



Innovatie Attaché Tokio

[Paul op den Brouw](#), 31 augustus 2012, **meer informatie:** www.ianetwerk.nl

Slimme materialen voor elektronisch papier in kleur

Samenvatting

Elektrochromogene materialen vormen een bijzondere klasse van *smart materials*. Hun kleur is 'schakelbaar', wat ze geschikt maakt voor systemen met getint glas en elektronisch papier. Tot de meest gebruikte materialen behoren vloeibare kristallen en in een vloeistof gesuspendeerde deeltjes, zogenaamde elektroforetische vloeistoffen. Die worden onder andere toegepast in 'elektronisch papier', de zwart-wit-schermen van *e-readers*. Elektronische boeken worden zo populair, dat bedrijven als LG overgaan tot massaproductie van flexibele plastic schermen. Elektronisch papier in kleur vormt nog steeds een grote uitdaging voor onderzoekers en bedrijven. In Japan proberen bedrijven de elektroforetische en LCD-technologieën te verbeteren en geschikt te maken voor kleur in flexibele substraten. Japanse wetenschappers zijn op zoek naar geheel nieuwe elektrochromogene materialen, zoals hybride organometaal polymeren om elektronisch papier in kleur te maken.

Elektronisch papier

E-paper of elektronisch papier is een nieuw type elektronisch beeldscherm. Het wordt vaak als de opvolger van LCD- en plasmaschermen en organische elektroluminescente schermen beschouwd. Het bijzondere van *e-paper* is dat het inkt op papier wil nabootsen, om teksten te kunnen lezen als een boek of een krant. *E-paper* reflecteert daarom licht net als een krant en kan bij daglicht gelezen worden. Het oog wordt minder moe in vergelijking met het lezen vanaf gangbare schermen met verlichting vanuit de achterzijde. Ze zenden dus licht uit, wat het oog sneller vermoeid maakt. Bovendien wordt het beeld van een *e-paper* scherm niet voortdurend ververst en verdwijnt het ook niet als de stroom wordt uitgeschakeld. *E-paper* bespaart dus energie. Als ze eenmaal gedrukt materiaal gaan vervangen, kunnen boeken, tijdschriften en kranten op *e-paper* een belangrijke milieubesparing opleveren. Dankzij toepassing van plastic substraten is elektronisch papier ook buigbaar en (bijna) oprolbaar geworden.

Een wereldwijd veel toegepaste technologie voor het maken elektronisch papier gaat uit van elektroforetische vloeistoffen als elektrochromogene materialen. Elektroforetische schermen maken gebruik van geladen deeltjes, zoals bijvoorbeeld één micrometer grote titaniumoxide deeltjes. Deze zijn gedispergeerd in een olie waaraan een donkere kleurstof is toegevoegd. Dit mengsel bevindt zich tussen twee parallelle geleidende platen op tien tot honderd micrometer van elkaar. Aan weerszijde tegenover elkaar zijn elektroden geplaatst die van positief naar negatief geschakeld kunnen worden. De geladen deeltjes bewegen zich daardoor naar de tegengestelde elektrode. Wanneer deeltjes zich aan de voorzijde van het scherm verzamelen kleurt het ter plaatse wit door de reflectie van het licht op de titaniumoxide deeltjes. Dit soort deeltjes kaatsen invallend licht zeer effectief terug. Wanneer deze deeltjes zich aan de achterzijde van het scherm verzamelen het scherm daar donker, omdat het invallend licht door de donkere kleurstof wordt geabsorbeerd. Wanneer de elektroden zo worden aangebracht dat ze pixels van een beeld vormen, kan door ze met een bepaald voltage afzonderlijk te schakelen een beeld worden opgebouwd uit wit reflecterende en donker absorberende beeldpunten. Philips en het Amerikaanse E-Ink verbeterden



elektroforetische schermen door gebruik te maken van microcapsules met elektrische geladen witte deeltjes gesuspendeerd in gekleurde olie. Philips verkocht de elektronische papier business aan het Taiwanese Prime View International (PVI) en E-Ink is verder gegaan met de ontwikkeling. Tegenwoordig is E-Ink geheel eigendom van PVI.

Schermen van zwart-wit elektronisch papier zijn de laatste jaren met succes als e-readers - elektronische boeken - op de markt gebracht en worden steeds populairder. De nieuwste generatie e-readers wordt in Japan vertegenwoordigd door de Kindle Touch van Amazon.com, Sony's Reader (PRS-350) en sinds juli dit jaar Rakutens Kobo Touch. Alle drie hebben ruwweg hetzelfde gewicht en dezelfde afmetingen en maken gebruik van E-Inks elektroforetische technologie. Dit jaar gaat LG voor de Europese markt over tot massaproductie van flexibel, buigbaar elektronisch papier in kleur (1).

