

聚合物电致发光材料及器件

杨东江 高建华 赵文元^{*#}

(青岛大学功能材料研究室 青岛 266071 [#]青岛海洋大学化学化工学院 青岛 266003)

摘 要 1990 年 Burroughes 采用聚对苯撑乙烯 (PPV) 作为有源层制作聚合物电致发光器件, 开创了共轭聚合物科学的新领域, 由于聚合物电致发光器件的诸多优点, 引起了各国科学家的高度重视。本文详细列举了聚合物电致发光材料及器件自问世以来的一些主要成果, 把聚合物电致发光材料进行了分类总结, 并对器件的发光原理和制作工艺作了较为充分的介绍。最后, 对聚合物电致发光材料及其器件的应用前景进行了展望。

关键词 功能聚合物 电致发光 量子效率 电子器件

The Development of Polymeric Electroluminescent Materials and Devices

Yang Dongjiang, Gao Jianhua, Zhao Wenyan^{*}

(The Laboratory of Functional Polymer Materials, Qingdao University, Qingdao 266071)

Abstract The Burroughes' discovery that conjugated polymer-poly(para-phenylenevinylene) (PPV) could be used as active layer in electroluminescent devices in 1990 has promoted a new area in conjugated polymer research. There is great interest in polymer light-emitting diodes (PLEDs) due to their many special properties. The major progresses and data of polymeric electroluminescent materials and devices are introduced and discussed. The luminescent mechanism and fabricating techniques are elucidated. The prospect of appliance foreground is also discussed.

Key words Functional polymer, Electroluminescence, Quantum efficiency, Electronic device

电致发光材料被广泛应用于图象显示、信息处理和通讯等领域。在过去的 20 年里, 几乎所有的电致发光器件都是在 p-n 结无机半导体发光二极管的基础上制造的。但是, 这类材料成本昂贵, 而且发光范围窄, 对进一步发展形成阻碍。近年来不少研究人员对有机小分子电致发光性能开发作了大量的尝试。有机小分子材料虽然克服了无机材料发光范围窄的缺点, 但是其稳定性差, 容易结晶, 影响了制作器件的寿命。1990 年英国剑桥大学 Cavendish 实验室首次报道了聚对苯撑乙烯 (PPV) 的电致发光现象^[1], 从此开辟了有机聚合物电致发光材料的研究新领域。

同无机半导体和有机小分子电致发光材料相比, 聚合物发光材料优势突出。具体表现为: 良好的电、热稳定性和器件的可机械加工性; 启动电压较低; 发光波长易于调节, 特别是能够发出无机半导体材料难以发出的蓝光; 发光亮度和发光效率较高 (最高量子效率已达 4%^[2]) 等。无疑, 这些突出的优点将使聚合物材料在电致发光领域, 特别是大面积图像显示和信息处理领

杨东江 男, 24 岁, 硕士生, 现从事功能高分子材料研究。*联系人

2001-12-20 收稿, 2002-01-16 修回。

域具有光明的发展前景。一旦聚合物电致发光材料在生产技术方面取得成功, 真正应用于商业化生产, 在新兴材料开发领域将是一个历史性的突破。

1 聚合物电致发光器件结构和发光机理

1.1 聚合物电致发光器件结构

聚合物电致发光器件结构, 一般采用图 1 所示的三种方式:

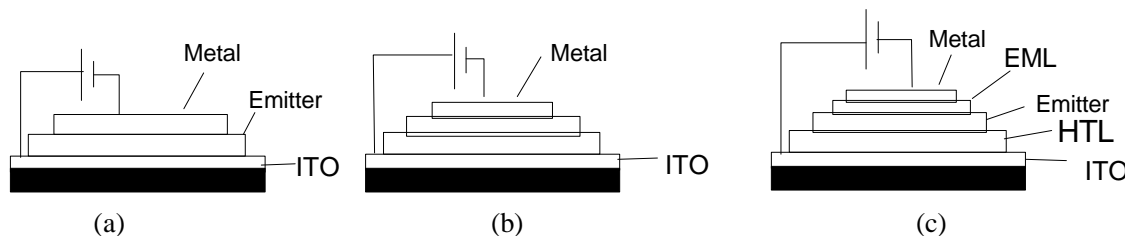


图 1 PLED 器件结构

Fig.1 The device schemes of PLED

其中图 1(a)是最原始的三明治式结构, 可表示为: 阳极/聚合物发光材料层/阴极。图 1(b)是在 1(a)的基础上引进了一种载流子传输层, 其结构又有两种形式, 分别表示为: 阳极/聚合物发光材料/电子传输层/阴极和阳极/空穴传输层/聚合物发光材料/阴极。图 1(c)包含了两种载流子传输层, 表示为: 阳极/空穴传输层/聚合物发光材料/电子传输层/阴极。载流子传输层的作用主要是平衡电子和空穴的传输。

