

Oled: display sottili e flessibili

di Valeria Fattori

Film organici elettroluminescenti (Oled) dello spessore di qualche decina di nanometri sostituiranno i cristalli liquidi nei display di prossima generazione per apparecchi portatili. Essi sono sottili, brillanti, ad ampio angolo visivo e a basso consumo. Potranno essere incorporati in oggetti flessibili quali tessuti, giocattoli, elementi di arredamento. Questo campo, di recente e rapido sviluppo, si prevede occuperà entro pochi anni un settore di mercato che vale miliardi di dollari.



Tra i moltissimi e rapidi avanzamenti realizzati negli anni recenti nel campo della tecnologia elettronica, lo sviluppo di schermi ultrapiatti come alternativa ai tubi catodici è stato uno dei più importanti. Sebbene gli schermi a tubo catodico offrano ancora una migliore qualità dell'immagine, essi sono ingombranti e pesanti e quindi non utilizzabili, ad esempio, in apparecchi portatili. Gli schermi a cristalli liquidi sono ora la tecnologia dominante nel campo degli schermi piatti, ma sono poco luminosi e ben leggibili solo frontalmente. La prossima generazione di schermi piatti sarà basata sulla tecnologia che utilizza film organici elettroluminescenti (Oled = Organic light emitting device). Essa consentirà di avere schermi sottili, brillanti a basso consumo e basso costo. La plasticità dei film organici permetterà la costruzione di schermi flessibili che potranno essere incorporati negli oggetti più svariati: tessuti, giocattoli, elementi di arredo, pannelli pubblicitari ecc.

Questa non è che una delle applicazioni possibili ed estremamente innovative dei materiali organici nel campo dell'elettronica. I progressi nella sintesi, nella comprensione dei processi elettronici in fase solida e nella tecnologia di fabbricazione di strati organici sottili e uniformi degli ultimi cinquant'anni permettono di prevedere lo sviluppo di un'elettronica "di plastica" [1]. L'attribuzione del premio Nobel 2000 per la chimica a Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa per "la scoperta e lo sviluppo di polimeri conduttori", avvenuta alla fine degli anni Settanta, è una conferma del rilievo che i composti organici (in questo caso polimeri) hanno, e la motivazione del premio sottolinea l'importanza della loro scoperta, oltre che dal punto di vista puramente scientifico, per le conseguenze estremamente interessanti in termini di applicazione pratica.

Elettroluminescenza

Il fenomeno su cui sono basati i dispositivi Oled consiste nell'emissione di radiazione elettromagnetica provocata da un campo elettrico applicato ad un solido (elettroluminescenza). La radiazione è di solito nella zona del visibile, ma emissioni

nell'infrarosso o nel vicino ultravioletto sono possibili. L'elettroluminescenza (EL) è, in sostanza, la conversione diretta di energia elettrica in energia luminosa mediante eccitazione dei modi ottici (sui livelli elettronici) di materia allo stato condensato, o, più precisamente, allo stato solido; lo stesso fenomeno in soluzione si definisce elettrochemiluminescenza. Questo senza ricorrere a nessuna forma intermedia di energia, come il calore (ciò che invece avviene nella lampadina ad incandescenza) [2-4]. Tale fenomeno è stato rilevato e studiato per la prima volta nei semiconduttori inorganici. Il primo rapporto sull'EL risale alla metà degli anni Venti ed è opera di O.V. Lossev, un ingegnere russo di un laboratorio di radiotelegrafia di Novgorod, che ottenne emissione di luce applicando un campo elettrico ad un campione di SiC. Tuttavia, nonostante l'osservazione del fenomeno risalga ad oltre settant'anni fa, la sua importanza applicativa si è rivelata solo quando si sono capite a fondo le proprietà delle giunzioni p-n. La tecnologia Led risale al 1962, ma come rara e parecchio costosa curiosità da laboratorio. Il primo dispositivo prodotto industrialmente è del 1969, di GaAs ed emetteva nell'infrarosso.

