

多功能有机及聚合物电致发光材料

武 霞, 刘云圻*, 朱道本

(中国科学院化学研究所, 有机固体开放实验室, 北京 100080)

摘要:有机、聚合物薄膜电致发光是近几年来国际上一个研究热点。有机、聚合物材料载流子传输能力较差, 因而人们将目光转向具有载流子传输能力的多功能电致发光材料。本文主要就多功能材料的类型、合成、功能等方面作了简单介绍。

关键词:电致发光; 功能材料; 聚合物

前 言

电致发光(EL)应用于通讯、信息、显示等许多领域, 几十年来一直引起人们很大的兴趣。在过去的 20 年里, p-n 结无机半导体发光二极管(LEDs)的应用已经占领了这一领域, 实现了从红光到黄光的发射, 发光效率超过了白炽灯^[1]。但在无机电致发光领域, 有效的蓝光发射直到最近才得到, 而且无机半导体很难实现大面积平面显示, 加之成本较高, 限制了其进一步的发展。

有机材料一般都有较高的荧光量子效率。1987 年, Tang^[2]等制备了以 8-羟基喹啉铝(Alq₃)为发光材料的多层器件, 使有机电致发光研究取得突破性进展。在过去的十年里, 电致发光领域的研究显得异常活跃, 特别是 1990 年剑桥大学卡文迪许实验室成功地报道^[3]了共轭聚合物聚(对苯撑乙烯)(PPV)的电致发光现象, 开辟了发光器件的又一新领域——聚合物薄膜电致发光器件, 使有机发光二极管的研究更加引人注目。

聚合物发光二极管制备简单、灵活、易实现大面积显示, 特别是近几年出现的薄膜全色显示, 引起科学家极大的兴趣, 使之在合成以及特性研究等诸方面都取得很大进展。目前, 大量的研究工作集中在控制 LED 的发光颜色, 提高制备工艺以及器件的稳定性等方面, 目的是促使有机发光二极管早日实现商品化。

1 有机及聚合物电致发光

最简单的有机发光二极管的结构为单层夹心式(如图 1(a)所示), 主要由阳极、阴极、有机发光层组成。有机薄膜电致发光器件是注入型发光二极管, 载流子(电子或空穴)从电极注入到有机聚合物中, 形成带正电或带负电的极化子, 极化子在外加电场的作用下发生移动, 和带相反电荷的极化子形成极化子激子, 接着在发光层中发生辐射复合而发射光子^[4]。在有机聚合物发光层中, 有效的复合辐射主要是通过束缚激子复合进行的。为了尽可能多的形成激子, 载流子电子和空穴必须以相

作者简介:武霞(1970—), 1992 年毕业于太原理工大学应用化学系, 1995 年考入北京师范大学化学系就读硕士研究生。1998 年获得理学硕士学位, 并于同年考入中国科学院化学所攻读博士学位, 师从朱道本院士、刘云圻研究员, 从事多功能有机及聚合物电致发光材料的合成与电致发光性能的学习和研究。已在国内外刊物发表论文数篇;

