

文章编号:1007-2780(2022)08-0925-17

电润湿显示材料与器件技术研究进展

郭媛媛^{1,2,3}, 蒋洪伟¹, 袁冬¹, 唐彪¹, 周国富^{1*}

(1. 华南师范大学 华南先进光电子研究院, 广东 广州 510006;

2. 深圳市国华光电科技有限公司, 广东 深圳 518110;

3. 深圳市国华光电研究院, 广东 深圳 518110)

摘要:新型显示是电子信息产业的重要基石之一,是为数不多的万亿元产业。其中,反射式显示,又被称为电子纸显示,无背光源,利用环境光阅读,拥有类似“传统纸张”的观阅体验,有望成为主流显示技术之一。电润湿显示技术作为一种新型的反射式显示技术,在具有电泳电子纸显示产品低能耗、视觉健康、可柔性等优点的同时,突破了“彩色”和“视频”两项当前束缚电子纸显示应用的技术瓶颈,在最近几十年得到了高速发展。本文对电润湿显示技术最新研究进展,包括关键材料、器件制备、填充与封装工艺、彩色化等进行系统的介绍。

关键词:电润湿显示;反射式显示;电子纸;界面功能材料;器件制备工艺

中图分类号:TN27 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2022-0165

Progress in electrowetting display materials and device technology

GUO Yuan-yuan^{1,2,3}, JIANG Hong-wei¹, YUAN Dong¹, TANG Biao¹, ZHOU Guo-fu^{1*}

(1. South China Academy of Advanced Optoelectronics, South China Normal University,
Guangzhou 510006, China;

2. Shenzhen Guohua Optoelectronic Technology, Co., Ltd., Shenzhen 518110, China;

3. Academy of Shenzhen Guohua Optoelectronics, Shenzhen 518110, China)

Abstract: New display is one of the important footstones for electronic information industry, and one of

收稿日期:2022-05-13;**修订日期:**2022-05-30.

基金项目:国家重点研发计划(No. 2021YFB3600601);“广东省特支计划”本土创新创业团队(No. 2019BT02C241);教育部“长江学者和创新团队发展计划”(No. IRT_17R40);广东省光信息材料与技术重点实验室(No. 2017B030301007);广州市类纸显示材料与器件重点实验室(No. 201705030007);国家绿色光电子国际联合研究中心(No. 2016B01018);国家自然科学基金重点项目(No. 12131010);国家“111”计划(No. D16009)

Supported by National Key R&D Program of China (No. 2021YFB3600601); Program for Guangdong Innovative and Entrepreneurial Teams (No. 2019BT02C241); “Changjiang Scholars and Innovation Team Development Program” of the Ministry of Education (No. IRT_17R40); Guangdong Provincial Key Laboratory of Optical Information Materials and Technology (No. 2017B030301007); Guangzhou Key Laboratory of Electronic Paper Displays Materials and Devices (No. 201705030007); National Green Optoelectronics International Joint Research Center (No. 2016B01018); Key Project of National Natural Science Foundation of China (No. 12131010); “111” Project of China (No. D16009)

the few industries with one trillion Yuan. Reflective display which is also called electronic paper display without backlight, using ambient light to read and having a similar “traditional paper” viewing experience, may become one of the mainstream display technologies. As a new reflective display technology, electrowetting display technology has the advantages of low energy consumption, visual health and flexibility, similar to the commercial electrophoretic electronic paper display products. At the same time, it breaks through two bottlenecks of “color” and “video playback” in the application field of electronic paper display technology and has been developed rapidly in recent decades. This review paper will systematically introduce the latest progress of electrowetting display technology, including key materials, device preparation, filling and packaging process, colorization.

Key words: electrowetting display; reflective display; electronic paper; interface functional materials; device preparation

1 引言

反射式显示又被称为电子纸显示,主要通过反射环境光实现显示,无需背光源,拥有类似“传统纸张”的观阅体验,同时具有视觉健康、低功耗等突出优点,是一种绿色健康的新型显示技术,非常适合移动便携和户外显示领域。反射式显示技术符合“绿色显示”的未来发展趋势,是未来平板显示主流技术之一^[1]。

为推动电子纸显示技术在强交互性需求领域中的应用,比如智慧课堂、人工智能、智慧城市等,目前全球范围内对电子纸的研究主要集中于实现具有高响应速度(视频化)和宽显示色域(彩色化)两项功能上。当前主流电子纸显示技术源于美国 E-ink 公司的电泳电子墨水技术。其显示原理是基于固态颗粒的电泳移动,很难满足视频化的响应速度要求,具有刷新慢、色彩失真、翻页有闪烁和残影等技术短板,限制了电子纸的应用。因此,研究者把目光聚焦在了开发新型显示原理的电子纸上,如电润湿显示(Electrowetting Display, EWD)、胆固醇型液晶、电致变色、光子晶体、微机电干扰调制系统等技术。其中,电润湿技术成为解决电子纸“视频”和“彩色”关键性能的最佳候选之一。

在全球范围内的研究机构,如荷兰飞利浦研究院、荷兰特文特大学、美国辛辛那提大学、加州大学洛杉矶分校、中国台湾工研院等较早地投入到电润湿显示基础科学研究。在基础理论、器件设计与制备工艺等方面取得了开创性的成果。鉴于 EWD 技术的诸多优势和应用前景,2006 年

飞利浦创立 EWD 专业技术公司 Liquavista,主导 EWD 技术的研发和产业化。随后,韩国三星和美国摩托罗拉等也加入 EWD 技术的研发和商业化。2013 年,全球电子书市场领袖亚马逊斥巨资收购 Liquavista 的举动彰显了 EWD 市场潜在的巨大商机,明确将 EWD 作为最佳技术路径拓展“彩色视频电子书”等应用市场的决心。

截至目前,尽管全球范围内尚未有成熟的电润湿显示产品,但 EWD 经过十余年的高速发展,相关的基础理论研究已经相对完善,处于量产前的关键技术攻关阶段。电润湿显示技术面对视频化、彩色化、柔性化显示及大幅提升器件寿命等关键技术挑战,已在材料体系、器件设计与制备工艺、器件集成与驱动薄膜晶体管(TFT)背板设计与制备等方面取得突破性进展。

2 电润湿显示原理

电润湿是指通过调控施加在固体电极与液滴之间的电压,从而改变液滴和电极之间的表面张力,进而改变两者之间接触角的大小,使液滴呈现形变和位移的现象(图 1)。1875 年,法国科学家 Gabriel Lippmann 在实验中发现,通过在汞和电解液(水)之间施加电压,汞液面会发生下降,由此发现电毛细现象,明确了电润湿的概念,并提出了著名电润湿基本理论 Young-Lippmann 方程^[2]。然而,由于正负电极直接与液滴接触造成电解效应的存在,导致液滴接触角的调控范围非常有限,使得该理论并没有得到广泛的应用。1981 年,贝尔实验室的 Beni 研究了电润湿的相

关动力学,并提出了基于电润湿显示的概念^[3-4],其核心思想是利用电润湿效应操纵液体在像素结构中的运动,从而改变像素内的光学空间相干性,实现白色或透明切换的光学显示效果。1993年,法国科学家Berge通过在电极与电解液之间引入一层绝缘电介质从而消除了液体的电解效应^[5]。介质上电润湿(Electrowetting-on-dielectric, EWOD)的概念突破了电润湿技术的应用瓶颈,使得电润湿相关理论及创新应用得以快速发展^[6]。2003年,飞利浦公司的研究员Robert. A. Hayes在Nature杂志上发表了文章“Video-speed electronic paper based on electrowetting”^[7],正式开启了电润湿电子纸显示技术研究的篇章。电润湿技术作为一种外场作用下的固液润湿性操控手段,广泛应用于显示技术^[7]、可变焦微透镜^[8]、微流控芯片实验室^[9]、相变传热^[10]、能量转换^[11]、微电机系统^[12]等领域。

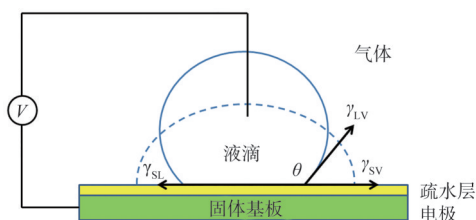


图1 电润湿显示原理图,其中 γ 代表界面张力。

Fig.1 Schematic diagram of electrowetting principle, Where γ represents interfacial tension.

