



## Ricerca di Sistema elettrico

Progettazione di nuovi layout per OLED.  
Layout di dispositivi generatori di corrente.

G. Landi, L. La Notte, A. L. Palma,  
M. G. Maglione, R. Ricciardi, L. Tammaro, P. Tassini, C. Minarini

PROGETTAZIONE DI NUOVI LAYOUT PER OLED E PROTOTIPI REALIZZATI. LAYOUT DEI DISPOSITIVI GENERATORI DI CORRENTE.

G. Landi, L. La Notte, A. L. Palma  
M. G. Maglione, R. Ricciardi, L. Tammaro, P. Tassini, C. Minarini

Con il contributo di: C. Borriello, A. Imparato, P. Morvillo, G. Nenna

Dicembre 2019

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *N. 1 - Tecnologie*

Progetto: *1.5 - Tecnologie, tecniche e materiali per l'efficienza energetica ed il risparmio di energia negli usi finali elettrici degli edifici nuovi ed esistenti*

Work package: *2 - Materiali e soluzioni innovative per ottimizzare l'isolamento dell'involucro edilizio*

Linea di attività: *LA2.11 - Sorgenti luminose OLED e generatori elettrici DC con materiali biodegradabili, Anno 1 di 3*

Responsabile del Progetto: Giovanni Puglisi

Responsabile del Work package: Giovanni Puglisi

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 TECNOLOGIA OLED.....	6
2.2 PROGETTAZIONE E DESIGN DI NUOVE ARCHITETTURE DI DISPOSITIVI OLED.....	9
2.3 DEFINIZIONE DI LAYOUT PER OLED TRASPARENTI .....	10
2.4 MATERIALI PER DISPOSITIVI OLED PROTOTIPALI .....	17
2.5 DISPOSITIVI PER L'IMMAGAZZINAMENTO DI ENERGIA ELETTRICA.....	18
2.6 MATERIALI PER LO SVILUPPO DI GENERATORI DI CORRENTE BIODEGRADABILI .....	19
2.7 PROGETTAZIONE DEI GENERATORI DI CORRENTE BIODEGRADABILI.....	21
2.8 TECNICHE DI FABBRICAZIONE .....	22
3 CONCLUSIONI.....	25
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	26
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	28

## Sommario

Il presente documento riporta quanto sviluppato nel corso della prima annualità del PTR 2019-2021, relativamente alla linea di attività sullo sviluppo di prototipi di sorgenti luminose OLED (organic light emitting diode, diodi emettitori di luce composti da materiali organici) e di generatori elettrici DC (direct current, corrente continua) preparati con materiali biodegradabili, per l'applicazione in finestre intelligenti.

Riguardo gli OLED, le attività sono state dedicate allo studio preliminare di dispositivi prototipi per generare luce contenente un singolo colore prevalente (OLED monocromatici), con area emissiva di alcuni centimetri quadrati, e che risultino trasparenti o semitrasparenti quando spenti.

In particolare, sono stati studiati e disegnati nuovi layout dedicati, cioè sono stati preparati i progetti delle forme e delle dimensioni che i dispositivi dovranno presentare, e sono stati identificati alcuni materiali che possono venir impiegati per ciascuno strato che compone l'architettura degli OLED, con l'obiettivo di ottenere le prestazioni necessarie all'applicazione prevista.

Sulla base dei layout e dei materiali, vengono identificati i vari processi da applicare e vengono realizzate le necessarie maschere, fotolitografiche o da evaporazione, per tali processi. La messa a punto dei parametri di processo potrà permettere di raggiungere le prestazioni previste, in termini di intensità di emissione luminosa ed efficienza.

Tra i materiali, sono inclusi anche quelli di nuova sintesi, ispirati alla natura, sviluppati presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II attraverso un apposito contratto.

A ciò si aggiungerà la valutazione e lo studio per la fattibilità di alimentare i dispositivi OLED mediante generatori di potenza elettrica realizzati utilizzando materiali biodegradabili, per incrementare ulteriormente l'eco-sostenibilità complessiva dei dispositivi e della loro alimentazione.

## 1 Introduzione

Il progetto prevede lo studio e lo sviluppo di dispositivi elettroluminescenti trasparenti o semitrasparenti realizzati con materiali organici (OLED, Organic Light Emitting Diode) da impiegare in finestre intelligenti, ai fini di una migliore efficienza energetica degli edifici (edifici ecofriendly).

Inserendo sorgenti di luce trasparenti nelle finestre, ed in particolare OLED trasparenti, risulta possibile osservare la scena presente al di là della finestra, senza perdere la funzionalità di questa, ma aggiungendo la possibilità di mantenere il livello desiderato di luminosità all'interno degli ambienti al crepuscolo o di sera, integrando la quantità di luce che attraversa la finestra con la luce prodotta dalle sorgenti in essa inserite, generata in modo controllato. Quando tali sorgenti si accendono, per la loro trasparenza, una parte della luce viene indirizzata anche verso l'esterno dell'edificio, ma ciò viene a costituire una sorta di schermo all'osservazione, una tenda luminosa che impedisce di guardare attraverso le finestre.

Scegliendo opportunamente i materiali per la fabbricazione delle sorgenti OLED, si può aumentare la loro sostenibilità, grazie sia all'uso di materiali eco-compatibili e/o bio-degradabili per la loro produzione (ad es., idonei solventi di processo o materiali funzionali nella struttura dei dispositivi), sia alla possibilità di recuperare e riutilizzare alcuni materiali al fine vita dei dispositivi. Fa parte dell'innovazione del presente progetto la scelta del materiale bio-ispirato da utilizzare per la fabbricazione dei dispositivi, puntando ad un materiale facilmente smaltibile e sicuro per gli esseri umani e l'ambiente.

L'attività si inserisce nel contesto dello sviluppo di finestre intelligenti, cioè componenti che possano contribuire sia a ridurre il consumo energetico degli edifici sia a favorire il benessere degli occupanti, ed è finalizzata alla realizzazione di prototipi di sorgenti luminose che impiegano materiali emissivi organici. Si punterà ad utilizzare materiali altamente innovativi e di grande interesse dal punto di vista della sostenibilità e del risparmio energetico, a basso costo e biocompatibili.

Lo studio dell'integrazione delle finestre intelligenti "smart windows" negli edifici ha portato ad un aumento dell'efficienza energetica degli stessi poiché possono modulare il passaggio della luce solare e, interagendo con il sistema di condizionamento, garantire un miglior confort abitativo. Inoltre, l'integrazione degli OLED, come sorgenti luminose, permette di utilizzare le finestre come sistemi di illuminazione avanzati per gli ambienti interni.

Le attività svolte nel triennio precedente AdP (2015-2018), hanno condotto alla fabbricazione di OLED prototipali di piccole dimensioni che necessitano di alimentazione esterna per funzionare.

Le attività sperimentali prevedono dunque la realizzazione di prototipi di sorgenti luminose OLED, aventi dimensioni dell'area emissiva di alcuni centimetri quadri, preparate su substrati in vetro. La caratteristica principale che si punterà ad ottenere in tali dispositivi è la loro trasparenza quando sono spenti.

Inoltre, si prevede di sviluppare un prototipo di dispositivo di accumulo elettrico basato su materiali biodegradabili che sia in grado di alimentare gli OLED sviluppati nel progetto. Tuttavia, soltanto da pochi anni si trovano in letteratura articoli e riferimenti a questa classe di dispositivi. Attualmente in commercio non esistono sistemi biodegradabili in grado di accumulare energia. Pertanto, le attività sui dispositivi di accumulo energetico sono del tutto nuove. L'utilizzo dei sistemi autonomi, ossia energeticamente autosufficienti, permetterebbe di ridurre i consumi, consentendo, dunque, un risparmio energetico ed una riduzione dei costi di esercizio.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Tecnologia OLED

L'obiettivo a lungo termine del progetto è quello di sviluppare sorgenti luminose innovative a OLED trasparenti per l'integrazione in vetrate di edifici a basso impatto ambientale, al fine di abbattere il dispendio energetico ma anche per produrre luce per interni in grado di favorire il benessere abitativo delle persone che vi soggiornano.

Si pensa dunque ad impiegare nuove sorgenti luminose che siano più simili alla luce naturale, cioè producano luce diffusa, non siano abbaglianti, con contenuto spettrale eventualmente regolabile, ma che siano anche efficienti, cioè a basso consumo, che costino poco, che utilizzino sostanze facilmente reperibili o bio-derivate, senza materiali critici (*critical raw materials*), o pericolosi o tossici, e quindi che a fine vita siano facilmente gestibili o riciclabili.

L'attività sperimentale riguarderà la fabbricazione di sorgenti luminose OLED (Organic Light Emitting Diode) realizzate con materiali emissivi e funzionali organici, con l'obiettivo di integrarle in vetri di edifici "smart" per accrescere l'efficienza energetica di fabbricati all'avanguardia ecofriendly, contribuendo ad abbattere i consumi energetici di riscaldamento, aria condizionata, illuminazione, e migliorando l'isolamento termico, e migliorando le condizioni di abitabilità degli ambienti.

L'obiettivo finale delle attività sperimentali del progetto è ottenere OLED semitrasparenti, cioè tali che, quando sono spenti, una parte della luce incidente su di loro riesce ad attraversarli, e risulta quindi possibile guardare attraverso di essi.

La tecnologia illuminotecnica di riferimento è quella delle sorgenti luminose a stato solido (SSL, Solid State Lighting). Queste sorgenti, che garantiscono prestazioni energetiche e luminose di qualità elevata, presentano pur tuttavia notevoli margini di miglioramento, attraverso cui sarà possibile rispondere ai nuovi requisiti di luce, ovvero fornire quei valori dei parametri luminosi, relativi all'efficienza circadiana ed alla resa cromatica che vanno ad aggiungersi ai requisiti di efficienza visiva.

In particolare gli OLED permettono grandi aree di emissione con generazione di luce diffusa, elevata efficienza, dissipazione termica e dunque bassa temperatura di funzionamento, la realizzazione di dispositivi sottili e leggeri, emissione di una vasta gamma di colori, flessibilità, assenza di sostanze pericolose e possibilità di realizzare forme e geometrie qualsiasi. Dal punto di vista del design, gli OLED permettono di pensare alla luce come materia e non solo come funzione, portando ad interagire con essa in tempo reale, pensando alla fonte luminosa come un elemento architettonico vero e proprio.

I dispositivi OLED ed il sistema proposto sono dispositivi intrinsecamente bidimensionali, cioè hanno area emissiva estesa progettabile a piacimento, possono essere studiati su substrati flessibili, permettendo così soluzioni di illuminazione non possibili con sorgenti puntiformi come i LED o vincolate all'uso di bulbi di vetro dei neon. Gli OLED possono venire realizzati con sostanze non tossiche, anche bio-ispirate o bio-derivate, potenzialmente biodegradabili, superando del tutto l'uso ad es. del mercurio contenuto nelle lampade a fluorescenza (cosiddette al neon).

