



انجمن علمی شیمیای رنگ ایران

AMNC

available online @ amnc.ir

نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین - ۱۷ (۱۳۹۵) ۱۲۲۲-۱۲۱۵

بررسی اثر کمک حلال‌ها در فرمول‌بندی مرکب جوهرافشان پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات قبل و پس از چاپ

آتشه سلیمانی گرگانی^{۱*}، سالار آتش پر^۲، غلامرضا کبریایی^۲، سمانه جعفری فرد^۱

۱. گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران

۲. سازمان بهره‌وری انرژی ایران (سابا)، تهران



چکیده

توسعه ی قطعات الکترونی / نوری منعطف با فناوری چاپ به مرکب‌های ویژه ای بر پایه ی مواد رسانا و یا نیمه رسانا نیاز دارد. پلیمر رسانای پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات از جمله موادی است که در این فناوری بسیار پرکاربرد بوده و در وسایل الکترونی - نوری متفاوت از جمله دیودهای نورتاب آلی و سلول‌های خورشیدی به کار می رود. در این مطالعه مرکب این ماده با کمک حلال‌های متفاوت تهیه شده و قابلیت چاپ آن توسط چاپگر جوهرافشان و ویژگی‌های پس از چاپ آن شامل رسانایی و مورفولوژی سطح چاپ شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد مرکب حاوی پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات از لحاظ رئولوژیکی و اندازه ذرات قابلیت اعمال از طریق چاپگر جوهرافشان را دارد. همچنین نتایج بررسی فیلم مرکب چاپ شده پس از چاپ نشان داد استفاده از کمک حلال دی متیل فرمامید بهترین شرایط را برای چاپ این ماده توسط چاپگر جوهرافشان ایجاد می کند.

تاریخ دریافت:

۹۴/۳/۳۰

تاریخ پذیرش:

۹۴/۹/۱۴

پلیمر رسانا، چاپ جوهرافشان، پلی اتیلن دی اکسی تیوفن،

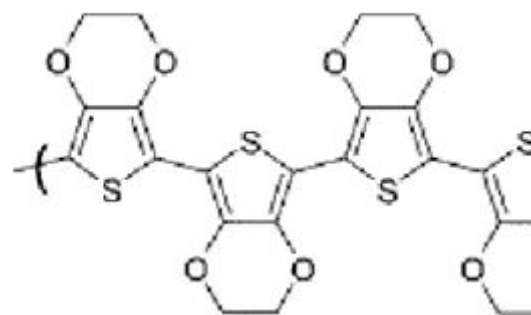
پلی استایرن سولفونات، کمک حلال قطبی، پیوند یونی

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

مواد پلیمری به ویژه پلیمرهای رسانا گزینه ی بسیار مناسبی برای تولید قطعات و تجهیزات الکترونی- نوری هستند. این پلیمرها باید ویژگی های منحصر به فردی مانند قابلیت انحلال در حلال های مختلف، پایداری شیمیایی بالا و رسانایی مناسب را برای اعمال بر روی زیربندهای مختلف دارا باشند. پلیمرهایی که قابلیت انحلال در حلال های قطبی را دارند می توانند در دمای پایین و بر روی هر نوع زیربندی از جمله زیربندهای منعطف اعمال شوند. چنین پلیمرهایی برای کاربرد در قطعات الکترونی منعطف بسیار مناسب خواهند بود. کاربرد این پلیمرهای رسانا در بسته بندی های ضد الکتریسیته ساکن^۱، قطعات میکرو الکترونیکی^۲، قطعات الکترونی- نوری^۳ و دیودهای نورتاب^۴ خواهد بود.

پلی اتیلن دی اکسی تیوفن^۵ یکی از این پلیمرهای رسانا است. ساختار پلی اتیلن دی اکسی تیوفن اولین بار در سال ۱۹۸۰ توسط بایر^۶، سنتز شد و سپس توسط گروه های زیادی در سراسر جهان مورد مطالعه قرار گرفت. ساختار مولکولی این ماده در شکل ۱ نشان داده شده است. این ساختار ابتدا به عنوان لایه ای ضد الکتریسیته ساکن در وسایل مختلف مانند فیلم عکاسی به کار گرفته شد. این ساختار به دلیل رسانایی بالا ($0.0005 \Omega / \text{cm}$)، ایجاد شکل ظاهری شفاف و مقاومت شیمیایی مناسب بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این ساختار پلیمری مزدوج از مونومر اتیلن دی اکسی تیوفن تولید می شود. پلی اتیلن دی اکسی تیوفن نیز درست مانند پلی آنیلین از نظر ساختار شیمیایی در حلال های قطبی متداول مانند آب نامحلول است [۱-۴].

