



تهیه دیودهای نورتاب آلی به روش انحلالی، بخش دوم: الکترودها

آتشه سلیمانی گرگانی^{۱*}، ملیحه پیشوایی^۲، سعیده گرجی کندی^۳، فرهود نجفی^۴، وحیده یکه فلاح^۴

۱- استادیار، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۳/۱/۲۶ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۳/۶/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۲۶ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۳/۱۰/۲۴

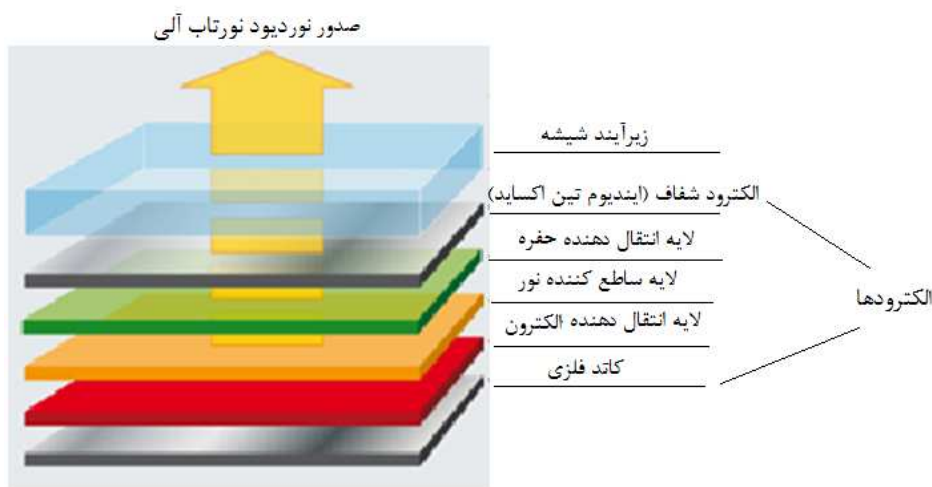
چکیده

دیودهای نورتاب آلی یکی از انواع ابزار الکترونیکی هوشمند هستند که در سال‌های اخیر از مرزهای دانش عبور کرده و وارد بازار تجاری شده‌اند. به طور معمول دیودهای نورتاب آلی، شامل یک لایه آند رسانا و شفاف ایندیم تین اکساید، لایه انتقال/تزریق حفره (HTL)، لایه ساطع‌کننده نور (EML) و یک لایه انتقال/تزریق الکترون (ETL) و یک کاتد فلزی می‌باشند. فرآیند انحلالی در تهیه نمایشگرهای انعطاف‌پذیر مناسب‌تر از فناوری‌های دیگر مانند لایه نشانی تحت خلا می‌باشد. تاکنون مواد بسیاری با قابلیت استفاده در فرآیند انحلالی توسعه پیدا کرده و راه را برای ساخت دستگاه‌های الکترونیک نوری آلی با چاپ لایه به لایه، فراهم کرده‌اند. در بخش اول این مقاله به بررسی لایه‌های فعال (لایه انتقال/تزریق حفره، لایه ساطع‌کننده نور و یک لایه انتقال/تزریق الکترون) در دیودهای نورتاب آلی پرداخته شد. از آنجا که لایه آند و کاتد در دیودهای نورتاب متداول، به روش‌های غیر انحلالی تهیه می‌شوند، یک چالش عمده در تحقق کامل روش انحلالی دیودهای نورتاب آلی، الکترودها هستند. از این رو در بخش دوم این مقاله به مواد مورد استفاده به عنوان آند و کاتد در دیودهای نورتاب آلی، که با روش انحلالی تهیه می‌گردند، پرداخته می‌شود.

واژه‌های کلیدی

دیودهای نورتاب آلی، الکترودها، روش انحلالی، ایندیم تین اکساید، چاپگر جوهرافشان.

چکیده تصویری





Organic Light-Emitting Diodes Preparation by Solution Process, Part II: Electrodes

Atasheh Soleimani- Gorgani^{*1}, Maliheh Pishvaei², Saeideh Sorji- Kandi³, Farhood Najafi², Vahideh Yekefallah¹

1- Department of Printing Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

2- Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

3- Department of Polymer & Color Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

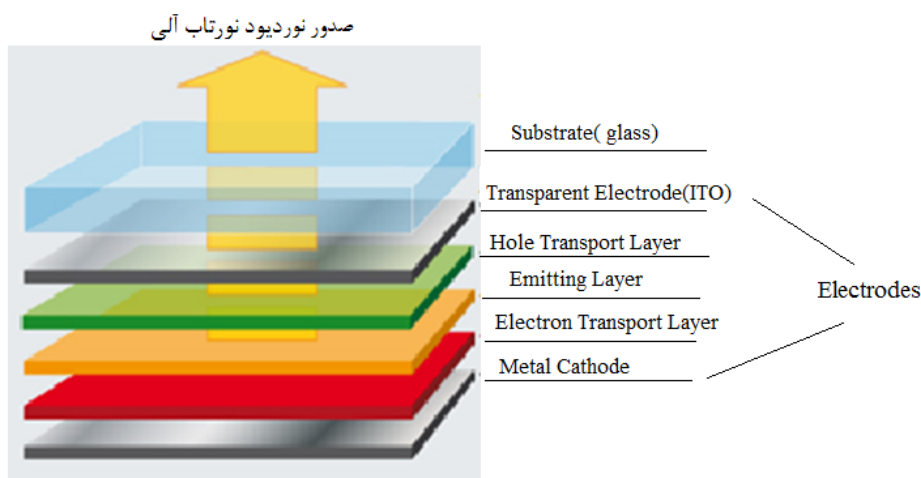
Abstract

In recent years the organic light-emitting diodes (OLEDs) as smart electronic devices have been successfully developed. Typically, the structure of OLEDs includes an indium tin oxide (ITO) transparent conductive anode, a hole transporting layer (HTL), an emissive layer (EML), an electron transporting layer (ETL), and a metallic cathode. Solution process is more appropriate than other technologies such as vacuum deposition for producing flexible displays. Many efforts have been devoted in the developing the solution processable materials, which have resulted a way to achieve printable roll-to-roll organic optoelectronic devices. The first part of this article described the hole transporting, electron transporting and active layers (HTL, EML, ETL) that able to coat by solution processing technologies such as ink- jet printing and spin coating. Since the anode and cathode layers in conventional OLEDs are produced by non-solution process; therefore, making electrodes are a major challenge in achieving fully solution process. Hence, the second part of this paper discussed about the soluble materials, which used as the anode and cathode in OLED by solution processes

Keywords

Organic Light-Emitting Diodes, Electrode, Solution Process, ITO, Ink- jet printing.

