

文章编号: 0253-2239(2008)12-2370-05

一种用于电子纸的电泳液的显示性能研究

段晓霞 黄世华 滕 枫 徐 征 梁春军

(北京交通大学光电子技术研究所发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

摘要 用有机颜料汉沙黄(P. Y. 3)、苏丹黑和合适的稳定剂为原料配制了一种性能稳定的电泳显示液。分析了此电泳显示液中颜料微粒的带电机理及其影响因素,研究了在改变电压方向时反射光谱与吸收光谱的变化及其原因,光谱分析结果表明体系中存在的各种吸附使显示效果受到局限,反射谱与吸收谱的变化在表征器件的显示特性时呈现出一致性,器件的反射光强和反射率在不同波长上有区域选择性,同时对比度也有区域选择性,这决定了在监测器件的响应时应选择的波长范围以及可利用的光源。兼顾灵敏性和测试信号强度的需求,选用峰值波长为 470 nm 的蓝光二极管为光源,电泳槽的厚度为 0.2 mm,用荧光光谱仪监测相同周期不同幅值脉冲电压作用下颜料微粒在 493 nm 波长处的反射光强的变化,并由示波器记录并输出反射光强随驱动电压的变化,还结合相关理论讨论了驱动电压对器件的反射光强和对比度的影响。

关键词 电泳显示器; 光谱分析; 反射光强; 对比度

中图分类号 TN27 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20082812.2370

Study on Display Character of Electrophoretic Liquid Used in Electronic Paper

Duan Xiaoxia Huang Shihua Teng Feng Xu Zheng Liang Chunjun

(Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract Organic pigments Hansa Yellow (P. Y. 3), Sudan Black and right stabilizer were selected to prepare a new kind of electrophoresis. The stability was improved by adjusting the quantity of every component in the electrophoretic suspensions. The charging mechanism of the pigment and the influencing factors were analyzed. The change of the reflectivity and absorption spectrum with voltage direction was studied. Spectral analysis indicates all kinds of absorption confines the display effect. The absorption spectrum shows coherence with reflection spectrum about the display character. The reflection intensity of pigment as well as reflectance, contrast ratio, is different at different wavelength, which determines that a proper light source and radiating wavelength should be selected to monitor the response of display model to the added voltage pulse. In view of both sensitivity and signal intensity, Flurolog-3 fluorescent spectrometer was used to monitor reflection intensity change with pulsed voltage of different period and amplitude at the wavelength of 493 nm with a 470 nm blue light emission diode as light source and the thickness of the electrophoresis tank as 0.2 mm. An oscillograph was used to record the change of reflection intensity with driving voltage. At last, the influence of driving voltage on reflection intensity and response speed is theoretically analyzed.

Key words electrophoretic display; spectral analysis; reflection intensity; contrast

1 引 言

随着科技的发展,电子信息在现实生活中越来越重要,又因为传统信息显示媒体有难以克服的缺点^[1,2],许多年来人们一直在寻求一种可以替代传

统媒体的显示方式—电子纸。与现有的显示器(LCD、LED以及CRT等)相比,电子纸显示器具有可弯曲折叠、低成本、宽视角、超低功耗等优点^[3~6],为此许多研究机构都涉足于该领域的研究,主要有

收稿日期: 2007-12-17; **收到修改稿日期**: 2008-06-19

基金项目: 教育部重点科研项目和北京交通大学校基金重点项目资助课题。

作者简介: 段晓霞(1977—),女,博士研究生,主要从事基于电泳技术的电子纸方面的研究。E-mail: duanxiaoxia@126.com

导师简介: 黄世华(1946—),男,教授,主要从事凝聚态物理和激光光谱学等方面的研究。E-mail: shhuang@bjtu.edu.cn

以下几种形式：微胶囊^[7, 8]和微杯式^[9]电泳电子纸，旋转球电子纸^[10]，胆甾醇液晶型电子纸^[11]和电润湿电子纸^[12]，但目前研究较多的是基于电泳技术的电子纸^[7, 12, 13]，国内有很多单位和科研小组对此也很感兴趣^[14, 15]。