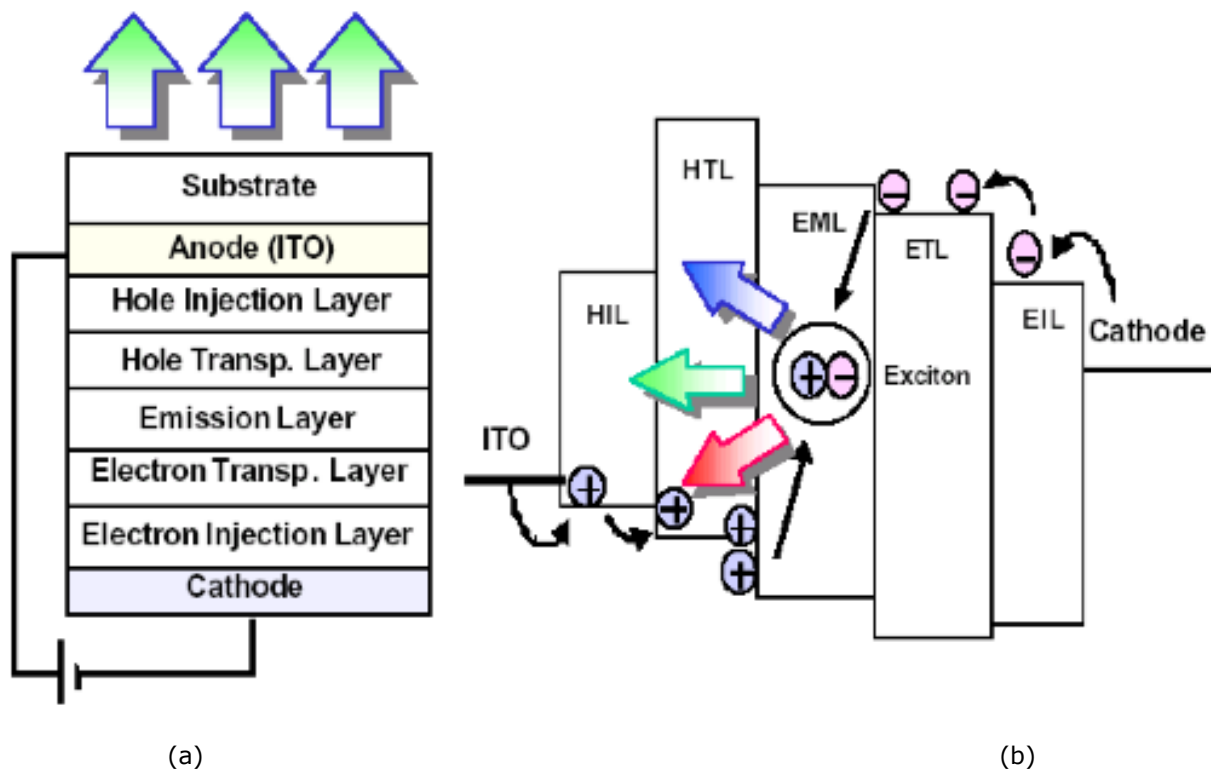
La tecnologia OLED si configura come una possibile evoluzione futura dei metodi di illuminazione per gli ambienti chiusi, grazie alle peculiari caratteristiche dei dispositivi, quali: grande area emissiva, bassa generazione di calore, possibilità di essere realizzati con processi a basso costo e su substrati flessibili, ampia possibilità di regolare il colore della luce emessa, trasparenza, ecc..

Le ricerche sono focalizzate su nuovi materiali ed architetture dei dispositivi, per aumentare la quantità di luce emessa e l'efficienza, incrementare il tempo di vita e ridurre il costo dei dispositivi, grazie a metodi

innovativi di produzione per sorgenti molto più grandi e flessibili, anche attraverso processi su substrati a nastro continuo (processi roll-to-roll).

Un OLED è un dispositivo formato, nella struttura più semplice, da uno strato emissivo organico (EML, emitting layer) ed uno strato per il trasporto di elettroni (ETL), posti tra un anodo, tipicamente uno strato di ITO (Indium Tin Oxide) trasparente, e un catodo, per cui si utilizzano materiali con una bassa funzione lavoro, tipicamente calcio e alluminio. Per aumentare le prestazioni degli OLED, vengono inseriti ulteriori strati per migliorare l'iniezione ed il trasporto di cariche all'interno del dispositivo (ad es. buffer layer tra anodo e ETL, hole blocking layer (HBL) o interlayer tra catodo e ETL).

Quando un OLED viene attraversato da una corrente elettrica, nello strato emissivo si induce la formazione di eccitoni (quasi-particelle costituite da uno stato eccitato di coppie elettrone-lacuna legati tra loro) che, quando si diseccitano, producono fotoni. Scegliendo opportunamente il materiale organico dello strato emissivo, è possibile realizzare dispositivi che generano differenti lunghezze d'onda, cioè luce di colori diversi (Figura 1).



**Figura 1. (a) Struttura del dispositivo OLED. (b) Diagramma energetico della struttura OLED. I cerchietti indicano elettroni (-) e lacune (+).**

Ad oggi, la diffusione degli OLED è ostacolata da due fattori: (1) tempi di vita dei dispositivi relativamente brevi (circa 5.000 ore per raggiungere il 50% della luce emessa alla prima accensione (T50)), rispetto a oltre 20.000 ore per LED inorganici; (2) intensità di emissione di luce inferiore rispetto ai LED. Nonostante ciò, la tecnologia OLED presenta i grandi vantaggi prima riportati, non realizzabili con i LED.

Le lampade e gli apparecchi di illuminazione a LED prevedono al loro interno sorgenti di luce puntiforme ad alta luminosità. I dispositivi a OLED emettono la luce in maniera omogenea da una superficie bidimensionale e possono essere realizzati in forme e dimensioni a richiesta, anche come pannelli trasparenti.

Gli OLED, in quanto "sorgenti luminose estese", sorpassano il tradizionale approccio della sorgente luminosa puntiforme. In questo senso gli OLED si presentano realmente quale nuova tecnologia disponibile sul mercato e le cui prestazioni sono fortemente legate agli aspetti della sua integrazione e progettazione; sono caratterizzati dall'assenza di abbagliamento ed una distribuzione di luminanza uniforme, con spazi di montaggio ed ingombro ridotti e semplicità nelle connessioni.

Le loro caratteristiche dimensionali li rendono utilizzabili sia in applicazioni con ingombri molto ridotti ed in connessione con soluzioni smart adottabili per il controllo dell'illuminazione. La caratteristica di presentarsi anche in soluzioni semitrasparenti apre inoltre la possibilità di una loro applicazione nell'integrazione con elementi finestrati, portando a soluzioni di involucro particolarmente innovative ed interessanti.

Gli OLED convenzionali sono costituiti da un sottile strato di materiale organico frapposto tra un anodo trasparente ad alta funzione lavoro (es. ITO) su un substrato di vetro e un sottile strato di catodo metallico (es. Mg, Ag, Al, ecc.). L'anodo trasparente è solitamente depositato direttamente sul substrato attraverso il processo di sputtering, mentre il catodo viene depositato attraverso evaporazione termica in vuoto. In questo tipo di dispositivi, l'emissione di luce avviene attraverso il contatto trasparente ed il substrato, convenzionalmente considerato il "fondo" del dispositivo, da qui la denominazione di bottom-emitting OLED. I bottom-emitting OLED hanno alcuni limiti tecnologici per delle specifiche applicazioni, limiti che possono essere superati modificando l'architettura e realizzando dei dispositivi top-emitting, cioè con emissione attraverso il contatto superiore (usualmente il catodo), e in alcuni casi persino trasparenti. Per realizzare dispositivi top-emitting o trasparenti è necessario quindi avere il contatto superiore catodico trasparente.

Particolarmente interessante è l'applicazione dei top-emitting OLED e degli OLED trasparenti in vetrate "intelligenti" con specifiche funzioni elettro-ottiche.

La realizzazione di un catodo trasparente è quindi la sfida maggiore da affrontare per realizzare dei dispositivi trasparenti o top-emitting, dato che la trasparenza del catodo risulta essenziale nel determinare le performance ottiche ed elettriche del dispositivo. Oltre alla trasparenza nel visibile, un ulteriore requisito richiesto per il materiale impiegato per il catodo è che abbia una bassa funzione lavoro, così da avere un'efficiente iniezione di elettroni.

L'ITO, materiale ampiamente utilizzato come anodo trasparente nelle strutture bottom-emitting, è un ossido conduttivo caratterizzato da una buona trasparenza nel visibile (> 85%) e bassa resistività ( $\sim 2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ). Queste proprietà hanno reso il materiale in questione un buon candidato per la preparazione di catodi trasparenti per dispositivi OLED, sebbene siano presenti diverse problematiche legate al processo mediante cui l'ITO viene realizzato. Tipicamente, viene impiegato un processo di magnetron sputtering (MS) in corrente continua (DCMS) e/o in radio frequenza (RFMS), anche in presenza di ossigeno (sputtering reattivo) nella camera di deposizione; lo sputtering, soprattutto nel caso reattivo, può danneggiare gli strati organici sottostanti allo strato in deposizione, limitando fortemente le performance del dispositivo [1][2]. Per poter superare questo tipo di inconveniente, le strade da poter intraprendere sono diverse: ad esempio, effettuare deposizioni di ITO mediante sputtering a basso rate di crescita<sup>3</sup> ( $\sim 0.05 \text{ \AA/s}$ ), oppure utilizzando buffer layer [1] tra lo strato organico e l'ITO per cercare di proteggere gli strati organici che compongono il dispositivo OLED. Le strategie indicate sono state ampiamente studiate in passato ma, in entrambi i casi, non si è riusciti a risolvere del tutto il problema del danneggiamento degli strati organici.

Un altro inconveniente dell'ITO come catodo trasparente nei dispositivi OLED top-emitting è legato alla sua alta funzione lavoro (4.7 eV) che limita l'efficace iniezione di elettroni nello strato organico.

Per tali motivi, sono stati cercati processi più "soft", quali ad esempio l'evaporazione termica, attraverso cui depositare film metallici ultra-sottili e semitrasparenti, con bassa funzione lavoro [1] limitando, in tal modo, eventuali danneggiamenti degli strati organici sottostanti.

Film metallici semitrasparenti comunemente utilizzati sono del tipo: Ca/Ag, Mg/Ag, Al/Ag, ecc.. Però, metalli come Al o Ag hanno elevata riflettività nel visibile, e questo li rende non del tutto adatti per la



realizzazione di catodi con elevata trasmittanza. D'altra parte, metalli come il Mg e il Ca sono fortemente sensibili all'ambiente, reagendo molto rapidamente con il vapor acqueo presente in atmosfera. Attraverso la combinazione di metalli con caratteristiche complementari, è possibile realizzare catodi con elevata trasmittanza e alta conducibilità [1][2][3].

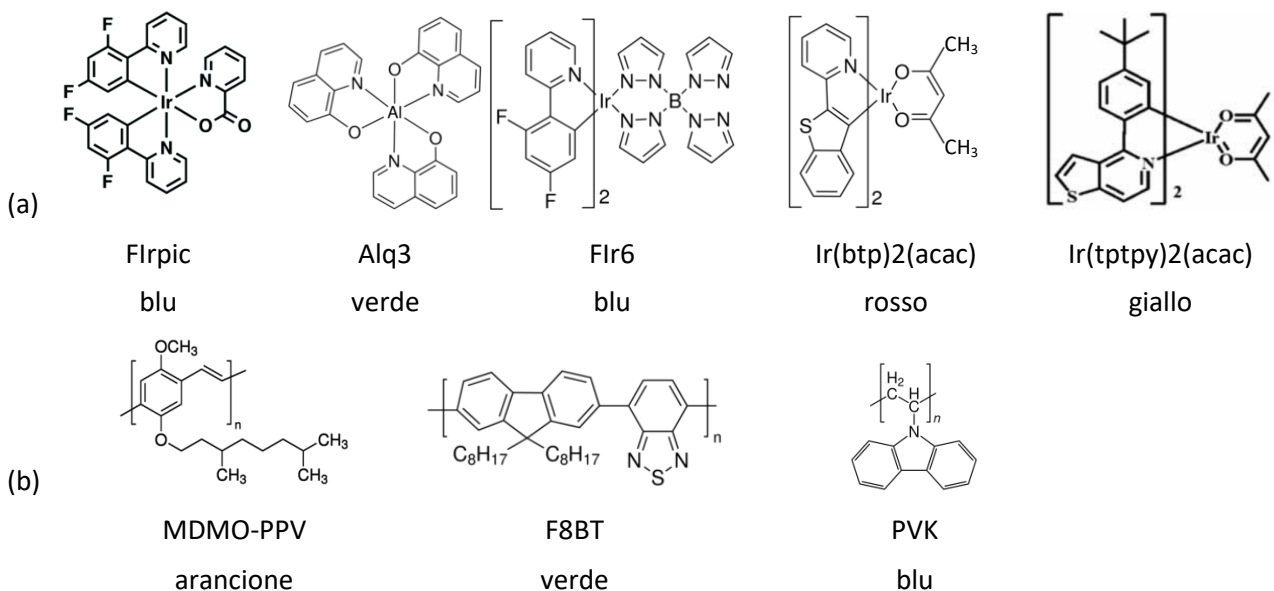
La tecnica dell'evaporazione termica è quella maggiormente impiegata in ENEA per la deposizione del catodo semitrasparente.

