

# 聚芴类电致发光材料的研究进展

刘其林<sup>1,2</sup>, 曹德榕<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院广州化学研究所, 广州 510650; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 聚芴衍生物是最有发展潜力的电致发光材料之一。本文从聚芴衍生物的结构出发, 概述了通过化学方法对聚合物的性能进行优化的最新研究进展, 着重于发光效率和发光稳定性、发光颜色、加工性能的改善方法。

**关键词:** 电致发光; 聚芴; 发光效率; 发光颜色; 加工性能

## 引言

1990年英国剑桥大学卡文迪许实验室的 Burroughes 研究小组在研究导电玻璃/聚苯乙烯撑/铝三层薄膜器件时发现, 在施加足够高的电场时, 器件发出绿色荧光<sup>[1]</sup>。这一重要发现从电致发光的角度重新认识了共轭聚合物, 并且引发随后蓬勃兴起的聚合物电致发光二极管(PLED)技术<sup>[2]</sup>。

与传统的已经得到普遍应用的电致发光技术(如阴极射线显示 CRT、液晶显示 LCD、等离子体显示 PDP 等)相比, 有机聚合物电致发光技术优点十分突出: (1)可以使用较低的直流驱动电压、能耗少, 可与集成电路驱动相匹配; (2)电致发光的有机聚物品种丰富, 发光波长容易通过化学方法便捷地调节, 容易实现全彩显示; (3)自发光机理, 亮度大、效率高、视角广, 响应时间短(通常在微秒级), 可实现超薄的大面积平板显示; (4)制作工艺简单, 有机聚合物的机械加工性能良好, 可以制作各种形状的显示设备, 甚至可以卷曲和折叠而不影响器件性能。

在各类电致发光共轭聚合物中, 聚芴类衍生物具有一些引人注目的特点: 芴单元是刚性共平面的联苯结构, C-9 位置可以方便地引入各种取代基团以改善溶解性能及超分子结构, 而不会引起显著的空间位阻影响主链的共轭; 聚芴类衍生物具有很好的热稳定性、光稳定性和化学稳定性; 聚芴类衍生物的光致发光(PL)和电致发光(EL)效率合适, 能满足显示技术的要求。

受到聚芴类电致发光材料的巨大应用潜力的吸引, 相关研究工作一直非常活跃。充分利用有机聚合物的化学结构易于修饰的优势, 在研究构效关系的基础上, 通过改变聚合物的主链或侧链结构从而有效优化聚合物的各项性能, 是通常采用的促进聚芴类电致发光材料可实用化的途径。

## 1 发光效率和稳定性的增强

芴的均聚物的最高占据轨道(HOMO)能量约为 $-5.8\text{eV}$ , 最低未占轨道(LUMO)能量约为 $-2.12\text{eV}$ <sup>[3]</sup>。通常使用的正极材料 ITO 功函约为 $-4.8\text{eV}$ , 作为负极材料的 Ca 和 Al 金属电极功函分别约为 $-2.9\text{eV}$  和  $-4.2\text{eV}$ <sup>[4]</sup>。这种能量的不匹配引起空穴和电子注入存在较大的能垒(见图 1)。聚芴类衍生物分子结构富电子的共轭结构使得空穴的传输比电子的传输有效, 载流子的不平衡导致部分载流子没有经过复合产生激发态就通过聚合物, 降低发光效率。

基金项目: 国家自然科学基金(20272059), 广东省自然科学基金(04002263)资助项目;

作者简介: 刘其林(1982—), 男, 硕士生, 从事有机光电材料研究;

\* 通讯联系人, E-mail: caodr@mail.gic.ac.cn, Tel: 020-85232903。

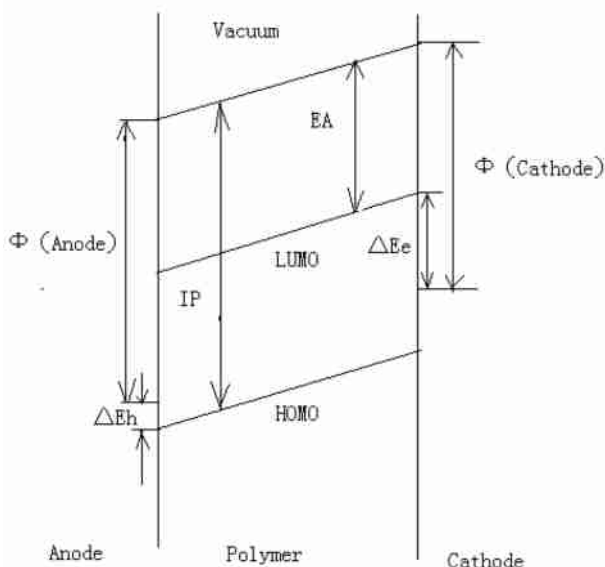


图 1 聚合物与电极之间的能级不匹配

EA: 电子亲和能; IP: 电离势;  $\Phi(\text{Cathode})$ : 负极电势;  
 $\Phi(\text{Anode})$ : 正极电势;  $\Delta E_h$ : 空穴注入的能垒(正极与 HOMO 的能量差异);  
 $\Delta E_c$ : 电子注入的能垒(负极与 LUMO 的能量差异)

Figure 1 Energetic barriers between polymers and electrodes

将聚芴类衍生物薄膜作为 PLED 的发光层时,工作一段时间后会发现发光效率下降,而且伴随出现 500~600nm 的发射峰,原来纯净的蓝光转变为蓝-绿色。不同的研究者发现,这种现象的产生可能是由于聚合物分子链的簇集/激基缔合物的形成或者芴酮结构缺陷的存在<sup>[3]</sup>。最近的研究表明,芴酮结构缺陷的存在以及聚合物薄膜的微观结构对此都有影响<sup>[6]</sup>。

