

聚苯撑苯并双噁唑的电致发光

唐 蓉¹, 何志群^{1*}, 穆林平¹, 王俊玲¹, 王永生¹,
梁春军¹, 庄启昕², 吴平平², 韩哲文²

(1. 北京交通大学光电子技术研究所 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044

2. 华东理工大学材料科学与工程学院 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: 通过光谱技术、电化学特性等对聚苯撑苯并双噁唑 (PBO) 的性能进行了系统研究。通过电化学分析获得该聚合物最高占有分子轨道能级 (HOMO) 大约为 $E_{\text{HOMO}} = 5.69 \text{ eV}$, 通过光谱分析计算得到最低空轨道能级 (LUMO) 大约为 $E_{\text{LUMO}} = 2.99 \text{ eV}$ 。PBO 的溶液光致发光在 430~500 nm 范围, 呈现明显的浓度效应; 其薄膜的光致发光峰大约位于 500 nm。研究制作了以 PBO 为发光层的单层电致发光器件 ITO/PBO(60 nm)/Al 和双层电致发光器件 ITO/CuPc(25 nm)/PBO(60 nm)/Al 其电致发光峰位具有聚集态发光的特征。器件的发光亮度和稳定性在双层器件中获得提高, 器件的发光峰位随驱动电压大小在 520~555 nm 范围变化。

关键词: 聚对苯撑苯并双噁唑 (PBO); 共轭聚合物; 电致发光器件

中图分类号: TN383.1; TN873.3

PACC: 7860F

文献标识码: A

1 引言

共轭聚合物经过近 30 年的发展, 已经成为一门较成熟的跨学科综合研究领域。由于共轭聚合物同时具有聚合物的可加工性和柔韧性, 以及无机半导体特性和金属导电性, 因而具有巨大的潜在产业化应用价值。共轭聚合物的光电性能研究从 20 世纪 70 年代聚乙烯的导电性能开始, 近年最具代表性的工作是 1990 年剑桥大学 Cavendish 实验室 Friend 领导的小组将聚对苯乙烯 (PPV) 用作发光层在电致发光领域的研究, 并通过化学结构的修饰实现了红、黄、绿多色发光显示, 开创了聚合物电致发光材料研究的新时代^[1]。目前, 较为熟知的共轭聚合物材料有聚对苯乙烯、聚噻吩、聚乙炔、聚吡咯等。共轭聚合物作为光电材料可应用于发光器件、光电检测器、太阳能电池和电子照相感光器等。基于有机半导体的技术能够满足消费者在大尺寸显示、重量轻、便于携带等方面日益增长的需求, 在聚合物发光二极管领域中, 科学理论、技术以及器件性能方面都取得了快速的发展。材料的性质及其经济性使得聚合物发光二

极管具有很强的竞争优势^[2]。

Poly-p-phenylenebenzobisoxazole (PBO), 即聚对苯撑苯并双噁唑, 是共轭聚合物中的一种, 具有一系列独特的力学性质、光学性质、电学性质和电化学性质等物理化学性能, 这些性能与聚合物的可加工性及柔韧性结合在一起, 可用于开发多种功能材料和器件, 是含有杂环芳香族的聚酰胺家族中最有发展前途的一个成员。到目前为止, 人们对于 PBO 的光电性能的研究并不如其力学性质的研究那么广泛和深入, 但是作为共轭聚合物, PBO 的光电性能更加引起人们的关注和重视。

到目前为止的工作证明了 PBO 具有优良的光物理性能^[3~8]、光电子性能^[9~12]、液晶性^[13~19], 已在纳米技术中的应用^[20~28], 离子注入^[29]以及其他方面开展了相关的研究^[30~36]。研究工作的主要内容有: PBO 在溶液及薄膜中的发光性能; 可以通过离子的注入提高 PBO 该材料的导电率; PBO 的光量子效率和光生载流子的机制; 尤其是通过掺杂其他性能优良的物质, 可以优化 PBO 掺杂体系的各方面性质 (比如掺入碳纳米管 MWNT 等)。为了得到更高透明度、刚性、耐热

收稿日期: 2008-06-23 修订日期: 2008-08-26

基金项目: 国家自然科学基金 (20674004 60776039 10434030); 国家“973”计划 (2003CB314707); 北京交通大学科学基金 (2006XM043); 北京市重点实验室开放课题 (KF200811) 资助项目