为了有利于载流子的注入, 应尽量采用高功函的阳极和低功函的阴极。现在采用的阳极材料基本上都是透明的 ITO ($\text{In-Sn}_2\text{O}_3$) 电极, 以利于光的透射, 是高功函材料, 用于空穴的注入。虽然 Ca 的功函最低, 但是其在空气中不稳定, 现在常用的阴极是 Mg、Al 或碱土金属与它们的合金。由于载流子在发光层内传输速率上不同, 单层器件会产生不平衡的电荷注入, 影响载流子的有效复合。这样, 电致发光效率将很低, 甚至有可能在电极附近产生大量的焦耳热使器件损坏。为此, 当聚合物发光材料主要是以空穴导电为主时, 加入电子传输层, 如 PBD(2-联苯基-5(4-叔丁基苯基)-1,3,4-二唑)、BND(2,5-二(1-萘基)-1,3,4-二唑)、TAZ(三唑衍生物)、PQ(聚喹啉)^[3,4]等可以增加电子的传输速率, 使之和空穴尽可能在发光材料层中复合, 提高效率; 反之, 如果聚合物发光材料是以电子导电为主, 应该添加空穴传输层(如联苯胺类的 TPD、TPTE、MTDATA 和 PVK(聚乙烯基咔唑))。

表 1 PLED 常用电极的功函值

Tab.1 The work functions of common electrodes in PLED

金属	Ca	Mg	In	Al	Ag	ITO
功函/eV	2.9	3.7	4.2	4.3	4.4	4.9

1.2 发光机理

直到今天聚合物电致发光机理仍然没有完善统一, 人们仍然是沿用无机半导体的一些理论来解释聚合物的发光原因。一般认为共轭聚合物中由于 π 电子的流动性而产生能带, 导带和价带分别对应分子的最低空轨道(LUMO)和最高占有轨道(HOMO), 禁带宽度则和能隙(E_g)相对应,

是指导带底与价带顶能量之差。它决定了聚合物的发光波长。图 2 给出了聚合物电致发光器件中的能级图。

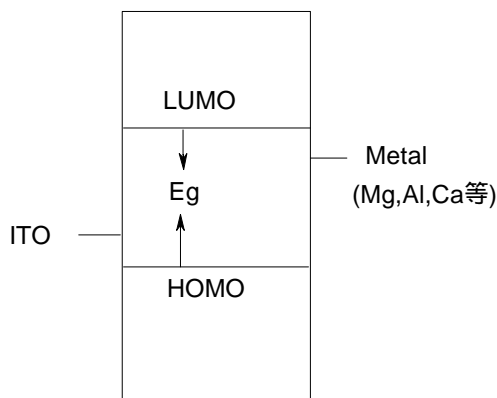


图 2 聚合物发光层能级图

Fig.2 Structure diagram of the energy band

由上述可知，人们是把聚合物近似看成了有机半导体。一般认为，聚合物电致发光过程由以下几个步骤完成：

- (1) 载流子的注入：从阴极和阳极注入；
- (2) 载流子的迁移：电子和空穴分别向发光层迁移；
- (3) 载流子复合：空穴和电子在发光层中相遇、复合并产生激发子；
- (4) 激发子能量传递：激发子将能量传递给发光分子，并激发电子从基态跃迁到激发态；
- (5) 电致发光：激发态能量通过辐射耗散，产生光子，释放出光能。

由于目前还缺乏直接证据，所以上述推断是否正确还有待于实验验证。

2 聚合物电致发光材料的种类

2.1 聚对苯撑乙烯(PPV)类

PPV 是最早使用的聚合物电致发光材料，对其研究也最充分。常用的合成方法有三种：前聚物法（Wesseling 法和 Momii 法）、强碱诱导缩合法和电化学合成法。这三种方法各有其优缺点^[5,6]，研究人员可以根据具体情况选择合适的合成方法。

