

电子纸技术及其应用

李路海^{1,2} 张淑芬¹ 杨锦宗¹ 邹竞^{1,2}

(1. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012;

2. 中国乐凯胶片集团公司研究院, 河北 保定 071054)

摘要:综述了电泳显示、旋转球显示和液晶显示及其他电子纸在彩色化、高反差、低能耗、快速响应等方面的研究进展,介绍了各种原理型显示技术的优缺点。纳米颗粒电泳、胆甾液晶、有机电致发光、隐色染料显示、无机电致发光等原理显示技术的开发,以及导电高分子薄膜晶体管的应用,使电子书、智能显示卡、无墨印刷、电子报纸等技术应用逐步成为现实。指出具有柔性、节能及大视角等特点的电泳显示、旋转球显示、有机电致发光电子纸是近几年的主要研究内容。

关键词:电子纸;微胶囊;旋转球影像;液晶;导电高分子材料;电子书

中图分类号:TN104.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)11-0013-05

Electronic-paper technology and its applications

LI Lu-hai^{1,2}, ZHANG Shu-fen¹, YANG Jin-zong¹, ZOU Jing^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. Institute of Lucky Film Corporation, Baoding 071054, China)

Abstract: Electrophoresis imaging display (EPID), Gyricon (rotate and image) and liquid crystal display were introduced, as well as the development of other electronic-papers in such areas as color, high contrast, low power cost and fast response. Nanometer particulate electroporesis, cholesteric liquid crystal display (LCD), organic electroluminescent display (OELD), leuco dyes, inorganic electroluminescent display (IELD) and conductive polymeric thin film transistor are used to develop the flexible electronic paper, which makes the applications of electronic paper such as electronic-book, smart card, inkless printing, electronic newspaper and so on come true. For the flexibility, less energy cost and wide viewing corner, the studies on electronic-paper technology will focus on EPID, Gyricon and OELD in recent years.

Key words: electronic-paper; microcapsule; Gyricon (rotate and image); liquid crystal; conductive polymer; electronic-book

电子纸,又称数字纸或智能纸,是一种方向性产品。电子纸由柔性材料制作而成,同时具备纸张和电子器件的特性,符合人们的视觉习惯且方便、快捷,具有彩色化、数字化控制和规格多样化等特点,可应用于展示、显示、书写、印刷和复制等。目前,美国的施乐(Xerox)、朗讯(Lucent)、柯达(Kodak)、3M、摩托罗拉(Motorola)、IBM,日本的东芝(Toshiba)、佳能(Canon)、理光(Ricoh)、爱普生(Epson),荷兰的飞利浦(Philips)等国际著名公司都在涉足电子纸产品

的研发。

已经发表的原理型电子纸,其中一类形态类似纸张,可以通过非接触型打印^[1]等方式,重复用于不同信息的显示和消除;另一类形态类似便携式薄膜显示器,内置中央处理器(CPU)和存储器,用于文字和图像信息的显示。其原理技术主要有:电子墨水电泳影像显示、胆甾液晶显示、色粉显示板、双色性染料液晶、双色旋转球影像显示(Gyricon, rotate and image)等。

收稿日期:2003-06-24;修回日期:2003-09-15

基金项目:河北省自然科学基金项目(603625)

作者简介:李路海(1964-),男,在读博士生,高级工程师,从事影像材料特别是数字影像材料研究,通讯联系人,0312-7922121, liluh@163.net;
杨锦宗(1932-),男,教授,中国工程院院士;邹竞(1936-),女,教授级高工,大连理工大学双聘教授,中国工程院院士。

1 电泳影像显示电子纸

电泳影像包括激光静电复印^[2]和电泳影像显示(electrophoretic imaging display, EPID)。EPID 由日本松下(Panasonic)公司于 1973 年首先提出,随后飞利浦^[3]、施乐^[4]、东京大学^[5]也相继开展了该技术在光学显示影像系统的应用研究。普通电泳显示的缺点是寿命短、图像显示不稳定等,美国 E Ink 公司开发的电子墨水电子纸,有效地改善了上述问题,促进了该技术的发展^[6]。按照电泳材料的不同和实现颜色变化的原理,电泳显示电子纸分为普通颗粒分散液体体系电泳显示器、纳米粒子电泳显示器、微胶囊电泳显示器和色粉显示板等。