Graphical abstract



*Corresponding author: asoleimani@icrc.ac.ir

۱- مقدمه

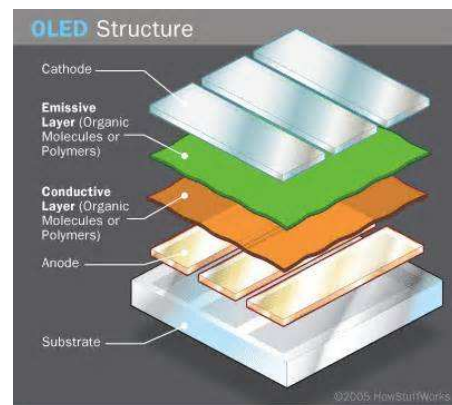
ایندیم تین اکساید ITO به عنوان آند و فلز پوشش داده شده توسط لایه نشانی تحت خلا، به عنوان کاتد، استفاده می‌شوند. به طور هم‌زمان ITO دارای رسانایی بالا، شفافیت نوری بالا و تابع کار مناسب جهت انتقال حفره به برخی از پلیمرهای ساطع‌کننده نوری با سطح انرژی HOMO^۸ بالا، می‌باشد. هر چند که ITO به عنوان آند دارای مزایای بسیاری است، با این وجود برای بعضی از کاربردهای دیودهای نورتاب آلی بی‌عیب هم نیست [۵، ۶]. اول آن که، به دلیل شکننده بودن، در برابر خمش مکانیکی مقاوم نیست و باعث اختلال در عملکرد دیودهای نورتاب آلی انعطاف‌پذیر می‌شود. دوم آن که، درجه حرارت بالا در فرآیند ساخت ITO، داشتن یک آند با کیفیت را روی زیرآیندهای انعطاف‌پذیر (مانند پلی اتیلن ترفتالات^۹ که به صورت متداول استفاده می‌شوند) مشکل می‌سازد. در درجه سوم، ITO به دلیل غیرقابل حل بودن با روش انحلالی سازگار نمی‌باشد، در حالی که پوشش آند به روش انحلالی برای تحقق کامل ساخت دیودهای نورتاب آلی توسط فرآیند انحلالی بسیار حیاتی است. علاوه بر این، محدودیت ذخایر جهانی ایندیم، منجر به افزایش روزافزون قیمت ITO شده است که به طرز چشم‌گیری باعث افزایش قیمت دیودهای نورتاب آلی گردیده است. با در نظر گرفتن تمامی این عوامل، جایگزین کردن موادی به جای ITO برای آند ضروری است. مواد جایگزین باید بسیار رسانا و دارای شفافیت نوری بالا و هم‌چنین به صورت محلول باشند تا قابل استفاده در روش انحلالی باشند. این روزها کاتد فلزی به تنهایی توسط لایه نشانی تحت خلا اعمال می‌شود، که یک مانع بزرگ برای تحقق کامل ساخت دیودهای نورتاب آلی توسط فرآیند انحلالی می‌باشد. در پی این موضوع، توسعه موادی با قابلیت رسانایی بالا و قابل استفاده در فرآیند انحلالی جهت ساخت دیودهای نورتاب آلی، بسیار ضروری می‌باشد. در ادامه به معرفی برخی از مواد آندی و کاتدی با قابلیت استفاده در فرآیند انحلالی پرداخته می‌شود.

۲-۱- نانولوله‌های کربنی^{۱۰} و گرافن^{۱۱}

نانولوله‌های کربنی (CNT) به ویژه نانولوله‌های تک جداره^{۱۲} (SWNT)، به دلیل ویژگی‌های الکتریکی و مکانیکی خاص، به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۷، ۸]. تابع کار نانولوله‌های کربنی تک جداره eV ۴/۷-۵/۲، برای استفاده به عنوان آند در دیودهای نورتاب آلی، مناسب است. در کاربردهای الکترونیکی انعطاف‌پذیر، فیلم نانولوله‌های کربنی نسبت به ITO دارای برتری هستند، زیرا آنها را می‌توان به زوایای حاده، بدون شکستگی خم کرد و نیز به دلیل تطابق بسیار عالی آنها با انرژی سطحی زیرآیندهای پلاستیکی مانند پلی اتیلن ترفتالات و پلی متیل

در زمینه دیودهای نورتاب آلی^۱ پیشرفت‌های چشمگیری در علم و فناوری به دست آمده است و در حال حاضر محصولات متنوعی از دیودهای نورتاب آلی، تجاری شده‌اند. علاوه بر فناوری‌های دیگر، پوشش دورانی^۲ و چاپگر جوهرافشان^۳ به عنوان روش انحلالی جهت تهیه دیودهای نورتاب آلی، نیز یکی دیگر از روش‌های ساخت آنها می‌باشد، که این فناوری، در تهیه نمایشگرهای انعطاف‌پذیر، مناسب‌تر از فناوری‌های دیگر است. بنابراین، نسل آینده دیودهای نورتاب آلی، تولید نمایشگرهای بزرگ با وضوح بالا و پانل‌های نوری حالت-جامد، با مزیت سهولت ساخت و هزینه تولید پایین، در رقابت با سایر روش‌ها می‌باشند. ساختار لایه‌ای مناسب و درست، جهت اطمینان از عملکرد خوب دیودهای نورتاب آلی، ضروری می‌باشد. به طور معمول این وسیله، شامل یک لایه آند رسانا و شفاف ایندیم تین اکساید^۴، لایه انتقال/ تزریق حفره (HTL)^۵، لایه ساطع‌کننده نور (EML)^۶ و یک لایه انتقال/ تزریق الکترون (ETL)^۷ و یک کاتد فلزی می‌باشد (شکل ۱) [۱-۴]. در نتیجه توسعه مواد نیمه‌هادی و الکتروود با قابلیت استفاده در فرآیند انحلالی، یک موضوع مهم می‌باشد.

در حال حاضر به دلیل توسعه مداوم در تحقیقات، نتایج دلگرم‌کننده‌ای در زمینه روش انحلالی به دست آمده است. بنابراین برای تحقق کامل فرآیند انحلالی جهت ساخت این وسیله، علاوه بر نیمه‌هادی‌های به کار رفته در دیود، لایه آند و کاتد نیز باید به روش انحلالی اعمال شوند.



شکل ۱- شمای ساختاری دیودهای نورتاب آلی [۴].

۲-۲- مواد مورد استفاده به عنوان الکتروود در روش انحلالی

در اغلب موارد در دیودهای نورتاب آلی، شیشه پوشش داده شده با

¹ Organic Light Emission Diode(OLED)

² Spin coating

³ Ink-jet printing

⁴ Indium tin oxide (ITO)

⁵ Hole transporting/injection layer

⁶ Emissive layer

⁷ Electron transporting/injection layer

⁸ Highest occupied molecular orbital

⁹ Poly(ethylene-terephthalate) (PET)

¹⁰ CNTs

¹¹ Graphene

¹² SWNTs

ولتاژ لازم جهت روشن شدن آن ۴/۵ ولت و نورتابی آن در ۱۱/۷ ولت حدود 300 cd/m^2 می‌باشد. علاوه بر این، بازده کوانتومی خارجی و بازده قدرت دیودهای نورتاب آلی بر پایه گرافن، علی‌رغم مقاومت بالاتر و تابع کار متفاوت گرافن، از ITO بهتر است. از این رو، جهت حذف تفاوت‌های موجود در تابع کار بین ITO و گرافن پیشنهاد شد که لایه رسانای PEDOT:PSS در بالای آند قرار بگیرد. لازم به ذکر است که رسانایی این آند گرافن، به مراتب پایین‌تر از محدوده تئوری گرافن ایده‌آل است، زیرا گرافن عامل‌دار شده که در فرآیند انحلالی استفاده می‌شود، حاوی مرزهای دانهای چندگانه^{۱۰} به همراه نقص شبکه^{۱۱} و دام‌های اکسیداتیو^{۱۲} می‌باشد که باعث محدود شدن انتقال بار حامل می‌گردد. این مشکلات باید در تحقیقات آینده مورد توجه قرار گیرد.