作者简介: 唐蓉 (1982-), 女, 四川人, 主要从事聚合物电致发光器件的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: zhqh@bjtu.edu.cn

性、抗压性以及可折叠的液晶薄膜, 人们也选择 PBO 这一类的聚合物来改善薄膜性能等。

PBO 是一种高强度、高模量、高热稳定性、耐腐蚀的高分子材料, 具有非常高的强度和刚性, 以及极好的抗氧化性、耐潮湿性, 并且耐紫外性和耐放射性。其绝缘性和热稳定性优良, 工作温度可高达 300~350 °C。除此之外, PBO 还是稀有的 n 型共轭聚合物, 有利于注入和传导电子。且 PBO 分子链中苯环和噁唑环间存在着很大的 π 共轭体系, 其分子链中存在着很强的 π 电子离域化作用和共振稳定作用, 这些特性使 PBO 具有良好的光物理性能。PBO 作为光电子器件的主要优势在于可以得到高稳定性, 且可以获得高取向的高质量薄膜。

作为一种高性能的结构材料, PBO 的光电子性能还没有被更深入的研究。本工作将重点研究 PBO 的光电子特性, 如 PBO 的光谱特性以及单层、双层器件的电致发光, 研究分析了 PBO 的发光机理。

2 实 验

实验所用的 PBO 的制备方法参见文献 [9], PBO 在常规有机溶剂中的溶解度较低, 因此在本研究中 PBO 溶液采用强质子酸甲烷磺酸 (MSA) 制备或采用 Lewis 酸三氯化铝/硝基甲烷混合物溶剂制备, 后者含有质量分数 9.5% 的三氯化铝与质量分数 90.5% 的硝基甲烷^[5], PBO 质量分数为 0.4% 的 Lewis 酸溶液用于薄膜样品的制备。

薄膜的光致发光采用石英玻璃为衬底, 所用的石英玻璃先用清洁剂溶液清洗干净, 然后分别用去离子水和酒精超声处理, 清洗干净后并烘干。将配置好的 PBO 的溶液旋涂于石英玻璃上, 按照要求的厚度调整转速。然后把旋涂好的薄膜浸入去离子水中浸泡 12 h 以上去除质子酸的附加成分, 然后在真空烘箱 (80 °C, 6 h) 将薄膜烘干。烘干后的薄膜即可用于紫外和荧光光谱的测试。

PBO 分子最低空轨道 (LUMO) 和分子最高占有轨道 (HOMO) 能级采用循环伏安法测得。实验中采用 Pt 工作电极和对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 电化学池中配置有 0.1 mol/L Tetrabutylammonium perchlorate 乙氢溶液。将聚合物样品沉积在工作电极表面, 并插入样品池中, 在氮气保护下, 以 20 mV/s 的速度在 -2~+2 V 区间扫描, 系统用参比物二茂铁修正。样品的 HOMO 和

LUMO 能级位置的计算如下:

$$E_{\text{HOMO}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{ferro}} + 4.8 \quad E_{\text{LUMO}} = E_{\text{red}} - E_{\text{ferro}} + 4.8$$

电致发光器件采用导电玻璃 (ITO) 作为衬底和透明电极, 铝作为上电极。先用清洁剂溶液将 ITO 清洗干净, 然后分别用去离子水和乙醇超声处理, 然后烘干。将 PBO 薄膜旋涂于清洗干净的 ITO 衬底上, 薄膜的制备是用 KW-4A 旋涂机得到的, 薄膜厚度用 Ambios Technology XP-2 型台阶仪测定; 最后在真空度为 5×10^{-3} Pa 的条件下蒸镀铝电极。采用 ZZX-500 真空蒸镀仪 (北京仪器厂) 来完成, 沉积速度用 IL-100 薄膜厚度速度探测器测得。双层器件的制作过程与单层器件的制作过程相似, 在旋涂 PBO 之前预先在 ITO 导电玻璃上蒸镀一层 CuPc。本研究所制得的单层器件结构为 ITO/PBO (60 nm)/Al, 双层器件结构为 ITO/CuPc (25 nm)/PBO (60 nm)/Al。