电子纸的技术支柱是电子油墨和塑料薄膜晶体管。后者作为寻址电路对矩阵屏要起到应有的作用就必须有正向通电、反向通电、断电三种状态，这主要取决于每一个像素的显示原理——电泳显示工作原理。电子油墨是一种可以用印刷工艺涂布在经处理的片基材料上的一种特殊油墨——电泳悬浮液的微胶囊。微胶囊中是悬浮在染料溶液中的带电颜料微粒，微粒比重与溶液的比重相匹配。在没有电场作用时，带电的颜料微粒均匀分布在分散体系内；而当有电场作用时，它们在电场力的作用下发生定向运动，不同方向的电场作用于电泳液可使其呈现不同的颜色。

电子纸无论在理论上还是在使用中都表现出明显的优势，但是它本身也有一些难以克服的缺点：色彩不丰富，响应速度慢，稳定性不够高等，另外，大多数传统的电泳液都是以无机的二氧化钛为颜料^[16]，近年来，以有机颜料为悬浮颗粒的电泳显示器已成为一个研究的热点^[7, 17]。事实上有机颜料颜色丰富，可以在很宽的范围内进行选择。本文以有机颜料为原料配制一种性能稳定的电泳液，并对其在电场作用下的显示特性进行了讨论。

2 实验部分

2.1 电泳液的制备

选用有机颜料汉沙黄(P. Y. 3)为颜料，苏丹黑 B 为染料，1,2-二溴丙烷($\rho=1.9324 \text{ g/cm}^3$)和正己烷($\rho=0.7781 \text{ g/cm}^3$)为溶剂，以十六烷基三甲基溴化铵为分散剂配制了显示用电泳液。其中 1,2-二溴丙烷和正己烷的用量以体系达到稳定悬浮为宜，也就是使液相的密度与悬浮颜料微粒的密度相匹配。结果表明，二者体积比为 5:1 时最稳定。

2.2 颜料微粒的带电机理

如图 1 所示将电泳液注入到由两片 ITO 玻璃基板做成的电泳槽中，在两基板间加直流电压，与电源正极相连的一侧立刻出现黄绿色，而另一侧仍呈现分散体系原来的黑色。这表明汉沙黄(P. Y. 3)在悬浮体系中由于某些作用带上了一定量的负电荷。

图 2(a)和图 2(b)分别为汉沙黄(P. Y. 3)和苏丹黑 B 的分子结构式，很明显这两种物质都有一定

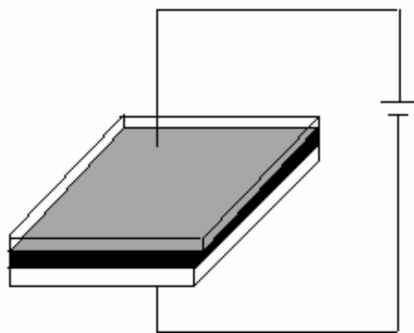


图 1 电泳显示器理论模型

Fig. 1 Theoretical model of electrophoretic display

的化学稳定性，在体系中不与任何其他物质发生化学反应。但图 2(a)中间的 C 原子与两个羰基和一个偶氮基相连，这两个基团都是较强的吸电子基，这就导致 C 原子与 H 原子之间的电子云因为受到吸电子的诱导效应而偏向 C 原子一方，所以 H 原子有以 H^+ 离子的形式离去的趋势。但一般来讲，如果没有其他的作用力而只靠诱导效应很难使某个原子团以离子的形式离去，所以这里认为 H^+ 的离去是诱导效应和溶剂化效应^[16]共同作用的结果，剩余的部分就带有负电荷。很多个这样的颜料分子在颗粒的表面共同作用就使悬浮颗粒带有负电荷，在电场作用下就产生了上述的结果。