电泳显示电子纸的原型是^[7],将二氧化钛、联苯胺有机颜料和电荷控制剂等分散在橄榄油、异丙醇、四氯乙烯等有机溶剂中,并将染料溶解在溶剂中作为背景色,把混合溶液封装在氧化铟锡透明玻璃电极之间,从而构成的显示器。为了获得比较稳定的显示效果,并显示 2 种以上的颜色,有人曾经将电泳墨水填充在孔穴型聚酯(PET)薄膜上。这样的电泳显示器,在异性电荷的吸引或者分子间力的作用下,电泳颗粒容易发生聚集而沉降,显示寿命短,显示画面反差和清晰度低。后来,人们又陆续做了很多改进,包括使用低浓度染料,添加表面活性剂增加空间位阻,使用带不同电荷的颗粒等,但都没能有效地解决问题。

1.1 色粉显示电子纸

在透明电极之间夹有 2 种不同颜色的粉末,其中一种是导体,外加电场注入电荷使其运动,导体颗粒的运动摩擦使另一种颗粒带电,从而产生电泳实现显示。只要电场不变,带电粒子的注入电荷和显示图像就可以稳定保持。这种电子纸的特点是显示速度快,折叠和弯曲不影响显示效果。富士施乐(Fuji Xerox)公司^[8]利用上述原理开发出的色粉显示电子纸,反射率为 50%,响应时间仅 0.2 ms,显示精度为 260 ppi(pixel per inch)。这种方式存在的主要问题是,电极和电荷传导层结构复杂,随电极面积加大,画面连续性下降,多次显示后,图像保存性下降。

1.2 微胶囊电泳显示器

用直径 30 ~ 300 μm 的透明、光滑微胶囊包覆电介质悬浮液,悬浮液中分散着二氧化钛或者二氧化硅微粒,构成微胶囊电子墨水,将这些胶囊分散在聚氨酯胶粘剂中,与柔性导电高分子透明塑料电极器件结合,构成柔性 EPID 电子纸。经过 1 000 万次的切换试验,没有发现衰减的迹象,只要电极足够精密,显示精度可能达到 1 200 dpi(dot per inch)^[9]。目前,E Ink 公司正在与日本凸版印刷公司(Toppan Printing Co., Ltd)联合开发规模涂布电子墨水技术,预计彩色电泳显示电子纸将于 2010 年上市。

微胶囊的引入为电泳显示带来了重大突破:①把颗粒分散、禁锢在有限范围内,使微粒的扩散和聚集得到限制,解决了电泳显示不稳定的问题;②胶

(上接第 12 页)

参考文献

- [1] Southward R E, Stoakley D M. [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2001, 41(1-3): 99-119.
- [2] Southward R E, Boggs C M, Thompson D W, *et al.* [J]. *Chem Mater*, 1998, 10(5): 1408-1421.
- [3] E I duPont de Nemours and Company. Electrically conductive polymeric compositions [P]. US 3073784, 1963-01-15.
- [4] Southward R E, Thompson D S, Thompson D W, *et al.* [J]. *Chem Mater*, 1999, 11(2): 501-507.
- [5] Rubira A F, Rancourt J D, Taylor I T, *et al.* [J]. *JMS-Pure Appl Chem*, 1998, A35(4): 621-636.
- [6] St Clair A K, Taylor I T. [J]. *J Appl Polym Sci*, 1983, 28: 2393-2400.
- [7] Southward R E, Thompson D S, Thompson M L, *et al.* [J]. *Chem Mater*, 1995, 7(11): 2171-2180.
- [8] Southward R E, Thompson D W, Sproul S H, *et al.* [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 1998, 78: 11-12.
- [9] Carraher C F Jr, Culbertson B M, Pittman C U Jr, *et al.* *Metal-containing polymeric materials* [M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1996. 357-368.
- [10] Southward R E, Thompson D S, Thompson D W, *et al.* [J]. *Chem Mater*, 1997, 9(7): 1691-1699.
- [11] Southward R E, Thompson D S, Thompson D W, *et al.* [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 1995, 73: 382-383.
- [12] Sawada T, Ando S. [J]. *Chem Mater*, 1998, 10(11): 3368-3378.
- [13] Southward R E, Thompson D W, St Clair A K. [J]. *Chem Mater*, 1997, 9(2): 501-510.
- [14] Southward R E, Thompson D W, St Clair A K. [J]. *Polym Prepr*, 1998, 39(1): 423-424.
- [15] Southward R E, Thompson D W. [J]. *Adv Mater*, 1999, 11(12): 1043-1047.
- [16] Foitzik A, Faupel F. [J]. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1991, 203: 59.
- [17] Southward R E, Bagdassarian C K, Sudol C J, *et al.* [J]. *J Mater Res*, 1999, 14(7): 2897-2904.
- [18] Southward R E, St Clair A K, Thompson D W, *et al.* [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 1998, 78: 166-167. ■