实验中, 紫外可见吸收光谱由 Shimadzu UV-3101PC 型光谱仪测定; 电化学分析采用晨华电化学工作站 (600A 型); 光致发光及器件的电致发光是由 SPEX 公司的 Fluolog3-12 紫外-可见荧光分光光度计测量的; 电流-电压曲线由 Keithley 2410 源表和 Newport 1830C 光功率计测量。实验测量均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 聚苯撑苯并双噁唑光电子特性

3.1.1 聚苯撑苯并双噁唑材料的光学性能

共轭聚合物 PBO 的结构式如图 1 所示。从图中可以看出, PBO 分子链中苯环和噁唑环间存在着很大的 π 共轭体系, 故共轭电子的离域化运动很强; 同时苯并双噁唑的刚性结构使得 PBO 有很好的共振稳定性。这些特性是 PBO 具有独特光物理性能的基础。基于它的可溶解性, 首先对它在溶液及薄膜中的发光性能进行研究。

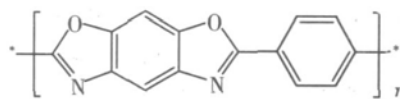


图 1 PBO 的分子结构式

Fig 1 Molecular structure of PBO.

本研究选择 MSA 为溶剂, 测定 PBO 溶液的紫外吸收光谱图 (图 2 曲线 b), 吸收光谱图随浓度没有变化 (图中所示溶液的浓度是 2.2×10^{-3} g/dL),

吸收峰位分别在 403 nm 和 425 nm 处。PBO 薄膜的紫外吸收光谱 (图 2a 曲线) 中可以看到, 由 PBO 在 200~500 nm 范围有一强吸收峰, 其精细结构大约位于 300, 400, 427 nm 处。与 PBO 溶液吸收光谱相比, 薄膜样品在 400 nm 以上吸收谱峰劈裂比溶液吸收的 403 nm 和 425 nm 稍宽, 但是带隙基本保持一致。

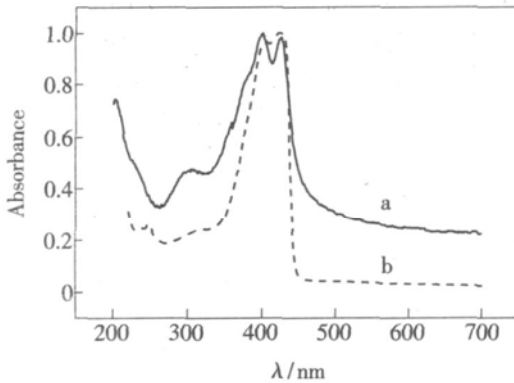


图 2 PBO 薄膜的紫外吸收光谱 (a) 与 PBO 的 MSA 溶液 (浓度为 2.2×10^{-3} g/dL) 的紫外吸收光谱 (b)

Fig 2 UV absorption spectra of PBO solid film (a) and MSA solution of PBO (2.2×10^{-3} g/dL) (b).

研究还以 310 nm 为激发波长, 测量了浓度范围为 $10^{-7} \sim 10^{-2}$ g/dL 的一系列不同溶液浓度的 PBO 在 MSA 溶液中的光致发光光谱。由图 3 可见, 发光强度和峰形随着溶液浓度的变化而发生改变。PBO 的 MSA 溶液的光致发光光谱具有多峰特征, 峰值分别位于 440, 470, 500 nm 附近。当低浓度时发光光谱在 440 nm 为最强发射, 同时在 470 nm 具有明显的肩峰; 当浓度不断增加, 440 nm 处的发射峰减弱了, 并且在高浓度时消失。随着浓度的增加, 长波段发射峰逐渐显现, 这一现象主要源于样品本身的自吸收。由于该样品的斯托

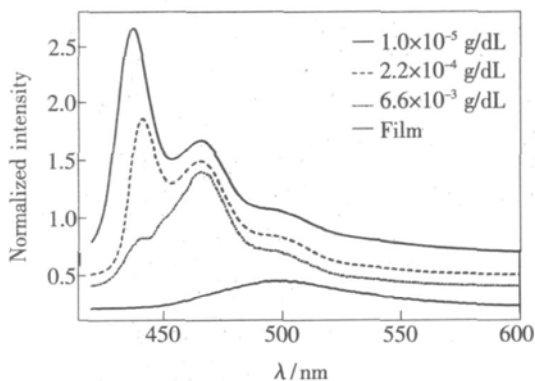


图 3 PBO 溶液 (MSA) 和薄膜样品的光致发光光谱

Fig 3 Photoluminescence spectra of PBO in MSA solutions and PBO thin film ($\lambda_{ex} = 310, 380$ nm, respectively).

