

• 电子信息材料与器件 •

聚合物白光发光二极管的研究进展

文尚胜, 王保争, 牛晶华, 李爱源

(华南理工大学高分子光电材料与器件研究所 广州 510640)

【摘要】针对聚合物白光发光二极管(WPLEDs)在显示和照明领域广阔的应用前景,从器件结构和相关材料方面进行了讨论。从结构上将白光器件分为单发光层器件和多发光层器件;从发光材料的性质上将白光器件分为荧光器件、磷光器件和单一高分子白光器件。通过探讨各种器件的优势和不足,提出了各种器件的发展方向,并对WPLEDs面临的机遇和挑战做出了评述。

关键词 掺杂;有机电致发光;聚合物白光发光二极管;固态照明;白光

中图分类号 TP304.5

文献标识码 A

doi:10.3969/j.issn.1001-0548.2011.02.030

Development of Study on White Polymer Light-Emitting Diodes

WEN Shang-sheng, WANG Bao-zheng, NIU Jing-hua, and LI Ai-yuan

(Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, South China University of Technology Guangzhou 510640)

Abstract White polymer light-emitting diodes (WPLEDs), which are seen as the next generation solid-state lighting source, have been developing greatly in the past two decades due to their potential applications in large-area flat panel displays and lighting field. In this paper, the domestic research progress of WPLEDs is introduced mainly from the device structure and the character of luminescent materials. The WPLEDs are classified into single white light-emitting devices and multi-layer light-emitting layer devices from the structure of the devices. Furthermore, from the character of the material, The WPLEDs are classified into fluorescent devices, phosphorescent devices, and single white emitting polymer devices. The strengths and weaknesses of WPLEDs are investigated in detail. Moreover, the commentary of opportunities and challenges of WPLEDs is also talked over in this paper.

Key words doping; organic electroluminescence; polymer light-emitting diodes (PLEDs); solid-state lighting; white emission

有机电致发光器件(organic light-emitting diodes, OLEDs)由于其主动发光、超薄、视角宽、驱动电压低、发光效率高、响应快等优点,备受产业界和科学界的关注。经过20多年的发展,有机电致发光器件性能及理论研究都取得了长足的进展,使其成为有着广泛发展空间的平板全彩色显示技术^[1-3]。随着单色LED性能的逐渐成熟,白光OLED(WOLED)在固体照明领域的应用展现了巨大潜力,自文献[4]报道有机电致白光器件后,WOLED的效率和性能获得了突飞猛进的发展。高效白光器件的研究已经成为有机电致发光器件领域的热点方向之一。

对于白光器件而言,要得到照明市场的认可,每1000 lm光效的生产成本必须少于3美元,但是,

采用真空蒸镀制作器件的技术实现该目标是非常困难的。聚合物白光发光二极管由于其溶液加工成膜的简便性和化学结构及发光颜色便于调节的优势,在工艺制备方面更具有成本上的优势,已经成为聚合物光电领域的一个热点课题。目前,WPLEDs的性能和效率已经超过了白炽灯的水平,展示了其在显示和照明领域的巨大应用前景。

1 白光色度学知识

评价白光色纯度主要有色度坐标(commission internationale de L'Eclairage, CIE)和显色指数(color rendering index, CRI)两个参数。在CIE标准色度系统中,当三原色的亮度比例为1.000:4.590 7:0.060 1

收稿日期: 2009-11-23; 修回日期: 2010-12-05

基金项目: 国家863计划(2006AA03A160); 广东省科技计划项目(2005B50101005,2007A010500011)

作者简介: 文尚胜(1964-),男,副教授,主要从事高分子光电材料与器件的研究。

(R:G:B)时为等能白光,这一比例作为各自的单位量,则等能白光中假想三原色比例都为1/3,色坐标为(0.333 3,0.333 3)。色度图中经过等能白光点的直线与光谱轨迹交于两点,称这两点所表示的颜色为互补色。由三基色知识可知,色度图中两种颜色可以按照适当的比例混合成两者连线上的左右颜色;3种颜色若以适当比例混合,可以得到三者连线形成的三角形内部的所有颜色,三角形内的区域为色域。

