

含硅共轭聚合物电致发光材料研究进展

陈润锋 范曲立 郑超 汪联辉 黄维*

(复旦大学先进材料研究院, 上海 200433. * 联系人, E-mail: wei-huang@fudan.edu.cn)

摘要 聚合物电致发光材料在通讯、信息、显示和照明等许多领域显现出巨大的商业应用前景, 十几年来一直是人们研究的热点. 最近含硅共轭聚合物在光电功能材料的研究开发中受到越来越多的重视, 一方面是由于硅原子以化学键形式结合到基于碳氢氮硫的传统共轭聚合物中, 能显著改变聚合物的电子结构和状态, 从而改善聚合物的光电性能; 另一方面, 硅是一种广泛应用于现代电子电器等行业的无机功能材料, 含硅共轭聚合物作为一种有机-无机杂化材料具有很高的研究和开发价值. 硅原子的引入对共轭聚合物的结构设计和光电性能改善提供了更大的空间和可能性. 本文根据硅原子在聚合物中的位置, 综述了硅作主链的聚硅烷和 poly(1,1-silole), 硅与碳共同作主链的 π 共轭单体与硅的共聚物, poly(2,5-silole)及其共聚物和含硅桥的共轭聚合物, 以及硅作取代基的 π 共轭聚合物等含硅共轭聚合物在电致发光材料领域的研究进展, 讨论了其今后的发展方向.

关键词 电致发光 聚硅烷 聚硅杂环戊二烯 含硅共轭聚合物

电致发光材料广泛应用于人类生活的方方面面, 具有巨大的商业价值, 新一代电致发光材料的研制开发一直是各国企业和科研机构的研究热点. 聚合物电致发光材料自上世纪 90 年代初^[1]出现以来, 逐渐体现出比有机小分子电致发光材料与无机电致发光材料更多的优越性^[2]: (1) 能制备柔性和大面积显示设备; (2) 耗能低、价廉; (3) 发光颜色可通过结构改性调节, 制备高效的蓝光和白光器件; (4) 器件的涂膜制备工艺比无机半导体加工技术和小分子的真空蒸镀要简便; (5) 启动电压较低, 亮度和效率较高, 色彩可调, 稳定性较好.

电致发光高分子材料多为共轭聚合物, 研究较多的有^[3]: 聚苯撑(PPP)、聚苯乙炔(PPV)、聚噻吩(PT)、聚芴(PF)、聚乙烯咔唑(PVK)等. 这些共轭聚合物大都是富电子的, 对空穴的传输能力大于对电子的传输能力, 其最高占有轨道(HOMO)及最低未占有轨道(LUMO)能级与相应的阳极及阴极材料的功函不匹配, 导致空穴和电子的注入和传输不平衡, 所以其单层器件的发光性能较差, 需要加入电子传输层和空穴传输层.

近年来, 含硅共轭聚合物在光电功能材料的研究开发中备受瞩目^[4~8], 一方面是由于与碳原子相比, 硅原子半径较大, 形成的键易于极化, 电负性较小, 又具有 3d 空轨道, 以化学键形式结合到基于碳氢氮硫的传统共轭聚合物中能显著改变共轭聚合物的电子结构和状态, 从而改善聚合物的光电性能; 另一方

面, 硅是一种无机功能材料, 广泛应用于现代电子电器等行业, 作为一种有机-无机杂化材料, 含硅共轭聚合物具有很高的科学研究和商业开发价值. 目前对硅作主链的聚硅烷、碳和硅共同作主链的各类共聚物, 以及硅作取代基的三大类含硅共轭聚合物都有了一定的研究和探讨. 含硅共轭聚合物作为一类新型有机-无机杂化光电功能材料, 在电致发光材料领域很具潜力, 随着研究的深入, 有望成为新一代电致发光材料.

1 硅作主链的 σ 共轭聚合物

1.1 聚硅烷

C—C 的 σ 键属于定域键($E_g \approx 8$ eV), 而 Si—Si 键($E_g = 3 \sim 4$ eV)的 σ 电子有显著的非定域性. 聚硅烷中的 σ 电子沿主链广泛离域, 形成准一维半导体, 能隙约 4 eV, 这种 σ 共轭的电子结构在聚合度大于 20~25 时表现得很明显, 所以聚硅烷被称为 σ 共轭聚合物. 与 π 共轭聚合物相比, σ 共轭聚合物具有溶解和熔融性好、在可见光区透明、成膜性好等优点, 而且与 π 共轭聚合物一样具有许多光学和电学方面的特性和应用^[9~18].

聚硅烷是典型的 p 型掺杂半导体, 具有较高的空穴传导能力(约 $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 可用作空穴传输材料; 聚硅烷具有光导性, 能强烈吸收近紫外光, Stokes 位移小, 能发出强烈的紫外荧光, 这对于制备紫外和近紫外发光二极管(LED)非常具有吸引力. 聚硅烷无论

在固态还是液态其荧光效率都比较高，其衍生物在刚性介质中还有弱而宽的磷光。由于聚硅烷对空穴优良的传导能力和对电子传输有较大的阻碍，导致聚硅烷在电致发光过程中空穴在材料内部聚集，发光层仅是靠近阴极侧的界面，这层界面可能存在较多缺陷，从而对发光造成影响^[19]。

