**Degradation of OLED devices: study methods and solutions**

Tesi di Dottorato in Ingegneria dell’Informazione

XIV ciclo N.S.

A.A. 2014 - 2015

Candidato: Ing. Elena Santoro

Tutor: Prof. Alfredo Rubino

Coordinatore: Prof. Maurizio Longo

**Abstract**

Il rapido sviluppo tecnologico dell’era contemporanea richiede la necessità di rendere questo processo evolutivo sostenibile. Per raggiungere questo obiettivo una grande rilevanza è stato assegnata al consumo energetico e all'impatto ambientale del moderno consumismo della nostra società. Queste considerazioni sottolineano la necessità di aumentare gli sforzi nella ricerca di materiali non convenzionali, di nuova concezione e architetture di sistema per i dispositivi che possano aiutare a superare queste sfide.

Il campo delle nanotecnologie offre le migliori possibilità per rendere attuabile questo tipo di innovazione ed in particolare l’elettronica organica si è messa in luce grazie alle sue interessanti proprietà e promettenti applicazioni.

I materiali organici possono essere processati sotto in film sottili mitigando così il problema del consumo di energia di produzione, a differenza dei processi complessi e costosi usati dalle industrie di produzione di materiali inorganici. I dispositivi organici inoltre possono essere realizzati impiegando tecniche di fabbricazione innovative che comprendono il rivestimento a spruzzo, la stampa a getto d'inchiostro o la stampa roll-to-roll; tali tecniche richiedono basse temperature e offrono la possibilità di realizzare dispositivi su larga scala. Anche questo aspetto risulta promettente nell’ottica della massimizzazione del throughput di produzione e della riduzione dei costi. Molti altri vantaggi sono stati raggiunti con l’applicazione all’elettronica di materiali organici come ad esempio la diffusione di dispositivi leggeri, trasparenti, flessibili e smaltibili più facilmente rispetto a quelli classici. In particolare, negli ultimi anni, gli OLED (Organic Light Emitting Diode) hanno avuto un enorme successo commerciale sia per applicazioni nei display sia come sorgente luminosa. I display OLED sono oggi utilizzati sia in schermi ad alte prestazioni per cellulari che per televisori, diventando i principali concorrenti di altre tecnologie consolidate, come LCD o LED.

In applicazione di questo tipo, molto spesso l'approccio a matrice attiva è utilizzato per alimentare il display stesso. Negli ultimi anni l'uso di un altro dispositivo elettronico basato su materiali organici, il TFT organico (OTFT), è stato sfruttato per polarizzare circuiti a matrice attiva con risultati incoraggianti.

Negli ultimi anni anche sorgenti di luce OLED sono state introdotte sul mercato. Questo tipo di tecnologia infatti permette di superare alcuni dei problemi più critici delle tecnologie precedenti, come la bassa conversione di energia tipica delle lampadine ad incandescenza, la mancanza di buoni colori e l'uso di elementi tossici tipiche dei tubi a fluorescenza e processi produttivi costosi e sorgenti di luce puntiformi tipici della più recente tecnologia LED.

Nonostante tutti questi risultati sorprendenti, esistono ancora alcune problematiche aperte nel campo dei dispositivi elettronici organici. La scarsa mobilità dei portatori o i costi di produzione ancora oggi piuttosto elevati ne limitano per ora la diffusione massiccia, ma l’aspetto più critico riguarda l’estrema sensibilità alle condizioni ambientali, temperatura, luce, e in particolare l'ossigeno e l'umidità, che possono modificare sensibilmente le caratteristiche ottiche ed elettriche di questi materiali.

Questo lavoro di tesi si sviluppa in questo contesto con lo scopo di studiare i fenomeni di degrado mediante metodologie che portino all'identificazione dei diversi meccanismi di degrado coinvolti, responsabili del breve tempo di vita dei dispositivi.

Il presente lavoro è stato sviluppato focalizzando l'attenzione sui vari meccanismi di degrado nei dispositivi OLED e sulla possibilità di utilizzare la loro natura per sviluppare metodi di analisi innovativi. A questo scopo è stato studiato sia il degrado estrinseco che quello intrinseco. Le criticità di questo studio sono la complessità dei fenomeni coinvolti e l’interesse relativamente recente che la comunità scientifica ha rivolto allo studio del degrado intrinseco.