(Elektro)chromogene materialen lichtgevoelig

Chromogene materialen zijn bekend uit de analoge fotografie. Dit zijn lichtgevoelige materialen waarin tijdens het fotografisch ontwikkelproces de kleuren cyaan, magenta of geel worden gevormd. Tegenwoordig vormen chromogene materialen een groeiende klasse van *smart materials* ofwel slimme materialen. Dit soort materialen wordt toegepast in systemen met getint glas voor ramen van gebouwen, auto's en vliegtuigen. Wanneer de intensiteit van het licht toeneemt, verkleurt het glas en tempert het invallend licht. Deze materialen worden ook gebruikt voor het maken van elektronische beeldschermen.

Het kenmerk van chromogene materialen is de mogelijkheid om ze te schakelen tussen twee of meer verschillende kleuren. De kleuromschakeling in deze materialen is een gevolg van externe stimuli, zoals elektriciteit, warmte of licht. Sommige materialen kunnen worden aangestuurd via een elektrisch veld, zoals gebeurt met vloeibare kristallen in een LCD. Een ander veel gebruikt systematiek betreft in vloeistoffen gesuspendeerde deeltjes, zogenaamde elektroforetische vloeistoffen. Dit zijn elektrochromogene materialen. Chromogene effecten die met licht of warmte worden gestimuleerd worden fotochromisme en thermochromisme genoemd. In de ooglenzenindustrie en in speciale verven en temperatuursensoren worden deze eigenschappen gebruikt.

Elektronisch papier in kleur

In 2010 toonden het Amerikaanse E-Ink en het Zuid-Koreaanse LG hun eerste demonstratiemodellen van e-paper kleurenschermen in Japan. Een kleurenscherm van e-paper is echter nog steeds een grote uitdaging. De getoonde schermen waren nog vrij flets en niet direct geschikt voor commerciële toepassingen. In Japan wordt daarom al jaren gewerkt aan betere kleurenschermen, die tevens flexibel en buigbaar zijn.

Al enkele jaren eerder zijn ook nieuwe materialen en de bijbehorende productieprocessen tot de mogelijkheden voor nieuwe typen kleurenschermen gaan behoren. Sinds een paar jaar behoren bepaalde hybride organometaal-polymeren tot de schakelbare elektrochrome materialen. Deze polymeren werden ontwikkeld door dr. Masayoshi Higuchi van het National Institute for Materials Research (NIMS). Higuchi is groepsleider van de Electronic Functional Materials groep (2).

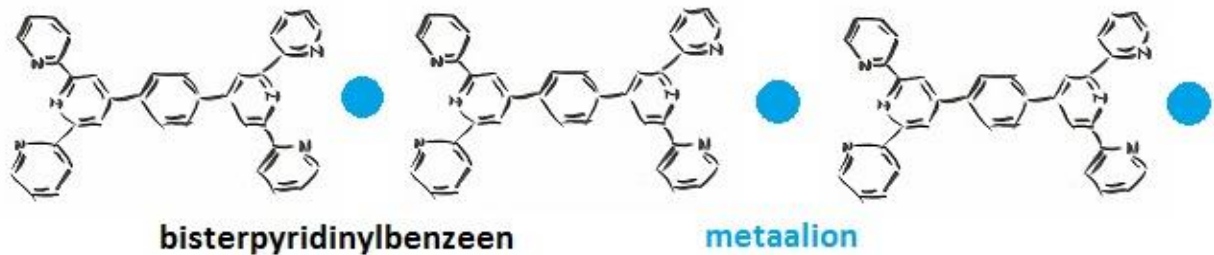


Fig. 1. Elektrisch geleidend polymeer gevormd uit ijzer (II) en/of ruthenium (II) met bis-terpyridinylbenzeen ligand (bron: ref. 2).

Hij maakt dit type polymeren door metaalionen een complex te laten vormen met bepaalde polymeer liganden. Dit zijn organische moleculen, die twee locaties hebben om te 'koppelen' met een metaalion (zie fig. 1). Zo vertonen hybride polymeren van bis-terpyridinylbenzeen en tweewaardige metaalionen, zoals ijzer (II), kobalt (II) of ruthenium (II), een specifieke kleur door lichtabsorptie als gevolg van ladingoverdracht van metaal naar ligand. Door het metaal afwisselend te oxideren en te reduceren (redox reactie) vindt de ladingoverdracht plaats. De kleur van het polymeer schakelt dan om. In oplossing zijn de kleuren van deze polymeren respectievelijk paars, oranje en rood. Wanneer over een polymeerfilm van dit materiaal, aangebracht op een indium-tin-oxide elektrode, een spanning wordt aangelegd met een potentiaal groter dan het redoxpotentiaal, verdwijnt de kleur. Bij een lager potentiaal keert de kleur terug. Zo wordt bijvoorbeeld filmmateriaal opgebouwd uit het ijzer(II) complex blauw in gereduceerde toestand en kleurloos in geoxideerde toestand. Wanneer ijzer- en ruthenium ionen allebei in het polymeer worden ingebracht, ontstaan polychrome materialen met rood, oranje en lichtgroen. Met deze hybride polymeren kunnen met succes meerkleurige elektrochrome apparaten worden gemaakt. Een mengsel van polymethylmetacrylaat, propyleencarbonaat en lithiumchloraat dient als polymeer-gel-elektrolyt.

