

· 研究论文 ·

聚芴/聚二甲基硅氧烷复合半导体薄膜的相容性调控与光电性能

杜齐心[†] 郭晓琪[†] 王天赐[†] 陶健 韩亚敏* 白鲁冰* 林进义

(南京工业大学柔性电子(未来技术)学院 柔性电子全国重点实验室 南京 211816)

摘要 针对柔性显示器件对可拉伸性与环保型溶液加工的需求,本研究设计并合成了一种含杂化硅氧烷侧链的聚芴高分子,并将其与聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性体共混构筑复合半导体薄膜.研究发现,硅氧烷侧链能有效调控复合薄膜的相容性,显著抑制相分离,在70%的弹性体比例下薄膜仍保持均匀形貌.此外,该聚合物薄膜呈现优异的深蓝光发射,荧光量子产率(PLQY)可达50.7%,并在多种绿色溶剂中具有良好的溶解性,且光电性能与使用传统甲苯溶剂时相当,为实现可拉伸显示器件的环保加工提供了可能.基于纯聚合物薄膜和复合薄膜制备的聚合物发光二极管(PLED)均展现出较好的深蓝电致发光性能,且复合薄膜器件在PDMS比例增加时表现出相对缓慢的性能衰减.本研究为开发兼具可拉伸性、绿色加工性与高性能的柔性光电材料提供了可行的分子设计策略.

关键词 可拉伸;聚芴/弹性体;复合半导体薄膜;杂化硅氧烷;绿色溶剂

引用: 杜齐心,郭晓琪,王天赐,陶健,韩亚敏,白鲁冰,林进义.聚芴/聚二甲基硅氧烷复合半导体薄膜的相容性调控与光电性能.高分子学报,doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26039.

Citation: Du, Q. X.; Guo, X. Q.; Wang, T. C.; Tao, J.; Han, Y. M.; Bai, L. B.; Lin, J. Y. Tuning compatibility and optoelectronic properties of polyfluorene/polydimethylsiloxane composite semiconductor films. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26039.

半导体器件的柔性化为电子设备带来了更高的形变自由度,极大地拓展了柔性电子设备的使用场景.其中,可拉伸显示被视为下一代可穿戴人机交互系统的重要组成部分^[1-4].围绕可弯曲、可延展电致发光器件,研究者们从器件结构设计(“岛桥”阵列结构、折纸/Kirigami结构、屈曲/褶皱结构)、新材料开发等角度做出了多种尝试^[5-8].发光共轭聚合物具有优异的溶液成膜性能,可通过低成本印刷工艺实现大面积发光器件的制备,并且具有高分子材料所特有的力学特性,能够通过化学修饰和薄膜组份调控赋予薄膜优异的拉伸性能,受到了人们的广泛关注^[9-13].

然而,与传统高分子相比,聚合物半导体的刚性共轭分子结构使其弹性模量较大,导致薄膜易发生脆性断裂,难以满足柔性可拉伸显示器件对长期应变稳定性的需求^[14-16].此外,其溶液加工过程通常依赖氯仿、氯苯等含卤有毒溶剂,带来了不容忽视的环境污染与健康风险^[17-19].

目前,提升聚合物半导体薄膜拉伸性的策略主要包括:(1)通过化学修饰引入长烷基链或共轭打断基团^[20-22],(2)通过物理共混,添加增塑剂或与弹性体复合制备半导体薄膜^[23-25].其中,与弹性体共混构筑复合半导体薄膜,不仅能够利用弹性体的机械拉伸特性,还能在一定程度上保持

2026-02-05收稿,2026-03-19录用, 网络出版.

基金项目:国家自然科学基金(基金号 62105262, 62205141, 22075136).

[†] 共同第一作者.

* 通信联系人, E-mail: iamymhan@njtech.edu.cn; iamllbbai@njtech.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26039; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7587

共轭高分子的半导体特性,在可拉伸有机光伏和场效应晶体管领域得到广泛研究^[26-29].文献中报道的弹性体主要包括苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)^[30-32]、聚氨酯(PU)^[33-35]、乙烯-聚醋酸乙烯酯(EVA)^[36].但是,作为应用最广泛的弹性体之一,聚二甲基硅氧烷(PDMS)在该类复合体系中的研究却相对较少.这主要是由于共轭聚合物与PDMS弹性体之间的溶解度参数(δ)相差较大,导致两者热力学上不兼容,共混后薄膜内部易产生严重的相分离,进而劣化复合薄膜的形貌均一性与光电性能^[37].因此,如何提高共轭聚合物与PDMS的相容性,有效抑制复合半导体薄膜中的相分离,对于推动高性能可拉伸电子器件的开发具有重要意义.

本研究中,我们以宽带隙蓝光聚芴高分子(polyfluorenes)为研究对象,提出基于相似相溶原理调控复合半导体薄膜相容性的新策略.通过

在9,9-二芳基芴骨架中引入杂化硅氧烷侧链,制备了共轭聚合物PDBF_{SiO}.进一步地,为探究该策略的有效性,将其与不含硅氧烷侧链的聚合物PDBF_{C8}进行对比,对聚芴/PDMS复合薄膜开展了的相关研究.研究表明,PDBF_{SiO}与PDMS具有更好的相容性.其复合薄膜内部未观察到明显的相分离现象,且荧光光谱与纯PDBF_{SiO}薄膜基本保持一致,表明PDMS弹性体的引入并未对聚芴的本征蓝光发射特性产生不利影响.得益于两者之间优异的相容性,基于PDBF_{SiO}/PDMS复合薄膜制备的PLED器件展现出相对缓慢的性能衰减趋势.此外,硅氧烷侧链有效提升了聚芴在多种绿色溶剂中的溶解性,且由此制备的PLED器件其电致发光性能与使用传统甲苯溶剂时相当.本研究为开发基于PDMS弹性体的高性能复合半导体薄膜提供了新的思路与实验依据.

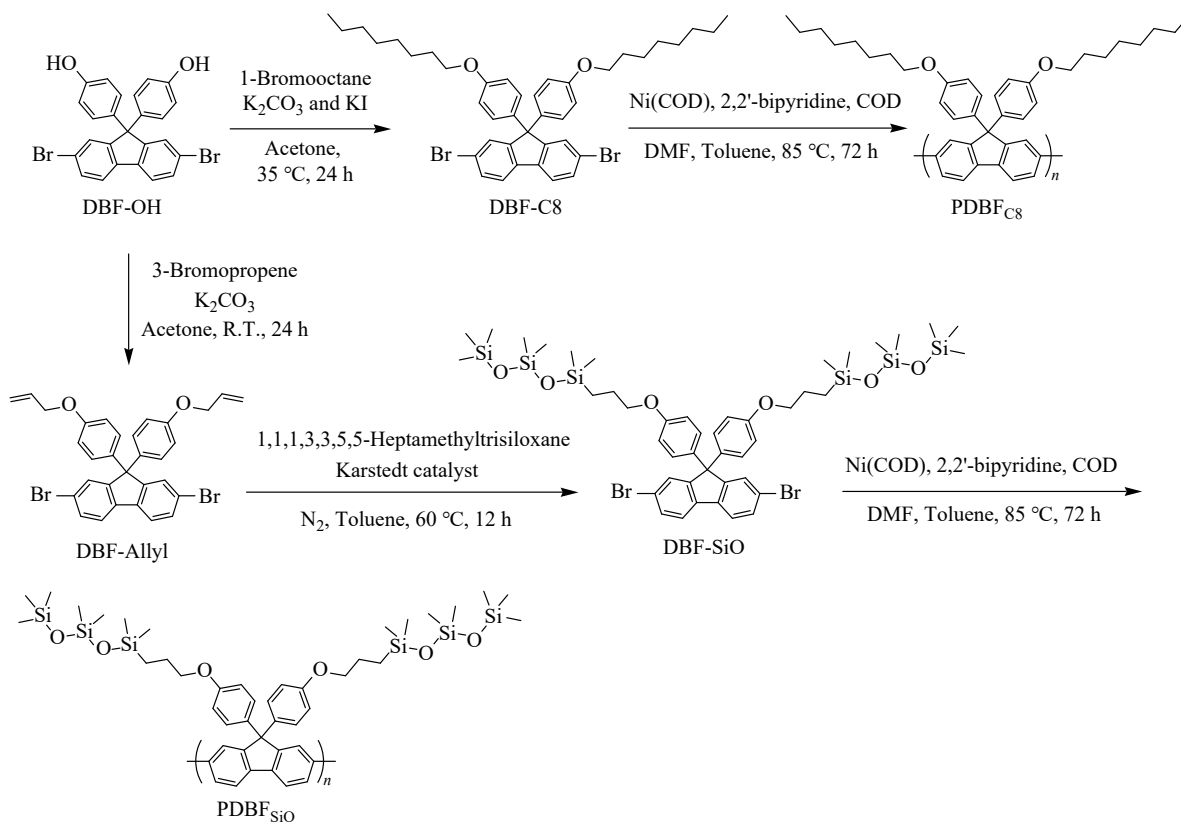


Fig. 1 Synthetic route to diarylfluorene-based polymers: PDBF_{SiO} and PDBF_{C8}.