囊直径小至 30 μm ,可以直接印刷在柔软、轻薄的衬底上,使 E Ink 显示器厚度达到毫米级;③通过电场变化调节电泳,实现灰度等级控制。因为电泳显示电子纸不需要背光源和双稳态显示,所以它比液晶显示器(LCD)的功耗小 2 个数量级,反射率高 6 倍,对比度高 2 倍^[10],但两者的抗震动性都需要改进。

由于用氧化锡涂布的聚酯薄膜无法制作柔性有源矩阵电极,所以导电高分子材料分子器件电极是各种电子纸产品的共同技术关键。

世界上第一批印刷高分子半导体晶体管由美国贝尔实验室(Bell Laboratory)制造,第一批电泳显示电子纸原理型产品也是由朗讯-贝尔联合 E Ink 公司制造。Agere Systems Guardian 公司^[11]使用可溶性聚合物半导体材料,例如 3-己基噻吩,可以制作薄膜晶体管(TFT)分子器件电极。Yang 和 Heeger^[12]也研究了各种金属掺杂聚合物,包括聚乙炔、聚噻吩、聚吡啶、聚苯胺、聚苯酚等的聚合物薄膜晶体管的制作。柔性薄膜晶体管制作的技术关键是微印刷,即类似“橡皮印章”的印刷方法。这种橡皮印章由二甲基硅烷聚合物制备,它可以使单层有机物分子透过,到达支持体上,获得单分子层印刷电路^[13]。

为了改进上述电子纸的显示亮度,E Ink 公司^[14]在电泳显示墨水层下面装了一层发光材料,此举同时降低了驱动电压。3M 公司^[15]通过 2~3 层电泳墨水微胶囊涂布技术,制备高反差、高清晰度电子纸。为了获得全彩色电泳显示器件,有人提出使用滤色片或者多色带电颗粒,并使带电颗粒具有不同的表面电势,已获得一定进展^[16]。

1.3 纳米粒子电泳显示电子纸^[17]

不同于其他通过颗粒移动显示颜色的电泳显示,纳米颗粒电泳显示是通过颗粒聚集态的变化来实现颜色转变。一般颜料电泳显示器的颜料颗粒直径大于可见光波长(400~700 nm),而纳米颗粒的直径(或者非球型材料的当量直径)小于可见光波长,太小的纳米粒子只能透过光线,当小颗粒聚集成为直径接近光线波长的大颗粒时,才会有效地反射光线。因此,通过控制纳米颗粒的分散或聚集状态,就可以控制纳米颗粒电泳显示。导体、半导体和绝缘体发生聚集和分散后,产生的光现象不同。绝缘材料聚集态的变化引起的光学性质变化,符合 Rayleigh 理论:第一态即分散态的光散射远不如第二态即聚集态的光散射。