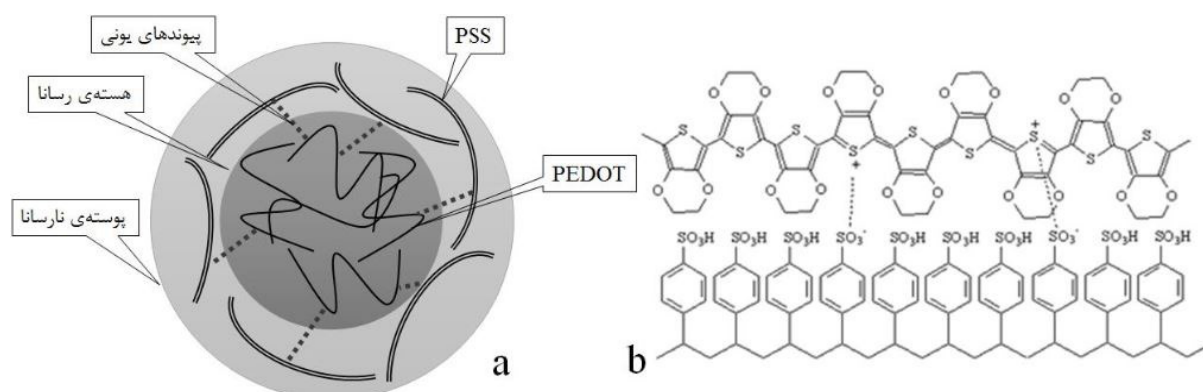


شکل ۱) ساختار شیمیایی پلی اتیلن دی اکسی تیوفن

برای غلبه بر مشکل حلالیت پایین پلی اتیلن دی اکسی تیوفن به صورت خالص، پلیمریزاسیون این ماده در حضور یک پلی الکترولیت محلول در آب مانند پلی استایرن سولفونات^۱ صورت می گیرد. پلی استایرن سولفونات به منظور تعادل بار الکتریکی و ایجاد دیسپرسیون پایدار در محلول، با کمک برهم کنش های یونی به پلی اتیلن دی اکسی تیوفن متصل شده و موجب پایداری پراکنش پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات در آب می شود و یک ساختار امولسیون ایجاد کند. این پلی الکترولیت مانند یک ناخالصی و یون ناهم نام در محلول عمل می کند. حضور این ماده شکل گیری یک محلول کلونیدی پایدار از پلی اتیلن دی اکسی تیوفن در آب را ممکن می سازد. در حالت کلی این ذرات کلونیدی زنجیره های به هم گره خورده ی پلی استایرن سولفونات هستند که واحدهای الیگومری پلی اتیلن دی اکسی تیوفن به صورت یونی به آن ها متصل شده اند. در محلول آبی، آبگریزی الیگومرهای پلی اتیلن دی اکسی تیوفن موجب جهت گیری این ساختارها به صورتی می شود که گروه های آبدوست سولفات به سمت بیرون و قسمت های غنی از پلی اتیلن دی اکسی تیوفن به سمت داخل زنجیره های به هم گره خورده قرار بگیرند. از دید ماکروسکوپی چنین حالتی موجب ایجاد مایسلی با یک هسته ی رسانای غنی از پلی اتیلن دی اکسی تیوفن و یک پوسته ی غنی از پلی استایرن سولفونات می شود. تحقیقات نشان می دهند با ایجاد تغییر در نسبت پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات و همچنین ساختار حلالی مورد استفاده می توان بر نوع شکل گیری این ذرات کروی و به دنبال آن میزان رسانایی این آمیزه ی پلیمری تاثیر گذار بود. ساختار مولکولی پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات و ساختار مایسل آن در محمل آبی در شکل ۲ نشان داده شده است [۵-۷]. با رفع مشکل حلالیت این ساختار، در بیشتر تحقیقات از روش انحلالی برای لایه نشانی این پلیمر رسانا بر روی زیربند استفاده می شود. در این روش محلول آبی پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات تهیه می شود و بر روی زیربند اعمال می شود. سپس با اعمال حرارت آب تبخیر شده و یک لایه از پلیمر بر روی سطح باقی می ماند. روش های اعمال متفاوتی برای محلول این پلیمر بر روی زیربند به کار گرفته می شود که از میان آن ها می توان به پوشش دهی چرخشی، چاپ جوهرافشان و روش های چاپ تماسی اشاره کرد. با استفاده از این روش ها می توان فیلمی با ضخامت بسیار پایین و پیوسته از محلول پلیمر رسانا تولید کرد [۹].

