

聚合物磷光材料的研究进展

黄红亮^{1,2}, 郑成武², 曹建华^{1,2}, 张兴^{1,2}, 华瑞茂^{1,2,3*}

(1. 诚志永华显示材料有限公司北京研发中心, 北京 100084;

2. 河北省平板显示材料工程技术研究中心, 石家庄 050091; 3. 清华大学化学系, 北京 100084)

摘要:金属配合物磷光材料因为其能同时利用单线态激子和三线态激子, 引起了人们广泛关注。聚合物磷光材料(polymer phosphorescent materials, PPMs)同时具备小分子金属配合物的良好发光特性和高分子的优异物理性能, 如容易挠曲、可溶液加工和良好的成膜性。本文综述了近年来聚合物磷光材料的研究进展, 总结了聚合物磷光材料的合成方法及其在有机电致发光器件(OLED)方面的应用。最后从电磷光发光聚合物的分子结构设计出发, 在电磷光发光聚合物领域已取得进展的基础上, 分析了电磷光发光聚合物在电致发光领域应用中存在的一些问题, 并展望了电磷光聚合物今后的发展方向。

关键词:金属配合物; 有机电致发光器件(OLED); 聚合物磷光材料

引言

有机电致发光器件(OLED)是有机光电子领域的研究热点。要使 OLED 器件达到高的效率, 使用磷光发光材料至关重要^[1]。根据自旋量子统计理论, 在 OLED 器件中产生的激子有 25% 是单线态, 75% 是三线态。荧光 OLED 材料仅能利用 25% 的单线态激子发光, 其余 75% 的三线态激子则以非辐射跃迁的方式浪费掉; 而磷光 OLED(PHOLED)材料可以同时利用单线态激子和三线态激子发光, 内量子效率理论上可以达到 100%^[2]。

通常磷光材料都是有机过渡金属配合物, 包括小分子金属有机配合物和高分子金属配合物。金属配合物的磷光寿命相对较长, 容易引起浓度猝灭和三重态-三重态湮灭。所以, 通常将含有重金属的磷光发射体掺杂到合适的主体材料中, 得到高性能的电致磷光器件。然而, 小分子金属有机配合物存在易结晶、相分离等问题, 影响了器件的效率和寿命^[3]。将有机小分子金属有机配合物通过化学键直接连接到聚合物的主链或侧链上, 使其既具有聚合物良好的溶解性能、成膜性能、热稳定性和载流子传输性能、容易挠曲、加工成型, 同时可通过“高分子链内能量转移”来实现高效电磷光。这种明显优势互补的特点以及在有机电致发光器件的应用前景, 已经吸引了许多研究者的广泛兴趣。近几年来, 将铱(Ir)、铂(Pt)、铕(Eu)、钌(Ru)以及锇(Os)等金属配合物连接到聚合物主链或侧链上, 制得了各种发光颜色包含红、绿、蓝以及白光的电磷光聚合物材料和器件。本文综述了近年来聚合物磷光材料的研究进展, 总结了聚合物磷光材料的合成方法和主链型、侧链型以及超支化结构的电磷光发光聚合物在有机电致发光器件(OLED)方面的应用。

1 聚合物磷光材料的合成方法

按照配位反应和聚合反应进行的先后顺序分类, 通常有两种方法可以合成聚合物磷光材料, 一

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.07.004

收稿: 2014-11-11; 修回: 2015-03-03;

基金项目: 国家自然科学基金(No. 21032004)、高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20110002110051)和国家电子和信息产业发展基金资助项目;

作者简介: 黄红亮(1984—), 男, 硕士, 现任职于石家庄诚志永华显示材料有限公司, 主要从事液晶材料与有机电致发光材料研究;

* 通讯联系人, E-mail: iamhhl@126.com.

种是先配位后聚合,另一种是先聚合再配位。依据各单体的不同特性,可以选择不同的方法^[4]。

1.1 先配位后聚合方法

先配位后聚合,即先合成含可聚合基团的配合物单体再通过自由基聚合、开环易位聚合、Suzuki 或 Yamamoto 等缩聚的方法合成高分子。含烯键的小分子配合物单体可以很方便地通过自由基聚合或活性聚合生成聚合物(见图 1A 式)^[5]。一般需要同时和乙烯基吡啶等单体一起共聚,来调节金属配合物的含量,改善聚合物的物理化学性质。

Tokito 等合成了一系列含铱配合物的苯乙烯衍生物,通过与乙烯基吡啶自由基聚合得到高分子铱配合物红光材料(**P1a**)、绿光材料(**P1b**)、蓝光材料(**P1c**)^[6]。含环状烯烃的小分子配合物单体,可以通过开环移位聚合(Ring-opening Metathesis polymerization, ROMP)生成聚合物^[7](见图 1B 式)。开环移位聚合是环烯烃的开环复分解聚合,随着双键的打开和形成链逐渐增长,相当于双键发生移位。在环烯烃 ROMP 的研究中,降冰片烯及其衍生物则是一类研究得最多的单体,它们来源丰富,反应活性高。Weck 等再小分子铱配合物上引入降冰片烯作为聚合单元,使用 ROMP 方法合成了高分子铱配合物 **P2**。