۲-۲- مواد با ساختار لایه‌ای انتقال دی چالکوناید فلزی

روش دیگری که در آن آند به صورت محلول با استفاده از روش انحلالی تهیه می‌شود، استفاده از مواد معدنی با ساختار لایه‌ای انتقال فلزی دی چالکوناید^{۱۴} (LTMDC) است. به طوری که یک ورق شش گوشه بسته‌بندی شده از یون‌های فلزی به شکل ساندویچی بین دو ورق شش ضلعی از چالکوجن قرار گرفته است. گروه فرند^{۱۵} اولین گزارش استفاده از روش انحلالی آبی LTMDC به عنوان لایه انتقال حفره، برای دیودهای نورتاب پلیمری را ارائه دادند [۱۶]. سولفید مولیبدینیم (MoS_2) از طریق برهم‌کنش و لایه برداری n-BuLi در آب و در نتیجه توسط فرآیند شیمیایی به شکل ورقه‌ای در می‌آید. به منظور بهبود ترشوندگی سطح LTMDC توسط پلیمر و برای انتقال محل انتشار نور به دور از الکتروود، یک لایه اکسید فلز واسطه (TMO)^{۱۶} با ضخامت‌های مختلف از طریق اکسیداسیون ساده MoS_2 با تغییر مدت زمان آماده‌سازی پلاسما (O_2) معرفی شدند. تابع کار بالای لایه MoS_2 ، سد موجود برای تزریق حفره از آند ITO به پلیمر، را کاهش می‌دهد و در نتیجه، موجب افزایش بازده تزریق حفره می‌شود. لایه اکسید مانع از استخراج الکترون از آند شده و در پی آن باعث افزایش فضاها و تزریق حفره می‌شود. دیود نورتاب با ساختار لایه‌ای ITO/ $\text{MoS}_2(\text{O}_2 \text{ plasma treated})$ /PF/Ca/Al بازده نورتابی و بازده قدرت آن به ترتیب $7/3 \text{ cd/A}$ و $9/6 \text{ lm/W}$ در 1000 cd/m^2 با محدوده کاربردی $2/5-2/4$ ولت، است. کارکرد دیودهای نورتاب آلی نیز با استفاده از پارامترهای تجربی از جمله توابع کار، تحرک حامل بار و خواص مانع (عملکرد لایه‌های انتقال الکترون و حفره)، مدل می‌شود [۱۷]. آند $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ به عنوان یک لایه تزریق حفره با تابع کار بالا به یک لایه نگاه‌دارنده الکترون، متصل شده است، و بین نمونه تجربی و مدل فرضی اثبات شده، تطابق خوبی وجود دارد. پس از آن، تست مطالعات

ماتریک‌ها^۱ می‌توانند به خوبی بر روی آنها بچسبند. علاوه بر این، نانولوله‌های کربنی می‌توانند در حلال‌های مختلف مورد استفاده در چاپ به شکل پایداری، پراکنده شوند [۹، ۱۰]. ژانگ^۲ و همکارانش، فیلم‌های نازک رسانا و شفاف که توسط دو نوع مختلف نانولوله‌های کربنی تجاری (نانولوله‌های تبدیل فشار بالا^۳ و نانولوله‌های تخلیه قوس الکتریکی) تشکیل شده بود، مقایسه کردند [۱۱]. نانولوله‌های کربن تخلیه قوس الکتریکی عملکرد بهتری را ارائه دادند و در نمونه فیلم‌های بهینه شده، مقاومت ورق معمولی در شفافیت $0.87/\text{حدود } 160 \text{ } \Omega/\text{sq}$ بوده است. دیودهای نورتاب آلی بهینه‌سازی شده با ساختار لایه‌ای SWNT/PEDOT:PSS/NPD/Alq3/LiF/Al، بازده کوانتومی خارجی^۴، از $0.21/\%$ تا $0.34/\%$ در یک محدوده تغییرات گسترده از $0/6$ تا 20 ولت، را ارائه می‌دهند.

لی^۵ و همکارانش توسط فیلم‌های حاوی نانولوله‌های کربنی تک جداره روی زیرآیند پلی اتیلن ترفتالات انعطاف‌پذیر به عنوان آند شفاف و انعطاف‌پذیر، دیودهای نورتاب آلی پلیمری با بازده نورتابی $1/6 \text{ cd/A}$ و بیشترین روشنایی 3500 cd/m^2 تهیه کرده‌اند [۱۲]. ایو^۶ و همکارانش نیز با استفاده از نانولوله‌های کربنی شفاف و رسانا به عنوان آند و پس از اصلاحات PEDOT:PSS با HNO_3 و کپسوله‌کردن پلیمر، دیودهای نورتاب آلی با کارایی بالایی را گزارش داده‌اند [۱۳]. دیود نورتاب شامل کامپوزیت PEDOT:PSS با نانولوله کربنی اصلاح شده، بیشترین نورتابی در حدود 9000 cd/A و بازده نورتابی در حدود 10 cd/A در 1000 cd/m^2 شبیه به عملکرد دیودهای نورتاب آلی بر پایه ITO را ارائه می‌دهند. گرافن گزینه مناسب دیگری برای لایه نشانی مواد الکتروود به روش انحلالی است. گرافن یک صفحه مجزای تشکیل شده از اتم‌های کربن است که در اربیتال‌های sp^2 هم‌دیگر پیوند خورده‌اند و تقریباً شفاف، با رسانایی بسیار بالا می‌باشند. وو^۷ و همکارانش، از فیلم نازک، شفاف و رسانای گرافن به عنوان آند که با روش انحلالی آماده شده بود را در دیودهای نورتاب آلی استفاده کردند [۱۴]. در این روش گرافن، توسط روش هومر^۸ [۱۵] همراه با پخت در خلاء^۹، جهت کاهش اکسید گرافن تهیه شده است. فیلم گرافنی به ضخامت حدود 7 nm با مقاومت $800 \text{ } \Omega/\text{sq}$ در $82/\%$ شفافیت در طول موج 550 nm ، تقریباً دو برابر بهتر از مقاومت فیلم ITO در همان ضخامت است. دیودهای نورتاب آلی با ساختار لایه‌ای glass/graphene/PEDOT: PSS/NPD/Alq3/LiF/Al که در آن آند بر پایه فیلم گرافن است و به روش انحلالی تهیه شده، در مقایسه با دیود مرجعی که در آن آند بر پایه ITO است و ولتاژ لازم جهت روشن شدن $3/8$ ولت و نورتابی در $9/9$ ولت حدود 300 cd/m^2 است،

¹ PMMA

² Zhang

³ High-pressure CO conversion (HiPCO)

⁴ External Quantum Efficiency(EQE)

⁵ Li

⁶ Ou

⁷ Wu

⁸ Hummers

⁹ Vacuum annealing

¹⁰ Multiple grain boundaries

¹¹ Lattice defects

¹² Oxidative traps

¹³ Dichalcogenide

¹⁴ Layer-Structure Transition Metal Dichalcogenide.

¹⁵ Friend's group

¹⁶ Transition metal oxides

انعطاف‌پذیر دست یافتند که توجه زیادی را نسبت به دیویدهای نورتاب آلی جلب کرد [۲۲]. یانگ^{۱۰} و هیگر^{۱۱}، بعداً از PANI:CSA به عنوان آند در دیویدهای نورتاب پلیمری بر پایه MEH-PPV استفاده کردند و به بازده کوآنتومی بالاتری در مقایسه با همان دیوید نورتاب آلی با آند ITO دست یافتند [۲۳]. با این حال، برای دستیابی به بازده بالا، آند مستقل PANI:CSA باید ضخیم‌تر از ۲۵۰ nm باشد، در حالی که در چنین ضخامت، شفافیت به ۷۰٪ کاهش پیدا می‌کند، که موجب محدودیت بیشتر در بهبود بازده می‌گردد. اخیراً فهسه^{۱۲} و همکارانش، استفاده از فرم D1033 از پلی آنیلین که قابل استفاده با روش انحلالی به عنوان آند در دیویدهای نورتاب آلی می‌باشد، را گزارش کردند که دارای هدایت ۲۰۰ S/cm و جذب کمتر از PANI:CSA در محدوده مرئی می‌باشد [۲۴]. ساختار چند لایه‌ای دیویدهای نورتاب آلی با استفاده از آند D1033، قدرت بازده بالا و ولتاژ مصرفی کم را نشان می‌دهد، هر چند که شفافیت آند D1033 هنوز کمتر از آند ITO می‌باشد (به خصوص در محدوده قرمز از طیف مرئی، به علت جذبی که توسط پلی آنیلین صورت می‌گیرد).

پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونیت شده اولین بار توسط بایر^{۱۳}، به عنوان مواد پوششی آنتی استاتیک قابل استفاده با روش انحلالی، گسترش پیدا کرد [۲۵] و سپس به عنوان لایه انتقال حفره HTL در دیویدهای نورتاب پلیمری بین لایه فعال و آند، معرفی شد [۲۶]. از این رو، به عنوان مواد استاندارد HTL برای دیویدهای نورتاب پلیمری تبدیل شد و نشان داد که این ماده به عنوان لایه انتقال حفره، برای دیویدهای نورتاب آلی کوچک مولکول نیز موثر است [۲۷]. بعدها معلوم شد که اضافه کردن یک مقدار کمی از حلال قطبی با نقطه جوش بالا مانند پلی الکل و دی متیل سولفوکسید (DMSO)^{۱۴} به محلول آبی PEDOT:PSS، بدون به خطر انداختن شفافیت فیلم، رسانایی محلول PEDOT:PSS را به طور قابل توجهی، افزایش خواهد داد [۲۸-۳۰]. کیم^{۱۵} و همکارانش [۳۱]، برای اولین بار نشان دادند که PEDOT:PSS‌های بسیار رسانا می‌توانند مستقلاً به عنوان آند برای دیویدهای نورتاب آلی، بدون نیاز به ITO عمل کنند اما هنوز بازده دیوید نورتاب و رسانایی آن از ITO کمتر می‌باشند. با این حال، قابلیت‌های PEDOT:PSS به عنوان ماده آند مشخص شد. اویانگ^{۱۶} و همکارانش، از اتیلن گلیکول به عنوان افزودنی‌های قطبی استفاده کردند و فیلم‌های نازک PEDOT:PSS با هدایت بالای ۱۶۰ S/cm را به دست آوردند [۳۲]، هم چنین دیوید نورتاب پلیمری بر پایه MEH:PPV با استفاده از آند PEDOT:PSS، عملکرد قابل مقایسه‌ای را نسبت به دیویدهای نورتاب پلیمری با آند PEDOT:PSS/ITO از خود نشان می‌دهند. اخیراً فهسه و همکارانش،

طیف‌سنجی فوتوالکترون، پرتو X^۱ و مطالعات طیف انتقال نوری^۲، وجود لایه TMO در بالای لایه LTMDc آماده‌سازی شده با پلاسما را، تایید کردند و مشخص شد که با افزایش مدت زمان آماده‌سازی با پلاسما، ضخامت لایه TMO افزایش می‌یابد و در نتیجه توانایی به دام انداختن الکترون توسط آند قابل کنترل می‌باشد [۱۸]. استفاده از LTMDc با استفاده از ترکیبات فلزی NbSe₂ به عنوان آند نیمه‌شفاف در دیویدهای نورتاب پلیمری را به عنوان جایگزین ITO نیز توسعه یافتند [۱۹]. فیلم NbSe₂ دارای مقاومتی در حدود ۱۰۰۰ Ω/Sq و شفافیت بیشتر از ۶۰٪ در محدوده طول موج ۸۰۰-۴۰۰ nm است. دیویدهای معمولی با آند NbSe₂، نورتابی بالا و بازده قدرتی بیش از ۱ lm/W را نشان می‌دهند.

۲-۳- پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونیت^۲ و پلی آنیلین^۴

در حال حاضر، پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونیت و پلی آنیلین، پتانسیل جهت جایگزین شدن به جای ITO به عنوان آند در کاربردهای دیویدهای نورتاب آلی دارند. این دو پلیمر مزدوج با پایداری مکانیکی عالی و انعطاف‌پذیری طبیعی، جهت استفاده در نمایشگرهای انعطاف‌پذیر مناسب بوده و بسیار مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. مهم‌تر از همه، آنها رسانایی و شفافیت بالا را که از عوامل بسیار مهم در دیویدهای نورتاب آلی است، دارند. با این حال امروزه این مواد دارای دو مشکل هستند که از استفاده کاربردی آنها به عنوان آند جلوگیری می‌کند. اول این که، یک تضاد بین رسانایی بالا و شفافیت بالا در این مواد وجود دارد به طوری که دستیابی به هدایت بیشتر از ۱۰۰۰ S/cm و شفافیت بالای ۹۰٪ (در محدوده مرئی) به طور هم‌زمان در آنها دشوار است. دوم این که، بالاترین هدایت در این مواد هنوز هم قابل مقایسه با ITO (دارای هدایت ۱۰۴-۱۰۳ S/cm) نمی‌باشد، که تا حد زیادی بازده قدرت دیوید نورتاب آلی به علت نیاز به ولتاژ محرک بالاتر، کاهش می‌یابد. تحقیقات حاضر درباره استفاده از PEDOT:PSS و PANI به عنوان آند، در حل کردن این دو مشکل متمرکز شده است. پلی آنیلین به فرم ذاتی خود، در حلال‌های متداول غیرقابل حل می‌باشد. زمانی که کائو^۵ و همکارانش، پلی آنیلین را با گروه‌های کامفور-اسید سولفونیک^۶ عامل‌دار کردند، PANI:CSA در حلال‌های متا-کروزول^۷ یا کلروفرم^۸ حل شده و فیلم حاصله، بسیار رسانا و شفاف بودند [۲۰، ۲۱]. سپس گوستافسون^۹ و همکارانش با موفقیت، PANI:CSA را به عنوان آند روی زیرآیند پلی اتیلن ترفتالات، بدون ITO، اعمال کردند و به اولین دیوید نورتاب پلیمری

¹ X-ray photoelectron spectroscopy

² Optical transmittance spectrum

³ PEDOT:PSS

⁴ PANI

⁵ Cao

⁶ Camphor-sulfonic acid

⁷ m-Cresol

⁸ Chloroform

⁹ Gustafsson

¹⁰ Yang

¹¹ Heeger

¹² Fehse

¹³ Bayer AG

¹⁴ Dimethyl sulfoxide

¹⁵ Kim

¹⁶ Ouyang

انبوه روش انحلالی، حل شوند.

۲-۴- شبکه نانو سیم فلزی

طراحی الکتروود بر پایه مش نانوسیم فلزی^۴ (MNM) به عنوان آند، به شکل بالقوه برای دیودهای نورتاب آلی مفید است. مشابه الکتروود بر پایه نانولوله‌های کربنی، از مزیت‌های الکتروود بر پایه نانوسیم فلزی مش شده، رسانایی بالای فلزات و در عین حال تضمین شفافیت خوب آن در نور مرئی و توانایی گذر نور از بین مش‌ها است. از همه مهم‌تر، نانوسیم‌های فلزی می‌توانند به خوبی در حلال‌های آلی دیسپرس شوند و توسط فرآیند انحلالی اعمال شوند. الکترودهای نانوسیم فلزی مش شده رسانایی بالاتری از نانولوله‌های کربنی در یک ضخامت برابر دارند. این رسانایی بالاتر، نه تنها ناشی از دلیل روشن رسانایی بالای توده فلز است بلکه به دلیل مقاومت تماسی کمتر بین نانوسیم‌های فلزی در مقایسه با نانولوله‌های کربنی، می‌باشد. بنابراین نانوسیم‌های فلزی به عنوان یک رقیب مهم در کنار پلی اتیلن دی اکسی تیوفن و پلی آنیلین برای جایگزینی به جای ITO به حساب می‌آیند [۴۱]. آندی که بر پایه نانوسیم‌های فلزی باشد همانند آند بر پایه ITO، جهت تزریق خوب حفره، به لایه انتقال حفره PEDOT:PSS، نیاز دارند. لی و همکارانش، برای اولین بار الکتروودی بر پایه نانوسیم نقره روی زیرآیند شیشه تهیه کردند [۴۲]. بهترین الکتروود دارای مقاومت سطحی $16 \Omega/\text{sq}$ و انتقال نور در محدوده ۴۰۰ تا ۸۰۰ nm حدود ۸۶٪ می‌باشد که قابل مقایسه با الکتروود ITO می‌باشد. دی^۵ و همکارانش [۴۳] الکتروود نانوسیم نقره را تا مقاومت سطحی $13 \Omega/\text{sq}$ (هدایت 5000 S/cm)، و شفافیت ۸۵٪ بهینه کردند. با این حال، روش انحلالی ساده، فقط می‌تواند پراکنش مکانی تصادفی از نانوسیم‌های فلزی را ایجاد کند که نور در زوایای مورب پراکنده شود، بنابراین ممکن است با ویژگی‌های زاویه انتشار دیودهای نورتاب آلی، سازگار نباشد. بنابراین، بهتر است نانوسیم‌های فلزی به منظور چیدمان بهتر، به الگوهای منظمی تنظیم شوند. در حال حاضر گزارش‌هایی از آند شفاف بر پایه مش نانوذرات طلا توسط نانولیتوگرافی^۶ وجود دارد [۴۴]. با این حال، هنوز ایجاد ساختار نانویی با دقت بالا برای بهبود درجه نظم شبکه نانو سیم فلزی الکتروود، بدون نقص هزینه پایین و قابلیت ذاتی استفاده در روش انحلالی آن، به عنوان یک چالش مطرح است.