1 Poly Styrene Sulfonate (PSS)

- 1 Antistatic packaging
- 2 Microelectronics
- 3 Photovoltaic
- 4 Light emitting diodes
- 5 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
- 6 Bayer AG



شکل ۲) ساختار پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات a. مایسلی [۸]، b. مولکولی

پایه ایندیم تین اکساید^۱ می باشد پوشش داده می شود، در این مطالعه نیز هدف بررسی خصوصیات چاپی مرکب جوهرافشان بر پایه پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات بر روی لایه ی پلی اتیلن ترفتالات^۲ پوشش داده شده با ایندیم تین اکساید بوده است [۱۳-۱۵]. در این بررسی مرکب های پایه آبی حاوی پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات برای اعمال از روش چاپ جوهرافشان فرمول بندی شده و در فرمولاسیون آن ها کمک حلال های آلی با ممان دوقطبی، نقطه جوش و ساختار شیمیایی متفاوت افزوده شده است. این تغییرات در فرمول بندی مرکب این پلیمر رسانا به منظور به دست آوردن بهترین کمک حلال برای ایجاد رسانایی بالا و ایجاد مورفولوژی مناسب روی سطح چاپ شده و همچنین اندازه ذرات، گرانبوی و کشش سطحی مناسب برای اعمال از طریق چاپگر جوهرافشان صورت گرفته است.

۲) بخش تجربی

۱(۲) مواد

در این تحقیق زیراینند پلی اتیلن ترفتالات پوشش داده شده با ایندیم تین اکساید، که در بیشتر تحقیقات به عنوان زیراینند برای تولید دیودهای نورتاب مورد استفاده قرار می گیرد از شرکت سیگما آلدریج تهیه شد که دارای مقاومت سطحی حدود $5 \Omega/cm^2$ و ضخامت $60 \mu m$ و $130 \mu m$ میکرون بود. همچنین محلول دیسپرس شده پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات از شرکت سیگما آلدریج خریداری شد (دیسپرسیون $1/3\%$ وزنی ماده در آب). کمک حلال های مختلف دی متیل سولفوکسید^۳،

چاپ جوهرافشان به علت دقت زیاد، هدر رفت مرکب ناچیز و سرعت تولید بالا بیش از سایر روش ها مورد توجه قرار گرفته است. آنچه در چاپ جوهر افشان بسیار اهمیت دارد فرمول بندی مرکب پلیمر خواهد بود. در چاپ جوهرافشان، اندازه ی ذرات فرمول بندی، گرانبوی و همچنین کشش سطحی مرکب باید در محدوده ی خاصی قرار بگیرد تا جوهر مورد نظر بتواند از نازل چاپگر خارج شده و چاپ با کیفیت و دقیقی را ایجاد کند [۲]. اگر گرانبوی مرکب جوهر افشان زیاد باشد، چاپگر توانایی خارج کردن مرکب از نازل^۱ را نخواهد داشت و همچنین کم بودن میزان گرانبوی مشکلات دیگری مانند خروج بیش از حد مرکب از نازل در حین خروج قطره از نازل و کاهش کیفیت چاپ خواهد شد. کشش سطحی بالای مرکب نیز موجب کاهش چسبندگی مرکب به سطح نازل می شود. کشش سطحی پایین نیز چسبندگی زیاد مرکب به دیواره ی نازل و خروج دشوار آن از نازل را در پی خواهد داشت. علاوه بر این موارد، کوچک بودن قطر نازل در چاپ جوهرافشان، سبب شده است که عوامل مختلفی باعث گرفتگی آن و مختل شدن روند خروج قطره از نازل شود. بزرگ بودن اندازه ذرات و ناپایدار بودن آن ها یکی از شایع ترین این عوامل است. همچنین در برخی از موارد به علت مناسب نبودن نسبت حلال ها در ترکیب بندی مرکب جوهر افشان، احتمال تبخیر زود هنگام مرکب و گرفتگی نازل وجود دارد. به همین دلیل برای تهیه ی مرکب حاوی پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات با قابلیت چاپ از نازل چاپگر باید اجزای فرمول بندی به صورت بهینه شده به کار روند [۱۰-۱۲]. از آنجایی که پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات به عنوان پلیمر رسانا در بیشتر قطعات الکترونی نوری مانند دیودهای نورتاب و یا سلول های خورشیدی به عنوان لایه انتقال حفره^۲ بر روی الکتروند آند که در بیشتر موارد بر

1 Indium tin oxide(ITO)
2 Polyethylene terephthalate (PET)
3 Dimethyl sulfoxide(DMSO)

1 Ink jet
2 Hole transfer layer(HTL)

دی متیل فرمامید^۱، ان-متیلن پیرولیدون^۲ و پلی اتیلن گلیکول^۳ ۲۰۰ گرم بر مول و سایر مواد استفاده شده از شرکت مرک تهیه شدند.