依据传统的自旋统计理论,电子和空穴复合形成的单线态激子和三线态激子的比例是 1:3(最近的研究表明,对于共轭聚合物单线态激子和三线态激子的比例可达到 1:1<sup>[7]</sup>),而三线态激子对于荧光量子效率是没有贡献的。因此,充分利用自旋禁阻的三线态跃迁所产生的磷光,能够有效地突破聚芴类发光材料的效率限制。

针对上述存在的问题,科技工作者在分子结构化学改性方面做了很多的尝试,下面是近期的部分研究结果。值得注意的是这些研究着重于分子结构的化学改性,对器件结构与性能并未进行优化,所列出的 LED 相关性能指标仅仅是初步的结论,尚可改进提高。

### 1.1 引入传输基团促进载流子平衡

合成兼有传输基团和发光基团的多功能聚合物,能有效促进分子内载流子平衡,同时解决了使用单独的传输层所带来的界面接触、相分离等问题。通常,二噻唑、吡啶等缺电子结构作为电子传输基团,呋唑、芳香胺等富电子结构作为空穴传输基团。

Liu 等<sup>[8]</sup>在芴单元的 C-9 位置引入二噻唑(OTD)结构和三苯基胺(TPA)结构,所得到的三元无规共聚物 PF-OTD-TPA(见图 2)的 HOMO 和 LUMO 能量分别为 -5.30eV 和 -2.54eV,有效降低了载流子的注入能垒。LED(采用单层器件结构 ITO/PEDOT:PSS/PF-TPA-OTD/Ca/Ag,其中 PEDOT:PSS 为空穴传输层,发光层 PF-TPA-OTD 厚度约为 60nm)的最大外量子效率(EQE)为 1.2%(亮度 354cd/m<sup>2</sup>,驱动电压 7.6V)。Sung 等<sup>[9]</sup>合成二烷基芴和不同类型二噻唑结构的系列交替共聚物 2a-2h(见图 3),HOMO 和 LUMO 能量范围分别为 -5.74eV 至 -6.04eV 和 -2.60 至 -2.84eV。2h 在驱动电压 15V 时最大亮度为 462cd/m<sup>2</sup>,所有聚合物的最大外量子效率未见报道。

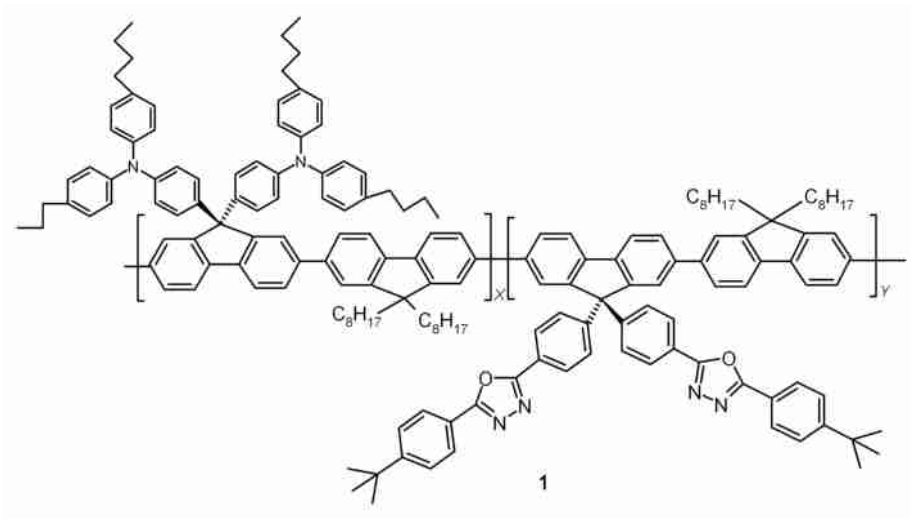


图 2 PF-OXD-TPA 的结构  
Figure 2 Structure of PF-OXD-TPA

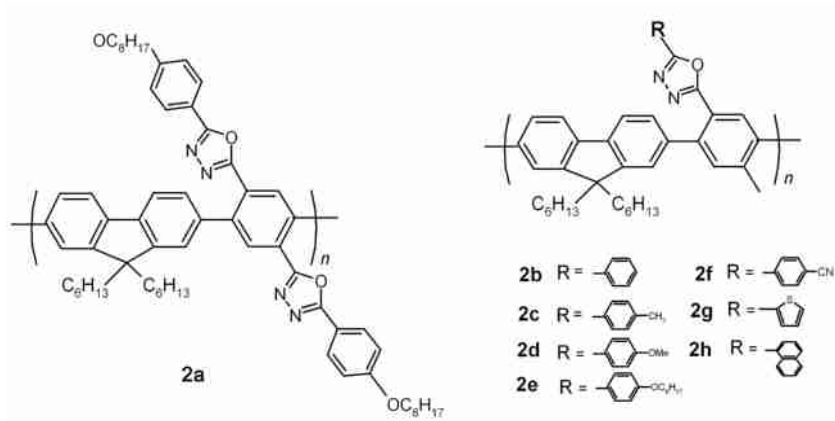


图 3 烷基茆与二𧄂𧄂的系列交替共聚物  
Figure 3 Alternative copolymers of dialkylfluorene and oxadiazole

