

特约综述

文章编号: 1008-9357(2019)05-0550-08

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20190424005

聚苯乙烯类发光材料研究进展

马志华¹, 董文月¹, 邵世洋², 王利祥²(1. 长春理工大学材料科学与工程学院, 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, 长春 130022)

摘要: 高分子发光材料具有良好的溶液加工特性, 是发展低成本、大面积平板显示和固体照明器件的重要基础材料。聚苯乙烯类发光材料在合成方法上具有聚合方法简单、无需使用催化剂、无卤素原子残留等优势, 在化学结构上具有非共轭主链结构和易于引入功能化侧链等特点, 在发光特性上具有宽带隙特征, 近年来发展成为一类重要的高分子发光材料。本文从材料和器件角度, 围绕聚苯乙烯类荧光材料、聚苯乙烯类磷光材料和聚苯乙烯类热活化延迟荧光材料的分子设计和电致发光性能, 综述了聚苯乙烯类发光材料的研究进展, 分析总结了其未来发展所面临的机遇和挑战。

关键词: 非共轭主链; 聚苯乙烯类发光材料; 有机电致发光

中图分类号: O63

文献标志码: A

Research Progress on Polystyrene-Based Electroluminescent Materials

MA Zhihua¹, DONG Wen Yue¹, SHAO Shiyang², WANG Lixiang²

(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)

Abstract: Electroluminescent polymer is a kind of organic light-emitting material which has broad application prospects in flat-panel displays and solid-state lighting sources due to their outstanding advantages such as solution processability, large-scale manufacturing; and the applicability to produce flexible devices on plastic substrates. Over the past decades, tremendous progresses have been made in the field of electroluminescent polymers with regard to synthetic methods, material systems, working mechanisms and device performances. Among the various kinds of electroluminescent polymers, polystyrene-based luminescent materials have shown great potential because of their many merits. First, the polymerization of polystyrene is convenient and can be easily realized, and the monomers used for the polymerization of polystyrene are free of

收稿日期: 2019-04-24

基金项目: 吉林省科技厅优秀人才基金(20180520003JH); 长春理工大学青年科学基金(XQNJJ-2017-14); 国家自然科学基金(51803013); 中国科学院青年创新促进会资助(2015180)

作者简介: 马志华(1982-), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为溶液加工型有机电致发光材料与器件。E-mail: mazhihua@cust.edu.cn

通信联系人: 邵世洋, E-mail: ssyang@ciac.ac.cn

引用格式: 马志华, 董文月, 邵世洋, 等. 聚苯乙烯类发光材料研究进展[J]. 功能高分子学报, 2019, 32(5): 550-557.

Citation: MA Zhihua, DONG Wen Yue, SHAO Shiyang, *et al.* Research Progress on Polystyrene-Based Electroluminescent Materials [J]. Journal of Functional Polymers, 2019, 32(5): 550-557.

halogen atoms. Moreover, no transition metal catalysts are needed during the polymerization, which eliminates catalyst contamination to the device performance. Second, the non-conjugated main chain structure leads to wide band gap and high triplet energy of polystyrene-based materials, which make them be suitable for the candidates of high-energy chromophores (e.g., blue ones). Third, it's convenient to introduce different functional units (emissive species, electron or hole transporting units, etc.) to the side chain of polystyrene, which would largely improve the device performance. Thanks to these traits, polystyrene-based materials have attracted much attention during these years. In this paper, the recent research progresses on molecular design and electroluminescent properties of polystyrene-based light emitting materials are reviewed, including fluorescent polystyrenes, phosphorescent polystyrenes and thermally activated delayed fluorescent (TADF) polystyrenes. The opportunities and challenges for the future development of polystyrene-based electroluminescent materials are also discussed.

