

专题: 华南师范大学建校暨物理学科建立 90 周年

## 电润湿电子纸显示应用物理研究概述与进展\*

刘飞龙 程彦银 张境恒 唐彪<sup>†</sup> 周国富<sup>‡</sup>

(华南师范大学华南先进光电子研究院, 彩色动态电子纸显示技术研究所, 广东省光信息材料与技术重点实验室, 广州 510006)

(2023 年 5 月 24 日收到; 2023 年 7 月 6 日收到修改稿)

电润湿是指通过改变作用于液体-固体电极间的电势, 来影响固体和液体间的界面张力, 从而改变固液界面的润湿性, 即接触角, 使液滴产生形变、位移的现象. 电润湿电子纸显示是基于快速响应微流体操控技术的新型反射式“类纸”显示技术. 该技术拥有已商业化的电泳电子纸显示产品低能耗、视觉健康、可柔性等优点, 同时突破了“彩色”和“视频播放”两项当前束缚电子纸显示技术应用领域的瓶颈. 未来, 电润湿电子纸显示将为我国军用、民用市场提供全天候“绿色”显示产品, 具有千亿规模的直接市场和巨大产业辐射力. 本文对电润湿显示器件中涉及的多个物理方向, 特别是润湿与电润湿、两相流体力学、微观与界面物理、光物理、电介质物理、热物理、瞬态物理等, 进行了系统综述; 并且对基本器件工作原理、微观与介观物理图像、器件运行内在机制、器件可靠性等进行了全面介绍.

**关键词:** 电润湿, 器件物理, 反射式显示**PACS:** 85.60.Pg, 85.60.-q, 68.08.Bc**DOI:** 10.7498/aps.72.20230837

## 1 引言

显示是信息交互的重要载体. 伴随着 20 世纪的信息技术革命, 显示技术领域发生了重要变革. 从黑白到彩色, 从静态到动态, 从小屏到大屏, 人类对于显示质量的不断追求成为技术进步的强力驱动. 在电子信息技术发展的早期, 阴极射线显像管 (CRT) 显示技术曾经风靡一时, 它采用电子束激发屏幕内表面的荧光粉来显示图像. 然而, 随着新型显示技术的快速发展, CRT 显示在今天已经被市场所淘汰. 如图 1 所示, 目前主流的显示技术依据不同的物理原理, 可分为透射式、发射式、反射式三类. 透射式显示以液晶显示 (LCD) 为代表,

在电场作用下, 其内部液晶分子的排列方向会发生变化, 进而改变外部光源透光率 (调制), 完成电光转换<sup>[1,2]</sup>. 发射式显示以有机发光 (OLED)、量子点发光 (QLED) 等为代表, 在电场的作用下, 电极中的空穴和电子发生注入、迁移及复合, 在发光层产生能量激子并最终产生可见光<sup>[3,4]</sup>. 反射式显示以电子纸为代表, 由在环境光反射或透射作用下, 可显示颜色的带电微粒或者油墨组成, 在外加电场的作用下, 控制带电有色颗粒或油墨定向运动, 从而实现颜色的控制与切换<sup>[5,6]</sup>.

## 1.1 电子纸显示简介

反射式电子纸兼具纸张的观阅舒适性和电子器件的交互特性, 以亚马逊推出的 Kindle 为代表

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFB3600602)、国家自然科学基金 (批准号: 62005083, 52175403)、科技部外国专家重点支撑计划 (重大科研) (批准号: zcgx2022002L)、广东省海外高层次人才引进计划 (青年拔尖) (批准号: 2021QN02X369)、“广东特支计划”本土创新创业团队 (批准号: 2019BT02C241)、教育部长江学者和创新团队发展计划 (批准号: IRT 17R40)、广东省光信息材料与技术重点实验室 (批准号: 2017B030301007)、广州市类纸显示材料与器件重点实验室 (批准号: 201705030007)、教育部光信息国际合作联合实验室和高等学校学科创新引智计划资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: tangbiao@scnu.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: guofu.zhou@m.scnu.edu.cn

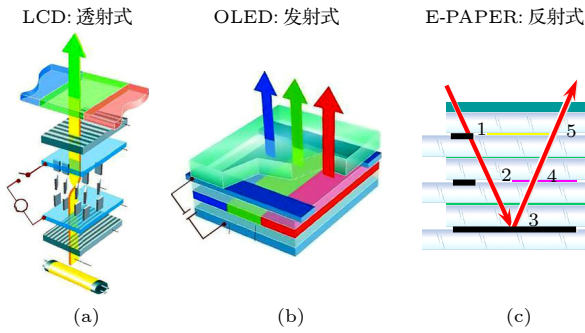


图 1 主流显示器件类型及其工作原理 (a) LCD 液晶显示, 对背光源透射光进行调制; (b) OLED 有机发光显示, 利用电光转换实现自发光; (c) E-Paper 电子纸显示, 对环境光的反射进行调制

Fig. 1. Working principles of mainstream display devices: (a) LCD (liquid crystal) display, based on modulation of backlight transmission; (b) OLED (organic light-emitting) display, based on self-emission by conversion from electricity to light; (c) E-Paper (electronic paper) display, based on modulation of reflective light from environment.

的第一代电子纸产品在电子书市场取得了巨大成功<sup>[7-10]</sup>. 它的主要优点有: 1) 模拟传统油墨印刷到纸张上的阅读舒适度; 2) 通过反射式显示, 借用环境光阅读, 特别适合户外阅读; 3) 非常省电, 待机时间长. 特别是其具有舒适护眼、耗电量低、阳光下可视等突出优点, 具有极其广阔的应用范围. 反射式电子纸显示目前主要技术路径分为两类: 基于颗粒体系的电泳显示 (EPD) 和基于流体体系的电润湿显示 (EWD). 其中电泳电子纸通过外加电场控制不同颜色、带不同电荷的微胶囊的移动, 从而实现不同颜色的显示, 如图 2 所示. 该技术目前已广泛应用于电子纸屏幕产品中, 但是其缺点在于响应速度慢 ( $\geq 100$  ms), 彩色颜色数量少 (4096 种),

色域窄 (13% NTSC), 因此无法播放视频和难以显示高色域, 限制了电子纸显示屏的进一步推广和应用.

## 1.2 电润湿电子纸显示简介

电润湿显示的概念最早由 Beni 与 Hackwood<sup>[11]</sup> 和 Beni 与 Tenan<sup>[12]</sup> 分别在 1981 年提出, 具体方法是通过电润湿效应操纵液滴在像素格中的形变运动, 进而改变像素内的光学空间相干性, 可以实现电润湿显示面板在显色和透明间相切换. 1875 年, 法国科学家 Gabriel Lippmann<sup>[13]</sup> 观察到在汞和电解液 (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. 1993 年, Berge<sup>[14]</sup> 提出基于介电层的电润湿, 成为近代电润湿应用器件的基础. 2003 年, 荷兰研究员 Hayes 和 Feenstra<sup>[15]</sup> 在 *Nature* 杂志上发表文章, 提出电润湿显示技术应用于播放视频的可行性, 将电润湿显示的研究推向新的篇章.

在国际上, 各大高校及研究院所很早就开始了对 EWD 的基础科学研究, 包括荷兰飞利浦研究院、加州大学洛杉矶分校、美国辛辛那提大学、荷兰特文特大学等, 在 EWD 的器件设计、制备工艺等方面也都取得了很好的成果, 处于领先地位. 飞利浦公司意识到 EWD 技术对未来显示行业的颠覆性以及未来巨大的市场潜力, 于 2006 年成立公司 Liquavista, 希望能够主导和实现该领域的产业化. 与此同时, 三星与摩托罗拉等也先后推进 EWD 相关技术的研发和产业化进程. 另外, 电子书龙头

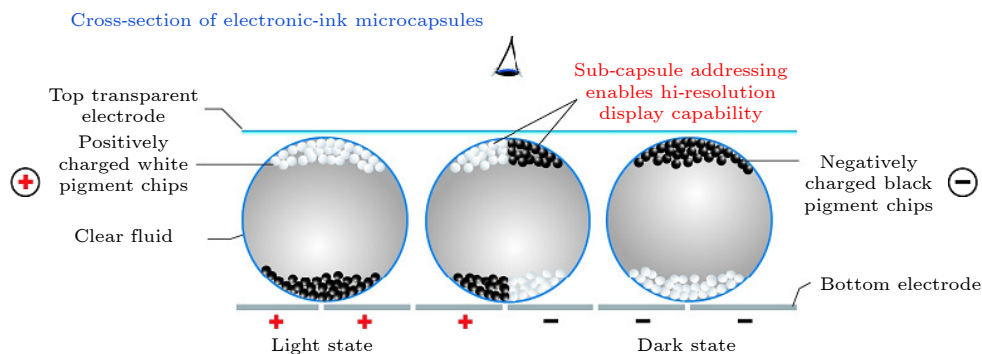


图 2 电泳电子纸显示原理. 微胶囊包裹的两色电异性颗粒体系, 通过施加电场的极性及其强度控制颗粒运动, 实现白色 (左)、灰色 (中)、黑色 (右) 等灰阶显示

Fig. 2. Working principles of electrophoretic e-paper display. Microcapsules are composed of positively charged white pigment chips and negatively charged black pigment chips. Particle motion is controlled by polarity and strength of external electric fields, resulting in display of white (left), grey (middle), and black (right) colors.

亚马逊在 2013 年并购 Liquavista, 此举对当时的电子纸行业有不小的震动, 显示了亚马逊对 EWD 蕴含巨大市场的笃定, 及未来 EWD 成为“彩色视频电子书”唯一技术路径的信心.

在国内, 华南师范大学拥有电润湿显示技术领域最优秀的国际化高水平人才梯队, 在电润湿显示基础科学、制程工艺及器件优化等科研与产业化领域已取得一系列原创性成果, 成为全球最具活力的电润湿显示技术研发机构之一. 华南师范大学于 2015 年 7 月正式完成全球首条电润湿反射式显示器件中试线建设 (2.5 代), 已实现了电润湿显示相关技术成果转化, 成为全球电润湿显示研发与产业化技术的领跑者.

迄今为止, 全球范围内尚未有市场化的电润湿显示产品, 但电润湿显示技术经过数十年的高速发展, 相关技术及基础研究都相当完善, 正处在量产前的攻坚期. 包括提升器件寿命, 柔性化、双稳态、彩色化显示等存在一些关键的科学问题亟待解决, 还有器件的设计、集成与驱动, 薄膜晶体管 (TFT) 背板的设计与制备等领域也存在一些技术难题. 未

来在资金与技术的不断投入下, 随着这些问题的解决, 电润湿显示技术将应用于可穿戴移动终端, 提供可读性强 (特别是自然光下)、能耗超低的绿色显示屏幕, 这将带来千亿元的商机.

电润湿显示技术使通过对液滴加电, 改变固液界面的润湿性, 从而控制彩色油墨的收缩与铺展, 进而实现像素的开关及灰阶的调控<sup>[16]</sup>. 每个像素结构如图 3 所示. 底面 TFT 电极层使用亲油疏水绝缘层, 用光刻胶材料构筑像素墙. 然后在像素格底部覆盖一层油墨 (如红色), 再将整个基板放置于极性流体 (如水) 中, 并与上层 ITO 玻璃封装构成显示屏. 像素格未加电时, 油墨铺满像素格底部, 此时像素格显示油墨的颜色; 给像素格上层 ITO 玻璃和下层 TFT 基板加电后, 油墨被水推开, 此时像素呈现像素格底部的颜色 (通常为白色). 这样就可以通过施加电压来实现像素格颜色的切换. 整个像素格显示结构设计简单, 成本低, 易于大规模制造.

电润湿显示原理决定了该技术具有如下七方面特点. 1) 耗能低: 电润湿为电压型驱动, 而非电流型驱动, 不需恒定电流来保持显示状态; 2) 驱动

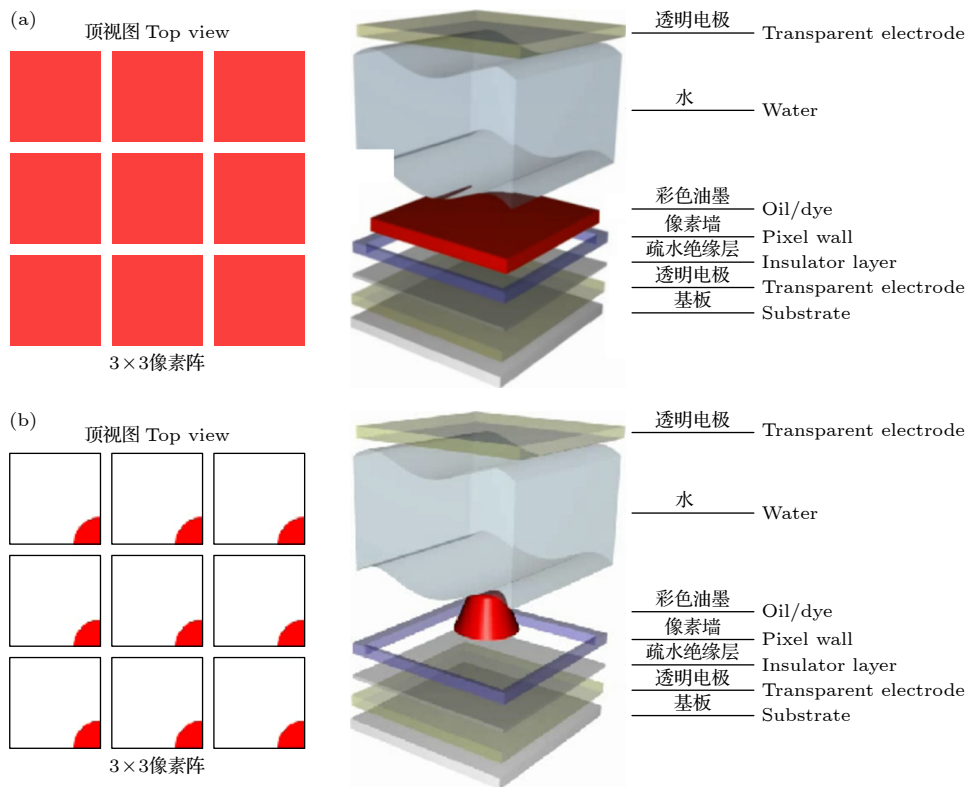


图 3 电润湿电子纸显示原理. 像素单元内两相流体体系通过施加电场强度控制油水界面运动, 实现灰阶调控 (a) 未加电状态; (b) 加电状态

Fig. 3. Working principles of electrowetting e-paper display. Binary phase fluids composed of colored oil and transparent water are controlled by strength of external electric fields, resulting in color modulation: (a) Without electric bias; (b) with electric bias.

速度快: 实验证明改变液滴的形状所需时间远小于驱动油墨颗粒由一端“游动”到另一端的时间 (电泳技术), 为动态显示奠定基础; 3) 色彩丰富: 可以改变或者组合油滴和基板的颜色, 形成多种颜色显示方案; 4) 透射式和反射式工作方式皆可: 当背板为非透明时可以工作在反射模式, 而将背板设计为透明, 并在底部设计背光源时, 其可以工作在透射模式下, 与现有的 LCD 显示方案类似; 5) 对比度、反射度高: 由于显示屏的功能组合层数低, 显示薄膜层薄, 导致其显示的对比度、反射度均非常理想; 6) 结构简单, 制造成本低: 由其原理可知, 该方案下的显示屏结构简单, 组合层数低, 大部分的制造设备、工艺与液晶屏兼容, 可有效地降低制造成本; 7) 易于轻薄化、柔性化: 由于显示屏结构简单, 组合层数低, 因此显示模组厚度可以做得很薄.

