热活性延迟荧光材料的设计合成及其在有机发光二极管上的应用

李晨森, 任忠杰*, 闫寿科*

北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

* 联系人, E-mail: renzj@mail.buct.edu.cn; skyan@mail.buct.edu.cn

2015-06-08 收稿, 2015-07-22 接受, 2015-09-01 网络版发表

国家自然科学基金(21104002, 51221002)和北京市高等学校“青年英才计划”(YETP0491)资助

摘要 热活性延迟荧光(TADF)材料具有小的单重态-三重态能级差(ΔE_{ST}), 因此三重态激子可以通过反向系间窜越(RISC)转变成单重态激子发光. 该类材料能够充分利用电激发下形成的单重态激子和三重态激子, 使其器件的内量子效率理论上可以达到100%, 媲美磷光材料, 远远高于传统荧光材料的25%, 成为继有机荧光材料和有机磷光材料之后发展的第3代有机发光材料, 近年来受到广泛关注. 本文介绍了TADF的机理和材料设计的基本原则, 综述了近年来国内外学者在TADF材料的设计合成及其在有机发光二极管(OLED)上应用的研究进展, 重点介绍了绿光、蓝光、红光、黄光、白光TADF材料的合成与性能. 高效的TADF材料经过缜密设计、精确制备和系统研发, 将会陆续进入实际应用并在照明和显示领域发挥重要作用.

关键词

电致发光
有机发光二极管
发光材料
热活性延迟荧光

20世纪80年代, Tang和VanSlyke^[1]开创性地制备了超薄多层电致发光二极管. 之后, 有机发光二极管(OLED)在平面显示和照明等领域的潜在应用受到人们广泛的关注. 目前, 对OLED的研究已经取得了显著进展. 基于荧光发射材料的第1代OLED仅仅利用了单重态激子发光, 其内量子效率(IQE)只有25%. 第2代OLED基于贵金属包含的磷光发射材料, 通过贵金属与其配体间的自旋轨道耦合(SOC)综合利用了单重态(25%)和三重态(75%)激子, IQE可达100%. 然而, 磷光发射材料仍存在如下问题: (1) Ir(III), Pt(II)和Os(II)等金属价格高昂; (2) 基于磷光发射的OLED在高电流下会出现效率滚降现象; (3) 高效且稳定的深蓝磷光基OLED(PhOLED)的制备难度仍然较大^[2]. 近10年来, 为了避免使用贵金属, 人们尝试各种方法提高荧光OLED的单重态激子产率, 比如三重态-三重态湮灭(TTA)^[3]、通过卡莎规则(Kasha's

rule)调谐自旋轨道耦合^[4]、局域电荷转移杂化激发态(HLCT)^[5-9]、热激活延迟荧光(TADF)^[10-12]. 其中, TADF被广泛关注, 成为该领域最近的研究热点.

TADF材料发展史上的一些重大研究进展: 1961年, Parker和Hatchard^[13]首次在四溴荧光素中发现TADF现象; 1980年, Blasse和McMillin^[14]首次合成出金属Cu(I)掺杂的TADF化合物; 1996年, Berberan-Santos和Garcia^[15]证实了在富勒烯中有延迟荧光, 首次利用氧气和温度探测到TADF现象; 2009年, Endo等人^[16]首次把Sn(IV)包含的TADF材料应用于OLED器件, 并测试了其光电性能; 2012年, Goushi等人^[17]把TADF激基复合物应用于OLED; 同年, Adachi课题组^[11]取得重大突破, 把TADF基OLED的外量子效率(EQE)提高到19.3%±1.5%, 打破了荧光OLED的极限, 接近磷光OLED; 接着他们又成功合成了从蓝光到红光的TADF材料, 其中, 蓝光和绿光TADF基

引用格式: 李晨森, 任忠杰, 闫寿科. 热活性延迟荧光材料的设计合成及其在有机发光二极管上的应用. 科学通报, 2015, 60: 2989-3004

Li C S, Ren Z J, Yan S K. Thermally activated delayed fluorescence materials in OLEDs devices: Design, synthesis and applications (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2989-3004, doi: 10.1360/N972015-00635

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972015-00635>

OLED的EQE分别达到19.5%和17.5%，显示出替代贵金属磷光材料的巨大潜力^[18]。

本文概述了TADF材料的分子设计及其性能的最新研究进展，首先对TADF三重态激子的光致发光的基本原理进行介绍，然后根据发射光谱的不同，分别介绍了5种发射类型的TADF材料，最后对其发展趋势进行了探讨。

1 TADF机理

TADF有2种不同的单分子机理：瞬时荧光(PF)和延迟荧光(DF)^[19,20]。单重态激子PF机理的发光是在纳秒级时间内完成的，随即从单重激发态 S_1 衰减到基态 S_0 。在DF机理中，三重态激子经由反向系间窜越(RISC)机制转变到单重激发态发光，荧光衰减之前的RISC过程使荧光寿命增加到微秒级。

当TADF材料被光激发(图1(a))，通过1次有效的RISC形成单重态激子，因为2种不同寿命的PF和DF过程有同样的荧光光谱分布，所以都能被检测到。在OLED中(图1(b))，TADF的发射有4个过程：(1) 电子/空穴复合产生的单重态和三重态激子的比例为1:3；(2) 高激发态向低激发态的跃迁经由快速振动弛豫(VR)和内转换(IC)；(3) 累积在三重激发态 T_1 的三重态激子借助于热活化的RISC转移回到 S_1 ；(4) S_1 上的单重态激子是由电激发或 T_1 的转入产生，再由PF机理辐射释放回到 S_0 。整个过程中，RISC过程对于提高荧光发光效率最为重要，而减小单重态和三重态之

间的能级差(ΔE_{ST})能提高RISC过程的速率^[21]。

PF和DF过程的速率常数 K_{DF} 和 K_{PF} 近似有下列等式：

$$K_{PF} = K_r^S + K_{nr}^S + K_{ISC}^S, \quad (1)$$

$$K_{DF} = K_{nr}^T + \left(1 - \frac{K_{ISC}}{K_r^S + K_{nr}^S + K_{ISC}}\right) K_{RISC}, \quad (2)$$

其中， K_{nr}^S 和 K_{nr}^T 分别表示 S_1 和 T_1 的非辐射衰变常数， K_{ISC} 和 K_{RISC} 分别表示系间窜越(ISC)和RISC速率常数。

DF, PF的发光效率 ϕ_{PF} , ϕ_{DF} 如式(3), (4)所示，

$$\phi_{PF} = \frac{K_r^S}{K_{PF}}, \quad (3)$$

$$\phi_{DF} = \frac{\phi_{ISC} \phi_{RISC}}{1 - \phi_{ISC} \phi_{RISC}} \phi_{PF}, \quad (4)$$

其中，RISC和ISC效率 ϕ_{RISC} 和 ϕ_{ISC} 分别由式(5), (6)得到，

$$\phi_{ISC} = \frac{K_{ISC}}{K_{PF}}, \quad (5)$$

$$\phi_{RISC} = \frac{K_{RISC}}{K_{RISC} + K_{nr}^T}. \quad (6)$$

由式(4), (5)可以算出 K_{ISC} ，

$$K_{ISC} = \frac{\phi_{DF}}{\phi_{DF} + \phi_{PF}} K_{PF}. \quad (7)$$

由式(2), (4)~(6)可以推导出 K_{RISC} ，

$$K_{RISC} = \frac{K_{DF} K_{PF} \phi_{DF}}{K_{ISC} \phi_{PF}}. \quad (8)$$

RISC具有温度敏感性，升温会加速吸热跃迁；低温下(<100 K)，TADF发射材料的光量子效率会被抑制^[22]。玻尔兹曼分布可以表达 K_{RISC} 与温度的关系：

$$K_{RISC} \propto \exp\left(\frac{\Delta E_{ST}}{K_B T}\right). \quad (9)$$

在 S_1 或 T_1 上，2个未成对电子分别分布在前线轨道的最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)，并且两者的交换能 J 相同。 J 可由式(10)计算得到^[23]，

$$J = \iint \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|} \varphi_2(r_1) \varphi_1(r_2) dr_1 dr_2, \quad (10)$$

