第558次学术讨论会·聚集诱导发光

多功能聚集诱导发光 OLED 材料研究进展

陈斌^①, 赵祖金^{①*}, 唐本忠^{①②*}^① 华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广州 510640;^② 香港科技大学化学系, 国家人体组织功能重建工程技术研究中心, 香港分中心, 香港

* 联系人, E-mail: mszjzhao@scut.edu.cn; tangbenz@ust.hk

2016-07-27 收稿, 2016-08-29 修回, 2016-09-01 接受, 2016-10-26 网络版发表

国家自然科学基金(51273053, 21673082)、国家重点基础研究发展计划(2015CB655004, 2013CB834702)、广东省自然科学基金杰出青年科学基金(2014A030306035)和广东省自然科学基金(2016A030312002)资助

摘要 重点介绍了以具有聚集诱导发光(AIE)特性的噻咯和四苯基乙烯为基本结构单元, 通过引入电子传输基团或空穴传输基团构筑的一系列新型具有多功能性的有机发光二极管(OLED)材料. 由于AIE结构基元的存在, 这些分子能够表现出优异的固态发光效率, 同时, 载流子传输基团的引入使得材料的载流子传输能力大大提高. 这些材料不仅能够作为电致发光层使用, 也能同时作为电致发光层和载流子传输层使用, 在OLED器件中能够表现出多功能的特性. 利用这些材料制备的双层非掺杂OLED器件的外量子效率最高可达理论峰值, 表明它们在保证OLED器件高效率的同时能够大大简化器件的结构, 为降低器件生产成本提供了新途径.

关键词 噻咯, 四苯基乙烯, 聚集诱导发光, 载流子传输, 有机发光二极管

近年来, 有机光电功能材料在各种前沿高科技领域中具有巨大的应用前景, 如有机发光二极管(organic light-emitting diodes, OLEDs)、有机场效应晶体管(organic field effect transistors, OFETs)、有机光伏电池(organic photovoltaics, OPV)、有机激光器(organic lasers)等, 引起学术界和产业界的广泛关注. 有机发光材料是OLED器件构筑的重要组成部分, 新型高效率的有机发光材料的开发对于OLED器件性能的提高起着决定性的作用. 目前, 有机发光材料已经取得了很大的突破, 但是主要的挑战仍然存在. 对于传统的发光材料来说, 最主要的问题是虽然这些材料在溶液中具有优异的发光性能, 但是当被制备成固态薄膜时, 它们的发光效率会大大降低, 表现出聚集导致发光猝灭(aggregation-caused quenching, ACQ)现象. 唐本忠课题组在2001年报道了独特的聚集诱导发光现象(aggregation-induced emission, AIE),

并同实验测试和理论计算等方法阐明了分子内旋转受阻是AIE现象的主要机理^[1~3]. 这个重要的发现有助于解决发光材料的ACQ难题, 为高效率固态发光材料的设计开发提供了新的思路. 在此基础上, 科研工作者制备出了大量的新型AIE发光材料, 这些材料在固态薄膜下具有很高的荧光量子产率, 在OLED器件中具有巨大的应用潜能^[4~18].

OLED的产业化发展和大规模应用与其生产成本的降低密切相关. 通常情况下, OLED至少需要3种不同的材料来充当发光层、空穴传输层和电子传输层来构筑三明治式的叠成器件结构. 如果同一种材料在器件结构中能够扮演2或者3种角色的话, 器件的结构就会变得更加简单, 从而使器件制备过程简化, 生产成本得到降低. 这就要求材料具有多功能性, 即在保证材料的高效率固态发光效率的同时, 还需要赋予材料良好的载流子传输能力, 使其能够替代行

引用格式: 陈斌, 赵祖金, 唐本忠. 多功能聚集诱导发光 OLED 材料研究进展. 科学通报, 2016, 61: 3435-3447

Chen B, Zhao Z J, Tang B Z. Multifunctional aggregation-induced emission materials for nondoped OLEDs (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 3435-3447, doi: 10.1360/N972016-00818

使空穴传输层或电子传输层的功能. 噻咯和四苯基乙烯是AIE体系中具有代表性的分子, 具有典型的AIE性能和高的固态发光效率^[19~24]. 噻咯分子具有独特的 $\sigma^*-\pi^*$ 共轭特点, 实现了较低的LUMO能级和较高的电子亲合势, 这使得其在OLED器件中有望同时作为电子传输层和发光层来使用. 四苯基乙烯合成简单、容易修饰, 备受科研工作者的青睐, 通过在四苯基乙烯结构中引入三苯胺、咪唑、二米基硼、苯并咪唑等基团能使其具有良好的空穴或电子传输性能, 从而可以同时作为发光层和空穴或电子传输层应用于OLED器件中. 鉴于以上多功能材料的重要性, 本文将着重介绍近几年中以噻咯和四苯基乙烯为基本骨架构建的多功能AIE材料, 及其这些材料在非掺杂OLED器件中的性能.

1 基于噻咯的多功能OLED材料

噻咯(**1**)是最早被研究报道的具有AIE特性的荧光分子, 在溶液中几乎不发光, 但是在聚集状态下能够发很强的荧光(图1)^[25]. 它具有很高的固态荧光量子产率和良好的热稳定性, 在OLED器件材料中具有很好的应用前景. Mei等人^[26]设计合成了2,5位由三苯胺(TPA)基团修饰的噻咯分子**2**(图2), 其薄膜态的发射波长为549 nm, 荧光量子产率为74%. 通过研究其在不同器件中的电致发光(EL)性能可以看出(表1), 它的EL波长为544 nm, 色坐标(CIE)为(0.39, 0.53). 器件I的开启电压(V_{on})为3.1 V, 最大亮度(L_{max})为13405 cd m^{-2} , 最大电流

图1 (网络版彩色)六苯基噻咯的分子结构及聚集诱导发光现象^[30]

Figure 1 (Color online) Molecular structure of hexaphenylsilole (HPS) and AIE active^[30]

效率($\eta_{C,max}$)、最大功率效率($\eta_{P,max}$)和最大外量子效率($\eta_{ext,max}$)分别为8.28 cd A^{-1} 、7.88 lm W^{-1} 和2.42%. 由于TPA是良好的空穴传输基团, 在器件III中, 移去空穴传输层, 化合物**2**可以同时作为空穴传输和发光层使用. 结果显示, 与器件I相比, 器件III简化了结构, 其开启电压仍为3.1 V, L_{max} 为14038 cd m^{-2} , 比器件I的亮度更高, 但器件III的 $\eta_{C,max}$, $\eta_{P,max}$ 和 $\eta_{ext,max}$ 略有降低, 分别为7.60 cd A^{-1} , 6.94 lm W^{-1} 和2.26%. 这说明化合物**2**在制备高效OLED器件时, 不仅可作为发光层还可以作为空穴传输层使用. 同时也说明两个TPA基团的引入极大地提高了材料的空穴传输能力, 超过了噻咯本身的电子传输能力.