In 2008 toonde Higuchi's groep de eerste schakelbare kleurenschermen met deze hybride organometaal polymeren (zie fig. 2). Het twee millimeter dunne apparaat kon tussen vijf verschillende kleuren heen en weer geschakeld worden door het voltage tussen - 2,5 en + 2,5 Volt te variëren.



Fig. 2. Higuchi's elektronische papier in kleur (bron: [MANA persbericht](#)).



Higuchi's onderzoekresultaten maakten deel uit van het onderzoekgebied *Creation of Nanosystems with Novel Functions through Process Integration*, onder leiding van Jun'ichi Sone van het CREST programma van JST*(3). De titel van Higuchi's project was *Electrochromic Color E-paper*. NIMS' International Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA) werkt nu al enige jaren aan 'elektronisch papier in kleur'. Higuchi's nieuwe polymeren zijn op dit moment nog niet zo ver doorontwikkeld dat ze in schermen op de markt gebracht kunnen worden.

Behalve onderzoekers hebben ook Japanse bedrijven niet stilgezeten. Fujitsu Laboratories werkte ruim vijf jaar geleden al aan praktische toepassingen van elektronisch papier in kleur. In 2007 lanceerde Fujitsu Frontec zijn eerste model van een draagbaar kleurenscherm op basis van e-paper. Fujitsu heeft de afgelopen tijd zijn e-paper-schermen aanzienlijk verbeterd. De uitdaging van een kleurenscherm is om tegelijkertijd verschillende functies van het scherm te verbeteren, zoals bijvoorbeeld de helderheid van de kleuren, de helderheid/contrast verhouding en de snelheid waarmee beelden verversen kunnen worden. Fujitsu heeft de oplossing gezocht in een gelaagde cholesterische LCD technologie (zie fig. 2). In 2009 kondigden beide Fujitsu onderdelen de commerciële verkoop aan van de FLEPi. De meest recente FLEPi is een acht inch scherm met 260.000 kleuren in 1024 x 768 XGA formaat (zie fig.3).

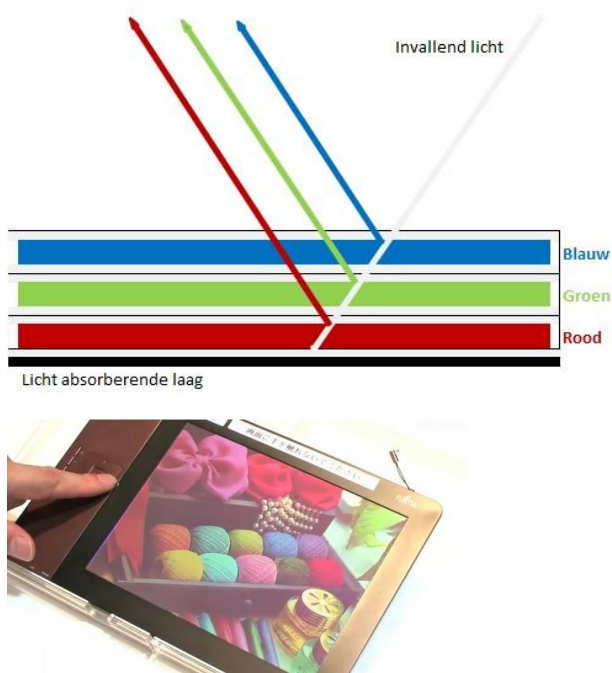


Fig. 3. Werking Fujitsu's cholesterisch LCD scherm (zie: [Fujitsu website](#) en [Geek.com](#)).

