

·综述·

单一高分子白光材料*

王利祥** 景遐斌 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 首先阐明了单一白光高分子材料体系的构造原理——“部分能量转移和电荷限制机制”,然后分别从双色白光高分子和三色白光高分子两个方面,详细介绍了单一白光高分子材料体系的发展历程与研究进展,并在此基础上,展望了单一高分子白光材料未来的发展方向.

关键词 白光材料, 共轭高分子, 单一高分子, 高分子电致发光

自 1990 年英国剑桥大学卡文迪什实验室的 Friend 等首次在 Nature 杂志报道聚亚苯基亚乙烯基(polyphenylene vinylene, PPV)的电致发光现象以来^[1], 高分子发光二极管(polymer light emitting diodes, PLEDs)由于具有显示质量高、响应速度快、主动发光、工艺简单、加工成本低, 容易实现大面积、超薄和柔性显示等突出优点, 已经受到世界各国学术界和产业界的高度重视和广泛关注, 在材料科学和信息技术领域引起了全世界范围内“现代平板显示技术”的国际竞争^[2~4].

历经近 20 年的持续发展, PLEDs 的各项性能均已经达到了实用化要求, 且由多家公司在不同高分子材料体系和器件结构上分别实现, 大大消除了过去学术界和产业界对高分子发光显示稳定性和工作寿命的担心和疑虑. 相比之下, 白光高分子材料与器件的各项性能指标, 包括效率、寿命、色坐标等, 离实用化还有很大的差距, 而白光高分子器件在背景光源、照明光源、全色显示等方面却具有非常广阔的应用前景, 特别是国际上半导体照明光源计划的提出大大促进了世界各国竞相开发白光高分子材料与器件的热潮, 使得白光高分子材料与器件成为国际科学与技术前沿的重大研究方向. 此外, 从应用角度来考虑, 与平板显示技术应用相比, 高分子发光材料在白光器件和白光光源方面的应用更能突出高分子加工工艺简单、具有潜在价格竞争优势等突出特点, 无疑具有商业驱动力^[5~7].

从材料体系角度来说, 实现高分子白光发射

主要有两种途径, 其一是高分子共混体系, 即有机小分子发光染料/高分子共混体系和高分子/高分子共混体系, 其掺杂剂分子既可以是荧光材料也可以是磷光材料, 因此, 可以形成共混型荧光高分子白光器件^[8~11]和共混型磷光高分子白光器件^[12~14]; 其二是单一高分子体系, 即利用蓝光高分子发射蓝光组分和其自身形成的激基复合物或激基缔合物发射橙红光组分, 复合得到白光发射及将“蓝光和橙光二原色合成白光”和“红绿蓝三基色合成白光”的色度学原理应用到白光高分子材料的分子设计和化学合成, 构筑具有 2 个(双色白光)和 3 个(三色白光)发光中心的单一高分子, 通过部分能量转移和电荷限制使其每个发光中心独立发射, 形成单一高分子的宽谱带发射(半峰宽 200 nm 以上), 发射光谱色坐标接近标准白光的色坐标(0.33, 0.33)^[15, 16].

鉴于单一高分子白光材料体系, 特别是采用“部分能量转移和电荷限制”原理构造的单一高分子白光材料体系, 无论在颜色稳定性和发光效率, 还是在结构设计与性能优化方面, 具有突出优势和发展潜力, 本文简要综述单一高分子白光材料与器件的研究进展, 主要包括构造原理、材料体系与未来展望.

1 构造原理

通常单一高分子只能获得发射谱带宽度小于 100 nm 的单色光, 例如红光、绿光、蓝光发射, 不能有效地覆盖整个可见光区, 因此, 经典单一高分

* 2009-07-10 收稿, 2009-07-20 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50633040, 20621401)和国家重点基础研究发展计划(973 项目, 项目号 2009CB623601)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: lixiang@ciac.jl.cn

子不能实现白光发射.为了使高分子电致发光器件(PLEDs)能够发射白光,传统的方法是采用两种单色高分子(蓝光高分子和橙光高分子)或3种单色高分子材料(蓝光高分子、绿光高分子和红光高分子)共混作为发光层,通过不同发光颜色高分子光谱复合和叠加构筑具有宽谱带特征的白光发射(谱带宽度大于 200 nm),但是通过物理共混和光谱复合所得白光高分子器件由于受不同组分之间相分离的影响,存在颜色不稳定(白光色纯度明显依赖驱动电压)和发光效率较低等瓶颈问题.

为解决高分子共混体系白光器件中的相分离问题,需要发展实现高分子白光发射的新途径和新方法.我们研究小组将通过能量转移原理和电

荷限制机制优化和筛选出来的2种或3种高效发光(生色)基团化学共聚到一个高分子链中(主链和侧链),通过“蓝光和橙光二原色合成白光”和“蓝光、绿光和红光三原色合成白光”的构建方式,于2004年在国际上率先提出了“通过部分能量转移和电荷限制实现单一高分子发射白光”的学术思想(构造原理如图1所示),并在“单一高分子双色白光体系”和“单一高分子三色白光体系”两个主题取得重要进展,为发展白光高分子材料体系开辟出新方向,被国内外公认为实现高分子白光发射的两大途径之一(高分子共混体系和单一高分子体系)^[15~18].

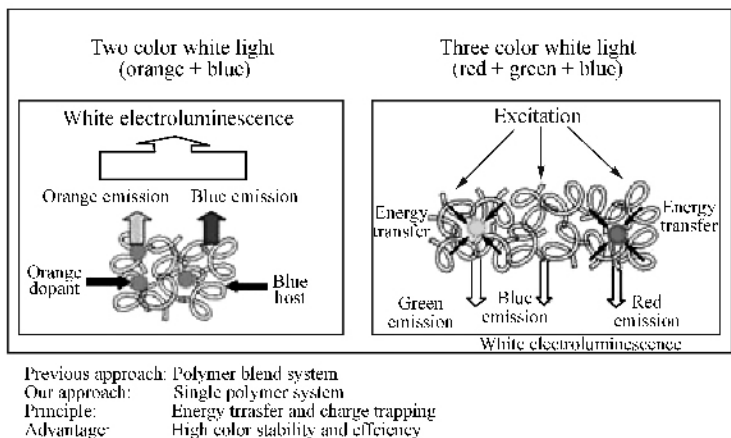


Fig. 1 Molecular design of a single-polymer system for highly efficient white electroluminescence

实现单一高分子发射白光的关键是依据色度学二原色和三原色合成白光的原理,将橙光组分或绿光与红光组分化学共聚或接枝到蓝光高分子主链,形成单一高分子含有2个或3个独立发光中心及具备分子内主客体特征.通过控制蓝光组分向橙光组分的部分能量转移而非完全能量转移,使蓝光组分和橙光组分独立发光和平衡发光,继而通过蓝光与橙光的光谱复合与叠加形成双色白光;同样,通过控制蓝光组分向绿光组分的部分能量转移、蓝光组分向红光组分的部分能量转移,抑制绿光组分向红光组分的能量转移,即可得到由蓝光、绿光和红光光谱复合形成的三色白光.分子结构的构建方式可以是线型高分子(主链型和侧链型)、端基型高分子(掺杂剂单元位于高分子端基)、星型高分子(掺杂剂单元位于中心核).影响白光性能的主要因素是每个发光组分的发光波长、发光效率、掺杂剂与主体材料的键合方式以及

发光中心的种类.发光中心既可以是单线态材料,也可以是三线态材料,因此,依据发光中心属性,此构造原理具有设计全荧光型单一高分子白光材料体系、荧光/磷光混合型单一高分子白光材料体系和全磷光型单一高分子白光材料体系的发展潜力.