电润湿显示技术是利用电润湿力和液体界面张力的竞争控制彩色油墨的收缩和铺展,从而实现像素开关及灰阶调控,得到显示颜色切换的效果^[13]。电润湿显示的像素结构如图2所示。在下层驱动电极上涂敷疏水绝缘层,绝缘层上采用光刻工艺构筑像素墙。在像素底部填充彩色油墨,然后将整个基板置于极性流体中,并与上部的透明导电玻璃封装在一起构成显示屏。未加电时,像素内的油墨处于铺展状态,呈现油墨的颜色;施加电压后,所形成的电场改变了疏水绝缘层表面的润湿性,水将油墨推挤到一边,油墨处于收缩状态,像素呈现出基板颜色。因此,通过控制施加的电压可以实现像素的开关。电润湿显示器件结构简单、成本低,具有较高的光透过率/反射率、显示亮度高、易实现彩色化、油墨

运动速度可达毫秒级等优点。因此,电润湿显示技术是突破电子纸显示“彩色化”、“视频化”两大瓶颈的最优技术路径之一。

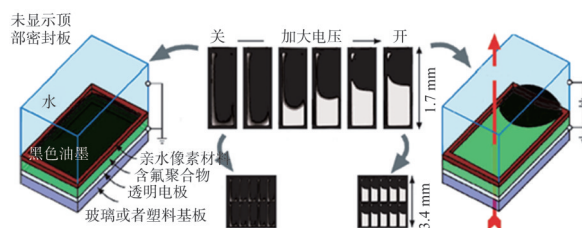


图2 电润湿显示原理

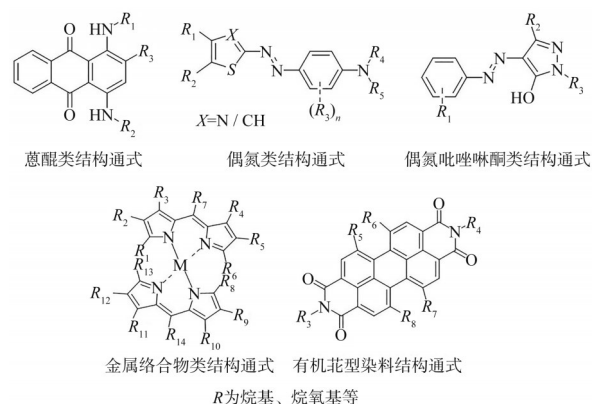
Fig.2 Principle of electrowetting display

3 电润湿显示器件关键材料

由电润湿显示器件结构可知,电润湿显示技术中的关键材料包括疏水绝缘层、油墨、极性液体、像素墙材料和封装材料。

3.1 油墨材料

彩色油墨是电润湿显示技术的核心材料之一,其扮演着光学灰度开关及色彩调控的双重角色。开发具有高饱和度、高溶解度、高稳定性、低极化率的彩色油墨材料一直是电润湿显示的研究热点。总体来讲,用于电润湿显示的油墨材料通常采用可溶性有机染料或者分散型颜料,而目前较为常用的是可溶性有机染料体系。电润湿显示用染料按结构类别可分为蒽醌型、偶氮型、金属络合型及有机花型(图3)。通过调整不同染料分子骨架上的脂溶性官能团,如长链烷基、烷氧基、烷酰胺基等^[14-15],可以增加染料的溶解性。



对于以蒽醌为发色母体的染料分子,可以通过调控蒽醌环上的杂原子(通常为氮、氧)取代位置来调控染料的颜色,得到品红、紫色、蓝色、青色等颜色。蒽醌型电润湿显示染料的摩尔吸光系数一般偏低($\sim 1.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),很难满足高色彩饱和度的要求,且缺乏浅色系列^[16]。

相对于蒽醌类染料,偶氮苯环类有机染料具有结构易改性、光谱范围广、摩尔吸光系数高^[17]等优点,可以制备一系列覆盖黄、红、品红、紫、蓝、青色的染料。染料颜色可以通过调节重氮组分和偶合组分来改变,例如以含氮、硫的杂芳环芳胺(噻唑类、噻吩类)、1,6-二氰基苯胺为重氮组分,以取代的烷基苯胺、四氢喹啉为偶合组分,可制备一系列覆盖黄、品、青的偶氮染料。以长链烷基取代的吡啶酮为偶合组分,以苯胺、氨基偶氮苯为重氮组分,可制备一系列黄色电润湿显示染料^[18]。另外,偶氮染料分子的稳定性可以通过在分子内构建氢键,如 O—H、N—H 键等来提高。然而,偶氮系类染料的稳定性不佳,很难满足电润湿显示高稳定性的要求。

为了提高油墨的色彩饱和度,本团队通过改变二吡咯亚甲基金属络合染料中取代基结构,引入脂溶性基团,合成了可应用于电润湿显示的二吡咯亚甲基金属络合有机染料。这类染料具有摩尔吸光系数高($10 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、溶解度高(质量分数 5%~10%)、电响应速度快(20 ms)、回流比低(10%)等优点,颜色可覆盖蓝色、青色、绿色。

另外,有机花染料具有良好的色彩饱和度和极优异的光稳定性^[19-20]。通过调控“湾位”上的助色基团(氢、烷氧基、酚氧基、哌啶基),可以得到覆盖橙色、红色、品红色、青色的电润湿显示染料。并且可以通过调控“湾位”上的助色基团改变染料的光稳定性,例如当助色基团为氢、酚氧基、烷氧基、哌啶基时,染料的光稳定性顺序为氢>酚氧基>烷氧基>哌啶基。这类染料的摩尔吸光系数较高、回流效应小,在电润湿显示油墨材料方面具有发展潜能。

3.2 极性流体材料

电润湿显示器件中的极性流体材料需要与油墨材料互不相溶,同时需具有透明、挥发度低、

粘度低、表面张力高、导电性优良等特点。水是电润湿显示器件最常用的极性流体材料,其导电性可以通过调节水中盐的浓度来调节^[21]。然而盐溶液中的小离子对介电层的穿透性强,容易造成介电层的击穿,导致电极的电解腐蚀,缩短器件寿命^[22]。

相比于水,醇类分子尺寸增大,不易穿透介电层,器件漏电流较小,近年来被作为电润湿显示器件的极性流体材料,如乙二醇^[23]、丙二醇^[22]、甘油^[24]和其混合溶液等。通过调节溶解于醇溶液的有机盐可调节其电导率,比如丙二醇的电导率小于 0.01 S/cm,溶解表面活性剂十二烷基硫酸钠(Sodium Dodecyl Sulfate, SDS)后电导率增至 31.1 S/cm。近乎相同电导率(34.0 S/cm)下的 SDS 水溶液施加正偏压时漏电流增大,Na⁺穿过介电层;而 SDS 丙二醇溶液在施加正偏压或负偏压时均表现出较小的漏电流,利于电润湿显示器件寿命的增长。

近年来离子液体(Ionic Liquids, ILs)材料发展迅速。离子液体由阳离子和阴离子组成,具有优异的导电性。宽温度窗口、不挥发、高的热稳定性、可调的物理性质和溶解性等优点^[25],在电润湿上的应用被广泛报道^[26-30]。固定阴离子为 NTf₂, Wanigasekara 课题组设计了 12 种阳离子结构,增强或者减弱阳离子的亲水性,离子液体在含氟聚合物表面接触角增大或减小:随着端基阳离子 R 基疏水性的增强,离子液体在介电层含氟聚合物表面的接触角降低,饱和电压降低,不利于电润湿应用;而缩短碳链,离子液体的亲水性增强,表面张力增大,离子液体在含氟聚合物表面的接触角增大,电润湿现象明显^[31]。

同样,当阳离子不变,改变阴离子结构时,离子液体的电润湿性质也将发生变化^[32]。Zhou 课题组对比了 3 种不同阴离子的咪唑类离子液体的电润湿性质(图 4)^[33],结果同样表明亲水性更强的离子液体在疏水绝缘层表面的初始接触角更大;亲水性最弱的 E-NTf₂ 表面张力最小,在疏水绝缘层表面接触角最小,饱和电压最低,不利于电润湿器件的应用。实验还发现亲水性最弱的 E-NTf₂ 对油墨的萃取能力最强,影响电润湿显示器件的寿命。

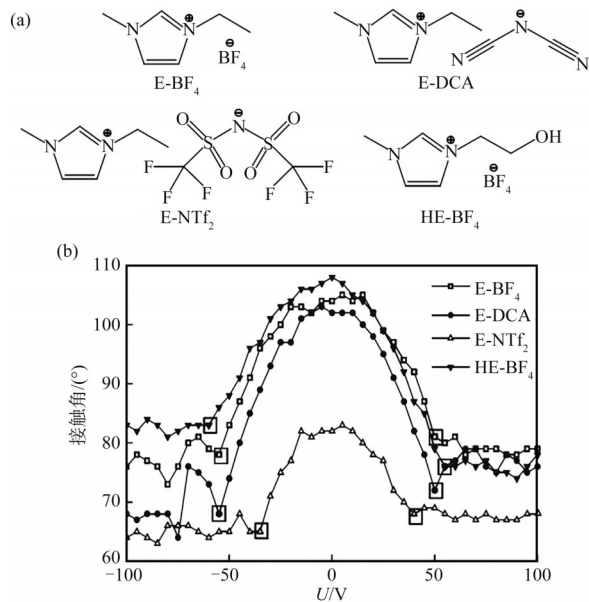


图 4 4 种负离子不同的离子液体的结构式(a)及其电润湿曲线(b)^[33]

Fig. 4 Structure formula (a) and electrowetting curves (b) of four ionic liquids with different negative ions^[33]

离子液体的阴离子与阳离子差异较大,比如尺寸的差异、离子取向的差异等,因此电润湿曲线经常表现出正负偏压下的不对称现象^[27],甚至出现只对一种偏压响应的情况^[34]。为解释这种单偏压响应的现象,Liu 课题组提出一种电润湿情况下的扩散机理(图 5):离子液体在与导电材料金的界面存在多层结构,负偏压下阳离子吸附在金表面,且表现出离子平行于金表面的取向,吸附的第二层阳离子可以通过取向的改变扩散到金表面,出现电润湿现象;而正偏压下,阴离子吸附在金表面,但是吸附的第二层阴离子被无序排列的阳离子阻挡,无法扩散到金表面,导致接触角无变化。

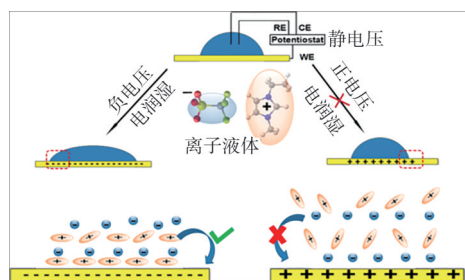


图 5 正负偏压下的离子扩散机理示意图^[34]

Fig. 5 Schematic diagram of ion diffusion mechanism under positive and negative bias^[34]

3.3 疏水绝缘层材料

最早的电润湿发现于金属表面,但是由于导电液体在电场作用下会发生水解反应,导致电润湿行为失效,因此研究人员在金属电极表面添加绝缘层以防止导电液体电解,进而增强电润湿作用。具有疏水性能的绝缘层表面还可以进一步增大液滴接触角的变化范围,减小接触角迟滞。尽管具有疏水性能的材料很多,但是由于制备工艺等的限制,目前在电润湿器件上应用最广的氟树脂材料主要包括 Teflon®AF 系列、Cytop®系列及 Hyflon®AD 系列(图 6)^[35]。具有强吸电子作用的氟取代基可以降低材料的被极化性,有效地降低分子间的范德华力进而降低材料的表面能。上述氟树脂材料可以通过旋涂或者化学沉积的方式在电极表面形成均匀的疏水层。一般氟树脂涂层可以获得 100°~120°水滴接触角,其接触角迟滞小于 10°。

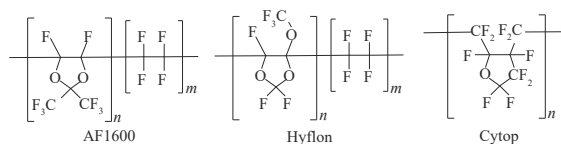


图 6 Teflon®AF 系列、Cytop® 系列及 Hyflon®AD 氟树脂材料分子结构。

Fig. 6 Molecular structures of fluororesin Teflon®AF series, Cytop® series and Hyflon®AD series.