## 2.2 Progettazione e design di nuove architetture di dispositivi OLED

La realizzazione degli OLED impiega due tipi principali di materiali organici per generare luce: piccole molecole [4], e polimeri [5], alcuni esempi dei quali sono mostrati in Figura 2, con anche indicato il colore della luce prodotta da ciascuna sostanza.

Purtroppo, non esiste un'unica molecola semplice in grado di emettere luce bianca. Ogni molecola, per le proprie proprietà elettroniche, è in grado di generare uno spettro che ha ampiezza limitata. Sia le piccole molecole [6] sia i polimeri costituiti da un'unica unità elementare [7] presentano spettri di emissione con larghezza di circa 100 nm. Sono stati anche sintetizzati polimeri, detti "copolimeri" [8], costituiti da unità elementari diverse, ciascuna in grado di emettere luce con uno spettro diverso dalle altre e scelto in modo da far risultare un'emissione complessiva bianca.

Realizzare sorgenti luminose OLED con emissione di luce bianca significa, perciò, utilizzare o un copolimero bianco o più sostanze emissive che lavorano contemporaneamente ed il cui spettro si sovrappone in modo tale da far risultare una luce complessivamente bianca [9]. Per il fatto che gli OLED basati su polimeri [10] e copolimeri con emissione bianca [11] hanno spesso prestazioni ed efficienze non alte, per realizzare dispositivi con buone prestazioni vengono solitamente impiegati materiali a piccole molecole [12][13].

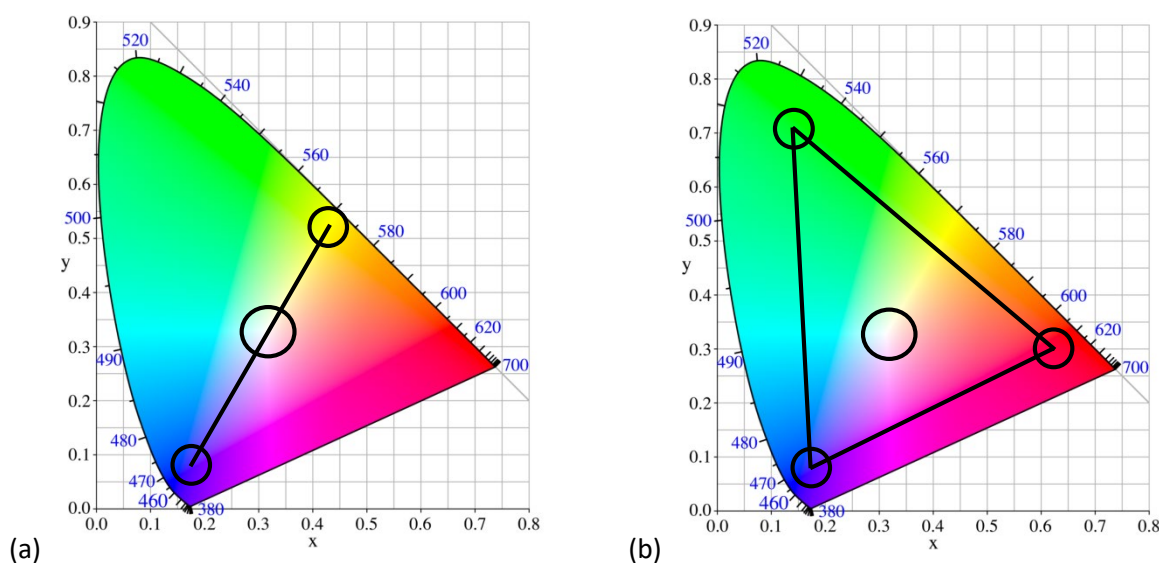


**Figura 2. Esempi di molecole elettroluminescenti e colore della luce che possono generare: (a) piccole molecole, e (b) polimeri, dei quali è mostrata soltanto l'unità elementare che li compone.**

Il numero minimo di sostanze emissive per produrre luce bianca è 2, che devono emettere spettri complementari, cioè, mappando le coordinate CIE 1931 (Commission Internationale de l'Eclairage,

Commissione Internazionale per l'Illuminazione) [] del colore prodotto dal singolo emittente, la loro congiungente deve attraversare (o, quanto meno, essere adiacente) al punto di bianco. Ad esempio (Figura 3(a)), avendo un materiale in grado di emettere luce gialla ed uno che può emettere luce blu, regolando opportunamente la reciproca intensità di emissione, la composizione dei due colori può dare luce bianca, ma si possono ottenere anche tutti i colori presenti lungo il segmento che congiunge i due punti che mappano la luce emessa dalla singola sostanza. Utilizzando più sorgenti di base, ciascuna in grado di emettere un singolo colore (Figura 3(b), nel caso di tre colori base), è possibile estendere l'insieme di colori generabili, che sono tutti quelli contenuti nel poligono che ha come vertici i colori base, poligono che quindi può includere il bianco.

Da tale breve discussione risulta che, per sviluppare sorgenti luminose di luce bianca con prestazioni sufficienti per le applicazioni, sia necessario disporre di OLED monocromatici ciascuno con buone prestazioni ed efficienza.



**Figura 3. (a) Esempio di composizione di colori complementari, in questo caso caso giallo e blu, per generare luce bianca. (b) Uso di tre sorgenti di base (ad es. rosso, verde e blu, RGB) per emissione di una molteplicità di colori, tra cui luce bianca.**

Per utilizzare gli OLED nelle finestre intelligenti, è necessario avere OLED con aree emissive di idonee dimensioni, ipotizzando di dover coprire gran parte delle zone trasparenti (vetro) delle finestre.

Infine, affinché gli OLED siano semitrasparenti, sono necessarie sia un'opportuna scelta dei materiali che li compongono, sia che tali materiali presentino una idonea sagomatura. Ciò al fine di ottenere buone prestazioni elettroottiche, e che la luce esterna possa attraversare i dispositivi con ridotto assorbimento, non venendo assorbita o /bloccata dalle aree opache eventualmente presenti nei dispositivi. In tal modo, inoltre, anche la luce generata all'interno del dispositivo riesce a fuoriuscire da entrambe le facce di esso. Operando opportunamente tali scelte, risulta possibile sperimentare e/o impiegare materiali diversi, anche di nuova sintesi, nei processi di fabbricazione dei dispositivi.

### 2.3 Definizione di layout per OLED trasparenti

L'architettura base dei dispositivi OLED è ben nota [4]: due elettrodi con almeno due materiali interposti tra essi a formare una (etero)giunzione la quale sia in grado di far ricombinare efficientemente elettroni e lacune, e così generare luce. Nella sua semplicità, però, a partire da questa struttura è stato possibile sviluppare un intero filone industriale e di mercato, ormai del valore di parecchi miliardi di euro (gli analisti di MarketWatch, per il solo settore dei display OLED, indicano un valore di 27,5 miliardi US\$ nel 2019 <sup>1</sup>).

Partendo dalla suddetta architettura, è dunque possibile anche ottenere dispositivi che siano semitrasparenti quando spenti. Questi possono venire preparati in modi diversi, in funzione dei materiali impiegati, e quindi dei relativi processi di deposizione. I differenti processi vincolano principalmente le dimensioni dei substrati che è possibile impiegare, e di conseguenza le dimensioni dell'area emissiva dei dispositivi. Ad es., il processo di evaporazione termica in vuoto, per la deposizione di piccole molecole organiche e di metalli, può essere effettuato soltanto in camere di processo a tenuta, dotate di un idoneo sistema di pompaggio per raggiungere e mantenere le basse pressioni, dell'ordine di  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  mbar, necessarie per far avvenire l'evaporazione e quindi ottenere gli strati di materiali di spessore e morfologia voluti. Per garantire tutto ciò, il costo di camere di processo grandi (i TV OLED raggiungono diagonali di 65", cioè circa 165 cm) può essere di molti milioni di euro.

Presso il Laboratorio SSPT-PROMAS-NANO nel C. R. ENEA Portici, sono installate varie attrezzature di processo che permettono di impiegare substrati delle dimensioni massime di 10 cm × 10 cm.

Per la messa a punto dei diversi processi per i vari materiali da utilizzare, e per limitare le quantità dei materiali necessari per la preparazione dei dispositivi, si è scelto di aumentare per gradi la dimensione dell'area emissiva dei dispositivi. Per la prima annualità di Progetto, si è quindi disegnato un layout di OLED con area emissiva di circa 6.0 cm<sup>2</sup>.

Un layout è costituito da una sequenza di disegni, ciascuno dei quali rappresenta le forme e le dimensioni che ogni strato di materiale, facente parte dell'architettura di un dispositivo, deve assumere per garantire il normale funzionamento dell'OLED. I principi base che hanno guidato l'ideazione del layout (e quindi dei relativi disegni) sono: (i) tutti gli strati organici dell'OLED devono essere racchiusi tra i due elettrodi, in modo che la corrente che scorre nel dispositivo durante il funzionamento attraversi tali strati per il senso dello spessore, e (ii) gli strati siano disposti in modo da impedire che si generino cortocircuiti tra gli elettrodi. Inoltre, si sono applicate le idee per l'incapsulamento di OLED che sono alla base di un brevetto ENEA dedicato [15].

Ciascun disegno perciò è la rappresentazione della maschera, per fotolitografia o per evaporazione, necessaria per attuare il passo di processo che permette la deposizione e la sagomatura (*patterning*) di uno o più materiali del dispositivo.

Nelle figure seguenti, vengono mostrati sia i singoli disegni, in pianta, che compongono il nuovo layout preparato, sia le sezioni degli strati che, volta per volta, vengono aggiunti al dispositivo dal processo effettuato tramite la maschera presentata. e forniti alcuni dettagli per la loro interpretazione.

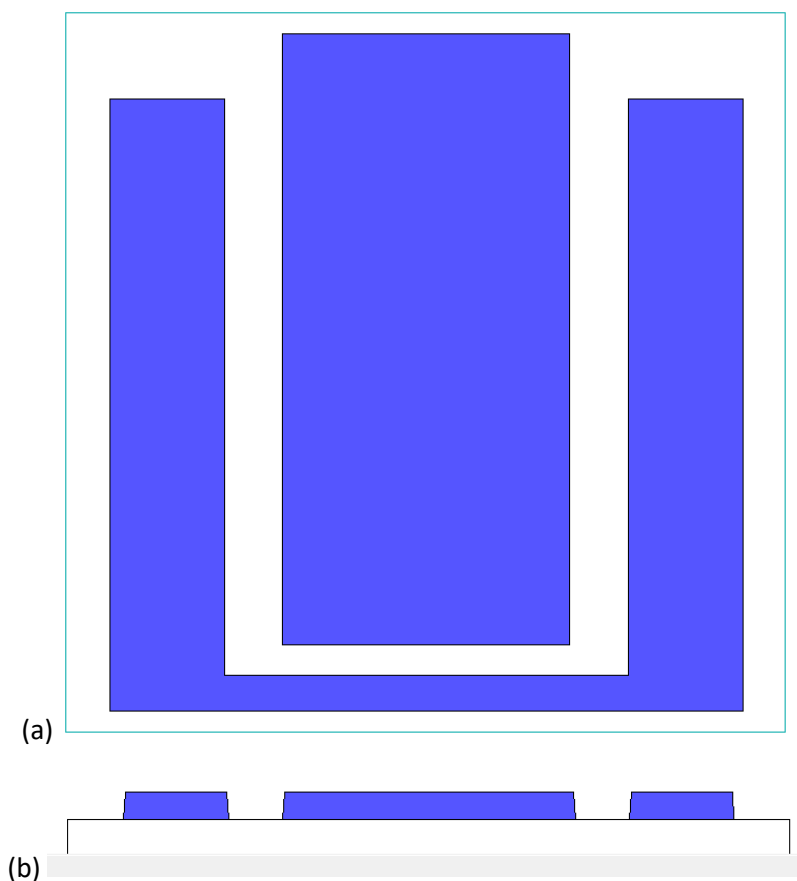
Su substrati di vetro, l'anodo di un OLED viene realizzato solitamente in ossido di indio e stagno (ITO, indium tin oxide), depositato uniformemente mediante sputtering e poi sagomato mediante fotolitografia ed attacco chimico in umido, o talvolta mediante ablazione laser. Sul mercato, sono presenti vari fornitori di substrati di vetro con già depositati strati di ITO di svariati spessori e trasparenza. Un buon compromesso tra lo spessore, che determina la resistenza elettrica dello strato (più sottile → resistenza più alta), e la trasparenza (più sottile → più trasparente) è dato da uno spessore intorno a 200 nm che permette una resistenza di strato (*sheet resistance*) di circa 10 - 20  $\Omega$ /square e trasparenza superiore al 80%. Nel caso di substrati plastici, si può utilizzare ancora ITO, manipolando i campioni con molta cautela per evitare di danneggiare il fragile strato di materiale e provocarne il distacco, oppure impiegare il PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate), una miscela commerciale di polimeri che può diventare