Key words: non-conjugated backbone; polystyrene-based electroluminescent materials; organic light-emitting diodes

有机电致发光器件(OLEDs)具有能耗低、视角广、色彩丰富、响应速率快及可制备轻薄柔性器件等特点,是具有市场前景和竞争力的新一代平板显示和固体照明技术的基础器件^[1-4]。OLEDs 的加工工艺可以分为两种:真空蒸镀工艺和溶液加工工艺。前者主要适用于有机小分子材料,器件制备过程中需要真空条件,成本较高;与之相反,后者主要应用对象是高分子材料,采用旋涂、喷墨打印等湿法工艺制备器件,操作简单,符合低成本、大尺寸和柔性显示的发展方向。自 1990 年剑桥大学 Richard Friend 教授等^[5]采用聚对苯乙烯撑(PPV)为发光材料制成高分子电致发光器件的开创性工作以来,高分子发光材料与器件逐渐成为 OLEDs 领域的重点研究方向之一^[6]。

根据高分子主链化学结构,高分子发光材料主要可以分为两种类型。第一类是共轭高分子主链,如 PPV、聚对苯撑(PPP)、聚芴(PF)等,其特点是主链本身即具有发光和载流子传输功能^[7-12]。第二类是非共轭高分子主链,如聚苯乙烯(PS)、聚乙烯基吡啶(PVK)、聚甲基丙烯酸酯(PMA)、聚降冰片烯(PNB)等,其特点是高分子主链是惰性的,通过在侧链引入具有发光或载流子传输特性的单元,可获得具有目标功能的高分子发光材料^[13-16]。其中,PS 类发光材料在合成方法上具有聚合方法简单、无需使用催化剂、聚合物无卤素原子残留等优势,在化学结构上具有非共轭主链结构和易于引入功能化侧链等特点,在发光特性上具有宽带隙特征,近年来逐渐发展成为一类重要的高分子发光材料体系。通常来说,PS 类发光材料由 3 部分构成,即 PS 主链、载流子传输单元和发光单元(图 1(a))。其中,根据发光单元的激发态特性差异,PS 类发光材料可以分为荧光材料、磷光材料和热活化延迟荧光材料 3 种类型(图 1(b))。对于荧光高分子,单线态激子通过辐射跃迁方式发射荧光,而三线态激子由于自旋禁阻的限制只能通过非辐射跃迁失活,因此其器件内量子效率(IQE)难以超过 25%。对于磷光高分子,通过磷光金属配合物中重原子的旋轨耦合效应实现分子内系间窜越(ISC),从而使三线态激子发生辐射跃迁并发射磷光,因此可以实现 100% 的 IQE。而热活化延迟荧光(TADF)高分子,三线态激子可以经过反向系间窜越(RISC)过程转变为单线态激子发出荧光,因此可以在不利用贵金属的情况下实现 100% 的 IQE,为发展低成本、高性能高分子发光材料提供了新途径。本文将从材料和器件角度,围绕 PS 类荧光材料、PS 类磷光材料和 PS 类热活化延迟荧光材料的分子设计,综述 PS 类发光材料的研究新进展,并分析总结其未来发展所面临的机遇和挑战。

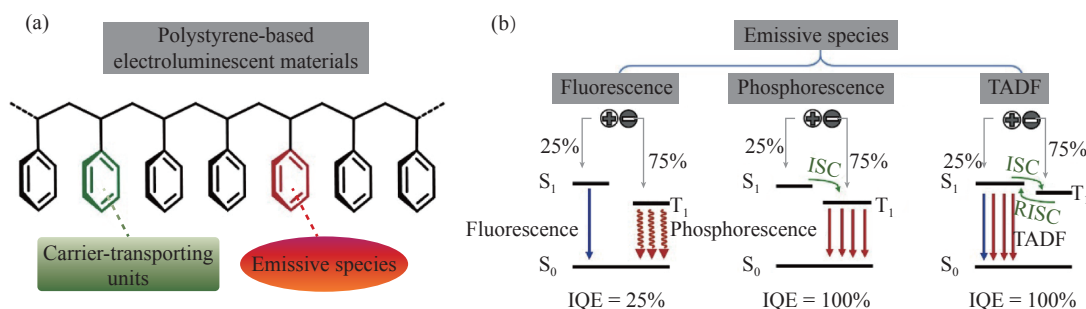


图 1 PS 类发光材料结构示意图(a)及其发光机制(b)^[6, 14]

Fig. 1 Electroluminescent polymers with PS backbone (a) and the electroluminescent process (b)^[6, 14]

