

Deposition of Conducting Polymers and Its Application in Flexible Electronic Devices

Kamran Foroutani, Behzad Pourabbas*, Mahdi Sharif
Department of Polymer Engineering, Sahand University of Technology,
P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran

Received: 29 May 2013, Accepted: 23 April 2014

Abstract

Electro-optical devices are composed of various components and flexibility in such devices depends on two major parts: substrate and transparent conducting anode electrode which is deposited on the substrate. Since polymers have many advantages such as light weight, low price, flexibility as well as suitable chemical and mechanical properties, so they can be used as appropriate materials in different parts of flexible electronic devices. In this study, deposition techniques of various conducting polymers including soluble and insoluble conducting polymers on polymeric substrates and their characteristics requirements in order to use these polymers in different parts of flexible electronic devices are described.

Key Words

flexible electronic devices,
conducting polymer,
deposition,
transparent conducting electrodes,
substrate

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: pourabas@sut.ac.ir

رسوب‌دهی پلیمرهای رسانا برای استفاده در دستگاه‌های الکترونیکی انعطاف‌پذیر

کامران فروتنی، بهزاد پورعباس^{*}، مهدی شریف

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶

دریافت: ۱۳۹۲/۳/۸، پذیرش: ۱۳۹۳/۲/۳

دستگاه‌های الکتریکی نوری از قسمت‌های مختلفی تشکیل می‌شوند. انعطاف‌پذیری در این دستگاه‌ها به دو قسمت عمده زیرلایه و الکتروود آند رسانای شفاف و لایه‌نشانی شده روی آن وابسته است. پلیمرها به دلیل آنکه دارای مزایای بسیاری مانند وزن و قیمت اندک، انعطاف‌پذیری و خواص شیمیایی و مکانیکی خوب هستند، معمولاً به عنوان انتخاب مناسبی برای استفاده در قسمت‌های مختلف دستگاه‌های الکترونیکی انعطاف‌پذیر به کار می‌روند. در این پژوهش، روش‌های رسوب‌دهی انواع پلیمرهای رسانا شامل پلیمرهای رسانای انحلال‌پذیر و انحلال‌ناپذیر روی زیرلایه‌های پلیمری و نیز ویژگی‌های مورد نیاز این پلیمرها به منظور استفاده در قسمت‌های مختلف دستگاه‌های الکترونیکی انعطاف‌پذیر بررسی می‌شود.

بسپارش
فصلنامه علمی-ترویجی
سال چهارم، شماره ۱
صفحه ۴۴-۳۲، ۱۳۹۳
ISSN: 2252-0449

چکیده



کامران فروتنی



بهزاد پورعباس



مهدی شریف

واژگان کلیدی

دستگاه‌های الکترونیکی انعطاف‌پذیر،
پلیمر رسانا،
رسوب‌دهی،
الکترودهای رسانای شفاف،
زیرلایه

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

pourabas@sut.ac.ir

مقدمه

پلیمرها مدت‌های طولانی به عنوان عایق‌های الکتریکی شناخته می‌شدند تا آنکه Heeger و همکاران در سال ۱۹۷۶ پلی‌استیلن را به عنوان یک پلیمر رسانا کشف کردند [۱]. همراه با این واقعه، دانشمندان زیادی شروع به تحقیق برای گسترش و توسعه پلیمرهایی کردند که در حالت رسانا پایدار بوده و با هزینه اندک نیز فراورش می‌شوند، مانند: پلی‌استیلن، پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول، پلی‌تیوفن و غیره [۲]. پلیمرهای رسانای جریان الکتریسته دارای کاربردهای متنوعی هستند. از جمله کاربردهای این پلیمرها سلول‌های خورشیدی، سیم‌های پلاستیکی رسانای جریان الکتریسته، فیلم‌های متخلخل مانند غشاها، کاتالیزورهای ناهمگن، حسگرها، باتری‌ها و صفحات نمایشگر انعطاف‌پذیر هستند [۳]. اکثر دستگاه‌های الکتریکی نوری مانند صفحات نمایشگر انعطاف‌پذیر، معمولاً شامل یک زیرلایه شفاف، لایه‌های چندگانه آلی- معدنی، و الکتروود آند شفاف رسانا که به شکل فیلم نازکی روی سطح زیرلایه پوشش داده شده، الکتروود کاتد و لایه‌های محافظ هستند. از پلیمرها می‌توان در هر یک از این قسمت‌ها استفاده کرد. انعطاف‌پذیری در این دستگاه‌ها بیشتر به زیرلایه و الکتروود آند پوشش داده شده روی آن وابسته است [۴]. پوشش‌دهی پلیمرهای رسانای جریان الکتریسته به شکل یک فیلم نازک به عنوان الکتروود آند رسانای شفاف روی زیرلایه‌های پلیمری گامی بزرگ در جهت ساخت دستگاه‌های الکترونیکی انعطاف‌پذیر است.

انواع الکتروودهای آند رسانای شفاف

انواع الکتروودهای رسانای شفاف مورد استفاده در صفحات نمایشگر عبارتند از: اکسیدهای رسانای شفاف [۵]، چندلایه‌های متشکل از یک لایه اکسید رسانای شفاف، یک لایه فلزی، یک لایه اکسید رسانای شفاف به‌کار رفته [۶]، پلیمرهای رسانا [۷] و فیلم‌های نازک نانولوله کربنی [۸]. از میان این الکتروودها، اکسیدهای رسانای شفاف کاربردهای تجاری بیشتری در زمینه دستگاه‌های الکتریکی نوری دارند.

فیلم‌های حاصل از اکسیدهای رسانای شفاف و فیلم‌های نازک پلیمرهای رسانا به عنوان الکتروود آند

معروف‌ترین و پرکاربردترین اکسیدهای رسانای شفاف، فیلم‌های نازک اکسید قلع ایندیم (Indium Tin Oxide, ITO) پوشش داده شده روی زیرلایه‌های شیشه‌ای است که دارای عبورپذیری زیاد در ناحیه نور مرئی و مقاومت الکتریکی کم هستند [۱]. فیلم‌های

حاصل از این اکسیدهای رسانای شفاف مانند اکسید قلع ایندیم در مقایسه با فیلم‌های حاصل از پلیمرهای ذاتا رسانای الکتریکی، دارای اشکالات متعددی هستند. این پلیمرها نیازی به تلفیق افزودنی‌های رسانای جریان الکتریسته مانند دوده، نانولوله‌های کربنی، ورقه‌های فلزی و غیره ندارند [۹]. افزون بر قیمت زیاد ایندیم، به علت کمبود احتمالی این ماده در آینده و ملاحظات زیست‌محیطی از بابت سمیت قلع، اکسید قلع ایندیم فاقد خواص شیمیایی و مکانیکی مطلوب است [۱۰، ۱۱]. بدین ترتیب که قرار گرفتن این اکسید در مجاورت لایه آلی در دستگاه‌های الکتریکی نوری می‌تواند موجب نفوذ ایندیم و اکسیژن به درون لایه آلی و در نهایت باعث تخریب این وسایل به مرور زمان شود [۱۲، ۱۳]. همچنین، در هنگام ساخت دستگاه‌های الکتریکی نوری انعطاف‌پذیر و پوشش دادن اکسید قلع ایندیم روی زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر، معایب مکانیکی اکسید قلع ایندیم بیش از پیش آشکار می‌شود. زیرا برخلاف پلیمرهای رسانای جریان الکتریسته، که دارای استحکام مکانیکی مناسب و پایداری نوری و الکتریکی در حین خم شدن هستند، اکسید قلع ایندیم کاملاً شکننده بوده و در آزمون خمش نیز ترک نشان می‌دهد [۱۴]. این ترک‌ها در الکتروودهای آند اکسید قلع ایندیم، مقاومت الکتریکی سطحی آنها را افزایش داده و کارایی دستگاه را کاهش می‌دهد [۱۰]. افزون بر این، به‌منظور دستیابی به کیفیت مناسب فیلم‌های اکسید قلع ایندیم، فرایند رسوب‌دهی این فیلم‌ها روی زیرلایه‌های شیشه‌ای نیازمند دماهای زیاد است. بنابراین، کیفیت مناسب این الکتروودها زمانی که روی یک زیرلایه پلیمری که دارای مقاومت گرمایی کم و انبساط گرمایی زیاد هستند، به دشواری حاصل شده و معمولاً رسوب‌دهی در دمای کم باعث مقاومت الکتریکی زیاد و شفافیت نوری ضعیف آنها می‌شود [۱۵]. از این رو، فیلم‌های حاصل از رسوب‌دهی پلیمرهای رسانا مانند پلی‌آنیلین، پلی‌تیوفن، پلی‌پیرول و غیره روی زیرلایه‌های پلیمری جایگزینی مناسب برای اکسیدهای رسانای شفاف در دستگاه‌های الکترونیکی انعطاف‌پذیر آلی به عنوان الکتروود آند هستند [۱۶، ۱۷].

