; DT-3: 0.31; DT-4: 0.08),这可能是由激发态寿

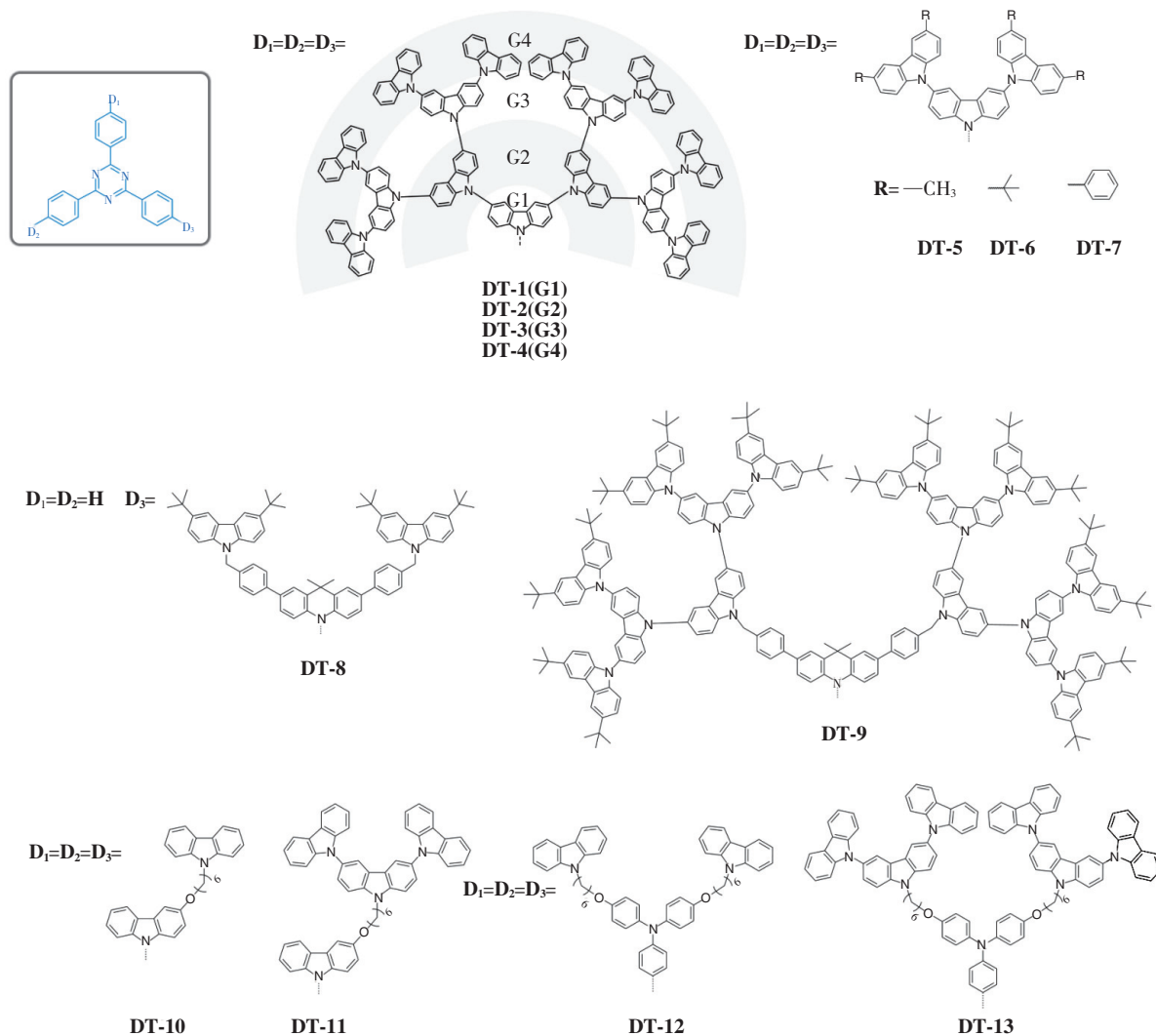


图 2 以三嗪为中心核的树枝状 TADF 材料^[25-30]

Fig. 2 Molecular structure of TADF dendrimer with triazine core^[25-30]

命变长使得非辐射跃迁途径增多导致。基于该系列材料制备的溶液加工型非掺杂器件的外量子效率(External quantum efficiency, EQE)分别为2.4%、3.4%和1.5%。同时,该研究组在第2代树枝状分子上引入不同的外围基团,报道了具有更好溶解性的树枝状 TADF 材料 DT-5 ~ DT-7,其 ΔE_{ST} 分别为 0.10, 0.12, 0.09 eV, 薄膜态 PLQY 大于 0.40。其中,以叔丁基为外围基团的 DT-6 为发光层、采用全溶液加工工艺制备的非掺杂器件的最大 EQE 达到 9.5%^[26]。进一步将 DT-6 掺杂到树枝状主体材料中,通过抑制分子间浓度猝灭将 PLQY 提升至 0.76,相应的全溶液加工工艺器件的最大 EQE 提升至 16.1%^[27]。

Choi 等将叔丁基咪唑树枝通过亚甲基连接到 TADF 中心核上,设计合成了树枝状 TADF 材料 DT-8 和 DT-9。非共轭亚甲基间隔基团的引入能够打断发光中心核与具有主体作用的树枝之间的电子相互作用,保持中心核的发光特性。二者的薄膜态 PLQY 分别为 0.69 和 0.56, ΔE_{ST} 分别为 0.079 eV 和 0.134 eV, 延迟荧光寿命分别为 2.9 μs 和 25.2 μs 。将 DT-8 和 DT-9 应用于不含空穴

注入/传输层的非掺杂器件中,其最大 EQE 分别为 9.5% 和 8.1%, 相比于不含树枝的中心核 (EQE = 1.2%), 器件效率提升约 7 倍^[28]。

Jiang 等将咪唑树枝通过饱和脂肪链连接到三苯基三嗪/咪唑 TADF 中心核上,发展了树枝状 TADF 材料 DT-10 和 DT-11^[29]。DT-10 和 DT-11 的膜态发射峰分别位于 490 nm 和 487 nm, 与中心核 TADF 单元的发光峰位 (502 nm) 相比,表现出一定程度的蓝移。并且 DT-10 和 DT-11 的 PLQY 分别为 0.58 和 0.76, 相比于中心核分子 (0.32) 明显提升。此外,这种非共轭的连接方式能够很好地保持中心核的发光特性,且树枝的包裹作用能够有效抑制发光中心核的浓度猝灭。以 DT-11 为发光层制备的非掺杂器件的最大 EQE 为 10.1%。基于这一设计思路,他们还发展了以三苯基三嗪/三苯胺为 TADF 中心核的黄光树枝状发光材料 DT-12 和 DT-13,其 ΔE_{ST} 分别为 0.17 eV 和 0.20 eV。由于树枝的包裹对浓度猝灭的抑制作用,PLQY 由中心核分子的 0.44 提升至 0.56 (DT-12) 和 0.71 (DT-13), 用 DT-13 制备的非掺杂器件的最大 EQE 为 11.8%^[30]。