图2 基于噻咯的多功能OLED材料

Figure 2 Siloles-based multifunctional OLED materials

表1 基于噻咯的多功能OLED材料的电致发光性能^{a)}

Table 1 EL performance of siloles-based multifunctional OLED materials

	器件结构	$\lambda_{\text{EL}}(\text{nm})$	CIE	$V_{\text{on}}(\text{V})$	$L_{\text{max}}(\text{cd m}^{-2})$	$\eta_{\text{C,max}}(\text{cd A}^{-1})$	$\eta_{\text{P,max}}(\text{lm W}^{-1})$	$\eta_{\text{ext,max}}(\%)$	参考文献
2	ITO/NPB(60 nm)/2(20 nm)/TPBi(10 nm)/Alq ₃ (30 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	544	0.39, 0.53	3.1	13405	8.28	7.88	2.42	[2]
2	ITO/(80 nm)/TPBi(10 nm)/Alq ₃ (30 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	548	0.40, 0.57	3.1	14038	7.60	6.94	2.26	[2]
3	ITO/NPB(60 nm)/3(20 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	540	0.35, 0.55	6.9	10500	7.4	3.2	2.25	[3]
3	ITO/NPB(60 nm)/3(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	536	0.35, 0.57	6.9	1810	7.8	2.3	2.35	[3]
4	ITO/NPB(60 nm)/4(20 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	552	0.40, 0.54	7.5	9610	6.6	2.4	2.13	[3]
4	ITO/NPB(60 nm)/4(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	520	0.30, 0.56	3.9	13900	13.0	10.5	4.12	[3]
5	ITO/NPB(60 nm)/5(20 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	548	0.39, 0.55	5.4	15200	8.4	4.1	2.62	[3]
5	ITO/NPB(60 nm)/5(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	524	0.33, 0.56	4.3	12200	13.9	11.6	4.35	[3]
6	ITO/NPB(60 nm)/6(20 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	554	0.41, 0.56	3.8	48348	12.3	8.8	4.1	[4]
6	ITO/NPB(60 nm)/6(40 nm)/TPBi(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	554	0.41, 0.56	4.6	34080	10.1	5.9	3.3	[4]
7	ITO/NPB(60 nm)/7(20 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	542	0.38, 0.56	3.1	19019	9.2	9.0	3.1	[5]
7	ITO/NPB(60 nm)/7(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	544	0.38, 0.56	3.1	16656	8.7	8.6	2.9	[5]

a) λ_{EL} , 最大电致发光波长; V_{on} , 亮度为1 cd m⁻²时的启动电压; NPB作空穴传输层(HTL), TPBi为电子传输层(ETL), Alq₃为ETL

虽然噻咯分子本身具有较低的LUMO能级和一定的电子传输能力,但是未经修饰的噻咯分子在作为电子传输层使用时,器件性能还是不够理想,一般仍然需要引入电子传输层才能使器件有较高的效率.为了进一步提高噻咯分子的电子传输能力,本课题组^[27]将缺电子的二米基硼基团引入到噻咯环的2,5位上得到了化合物3~5,其薄膜态的发射波长分别为516, 524和526 nm,量子产率分别为56%, 58%和62%,并对这些材料在不同器件中的EL性能进行了研究(表1).在3层OLED器件I中,以化合物4为例,其EL发射波长为552 nm.器件性能一般且开启电压相对较高,表明标准的三层器件结构可能不适合这些噻咯分子.二米基硼基团的引入使这些化合物具有更低的LUMO能级,表明它们具有良好的电子传输性能.研究它们的双层OLED器件II发现,这些噻咯分子能够同时作为发光层和电子传输层.在基于化合物4的双层器件II的开启电压为3.9 V,比含有TPBi的器件I(7.5 V)更低, L_{max} 值为13900 cd m⁻², $\eta_{\text{C,max}}$, $\eta_{\text{P,max}}$ 和 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为13.0 cd A⁻¹, 10.5 lm W⁻¹和4.12%,这些性能数据都远超于器件I.一般来说在缺少空穴阻挡层且高亮度下器件会有较大的效率滚降,但在器件II中随着亮度的增加,器件的效率滚降较小,在亮度为1000 cd m⁻²时最大电流效率为7.0 cd A⁻¹.这些

值比已报道的相近发光效率的电子传输型双层OLED器件更好.

Quan等人^[28,29]在噻咯骨架中引入了二米基硼和二苯基氧磷修饰的苄基团,制备了化合物6和7.它们在薄膜态的发射波长都位于535 nm,并且具有很高的固态荧光效率,分别为88%和83%.在三层OLED器件中,化合物6和7表现出黄色的EL发光,发射波长分别为554和552 nm.基于6的器件I比基于7的器件性能更好,其 L_{max} , $\eta_{\text{C,max}}$ 和 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为48348 cd m⁻², 12.3 cd A⁻¹和4.1%.这两个分子也具有较低的LUMO能级,表现出良好的电子传输性能.在双层器件II中,化合物6和7同时作为发光层和电子传输层使用.基于化合物7的器件性能更好,开启电压为3.1 V, L_{max} , $\eta_{\text{C,max}}$ 和 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为16656 cd m⁻², 8.7 cd A⁻¹和2.9%,这些器件性能与其三层器件的性能相近,说明该体系的噻咯分子在OLED器件中具有同时作为发光层和电子传输层的潜能.

2 基于四苯基乙烯的多功能OLED材料

四苯基乙烯(TPE, 8)是另一类优秀的AIE分子,它具有合成简单、易修饰、AIE效应显著、固态量子效率高、热稳定性好等优点,因此研究者对基于TPE的发光

分子有着浓厚的兴趣. Yuan等人^[31]将二米基硼引入到TPE中,得到的分子**9**的薄膜的发射波长为478 nm,薄膜发光效率接近100%. 基于化合物**9**为发光层制备的非掺杂OLED器件也表现出良好的性能(表2). 器件的 $L_{\max}$, $\eta_{C,\max}$, $\eta_{P,\max}$ 和 $\eta_{\text{ext},\max}$ 分别为5581 cd m⁻², 5.78 cd A⁻¹, 3.2 lm W⁻¹和2.3%. 由于硼原子缺电子,三配位的含硼化合物可以作为良好的电子传输材料. 因此移去器件中TPBi层,利用**9**同时作为发光层和电子传输层制备了双层器件II. 与器件I相比,器件II具有相同的开启电压($V_{\text{on}}=6.3$ V),且EL光谱和发光强度($L_{\max}=5170$ cd cm⁻²)与器件I相当. 由于器件II中层数的减少,接触电阻降低,使得器件效率显著提高($\eta_{C,\max}=7.13$ cd A⁻¹). 明显地,化合物**9**在EL器件中能同时作为发光层和电子传输层,表现出多功能的特性.