زیرلایه‌های استفاده شده در صفحات نمایشگر

در صفحات نمایشگر انعطاف‌پذیر، انعطاف‌پذیری بسیار به نوع زیرلایه بستگی دارد. سه‌دسته از موادی که به عنوان زیرلایه استفاده می‌شوند، عبارتند از: شیشه نازک، فویل و پلاستیک‌ها. فیلم‌های نازک شیشه‌ای باکیفیت و مطلوب‌اند، اما به دلیل شکننده بودن، کاربرد آنها به عنوان زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر محدود می‌شود.

انعطاف‌ناپذیر و تخت به کار می‌روند. این ویژگی‌ها شامل وضوح، پایداری ابعادی، پایداری گرمایی، خاصیت عایق بودن، مقاومت در برابر حلال، ضریب انبساط گرمایی کم، سطح صاف و شفافیت نوری خوب و مناسب است [۱]. ماده استفاده شده برای زیرلایه، روی فرایندهای مختلف از جمله فرایند پوشش‌دهی پلیمرهای رسانا اثرگذار است [۱،۲۴].

ویژگی‌های مورد نیاز زیرلایه پلیمری برای استفاده در صفحات نمایشگر انعطاف‌پذیر

حداقل ویژگی‌های مورد نیاز زیرلایه پلیمری برای کاربرد در صفحات نمایشگر انعطاف‌پذیر در جدول ۱ ارائه شده که شامل مقادیر گزارش شده در مقالات گوناگون تا سال ۲۰۰۷ است [۲۵]. تعدادی از پلیمرهای تجاری پرکاربرد در صفحات نمایشگر انعطاف‌پذیر به عنوان زیرلایه در جدول ۲ معرفی شده است. همچنین یک مقایسه کیفی میان خواص مورد نیاز این پلیمرها انجام گرفته است [۲۵].

همان‌طور که مشاهده می‌شود، از میان پلیمرهای یاد شده پلی‌اتیلن ترفتالات و پلی‌اتیلن نفتالات در مجموع دارای خواص بهتری برای استفاده به عنوان زیرلایه در صفحات نمایشگر انعطاف‌پذیر هستند [۲۵].

صفحات نازک فلزی نیز نمی‌توانند در خمش‌های متوالی و زیاد به کار روند. افزون بر این، آنها ماده گران‌قیمتی برای استفاده در صفحات نمایشگر بزرگ به شمار می‌روند. بنابراین، صفحات نازک فلزی تنها یک انتخاب مناسب برای کاربردهای کوچک و اولیه صفحات نمایشگر انعطاف‌پذیر هستند. این در حالی است که پلاستیک‌ها ماده مناسبی به عنوان زیرلایه برای استفاده در صفحات نمایشگر انعطاف‌پذیر هستند. آنها عملکرد مناسبی از نظر مکانیکی، نوری و شیمیایی دارند و نسبت به صفحات نازک فلزی، ماده‌ای ارزان‌قیمت‌تر و مناسب‌تر هستند [۲۰-۱۸]. پلیمرهایی که به عنوان زیرلایه‌های صفحات نمایشگر انعطاف‌پذیر به کار می‌روند به سه دسته تقسیم می‌شوند:

- پلیمرهای نیمه‌بلورین مانند پلی‌اتیلن نفتالات، پلی‌اتیلن ترفتالات و پلی‌اترکتون،
 - پلیمرهای بی‌شکل مانند پلی‌کربنات و پلی‌اترسولفون و
 - پلیمرهای بی‌شکلی که به روش محلولی فراورش شده و نمی‌توان آنها را به روش مذاب فراورش کرد، مانند پلی‌آریلات، پلی‌اولفین‌های حلقوی، پلی‌نوربون و پلی‌ایمید [۲۳-۲۱].
- برای استفاده از پلیمرها به عنوان زیرلایه انعطاف‌پذیر در صفحات نمایشگر انعطاف‌پذیر، این پلیمرها باید ویژگی‌های زیرلایه‌های شیشه‌ای را داشته باشند که به طور متداول در صفحات نمایشگر

جدول ۱- حداقل ویژگی‌های مورد نیاز زیرلایه پلیمری و الکتروود آند رسانای شفاف و پوشش داده شده روی آن برای استفاده در صفحات نمایشگر انعطاف‌پذیر [۲۵].

نوع	ویژگی	ملاحظات
زیرلایه پلیمری	مقدار عبور نور در ناحیه ۴۰۰-۸۰۰ nm (%)	> ۸۵
	مقدار کدری (%)	< ۰٫۷
	حد بالایی دمای عملیاتی (°C)	> ۱۵۰
	ضریب انبساط گرمایی (ppm/°C)	< ۲۰
	میانگین زبری سطح (nm)	< ۵
مقاومت شیمیایی	مقاوم در برابر اسید، الکل و حلال‌ها	
الکتروود آند شفاف پوشش داده شده روی زیرلایه	مقاومت الکتریکی (Ω/sq)	< ۲۰
	مقدار عبور نور (%)	> ۸۰
	انعطاف‌پذیری	قابلیت ۱۰۰۰ مرتبه خمش در قطر

جدول ۲- مقایسه کیفی میان مواد پلیمری برای استفاده به عنوان زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر [۲۵].

خواص	پلی اتیلن ترفتالات	پلی اتیلن نفتالات	پلی کربنات	پلی آریلات	پلی اترسولفون	پلی ایمید
وضوح نوری	●	●	Θ	●	●	×
حد بالایی دمای عملیاتی	Δ	●	Δ	Θ	●	Θ
پایداری ابعادی	●	●	Δ	Δ	Δ	●
زبری سطح	×	×	●	●	●	●
مقاومت در برابر حلال	●	●	×	×	×	●
جذب رطوبت	●	●	Δ	Δ	×	×
مدول یانگ	●	●	Δ	Δ	Δ	Δ

(Θ) عالی، (●) خوب، (Δ) نسبتاً خوب و (×) ضعیف.

روش‌های اصلاح سطح زیرلایه‌های پلیمری

پیش از لایه‌نشانی و پوشش‌دهی پلیمرهای رسانا روی زیرلایه، باید سطح زیرلایه مورد نظر با یکی از روش‌های اصلاح سطح فیزیکی یا شیمیایی، به منظور بهبود مقدار چسبندگی فیلم نازک حاصل از پلیمرهای رسانا به سطح زیرلایه، اصلاح شود. در نتیجه اصلاح سطح زیرلایه، ماهیت زنجیرهای موجود در سطح آن، از راه ایجاد مولکول‌های جدید در سطح یا از راه شکست زنجیرهای موجود در سطح عوض می‌شود. اصلاح سطح با هر کدام از روش‌هایی که در ادامه توضیح داده خواهند شد، باعث افزایش انرژی سطحی زیرلایه می‌شود.