Il progresso, da allora, ha permesso sia di coprire tutto lo spettro luminoso, dal rosso al blu, sia di aumentare moltissimo l'efficienza di emissione. L'EL in solidi organici è stata osservata per la prima volta all'inizio degli anni Cinquanta (da Bernanose *et al.*) e poi studiata da Pope nel 1963 su cristalli di antracene dello spessore di qualche decina di micron. Il voltaggio necessario per osservare il fenomeno era molto alto (200-1.000 V). L'interesse su una possibile applicazione dell'EL organica ebbe origine quando, nel 1987, C.W. Tang e S.A. Van Slike, della Kodak, pubblicarono la costruzione di un Led organico che funzionava a basso voltaggio (<10 V) [5]. Il funzionamento a basso voltaggio si è reso possibile solo quando la tecnologia ha consentito di preparare strati uniformi di composti organici aventi spessore di poche decine di nanometri. Del 1990 è il primo resoconto su di un polimero elettroluminescente, il poli(parafenilenevinilene), da parte del gruppo di R.H. Friend all'Uni-

V. Fattori, CNR-ISOF - Bologna. fattori@isof.cnr.it

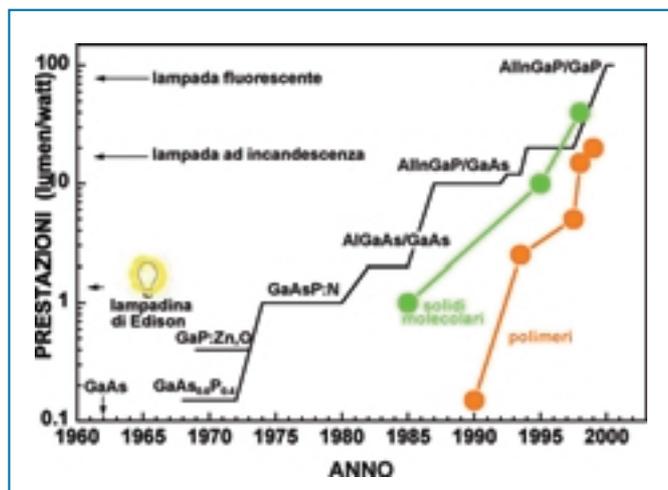


Figura 1 - Evoluzione delle prestazioni dei led inorganici e organici [8]

versità di Cambridge (UK) [6]. Ma perché impegnare risorse di ricerca sull'elettroluminescenza nei materiali organici quando i led inorganici sono così efficienti e coprono tutto lo spettro della luce visibile? Oltre ai motivi di interesse scientifico nello studio dello stato solido organico, in cui le molecole sono legate da forze deboli di Van der Waals, e delle sue caratteristiche elettriche (trasporto di cariche) ed ottiche (spettri e rese di luminescenza), vi sono motivi molto attraenti per un'applicazione di mercato di dispositivi a base organica.

Un buon motivo è la possibilità quasi senza limiti di disegnare strutture molecolari per ottenere diversi colori della luce emessa, opportune caratteristiche chimico-fisiche (potenziali di ionizzazione, affinità elettroniche), uniche proprietà meccaniche che permettono di costruire dispositivi flessibili ed, infine, tecnologie di fabbricazione più semplici e meno costose di quelle necessarie per i led inorganici. Per questi motivi nell'ultimo decennio la quantità di ricerca sviluppata in questo campo è enorme [7-10] e ha portato, in un tempo relativamente breve, allo sviluppo di dispositivi con efficienza del tutto paragonabile a quella degli inorganici (Figura 1).

Struttura e materiali

I dispositivi Oled sono costituiti da uno o più strati organici, dello spessore di qualche decina di nanometri, compresi tra due elettrodi di cui almeno uno è trasparente. Il colore della luce emessa è caratteristico della specie chimica su cui avviene lo stadio finale di un processo relativamente complesso che si articola in una serie di eventi successivi all'applicazione di un potenziale elettrico: iniezione delle cariche (buche positive ed elettroni) da parte dei due elettrodi, trasporto di queste cariche fino alla loro ricombinazione, generazione di uno stato elettronicamente eccitato ed, infine, emissione di luce. Tutto ciò in tempi dell'ordine di pochi microsecondi.

Al fine di ottimizzare le prestazioni ed ottenere emissioni di vari colori, decisiva è stata ed è l'attività di sintesi di nuovi materiali. A seguito delle due scoperte pressoché contemporanee dell'EL organica in film sottile (Tang, Van Slike, 1987 e Burroughes, Friend, 1990), si sono sviluppati due filoni paralleli: uno si rivolge a sintesi e studio di molecole a basso peso molecolare e l'altro a sintesi e studio di polimeri.