1 实验部分

1.1 样品表征

核磁共振氢谱(¹H-NMR)和碳谱(¹³C-NMR)测

试均采用JNM-ECZ400S/L1核磁共振波谱仪,以氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂进行测试;聚合物相对分子质量采用凝胶渗透色谱仪(GPC)测试得到,色谱级四氢呋喃(THF)为流动相;紫外-可见吸收

(UV-Vis)和荧光光谱(PL)分别采用 Shimadzu UV-1780型紫外-可见分光光度计和 Hitachi F-7100型荧光光谱仪进行测试；聚合物的热分解温度(T_d)通过热重分析仪(TGA2)在氮气保护下测试得到，温度扫描范围为25~700 °C，变温速率为10 °C/min；玻璃化转变温度(T_g)采用 DSC214 Polyma 型示差扫描量热仪在氮气保护下测试得到，温度扫描范围为30~300 °C，升温速率为10 °C/min，降温速率为25 °C/min (图2)；显微照片通过尼康显微镜(LV100ND)在室温下测试表征；荧光量子效率(PLQY)数据通过装有氙灯(Xe900)的爱丁堡 FLSP980 测试获得。

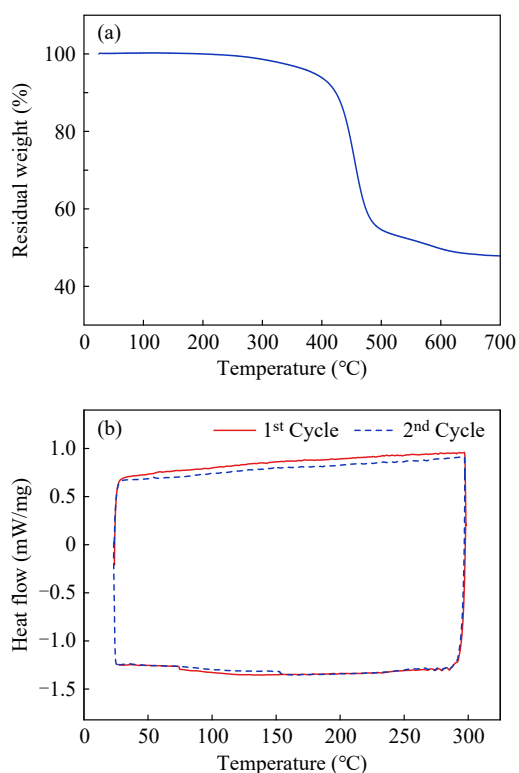


Fig. 2 (a) The thermogravimetric (TGA) and (b) differential scanning calorimetry (DSC) curves of PDBF_{SiO} with a heating and cooling rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere.

1.2 Flory-Huggins 相互作用参数计算

Flory-Huggins 相互作用参数(χ)可以用于定量评估两种组分的相容性，其值越小表明相容性越好^[37]。 χ 值可以通过表面能数据根据公式(1)计算获得：

$$\chi = K \left(\sqrt{\gamma_1} - \sqrt{\gamma_2} \right)^2 \quad (1)$$

其中，比例常数 K 的典型值为 $116 \times 10^3 \text{ m}^{-0.5}$ ； γ_1 和 γ_2 分别为共混两组分的表面能，可以根据 Owens-

Wendt 模型^[38]，用水和乙二醇(EG)的接触角数据，根据公式(2)和(3)计算得到：

$$\gamma = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad (2)$$

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \right) \quad (3)$$

其中，表面能 γ 是固体薄膜色散分量 γ_s^d 和极性分量 γ_s^p 之和， θ 为液体在固体表面的接触角， γ_l 是测试液体的总表面能， γ_l^d 和 γ_l^p 分别为液体的色散分量和极性分量。

1.3 器件制备与表征

本研究中聚合物发光二极管的制备均采用 ITO 导电玻璃为阳极，PEDOT:PSS 为空穴注入层(HIL)，TPBi 为电子传输层(ETL)，LiF 为电子注入层(EIL)，铝为阴极。制备过程如下：分别用洗涤剂、乙醇、丙酮、异丙醇和超纯水先后超声清洗 ITO 玻璃基片，并用氮气吹干，之后在紫外灯箱中处理 10 min。首先将 PEDOT:PSS 以 2000 r/min 的速度在空气中旋涂 30 s，并 120 °C 退火 20 min；然后，将发光聚合物的甲苯溶液(10 mg/mL)以 1500 r/min 旋涂 40 s，并在手套箱中 120 °C 退火 15 min；最后，将样品转移至高真空蒸镀仓中，分别蒸镀 TPBi、LiF 和 Al，从而制得有效发光面积为 4 mm² 的发光器件。器件相关性能通过 Keithley 2400 源表和光谱仪(QE65Pro)测试得到。

2 结果与讨论

2.1 光谱性质

为了研究杂化硅氧烷基链的引入是否会对聚芴的光学性质产生影响，首先对比了 PDBF_{SiO} 和 PDBF_{C8} 在稀溶液及薄膜状态下的 UV-Vis 光谱和 PL 光谱(图 3(a))。在稀溶液中，PDBF_{SiO} 和 PDBF_{C8} 的最大吸收峰分别为 385 nm 和 389 nm，归属于聚芴主链的吸收。稀溶液的 PL 光谱几乎相同，最大发射峰均为 417 nm。在薄膜状态下，PDBF_{SiO} 的吸收光谱几乎与 PDBF_{C8} 重合。而对于其 PL 光谱，PDBF_{SiO} 的 0-0 跃迁发射峰位于 420 nm，PDBF_{C8} 的 0-0 发射峰为 424 nm。这一结果表明，具有更大键角和键长的杂化硅氧烷侧链的引入，能够有效削弱聚芴共轭主链间的相互作用，从而在一定程度上抑制其聚集行为。进一步，对蓝光薄膜的 PLQY 进行了表征，其中，PDBF_{SiO} 薄膜的 PLQY 为 50.7%，远高于 PDBF_{C8} 薄膜的 18.9%。这进一步说明，相较于传统的辛氧基烷基链，杂化硅氧

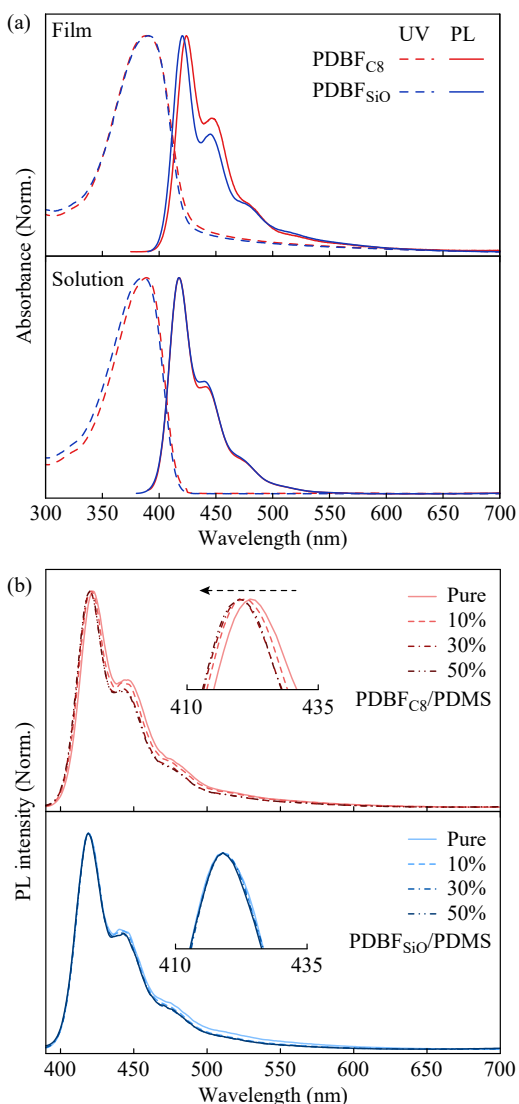


Fig. 3 (a) UV-Vis absorption and PL spectra of PDBF_{C8} and PDBF_{SiO} in dilute solution (10^{-5} mol/L in toluene) and spin-coated film states; (b) PL spectra of PDBF_{C8}/PDMS and PDBF_{SiO}/PDMS composite films at different PDMS blending ratios.