1 PS 类荧光材料

PS 类荧光材料的设计思路通常是直接将具有高荧光量子效率的荧光染料通过化学键连接到 PS 侧链。1995 年, Akcelrud 课题组^[17]设计合成了共聚物 PS-1(图 2), 首先通过自由基聚合方法合成苯乙烯与对乙酰氧基苯乙烯的共聚物, 然后再与 9-氯甲基蒽进行 Williamson 成醚反应, 所得材料制备的电致发光器件发光峰位于 590 nm, 但其启亮电压较高(35 V)。之后, 该课题组以相同的方法制备了侧链连接均二苯乙烯发光单元的均聚物 PS-2(图 2), 其发光峰位于 450 nm, 经证明是来自于侧链相邻发光单元所形成激基缔合物的发光。PS-2 所制备器件的电致发光峰位与光致发光峰位一致, 但同样存在启亮电压较高(35 V)的问题, 可能是 PS 的非共轭主链结构导致其载流子传输性能较差所致^[18]。他们研究了该类材料的发光特性, 通过控制聚合反应时单体投料比合成了 PS-3(图 2), 其聚合物侧链发光单元被两个苯乙烯单元间隔开, 发光峰位同样位于约 450 nm^[19]。

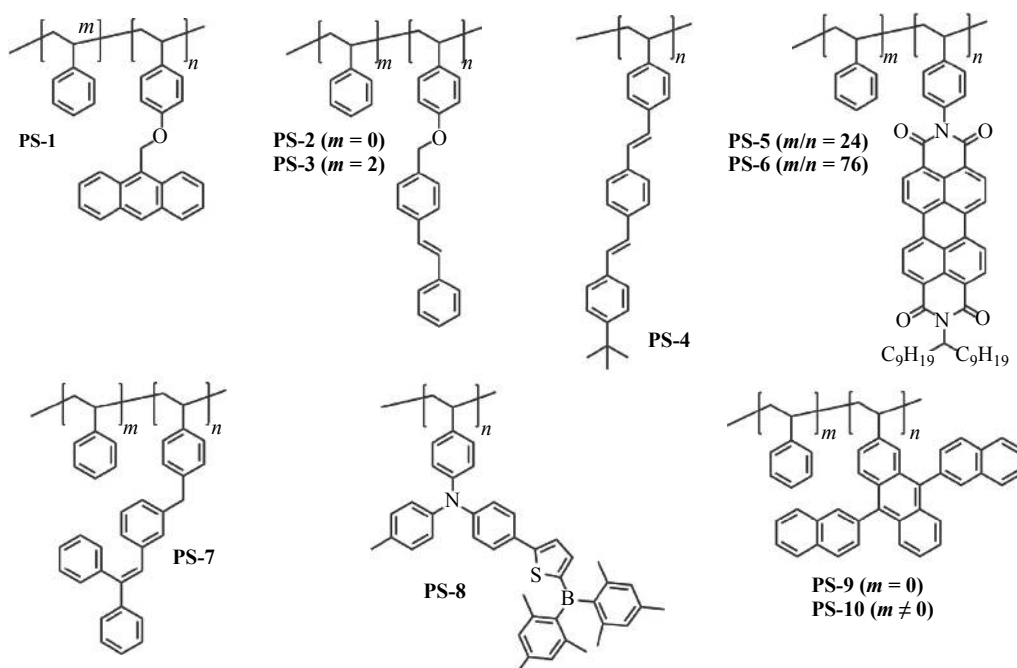


图 2 PS 类荧光材料^[17-25]

Fig. 2 PS-based fluorescent materials^[17-25]

1996 年, Hadziioannou 等^[20]采用含 PPV 发光单元的单体, 利用氮氧自由基调控聚合方法进行聚合, 得到了分子量高、分散度窄的蓝光高分子荧光材料 PS-4(图 2), 其发光峰位于 420 nm。该工作将具有“活性”特点的氮氧自由基调控聚合方法应用于功能单体的聚合, 为合成侧链含功能单元的聚合物材料提供了新的途径。2015 年, Galeotti 课题组^[21]同样采用氮氧自由基调控聚合方法合成了共聚物 PS-5(图 2)和 PS-6(图 2), 其中, 聚合物主链中蒽酰亚胺发光单元的含量通过聚合反应时间来调控。该类材料表现出 500~700 nm 的宽光谱发射, 由于聚合物 PS-6 主链中作为间隔单元的苯乙烯单元含量较高, 有效抑制了发光单元的聚集, 其光致发光效率达到了 83%(PS-5: 68%)。采用 PS-6 作为红光发光单元制备的白光有机-无机杂化电致发光器件, 其最大外量子效率(EQE_{max})达到了 5%, 功率效率为 28 lm/W, 色坐标为(0.31, 0.34), 显色指数为 83。

