



高分子铱配合物磷光材料的制备技术进展

郭远辉^{①②}, 王玲霞^{①②}, 翁洁娜^{①②}, 颜芳^{①②}, 梅群波^{①②*}, 黄维^{①②*}

① 有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地, 南京 210046;

② 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210046

* 联系人, E-mail: iamqbmei@njupt.edu.cn; iamwhuang@njupt.edu.cn

2011-01-17 收稿, 2011-05-18 接受

国家自然科学基金青年科学基金(50803027, 50903001 和 20905038)、江苏省高校自然科学基金面上项目(08KJD430020)、江苏高校优秀创新团队(TJ207035)和国家重点基础研究发展计划(2009CB930600)资助

摘要 电致磷光材料因其优异的发光性能, 引起了人们广泛关注. 铱配合物是研究最多的电致磷光材料, 高分子化的铱配合物由于加工方便、成膜性好等优点成为最近研究的重点. 本文从合成的角度出发, 介绍了含配位基团的高分子配体和含铱的二氯桥小分子铱配合物作用、小分子铱配合物烯类单体的自聚及与其他单体的共聚、开环易位聚合、接枝、溶胶凝胶法等制备高分子化铱配合物的方法, 并概述了这些制备方法对器件发光性能的影响.

关键词

铱配合物
高分子磷光材料
制备技术
有机电致发光器件
发光效率

自 1987 年 Tang 等人^[1]报道了亮度高且工作电压低的双层有机电致发光器件以来, 薄膜电致发光器件得到了迅速发展, 有机电致发光由于其优异的性能引起了人们的极大关注. 有机电致发光要达到应用并实现产业化, 其中一个关键的因素就是要提高发光效率和亮度. 其效率和亮度的提高不仅取决于所设计器件的性能, 材料的选择也起着至关重要的作用^[2,3]. 铱配合物由于其三线态寿命短, 有较好的磷光性能, 成为研究最多的重金属配合物. 研究者将它掺杂在主体材料中, 使之发光时同时利用单重态和三重态的激子, 可获得内量子效率理论上达到 100% 的器件^[4].

由于小分子铱配合物存在易结晶、相分离等缺点, 人们已经开始注重于高分子铱配合物的研究. 高分子铱配合物磷光材料既具有小分子铱配合物良好的发光特性, 又具备高聚物优异的物理性能, 容易挠曲、加工成型, 特别是可溶性聚合物还具有优良的机械性能和良好的成膜性, 因而也可以较易实现大面积显示, 拓宽了铱配合物磷光材料的应用范围. 本文就几种主要的制备高分子铱配合物的方法进行评述.

1 铱的二氯桥配合物与含有配位基团的聚合物直接作用

Lee 等人^[5]合成了含苯基吡啶的烯类单体, 与乙烯基吡啶共聚获得侧链含有配位基团的模板聚合物, 然后与以 2-苯基吡啶制得的铱的二氯桥配合物作用, 得到了高分子化的铱配合物(图 1, 化合物 1), 以此配合物制得的器件最大外量子效率达到 4.4%, 最大亮度为 12900 cd/m². Holder 等人^[6]2004 年借助咪唑与伯胺反应的高活性, 在聚乙二醇的高分子侧链上引入三联吡啶, 最后与 [Ir(ppy-CHO)₂Cl₂] 作用后得到一种新型的以三联吡啶为配体的高分子铱配合物(化合物 2). 2005 年该课题组^[7]用己内酯与联吡啶衍生物开环聚合得到链端含有配位官能团的高分子配体, 然后分别与 [Ir(ppy)₂Cl₂] 和 [Ir(ppyCHO)₂Cl₂] 配合, 合成了链端含有铱配合物的聚合物(化合物 3a, 3b). 将小分子配体引入到高分子链, 然后与铱的二氯桥配合物作用获得高分子化的铱配合物磷光材料. 高分子链优异的成膜性质, 使得配合物具有良好的光学性能和加工性能, 但是在材料中引入较多非共轭的柔性

高分子链会使材料制得的器件性能降低。

Deng 等人^[8]用氮氧调控自由基聚合(nitroxide-mediated free radical polymerization, NMRP)合成了一系列侧链含有 β -二酮配体的高分子, 解离铱的二氯桥配合物, 通过变换铱的二氯桥配合物的种类以及调整功能单元与配合物单元的比例, 得到一系列高分子铱配合物(化合物 4), 氮氧调控自由基聚合非常适合用于电活性物质的聚合, 因为它不需要金属催化剂、可调配体, 而且聚合可控性高. 使用这些材料作为发光层, 得到最大外量子效率为 4.9% 的白光器件和最大外量子效率为 10.5% 的绿光器件. Schulz 等人^[9]用含配位基团的高分子配体和铱的二氯桥配合物作用的方法合成了主链共轭且含有吡啶单元的高分子配合物(化合物 5), 由于主链引入吡啶单元, 材料的吸收发射光谱发射蓝移, 减少了磷光猝灭, 将器件的最大外量子效率从原来的 0.32% 提高到 0.84%. Du 等人^[10]用以 2-苯基异喹啉制得的铱的二氯桥配合物和侧链含有 N^N 配位基团的模板聚合物配位, 合成侧链含有离子型铱配合物的聚合物(化合物 6), 器件 PFCzIrPiq4 的最大外量子效率达到 7.3%. 在他们的后续研究中^[11], 在器件中加入一层 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基) (TPBI)后, 器件的最大外量子效

率提高到 10.4%, 最大亮度为 2170 cd/m².

用高分子配体和含铱的二氯桥配合物作用制备高分子铱配合物的方法, 可以通过在主链和侧链引入不同的官能团, 或变换聚合方法获得各类高分子配体, 然后与不同的铱的二氯桥配合物作用, 得到不同发光波长且性能优异的高分子铱配合物磷光材料. 这种合成方法的路线简单, 操作简便, 而且聚合时没有金属配合物, 减少了聚合的位阻效应, 使得聚合更加容易, 聚合度更高. 但是由于含有配体基团的模板高分子之间的相互作用和缠绕, 使得高分子链上的配体与铱的二氯桥配合物作用不充分, 二氯桥配合物与高分子配体作用时不能保证每个配位点都能与一个二氯桥配合物配位, 金属配合物的实际含量较难定量控制. 因而在进行此类反应时选择配位能力强的高分子配体, 以保证反应的顺利进行.

2 小分子铱配合物烯类单体自由基聚合或活性聚合

Tokito 等人^[12]在 2002 年合成了一系列含有铱配合物的苯乙烯衍生物, 与乙烯基吡啶通过自由基聚合获得高分子铱配合物红光材料 RPP(图 2, 化合物