根据硅骨架维数，聚硅烷可以分为：直线型主链的一维硅骨架结构的线性聚硅烷(见图 1)；二维硅骨架及沿这一骨架的二维 σ 共轭的网状聚硅烷；二维硅骨架的枝状聚硅烷。只有线性聚硅烷 $(R^1R^2Si)_n$ 具有光致发光特性，所以对于聚硅烷的电致发光研究主要集中在线性聚硅烷。线性聚硅烷的侧基一般为饱和或不饱和烷基、芳基或其他官能基团。取代基对聚硅烷的溶解性、吸收和发射光谱都有影响，硅原子上取代基 R^1 和 R^2 全为甲基或其他较小烷基的聚硅烷是高度结晶的，几乎不能溶解于任何溶剂；当烷基链加长，或者换成芳基取代基，结晶度降低，便成为可溶；烷基取代基对聚硅烷主链的 σ 共轭影响小，其最大吸收波长(λ_{max})为 300~325 nm，与取代基的长度有近似线性的关系，无振动精细结构，摩尔吸光系数为 5000~10000，带宽 25~40 nm；芳基直接取代时，芳基的 π 共轭轨道与 σ 共轭轨道有一定相互作用，导致单芳基取代聚硅烷的 λ_{max} 有 25~35 nm 的红移，接近可见光区，二芳基取代聚硅烷比单芳基取代物的 λ_{max} 红移近 50 nm，带宽变窄至 10~15 nm，这可能也与取代

基的位阻效应导致聚合物链的构象改变有关。

Suzuki 等^[20]系统研究了烷基($R^1=R^2=C_4H_9$, PDBS; $R^1=R^2=C_5H_{11}$, PDPS; $R^1=R^2=C_6H_{13}$, PDHS)、苯基($R^1=R^2=Ph-C_4H_9$, PBPS)和烷基苯基($R^1=CH_3$, $R^2=Ph$, PMPS)取代的线性聚硅烷的光致和电致发光性能(见表 1)。二烷基取代的聚硅烷，其取代基与 σ 共轭主链的相互作用很小，所以能隙很大(4.6~5.2 eV)，PDBS, PDPS 和 PDHS 的电致发光只有在低温(200 K)下才有 σ 共轭主链的紫外发光，另外 PDBS 和 PDPS 还有可见光发光，这是由缺陷(如高分子链的支化点，材料界面的缺陷)产生的，因为该发光与紫外发光不同，其强度和波长随着温度发生变化；二苯基取代的聚硅烷，其取代基与 σ 共轭主链的相互作用比较大，共轭效应使得能隙变窄，位阻效应使得玻璃化转变温度(T_g)较高(比其分解温度还高)，其分子量对发光也有影响^[25]，PBPS 的电致发光在室温下是纯的近紫外光，表明其缺陷很少；甲基苯基取代的聚硅烷(PMPS)是最早被发现能电致发光的聚硅烷，其光致发光既有很窄的、不随温度变化而变化的、 σ 共轭主链的紫外发光，又有宽的、随温度升高而减弱变宽的、缺陷的可见光发光，电致发光在 270 K 以下才出现紫外发光，温度越低紫外发光越强，可见光发光越弱。

Vyprachticky 等^[22]研究了不同取代基的聚硅烷的共聚，发现在部分 PMPS 的苯环上引入苊等 π 共轭发光体取代基后，其电致发光为白光(紫外发光消失)，单层器件量子产率为 0.005%，加入空穴传输层后其量子产率可提高一个数量级(0.03%~0.06%)，器件的稳定性也得到提高。由于电子注入的不足，使得聚硅烷的亮度和发光效率很低，而且放出大量的热导致器件寿命很短：PMPS 的单层器件在室温，6~7 mA/cm² 电流下的寿命只有 5~10 min，降低温度能延

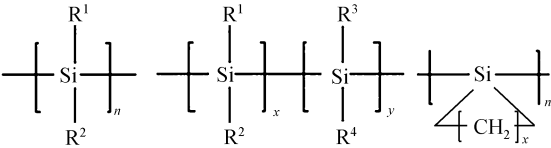


图1 聚硅烷

表1 聚硅烷的光致(PL)和电致发光(EL)性能

文献	R ¹	R ²	PL	EL			器件结构
				nm	%	V ^{a)}	
[21]	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	356	358	~10 ⁻⁵	16	ITO/PDBS/Al
			386	~417	~10 ⁻⁶		
	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	354	346	~10 ⁻⁵	26	ITO/PDPS/Al
			374	~450	~10 ⁻⁶		
[22]	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	378	332	~10 ⁻⁵	13	ITO/PDHS/Al
			407	407	0.1		
[22, 23]	Ph-C ₄ H ₉	Ph-C ₄ H ₉	407	407	0.1	13	ITO/PBPS/Al
			353	350	~10 ⁻⁶		
	CH ₃	Ph	420	490	~10 ⁻⁴	0.1	ITO/PMPS/Al
			353	353	0.1		
[24]	Ph-OC ₃ H ₇	Ph-OC ₃ H ₇	418	420			ITO/PEDT:PSS/PMPS/Al
							ITO/PBPPS/AlQ ₃ /Al

a) 起始电压

长寿命但也短于 1 h; 二烷基取代聚硅烷的发光寿命与此相差不大; PBPS 由于其电子传导能力的提高和 T_g 的升高, 使得其在室温下发光 12 h 发光强度仅下降 20%.

聚硅烷的合成方法主要有 Wurtz 合成法、均相脱氢偶合法、开环聚合法、阴离子聚合法、电解还原法和反复脱苯缩合法等^[26]. 在氮气中, 聚硅烷一般在 350 °C 分解, 在空气中氧可能加到 Si—Si 键上, 在 200 °C 即有分解迹象; 在紫外光照射下, 聚硅烷的 Si—Si 容易断裂, 在氧气存在下会形成 Si—O—Si, 失去共轭结构和空穴传导能力, 成为绝缘体.

1.2 聚硅杂环戊二烯(polysilole, polysilacyclopentadiene)

硅杂环戊二烯可以看作环戊二烯中连接丁二烯两头的碳桥被硅取代的产物. 将硅原子引入丁二烯共轭体系中后, Si—Si 单键与丁二烯的共轭环相垂直, 导致 Si 原子的 σ^* 与丁二烯的 π^* 相互作用($\sigma^*-\pi^*$ 共轭), 使得材料的 LUMO 轨道大为下降^[27], 从而有利于电子注入, 可作为电子传输材料.