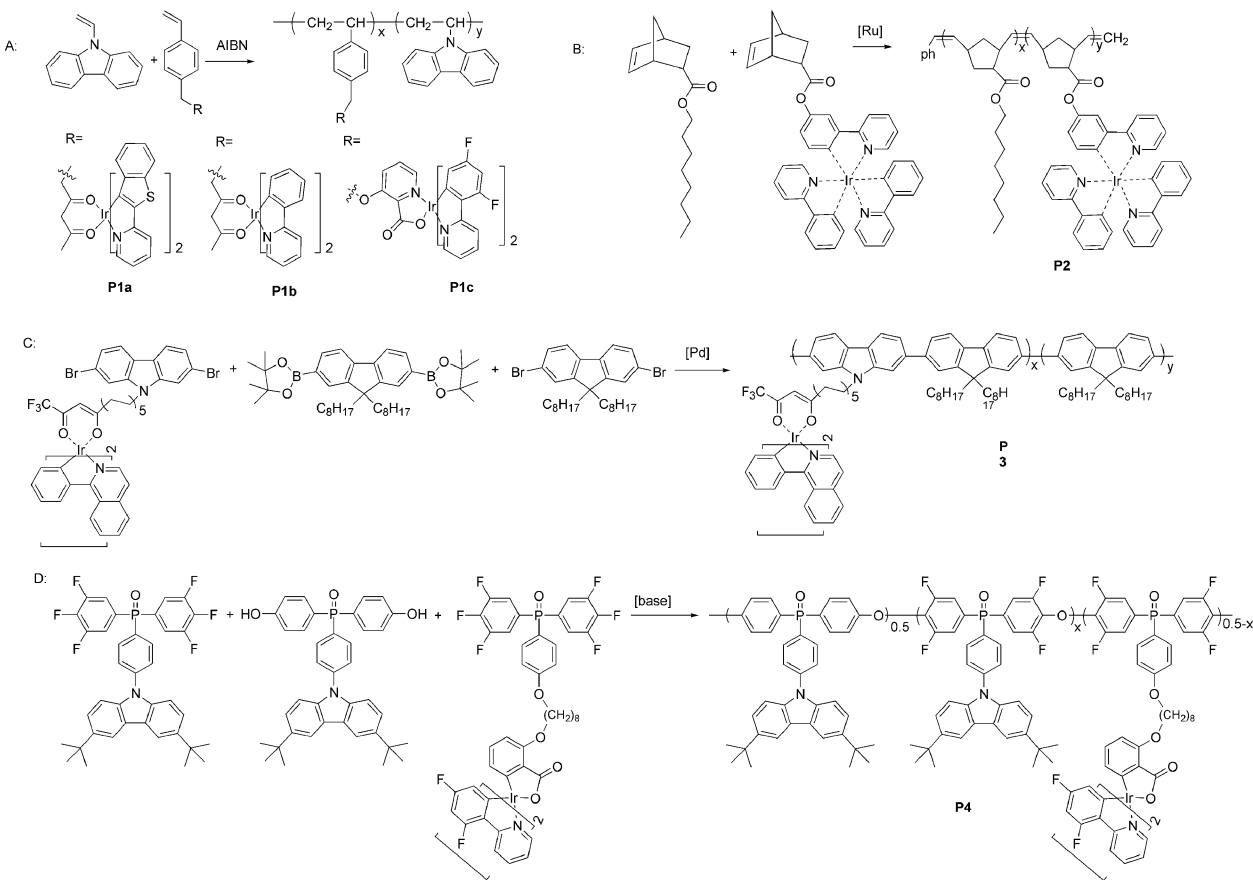


图 1 先配位后聚合方法合成聚合物磷光材料的方法

Figure 1 The synthesis method of PPMs: first coordination then polymerization

过渡金属催化的 Suzuki 偶联反应、Yamamoto 偶联反应等是合成共轭聚合物的高效方法。这一类方法除了可以合成侧链含配合物的高分子,还能合成主链型高分子配合物^[8],Cao 等利用 Suzuki 聚合合成了主链为芴和吡啶共聚的聚合物磷光材料 **P3**,改变其中含金属配合物的单体,可以调节分子发光颜色。

另一类半共轭的聚芳醚酮类聚合物可以由双氟单体和双酚 A 类单体通过缩聚反应合成。聚芳醚酮类化合物具有良好的热力学稳定性,同时半共轭的结构使其具有高的三线态能级,适合作为蓝色磷光主

体材料^[9]。

通过这种方法得到的高分子材料,其中金属配合物的实际含量通常低于聚合反应的投料比,这是由于各种单体聚合活性不同或者配合物的空间位阻造成的。

1.2 先聚合后配位方法

先聚合后配位方法即先得到含有配体单元的聚合物,再与金属二氯桥配合物中间体配位;或是聚合物上含有卤素、胺基等基团与小分子配合物进行反应接枝到聚合物链上(见图 2)。Lee 合成了侧链含苯基吡啶基团的聚合物 **P5**,然后与 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 和苯基吡啶反应得到聚合物磷光材料 **P6**^[10]。Wang 等合成了侧链含卤素的高分子 **P7**,然后通过反应将 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 接枝到聚合物上形成聚合物磷光材料 **P8**^[11]。

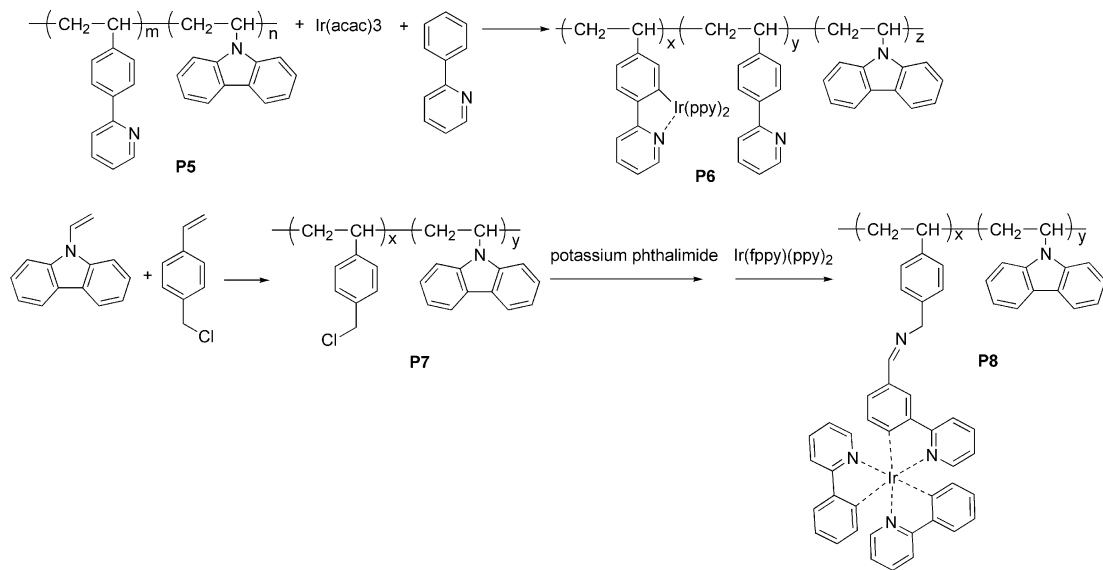


图 2 先聚合后配位方法合成聚合物磷光材料的方法

Figure 2 The synthesis method of PPMs: first polymerization then coordination

这类方法通常适用于那些对聚合条件敏感的配合物,但是它难以保证所有的位点都反应成功,导致聚合物中有残留的未配位/未反应基团。

2 聚合物磷光材料的性能

聚合物磷光材料按照主链的结构,可分为非共轭主链型、半共轭主链型和共轭主链型。非共轭主链型高分子的主链结构主要是聚乙烯和聚冰片烯结构,金属配合物位于侧链上。共轭主链型高分子根据金属配合物的连接位置,可分为主链含金属配合物的高分子和侧链含金属配合物的高分子以及超支化型。半共轭主链型高分子是在共轭主链型高分子的主链上加入了非共轭基团打断共轭,可以增加高分子主链的三线态能级,使其更适合作为蓝色磷光主体。

2.1 非共轭主链型聚合物磷光材料

2002 年, Lee^[10] 最先通过先聚合后配位的方法,合成了聚乙烯为主链,侧链含铱配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的高分子磷光材料 **P6**。基于 **P6** 的电致发光器件发光亮度达到 12900cd/m^2 , 最大外量子效率为 4.4%。其电致发光光谱波峰为 512nm, 而没有咔唑的蓝光发射, 表明发生了分子内的能量转移。而且其外量子效率在很宽的电流密度范围内保持稳定, 说明将金属配合物引入高分子链是一种获得稳定、高效的磷光材料的方法。2003 年, Tokito 等^[6] 通过双酮基团将不同磷光铱配合物接枝到非共轭的聚(*N*-乙烯基咔唑)的侧链上, 得到了发射峰分别位于 620nm、523nm 和 475nm 的红、绿、蓝不同颜色的电磷光聚合物(**P1a**, **P1b**, **P1c**), 其优化后的器件最大外量子效率分别为 5.5%、9.0% 和 3.5%。以 **P1a** 和 **P1c** 的共混物为发

