

聚(对-苯撑乙烯)衍生物蓝色 发光二极管及平面显示*

马东阁 赵晓江** 洪志勇 王岱珂 王淑彬 景遐斌 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

石家纬 金恩顺 向海洲 李淑文 刘明大

(吉林大学电子科学与技术研究所, 吉林大学电子工程系, 长春 130023)

摘要 成功地合成了柔性脂肪链段和刚性发光链段相互交替的共聚物, 并对其进行了表征. 发现该聚合物的荧光随柔性链段的生长而增强的实验结果. 用所合成的共聚物作发光层, 研制出了发光亮度可达 $190\text{cd}/\text{m}^2$, 最小开启电压为 15V 的发蓝色光的聚合物发光二极管及平板显示屏. 讨论了噻二唑衍生物(PBD)和 8-羟基喹啉铝(Alq_3)电子输运层的引入对器件的发光亮度和稳定性的影响.

关键词 聚(对-苯撑乙烯) 聚合物 蓝色发光二极管 平面显示

聚合物发光二极管(Polymer Light-emitting Diodes, PLEDs)是 90 年代初研制的一种新型半导体发光器件^[1]. 由于它在大屏幕彩色显示等领域呈现出诱人的前景而成为当今国际上研究的热点. 同无机发光二极管相比, 这种 PLEDs 具有制造方便, 设备简单, 成本低廉, 工作电压低和易实现红、绿、蓝发光以及大面积显示和柔韧可弯曲的发光器件等特点^[2~10]. 然而, 稳定性差, 工作寿命短是该器件目前不能实用化的最大障碍. 据文献报道用聚(对-苯撑乙烯)(PPV)作发光层研制的绿色 PLEDs 的工作寿命只有 2 000h^[5]. 红色和蓝色 PLEDs 的寿命问题未见报道. 因此, 如何改善器件稳定性和提高工作寿命是今后开展 PLEDs 研究的重要内容.

本文报道了用自己合成的发蓝色光的聚(对-苯撑乙烯)(PPV)衍生物作发光层研制的蓝色聚合物发光二极管和平面显示器件的实验结果, 其三层结构器件, 最小开启电压为 15V, 峰值波长为 470nm, 最大发光亮度可达 $190\text{cd}/\text{m}^2$.

1 实验部分

1.1 材料合成

(1)原料 4-羟基-3,5 二甲氧基苯甲醛、1,10-二溴癸烷、1,6-二溴己烷、1,4-二溴丁烷由 Aldrich 化学公司生产;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氯仿、无水乙醇、甲苯均为分析纯试剂,由

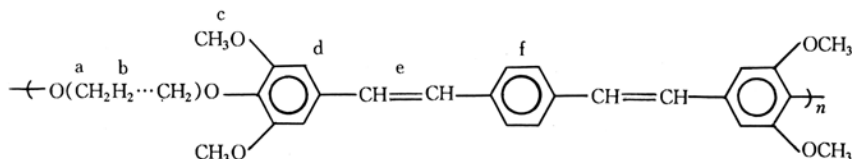
1996-09-23 收稿, 1997-03-25 收修改稿

* 国家自然科学基金、国家“八六三”高科技和中国科学院“九五”重大项目, 吉林省青年基金资助项目

** 联系人

北京化工厂提供,用前溶剂经分子筛处理;1,4-亚二甲苯基双(三苯基氯膦盐)由本实验室合成。

(2)合成 二醛单体的制备和共聚物的合成按文献[4]所述合成路线进行。为了获得分子量较高的共聚物,聚合所用溶剂全部改用氯仿,并将聚合时间延长至 10h。共聚物结构式如下:



所获 3 种共聚物的产率、分子量和玻璃化温度 T_g 示于表 1。

表 1 共聚物的产率、分子量和 T_g ^{a)}

共聚物	产率/%	$M_w(10^4)$	M_w/M_n	T_g/K
P ₄	64	4.42	5.48	403.7
P ₆	89	4.37	2.29	376.0
P ₁₀	73	6.44	1.95	352.7

a)表中 P₄, P₆, P₁₀分别表示 $x=4, 6, 10$ 的共聚物

3 种共聚物的¹H-NMR 谱如图 1 所示,¹H-NMR 表明,所得聚合物具有反式结构和较好的聚合物纯度。

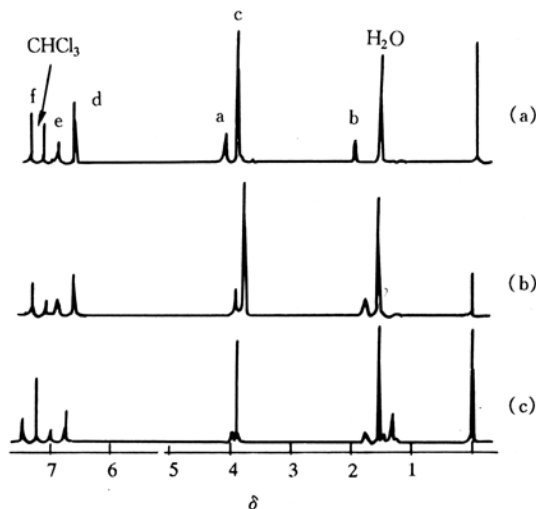


图 1 不同共聚物的¹H-NMR 光谱

共聚物经 I₂ 反式化处理, (a)P₄, (b)P₆, (c)P₁₀

由共聚物的分子结构式可以看到,该类聚合物由共轭刚性链段(A)和脂肪柔性链段(B)两部分交替组成,其刚性部分有类似于取代 PPV 共轭分子结构,对确定跃迁能级即带隙起决定作用;柔性部分一方面控制了共轭长度,另一方面决定了该聚合物的溶解性,使其易于成膜,简化了器件制作工艺。这种共聚物材料在成膜质量和器件稳定性方面都优于掺混型聚合物材料。

1.2 器件制作

(1) 单层器件 将 PPV 共聚物溶于氯仿溶液中, 配成 10mg/mL 的溶液. 溶液经 G₅ 砂性漏斗过滤后旋涂在有导电层 ITO 的清洗干净的玻璃衬底上, 旋转速率为 2 000r/min 烘干后用真空镀膜法再在其上蒸镀 Al 金属电极, 真空度为 10^{-4} Pa, 蒸镀速率为 0.1~0.2 min/s, 电极厚度为 100nm.

(2) 三层器件 在旋涂有 PPV 共聚物的 ITO 玻璃衬底片的聚合物上旋涂一层 PBD:PMMA(3:1 乙腈溶液)膜, 旋转速率为 2 000r/min, 然后在其上真空蒸镀一层 Alq₃, 真空度为 10^{-4} Pa, 蒸镀速率为 0.1~0.2nm/s, 厚度为 10nm, 最后再蒸镀一层约 100nm 的 Al 极.

用来测试的两种结构器件的发光面积均为 4mm², 显示屏面积为 1.5cm×2.5cm, 由 Al 电极的大小来控制. PBD 和 Alq₃ 的分子结构及两种器件结构如图 2 所示.