Sistemi polimerici

Come detto, il primo polimero usato in un Oled è il poli(p-fenilenevinilene) (PPV). Il dispositivo era costituito da uno strato singolo di PPV, spesso circa 70 nm, tra un elettrodo di ITO (Indium Tin Oxide) ed uno di alluminio. Cominciava ad emettere luce giallo-verde a 14 V con un'efficienza di 0,05%. Poiché questo polimero non è solubile, viene steso da soluzione un suo precursore solubile che, con trattamento ad alta temperatura in atmosfera reattiva, forma il PPV. Questo polimero ed i suoi derivati sono tuttora tra i più studiati ed efficaci, nel campo delle macromolecole, come materiali per Oled. I moltissimi derivati sono stati sintetizzati allo scopo di modificarne le proprietà elettroniche (spettro di emissione, affinità elettronica e potenziale di ionizzazione), ed aumentarne la solubilità. L'introduzione di gruppi funzionali elettron-donatori o elettron-accettori sullo scheletro di PPV ne modificano il potenziale di ionizzazione e l'affinità elettronica e consentono di ottenere migliori capacità di scambio di elettroni con gli elettrodi.

La sostituzione sull'anello fenilico produce distorsioni della coniugazione e conseguente variazione dello spettro di emissione. La solubilità viene sostanzialmente aumentata da lunghe catene alchiliche sull'anello fenilico. Altre classi di polimeri coniugati interessanti sono i polifluoreni (PF), omo-e copolimeri, che hanno buona stabilità chimica e termica ed emettono nella zona spettrale del blu. Anche i politiofeni sono estremamente stabili e, in particolare i polialchiltiofeni (PAT), hanno buone proprietà di conduzione delle cariche. Infine un'enorme varietà di copolimeri comprendenti unità che svolgono la funzione di emettitori accanto ad unità che si occupano del trasporto di carica sono oggetto di studi recenti [11].

Molecole a basso peso molecolare

Anche in questo settore la sintesi di nuove molecole e lo studio delle proprietà nello stato solido di molecole già studiate in soluzione hanno consentito grandissimi progressi nelle prestazioni dei dispositivi [12, 13]. Mentre i dispositivi a base polimerica (detti anche Pled) hanno in genere un solo polimero come strato attivo ed esso svolge tutte le funzioni elettroniche coinvolte nel processo di EL, i dispositivi basati su molecole a basso peso molecolare sono costituiti da più composti attivi, distribuiti in più strati sovrapposti, destinati a svolgere al meglio le varie funzioni: iniezione e trasporto di buche, iniezione e trasporto di elettroni, formazione di stati eccitati con alta resa di luminescenza. Un dispositivo di questo tipo è quindi costituito di almeno due strati: uno, all'anodo, costituito da un composto che accetta e trasporta buche e l'altro, al catodo, costituito da un composto che accetta e trasporta elettroni.

La ricombinazione delle cariche con generazione di stati eccitati emittenti avviene generalmente nel secondo strato, perciò il trasportatore di elettroni è anche l'emettitore. I composti si raggruppano quindi a seconda della loro funzione in trasportatori di buche e trasportatori di elettroni-emettitori.

Trasportatori di buche

Disegno e sintesi molecolari per tali composti sono stati focalizzati su buona stabilità termica, basso potenziale di ionizzazione, capacità di formare film sottili uniformi e morfologicamente stabili. Nel primo dispositivo di questo tipo lo strato trasportatore di buche era costituito da TPD (Figura 2); analoghe

strutture molecolari sono tuttora diffusamente utilizzate poiché dotate di alta mobilità per le buche e buona capacità di fare film amorfi e sottili. Una miglior stabilità morfologica si è ottenuta usando sempre l'unità trifenilamminica in strutture molecolari oligomeriche o a stella (starburst) come MTDATA. Tali strutture impediscono la cristallizzazione del film con conseguente degrado morfologico e di operatività. Esse hanno anche un potenziale di ionizzazione particolarmente basso, data l'estesa coniugazione fra gruppi amminici, e quindi favorevole allo scambio elettronico con l'anodo del dispositivo.

Altre strutture recentemente realizzate sono ammine con un centro spiranico che, producendo una architettura molecolare con assi a 90 gradi, dà al film ottima stabilità termica nello stato amorfo (spiro-TPD in Figura 2).