۲(۲) تجهیزات

در این پژوهش از چاپگر Epson P50 برای اعمال لایه ها استفاده شد که هد آن از نوع پیزو است. دستگاه رئومتر مدل MCR300 ساخت Anton Paar جهت ارزیابی رفتار رئولوژیکی مرکب های تهیه شده به کار رفت. برای این منظور از حالت استوانه‌ای هم محور^۴ دستگاه برای انجام آزمون رئومتری، در دمای محیط، استفاده شد. دستگاه تنسیومتر^۵ مدل (K100MK2) جهت اندازه گیری کشش سطحی مرکب های فرمول بندی شده مورد استفاده قرار گرفت. رسانایی سنجی^۶ با حسگر ۴ نقطه ای جهت اندازه گیری مقاومت سطحی لایه های چاپ شده مورد استفاده قرار گرفت. این دستگاه از شرکت یار نیکان خریداری شده بود. دستگاه طیف سنجی نوری (Greatag Macbeth700A) جهت اندازه گیری طیف انتقال نوری لایه های چاپ شده در محدوده ناحیه مرئی در طول موج ۴۰۰-۷۰۰ nm به کار رفت. همچنین دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۷ مدل VEGA, TESCAN-XMU برای بررسی مورفولوژی لایه های چاپ شده استفاده شد. از دستگاه (Dynamic light scattering (DLS) مدل (Malvern Instrument, UK, model ZEN 3600) برای اندازه گیری توزیع اندازه ذرات مرکب ها به کار رفت. فیلترهای سر سرنگی با اندازه مش ۰/۲ و ۰/۴۵ میکرومتر از شرکت Sartorius Minisart آلمان برای فیلتر کردن نهایی مرکب و جهت جلوگیری از گرفتگی نازل های چاپگر مورد استفاده قرار گرفت.

۳(۲) روش کار

۱(۳(۲) تهیه مرکب های جوهر افشان بر پایه پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات

در ابتدا پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات همراه با آب و ایزوپروپیل الکل با نسبت وزنی مشخص (الکل/آبیلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات، ۵/۱۰/۲) فرمول بندی

آب به عنوان رقیق کننده ی مرکب و پایین آوردنده ی گرانیروی مورد استفاده قرار گرفت. چهار مرکب مختلف که از نظر غلظت پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات، ایزوپروپیل الکل، آب و کمک حلال (۵درصد وزنی) یکسان ولی از نظر ساختار، ممان دوقطبی و نقطه جوش کمک حلال با هم متفاوت بودند فرمول بندی شدند که اطلاعات آن ها در جدول ۱ نشان داده شده است. تمامی مرکب ها به مدت ۱۰ دقیقه در التراسونیک قرار گرفتند و سپس با استفاده از دو فیلتر سرسرنگی با اندازه مش ۰/۴۵ و ۰/۲ میکرومتر به ترتیب فیلتر شدند.

۳(۲) چاپ مرکب حاوی پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات بر روی پلی اتیلن ترفتالات

در ابتدا قبل از انجام عمل چاپ، زیرایندهای پلی اتیلن ترفتالات که توضیح آن در بخش ۲-۱ داده شد به ترتیب با آب دیونیزه، استون و ایزوپروپیل الکل هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه شستشو داده شدند و سپس در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶۰ دقیقه خشک شدند.

مرکب ها بر روی پلی اتیلن ترفتالات به صورت یک لایه و سه لایه چاپ شدند. از آنجا که در مطالعات قبلی بهترین دما جهت خشک شدن لایه چاپ شده دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد ذکر شده است [۱۶]، بنابراین تمامی نمونه های چاپ شده به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد در آون خلا خشک شد.

۳ نتایج و بحث

۱(۳) رئولوژی مرکب های جوهر افشان بر پایه پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات

شکل ۳ تغییرات گرانیروی چهار مرکب ساخته شده را نسبت به سرعت برشی نمایش می دهد. ثابت بودن تغییرات گرانیروی نسبت به مقادیر مختلف سرعت برشی نشان دهنده رفتار نیوتنی مرکب حاوی پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات است. جدول ۲ نشان دهنده گرانیروی مرکب ها در بالاترین فرکانس برشی (s⁻¹) ۱۰۰۰ است که نتایج نشان می دهد، تمام مرکب ها دارای گرانیروی مناسب (بین ۰/۰۰۱ Pa.s - ۰/۰۱۳) برای هد چاپگر مورد استفاده هستند.

نتایج نشان می دهند که حضور کمک حلال های مختلف تاثیر زیادی بر گرانیروی مرکب ندارند و با وجود هریک از کمک حلال ها، گرانیروی همچنان در محدوده مجاز برای چاپگر جوهر افشان قرار دارد.