显色指数是评价光源显色质量的一个重要参数,指待测光源下物体的颜色与参照光源下物体的颜色的相符程度。显色指数越大越好,大于75的光源为优。常用的荧光灯显色指数一般为80左右,白炽灯为100。对于高质量的白光,一般要求其CIE色坐标(x, y)接近黑体辐射曲线,并满足CRI显色指数大于80^[5-6]。

2 白光聚合物电致发光器件

与聚合物单色发光器件相比,聚合物白光器件的结构要复杂得多。目前研究最多的聚合物白光器件结构有:1) 单层共混结构的聚合物白光器件;2) 多层共混结构的聚合物白光器件;3) 聚合物为主体掺杂的荧光或磷光染料的白光器件;4) 单一白光聚合物材料。下面对这几种聚合物白光器件的最新进展逐一进行概述。

2.1 单层共混的聚合物白光器件

单层发光器件是采用单一发光层结构实现白光发射,结构最简单的单发光层WPLED是在聚合物基质材料中共混不同发光颜色的其他聚合物。一般的聚合物基质材料是蓝光材料。与多发光层器件相比,单层器件的优点在于,随着工作时间的延长,WPLED的色纯度能够保持很好的稳定性。

文献[7]用FPFTO混合质量分数为9%的橙光材料PFTO-BSeD5获得高效率的白光。该白光器件的最大亮度和效率分别为7 328 cd/m²和4.19 cd/A。最令人瞩目之处在于该器件的EL光谱在不同的电压下保持了很好的稳定性。在工作电压为11 V时其色坐标为(0.32,0.33)。

文献[8]用PPF-3、7SO10(蓝光)、P-PPV(绿光)、MEH-PPV(红光)以96:0.8:0.5的比例共混作为发光层,以PVK为空穴传输层,获得了色坐标为(0.34,0.35)的白光。器件的最大亮度和效率分别为20 546 cd/m²和14.0 cd/A。该器件不仅有从PPF-3→7SO10→P-PPV→MEH-PPV的能量传递,而且有P-PPV→MEH-PPV的能量传递。白光器件的色坐标

稳定,在工作电流密度、退火温度、退火时间、电场驱动等因素下长时间工作对白光器件的色坐标影响很小,显示出了良好的稳定性。

聚合物发光器件发光效率的高低取决于电子-空穴注入/传输的平衡与否。有机小分子器件可以通过热蒸发沉积多个功能层,有效控制电荷注入/传输的平衡及复合区域的位置,提高器件性能。在聚合物发光器件方面,尽管人们已经广泛应用PEDOT:PSS作为空穴注入/传输层,但是优良电子注入/传输材料的缺乏仍然是高效WPLED发展的一个瓶颈。文献[9]用CsCO₃为电子传输层和空穴阻挡层,PFO和MEH-PPV共混作为发光层,实现了功率效率为16 lm/W的高效聚合物白光器件。

2.2 多层结构的聚合物白光器件

聚合物发光器件一般采用湿法处理,由于溶剂的溶解效应,难以制成多层器件;另外因不能精确控制聚合物发光层的厚度,多层器件的能量转移就不能有效利用。文献[10]为了克服复杂的能量转移和深陷阱过程,分别将窄带隙的红光材料(BE-co-MEH-PPV)和绿光材料(PFT)混在不同的主体材料中。空穴传输材料poly-TPD和电子阻挡材料聚乙烯咔唑(PVK)共同作为第一层的主体材料,BE-co-MEH-PPV为客体材料;蓝光材料聚芴(PFO)和PFT分别为第二层的主体和客体。最终器件获得了稳定的白光,最大效率和亮度分别为4 cd/A和4 420 cd/m²。

文献[11]为了避免旋涂上层薄膜时对已经制备的下层薄膜的破坏,选择不同溶剂,制备了双发光层聚合物白光器件。第一层为PVK和PFO-DHIBT的共混物,第二层为PFO和P-PPV的共混物。由于PVK在非极性溶剂(如甲苯)的溶解性较差,当旋涂溶于非极性溶剂的发光层时,下层的PVK不会被溶蚀。器件的最大效率和亮度分别为4.4 cd/A和6 300 cd/m²。