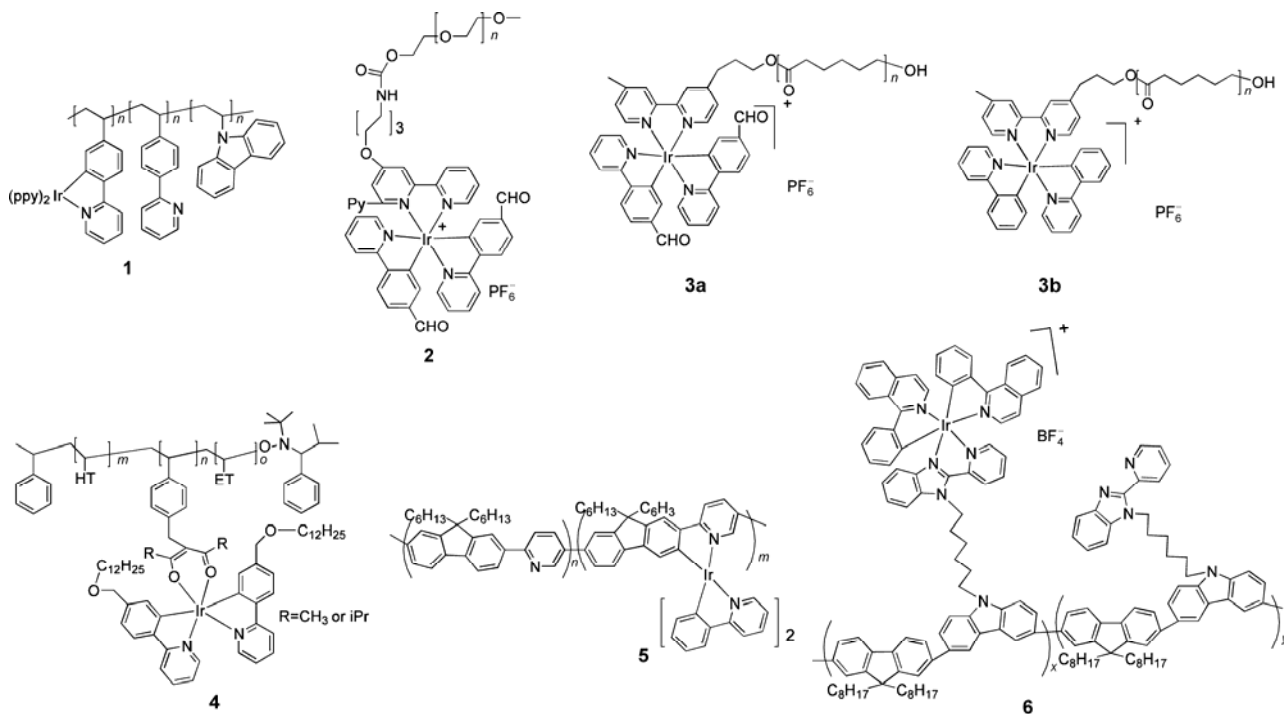


图 1 高分子配体和铱的二氯桥配合物直接作用

1a)、绿光材料 GPP(化合物 **1b**)、蓝光材料 BPP(化合物 **1c**)。调节 3 种不同的高分子铕配合物的比例可以制得白光器件, 器件最大外量子效率为 4.5%。Suzuki 等人^[13]在 2005 年用自由基聚合的方法合成了侧链含有不同功能基团的高分子铕配合物(化合物 **1d**), 通过调节空穴传输单元、电子传输单元和配合物之间的比例来提高聚合物发光性能, 获得的绿光高分子铕配合物制成的器件最大量子效率为 11.8%, 功率为 38.61 lm/W。You 等人^[14]从咪唑出发, 将带长烷烃链的吡啶羧酸接在咪唑的 N 位置, N 取代咪唑芳环上引入双键后与以 4,6-二氟苯基吡啶制得的铕的二氯桥配合物配位, 得到的小分子铕配合物烯类单体和 3-乙炔基咪唑共聚, 制备侧链含有咪唑的高分子铕配合物材料 CP₄ (化合物 **2**), 基于 CP₄ 的器件的亮度为 1450 cd/m²时, 效率为 2.23 cd/A。

Ulbricht 等人^[15]合成了一种含 β -二酮的烯类单体, 解离二氯桥铕配合物后分别与甲基丙烯酸甲酯进行自由基聚合(化合物 **3a**)与甲基丙烯酸咪唑乙酯原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP)(化合物 **3b**)。借助于 ATRP 的高分子化途径, 拓宽了烯类单体的选择范围, 可以适用于活性聚合体系的单体和一些目前无法进行活性聚合的单体, 因此该聚合对聚合物结构的可控性较高, 可以通过调节单体结构、引发剂的用量和反应时间来控制聚合度, 而且使用该方法得到的高分子分子量分布窄, 但是 ATRP 聚合速率慢, 聚合温度较高, 过渡金属较难脱除。

Rodriguez-Redondo 等人^[16]从 2,2'-二联吡啶-4,4'-二乙酸出发, 合成了高分子铕配合物(化合物 **4**), 将红光高分子铕配合物应用到电化学电池(LEC)中。Poulsen 等人^[17]采用自由基聚合的方法合成了侧链含有两种不同铕配合物单元的高分子, 并且引入空穴传输单元和电子传输单元(化合物 **5**), 所制得的器件中最大的外量子效率为 1.5%。Thesen 等人^[18]用自由基聚合的方法合成了一系列高分子铕配合物, 并且研究了侧链型高分子配合物的侧链功能基团与主链之间的烷氧基对材料各方面性能的影响(化合物 **6a**~**6c**), 发现加入长烷氧基后, 材料的聚合度提高, 玻璃化温度降低, 电化学性质几乎没有改变, 但是随着间隔基团的引入, 器件的外量子效率和亮度降低, 起始电压变高, 这是由于间隔基团限制了侧链与主链之间的电子传输。Lai 等人^[19]用自由基聚合的方法将

树枝状结构引入高分子铕配合物(化合物 **7**), 测试结果表明在单体中加入树枝状结构后, 材料的溶解性能得到改善, 固相或者在液相中的光物理性能都得到改善, 虽然在固相中依然存在交联现象, 使器件的性能有所降低, 但是这点可以通过调节树枝结构的数量来改善。

Vicente 等人^[20]首次使用铈催化的方法合成了聚炔类侧链型高分子铕配合物(化合物 **8**), 对材料的发光性能测试结果表明, 用此类方式制得的高分子铕配合物主客体材料之间存在能量转移, 但是将材料用于器件时, 器件的效率不高。

铕配合物烯类单体的高分子化可以通过传统的自由基聚合或活性聚合的方法实现。对于容易发生自由基聚合的小分子铕配合物烯类单体, 可以通过自聚和或与其他烯类功能单元的共聚获得高分子铕配合物。自由基聚合反应活性高, 聚合可控性高, 变化含配合物的烯类单体和含功能单元的烯类单体, 可以将多种不同的主体或客体材料引入到高分子铕配合物中, 得到光电性能优异的高分子铕配合物, 但是由于小分子配合物在聚合时有较大的位阻, 而且金属配合物的存在也会对自由基聚合过程有阻聚的影响^[21], 一般研究者改善自由基聚合的方法是与其他烯类单体共聚或者在小分子中引入长烷烃链, 引入长烷烃链或者醚键可以减小位阻效应, 提高聚合物的分子量, 改善高分子铕配合物的溶解性^[22,23], 但是长烷烃链和醚键的引入对配合物的发光和器件性能会有影响^[18]。另一方面, 聚乙烯或者聚乙炔这些非发光基团的引入对器件的性能也会有影响, 而且这些聚合物主链的电子传输能力不佳, 进一步限制了主客体之间的能量传递。对于一些惰性的小分子铕配合物烯类单体, 可以采用活性聚合的途径实现高分子化。活性聚合对聚合物结构的可控性较高, 可以通过调节单体结构、引发剂的用量和反应时间来控制聚合度, 而且使用该方法得到高分子分子量分布窄, 但是活性聚合条件要求较高, 一般还引入一些金属类催化剂, 过渡金属较难脱除, 残留在聚合物中容易导致聚合物老化, 影响材料的发光性能。

3 开环易位聚合

Weck 等人^[24,25]在小分子金属配合物上引入降冰片烯, 通过开环易位聚合制得性能优异的高分子金属配合物。2005 年他们^[26]在小分子铕配合物上引入