- 1 Dimethylformamide(DMF)
- 2 N-methylpyrrolidone (NMP)
- 3 Polyethylene glycol(PEG)
- 4 Coaxial rheometry
- 5 Tensiometer
- 6 Conductivity meter
- 7 Field emission scanning electron microscope (FE-SEM)

جدول ۱) مشخصات کمک حلال های بکار رفته در فرمول بندی مرکب لایه ی حفره

نام مرکب	نام کمک حلال	شکل ساختار	ممان دوقطبی (D)	ثابت دی الکتریک (F/m)	نقطه جوش (°C)
Ink 1	دی متیل سولفوکساید	<chem>CSC(C)=O</chem>	۳/۹۶	۴۷/۲	۱۸۹
Ink 2	دی متیل فرمامید	<chem>CN(C)C=O</chem>	۳/۸۲	۴۸/۳	۱۵۳
Ink 3	ان متیلن پیرولیدون	<chem>CN1CCCC1=O</chem>	۴/۱	۳۸/۳	۲۰۲
Ink 4	پلی اتیلن گلیکول	<chem>HO(CH2CH2O)nH</chem>	۳/۲۵	-----	۳۱۴

جدول ۳) کشش سطحی مرکب های تهیه شده

مرکب	کشش سطحی (dyne/cm ²)
Ink 1	۴۳/۴
Ink 2	۴۳/۶
Ink 3	۴۳/۴
Ink 4	۴۳/۴

جدول ۲) مشخصات کمک حلال های بکار

رفته در فرمول بندی مرکب لایه ی حفره

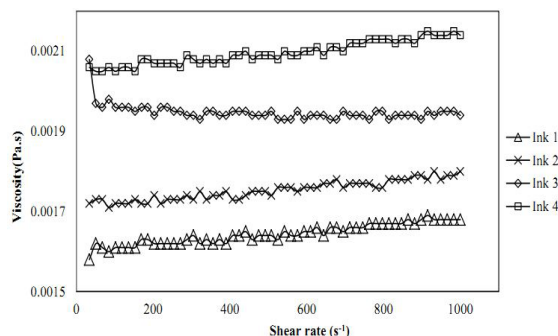
مرکب	گرانروی در سرعت برشی ۱۰۰۰ s ⁻¹ (Pa.s)
Ink 1	۰/۰۰۱۶
Ink 2	۰/۰۰۱۸
Ink 3	۰/۰۰۱۹
Ink 4	۰/۰۰۲

۳(۳) توزیع اندازه ذرات مرکب های جوهر افشان بر پایه

پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات

توزیع اندازه ذرات چهار نوع مرکب ساخته شده بر پایه پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات با استفاده از دستگاه DLS مورد بررسی قرار گرفت و نمودار آن در شکل ۴ نشان داده شده است. در تمامی مرکب ها، اندازه ذرات پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات با حضور کمک حلال ها در محدوده ی مجاز برای چاپگر جوهرافشان هستند. با کوچک تر شدن اندازه ی ذرات، سطح تماس بین ذرات بیشتر شده و در نتیجه رسانایی بالا می رود.

در مرکب Ink 1 و Ink 2 که در آن ها کمک حلالی با ساختار مولکولی کوچک به کار رفته است، نمودار DLS، اندازه ی ذرات کوچک تری را نشان می دهد. اما در مرکب Ink 3 و Ink 4 که از کمک حلال با اندازه ی مولکولی بزرگ استفاده شده است نتایج، اندازه ذرات بزرگ تر را نشان می دهد. در نتیجه نوع کمک حلال آلی و ساختارش در توزیع اندازه ذرات و در رسانایی مرکب نقش مهمی را ایفا می کند. از آنجایی که کمک حلال ها در داخل ساختار مایسلی قرار می گیرند و میان پلی اتیلن دی اکسی تیوفن و پلی استایرن سولفونات فاصله ایجاد



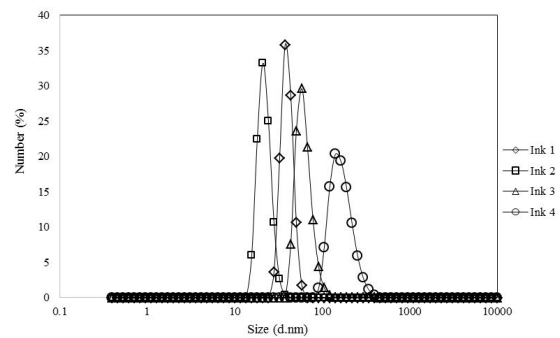
شکل ۳) نمودار گرانروی بر حسب سرعت برش مربوط به مرکب ها با کمک حلال متفاوت

۲(۳) کشش سطحی مرکب های جوهر افشان بر پایه پلی

اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات

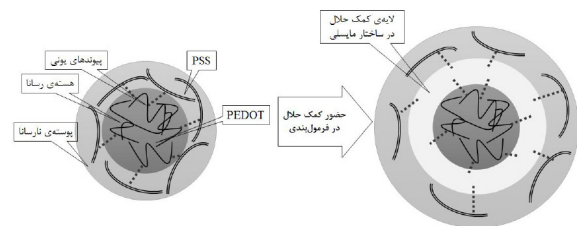
کشش سطحی مرکب های جوهر افشان پیرو باید در حدود ۳۷/۵-۴۵ dyne/cm² باشد [۱۷]. کشش سطحی چهار مرکب تهیه شده بر پایه پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات با استفاده از تنسیومتر اندازه گیری شده و در جدول ۳ نشان داده شده اند. این مقادیر در محدوده کشش سطحی ذکر شده برای چاپگر مورد استفاده هستند.