烷侧链能更有效地抑制主链聚集所导致的激子淬灭, 进而提高激子的辐射跃迁速率.

之后, 将 PDBF_{SiO} 以及 PDBF_{C8} 分别与 PDMS 按不同比例共混制备了一系列复合蓝光薄膜, 并对它们的发光性质进行了表征. 如图 3(b) 所示, 所有复合薄膜的 PL 光谱和纯聚合物薄膜的光谱基本保持一致, 0-0 跃迁发射峰未见明显位移, 表明 PDMS 的引入并未对聚芴的本征蓝光发射行为产生显著影响. 值得注意的是, 随着弹性体含量从 10% 增加至 50%, PDBF_{C8}/PDMS 复合薄膜的 PL 光谱呈现出明显的蓝移现象; 相比之下, PDBF_{SiO}/PDMS 复合薄膜的 0-0 发射峰则始终保

持稳定. 我们推测, 这一差异源于 PDBF_{SiO} 和 PDBF_{C8} 与 PDMS 之间相容性的不同: PDBF_{C8} 与 PDMS 之间相容性较差, PDMS 链段增多与共轭体产生相分离, 导致聚芴主链在相分离界面处倾向于采取伸展的构象(链段间扭转角增大), 使得共轭长度减小, 有效带隙增大(HOMO-LUMO), 从而引起光谱蓝移^[39]; 而 PDBF_{SiO} 与 PDMS 之间相容性较好, 共混后聚芴分子链仍能维持其本征的无规线团构象, 因此光谱特征得以保留.

2.2 相容性研究

在进行相容性研究之前, 我们首先对旋涂制备的聚芴蓝光薄膜的表面形貌进行了表征, 如图 4 所示. 2 种聚合物薄膜表面均光滑平整, 无明显聚集颗粒, 表面粗糙度值分别为 0.39 nm 和 0.29 nm, 表明 2 种聚芴材料均具有优异的溶液成膜特性. 随后, 为了验证相似相容性侧链在调控聚芴/PDMS 复合薄膜相分离方面的有效性, 我们制备了一系列不同 PDMS 共混比例的聚芴/PDMS 复合薄膜, 并通过光学显微镜观察其形貌, 如图 5 所示. 当 PDMS 共混比例较小时(10% 和 30%), 2 种聚合物与 PDMS 的复合薄膜均没有观察到明显的相分离. 而当 PDMS 共混比例增加到 40% 时, PDBF_{C8} 与 PDMS 开始产生相分离现象, 且随着 PDMS 共混比例的增加, 相分离尺寸逐渐变大. 相比之下,

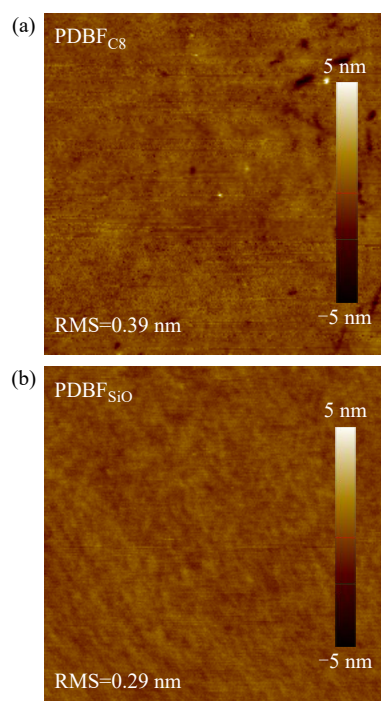


Fig. 4 The atomic force microscope (AFM) height images of polymer spin-coated films. The scanning range is 5 μ m.

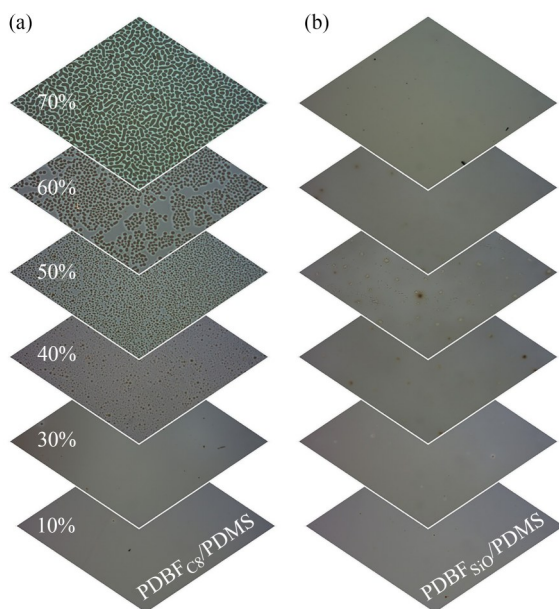


Fig. 5 The microscope pictures of (a) PDBF_{C8}/PDMS and (b) PDBF_{SiO}/PDMS composite films at PDMS blending ratio ranging from 10% to 70%. The scale bar is 20 μm .

PDBF_{SiO}/PDMS复合薄膜即使在高达70%的PDMS共混比例下仍能保持均匀的薄膜形貌. 这一结果

充分说明硅氧烷侧链能够显著提高聚芴与PDMS弹性体之间的相容性. 为了定量分析2种聚合物与弹性体之间相容性的差异, 我们通过接触角测试计算得到聚芴和PDMS的表面能, 并通过Owens-Wendt模型计算了二者的Flory-Huggins相互作用参数(χ). 如表1所示, PDBF_{C8}和PDBF_{SiO}与PDMS的相互作用参数分别为2.66K和1.55K, 其中K为比例常数, 典型值为 $116 \times 10^3 \text{ m}^{-0.5}$. 研究表明, χ 值越小, 两组分之间的相容性越好^[37]. 因此, PDBF_{SiO}与PDMS之间更小的 χ 值证实了两者具有更优异的相容性. 然而, 显微镜中观察到的这种宏观尺度的“均匀形貌”并不意味着PDBF_{SiO}与PDMS达到了分子级别的互溶. 根据高分子共混热力学理论, 当两组分的Flory-Huggins相互作用参数 $\chi > 0$ 时, 体系在热力学上倾向于发生相分离. 因此PDBF_{SiO}/PDMS复合薄膜中更可能形成纳米尺度的微相分离结构. 这种“纳米受限”的形貌既保证了薄膜在微观上的均一性, 又为后续优化载流子传输与力学性能奠定了结构基础.

Table 1 Surface energies and Interaction parameter for polyfluorenes with PDMS.

Polymer	Contact angle ($^\circ$)		Surface energy ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-2}$)			Interaction parameter (χ) (K)
	Water	EG ^a	γ_s^d	γ_s^p	γ	
PDMS	118	102	8.21	0.69	8.90	-
PDBF _{C8}	86	72	9.37	11.91	21.28	2.66
PDBF _{SiO}	103	82	16.13	1.76	17.88	1.55

^a EG is ethylene glycol.

此外, 我们分析了溶剂类型对聚芴/PDMS复合薄膜相分离的影响. 我们以四氢呋喃为溶剂制得PDBF_{C8}/PDMS复合薄膜, 分别在日光和紫外灯下通过显微镜观察其表面形貌. 如图6所示, 即使在四氢呋喃溶剂中, PDBF_{C8}与PDMS之间仍出现明显的相分离. 紫外灯下的荧光图片进一步揭示, PDBF_{C8}以孤岛状分散于PDMS连续相基质中. 这一结果有效排除了溶剂因素对相分离的主导作用, 证实聚芴与PDMS之间的相容性差异主要源于两者自身化学结构所导致的表面能差异. 基于此, 本研究证实了基于相似相溶原理对聚合物半导体材料进行分子结构修饰, 为实现复合半导体薄膜的微观相态结构及其力-电-光学性能的协同调控提供了新的研究思路.