尽管氟树脂材料具有很好的疏水性和相对介电常数(1.193),可以既作为疏水层又作为绝缘层,但是单独使用氟树脂材料作为疏水绝缘层的电润湿器件漏电流较大,寿命较短,主要原因是氟树脂表面存在纳米孔,在电场长时间作用下,会导致氟树脂层被击穿,器件失效^[36-37],如图 7 所示。

通过掺入较高介电常数的无机材料来提高绝缘叠层的致密性及有效介电常数(ϵ)是提升电润湿器件稳定性并降低驱动电压的有效方法之一。如硅酸钛基绝缘层材料。近年来,其他无机绝缘材料如氮化硅、二氧化硅、钛酸锶钡($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, BST)及 NHC、聚氨酯、Parylene-C 等也都被用来提高电润湿器件的介电常数(图 8)^[38-41]。

另外,作为电润湿显示的关键材料,氟树脂

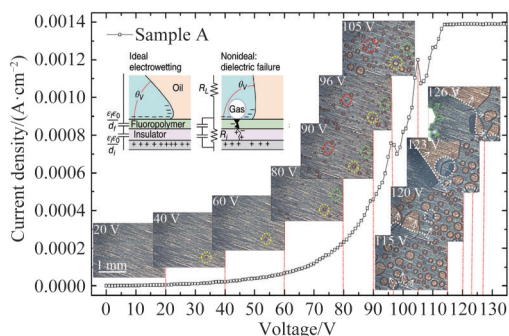


图 7 电润湿器件在 0~135 V 电压下的失效过程中的漏电流和氟树脂层击穿变化图^[36]

Fig. 7 Leakage current and breakdown of fluororesin layer during the failure process of electrowetting device under 0~135 V^[36]

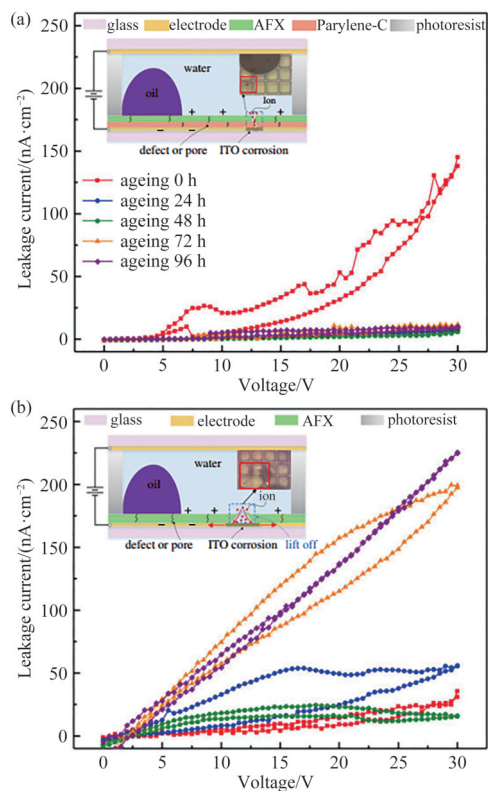


图 8 (a) Teflon®/AFX/Parylene 双层绝缘层结构 96 h 可靠性测试的漏电流变化曲线; (b) 单层 Teflon®/AFX 绝缘层结构 96 h 可靠性测试的漏电流变化曲线^[40]。

Fig. 8 (a) Leakage current curves of Teflon®/AFX/Parylene double-layer insulation structure in 96 h reliability test; (b) Leakage current curves of 96 h reliability test for single layer Teflon®/AFX insulation structure^[40].

材料主要是国外生产厂家生产,材料处于国外垄断,国内没有适合电润湿显示用的氟树脂材料生

产厂家,不利于我国电润湿显示技术的发展。

3.4 像素墙材料

在电润湿显示器件中,显示油墨通过像素墙分隔成显示单元阵列(图 9),作为结构材料像素墙材料需要有非常好的化学稳定性,即在导电液体溶液(如水溶液)或油相中稳定存在,并且对光、热等不敏感,不会随时间发生化学反应,另外还要求像素墙在疏水绝缘层表面具有一定的黏附性。为防止油墨的翻越,像素墙材料需要具有较高的亲水性(如水在油中的接触角 $<120^\circ$)^[42]。常用的像素墙材料包括光刻胶体材料、硅氧烷材料和聚酰亚胺材料等。

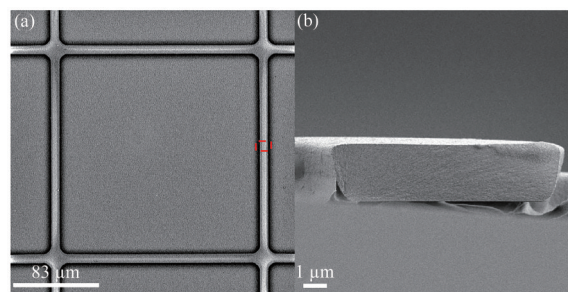


图 9 (a) 电润湿器件中像素墙结构扫描电镜图; (b) 像素墙截面扫描电镜图。

Fig. 9 (a) SEM image of pixel wall structure in EWD device; (b) SEM image of pixel wall cross section.

光刻胶是制备像素墙的最常用材料,可以通过传统光刻工艺制备图案化结构。根据器件设计要求光刻胶涂层厚度需要在几微米至几十微米范围内,并且光刻胶溶液在疏水绝缘层表面的涂布过程中不能溶解或者与疏水绝缘层反应^[42]。例如, MicroChem 的负性光刻胶 SU-8(图 10(a))^[43]和 KMPR^[44],其主体均为环氧树脂^[45]。SU-8 光刻胶在近紫外区域的吸光度很低,光刻曝光时紫外光容易穿透光刻胶膜,光刻胶膜上端与底端的曝光量一致,易得到具有垂直侧壁和大深宽比值的像素墙。同时, SU-8 光刻胶曝光过程会发生聚合物之间的交联反应,形成聚合物网络结构,使得制备的像素墙具有较好的力学性能、抗化学腐蚀性和热稳定性。

然而 SU-8 光刻胶应用于电润湿显示像素墙的制备时,与电润湿显示其他材料之间存在性质或工艺的不匹配。如 SU-8 光刻胶表现为弱亲水

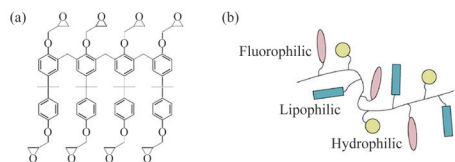


图 10 (a)SU-8 光刻胶树脂的化学结构式^[45]; (b)Surflon 材料的分子结构示意图^[46]。

Fig. 10 (a) Chemical structure formula of SU-8 photore-sist resin^[45]; (b) Molecular structure diagram of Surflon material^[46].

性(水接触角大约为 74°)^[47-48]。一方面,导致 SU 光刻胶难以直接涂布在疏水绝缘层表面。另一方面,其弱亲水性导致油墨在电场下容易翻越像素墙,从而影响器件显示效果及寿命。在 SU-8 光刻胶中添加 Surflon 和 Novec 材料可以解决 SU-8 光刻胶在疏水绝缘层表面的直接涂布问

题^[49]。这类材料中同时含有亲氟基团、亲油基团和亲水基团(图 10(b))^[46],亲氟基团的存在增强了 SU-8 光刻胶在 Teflon 等含氟聚合物表面的亲和性。另一方面, Surflon 材料中的亲油基团和亲水基团使得其在多种溶剂中的溶解性好,与 SU-8 光刻胶混合后均匀性好。

另一方面,可以在封装油墨前对光刻胶像素墙表面做亲水处理解决其表面的润湿性问题。Wang 课题组^[50]利用紫外光照射 SU-8 光刻胶表面对其引发剂进行活化,之后活化的基团结合 SU-8 树脂中的氢生成反应位点,反应位点处发生接枝反应,聚合单体被接到 SU-8 光刻胶表面,二次紫外光照后 SU-8 光刻胶表面覆盖一层新的聚合物,实现对其表面的改性(图 11(a),(b))。另外,催化开环聚合的方式也可以实现 SU-8 光刻胶表面的接枝反应(图 11(c))^[51]。