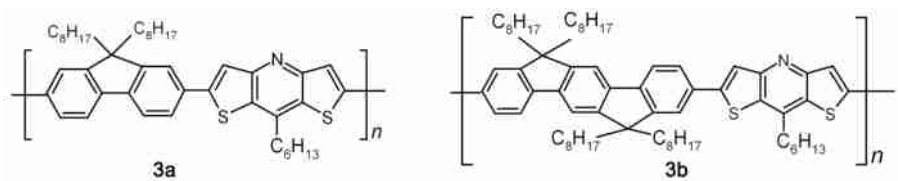


图 4 4-己基二𧄂𧄂 [3, 2-b:2'3'-e] 吡𧄂与茆(3a)和𧄂𧄂茆(3b)的共聚物  
Figure 4 Copolymers of 4-Hexylbithiophene [3, 2-b:2'3'-e] pyridine with fluorine(3a) and indeno[1,2-b:3',2'-e]pyridine(3b)

Sonar 等<sup>[10]</sup> 合成 4-己基二𧄂𧄂[3, 2-b:2'3'-e] 吡𧄂作为新的电子传输基团,以解决非取代的吡𧄂单元容易降低聚合物溶解性能的问题。他们利用新的单体与茆 𧄂𧄂茆共聚,所得交替共聚物 3a 和 3b(见图 4)的 HOMO 能量分别为-5.76eV 和-5.74eV, LUMO 能量分别为-2.79eV 和-2.72eV。Kulkarni 等<sup>[11]</sup> 将非直线型的 2,3-二苯基苯并𧄂𧄂引入聚茆主链中(见图 5),研究发现,2,3-二苯基苯并𧄂𧄂的含量变化时,聚合物的热性能、光电性能发生显著的变化。以 5XD 为发光层的 LED(采用双层器件结构 ITO/PEDOT/PVK/Polymer/LiF/Al,其中 PEDOT/PVK 为空穴传输层,PVK+Polymer 的总厚度约为 60~70nm)的最大 EQE 为 1.03%(亮度 272cd/m<sup>2</sup>,驱动电压 9V)。

Kong 等<sup>[12]</sup> 合成非平面结构的二苯并𧄂𧄂与茆的交替共聚物 PPTF(见图 6),HOMO 和 LUMO 能量分别

为 $-5.1\text{eV}$ 和 $-2.31\text{eV}$ ,富电子的二苯并噻吩有效地改善了空穴的注入。LED(采用双层器件结构ITO/PEDOT/PPTF/PBPQ/Al,其中PBPQ为电子传输层,PPTF为发光层,兼具空穴传输的功能,厚度约为 $60\text{nm}$ )的最大亮度为 $320\text{cd/m}^2$ ,最大外量子效率为 $0.10\%$ 。Hwang等<sup>[13]</sup>通过研究二苯并噻吩含量不同的无规共聚物及交替共聚物发现,当二苯并噻吩含量为 $12\%$ ,LED(采用单层器件结构ITO/PEDOT/Polymer/Ca/Al,发光层的厚度约为 $80\text{nm}$ )的亮度和发光效率最高,分别为 $4200\text{cd/m}^2$ 和 $2.08\text{cd/A}$ 。Hwang<sup>[14]</sup>等在苋的均聚物中引入 $1\%$ 的脞结构(见图7),LED的量子效率可达到均聚物的10倍以上。

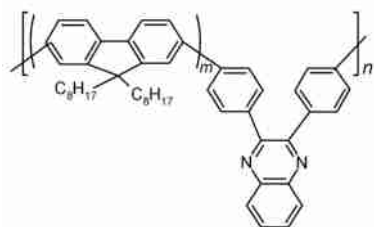
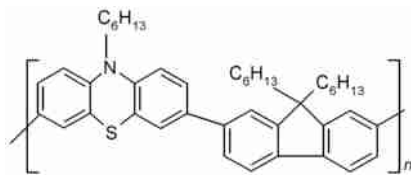
4 ( $m=1,2,3,6,19,49$ )

图5 含有2,3-二苯基苯并吡噻(QXF)的聚苋衍生物

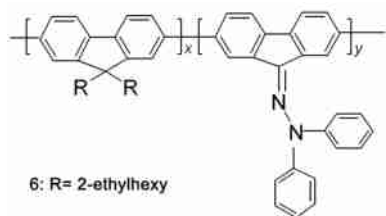
Figure 5 Polyfluorene derivatives containing QXF



5

图6 PPTF的结构

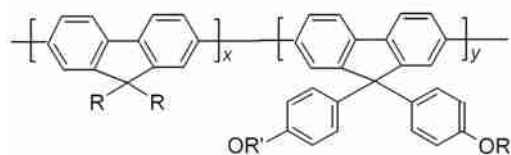
Figure 6 Structure of PPTF



6: R= 2-ethylhexyl

图7 含有脞结构的聚苋衍生物

Figure 7 Polyfluorene derivatives with hydrazone



7: R= 2-ethylhexyl, R'= n-octyl

图8 引入p-辛氧基苯基的聚苋

Figure 8 Polyfluorenes with pendent p-octyloxy benzyl

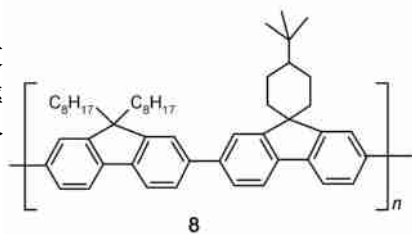
不同的研究者考察了吡啶<sup>[15]</sup>、咪唑<sup>[16]</sup>、3,4-乙二氧基噻吩<sup>[15b]</sup>等应用较广泛的传输基团对载流子平衡的促进作用,结果表明,共价地连接到聚合物分子链中以后,这些基团都能有效地改善空穴/电子的注入和传输,且传输基团的浓度和分布形式对材料性能有相当的影响<sup>[15a,16a]</sup>。

## 1.2 防止主链簇集和激基缔合物的形成

线型刚性的聚苋分子主链容易通过共轭平面的 $\pi-\pi$ 相互作用发生基态分子的簇集和形成激基缔合物,导致发光波长红移和发光效率的降低。一般的解决方法是:在C-9位置引入体积庞大的取代基;合成超支化聚合物主链;选择适当的共聚单体使主链产生“扭曲”等等。