克斯位移 (Stokes shift) 较小, 但也不排除由于浓度增加, 分子聚集所造成的分子相互作用的影响。从激发波长为 380 nm 得到的 PBO 薄膜的光致发光光谱 (见图 3) 可以看出, PBO 薄膜的发射峰位于 500 nm 附近, 大约与溶液发光的低能谱线重叠, 由此可证明低能量端的发光主要源于经分子相互作用产生的发光中心, 进一步证实了 500 nm 的发光峰与分子间相互作用的潜在关联。

3.1.2 聚苯撑苯并双噁唑能级结构

电致发光器件的制备需要考虑各层之间能级的匹配, 因而首先需要对 PBO 材料的能级结构进行初步分析, 一般用有机材料的 HOMO 和 LUMO 能级来表征, 常用的简便测试方法为电化学法, 尽管该方法准确度不高, 但仍能作为一种估测方法。PBO 薄膜在三电极体系中的循环伏安特性曲线如图 4 所示。从图中可见, 样品可以获得清晰的氧化峰, 氧化峰的起始电位值为 $E_{ox} = 1.37$ eV。但该体系没有能够检测到样品的还原电位, 说明在该实验条件下, 其氧化还原过程为不可逆过程。图 4 的插图中给出了二茂铁的氧化还原曲线用作实验的校正, 其相对于参比电极的电势 E_{ferro} 为 0.475 eV, 二茂铁相对于真空能级为 4.8 eV, 从中可以计算获得 PBO 的 $E_{HOMO} = 5.69$ eV。由于该方法不能直接测得 PBO 的还原电位, 因此 PBO 的 LUMO 能级需要结合光学带隙 (吸收光谱的吸收边) 来计算确定。从 PBO 的吸收光谱的吸收边可以获得 PBO 的带隙 $E_g \approx 2.70$ eV, 因此可以估算出 PBO 的 $E_{LUMO} = E_{HOMO} - E_g = 2.99$ eV。

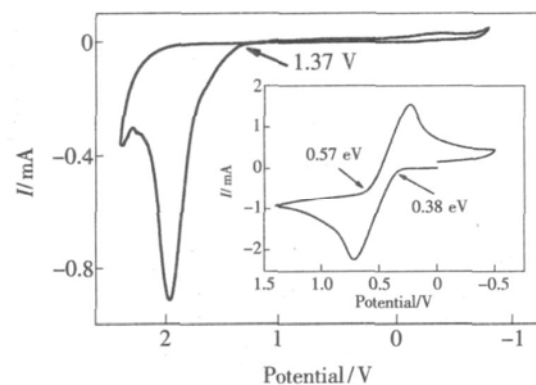


图 4 PBO 的循环伏安特性曲线 (插图为二茂铁的循环伏安曲线)

Fig 4 A cyclic voltametric curve measured from PBO film (inset measured from ferrocene).

3.2 聚苯撑苯并双噁唑的电致发光器件

本研究制备的两种器件结构: 单层器件结构:

ITO/PBO (60 nm)/Al 双层结构 ITO/CuPc (25 nm)/PBO (60 nm)/Al 能级匹配如图 5 所示。单层器件更适基本光电子性能的研究, 根据所测得的 PBO 分子能级结构, 单层器件的结构与能级匹配如图 5(a) 所示。图 6 所示为单层器件的电致发光光谱。从图中可以看出, 器件发黄绿色光。

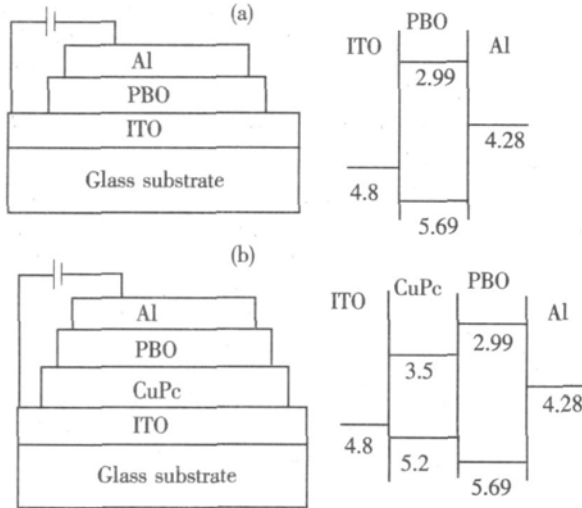


图 5 单层 (a) 和双层 (b) 电致发光器件的能级结构图
Fig 5 Energy level diagrams of single-layer (a) and double-layer (b) OLED.