硅杂环戊二烯有机小分子电致发光材料的研究比较多^[28,29], 器件的外量子效率可以达 8%, 超过了单线态发光机理理论上限的 5.5%, 亮度可以达到 1400 cd/cm²(16.5 V), 而且具有独特的聚集增强(aggregation-induced emission, AIE)的发光性能^[30]. 对于硅杂环戊二烯的聚合物有两种类型: 一种是硅原子上的聚合^[31], 所得到的聚合物是具有硅主链结构的 poly(1,1-silole)(见图 2); 另一种是硅原子邻位碳上偶联聚合得到的 poly(2,5-silole), 其结构类似于聚噻吩和聚吡咯.

Yamaguchi 等^[32]研究了甲基和对乙基苯基取代的硅杂环戊二烯的齐聚物和聚合物, 发现他们的紫外吸收在 255~320 nm, 荧光发射在 393~497 nm. Sohn 等^[33,34]合成了聚 1,1-四苯基硅杂环戊二烯, 发现其器件(ITO/Poly(1,1-tetraphenylsilole)/Mg:Al)发 520 nm 的

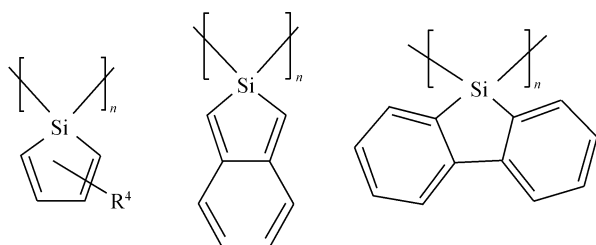


图2 聚硅杂环戊二烯

绿光, 启动电压 26 V, 量子效率可达 0.03%.

1.3 硅烷与硅杂环戊二烯的共聚物

聚硅烷具有很好的空穴传输能力, 但其电子注入能力比较弱; 而聚硅杂环戊二烯的 $\sigma^*-\pi^*$ 共轭使得其 LUMO 轨道能级降低, 电子注入变得容易. Adachi 等^[35,36]将硅杂环戊二烯链节引入聚硅烷 PDMS 中(见图 3), 以实现空穴与电子注入的平衡. 共聚物 PDMS-S 不仅有高的电子注入与传输能力而且具有与 PMPS 相似的空穴传导能力, 其单层器件(ITO/PDMS-S (100 nm)/Mg:Al)所发的光随电压升高从 510 nm 变到 480 nm, 启动电压 11 V, 在 22 V 时达到最大发光强度 5 cd/m², 此时量子效率为 0.001%.

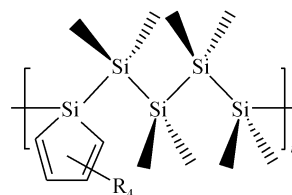
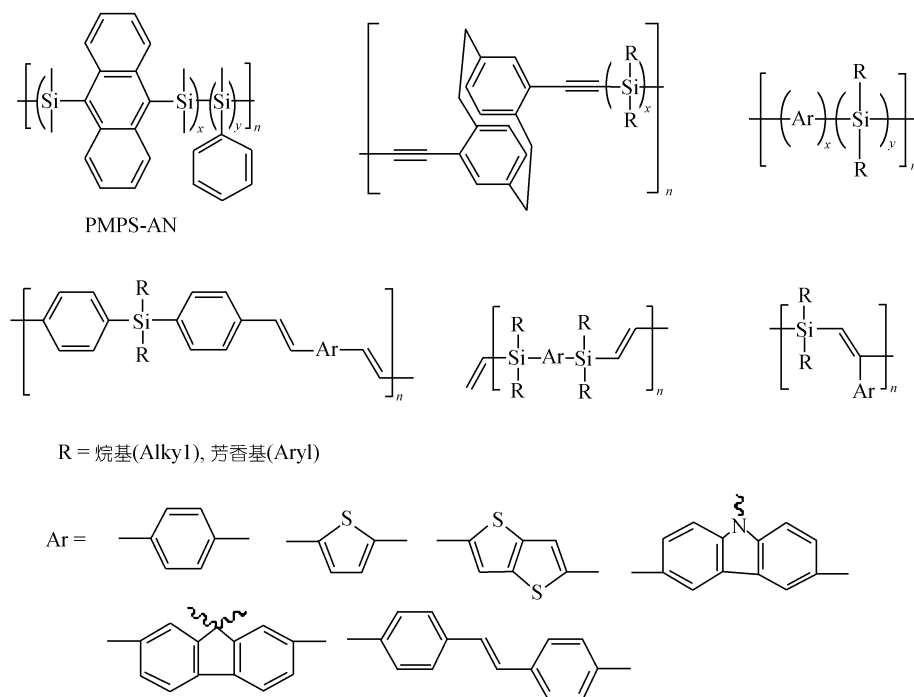


图3 硅烷与硅杂环戊二烯的共聚物

2 碳和硅共同作主链的含硅共轭聚合物

2.1 硅与 π 共轭单体的共聚物

硅(σ 共轭链节)与 π 共轭单体的共聚物(见图 4)可以综合两类聚合物的特点, 得到性能优越的聚合物^[37,38]. 聚硅烷对电子的传导能力极差, 在聚硅烷中引入 π 共轭链节, 由于电子将主要从 π 共轭链节注入, 所以电致发光表现为该 π 共轭链节的特性, 共聚物的发光稳定性和聚硅烷一样存在问题^[39,40]; 在 π 共轭聚合物发光材料的结构设计中, 常常引入非共轭链节控制共轭链长度从而调控发光波长, 提高溶解性和减小分子间聚集, 这种控制对于制备发蓝光的材料比较关键, 但是简单地引入非共轭碳原子会降低载流子的传输能力使得启动电压升高, 而引入硅原子既可以控制 π 共轭链段的共轭长度, 又不因为共轭的完全打断而导致启动电压太高(<12 V)^[41,42], 如果将硅原子换成锡原子启动电压可降到 4 V 内^[43], 另外硅原子 d 轨道参与共轭, 使得 LUMO 轨道能量降低, 有助于改善 π 共轭聚合物电子传导能力不足的缺点, 当然硅原子的引入对发光光谱也会有影响^[44]; 除了在 Si—Si 链为主的聚硅烷中插入 π 共轭链节和在 π 共轭聚合物中插入单个硅原子以控制共轭长度的聚合物之