Trasportatori di elettroni ed emettitori

Dalla sua prima applicazione nel dispositivo di Tang e Van Slike, ancor oggi Alq₃ è il trasportatore di elettroni ed emettitore più utilizzato. Ciò per la sua stabilità termica che ne consente la deposizione per sublimazione con formazione di film morfologicamente stabili, per la facilità di sintesi e purificazione, per la buona resa di luminescenza allo stato solido. Molti suoi derivati sono stati preparati con lo scopo di migliorare l'efficienza e variare il colore (per esempio Almq₂ in Figura 3).

Altri complessi organometallici con buone caratteristiche elettriche e fluorescenti sono chelati del berillio (per esempio Bebq₂ in Figura 3) e dello zinco. Oltre ai questi composti organometallici, altre molecole si sono dimostrate efficienti come trasportatori ed emettitori nelle varie zone dello spettro. L'esatofene diossido (T5O2hex) ha una resa di emissione molto alta allo stato solido e buona capacità di trasportare elettroni. Ossidiazoli (per esempio PBD in Figura 4) e triazoli sono tipicamente molecole con alta affinità elettronica anche se non sono estremamente stabili come film amorfo; anche per questo tipo di composti, l'introduzione di un centro spiranico migliora decisamente la stabilità del film amorfo.

Droganti emettitori

La necessità di avere alta stabilità e particolari caratteristiche elettriche e morfologiche nello stato solido limita molto la possibilità di attingere alla vastissima categoria dei composti luminescenti, e quindi di possibili colori della luce emessa. Inoltre, molti di essi hanno elevata resa di luminescenza in soluzione ma essa diminuisce drasticamente nello stato solido a causa della formazione di aggregati molecolari che spengono gli stati eccitati.

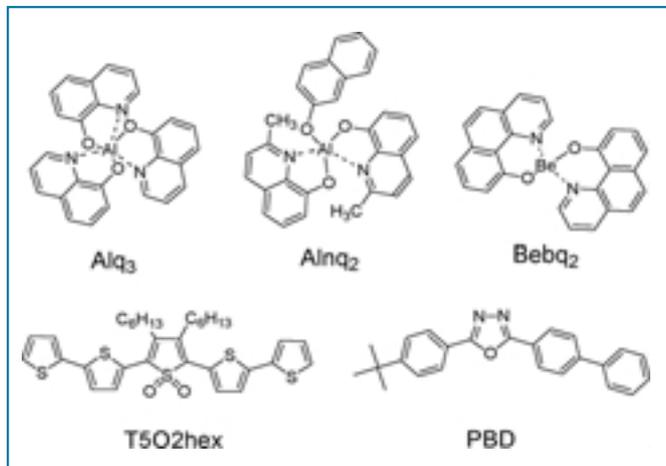


Figura 3 - Complessi metallici e molecole fluorescenti usati come emettitori e trasportatori di elettroni

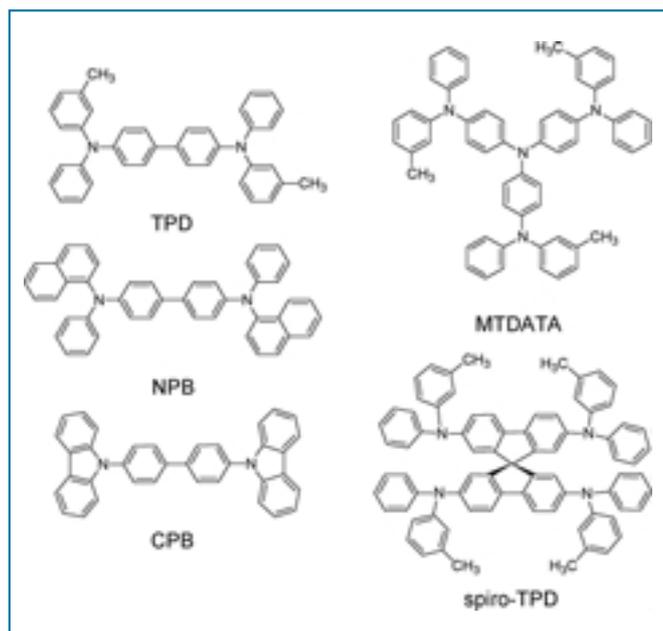


Figura 2 - Ammine con varie strutture molecolari usate come trasportatrici di buche

Una strategia per utilizzare alcuni di tali composti è di impiegarli come droganti in matrici che ottimizzano le caratteristiche elettriche e morfologiche e delegano al drogante la funzione di emettere luce. Esempi di tali droganti fluorescenti sono in Figura 4.