2.3 本征力学性能研究

为评估复合薄膜的拉伸性能, 采用薄膜拉伸测试仪对纯聚合物薄膜及PDMS比例为50%的复合薄膜进行了力学表征. 对于纯聚合物薄膜, 由于共轭链段本身脆性比较大, 难以制样进行力学性能测试. 对于复合薄膜, 其应力-应变数据如图6(c)所示, 与PDMS共混后形成复合薄膜后拉伸性能均有所提升, 其中, PDBF_{C8}/PDMS复合薄膜的断裂伸长率 $>100\%$, 弹性模量为31 MPa, 表现出“强而韧”的特性; PDBF_{SiO}/PDMS复合薄膜断裂伸长率为70%, 弹性模量为17.7 MPa, 却表现出了“软而脆”的特性. 这主要是因为, 虽然PDBF_{C8}与PDMS的共混薄膜有相分离, 但PDBF_{C8}以孤岛状分散于PDMS连续相中, 并未完全破坏PDMS网络的连续性, 最终断裂伸长率

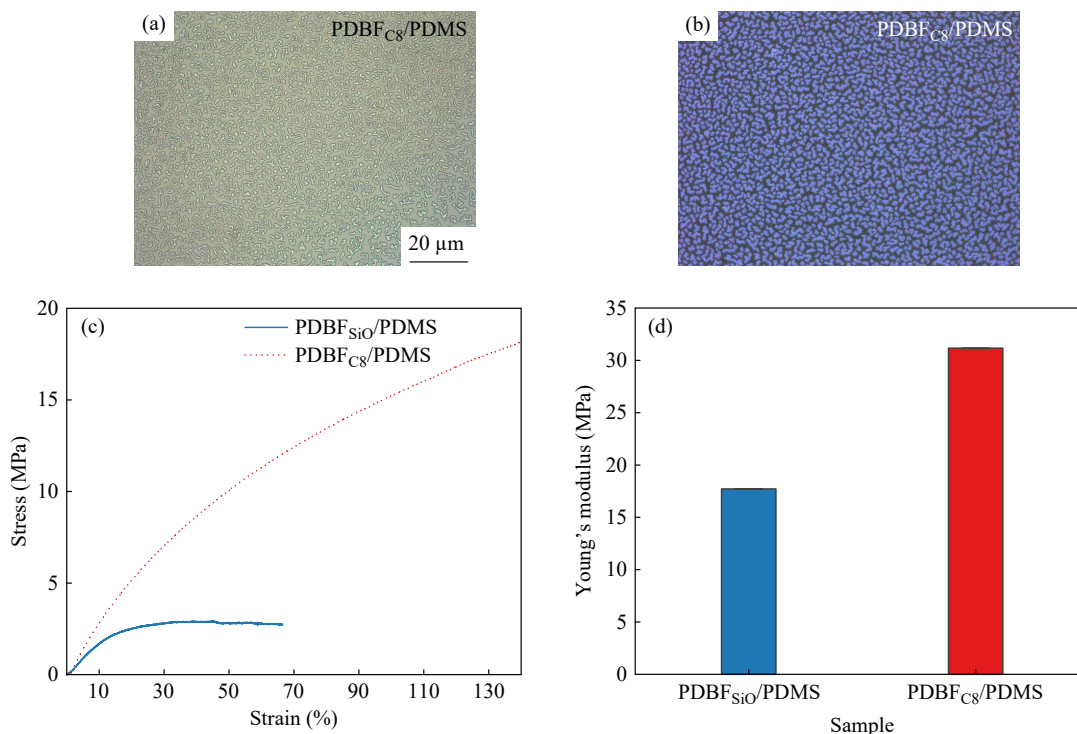


Fig. 6 The microscope images of films spin-coated from tetrahydrofuran solution. (a) Image at white light; (b) Image at UV light; (c) The strain-stress curves and (d) elastic modulus of free-standing composite films with PDMS content of 50 wt%.

主要由PDMS的性能决定.而在PDBF_{SiO}与PDMS的共混薄膜中,共混结构可以PDMS分子链部分互溶,且PDBF_{SiO}分子链本身柔性差,无法形成有效的增强网络,反而稀释了PDMS分子链之间原有的物理缠结,导致单位体积内有效承力的“网络点”减少,拉伸时只需要很小的力就能使分子链滑移,表现为低模量.当拉伸时,应力会均匀地分布在分子网络上,一旦某个薄弱的共价键或交联点断裂,裂纹会迅速贯穿整个均匀结构,导致材料发生脆性断裂,无法充分伸展.由此可见,虽然与弹性体共混能提高发光共混聚合物薄膜的拉伸性能,但相态结构与复合薄膜的力学性能密切相关.

2.4 电致发光性能

为评估不同PDMS共混比例(10%、30%、50%)对蓝光PLED电致发光性能的影响,我们采用甲苯溶液制备了相应的PDBF_{C8}/PDMS和PDBF_{SiO}/PDMS复合薄膜,并以其作为发光层构筑了PLED器件,结构为ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/EML(40~60 nm)/TPBi(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm).图7展示了器件的电流密度和亮度随电压的变化曲线,可以发现,当PDMS比例从10%增大到50%,基于PDBF_{C8}/PDMS复合薄膜的器件电流

密度呈现更明显的衰减,而基于PDBF_{SiO}/PDMS复合薄膜的器件电流密度变化不大.2种器件的最大亮度均明显下降,但PDBF_{C8}/PDMS基器件的衰减幅度更为剧烈:其亮度从1204 cd/m²骤降至85 cd/m²,降幅约15倍;相比之下,PDBF_{SiO}/PDMS基器件的亮度则从226 cd/m²降至37 cd/m²,降幅约6倍.值得注意的是,虽然2种PLED器件的亮度均呈现明显下降,但是基于PDBF_{SiO}/PDMS复合薄膜的器件启亮电压并没有明显变化.以上结果说明,PDBF_{SiO}与PDMS之间优异的相容性有效抑制了薄膜相分离对电荷传输与复合过程的破坏.另外,随着PDMS比例的增加,2种PLED器件的最大外量子效率(EQE)和电流效率(CE)也出现下降趋势.PDBF_{C8}在10%、30%和50%PDMS混合比例下的最大EQE和CE分别为0.32%、0.26%、0.21%和0.22、0.08、0.10 cd/A;PDBF_{SiO}在10%、30%和50%PDMS混合比例下的最大EQE和CE分别为0.17%、0.16%、0.08%和0.08、0.04、0.04 cd/A.图8(a)和8(c)分别展示了基于PDBF_{C8}/PDMS和PDBF_{SiO}/PDMS复合薄膜制备的PLED器件在8 V驱动电压下的电致发光(EL)光谱.尽管随着PDMS比例的增加,发光强度均明显下降,但EL光谱的形状均保持稳定.而且,

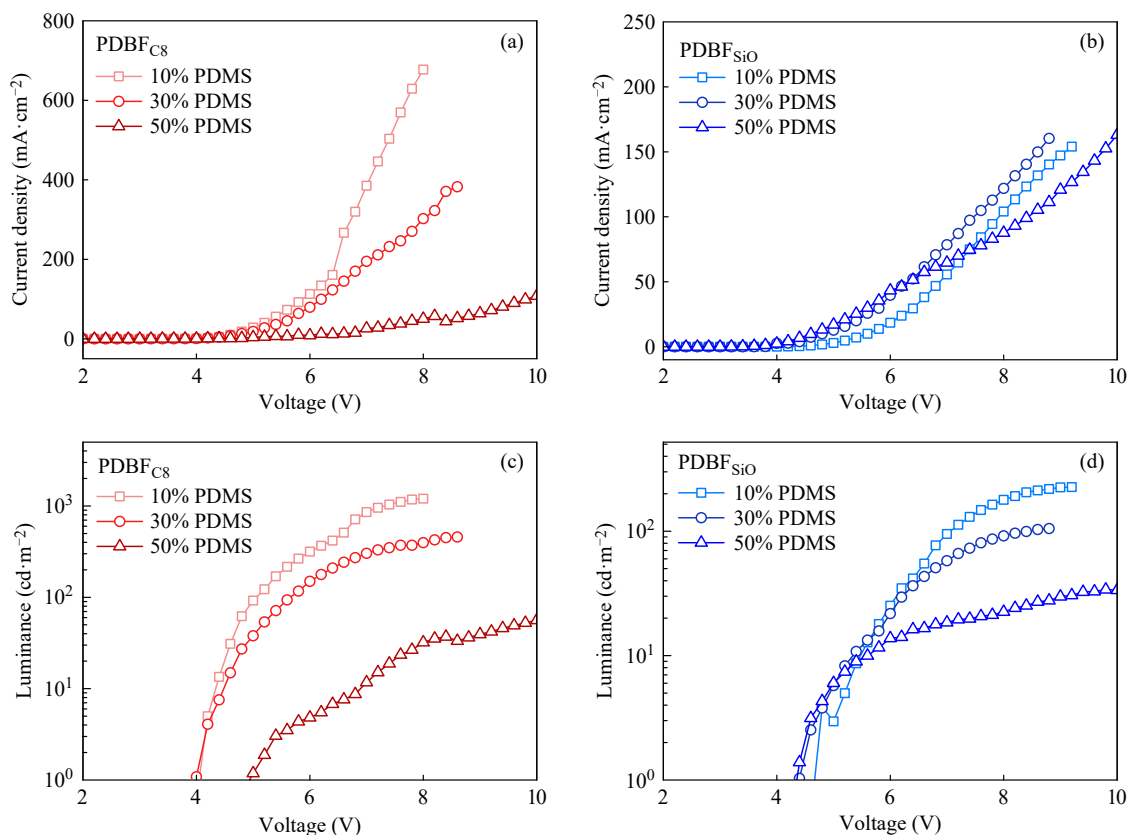


Fig. 7 (a, b) The current density versus voltage curves of PDBF_{C8} and PDBF_{SiO} at different loading contents of PDMS; (c, d) The luminance versus voltage curves of devices based on composite films of PDBF_{C8} and PDBF_{SiO} with different blending ratios of PDMS.