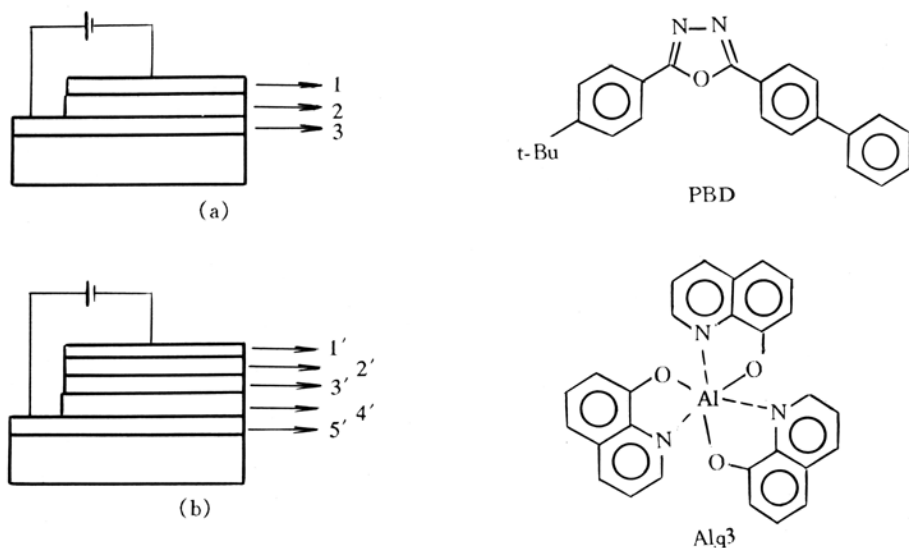


图 2 PBD 和 Alq₃ 的分子结构及单层和三层器件结构

(a) 中 1 为 Al, 2 为聚(对-苯撑乙烯)共聚物, 3 为铟-锡-氧化物; (b) 中 1' 为 Al, 2' 为 8 羟基喹啉铝, 3' 为噻二唑衍生物/聚甲基丙烯酸甲酯, 4' 为聚(对-苯撑乙烯)共聚物, 5' 为铟-锡-氧化物

蒸镀的薄膜厚度由美国 IL-400 型膜厚速率控制仪控制; 器件的电流-电压特性由 JT-1 型晶体管特性仪测得; 发光亮度由美国产 1980A 型亮度计测得; 光致发光光谱和电致发光光谱由美国产 FL-2T2 型荧光光谱仪测得; ¹H-NMR、凝胶渗透色谱和 T_g 分别用美国 Uaity-400 核磁共振仪、日本 LC-6A 型凝胶渗透色谱仪和 Perkin-Elmer 公司 DSC-2 型示差扫描量热计记录.

2 结果与讨论

首先研究了不同长度的非共轭链段(B)对聚合物荧光特性的影响. 如图 3 示出了在相同实验条件下制备的 3 种共聚物膜的稳态荧光光谱. 可以看到, 随着共聚物中非发光链段(B)的碳原子数目增加, 荧光强度明显增大. 非发光链段碳原子数为 10 的共聚物的荧光强度大约是碳原子数是 4 的共聚物的 4 倍, 其荧光强度的积分值分别为 $P_4 = 4.38 \times 10^7$, $P_6 = 8.79 \times 10^7$, $P_{10} = 15.7 \times 10^7$.

这一结果可解释为,和共轭刚性聚合物一样,共聚物膜中的共轭刚性链段的分子之间也可能形成激基缔合物,使激发态在分子之间转移而产生自我淬灭,从而导致共聚物荧光强度降低. 3种共聚物以膜的形式存在时,由于非发光链段的柔性,使其分子成无规线团状相互缠绕的聚集态结构. 非发光链段在分子内除了使发光链段以等距离分隔开外,在分子之间也起到使发光链段相互隔离及分子之间的间距增大的作用. 非发光链段碳原子数增加,分子内发光链段和发光链段的间距增大,分子间发光链段隔离作用增强,减少了激基缔合物的形成,降低了荧光的非辐射转移,使荧光强度提高.

由于非发光链段碳原子数为 10 的共聚物有较高的荧光强度,用该聚合物作发光层研制出了聚合物 LED 和平面显示屏,并对其发光特性进行了研究. 如图 4 所示是两种结构器件的电流-电压(I - V)特性曲线. 当外加正向偏置电压时,即 ITO 接正,Al 接负,两种结构器件的注入电流都随驱动电压增加而增加;而反向偏置时,即 ITO 接负,Al 接正,电流很小,表现了较好的整流特性. 因为只有聚合物和金属电极间形成肖特基接触才能产生这种整流特性,几乎所有文献^[12,13]都报道聚合物与高功函数的 ITO($\phi_e = 4.7\text{eV}^{[12]}$)只形成欧姆接触,所以可以断定这个具有整流特性的肖特基接触是在聚合物发光层与低功函数的 Al($\phi_e = 4.2\text{eV}^{[14]}$)电极界面形成的. 单层结构器件的开启电压为 10V,而三层结构器件的开启电压为 15V,这是由于 PBD 和 Alq_3 电子输运层的引入增加了电流通路中的串联电阻,使三层结构器件的工作电压有所增加.