图4 硅与 π 共轭单体的共聚物表2 硅和 π 共轭单体共聚物的玻璃化温度(T_g)、紫外吸收(UV)、光致(PL)和电致(EL)发光性能

文献	聚合物	T_g	UV	PL	EL				器件结构
					nm	%	V	cd/m ²	
[40]	PDES-AN	15	448, 419		蓝			1300	ITO/PDES-AN/AlQ ₃ /Mg:Ag
[41]	SiPhPVK	102	325, 356	440	467		6		ITO/PANI/SiPhPVK/LiAl/Al
	SiPhFPV	109	380	476	485		<5		ITO/SiPhFPV/LiAl/Al
	SiPhPPV	127	355, 365	470	450		6		ITO/SiPhPPV/Al
	SiHMPPV	94	356, 365	470	450		6		ITO/SiHMPPV/Al
	SiHMFVP	106	378	470	475		6		ITO/SiHMFVP/LiAl/Al
	PMPS-AN		358	488	480	0.01	6	可见	ITO/PMPS-AN/Al
[46]	SHMOXD-Cz	105~116	349~360	451~483	白	a)	6~7	6.04	ITO/PEDOT/SiHMOXD-Cz/Ca/Al
[47]	SHMOXD-F	102	355~381	455~475	白		4~7		ITO/PEDOT/SiHMOXD-F/Ca/Al

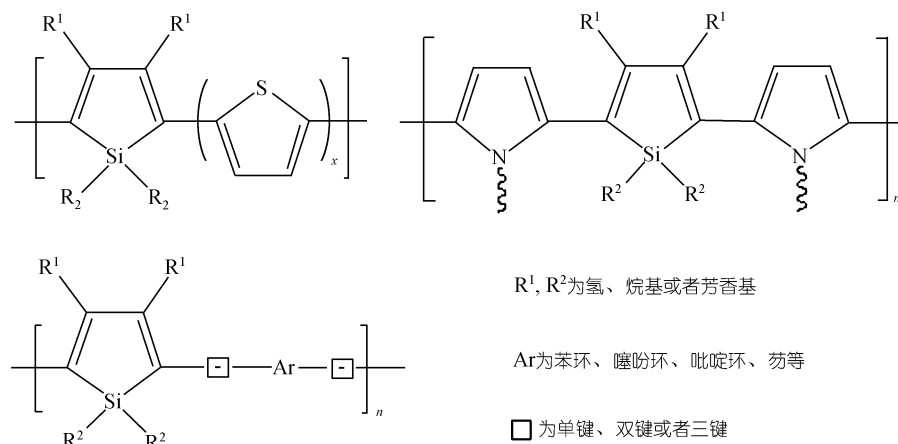
a) 0.052 lm/W, 0.13 cd/A

外, 还有C—C链段和Si—Si链段共存的嵌段共聚物, 一般硅链段的长度增加使得聚合物链内和链间聚集加剧, 电致发光器件的启动电压升高, 聚合物的空穴传导能力下降^[45]。硅和 π 共轭单体共聚物的性能见表2。

2.2 硅杂环戊二烯在2,5位的均聚物(poly(2,5-silole))及其与 π 共轭单体的共聚物

Poly(2,5-silole)与聚噻吩和聚吡咯的分子链结构类似, 都具有共轭的聚顺丁二烯的结构, 但是不同于其他 π 共轭聚合物的电子给体性质, Poly(2,5-silole)易于注入电子是电子受体。1999年Yamaguchi等^[48]首次制得了结构明确、数均分子量 M_n 为3440, 分散度为1.33的poly(2,5-silole), 该聚合物在293 K的UV

吸收在482 nm, 而在153 K时变为542 nm, 这被认为是链构象改变导致有效共轭长度随温度降低而增加。他们后来^[49]又合成了silole与吡咯(UV吸收447 nm)、噻吩、芳基乙炔(UV吸收>500 nm)等的共聚物(见图5)。他们对silole与噻吩共聚物系统的研究^[50]表明, silole与噻吩的交替共聚物UV吸收在645~700 nm, 并且吸收的光随温度降低波长增长, 强度增强, 共聚物中silole含量越高UV吸收波长越长, 聚合物能隙线性减小: $E_g = 1.97 - 0.419 \times (\text{silole/噻吩})$ 。Zhang等^[51]用密度泛函理论B3LYP计算了silole与噻吩共聚物的电子结构和能隙, 发现silole含量高有利于醌式含量的增加, 能强化极化子和双极化子的性质, 所以掺杂高silole含量的共聚物具有较小的能隙。

图 5 硅杂环戊二烯与 π 共轭单体的共聚物

Bakhshi等^[52]也用量子化学计算的方法系统研究了silole与吡咯共聚物的电子结构和导电性质。

由于硅杂环戊二烯优良的光电性能：高电子注入和传输能力、高量子产率和聚集增强发光效应(AIE)，将其引入到共轭聚合物中以改善电子和光学特性逐渐受到重视。最近曹镛等^[53]将硅杂环戊二烯引入到聚茆中得到一系列共聚物，发现该类材料的电致发光器件可以发红光，表明能量能够有效从聚茆链节转移到硅杂环戊二烯链节，用其制备的太阳能电池器件的效率可达到2.01%，其场效应管的空穴迁移率达到 $4.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。