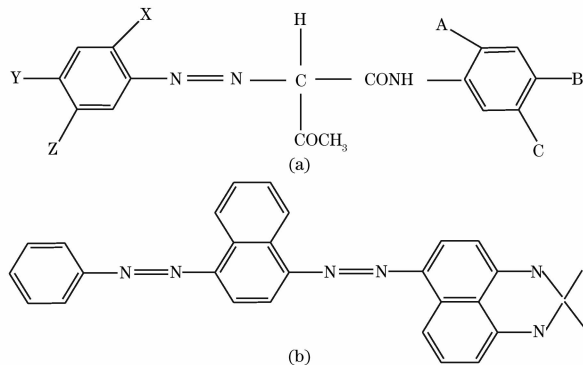


图 2 汉沙黄(a)和苏丹黑 B(b)的分子结构

Fig. 2 Molecular structures of Hansa Yellow (a) and Sudan Black B (b)

2.3 显示特性的表征

电泳显示器是一种反射式显示器，实验中分别用 Flurolog-3 型荧光光谱仪和 UV-VIS-NIR 型扫描光谱仪测量了电泳液在三次改变驱动电压方向时的反射光谱(图 3)和两次改变驱动电压方向时的吸收光谱(图 4)。图 3 中实线 G_1, G_2, G_3 分别是第一、二、三次加电压时颜料微粒所对应的反射光强，此时呈黄绿色；虚线 B 是反向电压下苏丹黑所对应的反射光强，此时呈灰黑色，实验表明每次改变电压方向

后灰黑色态的反射光强基本不变。图 3 中小图表示与大图对应的反射率曲线,从中可以看出在 430~470 nm 范围内反射率取得较大值。图 4 中 *B* 和 *D* 是灰黑色态对应的吸收率,*F* 和 *H* 是黄绿色态对应的吸收率。从图 4 可以看出灰黑色态的反射谱低于黄绿色态的反射谱,另外每改变一次电压方向黄绿色态对应的曲线都不与原来重合,这是因为悬浮体系是热力学不稳定体系,颜料微粒都会有部分聚沉或被吸附到带相反电荷的 ITO 玻璃电极上,这就会使绿色态的反射光强增大或减小。

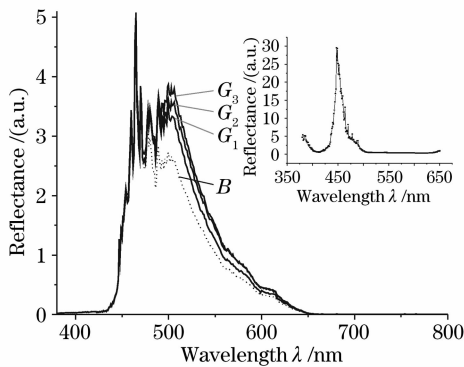


图 3 三次改变驱动电压方向时的反射谱

Fig. 3 Reflection spectrum with the voltage direction is changed for three times

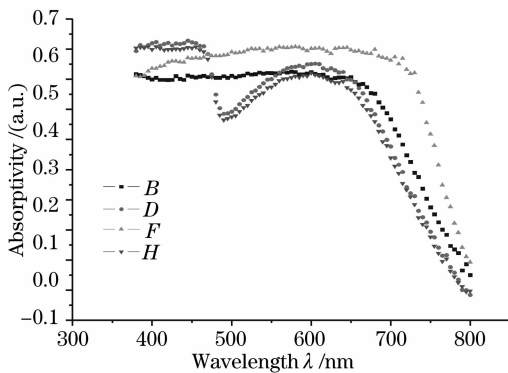


图 4 两次改变驱动电压方向时的吸收谱

Fig. 4 Absorption spectrum when the voltage direction is changed twice

图中很明显灰黑色态所对应的可见光区的反射光强并不为零(图 3),吸收率也不完全为 1(图 4),而理论表明物质呈现黑色是因为照射到物体上的所有可见光都被吸收,这两者恰恰相反。由此推断这种不纯正的黑色是由于汉沙黄(P. Y. 3)微粒在体系中微量溶解造成的,在悬浮体系中悬浮颗粒的溶解度与颗粒半径 a 的关系符合公式:

$$V_s \frac{2\sigma}{a} = RT \ln \frac{s_{a'}}{s_s}$$

其中 V_s 为汉沙黄的摩尔体积, σ 为固体颗粒与液体之间的界面能, s_s 、 $s_{a'}$ 分别为块体和微粒的溶解度,从这个公式可以看出悬浮颗粒半径越小溶解度就越大,所以此体系中可能溶解了一部分汉沙黄,从而对黑色态的反射和吸收都造成了一定程度的影响。