光层制作单层白光器件,所得器件的最大外量子效率为 4.5%。随后,他们对器件结构进一步优化,在发光层和阴极中间插入一层空穴阻挡层,得到的红、绿、蓝发光器件的效率分别为 6.6%、11.0% 和 6.9%^[5]。为了解决器件中电荷的平衡问题,2005 年,Suzuki 等报道了一种侧链同时引入电子传输、空穴传输基团和基于苯基吡啶的铱配合物电磷光聚合物(P9)^[12],最大外量子效率达到 11.8%,最大功率效率达到 38.6lm/W。You 等合成了侧链含经典蓝光配合物 FIrpic 的聚乙烯基吡唑衍生物(P10)^[13],并对比所得到的电磷光共聚物的成膜性能与共混体系成膜,发现用小分子共混体系形成的薄膜有不规则的亮点,可能是由于相分离所引起的,而采用聚合物金属配合物制备的薄膜则可以有效地避免这种相分离的问题。采用 P10 为发光层的电致发光器件仅有 FIrpic 的发射峰,最大器件效率达到 2.23cd/A。

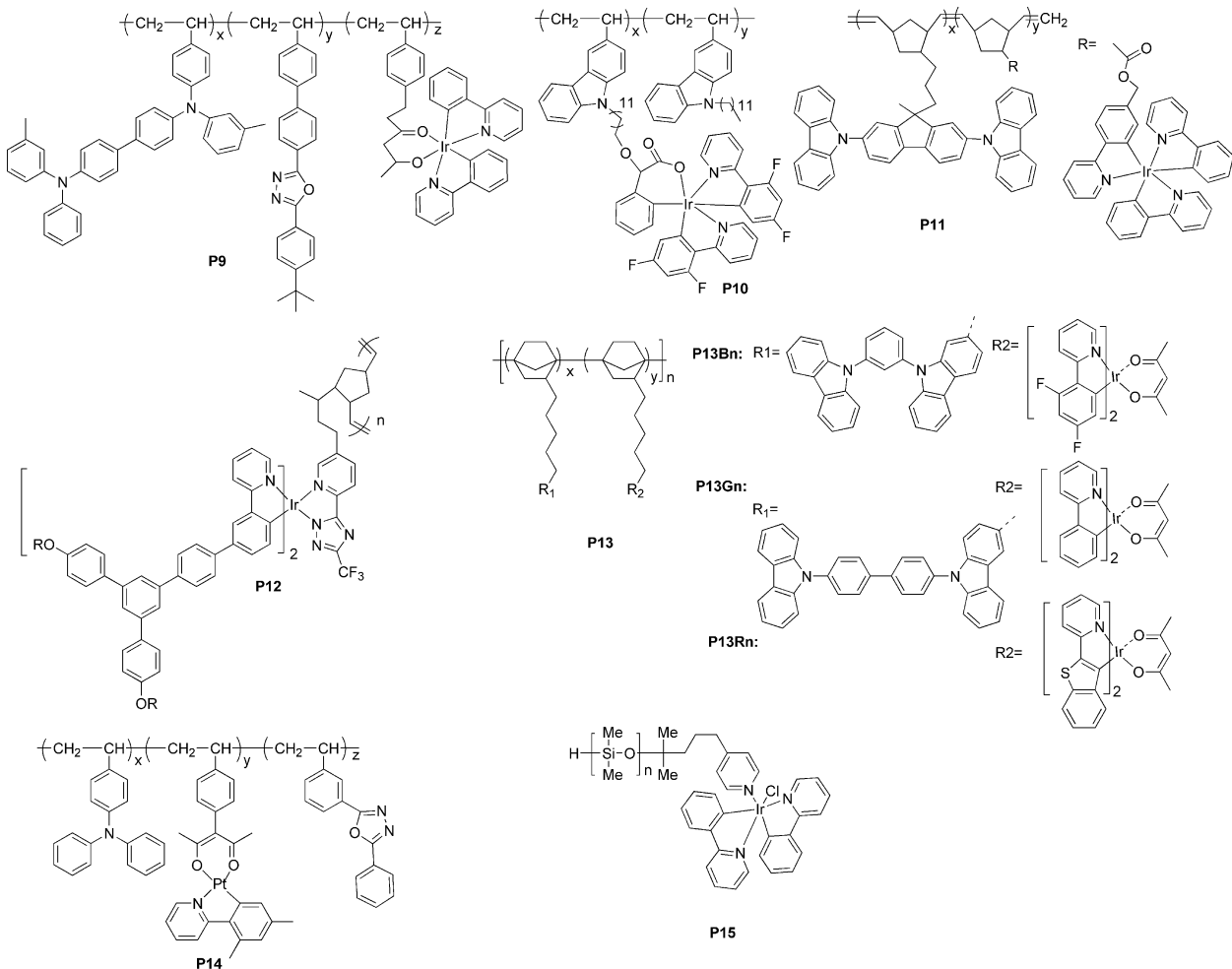


图 3 非共轭主链型聚合物磷光材料

Figure 3 Non-conjugated backbone polymer phosphorescent materials

通过开环移位聚合可以得到一系列聚冰片烯类的聚合物。Weck 等^[14,15]在小分子铱配合物上引入降冰片烯聚合单元,合成了绿色磷光高分子 P2。用类似方法,引入侧链含空穴传输单元的冰片烯单体共聚合成了 P11,其电致发光器件的发射波长与小分子铱配合物基本一致,但是得到的橙色器件的外量子效率只有 1.9%^[7]。Levell 等^[16]用降冰片烯开环易位的方法合成了侧链含有树枝状结构的高分子铱配合物 P12,树枝状结构引入后制得器件的性能有明显的提升,溶解性也得到改善,树枝状结构能很好防止器件的层层交联,在 4,4'-双(吡唑-9-基)-联苯(CBP)中掺杂量 20%时的器件最大外量子效率达到 5.1%,在起始电压为 15.8V 时,亮度达到 100cd/m²,发光效率为 16.4cd/A。Park^[17]等认为在侧链引入恰当的

小分子主体材料对器件性能至关重要,将常用的蓝光主体材料 mCP($E_T = 2.90\text{eV}$)和红光主体材料 BCP($E_T = 2.56\text{eV}$)和相应的金属配合物共同引入侧链得到一系列共聚物 **P13**。蓝光聚合 **P13** Bn、绿光聚合物 **P13** Gn 和红光聚合物 **P13** Rn 对应的器件最大外量子效率分别达到 8.8%、10.1%和 5.1%。而对比只含 mCP 的均聚物主体材料与蓝光配合物共混制得的器件效率为 4.3%,显示出单一的聚合物磷光材料相对于物理共混体系有明显的优势。

除了在侧链引入含铱的配合物之外,Furuta 等^[18]将铂配合物以及空穴传输单元和电子传输单元连接到聚乙烯侧链上,获得了可湿法制备的白光发射的电磷光聚合物(**P14**),基于这类共聚物制备的器件得到的最大外量子效率达到 4.6%,色坐标为(0.33,0.50)。

有机-无机杂化材料兼具有机材料优良的加工性能和低成本,以及无机材料的稳定性和力学性能,可制备高性能功能材料。Yang 等^[19]在低聚倍半硅氧烷(poss)上通过化学反应引入铱配合物得到 **P15**,将材料用于器件,得到单色电致发光器件的外量子效率为 5%~9%,白光器件在亮度为 1000cd/m^2 时最大外量子效率为 8%,最大能量效率为 8.1lm/W。