* 通讯联系人。

近的比率注入到有机聚合物发光层中。然而,有机聚合物的价带和导带很难与两个接触电极的功函数同时相匹配,因而往往有一种载流子优先注入,导致器件的发光效率较低。

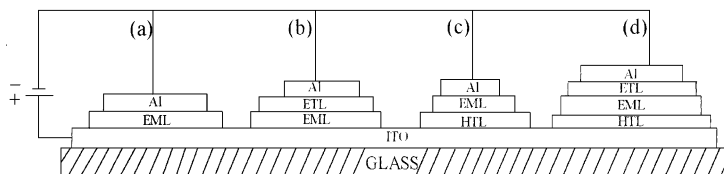


图 1 LEDs 夹层结构示意图

(a) — 单层; (b)、(c) — 双层; (d) — 三层

一般而言,有机分子通过分子间较弱的范德华力的作用结合在一起,导致分子轨道间重叠较小,分子间的电子交换较弱,因此有机及聚合物材料的载流子迁移率低。但有机材料的空穴注入和传输能力要强于电子的注入能力,这是其较低电子亲和势的结果。由于较差的电子传输能力,单层器件会产生不平衡的电荷注入。在这些器件中,电荷复合发生在金属电极附近,常常引起非辐射复合,产生较低的电致发光效率(发射的光子/注入的电子)。更糟的是,大量正电荷通过有机层传输到阴极而没有发生与相反电荷的复合,产生焦耳热而导致器件的损害。为使器件的效果更好,目前主要采用四种方法:(1) 使用低功函金属 Ca 、 Mg 等作阴极材料,但这些金属对空气及湿度不稳定,必须采用封装技术,这就限制了它的实际应用;(2) 引入电子传输层或空穴传输层,制备结构更加复杂的器件(见图 1 所示多层器件),这样的器件有可能涉及多个发射层和传输层;(3) 将不同功能材料掺杂在一起形成复合材料,使其具有发光及载流子传输多重功能;(4) 合成多功能有机和聚合物材料,这些材料应兼具有高的荧光效率(尤其在固体薄膜状态),高的热化学、电化学和光化学稳定性,优异的成膜性,与电极相匹配的电离势和电子亲和势,较高的载流子迁移率,高纯度及较低成本。

Tang 等人^[2]的突破,主要应归功于器件加入空穴传输层,采用多层结构,提高了器件的发光效率。在制备小分子 LEDs 时,现一般要求采用多层结构。但采用这种方法来提高器件各方面的性能无疑在制备方面增加了难度,因为后一层薄膜在制备时很容易对前一层造成破坏,特别是在采用旋涂法时,溶剂的选择要格外小心。而不同材料层之间存在表面势垒,会降低发光效率。

近几年,人们就复合材料在光学应用领域做了大量的工作^[5]。典型的复合材料是将具有光学性能的相嵌入容易加工、透明的基底材料中形成的。通过低分子材料掺杂在聚合物中或是将不同的聚合物相混和(其中一种为电荷转移材料,一种是发光材料),可以通过调节不同材料的比例使复合物的发射谱带覆盖整个可见光区域。但这一技术的主要缺点是掺杂往往引起相分离,从而影响器件的稳定性。

因此人们更希望合成出一种聚合物,将小分子电荷转移和生色基团以侧基或直接连在聚合物的骨架上,使其本身带有发光和载流子传输等多重功能,应用简单的单层电致发光器件制备工艺,而发光效率却得到提高。

2 多功能型电致发光材料

目前采用的 EL 材料多为共轭聚合物。部分共轭的聚合物由于非辐射能量耗散受到抑制,发光效率提高;但共轭链太短,可能降低聚合物分子对载流子的传输,EL 效率又可能下降^[6]。尽管使用小分子电致发光材料或短的低聚物可以控制有效共轭长度,但小分子有机 EL 器件的无定形膜常

常发生重结晶,导致器件性能的下降。为了将共轭长度的控制和聚合物材料的加工性能结合起来,人们开始合成由不同功能单元组成的共轭聚合物。

在这些特殊的共轭聚合物中,生色团能够连接在非共轭聚合物骨架上作为侧基,也可以直接连接在骨架上,用共聚的方法使共轭单元之间通过非共轭的柔性链单元连结,由于非共轭段的存在在一定程度上阻断了聚合物能带的分裂,使得聚合物半导体的带隙宽度得以调整,同时共轭单元的分散和孤立又阻止了激子系间窜越等非辐射复合的发生,从而提高了器件的量子效率。据报道,有些双极性分子材料的外量子效率很高($\sim 4\%$),亮度达到 19000cd/m^2 [7]。

2.1 主链连有电子传输功能基团的电致发光材料

在前一部分已经讲到,有机材料特别是聚合物材料都属于 P-型,传输空穴的能力往往强于传输电子的能力,这是它们电子亲和势较低的结果。这就意味着在电致发光器件中为了提高发光效率需要加入 n-型电子传输层(ETL) [8]。用来作为 ETL 材料的主要特性为:(1) 普遍具有高的电子亲和势和电子流动性,用以有效的电子注入和传输;(2) 有大的激子能量,为的是阻止激子的能量转变到 ETL,这一转变是在发射层(EML)中由电荷复合产生的 [9];除此以外,为了有更好的薄膜形成能力,它们还应是无定形的固体。