其中， φ_1 和 φ_2 分别为LUMO和HOMO的波函数， e 为电子电荷， ϵ_0 为电介质常数。因此， ΔE_{ST} 可以通过HOMO和LUMO的空间波函数分布计算得到^[24,25]。

EQE是测试TADF基OLED性能的重要指标，理论最大EQE可以由式(11)求得，

图1 (网络版彩色)TADF分子的光致发光(a)和电致发光(b)过程^[21]

Figure 1 (Color online) Photoluminescence (a) and electroluminescence (b) processes in TADF molecules^[21]

$$\begin{aligned} \text{EQE} &= \eta_{\text{int}} \eta_{\text{out}} = \gamma \eta_{\text{r}} \eta_{\text{PL}} \eta_{\text{out}} \\ &= \gamma \left[0.25 \eta_{\text{PL}} + 0.75 \frac{\Phi_{\text{DF}}}{1 - (\eta_{\text{PL}} - \Phi_{\text{DF}})} \right] \eta_{\text{out}}, \quad (11) \end{aligned}$$

其中, η_{int} 为内量子效率, η_{out} 为光取出常数, γ 是电荷结合与电子和空穴传输的比率, η_{r} 表示激发产生的单重态和三重态比例, η_{PL} 为光致发光效率. 如果TADF发射材料的跃迁偶极矩取向度很高, 就会使 η_{out} 大幅增加, 导致器件的EQE也得到相应的提高.

2 TADF材料

TADF材料的分子设计通常需要满足以下要求:

(1) 具有适当的HOMO和LUMO以获得较高的发光效率. 较小的HOMO和LUMO重叠可以减小 ΔE_{ST} , 使RISC过程的效率更高, 但是根据Franck-Condon原理, 较小的轨道重叠可能会使辐射跃迁速率降低^[24]; (2) 三重态和单重态之间有较小的能级差 ΔE_{ST} ; (3) 具有高发光性 S_1 和稳定的 T_1 , 可以减少三重态激子把能量回传到基态, 从而充分利用单重激发态发光^[21]; (4) 给体和受体之间大的立体位阻和一定的分子扭曲, 给体要有很强的给电子性以更好地结合不同吸电子性的受体, 从而较好地分离HOMO和LUMO; (5) 具有较好的成膜性, 可形成无孔洞的均匀薄膜; (6) 分子的结构与形貌较稳定; (7) 对光和热的稳定性好; (8) 电化学稳定. 下面将分别介绍高荧光效率的绿光、蓝光、红光、黄光、白光及多色光TADF材料的研究进展.

2.1 绿光材料

绿光辐射波长中心为532 nm, 对应能量为2.33 eV, 色坐标(CIE)为(0.26, 0.65)^[26]. 绿光材料最容易获得, 因而基于绿光的TADF OLED的电致发光效率和寿命是三基色中最好的.

(i) Cu(I)化合物. Cu(I)化合物是研究最多的TADF金属化合物, 其金属中心到配体电荷转移距离(MLCT)较小、单重态-三重态能级差较小, 因此在TADF发射中能有效获得三重态激子. 为了获得高效率的绿光TADF材料, 提高分子和配体的刚性是关键. Cu(I)化合物扭曲的四面体结构结合具有立体特性的生色辅助配体, 能够抑制无辐射衰减和因激发态结构改变导致的低量子产率^[27]. Blasse和McMillin^[14]报道了二(三苯基膦)菲咯啉铜(I)化合物固态时发出黄色磷光, 低温(4.2 K)时电荷转移态有

长时间的衰减, 室温下有短时强烈的绿色TADF. 这是首次制得TADF型Cu(I)化合物.

2004年, Zhang等人^[10]制备出化合物**1a~3b**(图2(a)), 在菲咯啉配体上引入大体积的取代基以及乙醚桥联膦配体增加了配体的空间位阻而呈现绿光, 化合物**2a**和**3a**的荧光量子效率(PLQY)分别为32%和57%; 氧原子桥联配体**1b~3b**的量子效率更高, 分别为16%, 49%和69%. 采用**3b**作为掺杂剂的器件, 其亮度为105 cd/m²时电流效率为10.5 cd/A, 最大亮度为1663 cd/m².

Zhang等人^[28]制备了一系列溶液加工型的基于Cu(I)化合物[Cu(dnbp)(DPEphos)]⁺(X⁻)的发光电池(LECs)(图2(b)). 这些化合物可以制备成均匀的薄膜, 最优的光致发光效率为71%±7%, EQE为16%. Czerwieniec等人^[29]合成了刚性分子[Cu(dmp)(phanephos)]⁺(图2(c)). 因为有大体积的对环芳烷骨架, 2个二苯基膦官能团之间P-Cu-P夹角为116°, dmp配体和Cu(I)形成半笼型, 从而使分子结构更稳定. 刚性结构使其能发射550 nm左右的绿光, PLQY高达80%, 衰减时间只有14 μs, 辐射衰减速率为6×10⁴ s⁻¹. Lu课题组^[30]合成了含有新咪唑基二亚胺配体的2种高效率绿光的Cu(I)化合物([Cu(czpzy)(PPh₃)]BF₄(1)和[Cu(czpzy)(POP)]BF₄(2), 图2(d)), 在室温下其PLQY高达98%. czpzy作为掺杂剂的OLED器件在电流效率为17.53 cd/A时, EQE为6.36%.

当Cu(I)化合物为三配体时, 可以形成平面三角形结构从而基本上能阻止三重激发态下几何构型的扭曲, 具有较高的发光效率. Osawa课题组^[31]报道了一系列含有卤素的高发光效率三配体Cu(I)化合物((dtpb)CuIX(图2(e)). (dtpb)CuIbR的OLED器件的EQE高至21.3%, 最大电流效率可达到65.3 cd/A. 最近, Osawa^[32]用给电子的芳基硫醇盐取代卤素, 通过配体-配体的电荷转移(LLCT)来实现TADF材料的高效率. (Cu(LMe)(SPh)和Cu(LiPr)(SPh)(LMe为1,2-二(2-甲苯)二苯膦基, LiPr为1,2-二(2-异丙基)二苯膦基))展示出强蓝绿延迟荧光, 在293和77 K时固态分子的PLQY均为95%.

双中心Cu(I)化合物也可以作为高效的绿光TADF材料, 其结构稳定、金属中心与配体之间有强烈的共价键使电荷转移从二铜的基态到相似的激发态, 从而获得高效的TADF发光. 该分子不需要使其稳定的反离子, 可以通过升华来制备器件. Deaton等

图2 1a~3b(a), 基于Cu(I)的化合物(b), 2种高效率绿光Cu(I)化合物和含有卤素的三配体Cu(I)化合物(e)的分子结构式; $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{phenephos})](\text{PF}_6)$ (c)和 $[\text{Cu}(\text{PNP-}^t\text{Bu})_2]$ (f)的合成路线^[10,28-33]

Figure 2 Molecular structures of 1a~3b (a), Cu(I) based compounds (b), two high efficient green light Cu(I) compounds (d) and Cu(I) ligand compounds with halogen (e); synthetic route of complexes $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{phenephos})](\text{PF}_6)$ (c) and $[\text{Cu}(\text{PNP-}^t\text{Bu})_2]$ (f)^[10,28-33]

人^[33]报道了菱形核的双中心Cu(I)化合物 $[\text{Cu}(\text{PNP-}^t\text{Bu})_2]$ (图2(f)), PLQY为57%, OLED的EQE为16.1%, 可以媲美高性能的PhOLED.

(ii) 咪唑/间苯二腈衍生物. Adachi课题组^[11]开发出了高效的绿光TADF材料(4s,6s)-2,4,5,6-四[9-(9H-咪唑基)]间苯二腈(4CzIPN), 具有很小的 ΔE_{ST} , 三重态激子到单重态激子的转换效率很高. Im和Lee^[34]制备了新型双极性主体材料3-(咪唑[2,3-b:5,4-b']二-3-吡啶基)-N,N'-联苯, 用其作为绿光4CzIPN基TADF分子OLED主体材料. 当掺杂浓度低至1%时, EQE高达21.2%, 效率滚降较小, 这是由于从主体到客体高效的能量转移, 且空穴和电子的密度达到平衡. Adachi课题组^[35]设计了一种有高三重态能的TADF OLED主体材料六[9-(9H-咪唑基)]环三膦腈(PzCz), 咪唑的给电子效应和环膦腈的拉电子效应能使PzCz的电荷注入和传输得到有效控制. PzCz作

为主体, CzTPN或4CzIPN作为客体的EQE分别超过15%和18%.