2.3 聚合物为主体掺杂荧光或磷光染料的白光器件

在聚合物光电器件中,注入的电子-空穴同时形成单线态和三线态激子的比例为1:3,然而只有单线态激子发生辐射衰减发射荧光,占总数3/4的三线态激子发生非辐射衰减而损失,限制了聚合物发光器件效率的进一步提高。到目前为止,发光效率最高的共轭聚合物是由文献[12]报道的苯基取代的PPV共聚物,外量子效率为6% (20 cd/A)。相反,磷光材料利用重金属原子的外层电子强烈的自旋轨道耦合,使得其配合物的单线态轨道和三线态轨道相互混杂,增强了单线态到三线态之间的系间窜跃,大大提高了三线态激子的辐射衰减几率,最终使发光

效率获得大幅度提高。

对聚合物磷光器件获得高发光效率的最大挑战是寻找具有优良光电性能的宽带隙基质聚合物, 目前常用的主要有聚乙烯吡啶(PVK)和聚芴(PFO)类。聚芴类材料具有较高的电导率和荧光效率, 是最有希望获得商业应用的聚合物蓝光材料。但其作为磷光配合物基质材料的最大缺陷是, 三线态能级低于大多数磷光材料, 当二者共混时, 聚芴较低的三线态能级容易造成严重的磷光淬灭, 对蓝光磷光尤为突出^[13]。文献[14]用二甲基苯封端的PFO作主体, 掺杂绿光磷光材料Ir(Bu-ppy)₃和红光磷光材料(piq)₂Ir(acaF), 实现了最大效率和亮度分别为9.0 cd/A和10 200 cd/m²、CIE色度坐标为(0.33, 0.33)的基于PFO为主体的磷光白光发射, 并且未表现出磷光淬灭现象。文献[15]用PF作主体, 橙光材料rubrene作掺杂客体, 并且在掺杂体系中加入了电子传输材料PBD, 降低了器件的工作电压, 极大地提高了器件的发光效率和亮度, 该器件的最大效率达到了17.9 cd/A。

目前, 基于PVK的磷光器件吸引了许多研究者的兴趣, 已有很多关于高效率器件的报道。文献[16]用PVK掺杂磷光材料FIrpic(蓝光)、Ir(mppy)₃(绿光)和Os-R1(红光)作为发光层, 并且分别用VB-TCTA、TPBI作为空穴传输材料和电子传输材料, 获得了最大效率为10.92 cd/A、CIE色度坐标为(0.33,0.35)的优质白光。文献[17]用PVK-PBD做主体材料, 掺杂蓝色荧光材料DPAVBi和橙色铱磷光配合物Os(bpftz), 获得了CIE色度坐标为(0.33,0.34)的优质白光, 该器件的最大流明效率达到13.2 cd/A, 并且外量子效率达到了6.12%。文献[18]将铱配合物FIrpic(蓝光)、Ir(mppy)₃(绿光)和Ir(piq)(红光)掺杂到PVK主体材料中作为发光层, 并且在发光层中加入了电子传输材料OXD-7, 通过调节各组份的掺杂浓度, 制备了结构为ITO/PEDOT/EML/Ba/Al的高效白光器件。当Firpic:Ir(mppy)₃:Ir(piq)的比例为20:1:1时, 器件的效率可以达到24.3 cd/A。

文献[19]发现, 若蓝光-黄光两波长体系被有效利用, 聚合物白光发光二极管的发光效率可以得到极大地提高。因此, 高效磷光的蓝光和黄光混合可能获得最优效率的聚合物白光发光二极管。文献[20]用PVK做主体, 优化蓝色和黄色磷光材料的掺杂比例, 并且加入了电子传输材料OXD-7, 通过优化这几种材料的质量比例获得了流明效率为41.7 cd/A的高效白光, 是迄今为止文献报道的效率最高的聚合