2.3 含硅桥的共轭聚合物

Silole中硅原子桥联丁二烯的两头，硅的d轨道与丁二烯的 π 轨道交盖较好，导致poly(2,5-silole)能隙较小，是好的导电材料；仅用硅原子桥联两个独立的 π 共轭分子会略微打断体系的共轭，表现为启动电压升高；如果将硅原子作为第二链桥联已经联在一起的 π 共轭体系，就像茆中用亚甲基在邻位桥联二苯一样，这样得到的共轭体系可能有比较独特的光电性能^[54~57]。

Liu等^[58]将硅在邻位桥联二噻吩，然后与茆共聚制备了发绿光的材料，其中Silole结构段的能隙较窄，可以成为电子和空穴的捕捉中心，从而提高发光效率。发现含10% mol Silole制备出的单层电致发光器件发绿光，11.8 V下 32 cd/cm^2 外量子产率0.33%，在20.4 V下达到最大亮度 2080 cd/cm^2 ，电流效率0.5 A/W。用PEDOT作空穴传输层，启动电压降为5.4 V，外量子产率0.41%，在20.4 V下达到最大亮度13100

cd/m^2 。用BTPD-PFCB作空穴传输层，最大外量子产率为1.64%时亮度为 254 cd/m^2 ，在11.6 V下达到最大亮度 25900 cd/m^2 ，电流效率1.69 A/W，功率效率0.51 A/W。也发现Silole结构较大的体积可以阻止茆链节的聚集。最近Holmes等^[59]制备了聚(2,7-硅茆)(见图6(c))，其光致和电致发光光谱都与聚茆非常相似，但其光谱的热稳定性要大大高于聚茆；而曹镛等^[60]报道的聚(3,6-硅茆)在溶液和固体状态都发峰值为355 nm的紫外光，HOMO能级为-6.1 eV，能隙高达4.0 eV。Yamaguchi等^[61]合成了双硅桥联的茆(bis-silicon-bridged stilbene)，该产物的UV吸收在365 nm左右，光致发光在430 nm左右，效率60%。这对于合成新型含硅梯形共轭聚合物(见图6(d))提供了思路。

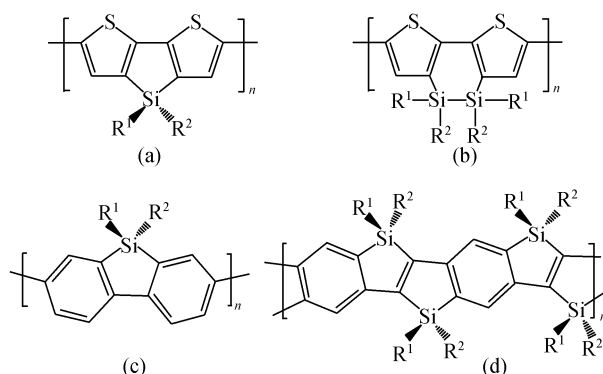


图 6 含硅桥的共轭聚合物

3 碳作主链的含硅共轭聚合物

将硅作为取代基引入到 π 共轭主链聚合物的链节上去，与常用的烷氧取代基不同，硅取代基推电子能

力比较小,不会引起主链电致发光波长的较大红移;硅空的d轨道能与 π 共轭体系相互作用,从而降低LUMO和HOMO轨道能量,有利于电子的注入与迁移;硅的大的原子尺寸和长的键长能够提高聚合物的溶解性.总之,在 π 共轭主链聚合物中引入硅取代基能够改善聚合物的加工性、成膜性,降低结晶性,提高发光效率和锐化发射光谱带等^[62].

1994年Wudl^[63]等首先制备了发绿光的烷基硅取代的聚对苯撑乙烯PPV,发现烷基硅取代能使聚合物的发光量子效率提高,光致发光效率大于60%,电致发光效率约0.05%;Friend等^[64]制备了苯环上有单个烷基硅取代的PPV以及与烷氧取代的PPV的共聚物,发现随共聚物中烷基硅含量的增加,其电致发光量子效率得到提高;为了进一步增加烷基硅的含量,本课题组^[62]在PPV苯环上引入两个不同长度(从C1到C18)的烷基硅取代基,这些聚合物都发绿光,光致发光效率都在90%左右,谱带宽度在60 nm左右,双层电致发光器件(ITO/PEDOT:PSS/DS-PPV/Mg:Ag)的启动电压为4 V,最大电流效率和功率效率为2.3 cd/A和0.65 lm/W,这与其单层器件相比提高了一个数量级,这是因为硅的引入会导致材料的空穴传导能力下降,使用空穴传输层有助于空穴注入及传输,从而提高器件性能.另外我们还发现烷基硅取代基的增长会使PPV的化学电学稳定性和电荷注入与传输的能力下降,同时也会使材料的玻璃化转变温度(T_g)降低. Shim等^[65]研究了环己烷基硅和苯基硅单取代和双取代的PPV,双取代的PPV溶解性不好,单取代的PPV可溶加工性好,成膜性和非晶性好,光致发光效率高(>82%),热稳定性好($T_g > 125^\circ\text{C}$),单层器件(ITO/DMPS-PPV/Al)发515 nm的光,最大亮度91 cd/m²,效率0.025%和0.047 lm/W,双层器件(ITO/PVK/DMPS-PPV/Al)最大亮度可达220 cd/m²,效率0.075%和0.187 lm/W,三层器件(ITO/PEDOT:PSS/DMPS-PPV/LiF/Al)最大亮度达到2450 cd/m²,启动电压只有5 V.