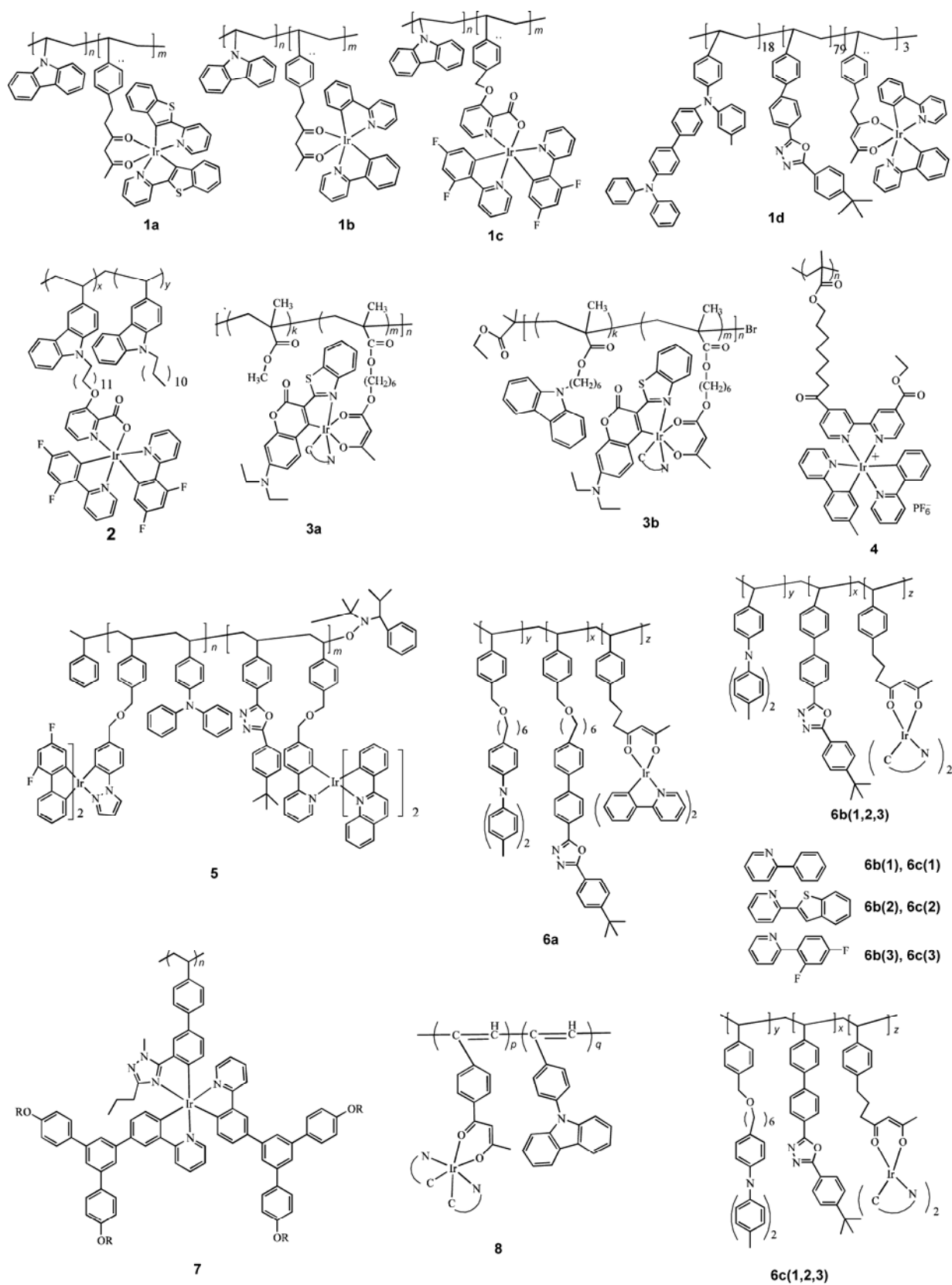


图2 小分子铱配合物烯类单体自由基聚合或活性聚合

降冰片烯做为聚合单元,使用开环易位的方法合成了两种侧链含有铱配合物的高分子(化合物 **1a,1b**). 2007 年,他们^[27]对以前的工作做了改进,用类似的方法合成了含有降冰片烯的小分子铱配合物,然后与含有降冰片烯的主体材料共聚,通过改变配体的结构得到 4 种不同的配合物(化合物 **2a~2d**),测试结果表明,高分子化的铱配合物的发射波长与小分子铱配合物基本一致,但是得到的橙色器件的外量子效率不高,只有 1.9%. Levell 等人^[28]用降冰片烯开环易位的方法合成了侧链含有树枝状结构的高分子铱配合物(化合物 **3**),树枝状结构引入后制得器件的性能有明显的提升,溶解性也得到改善,树枝状结构能很好防止器件的层层交联,在 4,4'-双(咔唑-9-基)-联苯(CBP)中掺杂量 20%时的器件最大外量子效率达到 5.1%,在起始电压为 15.8 V 时,亮度达到 100 cd/m²,发光效率为 16.4 cd/A.

目前大多数开环易位聚合都采用降冰片烯开环易位的方法, Lengvinaite 等人^[29]曾用环丙醇开环易位

的方法制得两种主体材料(化合物 **4a, 4b**),采用物理掺杂的方法掺杂铱配合物制得的器件展现良好的性能,但是这种方法还没有被用于直接制备高分子铱配合物.

开环易位聚合(ring-opening metathesis polymerization, ROMP)是随着双键不断易位,链逐渐增长,其单体中的双键、单键及环结构在所得聚合物重复单元中依然保持不变,这保证了能量在主链的传输能力. 而且开环易位聚合即使在很温和的条件下聚合度也相当高,反应速度也相当快,在环烯烃 ROMP 的研究中,降冰片烯及其衍生物则是一类研究得最多的单体,它们来源丰富,反应活性高,即使使用活性较低的催化剂也能引发其聚合,并且这种活性聚合的方法可以有效控制分子量和分子量的分布,防止高分子链之间的交联,而且降冰片烯对电子迁移率的影响不是很大,最新发现使用钌做为催化剂使得聚合更加容易和稳定^[26,30],将这种方法应用到制备高分子铱配合物中,可以制得聚合度高、发光性能良