PPV 是典型的线性共轭高分子材料，其发光波长取决于聚合物最低空轨道 LUMO(即导带)和最高占有轨道 HOMO(即价带)的能量差，即能隙 E_g 。大量的科学工作者通过分子设计调节能隙宽度，不仅达到调节发光波长的目的，在一定程度上还可以提高其量子效率、改善材料的加工性能^[5~7]。

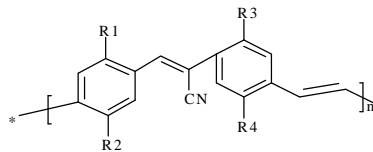
表 2 各种 PPV 类电致发光材料及器件结构和相应的发光特性

Tab.2 The PPVs, PLED structures and EL performance

材料	器件结构	发光颜色	量子效率/%	启动电压/V
PPV ^[10]	ITO/PPV/Al	黄绿	0.002	10
	ITO/PPV+PBD/Al	黄绿	0.006	10
	ITO/PPV/Ca	黄绿	0.1	10
	ITO/PPV+PBD/Ca	黄绿	1	5
PPP ^[11]	ITO/PPP+PVK/Ca	蓝	0.16	30

DP-PPV ^[12]	ITO/DP-PPV/Al	蓝	0.002	3
	ITO/DP-PPV/Mg	蓝	0.1	3
PMPV ^[13]	ITO/PMPV/Al	黄	0.00001	7
RO-PPV ^[14]	ITO/RO-PPV/Mg-Ag	黄	0.1	
R=C ₄ H ₁₁ , C ₇ H ₁₅ , C ₁₀ H ₂₁ , C ₁₂ H ₂₅ A-PPV ^[15]	ITO/A-PPV/Al	绿	0.21	
PPV-PDMeOP(1:1) ^[16]	ITO/PPV-PDMeOPV/Al	橙黄		10
PNV ^[17]	ITO/PNV/Mg-In	橙黄		5
PEONV ^[18]	ITO/PEONV/Ca	橙黄		4
BEHP-PPV ^[19]	ITO/BEHP-PPV/Ca	绿	0.0021	
BEHP-PPV:MEH-PPV(7:3) ^[20]	ITO/PVK/BEHP-PPV/Ca	绿	0.0063	
CS-PPV ^[21]	ITO/copolymer/Ca	黄	0.0068	
	ITO/PVK/copolymer/Ca	黄	0.0071	
CN-PPV ^[21-23]	ITO/CS-PPV+PBD/Al	绿	0.3	
	ITO/CS-PPV+PBD/In	绿	0.23	
	ITO/PPV/CN-PPV1/Al	红	0.04	
(1,2,3,4 分别指代苯环上不同的 取代基)	ITO/PPV/CN-PPV2/Al	红	0.8	
	ITO/PPV/CN-PPV3/Al	蓝	0.005	
	ITO/PPV/CN-PPV4/Al	绿	0.2	
CP ^[24]	ITO/CP/Ca	桔黄	8	
	ITO/PPV/CP/Ca	桔黄	8	

PPPV: 间位苯取代聚对苯撑乙烯; DP-PPV: 2,3-苯代聚对苯撑乙烯; PMPV: 间位甲氧基取代聚对苯撑乙烯; RO-PPV: 2,5-烷氧基取代聚对苯撑乙烯; A-PPV: 2,5-烷基取代聚对苯撑乙烯-co-2,5-烷基取代乙烯位甲氧基取代聚对苯撑乙烯; PNV: 聚 1,4-萘乙炔; PEONV: 聚单氧基萘乙炔; PVK: 聚 9-乙烯基咔唑; CS-PPV: 2-烷氧基-5-硅烷基取代聚对苯撑乙烯; PBD: 2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁基)-1,3,4-恶二唑; EHP-PPV: 聚(2-(2',5'-双(2''-乙氧基)-苯基)-1,4-苯撑乙烯); BEHP-PPV:MEH-PPV: 聚(2-甲氧基-5-(2''-乙氧基)-1,4 苯撑乙烯); CP: 聚(1,4-苯撑乙烯-1,2-亚乙基-1,2,5-双(16 烷氧基)-1,4-苯撑乙烯-1,2-亚乙基-2,5-二腈基-苯撑乙烯-1,2-亚乙基); CN-PPV 的结构如下:



2.2 聚噻吩（PAT）类

聚噻吩是继聚对苯撑乙烯类之后人们研究较为充分的一类杂环聚合物电致发光材料，其中的研究方向主要集中在聚合物杂环取代基的引入上^[25~29]。

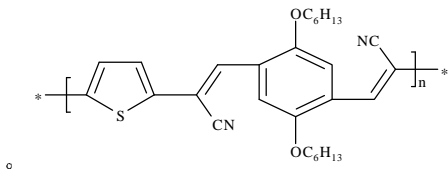
表 3 各种 PAT 类电致发光材料及器件结构和相应的发光特性

Tab.3 The PATs, PLED structure and EL performance

材料	器件结构	发光颜色	量子效率/%	启动电压/V
POPT ^[30]	ITO/POPT/Ca-Al	红	0.3	1.4
PTOPT ^[25~29]	ITO/PTOPT/ Ca-Al	橙黄	0.1	1.6
PCHT ^[31,32]	ITO/PCHT/ Ca-Al	紫	0.01	2.4

PCHMT ^[31,32]	ITO/PCHMT/PBD/ Ca-Al	蓝	0.6	7
PTOPT+ PCHT ^[33]	ITO/ PTOPT+ PCHT /PBD/ Ca	蓝	0.6	7
P3HT ^[34]	ITO/P3HT+PVK/Al	红	0.2	
PDT ^[35]	ITO/PDT/Al	红		
CN-PT ^[36]	ITO/CN-PT/Ca	红	0.2	
P3OT ^[33]	ITO/P3OT/In	红-橙红	0.003	16

POPT: 3-(4-辛烷基)苯代聚噻吩); PTOPT: 聚 3-(4-辛烷基)苯基-2, 2'-联噻吩; PCHT: 3-环己烷代聚噻吩; PCHMT: 聚 3-甲基-4 苯基噻吩; P3HT: 聚 3-己基噻吩; PDT: 聚 3-甲氧基癸基噻吩; CN-PT 的结构如下:



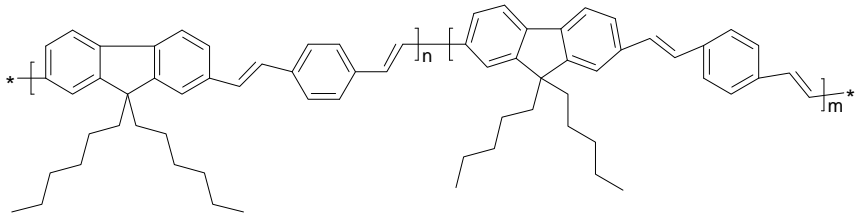
2.3 其它聚合物电致发光材料

其它类型的聚合物电致发光材料在表 4 中给出。

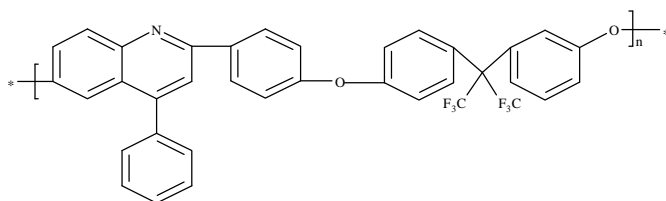
表 4 其它聚合物电致发光材料及器件结构和相应的发光结果
Tab.4 The other electroluminescent materials, PLED structures and EL performance of other polymers

材料	器件结构	发光颜色	量子效率%	启动电压/V
PPP ^[37-39]	ITO/PPP/Al	蓝	0.05	
DO-PPP ^[40]	ITO/PVK/DO-PPP/Ca	蓝	1.8	15
EHO-PPP ^[40]	ITO/PVK/EHO-PPP/Ca	蓝		
CN-PPP ^[40]	ITO/PVK/CN-PPP/Ca	蓝		
PAF ^[41,42]	ITO/PAF/Mg-In	蓝		10
P-3 ^[3]	ITO/P-3:PVK/POF66/Al	蓝	0.04095	14
	ITO/P-3:PVK/P1F66/Al	蓝	0.052	14
	ITO/ PVK/ P-3/POF66/Al	蓝	0.014	8
	ITO/PVK/ P-3/P1F66/Al	蓝	0.01248	12
PQ ^[43,44]	ITO/PQ/Ca	蓝	0.004	
	ITO/PQ/Au	蓝	0.00002	
	ITO/PQ-PVK/	蓝	2	
	PBD-PMMA/Ca			
	ITO/PVK/PQ-PBD/Ca	蓝	3	
	ITO/PVK/PQ/	蓝	4	
	PBD-PMMA/Ca			