金银颗粒之类的导体材料的颜色变化是因不同聚集态的平均反射率不同所致。例如金颗粒分散态是宝石红色,当粒子间距变化时,其色彩随之由紫色变为蓝色或黑色。

纳米半导体材料的颜色对粒子体积有强烈的依赖性,而且是量子水平和电子水平上的依赖。粒子越小,带宽越窄,荧光波长越短。例如,硒化镉粒子的直径从 1.2 nm 变化到 11.5 nm 时,荧光峰值平滑地从 400 nm(蓝)变化到 700 nm(红),而且,不同大小的粒子聚集时,颜色会向大体积粒子波长转移,即小粒子高能荧光,大粒子低能荧光。另外,不同种类纳米粒子的聚集,也会改变荧光状态。比如纳米二氧化钛和纳米硫化镉聚集然后淬火,就会改变荧光状态。所以,从理论上讲,把多种类型的纳米粒子分散在一个体系中,可以显示多种颜色。可以想象,纳米粒子电泳显示器将比上面介绍的其他显示器的色域宽、精度高、显示快。

2 旋转球影像显示电子纸

2.1 基本构成

由美国施乐公司发明的旋转成像反射型电子纸,也称旋转球显示器、微粒显示器、偶极微粒(电子)光阀。在 2 层透明塑料电极的密封腔体中,充满油性液体,液体中分散着黑白两色球微粒,白色半球反射光,黑色半球则吸收光。在脉冲电压的作用下,双色球偶极子的扭矩力使小球在液体中发生转动实现显示,由所加电场的极性和半球体材料的性质来决定是黑色半球还是白色半球面向显示屏,并由驱动电压调整球体的旋转角度和排列的有序度,控制显示图像灰度^[18]。为了实现显示的双稳态,要求油液和小球的密度非常接近;为了形成偶极子,双色球的不同颜色部分要带不同电荷。

2.2 双色球制造技术

一种液体以一定速率,沿着离析器的 1 个边缘甩出,另一种液体从离析器另 1 个边缘甩出,2 种液流在平面上汇聚成 1 股,喷到韧带上,大量的复合液珠遇到韧带后落下来,形成双色球,小球硬化后,就成为电学性能和光学性能不同的偶极子。

2.3 改进技术

早期的旋转球显示电子纸,只能显示黑白两色,通过改进双色球的制造设备及工艺,改变球的构成,使不同部位透明度和颜色组合发生变化,这样制得

的小球,可以构成多色球 Gyricon 电子墨水。或者在全透明小球的半球体切面上植入半透明的滤色片,当滤色片处于与显示屏平面垂直状态时,球是看不到的,在滤色片与显示屏平面平行时,就会出现与该滤色片相应的颜色。使用青、品红、黄、黑 4 色墨水也可以实现彩色旋转球显示^[19],而且用这种办法能够获得高亮度彩色 Gyricon 电子墨水、透射型 Gyricon 电子墨水、准四色彩色 Gyricon 电子墨水。同时,上述电子墨水的组合使用,或者同类电子墨水的双层复合使用,还可以获得加色法全色 Gyricon 显示电子纸、减色法多层彩色 Gyricon 电子纸、双稳态或者三稳态光阀的加色法 Gyricon 显示电子纸以及双色圆柱形旋转材料 Gyricon 电子纸^[20]。

此外,以螺吡喃类化合物为电子墨水双色球的制作材料,利用螺吡喃类化合物的光致变色特性^[21],可以改善电子纸的显示效果。关于磁性旋转球 Gyricon 电子纸,可参见文献^[22]。

总之,Gyricon 电子纸具有如下特点:①材料成本低,结构和性能稳定,施乐公司的样品实验显示 300 万次,没有发现明显的衰减现象;②显示屏薄,所用双色球的直径小到 100 μm ,整个显示屏的厚度可以小于 200 μm ;③柔韧性相当于一般包装纸或有机薄膜;④朗伯反射,视角宽;⑤响应时间短,约 30 ms;⑥双稳态显示,图像可以保持数小时至几天。但是 Gyricon 电子墨水的不足在于:①这种显示不属于阈值类驱动显示器,无论附加电压大小,显示状态都会发生变化,分辨率不稳定;②已经实现的样品还是单色显示;③制造工艺复杂。

3 液晶显示电子纸

目前,液晶显示技术在平板显示领域占据主导地位,胆甾液晶和碟状液晶也开始在电子纸技术中得到应用。

3.1 胆甾液晶电子纸显示器

胆甾相液晶显示器(Cholesteric LCD),无须背景光,双稳态存储信息,可以在日光下阅读照片和文字。德国一家公司研制出的柔性双稳态胆甾液晶显示原理样机^[23],使用 3 V 的电压就可以有效显示,这项技术可能应用于手机、智能卡、个人数字助理(PDA)、儿童玩具等。