۲-۵- مواد کاتد فلزی

به طور معمول کاتدهای دیودهای نورتاب آلی، فیلم نازکی از فلزاتی با تابع کار پایین هستند که با روش لایه نشانی تحت خلاء، اعمال می‌شوند. با توجه به بی ثباتی بالای فلزات قلیایی در برابر هوا و رطوبت در حالت محلول و پراکنش شده، فلزات نجیب نقره و طلا، با تابع کار بالا جهت استفاده در فرآیند انحلالی استفاده می‌شوند. در این مورد، وجود مانع برای

نوعی از PEDOT:PSS (PEDOT:PSS Baytron PH500)، با هدایت بالا (با هدایت 500 S/cm زمانی که حلال DMSO افزوده شود)، را به عنوان آند در دیودهای نورتاب آلی کوچک مولکول تجاری‌سازی کردند که انتشار نور سبز و آبی در این دیود نورتاب عملکرد بهتری (بازده قدرتی) را نسبت به دیود نورتاب با آند ITO نشان می‌دهد [۳۳]. به منظور جایگزین کردن PEDOT:PSS به جای ITO در آند، افزایش رسانایی PEDOT:PSS به حدود 10^2 S/cm بدون از دست دادن شفافیت، لازم و ضروری است. برای تحقق این امر، درک عمیق‌تری از سازوکار رسانایی فیلم نازک PEDOT:PSS لازم است. پلی اتیلن دی اکسی تیوفن یک پلیمر مزدوج بسیار رسانا، ساخته شده از مونومر اتیلن دی اکسی تیوفن است. پلی اتیلن دی اکسی تیوفن نیز درست مثل پلی آنیلین ذاتاً غیرقابل حل در حلال‌های متداول بوده و در حالت طبیعی ناپایدار است. پلی استایرن سولفون‌شدن PSS به منظور تعادل بار الکتریکی و ایجاد دیسپرسیون پایدار در محلول، به PEDOT متصل شده است که هم چنین موجب پایداری پراکنه PEDOT:PSS در آب می‌شود [۳۴]. در نتیجه، می‌توان PEDOT:PSS را به آسانی با روش انحلالی، مورد استفاده قرار داد. با این حال، با توجه به ماهیت ذاتی عایق بودن PSS، حضور آن در فیلم PEDOT:PSS نازک، هدایت فیلم را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد. بنابراین بهتر است که از روش دیگری به جای PSS برای تعادل بار استفاده شود. یک راه این است که از پلیمریزاسیون درجا، که شامل پوشش دورانی فیلم نازک مونومر EDOT و پلیمریزاسیون اکسیداتیو برای فیلم مونومر برای رسیدن به فیلم‌های شفاف PEDOT است، استفاده شود تا بدین وسیله نیاز به PSS برای تعادل بار نیز حذف شود [۳۵]. ها^۱ و همکارانش شرایط پلیمریزاسیون اکسیداتیو را بهینه کردند که به موجب آن، هدایت فیلم نازک به 700 S/cm و شفافیت به ۸۰٪ رسید [۳۶]. با تغییر ساختار مونومر، هدایت PEDOT حتی می‌تواند تا 900 S/cm بهبود یابد. فیلم نازک PEDOT با هدایت بالاتر را می‌توان به روش پلیمریزاسیون در فاز بخار VPP^۲، ایجاد کرد. PEDOT تهیه شده از این روش دارای طول پیوندهای مزدوج بسیار بلندتر نسبت به روش‌های سنتزی دیگر می‌باشد [۳۷، ۳۸]. لیورمور^۳ و همکارانش [۳۹، ۴۰]، هدایت 1180 S/cm را برای PEDOT به روش پلیمریزاسیون فاز بخاری، به عنوان آند گزارش کردند که تا به حال بالاترین هدایت PEDOT می‌باشد. دیودهای نورتاب پلیمری تهیه شده با این آند، دارای قدرت بهره‌وری به میزان دیودهای نورتاب پلیمری با آند ITO بوده‌اند. با این حال، هر دو چه در پلیمریزاسیون درجا و چه پلیمریزاسیون فاز بخاری از زمان فرآیندی طولانی و مشکلات باقی ماندن عامل واکنش‌دهنده، رنج می‌برند. علاوه بر این، روش پلیمریزاسیون فاز بخاری، نیاز به یک مرحله کوتاه فرآیند خلاء اضافی نیز دارد، که با روش انحلالی در مقیاس بزرگ سازگار نیست. این مشکلات باید قبل از تطبیق تولید