In 2009 bracht het Japanse bedrijf Bridgestone een e-paper kleurenscherm uit. Dit touchscherm is gebaseerd op een in eigen huis ontwikkelde elektroforetische technologie. Het scherm kan gebogen worden zonder dat het beeld wordt vervormd of uitgerekt. Dit effect wordt bereikt door de geribbelde structuur waardoor pixels niet met elkaar vermengen. De eerste serie schermen hadden een trage volledige beeldverversing tot wel vijftien seconden. In nieuwere schermen gaat dit al vijfmaal sneller. Bridgestones e-paper technologie werd aanvankelijk vooral in supermarkten gebruikt om de actuele prijzen van



producten te tonen en niet voor elektronische boeken. Samen met Delta Electronics ontwikkelde Bridgestone de 21 en 13 inch grote Aerobee tablets voor bedrijven en kiosken. In mei dit jaar kondigde Bridgestone echter aan dat de verhevigde concurrentie en de toenemende kostprijs van materialen het bedrijf heeft doen besluiten om met de productie te stoppen (4).

Vorig jaar demonstreerde Sony een 13,3 inch plastic flexibel kleurenscherm, dat slechts 150 micrometer dik is en 20 gram weegt. Dit scherm beschikt over een behoorlijk kleurenpalet, een prima contrastverhouding en een schermreflectie van tien procent. Het scherm met 800 x 1200 pixels werkt met RGB pixels en witte subpixels. Door met grote nauwkeurigheid een TFT (Thin Film Transistors) substraat via een glassubstraat aan te brengen op een E-ink e-paper substraat, kwam Sony tot het goede kleurenpalet en de hogere reflectie van het scherm (5).

In juni dit jaar kwam Fuji Xerox uit met een prototype elektroforetisch e-paper kleurenscherm (6). In dit scherm worden gekleurde deeltjes naar voren en naar achteren bewogen. De besturing van elk kleurdeeltje gebeurt met verschillende drempelwaarden van het elektrisch veld. De elektroforese is voor elke kleur verschillend. Het e-paper bestaat uit twee substraten waartussen de kleurdeeltjes (CMY) bewegen. De deeltjes die naar voren komen zijn zichtbaar. Tussen de twee substraten bevinden zich ook wit gekleurde deeltjes die zich niet bewegen, ook niet in een elektrisch veld. Een wit beeld ontstaat door alle kleurdeeltjes naar het achterste substraat te trekken. De besturing vindt plaats met behulp van TFTs van amorf silicium geplaatst op het achterste substraat (zie fig. 4).



Fig. 4 Fuji Xerox' prototype elektronisch papier in kleur (bron. Ref. 6).

Laatste ontwikkelingen

Higuchi heeft onlangs aangetoond dat de kleuromschakeling ook tot stand kan worden gebracht door andere stimuli dan elektriciteit, zoals bijvoorbeeld contact met een damp. Door met behulp van spincoating een dunne film van deze hybride organometaal polymeer te maken met het zeldzame aardmetaal europium, ontstaat een laag die rood licht uitzendt. Wanneer deze laag in contact komt met zure dampen verdwijnt de rode kleur. In aanraking met basische dampen keert de rode kleur weer terug. Deze 'vapo-luminescente' materialen zijn nuttige sensoren voor het detecteren van zure of basische gassen in de lucht. Onderzoekers verwachten veel van dit soort sensormaterialen, die substanties in de lucht kunnen detecteren in combinatie met beeldschermtechnologieën.

Sinds vorig jaar heeft elektronisch papier in Japan een forse steun in de rug gekregen met een voor 2011 bijna 24 miljoen euro groot programma gefinancierd door NEDO*. Het is gericht op de ontwikkeling van printtechnologie voor de continue productie van flexibele elektronische substraten en het ontwikkelen van de materialen en processen voor TFT-technologie. Met deze nieuwe technologieën zullen nieuwe varianten van elektronisch papier



Agentschap NL
Ministerie van Economische Zaken,
Landbouw en Innovatie

en flexibele sensoren gemaakt worden. Het project wordt getrokken door professor Takao Someya van de University of Tokyo en loopt tot 2015. Het programma is ondergebracht bij de Japan Advanced Printed Electronics Technology Association (7). In het project zijn de Japanse bedrijven Ricoh, Toppan Printing, Bridgestone en Dai Nippon Printing nauw betrokken bij de ontwikkeling van deze geavanceerde geprinte elektronica.

JST = Japan Science & Technology Agency

NEDO = New Energy and Industrial Technology Development Organization

Bronnen

1. [LG start massaproductie elektronisch papier](#)
2. [Masayoshi Higuchi \(NIMS\)](#).
3. [Jun'ichi Sone van het CREST programma van JST](#).
4. [Bridgestone stopt met productie Aerobee](#).
5. [Sony unveils 3D and color e-paper displays at SID 2011](#).
6. [Fuji-Xerox shows promising approach to color e-paper](#).
7. [Launch of Japan Advanced Printed Electronics Technology Research Association](#), May 2011.