## 2 固液润湿性与电润湿效应

### 2.1 固液界面润湿性

润湿现象是指液体能接触并附着在固体表面的现象. 液体表面和内部的分子状态不同, 液体表面分子的能量高于其内部分子的能量. 当固体与液体相接触时, 液体表面能量就会降低, 这促使液体在固体界面铺展. 润湿性是指液体保持与固体表面接触的能力.

实践中, 一般会使用接触角去衡量固体表面的润湿程度 (即固体表面疏水或亲水程度). 当液滴或者气泡在固体表面附着时, 其曲球面与固体界面有一条交界线, 一般称其为“三相接触线”. 在润湿过程中, 三相接触线是在不断变化的, 或大或小. 当变化停止时, 说明三相接触线处的自由能 (用界面张力表示) 达到平衡, 此时, 固液间界面切线与液气间界面切线所成夹角称为平衡接触角, 简称接触角, 用  $\theta_0$  表示. 在平衡状态下, Young 在 1805 年提出润湿基本方程:

$$\gamma_{LV} \cos \theta_0 = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}, \quad (1)$$

其中  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SV}$  和  $\gamma_{SL}$  分别是液-气、固-气和固-液界面的界面张力, L, V 和 S 分别代表液体、气体和固体. 从 (1) 式可以看出, 该公式中的平衡接触角  $\theta_0$  是关于三相界面张力的函数, 也就是说接触角不仅取决于液体的性质, 也取决于固体表面的性质, 更

取决于二者之间的相互作用性质. 接触角的范围是  $0^\circ$  到  $180^\circ$ , 通过测量接触角, 可以大致得到固体的润湿性. 接触角越小, 则说明固体界面润湿性越好. 一般认为当接触角  $\theta_0 = 0^\circ$  时, 固体完全润湿, 液体铺展在固体表面上;  $0^\circ < \theta_0 < 90^\circ$  时, 固体高度润湿;  $90^\circ < \theta_0 < 180^\circ$  时, 固体低度润湿;  $\theta_0 = 180^\circ$ , 固体完全不润湿, 液体在固体表面上凝聚为小球.

固体表面的润湿性主要由其界面表层原子或原子基团的性质决定. 润湿现象是在界面上的固体和液体分子间微观相互作用的宏观表现. 因而, 可以通过加入表面改性剂的方法来改变固体界面润湿性, 这种方法将使得固体界面润湿性与固体基材性质无关, 而主要取决于改性剂和液相的性质.

### 2.2 电润湿效应

电润湿 (electrowetting) 是指通过控制施加在固体电极基板与液滴两端的电压, 从而改变液滴同下基板间的界面张力, 进而改变液滴的接触角, 使液滴产生形变和位移的现象 (图 4). 法国科学家 Gabriel Lippmann<sup>[13]</sup> 于 1875 年在实验中首次观察到电毛细现象, Gabriel Lippmann 在汞和水之间施加电压, 发现汞液面会发生下降, 由此明确了电润湿概念, 并提出了著名的电润湿理论 Young-Lippmann 方程. 然而, 由于实验中正负电极直接与液滴接触造成了电解效应, 其接触角实际调控范围十分有限, 导致该方法没有引起人们的关注. 直到 1993 年, 法国科学家 Berge<sup>[14]</sup> 在电极与电解液间加入一层绝缘介电层, 才消除了电解液的电解效应, 从而突破了电润湿的瓶颈. Berge 提出的方法又被称为介电润湿 (EWOD), 该方法的应用突破了传统电润湿的应用瓶颈, 使得电润湿相关应用创新得以快速发展<sup>[17]</sup>. 还有一点要注意的是, 现今如果不是特指, 电润湿就是指介电润湿. 作为一种电场作用下的固液润湿性调控手段, 电润湿已广泛应用于多个领域, 其中包括可变焦微透镜<sup>[18]</sup>、微流控芯片实验室<sup>[19]</sup>、显示技术<sup>[15]</sup>、相变传热<sup>[20]</sup>、能量转换<sup>[21]</sup>、微电机系统<sup>[22]</sup> 等领域.

对于接触角与施加电压之间的关系这一电润湿基础问题, 研究的背景和方法上的差异也衍生了不同的解释机理. 归结起来, 当前主流的电润湿理论基本描述方法包括热力学方法、能量最小化方法及电动力学方法.

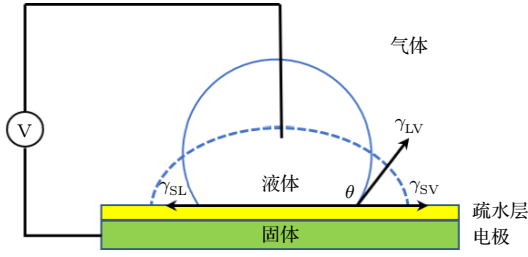


图 4 电润湿原理示意图

Fig. 4. Schematics of electrowetting.

诺贝尔物理学奖得主 Lippmann 采用热力学观点认为液体接触角的变化是由于施加电压对于导电液体、电极与绝缘层构成的电容充电, 贮存了额外静电能的结果, 并将电润湿体系的静电能引入了 Young 方程, 得到:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} + \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 \epsilon_d}{d} U^2. \quad (2)$$

将 (1) 式代入 (2) 式得

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \frac{\epsilon_0 \epsilon_d U^2}{2d\gamma_{LV}}. \quad (3)$$

(3) 式被称为 Young-Lippmann 方程, 即电润湿控制方程. 其中,  $\epsilon_0$  是真空中介电常数,  $\epsilon_d$  是疏水绝缘层相对介电常数,  $d$  是疏水绝缘层厚度;  $U$  为液滴与基板间的电压,  $\theta_0$  与  $\theta$  分别为施加电压前后的接触角.

另外, 根据能量最小化方法来分析电润湿体系中液滴的行为, 在体系中 Bond 常数  $Bo = \sqrt{\frac{\Delta \rho g R^2}{\gamma_{LV}}}$  较小的情形下 ( $\Delta \rho$  为液体与气体密度之差,  $R$  为液滴半径,  $g$  为重力加速度), 可以忽略重力对液滴总自由能的影响. 因此, 在无外加电场的情况下, Bond 常数较小的液滴形态变化过程主要由其表面张力来决定. 液滴总自由能是液滴形态的函数, 液滴的界面自由能可由下式表示:

$$F = F_{if} = A_{LV}\gamma_{LV} + A_{SV}\gamma_{SV} + A_{SL}\gamma_{SL} - \lambda V, \quad (4)$$

其中,  $\lambda$  是保证体积守恒的拉格朗日变量,  $\lambda$  的值为液-气界面的压力降  $\Delta p$ .  $A$  为所对应的两相接触面的面积,  $V$  为液滴体积, 下标 if 代表界面 (interface).

在电润湿体系中, 液滴的自由能主要是由静电自由能和界面自由能构成. 静电自由能为 (下标 el 代表静电 electrostatic):

$$F_{el} = \frac{1}{2} \int \mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}) dV, \quad (5)$$

其中  $\mathbf{E}$  和  $\mathbf{D}$  分别表示在空间位置  $r$  的电场强度和电位移矢量, 静电自由能即对整个液滴体积内的电场与电位移矢量进行积分得到. 如果液滴足够大, 液滴的边缘引起的能量变化可以忽略不计. 从而总电场自由能仅仅是由液滴和电极本体所形成的平行平板电容所形成的. 考虑界面自由能  $F_{if}$  的贡献和体积守恒的原则, 液滴的总能量可以用方程 (6) 来表示:

$$\begin{aligned} F &= F_{if} - F_{el} \\ &= A_{LV}\gamma_{LV} + A_{SV}\gamma_{SV} + A_{SL}\gamma_{SL} \\ &\quad - \Delta pV - \frac{\epsilon_0 \epsilon_d U^2}{2d} A_{SL}. \end{aligned} \quad (6)$$

合并同类项, 于是 (6) 式就变为

$$\begin{aligned} F &= F_{if} - F_{el} = A_{LV}\gamma_{LV} + A_{SV}\gamma_{SV} \\ &\quad + A_{SL} \left( \gamma_{SL} - \frac{\epsilon_0 \epsilon_d U^2}{2d} \right) - \Delta pV. \end{aligned} \quad (7)$$

方程 (7) 和没有电场情况下的自由能计算公式有着相同的结构 (方程 (3)). 比较两方程的系数, 同样可以得到 Young-Lippmann 方程. 正如热力学方法一样, 电润湿基本方程的推导遵循以下假设: 1) 表面张力与电压无关; 2) 液体为完美的导体; 3) 忽略液滴接触线附近区域的影响.

以上热力学与能量最小化两种方法都是基于能量学观点, 即微小液滴与介电层之间电荷积累产生电容效应, 导致能量变化, 从而引起微小液滴表面张力的改变, 进而导致接触角变化<sup>[23]</sup>. 尽管这些方法可以对宏观的能量变化进行分析, 但不能帮助我们理解电润湿三相接触线附近微观现象产生的物理机制.

而根据电动力学观点, 微小液滴在三相接触线附近的电荷积累会产生静电力, 这会导致微小液滴表面张力发生改变, 进而引起接触角变化<sup>[24,25]</sup>. 在电动力学模型中, 电场引起的液滴接触角变化具有明确的力学意义<sup>[26-29]</sup>. 导电液滴在静电场中, 电场力分布通常由 Korteweg-Helmholtz 方程得出<sup>[28]</sup>:

$$\mathbf{f}_e = \sigma \mathbf{E} - \frac{\epsilon_0}{2} E^2 \nabla \epsilon + \nabla \left[ \frac{\epsilon_0}{2} E^2 \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right], \quad (8)$$

其中  $\sigma$  表示自由电荷体密度;  $\epsilon$  表示液滴介电常数;  $\rho$  表示液滴密度. (8) 式右边第 1 项代表电场力, 第 2 项代表有质动力 (ponderomotive force), 第 3 项代表电致伸缩力.

三相接触线附近电场力的水平分量和垂直分

量分别是

$$F_{e,x} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_d U^2}{2d}, \quad (9)$$

$$F_{e,y} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_d U^2}{2d} \frac{1}{\tan \theta}. \quad (10)$$

电场力水平方向的分量会使液滴产生形变铺展,在与界面张力平衡后稳定.而在垂直方向上的分量并不会影响液滴的表面位移,但一些研究者认为垂直分量对接触角饱和有一定影响.在三相接触线附近建立力学平衡,代入 Young 方程即得 Young-Lippmann 方程:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_d}{d} U^2. \quad (11)$$

如图 5 所示,由于平板电容的边缘场效应,在三相接触线附近的电场强度的最大.根据电动力学方法预测电润湿力主要作用在距离三相接触线的极小范围(通常认为主要作用于绝缘层厚度  $d$  范围内),因此电润湿力通常被视为界面力而非体积力.

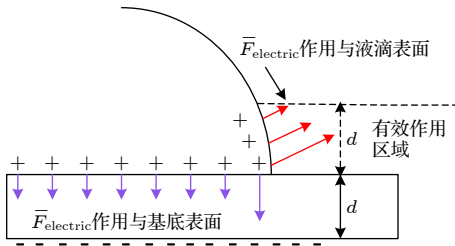


图 5 三相接触线及固液表面附近的电场力分布

Fig. 5. Electric force distribution at the solid-liquid interface and near the three-phase contact line.

综上,热力学、能量最小化和电动力学三种方法都能导出电润湿控制方程,并在一定程度上解释电润湿效应.其中,前两种方法适于对整个液滴稳态过程的分析,而电动力学方法则能精确描述电场力对三相接触线动力学演变过程.

### 2.3 接触角饱和

根据 Young-Lippmann 方程,理想状态下绝缘层表面液滴的接触角应随电压的不断增大而不断减小.然而经过大量实验验证,在介电润湿装置中,液滴的接触角在低压下可随 Young-Lippmann 理论曲线变化;在高压下接触角却总是会发生饱和 (saturation) 现象<sup>[30,31]</sup>,无法实现完全润湿.典型的电润湿曲线如图 6 所示,理论曲线(红色)是根据 Young-Lippmann 的理论方程(方程(3))计

算得出的,可以看到随着偏压的增大,接触角从初始的疏水状态降低到亲水状态.通常接触角的饱和和发生在  $30^\circ-80^\circ$  之间,这主要取决于不同实验体系及材料之间的差异<sup>[32]</sup>.目前为止,关于接触角饱和的物理机制依然存在争议.随着相关研究的不断深入,研究者们提出了各种相关物理机制来解释这种现象.

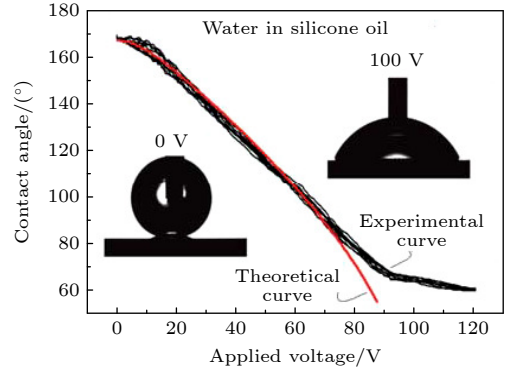


图 6 实验中典型的电润湿曲线

Fig. 6. Typical electrowetting characteristics in experiments.

Verheijen 和 Prins<sup>[33]</sup>认为当不断施加电压使液滴驱动达到饱和时,介质层表面不断充电引发电荷陷入 (charge trapping) 介质层内,从而屏蔽了部分外加电场,导致接触角无法持续降低,发生饱和. Shapiro 等<sup>[34]</sup>从能量平衡的观点分析了液滴周围的场强分布并提出了有限电阻率比  $A = \frac{\rho_d d}{\rho_l R}$  的假设, ( $\rho_d$ ,  $\rho_l$  分别是介质层和液体的电阻率;  $R$  是液滴半径).通过他们的计算表明,液滴的电势降会随着接触角的减小而不断增加,由此导致了接触角的饱和.这个理论的提出对现存大部分电润湿实验中的饱和现象有了更深入的理解,但是在高电阻率体系中并未得到验证.截至目前,尽管已经提出各种相关的物理机制使得对接触角的饱和问题得到了更多的理解,但是这些解释仍然不能对这个问题进行全面的概括,并未形成一种标准化的数理表达对接触角饱和和进行科学有效的推断.似乎很明显的分歧就在于,分布在三相接触线处的电场其实可以引起几种不同的非线性效应,每种效应都可以独立地导致饱和,至于哪种效应占主导作用则取决于具体的实验体系.

总而言之,电润湿对液滴润湿性的操控范围有它的极限.通常在较低的电场强度下固液接触角的变化趋势基本符合 Young-Lippmann 方程,该区

域也被称作“Lippmann”区域;随着电场强度增大,会出现接触角饱和乃至介电击穿失效等问题.因此,如果要获得精准、可逆的润湿性操控,最好将系统的设计工作窗口选择在线性度较好的“Lippmann”区域.

### 3 两相流体动力学

#### 3.1 流体力学简介

流体力学是力学的一个分支,主要研究在不同力的作用下,流体静止状态和运动状态的行为以及流体与固体壁面间的相互作用和流动规律.在深入理解电润湿显示器件的工作原理前,需要首先对流体力学相关理论有充分认识.