为改善器件性能, 提高发光亮度, 进一步研究制备了双层器件。主要考虑对阳极的修饰, 选用一个性能稳定的空穴注入和传输材料酞菁铜 (CuPc) 与 PBO 相结合制备双层器件, CuPc 的 HOMO 和 LUMO 能级分别是 3.5 eV, 5.2 eV, 双层器件的能级匹配如图 5(b)。根据其能级结构可知, 作为阳极修饰层, CuPc 的使用可降低空穴注入的势垒, 提高阳极的空穴从 ITO 向器件的注入效率, 改善和提高发光器件的性能。为了保证发光不被 CuPc 所遮掩, 我们测定了 CuPc 的吸收光谱, 如图 7 所示。图中可见 CuPc 的吸收峰分别位于 337, 628, 694 nm, 在 PBO 的绿光发光范围有一窗口, 因此 CuPc 不会遮掩 PBO 的发光。

本研究获得双层器件的电致发光光谱如图 8 所示, 与单层器件相比发光亮度大大提高。图 8(a) 是经过归一化的双层器件的电致发光光谱, 图中可见该光谱随驱动电压值升高发生改变。当器件的驱动电压为 16 V 时, 发光峰值位于 517 nm; 随着器件驱动电压的升高, 发光强度随着电压的升高显著增强, 但到 21 V 时强度开始下降。图 8(b) 是双层器件的发光强度随着电压的变化。从图中可以看出, 当电压达到 20 V 时发光强度最强。与

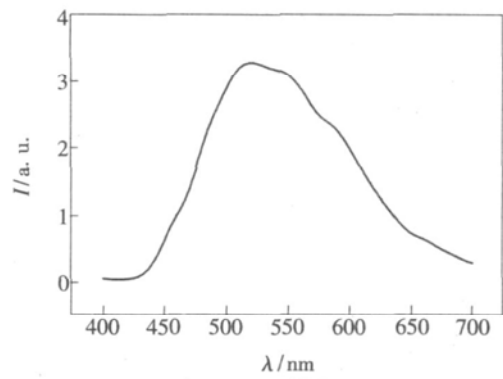


图 6 单层器件 ITO/PBO (60 nm) /Al 的电致发光光谱
Fig 6 Electroluminescence spectra of single-layer device ITO/PBO (60 nm) /Al

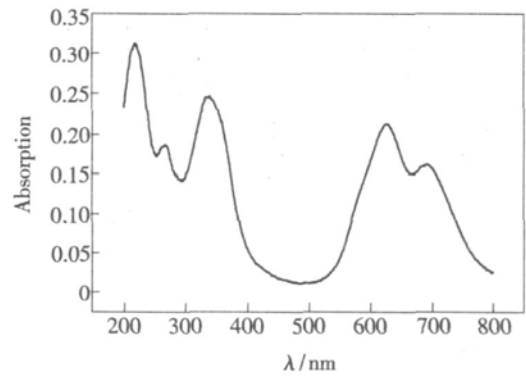


图 7 CuPc 薄膜的吸收光谱
Fig 7 Absorption spectra of CuPc film.