مرکب وجود دارد تغییر در شکل زنجیره ها رخ نمی دهد و این شکل گیری به صورت خطی، زمانی ایجاد می شود که فیلم بر روی سطح زیرین چاپ شود. در واقع حضور کمک حلال، شکل گیری و جهت گیری کریستال های پلی اتیلن دی اکسی تیوفن را بهبود داده و از این طریق موجب بهبود رسانندگی فیلم نهایی خواهد شد. این تغییر در رسانایی به ساختار شیمیایی کمک حلال ها وابسته است. اگر در کمک حلال دو گروه قطبی وجود داشته باشد یکی از گروه ها با بار مثبت پلی اتیلن دی اکسی تیوفن و گروه دیگر با بار منفی اکسیژن در پلی استایرن سولفونات پیوند قطبی برقرار می کند. حضور کمک حلال تفکیک باز پلی استایرن سولفونات+ را کاهش می دهد و این ماده به صورت PSSH حضور پیدا می کند. در این حالت PSS⁻ در حضور کمک حلال با قطبیت بالا به صورت تعادلی با ماده ی PSS⁺H در می آید. این ساختار توانایی برقراری پیوند یونی با پلی اتیلن دی اکسی تیوفن⁺ را ندارد و در چنین شرایطی زنجیره های دوماده از هم فاصله گرفته و هر کدام به صورت جداگانه و خطی در سامانه قرار می گیرند. در واقع افزودن کمک حلال موجب شکل گیری مجدد زنجیره های پلی استایرن سولفونات می شود و به نانو کریستال های پلی اتیلن دی اکسی تیوفن اجازه می دهد به یکدیگر پیوندند و یک لایه ی رسانا با سطح پیوسته ی بیشتر ایجاد کنند. کمک حلال مانند یک محمل عمل می کند که شرایط را برای تغییر شکل فضایی پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات فراهم خواهد کرد [7]. بنابراین هرچه ساختار پلیمری مدت زمان بیشتری در حضور کمک حلال باشد، به نحو بهتری شکل گیری انجام شده و رسانایی بیشتر خواهد بود. با این توضیحات می توان نتیجه گیری کرد هرچه کمک حلال نقطه جوش بالاتری داشته باشد و دیرتر تبخیر شود ساختارهای پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات مدت زمان بیشتری را برای تغییر شکل فضایی خواهند داشت و در نهایت رسانایی بیشتری به دست خواهد آمد. برخی از تحقیقات نیز به این امر اشاره می کنند که وجود حلال هایی با ممان دو قطبی



شکل ۴) توزیع اندازه ذرات مرکب ها حاوی پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات با کمک حلال های متفاوت

می کنند. به نظر می رسد هرچه ساختار مولکولی کمک حلال کوچکتر باشد، اندازه ذرات ایجاد شده کوچکتر خواهد بود. چگونگی این عملکرد در شکل ۵ نشان داده شده است.



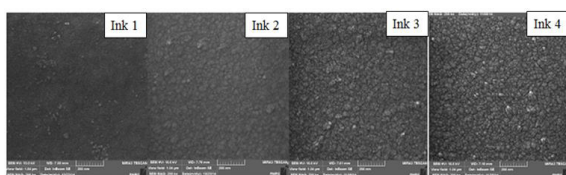
شکل ۵) نحوه ی تغییر ساختار مایسلی پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات در حضور کمک حلال قطبی

۴۳) مقاومت سطحی لایه ی چاپ شده با مرکب های حاوی پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات طبق نتایج نشان داده شده در جدول ۴، افزودن کمک حلال هایی با نقطه جوش و ممان دو قطبی متفاوت می تواند در مقدار رسانایی مرکب چاپ شده، تاثیرگذار باشد. ممکن است تغییر رسانایی به دلیل ایجاد تغییر در بر هم کنش بین زنجیره ای پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات رخ دهد که باعث تغییر شکل فضایی زنجیر از حالت در هم تابیده به حالت باز شده و خطی گردد [7]. در حالتی که پلی اتیلن دی اکسی تیوفن به صورت پراکنه در

جدول ۴) مقاومت سطحی مرکب های چاپ شده با دفعات متفاوت چاپ

مرکب	مقاومت سطحی یک لایه (Ω/cm^2)	مقاومت سطحی سه لایه (Ω/cm^2)
Ink 1	۴۸/۴	۴۷/۳
Ink 2	۴۷/۸	۴۶/۸
Ink 3	۴۷/۴	۴۶/۹
Ink 4	۴۷/۲	۴۶/۵

حلال های مختلف اندازه ذرات متفاوتی را نشان می دهند.