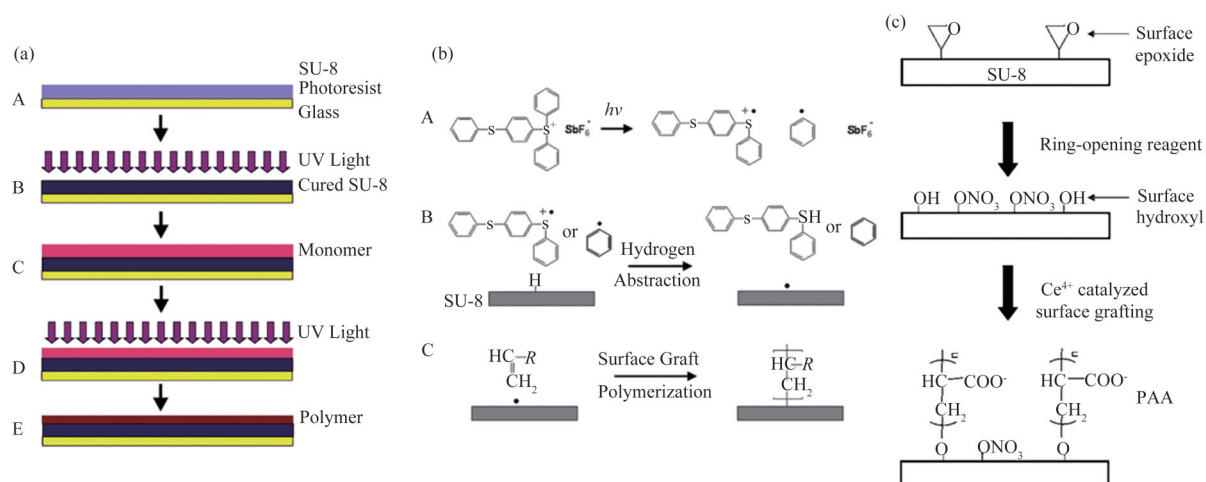


图 11 (a)紫外诱导的 SU-8 光刻胶表面聚合接枝反应的示意图; (b)反应方程式^[49]; (c)SU-8 表面开环聚合接枝反应流程图^[50]。

Fig. 11 (a) Schematic diagram of UV induced surface polymerization grafting reaction of SU-8 photoresist; (b) Reaction equation^[49]; (c) Flow chart of surface ring opening polymerization grafting reaction of SU-8 photoresist^[50].

氧等离子体或紫外/臭氧处理等方式亦可实现 SU-8 光刻胶的像素墙表面的亲水改性。相比于化学接枝反应,氧等离子体和紫外/臭氧处理的方式工艺更简单,比如 Walther 课题组^[47]对 SU-8 光刻胶表面进行氧等离子体处理后水接触角由 74° 降至 5° , SU-8 光刻胶表面亲水性的提高与氧等离子体处理后的含氧基团增多、表面粗糙度增大有关。然而这类处理方式改性后的表面润湿性并不稳定,存在疏水恢复的现象。

有别于传统的光刻胶材料,硅氧烷类材料用于制备电润湿像素墙时可以提高像素墙的亲水性。可使用的材料包括无机硅氧烷(图 12(a))或有机硅氧烷(图 12(b))材料,其中无机硅氧烷的亲水性更强,更优选为像素墙材料^[52]。中国台湾财团法人工业技术研究院新设计了一种有机硅氧烷分子(图 13(a)),其光可交联基团 $C=C$ 键在曝光时与 $Si-H$ 键反应生成 $Si-C-C-R$ (图 13(b)),非曝光区域的 $Si-H$ 键在碱性显影液中转换成

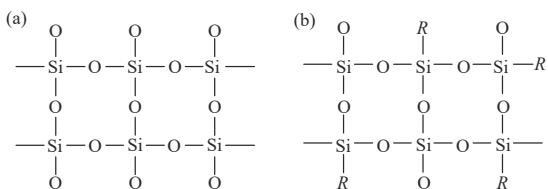


图 12 无机(a)/有机(b)硅氧烷的分子结构式, R 为有机链^[54]。

Fig. 12 Molecular structure formula of inorganic (a)/organic (b) siloxane, R is organic chain^[54].

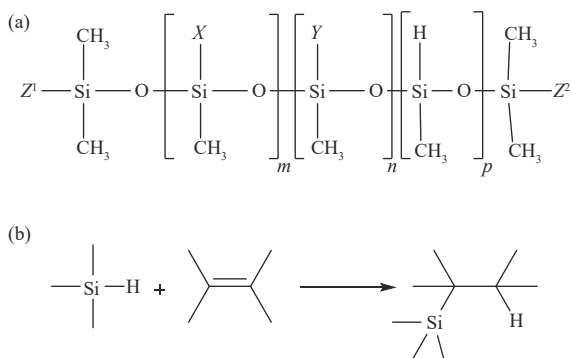


图 13 有机硅氧烷的分子结构式(a)及其曝光时的光反应方程式(b)。X 为光可交联基团, Y 为有机基团, Z 为氢原子或有机基团^[53]。

Fig. 13 Molecular structure formula of organosiloxane (a) and photo reaction equation during exposure (b). X is photo crosslinkable group, Y is organic group, Z is hydrogen atom or organic group^[53].

亲水的 Si—OH 键, 提供了像素墙表面的强亲水性^[53]。这种亲水性强的有机硅氧烷材料既可以用于制备像素墙结构, 也可以用于像素墙表面的亲水改性^[55]。

3.5 封装材料

电润湿显示器结构由上下基板和包含在腔体内极性和非极性两种液体组成。由于器件结构的特殊性, 器件通常用压敏胶 (Pressure sensitive adhesive, PSA) 进行封装。压敏胶是一类对压力敏感的胶黏剂, 在使用时不需要添加任何辅助剂或加热等其他处理, 只需要施加一定的压力, 便能与被粘物粘连。丙烯酸酯类 PSA 是树脂型压敏胶中发展速度最快、应用范围最广的压敏胶, 按照其分散介质, 丙烯酸酯类压敏胶可以分为溶剂型丙烯酸酯类 PSA、乳液型丙烯酸酯类 PSA、热熔型丙烯酸酯压敏胶和 UV 固化型丙烯酸酯 PSA。与其他压敏胶相比, UV 固化型压敏

胶具有固化速度快、固化温度较低、固化条件简单易控制、能耗低、耐热性和抗增塑性强等优点, 在电润湿显示器件中被广泛使用。尽管压敏胶和 UV 胶可以基本满足电润湿显示器件的封装要求, 但是适用于电润湿显示器件的制程工艺和测试条件的商品化封装材料依然是空白。本研究团队针对电润湿显示器独特的制程工艺和测试条件, 设计合成了新型微纳米二氧化硅复合的有机硅封装材料并调节其光、电、热与固化性能, 现已针对器件工艺需求开发出具有快速固化、二次固化和水下封装等特性一系列有机硅封装胶。该有机硅三元共聚体系封装材料一次紫外光初固时间 ≤ 100 s, 二次紫外固化时间 ≤ 6 min, 具有良好的粘结强度 (7~9 MPa) 和低水吸收率 (0.032%), 并且材料光透过率大于 95% (波长 400~800 nm)。

4 电润湿显示器件制备工艺

典型直接驱动型电润湿器件的像素结构如图 14 所示。上下基板由两块透明玻璃构成, 在上基板的内侧有 ITO 导电层, 且该 ITO 作为公共电极。在下基板上, 导电 ITO 层刻蚀成为驱动电极。驱动电极上方是绝缘疏水层, 疏水绝缘层材料的疏水性和介电性能至关重要, 其直接决定电润湿器件的驱动电压及器件的可靠性等。绝缘疏水层上面是像素格结构层, 像素格内填充非极性油墨液体, 在上基板和非极性油墨层中间填充极性液体。上基板和下基板用胶框组装在一起。电润湿显示器件的结构和液晶显示器件相似, 但是制作工艺却存在很大差异。电润湿显示器件的制作流程主要分为 3 大部分: 绝缘层的制作、像素墙的制作和油墨填充及器件组装 (图 15)。

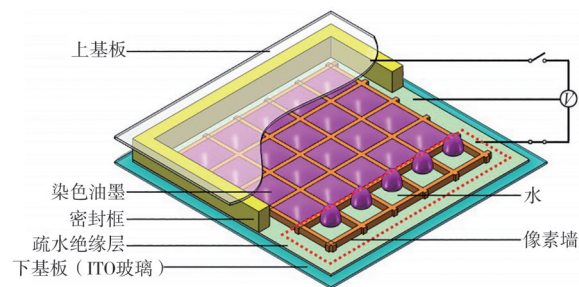
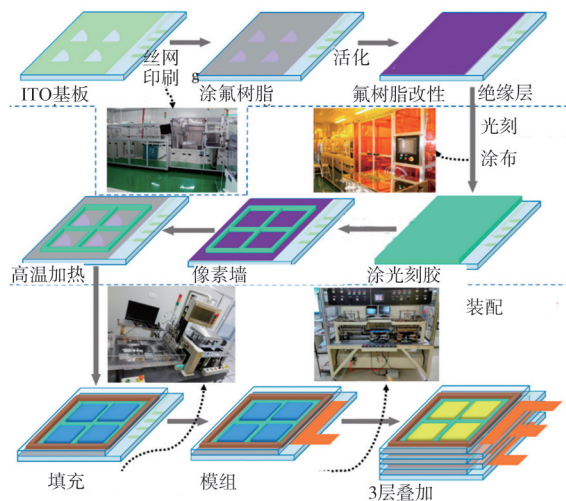


图 14 电润湿显示器结构示意图

Fig. 14 Structure diagram of electrowetting display

图15 电润湿显示器制作流程图^[56]Fig. 15 Flow chart of electrowetting display production^[56]