Kim和Lee^[36]采用混合主体(9,9'-(1,3-苯基)二-9H-咪唑(mCP)和3,3',5,5'-四(3-吡啶基)-1,1':3'1''-三联苯(BmPyPb)), 得到的基于4CzIPN的绿光TADF OLEDs的最大EQE为28.6%. 采用4,6-二(3,5-二-3-吡啶基)-2-甲基嘧啶(B3PYMPM)取代BmPyPb作共主体的OLED在较低开关电压3.0 V时能进一步把最大EQE提高至29.6%, 最大电流效率为94.5 cd/A^[37]. Cho等人^[38]合成了3',5'-二(9-咪唑)-(1,1'-二苯基)-3,5-二腈(DCzDCN)作为TADF和磷光OLED发射层的通用双极性主体材料, 器件具有较高的EQE(25%). Lee课题组^[39]用甲基和叔丁基修饰4CzIPN掺杂剂, 提高了TADF掺杂剂的溶解性和形态稳定性, 使以4CzIPN为掺杂剂的绿光TADF OLED的最大EQE达到18.3%. Kim等人^[40]用mCP:4-(三苯基硅烷基)苯基二苯基氧

化磷(TSPO1)(1:1)和mCP:9,9-螺二芴-2-二苯基氧化磷(SPPO1)(1:1)作为混合主体材料时,最大功率分别为50.5和51.6 lm/W, EQE分别可以达到24.2%和27.5%.

Komatsu等人^[41]用溶液加工法制备了器件结构ITO/PEDOT:PSS/4CzIPN 5%(质量百分比):CBP/二-4,6-(3,5-二-4-吡啶苯基)-2-甲基嘧啶(B4PyMPM)/Liq/Al. 1 cd/m²时的开关电压仅为2.5 V,最大功率效率超过55 lm/W, EQE可以达到14%.

(iii) 三嗪衍生物. 三嗪衍生物有带负电性的N原子,具有亲电性,因而被用于TADF材料中分子骨架的电子受体部分. 引入不同的给电子到三嗪衍生物,缺电子的三嗪有3个取代位可以被修饰. Zhang等人^[42]用TADF感光剂DIC-TRZ(图3)制成绿光TADF OLED,其EQE为11.7%,超过了荧光发光极限. Sato等人^[43]通过改变DIC-TRZ的吡啶并呋唑数量和位置来改变分子结构, OLED器件EQE可以达到14%±1%. 2014年, Tanaka等人^[44]合成了吩噻嗪-均三苯三嗪(PTZ-TRZ)(图3), OLED的最大EQE为10.8%±0.5%.

(iv) 噁二唑和噻二唑衍生物. 噁二唑和噻二唑衍生物等氮杂五元环有很强的电子传输和注入能力,可以用做OLED的电子传输材料. Lee等人^[45]设计了

一系列噁二唑和三唑衍生物(PXZ-OXD, 2PXZ-OXD, 2PXZ-TAZ, PXZ-TAZ)(图3). DPEPO作为主体材料, 2PXZ-OXD为掺杂剂获得的PLQY为87%±3%, OLED的最大EQE为14.9%.

Tanaka等人^[46]合成了分别含1,3,4-噁二唑和1,3,4-噻二唑的衍生物 bis-PXZ-OXD 和 bis-PXZ-TDZ(图3). 由于电子对受体的共轭效应,采用取代基为氧和硫时减小了HOMO和LUMO的能级差,因此EQE得以提升(65.1%和78.0%). 6%(质量百分比)bis-PXZ-OXD:DPEPO或6%(质量百分比)bis-PXZ-TDZ:DPEPO掺杂薄膜作为发射层时,最大EQE分别可达14.9%和10.0%.

(v) 二氮杂环衍生物. 含3个苯环和二氮杂环的1,4-二氮三亚苯(ATP)具有较大的 π -共轭结构、良好的电荷转移性能和高的三重态能,因此作为缺电子中心被广泛用于OLED. Takahashi等人^[47]设计了基于ATP的TADF发射材料(图4). 吩噻嗪和9,9-二甲基吡啶、呋唑和3-(二苯胺)呋唑分别作为分子中的给电子体. ATP基TADF有很小的 ΔE_{ST} (0.04~0.26 eV),其中m-ATP-PXZ的PLQY高达81%,掺杂的TADF OLED的EQE可达12.6%.

含有二氮杂环的喹喔啉也有很强的缺电子性.

图3 三嗪衍生物、噁二唑和噻二唑衍生物分子结构^[42-46]

Figure 3 Molecular structures of the triazine, oxadiazole and thiadiazole derivatives^[42-46]

图 4 基于 ATP 的 TADF 材料及 DACQ, TXO-PhCz, m-MTDATA, 3TPYMB 和 PPT 的分子结构^[17,47-50]

Figure 4 Chemical structures of ATP derivatives, DACQ, TXO-PhCz, m-MTDATA, 3TPYMB and PPT^[17,47-50]

Shizu等人^[48]用咔唑和二苯胺作为给体、喹啉为受体,合成了不含高度扭曲结构的高效绿光TADF发射材料DACQ(图4)。在电流密度为0.02 mA/cm²时,其OLED的最大EQE仍然可达到12.8%。

(vi) 噻吨酮衍生物. S-桥联二苯基酮得益于酮和亚砜的连接,显示出速率较高的 K_{ISC} ,并且有很高的三重态量子效率。Wang等人^[49]制备出以噻吨酮作为受体(A)芳基胺作为给体(D)的黄绿光TADF发射材料TXO-PhCz(图4)。其 ΔE_{ST} 仅为0.073 eV, PLQY为96%±2%。mCP:TXO-PhCz作为发射层的OLED的开关电压是4.7 V,最大EQE可达21.5%。

(vii) 激基复合物. 此类材料在电激发作用下,由D和A通过电荷转移形成激基复合物而产生TADF发射。采用m-MTDATA(D)和3TPYMB(A)组成D-A体系,很大程度上提升了激基复合物OLED的性能(图4)^[17,51]。基于单层m-MTDATA:3TPYMB(1:1)激基复合物的绿光OLED器件的最大EQE为5.4%,这主要得益于RISC(86.5%)的大幅提高。

Goushi和Adachi^[52]制备了2,8-二(二苯基氧化磷)二苯并噻吩(PPT)(图4),通过调节D(m-MTDATA)和A(PPT)的比例,绿光OLED器件的功率效率达到47.0 lm/W,最大EQE高达10%。分子HAP-3MF^[52]与mCP掺杂能形成高效TADF发射的分子间D-A结构, OLED的EQE为11.3%。Park等人^[53]用不同的激基复合物形成三重激发态的D-A体系,增加了空穴传输材料TCTA和电子传输材料B3PYMPM。激基复合物的PLQY在35 K时接近100%。当温度从300 K降到195 K,其OLED的EQE从3.1%增加到10%。Zhang等人^[54]把m-MTDATA和Bphen分别作为激基复合物的给体和受体,用m-MTDATA:70%(摩尔百分比)Bphen作为发射层的EQE可达7.79%。

(viii) Sn(IV)化合物. 研究人员将Sn(IV)化合物用作TADF OLED活性材料,并取得了明显进展。Endo等人^[16]制备了6种氟化硼-吡啶Sn(IV)化合物SnF₂-吡啶。它们具有较小的 ΔE_{ST} (约0.4 eV),室温下显示出很强的TADF黄绿光。

2.2 蓝光材料

蓝光辐射波长中心为450 nm, 对应能量为2.76 eV, CIE为(0.17, 0.08)^[26]. 蓝光材料的HOMO和LUMO能级差较大, 共轭度较小且大多呈扭曲刚性结构.