Chen等人^[32]以TPE为骨架设计合成了化合物**10**, **11**和**12**,研究了米基硼对具有不同长度共轭骨架分子的电子传输能力的影响. **10**, **11**和**12**在薄膜态下的发射波长分别为510, 506和504 nm,荧光量子产率分别为86%, 82%和81%. 利用它们制备的多层非掺杂OLED器件的EL性能如表2所示. 基于化合物**10**和**11**的器件的EL波长分别为521和508 nm,而基于**12**的器件的EL波长为485 nm, 3个器件的 $L_{\max}$ 分别为38430, 26070和46030 cd m⁻², $\eta_{C,\max}$ 和 $\eta_{\text{ext},\max}$ 分别在5.1~6.5 cd A⁻¹和2.0%~2.6%范围内. 这些器件在亮度增加的情况下,器件的效率滚降也非常小. 基于化合物**10**的器件,在亮度为10000 cd m⁻²时,其电流效率为6.0 cd A⁻¹,与 $\eta_{C,\max}$ 很接近. 由于二米基硼基团的引入,这些分子的电子传输性能得以提高,但是对于不同长度的分子的影响却有明显不同. 通过制备和研究器件II的性能得以证实,虽然化合物**10**, **11**和**12**都能同时作为发光层和电子传输层使用,但是基于**10**的器件II的性能最好. 它开启电压为3.9 V,比器件I的开启电压(4.9 V)更低,说明电子的注入更加容易,而且 $\eta_{C,\max}$ 和 $\eta_{\text{ext},\max}$ 分别为13.5 cd A⁻¹和4.6%,这是器件I的2倍. 由此可以看出,化合物**10**能够同时作为电子传输层和发光层,是极好的电子传输型发光材料. 但是化合物**11**和**12**的器件II的性能不够理想,表明它们的电子传输能力相对较弱,这可能是由于共轭骨架增长,导致二米基硼基团在整个分子中的比例降低,电子传输能力的提升变得不够,而分子的空穴传输能力相对较高.

Liu等人^[33]将另一种电子传输基团噁二唑基团引入到TPE骨架中,制备了化合物**13**,它也具有AIE的特

性,在薄膜态下的发光波长为466 nm,荧光量子产率接近100%. 化合物**13**在非掺杂的多层OLED器件中表现出深蓝色EL发光,发射波长为466 nm. 以化合物**13**为发光层和电子传输层制备的双层OLED器件的EL发射波长为476 nm,与三层OLED器件的波长相比有10 nm的红移. 该器件有良好的稳定性,器件的EL光谱随着电压从8 V增加到15 V几乎没有改变. 与三层OLED器件相比,双层的OLED器件具有更好的性能,电子传输更加高效,在同等电流密度和亮度下,所需的外加电压双层器件比三层器件更低. 该双层器件的开启电压为3.2 V,在15 V的最大亮度为7000 cd m⁻²,这比含有电子传输层三层器件的亮度2800 cd m⁻²更高. 双层器件的 $\eta_{C,\max}$ 和 $\eta_{P,\max}$ 分别为2.4 cd A⁻¹和2.2 lm W⁻¹,几乎是三层器件的2倍. 这些结果表明化合物**13**具有较好的电子传输和空穴阻挡性能,证明AIE发光分子能够通过分子工程来改变其EL的性质,并可以功能化,使其在OLED中能够发挥发光、电子传输、空穴阻挡等功能.

Lin等人^[34]在TPE骨架中引入苯并咪唑和三苯胺,设计合成了具有高固态发光效率、高热稳定性和形貌稳定的化合物**14**和**15**(图3). 分子**14**和**15**在薄膜态的发光波长为502和507 nm,荧光量子产率为98.9%和99.3%. 利用化合物**14**和**15**作为发光层制备的多层OLED器件具有很好的性能,器件的EL发射波长分别在514和520 nm. 基于化合物**15**的器件I的最大亮度为125300 cd m⁻²,而OLED器件亮度超过10⁵ cd m⁻²目前还是很少见的. 该器件具有非常优异的效率, $\eta_{C,\max}$, $\eta_{P,\max}$ 和 $\eta_{\text{ext},\max}$ 分别为16.8 cd A⁻¹, 14.6 lm W⁻¹和5.8%,而且器件有良好的稳定性,随着亮度的增加其效率滚降很小. 移去电子传输层,把化合物**15**和**14**同时作为发光层和电子传输层,制备成的OLED器件也具有良好性能. 其中,基于**15**的器件的 $L_{\max}$ 为122700 cd m⁻², $\eta_{C,\max}$, $\eta_{P,\max}$ 和 $\eta_{\text{ext},\max}$ 分别为11.7 cd A⁻¹, 8.7 lm W⁻¹和4.0%. 这些结果表明基于化合物**15**器件有着很好的空穴和电子的注入和传输平衡,这是由于三苯胺基团的引入,提高了空穴传输性能,同时结合苯并咪唑基团高的电子迁移率,良好的空穴和电子传输平衡能够在OLED器件中得以实现. 这些结果也清楚地表明化合物**15**和**14**是高效的电子传输型发光材料.

Liu等人^[35]进一步在TPE骨架上引入了空穴传输基团三苯胺,制备了化合物**16**和**17**,其薄膜态的发射波长为别位于486和505 nm,固态荧光量子产率高达100%. 在单层OLED器件中,化合物**17**作为发光层,其

图3 基于四苯基乙烯的电子传输型发光材料

Figure 3 TPE-based electron-transporting type luminescent materials

发射波长为518 nm, $L_{\max}$, $\eta_{C,\max}$ 和 $\eta_{P,\max}$ 分别为1630 cd m^{-2} , 0.43 cd A^{-1} 和0.22 lm W^{-1} . 多层OLED器件I和II的结果表明三苯胺的引入使化合物16和17具有良好的空穴传输性能. 通过移去空穴传输层, 制备了器件III和IV, 器件III的 $\eta_{C,\max}$, $\eta_{P,\max}$ 和 $\eta_{\text{ext},\max}$ 分别为8.3 cd A^{-1} , 4.9 lm W^{-1} 和3.3%, 这些结果与多层器件I的效率相当(8.6 cd A^{-1} , 5.3 lm W^{-1} 和3.4%). 在相同电压下, 器件III展现了比器件I更好的发光强度和发光效率, 表明化合物16除了是高效的固态发光材料以外还是极好的空穴传输材料. 在没有NPD层的器件中, 基于化合物17器件的性能更加优异, 其开启电压为3.2 V, $L_{\max}$ 为33770 cd m^{-2} , $\eta_{C,\max}$ 和 $\eta_{P,\max}$ 分别为13.0 cd A^{-1} 和11.0 lm W^{-1} . 在缺少NPB的情况下, 化合物17高的空穴迁移率保证了器件更优异的性能. 因此, 将TPA引入到TPE结构单元中, 能够制备热稳定性良好、高固态发光效率, 且具有空穴传输性能的多功能聚集诱导发光材料.

Liu等人^[36]在TPE中引入苄基团和具有空穴传输性的三苯胺基团, 得到化合物18, 刚性苄基团的引入有利于提高化合物的热稳定性, 虽然有刚性单元的存在, 但是化合物18仍然表现出聚集荧光增强的特性, 薄膜态的发射波长位于511 nm, 荧光量子产率接近100%. 在OLED器件中(表2), 化合物18发天蓝色的光, 开启电

压(V_{on})为3.4 V. 在相同的电流密度下, 不含空穴传输层的器件, 其 $L_{\max}$ 稍逊于含有空穴传输层的器件(19100 cd m^{-2} vs. 25 550 cd m^{-2}). 但是, 在较小的电流密度下, 不含空穴传输层的器件其 $\eta_{C,\max}$ 和 $\eta_{P,\max}$ 表现得更好(13.7 cd A^{-1} vs. 13.2 cd A^{-1} , 11.3 lm W^{-1} vs. 11.0 lm W^{-1}). 这说明在引入三苯胺后, 化合物18能够作为多功能材料(同时作为发光层和空穴传输层)应用于OLED器件.