Ha 等^[22]采用先合成含三苯乙烯(TPE)发光单元的单体, 再与苯乙烯单体进行自由基聚合的路线, 合成了发光峰位在 450 nm 的蓝光共聚物 PS-7(图 2), 并与共混体系(发光单元 TPE 与 PS 或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)共混)对比, 证实将发光单元连接到非共轭高分子侧链能够很好地保持发光单元本身的特性。Shirota 等^[23]同样采用首先合成含发光单元的单体, 再进行自由基聚合的方法合成了聚合物 PS-8(图 2), 其发光峰位于 521 nm, 在四氢呋喃溶液中相对于硫酸奎宁的光致发光效率达到了 58%, 制备的发光器件 EQE=1.9%。

Leung 等^[24]合成了侧链含 9,10-双(1-萘基)蒽单元的均聚蓝光高分子 PS-9(图 2), 由于侧链发光单元的聚集, 其溶液态发光峰位红移至 443 nm(单体: 426 nm), 发光效率仅为 43%(单体: 80%)。该材料制备的电致

发光器件在 20 V 以上的驱动电压下其电致发光信号仍然非常弱, 作者推测是由于材料的空穴迁移率低所致。为了解决侧链发光单元聚集的问题, 他们合成了共聚物 PS-10, 调节了含发光单元单体与苯乙烯单体的物质的量之比, 随着苯乙烯单元比例的增加, 侧链发光单元的 π - π 相互作用减弱, 发光峰位由均聚物的 442 nm 蓝移至 434 nm, 且发光效率由 40% 提升至 58%, 表明苯乙烯单元的引入有效抑制了发光单元的聚集^[25]。

2 PS 类磷光材料

PS 类磷光材料一般通过将磷光金属配合物以化学键引入到 PS 侧链获得, 它既具有磷光材料可以同时利用单线态和三线态激子进而达到 100% 的 IQE 的特点, 又结合了高分子材料的溶液加工特性, 在制备高效率溶液加工型器件方面具有独特优势^[26-27]。由于 PS 主链的非共轭结构使其具有高三线态能级, 因此可以作为红光、绿光, 特别是蓝光磷光发光单元的主体材料。同时, PS 聚合使用自由基聚合方法的官能团耐受性好, 不会破坏金属配合物单元。因此, 基于 PS 主链的高分子磷光材料一直备受关注。2004 年, Fréchet 等^[28]通过活性自由基聚合方法合成了含有金属铂配合物发光单元的共聚物 PS-11(图 3), 同时将具有空穴传输功能的三苯胺单元、电子传输功能的噻二唑单元引入 PS 的侧链, 通过调控 3 者的比例, 利用铂配合物的蓝光发射和聚集态的橙光发射获得了白光电致发光器件, 其 EQE 达 4.6%, 色坐标为 (0.33, 0.50)。随后该研究组将蓝光、红光铱配合物及载流子传输单元同时引入 PS 侧链合成了白光嵌段共聚物 PS-12(图 3), 通过活性自由基聚合调控分子量并实现了发光配合物在各自嵌段单元上的均匀分布。当聚合物数均分子量在 $1.0 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^5$ 时, 可以实现含红光配合物嵌段与蓝光配合物嵌段在纳米尺度上的相分离, 进而抑制从蓝光配合物向红光配合物的能量转移实现白光发射, 基于该材料的白光器件的 EQE 达 1.5%^[29]。

Suzuki 等^[30]将绿光铱配合物、含三苯胺单元的空穴传输单元及含噻二唑单元的电子传输单元引入 PS 高分子侧链, 所获得的高分子磷光材料具有双极传输特性。通过调控材料中不同功能单元的比例证实, 电子传输单元的含量增加有助于效率的提升。并且, 在器件结构中使用低功函金属 Cs 改善电子注入, 更有助于实现发光层的载流子传输平衡, 可获得 EQE=11.8% 的绿光器件, 发光峰位位于 527 nm。