物白光二极管。

文献[21]用水/醇溶性的PFN代替钡作为电子注入层, PVK掺杂Firpic、Ir(piq)、OXD-7作为发光层, 获得了流明效率为18.5 cd/A的白光器件, 高于以钡(16.6 cd/A)作为电子注入层的器件, 大大简化了实验工序, 并且提高了器件的稳定性。文献[22-23]也有相关的白光器件的报道^[22-23]。文献[24]用PVK-SO₃Li作为空穴注入/传输层, t-Bu-PBD-SO₃作为电子注入/传输层, 极大地提高了白光器件的效率。文献[25]用PF-OH掺杂15%的Li₂CO₃作为电子传输层和空穴阻挡层, 发光层为Firpic(7 wt%):OS-O(0.25 wt%):PVK:OXD-7(30 wt%), 获得了效率为32.0 cd/A、CIE色度坐标为(0.38,0.38)的白光器件。这些都显示了优化的电子注入/传输层对提高聚合物白光器件效率的巨大作用。

PVK虽然具有较高的三线态能级, 但其电子迁移率低, 必须添加电子传输材料, 增加了体系的复杂性, 并且PVK的电导率较差, 需要较高的工作电压。文献[26]用PFO-PSS作主体, 掺杂绿色磷光材料, 器件的性能和用PVK做主体的性能相差不大, 更重要的是它大大降低了器件的工作电压, 推翻了文献[13]中所说的PFO较低的三线态能级能有效淬灭磷光材料的发光而不能用作磷光主体材料获得高效率的磷光发光器件的观点, 为以后用PFO作主体材料实现白色磷光器件提供了借鉴意义。

2.4 白光聚合物材料

用多种发光材料获得白光, 都存在材料间的能量转移, 由于材料老化速度不同而造成的色度变化, 以及不同组分材料间难以达到分子水平分散而造成相分离的问题, 会对器件的稳定性带来不利影响。为了避免这些问题, 人们开始寻找单一化合物中多种发色团能发白光的高效有机发光材料。只使用单一聚合物就能得到白光, 要求该聚合物的发射光谱较宽, 能够覆盖整个可见光范围。一种方法是利用宽带隙材料本身发射的短波长光和分子间的相互作用(激基复合物、二聚体等)发出的长波长光叠加成白光; 另一种方法是将带有不同发色团的发光材料通过化学方法引入到同一种聚合物主链或者侧链上, 形成一种可以发射较宽光谱的聚合物。

文献[27]将铂配合物嫁接到非共轭聚合物的侧链上合成了近白光发射的聚合物, 获得了发光效率为4.6%的近白光器件, 为开发新型的白光聚合物开辟了一条新的途径, 即利用聚合物分子容易加工的

特点, 可以将不同波长的发色团接到聚合物链上, 从而实现宽光谱的白光发射。文献[28-34]在基于聚芴的白光聚合物合成方面取得了一系列的成就, 获得了性能较好的白光聚合物材料。文献[28]在蓝光聚合物侧链引入绿光单元, 将红光单元引入主链, 第一次合成了同时发射蓝、绿、红光的单一白光聚合物, 并通过修饰优化红光和绿光发光单元的化学结构获得了CIE色度坐标为(0.31,0.36), 流明效率和功率效率分别为12.8 cd/A和8.5 lm/W的白光聚合物^[31](分子结构如图1所示)。文献[35]通过将红光和绿光单元引入到聚芴主链上而获得了发光效率为6.2 cd/A、CIE色度坐标为(0.35,0.34)的荧光白光聚合物。文献[36]将并噻二唑绿光单元引入聚芴主链, 橙光铱配合物单元连在侧链上合成了主链发蓝、绿荧光, 侧链发橙红磷光的三元混合发光的白光聚合物。器件的最大电流效率为6.2 cd/A, CIE色度坐标为(0.33,0.32)。

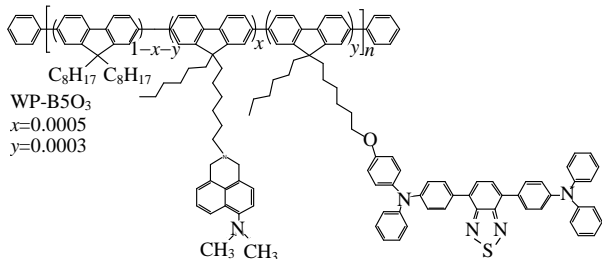


图1 聚合物分子结构

聚合物链段长, 可取代的位点多, 并且可以方便地调节发光基团的数目, 因此能够较好地实现发光色纯度的调节而得到白光, 在工艺制备方面更是具有成本上的优势。该类聚合物的共同优点是发光光谱稳定, 不随工作电压变化, 在照明领域具有巨大的应用潜力。