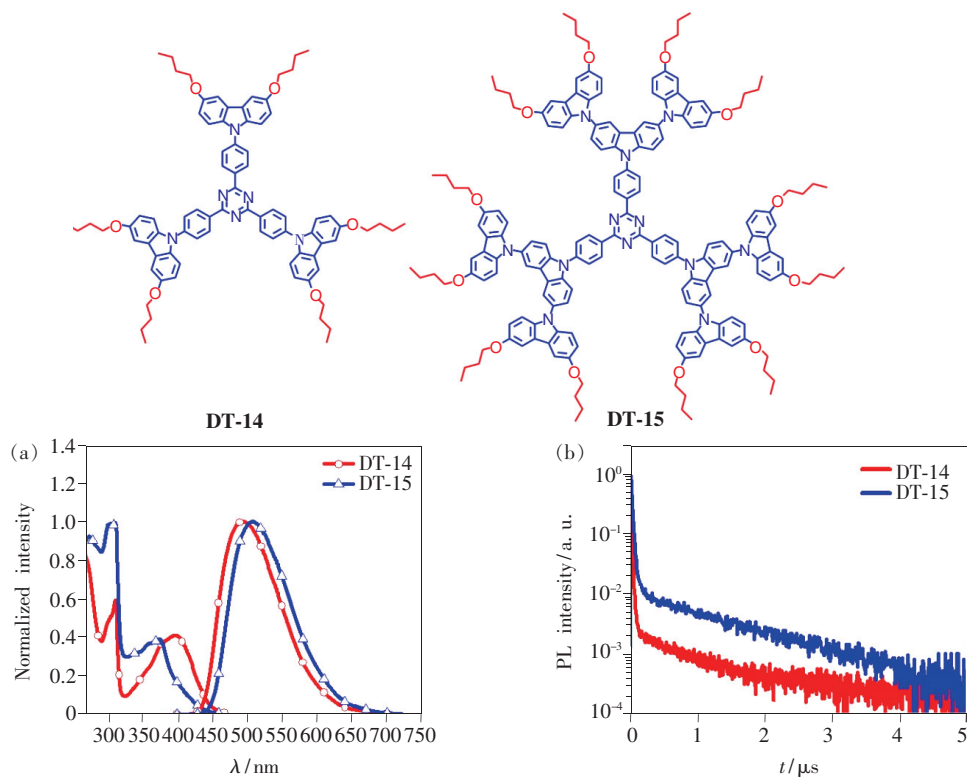


图 3 以三嗪为中心核的树枝状 TADF 材料 DT-14 和 DT-15 的分子结构,甲苯溶液 (10^{-5} mol/L) 的吸收、发射光谱 (a) 及其薄膜态荧光衰减曲线 (b)^[31]。

Fig. 3 Molecular structure, absorption/photoluminescence (PL) spectra in toluene (10^{-5} mol/L) (a) and the transient PL decay curves of the films (b) for DT-14 and DT-15^[31].

除了树枝的种类与尺寸之外,树枝外围的表面基团对发光性能也有重要影响。我们采用具有给电子能力的正丁氧基作为外围基团代替常用的叔丁基致溶基团,设计合成了树枝状 TADF 材料 DT-14 及 DT-15(图 3)^[31]。如图 3(a)及图 3(b)所示,其在甲苯溶液中的发光峰位分别位于 495 nm 和 509 nm,并且表现出显著的热活化延迟荧光性质。对比叔丁基为外围基团的材料($\Delta E_{ST} = 0.21$ eV;延迟荧光寿命为 0.71 μs),DT-14 和 DT-15 表现出更小的 ΔE_{ST} (0.09 eV 和 0.02 eV)及更长的延迟荧光寿命(0.82 μs 和 1.43 μs)。基于

DT-15 制备的溶液加工型器件的最大 EQE 达到 20.6%,是含有叔丁基外围基团的树枝状 TADF 材料的 2 倍。

2.2 以二苯砜/二苯并噻吩砜为中心核的树枝状 TADF 材料

二苯砜/二苯并噻吩砜单元是一类较弱的电子受体单元,常用于构建蓝光 TADF 材料。Yang 等报道了基于二苯砜中心核和咪唑/吡啶杂化树枝的蓝光树枝状 TADF 材料 DT-16 和 DT-17(图 4)^[32]。二者的 ΔE_{ST} 分别为 0.09 eV 和 0.20 eV,由于树枝的包裹作用,DT-16 和 DT-17 在纯膜