所有器件的EL特征峰位不随PDMS比例或驱动电压发生明显改变(图8(b)和8(d)). 其中, PDBF_{C8}/PDMS器件的主发射峰位于425 nm, PDBF_{SiO}/PDMS器件的主发射峰位于420 nm, 两者均呈现深蓝色发光特性, CIE-1931色坐标均在(0.19, 0.15)左右. 这说明PDMS的引入并不会显著影响PLED器件的蓝光特性.

2.5 绿色溶液加工特性

聚合物半导体具有刚性共轭骨架, 通常需要使用氯仿、甲苯、氯苯等溶剂进行加工, 对人体及环境造成潜在威胁. 绿色溶剂, 亦称环境友好型溶剂, 以其可生物降解、半衰期短及低毒无害等特性, 被视为理想的替代选择. 硅氧烷基团具有较长的Si—O键键长(0.164 nm), 以及较大的Si—O—Si键角(143°), 其被引入到侧链可以赋予共轭聚合物更好的溶解性. 为此, 分别选取甲苯以及3种绿色溶剂——乙酸异丁酯(Isobutyl Acetate)、柠檬烯(Limonene)和2-甲基四氢呋喃(2-MeTHF), 配制了浓度为10 mg/mL的PDBF_{SiO}聚合物溶液. 结果表明, PDBF_{SiO}在以上环保溶剂中均能完全

溶解. 随后, 对不同溶剂制备的薄膜进行了光谱表征, 如图9所示. 通过甲苯、2-甲基四氢呋喃和乙酸异丁酯溶液制备的薄膜UV和PL光谱基本一致, 最大吸收峰均位于391 nm, 最大发射峰均位于420 nm. 而通过柠檬烯溶液制备的薄膜, 呈现明显的聚集态特征: 吸收峰出现明显的裂分, 且PL光谱在低能绿光波段的强度明显上升. 这一结果表明, PDBF_{SiO}在柠檬烯中的溶解度略低于另外两种绿色溶剂, 导致薄膜中分子聚集程度较高.

2.6 PLED器件制备

实现聚合物半导体材料的绿色印刷制备, 是推动聚合物印刷显示器件走向应用的关键一步. 然而, 聚芴蓝光材料易受薄膜内部缺陷态影响, 在绿色溶剂加工时易产生低能绿光带发射, 限制了其在有机光电子器件中的应用. 为筛选适用于器件制备的绿色溶剂, 前期我们考察了PDBF_{SiO}在乙酸异丁酯(116 °C)、2-甲基四氢呋喃(80 °C)和柠檬烯(175 °C)中的溶解性及成膜特性. 结果表明, PDBF_{SiO}在柠檬烯中的溶解度相对较差,

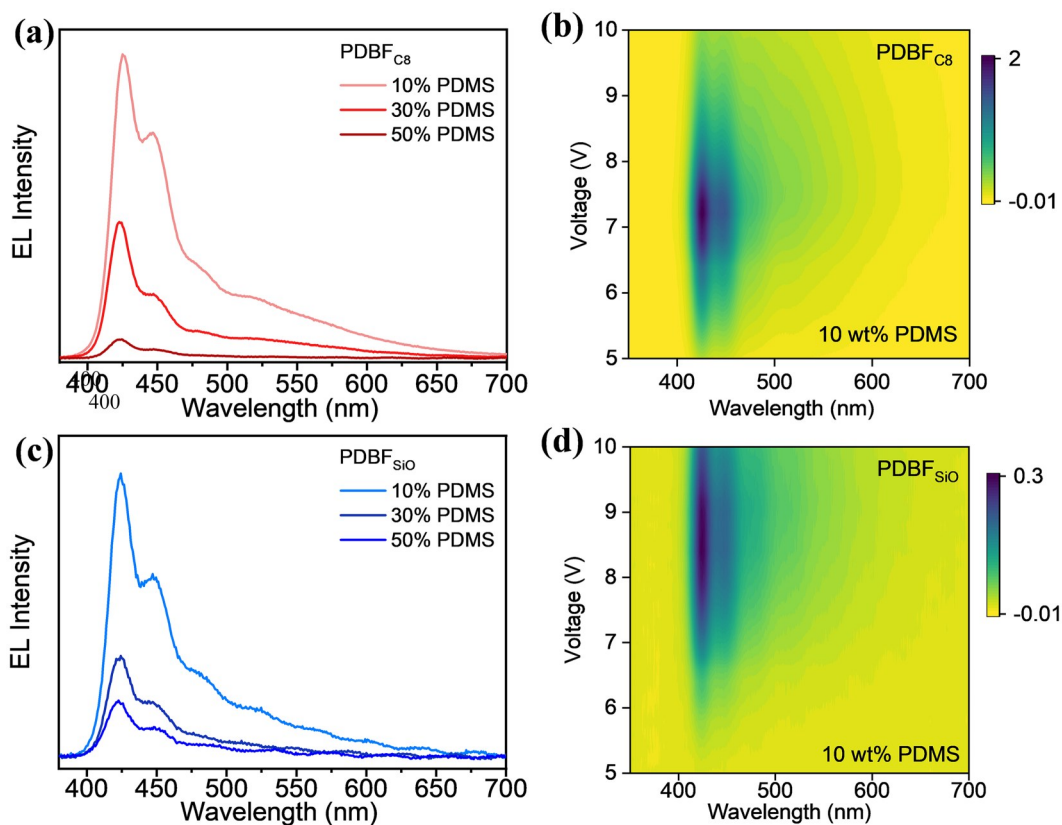


Fig. 8 (a, c) The EL spectra of devices based on PDBF_{C8} and PDBF_{SiO} composite films at different blending ratio of PDMS. All spectra were recorded at applied voltage of 8 V; (b, d) 2D images of voltage-dependent EL spectra for PDBF_{C8}/PDMS and PDBF_{SiO}/PDMS-based PLED devices (10% PDMS).

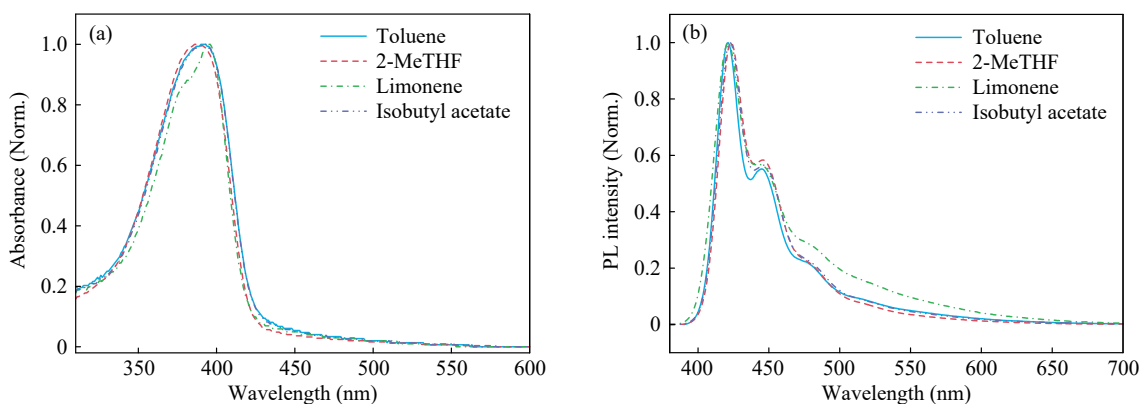


Fig. 9 UV-Vis absorption and PL spectra of PDBF_{SiO} films spin-coated from various eco-friendly solutions (10 mg/mL).