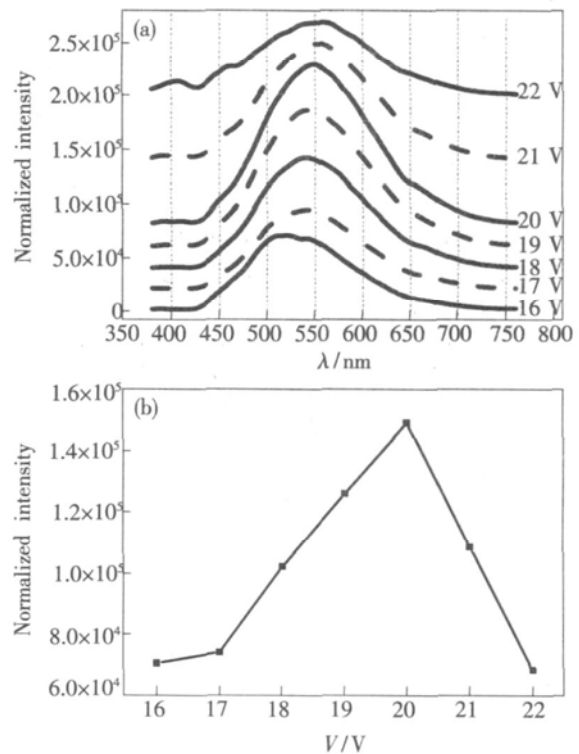


图 8 (a) 不同电压下 ITO/CuPc (25 nm) /PBO (60 nm) /Al 双层器件的电致发光光谱; (b) 电致发光强度随电压的变化关系
Fig 8 (a) Voltage dependence of electroluminescence spectra and (b) emission intensity on the driving voltages from the double-layer device ITO/CuPc (25 nm) /PBO (60 nm) /Al

单层器件比较, 双层器件的电致发光的强度远大于单层器件(如图 6 和 8)。此外, 电压的升高还导致发光峰位发生显著的红移, 从 16 V 时的 517 nm 红移至 22 V 的 553 nm。从峰位随驱动的变化而连续移动的现象可以推测这种位移可能与电场下分子激发状态的变化相关, 而非与界面处的分子激基缔合物关联, 但是目前还没有可靠的实验证据加以证明, 有待于进一步的实验研究。尽管如此, 该双层器件确实使得器件的性能得到改善, 大大提高了器件的发光亮度。

4 结 论

溶液的吸收峰位于 403 nm 和 425 nm 处, 薄

膜的吸收峰位于 300~420 nm 范围有强吸收峰, 其精细结构大约位于 300, 400, 427 nm 处; PBO 薄膜的发射峰位于 500 nm 处, 激发峰位于 400 nm 处; HOMO/LUMO: 用电化学方法得到 PBO 的 $E_{\text{HOMO}} = 5.69$ eV, 根据 PBO 的吸收光谱的吸收边计算得到 $E_{\text{LUMO}} = 2.99$ eV; PBO 双层器件 ITO/CuPc(25 nm)/PBO(60 nm)/Al 发光强度随着电压的升高显著增强, 同时发光峰位发生显著的红移; 铜酞菁(CuPc)作为阳极修饰层, 降低了空穴注入的势垒, 提高阳极的空穴注入, 改善和提高发光器件的性能。双层器件的电致发光峰位呈现场依赖性, 还有待于进一步研究。

参 考 文 献:

- [1] Burroughes JH, Bradley D D C, Brown A R, *et al*. Light-emitting diodes based on conjugated polymers [J]. *Nature*, 1990, **347**(6293): 539-541.
- [2] Braun D. Semiconducting polymer LEDs [J]. *Materials Today*, 2002, **5**(6): 32-39.
- [3] Wang Shanfeng, Wu Pingping, Han Zhen. Photophysical properties of lyotropic liquid crystalline polybenzazoles and evidence of aggregate formation for polybenzazoles in methanesulfonic acid [J]. *Macromolecules*, 2003, **36**(12): 4567-4576.
- [4] Guo Peiyang, Wang Shanfeng, Lei Hui, *et al*. Synthesis and photophysical properties of novel conjugated rigid-rod poly(benzobisoxazole) [J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2005, (1): 86-92 (in Chinese).
- [5] Huang Jenwen, Bai Shijung. Light-emitting diodes of fully conjugated heterocyclic aromatic rigid-rod polymer doped with multiwall carbon nanotubes [J]. *Nanotechnology*, 2005, **16**(8): 1406-1410.
- [6] Wu C C, Tsay P Y, Cheng H Y, *et al*. Polarized luminescence and absorption of highly oriented fully conjugated heterocyclic aromatic rigid-rod polymer poly-p-phenylenebenzobisoxazole [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(2): 417-424.
- [7] Takahashi Y. Resonance Raman spectra of poly-(p-phenylenebenzobisoxazole), poly-(p-phenylenebenzobisthiazole), and poly(pyridobisimidazole) [J]. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2001, **39**(15): 1791-1793.
- [8] Nolan S J, Bromall C F, Bubeck R A, *et al*. In-situ synchrotron X-ray scattering studies of polybenzoxazole fiber spinning [J]. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1993, **305**: 111-116.
- [9] Osaheni J A, Jenekhe S A, Perlstein J. Photogeneration of charge carriers in a bilayer assemblies of conjugated rigid-rod polymers [J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(48): 12727-12736.
- [10] Jenekhe S A, Johnson P O. Complexation-mediated solubilization and processing of rigid-chain and ladder polymer in aprotic organic solvents [J]. *Macromolecules*, 1990, **23**(20): 4419-4429.
- [11] Huang J W, Bai S J. Light-emitting diode of fully conjugated heterocyclic aromatic rigid-rod polymer doped with multiwall carbon nanotube [J]. *SPIE*, 2005, **5739**: 154-161.
- [12] Osaheni J A, Jenekhe S A. Efficient blue luminescence of a conjugated polymer exciplex [J]. *Macromolecules*, 1994, **27**(3): 739-742.
- [13] Miyazaki T, Hasegawa M. Highly tough and highly transparent soluble polybenzoxazoles (3) [J]. *Polymer Preprints*, 2005, **54**(2): 4166 (in Japanese).
- [14] Miyazaki T, Hasegawa M. Highly transparent soluble polybenzoxazoles (2) [J]. *Polymer Preprints*, 2005, **54**(1): 1514 (in Japanese).
- [15] Li Xingui, Huang Meirong. Liquid crystal properties and film of aromatic heterocyclic polymer [J]. *China Plastics* (中国