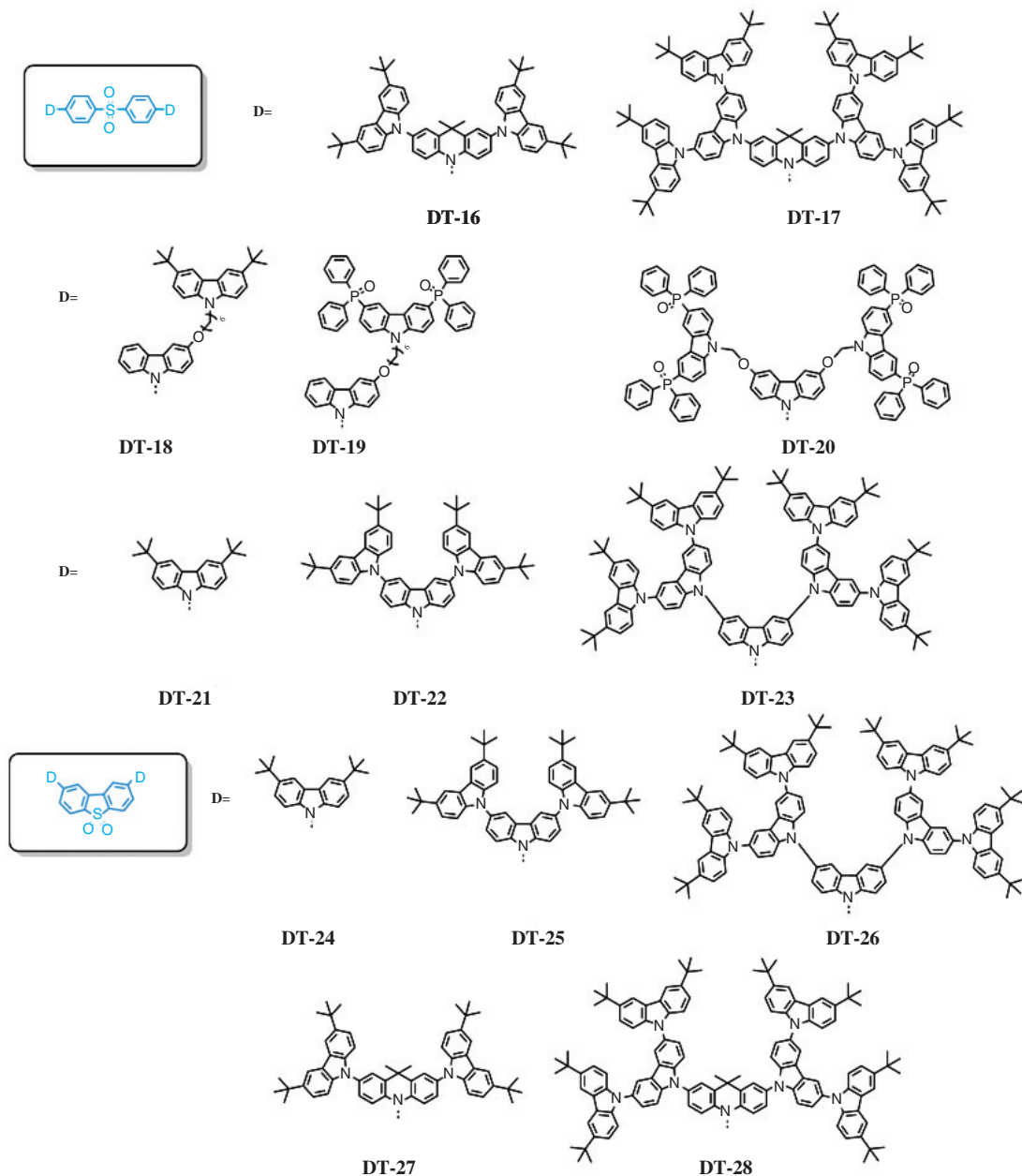


图 4 以二苯砜/二苯并噻吩砜为中心核的树枝状 TADF 材料^[32-38]

Fig. 4 Molecular structure of TADF dendrimer with diphenyl sulfone core and dibenzo[b, d]thiophene 5,5-dioxide core^[32-38]

态下的 PLQY 分别维持在 0.68 和 0.48。以 DT-16 为发光层制备的非掺杂器件的最大 EQE 达到了 12.2%。

Jiang 等报道了含有二苯砜中心核和咪唑/二苯基氧磷双极树枝的树枝状 TADF 材料 (DT-19), 通过将双极性树枝以柔性链连接到二苯砜中心核, 能够保证树枝与发光中心的性质互不影响^[33]。该树枝状 TADF 材料的 ΔE_{ST} 为 0.11 eV。单载流子器件研究表明, 相比于含有单极性叔丁基咪唑树枝的分子 DT-18, 含双极性树枝的 DT-19 表现出更加平衡的载流子传输能力。采用 DT-19 为发光层的非掺杂器件表现出优良的器件性能, 最大 EQE 为 6.2%。在此基础上, 他们进一步发展了四臂结构的树枝状 TADF 材料 DT-20^[34]。由于树枝的包裹作用有效抑制了发光中心核之间的浓度猝灭, 其膜态的 PLQY 达到 0.61。采用 DT-20 为发光层制备的非掺杂器件的最大 EQE 为 7.3%, 色坐标为 (0.18, 0.30)。

Li 等设计合成了以二苯砜为中心核、以不同代数叔丁基咪唑为树枝的树枝状 TADF 材料 DT-21 ~ DT-23^[35]。随着树枝代数的增加, 3 个分子的 ΔE_{ST} 逐渐降低, 分别为 0.33, 0.25, 0.17 eV。DT-21 ~ DT-23 在薄膜态的 PLQY 分别为 0.42, 0.58, 0.22。器件结果表明, 以二代叔丁基咪唑为树枝的 DT-22 为发光层的非掺杂器件表现出深蓝光发射, 发光峰位于 428 nm, 色坐标为 (0.15, 0.12), 电流效率为 $4.1 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。该研究组还以 DT-22 作为主体和蓝光发光单元, 以橙光铱配合物作为掺杂剂, 组装了溶液加工型白光器件, 最大 EQE 达到 10.1%, 色坐标为 (0.32, 0.33)^[36]。

Yang 等采用二苯并噻吩砜为中心核, 将一代到四代咪唑树枝连接到中心核单元的 2, 8-位, 合成了树枝状 TADF 分子 DT-24 ~ DT-26 (图 4)^[37]。由于树枝状给体单元与中心核受体单元之间存在较大的扭曲角, 因此, 其 ΔE_{ST} 降低, 三者的 ΔE_{ST} 分别为 0.35, 0.16, 0.08 eV。器件结果表明, 以 DT-25 为发光层的非掺杂器件的最大 EQE 为 10.7%。同时, 他们报道了基于不同代数咪唑/吡啶杂化树枝的 TADF 材料 DT-27 和 DT-28^[38]。二者的 ΔE_{ST} 分别为 0.02 eV 和 0.04 eV, PLQY 分别为 0.41 和 0.54。以 DT-27 和 DT-28 为发光层的非掺杂器件的最大 EQE 分别为 3.9% 和 4.5%, 相比于不含咪唑树枝的中心核 TADF 分子 (EQE:

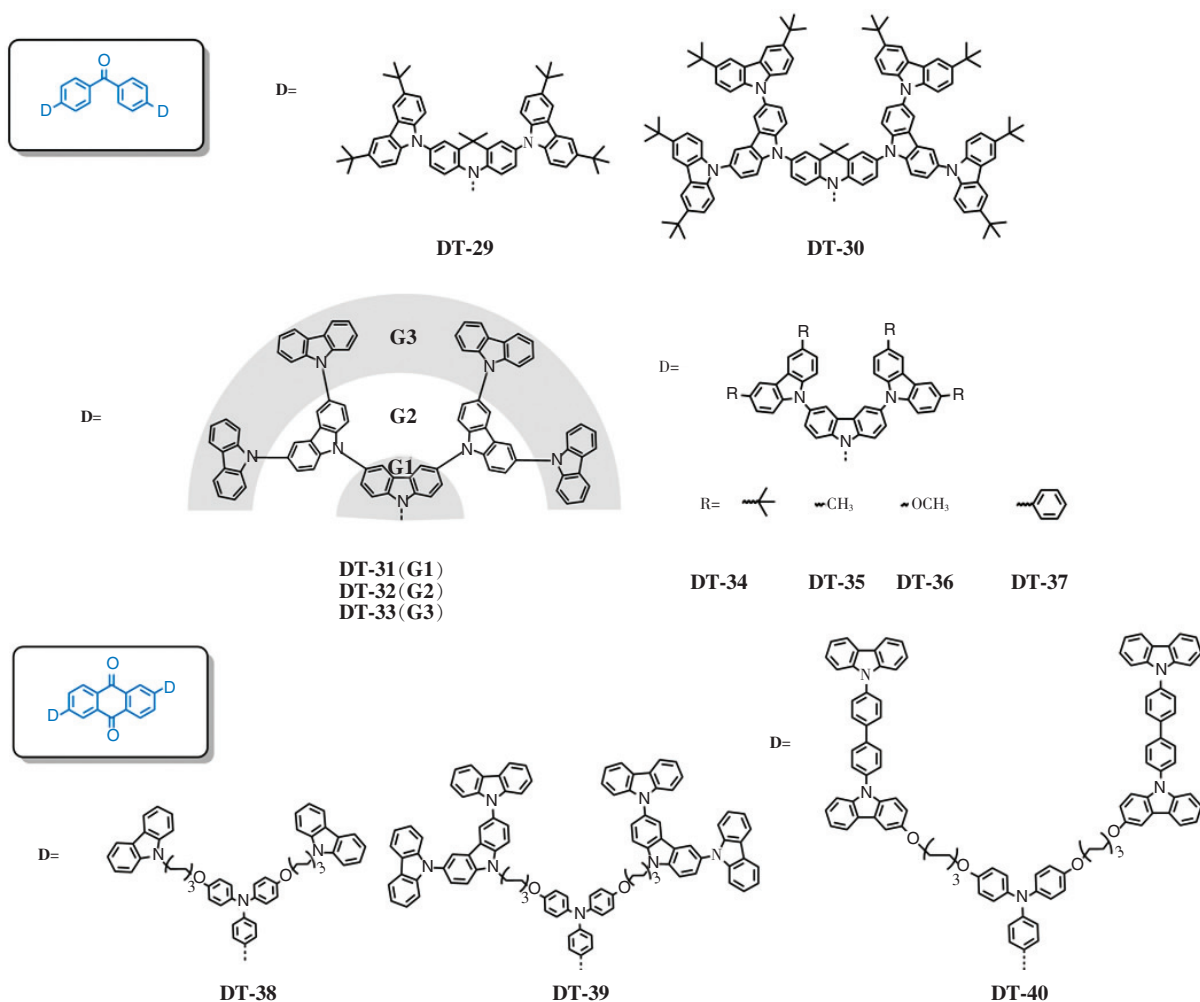
0.2%), 分别提升了 19.5 倍和 22.5 倍。将 DT-28 与 TADF 小分子敏化剂掺杂到主体材料 1, 3-二咪唑基苯 (N, N'-dicarbazolyl-3, 5-benzene, mCP) 中, 当三者比例为 20: 10: 70 时, 器件的电致发光峰位于 538 nm, 最大 EQE 达到 7.9%。

2.3 以二苯甲酮/蒽醌为中心核的树枝状 TADF 材料

二苯甲酮/蒽醌的羰基具有吸电子特性, 能够降低与之相邻苯环的电子密度, 因而能够用作构建 TADF 材料的电子受体单元。Yang 等发展了以二苯甲酮为中心核、外围连接有咪唑/吡啶杂化树枝的绿光树枝状 TADF 材料 DT-29 和 DT-30 (图 5)^[39]。由于二苯甲酮的吸电子能力较强, 其发光波长分别位于 520 nm 和 499 nm, ΔE_{ST} 分别为 0.11 eV 和 0.15 eV, 纯膜态的 PLQY 分别为 0.77 和 0.75。采用 DT-29 为发光层的非掺杂器件的最大 EQE 达到了 13.8%。同时, DT-29 还表现出非常小的效率滚降, 在亮度为 $1000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, EQE 仍然维持在 13.3%。

Fujita 等设计合成了以二苯甲酮为中心核, 以齐聚咪唑为树枝的树枝状 TADF 材料 DT-31 ~ DT-33^[40]。其中含有第二代和第三代咪唑树枝的分子 DT-32 和 DT-33 在纯膜状态下的 PLQY 分别为 0.33 和 0.21, 其 ΔE_{ST} 分别为 0.12 eV 和 0.10 eV, 且均表现出 TADF 效应, 延迟荧光寿命为 0.7 ~ 0.75 μs 。以 DT-32 为发光层的非掺杂器件的最大 EQE 为 5.7%。该研究组还进一步研究了在 DT-32 中引入不同的外围基团 (如叔丁基 (DT-34)、甲基 (DT-35)、甲氧基 (DT-36) 和苯基 (DT-37) 等) 对材料发光性能和聚集诱导荧光增强 (Aggregation-Induced emission enhancement, AIEE) 特性的影响^[41]。研究表明, DT-34 ~ DT-37 的 ΔE_{ST} 分别为 0.08, 0.09, 0.11, 0.14 eV, PLQY 分别为 0.74, 0.34, 0.17, 0.41。以 DT-34 为发光层的非掺杂全溶液加工器件的最大 EQE 达到了 17.0%。

Jiang 等报道了含有蒽醌/芳胺发光中心核和一代或二代咪唑树枝的树枝状 TADF 材料 DT-38 和 DT-39 (图 5)^[42]。由于蒽醌的吸电子能力较强, 所得材料在甲苯溶液中的发光光谱均位于 667 nm, PLQY 分别为 0.06 和 0.08, 延迟荧光寿命分别为 0.56 μs 和 0.93 μs 。以 DT-39 为发光层制备的非掺杂器件的最大 EQE 为 0.254%, 电

图 5 以二苯甲酮/蒽醌为中心核的树枝状 TADF 材料^[39-43]Fig. 5 Molecular structure of TADF dendrimer with benzophenone core and anthraquinone core^[39-43]

致发光峰位于 715 nm, 色坐标为 (0.69, 0.30)。同时, 他们将具有主体功能的 4,4'-二(9-咔唑)联苯(4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl, CBP) 通过烷基链连接到 TADF 中心核上, 合成了树枝状 TADF 材料 DT-40, 其 ΔE_{ST} 为 0.17 eV, 延迟荧光寿命为 0.67 μs , 非掺杂器件的最大 EQE 为 0.62%, 发光峰位于 698 nm, 色坐标 (0.67, 0.31)^[43]。

2.4 以苯甲腈为中心核的树枝状 TADF 材料

Jiang 等报道了以苯甲腈为中心核、苯环的 2,3,4,5,6-位连接 5 个咔唑树枝的树枝状 TADF 材料 DT-41(图 6)^[44]。该分子中发光核与树枝间采用烷基链的连接方式, 能够对发光单元起到有效的包裹作用而抑制浓度猝灭, 其薄膜态的 PLQY 为 0.52。采用该材料为发光层的非掺杂全溶液加工器件的最大 EQE 达到了 15.5%。此外, 他们通过改变树枝与 TADF 中心核的连接