4.1 绝缘层制备

疏水绝缘层的加入虽然对器件所需的驱动电压和制作工艺有了更高的要求,但是很大程度上消除了液体电解现象,并增加了液体在固体表面的接触角变化范围,因此选取适当的疏水绝缘材料及加工工艺对电润湿器件至关重要。根据所用的绝缘材料的不同,可以使用磁控溅射、气相沉积或者化学沉积的方法制备绝缘层。例如,氟聚物 Teflon® AF1600 在氟系溶剂中具有良好的溶解性,因此可以使用简单的涂布工艺制备疏水绝缘层。为了保证良好的显示性能和相对低的器件驱动电压,氟聚物层的厚度一般是 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$,作为疏水层同时也起到绝缘层的作用。当氟聚物层仅仅作作为疏水表层时,所使用的绝缘层更薄,通常是 $0.1 \mu\text{m}$ ^[57]。

制备氟聚物绝缘疏水层的涂布工艺包括旋涂、浸涂、丝网印刷及喷墨打印^[58]。旋涂和浸涂的方式容易获得均匀性好的氟树脂层,但是旋涂较为浪费材料(材料利用率只有10%左右),而浸涂方式效率较低。丝网印刷是一种实用性强、简单、快速、低成本的涂覆技术,它不需要昂贵的真空设备,而且能够应用于任何形状和尺寸的表面。丝网印刷工艺在制备氟树脂薄膜时具有两大优势:第一,可以制备大面积氟树脂薄膜,有利于大尺寸电润湿器件的制备;第二,可以直接印刷具有简单图形结构的氟树脂薄膜,有利于简化电润湿显示器件的制作工艺^[59]。近年来,喷墨打印技术发展迅猛,并且已经应用在有机发光二极

管(OLED)等显示领域。喷墨打印具有快速、精密且可直接图案化的优势(图16)。喷墨打印制备氟树脂疏水层的材料利用率高,且该疏水层厚度均匀,可以直接制备出具有图案的氟树脂涂层,省掉了等离子活化和高温加热的过程,氟树脂层性能更加稳定。基于喷墨打印方法制备的电润湿显示器件的驱动电压一致,进一步提高了电润湿器件的寿命^[60]。

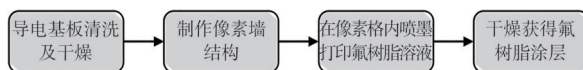


图16 喷墨打印制备氟树脂层工艺流程

Fig. 16 Process flow of preparing fluororesin layer by ink jet printing

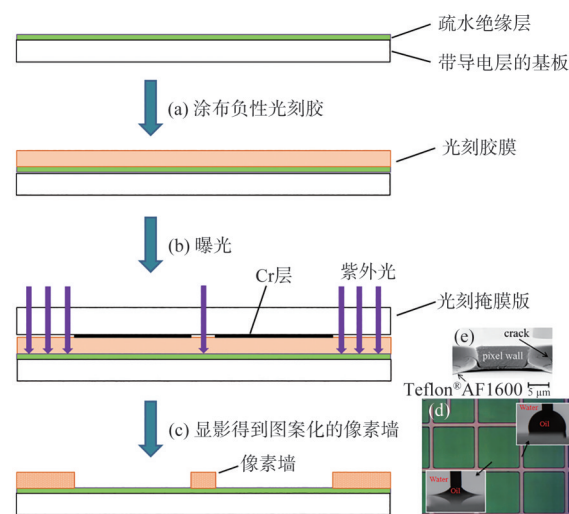
4.2 像素墙的制备

电润湿显示像素结构的制备方法主要包括传统光刻法、丝网印刷法和微纳米压印法等。

4.2.1 传统光刻

电润湿显示器件的像素墙材料优选为光刻胶材料,通过传统光刻的方法制备图案化的像素墙。

在对含氟聚合物表面进行氧等离子体等处

图17 涂布负性光刻胶(a)、曝光(b)、显影(c)工艺后得到图案化的像素墙,像素墙结构的光学显微镜照片(d)^[59]和SEM照片(e)^[62]。Fig. 17 Patterned pixel wall after negative photoresist coating (a), exposure (b), and development (c), optical micrographs (d)^[59] and SEM image (e)^[62] of the pixel wall structure.

理使其表面变亲水后,即可通过旋涂、狭缝涂布、丝网印刷等手段在含氟聚合物表面涂布光刻胶湿膜(图 17(a))。湿膜经前烘(Soft baking)热处理蒸发掉大部分的溶剂,同时增强光刻胶与含氟聚合物表面的黏附性^[61]。之后光刻胶在紫外线曝光下发生光敏反应(图 17(b)),此过程中正性光刻胶(正胶)发生解聚反应,曝光区域的大分子变为小分子;负性光刻胶(负胶)发生聚合或交联反应,曝光区域的小分子变成大分子。有机溶剂显影液根据相似相容原理更易溶解小分子,碱性显影液多发生碱基($-OH$)与小分子的反应而实现显影效果(图 17(c)),最终显影液带走小分子留下大分子,因此正胶留下的是未曝光区域,而负胶留下的是曝光区域。电润湿显示器件的像素墙需要具有稳定的化学性能,因此更优选负胶制备像素墙,即留下聚合或交联后更稳定的聚合物大分子^[62]。

4.2.2 丝网印刷

Chen等选用聚酰亚胺硅氧烷作为介电层,像素墙材料选择同系列的聚酰亚胺,像素墙材料可以直接在介电层表面丝网印刷,得到图案化的像素墙^[41]。丝网印刷制备像素墙的方法相比于传统光刻法精简了工艺流程,疏水绝缘层表面不需要亲水改性和高温回流的疏水恢复。丝网印刷制备的像素墙的高度与印刷的丝网参数、聚酰亚胺乳液厚度、橡胶滚轮的压力、基底与丝网间距、聚酰亚胺的浓度等参数有关,通常制备的像素墙较宽、较矮,因此不适用于高分辨率的电润湿显示器件。

4.2.3 微纳米压印

微纳米压印技术又被称为软光刻(Soft Lithography)技术,制备流程如图 18所示^[63],采用传统光刻或者刻蚀等方法制备母版(Master),母版的图案与目标图案一致。进而通过倒模的方法以母版为模板制备硅氧烷聚合物的软模板(Mold),软模板的图案与硬模板的相反,软模板的弹性特质保证了软模板与硬性母版和目标图形分离时不伤害母版或目标。最后,以软模板为模板压印制备目标图形,得到的目标图案与母版图案一致。微纳米压印技术也可用于电润湿显示的图案化的像素墙的制备。微纳米压印制备电润湿显示的像素墙时,解决了普通光刻工艺对

基底平整度的要求,可实现曲面电润湿显示像素墙的制备^[54,64]。

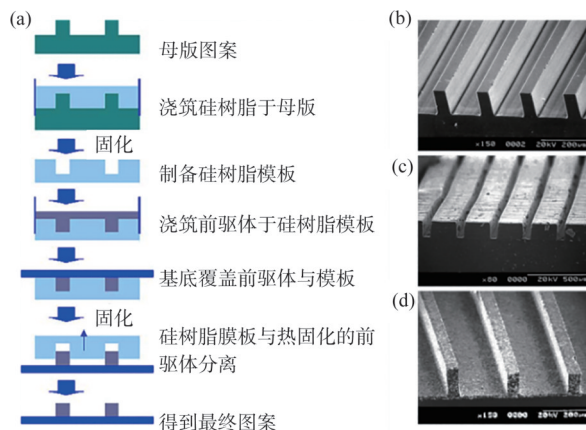


图 18 (a)纳米压印技术的工艺流程,(b)、(c)、(d)分别为硬模板、软模板和目标图案的 SEM 实物照片^[63]。

Fig. 18 Technological process of nano-imprinting technology, (b), (c) and (d) are SEM photos of hard template, soft template and target pattern^[63], respectively.

4.3 油墨填充与器件封装

电润湿显示器的填充和封装主要分为下基板像素点内油墨/极性液体的填充、上下基板扣合、压合密封、器件干燥清洁等环节。与传统的 LCD 显示器的液晶填充不同,由于电润湿显示器件的特殊构成,油墨的填充要在极性液体中进行。电润湿显示器件的填充工艺主要利用涂覆在像素底面的氟树脂层的疏水性,当油墨在电解质溶液中遇到氟涂层时,油墨会平铺到氟涂层表面。填充方法可以分为以下几种方式。

4.3.1 分液填充

油墨填充使用一种具有分液结构的设备(图 19),该设备由硬质有机玻璃材料构成,长度根据显示面板长度所定,宽度一般为 2 mm,分液器口宽 0.1~0.2 mm。中间有凹槽,凹槽上连接油墨注射设备。填充时,分液器靠近液面下的基板,距离为 1 μm 时,注射油墨在其凹槽处形成油滴,油滴在靠近基板过程中,填充进入像素点内,通过分液器的往返运动达到填充均匀的目的。在分液器的凹槽处增加一个通道,该通道内会形成气泡带,当基板上像素格内的气泡接触到该气泡带时,像素格内的气泡就会从基

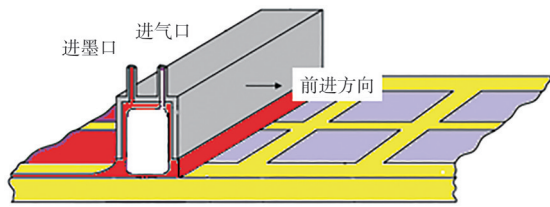


图 19 分液填充设备示意图。黄色为像素墙;红色为油墨;白色为气泡带。

Fig. 19 Schematic diagram of liquid separation and filling equipment. Yellow is pixel wall; Red is ink; White is bubble zone.

