

# 2021年结构色打印研究热点回眸

李凯旋<sup>1,2</sup>, 宋延林<sup>1,2\*</sup>

1. 中国科学院化学研究所绿色印刷重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要** 结构色是一种环保且稳定的呈色方式, 在新型显示、信息加密、色度传感、防伪标签等领域具有广泛的应用前景。打印技术是实现结构色快速图案化、发挥结构色功能的重要途径。2021年, 结构色打印在原理突破、技术发展及功能拓展等方面均取得了重要进展。回顾了2021年结构色打印领域的研究热点和代表性成果, 包括透明墨水的全彩结构色打印、胶体光子晶体的高性能结构色打印、介质材料的高分辨结构色打印和响应性材料的动态结构色打印等。

**关键词** 结构色; 打印; 全色

结构色又称物理色, 是由微观物理结构与自然光之间的相互作用(如散射、干涉、衍射等)所产生的颜色。与传统的化学色相比, 结构色不仅绚丽多姿, 还可以抵抗光的漂白, 避免染料生产中毒害物质的使用, 是一种更加环保和稳定的呈色方式。近些年, 结构色在许多前沿领域, 如新型显示、环保涂层、色度传感、防伪标签等方面, 都展现出了重要的研究价值与应用前景<sup>[1-3]</sup>。而利用打印的方式对结构色进行设计与调控, 实现结构色的快速图案化, 是赋予结构色功能、发展高性能结构色应用的关键。2021年, 结构色打印技术发展迅速, 研究者通过创新打印方法、优化打印工艺、改变打印材料使得结构色打印在机理、成本、性能等方面均取得了

重要突破, 为结构色的实际应用奠定了基础。

## 1 透明聚合物墨水的全彩结构色打印

在传统认知中, 色彩来源于色素颜料而非无色透明的物质。彩色打印通常需要使用至少4种不同颜色的墨水(黑色、品红色、青色和黄色)<sup>[3]</sup>, 以满足彩色打印的全色系覆盖, 而仅使用一种无色透明的墨水打印全彩图像似乎是在“天方夜谭”。

2021年, 本课题组<sup>[4]</sup>的一项研究突破了这一认知, 实现了利用无色透明的墨水创造绚丽彩色图案的突破。基于对液滴沉积形貌的精确控制与微结构呈色机制的深入研究, 通过精确控制打印墨滴的

收稿日期: 2022-01-01; 修回日期: 2022-01-07

作者简介: 李凯旋, 博士研究生, 研究方向为高精度结构色打印及应用, 电子信箱: likaixuan333@iccas.ac.cn; 宋延林(通信作者), 研究员, 研究方向为绿色印刷及功能器件, 电子信箱: ylsong@iccas.ac.cn

引用格式: 李凯旋, 宋延林. 2021年结构色打印研究热点回眸[J]. 科技导报, 2022, 40(1): 168-174; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2022.01.011

微观形貌,发展了一种使用透明高分子墨水打印全彩结构色图像的方法。这种色彩的产生源于微尺度凹形光学界面对白光的调制,是一种由全内反射和干涉导致的新型呈色机制<sup>[5]</sup>。这种机制对光学界面的变化极其敏感,光学界面的尺寸、曲率、折射率等参数的变化都会对所反射的颜色产生影响。研究人员通过将这种呈色原理与高精度打印技术结合,把透明的聚合物墨滴精确打印成了能够调控全内反射的光学微结构,每一个微结构都可以作为独立的像素点构成所打印的结构色图案,不同尺寸的微结构可以对不同波长的光进行选择性地干涉增强,进而反射特定波段的颜色。精确并高效地制备全内反射光学微结构是实现这种结构色全彩打印的基础。研究人员制备了一系列不同浸润性的基材来调控聚合物墨滴打印沉积后的微结构形状,并利用计算机程序精确设计每个位点墨滴沉积的数目以控制打印位点的尺寸,从而实现了聚合物微结构曲率以及尺寸的精准打印。为了获得全色系的结构色像素点,在疏水基材上精确打印了不同皮升量级的墨滴,制备了一系列曲率相同但尺寸不同的微尺度光学界面,进而获得了与光学模拟计算相对应的全彩像素点。此外,通过对像素点空间位置的精准分布,解决了结构色难以实现的棕色、白色、银色等特殊色制备的难题,实现了宏观的全色系打印;同时揭示了微结构形貌与颜色、灰度的对应规律,不需添加任何染料色素,便打印出了各种形象逼真的彩色人像图案(图1)。