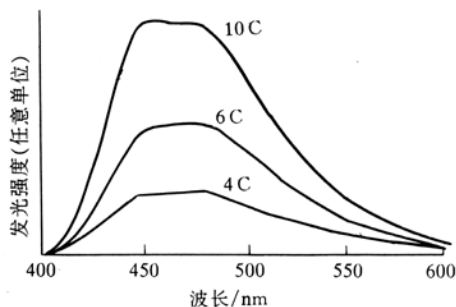


图3 不同脂肪链段 PPV 共聚物膜的荧光光谱
4C 为柔性链段共有 4 个碳原子,即 $x=4$;6C 为柔性链段共有 6 个碳原子,即 $x=6$;10C 为柔性链段共有 10 个碳原子,即 $x=10$

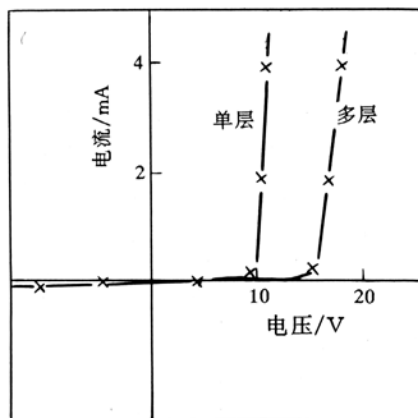


图4 两种结构器件的 I - V 曲线

用 PPV 共聚物作发光层制作的两种结构发光二极管都实现了室温下连续工作. 图 5 为 PPV 共聚物膜的光致发光光谱和单层、三层结构器件的电致发光光谱. 由图可以看到,3 条谱形很相似,其峰值波长均在 460nm 左右,为蓝色发光. 表明,单层结构器件和三层结构器件的发光均来自 PPV 共聚物材料层. PPV 共聚物的光致发光光谱和电致发光光谱有相似的形状也说明了电致发光和光致发光呈现相同的激发态即单重态激子.

对两种结构器件的发光亮度和工作稳定性初步研究结果发现,单层结构器件不但发光亮

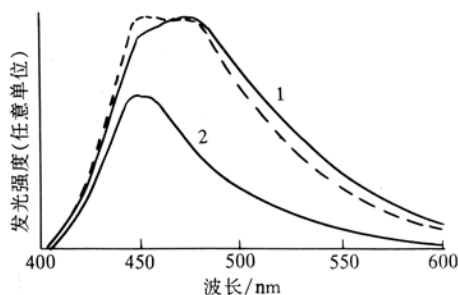


图 5 PL 和 EL 光谱

1 为多层, 2 为单层; ---- 为 PL, — 为 EL

发光层与金属 Al 电极界面, 使空穴和电子不能有效地复合, 从而降低了器件的发光亮度和发光效率. 另外, 由于这种单层结构器件的发光区在聚合物/金属界面, 很容易造成界面区和金属电极的损坏, 导致器件退化. 三层结构器件, 由于 PBD 和 Alq_3 电子输运层的引入, 不但阻止了空穴的迁移, 使其聚集在聚合物发光层内, 而且由于 Alq_3 具有很强的电子输运能力, 从而大大增加了电子的注入效率, 使注入到发光层的电子和空穴趋于平衡, 增加了电子和空穴的复合几率, 提高了器件的发光亮度和发光效率. 由于这种结构器件的载流子复合发光区远离了易损坏的金属电极界面, 使器件的稳定性和寿命也得到了明显的改善. 用三层结构研制的“应化”和“CAS”显示屏如图 6 所示. 关于器件稳定性问题正在研究当中.