与纸张相比,胆甾相液晶显示器不具备柔软轻薄和折叠性,但两者的反射率和视角相差无几:激光

打印纸的反射率为 80%,新闻纸为 50%,胆甾 LCD 为 40%;LCD 的图像反差达到(20~30):1,激光打印图片反差为 20:1。另外,胆甾相液晶的动态响应时间约为 30~100 ms,尽管播放视频节目要求响应时间低于 20 ms,但通过设计特殊的选址控制电路,充分利用视频图像中多数像素并不是每帧都要变换的特点,可以产生很好的视频节目播放效果。

3.2 双色性染料/液晶复合膜

在碟状液晶分子中掺杂双色性染料形成包晶,外加电压,则液晶分子的排列发生变化并使染料对光的吸收发生变化。将液晶、双色性染料以及树脂的混合物涂布在氧化铟锡透明电极支持体上,开始时色素方向不规则,显示灰色,随离子流写入图像,染料取向生成白色图像。加热到 60℃ 以上时,消去图像,并恢复原有的灰色状态。如果先通过电晕使显示呈白色状态,亦可用热敏头写入图像^[24]。

4 其他电子纸

在 2002 年的信息显示学会(Society of Information Display, SID)年会上,日本索尼(Sony)公司报道了一种反射亮度达 73% 的电致显示(ECD)电子纸,屏宽 4 英寸(合 101.6 mm),像素 320 × 240,解像力 100 ppi,反差 20:1,驱动电压小于 5 V,响应时间 100 ms。该电子纸是将一层白色胶体夹在 2 个电极之间,通过电化学反应使银溶解或者析出,当银离子析出为原子状态时,就可以在透明电极一侧看到黑色显示,反之,只能看到白色胶体^[25]。

此外,还有电渗透型显示器(EOD)^[26]、有机电致发光薄膜^[27]、隐色染料型电子纸(LDD)^[24]等。贝尔实验室的 S. Jin 等发明的透光导电复合材料^[28],有望应用于手机、PC 显示器、电视、壁挂式照片和工艺美术挂毯。

日本スター精密株式会社(Star Micronics Co., Ltd)^[29]发明了一种电泳显示打印头,在打印头上安装 1 个与电子纸的背电极配合的前电极,在这个前电极上预先制作显示控制系统,当打印头扫描过电子纸时,电子纸就会实现或者消除显示,这就是电子纸无墨印刷。

电子书,严格讲是电子书阅读器,是目前各种电子纸技术的目标产品之一。E Ink 公司^[30]公开的电泳显示电子书,由存储器、电源和控制部分组成,显示页面是柔性塑料制作,电子驱动,具有显示和通信

功能。

施乐公司开发的专用 Gyricon 电子纸复印-打印一体机,已经列入生产日程。日本富士胶片公司(Fuji Photo Film Co., Ltd)的卷轴式电子纸^[31],装在类似胶卷盒的容器中,由 CPU 控制,附带写入头、扫描仪,可以快速写入和消除信息,适用于连续播放图像的场所。防伪电子纸^[32],由单层或2层电子纸组成,任何改变顶部电子纸内容的行为都会导致底部电子纸的格式变化,因此,很容易发现对记录内容的改写、擦除等作弊行为。

5 电子纸对传统纸业的冲击

电子纸的成本稍微高于传统纸张,但是电子纸与数字化信息技术紧密结合,其单位面积信息容量大,可以循环多次使用,生产过程不需要消耗大量的水和木材,阅读和保存纸上信息时,也不再消耗其他能源。电子纸的产业化,将使无纸化办公进一步接近现实,并在一定范围内冲击和取代传统纸业市场,促进相关产业的发展。例如,将电子纸与无线电接收系统结合,成为随时接收最新信息的电子报纸,会促进报业改革;用电子纸制作的电子壁纸,可以根据需要改变画面,将带来装饰纸产业的数字化;电子纸重复用于照片印制,则节约大量的照相原纸。