图1 单一透明墨水打印全彩结构色图像

这种方法具有普适性,几乎任何可以制成透明墨水的高分子材料均能应用于此种结构色图案的打印,成本低廉,适合工业化生产。而且,由于这种产色结构的不对称性,从不同面观察,它可以表现出特有的彩色和透明的Janus“双面神”特性(图2),为结构色打印在彩色印刷、新型显示、高精度防伪以及高灵敏传感等领域的应用提供了全新的思路。

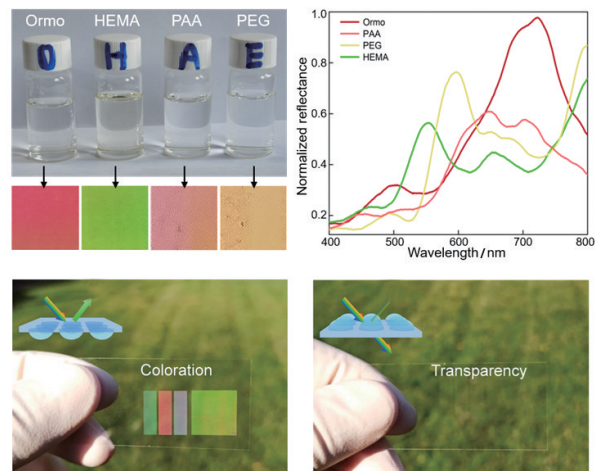


图2 墨水的普适性制备和打印结构色的特性

## 2 胶体光子晶体的高性能结构色打印

光子晶体是一类具有光学尺度的周期性介电结构材料。当光子晶体的带隙位于可见光区域时,特定频率的光会被表面反射,呈现出该波段特有的色彩<sup>[6]</sup>。利用胶体颗粒溶液打印光子晶体结构色,具有成本低和速度快的优势,但是由于胶体颗粒存在折射率较低和粒子间连接力不足的缺点,所打印的结构色图案一般亮度不足、机械稳定性较差,这在很大程度上限制了胶体结构色的应用<sup>[7-8]</sup>。

本研究组<sup>[9]</sup>发展了一系列打印胶体颗粒墨水、构造结构色图案的方法,制备了结构可控、禁带可调、强度高、紧密堆积的光子晶体微球,极大地推动了光子晶体的应用。美国西北大学化学系 Gianneschi 研究组<sup>[10]</sup>通过化学合成制备出了在可见光谱范围内具有高折射率和强光吸收的黑色素胶体纳米颗粒,并将其应用于喷墨打印,通过控制打印基材的浸润性,抑制了墨滴的咖啡环效应,制备出了无裂纹的球冠形光子晶体(图3)。这种基于黑色