Hwang等<sup>[17]</sup>在苋单元的C-9位置引入(p-辛氧基苯基)(见图8),所得共聚物及均聚物在 $100^\circ\text{C}$ 退火处理后,其发射光谱没有长波发射峰出现,激基缔合物的形成得到有效的抑制。以均聚物作为发光层,LED(采用双层器件结构ITO/PEDOT:PSS/Polymer/Ca/Al,PEDOT:PSS为空穴传输层,发光层的厚度约为 $80\text{nm}$ )的最大亮度为 $375\text{cd/m}^2$ ,最大流明效率为 $0.15\text{lm/W}$ 。Wu等<sup>[18]</sup>在苋单元的C-9位置引入螺环结构(见图9),聚合物经 $150^\circ\text{C}$ 退火处理后没有出现主链簇集或激基缔合物。Lee等和Chou等<sup>[19]</sup>分别通过不同的方法将立方体硅氧烷接到苋单元的侧链末端,聚合物表现出很好的发光稳定性。

Liu等<sup>[20]</sup>以四芳基甲烷和四芳基硅烷为核合成苋的超支化聚合物(见图10),经 $120^\circ\text{C}$ 真空干燥过夜后,聚合物的发射光谱没有出现长波部分。LED(采用单层器件结构ITO/PEDOT/Polymer 4/LiF/Ca/Ag,发光层的厚度约为 $50\text{nm}$ )的最大EQE为 $0.6\%$ (驱动电压 $7.5\text{V}$ ,亮度 $70\text{cd/m}^2$ )。Lin等<sup>[21]</sup>以立方体硅氧烷为



8

图9 引入环烷基侧链的聚苋

Figure 9 Polyfluorenes incorporating pendent spiro-cycloalkyl groups

Li等<sup>[22]</sup>以四芳基甲烷和四芳基硅烷为核合成苋的超支化聚合物(见图10),经 $120^\circ\text{C}$ 真空干燥过夜后,聚合物的发射光谱没有出现长波部分。LED(采用单层器件结构ITO/PEDOT/Polymer 4/LiF/Ca/Ag,发光层的厚度约为 $50\text{nm}$ )的最大EQE为 $0.6\%$ (驱动电压 $7.5\text{V}$ ,亮度 $70\text{cd/m}^2$ )。Lin等<sup>[21]</sup>以立方体硅氧烷为

核合成星状聚合物(见图 11),其发射光谱在聚合物经 150℃退火处理后保持稳定。Cao 等<sup>[23]</sup>以 Truxne 为核合成 Z 型及超支化的聚合物,有效地提高了聚芴发射光谱的热稳定性。

Vamvouris 等<sup>[21]</sup>在聚芴主链中引入 3,4-噻吩基,干扰分子链刚性的全线型结构。研究发现,全芴单元的链段和含噻吩单元的链段构成主体-客体关系的“共混”体系,在形成激发态时发生能量传递。各种噻吩含量的共聚物在常温时没有出现长波发射,但是经退火处理及提高电流密度时出现长波发射,表明芴酮结构缺陷的形成。

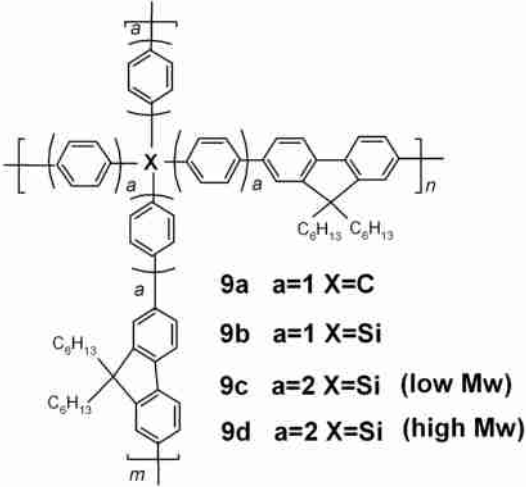


图 10 以硅和碳为核的超支化聚芴  
Figure 10 Hyperbranched polyfluorenes  
with C<sub>6</sub>Si as cores

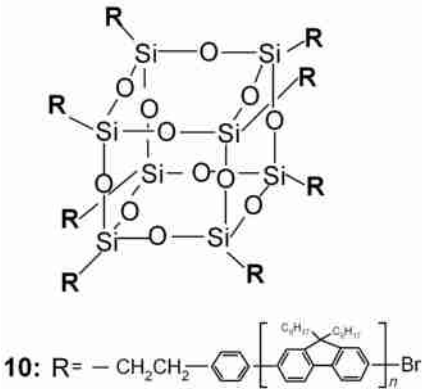


图 11 以硅氧烷立方体为核的超支化聚芴  
Figure 11 Hyperbranched polyfluorenes  
with Silsesquioxane core

Park 等<sup>[24]</sup>从不同的位置将螺芴结构连接到分子链中,Wu 等<sup>[25]</sup>从 AB 型的单体出发通过 Suzuki 方法合成全螺芴结构的分子链,都能有效地抑制分子簇集和激基缔合物的形成。Cho 等<sup>[26]</sup>以硅氧链为桥基合成网状的聚合物,Li 等<sup>[27]</sup>通过分子链末端的硼酸基的缩合形成网状结构,网状结构限制了分子链的运动从而提高了聚合物的发光稳定性。

2 发光颜色的调节

聚合物的发光颜色(发光波长)是由禁带宽度( $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的能量)决定的。因此,改变发色团的类型,或者通过引入取代基或共聚单体改变聚合物的导带(LUMO)和价带(HOMO)的能量,就可以实现发光颜色的调节。