شکل ۷ تصاویر FE-SEM از مورفولوژی سطح پس از سه بار چاپ

۴) نتیجه گیری

در این پژوهش مرکب های حاوی پلیمر رسانای پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات، مورد استفاده در قطعات الکترونی- نوری، با استفاده از ۵٪ وزنی از کمک حلال های دی متیل سولفاکسید، دی متیل فرمامید، ان- متیلن پیرولیدون و پلی اتیلن گلاکول فرمول بندی شدند و تاثیر کمک حلال ها با ساختار و ویژگی های متفاوت بر خواص این مرکب ها قبل و پس از چاپ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون رئومتری نشان داد رفتار همه ی مرکب ها نیوتونی بوده و گراندروی آن ها در محدوده ی مناسب برای چاپگر جوهرافشان قرار دارد. همچنین کشش سطحی مرکب ها با کمک حلال های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت و نتایج مناسب بودن کشش سطحی این مرکب ها را برای چاپ جوهرافشان نشان داد. مشاهدات نشان داد رسانایی پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات به نوع کمک حلال های به کار رفته در فرمول بندی وابسته است. با افزودن کمک حلال های با نقطه جوش بالاتر و فراریت کمتر، رسانایی لایه های پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات بیشتر می شود. همچنین با افزایش تعداد دفعات چاپ (از یک بار به سه بار) میزان رسانایی سطوح بیشتر می شود. نتایج بررسی های انجام شده نشان دهنده ی رسانایی و شفافیت و اندازه ذرات مناسب تر در نمونه ی چاپ شده با مرکب حاوی کمک حلال دی متیل فرمامید است.

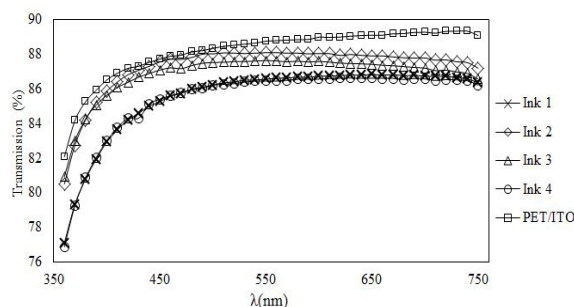
۵) مراجع

- [1] Tungprapa S, Puangparn T, Weerasombut M, et al., Electrospun cellulose acetate fibers: effect of solvent system on morphology and fiber diameter. Cellulose, 14, 2007, 563-575.
- [2] Freire M, Teles A, Ferreira R, et al., Electrospun nanosized cellulose fibers using ionic liquids at room temperature. Green Chemistry, 13, 2011, 3173-3180.

بالا سبب قرارگیری زنجیر رسانای پلی اتیلن دی اکسی تیوفن بر سطح فیلم و در نتیجه افزایش رسانایی می شوند [۱۸-۲۱]. برای ایجاد یک الگوی رسانا با استفاده از مرکب هایی حاوی نانو ذرات، جهت امکان هدایت جریان الکتریکی باید ذرات رسانای چاپ شده خطوطی یکنواخت و پیوسته ایجاد کنند. در نتیجه با افزایش تعداد دفعات چاپ نه تنها سطح یکنواخت تری ایجاد می شود بلکه مقدار نانو ذرات چاپ شده در سطح بیشتر می شوند. در نتیجه همان گونه که جدول ۴ نشان می دهد میزان مقاومت سطح با افزایش تعداد دفعات چاپ کاهش می یابد.

۳) شفافیت لایه چاپ شده با مرکب های حاوی پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات

شکل ۶ شفافیت فیلم های ۳ بار چاپ شده توسط مرکب های حاوی پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات همراه با کمک حلال های مختلف را در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۷۵۰ نانومتر نشان می دهد. همانطور که قبلا نیز بیان شد شفافیت بالا برای فیلم های چاپ شده ی قطعات الکترونی-نوری بسیار اهمیت دارد. برای فیلم های پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات چاپ شده با توجه به توزیع اندازه ذرات در داخل مرکب، با کاهش اندازه ذرات، شفافیت فیلم های چاپ شده بیشتر شده است. به عنوان مثال نمودار مربوط به شفافیت مرکب Ink 2 حاوی DMF با اندازه ذرات حدود ۱۹۹ نانومتر تقریباً در همه ی طول موج ها مقادیر بالاتری را نسبت به دیگر نمودارها دارد. در حالت کلی، نتایج نشان می دهد، Ink 2 نسبت به دیگر مرکب ها شفافیت بیشتر و توزیع اندازه ذرات مناسب تری را نشان می دهد.