2 材料体系

2.1 双色白光高分子材料

根据“蓝光+橙光二元色合成白光”的思想,我们通过在在一个蓝光高分子中引入少量的橙光单元,控制从蓝光高分子向橙光单元的部分能量转移,使蓝光高分子和橙光单元同时发光,通过调节橙光单元的含量,调节了蓝光峰和橙光峰的相对强度,得到了白光,于2004年开发出第一个颜色稳定的双色白光高分子材料^[15].该高分子1的化学结构如图2所示.聚芴被选为蓝光高分子主体,

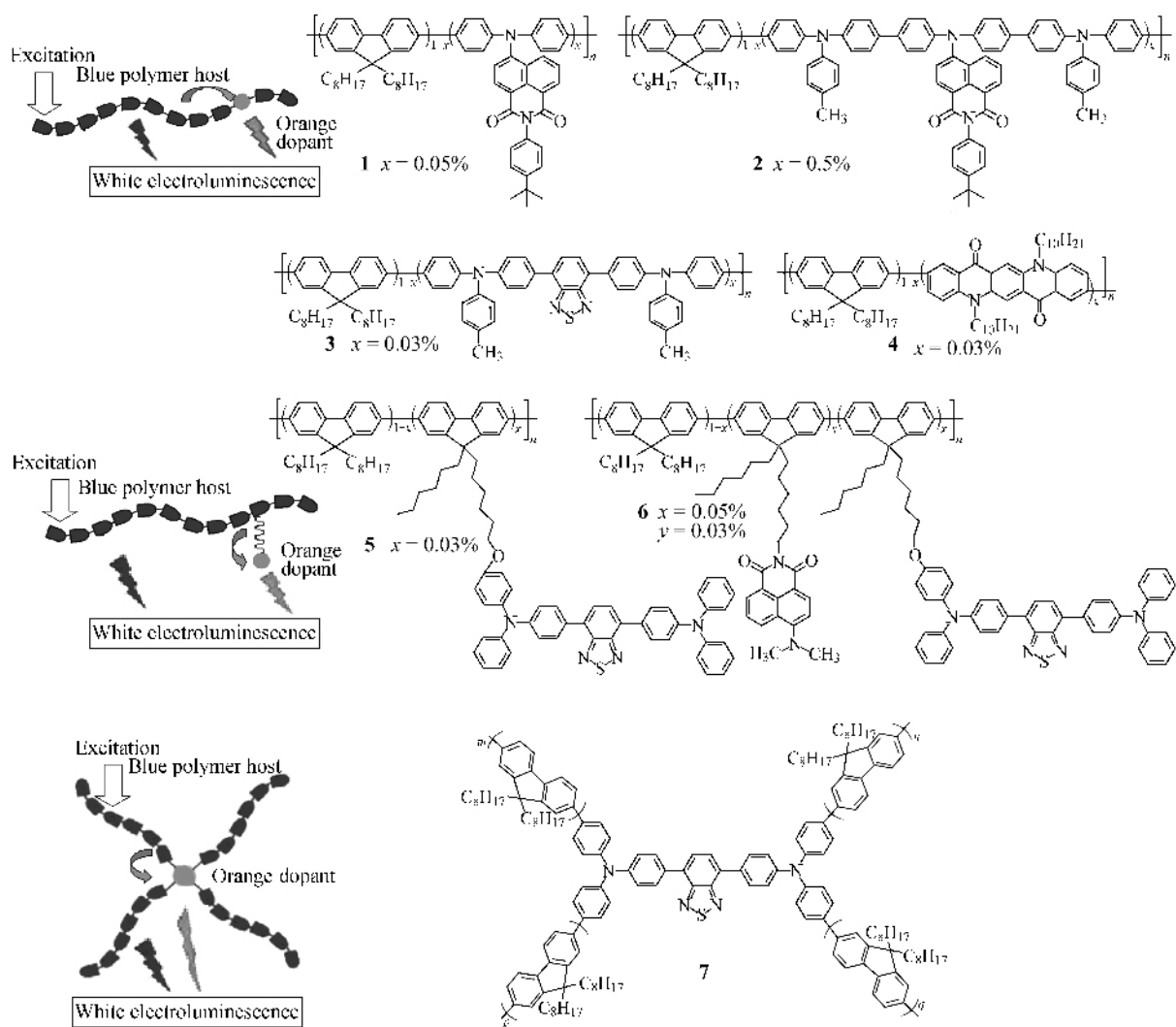


Fig. 2 Molecular design and chemical structures of single-polymer systems with simultaneous two-color emission for white electroluminescence

因为聚芴自身发射蓝光,具有很高的荧光量子效率,良好的载流子传输性能,宽的带隙,良好的光和热稳定性,能够高效发射橙光的萘酰亚胺衍生物被用作橙光单元,并以化学共聚的方式引入到聚芴的主链中.当橙光单元的含量为 $0.05 \text{ mol}\%$ 时,所得高分子的电致发光光谱表现为同时的蓝光发射 ($\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$) 和橙光发射 ($\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$),色坐标 (0.30, 0.40). 基于该高分子的单层器件 (ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al) 电流效率 5.3 cd/A , 外量子效率 1.9% .

鉴于不同组分发光波长、发光效率和键合方式是影响单一高分子白光发射性能的主要因素,我们分别考察了蓝光和橙光组分发光波长及发光效率和主链连接与侧链连接方式对白光效率和色纯度的影响规律.例如 **1** 的一个缺点就是色纯度较差,其色坐标 (0.30, 0.40), 位于白光区但不是

纯正的白光,其原因在于 **1** 中蓝光部分和橙光部分的发光波长不匹配.因此,我们对橙光萘酰亚胺单元的化学结构进行了修饰,将萘酰亚胺单元的最大发光波长从 540 nm 红移到 560 nm , 开发出双色白光高分子 **2**^[17] (见图 2). 橙光单元发光波长的红移使 **2** 中橙光部分和蓝光部分的发光峰位很匹配,大大地提高了色纯度. **2** 发射纯正的白光,色坐标 (0.35, 0.36), 非常接近于标准白光的 (0.33, 0.33). 基于该高分子的单层器件电流效率 3.8 cd/A , 外量子效率 1.5% . 值得强调指出的是,当器件的驱动电压从 8 V 提高到 14 V 时,器件的电致发光光谱保持不变 (如图 3 所示), 而在同样器件条件下,基于共混物 (聚芴和萘酰亚胺模型化合物) 的器件电致发光光谱表现出明显的电压依赖性,揭示出单一高分子发射白光的优点和特色.