---

<sup>1</sup> <https://www.marketwatch.com/press-release/global-oled-display-market-share-size-2019---industry-future-demand-worldwide-research-top-leading-players-emerging-trends-region-by-forecast-to-2024-2019-11-08>

altamente conduttiva (fino a circa 1500 S/cm) [15], o film di dispersioni di nanofili di argento, anch'essi commerciali, che possono raggiungere prestazioni del tutto confrontabili a quelle dell'ITO [16].

Per i campioni realizzabili con il layout qui di seguito mostrato, si ipotizza di usare substrati di dimensioni 5 cm × 5 cm costituiti di vetro con ITO commerciale. Le geometrie mostrate in Figura 4 saranno ottenute preparando ed applicando una maschera fotolitografica, e quindi ottenute mediante fotolitografia ed attacco chimico in umido dell'ITO.



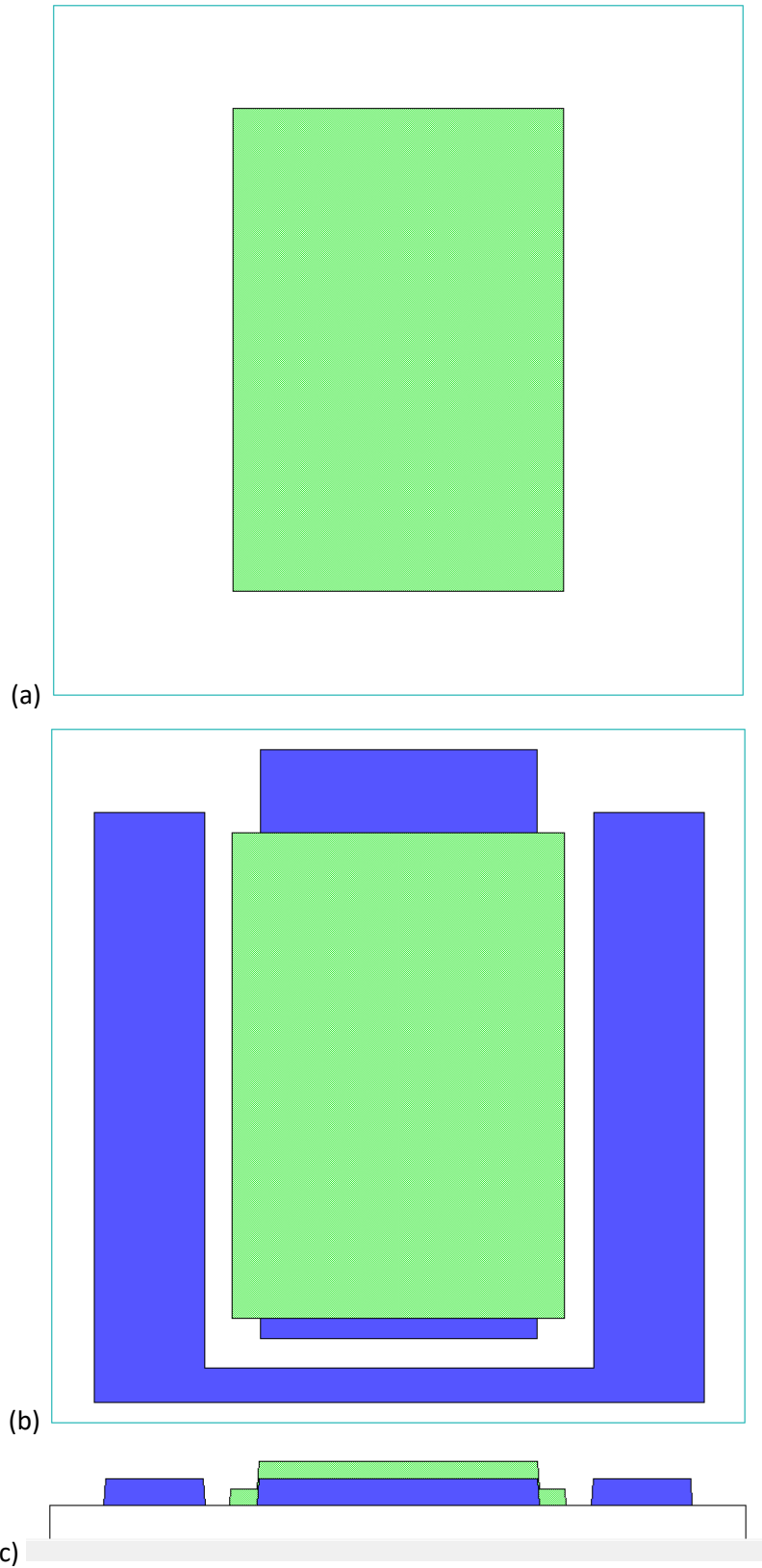
**Figura 4. (a) Layout dell'anodo (rettangolo centrale) e del contatto per il catodo (sagomato ad "U"), così disposti per essere accessibili dopo aver incapsulato il dispositivo finito. Il substrato è di dimensioni 5 cm × 5 cm. (b) Vista in sezione delle strutture realizzate, circa al centro del substrato. Per chiarezza di rappresentazione, lo spessore delle strutture molto esagerato rispetto allo spessore del substrato: nel caso del vetro, si utilizzano spessori tra 0.5 e circa 1 mm, i substrati plastici sono di circa 125 µm, mentre lo spessore dell'ITO è circa 100 - 200 nm.**

Gli strati organici degli OLED devono ricoprire l'anodo, ma non le zone di conduttore trasparente che serviranno per il catodo, altrimenti potrebbe non esserci conduzione tra il materiale (conduttivo) che costituirà il catodo vero e proprio ed i contatti all'esterno dell'incapsulamento. Per cui si definisce la zona, in colore verde, in Figura 5.

Nel caso della deposizione di piccole molecole, la maschera corrispondente è di tipo da evaporazione, cioè la zona verde in figura è un foro attraverso una lastra sottile di metallo, generalmente acciaio, di spessore al più 250 µm per il sistema di evaporazione installato presso il Lab. ENEA NANO.

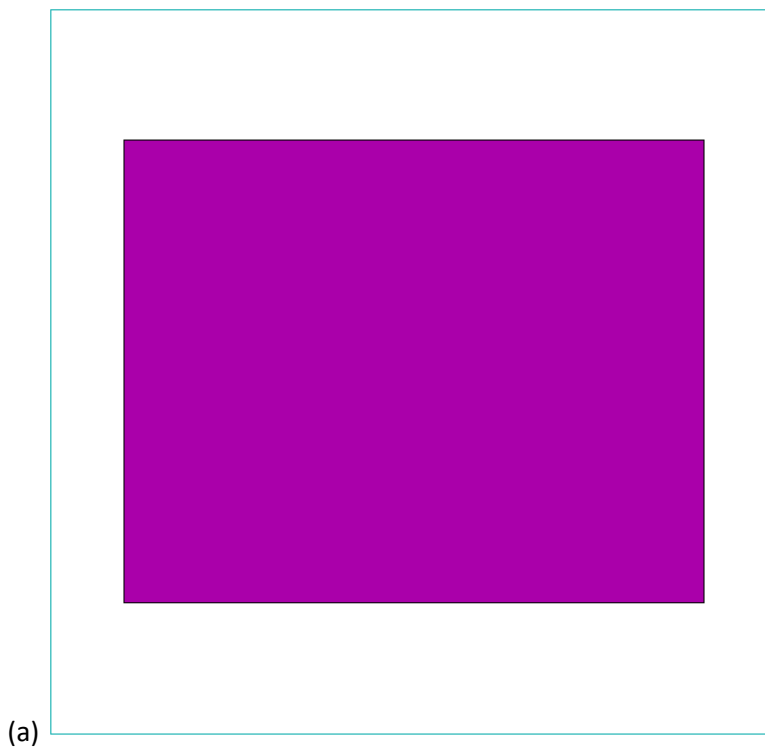
Nel caso, eventuale, di deposizione di polimeri, la deposizione potrebbe avvenire o tramite le tecniche di spin coating, dip coating, doctor blade, ecc., ricoprendo così l'intero substrato e poi rimuovendo le parti di

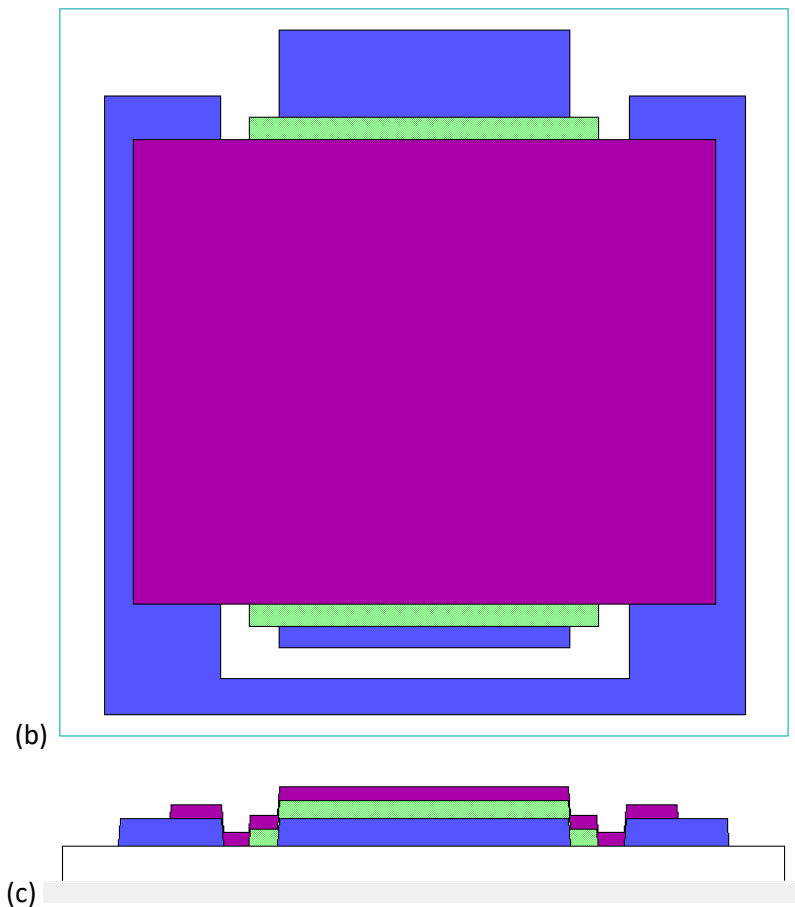
materiale all'esterno dell'area in verde in figura, ad es. con un tampone (swab) imbevuto di un opportuno solvente, oppure mediante una qualche tecnica di stampa (serigrafia, ecc.).