(i) Cu(I)化合物. 为了增加Cu(I)化合物的HOMO-LUMO能级差使其发射蓝光, Chen等人^[27]系统研究了富电子的二亚胺配体对含有高 π^* 轨道配体的Cu(I)化合物(Cu(NN)(POP)⁺(图5) LUMO能级提高的作用. 这些化合物能使发光颜色从绿蓝光转变为蓝光, ΔE_{ST} 仅为0.17~0.18 eV, 发射延迟时间也减小到12.2 μ s. 室温下, 在氮气饱和的二氯甲烷溶液和固体薄膜中, PLQY分别高达45%和87%; OLED器件在电流强度达到23.68 cd/A时, EQE为8.47%.

阳离子Cu(I)化合物需要反离子才能达到中性, 因而其在高电场下OLED器件会不稳定. Czerwieniec等人^[55,56]制备了3种不需要反离子的蓝光中性Cu(I)化合物(图5), PLQY高达90%, 发射衰减时间相对较短(13~22 μ s).

Leitl等人^[57]制备了2种发射磷光和TADF的三配体Cu(I)化合物(IPr)Cu(py₂-BMe₂)和(Bzl-3,5Me)Cu(py₂-BMe₂)(图5(c)), PLQY高达70%. 虽然二者结构相似, 但只有前者因两配体之间的扭转角很小而主要发射蓝色TADF(62%), 后者因扭转角接近垂直而只发射黄色磷光. (IPr)Cu(py₂-BMe₂)由于结合了磷光和延迟荧光, 其发射衰减时间 $\tau=11$ μ s, 这比二者分

别发光过程的衰减时间都要短($\tau_{TADF}(300\text{ K})=16$ μ s, $\tau_{ph}=4$ μ s).

Hofbeck等人^[58]设计了一种高效低成本的Cu(I)化合物的蓝光TADF材料Cu₂X₂(N[^]P)₂((N[^]P)(图5(d)). 300 K时, 此材料在很短的发射时间内显示出超过90%的PLQY, 其中80%的发射光来源于单重态的TADF发光, 其余的20%来源于根据自旋轨道耦合(SOC)发出的较低三重态的磷光. Cu(I)化合物中通常能诱导三重态中的相对较大的零场分裂, 使得TADF发射时间从超过1000 μ s缩短为11 μ s, 而总的发射时间只有8.3 μ s.

(ii) 三嗪衍生物. Endo等人^[59]制备了三嗪基蓝光TADF发光材料PIC-TRZ(图6), 通过引入空间位阻很大的吡啶并呋唑促使HOMO和LUMO能级能有效分离, ΔE_{ST} 仅为0.11 eV, 辐射衰减速率 K_r 增加到10⁷, 器件的EQE为5.3%. Lee等人^[60]同样把二呋唑连接到三嗪中心上制备了2CC2TA(图6), 该化合物是有强烈分子内电荷转移(ICT)的D-A分子. 这种在给体和受体部分HOMO和LUMO的空间分离导致了很小的 ΔE_{ST} (0.06 eV), 但是PLQY可以达到45%, 其掺杂DPEPO的天蓝光TADF OLED的EQE达到11% $\pm$ 1%, CC2TA的瞬间偶极矩水平取向含量达到92%, TADF发射材料的光提取效率超过30%^[61]. 化合物CzT(图6)中呋唑和三嗪的HOMO和LUMO也明显分离, 导致较小的 ΔE_{ST} (0.09 eV), 蓝光TADF OLED的EQE为6%^[62].

(iii) 二苯基砷衍生物. 二苯基砷有强的吸电子基团并含有扭转角, 被用于TADF材料. Zhang等人^[63]

图5 (网络版彩色)用于蓝光材料的Cu(I)化合物的分子结构和光图像^[27,55-58]

Figure 5 (Color online) Chemical structure of the Cu(I) compound for blue-light materials and the brightly blue-white emitting powder of Cu₂Cl₂(N[^]P)₂ under UV excitation^[27,55-58]

图6 三嗪衍生物和二苯砜衍生物分子结构^[18,59-64]Figure 6 Molecular structures of triazine and phenyl sulfone derivative^[18,59-64]

报道了一系列含有二苯基磺酰基和芳基胺作为受体的TADF分子DPA-DPS, BTBA-DPS, BTBC-DPS(图6). 它们的 ΔE_{ST} 分别是0.54, 0.45和0.32 eV, 掺杂DPEPO的薄膜具有高PLQY(60%, 66%和80%). OLED器件的最大EQE分别为2.9%, 5.6%和9.9%. 叔丁基在二苯胺中提高了给电子能力, 相比含有咔唑的二苯胺, 小幅提高了分子内电荷转移单重态 1CT , 但是显著增强了 $^3\pi-\pi^*$, 使 ΔE_{ST} 在BTBC-DPS中更低. 由于较长的激子寿命意味着相对更大的 ΔE_{ST} , 因此这些器件表现出强烈的EQE滚降.

为了减小 ΔE_{ST} , 利用带更多负电子的甲氧基代替咔唑给体上的叔丁基合成出深蓝色的TADF发射材料DMOC-DPS(图6)^[64]. DMOC-DPS有小的 ΔE_{ST} (0.21 eV), 相对更短的单重态激子寿命, 掺杂入DPEPO薄膜的PLQY可达80%. OLED展现出开关电压为4.0 V, 最大EQE为14.5%, 效率滚降现象也有所减缓, 即使发光亮度达到100和1000 cd/m^2 , EQE也可以分别达到9%和3.7%. Huang等人^[65]系统研究了对二苯基砜基TADF材料的给电子基团连接的位置和数目与 ΔE_{ST} 的关系, 结果显示 ΔE_{ST} 可以通过这些改变从0.39减小到0.22 eV.

Kippelen课题组^[66]用5%(质量百分比)4CzIPN掺杂新的双极性主体材料mCPSOB(图6)制备蓝光TADF OLED, 电致发光效率为81 cd/A , EQE高达26.5%. 在10 cd/m^2 时只需较低的激发电压(3.2 V); 在高电流密度时仍然有较高的效率, 在1000 cd/m^2 时

仅减小到21.5%.

除了二苯胺和咔唑, 其他的给电子芳香族部分如二苯砜(DPS)也被用来构建蓝光TADF分子. Zhang等人^[18]设计了6种9,10-二氢吡啶/DPS衍生物作为TADF材料. PXZ-DPS和DMAC-DPS都含有DPS受体和不同的PPZ, 吩噻嗪(PXZ)和9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶(DMAC)给体的效率最高, PLQY都高达80%, 其OLED的最大EQE分别为19.5%和17.5%; 亮度高达1000 cd/m^2 时, EQE也能维持在16.0%. 因为 1CT 和 3CT 的能隙较窄, 而局域激发三重态 3LE 的能量高于 3CT , 所以这种预扭曲芳香族分子DMAC-DPS有很高的蓝色发光效率.

(iv) 茈萘衍生物. 发射层材料的多功能化可以简化OLED器件的制备步骤从而降低成本, 比如, 同时用于发光和电荷传输. Rao课题组^[67]设计了一系列含二苯基氧化磷的茈萘衍生物作为多功能化的蓝光TADF OLED的发射层. 由于P=O基被固定在分子中难以旋转, 增加了 $\pi-\pi$ 堆叠, 使分子间相互作用增强, 导致TADF的有效发射并且提高了电子的传输和注入. 它们的OLED的电流效率为21.1~30.1 cd/A , 功率效率为11.0~15.76 lm/W , EQE为7.2%~9.1%, 亮度为28500~42750 cd/m^2 .