在 **2** 的基础上,我们保持双色白光高分子中

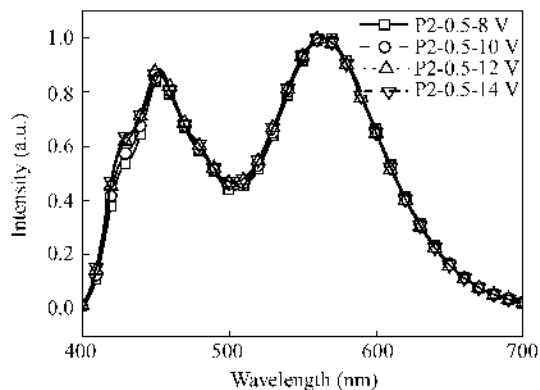


Fig. 3 Electroluminescence spectra of **1** under different bias

蓝光部分不变,通过提高橙光单元的荧光量子效率,提高了双色白光高分子的电致发光效率,开发出白光高分子 **3**^[18](见图 2)。**3** 发射白光,色坐标为(0.35, 0.32)。研究发现,当橙光单元的荧光量子效率由 **2** 中萘酰亚胺衍生物单元的 27% 提高到 **3** 中苯并噻二唑衍生物单元的 76% 时,相应的白光高分子单层器件的电致发光效率由 3.8 cd/A 提高到了 7.3 cd/A,外量子效率由 1.5% 提高到了 3.1%。我们将少量的发射黄光的噻丫啶酮共聚到蓝光聚芴中,得到了白光高分子 **4**(见图 2)。尽管黄光噻丫啶酮单元具有非常高的荧光量子效率,**4** 的电致发光效率并不高,仅 3.5 cd/A。这是因为噻丫啶酮的 LUMO 和 HOMO 能级均低于聚芴,噻丫啶酮只能从聚芴中俘获电子而不能俘获空穴,不利于提高器件中正负载流子的复合几率,不利于提高电致发光效率。这说明蓝光高分子和橙光单元能级结构的匹配对于白光高分子电致发光效率的重要性^[19]。

鉴于“掺杂剂/主体材料”策略(dopant/host strategy)应用到有机电致发光器件组装,在多个有机发光材料体系成功实现了发光效率和稳定性的显著改善,我们曾将器件设计的“物理掺杂”概念(掺杂剂/主体材料物理共混)成功应用到红绿蓝三基色高分子发光材料的分子设计,形成“化学掺杂”概念(掺杂剂/主体材料化学键合),设计并合成了一系列高效的红、绿、蓝光高分子材料^[20~23]。因此,我们将“掺杂剂/主体材料体系”的思想引入到双色白光高分子的分子设计中,在 **3** 的基础上,通过将橙光掺杂剂单元引入到蓝光高分子主体的侧链上,开发出侧链型的双色白光高分子 **5**^[24](见图 2)。对比研究发现,将橙光单元引入到蓝光高分子主体的侧链所形成的侧链型白光高分子能够

实现比相应的主链型白光高分子更好的电致发光性能。**5** 的单层器件电流效率达到 9.3 cd/A,外量子效率达到 4.0%,色坐标(0.34, 0.34)。

值得强调指出的是,双色白光高分子中蓝光组分的发光波长和发光效率是制约其电致发光效率的瓶颈之一,这是因为聚芴作为蓝光材料,其电致发光效率较低(约 1.0 cd/A),而且聚芴的电致发光光谱大部分位于深蓝光区,人眼对之不敏感,不利于提高电流效率。我们曾在聚芴的侧链上引入少量的 4-二甲基氨基-1,8-萘酰亚胺单元,开发出高效浅蓝光高分子^[20],其单层器件的电流效率达到 4.0 cd/A。因此,在 **5** 的基础上,我们用这个高效浅蓝光高分子代替聚芴作为双色白光高分子的蓝光部分,开发出白光高分子 **6**^[25](见图 2)。**6** 的电致发光光谱表现出同时的蓝光发射($\lambda_{\max} = 421 \text{ nm}/445 \text{ nm}/470 \text{ nm}$)和橙光发射($\lambda_{\max} = 568 \text{ nm}$),色坐标(0.31, 0.36),蓝光部分的改进使整个白光高分子的器件电流效率提高了约 3 cd/A。基于 **6** 的单层器件(ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al)启亮电压 3.5 V,电流效率达到 12.8 cd/A,功率效率达到 8.5 lm/W,外量子效率达到 5.4%。

此外,通过选择橙光单元为中心核,蓝光聚芴为外围臂,发展了具有星形结构白光高分子 **7**^[26](见图 2),其电致发光效率达到 7.1 cd/A,色坐标(0.35, 0.39),这是一种双色白光高分子的分子设计新方法。

根据“蓝光 + 橙光二元色合成白光”的思想和“部分能量转移和电荷限制”的机制,国内外许多研究小组都进行双色白光高分子的研究,代表性高分子结构见图 4。2007 年,曹镛课题组等将少量的橙色发光的苯并吡嗪衍生物单元共聚到聚芴的主链中,得到了双色白光高分子 **8**^[27](见图 4),当橙光单元含量为 0.01% 时,其电致发光效率达到 2.73 cd/A,色坐标(0.34, 0.30);当橙光单元含量增加到 0.02% 时,其效率可达到 4.06 cd/A,但白光纯度明显下降,色坐标(0.28, 0.24)。

2007 年,Shim 等以一种 DCM 衍生物作为橙光单元,引入蓝光聚芴的主链中,发展了白光高分子 **9**^[28](见图 4),当橙光单元含量为 0.05% 时,其电致发光色纯度(0.33, 0.31)较好,但效率仅仅 0.60 cd/A。随后,该小组又将一种发射橙光的吩噻嗪衍生物共聚到蓝光聚芴中,得到了白光高分子 **10**^[29](见图 4),当橙光单元含量为 0.05% 时,其在保持较好的电致发光色纯度(0.33, 0.39)的同时,

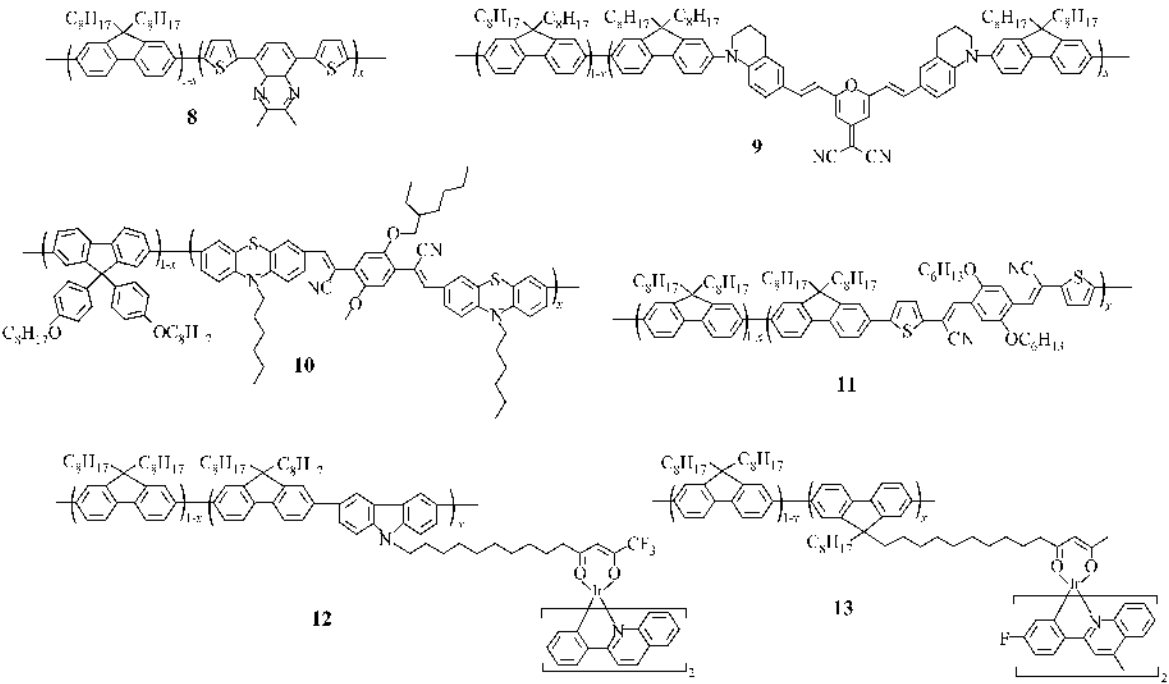


Fig. 4 Single-polymer systems with simultaneous two-color emission for white electroluminescence reported in literatures

效率提高到 1.95 cd/A. 这些白光高分子都表现出较好的电致发光光谱稳定性.