- 塑料), 1996 **10**(5): 16-23 (in Chinese).
- [16] Ran S F, Burger C, Fang D F, *et al* In-situ synchrotron WAXD/SAXS studies of structural development during PBO / PPA solution spinning [J]. *Macromolecules* 2002, **35**(2): 433-439
- [17] Kumar S, Wamer S, Gubb D T, *et al* On the small-angle X-ray scattering of rigid-rod polymer fibres(SAXR) [J]. *Polymer*, 1994 **35**(25): 5408-5412
- [18] Jin Junhong, Yang Shenglin, LiGuang *et al* Multioordered phase structures of nematic PBO /PPA solution [J]. *J. Macromol Sci Physics* 2003, **42**(3, 4): 599-610
- [19] Jin Junhong, Yang Shenglin, LiGuang *et al* Multioordered phase and its transition in liquid crystalline PBO /PPA solution [J]. *Polymeric Materials Science and Engineering* (高分子材料科学与工程), 2006 **22** 130-132, 136 (in Chinese).
- [20] Hsu S L C, Chang K C. Synthesis and properties of polybenzoxazole-clay nanocomposites [J]. *Polymer*, 2002, **43**(15): 4097-4101.
- [21] Li Jinhuan, Chen Xiangqun, Li Xia *et al* Synthesis, structure and properties of carbon nanotube/poly(p-phenylene benzobisoxazole) composite fibres [J]. *Polymer International* 2006, **55**(4): 456-465
- [22] Li Jinhuan, Huang Yudong, Shi Ruixin. Synthesis and properties of composite material CNTs/PBO [J]. *Acta Material Composite Sinica* (复合材料学报), 2004 **21**(5): 62- 67 (in Chinese).
- [23] Kumar S, Dang T D, A mold F E, *et al* Synthesis, structure, and properties of PBO /SWNT composites [J]. *Macromolecules* 2002, **35**(24): 9039-9043
- [24] Uchida T, Kumar S. Single wall carbon nanotube dispersion and exfoliation in polymers [J]. *J. Appl Polym. Sci*, 2005, **98**(3): 985-989.
- [25] Li Xia, Huang Yudong. Influence of acid treatment on dispersion of carbon nanotubes in PBO matrix [J]. *Adv Compos Lett*, 2005, **14**(6): 201-206
- [26] Li Xia, Huang Yudong, Li Jun. Study on synthesis and dispersion characteristics of MWNTs/PBO composites prepared by in-situ polymerization [J]. *Iranian Polymer Journal* (English Edition), 2006 **15**(4): 317-322
- [27] Lee Po-I, Hsu S L C. Preparation and properties of low dielectric constant polybenzoxazole-silica hybrid nanocomposites via sol-gel process [J]. *European Polymer Journal* 2007, **43**(2): 294-299
- [28] Chen Qiao, Xu Ruiwei, Yu Dingsheng. Preparation of nanocomposites of thermosetting resin from benzoxazine and bisoxazoline with montmorillonite [J]. *J. Appl Polym. Sci*, 2006 **100** 4741-4747.
- [29] Osaheni J A, Jenekhe S A, Bums A, *et al* Spectroscopic and morphological studies of highly conducting ion-implanted rigid-rod and ladder polymers [J]. *Macromolecules* 1992, **25**(21): 5828-5835
- [30] Kitamura Kota, Sakaguchi Yoshimitsu, Takase Satoshi *et al* Synthesis and characterization of ion-conducting polybenzoxazoles as thermostable proton exchange membrane for fuel cells [J]. *Kobunbunshu*, 2006 **63**(3): 174-181.
- [31] Leugers M A, Lefkowitz S M. Effects of pressure on the electronic spectroscopy of poly(p-phenylene benzobisoxazole) [J]. *Polymer*, 1994 **35**(19): 4235-4237.
- [32] Shaw M T, Rueda G. Case for blending of liquid crystalline polymers [J]. *Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society*, 1989, **30**(2): 538-539
- [33] Tan L S, Srinivasan K R, Bai S J. New aromatic benzazole polymers. I. Benzobisthiazole and benzobisoxazole polymers with main-chain triaryl amino units [J]. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1997, **35**(10): 1909-1924
- [34] Lefkowitz S M, Roitman D B. Fluorescence of polybenzoxazole dispersed in poly(ether ether ketone) [J]. *Polymer*, 1994 **35**(8): 1576-1579
- [35] Wang Shanfeng, Wu Pingping, Han Zhewen. Random conjugated polybenzazole copolymers. Synthesis, characterization, and exciton confinement effects in photophysical properties [J]. *J. Mater. Sci.*, 2004 **39** 2717-2726
- [36] Chen Yan, Wang Shanfeng, Zhuang Qixin *et al*. Spectral modulation and exciton migration in thiophene-based polybenzobisoxazole random copolymers with donor-acceptor architectures [J]. *Macromolecules* 2005, **38**(23): 9873-9877.