2.3 红光材料

红光辐射中心波长为650 nm, 对应能量为1.91 eV, CIE为(0.67, 0.33)^[26]. 在蓝、绿、红三基色当

中,红光材料通常具有更大的共轭体系或更强的分子内电荷转移能力。

庚噻环中6个C=N围绕着 sp^2 杂化的N原子而形成平面刚性的杂环系统,作为电子受体能有效地分散D-A分子中的HOMO和LUMO^[68]。橙红色的TADF发射材料HAP-3TPA(图7)由庚噻环中心和3个给电子的叔丁基取代三苯胺组成,由于HOMO和LUMO的轻微重叠而有合适的 ΔE_{ST} (0.17 eV),掺杂2,6-二吡啶-1,5-吡啶(26mCPy)作为主体材料的薄膜的PLQY为 $91\% \pm 0.9\%$ 。OLED器件的EQE为 $17.5\% \pm 1.3\%$,电子激发下的高效RISC过程导致很高的OLED效率。

Chen等人^[69]制备了一种基于二噻吩苯并噻二唑衍生物(red-1b)(图7)有纯红色延迟荧光OLED,其激子利用率可以达到31%,并且效率滚降较小。虽然最高EQE只有1.75%,但是可以对今后的研究起到借鉴作用。Wang等人^[49]开发出了以噻吨酮作为受体、芳基胺作为给体的红光TADF发射材料TXO-TPA(图7)。它有很小的 ΔE_{ST} (0.052 eV),PLQY为 $36\% \pm 2\%$,OLED的开关电压为5.3 V,最大EQE可以高达18.5%。Zhang等人^[70]设计了4种基于蒽醌(AQ)为受体、Ph为桥联的D-Ph-A-Ph-D型TADF分子(图7)。该分子设计增大了给体和受体之间的距离,同时获得了较大的荧光速率 K_F 和较小的 ΔE_{ST} 。其OLED器件发射光从橙红光到红光,二苯胺和4-苯基二胺为给体的最高EQE分别为12.5%和9.0%。

2.4 黄光材料

黄光辐射中心波长为570 nm, CIE为(0.48,

0.52)^[26]。黄光是由等量红光与绿光组成的光色,完全不含蓝光,被称为蓝光的辅助光色。

氟基有较强的吸电子性,因此广泛用于构造D-A型TADF分子。Nakagawa等人^[71]合成了含2个氟基受体单元和2个二对苯甲氨基给体单元的TADF发射材料Spiro-CN(图8)。给体和受体单元通过螺桥正交连接,提供大的空间位阻,有效地分散HOMO和LUMO。化合物Spiro-CN发出黄光,PLQY为27%, ΔE_{ST} 为0.057 eV。掺杂的OLED获得较高的EQE(4.4%),最大电流和功率效率分别为13.5 cd/A和13.0 lm/W。

为了提高TADF OLED器件的性能,Mehes等人^[23]还报道了一种改性螺-吡啶衍生物ACRFLCN($\Delta E_{ST}=0.028$ eV),具有较高的 Φ_{ISC} (96.4%)和 K_{ISC} (7.4×10^7 s⁻¹)。基于化合物ACRFLCN的TADF发射层的黄光发射效率为67.3%,OLED器件的最大EQE为10.1%。2013年,Hung等人^[72]制备了一种简单的双层黄光激基复合物TADF OLED,发射层为基于三嗪中心的给电子材料TCTA和吡啶基受电子材料3P-T2T, EQE达到了7.7%,电流效率达到了22.5 cd/A。

Linfoot等人^[73]合成了[Cu(I)(POP)(dmbpy)][BF₄]和[Cu(I)(POP)(tmbpy)][BF₄](图8)作为黄光TADF OLED的发射材料,其中[Cu(I)(POP)(dmbpy)][BF₄]的发光效率仅为9%,而[Cu(I)(POP)(tmbpy)][BF₄]却高达74%,二者的扭转角在 $\pm 10^\circ$ 范围内变化,但是前者的扭转所需要的能量更小,可见增加分子刚性可以减小无辐射衰减并增加发光效率。

图7 PTZ-TRZ, HAP-3TPA, 蒽醌衍生物的分子结构以及TXO-TPA的合成路线^[47,68-70]

Figure 7 Molecular structures of PTZ-TRZ, HAP-3TPA, Ph-bridged anthraquinone-based TADF materials and the synthetic route for the TXO-TPA^[47,68-70]

图8 (网络版彩色) Spiro-CN(a), ACRFLCN(b)的分子结构和 HOMO 与 LUMO 分布; (c) [Cu(I)(POP)(dmbpy)][BF₄]和[Cu(I)(POP)(tmbpy)][BF₄]的分子结构和发光图像^[71-73]

Figure 8 (Color online) Molecular structures of Spiro-CN (a), ACRFLCN (b) and the HOMO and LUMO; (c) molecular structures and luminescence images of [Cu(I)(POP)(dmbpy)][BF₄] and [Cu(I)(POP)(tmbpy)][BF₄]^[71-73]

2.5 白光及多色光材料

目前报道的具有白光发射的TADF材料不多,肉眼看见白光(0.33, 0.33)^[26],分子的发色团要有1个极宽的荧光光谱(450~650 nm). 利用多种颜色的发光材料搭配合适的主发光材料是兼顾颜色、效率、寿命的主要方法.

(i) 金属化合物. d¹⁰金属化合物具有TADF特性,例如Ag(I)和Au(I)化合物. Osawa等人^[74]报道了中性Cu(I)化合物[Cu(PP)(PS)]的绿光(521 nm)发射材料、蓝绿光[Ag(PP)(PS)]和橙光[Au(PP)(PS)]材料(图9),其中[Cu(PP)(PS)]在室温下PLQY高达52%,OLED器件的电流效率为21.3 cd/A, EQE达到7.8%. 然而, Au(I)化合物因其快速的配体交换反应而在溶液中不稳定, Ag(I)化合物在有机溶剂中难以溶解从而难以制成OLED器件. Zink等人^[75]合成了一种二苯基膦吡啶-P[^]N作为配体的双中心化合物[Cu₂X₂L₂(R₃P)₂],蝴蝶形的金属卤化物使其ΔE_{ST}只有0.05 eV,

发光衰减时间减小至6.5 μs,发射出蓝光到红光的量子效率高达96%.

(ii) 唑啉二苯腈衍生物. Uoyama等人^[11]用唑啉二苯腈制备了一系列效率高达19.3%的TADF发射材料(图10). 唑啉个数的改变和引入取代基的变化可以调节发射光从天蓝色到橙色. 氰基抑制了非辐射衰减和激发态形状的改变,使发光效率大大提高. 桥联使唑啉基对于二苯腈平面发生扭曲,导致HOMO和LUMO被固定从而减小ΔE_{ST}(0.083~0.15 eV). 蓝光、绿光和橙光OLED EQEs分别为8.0%±1.0%, 19.3%±1.5%和11.2%±1.0%,相当于高性能的PhOLEDs. 这些OLEDs因为单重态-三重态湮灭和三重态-三重态湮灭有严重的效率滚降现象,通过器件设计可获得更高的EQE^[79,80].

(iii) 三嗪衍生物. Tanaka等人^[76]报道了吩噻嗪-三苯基三嗪(PXZ-TRZ, 图10)绿光TADF材料,在连接受体和给体之间的吩噻嗪和苯环之间有较大的二面角(74.9°). 由于较大的空间排斥力,扭曲的D-A

图 9 [Cu(PP)(PS)], [Ag(PP)(PS)], [Au(PP)(PS)]和[Cu₂X₂L₂(R₃P)₂]的合成路线^[74,75]

Figure 9 General procedure for synthesis of [Cu(PP)(PS)], [Ag(PP)(PS)], [Au(PP)(PS)] and [Cu₂X₂L₂(R₃P)₂]^[74,75]

图 10 咪唑二苯腈衍生物、三嗪衍生物和二苯基酮衍生物分子结构^[11,76-78]

Figure 10 Molecular structures of cyanophenyl carbazole, triazine and diphenylketone derivatives^[11,76-78]

结构使HOMO和LUMO空间分散程度更大, 导致了很小的 ΔE_{ST} (0.07 eV), 在掺杂薄膜中, PLQY为65.7%, OLED在最大亮度为10000 cd/m²时的最大EQE为12.5%. 研究发现, 200 K时水平取向的TADF发光材料OLED的EQE(11.9%)比其在300 K时小幅垂直取向的EQE提高了24%^[81]. bis-PXZ-TRZ和tri-PXZ-TRZ的进

一步研究结果表明, 通过增加吩噻嗪的数目使TADF发射峰从黄绿光(545 nm)移动到橙黄光(568 nm)^[82].