2.1 蓝光发射波长的精确调节

聚 9,9-二烷基芴的发射波长(420nm)处于深蓝区域,人眼对此波长的蓝光不是非常敏感。出于全色显示(RGB)的需要,应该将蓝光的波长适当增长。

Su 等<sup>[28]</sup>将 DPVF 结构连接到芴单元的 C-9 位置上(见图 12),通过 Förster 能量传递,将聚合物的发射波长增长了 25nm 左右。Jacob 等<sup>[29]</sup>合成联芴结构的聚合物(见图 13),有效延长了主链的共轭长度,而且聚合物的化学结构的稳定性更好。聚合物的发射波长约为 450nm,电致发光的 CIE 坐标  $x=0.18$ ,  $y=0.17$ ,色纯度高,能满足全色显示的需要。

2.2 红光及红外光的实现

红光(700nm)与绿光(510nm)、蓝光(470nm)的频率区别较大,对应于聚合物能隙较小的跃迁,需要对聚合物结构进行特别的设计,通常采用带隙较窄的单体进行共聚。

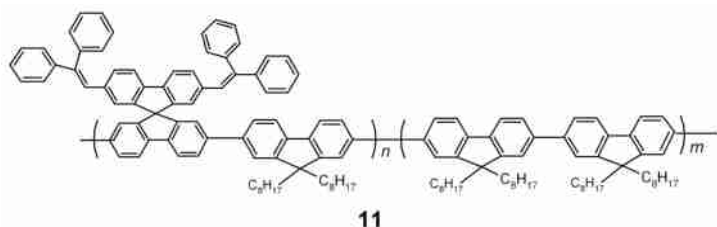
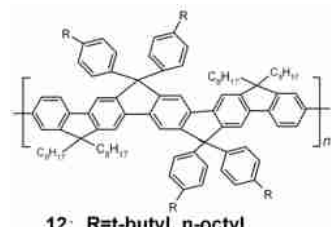


图 12 具有 DPVF 结构的聚芳

Figure 12 Spiro-DPVF-containing Polyfluorenes



12: R=n-butyl, n-octyl

图 13 共轭延长的聚芳

Figure 13 Polyfluorene with extended conjugation

Peng 等<sup>[30]</sup> 合成含有 DCM 类荧光染料生色基团腈基吡喃(PM)的苋基交替共聚物(见图 14), 在实现红光发射的同时增强聚合物的电子亲和力, 所构建的 LED (采用双层器件结构 ITO /PEDOT: PSS /Polymer /Ba /Al, 其中 PEDOT: PSS 为空穴传输层, 发光层的厚度约为 80nm )的 EQE 为 0.21%~0.38%。Li 等<sup>[31]</sup> 合成以卟啉环为核、齐聚体苋为臂的星形化合物(见图 15)。研究发现当齐聚体苋单元数大于 3 时, 蓝光发射基本消失, 能量传递占主导地位从而得到红光。作为臂的齐聚体苋的存在能够有效抑止卟啉环的聚集提高发光稳定性。

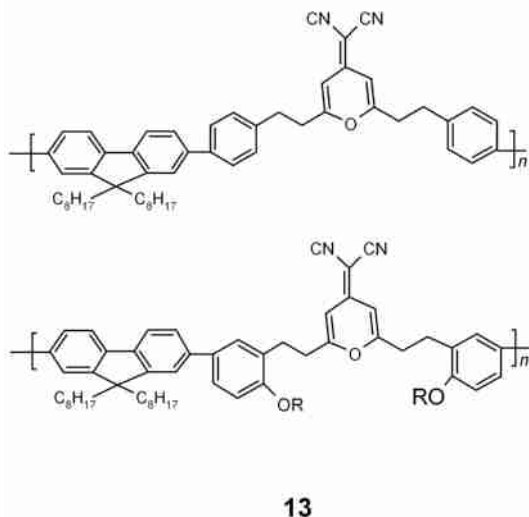


图 14 含有 PM 基团的电致红光聚合物

Figure 14 Red-Emitting Polyfluorene Derivatives

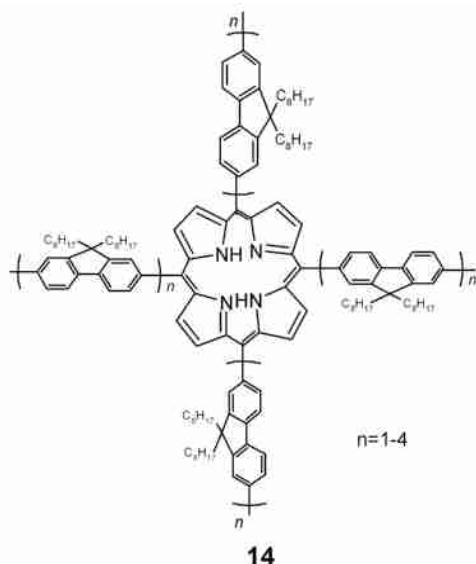


图 15 以齐聚体苋为臂的卟啉聚合物

Figure 15 Porphyrins with Four Monodisperse Containing with PM Moieties Oligofluorene

Cho 等<sup>[32]</sup> 用 CN-PPV 结构的单体与苋共聚, Hou 等<sup>[33]</sup> 用 4, 7-双(4-己基噻吩-2-)-2, 1, 3-苯并噻二唑与苋共聚, Chen 等<sup>[34]</sup> 通过苋与噻吩乙烯的交替共聚物中噻吩的连接位置, Yang 等<sup>[35]</sup> 通过萘并硒二唑与苋共聚, 都成功地实现了聚合物的发射红光。

