



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Sintesi, deposizione e caratterizzazione di materiali polimerici barriera per
acqua e/o ossigeno utilizzabili per l'incapsulamento di dispositivi per
l'elettronica organica

A. Roviello, A. Carella, F. Borbone, M. G. Maglione, P. Tassini, C. Minarini



Report RdS/2012/282

SINTESI, DEPOSIZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI POLIMERICI BARRIERA PER ACQUA E/O OSSIGENO UTILIZZABILI PER L'INCAPSULAMENTO DI DISPOSITIVI PER L'ELETTRONICA ORGANICA.

A. Roviello, A. Carella, F. Borbone (Università degli Studi di Napoli Federico II, Dipartimento di Scienze Chimiche), M. G. Maglione, P. Tassini, C. Minarini (ENEA)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Razionalizzazione e risparmio nell'uso dell'energia elettrica

Progetto Innovazione nella illuminazione pubblica: nuove tecnologie ed integrazione smart con altre reti di servizi energetici

Responsabile del Progetto: Simonetta Fumagalli, ENEA

Indice

Sommario	4
Introduzione	5
Descrizione delle attività svolte e risultati	6
1. <i>Sintesi di materiali con possibili proprietà barriera</i>	6
2. <i>Deposizione di film barriera</i>	9
3. <i>Ottimizzazione dei film barriera: preparazione dei film multistrato e loro utilizzo per incapsulamento di dispositivi OLED fabbricati su vetro</i>	13
Conclusioni	17
Riferimenti bibliografici	17
Curriculum Scientifico Gruppo Prof. Roviello, Dipartimento Scienze Chimiche, Università di Napoli Federico II	18

Sommario

Due nuovi materiali sono stati sintetizzati per una possibile applicazione nell'ambito dell'incapsulamento di dispositivi optoelettronici organici flessibili (OLED, OPV). Tali materiali sono da considerarsi ibridi organico-inorganico, in quanto costituiti da una parte organica (epossidica o poliuretanica) e una inorganica (di tipo silossanica). Entrambi i materiali sono solubili in una forma originaria, in modo da poter essere depositati come film sottili attraverso spin-coating. Tali film possono, in un secondo momento, essere reticolati ottenendo dei sistemi rigidi e insolubili.

Questi materiali sono stati utilizzati per la realizzazione di sistemi multistrato depositati su lastre di PEN, in cui al materiale di sintesi si alternava un materiale inorganico, Al_2O_3 , depositato via evaporazione termica. I sistemi multistrato così preparati sono stati utilizzati come incapsulanti di dispositivi OLED fabbricati su substrati di vetro. Per caratterizzare le prestazioni delle barriere preparate, su ogni substrato alcuni OLED sono stati lasciati non incapsulati.

Si sono registrate le prestazioni degli OLED sia appena preparati sia dopo 20 giorni di permanenza in aria. I dispositivi non incapsulati, dopo tale intervallo di tempo, sono risultati non funzionanti. I dispositivi incapsulati col sistema multistrato precedentemente descritto, risultavano invece ancora attivi, con una lieve diminuzione (circa il 25 %) rispetto alle prestazioni iniziali, indipendentemente dal materiale di sintesi utilizzato nella realizzazione del multistrato.

Sulla base di questi interessanti risultati preliminari, si prevede l'ampliamento del presente studio, sia attraverso un esame dell'effetto apportato da un incremento del numero di diadi "materiale inorganico-materiale di sintesi", sia attraverso l'esplorazione di diversi solventi per la deposizione del materiale di sintesi al fine di migliorare la compatibilità col materiale inorganico.

Introduzione

Lo sviluppo e le prestazioni dei dispositivi organici sono fortemente limitati dal degrado che i materiali utilizzati per realizzarli subiscono quando vengono esposti all'aria, poiché reagiscono chimicamente con l'ossigeno ed il vapore acqueo presenti nell'atmosfera. Tali reazioni modificano completamente i materiali, causando un veloce peggioramento del funzionamento dei dispositivi portandoli alla rottura irreversibile.

Per prevenire ciò, si sono sviluppati diversi tipi di protezione dei dispositivi, genericamente indicati come "incapsulamento", che consistono nel racchiudere i dispositivi ed i materiali più deperibili all'interno di volumi sigillati ed impermeabili all'ossigeno ed all'acqua. Le soluzioni sviluppate si differenziano per il tipo di dispositivi a cui sono dedicate (per substrati rigidi o flessibili, con materiali depositati in modo conforme ai dispositivi o su altri substrati che vengono incollati a quello dei dispositivi, ecc.).

In particolare, un metodo molto promettente è quello chiamato "thin film encapsulation" (TFE), che prevede di utilizzare materiali formati da una successione di strati sottili di tipo diverso, ciascuno con una propria funzione. Un sistema multistrato è in generale costituito da un'alternanza di strati di materiali organici (od anche ibridi organico-inorganico, quali nanodispersioni o nanocompositi) ed inorganici, come ad esempio Al_2O_3 o Si_3N_4 da depositare tramite tecniche di evaporazione. I materiali inorganici presentano un'elevata impermeabilità intrinseca ma, in forma di film sottile, sono caratterizzati dalla presenza di alcuni difetti (pori), che però possono essere efficacemente disaccoppiati interponendo tra due strati inorganici uno strato organico. I materiali organici influenzano le proprietà meccaniche complessive, conferendo una buona flessibilità a tutto il sistema multistrato.

L'utilizzo di un sistema multistrato si rende necessario al fine di ottenere le elevatissime prestazioni barriera necessarie per i dispositivi organici (ad es., i requisiti per gli OLED sono: WVTR di $10^{-6} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, OTR di $10^{-5} \text{ cm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$; per le celle solari, i requisiti prevedono circa due ordini di grandezza in meno), abbinate ad un'ottima compatibilità con essi ed alla possibilità di realizzare strutture flessibili per poter lavorare anche con substrati plastici flessibili.