*Figura 5. (a) Layout dell'area in cui avviene la deposizione degli strati organici dell'OLED. (b) Vista in pianta della posizione degli strati organici rispetto all'anodo del dispositivo. (c) Vista in sezione degli strati organici depositati sull'anodo.*

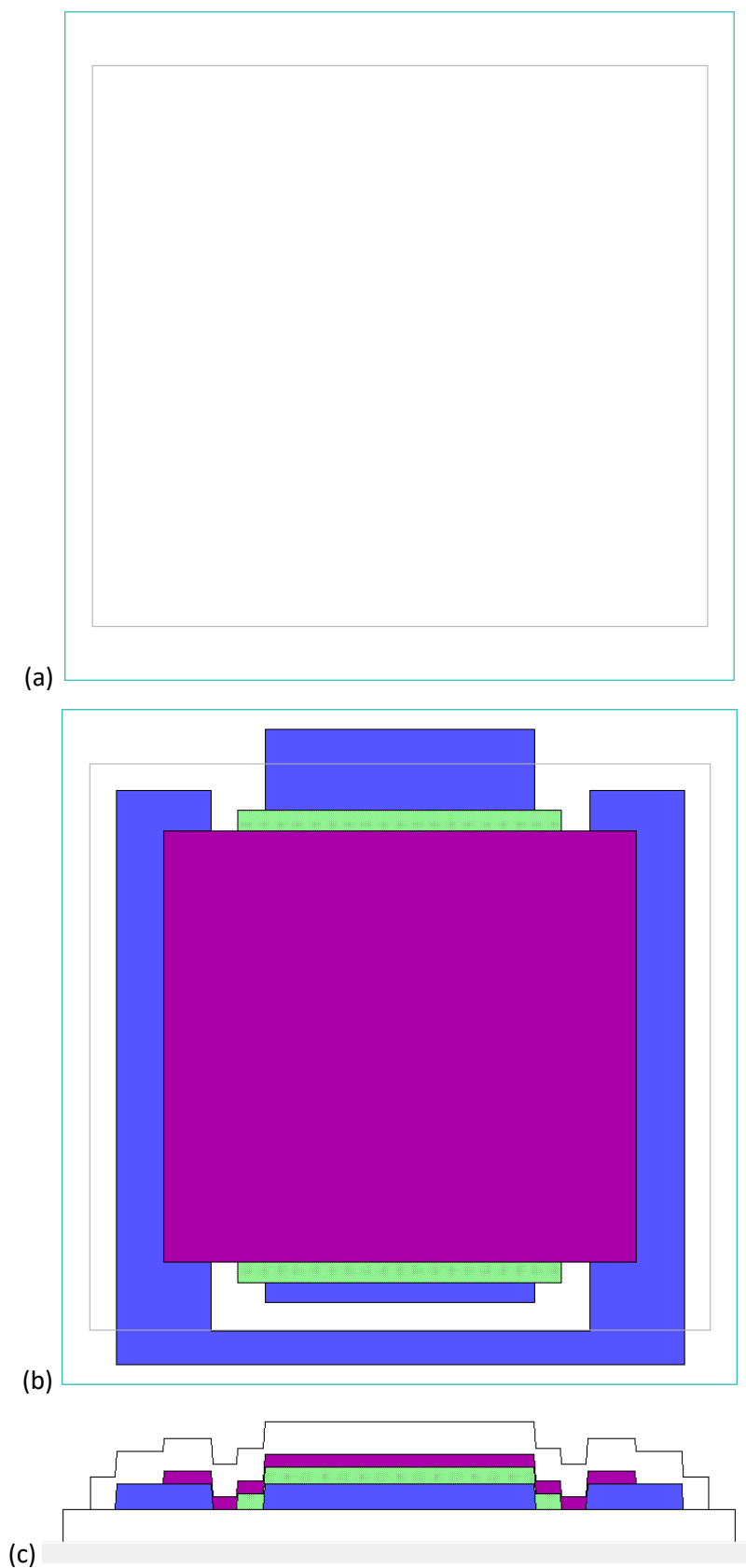
Al di sopra degli strati organici, per completare elettricamente il dispositivo, si deve depositare lo strato (o gli strati) di materiale conduttivo a costituire il catodo, materiali la cui funzione lavoro si deve accordare con il livello LUMO del materiale organico con cui è in contatto, in modo da iniettare elettroni verso l'interno della struttura del dispositivo (Figura 1). Nel layout presentato, l'area da ricoprire è il rettangolo in viola mostrato in Figura 6. Come già accennato, nel Lab. ENEA NANO la deposizione di questo contatto viene effettuata mediante evaporazione termica di metalli, effettuata in sistemi di processo ad alto vuoto. Non è, invece, semplice depositare il materiale per il catodo a partire da soluzione, per il forte rischio che il solvente della soluzione danneggi gli strati organici precedentemente depositati, compromettendo il funzionamento dell'OLED.





**Figura 6. (a) Layout dell'area in cui avviene la deposizione del materiale che costituisce il catodo, che risulta in contatto con gli strati organici dell'OLED. (b) Posizione del catodo . (c) Vista in sezione del catodo. Con la deposizione del catodo, un OLED è già completo ed in grado di funzionare.**

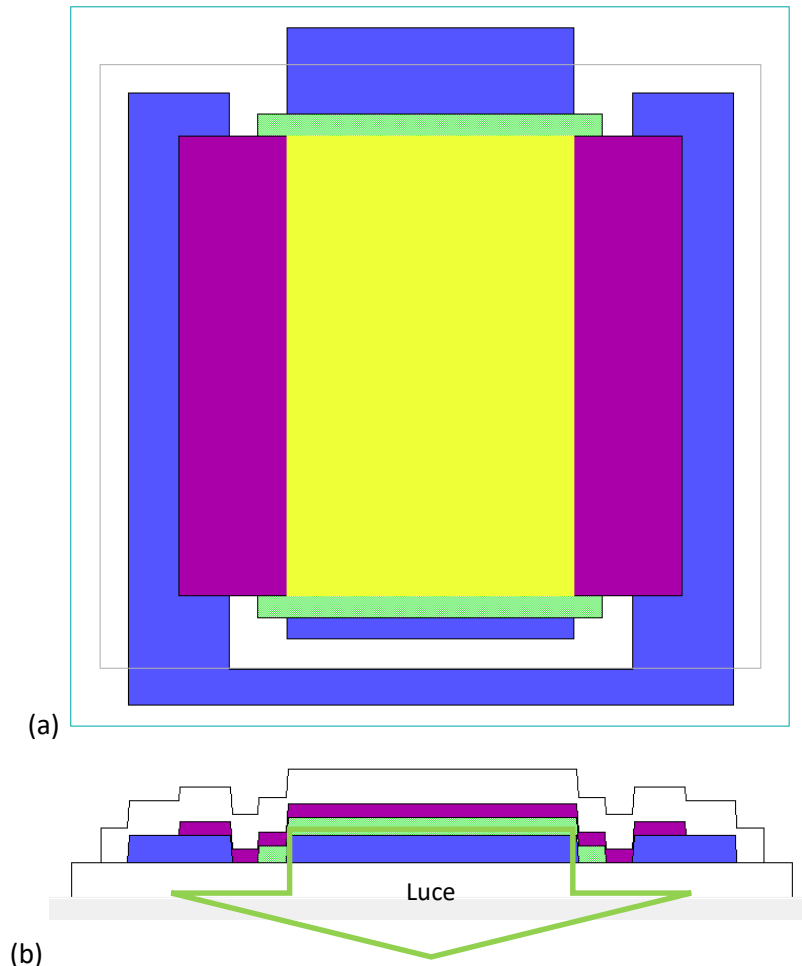
Infine, per proteggere l'OLED dall'ambiente, esso deve essere incapsulato, sigillandolo in un volume al cui interno non possa entrare aria (o altri agenti). In Figura 7, il perimetro della zona da incapsulare è rappresentato dal rettangolo in grigio che, in Figura 7 (b), si vede circoscrivere l'intera struttura degli strati costituenti l'OLED. L'incapsulamento deve lasciar fuoriuscire da esso soltanto i contatti elettrici, costituiti da parti dello strato di materiale conduttore sagomato mediante la maschera mostrata in Figura 4, necessari per collegare l'alimentazione del dispositivo, e cioè far passare in esso la corrente necessaria all'accensione luminosa.



**Figura 7. (a) Layout dell'area di incapsulamento. (b) Posizione dell'incapsulamento rispetto al dispositivo finito. (c) Schematizzazione dell'incapsulamento.**



In Figura 8 è infine mostrata (rettangolo giallo) l'area attiva dell'OLED, cioè la zona in cui avviene la generazione luminosa, che si realizza in corrispondenza della sovrapposizione dell'anodo e del catodo, tra cui sono presenti gli strati organici depositati. Come detto, nel layout mostrato, tale zona ha una superficie di circa 6.0 cm<sup>2</sup>.



**Figura 8. (a) In giallo, la posizione dell'area emissiva dell'OLED. (b) Con i materiali usualmente impiegati per la preparazione degli OLED (substrato ed anodo trasparenti, e catodo opaco), la luce generata all'interno degli strati organici del dispositivo (in colore verde in figura) può fuoriuscire da esso soltanto attraverso l'anodo ed il substrato, cioè verso il basso: per tale motivo, questo tipo di OLED viene denominato di tipo "bottom emitting".**

## 2.4 Materiali per dispositivi OLED prototipali

Le attività sperimentali riguardanti la fabbricazione di dispositivi OLED hanno subito un forte rallentamento a causa di un guasto del sistema di deposizione in ultra-alto vuoto utilizzato per la deposizione degli strati organici a piccole molecole e dei metalli per il catodo. Nel corso dell'anno, è stato necessario far effettuare un intervento di manutenzione da parte della ditta costruttrice Kurt J. Lesker Company, Ltd. Ciò ha comportato un periodo di fermo del sistema di alcuni mesi, con conseguente ritardo nella fabbricazione dei dispositivi. L'intervento di manutenzione, inoltre, non è stato del tutto risolutivo, e ha consentito solo un utilizzo parziale del sistema. Le attività effettuate a valle di tale intervento sono state dedicate alla necessaria nuova identificazione dei parametri di processo per la deposizione dei vari materiali.

Per la preparazione dei primi prototipi OLED monocromatici, si prevede di adottare la struttura degli strati mostrata in Figura 1. Si inizierà sperimentando i seguenti materiali: substrato - vetro; anodo - ITO; HIL - PEDOT:PSS (depositato da soluzione); HTL -  $\alpha$ -NPD o 4P-NPB, entrambi depositati mediante evaporazione; EML - coevaporato di SimCP + piccole molecole fosforescenti, o coevaporato di CBP + piccole molecole fosforescenti; ETL- Alq3 evaporato, EIL - calcio evaporato, con spessore sottile; catodo - alluminio o argento, entrambi evaporati, con spessore sottile.

A seguito dell'analisi dei risultati delle prime sperimentazioni di dispositivi completi, si valuterà la necessità di sostituire la blend PEDOT:PSS con altri materiali, quale ad esempio l'ossido di molibdeno  $\text{MoO}_3$ , depositato per evaporazione. Inoltre, potrà essere necessario complicare la struttura, inserendo ulteriori strati e/o funzioni, quale ad esempio uno strato bloccante le lacune (HBL - hole blocking layer), posto tra EML ed ETL, o strati che facilitino il passaggio delle cariche tra gli altri strati grazie ad un miglior accordo tra i livelli energetici HOMO e/o LUMO. Per gli elettrodi trasparenti, in particolare per il catodo, si potranno sperimentare strati a base di nanofili di argento, o la deposizione di ITO al di sopra dello strato EIL.