روش‌های اصلاح سطح به دو دسته تقسیم می‌شوند: روش‌های فیزیکی و روش‌های شیمیایی. از جمله روش‌های فیزیکی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- کرونا،
- پلاسما،
- پرتو فرابنفش پرنرژی و
- شعله.

روش‌های شیمیایی استفاده شده به منظور اصلاح ترکیب شیمیایی سطوح پلیمری می‌تواند به دو دسته اصلاح به وسیله واکنش شیمیایی مستقیم با یک محلول مشخص یا عمل‌آوری تر و اصلاح به‌وسیله پیوند کووالانسی زنجیرهای درشت مولکولی مناسب به سطح پلیمر یا پیوندزنی تقسیم شوند. این روش‌های شیمیایی باعث حکاکی و اکسایش سطح، آبکافت یا عامل‌داری و پیوند سطحی می‌شوند [۲۶-۲۹].

روش‌های رسوب‌دهی پلیمرهای رسانا

پس از اصلاح سطح زیرلایه، پلیمر رسانا باید روی سطح زیرلایه اصلاح شده پوشش داده شود. روش‌های رسوب‌دهی پلیمرهای رسانا با توجه به ویژگی این پلیمرهاکه اکثراً دارای شاخه اصلی صلب بوده و در نتیجه انحلال‌ناپذیر و ذوب‌نشده هستند، به دو دسته کلی تقسیم‌بندی می‌شود: رسوب‌دهی و لایه‌نشانی پلیمرهای رسانای انحلال‌پذیر و رسوب‌دهی و لایه‌نشانی پلیمرهای رسانای انحلال‌ناپذیر [۳۰].

روش‌های تولید پلیمرهای رسانای انحلال‌پذیر

همان‌طور که اشاره شد، پلیمرهای رسانا، انحلال‌ناپذیر و ذوب‌نشده هستند، اما ایجاد پلیمرهای رسانای انحلال‌پذیر به دو شکل امکان‌پذیر است. روش اول، سنتز گونه‌های انحلال‌پذیر پلیمرهای رسانا که به وسیله اضافه کردن گروه‌های جانبی مختلف به پیکره اصلی زنجیر امکان‌پذیر است. متداول‌ترین پلیمر رسانایی که با روش‌های محلولی (روش‌های رسوب‌دهی پلیمرهای رسانای انحلال‌پذیر) رسوب‌دهی می‌شود، پلی(۳-هگزیل تیوفن) است. روش دوم، استفاده از مواد افزودنی و پایدارکننده‌های دارای گروه‌های عاملی با بار منفی در آب است. بدین ترتیب که این پلی‌الکترولیت‌های انحلال‌پذیر در آب باعث انحلال‌پذیری پلیمر رسانا به دلیل برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی میان پلیمر رسانا و پایدارکننده در آب می‌شوند. از جمله این مواد پایدارکننده پلی‌استیرن سولفونات است که باعث انحلال‌پذیری پلی‌اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن

است که در آن محلول روی زیرلایه مورد نظر ریخته شده و سپس خشک می‌شود. این روش برای آماده‌سازی فیلم‌های ضخیم مناسب است، اما کنترلی بر ضخامت فیلم نیست و اغلب رسوب در حین خشک شدن به وجود می‌آید. بنابراین، فیلم غیریکنواختی تولید می‌شود.

روش پوشش‌دهی چرخه‌ای: از روش‌های پرکاربرد و مهم پوشش‌دهی پلیمرهای رسانای انحلال‌پذیر، روش پوشش‌دهی چرخه‌ای است که بر اساس قرار دادن محلول پلیمر روی یک زیرلایه در حال چرخش است. سرعت زاویه‌ای زیرلایه همراه با قرار دادن محلول روی آن باعث پس‌زنی و بیرون ریختن مقدار زیادی از محلول مصرفی می‌شود تا جایی که تنها یک فیلم نازک روی زیرلایه باقی می‌ماند. ضخامت، شکل‌شناسی و توپولوژی سطح فیلم نهایی به سرعت چرخش، گرانش، فراریت، قابلیت پراکنش، وزن مولکولی و غلظت حل‌شونده بسیار وابسته بوده و کمتر به مقدار محلول، سرعت رسوب‌دهی و مدت زمان چرخش وابسته است. از مزایای این روش می‌توان به قابلیت ایجاد فیلم‌های یکنواخت با ضخامت، شکل‌شناسی و توپولوژی سطح ثابت، معین و تکرارپذیر را نام برد. افزون بر این، روش کارآمدی نیز در مقیاس آزمایشگاهی به شماره می‌رود. از معایب این روش، نداشتن قابلیت الگودهی (patterning) به فیلم پوشش یافته و زیاد بودن مقدار اتلاف مواد است. همچنین، روش مزبور روشی ترتیبی و مرحله‌ای است که مستقیماً با فرایند غلتک به غلتک سازگار نیست [۳۳].

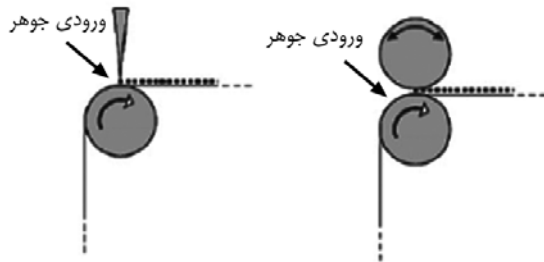
روش تیغه‌ای: این روش برای تشکیل فیلم‌هایی با ضخامت معین به کار می‌رود. مزیت این روش مقرون به صرفه بودن آن نسبت به روش پوشش‌دهی چرخه‌ای است. این روش با قرارگرفتن یک تیغه تیز در فاصله معینی از سطح زیرلایه انجام می‌شود. به طوری که محلول پوشش‌دهی در برابر تیغه قرار گرفته و تیغه در امتداد زیرلایه حرکت داده می‌شود. بدین ترتیب، یک لایه نازک مرطوب در عقب تیغه به جا می‌گذارد. در مقایسه با روش پوشش‌دهی چرخه‌ای که در آن شکل‌گیری فیلم سریع است، این روش نسبتاً کند است. افزون بر این، سرعت تبخیر حلال در این روش نسبت به روش پوشش‌دهی چرخه‌ای کندتر است [۳۴].

روش چاپ صفحه‌ای: این روش بسیار مقرون به صرفه بوده و هیچ اتلافی در حین چاپ برای محلول پوشش‌دهی ندارد. تمایز اصلی این روش با سایر روش‌های پوشش‌دهی و چاپ، تشکیل فیلم مرطوب با ضخامت زیاد است. همچنین، محلول پوشش‌دهی با گرانش نسبتاً زیاد و فراریت کم مورد نیاز است. در این فرایند، صفحه از دو طرف کشیده شده‌ای به دو قاب متصل است و طرح

می‌شود. از مزایای روش‌های محلولی می‌توان عملیات بسیار آسان، رسوب‌دهی روی انواع مختلف زیرلایه‌ها با شکل‌های پیچیده، اقتصادی‌تر بودن این روش‌ها نسبت به روش‌های رسوب‌دهی پلیمرهای رسانای انحلال‌ناپذیر و احتیاج به حداقل مقدار گرمادهی برای تبخیر حلال را نام برد. این روش‌ها دارای معایبی نیز هستند که عبارتند از: غیریکنواختی پوشش‌ها به دلیل خیس کردن ضعیف سطح زیرلایه با محلول، عدم یکنواختی در خواص فیزیکی، شکل‌شناسی و الکتریکی به دلیل غیریکنواختی یاد شده و کاهش در رسانایی در اثر ایجاد گونه‌های انحلال‌پذیر پلیمرهای رسانا. این کاهش در رسانایی به دلیل ایجاد یک واپیچیدگی در ساختار مولکولی پلیمر رسانا در اثر ایجاد گروه‌های جانبی روی زنجیر اصلی پلیمر و ویژگی عایق الکتریکی بودن پایدارکننده‌هاست [۹،۳۱].