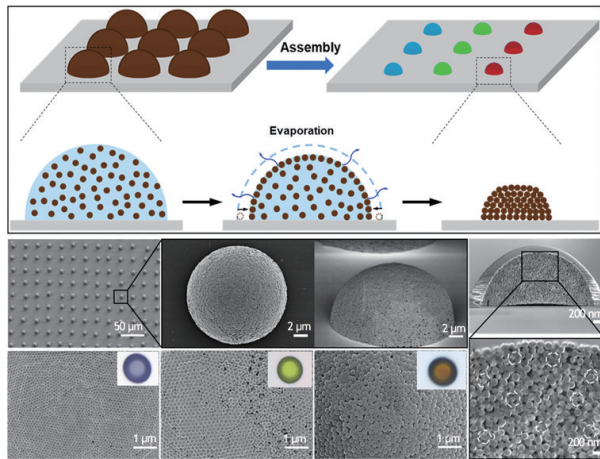


图3 球冠形黑色素胶体纳米颗粒结构色打印

素纳米粒子的光子晶体结构色不仅颜色饱和度较高、没有角度依赖性,而且还具有良好的生物相容性、耐光和耐化学漂白等特性,是制备结构色的理想材料。

韩国高等科学研究院 Kim 团队<sup>[11]</sup>通过改进胶体颗粒墨水,打印出了兼具高亮度和饱和度的结构色图案。他们将二氧化硅纳米颗粒分散在了丙烯酸酯树脂中,制成了黏度可控的胶体颗粒墨水,通过对颗粒的体积分数进行优化,可使墨水显示出优异的着色性和印刷流变性。使用这种墨水,所设计的图案都可以被直接打印在各种基材上;通过控制树脂的黏度,胶体颗粒微观排列方式(晶态与无定型)也可以得到调控,从而控制胶体结构色的虹彩特性。此外,这种打印的结构色图案还具有很强的机械稳定性,使其能够进行表面转移、折纸折叠或弹性拉伸,为胶体光子晶体结构色的应用提供了保障(图4)。

### 3 光学介质材料的高分辨结构色打印

随着现代微纳尺度加工技术的不断成熟,无墨式的结构色打印日益受到人们的关注。传统彩色印刷的分辨率受限于所生成的墨滴尺寸和墨滴铺展效应,分辨率一般只能达到 600~1200 dpi。而无墨式结构色打印,通过控制物质材料的纳米结构,可以实现分辨率高达 127000 dpi 的彩色打印,这种

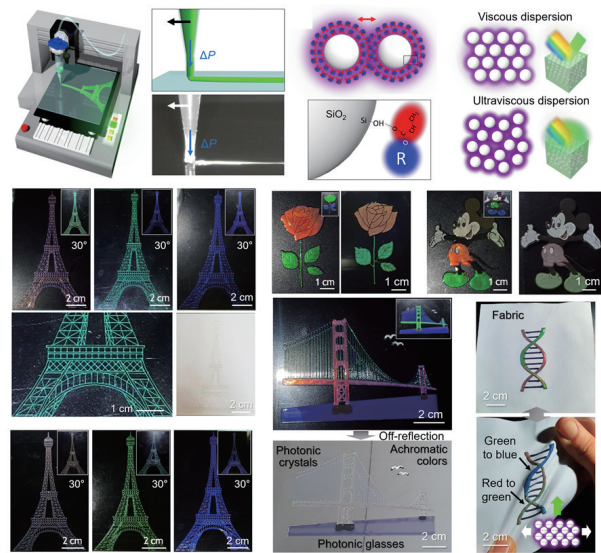


图4 高亮度、高饱和度和高机械性能的胶体结构色打印

高分辨的结构色打印在防伪加密、数据存储、高密度显示等领域都有潜在的应用<sup>[12-14]</sup>。

近年来,研究人员广泛研究了基于金属和高折射率介质微纳结构的高分辨结构色打印。利用贵金属表面的等离子体共振效应可以在整个可见光谱实现结构色的调控,但是金属材料的吸收会产生较大的热损耗。与金属结构色相比,高折射率介质纳米结构具有更长的持久性和更高的可调谐性,而且硅纳米结构可以采用半导体加工技术来制造,因此基于全介质硅平台的结构色引起了特别的关注<sup>[15-16]</sup>。但是,硅结构色的共振散射相对较弱,在全硅介质平台实现高分辨集成化的明场结构色仍面临巨大挑战。为了提升硅基结构色的性能,哈尔滨工业大学肖淑敏团队<sup>[17]</sup>提出了一种使用折射率匹配层(二甲基亚砷(DMSO)溶液或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)封装层)来抑制基底的反射、缩小硅超表面反射光谱半峰宽的方法,利用这种方法可以大幅提升硅超表面结构色的饱和度和鲜艳程度,促使其在空间分辨率、可制造性、反射率、半高宽和 CIE 色域面积 5 个颜色关键性能参数上实现了突破(图5)。2021年,中国科学院微电子研究所史丽娜团队<sup>[18]</sup>发展了一种在绝缘硅(SOI)平台上构建反射型明场结构色的策略。在绝缘硅上,单个纳米柱支持的“米氏”共振会与二氧化硅层产生的“法布里-