In tale contesto, le attività svolte hanno riguardato la messa a punto di un sistema multistrato con proprietà barriera all'acqua ed all'ossigeno, da utilizzare come film protettivo di incapsulamento per dispositivi optoelettronici organici, in particolare celle solari e OLED, in cui il materiale degli strati organici è costituito da materiali di nuova sintesi. Per gli strati inorganici, si è utilizzato Al_2O_3 .

I nuovi materiali organici sono stati sintetizzati dal Gruppo di Ricerca del Prof. Roviello, presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Napoli Federico II.

Le attività hanno previsto una prima fase per la sintesi di nuovi materiali organici o ibridi. Quindi, si è effettuata l'ottimizzazione del processo di deposizione in film sottile sia degli strati organici sia degli strati

inorganici. Infine, sono state realizzate strutture multistrato utilizzate come sistemi incapsulanti di dispositivi OLED, e la loro efficienza è stata valutata.

Descrizione delle attività svolte e risultati

1. Sintesi di materiali con possibili proprietà barriera

La prima parte del Progetto, svolta nei laboratori del Prof. Roviello presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli, è stata rivolta alla messa a punto della sintesi di materiali organici e ibridi organico/inorganico solubili, almeno in una forma originaria, in modo da poter essere depositati in forma di film sottile attraverso la tecnica dello spin coating.

In particolare, ci si è focalizzati sulla preparazione di due diversi materiali.

Per quanto riguarda il primo, classificabile come un hybrimer, si è preso spunto da un recentissimo articolo [1] in cui tale materiale, identificato con il nome di "EPO 1" ed il cui schema di sintesi è riportato in Figura 1, veniva utilizzato come materiale organico proprio per la realizzazione di un film multistrato per incapsulamento di OLED flessibili.

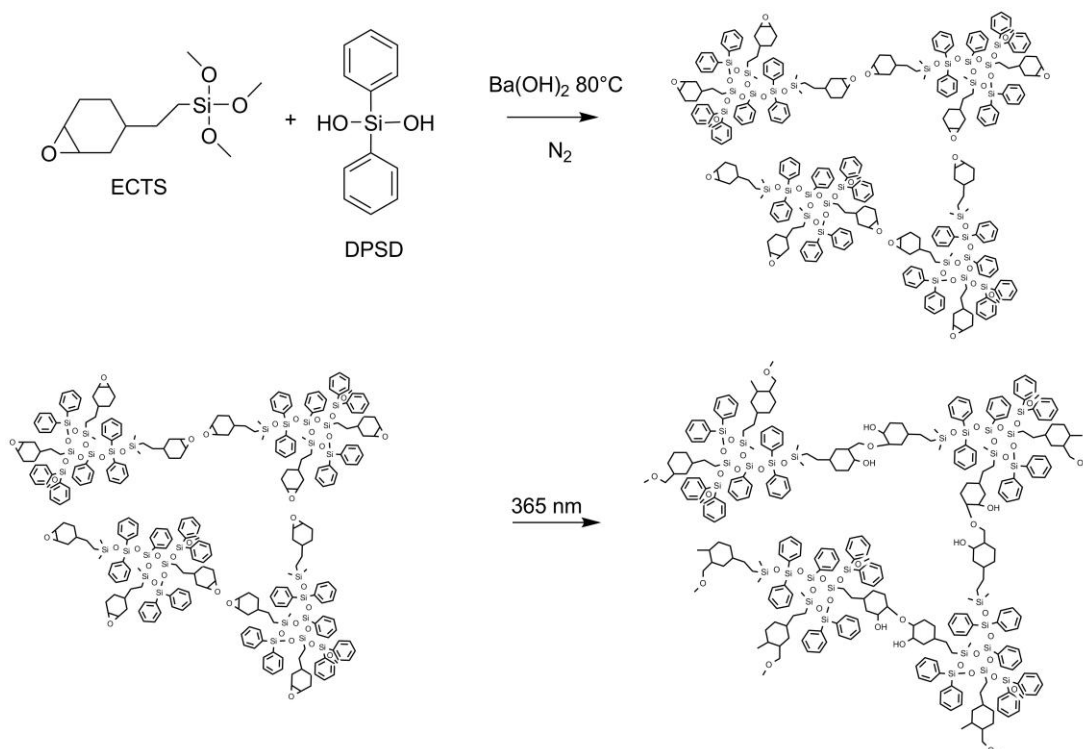


Figura 1: Schema di sintesi per la resina epossidica EPO1

Si tratta di un materiale caratterizzato da una parte inorganica, a base di ossido di silicio, e una parte organica, caratterizzata da gruppi epossidici reticolabili. La resina è preparata per reazione tra DPDS e ECTS per 4 h in atmosfera di azoto ed utilizzando idrossido di bario come catalizzatore (la reazione è in massa,

senza solvente). La resina ottenuta viene poi trattata sotto vuoto per eliminare il metanolo che si forma durante la reazione (l'allontanamento del metanolo è stato confermato tramite analisi ^1H NMR prima e dopo il trattamento sotto vuoto). Alla fine del processo si ottiene una resina estremamente viscosa, caratterizzata tramite analisi ^1H NMR e FTIR.

Per quanto riguarda il secondo materiale selezionato, "PU", è stato seguito un approccio prevalentemente organico basato sulla sintesi di un oligomero con terminazioni alcoliche (vedi Figura 2), realizzato mediante reazione di condensazione tra esaetilenglicole (HEG) e metilene-bis-fenilisocianato in eccesso di diolo. L'oligomero è stato quindi funzionalizzato con 3-propilisocianato-trietossisilano.