Per ottenere luce bianca, infine, si valuterà quale approccio adottare: ad esempio, inserire ulteriori zone di materiali emissivi nella struttura di Figura 1, oppure abbinare OLED monocromatici che generino ciascuno luce di opportuni colori differenti. Entrambi gli approcci presentano, però, delle difficoltà: nel primo caso, risultano più complicati sia il funzionamento del dispositivo, per la stringente necessità di bilanciare adeguatamente il flusso di cariche che raggiunge ciascuna zona di ricombinazione/emissione per farla lavorare al meglio, sia il processo di realizzazione, dovendo depositare un numero maggiore di materiali, ciascuno con le sue specifiche caratteristiche elettroniche e di spessore, da bilanciare con quelle degli strati adiacenti; nel secondo caso si ha un allungamento dei tempi di fabbricazione, dovendo replicare una sequenza di processi quasi tutti uguali ma per dispositivi diversi.

Negli OLED preparati saranno inoltre impiegati i materiali funzionali e/o emissivi bioispirati in corso di sviluppo dal gruppo della prof.ssa Paola Manini, presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Napoli Federico II.

## 2.5 Dispositivi per l'immagazzinamento di energia elettrica

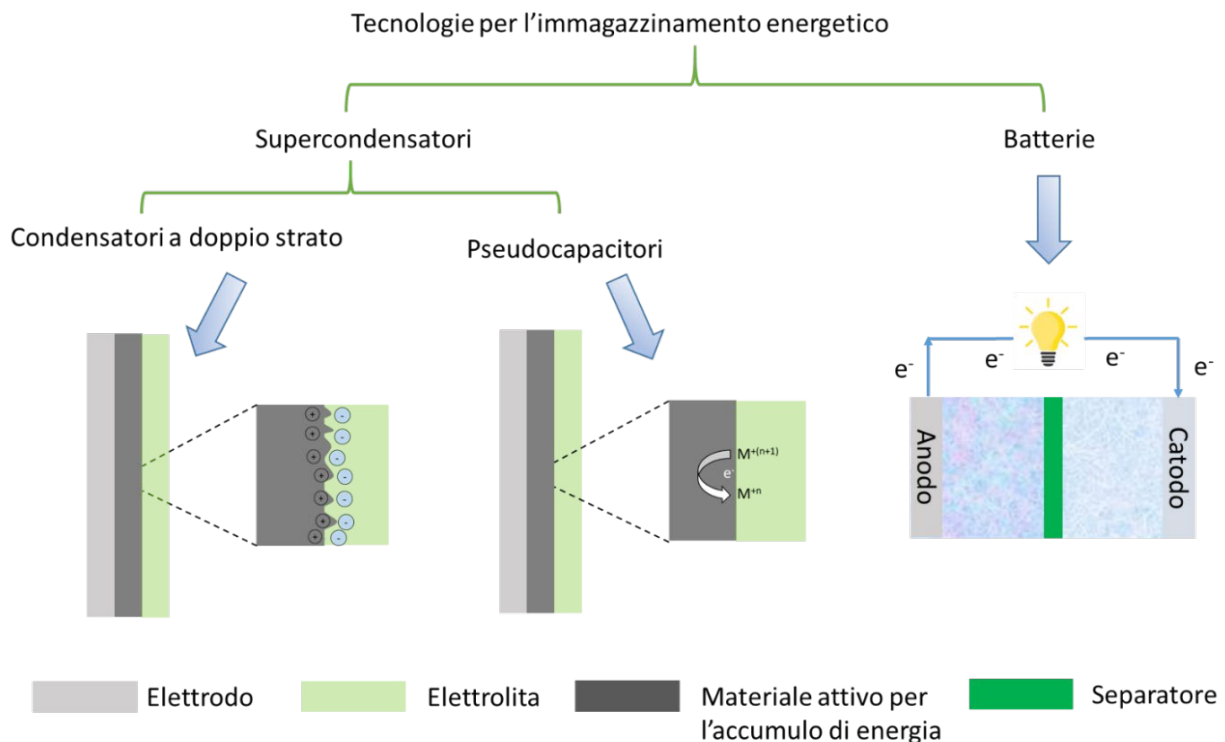
I sistemi di accumulo di energia elettrica sono utilizzati in differenti campi di applicazione e sono classificabili in quattro tipologie: meccanico, chimico, elettrico ed elettrochimico. In particolare, i sistemi di accumulo elettrochimico risultano i più adatti per l'alimentazione di dispositivi elettronici e i più compatibili all'implementazione di materiali sostenibili e a basso costo; queste caratteristiche sono, quindi, in linea con le finalità del progetto. Gli accumuli elettrochimici sono costituiti essenzialmente da due elettrodi, anodo e catodo, isolati da un separatore permeabile alla conduzione di ioni presenti in un elettrolita; essi si dividono in due grandi famiglie, batterie e supercondensatori (detti anche capacitori elettrochimici o ultracapacitori). Il meccanismo del processo elettrochimico distingue batterie e supercondensatori, determinando differenti densità di energia e di potenza erogabile nel tempo. In Figura 9 è riportato uno schema che mette a confronto i diversi sistemi di accumulo di energia elettrochimica.

In particolare, le batterie sono in grado di convertire l'energia chimica contenuta nei materiali attivi in energia elettrica per mezzo di reazioni di ossido-riduzione che si sviluppano agli elettrodi. Durante la scarica, il circuito degli elettrodi viene chiuso da un carico permettendo il passaggio di corrente tra l'anodo, dove avviene l'ossidazione, e il catodo sede della riduzione. L'applicazione di un campo elettrico (fase di carica) inverte la migrazione ionica nell'elettrolita e, di conseguenza, anche i processi redox.

I supercondensatori si dividono in due categorie a seconda del meccanismo di immagazzinamento dell'energia: capacitori a doppio strato elettrico (EDLC) e pseudocapacitori. Gli EDLC accumulano elettrostaticamente le cariche all'interfaccia del doppio strato che si forma tra elettrodo ed elettrolita. In questo modo, tali sistemi offrono alta ciclabilità e densità di potenza. Essi presentano un voltammogramma

ciclico pressoché rettangolare e un profilo galvanostatico di carica/scarica lineare. Gli pseudocapacitori immagazzinano energia oltre che col doppio strato anche con veloci reazioni redox superficiali e/o intercalazione degli ioni negli elettrodi.

La presente attività di ricerca ha lo scopo di sviluppare prototipi biodegradabili per l'accumulo di energia elettrica che operino come generatori di corrente nella fase di scarica e che possano essere studiate come batterie, supercondensatori o sistemi con caratteristiche ibride.



**Figura 9: Diagramma schematico che confronta i meccanismi fondamentali di accumulo di energia elettrochimica in condensatori a doppio strato, pseudocapacitori e batterie. [17]**

## 2.6 Materiali per lo sviluppo di generatori di corrente biodegradabili

L'elettronica biodegradabile è una tecnologia emergente caratterizzata dalla capacità dei dispositivi di degradarsi fisicamente, totalmente o in parte, in maniera sicura per l'ambiente e gli esseri umani.

Il processo di degradazione è influenzato da fattori ambientali come umidità, temperatura, pH e salinità. Per essere classificato come materiale biodegradabile è necessaria una dissoluzione della sostanza superiore al 90% entro 6 mesi (EN 13432, European Committee for Standardization, 2015). I materiali biodegradabili sono decomposti nell'ambiente dagli organismi viventi, come funghi e batteri, con un adeguato tasso di biodegradazione. Inoltre, la biodegradabilità dipende dalla struttura chimica, dal peso molecolare e dalla cristallinità dei materiali.

La progettazione di tali sistemi richiede quindi, l'identificazione e la caratterizzazione di nuovi materiali che possono essere utilizzati come metalli, semiconduttori, materiali dielettrici, di incapsulamento ed elettroliti per la fabbricazione di sistemi di accumulo di energia elettrica biodegradabili. In Tabella 1 sono riportati a titolo di esempio alcuni dei materiali utilizzati in letteratura [18].

Nello sviluppo dei sistemi di accumulo biodegradabili, occorre individuare i metalli che possono essere utilizzati per la fabbricazione dei generatori di corrente. Tra questi ci sono i metalli alcalini, come ad esempio il Mg ed il Ca, i metalli di transizione, come Mo, Zn e Fe, e loro leghe. Tramite un processo di idrolisi i metalli possono essere divisi in cationi e assorbiti in maniera sicura per il corpo umano e l'ambiente. In letteratura è riportata una batteria completamente biodegradabile, dove il contatto di anodo è in Mg mentre il catodo è depositato con diversi materiali quali ad esempio Fe, W oppure Mo. In tale sistema l'elettrolita è rappresentato da una soluzione tampone tipicamente utilizzata nella ricerca biologica come il PBS (Phosphate-buffered saline). Il sistema di accumulo presenta una capacità dimostrata di circa 2.4 mAh [19]. I metalli alcalini, come il Mg, mostrano una elevata biodegradabilità e sono compatibili con le tecniche attualmente utilizzate in microelettronica per la fabbricazione di resistori e capacitori. Tuttavia, ogni tipo di metallo utilizzato presenta una diversa cinetica di dissoluzione e diverse proprietà elettriche ed elettrochimiche legate alle condizioni di deposizione dei film. La scelta del materiale conduttore biodegradabile deve, quindi, considerare la specifica applicazione ed il tempo di funzionamento programmato del dispositivo finale.

**Tabella 1. Classificazione di materiali per generatori di corrente biodegradabili. [20]**

	<b>Tipologia</b>	<b>Materiali</b>
<b>Metalli</b>	Metalli alcalini	Mg, Ca
	Metalli di transizione	Fe, Zn, Mo, W
	Leghe	Lega di Mg
	Vetri metallici	Mg-Zn-Ca
<b>Semiconduttori</b>	Inorganici	Si, ZnO
	Organici naturali	Indigo, Melanina
	Organici sintetici	Polypyrrole, PDPP-PD
<b>Isolanti/Incapsulante</b>	Nitruri di metalli	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
	Ossidi metallici	SiO <sub>2</sub> , MgO
<b>Polimeri naturali</b>	Polisaccaridi	cellulosa, glucosa
	Polipeptidi	collagene, cheratina
	Lipidi	Trigliceridi, PHA
<b>Polimeri sintetici</b>	Poliestere	PLA, PLGA, PCL, PHB
	Polianidride	PSA
<b>Elettrolita</b>	Soluzione Elettrolitica	PBS e soluzioni acquose con sali
	Gel ionico	Agarosio, carboidrati
	Polimero elettrolitico*	PEO, PEG, PVA

\* In combinazione con differenti ioni H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>

Recentemente i semiconduttori organici sono stati proposti come promettenti candidati per lo sviluppo di dispositivi biodegradabili, principalmente grazie alle loro proprietà meccaniche (flessibilità e morbidezza) e al loro potenziale di sintesi su larga scala. La melanina è un materiale semiconduttore di origine naturale che è stato utilizzato negli accumuli energetici. In particolare, un gruppo statunitense ha fabbricato una batteria agli ioni di sodio con elettrodi di melanina in cui sono state generate tensioni fino a 0.6 V e correnti

nell'intervallo 5-20  $\mu\text{A}$ . [20] Considerando la classe dei semiconduttori anche il silicio, che generalmente è considerato un materiale non degradabile, se ha dimensioni nanometriche presenta una velocità di dissoluzione di 2-4 nm al giorno in PBS e può essere utilizzato per applicazioni biodegradabili.

Al fine di garantire un funzionamento stabile dei generatori di corrente, i materiali isolanti biodegradabili (come ossidi, nitruri metallici e polimeri) rivestono un ruolo fondamentale poiché possono essere usati come strati dielettrici o come materiale incapsulante. Inoltre, la compatibilità di questi materiali con i processi di deposizione sottovuoto e la fotolitografia rappresenta un ulteriore vantaggio per ottenere elettronica biodegradabile ad alte prestazioni e ad alta integrazione. [21] I polimeri biodegradabili possono essere di derivazione naturale o sintetica. Tra quelli naturali ci sono i polisaccaridi direttamente derivanti dalle piante (tra cui cellulosa ed algina) e polimeri di origine animale (come ad esempio collagene e chitosano) entrambi caratterizzati da degradabilità enzimatica intrinseca. I polimeri sintetici, tra cui materiali molto utilizzati come i polilattati (PLA) e i policaprolattone (PGL), degradano in presenza di acqua e particolari condizioni di pH e temperatura (hydrolytically degradable). Tali biopolimeri sono utilizzati da anni nel settore alimentare, farmaceutico e nelle applicazioni biomediche per la somministrazione di farmaci, grazie alle loro eccellenti proprietà filmogene.