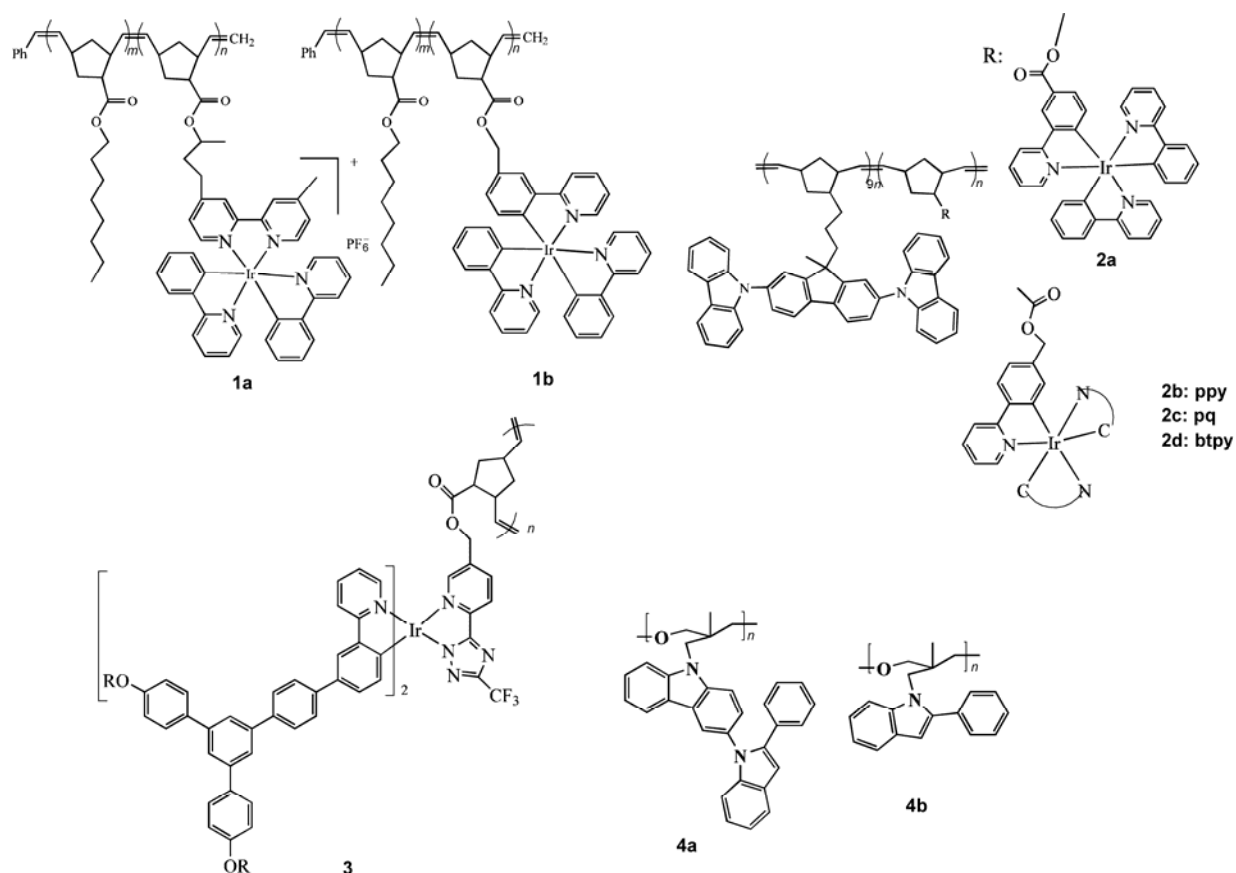


图 3 开环易位聚合

好的铱配合物。但是由于主链中含有刚性基团五元环, 制得材料的溶解性不是太好。

4 小分子铱配合物接枝在聚合物链上

Wang 等人^[31]先用乙烯基吡唑(PVK)与对氯甲基苯乙烯共聚, 合成了侧链含有卤素的高分子, 然后与 $[\text{Ir}(\text{fppy})(\text{ppy})_2]$ 反应, 将 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 接枝在聚合物上(化合物 **1**), 在同一年他们^[32]用对氯甲基苯乙烯和苯乙烯、PVK 共聚, 得到了两种不同的高分子链, 用“Click 反应”把不同的小分子铱配合物接枝在聚合物链上, 得到 6 种不同的高分子配合物(化合物 **2a~2f**), 经过测试发现, 高分子配合物和小分子配合物的发射光谱基本一致。Li 等人^[33]也通过 click 反应在聚合物的侧链上接上红光和绿光铱配合物(**3a**, **3b**)。

有机-无机杂化材料是近年来发展的一种新型复合材料, 兼有有机材料优良的加工性能、韧性与低成本, 以及无机材料的耐热性、抗氧化与优异的力学性能, 可制备高性能功能材料, 而采用接枝的方法可以

将小分子铱配合物嫁接到无机网络骨架上, 制备分子杂化磷光材料。Derosa 等人^[34]通过加聚反应合成了链端含铱配合物的聚二甲基硅烷基高分子(化合物 **4**), $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{vpy})\text{Cl}]$ 作为发光基团在 Karstedt's 催化剂下经过硅氢化作用接在聚二甲基硅氧烷(PDMS)上。聚二甲基硅氧烷可以在很宽温度范围($-130\sim+250^\circ\text{C}$)内保持柔性和高弹性, 将其引入器件中, 有助于提高器件的机械性能和热性能。笼型倍半硅氧烷(polyhedral oligomeric silsesquioxanes, POSS)的特殊结构使得 POSS 与聚合物及生物体系相容很好, 且分子结构的设计非常容易, 近些年, 研究者一直将这种材料用于电致发光中来改善材料的机械性能^[35~38]; Yang 等人^[39]在倍半硅氧烷上通过化学反应引入铱配合物和吡唑单元, 采用这种方法将客体材料掺杂在主体材料中, 将材料用于器件, 得到单色电致发光器件的外量子效率为 5%~9%, 白光器件在亮度为 1000 cd/m^2 时最大外量子效率为 8%, 最大能量效率为 8.1 lm/W 。

将小分子铱配合物通过不同的化学反应接枝在

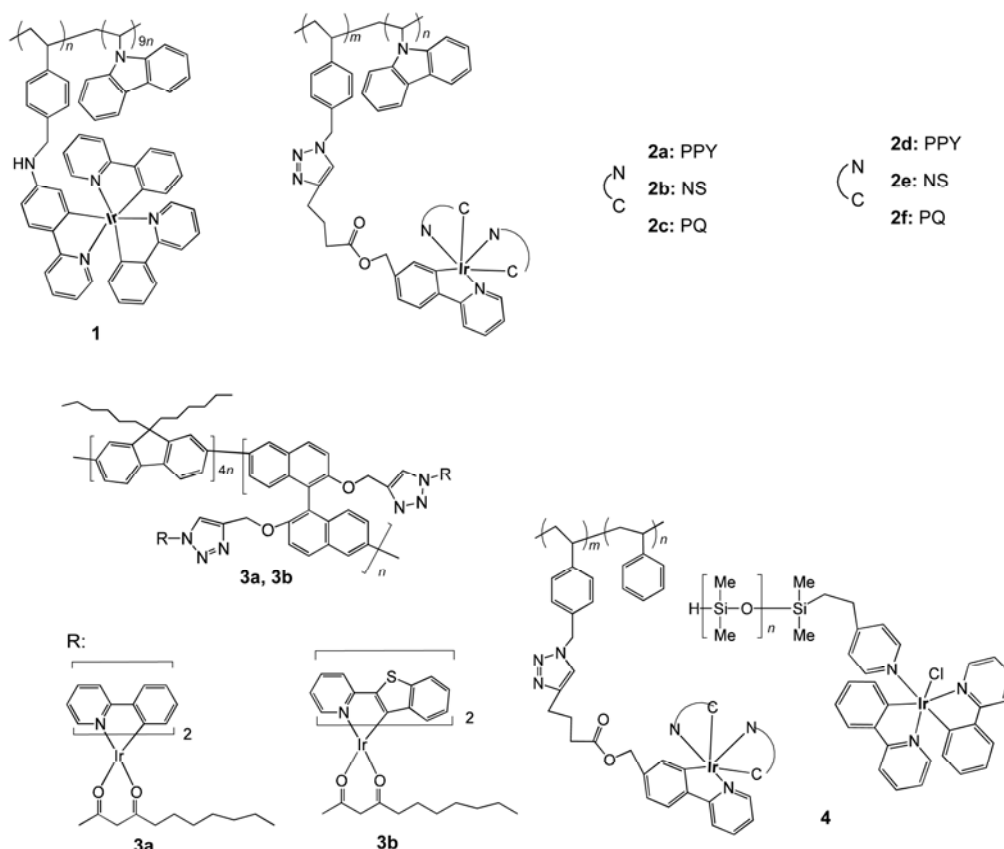


图 4 小分子配合物接枝在聚合物链上

高分子链上,可以避免高分子链之间发生交联,得到的高分子配合物与小分子配合物拥有相似的磷光性能,都有较高的量子效率和长的发光寿命,而且采用接枝的方法可以将小分子铱配合物嫁接到无机网络骨架上,制备分子杂化磷光材料.但是在制备含有单反应官能团的小分子金属配合物时,由于不同配位能力配体的竞争效应的存在,使得制备这些小分子铱配合物的反应不能定量控制,而且将小分子配合物接枝在高分子上的接枝率会受到化学反应活性的影响,一般接枝率过低,而且接枝后的配合物容易从主链脱落.目前“Click 化学”的方法能适当解决这个问题.

5 小分子铱配合物单体和其他单体的 Suzuki 聚合

5.1 Suzuki 聚合得到侧链含有铱配合物

华南理工大学的曹镛课题组在咪唑的 N-取代含 β -二酮的长烷基链,通过改变小分子二氯桥的结构以及在主链上引入不同功能单体,制得一系列高分子铱配合物. Jiang 等人^[40]于 2005 年合成了侧链含有 1-苯基异喹啉(Piq)、2-萘基吡啶(Napy)和 2-苯基喹啉(Phq)的铱配合物的高分子链(图 5, 化合物 1a), PFCzIrPiq 和 PFCzIrPhq 的光致效率为 60%和 70%左右. PFCzIrPiq05 制得的器件外量子效率最大为 4.9%. 2006 年他们^[41]将苯并噻二唑引入原来的高分子链中(化合物 1b),得到白光器件的最大发光效率为 6.1 cd/A, 最大亮度达到 10110 cd/m². Ying 等人^[42]于 2008 年在主链上咪唑的活性位置引入 N 取代烷烃(化合物 1c),制得最大外量子效率为 5.5%, 发光效率为 2.44 cd/A, 亮度为 750 cd/m²的器件;在 2009 年他们^[43]引入了一种新的配体(2,3-二苯基嘧啶),将它配位后通过 Suzuki 聚合法合成了侧链含有配合物的高分子(化合物 2),在 IrBpz 的含量为 0.4%时发光效率为 5.6 cd/A.