روش‌های مختلف رسوب‌دهی پلیمرهای رسانای انحلال‌پذیر

روش‌های رسوب‌دهی پلیمرهای رسانای انحلال‌پذیر به دو دسته روش‌های پوشش‌دهی و چاپ تقسیم می‌شوند. تمایز بین پوشش‌دهی و چاپ موضوع بااهمیتی است. از لحاظ تاریخی، چاپ به روشی گفته می‌شود که در آن یک لایه جوهر از مهر به یک زیرلایه منتقل می‌شود. عمل پوشش‌دهی نیز فرایندی است که در آن لایه‌ای از جوهر به روش‌های رنگ‌زنی، افشانش، ریخته‌گری یا آغشته‌سازی روی یک زیرلایه منتقل می‌شود. روش‌های چاپ شامل چاپ صفحه‌ای (screen printing)، چاپ با پد (pad printing)، چاپ گراور (gravure) و فلکسوگرافیک (flexographic) است. روش‌های پوشش‌دهی نیز شامل پوشش‌دهی چرخه‌ای (spin coating)، تیغه‌ای (doctor blading)، ریخته‌گری، افشانه‌ای، با حدیده شیاردار (slot die)، پرده‌ای (curtain coating)، ریزشی (slide coating) و پوشش‌دهی تیغه‌برلبه (knife-over-edge) می‌شوند. تنها روشی که در هر دو طبقه جای دارد، چاپ جوهرافشان است [۳۲]. برخی از این روش‌ها مانند پوشش‌دهی چرخه‌ای و ریخته‌گری بیشتر برای آماده کردن زیرلایه‌های کوچک و در مقیاس آزمایشگاهی رواج دارند. اما، برخی دیگر مانند چاپ جوهر افشان، پوشش‌دهی افشانه‌ای و غیره برای آماده‌سازی مواد با ظرفیت تولید زیاد می‌تواند با فرایندهای پیوسته صنعتی نظیر فرایند غلتک‌به‌غلتک (roll to roll) که برای تولید دستگاه‌های الکترونیکی آلی و تمام دستگاه‌های الکترونیکی که نیازمند اصلاح سطح زیرلایه و پوشش‌دهی پیوسته با پلیمر رسانا هستند، به کار روند. روش ریخته‌گری: این روش ساده‌ترین روش شکل‌گیری فیلم

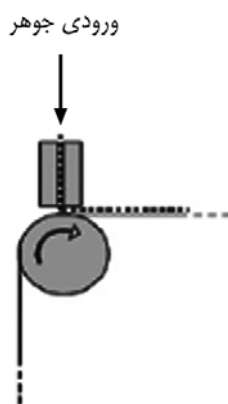


شکل ۲- نمایشی از پوشش‌دهی به روش: (الف) لبه‌تیغه‌ای و (ب) هلالی [۳۷،۳۸].

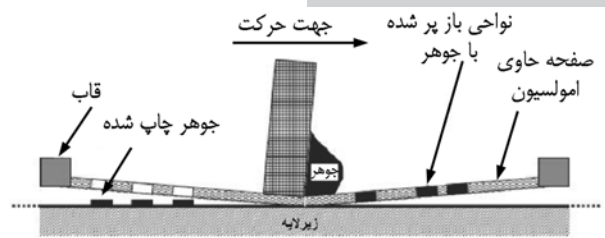
این نوع روش پوشش‌دهی برای محلول‌هایی با گرانشی بیش از 10 CP با سرعت پوشش‌دهی بیش از 10 mm min^{-1} مناسب است (شکل ۳) [۳۷،۳۸].

پوشش‌دهی به روش گراور یا حکاکی: این روش پیچیده‌تر از روش پوشش‌دهی تیغه‌برلبه است، اما مزیت آن صرفه‌جویی در مصرف جوهر است. ساده‌ترین شکل آن سامانه‌ای با غلتک دوگانه است که در آن غلتک پوشش‌دهی یک طرح حکاکی شده دارد. غلتک به طور جزئی وارد حمام جوهر می‌شود و جوهر اضافی پیش از تماس با صفحه از غلتک خارج می‌شود. این غلتک به غلتک تکیه‌گاه که صفحه را هدایت می‌کند فشار می‌آورد. به محض تماس، جوهر موجود در گراور به شکل طرح مورد نظر به زیرلایه منتقل می‌شود. از چالش‌های موجود در این روش، نیاز به غلتک جدید حکاکی شده برای تغییر طرح است که فرایندی پرهزینه است. همچنین، از مزایای آن می‌توان به عملکرد خوب با محلول‌های دارای گرانشی کم و امکان سرعت یافتن زیاد صفحه اشاره کرد (شکل ۴) [۳۷،۳۸].

پوشش‌دهی‌های ریزشی، با شکاف‌های چندگانه و پرده‌ای: روش‌های پوشش‌دهی ریزشی و پرده‌ای برای پوشش‌دهی فیلم چندلایه استفاده می‌شوند. این روش‌ها به منظور تهیه فیلم‌های



شکل ۳- نمایشی از روش پوشش‌دهی با حدیده شیاردار [۳۷،۳۸].



شکل ۱- نمایشی از روش چاپ صفحه‌ای [۳۵].

به‌واسطه پرشدن صفحه با یک امولسیون غیرقابل نفوذ به محلول پوشش‌دهی، در نواحی‌ای که نباید چاپ پدیدار شود، فراهم می‌شود. نواحی مورد نظر برای چاپ بدون امولسیون نگه‌داشته می‌شوند. سپس، صفحه با محلول پوشش‌دهی پرشده و به مجاورت زیرلایه آورده می‌شود. محلول پوشش‌دهی با فشار آوردن ناحیه بدون امولسیون به سطح زیرلایه چاپ می‌شود (شکل ۱) [۳۵].

روش چاپ جوهر افشان: این روش چاپ مبتنی بر شکل‌گیری یک ریزقطره جوهر است که روی زیرلایه، لایه‌گذاری می‌شود. شکل‌گیری ریزقطره به‌وسیله متراکم‌سازی مکانیکی جوهر به‌وسیله افشانک یا با گرمایش امکان‌پذیر است. سپس، ریزقطره به طور الکتروستاتیکی با میدان الکتریکی باردار می‌شود و به سوی زیرلایه شتاب می‌گیرد. در این روش نیز فرمول‌بندی جوهر اهمیت دارد. به طور کلی، جوهرهایی مورد نیازند که گرانشی کمی بین $4-30 \text{ CP}$ دارند و اغلب ترکیبی از تعداد زیادی حلال (گاهی اوقات ۵ تا ۸ حلال مختلف) هستند [۳۶].

روش چاپ با پد: در مواردی که سطح زیرلایه موج‌دار شده یا انحنای محدب یا مقعر در سطح وجود دارد، روش‌های پوشش‌دهی کمی به خوبی عمل می‌کنند. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش چاپ با پد اشاره کرد. در این روش، از یک مهر سیلیکونی برای انتقال نقش به زیرلایه استفاده می‌شود. از معایب این روش احتیاج به مقدار زیادی جوهر برای چاپ است.