Le funzionalità alcossisilaniche consentono, attraverso una classica reazione di sol-gel, l'ottenimento di un sistema reticolato in cui segmenti flessibili (oligomero HEG-MDI) sono legati attraverso dei nodi inorganici rigidi. La scelta dei comonomeri è dettata dal fatto che, da un lato i gruppi ossietilenici, avendo una buona affinità con l'acqua, possono bloccare molecole di H_2O che eventualmente riuscissero a superare la barriera inorganica nel multistrato, mentre le unità di tipo MDI sono caratterizzate da un metilene (CH_2) centrale facilmente ossidabile, che può quindi reagire con molecole di O_2 , trasformandole in specie ioniche immobili. Va sottolineato che polimeri contenenti l'unità MDI, sono usati a livello industriale in formulazione per l'ottenimento di polimeri con buona impermeabilità all'ossigeno [2]. D'altro canto, il CH_2 centrale dell'unità MDI è del tutto simile al CH_2 presente nel polimero parylene, tipicamente utilizzato come materiale organico in multistrati barriera per l'incapsulamento di OLED flessibili [3].

Dal punto di vista operativo, il monomero HEG viene fatto reagire in diossano con il di isocianato MDI in rapporto 1:0.8 in presenza di stagno dibutilaurato come catalizzatore. Dopo 4 h di reazione, viene aggiunto IPTEOS che va a reagire con i gruppi alcolici terminali dell'oligomero. Si recupera un materiale liquido molto viscoso, su cui viene poi effettuata un'analisi ^1H NMR che conferma la presenza dei gruppi trialcossisilicei terminali e da cui è possibile determinare un grado di polimerizzazione di 7.5 (corrispondente a un peso molecolare di circa 6 KDa).

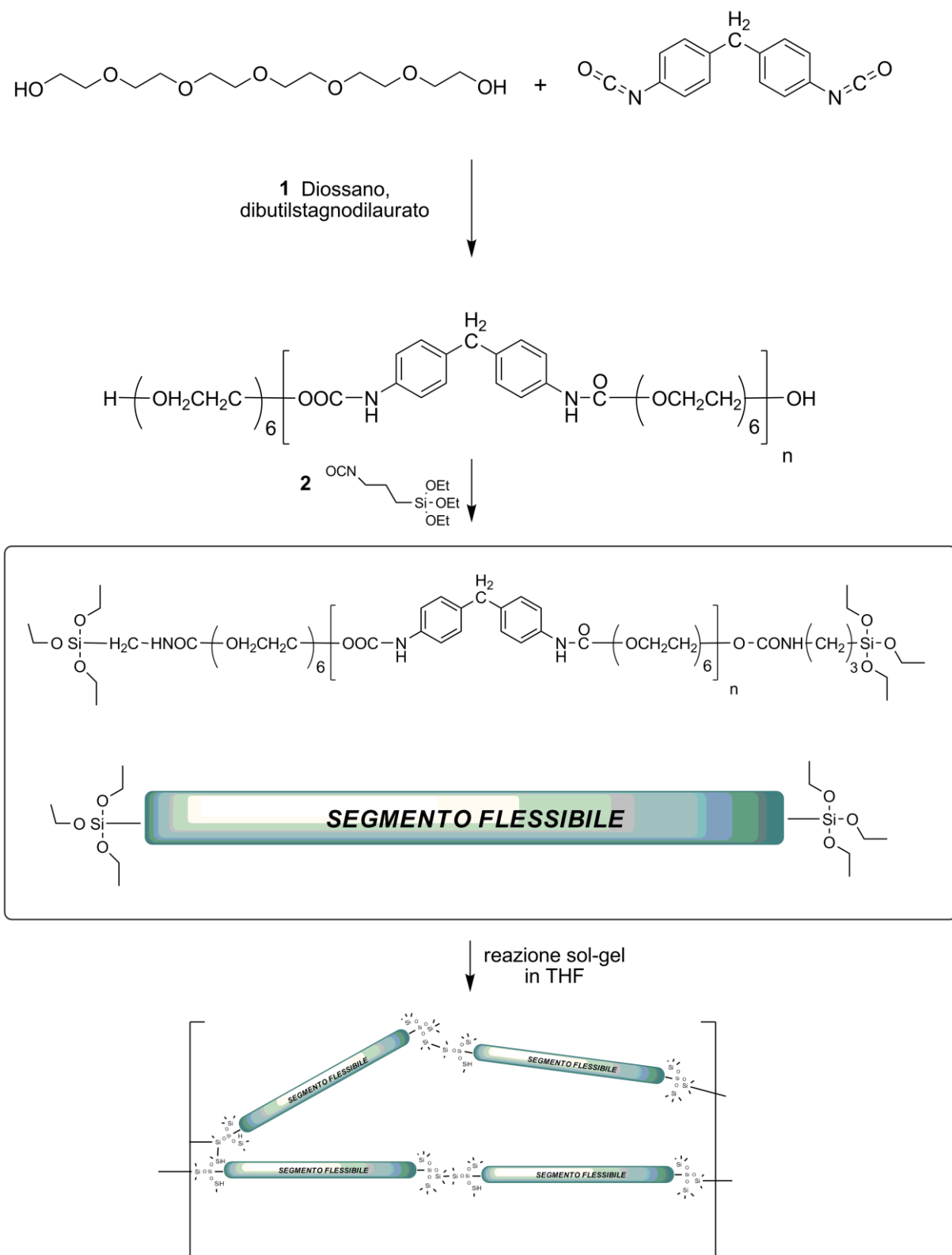


Figura 2: Schema di sintesi di PU1.



Figura 3: Spettro ^1H NMR di PU come recuperato da soluzione: a δ 0.5-1.5 ppm sono visibili i segnali derivanti dall'unità propil-trietossisilicea, a prova dell'avvenuta funzionalizzazione.