珀罗”共振效应发生干涉相长,进而增强硅纳米柱的背散射强度,提高结构色亮度。利用这种方法,他们制备了一幅荷花的结构色图像,在保持高饱和度和高亮度结构色品质的情况下最高分辨率可以达到63500 dpi。这种打印结构色的方法具有衍射

极限的空间分辨率和高亮度的明场结构色,并且没有角度依赖性,同时与半导体加工集成工艺兼容,有望促进全硅结构色在纳米彩色印刷、微型显示器和微成像中的应用(图5)。

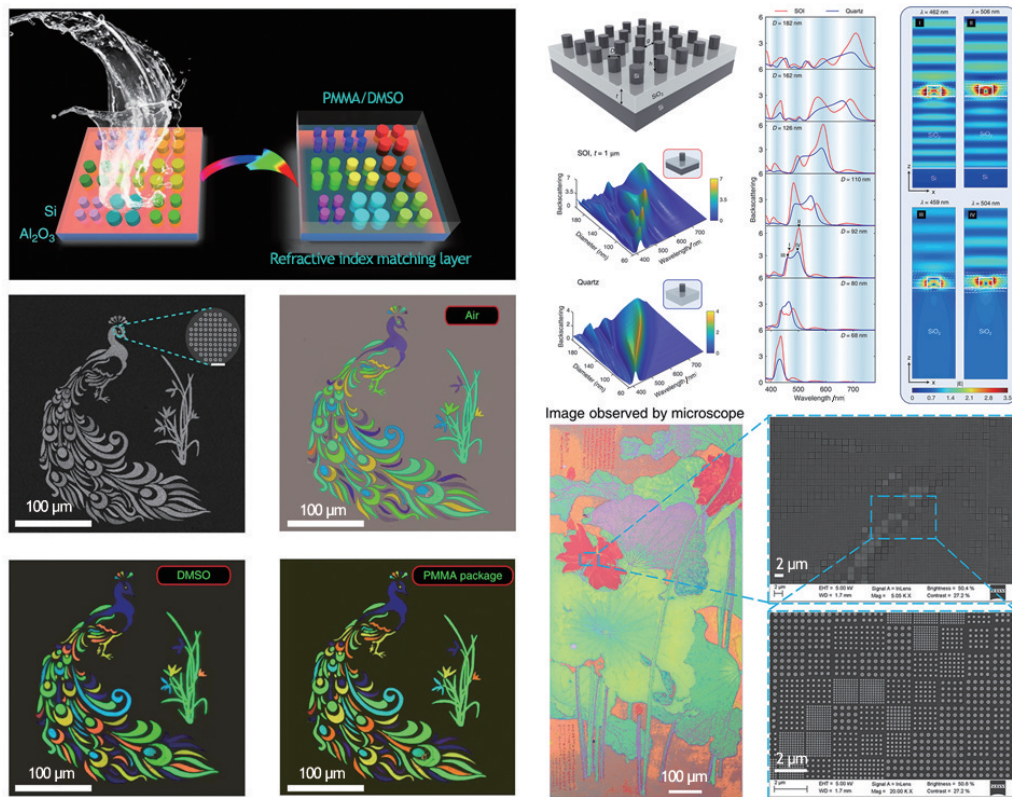


图5 介质材料无墨高分辨结构色打印

新加坡科技设计大学 Liu 等<sup>[19]</sup>还报告了一种使用飞秒激光脉冲打印高分辨(>40000 dpi)可擦除重写结构色图案的方法。这种方法的实现是基于三硫化锑( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ),当它的形态从晶态转变为非晶态时,光学折射率可以呈现出很大的变化( $\sim 1$ )。研究人员首先在镀铝的硅基底上制备了10 nm厚的 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 和5 nm厚的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,这种复合结构可以通过薄膜干涉产生结构色。通过调控飞秒激光脉冲的平均激光功率,可以控制硫化物晶态结构的形成,而经过热退火处理,晶态结构又可以恢复到无定形状态,由于折射率发生了改变,干涉的颜色会随材料结构状态的改变而不断变化,进而实现结构色图像的反复擦除和循环打印(图6)。这种高精度可重写的彩色打印方法在高分辨率彩色显示和光学加密领域具有潜在应用价值。

#### 4 响应性材料的动态结构色打印

响应性材料是一类能够在光、电、磁、热等外界的刺激下发生结构变化的材料。将响应性材料制备成可以调控颜色的光子结构,当它在外界刺激下发生形变时,便可以显示出灵敏的颜色变化。由于它能够外界微弱的刺激转化为可视化的光学信号,因此响应性材料的结构色打印在动态显示、光学防伪、信息加密及可视化传感等领域具有广泛的应用<sup>[2,20]</sup>。

薄膜结构因为具有相对简易的制备工艺和高兼容的集成特性,是大部分光学、电学、光电器件、磁性存储、太阳能等器件的基础单元。而基于不同材料的多层薄膜结构,由于薄膜之间的干涉,可以显示出丰富的颜色变化。新加坡科技大学 Yan