Nello sviluppo dei generatori di corrente che funzionino da batteria o da supercapacitore occorre considerare la presenza di un eventuale elettrolita biodegradabile. In generale gli elettroliti possono essere divisi in sistemi acquosi e non acquosi. Nei solventi acquosi, l'intervallo di funzionamento è limitato a 1.23 V, la tensione al di sopra della quale inizia l'elettrolisi dell'acqua. Al contrario, i solventi non acquosi consentono una finestra di funzionamento in tensione più elevata. Le soluzioni elettrolitiche contengono ioni liberi, che le rendono, quindi, elettricamente conduttive. Un elettrolita è costituito da un sale (soluto) e un solvente in cui il sale si dissocia per formare ioni positivi (cationi) e ioni negativi (anioni). Gli elettroliti sono generalmente liquidi ma sono comuni anche forme solide e gelificate.

Recentemente è stato proposto un sistema basato sulla gelatina che grazie alla capacità delle sue catene peptidiche di intrappolare molecole di acqua e glicerolo consente di utilizzarle come materiale dielettrico. In combinazione con materiali conduttivi come la grafite si è osservata una capacità di 380 F/gr [22].

Al fine di aumentare la conducibilità ionica e l'intervallo di funzionamento dei sistemi di accumulo, particolari tipi di sali (Ionic liquids), che si presentano liquidi a temperatura ambiente, possono essere incorporati all'interno di una matrice polimerica realizzando gel ionici. A causa di una piccola quantità di polimero (appena il 4% in peso), la conducibilità ionica dei gel ionici è paragonabile a quella dei liquidi ionici puri, cioè nell'intervallo da  $10^{-4}$  a  $10^{-2}$  S  $\text{cm}^{-1}$ . [23]

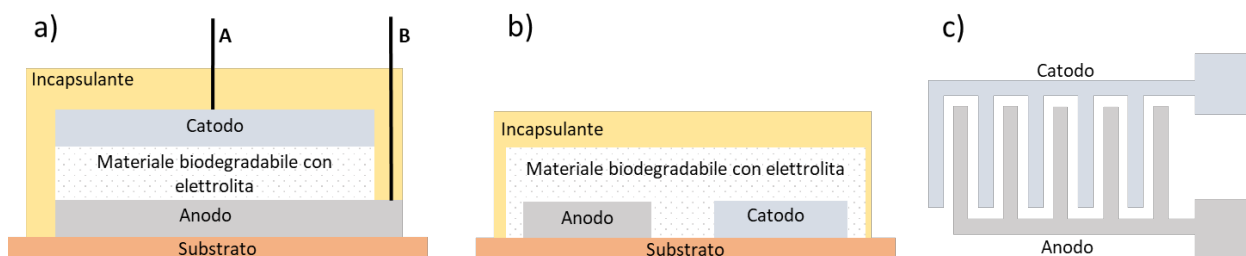
Se il gruppo elettrolita (un sale, una base o un acido) viene incorporato all'interno della catena polimerica si ottengono i polimeri elettrolitici che si attivano quando vengono messi a contatto con un solvente polare, come ad esempio l'acqua. Uno degli elettroliti polimerici più comuni è l'ossido di polietilene (PEO) miscelato con un sale di sodio o di litio. Gli elettroliti polimerici hanno tipicamente una conducibilità ionica nell'intervallo da  $10^{-8}$  a  $10^{-4}$  S  $\text{cm}^{-1}$ . [24] Gli elettroliti polimerici hanno una vasta gamma di applicazioni e si trovano in varie batterie a film sottile, display elettrocromici, celle a combustibile e supercondensatori. [25] A titolo di esempio, recentemente è stato realizzato un sistema di accumulo fabbricato in cera d'api e cellulosa in cui sono stati inseriti particolari sali come il KOH e l'acido ossalico per formare la coppia redox. Tale batteria è in grado di erogare una tensione che varia tra 1.5 e 3.0 V per oltre 100 minuti una volta attivata con l'acqua. [19]

L'impiego di tali materiali nella realizzazione di sistemi di accumulo biodegradabili, conferirebbe al dispositivo una caratteristica compostabile e un processo di fabbricazione scalabile a livello industriale.

## 2.7 Progettazione dei generatori di corrente biodegradabili

Nella fabbricazione dei generatori di corrente biodegradabili, si sono prese in considerazione due tipologie di layout.

In Figura 10(a) e Figura 10(b) sono riportati, rispettivamente, gli schemi delle architetture a sandwich e di quella complanare utilizzate per le strutture di test. La prima presenta una configurazione impilata (Figura 10(a)), in cui l'elettrolita è inserito tra due metalli e rivestito di un materiale incapsulante biodegradabile. La scelta del materiale di incapsulamento permette, attraverso le diverse proprietà di permeabilità ai gas (ad esempio ossigeno), molecole di acqua e luce, di modulare il tempo di funzionamento operativo del dispositivo. Inoltre, il substrato può essere realizzato da un biopolimero diverso dallo strato incapsulante. Una configurazione di questo tipo non permette l'utilizzo di elettroliti acquosi o in gel posizionati all'interno della struttura a causa dei potenziali problemi di perdita dell'elettrolita e dello spessore irregolare dello strato. Al contrario, la configurazione complanare (Figura 10(b)) risulta essere la più adatta. Tuttavia, l'utilizzo di biopolimeri miscelati ad un plasticizzante, come il glicerolo, potrebbe migliorare le proprietà meccaniche del sistema e, quindi, rendere possibile una migliore integrazione dello strato nella configurazione a sandwich.



**Figura 10. Configurazioni delle strutture dei generatori di corrente: vista laterale (a) della struttura sandwich e (b) della struttura complanare. (c) Ipotesi di geometria degli elettrodi per ottimizzare il design del generatore di corrente in una struttura complanare.**

La scelta del layout ottimale per la fabbricazione dei generatori di corrente non è influenzata dal tipo di sistema di accumulo che si vuole realizzare. Le batterie e i supercondensatori possono essere realizzati con entrambe le architetture. Infatti, la scelta di una coppia di metalli in combinazione con un tipo di polimero caricato con un elettrolita permette di modificare le prestazioni del generatore di corrente in termini di stabilità ai cicli di funzionamento, massima tensione erogabile oppure la quantità di energia immagazzinata e potenza elettrica rilasciata nel tempo. Allo scopo di ridurre la resistenza serie del dispositivo e per attenuare le reazioni spurie all'interfaccia, che potrebbero causare una diminuzione delle performance del sistema di accumulo, tra l'anodo ed il catodo vengono utilizzati dei materiali di interfaccia che consentono di aumentare l'area superficiale ed inibire tali reazioni. In letteratura sono riportati diversi esempi in cui biomateriali che contengono dei filler conduttivi carbonacei o metallici nel separatore vengono utilizzati per semplificare i processi di fabbricazione ed eliminare gli strati di interfaccia.[26]

In Figura 10(c) è mostrata una possibile geometria degli elettrodi per ottimizzare il design del generatore di corrente nella configurazione complanare. Tuttavia esistono diverse strutture interdigitate, tra cui quella rettangolare, circolare e cilindrica, che possono essere utilizzate per aumentare l'area effettiva del dispositivo pur mantenendo un buon livello di integrazione.

Poiché la tensione e la quantità di corrente erogabile dal sistema di accumulo è fissata dal sistema elettrochimico scelto, è possibile collegare più elementi in serie oppure in parallelo per aumentare la tensione a circuito aperto oppure la capacità espressa in ampere-ora.

## 2.8 Tecniche di fabbricazione

Le tecnologie di fabbricazione per i dispositivi presentati nel progetto sono perfettamente riconducibili a quelli già impiegati nell'elettronica organica perché versatili, a basso costo e sostenibili. Esse si dividono in tecniche di printing e coating. Generalmente, le tecniche di coating consentono la deposizione di strati funzionali altamente uniformi su substrati di larga area, attraverso un processo relativamente semplice e veloce. In particolare, lo slot-die coating e il doctor blade sono già utilizzati nella realizzazione di elettrodi per batterie [27]. In Figura 11 sono riportati gli schemi che illustrano le tecniche di coating analizzate.

Lo slot-die coating, nella sua configurazione più classica, è basato su una lama con una fenditura interna posta a una certa distanza dal substrato. Il materiale da depositare è veicolato tramite pressione dentro la fenditura e viene dispensato in maniera controllata sul substrato. Specifici pettini dentro la fenditura rendono la deposizione patternabile. Nel doctor blade (detto anche blade coating oppure knife coating), invece, il materiale da depositare è dispensato dall'operatore davanti alla lama che, muovendosi, ne forza la stesura sul substrato. In questo caso, non c'è possibilità di patterning.

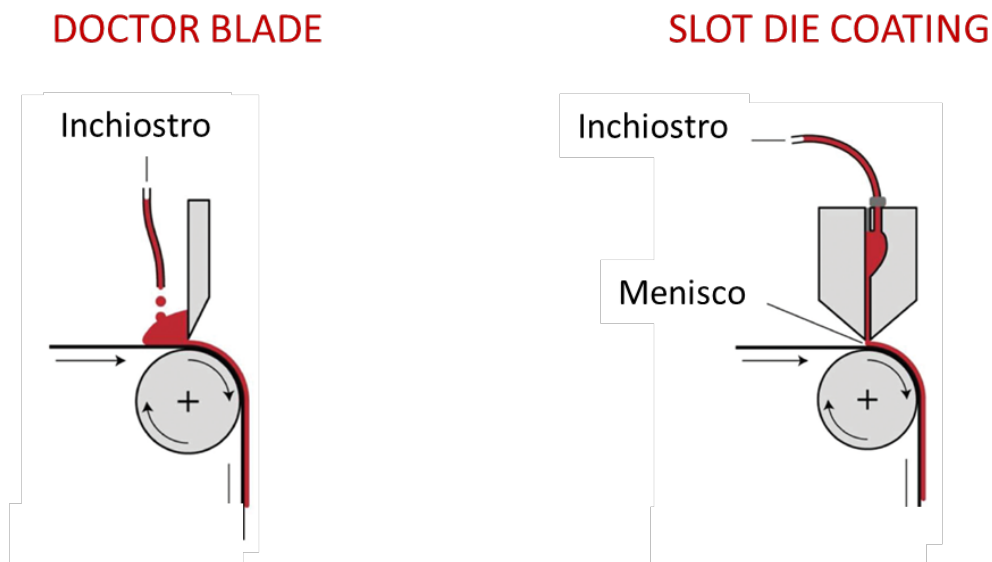
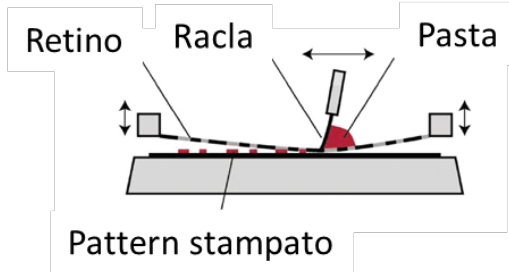