众所周知, *N,N'*-二-1-萘基-*N,N'*-二苯基联苯胺(NPB)具有良好的空穴传输性能, 常作为空穴传输层应用于OLED器件中, Qin等人^[37]把NPB与TPE结合, 得到了发绿光的化合物19, 发射波长位于506 nm, 荧光量子产率为98%, 并且具有良好的热稳定性和稳定的形貌, 器件的EL性能见表2. 在单层器件中, 其发射波长为516 nm, 最大电流密度为1072 mA cm^{-2} , $L_{\max}$ 为588 cd m^{-2} . 这一初步的器件结果表明化合物19具有良好的电荷传输性能. 利用化合物19制备的多层OLED器件I的发射波长为512 nm, 与其薄膜态(506 nm)的PL相比略微红移. 器件I的开启电压为3.7 V, $L_{\max}$, $\eta_{C,\max}$, $\eta_{P,\max}$ 和 $\eta_{\text{ext},\max}$ 分别为11981 cd m^{-2} , 11.9 cd A^{-1} , 8.9 lm W^{-1} 和4.0%. 具有空穴传输性能的芳胺基团具有空穴传输的能力, 因此器件结构中作为空穴传输层的NPB可能是

多余的, 甚至是不利的. 所以在器件II中移去了NPB层, 器件的开启电压为3.9 V, $L_{\max}$ 为12607 cd m^{-2} , $\eta_{\text{C,max}}$, $\eta_{\text{P,max}}$ 和 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为13.1 cd A^{-1} , 7.8 lm W^{-1} 和4.2%, 这些器件性能比器件I的更好. 这些结果表明将NPB良好的空穴传输性能与TPE的结合, 得到了能同时作为空穴传输层和发光层使用的多功能OLED材料.

Qin等人^[38]进一步以苯并噻二唑为核, 以含芳胺的TPE为修饰基团, 得到发色红光的化合物**20**和**21**, 其薄膜态的发射波长都为617 nm, 荧光量子产率分别为48%和63%. 传统红光化合物以大的共轭体系为设计理念, 固态时分子间强烈的 π - π 作用容易导致较低的荧光量子产率, 构型扭曲的TPE基团能够有效地抑制分子的相互作用, 两者结合以后使得化合物**20**和**21**具有高的固态发光效率. 多层非掺杂OLED器件性能见表2, 两种化合物的电致发射波长都为604 nm, 基于化合物**20**的器件, 其开启电压为3.2 V, $L_{\max}$ 为15584 cd m^{-2} , $\eta_{\text{C,max}}$, $\eta_{\text{P,max}}$ 和 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为6.4 cd A^{-1} , 6.3 lm W^{-1} 和3.5%. 在1000 cd m^{-2} 下, 器件的 $\eta_{\text{C,max}}$, $\eta_{\text{P,max}}$ 和 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为4.4 cd A^{-1} , 2.6 lm W^{-1} 和2.3%. 而基于化合物**21**的器件I性能更好, 开启电压为3.2 V, $L_{\max}$, $\eta_{\text{C,max}}$, $\eta_{\text{P,max}}$ 和 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为16396 cd m^{-2} , 7.5 cd A^{-1} , 7.3 lm W^{-1} 和3.9%. 在1000 cd m^{-2} 下, 器件的 $\eta_{\text{C,max}}$, $\eta_{\text{P,max}}$ 和 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为4.6 cd A^{-1} , 2.6 lm W^{-1} 和2.4%. 这些器件性能要好于目前报道的红光材料, 这也说明以聚集诱导发光理念设计的发光分子, 具有一定的优越性. 由于芳胺基团的引入, 化合物**20**和**21**具有不错的空穴传输性能. 在不含空穴传输层的器件中, 把化合物**20**同时作为发光层和空穴传输层使用, 器件的开启电压为3.5 V, $L_{\max}$ 为13459 cd m^{-2} , $\eta_{\text{C,max}}$, $\eta_{\text{P,max}}$ 和 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为5.7 cd A^{-1} , 5.4 lm W^{-1} 和3.2%, 这些性能与含空穴传输层的器件相当. 这也说明了TPE的引入提高了材料的固态发光效率, 芳胺的空穴传输性能使得化合物**20**和**21**能同时作为空穴传输和发光材料使用.

鉴于芳胺的空穴传输性能和二米基硼的电子传输能力, 本课题组^[39]把它们引入到TPE中设计合成了化合物**22**和**23**. 它们薄膜态的发射波长分别为526和504 nm, 量子产率为64%和94%, OLED器件性能见表2. 三层的OLED器件I, 化合物**22**和**23**的发射波长分别为544和516 nm, 基于化合物**23**器件的开启电压为3.2 V, $L_{\max}$ 为49993 cd m^{-2} , 这与基于化合物**22**的相似($V_{\text{on}}=3.3$ V, $L_{\max}=42924$ cd m^{-2}). 值得注意的是, 基于化合物**23**的器件I, 其 $\eta_{\text{C,max}}$, $\eta_{\text{P,max}}$ 和 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为15.7 cd A^{-1} , 12.9

lm W^{-1} 和5.12%, 这些性能都要优于基于化合物**22**的性能(10.5 cd A^{-1} , 9.4 lm W^{-1} 和3.2%). 发现这些器件随着亮度增加, 效率滚降也很小, 在亮度为1000 cd m^{-2} 时其外量子效率 $\eta_{\text{ext,1000}}$ 仍为4.75%. 基于先前的工作研究, 三苯胺具有良好的空穴传输性能, 因此我们就把化合物**22**和**23**同时作为发光层和空穴传输层使用制备了双层器件II. 基于化合物**22**和**23**的器件II具有与器件I相似的低开启电压和EL发射波长, 但是器件II的性能与器件I相比都有所提高. 基于化合物**23**的器件 $\eta_{\text{C,max}}$, $\eta_{\text{P,max}}$ 和 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为16.2 cd A^{-1} , 14.4 lm W^{-1} 和5.35%, 这些性能比基于化合物**22**的器件性能更高(11.9 cd A^{-1} , 9.90 lm W^{-1} 和3.73%). 由于芳胺的引入保证了材料良好的空穴传输能力, 化合物**22**和**23**能够同时作为发光层和空穴传输层使用, 体现了有双功能的性质.