2. Deposizione di film barriera

Nella seconda parte del progetto ci si è occupati della deposizione dei materiali sintetizzati in forma di film sottile attraverso la tecnica dello spin coating, e dell'ottimizzazione del processo di deposizione di film di Al_2O_3 attraverso evaporazione termica. Le diverse tipologie di materiale sono state provate depositandole depositate su substrati di polietilenaftalato (PEN), che costituisce un materiale molto utilizzato per la realizzazione di dispositivi elettronici organici [4].

Considerando il primo materiale sintetizzato, la resina EPO1, come accennato nel paragrafo precedente, essa è ottenuta sotto forma di un olio ad elevata viscosità e necessita quindi di diluizione per essere depositata attraverso spin coating. Il solvente utilizzato è stato il propilenglicolmetilacetato (PGMEA). Sono state provate diverse concentrazioni e condizioni di spinning, in modo da ottimizzare lo spessore. Alla fine, si è deciso di utilizzare per le prove descritte nel prossimo paragrafo, una concentrazione di EPO1 in PGMEA 1:1 (g di EPO1: mL di PGMEA) e una velocità di spinning di 5000 rpm (accelerazione 4000 rpm/s) per un tempo di 60 s. Il film così ottenuto è suscettibile di reticolazione mediante reazione delle funzionalità epossidiche della resina. La reazione di apertura degli anelli epossidici può essere attivata fotochimicamente, ed a tal scopo è necessario introdurre nella soluzione da depositare una determinata quantità di materiale fotoiniziatore. Nel nostro caso, si è utilizzato come fotoiniziatore una soluzione di sali di esafluorofosfato di arilammonio, aggiunti in maniera che la percentuale di fotoiniziatore

rispetto ai gruppi epossidici fosse del 2% in peso. Operativamente, sono stati preparati film per spin-coating, e quindi sono stati posti sotto una lampada UV per 5 minuti. I film sono stati infine curati termicamente a 100°C per due ore in una stufa da vuoto, per eliminare il solvente residuo e far ulteriormente progredire la reticolazione.

In Figura 3 riportiamo lo spettro FTIR della resina prima e dopo il trattamento UV/termico. In questo spettro, in particolare, si può individuare il picco a 821 cm⁻¹ come caratteristico dei gruppi epossidici. Questo picco diminuisce significativamente fino quasi a sparire dopo il trattamento UV/termico, come conseguenza dell'avvenuta reazione di apertura degli epossidici.

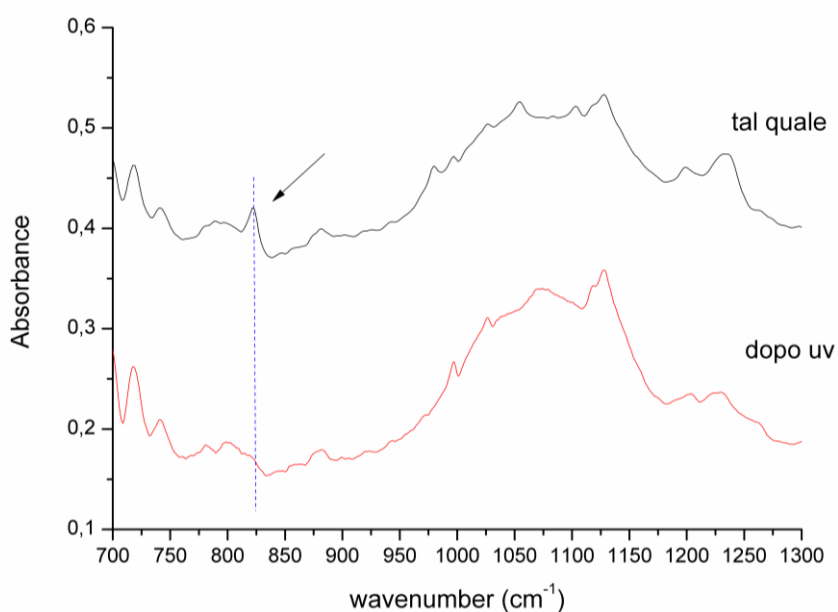


Figura 3: Spettro FTIR della resina EPO 1 prima e dopo trattamento UV/termico.

Con questa procedura si ottiene un film di spessore di circa 1 micron, il cui spettro di trasmittanza nel visibile è riportato in Figura 4. Il film possiede un ottimo grado di trasparenza nel visibile, come richiesto per essere utilizzato come film incapsulante di OLED o celle solari organiche.

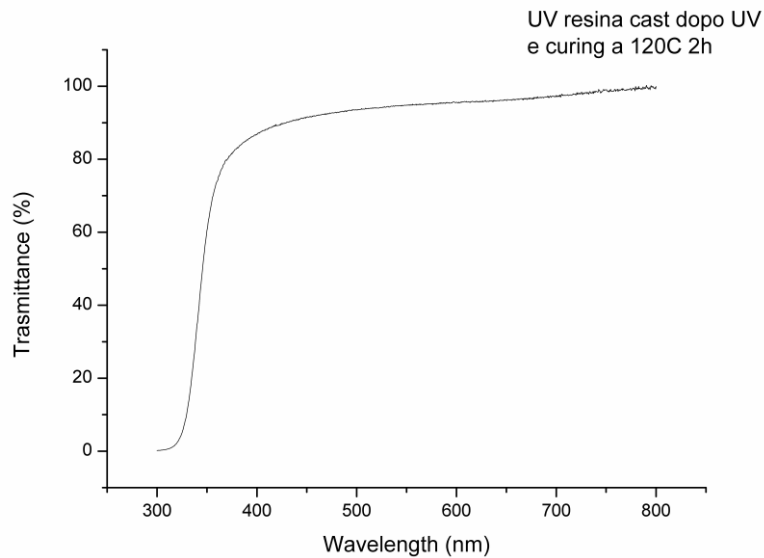


Figura 4: Spettro UV-Vis in trasmittanza di un film della resina EPO 1 dopo trattamento UV/termico.