¹ Ha

² Vapor phase polymerization

³ Levermore

⁴ Metal nanowire mesh

⁵ De

⁶ Nanolithography

درجه حرارت نسبتاً پایین شکل گرفته است. ژیا^۱ و همکارانش [۵۳] از یک فرمول‌بندی تجاری نمک نقره و احیاءکننده جهت رسیدن به ضخامت ۴۰ nm فیلم نقره، به عنوان الکترو، با نصف رسانایی نسبت به توده فلزی، روی زیرآیند شیشه و سیلیکون استفاده کردند. اخیراً والتون^۲ و همکارانش، راهی شبیه به روش انحلالی الکترو نقره را با استفاده از واکنش‌های اکسایش و احیاء بین نئودکانیات نقره^۳ و هیدروکینون، توسعه بخشیدند [۵۴]. با قرار دادن فیلم نقره در معرض نور فرابنفش (UV)، کیفیت بالای فیلم‌های نقره، بدون نیاز به عملیات حرارتی، شکل گرفتند، که به ۱۰٪ از رسانایی توده مواد دست یافتند. آشکار است که می‌توان الکترو نقره را روی زیرآیندهای پلیمری از قبیل پلی کربنات و پلی استایرن با استفاده از این روش‌ها، تهیه کرد. این مواد می‌توانند در آینده‌ای نزدیک در دیودهای نورتاب آلی نیز مورد استفاده قرار گیرد [۵۵]. در صورت استفاده از کاتد نقره به روش انحلالی، این نکته ضروری است که به اثرات مواد باقی مانده از حلال‌ها و احیاء و اکسیدکننده‌ها، روی خواص سطحی لایه‌ها و در بازده دیودهای نورتاب آلی نیز توجه شود. زنگ^۴ و همکارانش، دیودهای نورتاب پلیمری با ساطع‌کننده نور آبی، سبز و قرمز با بازده بالا با کاتد نقره (خمیر نقره) و ماده PFN به عنوان لایه انتقال‌دهنده الکترون را با موفقیت ساختند (شکل ۲ و ۳) [۵۶]. خواص خمیر نقره از جمله شرایط پخت، نوع ذرات نقره، و ترکیب خمیر نقره (اندازه و حجم ذرات نقره، چسب، حلال، و غیره)، نقش مهمی در بهینه‌سازی عملکرد دیودهای نورتاب آلی ایفا می‌کنند. پس از مقایسه انواع مختلفی از خمیرهای نقره (با توجه به در دسترس بودن از نظر تجاری)، محققان نتیجه گرفتند که مناسب‌ترین خمیر نقره برای روش انحلالی، ترکیب ساده ۲۶۲ (محصول شرکت کیوسرا^۵) می‌باشد که در این حالت بازده کوانتومی وسیله نسبت به کاتد باریم/آلومینیم یا آلومینیم/PFN بهبود می‌یابد (شکل ۳). تفاوت در انواع خمیر نقره عمدتاً توسط توزیع‌های مختلف ذرات نقره در لایه کاتد، ایجاد می‌شود. برای کاتد نوع ۲۶۲، ذرات نقره در نزدیکی مرز مشترک کاتد و PFN متمرکز شده‌اند. بنابراین این وسیله، به نوبه خود بالاترین بازده کوانتومی را در پایین‌ترین ولتاژ ارائه می‌دهد. دیود ساطع‌کننده نور سبز با ساختار لایه‌ای ITO/PEDOT:PSS/P-PPV/Ag، (کاتد: خمیر نقره) و بیشینه نور ساطع شده ۷/۸ cd/A و بیشینه روشنایی بالای ۱۰۰۰۰ cd/m^۲ در ولتاژ ۱۲/۵، بهینه‌سازی شده است. مشابه عملکرد این دیود در نور سبز، در مورد مواد ساطع‌کننده نور آبی و قرمز نیز، نتیجه عالی مشاهده شده است. با توجه به علم و دانش ما، این روش اولین و تنها روش موفق برای روش انحلالی کاتد در دیودهای نورتاب آلی در دنیای واقعی می‌باشد.

تزریق الکترون، یک مشکل جدی است [۴۵]. گزارش‌های اندکی در مورد روش انحلالی مواد کاندی برای دیودهای نورتاب آلی وجود دارد، از این رو تولید یک لایه کاند با کیفیت بالا و رسانایی بالا و وجود مانع کم برای تزریق الکترون، از طریق روش‌های انحلالی دشوار است. مشکل مانع تزریق الکترون، را می‌توان با قرار دادن یک لایه انتقال الکترون ETL بین کاتد و لایه فعال حل کرد. موضوع مهم، توسعه مواد کاند بسیار رسانا با روش انحلالی و یا حداقل مواد کاندی قابل چاپ به شکل خمیر و یا مرکب پراکنش شده، است. نقره به عنوان مهم‌ترین ماده قابل چاپ مورد مطالعه قرار گرفته است. به دلیل آنکه نقره یکی از فلزات با رسانایی بالا است. روش انحلالی طلا و مس نیز مورد مطالعه قرار گرفته‌اند ولی به علت قیمت بالای طلا و روش انحلالی پیچیده مس، آنها نتوانستند توجه زیادی را به خود جلب کنند [۴۶، ۴۷]. فناوری‌های متعددی وجود دارد که ساخت محلول نقره را ممکن می‌سازد، در نتیجه نقره می‌تواند به عنوان یک کاتد موثر در دیودهای نورتاب آلی عمل کند. اولین روش، پراکنش ذرات نقره در اندازه میکرون در خمیر بسیار گرانبه و اعمال آن توسط چاپ اسکرین است [۴۸]. این روش قابل اطمینان‌ترین و ساده‌ترین را به منظور استفاده در فرآیند انحلالی جهت تهیه کاند نقره است، که به‌طور کامل با روش لایه به لایه سازگاری دارد و هم اکنون بسیاری از انواع خمیرهای چاپ حاوی نقره وجود دارد. دومین روش، پراکنش نانوذرات نقره در مرکب با گرانبه‌ترین پایین توسط حلال‌های آلی است، که توسط چاپگرهای جوهرافشان اعمال می‌شود. این روش از مزیت‌های چاپگر جوهرافشان مانند استفاده کارآمد از مواد، طراحی بدون نیاز به پوشانه یا ماسک و توان عملیاتی بالای چاپگر، بهره می‌گیرد [۴۹]. الکترودهای چاپ شده به عنوان مثال الکترو نقره، می‌تواند یک رسانایی بسیار بالایی، قابل مقایسه با توده فلز داشته باشد [۵۰]. با این وجود، فیلم چاپ شده به دلیل وجود مواد فعال سطح آلی یا پلیمری که در اطراف نانوذرات نقره قرار دارند، عایق است و برای تجزیه سطح فعال‌ها به پخت احتیاج است، هم چنین ذرات نانویی نقره باید ذوب شوند تا به هم بچسبند و باعث افزایش هدایت شوند، اگر چه درجه حرارت پخت را می‌توان با کاهش اندازه نانوذرات نقره، کاهش داد [۵۱]. مرکب صنعتی نقره جهت پخت به حرارت ۱۵۰ °C احتیاج دارد که بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای بسیاری از زیرآیندهای انعطاف‌پذیر مانند پلی اتیلن ترفتالات است که ممکن است باعث از دست دادن بازده لایه فعال شود [۵۱، ۵۲]. در نتیجه، این مرکب نقره جهت استفاده در کاتد دیودهای نورتاب انعطاف‌پذیر به درجه حرارت پخت پایین‌تر احتیاج دارد تا توسعه یابد. راه سوم، تشکیل نقره از طریق کاهش نمک نقره است، که در آن، یک عامل کاهنده به محلول نمک نقره افزوده می‌شود و منجر به تشکیل فیلم نقره می‌شود و از طریق واکنش‌های اکسایش و احیاء بر روی زیرآیند، رسوب می‌دهد. مزیت این روش این است که فیلم نقره با رسانایی بالا در