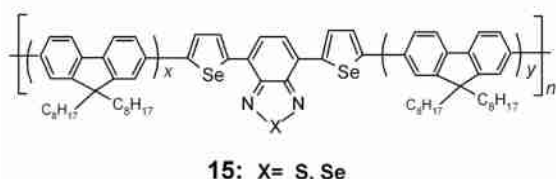


图 16 窄能隙、发深红光的聚合物

Figure 16 Low-Band-Gap Conjugated Deep-Red Electroluminescent Polymers

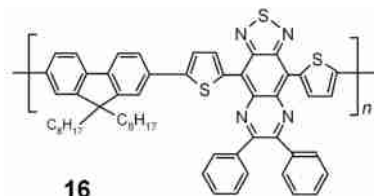


图 17 含有 D-A-D 结构的窄能隙聚合物

Figure 17 Low band gap donor-acceptor-donor polymers for infra-red electroluminescence

硒的单体与芴共聚(见图 16), 聚合物的发射波长范围为 670nm ~ 790nm, 已经延伸到近红外区域。Chen 等<sup>[37]</sup> 从减小交替的单键/双键的键长差异, 降低 Peierls 效应的思想出发, 引入给体-受体-给体(D-A-D)的链段结构(见图 17), 聚合物的发光波长在 1000nm 左右, 是目前文献报道的聚合物电致发光的最长波长。

2.3 通过单一聚合物产生白光

白光在照明、液晶显示背景光源等领域有广泛的应用, 一般是通过红、绿、蓝三种单色光叠加得到的。这就需要使用多组分的复合发光层, 不可避免地产生相分离、效率降低等问题。

Gong 等<sup>[38]</sup> 使用复合的发光层 Ir(HFP)<sub>3</sub>; PFO-F(1%); PFO(见图 18), Ir(HFP)<sub>3</sub> 作为三线态的红光光源, PFO-F(1%)和 PFO 分别作为单线态的绿光和蓝光光源, 从而实现白光的发射。所得白光的 CIE 坐标、CT、CRI 等指标非常接近纯粹白光。LED(采用双层器件结构 ITO/PEDOT; PSS/emitting layer/Ba/Al, 其中 PEDOT; PSS 为空穴传输层, 发光层厚度约为 80nm)的流明效率约为 1lm/W。

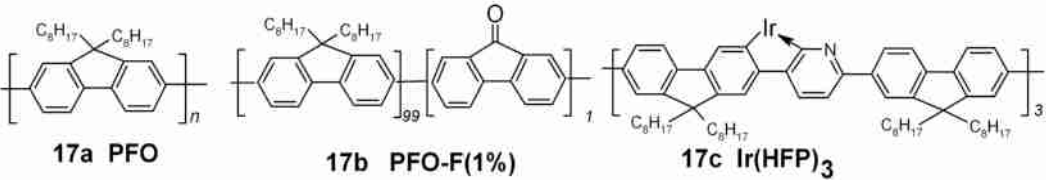


图 18 PFO、PFO-F(1%)和 Ir(HFP)<sub>3</sub> 的结构  
Figure 18 Structure of PFO, PFO-F(1%) and Ir(HFP)<sub>3</sub>

部分聚合物在受到 LED 内部的较高电场作用时, 电子和空穴分别在给体和受体分子中复合, 形成电致复合物, 产生新的长波发光。Cho 等<sup>[39]</sup> 合成含吡唑衍生物 BCEC 的聚合物(见图 19), 研究发现, 当 BCEC 的单体使用量为 10%时, 得到的聚合物在 LED 器件中, 出现 680nm 左右的明显的电致复合物的发射峰。发射光谱几乎覆盖整个可见光范围, 发射半峰宽为 120nm, CIE 坐标为(0.31, 0.50), 随着 LED 电流密度的变化, 发射光谱的改变很小。这类聚合物经结构优化后很有可能用于白光光源。

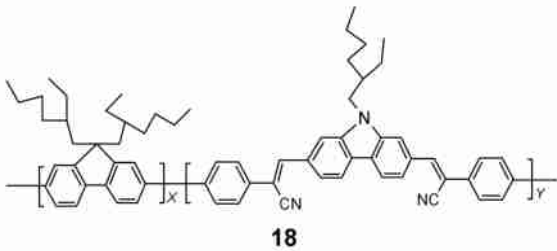


图 19 具有 BCEC 结构的聚合物有望实现白光发射  
Figure 19 BCEC-containing conjugated copolymers show possibility of white emission

3 聚合物加工性能的改善

3.1 水溶性聚合物的开发

利用水溶性聚合物, 在器件加工过程中可以使用环境友好的溶剂; 可以发展分子水平的自组装技术制备超薄膜。阴离子型水溶性聚合物已经得到广泛研究, 近来的研究主要集中在季铵盐阳离子聚合物。

Huang 等<sup>[40]</sup> 制备了侧链为烷基胺的芴的交替共聚物, 而后经过季铵化处理得到聚电解质(见图 20)。研究发现这些聚合物可以用作电子注入层以提高使用高功函的阴极时的设备性能。值得注意的是聚合物的季铵化程度很难达到 100%, 聚合物中存在一定量的水很难除尽。Liu 等<sup>[41]</sup> 通过控制反应条件来控制聚合物的季铵化程度, 他们发现季铵化程度提高, 聚合物在极性溶剂中的溶解性提高, 聚合物的光谱蓝移。但是, 他们的合成路线的可重复性很差。另外, 他们发现在有微量的有机弱酸存在的条件下, 未经季铵化处理的聚合物前体在水中有很好的溶解性。

