



بررسی لایه حفره در دیودهای نورانی انعطاف پذیر آلی بر پایه پلی فلورین (PFO)

زهره کرمی^۱، آتسه سلیمانی گرگانی^{۲*}

۱. دانشجوی دکترا، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، موسسه ی پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران
۲. استادیار، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، موسسه ی پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران

1. karami-zr@icrc.ac.ir, 2. asoleimani@icrc.ac.ir

ساختار دیودهای نورانی آلی انعطاف پذیر، شامل لایه ای از مواد الکترو لومینسنس آلی همراه با پلیمرهای رسانا و نیمه رسانا بر روی زیربندی از مواد آلی شفاف انعطاف پذیر است که این مواد تحت تاثیر الکتریسیته از خود نور منتشر می کنند. در این مطالعه مرکبهای حاوی PEDOT:PSS با کشش سطحی متفاوت بر روی زیربند شستشو داده شده با انرژی سطحی ۴۹ dyn/cm چاپ شد و با تغییرات ناچیز کشش سطحی مرکب تاثیرات قابل توجه در کیفیت و خواص فیلم تشکیل شده مشاهده گردید. کشش سطحی بهینه حدود ۴۷ dyn/cm بود که علاوه بر ایجاد رزولوشن مطلوب، حجم قطرات چاپ شده نیز به مقدار مورد نیاز بود. دیگر خواص بررسی شده دیود نورانی آلی مانند شفافیت و نوردهی نیز مطلوب بودند.

کلید واژه- دیودهای نورانی آلی- روشنایی حالت جامد- پلی اتیلن دی اکسی تیوفن پلی استایرن سولفونیت (PEDOT:PSS) - Polyfluorene (PFO)

Study On The Hole Transfer Layer In The Flexible Organic Light Emitting Diodes Based On Polyfluorene (PFO)

Zohreh Karami¹, Atasheh Soleiman-Gorgani^{2*}

1. PHD Student, Department of Printing Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, PO Box: 16765-654, Tehran, Iran.
2. Assistant Professor, Department of Printing Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, PO Box: 16765-654, Tehran, Iran

Abstract- The structure of flexible organic light emitting diodes (OLEDs) consists of an organic electro luminescence materials layer and conductive or semi-conductive polymers layer on the flexible transparent substrate, which emit light in response to electric current. In this study, various water soluble inks based on PEDOT: PSS which have different surface tension were formulated. The substrate surface energy that was printed with formulated inks was 49 dyne/cm. The results show that the altering inks surface tension has significant effect on the printed film properties and quality. The optimum amount of surface tension was about 47 dyne/cm along with the good quality of ink-jet printed film. The other properties of OLEDs such as transparency and lightening were acceptable.

Keywords: Organic Light Emitting Diodes, Solid-State Lighting, - (PEDOT:PSS) , Polyfluorene (PFO)

۱- مقدمه

منظور رفع آلودگی های احتمالی مانند گرد و غبار از روی PET/ITO و برای افزایش انرژی آزاد سطح آن است تا عملیات لایه نشانی به خوبی انجام شود. در انتها نمونه های شسته شده در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶۰ دقیقه خشک شدند. رسانایی PEDOT:PSS به میزان زیادی به حلال های افزودنی بستگی دارد. مقاومت سطحی PEDOT:PSS در محدوده $500-350 \Omega/cm^2$ گزارش شده است. رسانایی لایه های PEDOT:PSS با افزودن حلال های مختلف آلی همچون DMSO، DMF، NMP و Polyethylen glycol افزایش می یابد. بررسیهای انجام شده قبلی نشان دهنده رسانایی و شفافیت مناسب تر در نمونه حاوی کمک حلال DMF می باشد و بدین ترتیب در این تحقیق از این ماده در فرمولبندی مرکب لایه انتقال حفره دیود نورانی آلی استفاده شد [۵].

به منظور تهیه مرکب جوهرافشان بر پایه PEDOT:PSS ابتدا PEDOT:PSS همراه با آب و ایزوپروپیل الکل با نسبت مشخص (الکل/آب/PEDOT:PSS، ۲/۱/۵) فرمول بندی شد. از آب به عنوان رقیق کننده مرکب و پایین آورنده گرانیوزی استفاده شد و ایزوپروپیل الکل و فعال سطح به جهت پایین آوردن کشش سطحی به مرکب اضافه شد تا خروج مرکب از نازل به نحو مطلوب صورت پذیرد. چهار مرکب مختلف با فرمولاسیونهای متفاوت که از نظر کمک حلال DMF (۵درصد وزنی) و از نظر غلظت PEDOT:PSS یکسان ولی از نظر غلظت ایزوپروپیل الکل، آب و نوع فعال سطحی با هم متفاوت بودند فرمول بندی شدند (جدول ۱). تمامی مرکب ها به مدت ۱۰ دقیقه در اولتراسونیک همزده شدند و سپس توسط فیلتر سر سرنگی به قطر ۰,۴۵ میکرومتر و بعد از آن با فیلتر سر سرنگی به قطر ۰,۲ میکرومتر فیلتر شدند. سپس