方式(烷氧基链连接或烷基链连接)和树枝的数目, 设计合成了树枝状 TADF 材料 DT-42 ~ DT-44^[45]。连接方式和树枝数目的改变实现了材料电致发光从蓝绿光到黄绿光的颜色调控, 其非掺杂器件的电致发光峰位分别为 541, 516, 515 nm, 最大 EQE 分别为 17.38%、14.36% 和 20.41%。他们还将具有空穴传输特性和主体功能的 4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯胺(4,4',4''-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine, TCTA) 及 mCP 通过烷基链连接到间苯二腈/咔唑基 TADF 发光单元上, 合成了树枝状 TADF 材料 DT-45 和 DT-46^[46]。研究表明, DT-45 的 TCTA 树枝可以与 TADF 中心单元形成分子内激基复合物, 其膜态 PLQY 较低, 为 0.08; 而 DT-46 的 mCP 树枝则不与中心单元形成激基复合物, 其 PLQY 提高至 0.90。器件结果表明, 采用 DT-46 为发光层制备的非掺杂器件的最大 EQE 达到 16.5%。

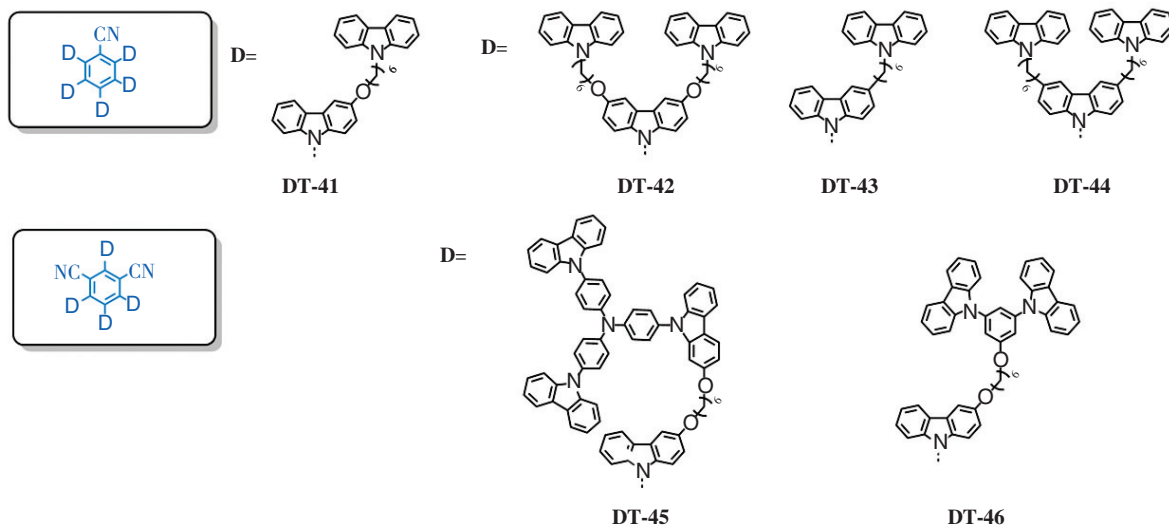


图 6 以苯甲腈为中心核的树枝状 TADF 材料^[44-46]

Fig. 6 Molecular structure of TADF dendrimer with benzonitrile core^[44-46]

2.5 以苯环为中心核的树枝状 TADF 材料

我们设计合成了以苯为中心核、外围含有树枝状吡啶单元为给体和三嗪单元为受体的空间电荷转移树枝状 TADF 材料 DT-47(图 7)^[47]。该分子的六苯基苯中心核作为空间限制单元, 能够使得树枝状吡啶给体和三嗪受体在苯环外围形成

交替排列结构, 从而产生给体到受体的空间电荷转移 (Through-space charge transfer, TSCT) 发光^[18,48-53]。如图 7 所示, 相对于仅含有给体树枝 (Ac6) 及仅含有受体树枝 (TRZ6) 的对比材料, DT-47 表现出显著红移的电荷转移发射峰。同时, 由于 DT-47 的给体和受体在空间上发生物理

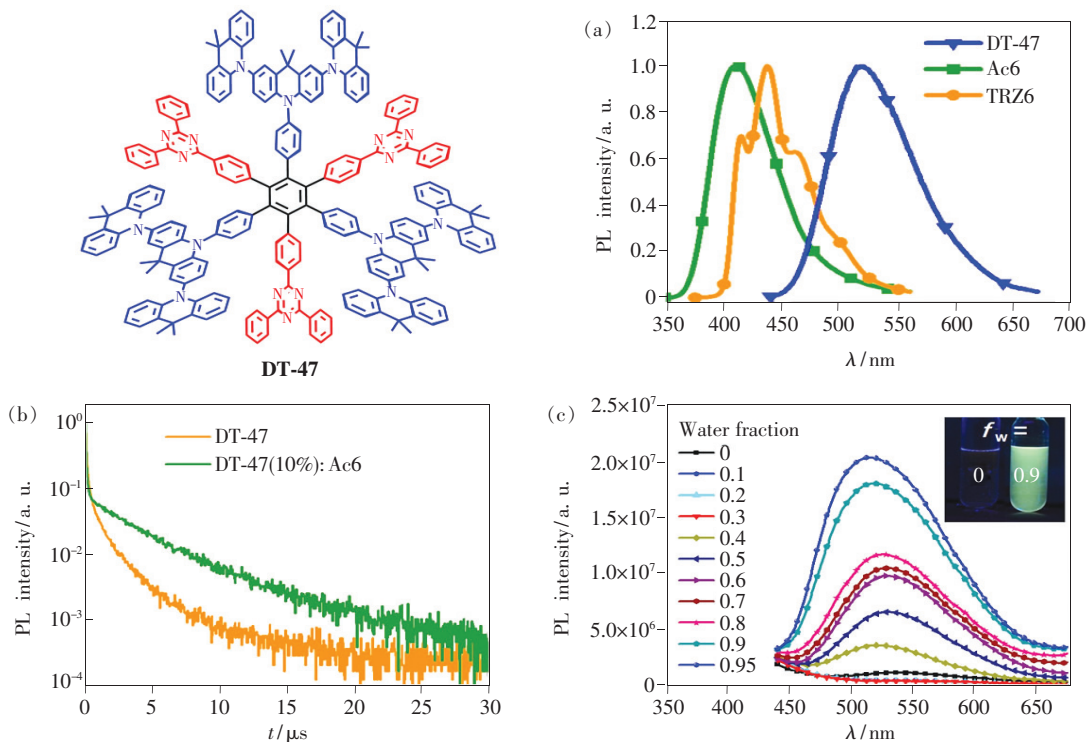


图 7 以苯为中心核的树枝状 TADF 材料 DT-47 的分子结构及 PL 光谱 (10^{-5} mol/L, 甲苯) (a)、薄膜态荧光衰减曲线 (b) 及 AIE 效应曲线 (c)^[47]。

Fig. 7 Molecular structure, PL spectra (10^{-5} mol/L in toluene) (a), the transient PL decay curves of the films (b) and the AIE effect of TADF dendrimer DT-47 (c)^[47].