除了以上所提到的现象外,汉沙黄所呈现的也不是它本来的颜色而是黄绿色,这主要是由于:一方面汉沙黄表面吸附了溶液中溶解的苏丹黑,另一方面是带负电荷的微粒不能完全覆盖 ITO 玻璃基板导致部分光从微粒间的空隙透过。所以从汉沙黄表面反射出来的光呈现出混合色而非纯正的黄色。

综合图 3 和图 4 可以看出,反射光强在 450~600 nm 较大,而吸收率在 460~600 nm 较小,所以反射与吸收的统一说明该表征的可行性。器件在 430~470 nm 范围内反射率取得较大值,即在此范围内器件响应会比较灵敏。两种显示态下的吸收率的比值就表示两种色态的对比度,即 $A = y_F/y_H$ (图 5),当 $\lambda = 493$ nm 时对比度达到最大值。

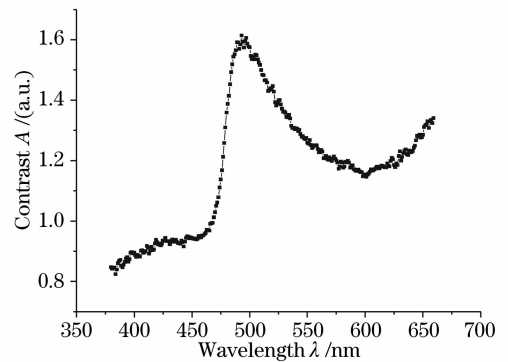


图 5 两种色态的对比度

Fig. 5 Contrast of the two states

图 6 是器件在交变驱动电压下的光学响应。驱动电压的周期 T 约为 6.06 s,波形为正压($T/3$)—

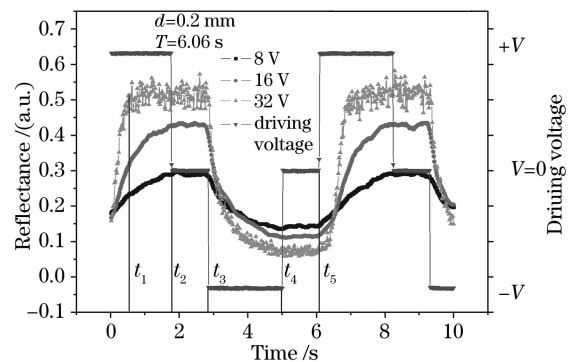


图 6 不同驱动电压下颜料微粒的响应

Fig. 6 Optical response of pigment powder with different applied periodic voltages

0 V(T/6)一负压(T/3)一0 V(T/6)。兼顾测试灵敏性和测试信号强度的需求,选用峰值波长为470 nm的蓝光二极管为光源,测试用电泳槽的厚度为0.2 mm,用荧光光谱仪监测电泳液在493 nm波长处的反射光强,并由示波器输出并记录反射光强随驱动电压的变化(图6)。

设苏丹黑溶液的吸收系数为 α ,在电场作用下,对于正入射光,如图7所示,颜料颗粒运动到距离观察面 x 时的反射率等于

$$R(x) = R_M \exp(-2\alpha x) + R' = R_M \exp[-2\alpha(d - vt)] + R', \quad (1)$$