2.2 共轭主链聚合物磷光材料

主链共轭型聚合物磷光材料因主链具有较高的载流子迁移特性,因此,与主链非共轭型聚合物磷光材料相比,更有利于载流子在聚合物中的迁移,从而有望获得性能更好的电致发光性能。

2.2.1 金属中心位于侧链的共轭聚合物磷光材料 台湾清华大学陈寿安教授等在共轭聚合物磷光材料方面做出了开创性的工作^[20]。他们将绿光和红光的铱配合物引入到聚芴的侧链得到 **P16**,通过从聚芴主链到铱配合物的能量传递实现电致磷光发射,其电致发光器件最大发射峰位于 610nm,说明绿光配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$ 仅担任桥梁作用,有助于从聚芴主链到红光铱配合物的能量传递。当红光铱配合物的含量为 1.3%,器件的外量子效率(EQE)达到 1.59%,最大电流效率为 2.8cd/A。

对于侧链含金属配合物的共轭聚合物而言,聚合物主体与配合物客体之间是通过柔性链连接,而柔性链的长度决定了聚合物的构象,对主客体间的能量传递有重要的作用。因此,设计合适长度的柔性链对于制备聚合物磷光材料尤为重要。Holmes 等^[21]报道了不同长度烷基链的共轭聚合物对器件性能的影响。聚合物 **P18** 比聚合物 **P17** 有更长的烷基链,电致发光器件中,**P18** 最大外量子效率为 2.0%,而 **P17** 的最大外量子效率为 1.1%,这是因为适当的空间位阻效应可以有效的降低分子内三线态能量的回传。

Yang 等报道了同时将空穴和电子传输单元引入到聚芴的侧链上^[22],制备了高效红色磷光聚合物(**P19**),由于在共聚物中引入了空穴和电子注入/传输单元,有效提高了载流子的注入平衡,基于这类共聚物制备的饱和红光器件的最大电流效率和功率效率分别达到了 9.3cd/A 和 10.5lm/W。Ying 等以胺基烷基取代的聚芴为主链,通过长链烷基双酮将铱配合物接枝到共聚物侧链,制备了一种红色磷光共轭聚合物(**P20**)^[23]。由于共聚物中的胺基可以与高功函数金属阴极作用,有效地降低了聚合物/阴极界面的电子注入势垒,从而实现了采用高功函数金属铝或金作为阴极,电致发光器件外量子效率分别达到 3.7%和 1.6%。

近年来,有机白光磷光聚合物的研究也引起了广泛关注,利用单一高分子实现白光可以简化器件的结构^[24]。2006 年,Jiang 等^[25]通过将苯并噻二唑绿光单元引入聚芴主链,合成了主链发蓝、绿荧光,侧链发橙红磷光的三元白光聚合物(**P21**),其电致发光器件的最大电流效率为 6.1cd/A,器件的最大亮度达到 10100cd/m^2 。Mei 等^[26]和 Wu 等^[27]也利用主链荧光和侧链磷光的方法合成了一系列白光聚合物。

聚合物的封端基团对其性能也有重要的影响。Tan 等^[28]合成了主链为聚芴,侧链同时含空穴传输单元咔唑和电子传输单元噻二唑,端基引入红光配合物“PQIrpic”的聚合物 **P22**。其电致发光器件发光峰为 632nm 的红光,表明能量从聚芴主链有效地传递到了端基的配合物上,最大器件效率为 0.48cd/A。

除了中性配合物外,离子型配合物作为一类重要的磷光材料也被引入到共轭聚合物的侧链上。阳离子型配合物表现出良好的电化学稳定性和热稳定性、良好的电荷传输性能、长寿命激发态以及高的发光

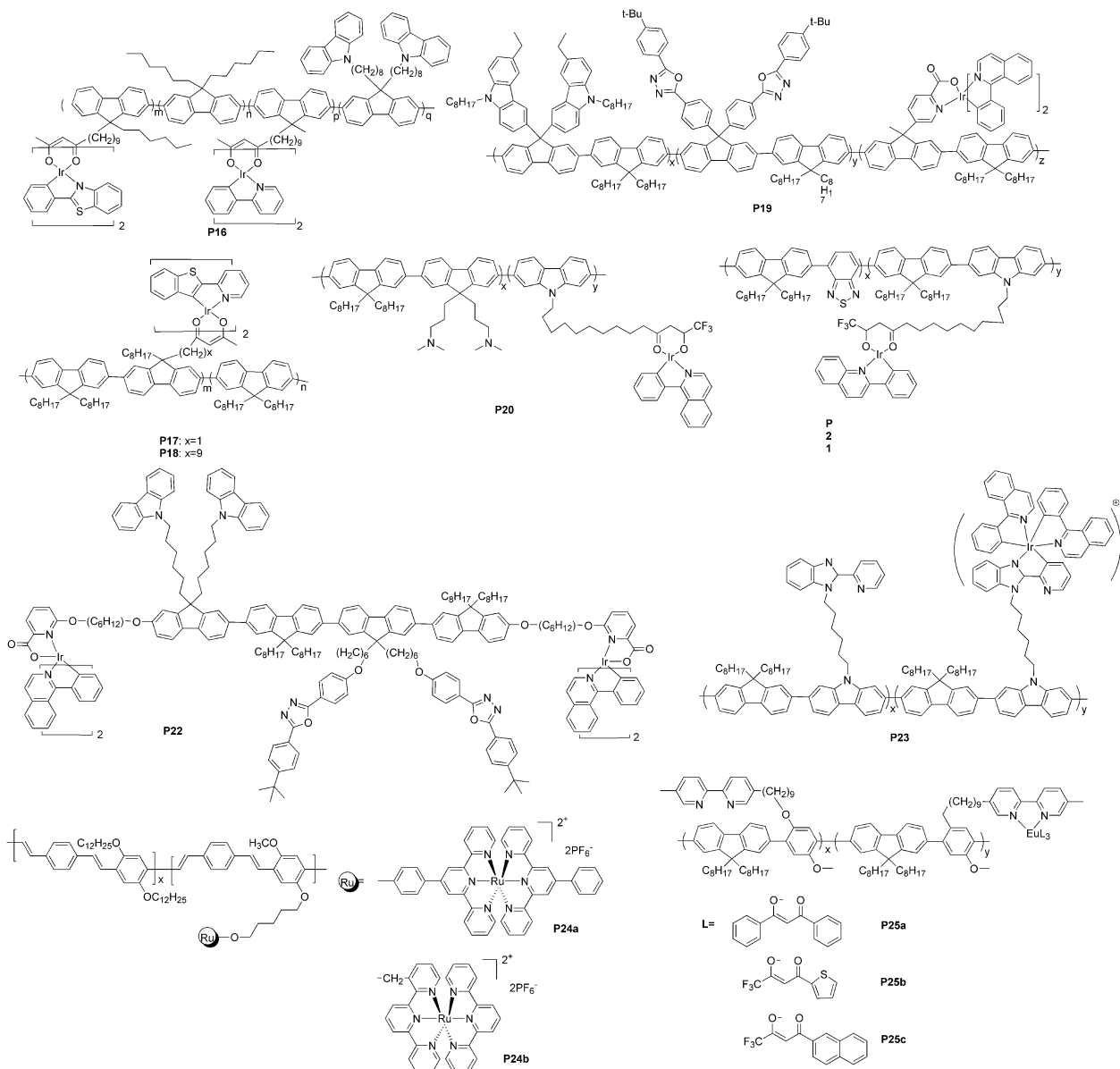


图 4 金属配合物位于侧链的共轭聚合物磷光材料

Figure 4 Conjugated PPMs with Metal complexes in the side chain

效率。Du 等^[29]将离子型配合物单元引入共轭高分子侧链,首次用大分子配位的方法合成了侧链含离子化铱配合物的聚合物(**P23**),其器件最大外量子效率为 7.3%。