分离,电子云重叠程度较小,有利于降低交换能,其 ΔE_{ST} 仅为0.04 eV。将DT-47以10%掺杂到主体材料中制备薄膜,其PLQY达到0.63。此外,DT-47还表现出聚集诱导发光(Aggregation-induced emission, AIE)特性,其在四氢呋喃/水的混合溶剂中形成的聚集态的荧光强度相比四氢呋喃溶液提升17倍。基于DT-47为发光材料制备的掺杂器件的最大EQE为14.2%。

Yang等通过将3个叔丁基咪唑给体单元和3个二氟苯甲腈受体单元连接到苯环中心核外围,设计合成了TADF材料DT-48(图8)^[54]。理论计算表明,该分子的最高已占轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO)在中心苯环单元及给/受体树枝之间都存在着交叠,能够同时实现空间电荷转移发光和化学键电荷转移发光。此外,由于外围树枝的扭曲排列能够有效抑制分子间堆积,该分子在纯膜态的PLQY达到了0.76。以该分子为

发光层制备的非掺杂器件表现出天蓝光发射,发光峰位于484 nm,最大EQE达到21.0%。

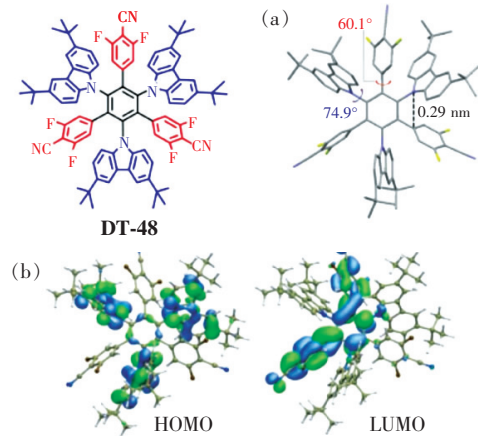


图8 以苯环为中心核的树枝状TADF材料DT-48的分子结构、晶体结构(a)及其分子轨道分布图(b)^[54]。

Fig. 8 Molecular structure, single-crystal structure (a) and frontier molecular orbital distributions (b) of TADF dendrimer DT-48^[54].

表1 代表性树枝状热活化延迟荧光材料的光物理性质及器件性能

Tab. 1 Summary of photophysical and electroluminescent properties of representative TADF dendrimers

Materials	λ_{PL}^a/nm (test condition)	PLQY/% (test condition)	$\Delta E_{ST}/$ eV	$LE_{max}^b/$ ($cd \cdot A^{-1}$)	$EQE_{max}^c/$ %	CIE ^d (x, y)	Ref.
DT-3	473 (toluene)	100 (toluene)	0.06	—	3.4	(0.266, 0.485)	[25]
DT-6	500 (doped film)	76 (doped film)	0.07	42.7	16.1	(0.28, 0.49)	[27]
DT-8	520 (neat film)	69 (neat film)	0.079	30.8	9.5	(0.32, 0.57)	[28]
DT-10	490 (neat film)	58 (neat film)	0.20	30.5	10.1	(0.24, 0.51)	[29]
DT-13	541 (neat film)	71 (neat film)	0.20	39.0	11.8	(0.39, 0.56)	[30]
DT-15	509 (toluene)	74 (toluene)	0.02	63.3	20.6	(0.30, 0.52)	[31]
DT-16	492 (neat film)	68 (neat film)	0.09	30.6	12.2	(0.22, 0.44)	[32]
DT-19	458 (neat film)	—	0.11	10.5	6.2	(0.18, 0.27)	[33]
DT-20	460 (neat film)	61 (neat film)	0.23	12.6	7.3	(0.18, 0.30)	[34]
DT-22	438 (neat film)	58 (neat film)	0.25	4.1	—	(0.15, 0.12)	[35]
DT-25	499 (neat film)	57 (neat film)	0.16	—	10.7	—	[37]
DT-28	540 (neat film)	54 (neat film)	0.04	24.7	7.9	(0.35, 0.54)	[38]
DT-29	520 (neat film)	77 (neat film)	0.11	—	13.8	(0.40, 0.54)	[39]
DT-32	493 (neat film)	33 (neat film)	0.12	14.0	5.7	(0.26, 0.48)	[40]
DT-34	501 (neat film)	74 (neat film)	0.08	46.6	17.0	(0.27, 0.52)	[41]
DT-39	667 (toluene)	8 (toluene)	0.16	—	0.254	(0.69, 0.30)	[42]
DT-40	667 (toluene)	—	0.17	—	0.62	(0.67, 0.31)	[43]
DT-41	—	52 (neat film)	0.17	46.3	15.5	(0.25, 0.52)	[44]
DT-44	477 (toluene)	89 (toluene)	0.18	63.02	20.41	(0.25, 0.52)	[45]
DT-46	548 (neat film)	90 (neat film)	0.08	44.5	16.5	(0.42, 0.55)	[46]
DT-47	518 (toluene)	63 (doped film)	0.04	40.6	14.2	(0.25, 0.47)	[47]
DT-48	477 (neat film)	76 (neat film)	0.03	46.4	21.0	(0.19, 0.35)	[54]

a 光致发光峰位; b 最大电流效率; c 最大外量子效率; d 色坐标。

3 结 论

树枝状热活化延迟荧光材料结合了树枝状分子结构明确、可溶液加工的优点和热活化延迟荧光材料高激子利用率的优势,近年来受到了研究者的广泛关注,目前在材料体系方面已经较为丰富,器件性能也得到较大改善,特别是在溶液加工型非掺杂器件以及全溶液加工型器件中表现出了较高的发光效率,这对于未来采用湿法工艺发展低成本和大面积显示与照明器件具有重要意义。尽管如此,树枝状热活化延迟荧光材料的发展仍然面临诸多挑战,在分子设计和器件性能优化等方面需要持续加强研究。从分子设计角度,一是要进一步明确分子结构与其发光性能之间的关系,包括中心核的类型、树枝结构单元的能级结构、树枝数目与连接方式等因素与发光特性之间的内在关联,特别需要关注利用树枝与载流子传输层之间形成激基复合物来增加激子利用通道和提升器件效率的分子设计策略^[46];二是

需要面向溶液加工型非掺杂发光器件,发展集多种功能于一体的树枝状热活化延迟荧光材料,特别是同时具有主体功能、发光功能、电子和空穴注入/传输功能的树枝状热活化延迟荧光材料。从器件性能优化的角度,针对溶液加工工艺在组装多层器件时面临的层间互溶问题,需要发展具有抗溶剂侵蚀能力的树枝状热活化延迟荧光材料,例如通过发展高代数的树枝状分子或者引入交联基团降低其在特定溶剂(如醇类溶剂)中的溶解性,保证发光层不被加工相邻层使用的溶剂所破坏。相信随着材料和器件两个方面的不断深入研究,树枝状热活化延迟荧光材料的综合性能将得到进一步提升,从而成为发展低成本和大面积平板显示与固体照明器件的重要材料体系。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.202100899>.