如图 7 所示,固液润湿约束下的流体浸润动力学基础理论研究有多种方法.从微观角度,流体由离散的分子组成,可以通过对大量分子运动(包括分子内部与分子间的力学作用)进行描述,计算各个分子位置和动量随时间的变化,从而得到所组成流体的性质<sup>[35-37]</sup>.其局限性在于,对于微观分子动力学研究方法,由于其描述的为每一个分子,导致其计算量非常巨大,通常只能描述纳米尺度的液体体系,难以满足电润湿显示所需研究的微米尺度体系的要求.从宏观角度,可以把流体看作连续的介质,流体的运动由纳维斯托克斯(Navier-Stokes, NS)方程决定<sup>[38]</sup>.NS方程虽然难以得到解析解,但可以通过有限元等近似方法进行数值计算,从而得到流体运动的宏观描述.格子玻尔兹曼(lattice Boltzmann method, LBM)方法<sup>[39-41]</sup>一般被认为是介于上述二者之间的介观研究方法.其优点在于计算速度快,易于并行计算.该方法从物理上来看,

是 NS 方程在低流速条件下的近似,因此,该方法难以处理湍流等复杂问题.

#### 3.2 两相流体力学简介

流体力学的一个重要基础是对流扩散方程,它描述了流体的物理量伴随着流体而运输.流体的运输可以理解成一种流动的质量传递现象,主要包括对流和扩散两种方式.对流是依靠流体整体的运动传递物理量,可以理解为宏观上的机械运动;不同于对流是宏观的流体运动,扩散本质上是微观层面上,由分子热运动驱动的,从浓度高向浓度低的运动.对于流体内部某处微小的体积元内的物理量  $c$ ,其随时间的变化可表示为<sup>[38]</sup>

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c - \mathbf{v} \cdot \nabla c. \quad (12)$$

此方程即为对流扩散方程,其中等号右边第一项为扩散项,第二项为对流项; $D$ 为扩散系数, $\mathbf{v}$ 为流体流速; $t$ 为时间.

如果把对流扩散方程中的扩散系数  $D$  转化为黏度  $\mu$ ,并把被运输的物理量指定为动量,再加入压力的影响,那么对流扩散方程就变成了动量输运方程.此情况即为 NS 方程的特殊形式.而 NS 方程的一般形式为<sup>[38]</sup>

$$\rho \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = \nabla p + \mathbf{f} + \mu \nabla^2 \mathbf{v}, \quad (13)$$

其中  $\rho$  为流体密度(单位体积的质量),  $\left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right)$  为加速度,而等号右边的三项均为力,因此 NS 方程可以理解为牛顿第二定律  $F = ma$  的形式.具体来看,等号左边  $\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$  项描述流体速度随时间的变化,为非定常项,在定常流动和静止流场

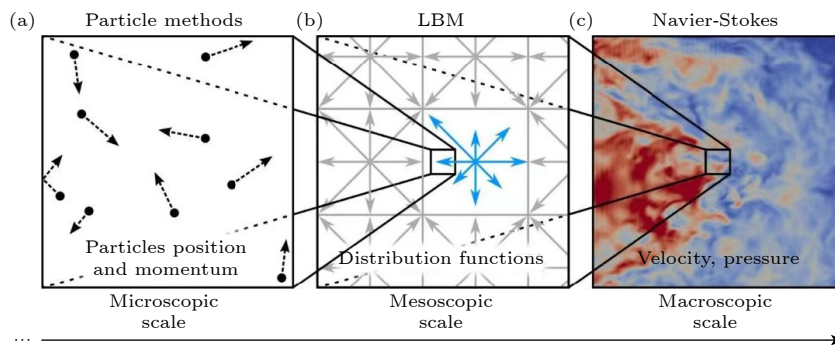


图 7 流体体系基础理论研究方法 (a) 微观尺度: 分子动力学; (b) 介观尺度: 格子玻尔兹曼方法; (c) 宏观尺度: 纳维斯托克斯方程  
 Fig. 7. Fundamental theoretical methods for fluid systems: (a) Microscopic scale: molecular dynamics; (b) mesoscopic scale: lattice Boltzmann method; (c) macroscopic scale: Navier-Stokes equation.

情况下均为 0.  $\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}$  项为对流项, 描述的是流体运动的速度和方向变化. 等号右边第一项  $\nabla p$  描述的是流体的内部压力梯度, 第二项  $\mathbf{f}$  是作用在流体上的外力 (如重力  $\mathbf{f} = \rho \mathbf{g}$ ), 第三项  $\mu \nabla^2 \mathbf{v}$  是考虑黏性效应后, 作用在流体的内部应力,  $\mu$  为流体的动力黏度, 第三项  $\mu \nabla^2 \mathbf{v}$  也同时描述了流体流速的扩散作用.

当流体由两相组分构成时, 需要用一个新的物理量表示局部流体所属的相, 该物理量为相场序参量  $\phi$ . 例如, 可以定义油水两相分别位于  $\phi = 1$  和  $\phi = -1$  处, 为了使得两相不互溶, 可以构造一个 Ginzburg-Landau 形式的能量密度函数<sup>[42,43]</sup>:

$$\psi = \frac{3\gamma}{\sqrt{8}l} \left[ \frac{\phi^4}{4} - \frac{\phi^2}{2} + \frac{l^2}{2} |\nabla \phi|^2 \right], \quad (14)$$

其中  $\gamma$  为两相之间的界面张力,  $l$  为界面层厚度. 由 (14) 式可以看出, 在  $\phi = \pm 1$  时, 能量密度  $\psi$  取最小值, 两相互溶 ( $\phi = 0$ ) 则为能量更高的状态, 因此该能量密度函数保证了两相不互溶.

考虑由固液边界包围的两相流体体系, 系统的 Helmholtz 自由能  $F_H$  可以表示为<sup>[44]</sup>

$$F_H = \int_{\Omega} \psi d^3x + \int_{\partial\Omega} \zeta \varphi dS, \quad (15)$$

其中  $\Omega$  为流体在空间占据的体积,  $\partial\Omega$  为固液界面在空间占据的面积, 积分第一项为体积分, 第二项为面积分.  $\zeta$  为固液界面润湿势, 它与接触角  $\theta_0$  的关系为<sup>[45]</sup>

$$\zeta = \frac{3}{2} \gamma \operatorname{sgn} \left( \theta_0 - \frac{\pi}{2} \right) \sqrt{\cos \left( \frac{\alpha}{3} \right) \left[ 1 - \cos \left( \frac{\alpha}{3} \right) \right]}, \quad (16)$$

其中  $\alpha = \arccos(\sin^2 \theta_0)$ ,  $\operatorname{sgn}$  为符号函数.

两相流体的化学势  $\Lambda$  则可以表示为 Helmholtz 自由能  $F_H$  对相场序参量  $\phi$  的变分:

$$\Lambda = \frac{\delta F_H}{\delta \varphi} = \frac{3\gamma}{\sqrt{8}l} (\varphi^3 - \varphi - l^2 \nabla^2 \varphi). \quad (17)$$

两相流体的相场随时间和空间的变化可由 Cahn-Hilliard 方程描述<sup>[46]</sup>:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \varphi = M \nabla^2 \Lambda, \quad (18)$$

其中  $M$  为两相界面的迁移率. 液体的宏观流速和化学势梯度共同决定了相场的动力学过程.

### 3.3 有限元方法

有限元方法 (finite element method) 是一种

近似数值计算方法, 常用来求解复杂的数学物理问题. 它的基本方法是将待求解区域分为若干个很小的几何单元 (离散化), 然后通过对这些单元进行数学建模, 利用计算机求解. 现今, 有限元方法被广泛应用于固体力学和流体力学工程实践的问题中. 现代计算力学 (computational mechanics) 的基础就是由有限元和计算机技术等交叉构成. 有限元法的核心内容是“离散化”与“数值近似”.

“离散化”是指, 待求解的体系原本由连续性的微分方程描述 (连续才能求导), 而在有限元思想中, 将连续体系简化为离散体系, 用空间中分布的点来代表系统每一处的状态. 对于流体力学问题, 流体的密度、流速、相场等物理量在空间中的分布, 被简化为在空间中各个点的位置上述各物理量的分布.

“数值近似”是指, 用差分来近似微分. 根据微分的基本定义,  $\frac{dy}{dx} = y' = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x}$ , 当  $\Delta x$  足够小但尚未等于 0 时, 等号左右仍可看作近似相等. 因此, 微分方程即可近似为代数方程. 差分法可以分为中心差分 (CD)、前置差分 (FD)、后置差分 (BD) 等多种形式<sup>[47]</sup>, 例如, 对于一阶微分, 其对应的三种差分形式为

$$f'_{\text{CD}}(x_0) = \frac{f\left(x_0 + \frac{h}{2}\right) - f\left(x_0 - \frac{h}{2}\right)}{h} + O(h^2), \quad (19a)$$

$$f'_{\text{FD}}(x_0) = \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h} + O(h^2), \quad (19b)$$

$$f'_{\text{BD}}(x_0) = \frac{f(x_0) - f(x_0 - h)}{h} + O(h^2). \quad (19c)$$

离散后, 用差分方程代替微分方程, 就可以直接进行数值求解. 常见的数值求解方法有龙格库塔法、欧拉法等. 其中龙格库塔法是一种高精度单步算法, 被广泛应用于工程上<sup>[48]</sup>.

有限元方法中的离散的点相互连接即构成有限元网格. 根据前述可知, 网格越密则计算越精确, 但同时需要的计算资源也越大. 因此, 通常采用网格局部加密的方法进行计算. 例如, 在两相流体体系中, 在两相界面附近, 由于其物理量变化剧烈, 往往需要采用更密的网格保证计算精度; 而在每相流体内部, 则可适当的减少离散点数, 提高计算效率.

当两相流体相界面发生运动变化时, 则还需要

采取动态网格技术, 即进行界面位置追踪, 从而保证网格的致密部分始终在两相界面的附近.

### 3.4 格子玻尔兹曼方法

近年来, 格子玻尔兹曼方法 (lattice Boltzmann method, LBM) 作为一种新的计算流体力学方法被逐渐发展和广泛应用<sup>[39,40]</sup>, 例如已用于微流体、传热、多孔介质、航空、石油等多个重要工业领域的模拟计算<sup>[41,49,50]</sup>. LBM 源自非平衡统计物理学中的玻尔兹曼输运方程, 相比于传统的求解 NS 方程, LBM 易于进行并行计算, 从而大大提高计算效率. 从数学角度出发, LBM 方法在 Chapman-Enskog 展开的形式下可回归为 NS 方程. 从物理角度出发, LBM 适用于液体在低马赫数 (低流速)、低克鲁森数 (系统尺寸远大于液体分子平均自由程) 下的情形. LBM 的不足在于较难以处理高雷诺数 (湍流)、两相液体密度差较大 (不满足伽利略不变性) 等情形. 对于电润湿显示器件, 由于其显示像素尺寸在微米至毫米尺度, 由电压控制的像素开关过程 (液体流动) 响应时间为毫秒量级, 两相液体 (油墨-水) 密度差通常小于 50%, 因此 LBM 方法适用于电润湿显示器件. LBM 的计算效率与现有有限元方法相比虽有显著提高, 但提高程度与具体应用与算法设置等因素相关<sup>[51,52]</sup>.

LBM 的核心思想为在空间中设置均匀分布的格点, 格点上流体的性质用分布函数来表示. 流体的动力学由不断的“碰撞”与“流动”过程结合而成<sup>[53]</sup>. 如图 8 所示, 在“碰撞”部分, 每个格点上流体的运动状态由于内部液体分子的相互碰撞, 而趋向平衡状态 (如常用的碰撞模型有 BGK 碰撞<sup>[54]</sup>); 在“流动”部分, 每个格点上流体根据设定的概率分布流向其相邻格点. 流体的宏观物理量如密度、流速等, 可以由分布函数求和或加权求和得到.

对于面向电润湿光电器件的两相流体体系, LBM 目前已有自由能模型<sup>[46,55]</sup>、粒子间势模型<sup>[56]</sup>、颜色梯度模型<sup>[57,58]</sup>、稳定扩散界面模型<sup>[59,60]</sup>等多种物理模型, 可以描述不可压缩、互不相溶、低流速下的两相流体动力学. LBM 为固液界面及其润湿性也提供了准确的物理描述, 可以实现固液界面流体的无滑移、无渗透边界条件, 并通过控制固液界面相场在垂直界面方向的梯度和不同的润湿势, 实现不同的固液润湿性<sup>[55,59]</sup>.

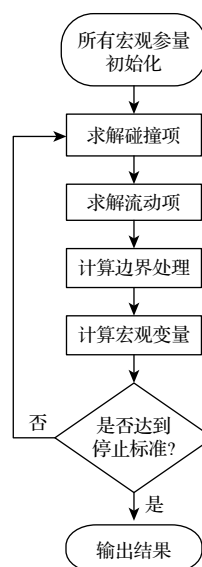


图 8 格子玻尔兹曼方法流体力学计算流程

Fig. 8. Process of lattice Boltzmann method for computational fluid mechanics.

## 4 微观与界面物理

在电润湿显示器件中, 固液界面扮演着重要的角色, 本章节从微观角度探讨电润湿相关的界面物理问题.

### 4.1 液体中的离子动力学

油水两相体系在外部电压下, 之所以会发生电润湿效应, 本质原因是油相中不存在带电离子, 而水相中带电离子在外电场作用下定向运动, 向固液界面聚集. 离子所受的电场力是润湿性改变的重要原因. 本节讨论在外电势作用下, 流体中离子运动和分布的物理问题.

流体中离子动力学由泊松-玻尔兹曼 (Poisson-Boltzmann) 方程决定. 泊松-玻尔兹曼方程描述了 Gouy L G 和 Chapman D L 分别于 1910 年和 1913 年独立提出的模型<sup>[61]</sup>. 在 Gouy-Chapman 模型中, 带电固体与离子溶液接触, 产生一层表面电荷和反离子分布 (也叫作双电层)<sup>[62]</sup>. 由于离子的热运动, 反离子层是一个存在一定厚度的扩散层, 而不仅仅是单层离子, 正如 Helmholtz H 在其模型中提出的那样<sup>[61]</sup>. Stern 层模型则更进一步, 考虑了离子尺寸效应, 如表 1 所列.

Gouy-Chapman 模型解释了双电层类似电容的性质<sup>[62]</sup>. 如图 9 所示, 正如预期的那样, 反离子在表面附近的浓度高于在本体溶液中的浓度.

表 1 流体中离子动力学物理模型概况  
Table 1. Overview of modeling of ion dynamics in fluids.

理论	重要特征	前提假设
Helmholtz	表面电荷被单分子层的反离子中和; 表面电势在两层离子间线性变化	离子热运动、离子扩散、离子表面吸附、 溶剂-固体表面相互作用均忽略
Gouy-Chapman	考虑了离子热运动; 离子被假设为点电荷	离子实际尺寸被忽略; 固体表面电荷均匀分布; 非库仑相互作用被忽略
Stern	考虑了离子的有限尺寸及水合离子作用; 考虑了离子在固体表面的吸附作用(即Stern层)	Stern层厚度小于实际尺寸; Stern层流速假设为0

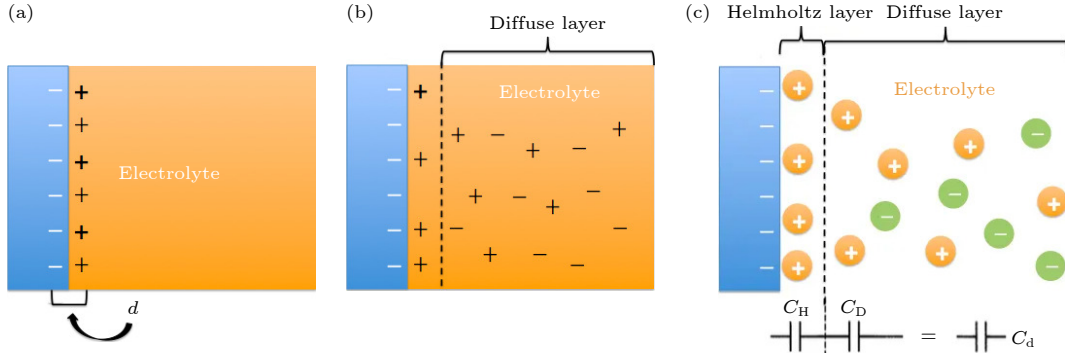


图 9 固液界面加电条件下的离子分布 (a) Helmholtz 模型; (b) Gouy-Chapman 模型; (c) Gouy-Chapman-Stern 模型  
Fig. 9. Ion distribution near solid-liquid interfaces under electric stress: (a) Helmholtz model; (b) Gouy-Chapman model; (c) Gouy-Chapman-Stern model.