2008 年, Chen 等也应用该构造原理, 得到了类似的含橙光单元的白光高分子 **11**^[30] (见图 4), 当橙光单元含量为 0.025% 时, 也得到了较纯的白光发射, 色坐标 (0.32, 0.30), 其效率可达到 1.98 cd/A.

2007 年, 杨伟等将发射橙红色磷光的铱配合物引入聚芴的侧链中得到单线态/三线态混合型双色白光高分子 **12** (见图 4), 这也是发展高效双色白光高分子的有效途径之一^[31]. 当铱配合物含量达到 0.3% 时, 器件色坐标 (0.33, 0.32), 其效率可达到 3.2 cd/A; 进一步提高铱配合物可以继续提高器件效率, 但电致发光的色纯度会明显下降. 我们也采用磷光铱配合物作为橙光单元, 聚芴作为蓝光单元, 开发了利用磷光发射的双色白光高分子 **13**^[32] (见图 4), 当铱配合物含量达到 1% 时, 色坐标 (0.31, 0.30).

最近, 我们提出了实现单一高分子发射白光的新机制^[33], 即“主体俘获电子, 抑制电荷转移机制”, 有别于上述的“部分能量转移和电荷限制机制”. 图 5(a) 给出了两种机制的结构特征、电致发光过程和光谱特征的对比. 图 5(b) 给出了对应两种物理机制的分子结构. 通过将具有强电子亲和力的功能基元, 如磷酸酯基团, 引入到蓝光主体材

料的侧链俘获或束缚注入到高分子发光层的电子, 从而抑制了电致发光过程中电荷从主体材料向掺杂剂的转移, 因此, 只有通过提高掺杂剂的含量由万分之一到百分之一左右才能在电致发光光谱 (EL) 中获得主体材料和掺杂剂发光相平衡的白光发射. 图 6(a) 和图 6(b) 给出了含有磷酸酯基团和不含有磷酸酯基团的 PL 与 EL 光谱对比, 不难看出, 当掺杂剂含量为 1% 时, 含有磷酸酯基团聚芴的 EL 光谱为含有蓝光和橙光发射的宽光谱, 即白光光谱, 而不含有磷酸酯基团聚芴的 EL 光谱为只有掺杂剂单元发射的单色发光而非白光, 进一步说明, 具有强电子亲和力的磷酸酯基团对电子的俘获抑制了掺杂剂单元的电荷俘获, 导致电致发光过程中掺杂剂单元发光强度的相对减弱而主体材料发光强度的相对增强, 其 PL 光谱到 EL 光谱的变化行为与以前的电荷限制机制恰好相反.

2.2 三基色白光高分子材料

如前所述, 一个理想的白光光谱应该由红绿蓝三基色组成并有效地覆盖整个可见光区. 双色白光高分子的电致发光光谱不能满足这个要求, 因此不适合于显示应用. 2005 年我们首次报道了含有三个生色团且能够独立发射的单一高分子三色白光材料^[16]. 我们以化学共聚的方式在一个蓝光高分子的侧链上引入少量的绿光单元, 主链上

引入少量的红光单元,控制从蓝光单元向绿光单元和红光单元的部分能量转移,抑制从绿光单元向红光单元的能量转移,使蓝、绿、红 3 种发光单元同时发光,通过调节绿光单元和红光单元的相对含量,调节了 3 个发光峰的相对强度,并得到了白光.图 7 给出了该三基色白光高分子 **20** 的化学

结构.其电致发光光谱表现为 3 个发光峰,蓝光峰($\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$)、绿光峰($\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$)和红光峰($\lambda_{\max} = 630 \text{ nm}$),分别来自于 3 个发光中心的独立发光,其色坐标为(0.32, 0.31),非常接近标准白光的(0.33, 0.33).其单层器件的电致发光效率为 1.59 cd/A .

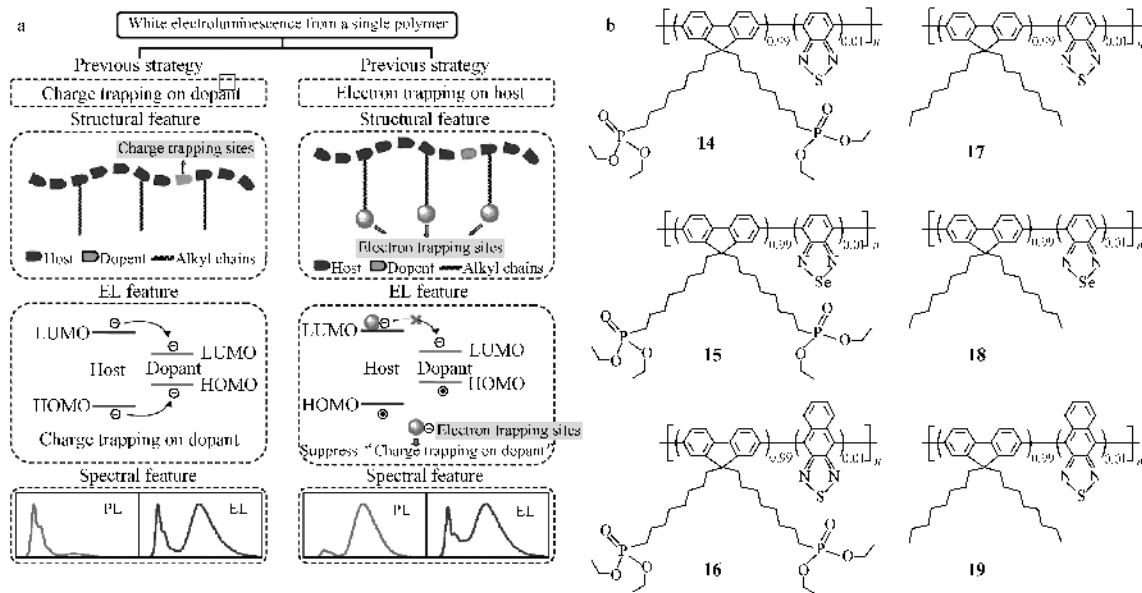


Fig. 5 (a) Two mechanisms for realizing white EL from a single polymer; (b) Phosphonate-substituted polymers (**14**, **15**, **16**) for two-color white EL and Alkyl-substituted polymers (**17**, **18**, **19**) for single-color EL

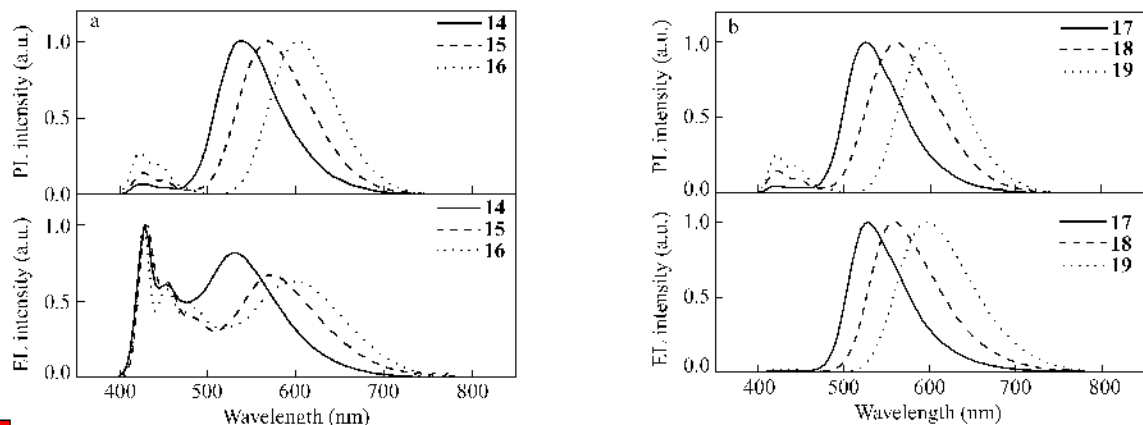


Fig. 6 PL and EL spectra of (a) phosphonate-substituted polymers (**14**, **15**, **16**) and (b) Alkyl-substituted polymers (**17**, **18**, **19**)