咔唑是另一类具有空穴传输性能的基团, 并且其刚性的结构能够提高热稳定. 因此, 本课题组^[40]把咔唑和TPE以不同的方式进行连接得到了化合物**24**, **25**, **26**和**27**, 其薄膜态的PL分别为468, 476, 490和491 nm, 荧光量子产率均接近100%. 咔唑基团的引入不仅提高了化合物的热稳定性, 而且咔唑的空穴传输性能赋予了这些化合物能够同时作发光层和空穴传输层来使用(表2). 在多层OLED器件中, 化合物**25**和**26**具有相似的EL发射波长488 nm, 具有较好的器件性能, 基于**25**的器件的最低开启电压为3.8 V, $L_{\max}$ 为11060 cd m^{-2} , $\eta_{\text{C,max}}$, $\eta_{\text{P,max}}$ 和 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为3.5 cd A^{-1} , 2.9 lm W^{-1} 和1.7%. 相比之下, 基于**24**和**27**的器件表现出更好的性能, $L_{\max}$, $\eta_{\text{C,max}}$ 和 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为13650 cd m^{-2} , 3.8 cd A^{-1} 和1.8%. 这些基于咔唑的TPE衍生物, 其器件性能更优越于含三苯胺的化合物, 和传统的平面ACQ生色团相比, 由于TPE单元明显的AIE性质, 这也使得它们的器件性能更加优越. 在基于**25**的器件II中, 把**25**同时作为发光层和空穴传输层来使用, 其发射波长为496 nm, $L_{\max}$ 为12930 cd m^{-2} , $\eta_{\text{C,max}}$, $\eta_{\text{P,max}}$ 和 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为5.5 cd A^{-1} , 3.8 lm W^{-1} 和2.2%. 在没有NPB或空穴传输层的条件下, 基于**27**的器件III也展示了良好的性能. 明显地, 咔唑的引入保证了分子良好的空穴传输能力, 具有AIE性质的TPE给予了分子高的固态量子产率, 这也使这些化合物能够同时作为发光层和空穴传输层应用在OLED器件中. Yuan等人^[41]设计合成了基于三苯胺的AIE发光材料**28**和**29**, 其薄膜态的发射波长均为484 nm, 具有良好的热稳定性和高效的固态发光(量子产率分别为91.6%和100%), 其OLED器件性能如表2所示.

图4 基于四苯基乙烯的空穴传输型发光材料

Figure 4 TPE-based hole-transporting type luminescent materials

在多层器件中,把化合物**28**作为发光层,器件的EL发射波长为492 nm, $L_{\max}$ 和 $\eta_{C,\max}$ 分别为1662 cd m⁻²和3.1 cd A⁻¹.把化合物**28**同时作为空穴传输层和发光层来使用,在没有NPB层的器件II中,器件的开启电压更低($V_{\text{on}}=4.5$ V),发光更强($L_{\max}=6935$ cd cm⁻²),

效率更高($\eta_{C,\max}=4.0$ cd A⁻¹),这也证实了化合物**28**在器件中可作为双功能材料应用.相同地,在移去NPB层的器件III中,化合物**29**也具有好的器件性能,开启电压为4.1 V, $L_{\max}$ 和 $\eta_{C,\max}$ 分别为10723 cd m⁻²和8.0 cd A⁻¹.实验结果表明这些AIE发光分子具有优异的

固态发光效率和良好空穴传输性能, 这些分子能够作为空穴传输型发光材料应用于OLED器件中.

综上所述, 将具电子传输或空穴传输性能的基团引入到AIE分子中, 可以制备多功能发光材料, 它们能够作为发光层和电子传输层或空穴传输层应用在OLED中. 我们也发现一些具有独特构型的分子能够表现出特殊的载流子传输性质, 不仅可以作为发光层, 还可以同时作为空穴传输层和电子传输层应用于OLED器件中. 如具有折叠构型的发光分子**30**和**31**^[42], 它们刚性的分子结构有利于提高热稳定性和溶液态的发光效率, 表现出聚集荧光增强特性, 其薄膜态的发射波长分别为477和490 nm, 荧光量子产率分别为100%和85%. 在与*N,N'*-二苯基-*N,N'*-(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD)相同的检测条件下, 化合物**30**的空穴迁移率为 $4.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 这是TPD的5倍, 并且其电子迁移率为 $4.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 如此高的电荷迁移率来自分子刚性的结构和空间共轭作用. 由于高的固态发光效率和双极的电荷传输能力, 它们能够作为多功能材料应用在OLED中(表2). 在OLED器件中, 化合物**30**和**31**都发射天蓝色的光, 发射波长为488和492 nm. 由于化合物本身高的双极电荷迁移率, 在没有NPB或TPBi/Alq₃层的情况下, 基于这些发光分子的

OLED器件也表现出良好的电致发光性能. 在基于化合物**30**的器件I中, $\eta_{\text{C,max}}$ 和 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别4.8 cd A^{-1} 和2.1%. 在缺少TPBi/Alq₃层的器件II中, 其电致发光性能更好, $\eta_{\text{C,max}}$ 和 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为7.9 cd A^{-1} 和3.1%. 然而, 与同时含有NPB和TPBi/Alq₃层的器件III相比, 器件II的EL性能显得更加的卓越. 这些实验结果表明, 化合物**30**不仅具有极好的发光效率, 还有良好的空穴和电子传输能力, 能够作为多功能的发光材料应用在OLED中, 这不仅能简化器件结构, 还能降低器件的制作成本. 化合物**31**也能作为多功能材料应用于OLED.

目前, 通过真空蒸镀沉积法来制备的基于AIE小分子的OLED器件研究比较多, 然而用溶液加工的方法来制备的基于AIE材料的器件还是很少见. 通过分子结构调控, 本课题组^[43]把空穴传输的芳胺基团和电子传输的二米基硼引入到TPE中, 合理地设计并合成了以TPE为结构单元的星型化合物**32**, **33**和**34**, 它们薄膜态的发射波长分别为540, 528和524 nm, 荧光量子产率分别是95%, 92%和91%. 由于高的固态发光效率、良好的热稳定性和极好的成膜性, 可以用溶液加工的方法来制备基于化合物**32**, **33**和**34**的非掺杂OLED器件(表2). 器件的EL发射波长和其薄膜态的PL发光相似, 基于**32**和**33**的器件开启电压为3.4 V, L_{max} 分别为11665和