یک دیود نورانی آلی شامل یک ساندویچ چندلایه نازک، که به طور معمول بر روی زیربند شیشه ای که پوشش شفاف بسیار نازکی از ITO (حدوداً ۱ میکرو متر) را به عنوان یک آند رسانا دارد، می باشد. سطح بیرونی یک دیود نورانی حاوی یک کاتد بازتابنده و رسانا (به طور معمول از جنس کلسیم/آلومینیوم یا کلسیم یا فلورید لیتیم/آلومینیوم) است. بین آند و کاتد لایه هایی بر روی هم از ماده ای که نقش ساطع کننده الکترون (یک اتصال نوع n) و یک لایه ای که انتقال بار مثبت (اتصال نوع p) را ایفا می کند، قرار گرفته اند. مابین این لایه ها یک ماده آلی لومینسانس قرار می گیرد که می تواند یک ماده شیمیایی خاص با مولکولی نسبتاً کوچک و یا پلیمر رسانا باشد. وقتی که ولتاژی از ساختار کامپوزیت عبور داده می شود، نورهایی به رنگهای مختلف بسته به نوع ماده شیمیایی یا پلیمر بکار رفته تولید می گردند [۳-۱].

۲- تجربی

در این تحقیق زیربند پلی اتیلن ترفتالات (PET) پوشش داده شده با ایندیوم تین اکساید (ITO) از شرکت sigma aldrich تهیه شد. محلول PEDOT:PSS و پلیمر پلی فلورین PFO نیز از شرکت sigma aldrich خریداری شدند. کمک حلال های دی متیل فرمامید، ایزو پروپیل الکل و سایر مواد نیز از کمپانی merck تهیه شدند. قبل از انجام عملیات لایه نشانی زیربند های PET/ITO به ترتیب با آب دیونیزه، استون و ایزوپروپیل الکل هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه در اولتراسونیک شستشو داده شدند و سپس مدت ۱۰ دقیقه نیز در متانول آزمایشگاهی داخل اولتراسونیک در دمای جوش متانول، ۶۵ درجه سانتی گراد، قرار داده شدند [۴]. این کار به

جدول ۱: فرمول بندی مرکب های لایه حفره

اجزا (%) / مرکب	PEDOT:PSS	آب	ایزو پروپیل الکل	دی متیل فرمامید	فعال سطحی	کشش سطح
۱	۳۰	۵۴	۱۴	۳	Triton X100	۳۲,۵
۲	۳۰	۵۸	۱۰	۳	AOT	۴۵,۵
۳	۳۰	۵۴	۱۴	۳	-	۴۷,۶
۴	۳۰	۶۲	۶	۳	-	۴۹,۵

بر کیفیت تصویر چاپ شده، یکنواختی فیلم چاپ شده بر روی زیرایند نیز مهم است. دو عامل مهم و بسیار تأثیر گذار کشش سطحی و پارامترهای چاپی بر مورفولوژی الگوهای چاپی اثر دارند. به طور کلی، چاپ مرکبی با کشش سطحی بالا و در نتیجه زاویه تماس زیاد می تواند نقاط و خطوطی را با اندازه کوچکتر نسبت به مرکبی که دارای خواص مخالف است، ایجاد نماید.

کنترل مورفولوژی الگوی چاپی، نقش مهمی در تعیین مقاومت الکتریکی، میزان چسبندگی و خواص مکانیکی آن دارد. الگویی ایده آل است که هیچ گسستگی در آن وجود نداشته باشد و سطحی هموار به همراه مرزهایی مشخص ایجاد کند. ایجاد هر نقصی در موارد ذکر شده، به شدت در خواص الکتریکی تأثیر می گذارد. در برخی از کاربردها، لازم است برای ایجاد ارتفاع مورد نظر و رسیدن به مقاومت حداقلی، چند لایه از مواد رسانا روی هم چاپ شوند.