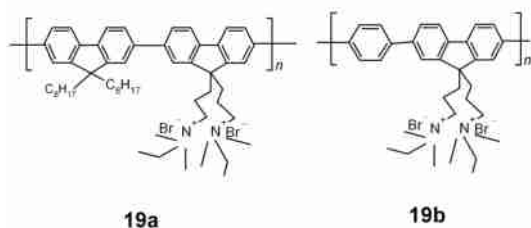


图 20 通过季铵化实现聚芴的水溶性

Figure 20 Water-soluble Polyelectrolytes obtained by quaternization

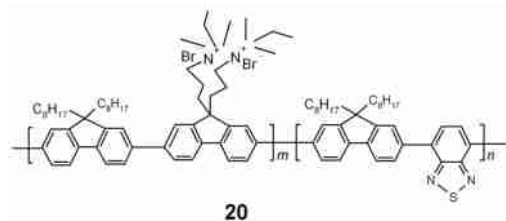


图 21 高效的水溶性聚芴

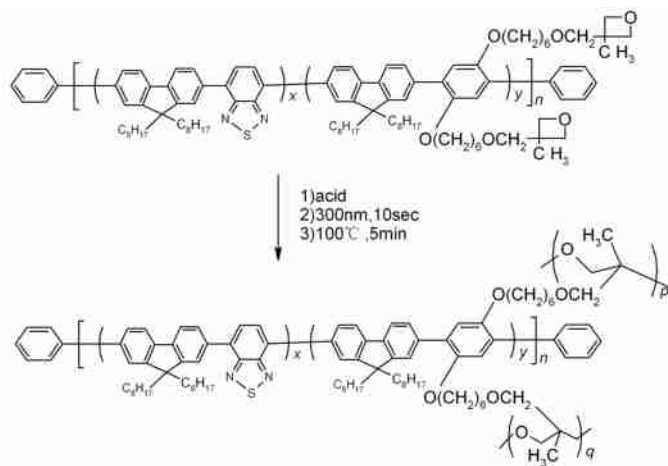
Figure 21 High-efficiency water-soluble polyfluorene derivatives

Huang 等<sup>[42]</sup>合成含苯并噻二唑和烷基胺取代的芴的无规共聚物(图 21), 季铵化处理后得到阳离子聚合物。LED(采用双层器件结构 ITO/PVK/copolymer/Al, 其中 PVK 为空穴传输层, 发光层厚度约为 70nm)的最大 EQE 分别超过 1%(无规共聚物作为发光层)和 3%(阳离子聚合物作为发光层), 这是目前报道的在没有使用电子传输材料、以高功函金属为阴极的情况下得到的最高发光效率。

### 3.2 直接面向器件制造的聚合物

将聚芴类材料用于显示技术时, 需要将聚合物首先沉积在基质上随后进行模式化处理以得到全彩显示和特定的图案。目前广泛使用的技术有三种: 区域选择性的电聚合方法; 光化学模式化方法; 非反应性技术。其中非反应技术简单方便, 成本低, 且不会因为辐射等原因破坏聚合物的结构, 已经发展起来的技术有栅格打印、喷墨打印和软平板印刷等。

Charas 等<sup>[43]</sup>在聚合物的侧链引入环氧丁烷结构(见式 1), 聚合物薄膜在辐射、酸催化的条件下发生交联形成网状结构, 溶解性能降低。此类聚合物可用于制备微米级别的结构, 如显示器的像素点等。Han 等<sup>[44]</sup>将聚合物的侧链端基的羟基以四氢吡喃保护起来(见式 2), 聚合物涂覆到基质上以后, 在酸的催化下使聚合物发生固相反应脱去保护基, 极性的变化以及氢键的作用使聚合物的溶解性降低, 未发生反应的部分以溶剂洗净。利用这一方法, 他们成功实现了发光表面的图案化。



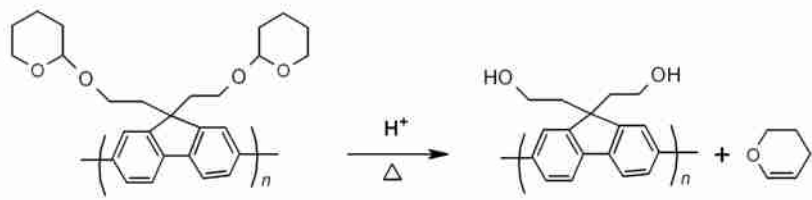
Scheme 1 通过环氧丁基的聚合得到不溶的网状结构

Scheme 1 Formation of an insoluble network (r-BTBOX) upon polymerisation of the oxetane

## 4 总结与展望

由于现代社会信息量的爆炸式增长, 人们需要各种形式各种规格的显示屏应用于移动电话、汽车、便携式电脑、传真设备等场合。聚合物电致发光技术可以应用在一切需要显示技术的领域, 最广阔的前景在于高密度显示屏或者电视。

聚芴类发光材料综合性能优异, 在电致发光领域具有巨大的潜力, 目前已经有商品化的材料出现。迫切需要解决的问题是, 高效稳定的蓝光材料; 能够实现载流子平衡的多功能聚合物; LED 器件结构的突



式 2 在酸的催化作用下聚合物脱除保护基

Scheme 2 Acid-catalyzed deprotection of polymer

破性发展;电致发光的基本物理和化学问题仍然没有彻底研究清楚;仍然缺少高效、简单、不需要贵金属催化剂的合成路线。尽管如此,随着物理、化学、材料、器件交叉研究的深入,各种技术的不断突破,必将大大加快聚茚类发光材料的可实用化和产业化进程。

参考文献:

[ 1 ] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Nature, 1990, 347: 539.  
[ 2 ] (a) Holmes A B, Bradley D D C, Brown A R, et al. Synth Met, 1993, 57: 4031; (b) Burns A B, Jackson R W. J Am Chem Soc, 1993, 115: 10117; (c) Scott J C, Kaufman J H, Broch P J, et al. J Appl Phys, 1996, 79: 2745.  
[ 3 ] Nanietz S, Bradley D D C, Grell M, et al. Appl Phys Lett, 1998, 73: 2453.  
[ 4 ] Li Y N, Ding J F, Day M, et al. Chem Mater, 2004, 16: 2165  
[ 5 ] Abhishek P, Kulkarni, Kong X X, et al. Phys Chem B, 2004, 108: 8689.  
[ 6 ] Surin M, Hennebicq E, Ego C, et al. Chem Mater, 2004, 16: 994  
[ 7 ] Wilson J S, Dhoot A S, Seeley A J, et al. Nature, 2001, 413: 828  
[ 8 ] Shu C F, Dodda R, Wu F I. Macromolecules, 2003, 36: 6698  
[ 9 ] Sung H H, Lin H C. Macromolecules, 2004, 37: 7945  
[ 10 ] Sonar P, Zhang J Y, Grimsdale A C, et al. Macromolecules, 2004, 37: 709.  
[ 11 ] Abhishek P, Kulkarni, Zhu Y, et al. Macromolecules, 2005, 38: 1553  
[ 12 ] Kong X X, Abhishek P, Kulkarni, Samson A, Jenekhe. Macromolecules, 2003, 36: 8992.  
[ 13 ] Hwang D H, Kim S K, Park M J, et al. Chem Mater, 2004, 16: 1298.  
[ 14 ] Hwang D H, Park M J, Lee J H, et al. Synth Met, 2004, 146: 145.  
[ 15 ] (a) Yang W, Huang J, Liu C Z, et al. Polymer, 2004, 45: 865; (b) Henri P, Aubert, Knipper M, et al. Macromolecules, 2004, 37: 4087  
[ 16 ] (a) Li Y N, Ding J F, Day M, et al. Chem Mater, 2004, 16: 2165; (b) Lu J P, Tao Y, D'iorio M, et al. Macromolecules, 2004, 37: 2442  
[ 17 ] Hwang D H, Park M J, Lee J H. Materials Science & Engineering C, 2004, 24: 201  
[ 18 ] Wu F I, Dodda R, Jakka K, et al. Polymer, 2004, 45: 4257.  
[ 19 ] (a) Lee J H, Cho H J, Jung B J, et al. Macromolecules, 2004, 37: 8523; (b) Chou C H, Hsu S L, Dinakaran K, et al. Macromolecules, 2005, 38: 745.  
[ 20 ] Liu X M, He C B, Hao X T, et al. Macromolecules, 2004, 37: 5965  
[ 21 ] Lin W J, Chen W C, Wu W C, et al. Macromolecules, 2004, 37: 2335.  
[ 22 ] Cao X Y, Zhou X H, Zi H, Pei J. Macromolecules, 2004, 37: 8874  
[ 23 ] Vamvounis G, Schulz G L, Holdcroft S. Macromolecules, 2004, 37: 8897.  
[ 24 ] Park J H, Ko H C, Kim J H, Lee H S. Synth Met, 2004, 144: 193.  
[ 25 ] Wu Y G, Li J, Fu Y Q, Bo Z H. Organ Lett, 2004, 6: 3485  
[ 26 ] Lee J H, Cho H J, Jung B J, et al. Macromolecules, 2004, 37: 8523  
[ 27 ] Li Y N, Ding J F, Day M, et al. Chem Mater, 2003, 15: 4936.  
[ 28 ] Su H J, Wu F I, Shu C F. Macromolecules, 2004, 37: 7197  
[ 29 ] Jacob J, Sax S, Piok T, et al. J Am Chem Soc, 2004, 126: 6987.  
[ 30 ] Peng Q, Lu Z Y, Huang Y, et al. Macromolecules, 2004, 37: 260  
[ 31 ] Li B S, Li J, Fu Y Q, et al. J Am Chem Soc, 2004, 126: 3430.  
[ 32 ] Cho N S, Hwang D H, Jung B J, et al. Macromolecules, 2004, 37: 5265  
[ 33 ] Hou Q, Zhou Q M, Zhang Y, et al. Macromolecules, 2004, 37: 6299.  
[ 34 ] Chen B Z, Wu Y Z, Wang M Z, et al. European Polymer Journal, 2004, 40: 1183.

- [35] Yang J, Jiang C Y, Zhang Y, et al. *Macromolecules*, 2004, 37: 1211.
- [36] Yang R Q, Tian R Y, Yan J G, et al. *Macromolecules*, 2004, Published on Web.
- [37] Chen M X., Perzon E, Robisson N, et al. *Synth Met*, 2004, 146: 233
- [38] Gong X, Moses D, Heeger A J. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 8601.
- [39] Cho N S, Hwang D H, Jung B J, et al. *Synth Met*, 2004, 143: 277
- [40] Huang F, Wu H B, Wang D L, et al. *Chem Mater*, 2004, 16: 708.
- [41] Liu B, Yu W L, Lai Y H, et al. *Macromolecules*, 2002, 35: 4975.
- [42] Huang F, Hou L T, Wu H B, et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 9845
- [43] Charas A, Morgado J, Alcacer L, et al. *Synth Met*, 2004, 147: 275.
- [44] Han X, Chen X W, Vamvouris G, et al. *Macromolecules*, 2005, 38: 1114

## Progress on the Optimization of Electroluminescent Properties for Polyfluorene Derivatives by Modification on its Molecular Structure

LIU Qi-lin<sup>1, 2</sup>, CAO De-rong<sup>1 \*</sup>

(1. *Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;*

2. *Graduate school of CAS, Beijing 100039, China*)

**Abstract:** Polyfluorene and its derivatives is one of the most promising electroluminescent polymers. This paper describes the recent progress on the property optimization of these polymers, such as the improvement of electroluminescence efficiency and stability, tuning of color and enhancement of processability.

**Key words:** Electroluminescence; Polyfluorenes; Efficiency; Color; Processability