روش پوشش‌دهی لبه‌تیغه‌ای و هلالی: این روش شبیه به روش تیغه‌ای است، به‌جز اینکه تیغه در این حالت ساکن و صفحه (وب) متحرک است. تیغه به یک حمام جوهر اتصال دارد که در برابر آن قرار گرفته است. این نوع پوشش‌دهی یک روش پوشش‌دهی با بعد صفر است، به این دلیل که الگودهی با این روش امکان‌پذیر نیست. این روش موجب اتلاف جوهر در حین انجام عملیات پوشش‌دهی نمی‌شود (شکل ۲) [۳۷،۳۸].

پوشش‌دهی به روش حدیده شیاردار: ماسک مهم‌ترین بخش در این روش پوشش‌دهی است که شیارها و مجراها را در دهانه قالب پوشش‌دهی مشخص کرده و جوهر از راه این مجراها پخش می‌شود.

زمان افشاندن کنترل می‌شود [۳۹]. در جدول ۳، انواع مختلف روش‌های پوشش‌دهی و چاپ پلیمرهای رسانای جریان الکتریسیته انحلال‌پذیر (روش‌های محلولی) و مقایسه این روش‌ها با یکدیگر آمده است. همه این روش‌ها بر پایه پوشش‌دهی و چاپ محلولی از پلیمرهای رسانا روی سطح مواداند که در ادامه با تبخیر حلال همراه می‌شوند [۳۲].

رسوب‌دهی پلیمرهای رسانای انحلال‌ناپذیر

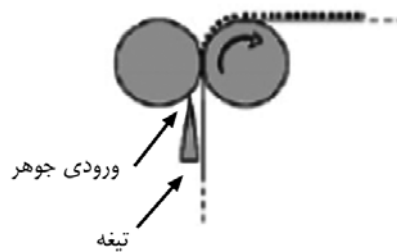
رسوب‌دهی و لایه‌نشانی پلیمرهای رسانا، بدون انحلال آنها، به دلیل پایداری گرمایی زیاد و در نتیجه عدم ذوب و نیز انحلال‌ناپذیری این پلیمرها بسیار دشوار است. رسوب‌دهی و لایه‌نشانی آنها تنها از راه سنتز و پلیمر شدن این پلیمرها روی سطح زیرلایه مورد نظر انجام می‌گیرد. در این روش، مونومرهای پلیمرهای رسانا به‌وسیله گرما، نور، آغازگرهای شیمیایی اکسایشی، الکتروشیمیایی یا با استفاده از پلاسما برای فعال کردن رادیکال‌های واسطه برانگیخته می‌شوند [۳۱]. پوشش‌دهی پلیمرهای رسانای انحلال‌ناپذیر روی سطح زیرلایه، با استفاده از یکی از چند روش ممکن که در ادامه ذکر می‌شود، انجام می‌گیرد.

روش الکتروپلیمر شدن

در این روش، ابتدا مونومر پلیمر رسانای مد نظر در حلال مناسب و در مجاورت یک الکترولیت حل می‌شود. پلیمر رسانا، مستقیماً روی الکتروود آند در سلول الکتروشیمیایی تولید شده و با محلول الکترولیت به عنوان یون مخالف تلفیق می‌شود. خواص فیلم پلیمر رسانا می‌تواند با تغییر الکترولیت، غلظت، دما یا جریان اعمال شده در الکتروپلیمر شدن کنترل شود. پلیمر رسانای نهایی به شکل فیلم روی سطح الکتروود رسوب می‌کند. اکثر اطلاعات درباره سازوکار پلیمر شدن و نیز انتقالات اکسایش و کاهش رخ داده در حین اکسایش بازگشت‌پذیر و کاهش پلیمرهای رسانا، با استفاده از این روش به‌دست آمده است. از مزایای این روش سهولت کنترل شرایط تهیه پلیمر رساناست. محدودیت روش الکتروپلیمر شدن در نوع ماده مورد استفاده به عنوان الکتروود (زیرلایه) است که باید ماده‌ای رسانا، مانند فلزات یا مواد کربنی باشد. در غیراین‌صورت، هیچ‌گاه لایه‌ای از پلیمر رسانا روی سطوح عایق، در الکتروپلیمر شدن ایجاد نمی‌شود [۳].

روش پلیمر شدن شیمیایی درجا درون محلول

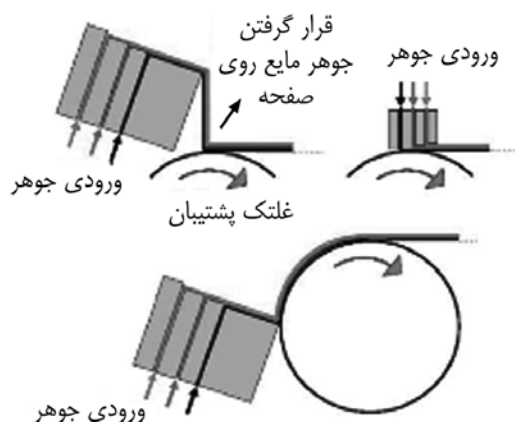
روش دیگری که می‌توان با آن پلیمرهای رسانا را روی سطح



شکل ۴- نمایی از پوشش‌دهی به روش حکاکی [۳۷،۳۸].

عکاسی که نیاز به قرارگرفتن چند لایه روی هم است، گسترش یافته‌اند. چالش موجود در این روش‌ها آن است که شارش بسیار سریع مرکب لازم است. این موضوع بر این حقیقت دلالت دارد که برای پوشش‌دهی سرعت بسیار زیاد صفحه مورد نیاز است. معمولاً سرعت صفحه از 4 ms^{-1} تجاوز می‌کند (شکل ۵) [۳۲].

روش پوشش‌دهی افشانه‌ای: فناوری افشاندن در کاربردهای وسیعی از قبیل پوشش‌دهی سطح، رطوبت‌افزایی، احتراق و غیره به کار می‌رود. هر حوزه کاربردی به منظور رسیدن به نتیجه مورد نظر به افشانک‌های گوناگون نیاز دارد. افشانک ذره‌ساز هوا و افشانک فراصوتی بهترین درجه ریزسازی ذرات را فراهم می‌کنند. سه نوع نشست خشک، میانه و مرطوب وجود دارد. در نوع مرطوب، فاصله افشانک تا نمونه کم است که منجر به شکل‌گیری لایه پلیمری مرطوب در قسمت بالای زیرلایه می‌شود. بنابراین، لایه‌ای غیریکنواخت بدون کنترل ضخامت فراهم می‌شود. در نوع خشک، فاصله افشانک تا نمونه زیاد است و تمام حلال پیش از رسیدن به نمونه تبخیر می‌شود و پودری از پلیمر شکل می‌گیرد. در نوع میانه که بیشتر برای لایه‌نشانی فیلم‌های نازک آلی مناسب است، لایه‌ای یکنواخت شکل می‌گیرد و ضخامت لایه به طور دقیق با تنظیم



شکل ۵- نمایی از روش‌های پوشش‌دهی: (الف) ریزشی، (ب) با شکاف‌های چندگانه و (ج) پرده‌ای [۳۲].

جدول ۳- مقایسه بین روش‌های مختلف پوشش‌دهی و چاپ [۳۲].