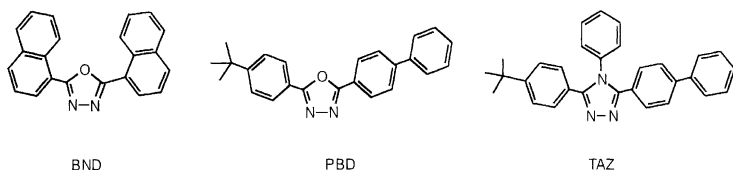


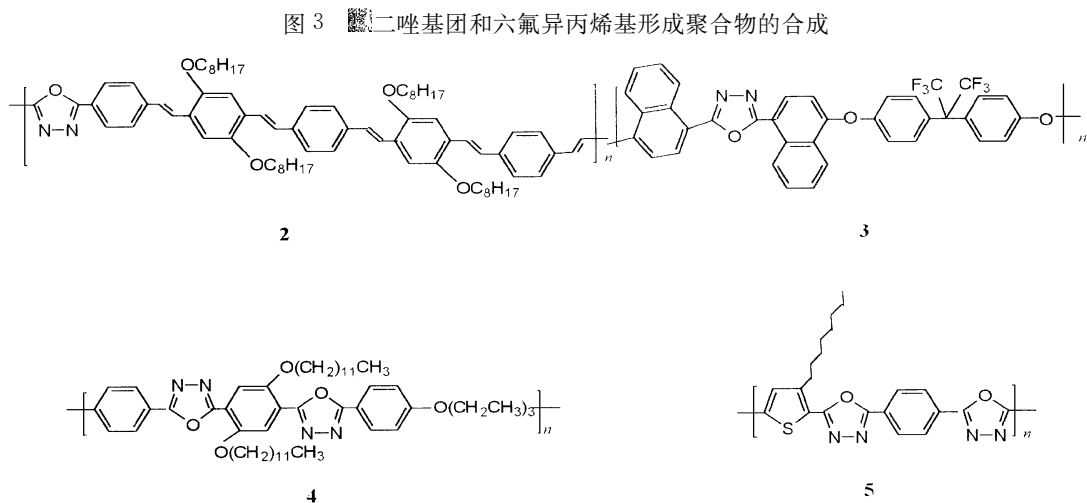
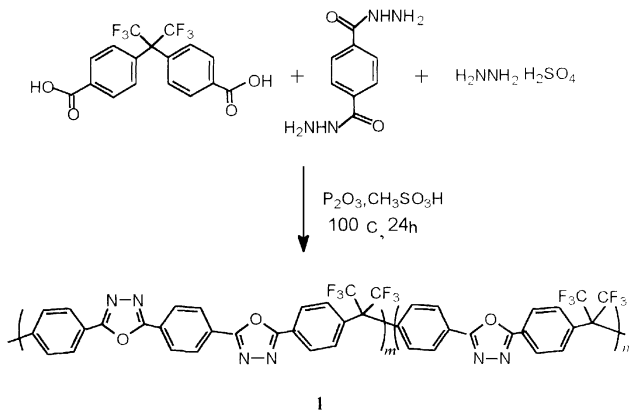
图2 可作为电子传输层的小分子材料

典型的电子传输材料是二唑衍生物,例如 2,5-二(1-萘基)-1,3,4-二唑(BND) [10] 和 2-联苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-二唑(PBD) [11]。二唑类衍生物被认为具有很好的电子传输和空穴阻碍能力。目前,无论是真空蒸镀成膜的小分子 EL 器件、共轭聚合物 EL 器件,还是染料掺杂在聚合物中的复合材料 EL 器件,用二唑衍生物作为电子传输功能层都能提高器件的内量子效率。另外三唑衍生物也被用作 ETL [12,13],它不但是很好的电子传输材料,还是一个比 PBD 更好的空穴阻挡材料。1,3,4-二唑和 1,2,4-三唑是目前应用最广泛的电子传输材料。

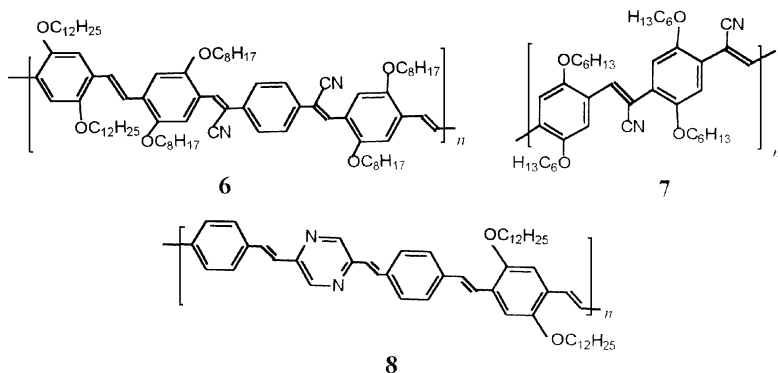
为了提高现行发光材料的电子传输能力,人们将具有电子传输功能的二唑单元或三唑单元引入聚合物中,合成了具有电子传输功能的多功能电致发光材料。用这种材料制备的多层或单层 EL 器件已经被报道,得到不同发光颜色甚至是白光的器件。