三基色白光高分子 **20** 的问题在于电致发光效率较低.针对这个问题,我们在三基色白光高分子中引入“掺杂剂/主体材料体系”的设计思想,将红光单元和绿光单元作为掺杂剂引入到蓝光高分子主体的侧链上,实现两种掺杂剂单元在蓝光高分子主体中的分子水平分散,开发出具有分子分散特征的三基色白光高分子 **21**^[34](见图 7).对比研究表明,通过分子设计改变三基色白光高分子

中三种发光单元的连接方式,将绿光单元和红光单元接到蓝光高分子主体的侧链上比接到主链上能够使高分子的电致发光效率提高一倍.**21** 单层器件的电流效率达到 7.30 cd/A ,色坐标(0.31, 0.32).在此基础上,我们提出另一种设计三基色白光高分子的方法(见图 7),即将红光掺杂剂单元、绿光掺杂剂单元、蓝光掺杂剂单元同时接到一个高分子主体的侧链上,通过控制从高分子主体

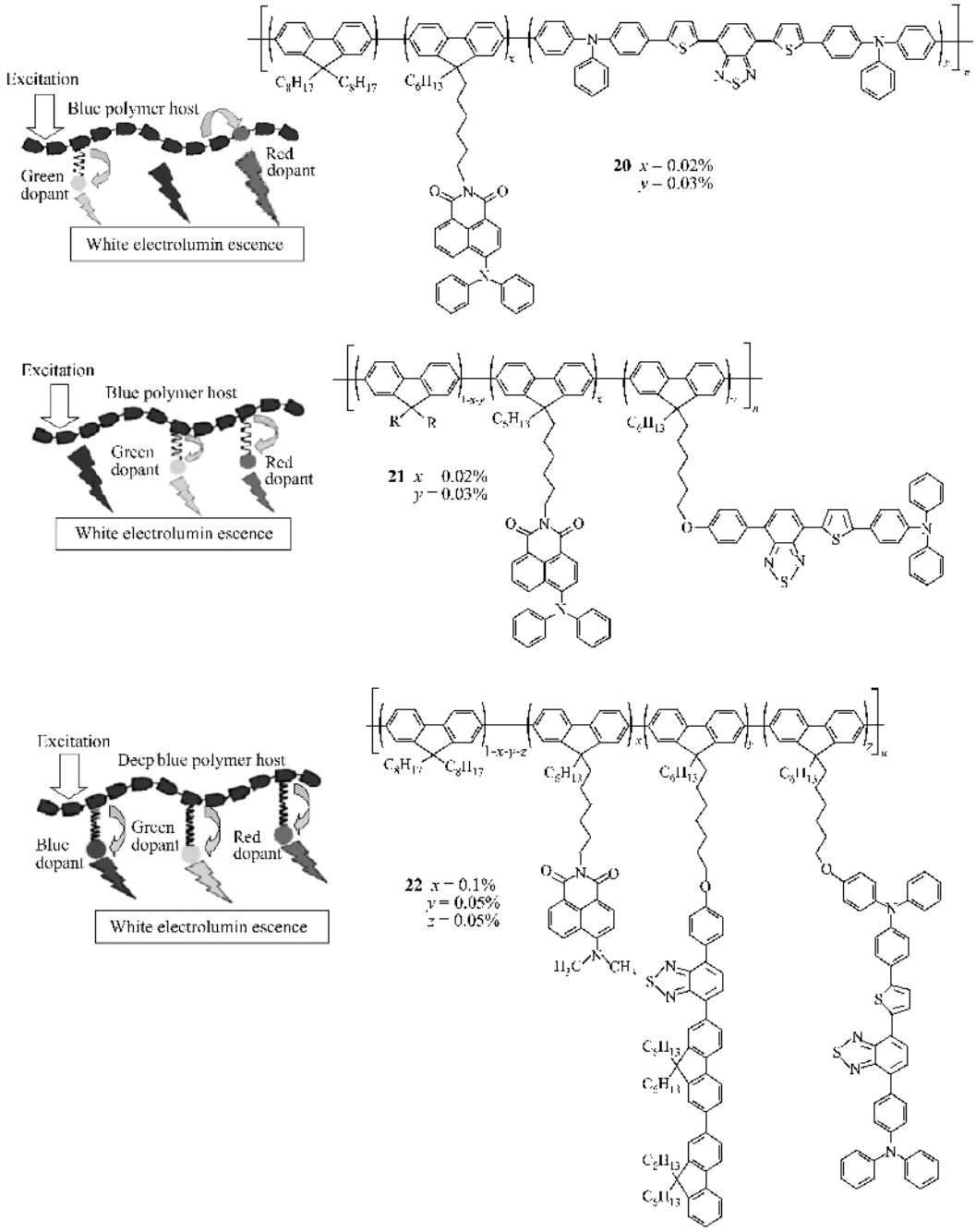


Fig. 7 Molecular design and chemical structures of single-polymer systems with simultaneous three-color emission for white electroluminescence

向 3 种掺杂剂单元的能量转移,使 3 种掺杂剂单元同时发光,得到同时的红光、绿光、蓝光发射并实现白光,开发出一系列新型的三基色白光高分子^[35].其代表性高分子 **22** 的化学结构如图 7 所示.该方法和以前方法的区别在于其光谱中蓝光部分是由掺杂剂单元发射的,而不是由高分子主体发射的.这样不要求高分子主体同时具有发射高效蓝光的功能,赋予了分子设计时蓝光部分和高分子主体更大的选择余地.通过选择适当的蓝

光掺杂剂单元和高分子主体,利用该方法得到的三基色白光高分子既实现了高的电致发光效率,又具有高的显色指数.其单层器件电流效率 8.6 cd/A,功率效率 5.4 lm/W,显色指数 88. 这是到目前为止报道的电流效率最高的基于单一高分子的三色白光单层器件.

同样利用在蓝光高分子主链引入绿光单元和红光单元的构建方式,Shim 等报道了三基色白光高分子 **23**^[36] (见图 8),其电致发光色坐标在

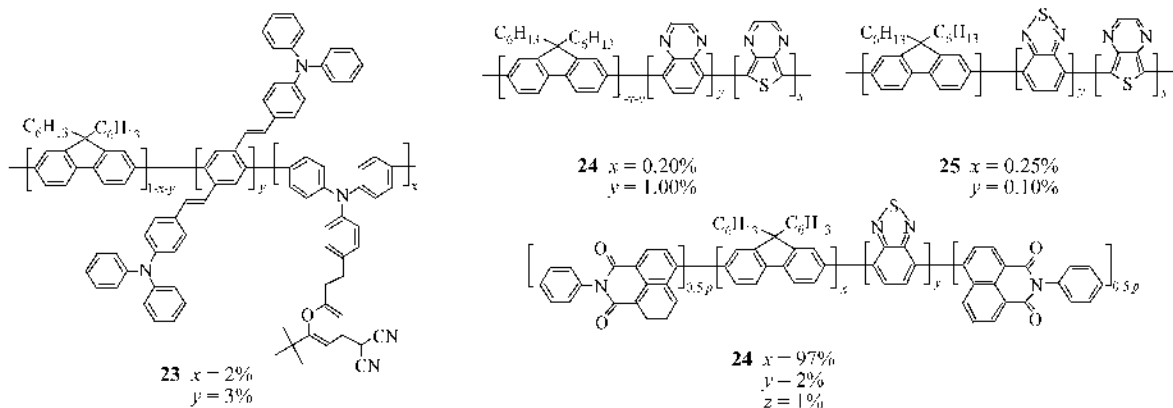


Fig. 8 Single-polymer systems with simultaneous three-color emission for white electroluminescence reported in literatures