与硅烷电子结构与性能具有很大不同的硅杂环戊二烯,也被作为取代基引入 π 共轭主链聚合物中. Lam等^[66,67]制备的该聚合物(见图7(c), R=H),其单层电致发光器件发664 nm的光,电流效率为0.014 cd/A.他们也利用硅杂环戊二烯的聚集增强发光特性(AIE),研究了将硅杂环戊二烯作为发光体的支链型发光聚合物,其单层电致发光器件发512 nm的光,电流效

率为0.013 cd/A,多层器件(ITO/(polymer:PVK)(1:4)/BCP/AlQ₃/LiF/Al)发496 nm的光,最大亮度1118 cd/m²,电流效率为1.45 cd/A,量子效率0.55%.

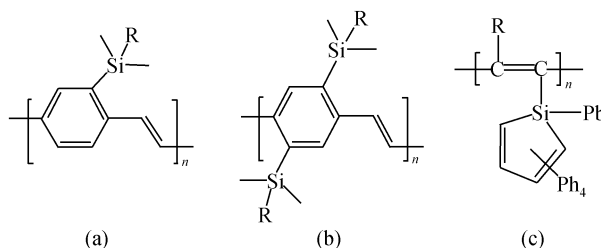


图7 硅作取代基的共轭聚合物

4 结语

含硅共轭聚合物由于其独特的结构特点和多样化的性能,在电致发光等很多领域都显现出广阔的应用前景.硅作主链的 σ 共轭聚合物既可以是富电子的(p型)的聚硅烷,也可以是缺电子的(n型)的poly(1,1-silole),可以用于调控发光聚合物的电子-空穴传输平衡,提高器件的发光效率,而且聚硅烷适合于制备紫外和近紫外电致发光器件,硅作主链的 σ 共轭聚合物的主要研究方向是要提高材料的光电稳定性.碳和硅共同作主链能够综合各自的特点,通过选择适当的硅和碳单体以及恰当的链接方式,有望得到高性能的电致发光材料.对于硅与 π 共轭单体的共聚物,较好的方式是在 π 共轭聚合物中引入单个硅原子,这样既可以调控 π 共轭链段的共轭长度,又可以使启动电压不致太高;对于poly(2,5-silole)及其与 π 共轭单体的共聚物,由于它们的能隙较小,合成上也有一定困难,目前主要还是理论计算和导电性能方面的研究,在电致发光方面的报道很少,需要进一步的研究;含硅桥的共轭聚合物具有很好的电致发光性能,但是由于合成上的困难,相关的报道非常少.硅作取代基能够改善共轭聚合物的加工性、成膜性,降低结晶性,提高发光效率和锐化发射光谱,但是目前还仅局限于改性PPV,对聚芴、聚噻吩、聚苯炔等其他发光共轭聚合物的取代改性还没有报道.总之,硅原子的引入对共轭聚合物的结构设计和光电性能改善提供了更大的空间和可能性,随着研究工作的进一步深入,含硅共轭聚合物在电致发光材料方面的研究和应用价值将进一步得到体现,并极有可能成为有机/塑料电子学领域的一个新的研究热点.

致谢 本工作为上海市科学技术委员会“重大攻关项目”和“优秀学科带头人”(批准号: 03DZ11016 和 04XD14002)以及国家自然科学基金杰出青年基金(批准号: 50428303)资助项目。