در این مطالعه مرکبهای حاوی PEDOT:PSS با کشش سطحی متفاوت بر روی زیرایند شستشو داده شده با انرژی سطحی 49 dyn/cm چاپ شد و با تغییرات ناچیز کشش سطحی مرکب تأثیرات قابل توجه در کیفیت و خواص فیلم تشکیل شده مشاهده گردید. به عنوان مثال چاپ مرکب حاوی PEDOT:PSS با کشش سطحی 32.5 dyn/cm سبب ایجاد فیلم با کیفیت پایین و غیر یکنواخت شد و با بالا بردن کشش سطحی باعث افزایش کیفیت لایه چاپی شد. از آنجاییکه همزمان با افزایش کشش سطحی حجم قطرات مرکب افشاندن شده کوچکتر می شدند کشش سطحی بهینه حدود 47 dyn/cm بود که علاوه بر ایجاد رزولوشن مطلوب، حجم قطرات چاپ شده نیز به مقدار مورد نیاز بود.

شفافیت از خصوصیات اصلی دیویدهای نورانی آلی می باشد، شفافیت بالا در محدوده نور مرئی برای فیلم رسانای چاپ شده بر پایه ITO به عنوان آند و همچنین لایه PEDOT:PSS به عنوان لایه انتقال دهنده حفره مورد نیاز است. ارزیابی از طریق اندازه گیری طیف انتقالی در محدوده نور مرئی و توسط دستگاه اسپکتروفتومتر بررسی شد و به صورت درصد بیان گردید (T/λ). با توجه به شکل ۱ شفافیت فیلم های چاپ شده در حدود ۹۰٪ می باشد که قابل قبول است.

مرکب های تهیه شده توسط چاپگر Epson Stylus R2880 تغییر یافته بر روی زیرایند PET/ITO چاپ شدند. مرکبهای تهیه شده با فرمولاسیون های ذکر شده در $\text{pH} = 7$ روی زیرایندهای PET/ITO فوق به صورت یک لایه، سه لایه و پنج لایه چاپ شدند. از آنجا که در مطالعات قبلی بهترین دما جهت خشک شدن لایه چاپ شده دمای 130°C درجه سانتیگراد ذکر شده است [۶]، لذا تمامی نمونه های چاپ شده به مدت ۱۰ دقیقه در دمای 130°C درجه سانتیگراد در آن خلا خشک شد. لایه فعال بر پایه پلی فلورین (PFO) در غلظت ۱ میلی گرم در ۱ میلی لیتر محلول کلرو بنزن تهیه شد و بر روی PEDOT:PSS پوشش داده شد و سپس نمونه های پوشش داده شده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 100°C درجه سانتیگراد در آن خشک شد و در نهایت لایه کاند آلومینیوم بر روی آنها لایه نشانی شد.

۳- نتیجه گیری

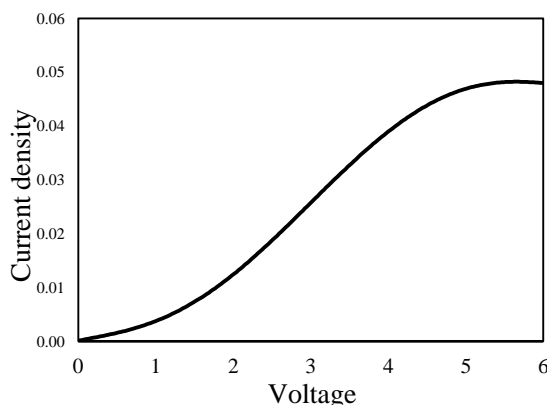
کشش سطحی به برآیند نیروهای منسجم بین مولکول های مایع در سطح می گویند که سبب می شود لایه بیرونی مایع به صورت ورقه ای الاستیک عمل کند. در حقیقت مولکول های سطح مایع مانند دیگر مولکول ها احاطه نشده اند و با نیروی کشش سطحی در کنار یکدیگر قرار می گیرند. تغییرات ناچیز در کشش سطحی مرکب سبب تغییر قابل توجه در عملکرد و کارایی مرکب می شود.

در مرکبهای جوهرافشان، کشش سطحی را می توان با استفاده از فعال کننده های سطحی تنظیم کرد. مرکب های دارای کشش سطحی ساکن خیلی پایین ممکن است سطح نازل ها را بیش از حد ترکند و این امر باعث از دست دادن پایداری در افشاندن مرکب می شود. از طرف دیگر، مرکب هایی که کشش سطحی آن ها خیلی بالا است نازل های هد چاپگر را به مقدار مورد نیاز تر نخواهند کرد و این امر باعث افشاندن ناهماهنگ و نامتناسب مرکب می گردند و همچنین این مرکب ها پس از چاپ توانایی تر کردن زیرایندهای با انرژی سطح پایین مانند پلاستیک ها را ندارند.

فعال سطح ها به طور معمول جهت کاهش کشش سطحی ساکن به کار گرفته می شوند مثلاً با افزودن فعال سطح Triton X-100 و AOT کشش سطحی کاهش می یابد.