(0.33, 0.35), 是纯度较高的白光, 但器件效率很低, 仅仅 0.1 cd/A. Chen 等采用不同绿光(黄光)单元与红光单元结构得到两种不同的三基色白光高分子 **24** 和 **25**^[37] (见图 8), 它们的单层电致发光器件都得到几乎纯正的白光, 色坐标分别为(0.34, 0.33)和(0.33, 0.34), 电流效率也达到了 0.52 cd/A 和 1.92 cd/A. Hsu 等则以含黄光单元(苯并噻二唑)的蓝光聚芴为主链, 以绿光发射的羧酰胺衍生物封端得到了三基色白光高分子 **26**^[38] (见图 8), 其电致发光效率为 0.71 cd/A, 色坐标(0.31, 0.39).

彭俊彪等将绿光单元(二苄取代的苯并噻二唑)和红光单元(二噻吩取代的苯并噻二唑)引入到蓝光聚芴的主链中, 得到了高效的三基色白光高分子 **27**^[39] (见图 9), 其电致发光光谱表现为独立的红绿蓝 3 个发光峰, 优化后的器件的电致发光效率达到 6.2 cd/A, 色坐标(0.35, 0.34). Shu 等几乎同时报道了类似的高效三基色白光高分子 **28**^[40] (见图 9), 在侧链引入空穴与电子传输基团期望改善空穴与电子的注入与传输平衡, 其器件电致发光效率达到 4.87 cd/A, 色坐标(0.37, 0.36). 2009 年, Woo 等将 **27** 中的芴换为茚并芴, 将聚芴的深蓝色发光红移到人眼更敏感的纯蓝光处, 但得到的三基色白光高分子 **29**^[41] (见图 9), 电致发光效率仅为 0.36 cd/A, 色坐标(0.34, 0.32). Chen 等通过选择合适的硅杂环戊二烯(silole)单元作为新型的绿光单元和红光单元代替苯并噻二唑基团共聚到蓝光聚芴的主链中, 也得到了三基色白光高分子 **30**^[42] (见图 9), 电致发光效率为 2.03 cd/A, 色坐标(0.33, 0.36).

最近, 几个研究小组致力将金属配合物磷光

材料引入到三基色白光高分子中, 利用磷光配合物的三线态发光, 提高三基色白光高分子的电致发光效率. 2006 年, 曹镛等在聚芴的主链中引入少量发射绿色荧光的二苄取代的苯并噻二唑单元, 侧链引入发射红色磷光的铱配合物, 在国际上发展出第一个单线态/三线态混合型三基色单一高分子白光材料 **31**^[43] (见图 10). 其电致发光光谱覆盖了整个可见光区, 当红光铱配合物含量为 0.2%, 绿光单元含量为 0.01% 时, 色坐标(0.34, 0.33), 几乎是纯净白光, 但器件效率只有 1.9 cd/A; 进一步提高绿光单元含量到 0.05%, 电致发光效率可达到 6.1 cd/A, 但白光纯度下降, 色坐标变为(0.32, 0.44). 随后, 将红色磷光的铱配合物直接引入共聚物主链中, 得到三基色白光高分子 **32**^[44], 在保持白光色纯度(0.33, 0.34)的同时, 其电致发光效率达到 3.9 cd/A, 器件发光颜色基本不随电压而变化.

德国 Neher 等在引入新型红色磷光铱配合物的同时, 在芴侧链上引入空穴与电子传输基团, 期望改善空穴与电子的注入与传输平衡以进一步提高器件效率, 这种方法得到的三基色白光高分子 **33**^[45], 单层器件电流效率 8.2 cd/A, 尤其是功率效率达到 7.2 lm/W, 色坐标(0.34, 0.38), 而且随电压提高, 白光纯度基本不变. Hsu 等合成了主链含橙红色磷光的铱配合物的蓝光聚芴, 并且用绿光发射的羧酰胺衍生物封端, 也得到了三基色白光高分子 **34**^[46], 色坐标(0.33, 0.34), 但随电压提高, 白光纯度明显下降. 武汉大学杨楚罗等在聚芴主链同时引入红色磷光的铱配合物和绿色单元茚酮, 也实现了三基色单一高分子 **35** 白光发射^[47], 电致发光效率为 2.22 cd/A, 色坐标(0.30, 0.35).

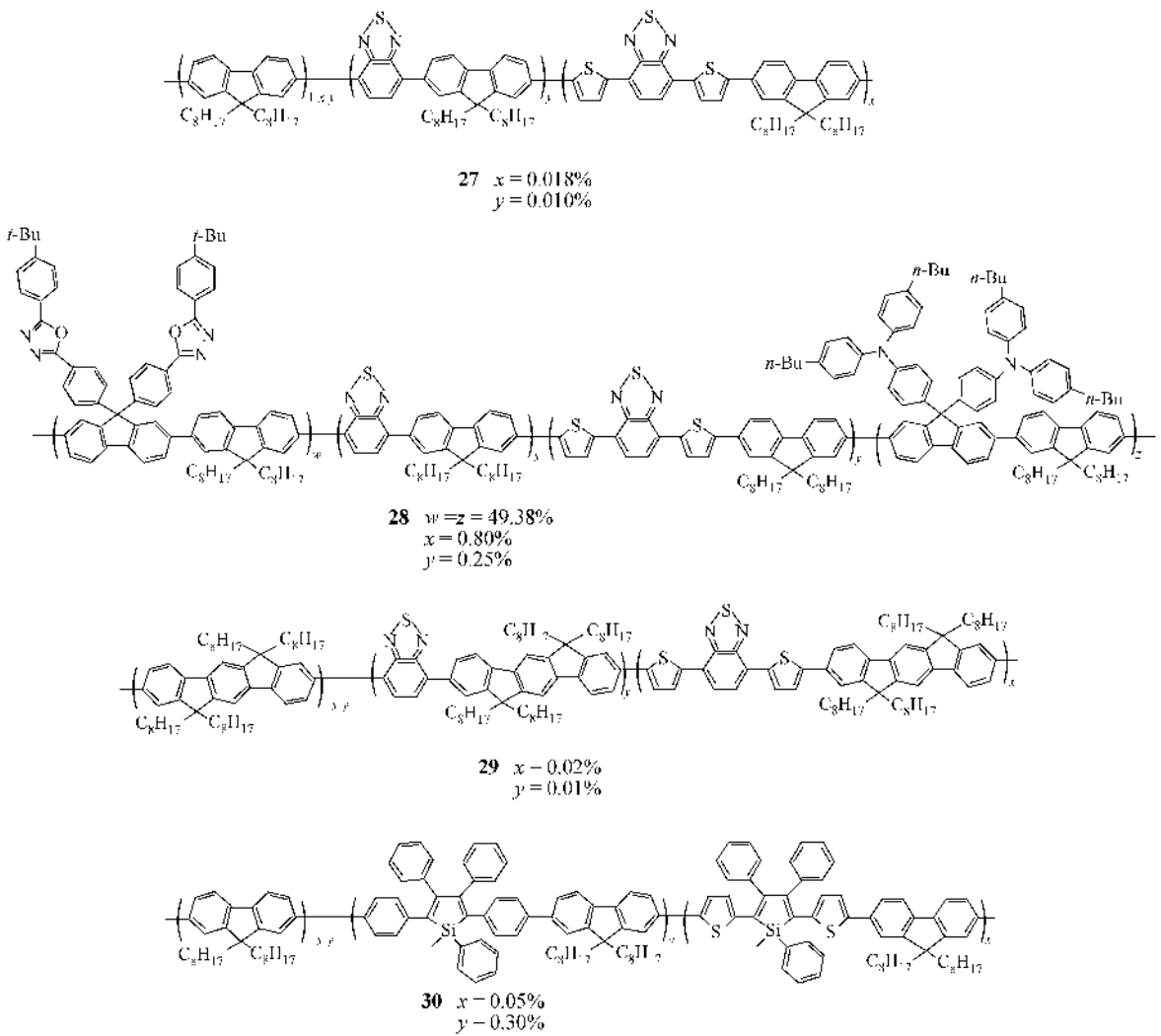


Fig. 9 Single-polymer systems with simultaneous three-color emission for white electroluminescence reported in literatures