2010 年, Burn 等^[31]将树枝状铱配合物引入 PS 的侧链, 通过自由基聚合方法合成了均聚物 PS-15(图 3)。由于 1,3-二苯基苯树枝对于发光核的包裹作用, 抑制了侧链磷光发光单元的聚集, 相较于不含树枝的聚合物 PS-14(图 3)^[32], 其溶液态的光致发光效率由 23% 提升至 61%。将 PS-15 以 $w=20\%$ 掺杂到主体材料 4,4'-二(9-咔唑)联苯(CBP)中, 所得绿光器件的发光峰位位于 520 nm, EQE 达 7.5%。为了进一步抑制侧链磷光单元之间的聚集, 该研究组合成了共聚物 PS-16(图 3), 由于主链上苯乙烯单元的间隔作用, 该材料在溶液态的光致发光效率由均聚物 PS-15 的 61% 提升至 94%^[33]。2012 年, Burn 等^[34]报道了聚合物 PS-17(图 3), 通过增加侧链磷光单元上树枝的数量, 实现对发光单元更有效的包裹, 抑制分子链内及链间发光基团的相互作用。当侧链磷光单元配体 2-苯基吡啶上树枝的数量增加到 2 个时, 相应溶液态的光致发光效率也呈现出逐渐增加的趋势, 分别为 21%(PS-14), 61%(PS-15) 和 67%(PS-17)。更重要的是, 基于 PS-17 的非掺杂器件的 EQE_{max} 达 9.2%。

3 PS 类热活化延迟荧光材料

热活化延迟荧光是指通过热活化的反向系间窜越过程将三线态激发态转移至单线态激发态而发出荧光的现象。基于 TADF 机理的有机电致发光材料理论上可以达到 100% 的激子利用率, 因此采用低成本的纯有机材料即可实现与含贵金属的磷光材料相媲美的器件效率。PS 的主链为非共轭结构, 不具有光电活性, 不会影响 TADF 小分子的能带结构, 因此适合于发展具有 TADF 效应的高分子发光材料^[35]。2016 年, Dias 等^[36]采用噻吩嗪为电子给体, 二苯砜杂茚为电子受体设计合成了具有 TADF 效应的小分子发光单元, 并通过自由基聚合方法合成了共聚物 PS-18(图 4)。该高分子材料很好地保留了小分子具有足够小的单线态-三线态能级差 ($\Delta E_{ST} = 0.02$ eV) 的特性, 表现出典型的 TADF 效应(延迟荧光寿命 $\tau_d = 0.1 \sim 2.1$ μ s)。闫寿科和 Bryce 等^[37]还考察了共聚物中惰性苯乙烯单元的含量对材料光物理性质及器件性能的影响。研究表明, 当共聚物中苯乙烯含量增加时, 由于发光单元之间的三线态-三线态湮灭得到抑制, 延迟荧光的贡献显著增加。当 TADF 小分子的摩尔分数为 37% 时, 基于该发光材料的器件表现出发光峰位为 533 nm 的绿光发射, EQE_{max}=20.1%。

光发射。同时, 给受体单元空间上的分离使两者电子云分布交叠较小, 进而可以实现较小的 ΔE_{ST} (0.019 eV), 而两者之间存在的空间 π - π 相互作用又使材料具有较高的光致发光效率(薄膜态达到 60%)。当 $m/n = 95/5$ 时, 基于聚合物 PS-23 的有机电致发光器件的发光峰位位于 472 nm, 最大电流效率达到了 24.8 cd/A (EQE=12.1%)。同时, 采用吡啶为给体, 以含有不同取代基的三嗪单元为受体得到材料 PS-24~PS-26 (图 4), 通过增强给体与受体之间的电荷转移强度, 将高分子荧光材料的发光峰位从深蓝光(455 nm, PS-24)逐渐红移至红光区(616 nm, PS-26), 覆盖整个可见光范围。由于给受体电子云空间上的分离, 这类高分子荧光材料均表现出典型的 TADF 效应。同时, 这类高分子荧光材料还表现出很强的聚集诱导发光(AIE)效应, 其聚集态下的发光强度相比溶液态下的发光强度最高提升 117 倍。基于深蓝光、绿光和红光空间电荷转移高分子荧光材料的溶液加工器件的外量子效率分别为 7.1%, 16.2% 和 1.0%。进一步以吡啶单元为给体, 以两种具有不同吸电子能力的三嗪单元为受体, 形成两种不同的给体/受体配对(吡啶/三嗪配对和吡啶/氰基三嗪配对), 构造了双重空间电荷转移荧光发射通道, 使高分子同时产生蓝光和黄光发射从而实现白光, 获得了空间电荷转移型单一高分子白光材料 PS-27(图 4)。基于 PS-27 制备的溶液加工器件色坐标为(0.31, 0.42), 电流效率达到 37.9 cd/A, EQE=14.1%^[42]。