(iv) 二苯基酮衍生物. 二苯基酮由于含有吸电子的C=O基团而被用于构建TADF分子. Lee等人^[77]制备了一系列蝴蝶状D-A-D型TADF分子(Cz2BP, CC2BP, Px2BP, m-Px2BBP和p-Px2BBP, 图10). 这些

材料都有很小的 ΔE_{ST} (0.03~0.21 eV), 在全部可见光范围内都有高效的TADF发射, 其PLQY分别为55%, 73%, 70%, 71%和36%, 它们的单色TADF OLEDs获得的最大EQEs分别为8.1%, 14.3%, 10.7%, 6.9%和4.2%, 最大亮度分别为510, 3900, 86100, 57120和50820 cd/m². 此外, 用CC2BP和p-Px2BBP掺杂已制得白光TADF OLED, 其CIE坐标为(0.32, 0.39), 最大EQE为6.7%.

为了提升二苯酮型TADF分子的性能, 通过引入碳、氧、硫等形成X-桥联提高分子刚性, 从而提升其光学与电学性能. Nakanotani 等人^[78]将ACRSA, ACRXTN, PXZ-TRZ和tri-PXZ-TRZ作为TADF辅助掺杂剂、TBPe, TTPA, TBRb和DBP作为荧光辅助掺杂剂, 高性能的蓝光、绿光、黄光和红光TADF OLEDs的最大EQE分别为13.5%, 15.8%, 18.0%和17.5%. 偶极取向为水平方向时, 光输出耦合效率会超过20%.

Hung 等人^[83]合成了一种新的电子传输材料2,4,6-三[3-(二苯基氧化磷)苯]-1,3,5-三嗪(PO-T2T), 有很低的LUMO和HOMO(-2.83和-6.83 eV). 基于PO-T2T的激基复合物发射能实现从蓝光到红光的全色发光. 蓝光激基复合物OLED的EQE为8%, 串联所有激基复合物的白光OLED的EQE可以达到11.6%, 电流效率可以达到27.7 cd/A, 功率效率为15.8 lm/W, CIE坐标为(0.29, 0.35), 显色指数(CRI)为70.6.

(v) TADF/磷光混合白光. Zhang 等人^[84]首次将TADF 蓝光材料应用在荧光/磷光混合型白光器件中, 充分利用了三线态激子以减小激子的损失, 可以不必完全分离单线态和三线态, 减小了器件的设计难度且不会带来蓝光磷光材料寿命短的缺点. 选用2CzPN作为TADF蓝光材料, PLQY可以达到80%, 基于该材料的蓝光器件EQE可以达到16%. 采用黄光磷光材料(乙酰丙酮)双[2-(噻吩酮[3,2-c]吡啶-4-基)苯基]钇(III)(PO-01)作为互补色, 用mCP:2CzPN作为蓝光发光层、TAZ:PO-01作为黄光发光层获得的器件EQE达到了22.5%, 功率效率为47.1 lm/W. 这证明了TADF蓝光材料用于混合型白光可以获得高的效率, 为混合型白光OLED的发展奠定了基础.

Kim 等人^[85]用绿光TADF材料和红/蓝磷光材料制成白光OLED器件, 红光发射层与蓝光三重态层组成混合发光层与绿光TADF发光层协同发光, OLED中EQE最高可达到19.2%, 混合白光OLED可以达到

20.2%. Cho 等人^[86]用蓝光TADF材料DCzIPN和黄光磷光材料PO-01制成了冷白光和暖白光的OLED. 单独的DCzIPN基蓝光TADF材料和PO-01基黄光磷光材料的OLED的EQE分别为16.4%和24.9%. 暖白光器件的黄光材料位于DCzIPN TADF发射层中间, 最大EQE为22.9%, CIS为(0.39, 0.43), 通过改变黄光发光层的厚度, 得到的冷白光器件的EQE为21.0%, CIE为(0.31, 0.33).

(vi) TADF/荧光敏化白光. Song 等人^[87]利用DMAC-DPS基蓝光TADF材料敏化2,8-二叔丁基-5,11-双(4-叔丁基苯)-6,12-二苯基并四苯(TBRb)基黄光荧光材料, 共掺杂注入单层发光层中制备了白光OLED, 其EQE达到15.5%. 由于黄光材料掺杂浓度只有0.05%, 使黄光荧光材料电荷俘获最小化, 并利用了从蓝光TADF材料到黄光磷光材料的Dexter能量转移, 使器件效率大幅提升, 可以媲美通过Förster能量转移的白光荧光OLED器件. 这是首次用蓝光TADF和黄光荧光结合的发射材料作为白光OLED的发射层.

3 总结和展望

TADF材料具有优异的光电性能, 使其有望成为下一代OLED材料. 虽然该领域近年来取得了巨大的进展, 但TADF材料和器件的研究还处于早期阶段. 以后该领域的研究可能主要集中在以下几个方面:

(i) 新的分子结构设计理论. 为设计新型TADF分子, 新的模式和观点对于发展高性能的TADF材料具有重要意义. 例如Sato 等人^[88]提出了一种新的分子设计观点: 对称控制TADF材料和反向三重态-单重态结构. 他们认为分子应该有很小的对角线、非对角线振动耦合常数和较大的跃迁偶极矩, 以减小振动弛豫和非辐射衰减.

(ii) 全波段材料和器件的制备. 蓝光和绿光TADF OLEDs在分子内D-A体系的发光效率最高, 但由于波长的增加使非辐射衰减增加, 从而导致红光和橙光TADF材料的高发光效率较低. 制备高效红橙光和全色TADF OLED将是重要研究方向之一.

(iii) 器件性能的提高. TADF OLED器件的寿命和稳定性将会是以后发展的关键, 有效地控制单重态和三重态, 提高三重态激子产率是TADF器件性能提升的重要方法, OLED结构的设计和制造工艺也将全面提升器件的光电性能.

(iv) 多功能化的应用. TADF材料主要应用于OLED器件, 由于其三重态激子寿命较长, 可用于氧气或温度传感器; 若能增加激子的扩散长度, 也可用于太阳能电池. 由于激子在单重态和三重态之间的转换和平衡有很高的效率, TADF材料的应用将会有新的发展.

参考文献

- 1 Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913–915
- 2 Yook K S, Lee J Y. Organic materials for deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2012, 24: 3169–3190
- 3 Partee J, Frankevich E L, Uhlhorn B, et al. Delayed fluorescence and triplet-triplet annihilation in π -conjugated polymers. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 3673–3676
- 4 Chaudhuri D, Sigmund E, Meyer A, et al. Metal-free OLED triplet emitters by side-stepping Kasha's rule. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 13449–13452
- 5 Li W, Liu D, Shen F, et al. A twisting donor-acceptor molecule with an intercrossed excited state for highly efficient, deep-blue electroluminescence. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 2797–2803
- 6 Li W, Pan Y, Xiao R, et al. Employing $\sim 100\%$ excitons in OLEDs by utilizing a fluorescent molecule with hybridized local and charge-transfer excited state. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 1609–1614
- 7 Pan Y, Li W, Zhang S, et al. High yields of singlet excitons in organic electroluminescence through two paths of cold and hot excitons. *Adv Opt Mater*, 2014, 2: 510–515
- 8 Yao L, Zhang S, Wang R, et al. Highly efficient near-infrared organic light-emitting diode based on a butterfly-shaped donor-acceptor chromophore with strong solid-state fluorescence and a large proportion of radiative excitons. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 2119–2123
- 9 Zhang S, Li W, Yao L, et al. Enhanced proportion of radiative excitons in non-doped electro-fluorescence generated from an imidazole derivative with an orthogonal donor-acceptor structure. *Chem Commun*, 2013, 49: 11302–11304
- 10 Zhang Q, Zhou Q, Cheng Y, et al. Highly efficient green phosphorescent organic light-emitting diodes based on CuI complexes. *Adv Mater*, 2004, 16: 432–436
- 11 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492: 234–240
- 12 Chihaya A. Third-generation organic electroluminescence materials. *Jpn J Appl Phys*, 2014, 53: 060101
- 13 Parker C A, Hatchard C G. Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin. *Trans Faraday Soc*, 1961, 57: 1894–1904
- 14 Blasse G, McMillin D R. On the luminescence of bis(triphenylphosphine)phenanthroline copper (I). *Chem Phys Lett*, 1980, 70: 1–3
- 15 Berberan-Santos M N, Garcia J M M. Unusually strong delayed fluorescence of C70. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 9391–9394
- 16 Endo A, Ogasawara M, Takahashi A, et al. Thermally activated delayed fluorescence from Sn^{4+} -porphyrin complexes and their application to organic light-emitting diodes—A novel mechanism for electroluminescence. *Adv Mater*, 2009, 21: 4802–4806
- 17 Goushi K, Yoshida K, Sato K, et al. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. *Nat Photon: C*, 2012, 6: 253–258
- 18 Zhang Q, Li B, Huang S, et al. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. *Nat Photon*, 2014, 8: 326–332
- 19 Parker C A. *Photoluminescence of Solutions*. Amsterdam: Elsevier, 1968
- 20 Valeur B, Berberan-Santos M N. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013
- 21 Tao Y, Yuan K, Chen T, et al. Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organoelectronics. *Adv Mater*, 2014, 26: 7931–7958
- 22 Niwa A, Kobayashi T, Nagase T, et al. Temperature dependence of photoluminescence properties in a thermally activated delayed fluorescence emitter. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 213303
- 23 Mehes G, Nomura H, Zhang Q S, et al. Enhanced electroluminescence efficiency in a spiro-acridine derivative through thermally activated delayed fluorescence. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 11311–11315
- 24 Klessinger M. Conical intersections and the mechanism of singlet photoreactions. *Angew Chem Int Ed*, 1995, 34: 549–551
- 25 Busmann H G, Staerk H, Weller A. Solvent influence on the magnetic field effect of polymethylene-linked photogenerated radical ion pairs. *J Chem Phys*, 1989, 91: 4098–4105
- 26 Farinola G M, Ragni R. Electroluminescent materials for white organic light emitting diodes. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3467–3482