3 未来展望

短短 5 年时间内,“通过部分能量转移和电荷限制实现单一高分子发射白光”的学术概念,已经被国内外 10 余个研究小组在不同体系中广泛验证和普遍认同,其材料体系不仅包括单线态单一高分子白光材料,而且拓展到单线态/三线态混合型单一高分子白光材料,进一步说明单一高分子体系实现白光发射已经成为白光高分子材料与器件领域的重要前沿方向和研究热点.但毕竟研究历程较短,性能指标距离背景光源和照明光源等基本应用要求还有很大的差距.例如:高亮度下(1000 cd/m²)的功率效率、显色指数、工作寿命等.实现单项性能指标和综合性能指标的突破进展,需要从材料制备、器件设计、组装工艺等方面协同攻关.仅从材料发展角度来讲,单线态白光高分子材料、单线态/三线态混合白光高分子材料、三线

态白光高分子材料、器件性能优化的高分子界面材料等,无疑是未来的工作重点和主攻方向,需要围绕照明光源和平板显示两个应用主题强化基础研究和应用探索,为实现科学研究向技术应用转变的可行性和现实性提供基础依据和材料基础.

(1)单线态白光高分子材料,按照色度学加和原理,实现白光发射需要优化至少两种(蓝光组分和橙光组分)和两种以上(蓝光、绿光和红光组分)单线态有机荧光分子的发光效率和发光波长,因此,实现高分子白光高效发射实际上比单独发展三基色高分子发光材料更为复杂和艰巨,需要协调调控各个组分构成和组分间的相互作用.目前的主要问题是,高亮度下(1000 cd/m²)的功率效率较低,工作寿命研究偏少.如何发展功率效率达到 20 lm/W,工作寿命达万小时以上的双色白光高分子材料和器件结构及组装工艺,将是单线态白光高分子材料与器件研究面临的挑战和机遇.三色

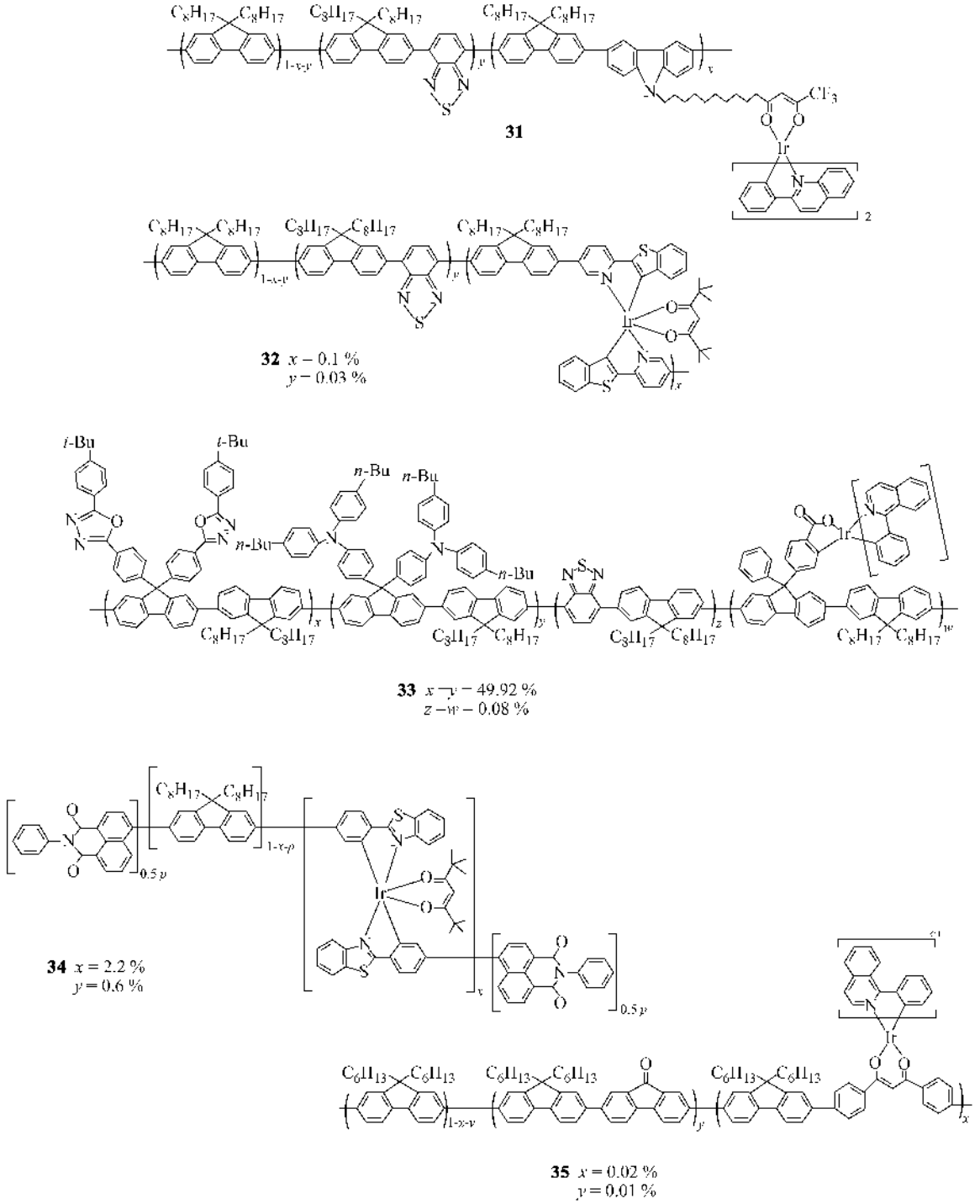


Fig. 10 Single-polymer systems with simultaneous three-color emission by mixing singlet and triplet Emission for white electroluminescence reported in literatures

高分子白光材料与器件在显示方面的应用具有发展潜力,应该成为实现全彩色的重要途径,但需要围绕“白光+滤光片”技术需求,协同实现红绿蓝三色独立发射并复合形成高效、高亮度白光,以减少滤光片应用对光谱带来的损失。

(2)三线态白光高分子材料,三线态发光组分应用到白光高分子材料的设计与合成的最大优势在于期望获得比单线态白光高分子材料更为优异的发光效率,但目前文献报道的单线态/三线态混合白光高分子体系的发光效率均较低,甚至未达

到单线态白光高分子材料的性能指标.因此,设计与合成高效率单线态/三线态混合白光高分子材料体系和完全三线态白光高分子材料,特别是协同设计三线态发光组分和高分子主体材料,发展调控单线态和三重态能带结构与相互比例的有效途径,无疑应该成为本主题的主要发展方向.