而在反向电压下,反射率与时间的关系为

$$R(x) = R_M \exp(-2\alpha vt) + R', \quad (2)$$

式中 R_M 为颜料颗粒运动到观察面时器件的反射率, R' 为来自器件表面的反射光和杂散光的影响。

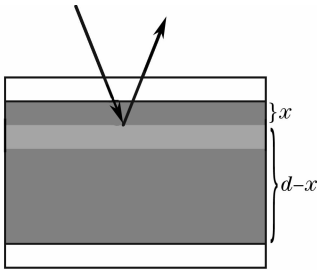


图7 颜料微粒在电场中的运动

Fig. 7 Movements of the pigment in electric field

假设粒子在正向电场作用下经极短的时间就达到最大速度,之后以匀速直线运动。在正向电压作用下,由(1)式可得,当 x 取最小值0($t=t_1=0.54$ s)时反射率 $R(x)$ 达到最大值,此时粒子到达基板速度突然变成0,因而反射率 $R(x)$ 不再随时间而发生变化。图6中就是在 $t=t_1=0.54$ s时 $R(x)$ 达到最大值0.51并保持恒定值不变,另外当电压 U 变为0后, $t_2=1.8$ s到 $t_3=2.8$ s的时间内因为颗粒位置不发生改变反射强度也保持恒定值。在反向电压作用下,由(2)式可得,反射强度 $R(x)$ 随 t 而减小,当 t 取最大值时反射强度达到最小。对应于此图6中 $t_3=2.80$ s到 $t_4=5.0$ s的时间内反射率 $R(x)$ 就不断减小,这是因为颜料颗粒在反向电压的作用下离开原基板,而当电压 U 在 t_4 变为0后, $t_4=5.0$ s到 $t_5=6.06$ s内反射率保持恒定值。

由响应时间公式 $t = \frac{d}{v} = \frac{6\pi\eta ad^2}{qU}$ 可以得出颗粒运动的速度与电压成正比,将(1)式求导可得到反射强度随时间的变化率,即

$$\frac{dR(x)}{dt} = 2\alpha v R_M \exp[-2\alpha(d - vt)],$$

很显然,如果所加电压的幅值越高,则最大反射强度和反射强度的变化率就越大,达到最大值所用的时间就越短,即 $t_{8v} > t_{16v} > t_{32v}$,故图6中电压越高反射率曲线就越陡。

3 结 论

影响电泳液中颜料微粒带电的因素很多,必须综合考虑所有因素;电泳显示的对比度受到颜料和染料溶解度以及体系中各类吸附的影响,应在保证颜料的溶解度足够小和染料的溶解度足够大的情况下尽量避免体系中可能存在的各类吸附;驱动电压影响电泳显示的对比度以及响应时间,为实现良好的显示效果应选择合适的周期及脉冲幅值。