图5 基于四苯基乙烯的双极及溶液加工的OLED材料

Figure 5 TPE-based bipolar and solution-processed OLED materials

表 2 基于四苯基乙烯的多功能OLED材料的电致发光性能^{a)}

Table 2 EL performance of OLEDs with TPE-based multifunctional materials

	器件结构	$\lambda_E(\text{nm})$	CIE	$V_{on}(\text{V})$	$L_{\max}(\text{cd m}^{-2})$	$\eta_{C,\max}(\text{cd A}^{-1})$	$\eta_{P,\max}(\text{lm W}^{-1})$	$\eta_{\text{ext},\max}(\%)$	参考文献
9	ITO/NPB(60 nm)/9(20 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	496, 512	—	6.3	5581	5.7	3.4	2.3	[7]
9	ITO/NPB(60 nm)/9(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	496, 512	—	6.3	5170	7.1	3.2	2.7	[7]
10	ITO/HATCN(20 nm)/NPB(40 nm)/10(20 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	521	0.26, 0.49	4.9	38430	6.5	—	2.3	[8]
10	ITO/HATCN(20 nm)/NPB(40 nm)/10(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	525	0.26, 0.50	3.9	2832	13.5	—	4.6	[8]
11	ITO/HATCN(20 nm)/NPB(40 nm)/11(20 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	508	0.22, 0.41	5.5	26070	5.1	—	2.0	[8]
11	ITO/HATCN(20 nm)/NPB(40 nm)/11(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	518	0.24, 0.45	8.1	521	4.5	—	1.7	[8]
12	ITO/HATCN(20 nm)/NPB(40 nm)/12(20 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	485	0.18, 0.29	4.1	46030	5.1	—	2.6	[8]
12	ITO/HATCN(20 nm)/NPB(40 nm)/12(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	499	0.20, 0.36	8.4	406	3.1	—	1.3	[8]
13	ITO/NPB(60 nm)/13(20 nm)/TPBi(10 nm)/Alq ₃ (30 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)	466	—	4.4	2800	1.5	1.1	0.7	[9]
13	ITO/NPB(60 nm)/13(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)	476	—	3.2	7000	2.4	2.2	1.0	[9]
14	ITO/HATCN(20 nm)/NPB(40 nm)/14(20 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	514	0.24, 0.45	4.4	41940	6.4	4.2	2.2	[10]
14	ITO/HATCN(20 nm)/NPB(40 nm)/14(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	518	0.25, 0.46	4.0	53070	6.6	4.8	2.3	[10]
15	ITO/HATCN(20 nm)/NPB(40 nm)/15(20 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	520	0.27, 0.50	3.2	125300	16.8	14.6	5.8	[10]
15	ITO/HATCN(20 nm)/NPB(40 nm)/15(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	526	0.27, 0.51	3.0	122700	11.7	8.9	4.0	[10]
16	ITO/NPB(40 nm)/16(20 nm)/TPBi(10 nm)/Alq ₃ (30 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)	492	—	3.6	15480	8.6	5.3	3.4	[11]
16	ITO/16(20 nm)/TPBi(10 nm)/Alq ₃ (30 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)	488	—	4.2	26090	8.3	4.9	3.3	[11]
17	ITO/NPB(40 nm)/17(20 nm)/TPBi(10 nm)/Alq ₃ (30 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)	514	—	3.4	32230	12.3	10.1	4.0	[11]
17	ITO/17(20 nm)/TPBi(10 nm)/Alq ₃ (30 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)	512	—	3.2	33770	13.0	11.0	4.4	[11]
18	ITO/NPB(60 nm)/18(20 nm)/TPBi(10 nm)/Alq ₃ (30 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)	511	0.26, 0.45	3.4	25550	13.2	11.0	4.3	[12]
18	ITO/18(80 nm)/TPBi(10 nm)/Alq ₃ (30 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)	511	0.26, 0.44	3.4	19100	13.7	11.3	4.4	[12]
19	ITO/NPB(40 nm)/19(20 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	512	—	3.7	11981	11.9	8.9	4.0	[13]
19	ITO/19(60 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	516	—	3.9	12607	13.1	7.8	4.2	[13]
20	ITO/NPB(80 nm)/20(20 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	604	—	3.2	15584	6.4	6.3	3.5	[14]
21	ITO/NPB(80 nm)/21(20 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	604	—	3.2	16396	7.5	7.3	3.9	[14]
22	ITO/NPB(60 nm)/22(20 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	544	0.35, 0.55	3.3	42924	10.5	9.40	3.24	[15]
22	ITO/22(80 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	544	0.37, 0.54	3.3	7942	11.9	9.90	3.73	[15]
23	ITO/NPB(60 nm)/23(20 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	516	0.27, 0.51	3.2	49993	15.7	12.9	5.12	[15]

续表2

	器件结构	$\lambda_E(\text{nm})$	CIE	$V_{on}(\text{V})$	$L_{\max}(\text{cd m}^{-2})$	$\eta_{C,\max}(\text{cd A}^{-1})$	$\eta_{P,\max}(\text{lm W}^{-1})$	$\eta_{\text{ext},\max}(\%)$	参考文献
23	ITO/ 23 (80 nm)/TPBi(40 nm)/ LiF(1 nm)/Al(100 nm)	516	0.25, 0.50	3.2	13678	16.2	14.4	5.35	[15]
24	ITO/NPB(60 nm)/ 24 (20 nm)/ TPBi(10 nm)/Alq ₃ (30 nm)/ LiF(1 nm)/Al(100 nm)	484	—	4.0	7508	3.8	2.7	1.8	[16]
25	ITO/NPB(60 nm)/ 25 (20 nm)/ TPBi(10 nm)/Alq ₃ (30 nm)/ LiF(1 nm)/Al(100 nm)	488	—	3.8	11060	3.5	2.9	1.7	[16]
25	ITO/ 25 (80 nm)/TPBi(40 nm)/ LiF(1 nm)/Al(100 nm)	496	—	4.4	12930	5.5	3.8	2.2	[16]
27	ITO/NPB(60 nm)/ 27 (20 nm)/ TPBi(10 nm)/Alq ₃ (30 nm)/ LiF(1 nm)/Al(100 nm)	488	—	4.0	13650	3.8	2.1	1.8	[16]
27	ITO/ 27 (20 nm)/TPBi(40 nm)/ LiF(1 nm)/Al(100 nm)	490	—	3.6	9048	6.3	4.1	2.3	[16]
28	ITO/NPB(60 nm)/ 28 (20 nm)/ TPBi(10 nm)/Alq ₃ (30 nm)/ LiF(1 nm)/Al(100 nm)	493	—	5.4	1662	3.1	1.1	1.2	[17]
28	ITO/ 28 (80 nm)/TPBi(10 nm)/ Alq ₃ (30 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	499	—	4.5	6935	4.0	1.9	1.5	[17]
29	ITO/ 29 (30 nm)/TPBi(10 nm)/ Alq ₃ (30 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	488	—	4.1	10723	8.0	5.2	3.7	[17]
30	ITO/ 30 (80 nm)/TPBi(10 nm)/ Alq ₃ (30 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	489	—	6.8	6250	4.8	—	2.1	[18]
30	ITO/NPB(60 nm)/ 30 (60 nm)/ LiF(1 nm)/Al(100 nm)	492	—	4.5	8010	7.9	—	3.1	[18]
30	ITO/NPB(60 nm)/ 30 (20 nm)/ TPBi(10 nm)/Alq ₃ (30 nm)/ LiF(1 nm)/Al(100 nm)	488	—	6.8	5890	5.8	—	2.6	[18]
31	ITO/ 31 (80 nm)/TPBi(10 nm)/ Alq ₃ (30 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)	488	—	3.4	7070	5.1	—	2.4	[18]
31	ITO/NPB(60 nm)/ 31 (60 nm)/ LiF(1 nm)/Al(100 nm)	492	—	8.0	9060	3.3	—	1.3	[18]
31	ITO/NPB(60 nm)/ 31 (20 nm)/ TPBi(10 nm)/Alq ₃ (30 nm)/ LiF(1 nm)/Al(100 nm)	492	—	4.3	6420	4.7	—	2.0	[18]
32	ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/ 32 (70 nm)/TPBi(30 nm)/ Ba(4 nm)/Al(120 nm)	543	0.37, 0.54	3.4	11665	8.3	7.5	2.6	[19]
33	ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/ 33 (70 nm)/TPBi(30 nm)/ Ba(4 nm)/Al(120 nm)	532	0.35, 0.53	3.4	7290	6.3	5.9	2.1	[19]
34	ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/ 34 (70 nm)/TPBi(30 nm)/ Ba(4 nm)/Al(120 nm)	521	0.34, 0.50	8.1	838	1.8	0.6	0.6	[19]

a) HATCN, PEDOT:PSS为空穴注入层(HIL)