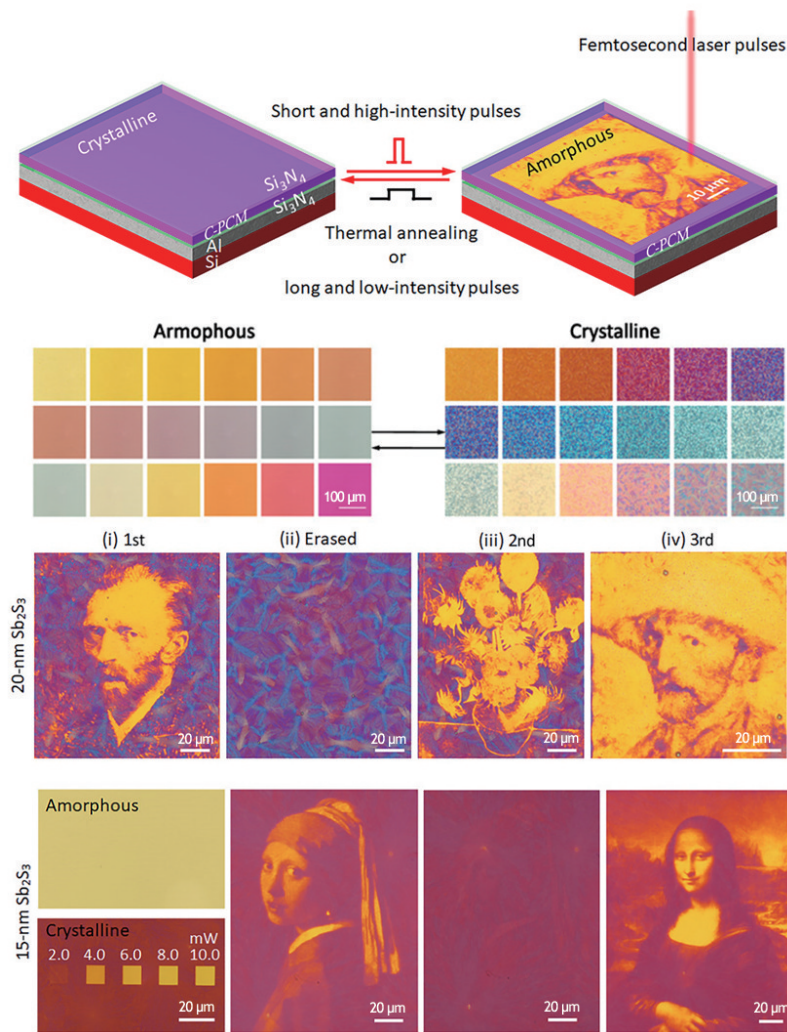


图6 飞秒激光脉冲高分辨可擦除结构色打印

等<sup>[21]</sup>提出了一种可调控的动态薄膜结构,能够在电场调控下的可逆结构色打印。他们首先制备了基于银离子的多层薄膜结构,在电场的驱动下,银离子会在不同层间发生迁移,进而实现薄膜器件内部不同层厚度、层数和层序的改变;在反向电场下,银离子会朝向底电极方向移动,薄膜器件又可以恢复到初始状态,从而实现单一器件多种颜色的可逆调控。基于这个动态薄膜的设计,研究人员利用原子力显微镜,以导电原子探针作为印刷图案的“笔”进行高精度结构色图案的打印。通过导电原子探针的扫描,在一个薄膜样品上,可以写出明显的彩色图形(图7)。这些彩色图形,可在日光下实现清晰的显示,为新型显示器件研究提供了新思路。