在乙酸异丁酯溶液中分子链保持良好分散。此外，溶剂的沸点对成膜质量至关重要：沸点过低（如2-甲基四氢呋喃）会导致旋涂过程中溶剂挥发过快，易产生薄膜缺陷；沸点过高（如柠檬烯）则可能导致溶剂残留，且所需的高温退火可能损害共轭组分的光电性能。综合考虑溶解性与工艺适配性，我们选择沸点（116 °C）与常用溶剂甲苯（110 °C）最为接近的乙酸异丁酯作为绿色溶剂代表，进一步制备PLED器件以评估其电致发光性

能。如图10所示。2种溶剂所制备的器件在相同电压下（8 V）的EL光谱形状基本一致，均呈深蓝发光，表明乙酸异丁酯未对蓝光发射产生明显影响。从电流密度-电压-亮度（ $J-V-L$ ）特性曲线来看，甲苯溶液制备的器件最大亮度为404 cd/m²，而乙酸异丁酯溶液制备的器件为397 cd/m²，两者性能相当。此外，基于甲苯溶液的器件最大EQE和CE分别为0.28%和0.24 cd/A，而基于乙酸异丁酯溶液的器件最大EQE和CE分别为0.41%和

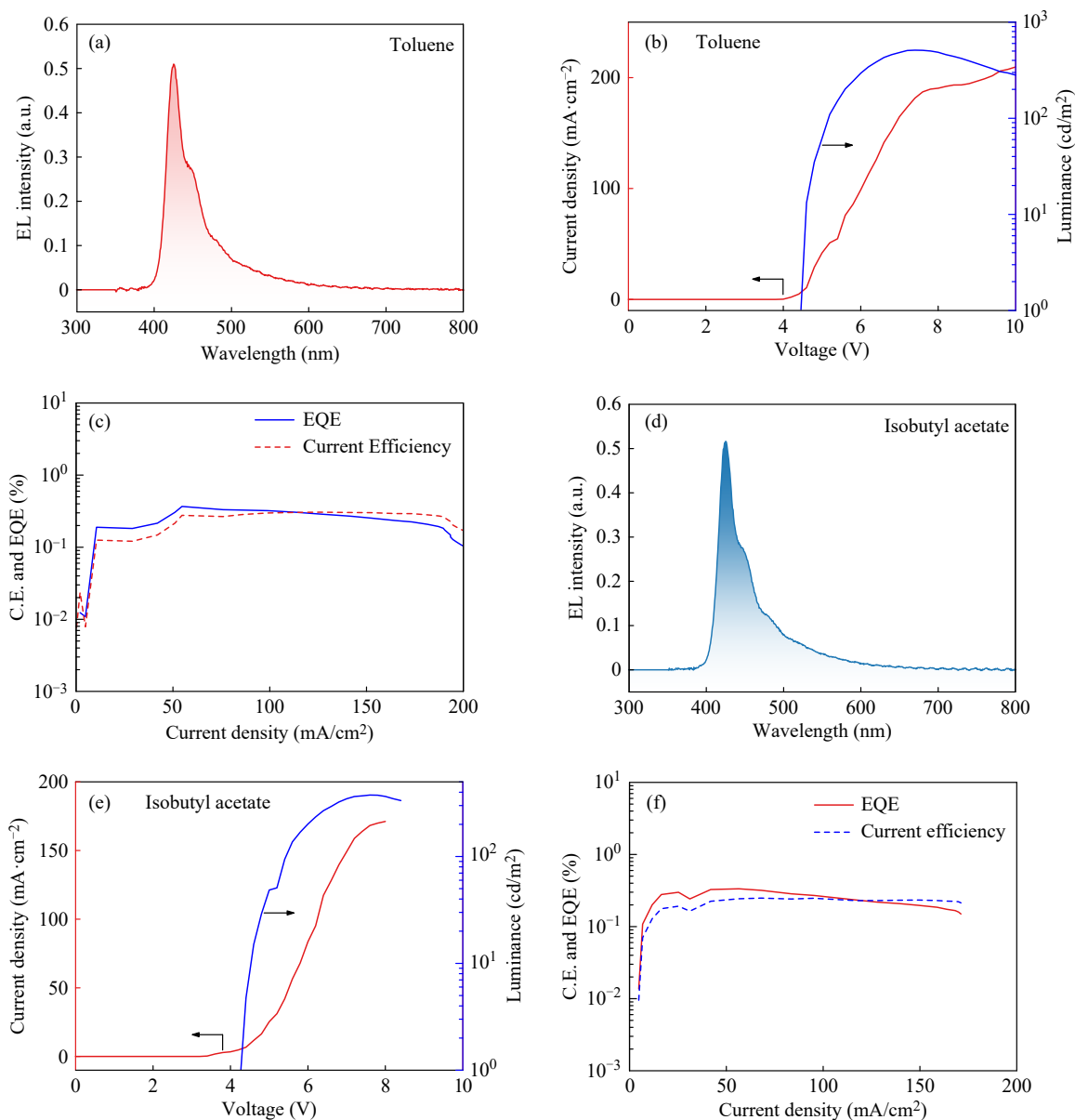


Fig. 10 The EL spectra (a, d), current density-voltage-luminance (J - V - L) curves (b, e), external quantum efficiency (EQE) and current efficiency (CE) versus current density curves (c, f) of PLED devices based on PDBF_{SiO} films spin-coated from toluene and isobutyl acetate solutions.

0.29 cd/A. 综合以上器件性能数据可知, 使用乙酸异丁酯作为溶剂不会对 PDBF_{SiO} 的 PLED 器件性能产生负面影响. 这一结果证实了 PDBF_{SiO} 作为环保印刷型发光聚合物在显示领域的应用潜力.

3 结论

通过侧链工程策略, 成功设计并制备了一种兼具优异绿色溶剂溶解性与良好 PDMS 相容性的聚茆高分子 PDBF_{SiO}. 研究表明, 引入杂化硅氧烷侧链不仅能有效提高聚茆在多种绿色溶剂中

的溶解能力, 还能显著增强其与 PDMS 弹性体之间的相容性. 基于 PDBF_{SiO}/PDMS 复合薄膜构筑的 PLED 器件展现出相对缓慢的性能衰减, 这主要得益于两者之间更佳的相容性, 抑制了相分离过程对载流子传输与激子复合的破坏. 此外, PDBF_{SiO} 在多种绿色溶剂中仍能保持良好的光电性能, 其相应的 PLED 器件展现出良好的蓝光发射特性. 本研究为开发兼具可拉伸性与绿色溶液加工特性的柔性光电器件提供了一种可行的材料设计范式, 对推动柔性印刷显示技术的可持续发展具有重要意义. 需要指出的是, 目前基于

PDBF_{SiO}的PLED器件效率仍有较大提升空间,这主要受限于聚芴类材料固有的自吸收效应以及复合薄膜中PDMS绝缘组分对载流子密度的稀释作用.后续研究可从以下方面优化:(1)优化分子结构,构建新型发光材料,缓解共混体系中载流

子传输受阻的问题;(2)优化PDMS与聚合物之间的相分离尺度,构建双连续结构以实现载流子传输与力学拉伸性的更好平衡;(3)进一步研究复合薄膜在循环拉伸条件下的光电性能稳定性,为其在可拉伸显示中的实际应用奠定基础.