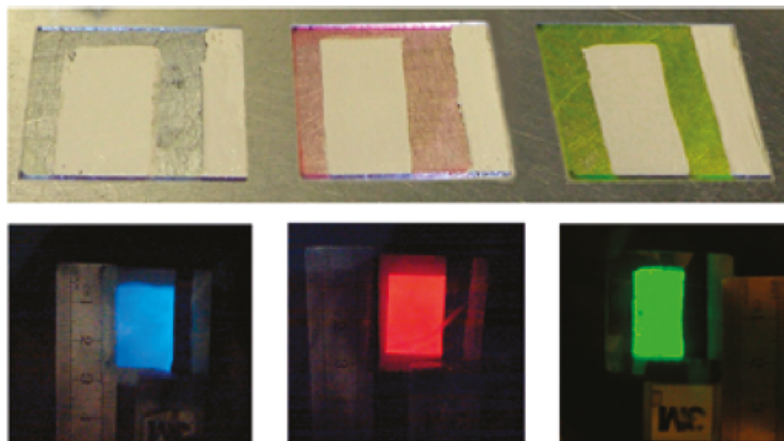
¹ Xia

² Valetton

³ Silver neodecanoate

⁴ Zeng

⁵ Kyocera



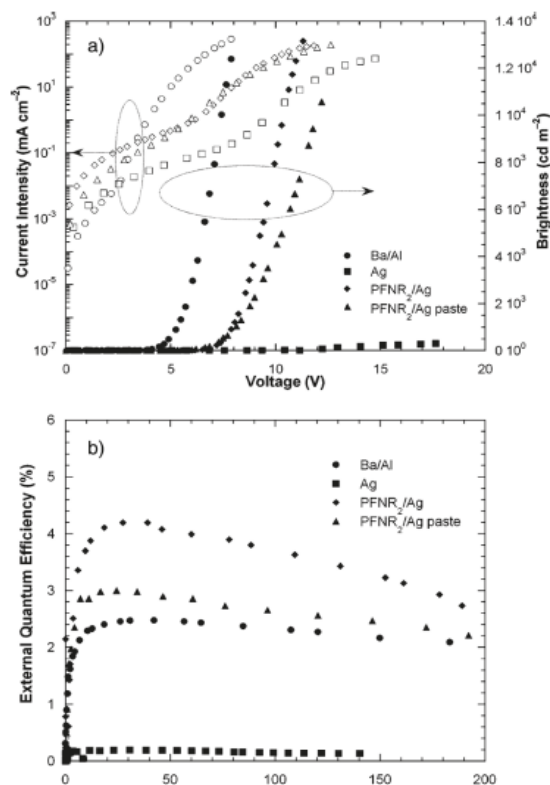
شکل ۲- عکس دیودهای نورتاب پلیمری آبی، سبز و قرمز (۳ cm در ۳ cm)، ساخته شده با چاپ کاتد خمیر نقره، تجدید چاپ (زنگ و همکاران، ۲۰۰۷) [۵۶].

۳- نتیجه گیری

متداول ترین آند مورد استفاده در دیودهای نورتاب تاکنون، ایندیم تین اکساید (ITO) است که به دلیل مشکلات ITO از جمله شکننده بودن آن در برابر خمش مکانیکی و ناسازگاری با زیرآیندهای انعطاف پذیر، گران قیمت بودن و پایان پذیر بودن منابع ITO و ناسازگاری آن با روش اعمال انحلالی، بهتر است با مواد دیگری که با روش مذکور نیز قابل استفاده باشند، جایگزین شوند. به عنوان مواد جایگزین آن می توان به نانولوله های کربنی و گرافن، مواد معدنی با ساختار انتقال فلزی دی چالکوجناید مانند سولفید مولیبدینیم، پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفون شده و پلی آنیلین و شبکه نانوسیم فلزی اشاره کرد. هم چنین نوع معمول کاتدهای دیودهای نورتاب آلی، فیلم نازکی از فلزاتی با تابع کار پایین هستند که با روش لایه نشانی تحت خلاء اعمال می شوند. گزارش های اندکی در مورد روش انحلالی مواد کاتدی برای دیودهای نورتاب آلی وجود دارد اما تاکنون از بین مواد کاتد بسیار رسانا با روش انحلالی و یا حداقل مواد کاتدی قابل چاپ به شکل خمیر و یا مرکب پراکنش شده، نقره به عنوان مهم ترین ماده قابل چاپ مورد مطالعه قرار گرفته است. قابل اطمینان ترین و ساده ترین روش به منظور استفاده در فرآیند انحلالی جهت تهیه کاتد نقره، استفاده از چاپ اسکرین است که به طور کامل با روش لایه به لایه سازگاری دارد و هم اکنون بسیاری از انواع خمیرهای چاپ حاوی نقره در دسترس وجود دارند.

۵- قدردانی

بدینوسیله از سازمان بهره‌وری انرژی ایران (سایا) که حمایت مالی پروژه مربوطه را به عهده دارند تشکر و قدردانی می‌گردد.



شکل ۳- (a) روشنایی در متر مربع (محور راست) و جریان الکتریکی در سانتی متر مربع (محور چپ) بر حسب ولتاژ (b) بازده کوآنتومی بر حسب جریان مربوط به دستگاه بر پایه P-PPV با انواع کاتد Ba/Al, Ag, PFNR/Ag, PFNR/Ag paste تجدید چاپ با اجازه زنگ و همکاران، ۲۰۰۷، [۵۶].

۴- 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. G. Hughes, M. R. Bryce, "Electron-Transporting materials for organic electroluminescent and electrophosphorescent devices", J. Mater. Chem., 15, 94-107, 2005.