新加坡科技设计大学 Zhang 等<sup>[22]</sup>开发了一种利用形状记忆聚合物打印动态结构色的方法。他们研制了一种具有形状记忆效应的聚合物墨水,结合双光子聚合打印,实现了形状记忆聚合物 300 nm 尺度的

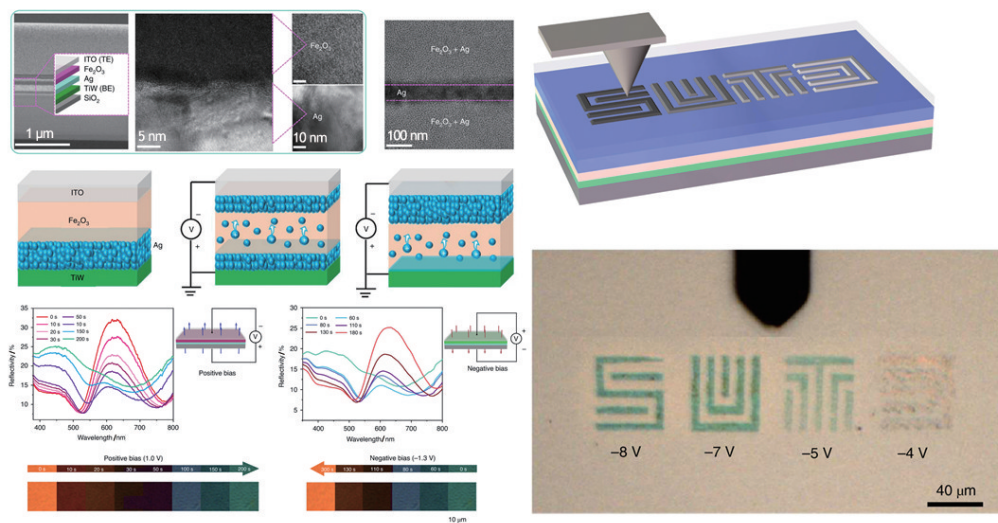


图7 电控动态结构色打印

打印分辨率。这种纳米尺寸 的聚合物光子结构,可以控制光的散射和干涉,实现不同的结构色。当在高温条件下对该结构施加压力时,光子结构会发生形变,颜色消失,实现“隐身”效果。在室温下释放压力时,形变结构无法恢复,“隐身效果”得以保持。