- 27 Chen X, Yu R, Zhang Q, et al. Rational design of strongly blue-emitting cuprous complexes with thermally activated delayed fluorescence and application in solution-processed OLEDs. *Chem Mater*, 2013, 25: 3910–3920
- 28 Zhang Q, Zhou Q, Cheng Y, et al. Highly efficient electroluminescence from green-light-emitting electrochemical cells based on CuI complexes. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1203–1208
- 29 Czerwieniec R, Kowalski K, Yersin H. Highly efficient thermally activated fluorescence of a new rigid Cu(I) plex [Cu(dmp)(phanephos)]⁺. *Dalton Trans*, 2013, 42: 9826–9830
- 30 Chen X L, Lin C S, Wu X Y, et al. Highly efficient cuprous complexes with thermally activated delayed fluorescence and simplified solution process OLEDs using the ligand as host. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 1187–1195
- 31 Hashimoto M, Igawa S, Yashima M, et al. Highly efficient green organic light-emitting diodes containing luminescent three-coordinate copper (I) complexes. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 10348–10351
- 32 Osawa M. Highly efficient blue-green delayed fluorescence from copper (I) thiolate complexes: Luminescence color alteration by orientation change of the aryl ring. *Chem Commun*, 2014, 50: 1801–1803
- 33 Deaton J C, Switalski S C, Kondakov D Y, et al. E-type delayed fluorescence of a phosphine-supported Cu₂(μ-NAr₂)₂ diamond core: Harvesting singlet and triplet excitons in OLEDs. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 9499–9508
- 34 Im Y, Lee J Y. Above 20% external quantum efficiency in thermally activated delayed fluorescence device using furodipyridine-type host materials. *Chem Mater*, 2014, 26: 1413–1419
- 35 Nishimoto T, Yasuda T, Lee S Y, et al. A six-carbazole-decorated cyclophosphazene as a host with high triplet energy to realize efficient delayed-fluorescence OLEDs. *Mater Horiz*, 2014, 1: 264–269
- 36 Kim B S, Lee J Y. Engineering of mixed host for high external quantum efficiency above 25% in green thermally activated delayed fluorescence device. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 3970–3977
- 37 Sun J W, Lee J, Moon C, et al. A fluorescent organic light-emitting diode with 30% external quantum efficiency. *Adv Mater*, 2014, 26: 5684–5688
- 38 Cho Y J, Yook K S, Lee J Y. A universal host material for high external quantum efficiency close to 25% and long lifetime in green fluorescent and phosphorescent OLEDs. *Adv Mater*, 2014, 26: 4050–4055
- 39 Cho Y J, Yook K S, Lee J Y. High efficiency in a solution-processed thermally activated delayed-fluorescence device using a delayed-fluorescence emitting material with improved solubility. *Adv Mater*, 2014, 26: 6642–6646
- 40 Kim O Y, Kim B S, Lee J Y. Multiple emissive layers white organic light emitting device with nanopatterns patterning structure for improved current efficiency and color balance. *Synth Met*, 2015, 202: 49–53
- 41 Komatsu R, Sasabe H, Inomata S, et al. High efficiency solution processed OLEDs using a thermally activated delayed fluorescence emitter. *Synth Met*, 2015, 202: 165–168
- 42 Zhang D, Duan L, Li C, et al. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using sensitizing hosts with a small singlet-triplet exchange energy. *Adv Mater*, 2014, 26: 5050–5055
- 43 Sato K, Shizu K, Yoshimura K, et al. Organic luminescent molecule with energetically equivalent singlet and triplet excited states for organic light-emitting diodes. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 247401
- 44 Tanaka H, Shizu K, Nakanotani H, et al. Dual intramolecular charge-transfer fluorescence derived from a phenothiazine-triphenyltriazine derivative. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 15985–15994
- 45 Lee J, Shizu K, Tanaka H, et al. Oxadiazole- and triazole-based highly-efficient thermally activated delayed fluorescence emitters for organic light-emitting diodes. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 4599–4604
- 46 Tanaka H, Shizu K, Lee J, et al. Effect of atom substitution in chalcogenodiazole-containing thermally activated delayed fluorescence emitters on radiationless transition. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 2948–2955
- 47 Takahashi T, Shizu K, Yasuda T, et al. Donor-acceptor-structured 1,4-diazatriphenylene derivatives exhibiting thermally activated delayed fluorescence: design and synthesis, photophysical properties and OLED characteristics. *Sci Technol Adv Mater*, 2014, 15: 034202
- 48 Shizu K, Tanaka H, Uejima M, et al. Strategy for designing electron donors for thermally activated delayed fluorescence emitters. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 1291–1297
- 49 Wang H, Xie L, Peng Q, et al. Novel thermally activated delayed fluorescence materials-thioxanthone derivatives and their applications for highly efficient OLEDs. *Adv Mater*, 2014, 26: 5198–5204
- 50 Huang Q, Zhao S, Xu Z, et al. Exciplex emission and decay of co-deposited 4,4',4"-tris[3-methylphenyl(phenyl)amino]triphenylamine:tris-[3-(3-pyridyl)mesityl]borane organic light-emitting devices with different electron transporting layer thicknesses. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 161112
- 51 Li J, Nomura H, Miyazaki H, et al. Highly efficient exciplex organic light-emitting diodes incorporating a heptazine derivative as an electron acceptor. *Chem Commun*, 2014, 50: 6174–6176