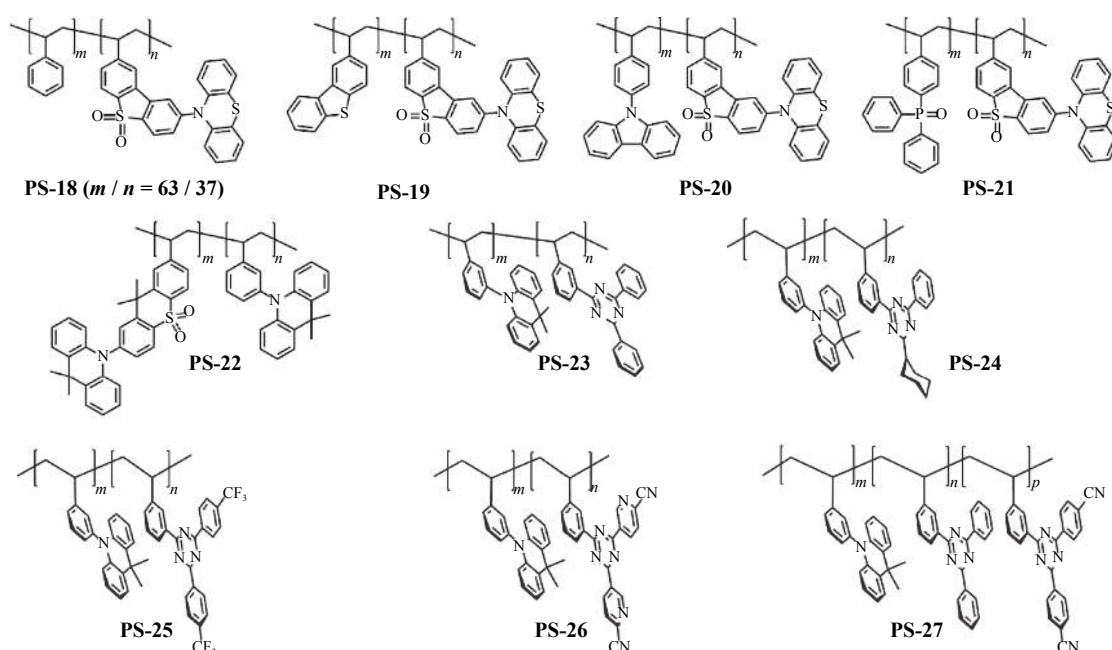


图 4 PS 类热活化延迟荧光材料^[36-42]

Fig. 4 PS-based TADF materials^[36-42]

4 总结与展望

PS 类发光材料在材料体系和器件性能方面均取得了重要进展, 其中 PS 类荧光材料的发光颜色已经覆盖了蓝光、绿光、红光的可见光区, 为实现其彩色化应用提供了可能。PS 类磷光材料则在器件效率方面实现了突破, 其 EQE 已经达到 10% 以上, 为制备具有实际应用价值的高效高分子发光器件提供了有效途径。近年来, 具有 TADF 效应的 PS 类发光材料引起了高度关注, 其发光效率已经媲美甚至超过高分子磷光材料, 为未来发展低成本、高性能的高分子发光器件提供了新途径。

PS 类发光材料未来发展面临的挑战和机遇来自于两个方面。从合成化学的角度, 目前 PS 类发光材料大多采用经典的自由基共聚方法, 主链结构一般是无规共聚物, 未来需要发展其可控聚合方法(例如阴离子聚合、配位聚合等)研究其均聚与共聚反应, 揭示分子结构、序列结构、分子量分布等因素对其发光特性的影响规律, 发展协同调控其发光颜色和发光效应的实施途径。从材料开发的角度, 目前蓝光和红光 PS 类发光材料的器件性能与绿光高分子材料相比尚有差距, 因此开发高效蓝光和红光 PS 类发光材料, 特别是深蓝光和深红光材料, 无疑将成为研究重点。相信随着材料结构与器件性能的持续优化, PS 类发光材料的综合性能必将不断提高, 成为发展高分子电致发光器件的重要材料。

参考文献:

- [1] AI X, EVANS E W, DONG S Z, *et al.* Efficient radical-based light-emitting diodes with doublet emission [J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 536-546.
- [2] LIU Y C, LI C S, REN Z J, *et al.* All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes [J]. *Nature Reviews Materials*, 2018, 3(4): 18020.
- [3] 王利祥, 景遐斌, 王佛松. 单一高分子白光材料 [J]. *高分子学报*, 2009(10): 980-991.
- [4] 刘佰全, 高栋雨, 王剑斌, 等. 白光有机发光二极管的研究进展 [J]. *物理化学学报*, 2015, 31(10): 1823-1852.
- [5] BURROUGHS J H, BRADLEY D D C, BROWN A R, *et al.* Light-emitting-diodes based on conjugated polymers [J]. *Nature*, 1990, 347(6293): 539-541.
- [6] 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.
- [7] 蔡丽梅, 罗才平, 曾惠卷, 等. 铋-苄基链型共聚物的合成与光致发光性能 [J]. *功能高分子学报*, 2016, 29(1): 103-108.
- [8] GRIMSDALE A C, CHAN K L, MARTIN R E, *et al.* Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices [J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(3): 897-1091.
- [9] GUAN R, XU Y, YING L, *et al.* Novel green-light-emitting hyperbranched polymers with iridium complex as core and 3,6-carbazole-co-2,6-pyridine unit as branch [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(4): 531-537.
- [10] LIU J, YU L, ZHONG C, *et al.* Highly efficient green-emitting electrophosphorescent hyperbranched polymers using a bipolar carbazole-3,6-diyl-co-2,8-octyldibenzothiophene-s, s-dioxide-3,7-diyl unit as the branch [J]. *Rsc Advances*, 2012, 2(2): 689-696.
- [11] ZHU M, LI Y, CAO X, *et al.* White polymer light-emitting diodes based on star-shaped polymers with an orange dendritic phosphorescent core [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2014, 35(24): 2071-2076.
- [12] GUO T, YU L, YANG Y, *et al.* Hyperbranched red light-emitting phosphorescent polymers based on iridium complex as the core [J]. *Journal of Luminescence*, 2015, 167: 179-185.
- [13] 孙亚丽, 蒋克健, 王艳乔, 等. 具有高分子空穴传输性能的含三芳胺侧链接枝聚苯乙烯的合成与表征 [J]. *功能高分子学报*, 2001, 14(4): 453-455.
- [14] WONG M Y. Recent advances in polymer organic light-emitting diodes (PLED) using non-conjugated polymers as the emitting layer and contrasting them with conjugated counterparts [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46(11): 6246-6281.
- [15] CARLISE J R, WANG X Y, WECK M. Phosphorescent side-chain functionalized poly(norbornene)s containing iridium complexes [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(22): 9000-9008.
- [16] ZENG X, LUO J, ZHOU T, *et al.* Using ring-opening metathesis polymerization of norbornene to construct thermally activated delayed fluorescence polymers: High-efficiency blue polymer light-emitting diodes [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(5): 1598-1604.
- [17] AGUIAR M, AKCELRUD L, KARASZ F E. Electroluminescent devices based on modified polystyrene: 2. Pendant anthracenyl groups as light emitters [J]. *Synthetic Metals*, 1995, 71: 2189-2190.
- [18] AGUIAR M, KARASZ F E, AKCELRUD L. Light-emitting polymers with pendant chromophoric groups: 1. Poly(stilbenyl-*p*-methoxystyrene) [J]. *Macromolecules*, 1995, 28(13): 4598-4602.
- [19] AGUIAR M, HU B, KARASZ F E, *et al.* Light-emitting polymers with pendant chromophoric groups: 2. Poly styrene-co-(*p*-(stilbenylmethoxy)styrene) [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(9): 3161-3166.
- [20] MORONI M, HILBERER A, HADZIIIOANNOU G. Synthesis of a functional polymer with pendent luminescent phenylenevinylene units through nitroxide-mediated free-radical polymerization [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 1996, 17(10): 693-702.
- [21] KOZMA E, MROZ W, GALEOTTI F. A polystyrene bearing perylene diimide pendants with enhanced solid state emission for white hybrid light-emitting diodes [J]. *Dyes and Pigments*, 2015, 114: 138-143.
- [22] JUNG S H, CHOI J H, KWON S K, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of blue light emitting polymers [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 363: 160-162.
- [23] MUTAGUCHI D, OKUMOTO K, OHSEDO Y, *et al.* Development of a new class of hole-transporting and emitting vinyl polymers and their application in organic electroluminescent devices [J]. *Organic Electronics*, 2003, 4(2): 49-59.
- [24] WANG J L, LEUNG L M. Synthesis and characterization of highly soluble blue emitting poly(2-vinylanthracene) with 9,10-di(2-naphthalenyl) and 9,10-di(3-quinolynyl) substituents [J]. *Dyes and Pigments*, 2013, 99(1): 105-115.
- [25] WANG J, LEUNG L M, SO S K, *et al.* Blue fluorescent conductive poly(9,10-di(1-naphthalenyl)-2-vinylanthracene) homopolymer and its highly soluble copolymers with styrene or 9-vinylcarbazole [J]. *Polymer International*, 2014, 63(2): 363-376.
- [26] JIANG J, YANG W, CAO Y. Recent advances in organometallic polymers as highly efficient electrophosphorescent emitters [J].

- Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2007, 17(1): 37-55.
- [27] YING L, ZHANG A, YANG W, *et al.* Electrophosphorescent light-emitting polymers [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(6): 1275-1286.
- [28] FURUTA P T, DENG L, GARON S, *et al.* Platinum-functionalized random copolymers for use in solution-processible, efficient, near-white organic light-emitting diodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(47): 15388-15389.
- [29] POULSEN D A, KIM B J, MA B, *et al.* Site isolation in phosphorescent bichromophoric block copolymers designed for white electroluminescence [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(1): 77-82.
- [30] SUZUKI M, TOKITO S, SATO F, *et al.* Highly efficient polymer light-emitting devices using ambipolar phosphorescent polymers [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(10): 103507.
- [31] LAI W Y, LEVELL J W, JACKSON A C, *et al.* A phosphorescent poly(dendrimer) containing iridium(III) complexes: Synthesis and light-emitting properties [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(17): 6986-6994.
- [32] LAI W Y, LEVELL J W, BURN P L, *et al.* A study on the preparation and photophysical properties of an iridium(III) complexed homopolymer [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(28): 4952-4959.
- [33] LEVELL J W, LAI W Y, BORTHWICK R J, *et al.* Efficient phosphorescence by reducing intrachain chromophore interactions in dendrimer-containing polymers [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(51): 25464-25469.
- [34] LAI W Y, LEVELL J W, BALFOUR M N, *et al.* The 'double dendron' approach to host free phosphorescent poly(dendrimer) OLEDs [J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 3(3): 734-740.
- [35] 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, 39(9): 993-1004.
- [36] NOBUYASU R S, REN Z J, GRIFFITHS G C, *et al.* Rational design of TADF polymers using a donor-acceptor monomer with enhanced TADF efficiency induced by the energy alignment of charge transfer and local triplet excited states [J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(4): 597-607.
- [37] REN Z J, NOBUYASU R S, DIAS F B, *et al.* Pendant homopolymer and copolymers as solution-processable thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(15): 5452-5460.
- [38] LI C S, NOBUYASU R S, WANG Y K, *et al.* Solution-processable thermally activated delayed fluorescence white OLEDs based on dual-emission polymers with tunable emission colors and aggregation-enhanced emission properties [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(20): 1700435.
- [39] LI C S, WANG Y K, SUN D M, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence pendant copolymers with electron- and hole-transporting spacers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(6): 5731-5739.
- [40] LI C, REN Z, SUN X, *et al.* Deep-blue thermally activated delayed fluorescence polymers for nondoped solution-processed organic light-emitting diodes [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(6): 2296-2303.
- [41] 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(49): 17739-17742.
- [42] HU J, LI Q, WANG X, *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]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, DOI: 10.1002/anie.201902264.



邵世洋, 博士, 副研究员, 2012 年在中国科学院长春应用化学研究所获博士学位, 2012 年至今在长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室从事研究工作, 2013 年获中国科学院优秀博士学位论文奖, 2015 年入选第五批中国科学院青年创新促进会会员。主要研究方向为有机高分子发光材料, 核心主题是发展具有非共轭结构特征的空间电荷转移高分子荧光材料和聚芳醚高分子磷光材料。以第一作者/通信作者在 *J Am Chem Soc*, *Angew Chem Int Ed*, *Adv Mater* 等期刊发表 SCI 论文 10 余篇, 申请发明专利 4 件, 主持国家自然科学基金青年项目 1 项和面上项目 1 项。