روش پوشش‌دهی	مقدار اتلاف جوهر	قابلیت الگودهی	سرعت فرایند	تهیه جوهر	گرانروی جوهر (cP)	ضخامت فیلم مرطوب (μm)	سازگاری با فرایند غلتک به غلتک
چرخه‌ای	زیاد	۰ جهتی	-	ساده	۱	۰-۱۰۰	خیر
تیغه‌ای	اندک	۰ جهتی	-	ساده	۱	۰-۱۰۰	بله
ریخته‌گری	اصلا	۰ جهتی	-	مناسب	۱	۵-۵۰۰	خیر
افشاندن	مقداری	۰ جهتی	۱-۴	مناسب	۲-۳	۱-۵۰۰	بله
تیغه بر لبه	اصلا	۰ جهتی	۲-۴	مناسب	۳-۵	۲۰-۷۰۰	بله
هلالی	اصلا	۰ جهتی	۳-۴	ساده	۱-۳	۵-۵۰۰	بله
پرده‌ای	اصلا	شبه ۳ جهتی	۴-۵	بحرانی	۱-۴	۵-۵۰۰	بله
ریزشی	اصلا	شبه ۳ جهتی	۳-۵	بحرانی	۱-۳	۲۵-۲۵۰	بله
حدیده شیاردار	اصلا	۱ جهتی	۳-۵	مناسب	۲-۵	۱۰-۲۵۰	بله
صفحه‌ای	اصلا	۲ جهتی	۱-۴	طاعت فرسا	۳-۵	۱۰-۵۰۰	بله
جوهر افشان	اصلا	رقمی	۱-۳	مناسب	۱	۱-۵۰۰	بله
حکاکی	اصلا	۲ جهتی	۳-۵	سخت	۱-۳	۵-۸۰	بله
فلکسو	اصلا	۲ جهتی	۳-۵	طاعت فرسا	۱-۳	۵-۲۰۰	بله
پد	اصلا	۲ جهتی	۱-۲	بحرانی	۱	۵-۲۵۰	بله

سرعت: (۱) بسیار آهسته، (۲) آهسته $< 1 \text{ m min}^{-1}$ ، (۳) متوسط $1-10 \text{ m min}^{-1}$ ، (۴) سریع $10-10^2 \text{ m min}^{-1}$ و (۵) بسیار سریع $10^2-10^3 \text{ m min}^{-1}$ و گرانروی جوهر: (۱) بسیار کم $< 10 \text{ cP}$ ، (۲) کم $10-10^2 \text{ cP}$ ، (۳) متوسط 10^2-10^3 cP ، (۴) زیاد 10^3-10^4 cP و (۵) بسیار زیاد 10^4-10^5 cP .

این فرایند به متغیرهای متعددی مانند: نوع اکسنده و غلظت واکنش‌دهنده‌ها وابسته است [۴۱، ۴۲]. پلیمر شدن شیمیایی در توده محلول اتفاق افتاده و رسوب پلیمرهای حاصل به عنوان جامدات انحلال‌ناپذیر خواهند بود. اما بخشی از پلیمرهای رسانا که با پلیمر شدن شیمیایی ایجاد می‌شوند، می‌توانند به طور خودبه‌خود روی سطح مواد مختلف غوطه‌ور در محلول پلیمر شدن، لایه‌نشانی و رسوب داده شوند. به‌منظور پوشش‌دهی و لایه‌نشانی مواد با یک لایه از پلیمرهای رسانا، باید پلیمر شدن توده تا جای ممکن کاهش یافته و در عوض اکثر پلیمر رسانای ایجاد شده روی سطح ماده مورد نظر لایه‌نشانی شود. مقدار پلیمری که به شکل لایه‌نشانی شده به دست می‌آید به متغیرهای گوناگونی مانند غلظت اجزای موجود در محلول، نسبت مولی اکسنده به مونومر، دمای واکنش و روش اصلاح سطح موادی که قرار است با پلیمر رسانا پوشش‌دهی شوند، وابسته است. پلیمر شدن توده به طور کامل متوقف نمی‌شود،

زیرلایه‌های مختلف به شکل یک لایه رسوب داد، پلیمر شدن شیمیایی درجا در محلول (پلیمر شدن توده) است که با اکسنده‌های شیمیایی نسبتاً قوی مانند آمونیم پراکسی دی‌سولفات، یون‌های آهن، آنیون‌های پرمنگنات یا دی‌کرومات و پراکسید هیدروژن انجام می‌گیرد. این اکسندها باعث اکسایش مونومرهای پلیمر رسانا در یک محلول مناسب و ایجاد رادیکال کاتیون‌های فعال شیمیایی مونومرها شده که این واسطه‌های فعال باعث شروع فرایند پلیمر شدن می‌شوند. رادیکال کاتیون‌ها با مولکول‌های مونومری واکنش داده و تولید الیگومرها یا پلیمرهای انحلال‌ناپذیر می‌کنند. فرایند پلیمر شدن اکسایشی شیمیایی، معمولاً با یک تغییر قابل مشاهده در رنگ محلول پلیمر شدن همراه است. به‌طوری که محلول بی‌رنگ ابتدایی، پس از گذشت یک مدت زمان مشخص، به رنگ تیره درآمده که نشانه‌ای از تشکیل و ایجاد دیمرها و اولیگومرهاست. پس از مدتی، رسوبات جامد پلیمری تشکیل می‌شوند. سرعت

مونومرها و ایجاد واسطه‌های فعال در دماهای بسیار زیاد (بیشتر از $600 \sim 700^\circ\text{C}$) می‌شود. در ادامه این واسطه‌های فعال روی سطح زیرلایه در دماهای زیر 100°C با یکدیگر واکنش داده و در نهایت فیلم پلیمری روی سطح زیرلایه تشکیل می‌شود [۵۰]. از مزایای این روش عدم نیاز به استفاده از حلال و کاتالیزور است. این موضوع باعث آلودگی کمتر و حذف محصولات جانبی در محصول نهایی می‌شود. همچنین، به کمک این روش می‌توان اشکال متنوعی در اندازه‌های نانو به شکل لوله، سیم و لیاف را افزون بر فیلم‌های نازک صفحه‌ای تهیه کرد [۵۱،۵۲].

روش رسوب‌دهی به کمک پلاسما

روش رسوب‌دهی و لایه‌نشانی پلیمرهای رسانا به کمک پلاسما نیز روشی برای لایه‌نشانی پلیمرهای رسانای انحلال‌ناپذیر است. در این روش ابتدا اعمال میدان الکتریکی در ولتاژ زیاد مناسب به یک گاز خنثی مانند آرگون در فشار کاهش‌یافته (کمتر از $1/3 \text{ kPa}$)، موجب شکست و تجزیه مولکول‌های گاز شده و در نتیجه محیط تخلیه پلاسمایی شامل الکترون‌ها، یون‌ها و گونه‌های تهیج‌یافته ایجاد می‌شود. سپس، مونومر تبخیر شده و با برخورد با این گونه‌های تهیج‌یافته، موجب ایجاد واسطه‌های فعال و انجام پلیمر شدن میان آنها می‌شود. در نهایت، لایه‌ای از پلیمر رسانا روی سطح زیرلایه ایجاد می‌شود که به پلیمر ایجاد شده در این روش پلیمر پلاسمایی می‌گویند [۵۳]. پلیمر شدن پلاسما روشی با دمای کم همراه با کیفیت خوب فیلم تولیدی و با قابلیت رسوب‌دهی روی زیرلایه‌های مختلف است. همچنین در این روش، به حلال نیازی نیست و اصطلاحاً روش خشک است. به همین دلیل، روشی مناسب در صنعت میکروالکترونیک بوده و روشی نسبتاً ارزان با سادگی راکتور است. چسبندگی فیلم حاصل به زیرلایه به علت فعال‌سازی زیرلایه درون محیط پلاسما، زیاد است [۵۴،۵۵]. ساختار مولکولی و ویژگی‌های فیلم پلیمری تولیدی به مونومر، ترکیبات فاز گازی، سرعت جریان مونومر، فشار راکتور و توان پلاسما وابسته است. برای مثال، با افزایش توان پلاسما سرعت رسوب‌دهی فیلم حاصل نیز افزایش می‌یابد [۵۶،۵۷].

نتیجه‌گیری

ویژگی‌های مورد نیاز یک پلیمر برای استفاده در دستگاه‌های الکترونیکی انعطاف‌پذیر آلی به عنوان زیرلایه و همچنین الکترو

اما با تنظیم شرایط یاد شده می‌توان مقدار مناسبی از پلیمر رسانا را به شکل رسوب روی سطح مواد به دست آورد [۴۳-۴۵].