در چاپ مرکب های رسانا و نیمه رسانا بر روی زیرایند علاوه

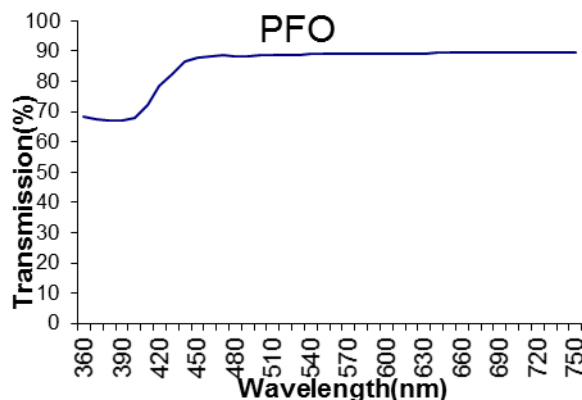
همچنین نمودار جریان-پتانسیل (I-V) مربوط به دیود نورانی آلی در شکل ۳ نشان داده شده است. ولتاژ القا شده به مقدار یک ولت و با فواصل زمانی یک دقیقه‌ای ایجاد شد. با توجه به نمودار در ابتدا و در مقادیر ولتاژ پایین، جریان کمتری عبور می‌کند ولی عبور جریان وجود دارد. با افزایش ولتاژ مقدار بیشتری از جریان الکتریکی عبور می‌کند تا جایی که در ولتاژ ۳,۵ ولت دیود شروع به نوردهی می‌کند و به همین ترتیب با افزایش ولتاژ اعمالی نوردهی نیز افزایش می‌یابد.



شکل ۳: نمودار جریان-پتانسیل (I-V)

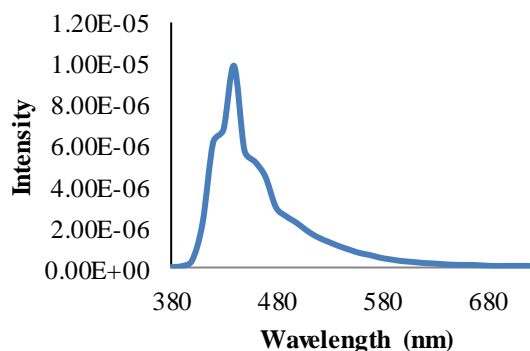
مراجع

- [1] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, "Electron transport materials for organic light-emitting diodes", *Chem. Mater.* 16, 4556-4573, 2004.
- [2] J. Shiner, *Organic Light-Emitting Materials and Devices: A Survey*, Springer Verlag, New York, 2003.
- [3] E.Z. Li, H. Meng, *Organic Light-Emitting Materials*, CRC Press, Boca Raton, 2003.
- [4] S.O. Franky, D. Kondakov, *Degradation Mechanisms in Small-Molecule and Polymer Organic Light-Emitting Diodes*. *Advanced Materials*, 22,34, 3762-3777, 2010.
- [۶] سلیمانی گرگانی، آتسه، جعفری فرد، سمانه، بررسی اثر کمک حلالها در فرمول‌بندی مرکب جوهرافشان PEDOT:PSS قبل و پس از فرایند چاپ، مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین، ۱۷، ۱۳۹۵، ۱۲۲۲-۱۲۱۵.
- [7] G.F. Wang, X.M. Tao, J.H. Xin, B. Fei, "Modification of conductive polymer for polymeric anodes of flexible organic light emitting diodes", *Nanoscale Res. Lett.* 4, 613-617, 2009.



شکل ۱: شفافیت دیود نورانی آلی منعطف ساخته شده

در دیود نورانی ساخته شده که لایه فعال آن از PFO ساخته شده بود، ولتاژهای مختلف بین ۳,۸ الی ۶,۸ ولت نوردهی آبی حاصل گردید. نمودار طیف نشری نور حاصل از این پلیمر در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: نمودار طیف نشری دیود نورانی آلی حاصل از پلیمر PFO

با توجه به رنگ آبی ساطع شده از دیود نورانی آلی ایجاد پیک نشری در محدوده‌ی تقریبی ۴۰۰ nm تا ۵۰۰ nm مورد انتظار بود. همچنین جدول ۲ اعداد مربوط به مولفه‌های رنگی این دیود نورانی آلی را نشان می‌دهد. با توجه به مقیاس جهانی Lab، این اعداد نیز نشان دهنده‌ی نور آبی از دیود نورانی آلی هستند.

جدول ۲: مولفه‌های رنگی دیود نورانی آلی حاصل از پلیمر PFO

L*	a*	b*	X	Y	Z
۰,۶۴	۱,۱۵	-۵,۲۵	۰,۱	۰,۰۷	۰,۴۱