7290 cd m^{-2} . 基于化合物**32**的器件 $\eta_{C,\max}$, $\eta_{\text{ext},\max}$ 和 $\eta_{P,\max}$ 分别为8.3 cd A^{-1} , 2.6% 和7.5 lm W^{-1} , 而**33**的器件效率为6.3 cd A^{-1} , 2.1% 和5.9 lm W^{-1} . 这些器件性能都要好于已报道的溶液加工型OLED器件(2618 cd m^{-2} , 4.55 cd A^{-1} 和2.17%)^[44]. 随着亮度增加, 基于化合物**32**和**33**的器件效率滚降很小. 在亮度为1000 cd m^{-2} 时, $\eta_{C,\max}$ 高达6.2和4.6 cd A^{-1} . 这些实验结果说明在制备溶液加工的非掺杂OLED器件中, 化合物**32**和**33**存在着巨大的潜能. 对于基于**34**的器件效果不是很理想, 其开启电压为8.1 V, $L_{\max}$ 为838 cd m^{-2} , $\eta_{C,\max}$, $\eta_{\text{ext},\max}$ 和 $\eta_{P,\max}$ 分别为

1.8 cd A^{-1} , 0.6%和0.6 lm W^{-1} , 这些性能都要差于基于化合物**32**和**33**的器件. 由于化合物**32**和**33**与空穴传输层PEDOT:PSS有着相似的HOMO能级, 并且与电子传输层TPBi(-2.7 eV)也存在相似的LUMO能级(-2.77和-2.79 eV), 相似的HOMO和LUMO能级有利于空穴和电子从电荷传输层注入到发光层, 这保证了较低的开启电压. 此外, D-A体系的引入有利于提高化合物**32**和**33**的空穴和电子传输能力, 平衡的空穴和电子能有效提高激子的复合率. 然而, 化合物**34**的HOMO(-5.63 eV)和LUMO(-3.03 eV)能级更低, 不利于空穴的注入

但有利于电子的注入,这使得空穴和电子的失衡,对器件的效率产生了负面的影响,导致了较差的器件性能。

3 总结和展望

有机发光材料是OLED器件制备的重要原材料,除了要求材料具有优异的固态发光效率以外,还要求材料具有良好的载流子传输能力。利用聚集诱导发光这一理念,有效地解决传统发光材料在固态薄膜下的荧光猝灭这一难题,制备高效率固态发光材料取得了一系列的成功。通过分子结构调控,在聚集诱导发光分子(如噻咯或四苯基乙烯)中,引入一些带有空穴或电子传输性能的基团,例如三苯胺、咔唑、

噁二唑、二米基硼、二苯基氧磷、苯并咪唑等,能够开发出新型的多功能发光材料。这些材料在固态薄膜下具有很高的荧光量产率,还具有优良的空穴或电子传输能力,保证了这些新的材料在OLED器件中不仅能作为发光层还能作为空穴或电子传输层使用。这些多功能材料不仅简化器件结构,还能降低器件的制备成本,这种分子设计理念对学术界和产业圈都具有一定的指导意义。在将来的材料开发设计过程中,仍然需要关注如何提高材料的激子利用率的问题,将室温磷光、热活化延迟荧光、热激子机理、三线态-三线态湮灭机制等新的光物理机制引入到新材料设计当中,同时关注载流子的传输性能,将促进新一代高效率的OLED材料的进一步发展。

参考文献

- Mei J, Hong Y N, Lam J W Y, et al. Aggregation-induced emission: The whole is more brilliant than the parts. *Adv Mater*, 2014, 26: 5429–5479
- Hong Y N, Lam J W Y, Tang B Z. Aggregation-induced emission: Phenomenon, mechanism and applications. *Chem Commun*, 2009, (29): 4332–4353
- Hong Y N, Lam J W Y, Tang B Z. Aggregation-induced emission. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 5361–5388
- Liu Y, Lv Y, Zhang X Q, et al. From a fluorescent chromophore in solution to an efficient emitter in the solid state. *Chem Asian J*, 2012, 7: 2424–2428
- Chan C Y K, Zhao Z J, Lam J W Y, et al. Efficient light emitters in the solid state: Synthesis, aggregation-induced emission, electroluminescence, and sensory properties of luminogens with benzene cores and multiple triarylvinyl peripherals. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 378–389
- Kim Y H, Jeong H C, Kim S H, et al. High-purity-blue and high-efficiency electroluminescent devices based on anthracene. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 1799–1805
- Lee M T, Liao C H, Tsai C H, et al. Highly efficient, deep-blue doped organic light-emitting devices. *Adv Mater*, 2005, 17: 2493–2497
- Wu C C, Lin Y T, Wong K T, et al. Efficient organic blue-light-emitting devices with double confinement on terfluorenes with ambipolar carrier transport properties. *Adv Mater*, 2004, 16: 61–65
- Zhou J, He B R, Chen B, et al. Deep blue fluorescent 2,5-bis(phenylsilyl)-substituted 3,4-diphenylsiloles: Synthesis, structure and aggregation-induced emission. *Dyes Pigm*, 2013, 99: 520–525
- Zhao Z J, Chen S M, Shen X Y, et al. Aggregation-induced emission, self-assembly, and electroluminescence of 4,4'-bis(1,2,2-triphenylvinyl)biphenyl. *Chem Commun*, 2010, 46: 686–688
- Huang J, Sun N, Dong Y Q, et al. Similar or totally different: The control of conjugation degree through minor structural modifications, and deep-blue aggregation-induced emission luminogens for non-doped OLEDs. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 2329–2337
- Huang J, Sun N, Chen P Y, et al. Largely blue-shifted emission through minor structural modifications: Molecular design, synthesis, aggregation-induced emission and deep-blue OLED application. *Chem Commun*, 2014, 50: 2136–2138
- Tang X Y, Yao L, Liu H, et al. An efficient AIE-active blue-emitting molecule by incorporating multifunctional groups into tetraphenylsilane. *Chem Eur J*, 2014, 20: 7589–7592
- Huang J, Sun N, Yang J, et al. Blue aggregation-induced emission luminogens: High external quantum efficiencies up to 3.99% in LED device, and restriction of the conjugation length through rational molecular design. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 7645–7654
- Huang J, Tang R L, Zhang T T, et al. A new approach to prepare efficient blue AIE emitters for undoped OLEDs. *Chem Eur J*, 2014, 20: 5317–5326
- Zhao Z J, Chen S M, Deng C M, et al. Construction of efficient solid emitters with conventional and AIE luminogens for blue organic light-emitting diodes. *J Mater Chem*, 2011, 21: 10949–10956
- Gong Y Y, Zhang Y R, Yuan W Z, et al. D-A solid emitter with crowded and remarkably twisted conformations exhibiting multifunctionality and multicolor mechanochromism. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 10998–11005
- Li H Y, Chi Z G, Zhang X Q, et al. New thermally stable aggregation-induced emission enhancement compounds for non-doped red