Passando al secondo materiale, PU, anche questo è un materiale originariamente solubile, il che rende possibile la sua deposizione in forma di film sottile attraverso spin coating. PU contiene delle funzioni reticolabili che, opportunamente attivate dopo la deposizione del film, determinano il consolidamento e l'insolubilità del film stesso. In particolare, tali funzioni reticolabili sono di tipo sol-gel ed è quindi necessario, durante la preparazione della soluzione da depositare via spin-coating, aggiungere alla soluzione una quantità di acqua acidula (pH = 3) pari in moli al numero di funzionalità reticolabili.

Operativamente, si è sciolto PU in diossano (1g/10 mL) ed aggiunto la quantità d'acqua acida necessaria. La soluzione, dopo un giorno di invecchiamento che permette la parziale idrolisi dei gruppi alcossilici (fase di formazione del sol), viene spinnata a 3000 rpm per 60 s. Il film sottile ottenuto viene curato termicamente a 100°C per 10 h, in modo da permettere la formazione dei nodi reticolari inorganici di tipo silossano attraverso reazioni di condensazione e eliminazione di molecole d'acqua e alcool.

In Figura 5 è riportato il grafico relativo a un'analisi termogravimetrica, in cui si mostra la variazione di peso di un film del sistema in esame, in funzione del tempo a una temperatura di 100°C. Come si vede, dopo una significativa riduzione iniziale (a cui contribuisce anche l'evaporazione di una parte di solvente, THF, che rimane inglobato durante la preparazione del film), il peso del campione tende ad andare a plateau. Dall'analisi del termogramma, si può stabilire che 10 h a 100°C sono un tempo sufficiente per la reticolazione del film.

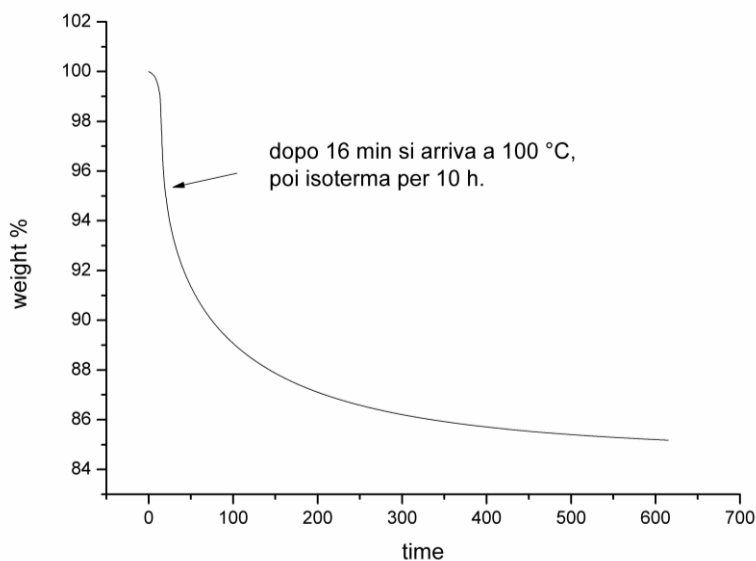


Figura 5: Analisi termogravimetrica di un film dal sol di PU. Il campione è portato a 100 °C con una rampa di 10 °C al minuto a poi tenuto in isoterma a 100 °C per 10 h.

Si riporta infine in Figura 6 lo spettro in trasmittanza UV-Vis del film reticolato (spessore circa 800 nm). Da tale spettro emerge una buona trasparenza del film nella regione del visibile.

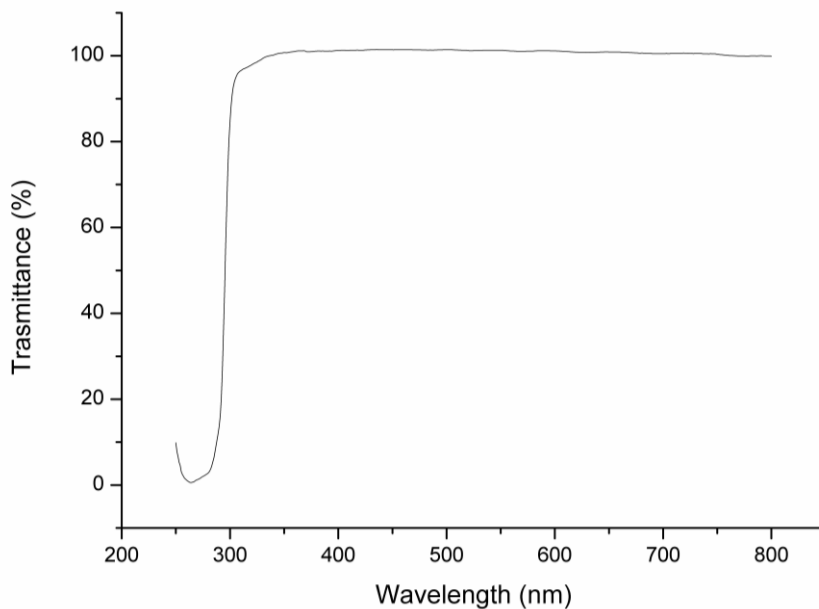


Figura 6: Spettro UV-Vis in trasmittanza di un film depositato per spin coating da un sol di PU1 dopo trattamento termico di 10 h a 100°C.

Si è infine proceduto all'ottimizzazione del processo di deposizione di Al₂O₃ tramite evaporazione termica su substrati di PEN. I film realizzati hanno spessore di circa 200 nm e una rugosità intorno a 10 nm.

3. Ottimizzazione dei film barriera: preparazione dei film multistrato e loro utilizzo per incapsulamento di dispositivi OLED fabbricati su vetro

Per testare la bontà dei materiali barriera sintetizzati, sono stati utilizzati come incapsulanti di strutture OLED.