直到重新对结构进行加热,光子结构得以恢复,颜色才能再现(图 8)。通过控制打印参数如激光功率、扫描速度及结构的高度,可实现不同的结构色以及结构色图案的编程控制。

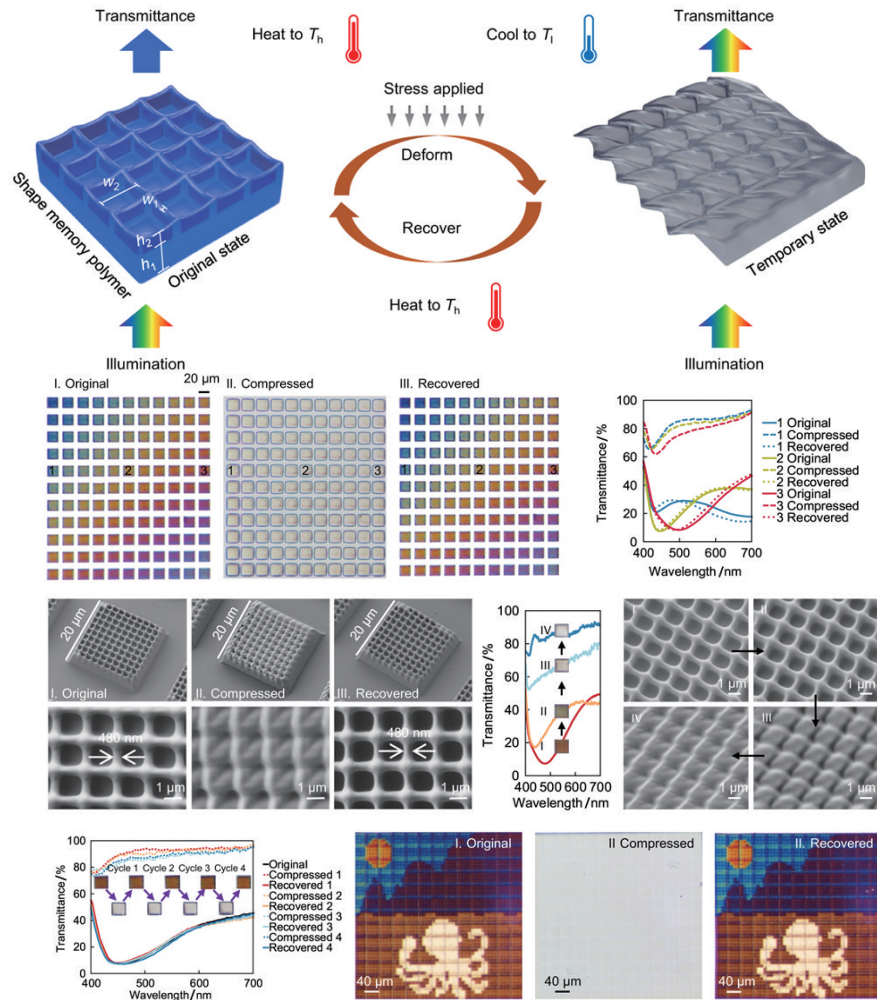


图 8 形状记忆聚合物动态结构色打印

## 5 结论

结构色是替代传统染料化学色的重要选项,具有环境友好、色彩明丽、动态可调等诸多优点。2021年,结构色打印在原理突破、技术发展及功能拓展等方面均取得了令人瞩目的成果;但是,结构色打印从基础研究到产业应用还面临成本高昂、制备复杂、机械稳定性不足以及颜色性能不佳等问题。在环境保护日益受到重视的今天,更加

大研发力度,推动结构色研究和应用的发展。相信在科研人员的不懈努力下,一定会将绚丽多彩的结构色推向广泛应用。

## 参考文献 (References)

- [1] Li K X, Li C, Li H Z, et al. Designable structural coloration by colloidal particle assembly: From nature to artificial manufacturing[J]. *Iscience*, 2021, 24(2): 102121.
- [2] Zhao Y J, Xie Z Y, Gu H C, et al. Bio-inspired variable