1995 年报道 [14] 了用六氟异丙烯基与二唑基团相连的易于加工的共聚物,这个共聚物的合成如图 3 所示,在 100°C , $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 存在下一步完成,其中 $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 作为溶剂和环化的脱水试剂。共聚物 1 的性能能够按照 m/n 的比例来变化。它可以作为电子传输层,在使用空气中比较稳定的电极金属 Al 时就能获得稳定的发光。

其它有代表性的二唑类聚合物列于图 4。用聚合物 2 [15] 为发光层、Al 作阴极制备的单层器件的外量子效率达到 0.15%,与烷氧基取代 PPV 衍生物制备的器件相比,增大 40 倍;在烷氧基取代 PPV 为发光层的多层器件中,起亮电压为 15V,而用多功能材料 2 制备的单层 EL 器件的起亮电压仅为 6V;将二唑基团引入 PPV,保持 PPV 与二唑的共轭,因而聚合物的电子传输性能被提高;另外电子云密度从乙烯基转移开来,部分克服了乙烯基易氧化的缺点,增加了器件的稳定性。这



些结果说明,通过优化聚合物的结构,平衡电子和空穴的注入是有可能的。聚合物 3^[16]是一个芳香醚型聚合物,溶解性好,有很好的成膜特性,而且表现出很好的热稳定性。聚合物 4^[16]不仅能用来作为电子传输层而且可以作为发射层,在单层器件(ITO/聚合物 4/Al)中展示出明亮的蓝光,起亮电压 4.5V,外量子效率达到 0.1%。聚合物 5 也是多功能蓝光发射材料^[17]。



吡嗪^[18]和氰基^[19]被认为有很高的电子亲合势,而且苯乙烯吡嗪还有高效的荧光。就一般有机/聚合物材料而言,用 Ca 作为阴极材料的 LED 器件,效率应比以 Al 作阴极材料的器件至少高 10 倍,而聚合物 6、7(见图 5)制成的 LED 器件,分别用 Ca 和 Al 作电极,器件效率没有显著变化,说明这两种聚合物的电子注入能力都显著提高了。

2.2 主链连有空穴传输功能基团的电致发光材料

为提高器件的效果,对于电子传输能力强的发光材料制备的器件需引入空穴传输层(HTL)。作为 HTL 材料^[20],除了要有热稳定性、光稳定性和较好的成膜能力以外,材料还要有较低的电离势。有人发现芳香三胺类化合物有较好的空穴传输能力,例如,*N,N'*-二苯基-*N,N'*-二(3-甲基苯基)联苯胺(TPD)^[21],被最广泛地用作有机 EL 器件的空穴传输层。但 TPD 的玻璃化温度(T_g)较低,在不断操作和贮存后,容易发生重结晶现象。最近,具有高 T_g 的新的三苯胺衍生物发展起来,主要是通过三苯胺单元连接到 T_g 较高的材料分子上而实现的^[20,22]。