شکل ۶ میزان عبور نور از سطوح چاپ شده در محدوده ی طول موج مرئی

۳) بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات لایه ی چاپ شده توسط FE-SEM

در شکل ۷ تصاویر FE-SEM نشان دهنده ی تاثیر نوع کمک حلال بر روی اندازه ذرات پس از چاپ است. مرکب های حاوی

- [13] Cao Y., Yu G., Zhang C., Menon R., and Heeger A., "Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate as the transparent anode," *Synthetic Metals*, 87, 1997, 171-174.
- [14] Heithecker D., Kammoun A., Dobbertin T., Riedl T., Becker E., Metzendorf D., et al., "Low-voltage organic electroluminescence device with an ultrathin, hybrid structure," *Applied physics letters*, 82, 2003, 4178-4180.
- [15] Lattante S., "Electron and hole transport layers: their use in inverted bulk heterojunction polymer solar cells," *Electronics*, 3, 2014, 132-164.
- [16] Wang G.-F., Tao X.-M., Xin J. H., and Fei B., "Modification of conductive polymer for polymeric anodes of flexible organic light-emitting diodes," *Nanoscale research letters*, 4, 2009, 613-617.
- [17] Magdassi S., *The Chemistry of Inkjet Inks*: World scientific Singapore, 2010.
- [18] Jönsson S., Birgersson J., Crispin X., Greczynski G., Osikowicz W., Van Der Gon A. D., et al., "The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT-PSS) films," *Synthetic Metals*, 139, 2003, 1-10.
- [19] Crispin X., Marciniak S., Osikowicz W., Zotti G., van der Gon A., Louwet F., et al., "Conductivity, morphology, interfacial chemistry, and stability of poly (3, 4-ethylene dioxythiophene)-poly (styrene sulfonate): A photoelectron spectroscopy study," *Journal of polymer science Part B: Polymer physics*, 41, 2003, 2561-2583.
- [20] Kim J., Jung J., Lee D., and Joo J., "Enhancement of electrical conductivity of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (4-styrenesulfonate) by a change of solvents," *Synthetic Metals*, 126, 2002, 311-316.
- [21] Ouyang J., Chu C. W., Chen F. C., Xu Q., and Yang Y., "High-Conductivity Poly (3, 4-ethylene-dioxythiophene): Poly (styrene sulfonate) Film and Its Application in Polymer Optoelectronic Devices," *Advanced Functional Materials*, 15, 2005, 203-208.
- [3] Jonas F. and Krafft W., "New polythiophene dispersions, their preparation and their use," Bayer AG, Germany, 1991.
- [4] Zhao Q., Jamal R., Zhang L., Wang M., and Abdiryim T., "The structure and properties of PEDOT synthesized by template-free solution method," *Nanoscale research letters*, 9, 2014, 1-9.
- [5] Groenendaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., and Reynolds J. R., "Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future," *Advanced Materials*, 2000, 481-494.
- [6] Friedel B., Brenner T. J., McNeill C. R., Steiner U., and Greenham N. C., "Influence of solution heating on the properties of PEDOT: PSS colloidal solutions and impact on the device performance of polymer solar cells," *Organic Electronics*, 12, 2011, 1736-1745.
- [7] McCarthy J. E., Hanley C. A., Brennan L. J., Lambertini V. G., and Gun'ko Y. K., "Fabrication of highly transparent and conducting PEDOT:PSS films using a formic acid treatment," *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 2014, 764-770.
- [8] Yildiz S., Cai J. L., and Fan Q. G., "Effects of Solvents on the Electrical Resistance of Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) on Textiles," in *Advanced Materials Research*, 2012, 16-22.
- [9] Wei Q., Mukaida M., Naitoh Y., and Ishida T., "Morphological Change and Mobility Enhancement in PEDOT: PSS by Adding Co-solvents," *Advanced materials*, 25, 2013, 2831-2836.
- [10] Siringhaus H. and Shimoda T., "Inkjet printing of functional materials," *MRS bulletin*, 28, 2003, 802-806.
- [11] Vadillo D., Tuladhar T., Mulji A., and Mackley M., "The rheological characterization of linear viscoelasticity for ink jet fluids using piezo axial vibrator and torsion resonator rheometers," *Journal of Rheology (1978-present)*, 54, 2010, 781-795.
- [12] Singh M., Haverinen H. M., Dhagat P., and Jabbour G. E., "Inkjet Printing—Process and Its Applications," *Advanced Materials*, 22, 2010, 673-685.