Mei 等人^[44]在二溴苄的 9 号位取代含 β -二酮的长烷基链,与铱的二氯桥配合物配位后与苄的硼酸酯偶联聚合,获得主链共轭的高分子铱配合物(化合物 3a).当铱配合物的含量到 5%的时候,PIr05PF 的器件发光效率为 4.49 cd/m²,最大的能量效率为 2.35 lm/W. Nicholas 等人^[45]也做过相似工作,他修饰了苄的 9 号位置,解离了不同的铱的二氯桥配合物

(化合物 3b). Yang 等人^[46]将铱配合物引入到苄的侧链上,并与侧链上带不同功能单元的苄的衍生物聚合获得一类以聚苄为主链的高分子铱配合物磷光材料(化合物 4),制得的器件最大发光效率为 9.3 cd/A,最大能量效率为 10.5 lm/W. Fei 等人^[47]利用 Suzuki 偶联的方法得到主链含有四苯基硅,侧链含有铱配合物的高分子(化合物 5),所得器件最大发光效率为 2.3 cd/A.

通过 Suzuki 偶联的方法将小分子配合物单元引入高分子侧链是一种获得高效稳定 PLED 的方法,通过修饰咪唑或者苄的活泼位置,将铱配合物引入共轭侧链,这样减少了聚合时的位阻效应,可以适当改良 Suzuki 偶联的聚合度不高等缺点,而且所得材料易模块化合成,可分别调控材料的光电性能和加工特性,有效抑制分子聚集.

5.2 Suzuki 聚合得到主链含有铱配合物的聚合物

Zhen 等人^[48]合成了主链含有苄以及铱配合物的高分子(图 6, 化合物 1). PFCzMppyIrhm4 共聚制得器件外量子效率达到 4.1%, 发光效率达到 5.4 cd/A, 2006 年他们又把苯并噻二唑引入主链(化合物 2)得到器件最大外量子效率为 3.7%, 最大发光效率为 3.9 cd/A. Zhang 等人^[50]将双溴的 β -二酮与以 2-苯基异喹啉制得的铱的二氯桥配合物配位后与取代二溴咪唑和苄硼酸酯偶联,得到主链含有配合物的高分子(化合物 3),器件测试表明这类铱配合物在主链上的共轭聚合物有助于主体材料和铱配合物客体之间的能量转移. Park 等人^[51,52]用类似的方法也制得主链含铱配合物的聚合物(化合物 4), PFIrptb025 在电压为 11 V 时亮度为 2260 cd/m², 在电压为 7.5 V 时效率为 1.1 cd/A. Liu 等人^[53,54]采用以苄基喹啉制得的铱的二氯桥配合物,分别与二溴邻菲罗啉、二溴联吡啶配位后与芳香硼酸酯聚合,最后得到两种离子型高分子铱配合物(化合物 5a, 5b).

在刚性共轭聚合物主链上引入磷光配合物是同时实现高效、稳定性好的 PLED 的有效方法. 主链含有铱配合物的共轭聚合物,由于分子间的陷阱机制,实现从主链到配合物的高效能量转移,减少了浓度猝灭和三线态-三线态的湮灭,器件的效率不会随电流密度的增加而明显降低,使用 Suzuki 偶联聚合是获得这类共轭聚合物的最有效的途径,但是由于在主链上引入了刚性基团,使得材料的溶解性能降低,