3. F. Huang, Y.-J. Cheng, Y. Zhang, M. S. Liu, A. K.-Y. Jen, "Crosslinkable hole-transporting materials for solution processed polymer light-emitting diodes", *J. Mater. Chem.*, 18, 4495-4498, **2008**.
4. <http://electronics.howstuffworks.com/oled1.htm>
5. R. Paetzold, K. Heuser, D. Henseler, S. Roeger, G. Wittmann, A. Winnacker, "Performance of flexible polymeric light-emitting diodes under bending conditions", *Appl. Phys. Lett.* 82, 3342-3344, **2003**.
6. J. W. Huh, Y. M. Kim, Y. W. Park, J. H. Choi, J. W. Lee, J. W. Yang, S. H. Ju, K. K. Paek, B. K. Ju, "Characteristics of organic light emitting diodes with conducting polymer anode on plastic substrate", *J. Appl. Phys.* 103, 044502, **2008**.
7. R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. De Heer, "Carbon nano-tubes-the rout towards applications", *Science*, 297: 787-792, **2002**.
8. G. Gruner, "Carbon nanotube films for transparent and plastic electronics", *J. Mater. Chem.* 16, 3533-3539, **2006**.
9. M. A. Meitl, Y. X. Zhou, A. Gaur, S. Jeon, M. L. Usrey, M. S. Strano, J. A. Rogers, "Solution casting and transfer printing single-walled carbon nanotube films", *Nano Lett.* 4, 1643-1647, **2004**.
10. Z. C. Wu, Z. H. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, A. G. Rinzler, "Transparent, conductive carbon nanotube films", *Science*. 305(5688), 1273 1276, AUG 27, **2004**.
11. D. H. Zhang, K. Ryu, X. L. Liu, E. Polikarpov, J. Ly, M. E. Thompson, C. W. Zhou, "Transparent, conductive, and flexible carbon nanotube films and their application in organic light-emitting diodes", *Nano Lett.* 6, 1880-1886, **2006**.
12. J. Li, L. Hu, L. Wang, Y. Zhou, G. Gruner, T. J. Marks, "Organic light-emitting diodes having carbon nanotube anodes", *Nano Lett.* 6, 2472-2477, **2006**.
13. E. C.-W. Ou, L. B. Hu, G. Ching, R. Raymond, O. K. Soo, J. S. Pan, Z. Zheng, Y. B. Park, D. Hecht, G. Irvin, P. Drzaic, "Surface-modified nanotube anodes for high performance organic light-emitting diode", *ACS Nano*, 3, 2258-2264, **2009**.
14. J. B. Wu, M. Agrawal, H. A. Beceril, Z. N. Bao, Z. F. Liu, Y. S. Chen, P. Peumans, "Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrode", *ACS Nano*, 4, 43-48, **2010**.
15. W. S. Hummers, R. E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide", *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1339-1339, **1958**.
16. G. L. Frey, K. J. Reynolds, R. H. Friend, "Novel electrodes from solution-processed layer-structure materials", *Adv. Mater.* 14, 265-268, **2002**.
17. K. J. Reynolds, J. A. Barker, N. C. Greenham, R. H. Friend, G. L. Frey, "Inorganic solution-processed hole-injecting and electron-blocking layers in polymer light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.* 92, 7556-7563, **2002**.
18. G. L. Frey, K. J. Reynolds, R. H. Friend, H. Cohen, Y. Feldman, "Solution-processed anodes from layer-structure materials for high-efficiency polymer light-emitting diodes", *J. Am. Chem. Soc.* 125, 5998-6007, **2003**.
19. K. J. Reynolds, G. L. Frey, R. H. Friend, "Solution-processed niobium diselenide as conductor and anode for polymer light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* 82, 1123-1125, **2003**.
20. Y. Cao, P. Smith, A. Heeger, "Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends", *J. Synth. Met.* 48, 91-97, **1992**.
21. Y. Cao, G. M. Treacy, P. Smith, A. J. Heeger, "Solution cast films of polyaniline: Optical quality transparent electrodes", *Appl. Phys. Lett.* 60, 2711-2713, **1992**.
22. G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. Heeger, "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers", *J. Nature* 357, 477-479, **1992**.
23. Y. Yang, A. J. Heeger, "Polyaniline as a transparent electrode for polymer light-emitting diodes: lower operating voltage and higher efficiency", *Appl. Phys. Lett.*, 64, 10, 1245-1247, **1994**.
24. K. Fehse, G. Schwartz, K. Walzer, K. Leo, "Combination of a polyaniline e anode and doped charge transport layers for high efficiency organic light emitting diodes", *J. Appl. Phys.* 101, 124509, **2007**.
25. A. G. Bayer, "New polythiophene dispersions, their preparation and their use", *Eur. Patent*, 440957, **1991**.
26. Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, A. J. Heeger, "Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate as the transparent anode", *Synth. Met.* 87, 171-174, **1997**.
27. D. Heithecker, A. Kammoun, T. Dobbertin, T. Riedl, E. Becker, D. Metzendorf, D. Schneider, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, "Low-voltage organic electroluminescence device with an ultrathin hybrid structure", *Appl. Phys. Lett. Bd. /Vol./Jg.* 82, Nr. 23, S. 4178-4180, **2003**.
28. T. Granlund, L. A. A. Pettersson, O. Inganäs, *J. Appl. Phys.* 89, 5897-5904, **2001**.
29. S. Ghosh, O. Inganäs, "Nano-structured conducting polymer network based on PEDOT-PSS", *Synth. Met.* 121:1321-1322, **2001**.
30. J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, J. Joo, "Enhancement of electrical conductivity of poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents", *Synth. Met.* 126, 311-316, **2002**.
31. W. H. Kim, A. J. Mcakinen, N. Nikolov, R. Shashidhar, H. Kim, Z. H. Kafafi, "Molecular organic light emitting diodes using highly conducting polymers as anode", *Appl. Phys. Lett.* 80, 3844-3846, **2002**.
32. J. Y. Ouyang, C.-W. Chu, F.-C. Chen, Q. F. Xu, Y. Yang, "High-conductivity poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): Poly (styrenesulfonate) Film and Its Application in Polymer Optoelectronic Devices", *Adv. Funct. Mater.*, 15, 203-208, **2005**.
33. K. Fehse, K. Walzer, K. Leo, W. L€ovenich, A. Elschner, "Highly conductive polymer anodes as replacements for inorganic materials in high-efficiency organic light-emitting diodes", *Adv. Mater.* 19, 441-444, **2007**.
34. B. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, "Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future", *Adv. Mater.* 12, 481-494, **2000**.
35. D. M. de Leeuw, P. A. Kraakman, P. F. G. Bongaerts, C. M. J. Mutsaers, D. B. M. Klaassen, "Electroplating of conductive polymers for the metallization of insulator", *Synth. Met.* 66, 263-273, **1994**.
36. Y. H. Ha, N. Nikolov, S. K. Pollack, J. Mastrangelo, B. D. Martin, R. Shashidhar, "Towards a transparent, highly conductive poly (3,4-ethylenedioxythiophene)", *J. Appl. Phys.* 14, 615-622, **2004**.
37. B. Winther-Jensen, K. West, "Vapor-phase polymerization of 3, 4-Ethylenedioxythiophene: A route to highly conducting polymer surface layers", *Macromol.* 37, 4538-4543, **2004**.
38. A. Gadisa, K. Tvingstedt, S. Admassie, L. Lindell, X. Crispin, M. R. Andersson, W. R. Salaneck, O. Inganäs, "Transparent polymer cathode for organic photovoltaic devices", *Synth. Met.* 156, 1102-1107, **2006**.
39. P. A. Levermore, L. C. Chen, X. H. Wang, R. Das, D. D. C. Bradley, "Highly conductive poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) films by vapor phase polymerization for application in efficient organic light-emitting diodes", *Adv. Mater.* 19, 2379-2385, **2007**.
40. P. A. Levermore, R. Jin, X. H. Wang, L. C. Chen, D. D. C. Bradley, J. C. de Mello, "High efficiency organic light-

- emitting diodes with PEDOT-based conducting polymer anodes", *J. Mater. Chem.* 18, 4414-4420, **2008**.
41. A. Kumar, C. Zhou, "The race to replace tin-doped indium oxide: which material will win?", *ACS Nano* 4, 11-14, **2010**.
 42. J.-Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, P. Peumans, "Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes", *Nano Lett.* 8, 689-692, **2008**.
 43. S. De, T. M. Higgins, P. E. Lyons, E. M. Doherty, P. N. Nirmalraj, W. J. Blau, J. J. Boland, J. N. Coleman, "Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: extremely high DC to optical conductivity ratios", *ACS Nano* 3, 1767-1774, **2009**.
 44. M-G. Kang, L. J. Guo, "Nano imprinted semitransparent metal electrodes and their application in organic light emitting diodes", *Adv. Mater.* 19, 1391-1396, **2007**.
 45. I. Parker, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light emitting diodes", *J. Appl. Phys.* 75, 1656-1666, **1994**.
 46. D. R. Redinger, S. Molesa, S. Yin, R. Farschi, V. Subramanian, "An inkjet deposited passive component process for RFID", *IEEE Trans. Electron Devices* 51, 1978-1983, **2004**.
 47. T. Cuk, S. M. Troian, C. M. Hong, S. Wagner, "Using convecting flow splitting for the direct printing of fine copper lines", *Appl. Phys. Lett.* 77, 2063-2065, **2000**.
 48. H. D. Goldberg, R. B. Brown, D. P. Liu, M. E. Meyerhoff, "Screen printing: a technology for the batch fabrication of integrated chemical-sensor arrays", *Sens. Actuators, B*, 21, 171-183, **1994**.
 49. B.-J. De Gans, P. C. Duineveld, U. S. Schubert, "Inkjet printing of polymers: state of the art and future developments", *Adv. Mater.* 16, 203-213, **2004**.
 50. E. Tekin, P. J. Smith, U. S. Schubert, "Ink jet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particle", *Soft Matter* 4, 703-713, **2008**.
 51. P. A. Buffat, J. P. Borel, "Size effect on the melting temperature of gold particles", *Phys. Rev. A*, 13, num. 6, 2287-2298, **1976**.
 52. A. L. Dearden, P. J. Smith, D.-Y. Shin, N. Reis, B. Derby, P. O'Brien, "A low curing temperature silver ink for use in inkjet printing and subsequent production of conductive tracks", *Macromol. Rapid Commun.* 26, 315-318, **2005**.
 53. Y. N. Xia, N. Venkateswaran, D. Qin, J. Tien, G. M. Whitesides, "Use of electroless silver as the substrate in microcontact printing of alkanethiols, and its application in microfabrication", *Langmuir* 14, 363-371, **1998**.
 54. J. J. P. Valetton, K. Hermans, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, J. Perelaer, U. S. Schubert, G. P. Crawford, P. J. Smith, "Room temperature preparation of conductive silver features using spin-coating and inkjet printing", *J. Mater. Chem.* 20, 543-546, **2010**.
 55. R. S. Sathish, Y. Kostov, D. S. Smith, G. Rao, "Solution-deposited thin silver films on plastic surfaces for low-cost applications in plasmon-coupled emission sensors". *Plasmonics* 4, 127-133, **2009**.
 56. W. J. Zeng, H. B. Wu, C. Zhang, F. Huang, J. B. Peng, W. Yang, Y. Cao, "Polymer light-emitting diodes with cathodes printed from conducting ag paste", *Adv. Mater.* 19, 810-814, **2007**.