Sono state quindi realizzate strutture OLED (emissione nel verde) su vetro, che sono state poi incapsulate con un substrato plastico (PEN) su cui precedentemente erano stati depositati in maniera alternata strati di ossido di alluminio e dei materiali di sintesi precedentemente descritti (EPO1 o PU). In particolare, si sono realizzati in questo modo dei film multistrato composti da tre diadi Al_2O_3 -materiale organico, come mostrato in Figura 7.

Organic Layer
Al_2O_3
Organic Layer
Al_2O_3
Organic Layer
Al_2O_3
PEN

Figura 7: Schema della disposizione dei materiali nella barriera multistrato preparata su PEN (gli spessori degli strati non sono in scala).

Tali film multistrato sono quindi stati incollati sui dispositivi OLED preparati utilizzando una resina epossidica. La resina viene dispensata tramite un dispenser semiautomatico secondo un pattern predefinito, viene poi reticolata tramite radiazione ultravioletta avendo cura di non irraggiare il dispositivo stesso per non degradare i materiali organici di cui è costituito. Tutto viene realizzato in glove box, e quindi in atmosfera inerte, per assicurarci il minimo contenuto di acqua e di ossigeno nel volume incapsulato.

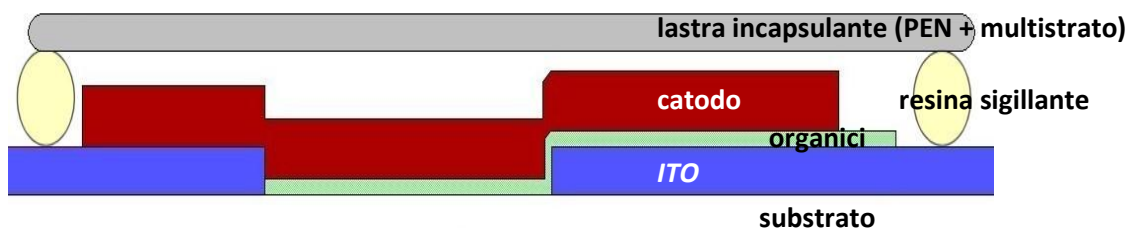


Figura 8: Rappresentazione schematica dell'incapsulamento effettuato mediante incollaggio di foglio di PEN sul substrato con il dispositivo.



Figura 9: Substrato di vetro con 3 OLED incapsulati con PEN e 3 non incapsulati.

Un OLED è un dispositivo a due terminali, anodo e catodo, tra i quali sono interposti strati di materiali organici, depositati in successione, che sono in grado di trasportare lacune ed elettroni, iniettati rispettivamente dall'anodo e dal catodo. La luminescenza nasce dalla ricombinazione radiativa, cioè se accompagnata dall'emissione di un fotone, dei portatori di carica.

Per la realizzazione degli OLED utilizzati nei test qui condotti, come anodo è stato utilizzato l'ITO (Indium Tin Oxide), materiale conduttivo e trasparente nel visibile, depositato tramite sputtering su un substrato di vetro. Come materiale iniettore di lacune è stato utilizzato il PEDOT:PSS [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate)].

Come strati organici sono stati depositati, per evaporazione termica:

- NPD (N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine), trasportatore di lacune;
- Alq₃ [Tris(8-hydroxyquinolinolato)aluminium], come materiale trasportatore di elettroni e materiale luminescente.

Come iniettore di elettroni è stato usato il Fluoruro di Litio (LiF), e come catodo l'alluminio.

La struttura finale del dispositivo è schematizzata in Figura 10.

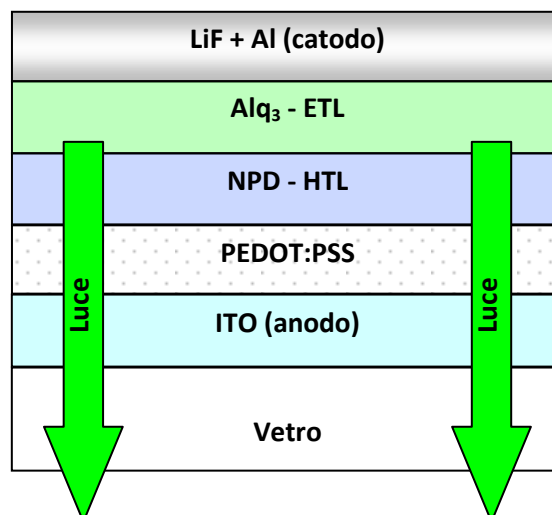


Figura 10: Struttura degli OLED realizzati (gli spessori degli strati non sono in scala).

I dispositivi sono stati poi incapsulati con il PEN trattato con la struttura multilayer descritta precedentemente (Fig. 7), e misurati subito dopo l'incapsulamento, quindi mantenuti per venti giorni in aria e rimisurati dopo tale intervallo di tempo.

Sono state analizzate le caratteristiche elettriche (I-V) e ottiche (EL-V).

Le prestazioni dei dispositivi non incapsulati, dopo venti giorni, sono tutte molto peggiorate ed i dispositivi possono essere considerati non funzionanti.

Gli OLED incapsulati mediante le strutture multilayer, preparate con i differenti tipi di materiali organici (PU ed EPO1), sono tutti funzionanti dopo l'invecchiamento di venti giorni in aria.