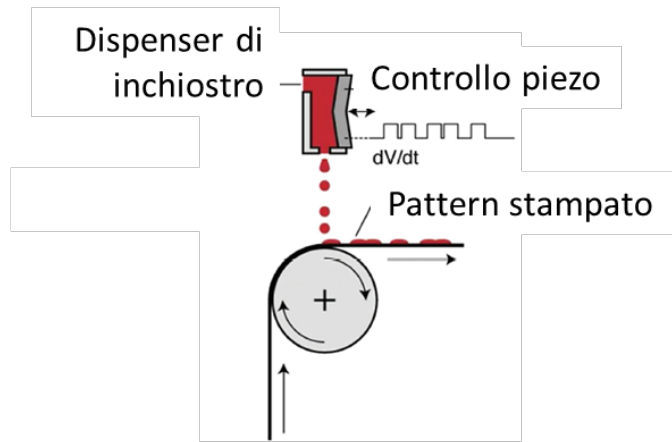
Figura 11. Schema illustrativo delle tecniche di coating analizzate.[28]

Al contrario, le tecniche di printing sono intrinsecamente patternabili consentendo così la deposizione di materiali con un'ampia gamma di proprietà reologiche e con un'alta efficienza di trasferimento sul substrato. In Figura 12 sono riportati gli schemi che illustrano le tecniche di printing valutate. Per la realizzazione delle varie componenti di batterie e supercondensatori sono impiegate, in particolar modo, la serigrafia (detta anche screen printing) e la stampa 3D (detta anche additive manufacturing).[29][30] La serigrafia trasferisce un determinato pattern su un substrato attraverso il passaggio di una spatola di gomma (racla) che forza il materiale da depositare attraverso un retino. Per tale tecnica è previsto l'utilizzo di materiale ad alta viscosità. La stampa 3D consente la realizzazione di architetture più complesse e ottimizzate con un controllo preciso di forme e spessori e nessun spreco di materiale. Tra le numerose varianti di stampa 3D, le più impiegate e note sono l'inkjet printing e il direct ink writing. L'inkjet printing consiste nella deposizione diretta di un pattern ad alta risoluzione e spessore variabile tramite l'emissione di gocce micrometriche di materiale (inchiostro) da un ugello. Nel direct ink writing, invece, un inchiostro viscoelastico a base di gel viene estruso da un ugello formando il pattern richiesto sul substrato seguendo un modello computerizzato. Con tali tecniche si riescono a raggiungere risoluzioni fino a 1  $\mu\text{m}$ .

### SCREEN PRINTING



### INKJET PRINTING



### DIRECT INK WRITING

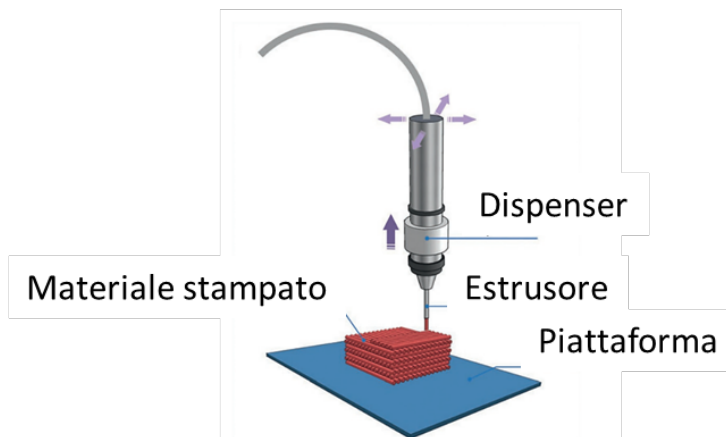


Figura 12. Schema illustrativo delle diverse tecniche printing analizzate.[31][32][33]



### 3 Conclusioni

In conclusione, in questa prima annualità, sono state progettate e disegnate le maschere per la definizione del layout di OLED, studiate per realizzare dispositivi luminosi da inserire in finestre intelligenti. Sulla base dei possibili processi applicabili con tali maschere, e per ottenere OLED semitrasparenti, è stato identificato sia un gruppo di materiali che saranno impiegati per la preparazione dei primi prototipi, sia alcuni possibili ulteriori materiali alternativi che, in caso di necessità, potranno essere sperimentati per aumentare le prestazioni delle sorgenti luminose.

Riguardo alla fabbricazione dei generatori di corrente biodegradabili, ci si è concentrati sull'individuazione di due tipologie di layout, a sandwich e complanare, come architetture ideali per la realizzazione dei sistemi di accumulo elettrico, e si sono individuati i materiali biodegradabili (metalli, biopolimeri ed elettroliti) idonei per la loro preparazione.

Infine, sono state analizzate le diverse tecniche di printing e coating come processi adatti per la deposizione dei materiali biodegradabili. Tali tecniche permettono un buon controllo della morfologia durante la deposizione degli strati attivi e permette di ottimizzare le prestazioni dei dispositivi (tra cui carica immagazzinata e stabilità ai cicli di funzionamento) attraverso l'aumento dell'area attiva. Inoltre, diverse configurazioni sono state prese in considerazione per aumentare la possibilità di interconnettere più dispositivi ed avere sufficiente capacità per l'accensione dei prototipi di OLED sviluppati.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. G. Pathasarathy, P. E. Burrows, V. Khalfin, V. G. Kozolov and S. R. Forrest, "A metal-free cathode for organic semiconductor devices", *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998), pp. 2138-2140.
2. L. S. Huang and C. W. Tang, "Interface engineering in preparation of organic surface-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), pp. 3209-3211.
3. S. F. Hsu, C. C. Lee, S. W. Hwang and C. H. Chen, "Highly efficient top-emitting white organic electroluminescent devices", *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005), 253508.
4. C. Tang and S. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.* n. 51 (12) (1987), pp. 913-915.
5. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature*, n. 347 (1990), pp. 539-541.
6. M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence", *Appl. Phys. Lett.* 75 (1) (1999), pp. 4-6.
7. D. M. Johansson, G. Srdanov, G. Yu, M. Theander, O. Inganäs, and M. R. Andersson, "Synthesis and Characterization of Highly Soluble Phenyl-Substituted Poly(p-phenylenevinylenes)", *Macromolecules* 33 (2000), pp. 2525-2529.
8. M. Gioti, D. Kokkinos, K. Stavrou, K. Simitzi, A. Andreopoulou, A. Laskarakis, J. Kallitsis, and S. Logothetidis, "Fabrication and Study of White - Light OLEDs Based on Novel Copolymers with Blue, Yellow, and Red Chromophores", *Phys. Status Solidi RRL* 2018, 1800419.
9. Y.-L. Chang, Z.-H. Lu, "White Organic Light-Emitting Diodes for Solid-State Lighting", *J. Disp. Technol.* 9 (6) (2013), pp. 459-468.
10. M. Cai, T. Xiao, Y. Chen, E. Hellerich, R. Liu, R. Shinar, and J. Shinar, "Effect of molecular weight on the efficiency of poly(N-vinylcarbazole)-based polymer light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011), 203302.
11. Y. He, S. Gong, R. Hattori, and J. Kanicki, "High performance organic polymer light-emitting heterostructure devices", *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), pp. 2265-2267.
12. S. Ying, S. Xiao, J. Yao, Q. Sun, Y. Dai, D. Yang, X. Qiao, J. Chen, T. Zhu, and D. Ma, "High-Performance White Organic Light-Emitting Diodes with High Efficiency, Low Efficiency Roll-Off, and Superior Color Stability/Color Rendering Index by Strategic Design of Exciplex Hosts", *Adv. Optical Mater.* 7 (2019), 1901291.
13. Y.-L. Chang, Y. Song, Z. Wang, M. G. Helander, J. Qiu, L. Chai, Z. Liu, G. D. Scholes, and Z. Lu, "Highly Efficient Warm White Organic Light-Emitting Diodes by Triplet Exciton Conversion", *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013), pp.705-712.
14. <http://cie.co.at/>
15. (a) P. Tassini, M. G. Maglione, E. Romanelli, P. Vacca, C. Minarini, "Dispositivo elettronico organico incapsulato, con migliorata resistenza al degrado", Brevetto num. 0000267063 del 03/05/2011.  
(b) P. Tassini, M. G. Maglione, E. Romanelli, P. Vacca, C. Minarini, "Encapsulated organic electronic device with improved resistance to degradation", Patent US 2009-0066244 A1 del 12 marzo 2009.
16. Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, "Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells", *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011), 1076–1081.

17. S. Ye, A. R. Rathmell, Z. Chen, I. E. Stewart, and B. J. Wiley, "Metal Nanowire Networks: The Next Generation of Transparent Conductors", *Adv. Mater.* 26 (2014), pp. 6670–6687.
18. Yin L, Huang X, Xu H, Zhang Y, Lam J, Cheng J and Rogers J A 2014 Biodegradable Electronics: Materials, Designs, and Operational Characteristics for Fully Biodegradable Primary Batteries (*Adv. Mater.* 23/2014) *Adv. Mater.* 26 3777–3777
19. Landi G, Sorrentino A, Fedi F, Neitzert H C and Iannace S 2015 Cycle stability and dielectric properties of a new biodegradable energy storage material *Nano Energy* 17 348–55
20. Esquivel J P, Alday P, Ibrahim O A, Fernández B, Kjeang E and Sabaté N 2017 A Metal-Free and Biotically Degradable Battery for Portable Single-Use Applications *Adv. Energy Mater.* 7 1700275
21. Liu J, Wang J, Xu C, Jiang H, Li C, Zhang L, Lin J and Shen Z X 2018 Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods, and Rational Materials Design *Adv. Sci.* 5 1700322
22. Kim Y J, Chun S-E, Whitacre J and Bettinger C J 2013 Self-deployable current sources fabricated from edible materials *J. Mater. Chem. B* 1 3781
23. Cha G D, Kang D, Lee J and Kim D 2019 Bioresorbable Electronic Implants: History, Materials, Fabrication, Devices, and Clinical Applications *Adv. Healthc. Mater.* 8 1801660
24. Cho J H, Lee J, Xia Y, Kim B, He Y, Renn M J, Lodge T P and Daniel Frisbie C 2008 Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic *Nat. Mater.* 7 900–6
25. Manuel Stephan A and Nahm K S 2006 Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries *Polymer (Guildf)*. 47 5952–64
26. Yao P, Yu H, Ding Z, Liu Y, Lu J, Lavorgna M, Wu J and Liu X 2019 Review on Polymer-Based Composite Electrolytes for Lithium Batteries *Front. Chem.* 7
27. Landi G, Sorrentino A, Iannace S and Neitzert H C 2017 Differences between graphene and graphene oxide in gelatin based systems for transient biodegradable energy storage applications *Nanotechnology* 28 054005
28. Schmitt M, Scharfer P and Schabel W 2014 Slot die coating of lithium-ion battery electrodes: investigations on edge effect issues for stripe and pattern coatings *J. Coatings Technol. Res.* 11 57–63
29. Søndergaard R R, Hösel M and Krebs F C 2013 Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 51 16–34
30. Tehrani Z, Korochkina T, Govindarajan S, Thomas D J, O'Mahony J, Kettle J, Claypole T C and Gethin D T 2015 Ultra-thin flexible screen printed rechargeable polymer battery for wearable electronic applications *Org. Electron.* 26 386–94
31. Pang Y, Cao Y, Chu Y, Liu M, Snyder K, MacKenzie D and Cao C 2020 Additive Manufacturing of Batteries *Adv. Funct. Mater.* 30 1906244
32. Valino A D, Dizon J R C, Espera A H, Chen Q, Messman J and Advincula R C 2019 Advances in 3D printing of thermoplastic polymer composites and nanocomposites *Prog. Polym. Sci.* 98 101162
33. Gul J Z, Sajid M, Rehman M M, Siddiqui G U, Shah I, Kim K-H, Lee J-W and Choi K H 2018 3D printing for soft robotics – a review *Sci. Technol. Adv. Mater.* 19 243–62

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
OLED	organic light emitting diode
ITO	indium tin oxide
HIL	hole injection layer
HTL	hole transport layer
EML	emissive layer
ETL	electron transport layer
EIL	electron injection layer
HBL	hole blocking layer
PEDOT	poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PSS	poly(styrenesulfonate)
HOMO	highest occupied molecular orbital
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
EDLC	capacitori a doppio strato elettrico
PBS	(Phosphate-buffered saline
PLA	polilattati
PGL	policaprolattoni
PEO	ossido di polietilene