- 52 Goushi K, Adachi C. Efficient organic light-emitting diodes through up-conversion from triplet to singlet excited states of exciplexes. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 023306
- 53 Park Y, Kim K, Kim J. Efficient triplet harvesting by fluorescent molecules through exciplexes for high efficiency organic light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 153306
- 54 Zhang T, Chu B, Li W, et al. Efficient triplet application in exciplex delayed-fluorescence OLEDs using a reverse intersystem crossing mechanism based on a ΔE_{ST} of around zero. *ACS Appl Mater Interface*, 2014, 6: 11907–11914
- 55 Czerwieniec R, Yu J, Yersin H. Blue-light emission of Cu(I) complexes and singlet harvesting. *Inorg Chem*, 2011, 50: 8293–8301
- 56 Czerwieniec R, Yu J, Yersin H. Correction to blue-light emission of Cu(I) complexes and singlet harvesting. *Inorg Chem*, 2012, 51: 1975
- 57 Leitl M J, Krylova V A, Djurovich P I, et al. Phosphorescence versus thermally activated delayed fluorescence. Controlling singlet-triplet splitting in brightly emitting and sublimable Cu(I) compounds. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 16032–16038
- 58 Hofbeck T, Monkowius U, Yersin H. Highly efficient luminescence of Cu(I) compounds: Thermally activated delayed fluorescence combined with short-lived phosphorescence. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 399–404
- 59 Endo A, Sato K, Yoshimura K, et al. Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 83302–83305
- 60 Lee S Y, Yasuda T, Nomura H, et al. High-efficiency organic light-emitting diodes utilizing thermally activated delayed fluorescence from triazine-based donor-acceptor hybrid molecules. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 093306
- 61 Mayr C, Lee S Y, Schmidt T D, et al. Efficiency enhancement of organic light-emitting diodes incorporating a highly oriented thermally activated delayed fluorescence emitter. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 5232–5239
- 62 Serevicius T, Nakagawa T, Kuo M C, et al. Enhanced electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence from a carbazole-triazine derivative. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 15850–15855
- 63 Zhang Q S, Li J, Shizu K, et al. Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 14706–14709
- 64 Wu S, Aonuma M, Zhang Q, et al. High-efficiency deep-blue organic light-emitting diodes based on a thermally activated delayed fluorescence emitter. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 421–424
- 65 Huang B, Qi Q, Jiang W, et al. Thermally activated delayed fluorescence materials based on 3,6-di-tert-butyl-9-((phenylsulfonyl)phenyl)-9H-carbazoles. *Dyes Pigments*, 2014, 111: 135–144
- 66 Gaj M P, Hernandez C F, Zhang Y, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from thermally activated delayed fluorescence using a sulfone-carbazole host material. *Org Electron*, 2015, 16: 109–112
- 67 Malleshham G, Swetha C, Niveditha S, et al. Phosphine oxide functionalized pyrenes as efficient blue light emitting multifunctional materials for organic light emitting diodes. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 1208–1224
- 68 Li J, Nakagawa T, MacDonald J, et al. Highly efficient organic light-emitting diode based on a hidden thermally activated delayed fluorescence channel in a heptazine derivative. *Adv Mater*, 2013, 25: 3319–3323
- 69 Chen P, Wang L P, Tan W Y, et al. Delayed fluorescence in a solution-processable pure red molecular organic emitter based on dithienylbenzothiadiazole: A joint optical, electroluminescence, and magnetoelectroluminescence study. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 2972–2978
- 70 Zhang Q, Kuwabara H, Potscavage W J, et al. Anthraquinone-based intramolecular charge-transfer compounds: Computational molecular design, thermally activated delayed fluorescence, and highly efficient red electroluminescence. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 18070–18081
- 71 Nakagawa T, Ku S Y, Wong K T, et al. Electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence generated by a spiro-bifluorene donor-acceptor structure. *Chem Commun*, 2012, 48: 9580–9582
- 72 Hung W Y, Fang G C, Chang Y C, et al. Highly efficient bilayer interface exciplex for yellow organic light-emitting diode. *ACS Appl Mater Interface*, 2013, 5: 6826–6831
- 73 Linfoot C L, Leitl M J, Richardson P, et al. Thermally activated delayed fluorescence (TADF) and enhancing photoluminescence quantum yields of $[\text{Cu}(\text{I})(\text{diimine})(\text{diphosphine})]^+$ complexes-photophysical, structural, and computational studies. *Inorg Chem*, 2014, 53: 10854–10861
- 74 Osawa M, Kawata I, Ishii R, et al. Application of neutral d10 coinage metal complexes with an anionic bidentate ligand in delayed fluorescence-type organic light-emitting diodes. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 4375–4383
- 75 Zink D M, Bächle M, Baumann T, et al. Synthesis, structure, and characterization of dinuclear copper (I) halide complexes with P N ligands featuring exciting photoluminescence properties. *Inorg Chem*, 2013, 52: 2292–2305
- 76 Tanaka H, Shizu K, Miyazaki H, et al. Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine-triphenyltriazine (PXZ-TRZ) derivative. *Chem Commun*, 2012, 48: 11392–11394

- 77 Lee S Y, Yasuda T, Yang Y S, et al. Luminous butterflies: Efficient exciton harvesting by benzophenone derivatives for full-color delayed fluorescence OLEDs. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 6402–6406
- 78 Nakanotani H, Higuchi H, Furukawa T, et al. High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters. *Nat Commun*, 2014, 5: 4016–4022
- 79 Masui K, Nakanotani H, Adachi C, et al. Analysis of exciton annihilation in high-efficiency sky-blue organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence. *Org Electron*, 2013, 14: 2721–2726
- 80 Komino T, Nomura H, Koyanagi T, et al. Suppression of efficiency roll-off characteristics in thermally activated delayed fluorescence based organic light-emitting diodes using randomly oriented host molecules. *Chem Mater*, 2013, 25: 3038–3047
- 81 Komino T, Tanaka H, Adachi C. Selectively controlled orientational order in linear-shaped thermally activated delayed fluorescent dopants. *Chem Mater*, 2014, 26: 3665–3671
- 82 Tanaka H, Shizu K, Nakanotani H, et al. Twisted intramolecular charge transfer state for long-wavelength thermally activated delayed fluorescence. *Chem Mater*, 2013, 25: 3766–3771
- 83 Hung W, Fang G, Lin S, et al. The first tandem, all-exciplex-based WOLED. *Sci Rep*, 2014, 4: 5161
- 84 Zhang D D, Duan L, Qiu Y, et al. Highly efficient and color stable hybrid warm white organic light-emitting diodes using a blue material with thermally activated delayed fluorescence. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 8191–8197
- 85 Kim B S, Yook K S, Lee J Y. Above 20% external quantum efficiency in novel hybrid white organic light-emitting diodes having green thermally activated delayed fluorescent emitter. *Sci Rep*, 2014, 4: 6019
- 86 Cho Y J, Yook K S, Lee J Y. Cool and warm hybrid white organic light-emitting diode with blue delayed fluorescent emitter both as blue emitter and triplet host. *Sci Rep*, 2015, 5: 7859
- 87 Song W, Lee I H, Hwang S H, et al. High efficiency fluorescent white organic light-emitting diodes having a yellow fluorescent emitter sensitized by a blue thermally activated delayed fluorescent emitter. *Org Electron*, 2015, 23: 138–143
- 88 Sato T, Uejima M, Tanaka K, et al. A light-emitting mechanism for organic light-emitting diodes: Molecular design for inverted singlet-triplet structure and symmetry-controlled thermally activated delayed fluorescence. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 870–878

Thermally activated delayed fluorescence materials in OLEDs devices: Design, synthesis and applications

LI ChenSen, REN ZhongJie & YAN ShouKe

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials possess many advantages, such as the controllable molecular structures, stable performance and low cost. In recent years, it has attracted wide attention in organic light-emitting diodes (OLEDs) field. TADF materials are promising for the next generation of organic light emitters. TADF molecules offer unique optical and electronic properties. Because of small energy gap (ΔE_{ST}) between the lowest singlet (S_1) and triplet (T_1) excited states, TADF molecules have an efficient way to harvest triplet excitons for fluorescence through facilitated reverse inter system crossing (RISC) ($T_1 \rightarrow S_1$). This approach harvests light from both triplet and singlet excitons, allowing the internal quantum efficiency of the device to reach nearly 100%, which clearly breaks 25% efficiency limitation of fluorescent emitters and is comparable to the rare metal-complex phosphorescence emitters. In this review, the mechanisms and fundamental principles on design strategies of TADF have been presented. The main progresses on the recent development of TADF materials and their applications are briefly reviewed. In particular, we will address the synthesis and applications for OLEDs of the different kinds of color TADF materials. We are convinced that, with rationale design, precision preparation, and systematic research and development, various highly efficient TADF materials will soon play an indispensable role in illumination and display device.

electroluminescence, organic light emitting diodes, luminescent material, thermally activated delayed fluorescence

doi: 10.1360/N972015-00635