此外,其它过渡金属以及稀土金属配合物的共轭发光聚合物也引起了人们的研究兴趣。1999 年, Wong 等^[30]以聚对苯乙烯撑为主链,通过柔性的长链烷基醚将三(2,2-联吡啶基)钌(II)[Ru(bipy)₃]²⁺等含钌配合物接枝到聚合物主链,得到了一系列侧链型含钌磷光共轭聚合物(**P24**)。2002 年,Pei 等^[31]合成了一类新型侧链挂接稀土 Eu³⁺配合物的共轭聚合物(**P25**),其 EL 光谱显示为金属铕配合物尖锐的红光。

2.2.2 金属中心位于主链的共轭聚合物磷光材料 由于磷光材料带隙较窄,能级通常位于宽带系共轭聚合物的能级之间,因此,可以通过金属-碳 σ 键和金属-氮(或氧)配位键将环金属配合物引入到共轭聚合物主链,制备一类新型主链型有机共轭电磷光聚合物。这种磷光材料直接参与主链共轭的结构会更有利

于载流子传输和能量传递,有望能够改善磷光聚合物发光性能。关于主链型有机共轭聚合物磷光材料的研究已经引起了广泛关注。

2004 年, Sandee 等^[32]将 9,9-二辛基芴的低聚物或聚合物分别连接到双齿环金属铱配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ 和 $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ 的配体上,得到了两种可溶液加工的电磷光聚合物 **P26a** 和 **P26b**。研究表明, **P26a** 中配体上连接 0~2 个芴单元时,配合物发绿光,且随烷基芴单元数的增加有所红移;当连接高分子量的烷基芴重复单元时,聚合物出现了聚芴的发光,配合物的绿光被有效地猝灭,说明已经出现能量从配合物回传到三线态能级较低的聚芴,器件效率明显降低。而对于红光聚合物 **P26b**,因为铱配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ 的三线态能级低于聚芴,所以发生了从聚芴到配合物的有效能量转移而得到了不含聚芴发射的红光磷光发射。由此说明,主体材料的正确选择对有机磷光聚合物及器件尤为重要。

2005 年, Zhen 等^[33]通过 Suzuki 缩聚反应制备了主链含铱配合物的电磷光聚合物(**P27**),配体上引入烷基改善了聚合物的溶解性,获得了发光效率为 4.1%,发光亮度为 $1730\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿色发光器件。基于这类共聚物制备的器件效率,在电流密度增大或铱配合物含量升高时,均能保持较好的稳定性,表明将铱配合物引入共轭聚合物主链可以有效地减少磷光发光体的三线态-三线态湮灭(TTAs)。以芴为主链结构的黄光^[34]和红光^[35]的主链型共轭聚合物磷光材料也被开发出来。2007 年, Zhen 等^[36]以共轭聚(3,6-吡嗪)为主链,通过 2,4-二氟苯基吡啶环上的溴将电磷光金属配合物引入到聚合物主链,合成了一系列绿光发射的电磷光共轭聚合物(**P28**),器件最大电流效率达到了 $4.4\text{cd}/\text{A}$ 。

辅助配体也可以作为共轭主链的一部分参与金属离子配位^[37,38]。Zhang 等通过双酮将基于 1-苯基异喹啉的环金属铱配合物引入不同主链结构的聚合物(**P29**),系统研究了不同主链结构对三线态能量传递的影响。结果发现,主链为芴的 **P29a**、引入螺芴的 **P29b** 和引入噁二唑的 **P29c** 的三线态能级分别为 2.10eV、2.18eV、2.32eV,对应器件的最大外量子效率为 0.8%、3.21%和 2.93%,说明提高聚合物主链的三线态能级和引入立体位阻较大的单元都能有效抑制三线态能量从磷光体回传到主链。

在蓝光主链中引入绿光和红光单元,可以得到主链型白光磷光聚合物^[39~43]。Zhang 等通过双酮结构将磷光金属配合物引入聚芴主链,得到了一系列红光发射的电磷光共轭聚合物,通过引入芴酮绿光单元,实现聚芴的蓝色荧光和芴酮的绿色荧光,以及配合物的红色磷光同时发射,得到电流效率达 $3.25\text{cd}/\text{A}$ 的白光磷光聚合物(**P30**)。Kappaun 等将合成的羟基喹啉配体与芴共聚,合成得到了红光发射的电磷光聚合物 **P31**,与聚烷基芴的共混物作为发光层制备了白光发射的电磷光聚合物器件。

离子型聚合物也被引入到共轭聚合物的主链上。Lee 等^[44,45]合成了采用离子化铼(Re)配合物为端基的聚芴(**P32**),制备了深红光电磷光发射的器件。Liu 等^[46]通过邻菲罗啉等将铱配合物引入聚芴主链,合成了一系列深红光发射的电磷光共轭聚合物(**P33**)。

其它过渡金属配合物的共轭磷光聚合物也引起了人们的研究兴趣。2005 年, Hou 等^[47,48]将四苯基卟啉铂(II)(PtTPP)引入聚芴主链,制备了一类新型主链型含铂配合物的磷光共轭聚合物(**P34**),聚合物器件的最大外量子效率为 0.43%,发射峰值为 676 nm。2008 年, Chien 等^[49]通过在芴的 9-位上同时引入电子和空穴传输单元,合成了主链含铱配合物 $\text{Os}(\text{bpftz})$ 的电磷光共轭聚合物(**P35**),得到了外量子效率效率为 18%、电流效率 $26.3\text{cd}/\text{A}$ 、发光亮度为 $38000\text{cd}/\text{m}^2$ 的红色电磷光聚合物器件。

2.3 半共轭主链聚合物磷光材料

虽然近年来聚合物磷光材料被广泛的研究,红色聚合物磷光材料和绿色聚合物磷光材料的最大效率分别达到了 $26.3\text{cd}/\text{A}$ 和 $50.5\text{cd}/\text{A}$ ^[49,50]。然而,蓝色磷光聚合物材料很少,效率也偏低^[5]。这是因为蓝色磷光配合物有较高的三线态能级,通常大于 2.75eV,这就要求聚合物主链有更高的三线态能级,才能阻止从配合物到主链的能量回传导致的磷光猝灭。而在共轭主链聚合物中,由于主链上的有效共轭长度增加,导致三线态能级降低。为了解决这个问题, Wang 等设计合成了一系列主链为半共轭的聚膦氧芳醚结构的聚合物。