REFERENCES

- 1 Zhang, Z. T.; Wang, Y.; Jia, S. S.; Fan, C. H. Body-conformable light-emitting materials and devices. *Nat. Photonics*, **2024**, 18(2), 114–126.
- 2 Zhang, P.; Lei, I. M.; Chen, G. D.; Lin, J. S.; Chen, X. M.; Zhang, J. J.; Cai, C. C.; Liang, X. Y.; Liu, J. Integrated 3D printing of flexible electroluminescent devices and soft robots. *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 4775.
- 3 Yokota, T.; Zalar, P.; Kaltensbrunner, M.; Jinno, H.; Matsuhisa, N.; Kitanosako, H.; Tachibana, Y.; Yukita, W.; Koizumi, M.; Someya, T. Ultraflexible organic photonic skin. *Sci. Adv.*, **2016**, 2(4), e1501856.
- 4 李松壕, 孙明源, 魏子翔, 王以轩, 胡文平. 用于人机交互设备的本征可拉伸功能器件和高分子材料. *高分子学报*, **2024**, 55(6), 637–654.
- 5 Keum, K.; Yang, S.; Kim, K. S.; Park, S. K.; Kim, Y. H. Recent progress of stretchable displays: a comprehensive review of materials, device architectures, and applications. *Soft Sci.*, **2024**, 4(4): ■–■.
- 6 Rafeedi, T.; Lipomi, D. J. Multiple pathways to stretchable electronics. *Science*, **2022**, 378(6625), 1174–1175.
- 7 Yin, H. X.; Zhu, Y.; Youssef, K.; Yu, Z. B.; Pei, Q. B. Structures and materials in stretchable electroluminescent devices. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(22), 2106184.
- 8 Lee, D.; Kim, S. B.; Kim, T.; Choi, D.; Sim, J. H.; Lee, W.; Cho, H.; Yang, J. H.; Kim, J.; Hahn, S.; Moon, H.; Yoo, S. Stretchable OLEDs based on a hidden active area for high fill factor and resolution compensation. *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 4349.
- 9 Zheng, H.; Zheng, Y. N.; Liu, N. L.; Ai, N.; Wang, Q.; Wu, S.; Zhou, J. H.; Hu, D. G.; Yu, S. F.; Han, S. H.; Xu, W.; Luo, C.; Meng, Y. H.; Jiang, Z. X.; Chen, Y. W.; Li, D. Y.; Huang, F.; Wang, J.; Peng, J. B.; Cao, Y. All-solution processed polymer light-emitting diode displays. *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 1971.
- 10 Han, Y. M.; Gao, R.; Lu, Q. Q.; Bai, L. B.; Chen, W. Y.; Sun, N.; Wei, C. X.; An, X.; Sun, L. L.; Sun, C.; Liu, B.; Lin, J. Y.; Huang, W. Self-encapsulated light-emitting conjugated polymers with enhanced spectra aging stability for deep-blue polymer light-emitting diodes. *InfoMat*, **2025**, 7(12), e70058.
- 11 Bai, L. B.; Zhang, Y. H.; Han, Y. M.; Wang, S. J.; Zhuo, Z. Q.; Zheng, Y. Y.; Li, M. Y.; Chen, W. Y.; Yu, N. N.; Sun, L. L.; An, X.; Liu, B.; Wei, Q.; Lin, J. Y.; Huang, W. Large-area printed display based on green solvent processable blue light-emitting conjugated polymer. *Adv. Mater. Technol.*, **2023**, 8(16), 2300312.
- 12 Bai, L. B.; Han, Y. M.; Sun, C.; An, X.; Wei, C. X.; Liu, W.; Xu, M.; Sun, L. L.; Sun, N.; Yu, M. N.; Zhang, H.; Wei, Q.; Xu, C. X.; Yang, Y. G.; Qin, T. S.; Xie, L. H.; Lin, J. Y.; Huang, W. Unveiling the effects of interchain hydrogen bonds on solution gelation and mechanical properties of diarylfluorene-based semiconductor polymers. *Research*, **2020**, 2020/3405826.
- 13 Jeong, M. W.; Ma, J. H.; Shin, J. S.; Kim, J. S.; Ma, G. R.; Nam, T. U.; Gu, X. D.; Kang, S. J.; Oh, J. Y. Intrinsically stretchable three primary light-emitting films enabled by elastomer blend for polymer light-emitting diodes. *Sci. Adv.*, **2023**, 9(25), eadh1504.
- 14 Root, S. E.; Savagatrup, S.; Printz, A. D.; Rodriguez, D.; Lipomi, D. J. Mechanical properties of organic semiconductors for stretchable, highly flexible, and mechanically robust electronics. *Chem. Rev.*, **2017**, 117(9), 6467–6499.
- 15 Gong, H. Q.; Huang, W. X.; Chen, W. Y.; Bai, L. B.; Liang, X. Y.; Zheng, Y. Y.; Lu, Q. Q.; Gao, R.; Han, Y. M.; Zhuo, Z. Q.; An, X.; Lin, J. Y.; Huang, W. Blue light-emitting conjugated polymer with low modulus and better EL spectra stability. *Polym. Chem.*, **2024**, 15(31), 3176–3183.
- 16 Chen, A. X.; Hilgar, J. D.; Samoylov, A. A.; Pazhankave, S. S.; Bunch, J. A.; Choudhary, K.; Esparza, G. L.; Lim, A.; Luo, X. Y.; Chen, H.; Runser, R.; McCulloch, I.; Mei, J. G.; Hoover, C.; Printz, A. D.; Romero, N. A.; Lipomi, D. J. Increasing the strength, hardness, and survivability of semiconducting polymers by crosslinking. *Adv. Mater. Interfaces*, **2023**, 10(3), 2202053.
- 17 Pang, S. T.; Chen, Z. L.; Li, J. Y.; Chen, Y. T.; Liu, Z. T.; Wu, H. B.; Duan, C. H.; Huang, F.; Cao, Y. High-efficiency organic solar cells processed from a real green solvent. *Mater. Horiz.*, **2023**, 10(2), 473–482.