在相当长时期内,电泳影像显示电子纸、旋转球影像显示电子纸等将是电子纸技术研究的主要内容。电子纸技术,既延续了人类对纸张的习惯,又赋有电子显示的功能,具有广阔的应用和市场前景,预计将在信息记录相关行业带来革命性的变化。

参考文献

- [1] 李路海,张淑芬,杨锦宗,等.[J].印刷技术,2002,(7):54-58.
- [2] Nippon Zeon Co, Ltd. Polymerized toner and production process thereof [P]. US 6544706, 2003-04-08.
- [3] Andrew L Dallsa. [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 1977, 24(7):827.
- [4] Croucher M D, Harbour J, Hopper M, et al. [J]. Photographic Science and Engineering, 1981, 25(2):80-86.
- [5] Toyashima Yoshinori, Takahashi Akira, Hiroshi Nokeahi Iida, et al. [J]. Photographic Science and Engineering, 1977, 21(1):29.
- [6] Comiskey Barrett, Albert J D, Yoshizawa Hidekazu, et al. [J]. Nature, 1998, 394:253-255.
- [7] Matsushita Electric Industrial Co, Ltd. Electrophoretic display device [P]. US 3668106, 1972-06-06.
- [8] Fuji Xerox Co, Ltd. Image displaying medium containing at least two kinds of particles having different colors and different characteristics, method for displaying image using same and image displaying apparatus including same [P]. US 6333754, 2001-11-25.
- [9] E Ink Corporation. Process for creating an encapsulated electrophoretic display [P]. US 6067185, 2000-05-23.
- [10] Ritter John. [J]. 现代显示, 2002, (2):16-19
- [11] Agere Systems Guardian Corp. Device comprising a bipolar semi-conducting film [P]. US 6429040, 2002-08-06.
- [12] Yang Y, Heeger A J. [J]. Nature, 1994, 372:344-346.
- [13] Nuzzo R G. [J]. PNAS, 2001, 98(9):4827-4829.
- [14] E Ink Corporation. Electrophoretic displays and systems for addressing such displays [P]. US 6445489, 2002-09-03.
- [15] 3M Innovative Properties Company. Reflective particle display film and method of manufacture [P]. US 6383619, 2002-05-07.
- [16] E Ink Corporation. Capsules for electrophoretic displays and methods for making the same [P]. US 6262833, 2001-07-17.
- [17] E Ink Corporation. Electrophoretic displays using nanoparticles [P]. US 6323989, 2001-11-27.
- [18] Howard M E, Richly E A, Sprague R, et al. [J]. Journal of the SID, 1998, 6(4):215.
- [19] Xerox Corporation. Polychromal segmented balls for a twisting ball display [P]. US 5717514, 1998-02-10.
- [20] 李路海. [J]. 信息记录材料, 2003, (3):58.
- [21] Xerox Corporation. Photochromic electrophoretic ink display [P]. US 6517618, 2003-02-11.
- [22] Xerox Corporation. Apparatus for making uniformly magnetized elements for a gyricon display [P]. US 6174153, 2001-01-16.
- [23] Lueder Ernst, Buerkle Roland, Muerke Martin, et al. [J]. Journal of the SID, 1999, 7(1):29.
- [24] 北村孝司. [J]. 色材(日), 2001, 74(6):303-307.
- [25] Anon. [J]. Advanced Display, 2002, (2):7.
- [26] E Ink Corporation. Electro-osmotic displays and materials for making the same [P]. US 6120839, 2000-09-19.
- [27] 黄春辉, 李富有, 黄岩谊. 光电功能超薄膜 [M]. 北京:北京大学出版社, 2001.
- [28] Jin S, Tiefel T H, Wolfe R, et al. [J]. Science, 1992, 255:446.
- [29] Star Micronics Co, Ltd. Electrophoretic printing method and electrophoretic printer [P]. US 6392678, 2002-05-21.
- [30] E Ink Corporation. Electronic book with multiple page displays [P]. US 6124851, 2000-09-26.
- [31] Fuji Photo Film Co, Ltd. Continuously displayable scroll-type display [P]. US 6498597, 2002-12-24.
- [32] Xerox Corporation. Tamper-evident electric paper [P]. US 6303211, 2001-12-16. ■