板上分离与气泡带融合,随后油墨就可以填充进像素点。

4.3.2 竖直浸入式填充封装方法

辛辛那提大学使用竖直浸入式的方法填充油墨^[65]。如图 20(a)所示,容器中装入浓度 0.1 mol/L 的电解液,加入油墨在电解液上形成相当于几个像素大小厚度的油墨层,将下基板竖直固定在浸涂机上,以 0.5 mm/s 的速度将下基板竖直插入容器中,同样基于氟涂层的憎水性油墨会平铺在像素底部形成均匀的油墨层。当下基板穿过容器中的油墨层时由于像素墙是亲水性的,会阻断油墨在基板上的连续性,从而形成一个一个填充了油墨的像素点。填充完毕后,使用聚二甲基硅氧烷(PDMS)为材料的封框,首先贴在上基板上,然后沿边缘涂抹环氧树脂防水胶后对准贴合,在封好前上下基板压紧固定。

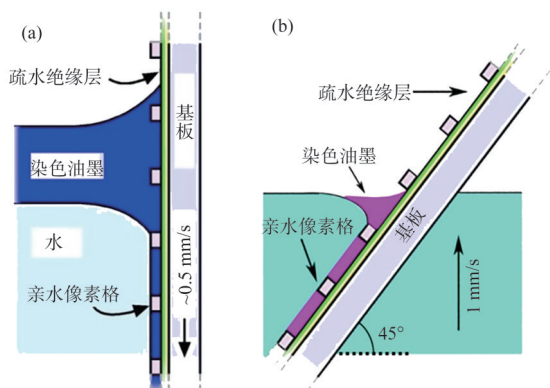


图 20 辛辛那提大学的竖直浸入式填充方法(a)和 Liquivista 自组装式填充方法(b)比较示意图

Fig. 20 Comparison of vertical immersion filling method in university of Cincinnati (a) and Liquivista self-assembly filling method (b)

4.3.3 自组装填充封装方法

如图 20(b)所示,和竖直浸入式填充封装方法相似,自组装填充方法也是在一个装有电解溶液的容器内进行。不同的是,该方法不需要在电解液表面形成一层油墨层,而是将油墨注射到三相界面处电解液表面形成的凹槽内,并通过电解液面的上升过程进行填充。当油墨接触到憎水的氟化物涂层时,会自动填充到像素点内,具有亲水性的像素墙会阻断油墨残留在像素墙上。该填充方法油墨用量少,填充速度相对较快,一般可达 5 mm/s。填充结束后将贴有封装胶的上基板放入电解质溶液中和下基板对齐贴合,然后取出压合,完成组装。该自组装方法相对于竖直浸入式设计简单,并节省油墨材料,更适合作为大量生产使用。

4.3.4 相变填充方法

上述电润湿显示器件油墨填充工艺均需要在水相条件下进行,填充精度难以控制。为精确控制油墨填充量,研究人员开发了在空气中填充油墨的方法——相变填充。所谓相变填充是指将油墨层在空气中用狭缝涂布、喷墨打印等方式填充进像素格内,然后将该基板放置于冷板上冷却到油墨的凝固点以下,同时将水相材料冷却到油墨凝固点温度以下,但是保证水相材料没有凝固,即 $0\text{ }^{\circ}\text{C} < T_{\text{导电液体}} < T_{\text{油}}$ 。之后,将冷冻后的基板放入水相中,并完成后续的贴合和封装工艺,其工艺流程如图 21 所示。

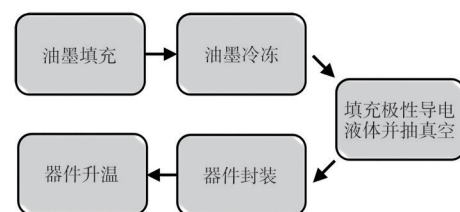


图 21 相变填充油墨及电润湿显示器件制备流程图

Fig. 21 Flow chart of preparation of phase change filling ink and electrowetting display device

4.3.5 喷墨打印技术填充封装方法

除了以上所提到的填充方法外,还可应用喷墨打印技术的方式填充油墨,如图 22 所示^[60]。Kuo 等人提出在单层电润湿显示器上通过喷墨打印的方法将不同颜色的油墨填充到相邻的像

素格中,然后将水覆盖在油墨上方并用 ITO 玻璃完成显示器件的封装^[66]。通过这种方法,器件可以在不需要彩色滤光片的基础上达到彩色显示,驱动电压达到 15 V 时,像素最大开口率可到达 75%,反射率达到 36.2%。

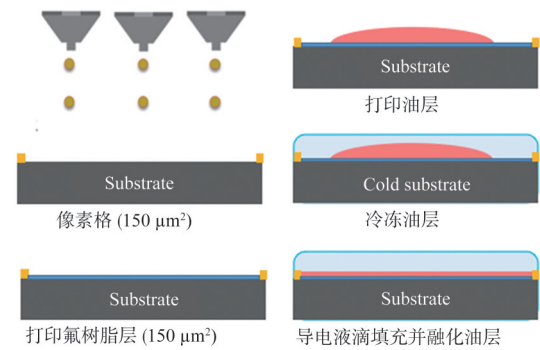


图 22 喷墨打印填充油墨及电润湿显示器件制备流程图
Fig. 22 Flow chart of ink-jet printing filling ink and electrowetting display device preparation

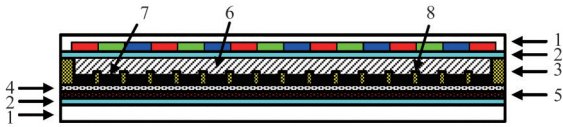
5 电润湿显示彩色化

目前几乎所有的显示技术都是采用 RGB 子像素并排排列的方式实现全彩显示,但是这会造成近 2/3 的光损失,实现高亮度的全彩显示仍是大部分显示技术的一个挑战。鉴于电润湿基于彩色油墨收缩和铺展的彩色光调控模式,电润湿显示并不依赖于这种相加混色的模式,可以通过不同的途径来实现高亮度彩色显示,同时具有低能耗、高刷新率和多灰阶等特性^[67]。总的来说,可实现电润湿彩色显示的结构包括单层结构和多层结构两种。

5.1 单层彩色电润湿显示结构

5.1.1 基于 RGB 彩色滤光片的电润湿显示

基于彩色滤光片的电润湿显示结构如图 23 所示^[68]。该方法采用黑色油墨实现对可见光的吸收控制,像素上方有 RGB 滤光片,每个滤光片子像素对应一个电润湿像素,这样 3 个电润湿像素组成一个显示像素。黑色油墨可以控制每个子像素的光透过率,当油墨完全打开时,光线可以透过,此时该子像素显示上方滤光片的颜色;当油墨铺展时,光线被吸收,此时该子像素显示黑色。三原色光线通过相加混色,实现全彩显示。



1. 滤光片;2. ITO 电极;3. 封装胶框;4. 疏水层;5. 介电层;6. 极性流体;7. 黑色油墨;8. 像素墙

图 23 基于彩色滤光片的全彩电润湿显示结构
Fig. 23 Full color electrowetting display structure based on color filter

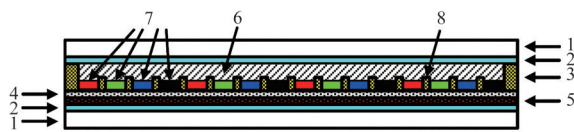
采用这种彩色化方式最大的优点是制造工艺成熟与 LCD 的制造工艺非常相似。同时与 LCD 相比,这种显示结构不需要偏振片,用作透射式显示时,亮度是 LCD 显示的 2 倍。采用彩色滤光片的透射式全彩电润湿显示屏样品上玻璃基板的内侧有一层滤光片,可以看出采用彩色滤光片,不仅可以实现全彩电润湿显示,同时显示效果几乎不受视角限制。

然而,在电润湿电子纸中,是通过反射环境光而实现的显示,没有办法通过增大背光源亮度来弥补由滤光片吸收造成的光损失。除了滤光片的光透过率只有 1/3 以外,像素的开口率、各层材料的光吸收及反射板的反射率都会进一步造成反射率的下降,最终显示器件的反射率将低于 20%,严重影响显示的效果,显示屏的色域也会由于亮度的降低而大幅缩减。

5.1.2 基于单层三原色油墨填充的电润湿显示

为避免滤光片造成的光损失,可采用在像素格中分别填充三原色油墨的方式实现彩色显示,如图 24 所示^[66,69]。在该显示结构中,在相邻的像素中分别填充 RGB 油墨,当油墨全部都铺展开时,显示屏亮度最低,此时为显示屏的“黑色”状态,但是由于各层油墨都会透过对应颜色的光,显示的“黑色”其实是亮度较低的灰色,透射率约为 30%。为了进一步降低黑色状态的亮度,额外加入了一个填充黑色油墨的像素。当某一像素油墨铺展而其他像素油墨收缩时,显示屏将显示该油墨铺展像素的颜色。

由于需要在相邻的像素格里面填充不同颜色的油墨,整版填充工艺无法实现,因此需要通过喷墨打印的方式,将各色油墨分别打印到对应的像素格。同时,该全彩显示方式显示色域有限,这是由于无法产生高色彩饱和度的单色光



1. 玻璃基板;2. ITO电极;3. 封装胶框;4. 疏水层;5. 介电层;6. 极性流体;7. 彩色油墨;8. 像素墙

图24 基于单层三原色油墨填充的彩色电润湿显示结构
Fig. 24 Color electrowetting display structure based on single layer three primary color ink filling

线。以显示红色为例,如图25所示,需要把红色的像素关闭,其他像素打开。但是打开的像素将透过白光,与需要显示的红色光混杂在一起,大幅降低了红色的饱和度。通过关闭黑色像素,可以减少部分白光的透过,但依然无法解决饱和度的降低问题。