3 结 语

经过20多年的发展, 有机电致发光器件性能及理论研究都取得了长足的进展。各种单色发光器件技术日趋成熟, 器件性能不断得到提高。WPLED的目标是获得低成本、长寿命、高效率的商业用途平板白光光源。与无机LED和有机小分子相比, 聚合物白光器件寿命和效率方面还有相当差距, 如要获得实际应用, 其发光性能还需要进一步提高。

目前, 绝大多数的高效WOLED都采用有机小分子材料, 并由成本较高的真空蒸镀工艺制备, 因此基于聚合物材料的低成本湿法制备工艺被认为是控制WOLED成本的最佳途径。尽管WPLED目前在器件效率方面还无法和使用小分子材料的WOLED相提并论, 离商业化还有一段距离, 但是聚合物发

光材料良好的机械特性以及低成本等优势使人们有理由对WPLED在显示和照明领域的应用前景充满信心。相信不久的将来, 就会见到基于WPLED的优质显示设备和用于照明的平面发光光源。

参 考 文 献

- [1] POPE M, KALLMANN H, MAGNANTE P J. Electroluminescence in organic crystals[J]. *J Chem Phys*, 1963, 38: 2042-2043.
- [2] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 1987, 51(12): 913-915.
- [3] BURROUGHES J H, BRADLEY D D C, BROWN A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymer[J]. *Nature*, 1990, 347(6293): 539-541.
- [4] KIDO J, HONGAWA K, KUYAMA K O, et al. White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly (N-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes[J]. *Appl Phys Lett*, 1994, 64(7): 815-817.
- [5] 荆其诚, 焦书兰, 喻柏林, 等. 色度学[M]. 北京: 科学出版社, 1979.
JING Qi-cheng, JIAO Shu-lan, YU Bo-lin, et al. *Chromatics*[M]. Beijing: Science Press, 1979.
- [6] 李亨. 颜色技术原理及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1994.
LI Hong. *Principles and applications of colors*[M]. Beijing: Science Press, 1994.
- [7] SHIH P I, TSENG Y H, WU F I, et al. Stable and efficient white electroluminescent devices based on a single emitting layer of polymer blends[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1582-1589.
- [8] ZOU J H, LIU J, WU H B, et al. High-efficiency and good color quality white light-emitting devices based on polymer blend[J]. *Org Electron*, 2009, 10: 843-848.
- [9] HUANG J S, LI G, WU Y B, et al. Achieving high-efficiency polymer white-lighting-emitting devices[J]. *Adv Mater*, 2006, 18: 114-117.
- [10] ZHOU Y, SUN Q J, TAN Z A, et al. Double-layer structured WPLEDs based on three primary RGB luminescent polymers: toward high luminous efficiency, color purity, and stability[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 6862-6867.
- [11] XU Y H, PENG J B, MO Y Q, et al. Efficiency polymer white-light-emitting diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(16): 163502.
- [12] HO P K H, KIM J S, BURROUGHES J H, et al. Molecular-scale interface engineering for polymer light-emitting diodes[J]. *Nature*, 2000, 404(6777): 481-484.
- [13] SUDHAKA M, DJUROVICH P I, HOGEN T E, et al. Phosphorescence quenching by conjugated polymers[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(26): 7796-7797.
- [14] XU Y H, PENG J B, JIANG J X, et al. Efficient white-light-emitting diodes based on polymer codoped