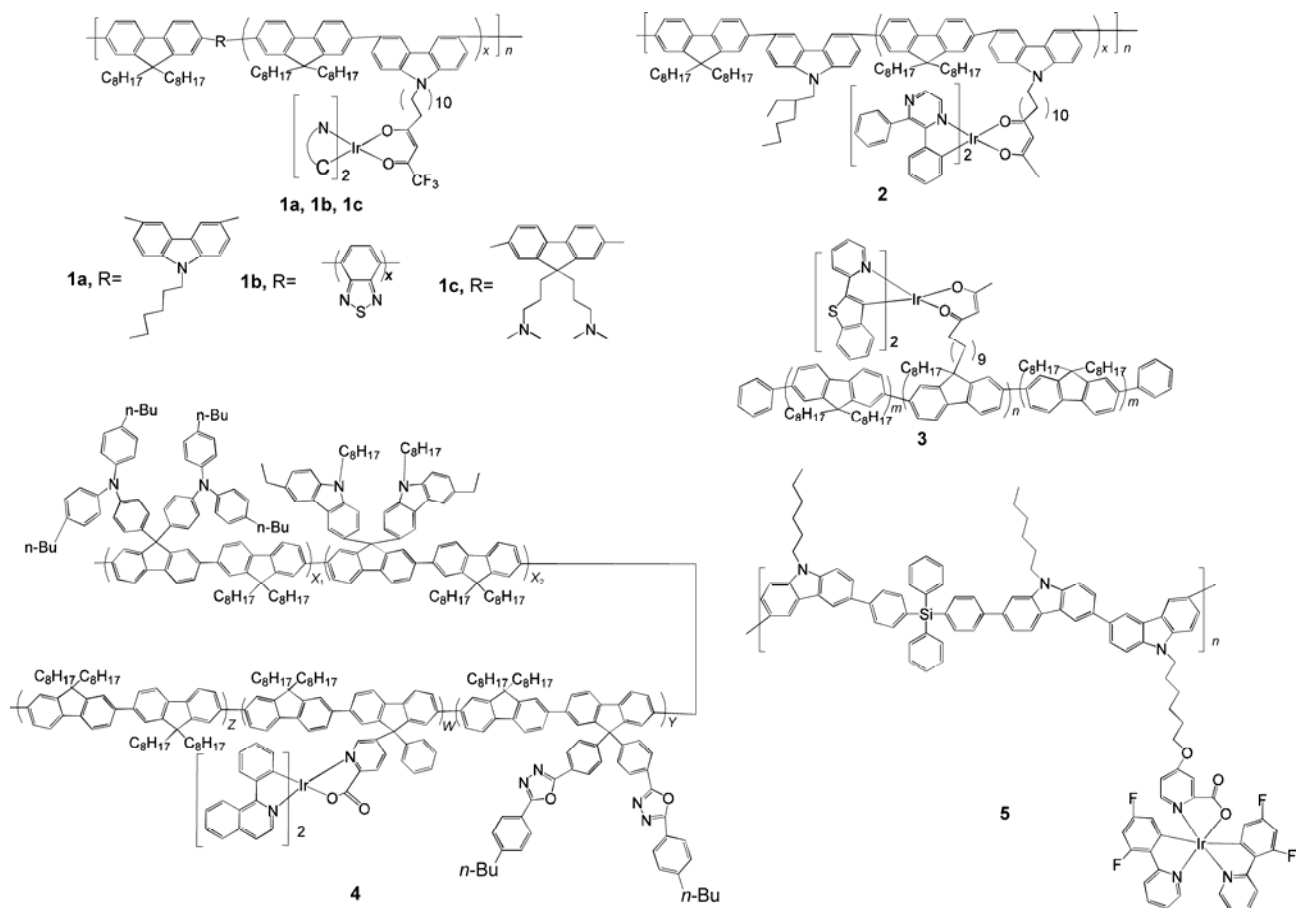


图5 Suzuki 聚合得侧链型配合物

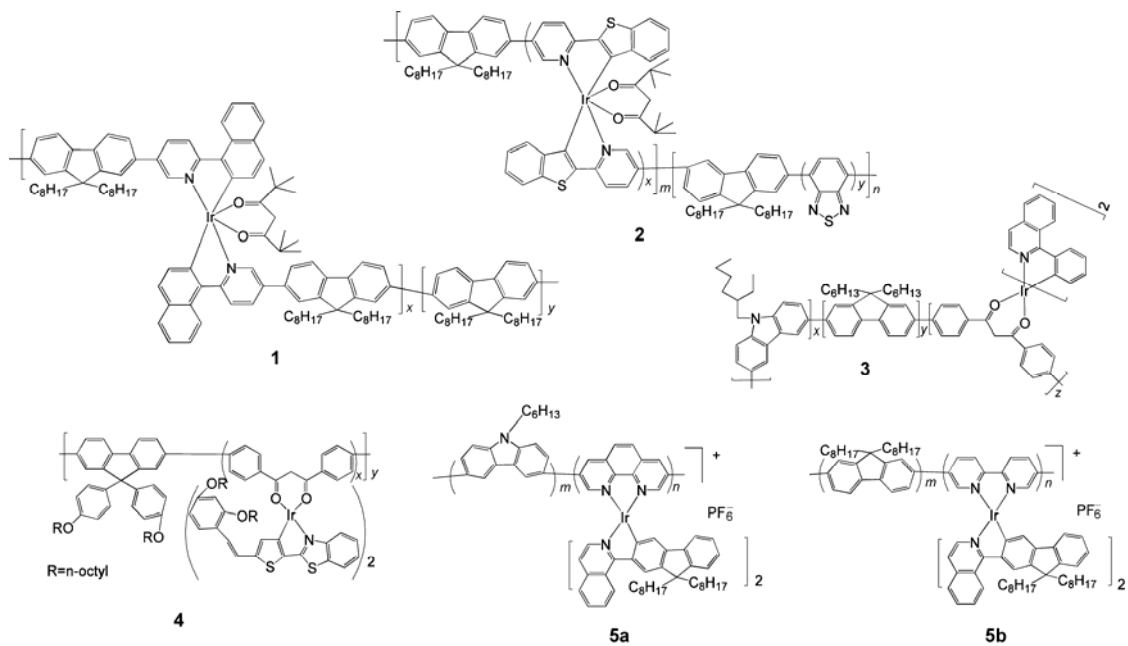


图6 Suzuki 聚合得到主链型配合物

影响材料的加工性能。

5.3 Suzuki 聚合得到超支化铱配合物

Yang 等人^[55]合成了以 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 为核, 聚苯为枝的超支化铱配合物(图 7, 化合物 **1a~1c**), 所得器件效率达到 3.3 cd/A. Guan 等人^[56]改变了超支化配合物的枝, 在枝中加入吡啶和主体材料咔唑(化合物 **2**), 发现在枝中加入吡啶后制得的器件的效率和亮度相对于之前都提高了 40% 左右. 在小分子铱配合物上引入超支化结构是制备高效率电磷光聚合物的途径之一. 这种通过 Suzuki 偶联得到的超支化铱配合物与主链型配合物的优点相似, 能有效实现从主链到配合物的高效能量转移, 使得器件的效率不会随电流密度的增加而降低; 但是使用这种方法后, 配合物的浓度增加会使得高分子链之间的交联非常明显, 聚合物溶解性差、成膜性差, 使得器件的量子效率降低, 磷光容易猝灭.

Suzuki 偶联法制备高分子铱配合物是目前最近研究最多的方法, 因为可以直接通过聚合把客体材料掺杂到主体材料中, 不需要加入其他影响发光性能的聚合单元, 掺杂浓度能有效控制, 制得器件不存在相分离, 使得器件的稳定性能增加. Suzuki 偶联得到的共轭高分子配合物的主链为大共轭分子, 相比

于非共轭高分子, 此类共轭高分子拥有传导性好、器件的工作电压低等优点. 但是 Suzuki 聚合也有相关缺点: 主体材料过于单一, 大多是咔唑或者茚的衍生物, 主链由于含有茚和咔唑等相关基团使得链的刚性较强, 溶解性变差. 而且合成复杂, 反应过程需要重金属催化剂, 不仅价格比较昂贵, 而且所得的聚合物中会存在没有处理完的催化剂, 使得材料的发光效率受残留的金属离子影响.

6 溶胶凝胶法

邢雅洁等人^[57]用含邻菲罗啉的有机硅氧烷 Phen-Si. 与铱的二氯桥配合物配位后, 与正硅酸乙酯水解缩合, 在十六烷基三甲基溴化铵导向剂存在下制备了以共价键连接金属铱配合物的介孔杂化材料(图 8). 用溶胶凝胶法制备新型的含有重金属配合物的有机/无机杂化发光材料, 溶胶-凝胶法所具有的室温操作、液态混合、能达到分子水平均匀分散等优点, 通过精确控制掺杂过程, 能够解决发光材料掺杂量小、发光效率低、掺杂不均匀、使用寿命短等问题. 另外, Canham 等人^[58]报道证实了硅质材料呈多孔结构的时候, 它的发光效率能被明显的提高. 此外, 由于该方法对衬底的形状大小及材质要求较低, 厚度可用反复镀膜控制, 所以为制备实用、价廉、性能良

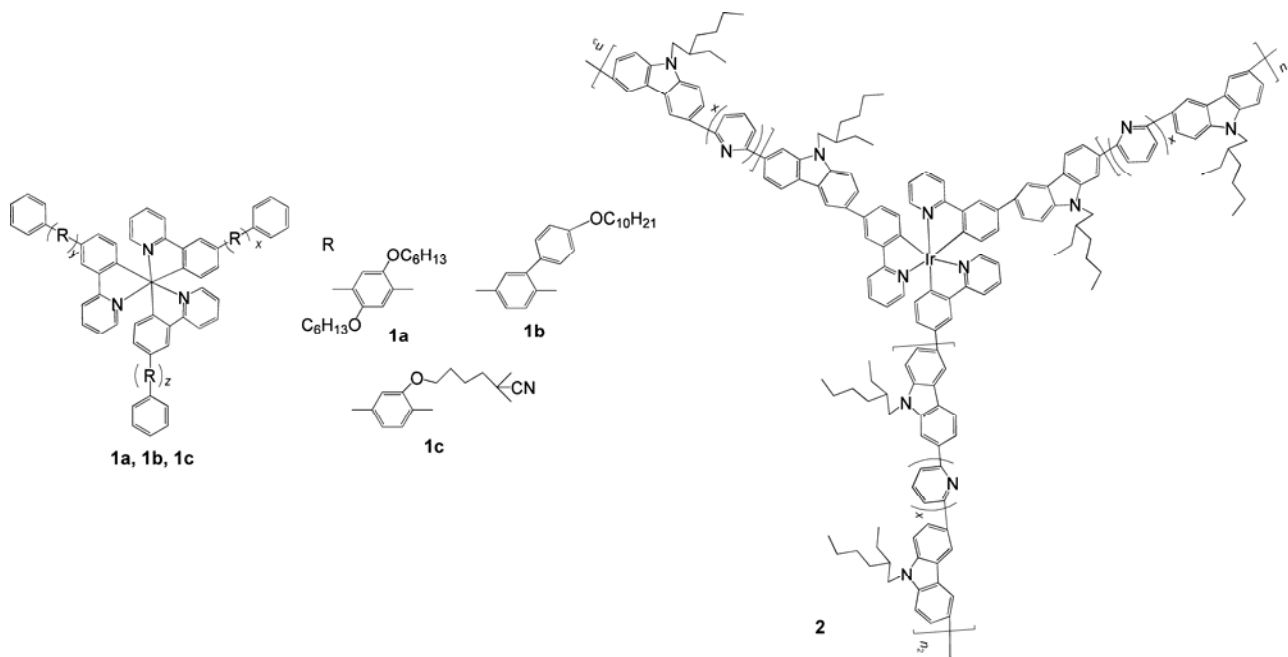


图 7 Suzuki 聚合得到超支化配合物

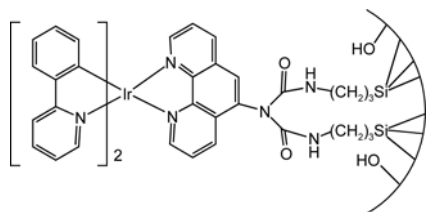


图8 溶胶凝胶法

好的薄膜发光材料提供了新途径.

7 其他制备方法

Hesterberg 等人^[59]合成了一种邻菲罗啉取代的噻吩衍生物,然后分别和3种不同的以2-苯基吡啶衍生物制得的二氯桥配合(图9),采用电化学的方法聚合,得到3种主链是聚噻吩的高分子铱配合物.电化学方法制备聚合物的方法简单、合成路线较短,但是聚合度难以控制,得到的高分子铱配合物溶解性太差,而且能实现电化学聚合的单体并不多,所以目前研究得比较少.