图 7 列出几种主链上连有三苯胺基团的有机及聚合物材料。聚合物 9 包含联苯乙烯苯基团作

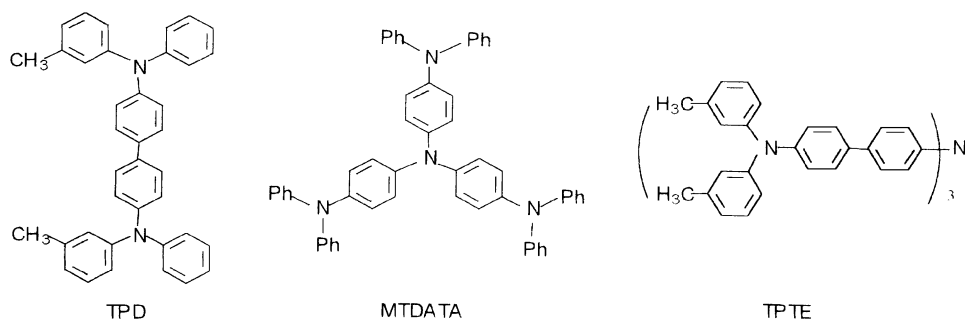


图 6 具有空穴传输功能的小分子材料

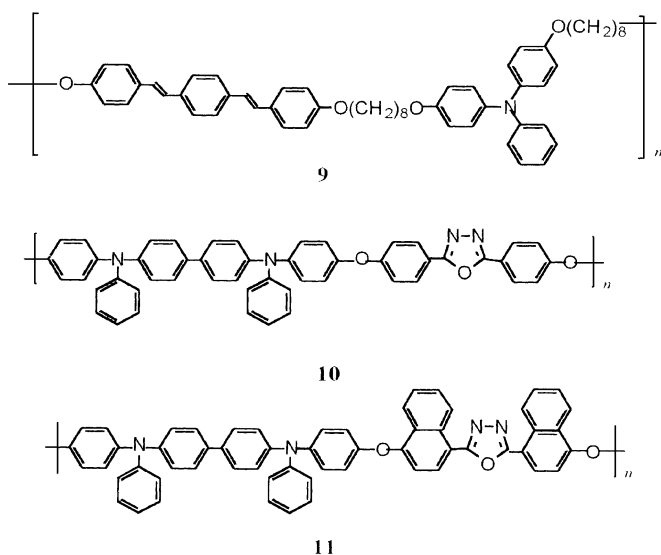


图 7 主链连有三苯胺基团的聚合物

为发射部分,三苯胺基团为空穴传输部分,当其被作成单层 EL 器件时,展示出明亮的绿色电致发光^[23]。

同时包含空穴传输能力的 TPD 单元和电子传输能力的 OXD 单元的聚合物材料 10、11 也被报道^[24]。这些聚合物在单层器件[ITO/聚合物/Mg:Ag(10:1)]中展示出双极性电荷传输能力,作为发光材料显示兰绿色光。

最近又有报道^[25]包含空穴传输层(PVK)、电子传输层(二唑)和发射层(1,8-萘二甲酰亚胺)三部分组成的共聚物,也表现出很好的 EL 性能。

2.3 侧链连有功能基团的电致发光材料

在侧链上连接短的亚芳基乙烯基的聚合物已经成功的应用于非线性光学研究^[26]。人们为了得到具有有限共轭长度和高的玻璃化温度的无定形材料,已经将这一概念发展到 EL 材料的合成中来^[27]。而且,任何类型的功能染料和电荷转移材料都可以用来作为侧基,获得大范围的发射波长和电荷传输性质。

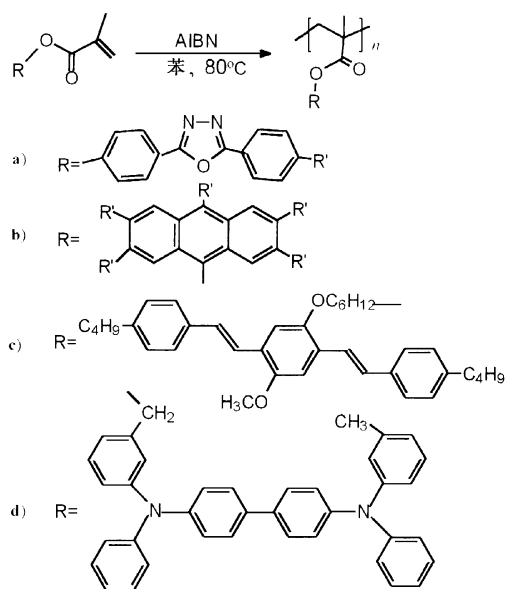


图 8 侧链连有生色团的聚异丁烯酸类聚合物的合成

在图 8 中^[28,29]通过 AIBN 引发合适的异丁烯酸单体的极性聚合,用不同的生色基团连在聚合物侧链上,得到这一类聚异丁烯酸。其中以 OXD 基团为侧链的电子传输聚合物^[28,29]被用于多层器件的 ETL;空穴传输聚合物也通过引入 TPD 合成出来^[30]。另外还报道^[29]了由 3 个不同取代基的异丁烯酸单体发生共聚合成的聚合物,其中包括发兰光基团联苯乙烯基、电子传输基团二唑和可光致交联的肉桂酰基,展现出蓝色电致发光。