图25 红色显示效果示意图

Fig. 25 Schematic diagram of red display effect

由此可见,采用单层彩色油墨填充的电润湿显示结构可以实现高亮度全彩显示,但是该种显示模式不仅制备工艺复杂,同时具有无法显示黑色、色彩饱和度低等缺陷,仅可应用于对显示色彩要求不高的领域。

5.2 多层彩色电润湿显示结构

与单层彩色显示结构将平面内多个显示不同颜色的子像素作为一个彩色显示像素不同,多层彩色电润湿显示结构是将垂直方向上多个显示不同颜色的子像素作为一个彩色显示像素。因此平面内的每一个像素都可以独立实现全彩显示,具有较高的分辨率。

与彩色印刷类似,电润湿显示也可以采用CMY三色油墨垂直叠加的方法实现全彩显示,如图26(a)所示^[67,70-71]。通过将3层可独立控制像素开关的电润湿显示层垂直叠加,每一层像素负责CMY中一种颜色的调控,通过3层子像素的共同作用,实现全彩显示。该显示结构实现CMY、RGB及黑白8种颜色状态时的混色方式。

3层子像素的开光状态如图26(b)所示,当3层像素全部铺展时,3层油墨将CMY光全部吸收,此时像素显示黑色;当3层油墨全部收缩时,3层像素均不吸光,此时像素显示白色且具有很高的亮度;当3层油墨中的一层铺展,另外两层收缩时,像素显示铺展油墨层的颜色;当3层油墨中两层铺展,另外一层收缩时,像素显示收缩油墨层的互补色。通过控制每一层像素油墨开口率的大小,则可获得不同灰阶的三原色,最终实现全彩显示^[72-73]。

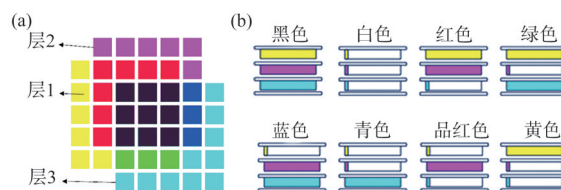


图26 (a) 3层叠加彩色电润湿显示器原理图; (b) 混色方法。

Fig. 26 (a) Schematic diagram of three-layer superimposed color electrowetting display; (b) Color mixing method.

3层叠加实现电润湿全彩显示的突出优点如下:不需要滤光片,拥有较高的反射亮度;拥有反射率较低黑色状态;在垂直方向上混色,水平方向上没有子像素,因此分辨率较高;色彩饱和度高,显示色域广;可实现色彩数为单层灰阶数量的三次方,可以实现全彩、真彩显示^[56]。

6 总结与展望

电润湿显示技术近年来在界面关键材料、器件制备工艺等方面都取得了很大的进展。然而,在开发具有高色彩饱和度、电场作用下低极化的油墨材料,高疏水性和高介电性的界面功能材料以及电润湿电子纸彩色化和视频播放等方面仍有巨大的发展空间。电润湿显示技术作为最具潜力的反射式类纸显示技术之一,自2003年以来受到国外多家显示科研机构、高校和企业的高度重视。目前全球电润湿显示技术正处于量产开发关键阶段,该新型反射式类纸显示技术将在电子阅读智能终端市场得到广泛应用,并将逐渐成为极具市场竞争力的便携式、穿戴式显示器。

参 考 文 献:

- [1] 卜倩倩,王丹,邱云,等. 反射显示技术的研究进展[J]. 液晶与显示, 2019, 34(2): 169-176.
BU Q Q, WANG D, QIU Y, *et al.* Progress of reflective display technology [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2019, 34(2): 169-176. (in Chinese)
- [2] LIPPMANN G. Relations entre les phénomènes électriques et capillaires [J]. *Annales de Chimie et de Physique*, 1875, 5(11): 494-549.
- [3] BENI G, HACKWOOD S. Electro-wetting displays [J]. *Applied Physics Letters*, 1981, 38(4): 207-209.
- [4] BENI G, TENAN M A. Dynamics of electrowetting displays [J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(10): 6011-6015.
- [5] BERGE B. Electrocapillarite et mouillage de films isolants par l'eau [J]. *Comptes Rendus-Academie des Sciences Paris Serie II*, 1993, 317(2): 157-163.
- [6] MUGELE F, BARET J C. Electrowetting: from basics to applications [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, 17(28): R705-R774.
- [7] HAYES R A, FEENSTRA B J. Video-speed electronic paper based on electrowetting [J]. *Nature*, 2003, 425(6956): 383-385.
- [8] GRILLI S, MICCIO L, VESPINI V, *et al.* Liquid micro-lens array activated by selective electrowetting on lithium niobate substrates [J]. *Optics Express*, 2008, 16(11): 8084-8093.
- [9] MARK D, HAEBERLE S, ROTH G, *et al.* Microfluidic lab-on-a-chip platforms: requirements, characteristics and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(3): 1153-1182.
- [10] SUR A, LU Y, PASCENTE C, *et al.* Pool boiling heat transfer enhancement with electrowetting [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 120: 202-217.
- [11] KRUPENKIN T, TAYLOR J A. Reverse electrowetting as a new approach to high-power energy harvesting [J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 448.
- [12] LEE J, KIM C J. Surface-tension-driven microactuation based on continuous electrowetting [J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2000, 9(2): 171-180.
- [13] CHEVALLIOT S, HEIKENFELD J, CLAPP L, *et al.* Analysis of nonaqueous electrowetting fluids for displays [J]. *Journal of Display Technology*, 2011, 7(12): 649-656.
- [14] VAN DE WEIJER-WAGEMANS M M, MASSARD R, HAYES R A. Electrowetting element: US, 2011226998 [P]. 2011.
- [15] ISHIDA M, SHIGA Y, TAKEDA U, *et al.* Ink containing anthraquinone based dye, dye used in the ink, and display: US, 8999050B2 [P]. 2015.
- [16] VAN DE WEIJER-WAGEMANS M M, MASSARD R, HAYES R A. Improvement in relation to electrowetting elements: KR, 20110054062 [P]. 2009.
- [17] DENG Y, JIANG H W, YE D C, *et al.* Synthesis and application of an alkylated pyrazole-based azo dye for electrofluidic display [J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2018, 26(6): 369-375.
- [18] DENG Y, LI S, YE D C, *et al.* Synthesis and a photo-stability study of organic dyes for electro-fluidic display [J]. *Micromachines*, 2020, 11(1): 81.
- [19] YAO Z Y, ZHANG M, WU H, *et al.* Donor/acceptor indenoperylene dye for highly efficient organic dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(11): 3799-3802.
- [20] LI S, YE D C, HENZEN A, *et al.* Novel perylene-based organic dyes for electro-fluidic displays [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(2): 415-421.
- [21] MUGELE F, KLINGNER A, BUEHRLE J, *et al.* Electrowetting: a convenient way to switchable wettability patterns [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, 17(9): S559-S576.
- [22] RAJ B, DHINDSA M, SMITH N R, *et al.* Ion and liquid dependent dielectric failure in electrowetting systems [J]. *Langmuir*, 2009, 25(20): 12387-12392.
- [23] BURGER B, RABOT R. Design of low hysteresis electrowetting systems in non-aqueous media by the addition of

- low HLB amphiphilic compounds [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 510: 129-134.
- [24] DECAMPS C, DE CONINCK J. Dynamics of spontaneous spreading under electrowetting conditions [J]. *Langmuir*, 2000, 16(26): 10150-10153.
- [25] NANAYAKKARA Y S, PERERA S, BINDIGANAVALE S, *et al.* The effect of AC frequency on the electrowetting behavior of ionic liquids [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(8): 3146-3154.
- [26] ZHANG S G, HU X D, QU C, *et al.* Enhanced and reversible contact angle modulation of ionic liquids in oil and under AC electric field [J]. *ChemPhysChem*, 2010, 11(11): 2327-2331.
- [27] LIU H L, JIANG L. Wettability by ionic liquids [J]. *Small*, 2016, 12(1): 9-15.
- [28] PANERU M, PRIEST C, SEDEV R, *et al.* Static and dynamic electrowetting of an ionic liquid in a solid/liquid/liquid system [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(24): 8301-8308.
- [29] MILLEFIORINI S, TKACZYK A H, SEDEV R, *et al.* Electrowetting of ionic liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(9): 3098-3101.
- [30] RESTOLHO J, MATA J L, SARAMAGO B. Electrowetting of ionic liquids: contact angle saturation and irreversibility [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(21): 9321-9327.
- [31] WANIGASEKARA E, ZHANG X T, NANAYAKKARA Y, *et al.* Linear tricationic room-temperature ionic liquids: synthesis, physicochemical properties, and electrowetting properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(10): 2126-2133.
- [32] KRAUSE C, SANGORO J R, IACOB C, *et al.* Charge transport and dipolar relaxations in imidazolium-based ionic liquids [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(1): 382-386.
- [33] 窦盈盈, 邓勇, 蒋洪伟, 等. 咪唑类离子液体的亲疏水性对电润湿器件性能的影响[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2018, 50(3): 29-35.
- DOU Y Y, DENG Y, JIANG H W, *et al.* Influence of the hydrophilic property of imidazole ionic liquids on electrofluidic display [J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2018, 50(3): 29-35. (in Chinese)
- [34] LIU Z, CUI T, LI G Z, *et al.* Interfacial nanostructure and asymmetric electrowetting of ionic liquids [J]. *Langmuir*, 2017, 33(38): 9539-9547.
- [35] 张冰冰. 无定型透明氟树脂的研究进展[C]//2012中国氟化工技术与应用发展研讨会暨重庆市氟化工产业园推介会. 重庆: 中国氟硅有机材料工业协会, 2012.
- ZHANG B B. Research progress of amorphous transparent fluorine resin[C]//*China Fluorine Chemical Technology and Application Development Seminar and Chongqing Fluorine Chemical Industry Park Promotion Meeting*. Chongqing: China fluorosilicone Organic Materials Industry Association, 2012.
- [36] ZHOU R, YE Q L, LI H, *et al.* Experimental study on the reliability of water/fluoropolymer/ITO contact in electrowetting displays [J]. *Results in Physics*, 2019, 12: 1991-1998.
- [37] MIBUS M, HU X Y, KNOSPE C, *et al.* Failure modes during low-voltage electrowetting [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(24): 15767-15777.
- [38] CAHILL B P, GIANNITSIS A T, LAND R, *et al.* Reversible electrowetting on silanized silicon nitride [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 144(2): 380-386.
- [39] LIU H, DHARMATILLEKE S, MAURYA D K, *et al.* Dielectric materials for electrowetting-on-dielectric actuation [J]. *Microsystem Technologies*, 2010, 16(3): 449-460.
- [40] DONG B Q, TANG B, GROENEWOLD J, *et al.* Failure modes analysis of electrofluidic display under thermal ageing [J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5(11): 181-121.
- [41] CHEN X, HE T, JIANG H W, *et al.* Screen-printing fabrication of electrowetting displays based on poly(imide siloxane) and polyimide [J]. *Displays*, 2015, 37: 79-85.
- [42] ZHOU K, HEIKENFELD J, DEAN K A, *et al.* A full description of a simple and scalable fabrication process for electrowetting displays [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2009, 19(6): 065029.
- [43] HEIKENFELD J, STECKL A J. Electrowetting light valves with greater than 80% transmission, unlimited view