泊松-玻尔兹曼方程描述了界面扩散层中离子的电势分布. 在三维空间中, 电势分布符合泊松方程:

$$\nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = -\frac{\sigma}{\epsilon_r \epsilon_0}, \quad (20)$$

其中  $\sigma$  为局部电荷密度;  $\epsilon_r$  为溶剂的介电常数 (相对电容率);  $\epsilon_0$  为真空电容率,  $\phi$  为电势. 带电离子在溶剂中的自由移动过程可由玻尔兹曼统计得到. 玻尔兹曼方程给出了局部的电荷密度  $c_i$ :

$$c_i = c_i^0 \exp\left(-\frac{W_i}{k_B T}\right), \quad (21)$$

其中  $c_i^0$  是流体内部 (远离边界) 的本征离子浓度;  $W_i$  是将一个离子从无穷远处移到界面附近所需要做的功;  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $T$  为温度.

假设, 1) 将离子从远处移到界面附近所做的功全部为电学功, 2) 液体中的阴阳离子电荷均为  $\pm 1$  价, 3) 液体中离子浓度较低, 绝大部分分子未电离 (例如水)<sup>[62]</sup>, 在这个前提下, 将阳离子和阴离子从远处移动到界面附近电势为  $\phi$  处所需要的电学做功则分别为  $W^+ = e\phi$  和  $W^- = -e\phi$ .  $e$  为基本元电荷. (21) 式可变形为

$$c^- = c_0 \exp\left[\frac{e\phi(x, y, z)}{k_B T}\right], \quad c^+ = c_0 \exp\left[-\frac{e\phi(x, y, z)}{k_B T}\right]. \quad (22)$$

方程 (20) 中的电荷密度项即可写为

$$\sigma = e(c^+ - c^-) = ec_0 \left\{ \exp\left[-\frac{e\phi(x, y, z)}{k_B T}\right] - \exp\left[\frac{e\phi(x, y, z)}{k_B T}\right] \right\}. \quad (23)$$

将方程 (23) 与方程 (20) 联立则构成了完备的泊松-玻尔兹曼方程<sup>[62]</sup>.

## 4.2 固体表面的微结构效应

与理想光滑均一表面不同, 真实的固体表面可能存在表面粗糙度 (微结构) 及化学组成不均一, 这种与理想状态的偏差导致了接触角滞后的现象<sup>[63]</sup>, 定义为前进接触角 ( $\theta_A$ ) 和后退接触角 ( $\theta_R$ ) 之间的差:  $H = \theta_A - \theta_R$ .

当接触角介于前进角和后退角之间时, 接触线可以看作是被钉扎的, 这时可以观察到接触角滞后行为. 当接触角在前进角和后退角范围之外时, 三相接触线将发生位移, 液滴发生膨胀、收缩或位移<sup>[64]</sup>. 前进接触角是最大稳定角, 后退接触角是最小稳定角. 真实固体表面存在许多不同的热力学稳定接触角, 这是接触角滞后的根本原因. 这种处于热力学稳定接触角的状态被称为亚稳态<sup>[65]</sup>.

相边界的运动以及前进和后退接触角的性质, 总称为动态润湿. 动态润湿和静态润湿接触角的差异正比于毛细数. 当接触线前进, 液体覆盖更多固

体表面时,接触角通常增大,并且增大的程度与接触线的速度有关<sup>[64,66]</sup>.如果接触线速度持续增大,则接触角可增大至 $180^\circ$ ,这时会发生气相被夹带在液体和固体之间的薄层中.这是一种动力学非平衡效应,由于接触线移动速度过快而无法发生完全润湿.

当固体与液体接触的表面具有粗糙的纹理时,润湿情形会偏离理想条件.固体不同的表面粗糙状态对润湿液体的接触角具有不同的影响.Cassie-Baxter 和 Wenzel 是试图描述纹理表面润湿的两个主要模型.然而,只有当液滴尺寸与表面粗糙度尺度相比足够大时,下列这些方程才适用<sup>[67]</sup>.当液滴尺寸与下方表面微结构的尺寸相当时,应考虑线张力的影响<sup>[68]</sup>.

如图 10(a) 所示, Wenzel 模型描述在粗糙表面的均质润湿情形,即液体完全浸没固体表面,这时粗糙表面的表观接触角  $\theta^*$  与理想表面的接触角  $\theta$  之间满足下式<sup>[67]</sup>:

$$\cos(\theta^*) = r \cos(\theta), \quad (24)$$

其中  $r$  为表征粗糙度的参数,其定义为粗糙固体表面真实表面积除以表观表面积.尽管 Wenzel 模型可以描述粗糙表面的接触角与理想接触角之间的不同,它并不能描述接触角滞后效应<sup>[69]</sup>.

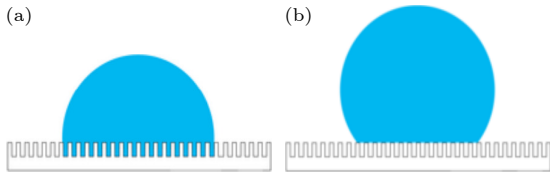


图 10 液滴在粗糙固体表面形成的不同润湿状态 (a) Wenzel 状态<sup>[67]</sup>; (b) Cassie-Baxter 状态<sup>[67]</sup>

Fig. 10. Different wetting states of a liquid droplet at a rough solid surface: (a) Wenzel state<sup>[67]</sup>; (b) Cassie-Baxter state<sup>[67]</sup>.

如图 10(b) 所示, Cassie-Baxter 模型描述粗糙表面的非均质润湿情形,即液体部分与固体表面接触,粗糙表面部分存在空气.这时方程 (24) 变化为<sup>[67]</sup>

$$\cos(\theta^*) = r_f f \cos(\theta) + f - 1, \quad (25)$$

其中  $r_f$  为润湿表面部分的粗糙度;  $f$  是固体表面被液体润湿部分的比例.当  $r_f = r$  并且  $f = 1$  时, Cassie-Baxter 方程 (25) 即简化为 Wenzel 方程 (24).

Wenzel 和 Cassie-Baxter 状态表明,表面的粗

糙度及润湿状态可以显著地影响液滴运动模式.例如,在 Wenzel 状态下,液滴与固体表面通常会存在较高的黏附力,液体难以脱离表面;而在 Cassie-Baxter 状态下,液滴在固体表面的运动与超疏水表面相似,即液滴容易在此类表面进行快速运输.

### 4.3 钉扎效应

钉扎效应是指,液滴的边界在一定程度上被限制在固定位置,而不随着液滴状态变化而发生运动的现象.钉扎效应可以由几何结构或者润湿梯度导致.

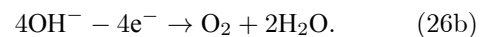
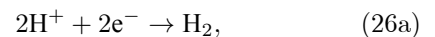
几何钉扎情形如图 11 所示,在固体表面存在一个角度为  $\alpha$  的几何突变.当液滴在此表面从左向右运动时,液滴与固体表面的接触角  $\theta$  (如图 11(a)).液滴运动到固体边界的不光滑处时,液滴的右侧被“钉扎”到此处,直到局部接触角由  $\theta$  增加至  $\theta + \alpha$  (如图 11(b)).当液滴局部接触角大于  $\theta + \alpha$  时,液滴“去钉扎”继续向右运动(如图 11(c)).

润湿梯度钉扎情形如图 12 所示.在固体平面的表面,可以通过反应离子刻蚀等手段进行局部表面润湿性的修饰,从而制备得到不同润湿梯度的图案<sup>[70]</sup>.例如,在疏水表面制备局部亲水图案,则水滴会被限域在亲水图案内部.由于表面能的差异,水滴边界被钉扎在亲疏水润湿梯度交界处.当液滴逐渐填充时,接触角逐渐上升,表明此时液滴被限域在亲水区域.当填充液体体积继续增大,则有可能发生去钉扎效应,使得液滴突破润湿梯度的限制.

### 4.4 固液界面的电荷转移与电化学

电润湿显示器件通过外加电压调控液体,当电压较高时,不仅仅发生物理过程,也可能发生电化学过程,即电荷从液体中转移至电极.实验发现,电润湿过程中重要的电化学过程有电子转移和离子转移两类<sup>[71]</sup>.

如图 13 所示,对于电子转移,电极中的电子可能从阴极注入液体,与液体中的阳离子(如氢离子)结合,生成氢气;阴离子(例如氢氧根)中的电子也可能转移至电极,生成氧气;即发生类似电解水的电化学过程:



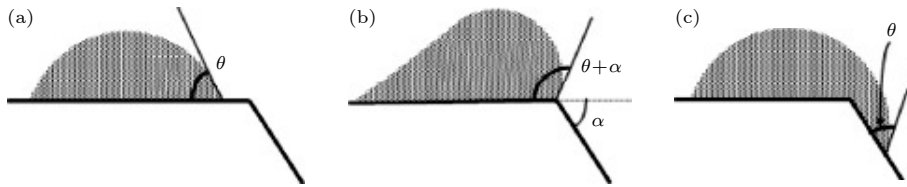


图 11 几何结构导致的钉扎/去钉扎效应示意图 (a) 接触角等于  $\theta$ ; (b) 接触角等于  $\theta + \alpha$ ; (c) 接触角大于  $\theta + \alpha$

Fig. 11. Pinning/depinning effect due to geometric structures: (a) Contact angle =  $\theta$ ; (b) contact angle =  $\theta + \alpha$ ; (c) contact angle  $> \theta + \alpha$ .

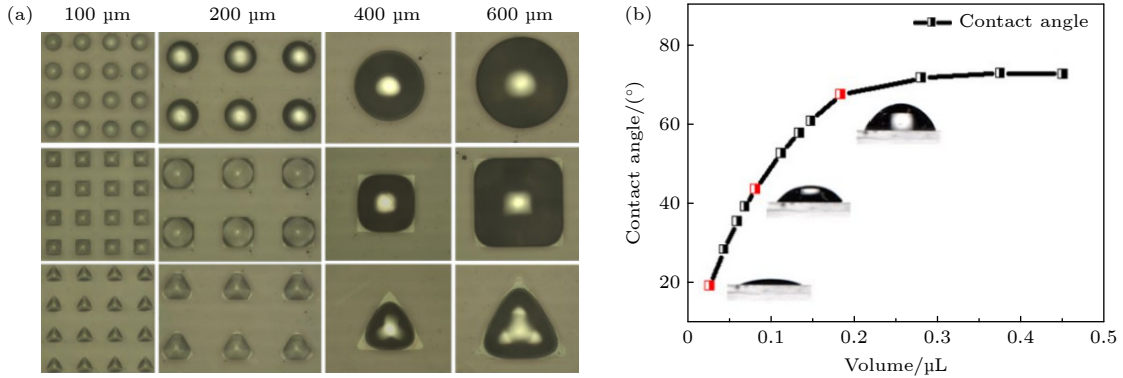


图 12 润湿梯度导致的钉扎/去钉扎效应示意图 (a) 通过表面改性方法制备的不同几何图案的润湿梯度<sup>[70]</sup>; (b) 测量得到的润湿角与填充液体体积关系<sup>[70]</sup>

Fig. 12. Pinning/depinning effect due to wetting gradients: (a) Wetting gradient patterns fabricated by surface treatment processes<sup>[70]</sup>; (b) measured contact angle as a function of droplet volume<sup>[70]</sup>.

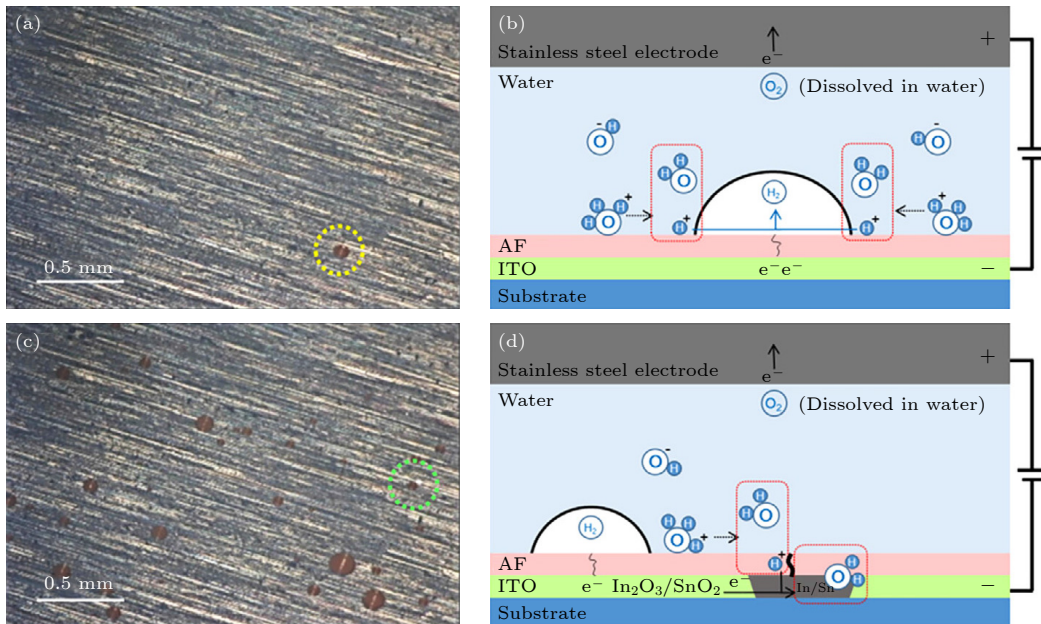
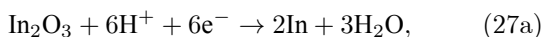


图 13 电润湿显示器件中电荷转移导致的电化学反应与器件老化机制<sup>[71]</sup>

Fig. 13. Charge transfer induced electrochemical reactions and degradation mechanisms in electrowetting display devices<sup>[71]</sup>.

除了电子转移, 液体中的阳离子 (如氢离子) 还可能通过绝缘层的非致密 (例如孔洞) 处, 直接达到电极表面, 与电极发生氧化还原反应. 例如, 对于 ITO 电极, 可发生下列反应<sup>[71]</sup>:



固液界面体系电化学反应产生的电流大小, 可以由 Butler-Volmer 方程计算, 该方程是描述电动力学的基本方程. 它描述了在简单的单分子氧化还原反应中, 考虑到阴极反应和阳极反应都发生

在同一电极上, 通过电极的电流密度  $J$  如何取决于电极和主体电解质之间的电压差<sup>[72]</sup>.

Butler-Volmer 方程为

$$J = J_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_a z F_{ad}}{RT} (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[ -\frac{\alpha_c z F_{ad}}{RT} (E - E_{eq}) \right] \right\}, \quad (28)$$

其中  $J$  为电极电流密度, 定义为电流强度除以电极面积;  $J_0$  为交换电流密度;  $E$  为电极电势;  $E_{eq}$  为平衡电势;  $T$  为温度;  $z$  为参与电极化学反应的电子数;  $F_{ad}$  为法拉第常数;  $R$  为气体常数;  $\alpha_c$  为阴极电荷转移系数;  $\alpha_a$  为阳极电荷转移系数,  $E - E_{eq}$  为活化过电势.