参 考 文 献:

- [1] BYEON S Y, LEE D R, YOOK K S, *et al.* Recent progress of singlet-exciton-harvesting fluorescent organic light-emitting diodes by energy transfer processes [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(34):1803714-1-15.
- [2] LO S C, BURN P L. Development of dendrimers; macromolecules for use in organic light-emitting diodes and solar cells [J]. *Chem. Rev.*, 2007, 107(4):1097-1116.
- [3] 邵世洋, 丁军桥, 王利祥. 高分子发光材料研究进展 [J]. *高分子学报*, 2018, (2):198-216.
SHAO S Y, DING J Q, WANG L X. Research progress on electroluminescent polymers [J]. *Acta Polym. Sinica*, 2018, (2):198-216. (in Chinese)
- [4] HECHT S, FRÉCHET J M J. Dendritic encapsulation of function; applying nature's site isolation principle from biomimetics to materials science [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40(1):74-91.
- [5] GRIMSDALE A C, CHAN K L, MARTIN R E, *et al.* Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices [J]. *Chem. Rev.*, 2009, 109(3):897-1091.
- [6] 曲波, 陈志坚, 李福山, 等. 聚芴类有机电致发光的材料和器件 [J]. *发光学报*, 2007, 28(5):683-692.
QU B, CHEN Z J, LI F S, *et al.* Materials and devices in the field of polyfluorene derivatives organic electroluminescence [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2007, 28(5):683-692. (in Chinese)
- [7] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. *Nature*, 2012, 492(7428):234-238.
- [8] TAO Y, YUAN K, CHEN T, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organo-electronics [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(47):7931-7958.
- [9] IM Y, KIM M, CHO Y J, *et al.* Molecular design strategy of organic thermally activated delayed fluorescence emitters [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(5):1946-1963.
- [10] WONG M Y, ZYSMAN-COLMAN E. Purely organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(22):1605444-1-54.
- [11] XIE Y J, LI Z. Thermally activated delayed fluorescent polymers [J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2017, 55(4):575-584.

- [12] YANG Z Y, MAO Z, XIE Z L, *et al.* Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46(3):915-1016.
- [13] BUI T T, GOUBARD F, IBRAHIM-OUALI M, *et al.* Recent advances on organic blue thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters for organic light-emitting diodes (OLEDs) [J]. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2018, 14:282-308.
- [14] LIU Y C, LI C S, REN Z J, *et al.* All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2018, 3(4):18020-1-20.
- [15] WEI Q, GE Z Y, VOIT B. Thermally activated delayed fluorescent polymers: structures, properties, and applications in OLED devices [J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2019, 40(1):1800570.
- [16] 邵世洋, 丁军桥, 王利祥. 高分子热活化延迟荧光材料研究进展 [J]. *应用化学*, 2018, 35(9):993-1004.
SHAO S Y, DING J Q, WANG L X. Recent advances on thermally activated delayed fluorescence polymers [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2018, 35(9):993-1004. (in Chinese)
- [17] JIANG T C, LIU Y C, REN Z J, *et al.* The design, synthesis and performance of thermally activated delayed fluorescence macromolecules [J]. *Polym. Chem.*, 2020, 11(9):1555-1571.
- [18] SHAO S Y, WANG L X. Through-space charge transfer polymers for solution-processed organic light-emitting diodes [J]. *Aggregate*, 2020, 1(1):45-56.
- [19] ZOU Y, GONG S L, XIE G H, *et al.* Design strategy for solution-processable thermally activated delayed fluorescence emitters and their applications in organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(23):1800568-1-25.
- [20] 蒋云波, 李欢欢, 陶冶, 等. 热活化延迟荧光聚合物及其电致发光器件 [J]. *化学进展*, 2019, 31(8):1116-1128.
JIANG Y B, LI H H, TAO Y, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence polymers and applications in organic light emitting devices [J]. *Progr. Chem.*, 2019, 31(8):1116-1128. (in Chinese)
- [21] 华磊, 闫寿科, 任忠杰. 聚合物热激活延迟荧光材料的分子设计与器件性能 [J]. *高分子学报*, 2020, 51(5):457-468.
HUA L, YAN S K, REN Z J. Molecular design and device performance of thermally activated delayed fluorescent polymer materials [J]. *Acta Polym. Sinica*, 2020, 51(5):457-468. (in Chinese)
- [22] XIE G H, LUO J J, HUANG M L, *et al.* Inheriting the characteristics of TADF small molecule by side-chain engineering strategy to enable bluish-green polymers with high PLQYs up to 74% and external quantum efficiency over 16% in light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(11):1604223-1-7.
- [23] LI X, WANG K, SHI Y Z, *et al.* Efficient solution-processed orange-red organic light-emitting diodes based on a novel thermally activated delayed fluorescence emitter [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(34):9152-9157.
- [24] YANG H Y, ZHENG C J, ZHANG M, *et al.* Green solution-processed thermally activated delayed fluorescence OLEDs with improved performance by using interfacial exciplex host [J]. *Org. Electron.*, 2019, 73:36-42.
- [25] ALBRECHT K, MATSUOKA K, FUJITA K, *et al.* Carbazole dendrimers as solution-processable thermally activated delayed-fluorescence materials [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(19):5677-5682.
- [26] ALBRECHT K, MATSUOKA K, YOKOYAMA D, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence OLEDs with fully solution processed organic layers exhibiting nearly 10% external quantum efficiency [J]. *Chem. Commun.*, 2017, 53(16):2439-2442.
- [27] ALBRECHT K, MATSUOKA K, FUJITA K, *et al.* A dendrimer emitter doped in a dendrimer host: efficient thermally activated delayed fluorescence OLEDs with fully-solution processed organic-layers [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2018, 2(6):1097-1103.
- [28] GODUMALA M, CHOI S, KIM H J, *et al.* Novel dendritic large molecules as solution-processable thermally activated delayed fluorescent emitters for simple structured non-doped organic light emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(5):1160-1170.
- [29] BAN X X, JIANG W, LU T T, *et al.* Self-host thermally activated delayed fluorescent dendrimers with flexible chains: an effective strategy for non-doped electroluminescent devices based on solution processing [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(37):8810-8816.
- [30] SUN K Y, SUN Y B, HUANG T Y, *et al.* Design strategy of yellow thermally activated delayed fluorescent dendrimers and their highly efficient non-doped solution-processed OLEDs with low driving voltage [J]. *Org. Electron.*, 2017, 42:

123-130.