- angle, and video response [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2005, 36(1): 1674-1677.
- [44] 李岚慧, 窦盈莹, 水玲玲, 等. 水溶液显影环氧乙烷光刻胶的显影条件及机理探索[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2017, 49(1), 40-45.
- LI L H, DOU Y Y, SHUI L L, *et al.* Study on the conditions and mechanism of developing process of an aqueous solution developed epoxy resist [J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2017, 49(1): 40-45. (in Chinese)
- [45] DEL CAMPO A, GREINER C. SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2007, 17(6): R81-R95.
- [46] SAKANOE T, MIZUKAMI M, OKU S, *et al.* Fluorosurfactant-assisted photolithography for patterning of perfluoropolymers and solution-processed organic semiconductors for printed displays [J]. *Applied Physics Express*, 2014, 7(10): 101602.
- [47] WALTHER F, DAVYDOVSKAYA P, ZÜRCHER S, *et al.* Stability of the hydrophilic behavior of oxygen plasma activated SU-8 [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2007, 17(3): 524-531.
- [48] JOKINEN V, SUVANTO P, FRANSSILA S. Oxygen and nitrogen plasma hydrophilization and hydrophobic recovery of polymers [J]. *Biomicrofluidics*, 2012, 6(1): 016501.
- [49] 唐彪, 岳巧, 窦盈莹, 等. 一种光刻胶组合物、像素墙及制备方法和电润湿显示器件. 中国, CN109031887A [P]. 2018-12-18.
- TANG B, YUE Q, DOU Y Y, *et al.* Photoresist composition, pixel wall, preparation method and electrowetting display device: CN, 109031887A [P]. 2018-12-18. (in Chinese)
- [50] WANG Y L, BACHMAN M, SIMS C E, *et al.* Simple photografting method to chemically modify and micropattern the surface of SU-8 photoresist [J]. *Langmuir*, 2006, 22(6): 2719-2725.
- [51] WANG Y L, PAI J H, LAI H H, *et al.* Surface graft polymerization of SU-8 for bio-MEMS applications [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2007, 17(7): 1371-1380.
- [52] 周国富, 李发宏, 罗伯特·安德鲁·海耶斯, 等. 具有亲水 SOG 材料的电润湿支撑板及其制备方法、电润湿显示器. 中国, CN104409414A [P]. 2015-03-11.
- ZHOU G F, LI F H, HAYES R A, *et al.* Electrowetting support plate with hydrophilic SOG material and preparation method thereof and electrowetting display: CN, 104409414A [P]. 2015-03-11. (in Chinese)
- [53] 刘怡君, 郭书玮, 陈品诚. 电润湿显示组件及其制造方法. 中国, CN103809282A [P]. 2014-05-21.
- LIU Y J, GUO S W, CHEN P C. Electrowetting display unit and method for manufacturing thereof: CN, 103809282A [P]. 2014-05-21. (in Chinese)
- [54] 水玲玲, 窦盈莹, 李发宏, 等. 电润湿基板及其制备方法、电润湿组件. 中国, CN104614853A [P]. 2015-05-13.
- SHUI L L, DOU Y Y, LI F H, *et al.* Electrowetted substrate, electrowetted substrate preparing method and electrowetted component: CN, 104614853A [P]. 2015-05-13. (in Chinese)
- [55] CHIANG C, FRASER D B. Understanding of spin-on-glass (SOG) properties from their molecular structure [C]//*Proceedings of the Sixth International IEEE VLSI Multilevel Interconnection Conference*. Santa Clara: IEEE: 1989: 397-403.
- [56] YANG G S, TANG B, YUAN D, *et al.* Scalable fabrication and testing processes for three-layer multi-color segmented electrowetting display [J]. *Micromachines*, 2019, 10(5): 341.
- [57] BERRY S, KEDZIERSKI J, ABEDIAN B. Irreversible electrowetting on thin fluoropolymer films [J]. *Langmuir*, 2007, 23(24): 12429-12435.
- [58] CHEN X, JIANG H W, HAYES R A, *et al.* Screen printing insulator coatings for electrofluidic display devices [J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2015, 212(9): 2023-2030.
- [59] GAO Q, WU X M, MA Y H, *et al.* Effect of Sn⁴⁺ doping on the photoactivity inhibition and near infrared reflectance property of mica-titania pigments for a solar reflective coating [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(15): 17148-17153.
- [60] ZHOU R, FANG X T, CHENG Q, *et al.* Inkjet-printed patterned polytitanosiloxane-fluoropolymer composite dielectric layer for micro-optical electrowetting valves [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2021, 54(2):

- 025104.
- [61] ONG B H, YUAN X C, TAO S H, *et al.* Photothermally enabled lithography for refractive-index modulation in SU-8 photoresist [J]. *Optics Letters*, 2006, 31(10): 1367-1369.
- [62] WU H, HAYES R A, LI F H, *et al.* Influence of fluoropolymer surface wettability on electrowetting display performance [J]. *Displays*, 2018, 53: 47-53.
- [63] CHUNG S, IM Y, CHOI J, *et al.* Microreplication techniques using soft lithography [J]. *Microelectronic Engineering*, 2004, 75(2): 194-200.
- [64] 水玲玲, 窦盈盈, 金名亮, 等. 电润湿显示下基板的制备方法. 中国, CN105044903A [P]. 2015-11-11.
SHUI L L, DOU Y Y, JIN M L, *et al.* Preparation method for EFD (electrofluidic display) lower substrate: CN, 105044903A [P]. 2015-11-11.
- [65] SUN B, ZHOU K, LAO Y, *et al.* Scalable fabrication of electrowetting displays with self-assembled oil dosing [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(1): 011106.
- [66] KUO S W, LO K L, CHENG W Y, *et al.* Single layer multi-color electrowetting display by using ink jet printing technology and fluid motion prediction with simulation [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2010, 41(1): 939-942.
- [67] FEENSTRA J. Video-speed electrowetting display technology [M]//CHEN J L, CRANTON W, FIHN M. *Handbook of Visual Display Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2016: 1-13.
- [68] KUO S W, CHANG Y P, CHENG W Y, *et al.* Novel development of multi-color electrowetting display [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2009, 40(1): 483-486.
- [69] KU Y S, KUO S W, HUANG Y S, *et al.* Single-layered multi-color electrowetting display by using ink-jet-printing technology and fluid-motion prediction with simulation [J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2011, 19(7): 488-495.
- [70] GIRALDO A, AUBERT J, BERGERON N, *et al.* Transmissive electrowetting-based displays for portable multimedia devices [J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2010, 18(4): 317-325.
- [71] YOU H, STECKL A J. Three-color electrowetting display device for electronic paper [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(2): 023514.
- [72] 曾素云, 林珊玲, 林志贤, 等. 基于邻域灰度信息误差扩散算法的电润湿电子纸研究[J]. 液晶与显示, 2019, 34(3): 317-323.
ZENG S Y, LIN S L, LIN Z X, *et al.* Error diffusion algorithm based on neighborhood gray information in electrowetting electronic paper research [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2019, 34(3): 317-323. (in Chinese)
- [73] 单升起, 林珊玲, 林志贤, 等. 电润湿电子纸多灰度动态显示驱动系统设计与实现[J]. 液晶与显示, 2018, 33(3): 213-220.
SHAN S Q, LIN S L, LIN Z X, *et al.* Design and implementation of electrowetting multi-gray dynamic display driving system [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2018, 33(3): 213-220. (in Chinese)

作者简介:



郭媛媛(1982—),女,北京人,博士,高级工程师,2019年于华南师范大学获得博士学位,主要从事电润湿显示器件等方面的研究。E-mail: guoyy@scnu.edu.cn



周国富(1964—),男,荷兰人,博士,教授,1994年于荷兰阿姆斯特丹大学获得博士学位,主要从事光电显示材料与技术方面的研究。E-mail: guofu.zhou@m.scnu.edu.cn