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(6293): 539~541[DOI]
- 2 Akcelrud L. Electroluminescent polymers. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(6): 875~962[DOI]
- 3 Greenham N C, Moratti S C, Bradley D D C, et al. Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron-affinities. *Nature*, 1993, 365(6447): 628~630[DOI]
- 4 Mitschke U, Bauerle P. The electroluminescence of organic materials. *J Mater Chem*, 2000, 10(7): 1471~1507[DOI]
- 5 Bernius M T, Inbasekaran M, O'Brien J, et al. Progress with light-emitting polymers. *Advanced Materials*, 2000, 12(23): 1737~1750[DOI]
- 6 Dagani R. Light-emitting polymer synthesis. *Chem Eng News*, 1998, 76(3): 9~10
- 7 Becker H, Spreitzer H, Kreuder W, et al. Advances in polymers for PLEDs: from a polymerization mechanism to industrial manufacturing. *Synth Met*, 2001, 122(1): 105~110[DOI]
- 8 Kelley T W, Baude P F, Gerlach C, et al. Recent progress in organic electronics: Materials, devices, and processes. *Chem Mater*, 2004, 16(23): 4413~4422[DOI]
- 9 Kamata N, Ishii R, Tonsyo S, et al. Electroluminescence of mixed organic dyes via resonant energy transfer from polysilane molecules. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(23): 4350~4352[DOI]
- 10 Pelikan P, Kosuth M, Biskupic S, et al. Electron structure of polysilanes. Are these polymers one-dimensional systems? *Int J Quantum Chem*, 2001, 84(2): 157~168[DOI]
- 11 Cimrova V, Vyprachticky D. Enhanced electroluminescence from light-emitting devices based on poly(9,9-dihexadecylfluorene-2,7-diyl) and polysilane blends. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(4): 642~644[DOI]
- 12 Toyoda S, Fujiki M, Suzuki H, et al. Estimation of polysilane band gaps by fractional dimensional theory. *Solid State Commun*, 1997, 103(2): 87~89[DOI]
- 13 Fujiki M, Koe J R, Terao K, et al. Optically active polysilanes. Ten years of progress and new polymer twist for nanoscience and nanotechnology. *Polymer Journal*, 2003, 35(4): 297~344[DOI]
- 14 Chojnowski J, Cypriak M, Kurjata J. Organic polysilanes interrupted by heteroatoms. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(5): 691~728[DOI]
- 15 Suzuki H, Hoshino S, Furukawa K, et al. Polysilane light-emitting diodes. *Polymers for Advanced Technologies*, 2000, 11(8-12): 460~467[DOI]
- 16 Peng W Q, Motonaga M, Koe J R. Chirality control in optically active polysilane aggregates. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(42): 13822~13826[DOI]
- 17 Ohira A, Kunitake M, Fujiki M, et al. Helical shape memory of screw-sense switchable polysilanes in cast films. *Chem Mater*, 2004, 16(20): 3919~3923[DOI]
- 18 Tang H D, Qin J G, Deng X Y, et al. Synthesis and photoresponse properties of tricyanovinylized polysilane. *Organometallics*, 2004, 23(25): 6070~6072[DOI]
- 19 Suzuki H, Hoshino S, Yuan C H, et al. Near-ultraviolet light-emitting diodes based on sigma-conjugated linear silicon-backbone polymers. *Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 1998, 4(1): 129~136[DOI]
- 20 Suzuki H, Hoshino S, Yuan C H, et al. Near-ultraviolet electroluminescence from polysilanes. *Thin Solid Films*, 1998, 331(1-2): 64~70[DOI]
- 21 Hoshino S, Suzuki H, Fujiki M, et al. Electroluminescent characteristics of one-dimensional silicon chains in dialkyl polysilanes. *Synth Met*, 1997, 89(3): 221~225[DOI]
- 22 Vyprachticky D, Cimrova V. New synthesis, electroluminescence, and photophysical properties of poly [(formylphenyl)methylsilanediy] and its derivatives. *Macromolecules*, 2002, 35(9): 3463~3473[DOI]
- 23 Suzuki H, Hoshino S. Behavior of charge carriers and excitons in multilayer organic light-emitting diodes made from a polysilane polymer as monitored with electroluminescence. *J Appl Phys*, 1996, 79(2): 858~865[DOI]
- 24 Kamata N, Aihara S, Umeda M, et al. Electroluminescent characteristics of a poly bis(alkoxyphenyl)silane. *J Lumin*, 2000, 87-9: 1186~1188[DOI]
- 25 Hoshino S, Furukawa K, Ebata K, et al. Molecular weight dependent electroluminescence of silicon polymer near-ultraviolet light-emitting diodes. *J Appl Phys*, 2000, 88(5): 2892~2897[DOI]
- 26 Holder S J, Achilleos M, Jones R G. Room-temperature, high-yield route to poly(n-alkylmethylsilane)s and poly(di-n-hexylsilane). *Macromolecules*, 2005, 38(5): 1633~1639[DOI]
- 27 Ma J, Li S H, Jiang Y S. A time-dependent DFT study on band gaps and effective conjugation lengths of polyacetylene, polyphenylene, polypentafulvene, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, and polythiophene. *Macromolecules*, 2002, 35(3): 1109~1115[DOI]
- 28 Murata H, Kafafi Z H, Uchida M. Efficient organic light-emitting diodes with undoped active layers based on silole derivatives. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(2): 189~191[DOI]
- 29 Chen H Y, Lam W Y, Luo J D, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes with a silole-based compound. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(4): 574~576[DOI]
- 30 Ren Y, Lam J W Y, Dong Y Q, et al. Enhanced emission efficiency and excited state lifetime due to restricted intramolecular motion in silole aggregates. *J Phys Chem B*, 2005, 109(3): 1135~1140[DOI]
- 31 Tamao K, Yamaguchi S. New type of polysilanes: poly(1,1-silole)s. *J Organomet Chem*, 2000, 611(1-2): 5~11[DOI]
- 32 Yamaguchi S, Jin R Z, Tamao K. Silole polymer and cyclic hexamer catenating through the ring silicons. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(12): 2937~2938[DOI]
- 33 Sohn H L, Huddleston R R, Powell D R, et al. An electroluminescent polysilole and some dichlorosiloles. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(12): 2935~2936[DOI]
- 34 Kim B H, Woo H G. Dehydrocoupling of 1,1-dihydrotetraphenylsilole to an electroluminescent polysilole. *Organometallics*, 2002, 21(13): 2796~2798[DOI]