芳基膦氧结构具有较高的三线态能级和良好的电子传输性能,常用于蓝色磷光主体材料;而聚芳醚

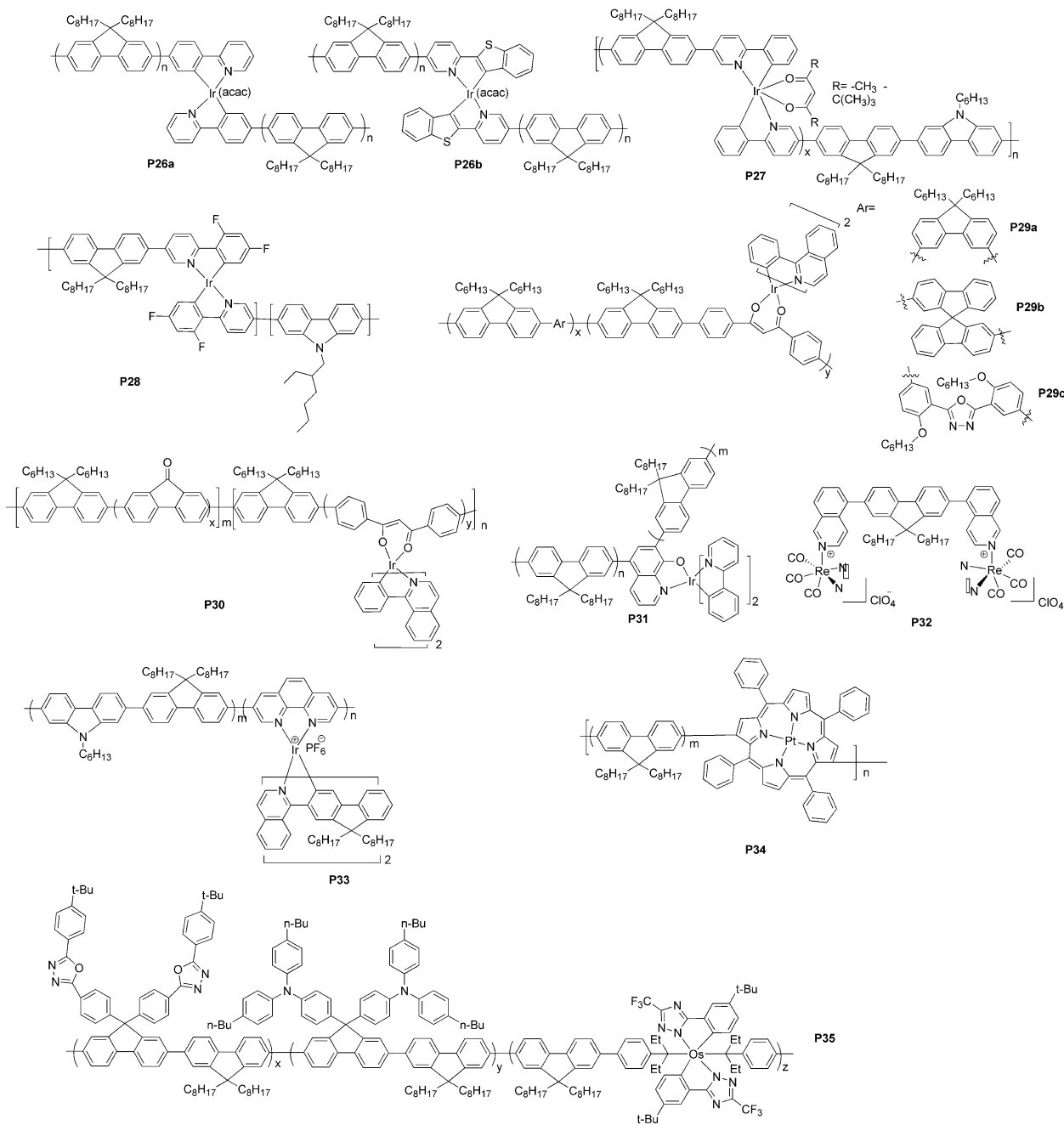


图 5 金属中心位于主链的共轭聚合物磷光材料

Figure 5 conjugated PPMs with Metal complexes in the main chain

结构由于其半共轭结构具有较高的三线态能级, Wang 等^[51]将芳基磷氧和聚芳醚结构引入聚合物主链, 侧链引入蓝光配合物 FIrplic, 得到聚合物 **P36**, 其主链三线态能级高达 2.96 eV, 适合做蓝光主体。基于 **P36** 的蓝光器件外量子效率为 9.0%, 电流效率 19.4 cd/A, 最大亮度 5508 cd/m², 是目前报道聚合物蓝色磷光中效率最好的。即使在 1000 cd/m² 的亮度下, 电流效率仍高达 14.5 cd/A, 显示出非常好的稳定性。将黄色磷光配合物 Ir(fbi)₂(acac) 引入同样的主链^[52]得到聚合物 **P37**, 并制作得到 10.4 cd/A 的黄色磷光器件。而将蓝光配合物 FIrplic 和黄光配合物 Ir(fbi)₂(acac) 同时引入聚磷氧芳醚主链得到全磷光的白光聚合物 **P38**^[53]。调节蓝光单元和黄光单元的比例, 最终实现电流效率高达 18.4 cd/A 的白光器件, 是目前报道最高值。