PPP: 聚 1,4-苯撑; DO-PPP: 聚 2-癸氧基-1,4-苯撑; EHO-PPP: 聚 2-(2'-乙基己氧基)-1,4-苯撑; CN-PPP: 聚 2-(6'-氰基-6'-甲氧基庚氧基)-1,4-苯撑; PAF: 聚 9,9'-二己基芴; P-3 结构如下:



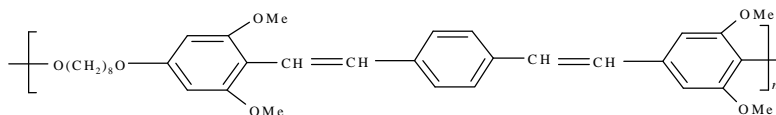
PQ 结构如下:



2.4 聚合物电致发光材料的结构与材料性能的关系

聚合物的发光特性和可加工性, 是人们在制作器件时最为关心的问题, 它们都与该聚合物的结构密切相关。

聚合物的发光特性一般包括三个方面: 峰值波长、波长范围(光是否是单色的)和发光亮度。较之于无机半导体材料, 聚合物电致发光材料的一个重大优势就在于其发光波长易于调节。目前, 常用的调节波长的方法有取代基调节、共轭链链长调节、有机小分子掺杂调节和共混调节。例如, 与 PPV 相比, Seggem 合成的 PPPV 在间位上引入了苯环, 由于空间位阻造成了非平面结构, 使共轭度下降, 器件的发光波长发生了明显的蓝移; Sokolik 等^[45,46]采用如下的共轭与非共轭交替的聚合物:



由于非共轭部分的引入, 使得聚合物的共轭长度变短, 发光波长蓝移 160nm, 获得了无机半导体材料难以得到的蓝光; Kido 等^[47]用发光不同的三种有机小分子染料掺杂到聚乙烯咔唑中, 由于在不同的电压下发光的相对强度不同, 通过调节掺杂浓度可以使器件的发光波长覆盖整个可见光区域。

简化器件的制作工艺, 是人们一直追求的目标。取代基的引入, 不仅可以改变某些材料的禁带宽度, 还可以改善这些材料的溶解性能, 提高材料的可加工性。例如, PPV 不溶于任何有机溶剂, 但是 Wudl 合成的 MEH-PPV, 具有良好的溶解性能; 3 位上长链烷基取代的聚噻吩, also 具有良好的溶解性能。

3 聚合物电致发光材料展望

聚合物电致发光材料自问世以来就倍受瞩目, 已经对传统的显示材料形成了挑战。从各方面的统计数字显示, 仅 1994~1996 年就有近 1400 项有关电致发光器件的专利问世。日本的 Pioneer Electronics 公司在 1997 年向市场推出了有机 EL 汽车通信系统, 在 1998 年的美国国际平板显示会上展出了无源矩阵驱动有机 EL 显示屏; 美国的 Eastman Kodak 公司与其合作伙伴日本的 Sanyo 公司采用半导体硅薄膜晶体管驱动的有机 EL 显示器件, 2000 年更是出现了全彩色有机 EL 显示器件面市。都代表了目前有机 EL 显示器件的最高水平。

但是也应当看到, 聚合物电致发光材料仍有不少问题需要克服。目前, 电致发光器件走向商业化还需要解决以下几个方面的问题:

- (1) 发光效率仍较低; 还有待于发光机理的深入研究。
- (2) 稳定性差, 使用寿命短; 需要开发新的电致发光材料和新的加工工艺。
- (3) 发光波谱相对较宽, 不适于高纯色显示。