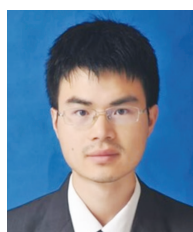
- [31] MA Z H, WAN Y C, DONG W Y, *et al.* Alkoxy encapsulation of carbazole-based thermally activated delayed fluorescent dendrimers for highly efficient solution-processed organic light-emitting diodes [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2021, 32(2): 703-707.
- [32] LUO J J, GONG S L, GU Y, *et al.* Multi-carbazole encapsulation as a simple strategy for the construction of solution-processed, non-doped thermally activated delayed fluorescence emitters [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(13): 2442-2446.
- [33] BAN X X, LIN B P, JIANG W, *et al.* Constructing a novel dendron for a self-host blue emitter with thermally activated delayed fluorescence: solution-processed nondoped organic light-emitting diodes with bipolar charge transfer and stable color purity [J]. *Chem. Asian J.*, 2017, 12(2): 216-223.
- [34] BAN X, JIANG W, SUN K Y, *et al.* Self-host blue dendrimer comprised of thermally activated delayed fluorescence core and bipolar dendrons for efficient solution-processable nondoped electroluminescence [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(8): 7339-7346.
- [35] LI J, LIAO X Q, XU H X, *et al.* Deep-blue thermally activated delayed fluorescence dendrimers with reduced singlet-triplet energy gap for low roll-off non-doped solution-processed organic light-emitting diodes [J]. *Dyes Pigm.*, 2017, 140: 79-86.
- [36] LIAO X Q, YANG X, ZHANG R, *et al.* Solution-processed small-molecular white organic light-emitting diodes based on a thermally activated delayed fluorescence dendrimer [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(38): 10001-10006.
- [37] LI Y F, CHEN T H, HUANG M L, *et al.* Tuning the twist angle of thermally activated delayed fluorescence molecules *via* a dendronization strategy: high-efficiency solution-processed non-doped OLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(14): 3480-3487.
- [38] HUANG M L, LI Y F, WU K L, *et al.* Carbazole-dendronized thermally activated delayed fluorescent molecules with small singlet-triplet gaps for solution-processed organic light-emitting diodes [J]. *Dyes Pigm.*, 2018, 153: 92-98.
- [39] LI Y F, XIE G H, GONG S L, *et al.* Dendronized delayed fluorescence emitters for non-doped, solution-processed organic light-emitting diodes with high efficiency and low efficiency roll-off simultaneously: two parallel emissive channels [J]. *Chem. Sci.*, 2016, 7(8): 5441-5447.
- [40] MATSUOKA K, ALBRECHT K, YAMAMOTO K, *et al.* Multifunctional dendritic emitter: aggregation-induced emission enhanced, thermally activated delayed fluorescent material for solution-processed multilayered organic light-emitting diodes [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7: 41780-1-9.
- [41] MATSUOKA K, ALBRECHT K, NAKAYAMA A, *et al.* Highly efficient thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diodes with fully solution-processed organic multilayered architecture: impact of terminal substitution on carbazole-benzophenone dendrimer and interfacial engineering [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(39): 33343-33352.
- [42] SUN K Y, CHU D, CUI Y D, *et al.* Near-infrared thermally activated delayed fluorescent dendrimers for the efficient non-doped solution-processed organic light-emitting diodes [J]. *Org. Electron.*, 2017, 48: 389-396.
- [43] SUN K Y, SUN Y B, LIU D, *et al.* CBP derivatives dendronized self-host TADF dendrimer: achieving efficient non-doped near-infrared organic light-emitting diodes [J]. *Dyes Pigm.*, 2017, 147: 436-443.
- [44] BAN X X, ZHU A Y, ZHANG T L, *et al.* Highly efficient all-solution-processed fluorescent organic light-emitting diodes based on a novel self-host thermally activated delayed fluorescence emitter [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(26): 21900-21908.
- [45] LIU D, TIAN W W, FENG Y L, *et al.* Achieving 20% external quantum efficiency for fully solution-processed organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence dendrimers with flexible chains [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(18): 16737-16748.
- [46] SUN K Y, SUN Y B, TIAN W W, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence dendrimers with exciplex-forming dendrons for low-voltage-driving and power-efficient solution-processed OLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(1): 43-49.
- [47] WANG X D, WANG S M, LV J H, *et al.* Through-space charge transfer hexaarylbenzene dendrimers with thermally activated delayed fluorescence and aggregation-induced emission for efficient solution-processed OLEDs [J]. *Chem. Sci.*, 2019, 10(10): 2915-2923.
- [48] SHAO S Y, HU J, WANG X D, *et al.* Blue thermally activated delayed fluorescence polymers with nonconjugated backbone

- and through-space charge transfer effect [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(49):17739-17742.
- [49] CHEN F, HU J, WANG X D, *et al.* Synthesis and electroluminescent properties of through-space charge transfer polymers containing acridan donor and triarylboron acceptors [J]. *Front. Chem.*, 2019, 7:854-1-10.
- [50] HU J, LI Q, WANG X D, *et al.* Developing through-space charge transfer polymers as a general approach to realize full-color and white emission with thermally activated delayed fluorescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(25):8405-8409.
- [51] CHEN F, HU J, WANG X D, *et al.* Through-space charge transfer blue polymers containing acridan donor and oxygen-bridged triphenylboron acceptor for highly efficient solution-processed organic light-emitting diodes [J]. *Sci. China Chem.*, 2020, 63(8):1112-1120.
- [52] HU J, LI Q, SHAO S Y, *et al.* Single white-emitting polymers with high efficiency, low roll-off, and enhanced device stability by using through-space charge transfer polymer with blue delayed fluorescence as host for yellow phosphor [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(11):1902100-1-9.
- [53] LI Q, HU J, LV J H, *et al.* Through-space charge-transfer polynorbornenes with fixed and controllable spatial alignment of donor and acceptor for high-efficiency blue thermally activated delayed fluorescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(45):20174-20182.
- [54] ZHENG X J, HUANG R J, ZHONG C, *et al.* Achieving 21% external quantum efficiency for nondoped solution-processed sky-blue thermally activated delayed fluorescence OLEDs by means of multi-(donor/acceptor) emitter with through-space/-bond charge transfer [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(7):1902087-1-7.



马志华(1982 -),女,河北秦皇岛人,博士,讲师,2011年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事溶液加工型有机发光材料方面的研究。

E-mail: mazhuhua@cust.edu.cn



邵世洋(1985 -),男,湖北洪湖人,博士,副研究员,2012年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事有机高分子发光材料的合成化学与性能的研究。

E-mail: sseyang@ciac.ac.cn