Electroluminescence from Conjugated Polyphenylenebenzobisoxazole

TANG Rong¹, HE Zhirun¹, MU Linping¹, WANG Junling¹, WANG Yongsheng¹,
LIANG Chunjun¹, ZHUANG Qixin², WU Pingping², HAN Zhewen²

(1 Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic
Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;

2 Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and
Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract Photophysical, electrochemical and optoelectronic properties of a conjugated polymer poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO) were investigated. Due to its delocalized π electrons in chemical structure, the material is low in solubility, excellent in thermo-oxidative stabilities and mechanical properties, it becomes increasingly important in many applications.

This work focused on the photophysical properties, in particular the luminescence property of PBO and its preliminary light emitting device fabrication. The properties of the material were investigated using absorption and luminescence spectrometry, cyclic voltammetry. Photoluminescence from PBO solution were in the range of 430~500 nm. Concentration dependence was observed. Photoluminescence of the film peaked at 500 nm. It was indicated that the emission shift from solutions is due to the intermolecular interaction. Through electrochemical analysis of the polymer, the highest-level occupied molecular orbital (HOMO) is about $E_{\text{HOMO}} = 5.69$ eV, through spectral analysis the lowest unoccupied molecular orbital energy (LUMO) is about $E_{\text{LUMO}} = 2.99$ eV.

Single-layer and double-layer light emitting devices were prepared, which have structures as follows: (a) ITO/PBO(60 nm)/Al for the single-layer device, and (b) ITO/CuPc(25 nm)/PBO(60 nm)/Al double-layer device. Their current-voltage characteristics were analyzed and compared. Although CuPc absorbed in visible, it showed a transmitted window around green spectral range. This allows the light from the device through as it emitted in green around 520 nm. Brightness and stability were much improved in double-layer devices. However a voltage-dependent colour change was observed for the double-layer device. The electroluminescence intensity is increased as the voltage increase, which reaches a maximum at 21 V. The red shift is observed in the emission spectra as the driving voltage increased. It is predicted that this may be related to excitation state of PBO at the different field strength, which requires further investigation in the future.

Key words PBO; conjugated polymer; electroluminescent device