Nel lavoro di tesi, dopo una breve presentazione delle caratteristiche principali dell’ elettronica organica, è stata presentata dapprima una panoramica dei principi di base dei processi di permeazione e successivamente tipiche soluzioni di incapsulamento. In particolare, l’attenzione è stata focalizzata sui requisiti di barriera e sulle soluzioni per proteggere i dispositivi. Queste soluzioni, oltre ad essere il modo per controllare la degrado estrinseca, vengono anche utilizzati per isolare altre componenti di degrado diventando uno strumento per studiare il degrado intrinseco in dispositivi organici. È stata poi sottolineata l'importanza di poter valutare le prestazioni di materiali barriera in termini di WVTR e sono state presentate alcune soluzioni per la caratterizzazione di alte barriere alla permeazione di gas. Lo studio è stato poi centrato sulla progettazione e lo sviluppo di un Calcium Test per la valutazione di barriere alla permeazione di vapor d’acqua tenendo in conto tutti gli elementi che potessero garantire un livello maggiore di sensibilità. Questo metodo di misura è stato poi impiegato per la progettazione e ottimizzazione sia di un sistema di incapsulamento rigido su vetro e sia di un sistema di incapsulamento flessibile con la tecnica Thin Film Encapsulation. Nel primo caso (vetro su vetro) il sistema incapsulato sviluppato è stato utilizzato in in modo efficace per stimare il tempo di vita di una semplice struttura OLED e convalidare le prestazioni del sistema stesso.

In seguito, le indagini si sono concentrate sul processo di degradazione intrinseca. A questo scopo il sistema di incapsulamento rigido è stato utilizzato anche per trascurare agenti esterni nell'ambito dello sviluppo di un metodo innovativo per lo studio dei vari fenomeni che concorrono al degrado intrinseco basato su condizioni ambientali di invecchiamento accelerato. Infine è stata proposta e testata su un caso studio una metodologia innovativa per studiare questo problema.

Per raggiungere questo obiettivo è risultato molto importante separare la componente di degrado estrinseca da quella intrinseca così in questa tesi abbiamo lavorato sui seguenti argomenti raggiungendo risultati molto soddisfacenti:

• valutazione attendibile delle barriere di permeazione tramite Calcium test elettrico

• sistemi di incapsulamento rigido e flessibile

• tempo di vita di dispositivi OLED in condizioni di invecchiamento accelerato

• studio del degrado intrinseco: metodologia e applicazioni

Per quanto riguarda il primo argomento un sistema di misura basato sul Calcium test elettrico è stato dapprima studiato, progettato e sviluppato tenendo conto ogni dettaglio che potesse portare ad un'alterazione risultato. Successivamente sono stati progettati e sviluppati sia un sistema di incapsulamento rigido su vetro sia un sistema di incapsulamento flessibile. Il sistema di misura tramite Calcium test è stato poi utilizzato per valutare le proprietà barriera dei sistemi di incapsulamento sviluppati rivelando valori di WVTR in linea con i risultati di letteratura ottenuti con le tecniche selezionate. In particolare è stato rilevato un valore di WVTR pari a 4 10-6 g m-2 day-1 e circa 10-2 g m-2 day-1 rispettivamente per il sistema vetro-vetro e quello flessibile.

Riguardo al tempo di vita di dispositivi OLED, sono stati realizzati, incapsulati e caraterizzati nel tempo dispositivi su vetro utilizzando semplici strutture. I dispositivi realizzati dopo 3000 ore hanno perso solo 20% di luminanza rispetto al valore iniziale validando le prestazioni della soluzione di incapsulamento rigido sviluppata.

Questo risultato se da un lato è molto incoraggiante per il tempo di vita dei dispositivi dall'altra parte rappresenta l'elemento chiave che permette di trascurare gli effetti esterni durante gli ulteriori studi sul degrado. I risultati ottenuti su questi argomenti sono risultati indispensabili per concentrarsi sul degrado intrinseco. Infatti utilizzando il nostro sistema di incapsulamento e l'applicazione di diverse tecniche sperimentali, non convenzionali, è stato possibile mettere in luce un singolo meccanismo di degrado intrinseco. In particolare, è stato deciso di concentrarsi su eventuali fenomeni che possono verificarsi durante i periodi di OFF-time (senza sollecitare elettricamente i campioni). Gli esperimenti sono stati condotti in diverse condizioni di conservazione su due tipi di OLED blu che rappresentano il caso peggiore in termini di stabilità. Questo studio ha rivelato, in condizioni che permettono di trascurare le altre fonti di degrado, che entrambi i tipi di dispositivi soffrono di un degrado di tipo fisico. Il metodo proposto in questo caso studio (condizioni ambientali di invecchiamento accelerato) combinato con altre condizioni di analisi (anche utilizzate comunemente) consente di studiare l'argomento degrado in modo più completo.