La possibilità di usare composti *elettrofosforescenti* è stata una delle scoperte chiave che hanno consentito un avanzamento importante della moderna scienza e tecnologia Oled [14]. Tale scoperta consente di elevare il limite intrinseco della resa di EL dal 25% al 100% utilizzando l'emissione da stati di tripletto. Nella ricombinazione di cariche la probabilità di formare stati di tripletto è tre volte maggiore rispetto a quella di formare uno stato di singoletto. Nei composti fluorescenti solo lo stato di singoletto emette radiativamente, pertanto tutte le ricombinazioni che generano tripletti sono perse al fine dell'elettroluminescenza. L'impiego di materiali fosforescenti, in cui gli stati di tripletto emettono con buona efficienza, in particolari configurazioni che limitino lo spegnimento dei tripletti in seguito alla loro diffusione, ha consentito di ottenere altissime rese del processo di EL. I composti di questo tipo sono complessi con un centro metallico pesante che, provocando un forte accoppiamento spin-orbita, rimuove la proibizione di spin relativa al decadimento dello stato di tripletto o complessi di lantanidi che danno fosforescenza da transizioni centrate sul metallo.

In Figura 4 sono alcuni dei complessi fosforescenti utilizzati recentemente in Oled. Ultimamente si sta sviluppando un interesse, per ora solo accademico, nello sviluppo di dendrimeri che hanno come centro un cromoforo e che raggruppano in un'unica entità molecolare il controllo del trasporto di carica, della formazione dell'eccitone, della luminescenza e dell'interazione intermolecolare. Queste molecole giganti, che vengono sintetizzate legando elementi molecolari in maniera convergente e con più generazioni successive su un centro molecolare funzionalizzato in molti punti, possono formare un dispositi-

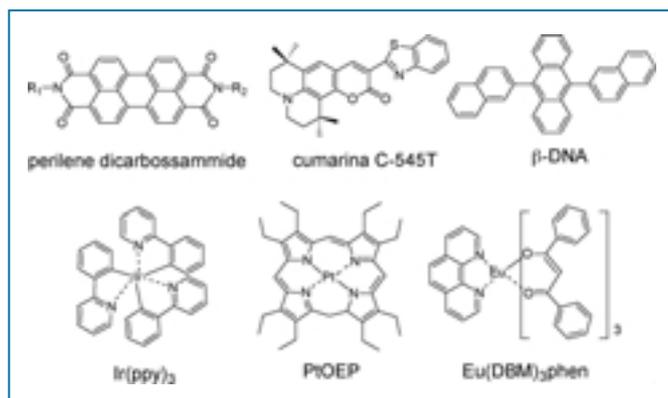


Figura 4 - Droganti fluorescenti con emissione nel rosso (perilene dicarbossammide), verde (cumarina) e blu (β -DNA) e fosforescenti con emissione nel verde ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) e rosso (PtOEP e $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$)

vo a strato singolo mediante deposizione da soluzione. La prima applicazione in un Oled è del 1996 con un dendrimero in cui sul cromoforo antracene si legano dendroni trifenilamminici. Dendrimeri aventi come unità ripetitiva il distirilbenzene sono stati pure preparati e studiati in Oled, mostrando efficienze di EL molto basse. Sebbene sia necessario molto ulteriore lavoro su questi sistemi prima che sia dimostrata la loro effettiva applicabilità in dispositivi Oled, esiste una recente pubblicazione che riporta un dispositivo basato su un dendrimero di prima generazione avente $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ al centro in che mostra una resa quantica decisamente interessante (8,1%).