## 5 光物理

在电润湿显示器件中, 显示色彩是其根本目的, 因此, 深入理解电润湿显示器件的光物理相关问题, 对进一步设计优化显示效果, 是不可或缺的.

### 5.1 油墨材料及其光学性质

电润湿显示油墨是电润湿体系中的核心材料, 它即可以充当光学灰度开关, 也可以进行色彩调控. 电润湿显示油墨是由有机染料、溶剂介质及其他添加剂组成. 溶剂介质作为有机染料载体, 其性能对油墨的流变性、润湿性、电润湿性起着决定性作用. 电润湿显示有机染料主要承担油墨色彩输出的作用, 一般采用可溶性有机染料, 也有一部分分散型颜料. 根据电润湿显示原理, 具备良好应用性能的电润湿显示染料需具备以下技术特征: 1) 吸光度高; 2) 光稳定; 3) 黏度低; 4) 极性低; 5) 纯度高. 从性能与结构的对应关系上分析, 要满足以上性能, 电润湿显示染料在分子结构上必须具有充分的脂溶性基团、高摩尔吸光系数、高光稳定性及分子对称性. 电润湿显示染料按结构类别可分为以下几类.

1) 蒽醌型电润湿显示染料<sup>[73]</sup>. 蒽醌类电润湿显示有机染料可通过调控蒽醌环上的杂原子 (例如氧、氮) 取代位置来调节染料的颜色, 其结构通式如图 14 所示. 该显示染料的摩尔吸光系数偏低 (约  $1.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). 因此, 蒽醌类电润湿显示有机染料只能得到品红、紫色、蓝色、青色等颜色, 缺乏浅色系列.

2) 偶氮苯环型电润湿显示染料. 偶氮苯环类有机染料具有易改性分子结构、广泛的光谱范围和高摩尔吸光系数. 通过调节重氮组分和偶合组分可以得到丰富的染料结构, 如图 15 所示.

3) 偶氮吡啶酮型电润湿显示染料<sup>[74]</sup>. 将长链烷基取代的吡啶酮为偶合组分, 结合苯胺、氨基偶氮苯为重氮组分, 即可制备黄色电润湿显示染料, 如图 16 中结构通式 16, 17. 以对硝基苯胺为重氮组分, 经过与吡啶酮偶合、还原、重氮化、再与吡啶酮偶合, 可以制备出一系列性能优异的双偶氮双吡啶酮电润湿显示染料, 如结构通式 18. 这类染料最大吸收波长为 480 nm, 色光为橙色, 具有较高的摩尔吸光系数 ( $3.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )、溶解度 (0.87 mol/L) 及光稳定性.

4) 金属络合类电润湿显示染料. 为了设计适合于电润湿显示的染料, 研究人员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. 成功合成了一系列新型二吡咯亚甲基金属络合有机染料, 如图 17 中结构通式 19, 20. 这类染料具有高摩尔吸光系数 ( $10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )、电响应速度快 (200 ms)、高溶解度 (质量分数为 5%—10%) 及低回流比 (10%) 等优点, 如结构通式 19, 20 所示.

5) 有机茛型电润湿显示染料<sup>[75,76]</sup>. 有机茛染料的优点是具有极优异的光稳定性与良好的色彩饱和度, 但缺点是其结构具有极强的“堆叠效应”, 溶解度低. 因此要制备有机茛型电润湿显示染料, 首先要提高其在电润湿油墨介质中的溶解度. 目前已制备得到覆盖黄色、橙色、红色、品红色、青色的电润湿显示染料, 如图 18 所示.

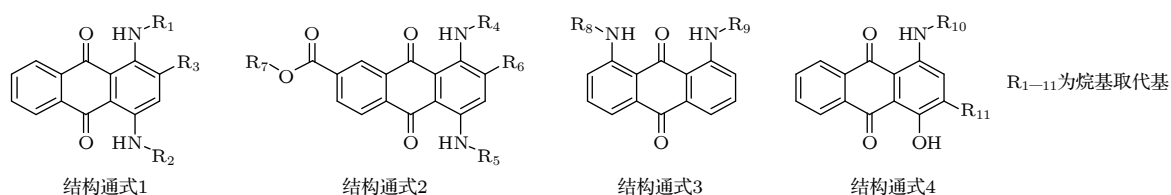


图 14 蒽醌型电润湿显示染料结构式<sup>[73]</sup>

Fig. 14. Chemical structure of anthraquinone-type dye molecules for electrowetting display<sup>[73]</sup>.

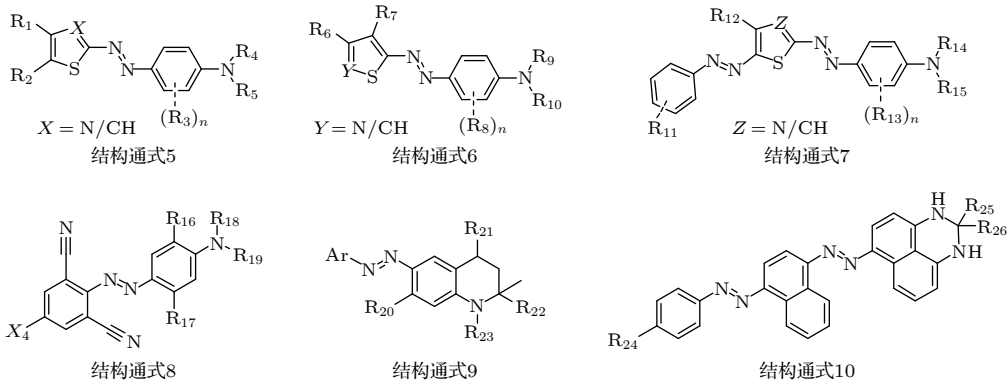


图 15 偶氮苯环型电润湿显示染料结构式

Fig. 15. Chemical structure of azobenzene-type dye molecules for electrowetting display.

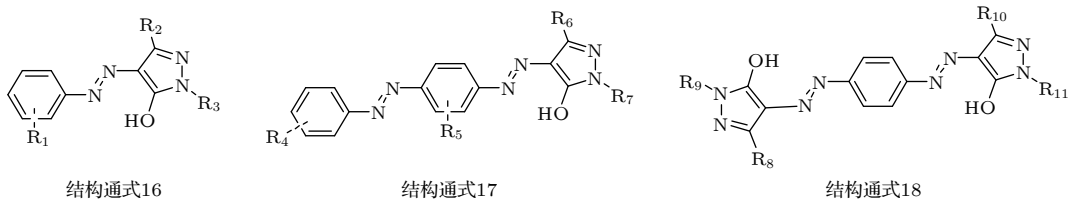
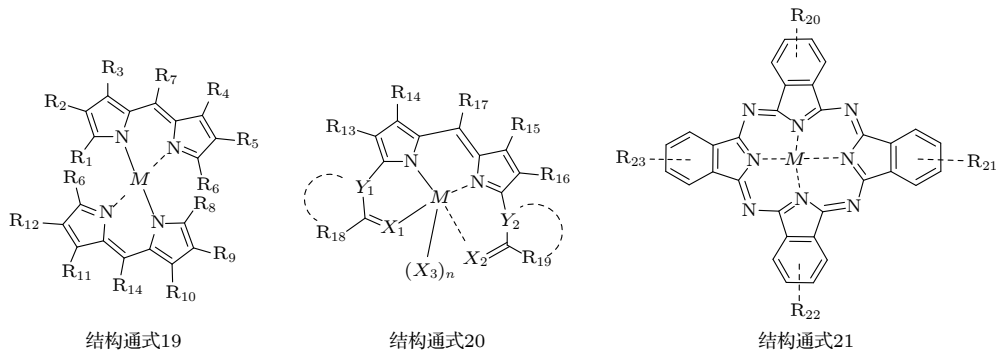


图 16 吡唑啉酮型电润湿显示染料结构式<sup>[74]</sup>

Fig. 16. Chemical structure of pyrazolone-type dye molecules for electrowetting display<sup>[74]</sup>.



$R_{1-19}$ 为氢、烷基、芳基、杂环等取代基,  $R_{20-23}$ 为烷基,  $M$ 为金属原子, 如 $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$

图 17 金属络合类电润湿显示染料结构式

Fig. 17. Chemical structure of metal-complex-type dye molecules for electrowetting display.

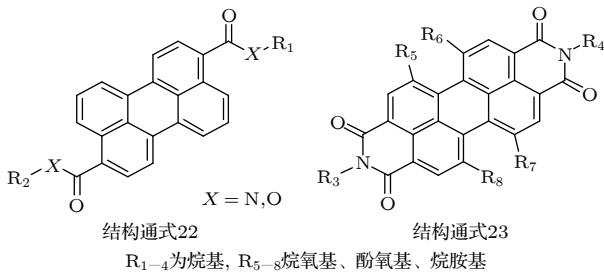


图 18 有机芘型电润湿显示染料结构式

Fig. 18. Chemical structure of organic-perylene-type dye molecules for electrowetting display.

除了上述染料, 电润湿显示器件中应用的染料分子还有对称型多发色体电润湿显示染料、颜料分

散型电润湿显示染料等<sup>[77,78]</sup>. 图 19 为实际的多色电润湿显示油墨材料及其光谱.

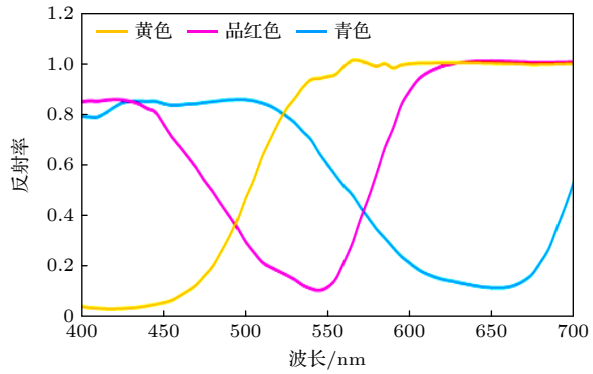
## 5.2 电润湿显色原理

目前, 几乎所有的显示技术都采用并排排列 RGB 子像素的方式实现全彩显示, 但这种方式会导致接近 2/3 的光损失, 因此实现高亮度的全彩显示是许多显示技术的难题. 然而, 电润湿显示可以通过其独特的彩色调光模式 (基于彩色油墨的收缩与铺展) 来实现高亮度彩色显示, 因此并不依赖于 RGB 子像素并排排列这种模式, 同时具有高刷新率、低能耗和多灰阶等特点<sup>[79]</sup>. 电润湿彩色显示可



图 19 实际的各色电润湿显示油墨及其吸收光谱

Fig. 19. Practical various-color oils for electrowetting display and their absorption spectra.



以采用单层结构和多层结构两种方式来实现, 本节将对各种结构实现彩色显示的机理和特点进行简要说明.

单层的电润湿结构的每个像素只能实现对一种颜色光的透光性调制, 为了实现彩色显示, 需要在水平方向上将 RGB 三原色子像素并排排列, 通过相加混色的方式实现彩色显示. 实现三原色子像素的方式有三种, 一种是采用彩色滤光片, 此时电润湿像素只负责白光的开关, 类似 LCD 显示; 另一种方式是采用填充三原色油墨的子像素, 三个子像素分别负责一种颜色的调制; 最后一种是采用场顺序光源发出三原色的光, 通过电润湿像素控制各颜色光的透过. 本文主要介绍彩色滤光片方案.

成本最低、工艺最简单的全彩电润湿显示方法是采用 RGB 滤光片, 这种方法是现有彩色显示最通用的彩色化方式, 因此技术成熟度高, 易于实现产业化生产. 但是滤光片的光透过率只有 1/3, 因此严重限制了彩色显示器件的亮度.

彩色电润湿显示结构如图 20 所示<sup>[80]</sup>, 该方法通过控制黑色油墨来达到对可见光的吸收, 在像素单元上方会有 RGB 滤光片, 每一个滤光片子像素与一个电润湿像素相匹配, 三个电润湿像素就构成了一个显示像素. 在各子像素中由黑色油墨来控制透光率, 当油墨完全收缩时, 光线能够通过, 此时该子像素就会呈现出像素格上方滤光片的色彩, 当油墨扩散铺展时, 光线被吸收, 此时该子像素就会呈现黑色. 利用三种基色光的叠加和混合, 达到全彩色显示的目的.

上述彩色电润湿显示结构制造工艺成熟可靠, 与 LCD 的制造工艺非常相似. 该方式并不需要 LCD 中的滤光片, 当其应用在透射式显示中, 亮度会是 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如图 21 所示<sup>[81]</sup>. 将滤光片放置在样品玻璃基板的内侧, 非常直观的看到采用彩色滤光片, 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.

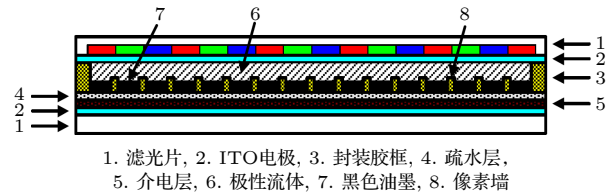


图 20 基于彩色滤光片的全彩电润湿显示结构<sup>[80]</sup>

Fig. 20. Full-color electrowetting display device structure based on color filters<sup>[80]</sup>.

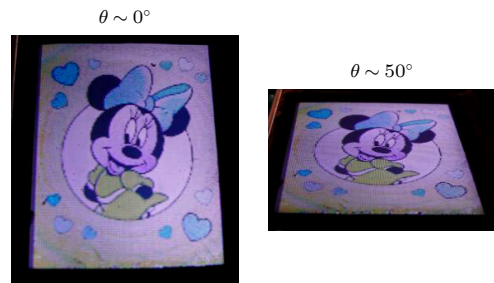


图 21 基于彩色滤光片的透射式全彩电润湿显示屏 (a)  $\theta \sim 0^\circ$ <sup>[81]</sup>; (b)  $\theta \sim 50^\circ$ <sup>[81]</sup>

Fig. 21. Transmissive full-color electrowetting display screens based on color filters: (a)  $\theta \sim 0^\circ$ <sup>[81]</sup>; (b)  $\theta \sim 50^\circ$ <sup>[81]</sup>.

透射式全彩电润湿显示的色域如图 22 所示, 采用 RGB 相加混色法的显示色域为以三原色的色坐标为顶点的三角形区域. 从图 22 可以看出, 当采用普通黑色油墨 A 时, 显示屏的色域可以达到 31% NTSC, 当采用高摩尔吸光系数的黑色油墨 C 时, 显示屏的色域可以达到 104% NTSC. 由此可见采用滤光片的透射式电润湿全彩显示屏具有足够高的显示色域.

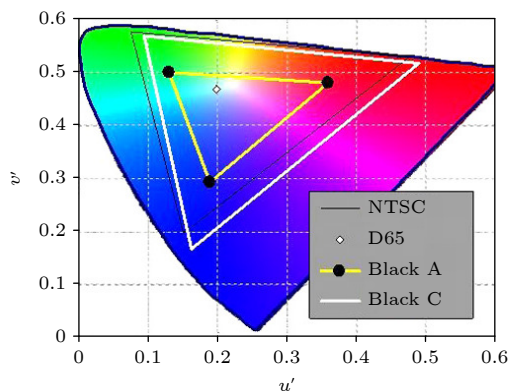


图 22 基于彩色滤光片的透射式全彩电润湿显示屏色域<sup>[81]</sup>  
Fig. 22. Color gamut of transmissive full-color electrowetting display screens based on color filters<sup>[81]</sup>.