8 结论

小分子铱配合物高分子化后用于器件制作中,可以改善将磷光材料物理掺杂到有机小分子或高分子中存在的相分离问题,而且器件的效率也不会随着电流密度的升高而快速衰减,更重要的是相比于

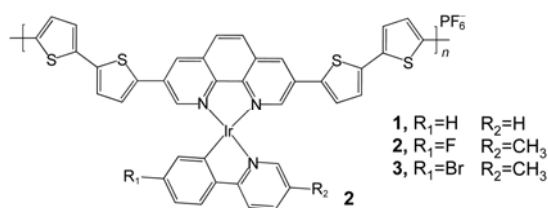


图9 电化学聚合制备高分子铱配合物

小分子铱配合物,高分子化后铱配合物减少了配合物聚集产生的浓度猝灭,使得器件的效率得到提高.目前制备高分子金属配合物发光材料的方法非常多,除了以上铱配合物高分子化的方法之外,还有“小分子配体直接和金属离子配位聚合”、“缩合共聚合”等方法,但是由于这些聚合方法自身的缺点还没有被用于制备高分子铱配合物.这要求我们应不断探索新的制备高分子铱配合物的方法,不断改善现有制备技术,开发出可控性好,产率高,工艺条件温和的聚合方法,获得高分子量的光电性能优异的聚合磷光材料.未来的研究工作可以主要从以下几个方面出发:

(i) 将其他可控/活性自由基聚合的方法用于制备高分子铱配合物,如氮氧稳定自由基法、引发转移终止法、原子转移自由基聚合法、可逆加成-断裂转移法.相比于普通的自由基聚合方法,这些聚合方法的有着快引发、慢增长、无终止和无转移的特点.不仅聚合可控性高,而且分子量分布窄,增加高分子铱配合物的纯度,可以提高器件效率.

(ii) 为了减少制备多功能层器件面临的多层结构在序列旋涂过程中的混溶,可以采用“引入光交联基团”这种方法来增加材料的稳定性.例如先采用 Suzuki 偶联的方法制备成侧链含有可反应官能团的高分子铱配合物,再采用接枝的方法引入光交联基团,制备器件时,将含有光交联基团的高分子铱配合物旋涂后,在光照的条件下进一步聚合交联,制得互穿网络结构的高分子铱配合物.另外,也可以采用有机无机杂化的方法,例如采用烯硫加成聚合的方法,制备含有铱配合物的桥联聚倍半硅氧烷(POSS)单体.旋涂后进一步水解缩合,形成均一的有机/无机分子杂化网络结构.而且网络的多孔结构的“量子限制”效应,影响了能带结构,使电子在能级间更容易移动,从而提高了发光效率.

参考文献

- 1 Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. Appl Phys Lett, 1987, 51: 913-915
- 2 姜鸿基, 万俊华, 王宏宇, 等. p-n 嵌段调节有机光电功能材料的能级. 科学通报, 2007, 52: 2581-2593
- 3 王传明, 范曲立, 霍岩丽, 等. 有机电致磷光材料的分子设计: 从主体材料到客体材料. 化学进展, 2006, 18: 519-525
- 4 Adachi C, Baldo M, Thompson M, et al. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. J Appl Phys, 2001, 90: 5048-5051
- 5 Lee C, Kang N, Cho Y, et al. Polymer electrophosphorescent device: Comparison of phosphorescent dye doped and coordinated systems. Opt Mater, 2002, 21: 119-123

- 6 Holder E, Marin V, Meier M A R, et al. A novel light-emitting mixed-ligand iridium (III) complex with a terpyridine-poly(ethylene). *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 1491–1496
- 7 Holder E, Marin V, Alexeev A, et al. Greenish-yellow-, yellow-, and orange-light-emitting iridium (III) polypyridyl complexes with poly(caprolactone)-bipyridine macroligands. *Polym Chem*, 2005, 43: 2765–2776
- 8 Deng L, Furuta P T, Garon S, et al. Living radical polymerization of bipolar transport materials for highly efficient light emitting diodes. *Chem Mater*, 2006, 18: 386–395
- 9 Schulz G L, Chen X, Chen S, et al. Enhancement of phosphorescence of Ir complexes enhancement of phosphorescence of Ir complexes bound to conjugated polymers: Increasing the triplet level of the main chain. *Macromolecules*, 2006, 39: 9157–9165
- 10 Du B, Wang L, Wu H, et al. High-efficiency electrophosphorescent copolymers containing charged iridium complexes in the side chains. *Chem Eur*, 2007, 13: 7432–7442
- 11 Wang L, Du B, Cao Y, et al. Highly efficient red light-emitting devices using copolymer containing charged iridium complex in the side chain. In: *Conference on Light-Emitting Diode Materials and Devices II*, 2007 Nov 12–14, Beijing. Guangzhou: South China University of Technology Press, 2008
- 12 Tokito S, Suzuki M, Sato F, et al. High-efficiency phosphorescent polymer light-emitting devices. *Org Electron*, 2003, 4: 105–111
- 13 Suzuki M, Tokito S, Sato F, et al. Highly efficient polymer light-emitting devices using ambipolar phosphorescent polymers. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 103507–103510
- 14 You Y, Kim S H, Jung H K, et al. Blue electrophosphorescence from iridium complex covalently bonded to the poly(9-dodecyl-3-vinyl-carbazole) suppressed phase segregation and enhanced energy transfer. *Macromolecules*, 2006, 39: 349–356
- 15 Ulbricht C, Becer C R, Winter A, et al. Copolymers containing phosphorescent iridium(III) complexes obtained by free and controlled radical polymerization techniques. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 1919–1925
- 16 Rodriguez-Redondo J L, Costa R D, Orti E, et al. Red-light-emitting electrochemical cell using a polypyridyl iridium(III) polymer. *Dalton Trans*, 2009, 44: 9787–9793
- 17 Poulsen D A, Kim B J, Ma B, et al. Site isolation in phosphorescent bichromophoric block copolymers designed for white electroluminescence. *Adv Mater*, 2010, 22: 72–82
- 18 Thesen M W, Krueger H, Janietz S, et al. Investigation of spacer influences in phosphorescent-emitting nonconjugated PLED Systems. *J Polym Sci Pol Chem*, 2010, 48: 389–402
- 19 Lai W Y, Levell J W, Jackson A C, et al. A phosphorescent poly(dendrimer) containing iridium(III) complexes: Synthesis and light-emitting properties. *Macromolecules*, 2010, 43: 6986–6994
- 20 Vicente J, Gil-Rubio J, Zhou G J, et al. Synthesis and luminescence of poly(phenylacetylene)s with pendant iridium complexes and carbazole groups. *J Polym Sci Pol Chem*, 2010, 48: 3744–3757
- 21 王贤保, 陈正国, 程时远. 高分子金属络合物的性能及应用进展. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16: 8–12
- 22 Su H, Fang F, Hwu T, et al. Highly efficient orange and green solid-state light-emitting electrochemical cells based on cationic ir-iii complexes with enhanced steric hindrance. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 1019–1027
- 23 Carsten Rothe C C V J, Zeng X, Jitchati R, et al. Ionic iridium(III) complexes with bulky side groups for use in light emitting cells: Reduction of concentration quenching. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 2038–2044
- 24 Meyers A, Kimyonok A, Weck M. Infrared-emitting poly(norbornene)s and poly(cyclooctene)s. *Macromolecules*, 2005, 38: 8671–8678
- 25 Kimyonok A, Wang X, Weck M. Electroluminescent poly(quinoline)s and metalloquinolates. *Polym Rev*, 2006, 46: 47–77
- 26 Carlise J R, Wang X, Weck M. Phosphorescent side-chain functionalized poly(norbornene)s containing iridium complexes. *Macromolecules*, 2005, 38: 9000–9008
- 27 Kimyonok A, Domercq B, Haldi A, et al. Norbornene-based copolymers with iridium complexes and bis(carbazolyl)fluorene groups in their side-chains and their use in light-emitting diodes. *Chem Mater*, 2007, 19: 5602–5608
- 28 Levell J W, Gunning J P, Burn P L, et al. A phosphorescent poly(dendrimer) with increased viscosity for solution-processed OLED devices. *Org Electron*, 2010, 11: 1561–1568
- 29 Lengvinaite S, Grazulevicius J V, Grigalevicius S, et al. Polyethers containing 2-phenylindol-1-yl moieties as host materials for light emitting diodes. *Synthetic Met*, 2010, 160: 1793–1796
- 30 钱延龙, 陈斌, 金军挺, 等. 钕催化降冰片烯开环移位聚合的研究. *化学学报*, 2000, 58: 1050–1052
- 31 Wang X, Prabhu R N, Schmehl R H, et al. Polymer-based tris(2-phenylpyridine)iridium complexes. *Macromolecules*, 2006, 39: 3140–3146
- 32 Wang X, Kimyonok A, Weck M. Functionalization of polymers with phosphorescent iridium complexes via click chemistry. *Chem Commun*, 2006, 37: 3933–3935
- 33 Li B, Liu Z, He Y, et al. Functionalization of conjugated copolymers with phosphorescent iridium complexes and carbazole/1,3,4-oxadiazole dendrons via click chemistry. *Polymer*, 2008, 49: 1527–1537