- 35 Sanji T, Sakai T, Kabuto C, et al. Chemistry of organosilicon compounds. 346. Silole-incorporated polysilanes. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(18): 4552~4553[DOI]
- 36 Adachi A, Yasuda H, Sanji T, et al. Organic electroluminescence of silole-incorporated polysilane. *J Lumin*, 2000, 87-9: 1174~1176[DOI]
- 37 Kwak G, Fujiki M, Masuda T. Dynamic fluoride anion coordinating Si-containing pi-conjugating polymers. *Macromolecules*, 2004, 37(7): 2422~2426[DOI]
- 38 Ohshita J, Uemura T, Kim D H, et al. Preparation of poly(silylene-p-phenylene)s containing a pendant fluorophore and their applications to PL imaging. *Macromolecules*, 2005, 38(3): 730~735[DOI]
- 39 Morisaki Y, Fujimura F, Chujo Y. Synthesis and properties of novel sigma-pi-conjugated polymers with alternating organosilicon and [2.2]paracyclophane units in the main chain. *Organometallics*, 2003, 22(17): 3553~3557[DOI]
- 40 Manhart S A, Adachi A, Sakamaki K, et al. Synthesis and properties of organosilicon polymers containing 9,10-diethynylanthracene units with highly hole-transporting properties. *J Organomet Chem*, 1999, 592(1): 52~60[DOI]
- 41 Jung S H, Kim H K, Kim S H, et al. Palladium-catalyzed direct synthesis, photophysical properties, and tunable electroluminescence of novel silicon-based alternating copolymers. *Macromolecules*, 2000, 33(25): 9277~9288[DOI]
- 42 Bruma M, Hamciuc E, Schulz B, et al. Aromatic polymers with side oxadiazole rings as luminescent materials in LEDs. *Macromolecular Symposia*, 2003, 199: 511~521[DOI]
- 43 Baek N S, Kim H K, Chae E H, et al. Exploratory synthesis and luminescence study of the first pi-conjugated tin-based alternating copolymers for blue light-emitting diodes at the very low operating voltage. *Macromolecules*, 2002, 35(25): 9282~9288[DOI]
- 44 Belfield K D, Bondar M V, Przhonska O V, et al. Steady-state spectroscopic and fluorescence lifetime measurements of new two-photon absorbing fluorene derivatives. *Journal of Fluorescence*, 2002, 12(3-4): 449~454[DOI]
- 45 Satoh S, Suzuki H, Kimata Y, et al. Optical and electroluminescence properties of poly(methylphenylsilane) containing an anthracene unit. *Synth Met*, 1996, 79(2): 97~102[DOI]
- 46 Paik K L, Baek N S, Kim H K, et al. White light-emitting diodes from novel silicon-based copolymers containing both electron-transport oxadiazole and hole-transport carbazole moieties in the main chain. *Macromolecules*, 2002, 35(18): 6782~6791[DOI]
- 47 Paik K L, Baek N S, Kim H K, et al. Synthesis and electroluminescence properties of novel silicon-based copolymers containing oxadiazole and fluorene units for PLED. *Optical Materials*, 2003, 21(1-3): 135~142[DOI]
- 48 Yamaguchi S, Jin R Z, Itami Y, et al. The first synthesis of well-defined poly(2,5-silole). *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(44): 10420~10421[DOI]
- 49 Yamaguchi S, Tamao K. Cross-coupling reactions in the chemistry of silole-containing pi-conjugated oligomers and polymers. *J Organomet Chem*, 2002, 653(1-2): 223~228[DOI]
- 50 Yamaguchi S, Goto T, Tamao K. Silole-thiophene alternating copolymers with narrow band gaps. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2000, 39(9): 1695~1697[DOI]
- 51 Zhang G L, Ma J, Jiang Y S. Effects of silole content and doping on the electronic structures and excitation energies of silole/thiophene cooligomers. *Macromolecules*, 2003, 36(6): 2130~2140[DOI]
- 52 Bakhshi A K, Rattan P. On the electronic density of states of copolymers of silole and pyrrole. *Theochem-Journal of Molecular Structure*, 1998, 430: 269~276
- 53 Wang F, Luo J, Yang K X, et al. Conjugated fluorene and silole copolymers: Synthesis, characterization, electronic transition, light emission, photovoltaic cell, and field effect hole mobility. *Macromolecules*, 2005, 38(6): 2253~2260[DOI]
- 54 Liu Y X, Ballweg D, Muller T, et al. Chemistry of the aromatic 9-germafluorenyl dianion and some related silicon and carbon species. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(41): 12174~12181[DOI]
- 55 Liu Y X, Stringfellow T C, Ballweg D, et al. Structure and chemistry of 1-silafluorenyl dianion, its derivatives, and an organosilicon diradical dianion. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(1): 49~57[DOI]
- 56 Ohshita J, Nodono M, Watanabe T, et al. Synthesis and properties of dithienosiloles. *J Organomet Chem*, 1998, 553(1-2): 487~491[DOI]
- 57 Ohshita J, Kai H, Sumida T, et al. Synthesis of novel bithiophene derivatives with an organosilanylene bridge, and their applications to electron-transporting materials in EL devices. *J Organomet Chem*, 2002, 642(1-2): 137~142[DOI]
- 58 Liu M S, Luo J D, Jen A K Y. Efficient green-light-emitting diodes from silole-containing copolymers. *Chem Mater*, 2003, 15(18): 3496~3500[DOI]
- 59 Chan K L, McKiernan M J, Towns C R, et al. Poly(2,7-dibenzosilole): A blue light-emitting polymer. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(21): 7662~7663[DOI]
- 60 Mo Y, Tian R Y, Shi W, et al. Ultraviolet-emitting conjugated polymer poly(9,9'-alkyl-3,6-silafluorene) with a wide band gap of 4.0 eV. *Chemical Communications*, 2005, (39): 4925~4926
- 61 Yamaguchi S, Xu C, Tomao K. Bis-silicon-bridged stilbene homologue synthesized by. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(45): 13662~13663[DOI]
- 62 Chen Z K, Huang W, Wang L H, et al. A family of electroluminescent silyl-substituted poly(p-phenylenevinylene)s: Synthesis, characterization, and structure-property relationships. *Macromolecules*, 2000, 33(24): 9015~9025[DOI]
- 63 Hoger S, Mcnamara J J, Schriker S, et al. Novel silicon-substituted, soluble poly(phenylenevinylene)s - enlargement of the semiconductor bandgap. *Chem Mater*, 1994, 6(2): 171~173[DOI]
- 64 Hwang D H, Kim S T, Shim H K, et al. Green light-emitting diodes from poly(2-dimethyloctylsilyl-1,4-phenylenevinylene). *Chemical Communications*, 1996, (19): 2241~2242
- 65 Ahn T, Ko S W, Lee J, et al. Novel cyclohexylsilyl- or phenylsilyl-substituted poly(p-phenylene vinylene)s via the halogen precursor route and Gilch polymerization. *Macromolecules*, 2002, 35(9): 3495~3505[DOI]
- 66 Lam J W Y, Chen J W, Law C C W, et al. Silole-containing linear and hyperbranched polymers: Synthesis, thermal stability, light emission, nano-dimensional aggregation, and optical power limiting. *Macromolecular Symposia*, 2003, 196: 289~300[DOI]
- 67 Chen J W, Xie Z L, Lam J W Y, et al. Silole-containing polyacetylenes. Synthesis, thermal stability, light emission, nanodimensional aggregation, and restricted intramolecular rotation. *Macromolecules*, 2003, 36(4): 1108~1117

(2005-05-01 收稿, 2005-10-20 接受)