电润湿电子纸是一种依靠环境光来实现的反射式显示, 而由于滤光片对光的吸收所造成的光能量损失是无法通过增大背光源亮度来补偿的. 除了滤光片的光透过率低 (1/3), 包括像素的开口率、各层材料的光吸收及反射板的反射率等也都会进一步造成反射率的下降, 显示的最终效果会大打折扣, 导致最终显示器件的反射率将低于 20%, 而亮度的降低同时也会影响到显示屏的色域, 使其大幅缩减.

彩色电润湿显示结构有单层和多层两种类型, 单层彩色电润湿显示是把水平方向上多个不同颜色的子像素作为一个彩色显示像素, 而多层彩色电润湿显示则是在垂直方向上将多个不同颜色的子像素作为一个彩色显示像素, 因此多层彩色电润湿显示其在平面内的任何一个像素都是可以独自实现全彩显示的, 具有较高的分辨率. 按照叠加层数, 多层彩色电润湿显示结构又可以分为两层叠加和三层叠加. 本文主要介绍三层叠加方案.

采用 RGB 三原色进行平面混色的方法为相加混色法, 而基于 C(青色), M(洋红色), Y(黄色) 三原色进行垂直混色的方法为相减混色法. 如图 23 所示, CMY 分别与 RGB 为互补色, 吸收对应互补颜色的光线, 并透射其他两种颜色的光线. 当 CMY 三原色两两叠加时, 则会同时吸收 RGB 中的两种互补光线, 显示另一种光线的颜色. 例如黄色 Y 和青色 C 叠加时, 会吸收蓝色 B 和红色 R 的光线, 此时将显示出绿色 G. 当 CMY 三种颜色叠加时, 则会吸收 RGB 所有的光线, 此时显示黑色<sup>[79,81,82]</sup>.

如图 24(a) 所示, 利用垂直叠加的方式来搭建三层电润湿可单独操纵像素开关的显示层, 任何一

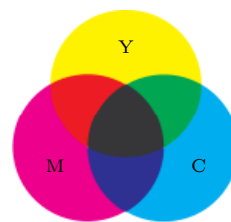


图 23 相减混色原理

Fig. 23. Principle of subtractive color mixing.

层像素都只负责调控 RGB 中的一种颜色, 其他两种色彩的传输不会受到其影响, 在三层子像素的协同作用下可在垂直方向上实现全彩显示. 这样的结构框架下呈现出 CMY, RGB 及黑白八种颜色状态时的混色方式及三层子像素的开光状态如图 24(b) 和图 24(c) 所示, 在三层像素完全扩散铺展开, RGB 光会被三层油墨全部捕获吸收, 这时呈现出来的像素颜色为黑色; 在三层油墨处于聚合缩回的状态时, 不管哪一层像素都不会有吸光能力, 此刻像素就会呈现较高的亮度并且色彩呈现为白色; 三层油墨中状态分布为两层收缩, 一层铺展时, 像素单元就会呈现出铺展层的色彩; 当三层油墨中一层收缩, 剩下的两层处于铺展状态时, 像素单元就会呈现收缩油墨层互补色. 通过操纵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<sup>[83]</sup>.

由三层叠加实现的电润湿全彩显示器原理图可以看出, 该方法具有以下突出优点: 1) 无需滤光片, 反射亮度较高; 2) 黑色状态的反射率较低; 3) 水平方向上没有子像素, 在垂直方向上混色, 有较高的分辨率; 4) 色域广, 色彩饱和度高; 5) 可以呈现的色彩数为单层灰阶数量的三次方, 能实现全彩、真彩显示.

华南师范大学于 2018 年已经制作出基于三层叠加的无源矩阵驱动的电润湿全彩电子纸样机, 如图 25(a) 所示. 从图 25(a) 可以看出, 该样机仅依赖环境光时, 可实现高亮度、高色彩饱和度的反射式显示效果, 其白色反射率达 40% 以上, 色域面积大于 50% NTSC. 该样机显示色域如图 25(b) 所示, 可以看出, 基于垂直叠加混色的显示色域为以 CMY, RGB 六原色的色坐标为顶点的六边形, 而不是以 RGB 三原色的色坐标为顶点的三角形. 通过进一步提升像素的开口率、彩色油墨的摩尔吸光系数及光谱、优化器件结构, 基于三层叠加的电润湿彩色电子纸显示屏的色域还有很大的提升空间.

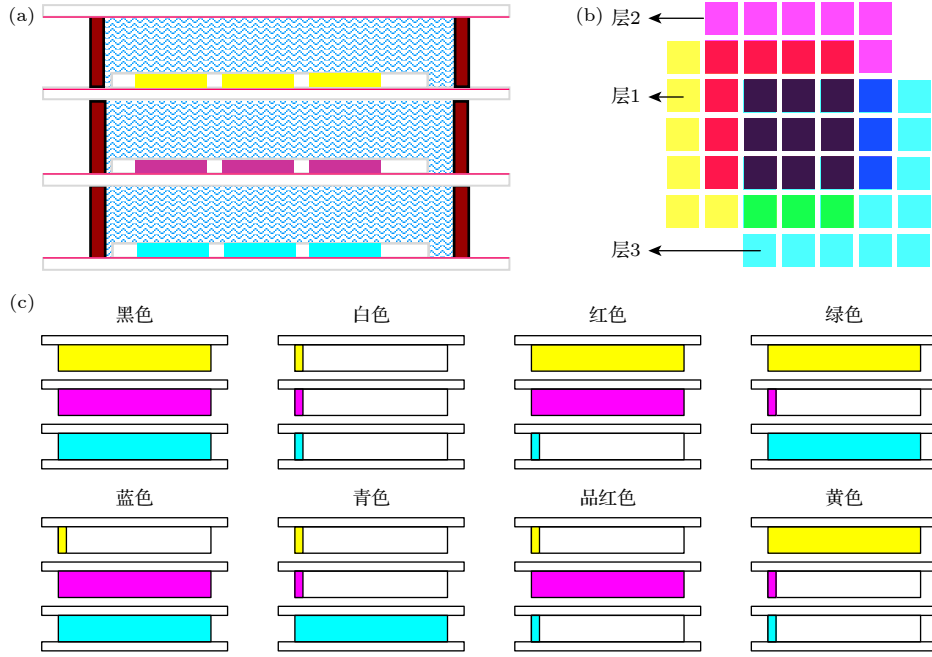


图 24 (a) 三层叠加彩色电润湿显示器结构; (b) 三层叠加彩色电润湿显示器原理图及 (c) 混色方法<sup>[83]</sup>

Fig. 24. (a) Structures of three-layer superposed color electrowetting display; (b) principles of three-layer superposed color electrowetting display and (c) methods of color mixing<sup>[83]</sup>.

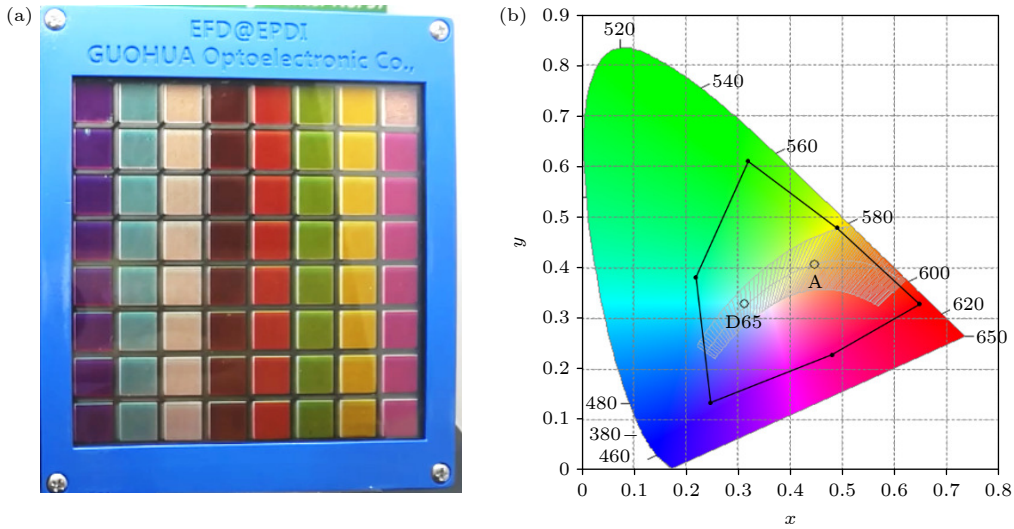


图 25 基于三层叠加的全彩电润湿显示样机 (a) 及其色域 (b)

Fig. 25. Prototype of full color electrowetting display devices (a) based on three-layer superposition and its color gamut (b).

### 5.3 电润湿液体透镜

利用电润湿原理将液滴置于透明衬底上, 则可以利用电润湿修饰液滴形状的特点, 实现焦距可变的液体微透镜, 如图 26 所示<sup>[84-86]</sup>.

焦距  $f$  与外电压  $U$  的关系可近似由下列公式推导得到. 假设液滴体积为  $V$  并符合完美球面形状, 接触角为  $\theta$ , 液滴的厚度为  $h$ , 曲率半径为  $R$ , 则满足下列几何关系:

$$V = \frac{\pi}{3} h^2 (3R - h), \quad \cos \theta = 1 - \frac{h}{R}. \quad (29)$$

根据造镜者公式, 假设液滴外部为空气 (折射率为 1), 液滴折射率为  $n$ , 则焦距  $f$  与液滴曲率半径  $R$  关系为

$$f = R/(n - 1). \quad (30)$$

将 Young-Lippmann 方程 (3) 与方程 (29) 和方程 (30) 联立, 则可以得到焦距  $f$  与外电压  $U$  的关系:

$$f = \frac{1}{n-1} \left[ \frac{3V}{\pi \left( 1 - \cos \theta_0 - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_d U^2}{2d\gamma_{LV}} \right)^2 \left( 2 + \cos \theta_0 + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_d U^2}{2d\gamma_{LV}} \right)} \right]^{1/3}. \quad (31)$$

注意本公式仅适用于液滴的厚度  $h$  远小于液滴曲率半径  $R$  的情况, 当  $h$  与  $R$  相近甚至  $h > R$  时, 透镜则不能很好地实现聚焦功能.

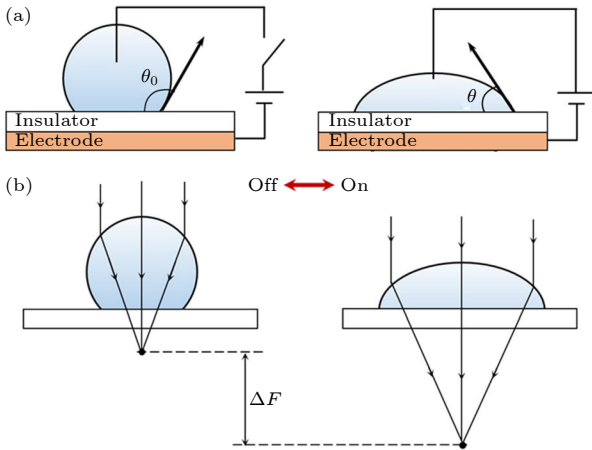


图 26 基于电润湿原理的可变焦距液体微透镜 (a) 施加电压后, 润湿性增加导致  $\theta < \theta_0$ ; (b) 可调焦距液体透镜的电润湿液滴<sup>[84]</sup>

Fig. 26. Microlens with tunable focal lengths based on electrowetting: (a) After applying voltage, the increase in wettability causes  $\theta < \theta_0$ ; (b) an electrowetting-actuated liquid droplet as a tunable-focus liquid lens<sup>[84]</sup>.

## 6 电介质物理

### 6.1 电介质与电极化

介电材料是一类高电阻率、在外电场作用下不导电但可以产生电极化的物质. 介电润湿 (electrowetting-on-dielectric) 通过在电润湿中引入介电层, 在电极-介电材料-(多相) 流体的体系中, 在电极一侧施加电压, 通过介电材料的电极化作用, 可以对介电材料另一侧的极性/非极性流体实现选择性润湿控制作用. 在电润湿应用中, 常用的介电材料 (通常也叫作疏水绝缘材料) 如表 2 所列.

电润湿显示开关过程的油墨动态变化, 可以通过测量电容的变化来进行表征. 如图 27 所示, 未加电压时, 油墨层完全覆盖于疏水绝缘层表面, 假设此时油墨厚度为  $d_o$ , 疏水绝缘层的厚度为  $d_d$ , 油墨与疏水绝缘层的介电常数分别为  $\varepsilon_o$  和  $\varepsilon_d$ , 则此时体系可看作由油墨和疏水绝缘层构成的双电容

串联, 单位面积总电容为:  $\frac{1}{C} = \frac{d_o}{\varepsilon_o} + \frac{d_d}{\varepsilon_d}$ . 而当施加电压油墨破裂收缩时, 假设开口率 (未被油墨覆盖的表面面积除以总面积) 为  $\eta$ , 则此时单位面积的总电容可以近似估计为

$$C = (1 - \eta) \left( \frac{d_o}{\varepsilon_o} + \frac{d_d}{\varepsilon_d} \right)^{-1} + \frac{\eta \varepsilon_d}{d_d}. \quad (32)$$

(32) 式表示电润湿显示器件的电容随着电压增加和油墨收缩而增加. 在理想情形开口率为 100% 时, 总电容即为介电层电容.

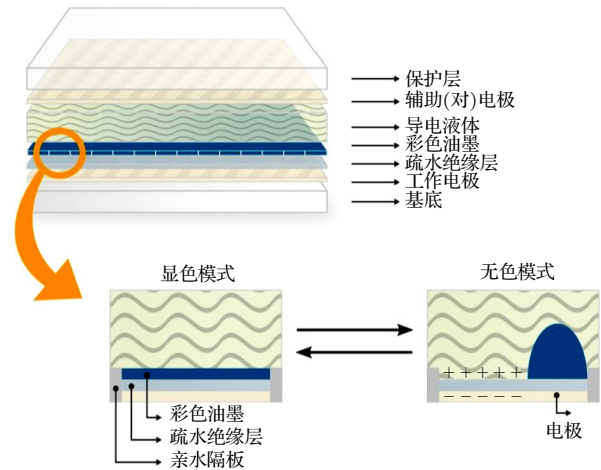


图 27 电润湿显示器件开关过程中导致的电容变化<sup>[90]</sup>

Fig. 27. Capacitance change during the switching of electrowetting display devices<sup>[90]</sup>.

### 6.2 电介质中的缺陷与漏电流

理想的电介质不存在直流电流, 然而实际的电介质内部可能存在孔洞或者缺陷, 导致形成漏电流. 在 4.4 节中, 讨论了固液界面的电荷转移与电化学反应. 然而在固液界面发生的电荷转移, 电荷最终要流入介电层另一侧的电极, 或者由介电层另一侧的电极所提供. 因此, 电荷如何穿过介电层, 其物理机制有以下几类.

1) 由于疏水绝缘层的非致密特性, 表面存在孔洞, 从而导致液体中的氢离子穿过孔洞直接到达电极表面, 与电极发生氧化还原反应, 形成法拉第电流. 该机制已在 4.4 节进行介绍.

表 2 电润湿显示器件常用介电绝缘材料及其性能概况<sup>[87-89]</sup>

Table 2. Overview of common dielectric materials and their properties used in electrowetting display devices<sup>[87-89]</sup>.