- 34 DeRosa M C, Mosher P J, Yap G P A, et al. Synthesis, characterization and evaluation of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{vpy})\text{Cl}]$ as a polymer-bound oxygen sensor. *Inorg Chem*, 2003, 42: 4864–4872
- 35 Jiang C, Yang W, Peng J, et al. High-efficiency, saturated red-phosphorescent polymer. *Adv Mater*, 2004, 16: 537–541
- 36 Chen Z, Jiang C, Niu Q, et al. Enhanced green electrophosphorescence by using polyfluorene host via interfacial energy transfer from polyvinylcarbazole. *Org Electron*, 2008, 9: 1002–1009
- 37 Froehlich J, Young R, Nakamura T, et al. Synthesis of multi-functional phosph emitters for oled applications. *Chem Mater*, 2007, 19: 4991–4997
- 38 Lo M, Zhen C, Lauters M, et al. Organic-inorganic hybrids based on pyrene functionalized octavinylsilsesquioxane cores for application in oleds. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 5808–5809
- 39 Yang X, Froehlich J D, Chae H S, et al. Efficient light-emitting devices based on phosphorescent polyhedral oligomeric silsesquioxane materials. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 2623–2629
- 40 Jiang J, Jiang C, Yang W, et al. High-efficiency electrophosphorescent fluorene-alt-carbazole copolymers *n*-grafted with cyclometalated Ir complexes. *Macromolecules*, 2005, 38: 4072–4080
- 41 Jiang J, Xu Y, Yang W, et al. High-efficiency white-light-emitting devices from a single polymer by mixing singlet and triplet emission. *Adv Mater*, 2006, 18: 1769–1773
- 42 Ying L, Xu Y, Yang W, et al. Efficient red-light-emitting diodes based on novel amino-alkyl containing electrophosphorescent polyfluorenes with Al or Au as cathode. *Org Electron*, 2008, 10: 42–47
- 43 Ying L, Zou J, Zhang A, et al. Novel orange-red light-emitting polymers with cyclometalated iridium complex grafted in alkyl chain. *J Organomet Chem*, 2009, 694: 2727–2734
- 44 Mei C, Ding J, Yao B, et al. Synthesis and characterization of white-light-emitting. *Polym Chem*, 2007, 45: 1746–1757
- 45 Evans N R, Mak L S D C, Watkins S E, et al. Triplet energy back transfer in conjugated polymers with pendant phosphorescent iridium complexes. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 6647–6656
- 46 Yang X, Wu F, Neher D, et al. Efficient red-emitting electrophosphorescent polymers. *Chem Mater*, 2008, 20: 1629–1635
- 47 Fei T, Cheng G, Hu D H, et al. Iridium complex grafted to 3,6-carbazole-alt-tetraphenylsilane copolymers for blue electrophosphorescence. *J Polym Sci Pol Chem*, 2010, 48: 1859–1865
- 48 Zhen H, Luo C, Yang W, et al. Electrophosphorescent chelating copolymers based on linkage isomers of naphthylpyridine-iridium complexes with fluorene. *Macromolecules*, 2006, 39: 1693–1700
- 49 Zhen H, Xu W, Yang W, et al. White-light emission from a single polymer with singlet white-light emission from a single polymer with singlet and triplet chromophores on the backbone. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 2095–2100
- 50 Zhang K, Chen Z, Yang C, et al. Saturated red-emitting electrophosphorescent polymers with iridium coordinating saturated red-emitting electrophosphorescent polymers with iridium coordinating to beta-diketone units in the main chain. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 1926–1931
- 51 Moo-Jin Park J L J K, In Hwan Jung J P, Kong H, et al. Synthesis and electroluminescence of new polyfluorene copolymers containing iridium complex coordinated on the main chain. *Macromolecules*, 2009, 42: 5551–5557
- 52 Park M, Kwak J, Lee J, et al. Single chain white-light-emitting polyfluorene copolymers containing iridium complex coordinated on the main chain. *Macromolecules*, 2010, 43: 1379–1386
- 53 Liu S, Zhao Q, Chen R, et al. π -conjugated chelating polymers with charged iridium complexes in the backbones: Synthesis, characterization, energy transfer, and electrochemical properties. *Chem Eur J*, 2006, 12: 4351–4361
- 54 Liu S, Zhao Q, Deng Y, et al. E-conjugated chelating polymers with a charged iridium complex in the backbones: Toward saturated-red phosphorescent polymer light-emitting diodes. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 1166–1175
- 55 Yang W, Zhen H, Jiang C, et al. Synthesis of electrophosphorescent polymers based on para-phenylenes with iridium complexes. *Synthetic Met*, 2005, 153: 189–192
- 56 Guan R, Xu Y, Ying L, et al. Novel green-light-emitting hyperbranched polymers with iridium complex as core and 3,6-carbazole-co-2,6-pyridine unit as branch. *J Mater Chem*, 2009, 19: 531–537
- 57 邢雅洁. 共价嫁接铱配合物介孔材料制备及氧传感性能的研究. 硕士学位论文. 吉林: 东北师范大学, 2009. 1–46
- 58 Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl Phys Lett*, 1990, 57: 1046–1048
- 59 Hesterberg T W, Yang X, Holliday B J. Polymerizable cationic iridium(III) complexes exhibiting color tunable light emission and their corresponding conducting metallopolymer. *Polyhedron*, 2009, 28: 110–115

Technical development in the synthesis of polymer iridium complex electrophosphorescent materials

GUO YuanHui^{1,2}, WANG LingXia^{1,2}, WENG JieNa^{1,2}, YAN Fang^{1,2}, MEI QunBo^{1,2} & HUANG Wei^{1,2}

¹Key Laboratory for Organic Electronics & Information Displays (KLOEID), Nanjing 210046, China;

²Institute of Advanced Materials (IAM), Nanjing University of Posts & Telecommunications (NUPT), Nanjing 210046, China

Electrophosphorescent materials and their excellent properties have attracted significant attention because of their potential application as highly efficient electroluminescent emitters in organic light emitting diodes (OLEDs). Iridium (III) complexes were selected as optimal materials for electrophosphorescent material synthesis as their strong spin orbit coupling may result in high luminescence efficiencies, a short excited-state lifetime and excellent color change from blue to the near-infrared region. Polymer iridium complex electrophosphorescent materials combine the processing properties of polymers and the optical properties of the small molecule iridium (III) complexes and were used with ease in the fabrication of large-scale structures in OLEDs by spin-coating. Several important syntheses methods of these polymer metal complexes are reviewed in this article. Furthermore, the merits and demerits of these methods are also discussed. Finally, synthesis problems were highlighted and some perspectives were proposed for future study.

iridium complex, luminescent polymer materials, technical development, luminescence efficiency, organic light emitting diode (OLED)

doi: 10.1360/972011-91