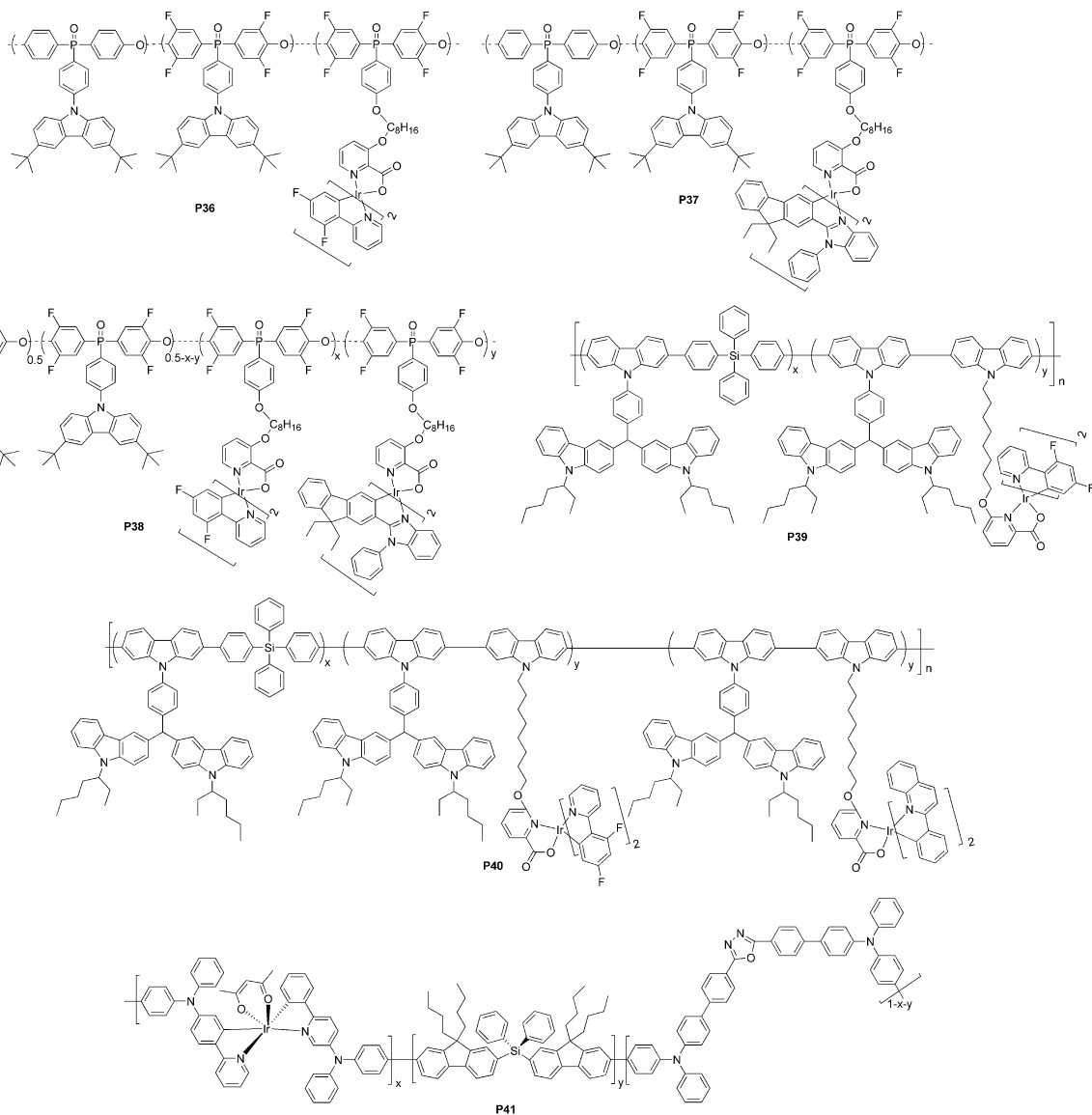


图 6 半共轭聚合物磷光材料

Figure 6 Semi-conjugated polymer phosphorescent materials

芳香基硅烷也是一类优良的发光材料,它是具有半共轭结构的高三线态能级材料,同时具有高的玻璃态转变温度。Xu 等^[54]将四苯基硅引入到聚咔唑的主链,同时引入侧链含蓝光配合物 FIrpic 的单体共聚得 **P39**。测试表明其主链三线态能级 $E_T = 2.76\text{eV}$,适合做蓝光主体。基于 **P39** 的蓝光器件最大外量子效率达 1.73%、最大电流效率 3.57cd/A。将蓝光配合物 FIrpic 和红光配合物 (phq)₂Irpic 同时引入含四苯基硅烷的主链,得到全磷光的白光聚合物 **P40**,器件外量子效率达 1.54%、最大电流效率 3.30cd/A,色坐标为 (0.32, 0.37),非常接近纯白光。Lian^[55]等将二苄二苯基硅和空穴传输单元三苯胺以及电子传输单元噻二唑共聚,同时主链引入绿光铱配合物得到 **P41**。其电致发光器件最大外量子效率达 5.07%,最大电流效率 13.2cd/A。

3 结论与展望

小分子铱配合物高分子化后用于器件制作中,可以改善将磷光材料物理掺杂到有机小分子或高分子

中存在的相分离问题,而且器件的效率也不会随着电流密度的升高而快速衰减。更重要的是,相比于小分子配合物掺杂在主体材料中制作器件,高分子化后铱配合物可以较好地分散磷光生色团,减少了配合物聚集产生的浓度猝灭,使得器件的效率得到提高。通过多种途径,调节发光颜色,实现单色或全色显示,也可以通过选择不同的共聚单体,达到主-客体合理的能级匹配,实现高效率发光。聚合物电磷光器件可以通过简单的溶液加工方法制备,具有制作简单、易实现大面积显示等优点,在高电流密度下具有较好的稳定性,因此在设计和制备固态照明和全色显示所需的高效白光聚合物等领域有着非常重要的应用前景。

目前制备聚合物磷光材料的方法非常多,一种是先配位后聚合,即先合成含乙烯基、降冰片烯基等可聚合基团的配合物单体,再通过自由基聚合、开环易位聚合、Suzuki 或 Yamamoto 等缩聚的方法合成聚合物。另一种是先聚合再配位,即合成聚合物后,再通过配位、接枝等方法形成含配合物的聚合物磷光材料。

经过十几年的研究,有关聚合物磷光材料从最初的非共轭主链型发展到具有更好载流子传输性能的共轭主链型和具有更高三线态能级的半共轭型;从最初的单色发光聚合物发展到双色和三色白光聚合物;从最初的荧光+磷光体系实现白光发展到全磷光白光,取得了巨大的进步。然而同真空蒸镀方法制备的小分子器件或小分子客体与主体掺杂的器件相比,这类磷光聚合物器件的效率仍然较低。聚合物主体分子结构、金属配合物客体结构以及器件结构等因素对聚合物磷光器件发光性能的影响,以及主客体之间的能量传递机制等科学问题还需进一步探索与研究。

参考文献:

- [1] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson M E, Forrest S R. *Nature*, 1998, 395(6698): 151~154.
- [2] Adachi C, Baldo M A, Thompson M E, Forrest S R. *J Appl Phys*, 2001, 90(10): 5048~5051.
- [3] Lee C-L, Lee K B, Kim J-J. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(15): 2280~2282.
- [4] Guo Y H, Wang L X, Weng J N, Huang W. *Chin Sci Bull (Chinese Version)*, 2011, 56(31): 2548.
- [5] Tokito S, Suzuki M, Sato F, Kamachi M, Shirane K. *Org Electron*, 2003, 4(2/3): 105~111.
- [6] Tokito S, Iijima T, Tsuzuki T, Sato F. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(12): 2459~2461.
- [7] Carlisle J R, Wang X-Y, Weck M. *Macromolecules*, 2005, 38(22): 9000~9008.
- [8] Jiang J, Jiang C, Yang W, Zhen H, Huang F, Cao Y. *Macromolecules*, 2005, 38(10): 4072~4080.
- [9] Shao S, Ding J, Wang L, Jing X, Wang F. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(37): 15189~15192.
- [10] Lee C-L, Kang N-G, Cho Y-S, Lee J-S, Kim J-J. *Opt Mater*, 2003, 21(1/3): 119~123.
- [11] Wang X-Y, Prabhu R N, Schmehl R H, Weck M. *Macromolecules*, 2006, 39(9): 3140~3146.
- [12] Suzuki M, Tokito S, Sato F, Igarashi T, Kondo K, Koyama T, Yamaguchi T. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(3).
- [13] You Y, Kim S H, Jung H K, Park S Y. *Macromolecules*, 2005, 39(1): 349~356.
- [14] Meyers A, Kimyonok A, Weck M. *Macromolecules*, 2005, 38(21): 8671~8678.
- [15] Kimyonok A, Wang X Y, Weck M. *Polym Rev*, 2006, 46(1): 47~77.
- [16] Levell J W, Gunning J P, Burn P L, Robertson J, Samuel I D W. *Org Electron*, 2010, 11(9): 1561~1568.
- [17] Park J H, Koh T-W, Chung J, Park S H, Eo M, Do Y, Yoo S, Lee M H. *Macromolecules*, 2013, 46(3): 674~682.
- [18] Furuta P T, Deng L, Garon S, Thompson M E, Fréchet J M J. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(47): 15388~15389.
- [19] Xiaohui Y, Froehlich J D, Hyun Sik C, Sheng L, Mochizuki A, Jabbour G E. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(16): 2623~2629.
- [20] Chen X, Liao J-L, Liang Y, Ahmed M O, Tseng H-E, Chen S-A. *J Am Chem Soc*, 2002, 125(3): 636~637.
- [21] Evans N R, Sudha Devi L, Mak C S K, Watkins S E, Pascu S I, Köhler A, Friend R H, Williams C K, Holmes A B. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(20): 6647~6656.
- [22] Yang X-H, Wu F-I, Neher D, Chien C-H, Shu C-F. *Chem Mater*, 2008, 20(4): 1629~1635.
- [23] Ying L, Xu Y H, Yang W, Wang L, Wu H B, Cao Y. *Org Electron*, 2009, 10(1): 42~47.
- [24] Ying L, Ho C-L, Wu H, Cao Y, Wong W-Y. *Adv Mater*, 2014, 26(16): 2459~2473.
- [25] Jiang J X, Xu Y H, Yang W, Guan R, Liu Z Q, Zhen H Y, Cao Y. *Adv Mater*, 2006, 18(13): 1769~1773.
- [26] Mei C, Ding J, Yao B, Cheng Y, Xie Z, Geng Y, Wang L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45(9): 1746~1757.
- [27] Wu F I, Yang X H, Neher D, Dodda R, Tseng Y H, Shu C F. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(7): 1085~1092.
- [28] Tan H, Yu J, Chen J, Nie K, Chen Q, Huang Y, Zhang Z, Wang Y, Liu Y, Lei G, Zhu W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2015, 53(10): 14028.