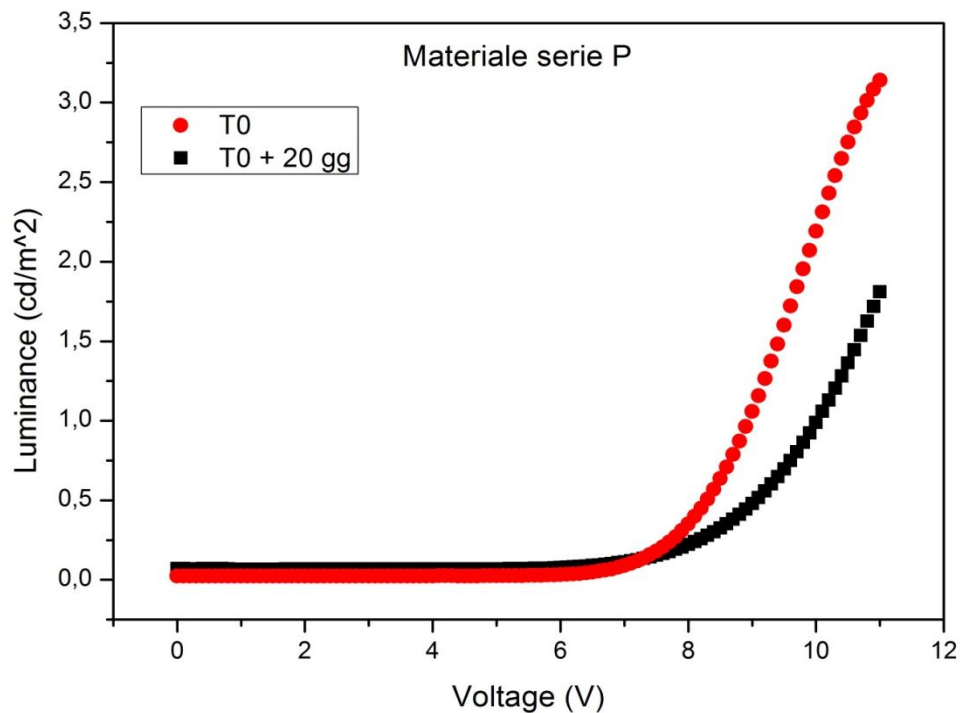


Figura 11: Elettroluminescenza a tempo zero e dopo 20 giorni di un OLED incapsulato con film multistrato $PEN-(Al_2O_3-PU)_3$.

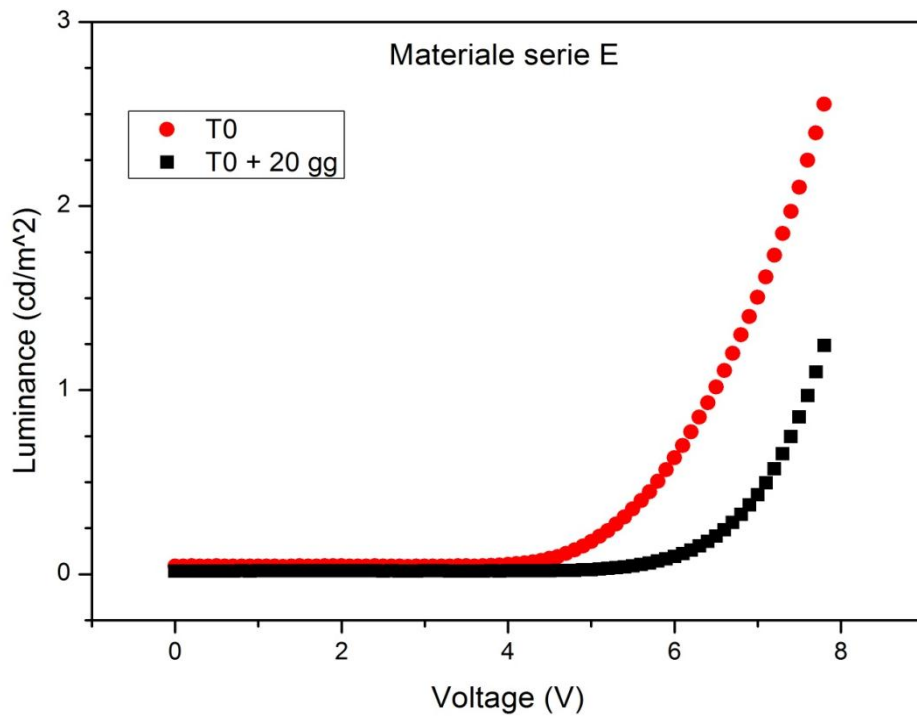


Figura 12: Elettroluminescenza a tempo zero e dopo 20 giorni di un OLED incapsulato con film multistrato PEN-(Al₂O₃-EPO1)₃.