- 18 Corzo, D.; Rosas-Villalva, D.; C, A.; Tostado-Blázquez, G.; Alexandre, E. B.; Hernandez, L. H.; Han, J. H.; Xu, H.; Babics, M.; De Wolf, S.; Baran, D. High-performing organic electronics using terpene green solvents from renewable feedstocks. *Nat. Energy*, **2023**, 8(1), 62–73.
- 19 Larsen, C.; Lundberg, P.; Tang, S.; Råfols-Ribé, J.; Sandström, A.; Mattias Lindh, E.; Wang, J.; Edman, L. A tool for identifying green solvents for printed electronics. *Nat. Commun.*, **2021**, 12, 4510.
- 20 Liu, W.; Zhang, C.; Alessandri, R.; Diroll, B. T.; Li, Y.; Liang, H. Y.; Fan, X. C.; Wang, K.; Cho, H.; Liu, Y. D.; Dai, Y. H.; Su, Q.; Li, N.; Li, S. S.; Wai, S.; Li, Q.; Shao, S. Y.; Wang, L. X.; Xu, J.; Zhang, X. H.; Talapin, D. V.; de Pablo, J. J.; Wang, S. H. High-efficiency stretchable light-emitting polymers from thermally activated delayed fluorescence. *Nat. Mater.*, **2023**, 22(6), 737–745.
- 21 Pei, D. D.; An, C. B.; Zhao, B.; Ge, M. K.; Wang, Z. L.; Dong, W. J.; Wang, C.; Deng, Y. F.; Song, D. P.; Ma, Z.; Han, Y.; Geng, Y. H. Polyurethane-based stretchable semiconductor nanofilms with high intrinsic recovery similar to conventional elastomers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(29), 33806–33816.
- 22 Ding, Y. F.; Zhu, Y. M.; Wang, X. H.; Wang, Y. F.; Zhang, S.; Zhang, G. B.; Gu, X. D.; Qiu, L. Z. Side chain engineering: achieving stretch-induced molecular orientation and enhanced mobility in polymer semiconductors. *Chem. Mater.*, **2022**, 34(6), 2696–2707.
- 23 Zheng, Y.; Zhang, S.; Tok, J. B. H.; Bao, Z. N. Molecular design of stretchable polymer semiconductors: current progress and future directions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(11), 4699–4715.
- 24 Xu, J.; Wu, H. C.; Mun, J.; Ning, R.; Wang, W. C.; Wang, G. N.; Nikzad, S.; Yan, H. P.; Gu, X. D.; Luo, S. C.; Zhou, D. S.; Tok, J. B. H.; Bao, Z. N. Tuning conjugated polymer chain packing for stretchable semiconductors. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(22), 2104747.
- 25 Kim, J. H.; Park, J. W. Intrinsically stretchable organic light-emitting diodes. *Sci. Adv.*, **2021**, 7(9), eabd9715.
- 26 Gao, C. Y.; Chenchai, K.; Huang, L.; Li, C.; Zhang, X. S.; Zhang, G. X.; Shao, J. J.; Zhang, H. R.; Liu, G. M.; Hou, Z. M.; Zhang, D. Q. Polymer semiconductor blends with remarkably stable semiconducting performance under large and cyclic mechanical deformation. *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 10388.
- 27 Li, S. M.; Gao, M. Y.; Zhou, K. K.; Li, X.; Xian, K. H.; Zhao, W. C.; Chen, Y.; He, C. Y.; Ye, L. Achieving record-high stretchability and mechanical stability in organic photovoltaic blends with a dilute-absorber strategy. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(8), 2307278.
- 28 Peng, Z. X.; Xian, K. H.; Cui, Y.; Qi, Q. C.; Liu, J. W.; Xu, Y.; Chai, Y. B.; Yang, C. M.; Hou, J. H.; Geng, Y. H.; Ye, L. Thermoplastic elastomer tunes phase structure and promotes stretchability of high-efficiency organic solar cells. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(49), 2106732.
- 29 王思怡, 钟文楷, 黄飞. 可拉伸高分子光电器件的研究进展. *高分子学报*, **2024**, 55(9), 1091–1110.
- 30 Xu, J.; Wang, S. H.; Wang, G. N.; Zhu, C. X.; Luo, S. C.; Jin, L. H.; Gu, X. D.; Chen, S. C.; Feig, V. R.; To, J. W. F.; Rondeau-Gagné, S.; Park, J.; Schroeder, B. C.; Lu, C. E.; Oh, J. Y.; Wang, Y. M.; Kim, Y. H.; Yan, H.; Sinclair, R.; Zhou, D. S.; Xue, G.; Murmann, B.; Linder, C.; Cai, W.; Tok, J. B.; Chung, J. W.; Bao, Z. N. Highly stretchable polymer semiconductor films through the nanoconfinement effect. *Science*, **2017**, 355(6320), 59–64.
- 31 Huang, W. L.; Liu, X. M.; Ding, Z. C.; Wang, Z. L.; Xu, C. H.; Li, R. P.; Wang, S. M.; Wu, Y.; Qin, R.; Han, Y.; Geng, Y. H.; Liu, S. F.; Han, Y. C.; Zhao, K. Aligned conjugated polymer nanofiber networks in an elastomer matrix for high-performance printed stretchable electronics. *Nano Lett.*, **2024**, 24(1), 441–449.
- 32 Jeong, M. W.; Park, S. H.; Kim, M. H.; Kim, J. S.; Nam, T. U.; Vo, N. T. P.; Jung, K. H.; Chang, H. R.; Nguyen, T. A.; Oh, J. Y. Molecularly tailored elastomeric block-copolymers for intrinsically stretchable organic field-effect transistors (adv. funct. mater. 48/2025). *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(48), e72642.
- 33 Zhang, Z. T.; Wang, W. C.; Jiang, Y. W.; Wang, Y. X.; Wu, Y. L.; Lai, J. C.; Niu, S. M.; Xu, C. Y.; Shih, C. C.; Wang, C.; Yan, H. P.; Galuska, L.; Prine, N.; Wu, H. C.; Zhong, D. L.; Chen, G.; Matsuhisa, N.; Zheng, Y.; Yu, Z. A.; Wang, Y.; Dauskardt, R.; Gu, X. D.; Tok, J. B. H.; Bao, Z. N. High-brightness all-polymer stretchable LED with charge-trapping dilution. *Nature*, **2022**, 603(7902), 624–630.
- 34 Shi, W. K.; Hua, C. Y.; Cao, Y. Y.; Liu, W.; Liu, Y. D.; Sun, J. Z.; Guo, A. K.; Qin, M. C.; Wang, C. Y.; Bian, Y. S.; Wen, W.; Liu, Y. X.; Wang, F. Y.; Ma, C.; Wang, J. P.; Liu, K.; Hua, J.; Li, J. Y.; Zhao, Z. Y.; Guo, Y. L.; Liu, Y. Q. Submicron structure confined polymers for high-performance intrinsically stretchable light-emitting diodes (adv. mater. 16/2026). *Adv. Mater.*, **2026**, 38(16), e72673.
- 35 Ha, H.; Kim, J.; Shim, Y. J.; Irfan, A.; Nimbalkar, A.; Elumalai, R.; Le, T. N.; Kim, H.; Suh, M. C. Intrinsically stretchable emissive layer for green and red phosphorescent OLEDs: small molecules blended with SEBS elastomer. *Adv. Mater. Technol.*, **2023**, 8(21), 2300924.

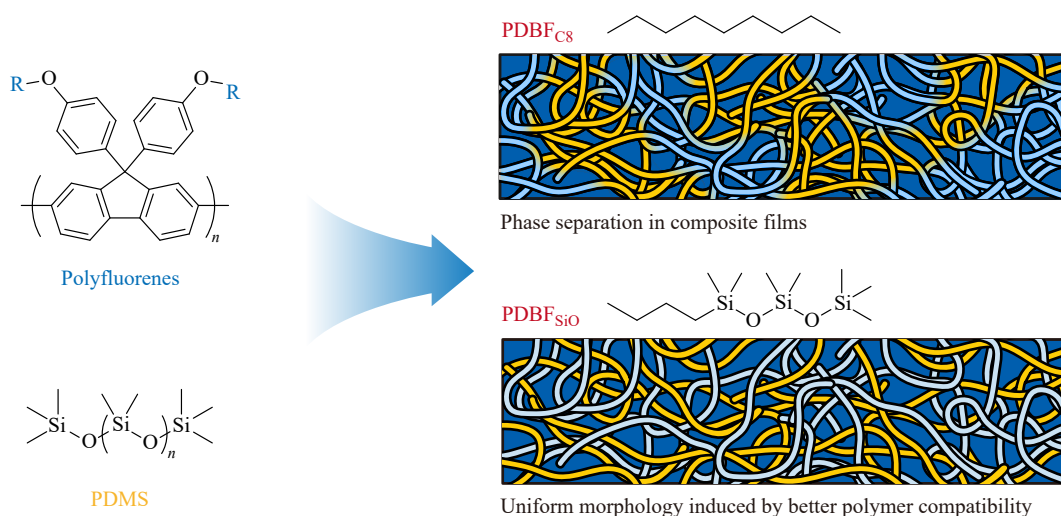
- 36 Yang, W. Y.; Luo, X. A.; Li, M. K.; Shi, C. Q.; Wang, Z. Y.; Yang, Z. Y.; Wu, J. M.; Zhang, X. W.; Huang, W. B.; Ma, D. G.; Wang, C.; Zhong, W. K.; Ying, L. Achieving efficient intrinsically stretchable organic photovoltaics with a conjugated and elastomeric dual-network morphology. *Adv. Energy Mater.*, **2025**, 15(6), 2403259.
- 37 Jeon, K. H.; Park, J. W. Light-emitting polymer blended with elastomers for stretchable polymer light-emitting diodes. *Macromolecules*, **2022**, 55(18), 8311–8320.
- 38 Owens, D. K.; Wendt, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1969**, 13(8), 1741–1747.
- 39 Sriwichtkamol, K.; Suramitr, S.; Poolmee, P.; Hannongbua, S. Structures, absorption spectra, and electronic properties of polyfluorene and its derivatives: a theoretical study. *J. Theor. Comput. Chem.*, **2006**, 5(3), 595–608.

Research Article

Tuning Compatibility and Optoelectronic Properties of Polyfluorene/ Polydimethylsiloxane Composite Semiconductor Films

Qi-xin Du[†], Xiao-qi Guo[†], Tian-ci Wang[†], Jian Tao, Ya-min Han*, Lu-bing Bai*, Jin-yi Lin
(State Key Laboratory of Flexible Electronics, School of Flexible Electronics (Future Technologies),
Nanjing Tech University, Nanjing 211816)

Abstract In response to the need for stretchability and environmentally friendly processing in flexible displays, we designed and synthesized a polyfluorene derivative, PDBF_{SiO}, by incorporating hybrid siloxane side chains. Composite semiconductor films were constructed by blending the polymer with polydimethylsiloxane (PDMS) elastomers, and we found that the siloxane side chains effectively regulate the compatibility of the composite films, significantly suppressing phase separation and maintaining uniform morphology even at a PDMS content of 70%. This polymer exhibited blue emission with a thin-film photoluminescence quantum yield (PLQY) of 50.7%, along with good solubility in various green solvents while maintaining optical properties comparable to those in conventional toluene. This enabled the potential for eco-friendly fabrication of stretchable displays. Polymer light-emitting diodes (PLED) fabricated from both pristine and composite films showed promising deep-blue electroluminescence. This study provides a viable molecular design strategy for developing flexible optoelectronic materials that combine stretchability, green processability, and high performance.



Keywords Stretchability; Polyfluorene/elastomer; Composite semiconductor films; Hybrid siloxane; Green solvent

[†] These authors contributed equally to this work.

* Corresponding authors: Ya-min Han, E-mail: iamymhan@njtech.edu.cn

Lu-bing Bai, E-mail: iamlbai@njtech.edu.cn