聚合物绝缘材料						
介电材料	Parylene -C/N	Teflon @AF 1600	Teflon PTFE	Cytop™	PDMS	聚氨酯
介电强度/(kV·mm <sup>-1</sup> )	268/276	21	60	110	21.2	22
介电常数	2.65/3.15	1.93	2.1	2.1	2.3—2.8	3.4
击穿电压/V	±240(DC) <1 k(AC 50—20 kHz)	—	<300(DC) <600 k(AC 1 kHz)	<120(DC) <800(AC 2 kHz)	±500(DC)	<400 (DC)
厚度/μm	3.5—30.0	0.01—0.10	25—50	0.1—1.0	38	6—35
接触角/(°)	126	120	114	110	120	50—80
加工工艺	气相沉积	旋涂/浸涂	成泡膜材料	旋涂	旋涂	旋涂
无机绝缘材料						
介电材料	二氧化硅		氮化硅		BST	
介电强度/(kV·mm <sup>-1</sup> )	400—600		500		18—54	
介电常数	3.9		7.5		225—265	
击穿电压/V	V <sub>DC</sub> ≥25		>40		V <sub>DC</sub> ≥15	
厚度/μm	0.1—1.0		0.15		0.07	
接触角/(°)	46.7		30		40.8	
加工工艺	PECVD		气相沉积		MOCVD	

2) 电子可能采取量子隧穿的方式通过介电层。根据量子力学, 量子隧穿的概率与介电层厚度为近似指数衰减的关系, 考虑到电润湿显示器件中介电层的厚度一般为百纳米尺度, 因此电子直接隧穿通过介电层的概率非常小, 电子主要通过多步短程缺陷辅助隧穿机制通过介电层, 形成漏电流<sup>[91-93]</sup>。具体的隧穿机制如图 28 所示。

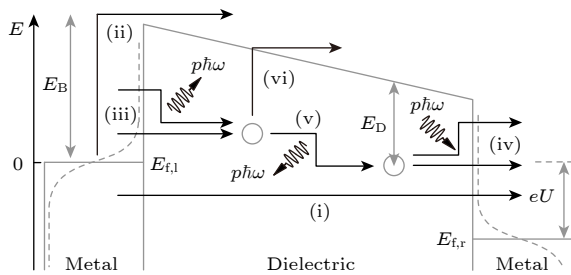


图 28 介电材料漏电微观物理机制<sup>[92]</sup>

Fig. 28. Microscopic physical mechanism of leakage current through dielectric materials<sup>[92]</sup>.

为计算缺陷辅助隧穿电流, 则需要得到电子从电极到缺陷的跃迁速率, 以及电子在缺陷之间的跃迁速率。电子的跃迁过程分为非弹性与弹性跃迁两种机制, 其中弹性跃迁中电子初末态能量相同, 非弹性跃迁中电子初末态能量不同。非弹性跃迁过程能量变化导致电子释放或吸收声子。弹性跃迁速率、非弹性跃迁速率的计算, 需要结合声子能量、

电子费米狄拉克统计分布、金属电极内部的能量态密度、参与单次电子跃迁的声子数量、电子-声子耦合强度、介电层电压、缺陷态在介电材料带隙中的位置、介电层厚度、缺陷态的位置等参数计算, 并且考虑缺陷态在三维空间的分布和静电学泊松方程计算得到漏电流<sup>[93]</sup>。

### 6.3 电介质的老化物理

通过热加速老化实验, 可以研究电润湿显示体系中水/含氟聚合物介电层/ITO 电极的稳定性和失效模式<sup>[94]</sup>。实验发现, 含氟聚合物介电层和 ITO 电极在高温、高电压作用下, 均会发生老化失效, 如图 29 所示。其中 ITO 电极的老化失效由电化学因素决定, 在 4.4 节中已经进行讨论。

介电层老化失效的物理机制存在多种可能性<sup>[95]</sup>, 例如有热化学模型、阳极空穴注入模型、幂律电压模型、指数模型等。这些模型都可以解释实验中可观测的部分趋势, 例如介电失效所需的时间与温度、电场的相关性等。介电薄膜寿命的定义为介电薄膜可以在持续的外加恒定电压下不失去绝缘特性的时间。然而, 这些模型要么是经验模型, 要么是过于简化的物理描述, 这些物理描述不能正确地描述微观化学键断裂过程的复杂性, 例如化学键断裂过程可能会受到电荷载流子、相邻缺陷的局部影响。

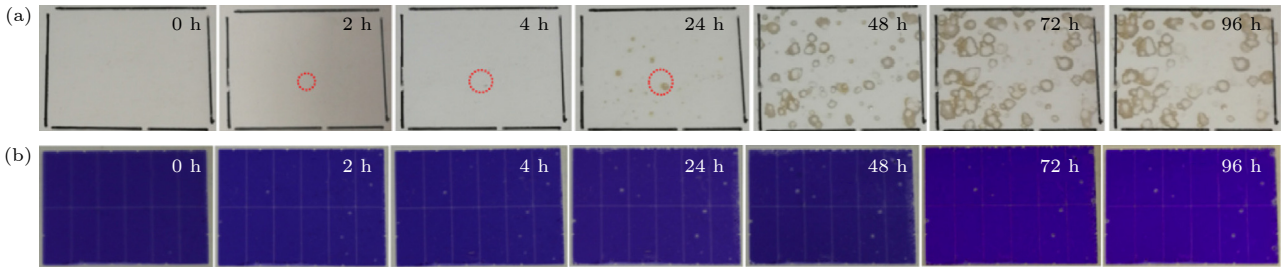


图 29 电润湿显示器件在热加速老化实验下的失效过程<sup>[94]</sup>

Fig. 29. Failure process of electrowetting display devices under thermal accelerated aging experiments<sup>[94]</sup>.

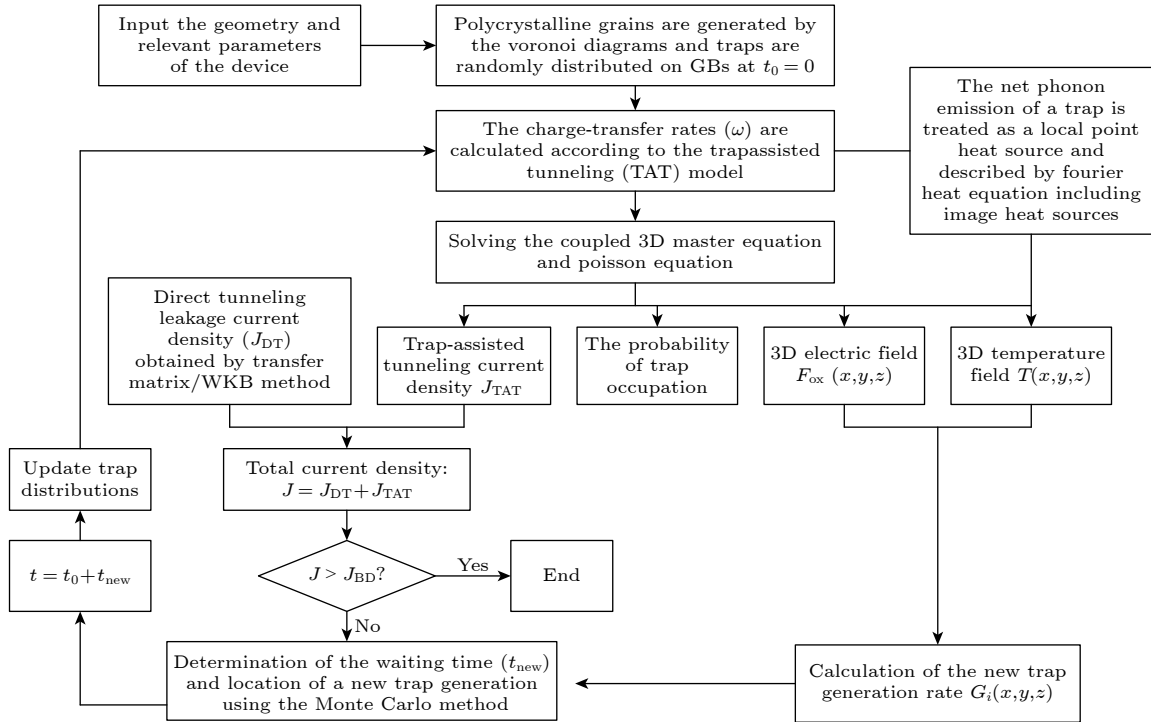


图 30 多晶介电薄膜老化失效的物理模型及计算流程图<sup>[96]</sup>

Fig. 30. Flow diagram and physical modeling of dielectric breakdown for polycrystalline thin films<sup>[96]</sup>.

近期, 本研究组建立了多晶介电薄膜经时击穿 (TDDB) 过程的三维机理模型<sup>[96]</sup>. 该模型基于电子的多声子缺陷辅助隧穿理论, 考虑了介电层晶粒边界处缺陷位置与能量的离散性, 通过求解描述隧穿电荷动力学的三维主方程和泊松方程, 得到穿过介电层的漏电流密度. 同时将每个电荷捕获和发射的净声子作为局部点热源处理, 将局部产热功率导入傅里叶热流方程进行三维温度分布计算. 新的缺陷态位置由局部温度和电场确定其概率并由蒙特卡罗算法生成, 随后将其纳入下一轮的电热耦合性质计算. 该计算过程形成正反馈回路, 逐渐导致陷阱密度、温度和漏电流密度的增加, 最终导致介电击穿. 结合实际材料参数, 该模型能较好地近似再现出不同介电层厚度、电压和温度下的实验漏电

流密度-电压特性曲线和击穿时间的威布尔分布, 如图 30 所示.

基于该模型研究发现, 在实际器件中, 当介电层接近击穿时, 电子在三维缺陷之间的传输过程对漏电流的贡献不可忽略. 同时, 该模型的一大特色是识别与每个缺陷相关的漏电流, 通过对比 TDDB 过程中各个部分缺陷对漏电流的贡献发现, 在 TDDB 的早期阶段, 电流的增加主要是由于缺陷浓度的增加; 在接近击穿的 TDDB 的后期, 增加的电流是同时由于缺陷浓度的增加和电子在缺陷与缺陷之间跳跃速率的上升造成的电流增加. 该模型使用三维主方程方法计算效率高, 可以实现在标准台式机上轻松完成  $10^3$  个缺陷的演化计算, 并为介电层的可靠性优化提供了新的设计准则.

### 6.4 介电泳效应

介电泳 (dielectrophoresis, DEP) 是与电润湿有一定相似性, 但又有显著不同的另一类物理效应. 介电泳与电润湿均为外加电压/电场对液体的调控. 但电润湿操控的是导电流体, 介电泳操控的是介电流体 (例如电润湿显示中的油墨材料). 与电润湿对导电流体中的离子施加电场力不同, 介电泳的原理则是针对介电材料中的电极化效应进行流体的操控 [97,98].

介电泳是有质运动效应的一个例子, 其基础是非均匀电场施加在电偶极子上的力. 液体介电泳的现象可以简单地描述为: 非均匀电场中的介电液体倾向于聚集在高电场强度的区域 (图 31(a)); 这种相同的力将这种液体中的气体或蒸汽泡从强场中排斥出来 (图 31(b)). 因为液体是可变形的, 所以液体也会受到不均匀电场的影响. 一旦液体被吸入强场区域, 液体物质往往呈现出其自由表面大致与电场线相平行的形状 (图 31(c)).

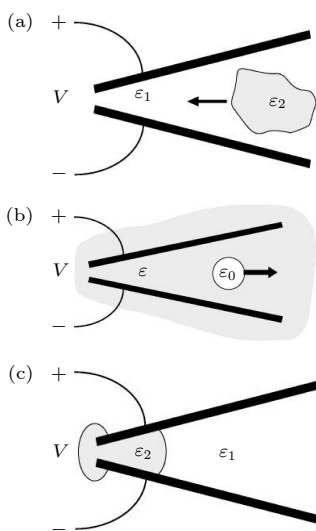


图 31 液体介电泳现象 (a) 介电液体朝向更强电场的方向运动 [97]; (b) 介电液体中的气泡远离强电场方向运动 [97]; (c) 液体的自由界面趋向与电场线平行 [97]

Fig. 31. Liquid DEP phenomenology: (a) Dielectric liquid drawn into a strong electric field [97]; (b) bubble repelled from a strong electric field [97]; (c) controlled liquid profile with surface parallel to the applied electric field [97].

液体介电泳与离子拖曳效应、电对流 (electroconvection)、电渗流 (electro-osmosis) 和其他电流体动力学 (electrohydrodynamics) 现象的不同之处在于, 它实际上不是一种泵送机制. 相反, 它以类似于毛细现象的方式影响流体静力平衡.

如图 32 所示, 在两平行共面电极之间的介电流体在介电泳力与重力相互作用下达到平衡, 其上升高度为:  $h_{DEP} \approx \frac{(\epsilon - \epsilon_0) E^2}{2\rho g}$ . 其中  $\epsilon$  为介电流体的介电常数,  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $E$  为电场,  $\rho$  为介电流体的密度,  $g$  为重力加速度. 这个结论与毛细管中液体由于毛细力与重力相互作用导致的上升 ( $h_{CAP} \approx \frac{2\gamma}{\rho g r_c}$ ,  $\gamma$  为表面张力,  $r_c$  为毛细管半径) 具有相似性.

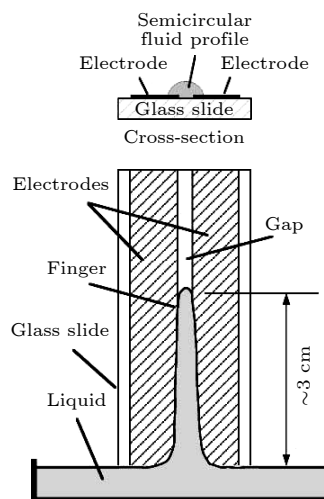


图 32 液体介电泳实验操控微流体向上运动, 直至介电泳力与重力相平衡. 图中介电性的油性液体在两个平行共面电极之间的缝隙中上升, 并且截面为与电场线相平行的半圆形状 [97]

Fig. 32. Liquid DEP experiments with micro liquid moving upwards until DEP is balanced by gravity. Dielectric oil moves upwards within the slit between two parallel coplanar electrodes, with the cross section of the liquid in a semi-circle shape parallel to electric fields [97].

## 7 热物理

电润湿显示器件在实际应用过程中, 会处于不同环境温度情形下, 例如, 季节变化、阳光直射等因素, 均会影响器件内部的温度. 另一方面, 在高频电压驱动、长时间工作条件下, 尽管电润湿静态功耗很低, 但也有可能有一部分电能转化为热能. 因此, 本节对电润湿显示器件相关的热物理进行简要介绍.

### 7.1 流体中的热传导与热对流

所谓热传导, 就是指研究对象内部存在温度差或是两个物体直接接触, 但没有相对运动, 热量传递只靠物体内部的微粒热运动. 热对流是指不同温

度的各部分之间在接触时发生相对位移进而导致的热量传递过程. 在流体中, 热传导和热对流同时存在. 在流体内部存在温度梯度, 流体发生自然对流时, 流体内部热传导和热对流的相对强弱, 可以通过瑞利 (Rayleigh) 数  $Ra = \frac{g\beta(T_{\text{wall}} - T_{\infty})L^3}{\nu\alpha}$  来表征. 其中  $g$  为重力加速度,  $\beta$  为流体的热膨胀系数,  $T_{\text{wall}}$  为流体边界壁面温度,  $T_{\infty}$  为流体内部温度,  $L$  为流体在竖直方向的尺度,  $\alpha$  为流体热扩散系数,  $\nu$  为流体的运动黏度.