以上问题一旦得到解决, 由于聚合物电致发光材料及器件的诸多优点, 其商业价值将充分

体现, 必将引起显示工业和信息领域的一场革命。

参考文献

- [1] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown AR et al. *Nature*, 1990, 347:539.
- [2] Aratani S, Zhang C, Pakbaz K et al. *J. Electron Master*, 1993,22:745.
- [3] Kim J L, Kim J K, Cho H N et al. *Macromolecules*, 2000,33:5880~5885.
- [4] Cui Y, Zhang X, Jenekhe S A et al. *Macromolecules*, 1999, 32:3824.
- [5] Burn P L, Bradley D D C, Friend R H et al. *J.Chem.Scc.Perkin.Tran.*,1992:3225.
- [6] Liu C, Luo L, Tan X et al. *Polymer Materials Science And Engineering*, 1999, 15(1):13.
- [7] Bradley D D C. *Advanced Materials*,1992,4(11):756.
- [8] Bredas J L. *Chem. Phys. Lett.*, 1994,217(5-6):507.
- [9] Friend R, Bradley D D C, Holmes A. *Physics World*, 1992,5(11):142.
- [10] Holmes A B, Bradley D D C, Brown A R et al. *Synthetic Metals*, 1993,57(1):4031.
- [11] Zhang C, Von Seggern H, Pakbaz K et al. *Synthetic Metals*, 1994,62:35.
- [12] Bing R H, Homer A, Douglas C B et al. *Advanced Materials*, 1995,7(1):36.
- [13] Zyung T, KIM J-J, Hwang W-Y. *Synthetic Metals*, 1993,71:2167
- [14] Dei S, Kuwabara M, Noguchi T et al. *Synthetic Metals*, 1993,55~57:4174.
- [15] Emiel G L S, Robert C J E D, David B et al. *Advanced Materials*, 1994,6(12):934.
- [16] 黄宗浩, 佟拉嘎, 王秀军 等. *高等学校化学学报*, 1998,19(12):2020~2022.
- [17] Onoda M, Uchida M, Ohmori Y. *J. Appl. Phys.*, 1993, 32:3895.
- [18] 张爱清, 汪雨明, 王海侨 等. *功能材料*, 1998, 29(6):632~634.
- [19] Johansson D M, Srdanov G, Yu G et al. *Macromolecules*, 2000,33:2525~2529.
- [20] Zhang C, Von Seggern H, Pakabz K et al. *Polymer Prep*, 1994, 35:329.
- [21] Morati S C, Bradley D D C, Friend R H. *Polymer Preprint*, 1994, 35(1):214.
- [22] Baigent D R, Marks R N, Greenham N C et al. *Synthetic Metals*, 1995, 71:2177.
- [23] Staring E C J, Demandt R C J E, Braun D et al. *Synthetic Metals*, 1995, 71:2179.
- [24] Pinto M R, Hu B, Karasz F E et al. *Polymer*, 2000, 41:8095~8102.
- [25] Ohmori Y, Uchida M, Muro K et al. *Jpn. J. Appl Phys, Part 1*, 1993, 30(11B):3895.
- [26] Bolognesi A, Botta C, Geng G et al. *Synth. met.*,1995, 71:2191.
- [27] Pei Q, Zucearello G, Ahlskog M et al. *Polymer*, 1994, 35:134.
- [28] Gustafsson J C, Liedberg B, Inganas O et al. *Sol State Ionics*, 994, 69:145.
- [29] Dieteick M, Heine J, Heywang G et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 369:87.
- [30] Berggern M, Gustafsson G, Inganas O et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 6(12):1489.
- [31] Berggern M, Gustafsson G, Inganas O et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 71:2185.
- [32] Berggern M, Gustafsson G, Inganas O et al. *Advanced Materials*, 1994,6(6):488.
- [33] 覃显灿, 张爱清, 曾繁涤. *湖北化工*, 2000, (3):1.
- [34] Bolognesi A, Botta C, Geng Z et al. *Synthetic Metals*, 1995, 71:2191.
- [35] Baigent D R, Hamer D J, Friend R H et al. *Synthetic Metals*, 1995, 71:2175.
- [36] Nishino H, Yu G, Heeger A J et al. *Synthetic Metals*, 1995, 68:243.
- [37] Germ G, Leditaky G, Ullrich B et al. *Adv Mater*, 1992, 4:36.
- [38] Scherf U, Mullen K. *Polymer Preprints*, 1994, 35(1):200.
- [39] Gin D L, Avlyanov J K, Min Y et al. *Polymer Preprints*, 1994, 35(1):287.
- [40] Yang Y, Pei Q, Heeger A J. *J. Appl. Phys.*,1996,79(2),15:934.
- [41] Fukuda M, Sawada K, Yoshino K et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, 28:L1433.
- [42] Ohmori Y, Uchida M, Muro K et al. *Adv. Mater*, 1992, 35(1):200.
- [43] Parker I D, Pei Q, Marrocco M. *Appl. Phys. Lett.*,1994,65(1c):1272 .
- [44] Maxdem Inc. *USP*:5,247050.1992.
- [45] Sokolik I. *J. Appl. Phys.*,1993,74(5):3584.
- [46] Yang Z, Sokolik I, Karasz F E. *Macromolecules*, 1993,26:1180.
- [47] Kido J, Kimura M, Nagai, K. *Science*, 1995,267:1332.