- structural color materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(8): 3297–3317.
- [3] de Voeght F, van Thillo E. Inkjet printing methods and inkjet ink sets: US8529049 B2[P]. 2012–10–09.
- [4] Li K X, Li T Y, Zhang T L, et al. Facile full-color printing with a single transparent ink[J]. *Science Advances*, 2021, 7(39): eabh1992.
- [5] Goodling A E, Nagelberg S, Kaehr B, et al. Colouration by total internal reflection and interference at microscale concave interfaces[J]. *Nature*, 2019, 566(7745): 523–527.
- [6] Droguet B E, Liang H L, Frka-Petesic B, et al. Large-scale fabrication of structurally coloured cellulose nanocrystal films and effect pigments[J]. *Nature Materials*, 2021, doi: 10.1038/s41563-021-01135-8.
- [7] Kolle M, Lee S. Progress and opportunities in soft photonics and biologically inspired optics[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(2): 1702669.
- [8] Tadepalli S, Slocik J M, Gupta M K, et al. Bio-optics and bio-inspired optical materials[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(20): 12705–12763.
- [9] Hou J, Li M Z, Song Y L. Patterned colloidal photonic crystals[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 57(10): 2544–2553.
- [10] Hu Z Y, Bradshaw N P, Vanthournout B, et al. Non-Iridescent structural color control via inkjet printing of self-assembled synthetic melanin nanoparticles[J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(16): 6433–6442.
- [11] Kim J B, Chae C, Han S H, et al. Direct writing of customized structural-color graphics with colloidal photonic inks[J]. *Science Advances*, 2021, 7(48): eabj8780.
- [12] Ito M M, Gibbons A H, Qin D T, et al. Structural colour using organized microfibrillation in glassy polymer films [J]. *Nature*, 2019, 570(7761): 363–367.
- [13] Zhu X L, Yan W, Levy U, et al. Resonant laser printing of structural colors on high-index dielectric metasurfaces [J]. *Science advances*, 2017, 3(5): e1602487.
- [14] Kumar K, Duan H G, Hegde R S, et al. Printing colour at the optical diffraction limit[J]. *Nature nanotechnology*, 2012, 7(9): 557–561.
- [15] Kristensen A, Yang J K W, Bozhevolnyi S I, et al. Plasmonic colour generation[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(1): 16088.
- [16] Rezaei S D, Dong Z G, Chan J Y E, et al. Nanophotonic structural colors[J]. *ACS Photonics*, 2021, 8(1): 18–33.
- [17] Yang W H, Xiao S M, Song Q H, et al. All-dielectric metasurface for high-performance structural color[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1864.
- [18] Li L J, Niu J B, Shang X, et al. Bright field structural colors in silicon-on-insulator nanostructures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(3): 4364–4373.
- [19] Liu H L, Dong W L, Wang H, et al. Rewritable color nanoprints in antimony trisulfide films[J]. *Science advances*, 2020, 6(51): eabb7171.
- [20] Neubrech F, Duan X Y, Liu N. Dynamic plasmonic color generation enabled by functional materials[J]. *Science Advances*, 2020, 6(36): eabc2709.
- [21] Yan Z Y, Zhang Z, Wu W K, et al. Floating solid-state thin films with dynamic structural colour[J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16(7): 795–801.
- [22] Zhang W, Wang H, Wang H T, et al. Structural multi-colour invisible inks with submicron 4D printing of shape memory polymers[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 112.

## Achievements of structural color printing in 2021: A review

LI Kaixuan<sup>1,2</sup>, SONG Yanlin<sup>1,2\*</sup>

1. Key Laboratory of Green Printing, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (ICCAS), Beijing 100190, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** Structural color has attracted considerable scientific interest and industrial exploration in a wide range of technologies, such as next-generation display, healthy coating, chromaticity sensor, and anti-counterfeiting label. Printing as a facile way to pattern structural color is essential to achieve these advanced functions. In 2021, structural color printing made great breakthroughs in mechanisms, techniques, and functions. This article reviews the research hotspots and representative achievements in structural color printing including full-color printing with transparent ink, high-performance printing with colloidal photonic crystals, high-resolution printing with media materials, dynamic printing with responsive materials, etc.

**Keywords** structural color; printing; full-color ●



(责任编辑 王丽娜)