- with two phosphorescent dyes[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(19): 193502.
- [15] HUANG J S, HONG W J, LI J H, et al. Improved the power efficiency of white light-emitting diode by doping electron transport material[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(13): 133509.
- [16] NIU Y H, LIU M S, KA J W, et al. Crosslinkable hole-transport layer on conducting polymer for high-efficiency white polymer light-emitting diodes[J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 300-304.
- [17] SHIH P L, SHU C F, TUNG Y L, et al. Efficient white-light-emitting diodes based on poly(N-vinylcarbazole) doped with blue fluorescent and orange phosphorescent materials[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(25): 251110.
- [18] WU H B, ZOU J H, LIU F, et al. Efficient single active layer electrophosphorescent white polymer light-emitting diodes[J]. *Adv Mater*, 2008, 20: 696-702.
- [19] OHTA N, ROBERTSON A. *Colorimetry: fundamentals and Applications*[M]. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- [20] WU H B, ZHOU G J, ZOU J H, et al. Efficient polymer white-light-emitting devices for solid-state lighting[J]. *Adv Mater*, 2009, 21: 1-4.
- [21] AN D, ZOU J H, WU H B, et al. White emission polymer lighting-emitting devices with efficient electron injection from alcohol/water-soluble polymer/Al bilayer[J]. *Org Electron*, 2009, 10: 299-304.
- [22] ZHANG Y, HUANG F, CHI Y, et al. High efficient white polymer light-emitting diodes based on nanometer-scale control of the electron injection layer morphology through solvent processing[J]. *Adv Mater*, 2008, 20: 1565-1570.
- [23] NIU X D, QIN C J, ZHANG B H, et al. Efficient multilayer white polymer light-emitting diodes with aluminum cathodes[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(20): 203513.
- [24] GONG X, WANG S H, MOSES D, et al. Multilayer polymer light-emitting diodes: white-light emission with high efficiency[J]. *Adv Mater*, 2005, 17: 2053-2058.
- [25] HUANG F, SHIH P I, SHU C F, et al. High efficient white-light-emitting diodes based on lithium salts doped electron transporting layer[J]. *Adv Mater*, 2008, 20: 1-5.
- [26] CHEN Z, JIANG C Y, NIU Q L, et al. Enhanced green electrophosphorescence by using polyfluorene host via interfacial energy transfer from polyvinylcarbazole[J]. *Org Electron*, 2008, 9: 1002-1009.
- [27] FURUTA P T, DENG L, GARON S, et al. Platinum-functionalized random copolymers for use in solution-processible, efficient, near-white organic light-emitting diodes[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 15388-15389.
- [28] LIU J, ZHOU Q G, CHENG Y X, et al. The first single polymer with simultaneous blue, green, and red emission for white electroluminescence[J]. *Adv Funct Mater*, 2005, 17: 2974-2978.
- [29] LIU J, ZHOU Q G, CHENG Y X, et al. White electroluminescence from a single-polymer system with simultaneous two-color emission: polyfluorene as the blue host and a 2,1,3-benzothiadiazole derivative as the orange dopant on the main chain[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 957-965.
- [30] LIU J, GUO X, BU L J, et al. White electroluminescence from a single-polymer system with simultaneous two-color emission: Polyfluorene as the blue host and 2,1,3-benzothiadiazole derivative as the orange dopant on the side chain[J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 1917-1925.
- [31] LIU J, SHAO S Y, CHEN L, et al. White electroluminescence from a single polymer system: improved performance by means of enhanced efficiency and red-shifted luminescence of the blue-light-emitting species[J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 1859-1863.
- [32] LIU J, CHENG Y X, XIE Z Y, et al. White Electroluminescence from a star-like polymer with an orange emissive core and four blue emissive arms[J]. *Adv Mater*, 2008, 20: 1357-1362.
- [33] LIU J, XIE Z Y, CHENG Y X, et al. Molecular design on high efficient white electroluminescence from a single-polymer system with simultaneous blue, green, and red emission[J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 531-535.
- [34] LIU J, CHEN L, SHAO S Y, et al. Three-color white electroluminescence from a single polymer system with blue, green and red dopant units as individual emissive species and polyfluorene as individual polymer host[J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 4224-4228.
- [35] LUO J, LI X Z, HOU Q, et al. High-efficiency white-light emission from a single copolymer: Fluorescent blue, green, and red chromophores on a conjugated polymer backbone[J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 1113-1117.
- [36] JIANG J X, XU Y H, GUAN R, et al. High-efficiency white light single polymer by mixing singlet and triplet light-emitting[J]. *Adv Mater*, 2006, 18: 1769-1773.

编辑 张俊