3 结论

成功地合成出了发蓝色光的 PPV 类共聚物, 并用该材料研制出了发光亮度可达 $190\text{cd}/\text{m}^2$, 最小开启电压为 15V 的发蓝色光的聚合物 LED 和平板显示屏. 实验结果表明, 增加柔性链段的碳原子数可以提高材料的荧光强度, 合理地设计器件结构, 不但可以提高发光亮度和发光效率, 也可以有效地改善器件的稳定性.

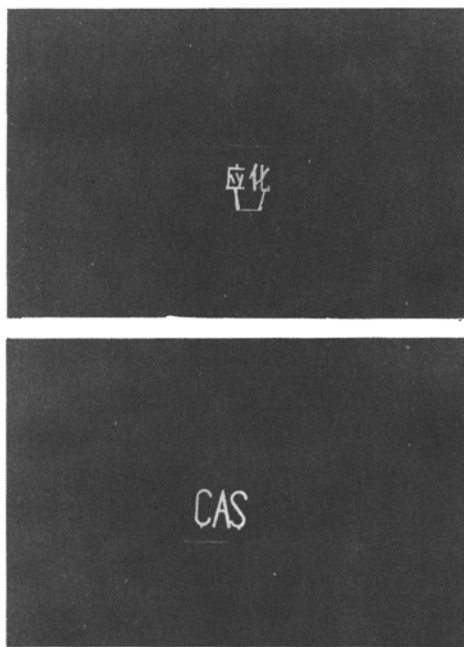


图 6 “应化”和“CAS”发光屏

参 考 文 献

- 1 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, 347: 539
- 2 Greenham N C, Moratt S C, Bradley D D C, et al. Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities. *Nature*, 1993, 365: 628

- 3 Bergren M, Gustafsson G, Inganas O, et al. Green electroluminescence in poly(3-cyclohexythiophene) light-emitting diodes. *Adv Mater*, 1994, 6: 488
- 4 Yang Z, Sokolk I, Karasz F E. A soluble blue-light-emitting polymer. *Macromolecules*, 1993, 26: 1 188
- 5 Rieß W, Karg S, Meier M, et al. Int Symp on Inorganic and Organic Electroluminescence (IOE'94). Hamamatsu: Japan Oct, 1994. 5
- 6 Burn P L, Holmes A B, Kraft A, et al. Chemical tuning of electroluminescent copolymers to improve emission efficiencies and allow patterning. *Nature*, 1992, 356: 47
- 7 Gustafsson G, Gao Y, Treacy G M, et al. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. *Nature*, 1992, 357: 477
- 8 Bradley D D C. Polymer electroluminescence. *Adv Mater*, 1992, 4: 756
- 9 Ohmori Y, Uchida M, Muro K, et al. Blue electroluminescent diodes utilizing poly(alkylfluorene). *Jpn J Appl Phys*, 1991, 30: L 1 941
- 10 Zhang C, Von Seggern H, Kraable B, et al. Blue emission from polymer light-emitting diodes based on non-conjugated polymer blends with airstable electrodes. *Synth Met*, 1995, 72: 185
- 11 Zyung T, Hwang D H, Kang I-N, et al. Blue electroluminescent polymers with well-defined conjugation length. *Chem Mater*, 1995, 7: 1 499
- 12 Brown A R, Bradley D D C, Burroughes J H, et al. Poly(p-phenylenevinylene) light-emitting diodes: enhanced electroluminescent efficiency through charge carrier confinement. *Appl Phys Lett*, 1992, 61: 2 793
- 13 Pei Q, Yang Y. Bright blue electroluminescence from an oxadiazole-containing copolymer. *Adv Mater*, 1995, 6: 559
- 14 Burrow P E, Forrest S R. Electroluminescence from trap-limited current transport in vacuum-deposited organic light-emitting devices. *Appl Phys Lett*, 1994, 64: 2 285