- organic light-emitting diodes. *Chem Commun*, 2011, 47: 11273–11275
- 19 Zhao Z J, Lam J W Y, Tang B Z. Tetraphenylethene: A versatile AIE building block for the construction of efficient luminescent materials for organic light-emitting diodes. *J Mater Chem*, 2012, 22: 23726–23740
- 20 Chen B, Jiang Y B, Chen L, et al. 2,5-Difluorenyl-substituted siloles for the fabrication of high-performance yellow organic light-emitting diodes. *Chem Eur J*, 2014, 20: 1931–1939
- 21 Zhao Z J, Chen S M, Lam J W Y, et al. Luminescent tetraphenylethene-substituted silanes. *Pure Appl Chem*, 2010, 82: 863–870
- 22 Huang J, Jiang Y B, Yang J, et al. Construction of efficient blue AIE emitters with triphenylamine and TPE moieties for non-doped OLEDs. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 2028–2036
- 23 Chen B, Jiang Y B, He B R, et al. Synthesis, structure, photoluminescence, and electroluminescence of siloles that contain planar fluorescent chromophores. *Chem Asian J*, 2014, 9: 2937–2945
- 24 Zhao Z J, Geng J L, Chang Z F, et al. A tetraphenylethene-based red luminophor for an efficient non-doped electroluminescence device and cellular imaging. *J Mater Chem*, 2012, 22: 11018–11021
- 25 Tang B Z, Zhan X, Yu G, et al. Efficient blue emission from siloles. *J Mater Chem*, 2001, 11: 2974–2978
- 26 Mei J, Wang J, Sun J Z, et al. Siloles symmetrically substituted on their 2,5-positions with electron-accepting and donating moieties: Facile synthesis, aggregation-enhanced emission, solvatochromism, and device application. *Chem Sci*, 2012, 3: 549–558
- 27 Chen L, Jiang Y B, Nie H, et al. Creation of bifunctional materials: Improve electron-transporting ability of light emitters based on AIE-active 2,3,4,5-tetraphenylsiloles. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 3621–3630
- 28 Quan C Y, Nie H, Hu R R, et al. A silole-based efficient electroluminescent material with good electron-transporting potential. *Chin J Chem*, 2015, 33: 842–846
- 29 Quan C Y, Nie H, Zhao Z J, et al. N-type organic luminescent materials based on siloles with aggregation-enhanced emission. *Proc SPIE*, 2015, 1: 95660C
- 30 Zhao Z, He B, Tang B Z. Aggregation-induced emission of siloles. *Chem Sci*, 2015, 6: 5347–5365
- 31 Yuan W Z, Chen S M, Lam J W Y, et al. Towards high efficiency solid emitters with aggregation-induced emission and electron-transport characteristics. *Chem Commun*, 2011, 47: 11216–11218
- 32 Chen L, Lin G W, Peng H R, et al. Dimesitylboryl-functionalized tetraphenylethene derivatives: Efficient solid-state luminescent materials with enhanced electron-transporting ability for nondoped OLEDs. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 5241–5247
- 33 Liu Y, Chen S M, Lam J W Y, et al. Tuning the electronic nature of aggregation-induced emission chromophores with enhanced electron-transporting properties. *J Mater Chem*, 2012, 22: 5184–5189
- 34 Lin G W, Peng H R, Chen L, et al. Improving electron mobility of tetraphenylethene-based AIEgens to fabricate nondoped organic light-emitting diodes with remarkably high luminance and efficiency. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 16799–16808
- 35 Liu Y, Chen S M, Lam J W Y, et al. Tuning the electronic nature of aggregation-induced emission luminogens with enhanced hole-transporting property. *Chem Mater*, 2011, 23: 2536–2544
- 36 Liu Y, Lv Y, Xi H, et al. Enlarged tetrasubstituted alkenes with enhanced thermal and optoelectronic properties. *Chem Commun*, 2013, 49: 7216–7218
- 37 Qin W, Liu J Z, Chen S M, et al. Crafting NPB with tetraphenylethene: A win-win strategy to create stable and efficient solid-state emitters with aggregation-induced emission feature, high hole-transporting property and efficient electroluminescence. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 3756–3761
- 38 Qin W, Lam J W Y, Yang Z, et al. Red emissive AIE luminogens with high hole-transporting properties for efficient non-doped OLEDs. *Chem Commun*, 2015, 51: 7321–7324
- 39 Chen L, Jiang Y B, Nie H, et al. Rational design of aggregation-induced emission luminogen with weak electron donor-acceptor interaction to achieve highly efficient undoped bilayer OLEDs. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 17215–17225
- 40 Zhao Z J, Chan C Y K, Chen S M, et al. Using tetraphenylethene and carbazole to create efficient luminophores with aggregation-induced emission, high thermal stability, and good hole-transporting property. *J Mater Chem*, 2012, 22: 4527–4534
- 41 Yuan W Z, Lu P, Chen S M, et al. Changing the behavior of chromophores from aggregation-caused quenching to aggregation-induced emission: Development of highly efficient light emitters in the solid state. *Adv Mater*, 2010, 22: 2159–2163
- 42 Zhao Z J, Lam J W Y, Chan C Y K, et al. Stereoselective synthesis, efficient light emission, and high bipolar charge mobility of chias-matic luminogens. *Adv Mater*, 2011, 23: 5430–5435
- 43 Chen L, Zhang C Y, Lin G W, et al. Solution-processable, star-shaped bipolar tetraphenylethene derivatives for the fabrication of efficient nondoped OLEDs. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 2775–2783
- 44 Tang F, Peng J H, Liu R H, et al. A sky-blue fluorescent small molecule for non-doped OLED using solution-processing. *RSC Adv*, 2015, 5: 71419–71424

Multifunctional aggregation-induced emission materials for nondoped OLEDs

CHEN Bin¹, ZHAO ZuJin¹ & TANG Ben Zhong^{1,2}

¹ State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

² Department of Chemistry, Hong Kong Branch of Chinese National Engineering Research Center for Tissue Restoration and Reconstruction, The Hong Kong University of Science & Technology, Hong Kong, China

Organic light-emitting diodes (OLEDs) have attracted considerable attention due to their potential applications in flat-panel displays and solid-state lighting. The active organic materials are very important for fabricating efficient OLEDs. However, many conventional luminescent materials often encounter severe emission quenching in the aggregated state. In addition, these luminescent materials generally can only function as light-emitting layers and require complicated OLED configurations, such as multilayer doped devices. These drawbacks undermine the electroluminescence efficiencies of OLEDs, and raise the manufacturing cost. Luminogens with aggregation-induced emission (AIE) characteristics can emit strongly in the aggregated state, which are ideal light-emitting materials for OLEDs without needing doping technique.

This review introduces a series of multifunctional light-emitting materials for OLEDs created by introducing hole-transporting (e.g. carbazole and triphenylamine) or electron-transporting (e.g. dimesitylboryl and benzimidazole) groups to the building blocks with AIE characteristics (e.g. silole and tetraphenylethene). These novel luminescent materials exhibit excellent solid-state emission efficiencies and good carrier-transporting ability. They can not only serve as light-emitting layers, but also simultaneously function as carrier-transporting layers, which display multifunctional characteristics in OLED devices. The highest external quantum efficiencies of bilayer nondoped OLED devices using these materials can exceed the theory limit, which indicates that they can improve efficiencies of OLED devices and simplify the device structures distinctly. Multifunctional materials with AIE properties pave a new way towards reducing the cost of OLED devices.

silole, tetraphenylethene, aggregation-induced emission, carrier transport, organic light-emitting diodes

doi: 10.1360/N972016-00818