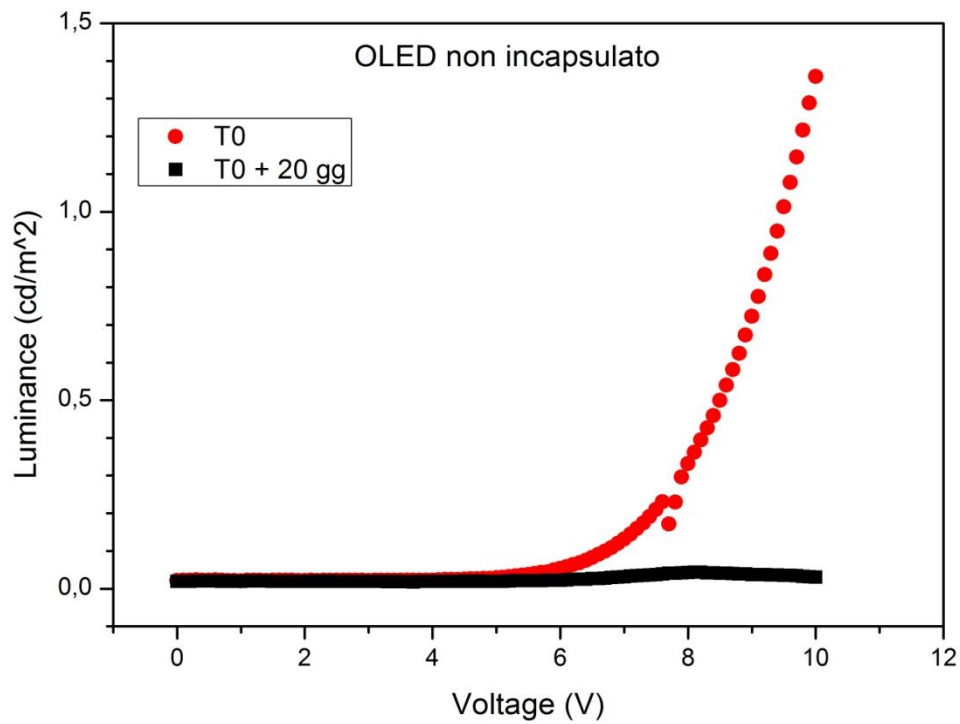


Figura 13: Elettroluminescenza a tempo zero e dopo 20 giorni di un OLED non incapsulato.

Per entrambe le tipologie di multistrato incapsulante si vede un netto miglioramento rispetto al caso di dispositivo non incapsulato (Figg. 11-13).

Tutti i dispositivi non incapsulati, infatti, dopo venti giorni hanno perso le proprietà di luminescenza. Quelli incapsulati, invece, risultano essere ancora funzionanti, anche se con una perdita di elettroluminescenza di circa il 25%.

Va sottolineato tuttavia che il multistrato contenente PU è di qualità ottica inferiore a quello contenente EPO1, probabilmente a causa di una differente compatibilità con lo strato di Allumina. È allo studio la possibilità di testare differenti solventi di deposizione di PU oltre a possibili trattamenti superficiali degli strati di Al_2O_3 .

Conclusioni

Nell'ambito del progetto in esame, sono stati sintetizzati due nuovi materiali per una possibile applicazione in sistemi multistrato barriera per l'incapsulamento di dispositivi optoelettronici flessibili. I materiali sintetizzati sono da considerarsi materiali ibridi in quanto costituiti in un caso (EPO1) da un network silossanico con nodi reticolari organici (epossidici) e nell'altro (PU) da un poliuretano con nodi reticolari silossanici (inorganici quindi). Entrambi i materiali sono in una prima fase solubili, il che consente la loro deposizione sotto forma di film sottile attraverso la tecnica dello spin coating; i film possono successivamente essere reticolati con opportuni trattamenti in modo da diventare più rigidi e insolubili.

I materiali sintetizzati sono stati utilizzati nella realizzazione di un sistema multistrato depositato su un substrato di PEN in cui il materiale di sintesi (EPO 1 o PU) si alternava a un materiale inorganico, Al_2O_3 , depositato per evaporazione termica. In particolare, sistemi costituiti da PEN più tre diadi di Al_2O_3 -EPO1 o Al_2O_3 -PU, sono stati utilizzati come film incapsulanti di dispositivi OLED fabbricati su substrati di vetro. I dispositivi incapsulati, dopo una settimana in aria, mantenevano una elettroluminescenza pari al 75 % di quella misurata nel dispositivo appena preparato, a differenza di quelli non incapsulati che dopo una settimana risultavano non funzionanti. Tali risultati sono da considerarsi incoraggianti e uno sviluppo del presente lavoro prevede la realizzazione di sistemi multistrato contenente un più elevato numero di diadi Al_2O_3 -materiale di sintesi oltre che l'esplorazione di diversi solventi da utilizzare come solvente di deposizione dei materiali sintetizzati, al fine di migliorare la loro compatibilità con lo strato di Al_2O_3 .

Riferimenti bibliografici

1. Y. C. Han, C. Jang, K. J. Kim, K. C. Choi, K. H. Jung, B.-S. Bae, "The encapsulation of an organic light-emitting diode using organic-inorganic hybrid materials and MgO", *Organic Electronics*, 12 (2011), 609-613.
2. E. Menozzi, M. Sala, E. Galfrè, "Use of protected N-hydroxyimide derivatives and transition metal as oxygen scavenger system in transparent polyolefin films", *World Patent WO2011/067197 A2* (2011).
3. S. P. Subbarao, M. E. Bahlke, "Laboratory Thin Film Encapsulation of Air Sensitive Organic Semiconductor Devices", *IEEE Transactions on Electronic devices*, 57 (2010), 153-156.
4. W. A. MacDonald, M. K. Looney, D. MacKerron, R. Eveson, R. Adam, K. Hashimoto, K. Rakos, "Latest advances in substrates for flexible electronics", *Journal of the SID*, 15/12 (2007), 1075-1083.

Curriculum Scientifico Gruppo Prof. Roviello, Dipartimento Scienze Chimiche, Università di Napoli Federico II

La presente unità di ricerca coinvolta nel progetto è costituita da ricercatori di lunga esperienza nella sintesi e nella caratterizzazione chimico-fisica di polimeri funzionali per usi speciali. In particolare alcuni di essi sono attivi in questo campo da più di un trentennio e vantano la scoperta dei polimeri liquido-cristallini termotropici avvenuta nel 1975, campo in cui successivamente il loro lavoro ha avuto ampie ripercussioni e riconoscimenti internazionali. Essi sono attivi nella sintesi e nella caratterizzazione di composti organici e polimeri per usi in diversi campi quali l'optoelettronica, la fotonica, l'elettronica ed i materiali da essi sintetizzati sono attualmente utilizzati per la costruzione ed il testing di dispositivi prototipi del tipo interferometro Mach-Zehnder, sensori, OLED. Sono specializzati nella progettazione e sintesi di materiali polimerici e non destinati ad un uso in dispositivi ottici e fotonici, come dimostrano i lavori recenti riguardanti la scrittura di reticoli olografici ad uno e due fotoni su speciali tipologie di azopolimeri da essi realizzati.