روش پلیمر شدن شیمیایی روی سطح زیرلایه

از دیگر روش‌های شیمیایی رسوب‌دهی پلیمرهای رسانا، پلیمر شدن شیمیایی انجام شده روی سطح زیرلایه است که پلیمر شدن مستقیماً روی سطح زیرلایه انجام می‌گیرد. مهم‌ترین مزیت فرایند مزبور این است که پلیمر شدن صرفاً روی سطح انجام شده و پلیمر شدن توده درون محلول، انجام نمی‌گیرد [۴۶،۴۷]. در این روش ابتدا باید یک لایه از مونومر روی سطح زیرلایه مورد نظر ایجاد شده و سپس پلیمر شدن به وسیله یک اکسنده روی سطح زیرلایه انجام گیرد یا برعکس، ابتدا یک لایه از اکسنده روی سطح زیرلایه ایجاد شده و به دنبال آن پلیمر شدن با مونومر روی سطح زیرلایه مورد نظر انجام می‌گیرد. ایجاد یک لایه از مونومر یا اکسنده روی سطح زیرلایه مورد نظر به ۲ حالت می‌تواند انجام گیرد:

۱- جذب و تورم زیرلایه از راه قرارگرفتن زیرلایه درون مونومر یا درون اکسنده که از راه سازوکار انتقال یون انجام می‌گیرد یا از راه قرارگرفتن زیرلایه درون محلول مونومر یا محلول اکسنده به دست می‌آید. در نتیجه یک لایه از مونومر یا اکسنده روی سطح زیرلایه مورد نظر حاصل می‌شود.

۲- از راه پوشش‌دهی سطح زیرلایه با محلول مونومری یا محلول شامل اکسنده که در ادامه با تبخیر حلال و ایجاد یک لایه از مونومر یا اکسنده روی سطح زیرلایه همراه است. سپس، سطح زیرلایه مورد نظر که با یک لایه از مونومر یا اکسنده پوشش داده شده است، در معرض یک فاز گازی یا یک محلول شامل اکسنده یا مونومر قرار گرفته و پلیمر شدن شیمیایی تنها روی سطح زیرلایه انجام می‌گیرد. از جمله معایب این روش رسوب‌دهی محدود شدن آن تنها به موادی است که بتوانند به وسیله یک لایه از مونومر یا اکسنده در مراحل جداگانه و پیش از انجام پلیمر شدن سطح، پوشش یافته یا غنی‌سازی شوند [۴۷،۴۹].

روش رسوب‌دهی بخارات شیمیایی

روش رسوب‌دهی بخارات شیمیایی، روشی برای رسوب‌دهی و لایه‌نشانی پلیمرهای رسانای انحلال‌ناپذیر است. در این روش، ابتدا مونومر خالص در دماهای زیر 100°C تبخیر می‌شود. سپس، بخارات مونومر از درون راکتور با جریان یک گاز خنثی مانند آرگون انتقال می‌یابند. بخارات مونومر در حین عبور از درون راکتور از منطقه تجزیه‌گرمایی عبور می‌کنند که موجب تجزیه

است. در مقابل، رسوب‌دهی پلیمرهای رسانای انحلال‌ناپذیر به دلیل پایداری گرمایی زیاد و در نتیجه عدم ذوب و نیز انحلال‌ناپذیری آنها بسیار دشوار است و رسوب‌دهی و لایه‌نشانی آنها از راه سنتز و انجام پلیمر شدن این پلیمرها روی سطح زیرلایه مورد نظر انجام می‌گیرد.

مراجع

- Crawford G., *Flexible Flat Panel Display Technology*, Wiley, New York, 79, 2005.
- Lee K.H., Cho S.N., Park S.H., Heeger A.J., Lee C.W., and Lee S.H., Metallic Transport in Polyaniline, *Nature*, **441**, 65-68, 2006.
- Dejesus M.C., Fu Y., and Weiss R.A., Conductive Polymer Blends Prepared By In Situ Polymerization of Pyrrole: A Review, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1936-1943, 1997.
- Paetzold R., Heuser K., Henseler D., Roeger S., Wittmann G., and Winnacker A., Performance of Flexible Polymeric Light Emitting Diodes Under Bending Conditions, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3342-3344, 2003.
- Ginley D.S. and Bright C., Transparent Conducting Oxides, *MRS Bull.*, 15-8, 2000.
- Lewis J., Grego S., Chalamala B., Vick E., and Temple D., Highly Flexible Transparent Electrodes for Organic Light-Emitting Diode-Based Displays, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3450-3452, 2004.
- Kim Y., Cook S., Tuladhar S.M., Choulis S.A., Nelson J., and Durrant J.R., A Strong Regioregularity Effect in Self Organizing Conjugated Polymer Films and High-Efficiency Polythiophene: Fullerene Solar Cells, *Nat. Mater.*, **5**, 197-203, 2006.
- Aguirre C.M., Auvray S., Pigeon S., Izquierdo R., Desjardins P., and Martel R., Carbon Nanotube Sheets as Electrodes in Organic Light-Emitting Diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 183104, 2006.
- Lewis H.G.P., Conductive Polymer Coatings and Methods of Forming the Same, *US Pat, 0117268 A1*, 2009.
- Na S.I., Kim S.S., Jo J., and Kim D.Y., Efficient and Flexible ITO-Free Organic Solar Cells Using Highly Conductive Polymer Anodes, *Adv. Mater.*, **20**, 4061-4067, 2008.
- Cui J., Wang A., Edleman N.L., Ni J., Lee P., Armstrong N.R., and Marks T.J., Indium Tin Oxide Alternatives-High Work Function Transparent Conducting Oxides as Anodes for Organic Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.*, **13**, 1476, 2001.
- Schlatmann A.R., Floet D.W., Hillberer A., Garten F., Smulders P.J.M., Klapwijk T.M., and Hadziioannou G., Indium Contamination from the Indium-Tin-Oxide Electrode in Polymer Light-Emitting Diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1764, 1996.
- Scott J.C., Kaufman J.H., Brock P.J., Dipietro R., Salem J., and Goitia J.A., Degradation and Failure of MEH-PPV Light-Emitting Diodes, *J. Appl. Phys.*, **79**, 2745, 1996.
- Koniger T. and Munstedt H., Advanced Device for Testing the Electrical Behavior of Conductive Coatings on Flexible Polymer Substrates Under Oscillatory Bending: Comparison of Coatings of Sputtered Indium-Tin Oxide and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Meas. Sci. Technol.*, **19**, 055709/1, 2008.
- Kim H., Horwitz J.S., Kushto G.P., Kafafi Z.H., and Chrisey D.B., Indium Tin Oxide Thin Films Grown on Flexible Plastic Substrates by Pulsed-Laser Deposition for Organic Light Emitting Diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 284-286, 2001.
- Heuer H.W., Wehrmann R., and Kirchmeyer S., Electrochromic Window Based on Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)- Poly(styrene sulfonate), *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 89-94, 2002.
- Lefenfeld M., Blanchet G., and Rogers J.A., High Performance Plastic Transistors With Printed Polyaniline Electrodes, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **769**, 1-6, 2003.
- Weber A., Deutschbein S., Plichta A., and Habeck A., Thin Glass Polymer Systems as Flexible Substrates for Displays, *SID Dig.*, **33**, 53-55, 2002.
- Shin H.S., Koo J.B., Jeong J.K., Mo Y.G., Chung H.K., and Cheon J.H., 4.1 Inch Top Emission AMOLED on Flexible Metal Foil, *SID Dig.*, **34**, 1642-1645, 2005.