Applicazioni: oggi e domani

Pur con ancora qualche aspetto che deve essere migliorato (in particolare la durata), gli Oled stanno emergendo come la tecnologia leader per la fabbricazione dei display di prossima generazione. Essi sono brillanti, con alta emissione, colorati e

funzionano con poca potenza, hanno angolo di visuale di 180 gradi, ottimo contrasto e possibilità di essere pilotati alle frequenze necessarie per un video. Possono essere pilotati sia in matrice attiva sia in matrice passiva; quest'ultima, semplice e di basso costo, è efficacemente utilizzabile in pannelli alfanumerici a basso contenuto di informazione. Gli Oled su matrice attiva hanno come substrato un sistema elettronico integrato che permette alta risoluzione per applicazioni quali video e grafica [15, 16]. Vari laboratori, accademici ed industriali, hanno ottenuto miglioramenti decisivi nella qualità e durata dei dispositivi. In Tabella sono riportati i maggiori attori nello sviluppo pre-industriale di Oled e la classe di materiali da essi utilizzata. I primi Oled commerciali sono stati introdotti sul mercato giapponese da Pioneer alla fine del 1997 come pannelli di autoradio. Sono display verdi a base di Alq_3 di 256x64 pixel e consumano soli 0,5 W. Una seconda generazione di display per autoradio a colori è di recente commercializzazione sempre da parte di Pioneer. Più recentemente, Fed Co. ha prodotto il primo microdisplay Oled su silicio costituito da una matrice di 1.280x1.024 pixel in un quadrato di diagonale 19,66 mm. Esso è destinato ad applicazioni che richiedono alta risoluzione e basso consumo in un display compatto.

Motorola e Sanyo hanno recentemente prodotto telefoni cellulari con schermi Oled. Kodak ha ultimamente commercializzato una macchina fotografica digitale con visore Oled. Schermi di maggiori dimensioni, quali quelli di un navigatore satellitare, sono di imminente produzione. Non c'è dubbio che il mercato dei display Oled comprenderà una vasta gamma di prodotti di elettronica di consumo, dai cellulari ai palmari, ai computer portatili, alle fotocamere. Secondo analisti specializzati tale mercato raggiungerà entro il 2007 un fatturato di parecchi miliardi di dollari. Oltre a questo scenario, è ragionevole prevedere che i prossimi sviluppi possano aprire ulteriori mercati ora non quantificabili, ma che possono essere individuati in una nuova generazione di prodotti che utilizzano schermi sottili come pellicole che si possono 'srotolare', o trasparenti da inserire in una finestra, o stampati su tessuto per T-shirt 'interattive'.

Aziende protagoniste nello sviluppo pre-industriale di Oled e classe di materiali utilizzata

Paese	Industria	Molecole a basso peso molecolare	Polimeri
Regno Unito	CDT		X
Germania	Covion	X	X
	Siemens	X	X
Olanda	Philips		X
Usa	Uniax		X
	Kodak	X	
	UDT	X	
	Lucent		X
	Fed Co.	X	
Giappone	Pioneer	X	
	NEC	X	
	TDK	X	
	Mitsubishi	X	
	Stanley	X	
	Sanyo	X	
Corea	Idemitsu	X	
	Luky Goldstar	X	

Bibliografia

- [1] A.J. Heeger, *Solid State Commun.*, 1998, **107**, 673.
- [2] J. Kalinowski *et al.*, *Int. J. Electron.*, 1996, **81**, 377.
- [3] Organic Electroluminescent Materials and Devices, I. Myiata, H.S. Nalwa (Eds.), Gordon & Breach, Amsterdam, 1997.
- [4] J. Kalinowski, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1999, **32**, R179.
- [5] C.W. Tang, S.A. VanSlike, *Applied Physics Letters*, 1987, **51**, 913.
- [6] J.H. Burroughes *et al.*, *Nature*, 1990, **347**, 539.
- [7] J.R. Sheats *et al.*, *Science*, 1996, **273**, 884.
- [8] J.M. Shaw, P.F. Seidler, *IBM J. Res. Dev.*, 2001, **45**, 3.
- [9] C.H. Chen *et al.*, *Macromol. Symp.*, 1998, **125**, 1.
- [10] F. Cacialli, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A-Math. Phys. Eng. Sci.*, 2000, **358**, 173.
- [11] J.L. Segura, *Acta Polym.*, 1998, **49**, 319.
- [12] V. Dentan *et al.*, *Comptes Rendus De L'Academie Des Sciences Serie IV*, 2000, **1**, 425.
- [13] L.S. Hung, C.H. Chen, *Mater. Sci. Eng. R-Rep.*, 2002, **39**, 143.
- [14] M.A. Baldo *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, 1999, **71**, 2095.
- [15] P. Le Barny *et al.*, *Comptes Rendus De L'Academie Des Sciences Serie IV*, 2000, **1**, 493.
- [16] W.E. Howard *et al.*, *IBM J. Res. Dev.*, 2001, **45**, 115.