- 2012, 50(10): 1900~1905.
- [29] Du B, Wang L, Wu H, Yang W, Zhang Y, Liu R, Sun M, Peng J, Cao Y. *Chem-A Eur J*, 2007, 13(26): 7432~7442.
- [30] Wong C T, Chan W K. *Adv Mater*, 1999, 11(6): 455~459.
- [31] Pei J, Liu X-L, Yu W-L, Lai Y-H, Niu Y-H, Cao Y. *Macromolecules*, 2002, 35(19): 7274~7280.
- [32] Sandee A J, Williams C K, Evans N R, Davies J E, Boothby C E, Köhler A, Friend R H, Holmes A B. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(22): 7041~7048.
- [33] Zhen H, Jiang C, Yang W, Jiang J, Huang F, Cao Y. *Chem-A Eur J*, 2005, 11(17): 5007~5016.
- [34] Ito T, Suzuki S, Kido J. *Polym Adv Technol*, 2005, 16(6): 480~483.
- [35] Zhen H, Luo C, Yang W, Song W, Du B, Jiang J, Jiang C, Zhang Y, Cao Y. *Macromolecules*, 2006, 39(5): 1693~1700.
- [36] Zhen H, Luo J, Yang W, Chen Q, Ying L, Jianhua Z, Wu H, Cao Y. *J Mater Chem*, 2007, 17(27): 2824~2831.
- [37] Zhang K, Chen Z, Zou Y, Gong S, Yang C, Qin J, Cao Y. *Chem Mater*, 2009, 21(14): 3306~3314.
- [38] Park M-J, Lee J, Kwak J, Jung I H, Park J-H, Kong H, Lee C, Hwang D-H, Shim H-K. *Macromolecules*, 2009, 42(15): 5551~5557.
- [39] Zhang K, Chen Z, Yang C, Gong S, Qin J, Cao Y. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27(22): 1926~1931.
- [40] Zhang K, Chen Z, Yang C, Tao Y, Zou Y, Qin J, Cao Y. *J Mater Chem*, 2008, 18(3): 291~298.
- [41] Zhen H, Xu W, Yang W, Chen Q, Xu Y, Jiang J, Peng J, Cao Y. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27(24): 2095~2100.
- [42] Kappaun S, Eder S, Sax S, Saf R, Mereiter K, List E J W, Slugovc C. *J Mater Chem*, 2006, 16(45): 4389~4392.
- [43] Park M-J, Kwak J, Lee J, Jung I H, Kong H, Lee C, Hwang D-H, Shim H-K. *Macromolecules*, 2010, 43(3): 1379~1386.
- [44] Lee P-I, Hsu S L-C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45(8): 1492~1498.
- [45] Lee P-I, Hsu S L-C, Chung C-T. *Synth Met*, 2006, 156(14/15): 907~910.
- [46] Liu S-J, Zhao Q, Deng Y, Xia Y-J, Lin J, Fan Q-L, Wang L-H, Huang W. *J Phys Chem C*, 2006, 111(3): 1166~1175.
- [47] Hou Q, Zhang Y, Li F, Peng J, Cao Y. *Organometallics*, 2005, 24(19): 4509~4518.
- [48] Hou Q, Zhang Y, Yang R Q, Yang W, Cao Y. *Synth Met*, 2005, 153(1/3): 193~196.
- [49] Chien C-H, Liao S-F, Wu C-H, Shu C-F, Chang S-Y, Chi Y, Chou P-T, Lai C-H. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(9): 1430~1439.
- [50] Liu J, Yu L, Zhong C, He R, Yang W, Wu H, Cao Y. *RSC Adv*, 2012, 2(2): 689~696.
- [51] Shao S, Ding J, Wang L, Jing X, Wang F. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(37): 15189~15192.
- [52] Shao S, Ding J, Wang L, Jing X, Wang F. *J Mater Chem*, 2012, 22(47): 24848~24855.
- [53] Shao S, Ding J, Wang L, Jing X, Wang F. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(50): 20290~20293.
- [54] Xu F, Kim J-H, Kim H U, Jang J-H, Yook K S, Lee J Y, Hwang D-H. *Macromolecules*, 2014, 47(21): 7397~7406.
- [55] Lian M, Yu Y, Zhao J, Huang Z, Yang X, Zhou G, Wu Z, Wang D. *J Mater Chem C*, 2014, 2(44): 9523~9535.

Research Progress of Polymer Phosphorescent Materials

HUANG Hong-liang^{1, 2}, ZHENG Cheng-wu², CAO Jian-hua^{1, 2}, ZHANG Xing^{1, 2}, HUA Rui-mao^{1, 2, 3}

(1. *Beijing Research Center of Shijiazhuang Chengzhi Yonghua Display Material Co. Ltd, Beijing 100084, China;*

2. *Hebei Engineering & Technology Center for FPD Material, Shijiazhuang 050091, China;*

3. *Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)*

Abstract: Phosphorescent materials have attracted considerable attention due to their ability to efficiently utilize both singlet and triplet excitons. Polymer metal complex phosphorescent materials have the advantage of excellent light emission characteristics like small molecule metal complexes, and excellent physical properties like polymer materials, such as flexible, solution processable and good film-forming property. In this paper, the recent progress of polymer metal complex phosphorescent materials is summarized. The synthesis of polymer-metal complexes and their application in organic electroluminescent devices (OLED) are reviewed. Combined with the molecular design viewpoint and the achievement in the preparation of electrophosphorescent lightemitting polymers, the problems of the application of this kind of polymers in electroluminescent procedure are summarized, and our perspectives of the future development of this kind of polymers are also given.

Key words: Metal complex; Organic light-emitting diodes; Polymer phosphorescent materials