致 谢 感谢课题组的博士生——屠国力、刘俊、梅崇余、郭鑫等在发展单一高分子白光材料体系的实际贡献;感谢马东阁、谢志元、耿延候、程延祥等课题组在器件表征和性能评价等方面的支持和帮助.

REFERENCES

1 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B. *Nature*, 1990, 347(6293): 539 ~ 541

2 Kappaun S, Slugovc C, List E J W. *Int J Mol Sci*, 2008, 9(8): 1527 ~ 1547

3 So F, Krummacher B, Mathai M K, Poplavsky D, Choulis S A, Choong V E. *J Appl Phys*, 2007, 102: 091101-1 ~ 21

4 Choi M C, Kim Y, Ha C S. *Prog Polym Sci*, 2008, 33: 581 ~ 630

5 Liu Xiang(刘翔), Deng Zhenbo(邓振波), Wang Zhanhao(王章涛), Sang Un Choi(崔祥彦), Jia Yong(贾勇). *Laser& Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展)*, 2008, 45(3): 25 ~ 31

6 Xu Yunhua(许运华), Peng Junbiao(彭俊彪), Cao Yong(曹镛). *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2006, 18: 389 ~ 398

7 Misra A, Kumar P, Kamalasanan M N, Chandra S. *Semicond Sci Technol*, 2006, 21: R35 ~ R47

8 Kim J H, Herguth P, kang M S, Jen A K Y, Tseng Y H, Shu C F. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 1116 ~ 1118

9 Huang J S, Li G, Wu E, Xu Q F, Yang Y. *Adv Mater*, 2006, 18: 114 ~ 117

10 Shih P I, Tseng Y H, Wu F I, Dixit A K, Shu, C F. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1582 ~ 1589

11 Huang J, Li G, Wu E, Xu Q, Yang Y. *Adv Mater*, 2006, 18: 114 ~ 117

12 Gong X, Ma W L, Ostrowski J C, Bazan G C, Moses D, Heeger A J. *Adv Mater*, 2004, 16: 615 ~ 619

13 Kim T H, Lee H K, Park O O, Chin B D, Lee S H, Kim J K. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 611 ~ 617

14 Gong X, Wang S, Moses D, Bazan G C, Heeger A J. *Adv Mater*, 2005, 17: 2053 ~ 2058

15 Tu G L, Zhou Q G, Cheng Y X, Wang L X, Ma D G, Jing X B, Wang F S. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 2172 ~ 2174

16 Liu J, Zhou Q G, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Ma D G, Jing X B, Wang F S. *Adv Mater*, 2005, 17: 2974 ~ 2978

17 Tu G L, Mei C Y, Zhou Q G, Cheng Y X, Wang L X, Ma D G, Jing X B, Wang F S. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 101 ~ 106

18 Liu J, Zhou Q G, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Ma D G, Jing X B, Wang F S. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 957 ~ 965

19 Liu J, Gao B X, Cheng Y X, Xie Z Y, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Macromolecules*, 2008, 41: 1162 ~ 1167

20 Liu J, Min C C, Zhou Q G, Cheng Y X, Wang L X, Ma D G, Jing X B, Wang F S. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 083505-1 ~ 3

21 Liu J, Tu G L, Zhou Q G, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Ma D G, Jing X B, Wang F S. *J Mater Chem*, 2006, 16: 1431 ~ 1438

22 Liu J, Chen L, Shao S Y, Xie Z Y, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *J Mater Chem*, 2008, 18: 319 ~ 327

23 Liu J, Cao J X, Shao S Y, Xie Z Y, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *J Mater Chem*, 2008, 18: 1659 ~ 1666

24 Liu J, Guo X, Bu L J, Xie Z Y, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 1917 ~ 1925

25 Liu J, Shao S Y, Chen L, Xie Z Y, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Adv Mater*, 2007, 19: 1859 ~ 1863

26 Liu J, Cheng Y X, Xie Z Y, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Adv Mater*, 2008, 20: 1357 ~ 1362

27 Sun M L, Niu Q L, Du B, Peng J B, Yang W, Cao Y. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208: 988 ~ 993

28 Lee S K, Jung B J, Ahn T, Jung Y K, Lee J I, Kang I N, Lee J, Park J H, Shim H K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 3380 ~ 3390

29 Park M J, Lee J, Park J H, Lee S K, Lee J I, Chu H Y, Hwang D H, Shim H K. *Macromolecules*, 2008, 41: 3063 ~ 3070

30 Hsieh B Y, Chen Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 3703 ~ 3713

31 Xu Y H, Guan R, Jiang J X, Yang W, Zhen H Y, Peng J B, Cao Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 453 ~ 463

32 Mei C Y, Ding J Q, Yao B, Cheng Y X, Xie Z Y, Geng Y H, Wang L X. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 1746 ~ 1757

33 Guo X, Qin C J, Cheng Y X, Xie Z Y, Geng Y H, Jing X B, Wang F S, Wang L X. *Adv Mater*, 2009, DOI: 10.1002/adma.200803734

34 Liu J, Xie Z Y, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Adv Mater*, 2007, 19: 531 ~ 535

35 Liu J, Chen L, Shao S Y, Xie Z Y, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Adv Mater*, 2007, 19: 4224 ~ 4228

36 Lee S K, Hwang D H, Jung B J, Cho N S, Lee J, Lee J D, Shim H K. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 1647 ~ 1655

37 Wu W C, Lee W Y, Chen W C. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207: 1131 ~ 1138

38 Lee P I, Hsu S L C, Lee R F. *Polymer*, 2007, 48: 110 ~ 115

39 Luo J, Li X Z, Hou Q, Peng J B, Yang W, Cao Y. *Adv Mater*, 2007, 19: 1113 ~ 1117

40 Chuang C Y, Shih P I, Chien C H, Wu F I, Shu C F. *Macromolecules*, 2007, 40: 247 ~ 252

41 Jeong E, Kim S H, Jung I H, Xia Y, Lee K, Suh H, Shim H K, Woo H Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 3467 ~ 3479

- 42 Wang F, Wang L, Chen J W, Cao Y. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 2012 ~ 2018
- 43 Jiang J X, Xu Y H, Yang W, Guan R, Liu Z Q, Zhen H Y, Cao Y. *Adv Mater*, 2006, 18: 1769 ~ 1773
- 44 Zhen H Y, Xu W, Yang W, Chen Q L, Xu Y H, Jiang J X, Peng J B, Cao Y. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 2095 ~ 2100
- 45 Wu F I, Yang X H, Neher D, Dodda R, Tseng Y H, Shu C F. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 1085 ~ 1092
- 46 Lee P I, Hsu S L C, Lee J F. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 464 ~ 472
- 47 Zhang K, Chen Z, Yang C L, Tao Y T, Zou Y, Qin J G, Cao Y. *J Mater Chem*, 2008, 18: 291 ~ 198

SINGLE POLYMER SYSTEMS FOR POLYMERIC WHITE-LIGHT-EMITTING DIODES

WANG Lixiang, JING Xiabin, WANG Fosong

(*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

Abstract Developments in the studies of white electroluminescence from single-polymer systems were reviewed according to single-polymer systems with simultaneous two-color or three-color emission, because white-light emission requires the mixing of two complementary colors or three primary colors (red, green and blue colors). In these single-polymer WPLED systems, selection of highly efficient and suitable blue-, green-, and red-emitting components and their attachment ways to polymer backbones are important for stable and efficient white-light emission. Either singlet or triplet species can be chosen as the multiple emission components in single-polymer WPLED systems. Based on the recent progress in single-polymer systems for white light-emitting diodes, the future of the research in this field is envisaged.

Keywords White light-emitting Polymers, Conjugated Polymers, Single polymer system, Electroluminescence