同样,不同取代的苯乙烯的极性聚合会产生相应的聚苯乙烯衍生物^[31],通过引入合适的功能基团形成其特殊功能。

除得到多功能聚合物材料外,根据最近报道^[31],在共轭聚合物如 PPV 上引入生色基团作为侧链,会导致这些材料在一个较宽波长范围内发射,覆盖到从兰光到红光整个可见光区域。在实际应用时,这种类型聚合物可以发生白光,其中共轭

聚合物主链对发射长波起作用,而侧链与短波发射有关。

3 有机发光二极管的进展与挑战

在过去的十年中,人们对于以有机及聚合物 EL 材料为基础的光电器件的认识已经有了很大的进展。许多 LEDs 已经显示出足够高的亮度和足够低的驱动电压,从而吸引了大量的商业应用前景。

近年来,有机及聚合物发光器件和制备工艺等都有重要进展和突破,例如自组装技术,为控制大的链状聚合物分子的排布与纯度,Marks 等人^[33]开发了这一技术,并取得很好的结果;又如喷墨打印技术,这是一种制造聚合物发光器件的新方法,Yang 等人^[34]使用普通打印技术,把聚合物薄

膜直接打印在 ITO 或其它衬底上来制备器件。

尽管在 LEDs 的效率、驱动电压和颜色选择等方面已经达到了足够的商业水平,然而器件的寿命和老化问题仍存在许多问题。虽然现在许多体系的寿命达到几千小时,最好的已达几万小时^[35],但是这些器件在室温和水、氧存在下,会发生老化。

除了材料杂质陷阱外,其它重要的老化原因还包括不同材料层与层之间的表面势垒,功能层与水和氧的反应,温度不稳定性以及电极的老化,所有这些都成为限制 LEDs 走入商业应用的主要因素。因此,对于商业器件,为避免这些老化过程,不得不采取紧密封装技术,防止其他因素的侵袭,因此,在今后几年我们看到的进步不仅仅是获得更稳定的材料,而且包括为得到长期有效的 LEDs,在封装技术和制备工艺方面的重大进展。

4 总结与展望

真空蒸镀的 LEDs 具有合适的亮度、颜色范围以及驱动电压,使其有可能替代液晶基底的平面显示。与共轭聚合物相比,分子型 EL 材料的合成和纯化是相对直接的,然而,无定形升华膜易于重结晶。从化学的角度来看,很清楚合成具有更高的 T_g 温度的新型分子材料是我们提高热稳定性和器件寿命的基本任务之一。

对于共轭聚合物,电子注入已被证实限制了器件的效率。从化学观点来看,具有高的电子亲和势的共轭聚合物体系的合成,允许稳定的电极作为阴极,从而提高器件的寿命。通过制备具有不同取代基的聚合物,可能实现 LEDs 覆盖整个可见光区域的发射。尽管如此,聚合物制备的 LEDs 的寿命仍是远远不够的。因此,在以后的几年里,大量的研究应集中在稳定性好的材料的制备以及这些体系的纯化工作上,克服因不纯引起的老化问题,提高器件的稳定性。

在以后的工作中,合成化学家的努力不仅集中在合成稳定性好的 EL 材料,而且在合成具有良好的电荷转移能力的耐久分子和聚合物材料上。多功能 EL 材料的研究还处于刚刚起步的阶段,其强大的技术潜力越来越引起人们浓厚的兴趣,在今后的研究中会成为 LEDs 的又一热点。而多功能材料的不断发展势必会对有机、聚合物 EL 发展产生深远的影响。

致谢: 本工作得到中国科学院、国家自然科学基金和攀登计划的资助,在此一并表示感谢。

参考文献:

- [1] Craford M G, Strranka F M. In: Encyclopedia of Applied Physics, Vol 8, New York: Ed: E H Immergut VCH, 1994, 485.
- [2] Tang C W, VanSlyke S A. Appl Phys Lett, 1987, 51: 913.
- [3] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P, Holmes A D. Nature, 1990, 347: 539.
- [4] (a) 彭俊彪, 刘行仁. 物理, 1994, 23: 461; (b) Kido J, Hongawa K, Okuyama K. Appl Phys Lett, 1993, 63: 2627.
- [5] Beecroft L B, Ober C K. Chem Mater, 1997, 9: 1302.
- [6] Zhang C, Braun D, Heeger A J. J Appl Phys, 1993, 73: 5177.
- [7] Tamoto N, Adachi C, Nagai K. Chem Mater, 1997, 9: 601.
- [8] Strukelj M, Papadimitrakopoulos F, Miller T M, Rothberg L J. Science, 1995, 267: 1969.
- [9] Tsutsui T, Aminaka E I, Fujita Y, Hamada Y, Saito S. Synth Met, 1993, 57: 4157.
- [10] Tokuhisa H, Era M, Tsutsui T, Saito S. Appl Phys Lett, 1995, 66: 3433.
- [11] Adachi C, Tsutsui T, Saito S. Appl Phys Lett, 1990, 57: 531.
- [12] Kido J, Kimura M, Nagai K. Science, 1998, 267: 1332.
- [13] Kido J, Ohtaki C, Hongawa K, Okuyama K, Naigai K. Jpn J Appl Phys, 1993, 32, L917.

- [14] Li X C, Holmes A B, Craft A, Moratti S C, Spencer G C W, Caciali F, Gr  her J, Friend R H. J Chem Soc, Chem commun, 1995, 2211.
- [15] Peng Zhonghua, Bao Zhenan, Galvin M E. Adv. Mater, 1998, 10, 680.
- [16] Segura J L. Acta Polym, 1998, 49, 319.
- [17] Huang Wei, Meng Hong, Yu Wanglin, Gao Jun, Heeger A J. Adv Mater, 1998, 10, 593.
- [18] (a) Peng Zhonghua, Galvin M E. Chem, Mater, 1998, 10, 1075; (b) Peng Zhonghua, Zhenan Bao, Galvin M E. Chem, Mater, 1998, 10, 2086.
- [19] Greenham N C, Moratti S C, Bradley D D C, Friend R H, Holmes A B. Nature, 1993, 365, 628.
- [20] Thelakkat M, Fink R, P  sch P, Ring J, Schmidt H W. Polym Prepr, 1997, 38, 394.
- [21] Han E M, Do L M, Yamamoto N, Fujihira M. Chem Lett, 1994, 5, 969.
- [22] Tokito S, Tanaka H, Noda K, Okada A, Taga Y. Polym Prepr, 1997, 38, 388.
- [23] Kim H K, Ryu M K, Lee S M. Macromol, 1997, 30, 1236.
- [24] Kim D U, Tsuchi T, Saito S. Chem Lett, 1995, 587.
- [25] Zhu Weihong, Hu Cheng, Chen Kongchang, Tian He. Synth Met, 1998, 96, 151.
- [26] (a) Strohriegel P. Makromol Chem, 1993, 194, 363; (b) Robello D R, Perry R, Uranker F J. Macromol, 1993, 26, 6949.
- [27] Heseman P, Vestweber H, Pommerehne J, Mahrt R F, Greiner A. Adv Mater, 1995, 7, 338.
- [28] Li X C, Caciali F, Giles M, Gr  her J, Friend R H, Holmes A B, Moratti S C, Yong T M. Adv Mater, 1995, 7, 898.
- [29] Li X C, Yong T M, Gr  her J, Holmes A B, Moratti S C, Caciali F, Friend R H. Synth Met, 1997, 84, 437.
- [30] Bouch   C M, Berdagu   P, Facoetti H, Robin P, Barny P L, Schott M. Synth Met, 1996, 81, 191.
- [31] Hochfilzer C, Tasch S, Winkler B, Huslage J, Leising G. Synth Met, 1997, 85, 1271.
- [32] (a) Chung S C, Jin J I, Kim K K. Adv Mater, 1997, 9, 551; (b) Shim H K, Kang I N, Hwang D H, Jung J S, Jin J I, Zyung T. Macromol Symp, 1997, 118, 473.
- [33] Li W, Malinsky J E, Chou H. Mat Res Soc Symp Proc, 1998, 488, 385.
- [34] Bharathan J, Yang Y. Appl Phys Lett, 1998, 72, 2660.
- [35] Sheats J R. Science, 1997, 273, 191.

Multifunctional Organic Electroluminescent Materials

WU Xia, LIU Yun-qi, ZHU Dao-ben

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, China)

Abstract: Organic and polymer thin film electroluminescent devices have become a fascinating field in recent years. The multifunctional electroluminescent materials with bipolar carrier transport abilities and high luminescent quantum yields are desired. This article provides a review of the main types, functions and synthetic strategies of these materials.

Key words: Electroluminescence; Functional materials; Polymer