参 考 文 献

- 1 Chai Wah Wu, Thompson G., Wright S. L.. Multiple images viewable on twisted-nematic mode liquid-crystal displays [J]. *Signal Processing Letters*, 2003, **10**(8): 225~227
- 2 Reuss Robert. Large-area, flexible macroelectronics [C]. *Conference Proceedings—Lasers and Electro-Optics Society Annual Meeting-LEOS*, 2002, **1**: 357~358
- 3 R. C. Liang, Jack Hou, Hongmei Zang *et al.*. Microcup displays: Electronic paper by roll-to-roll manufacturing processes [J]. *J. Society for Information Display*, 2003, **11**(4): 621~628
- 4 Tom Bert, Herbert De Smet. The microscopic physics of electronic paper revealed[J]. *Displays*, 2003, **24**: 103~110
- 5 Barrett Comiskey, J. D. Aibert, Hidekazu Yoshizawa *et al.*. An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays [J]. *Nature*, 1998, **394**(6690): 253~255
- 6 Y. Chen, J. Au, P. Kazlas *et al.*. Flexible active-matrix electronic ink display[J]. *Nature*, 2003, **423**(6936): 136
- 7 Lee Soon Park, Hyung Suk Choi, Woo-Sil Kim *et al.*. Photolithographic process of microcapsule sheet for electrophoretic display[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2004, **24**(1~2): 143~146
- 8 Guangling Pei, Tingjie Wang, Yi Yang *et al.*. Preparation and properties of microcapsule for electrophoretic display[J]. *Acta Phys.-Chim. Sinica*, 2005, **21**(4): 430~434
裴广玲,王亭杰,杨毅等.电泳显示微胶囊的制备和性能[J]. *物理化学学报*, 2005, **21**(4): 430~434
- 9 Xiaojia Wang, Sean Kiluk, Chris Chang *et al.*. Microcup electronic paper and the converting process[C]. *Journal of the ASID*, 2004. 396~399
- 10 Tomohiro Tanikawa, Makoto Omadani, Yasusuke Takahashi *et al.*. Basic characteristic of ball motion in a twisting ball display [J]. *J. Imaging Science and Technology*, 2002, **146**(6): 557~561
- 11 Yipai Huang, Xinyu Zhu, Hongwen Ren *et al.*. Full-color transfective cholesteric LCD with image-enhanced reflector[J]. *Journal of the ASID*, 2004. 417~422
- 12 Robert A. Hayes, B. J. Feenstra. Video-speed electronic paper based on electrowetting[J]. *Nature*, 2003, **425**(6956): 383~385
- 13 Tom Bert, Herbert De Smet. Dielectrophoresis in electronic paper[J]. *Displays*, 2003, **24**: 223~230
- 14 Duan Xiaoxia, Xu Zheng, Teng Feng *et al.*. Recent development

- of electronic paper based on electrophoresis[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2004, **19**(5): 380~384
- 段晓霞,徐 征,滕 枫等. 基于电泳技术的电子纸研究进展[J]. *液晶与显示*, 2004, **19**(5): 380~384
- 15 Zhang Yanfen, Teng Feng, Xu Zheng *et al.*. Investigations on the movement of pigment particles in the electrophoretic liquids [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **25**(2): 302~306
- 张延芬,滕 枫,徐 征等. 对电泳液中颜料粒子运动性能的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, **25**(2): 302~306
- 16 Satoshi Inoue, Hideyuki Kawai. High-resolution microencapsulated electrophoretic display (EPD) driven by poly-Si TFTs with four-level grayscale[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2002, **49**(9): 1532~1539
- 17 Ming Wang, Luhai Li, Jialing Pu. The stability of electrophoretic suspension with organic pigment or inorganic pigment[J]. *Information Recording Materials*, 2006, **7**(5): 19~21
- 王 铭,李路海,蒲嘉陵. 有机颜料与无机颜料电子墨水稳定性研究[J]. *信息记录材料*, 2006, **7**(5): 19~21

2008 年度“大珩杯”*Chinese Optics Letters* 优秀论文名单

论 文 题 名	作 者	发表时间
Approximate formulas of temperature and stress distributions and thermal induced effects in a heat capacity slab laser	董 玥; 祖继锋; 侯立群等	2006
Study on silicon micro-resonators by using a novel optical excitation and detection apparatus	刘英明; 王向朝; 王学锋	2006
Study on the interaction of anticancer drug mitoxantrone with DNA by fluorescence and Raman spectroscopies	汤玲娟; 孙真荣; 郭建宇等	2006
Diode pumped injection seeded Nd:YAG laser	周 军; 余 婷; 毕进子等	2006
Diode-pumped CW Tm:GdVO ₄ laser at 1.9 μm	李玉峰; 姚宝权; 王月珠	2006
High efficient diode-pumped Tm:YAP laser at room temperature	李玉峰; 姚宝权; 王月珠等	2007
Study on the noise from multiple reflections in the high power attenuation system	李 小 燕; 朱健强	2007
Simple Strehl ratio based method for pupil phase mask's optimization in wavefront coding system	张文字; 陈燕平; 赵廷玉等	2006
High power single-mode large-mode-area photonic crystal fiber laser with improved Fabry-Pérot cavity	李 康; 王屹山; 赵 卫等	2006
Restoration of solar and star images with phase diversity-based blind deconvolution	李 强; 廖 胜; 魏宏刚等	2007