20. MacDonald B.A., Rollins K., Eveson R., Rakos K., Rustin B.A., and Handa M., New Developments in Polyester Film for Flexible Electronics, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **769**, 1-8, 2003.
21. Burns S.E., Reynolds K., Reeves W., Banach M., Brown T., and Chalmers K., Flexible Active-Matrix Displays, *SID Dig.*, **36**, 19-21, 2005.
22. Gelinck G.H., Huitema H.E.A., Mil M.V., Veenendaal E.V., Lieshout P., and Touwslager F.J., Rollable QVGA Active Matrix Displays Based on Organic Electronics, *SID Dig.*, **36**, 6-9, 2005.
23. Yan M., Kim T.W., Erlat A.G., Pellow M., Foust D.F., and Liu J., A Transparent, High Barrier, and High Heat Substrate for Organic Electronics, *Proc. IEEE*, **93**, 1468-77, 2005.
24. Lewis J., Material Challenge for Flexible Organic Devices, *Mater. Today*, **9**, 38-45, 2006.
25. Choi M.C., Polymers for Flexible Displays: From Material Selection to Device Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 581-630, 2008.
26. Liu X.H., Ma P.X., Polymeric Scaffolds for Bone Tissue Engineering, *Ann. Biomed. Eng.*, **32**, 477-486, 2004.
27. Desai S. and Singh R.P., *Long-Term Properties of Polyolefins*, Albertsson A.C. (Ed.), New York, Springer, 231-293, 2004.
28. Chan C.M., Ko T.M., and Hiraoka H., Polymer Surface Modification by Plasmas and Photons, *Surf. Sci. Rep.*, **24**, 3-54, 1996.
29. Balas F., Kawashita M., Nakamura T., and Kokubo T., Formation of Bone-Like Apatite on Organic Polymers Treated with a Silane-Coupling Agent and a Titania Solution, *Biomaterials*, **27**, 1704-1710, 2006.
30. Roncali J., Synthetic Principles for Band Gap Control in Linear π -Conjugated Systems, *Chem. Rev.*, **97**, 173-206, 1997.
31. Salleo A., Charge Transport in Polymeric Transistors, *Mater. Today*, **10**, 38-45, 2007.
32. Frederik C., Krebs, Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: A Review of Printing and Coating Techniques, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 394-412, 2009.
33. Norrman K., Ghanbari-Siahkali A., Larsen N.B., Studies of Spin-Coated Polymer Films, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C*, **101**, 174-201, 2005.
34. Mens R., Adriaensens P., Lutsen L., Swinnen A., Bertho S., Ruttens B., D'Haen J., Manca J., Cleij T., Vanderzande D., and Gelan J., NMR Study of the Nanomorphology in Thin Films of Polymer Blends Used in Organic PV Devices: MDMO-PPV/PCBM, *J. Pol. Sci., A: Pol. Chem.*, **46**, 138-145, 2008.
35. Krebs F.C., Jorgensen M., Norrman K., Hagemann O., Alstrup J., Nielsen T.D., Fyenbo J., Larsen K., and Kristensen J., A Complete Process for Production of Flexible Large Area Polymer Solar Cells Entirely Using Screen Printing, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 422-441, 2009.
36. Hoth C.N., Choulis S.A., Schilinsky P., and Brabec C.J., High Photovoltaic Performance of Inkjet Printed Polymer: Fullerene Blends, *Adv. Mater.*, **19**, 3973-3978, 2007.
37. *The Printing Ink Manual*, Leach R.H., Pierce R.J., Hickman E.P., Mackenzie M.J., and Smith H.G. (Eds.), Springer, Netherlands, 2007.
38. *Coatings Technology Handbook*, Tracton A.A. (Ed.), 3rd ed., CRC, Boca Raton, FL, 2006.
39. A. Abdellah, B. Fabel, P. Lugli, and G. Scarpa, Spray Deposition of Organic Semiconducting Thin-Films: Towards the Fabrication of Arbitrary Shaped Organic Electronic Devices, *Organic Electronics*, **11**, 1031-1038, 2010.
40. Krebs F.C., Roll-to-Roll Fabrication of Monolithic Large-Area Polymer Solar Cells Free From Indium-Tin-Oxide, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 394-412, 2009.
41. Mazeikiene R. and Malinauskas A., The Autocatalytic Oxidation of Aniline by Persulfate and Permanganate as a Means for the Deposition of a Thin Polyaniline Film, *J. Chem. Res. (S)*, 622-623, 1999.
42. Mazeikiene R. and Malinauskas A., Deposition of Polyaniline on Glass and Platinum by Autocatalytic Oxidation of Aniline with Dichromate, *Synth. Met.*, **108**, 9-14, 2000.
43. Kamat S.V., Room Temperature Synthesis and Characterization of Polythiophene Thin Films by Chemical Bath Deposition (CBD) Method, *Mater. Chem. Phys.*, **132**, 228-232, 2012.
44. Madl C.M., Kariuki P.N., Gendron J., Piper L.F.J., and Jones W.E. (Jr.), Vapor Phase Polymerization of Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) on Flexible Substrates for Enhanced Transparent Electrodes, *Synth. Met.*, **161**, 1159-1165, 2011.
45. Hohnholz D., MacDiarmid G., Sarnob M., and Jones E., Uniform Thin Films of Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Prepared by In-Situ Deposition, *Chem. Commun.*, 2444-2445, 2001.
46. Morsli M., Bonnet A., Samiu F., and Lefrant S., Electrical Properties of Polybithiophene-Polystyrene Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 213-216, 1996.

47. Vandenschoor R., Vandeleur R., and Dewit J., Synthesis of a Polypyrrole Film on a Non-Conducting Substrate: The Influence of the Acid Concentration on The Fe^{3+} Equilibria, *Synth. Met.*, **102**, 1404-1415, 1999.
48. Khedkar S.P. and Radhakrishnan S., Application of Dip-Coating Process for Depositing Conducting Polypyrrole Films, *Thin Solid Films*, **303**, 167-172, 1997.
49. Zoppi R.A. and De Paoli M.A., Chemical Preparation of Conductive Elastomeric Blends: Polypyrrole/EPDM-II. Utilization of Matrices Containing Crosslinking Agents, Reinforcement Fillers and Stabilizers, *Polymer*, **37**, 1999-2009, 1996.
50. Lee C.Y. and Jin M.H.C., Fabrication of Low Band-Gap Polymer Solar Cells Using Chemical Vapor Deposition Polymerization, *Proc. SPIE*, **6656**, 66560Y-1, 2007.
51. Kim K. and Jin J.I., Onset of Thermal Degradation in Poly(p-phenylene vinylene) Films Deposited by Chemical Vapor Deposition, *Nano Lett.*, **11**, 631-636, 2001.
52. Lee C.Y., Crosslinked Structure of Pristine Poly(p-phenylene vinylene) Thin-Films Synthesized by Chemical Vapor Deposition Polymerization, *Synth. Met.*, **159**, 1050-1054, 2009.
53. Silverstein M. and Visoly I., Plasma Polymerized Thiophene: Molecular Structure and Electrical Properties, *Polymer*, **43**, 11-20, 2002.
54. Wang J., Comparative Study of Chemically Synthesized and Plasma Polymerized Pyrrole and Thiophene Thin Films, *Thin Solid Films*, **446**, 205-217, 2004.
55. John J., Investigations on the Mechanism of Carrier Transport in Plasma Polymerized Pyrrole Thin Films, *J. Phys. Chem. Solid.*, **71**, 935-939, 2010.
56. Kim M.C., High-Rate Deposition of Plasma Polymerized Thin Films Using PECVD Method and Characterization of Their Optical Properties, *Surf. Coat. Technol.*, **169**, 595-599, 2003.
57. Zhao X.Y., Deposition of Plasma Conjugated Polynitrile Thin Films and Their Optical Properties, *Eur. Polym. J.*, **42**, 2161-2167, 2006.