如图 33 所示 [99], 在方形封闭空间内的流体, 左侧壁面为恒定高温, 右侧壁面为恒定低温, 上下壁面均为绝热壁面. 当瑞利数较低时 (图 33(a)), 流体内部的热量传递以热传导为主, 等温线近似平行于左右壁面. 当瑞利数增大时 (图 33(b)), 左侧流体被加热后密度略微下降, 因此向上运动; 左下侧因为流体减少, 右下侧的流体向左流动进行补充. 从而使得流体形成顺时针方向的流动闭环, 如图 34 所示. 流体的流动带动热量传输, 形成热对流, 导致上层流体更多被高温区占据, 下层流体更多被低温区占据. 当瑞利数进一步增大时, 热对流效应超过热扩散效应, 使得等温线逐渐由竖直变为水平 (图 33(c) 和图 33(d)), 并且流线从单一涡旋演化为双涡旋.

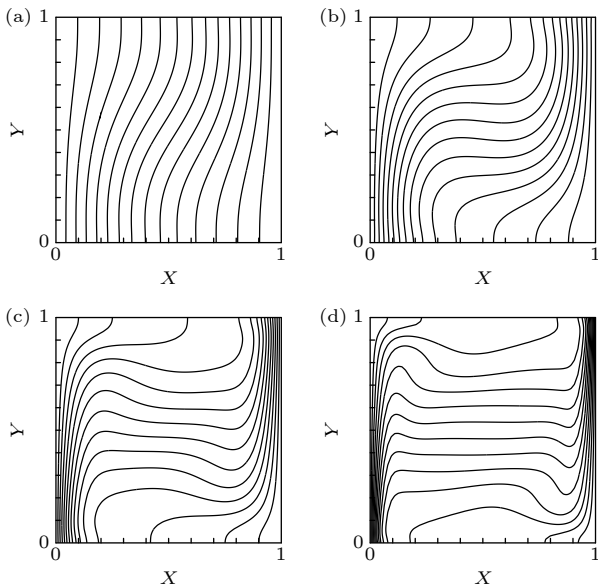


图 33 流体内部在自然对流情形下不同瑞利数  $Ra$  对应的等温线分布 (a)  $Ra = 10^3$  [99]; (b)  $Ra = 10^4$  [99]; (c)  $Ra = 10^5$  [99]; (d)  $Ra = 10^6$  [99]

Fig. 33. Isotherms for a fluid under natural convection, with different Rayleigh numbers: (a)  $Ra = 10^3$  [99]; (b)  $Ra = 10^4$  [99]; (c)  $Ra = 10^5$  [99]; (d)  $Ra = 10^6$  [99].

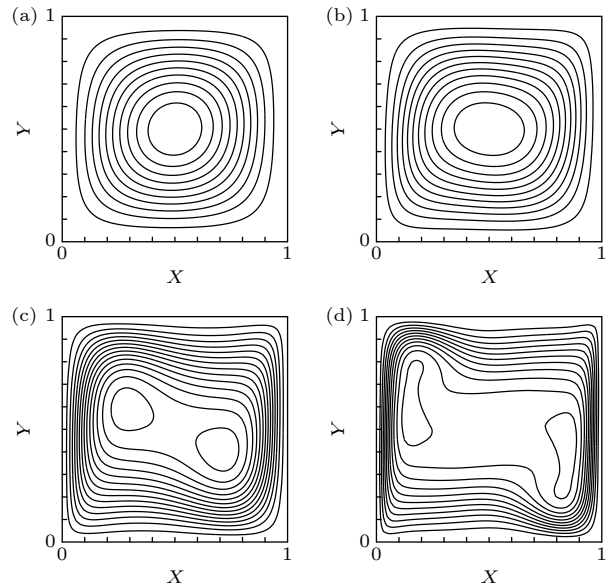


图 34 流体内部在自然对流情形下不同瑞利数对应的流线分布, 分别对应图 33 中的四种情况 (a)  $Ra = 10^3$  [99]; (b)  $Ra = 10^4$  [99]; (c)  $Ra = 10^5$  [99]; (d)  $Ra = 10^6$  [99]

Fig. 34. Streamlines for a fluid under natural convection, for the four cases in Fig. 33: (a)  $Ra = 10^3$  [99]; (b)  $Ra = 10^4$  [99]; (c)  $Ra = 10^5$  [99]; (d)  $Ra = 10^6$  [99].

## 7.2 电润湿与气液相变

近期美国休斯敦大学的 Liu 研究组 [20] 展示了电润湿效应可以调控气液相变. 在这项工作中, 该团队提出了一种主动沸腾增强的替代方法, 该方法利用电润湿以可逆且稳健的方式快速调节表面润湿性. 通过这种方法, 固有的疏水沸腾表面可以在中低程度的热通量下工作, 自发形成核沸腾起始点 (onset of nucleate boiling, ONB), 并且可以获得优异的沸腾传热系数. 在高热通量情形下气泡聚集, 可以通过激活电润湿效应, 使得表面在几分之一秒内变为亲水性表面, 从而使得表面可重新发生液体润湿, 以延迟临界热流. 此外, 该研究中使用了交流驱动电润湿, 在液-气界面激发时谐形状振荡 [100], 这可以用来产生有利的气泡动力学并诱导界面不稳定性, 从而抑制膜沸腾的发生. 为了研究交流电润湿增强池沸腾传热, 该论文分别在疏水表面 (作为基准) 和交流电润湿增强表面上, 在广泛的沸腾条件下 (核沸腾起始、完全发展的核沸腾到临界热流下的膜沸腾) 进行了实验, 如图 35 所示. 并且利用同步高速光学成像和红外热成像方法, 同时得到了沸腾表面上的气泡动力学和时空分辨的壁温和热通量分布.

该工作表明, 交流电润湿效应可以有效地增强

池沸腾传热. 交流电润湿对气泡动力学的关键影响包括: 1) 它限制了三相接触线在沸腾表面上的扩展, 2) 它刺激了液-气界面的界面振荡, 随后在气泡附近的液体中诱导了强烈的流动. 因此, 交流电润湿通过触发池沸腾起始处的早期气泡脱附来加速沸腾循环, 并在完全发展的核沸腾中抑制气泡聚结. 此外, 交流电润湿能够在临界热流条件下使蒸汽膜不稳定, 并使膜沸腾恢复为成核沸腾. 实验观察到在从池沸腾起始到临界热流的整个沸腾条件

范围内, 交流电润湿增强的池沸腾优于在基准疏水表面上的池沸腾. 具体实验数据表明临界热流提高了 85%, 最大沸腾传热系数提高了 41%.

### 7.3 温度梯度液滴输运

随着温度的上升, 一般表面张力会下降. 利用这个原理, 液滴在温度梯度的环境下, 不同位置的表面张力产生不平衡, 可以使得液滴朝某一个方向定向运动. 如图 36 所示, 液滴的运动根据表面润湿性呈现两种不同的状态: 液滴向亲水表面上的较冷区域迁移, 但在疏水表面上反转. 这是因为, 亲水表面液滴两侧的表面张力为“拉力”, 疏水表面液滴两侧的表面张力为“推力”. 降低内外两相的黏度比, 可以使热毛细作用形成的漩涡强度加大, 进而导致液滴的迁移速度增加. 在此过程中发现接触角滞后 (前进接触角和后退接触角之差大于零) 现象, 与两相的黏度比和接触角等都无关. 随着接触角的增加, 液滴输运速度和接触角迟滞会先降低, 再增加, 最小值出现在接触角 90° 时. 利用电润湿改变接触角的特点, 则有可能改变液滴输运的方向, 实现热电耦合液滴输运操控.

## 8 瞬态物理与驱动波形调控

### 8.1 电润湿的瞬态电学响应

电润湿显示器件应用中, 施加电压后油墨液体薄膜破裂收缩的瞬态特性, 对于快速动态的显示效果是至关重要的 [101]. 在施加电势的情况下, 导电液体 (例如水) 内部表面电荷在 (油水) 界面累积, 这导致油膜上存在静电压力. 只要电位足够高, 就会在油膜中形成波动, 该波动将随着时间的推移而增长, 直到油膜破裂. 对抗油膜上静电拉力的是毛细恢复力 [102]. 在一个非限制系统中, 这种波动的波长是由电毛细波频谱的最快增长 (非稳) 模式描述的. 由于液膜中的摩擦, 与小波长相比, 大波长需要更长的时间才能形成, 而对于较短的波长, 毛细恢复力阻碍了静电驱动力的有效性. 在不受约束的液膜中, 可以发现油墨破裂取决于膜厚度和施加电压的连续波谱. 在电润湿显示应用常见的方形和矩形限域情形中, 由于油墨液面弯月面钉扎到像素壁, 可以预见油墨非稳模式中的典型波长将被离散化. 这使我们能够定义不同模式之间的转换电压, 并导致阈值电压的存在, 即油墨破裂所需的最低电压, 低于该阈值电压, 薄膜保持稳定, 如图 37 所示.

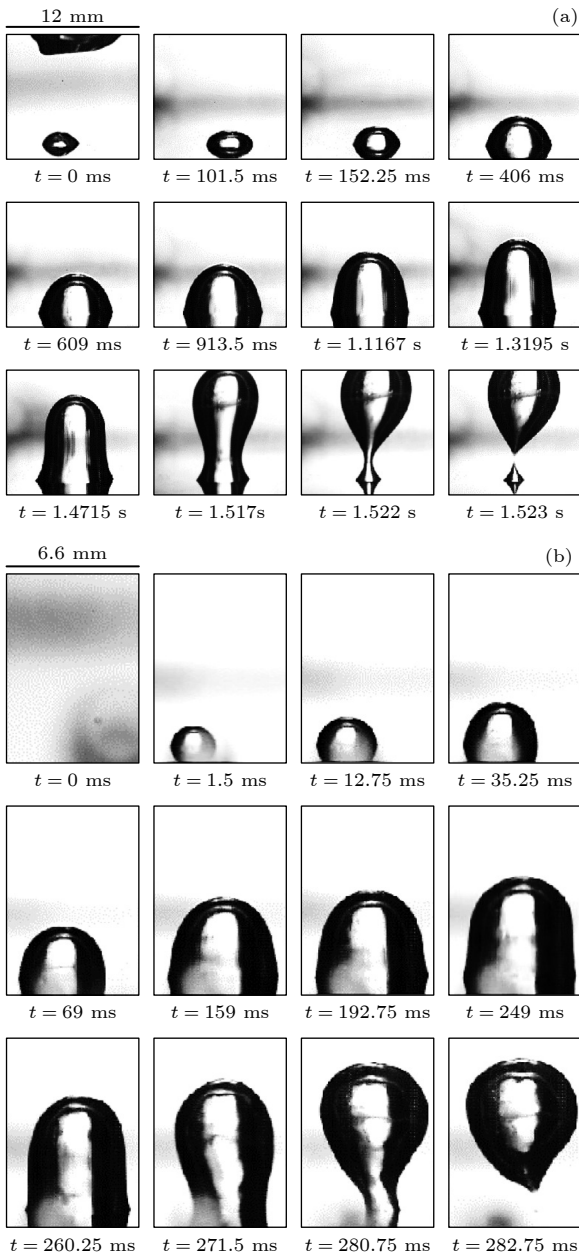


图 35 电润湿效应对临界沸腾液体中气泡生长速度的增强实验结果 (a) 未加电情况 [20]; (b) 施加交流电润湿情况 [20]  
Fig. 35. Effects of electrowetting on bubble ebullition at onset of nucleate boiling: (a) Without electrowetting [20]; (b) with AC electrowetting [20].

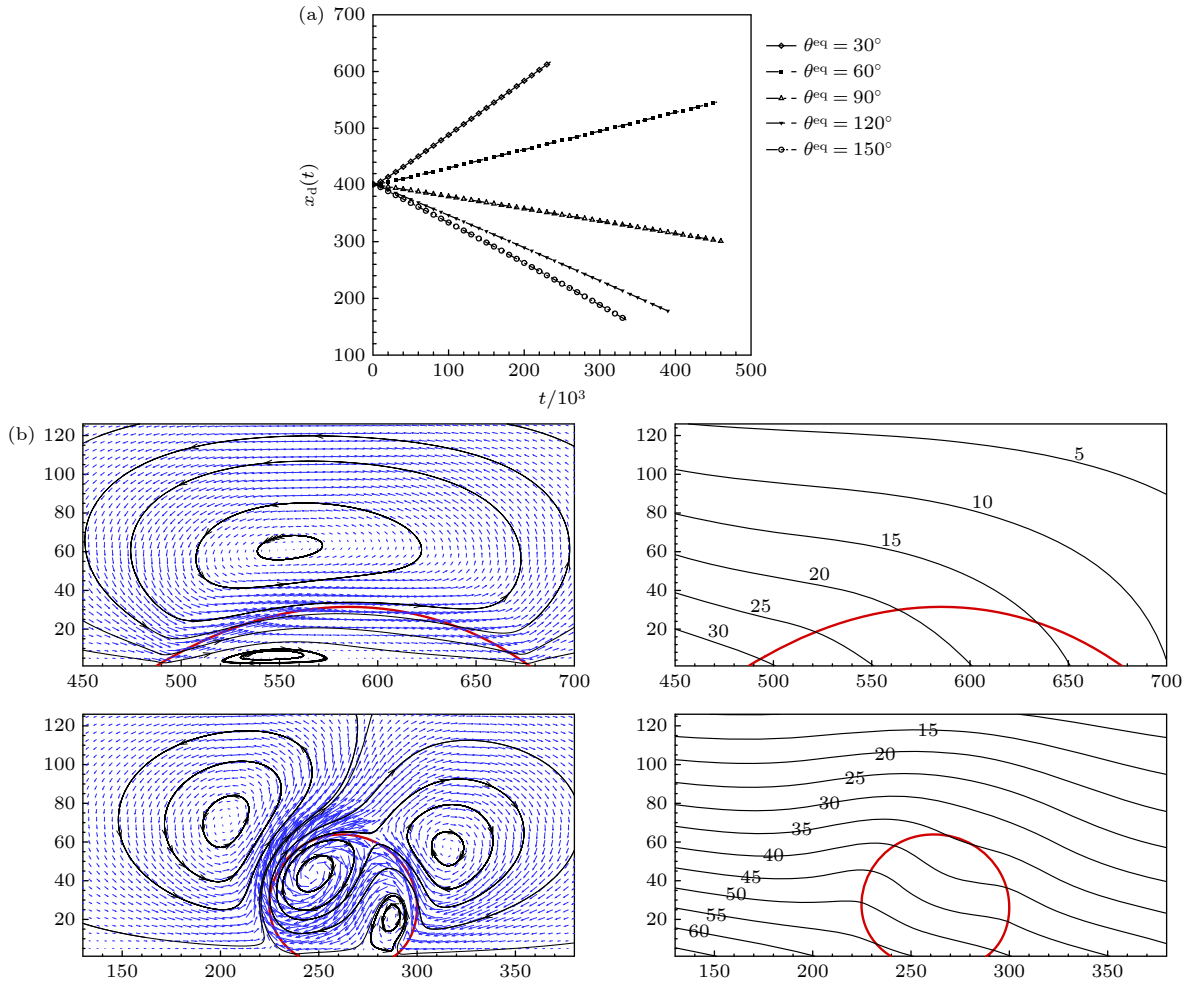


图 36 温度梯度导致的液滴输运在亲疏水情形下表现出相反的运动方向 (a) 液滴中心位置与时间的关系<sup>[57]</sup>; (b) 亲疏水情况下的流场、温度场的分布<sup>[57]</sup>

Fig. 36. Droplet transport driven by temperature gradient, with opposite directions for hydrophilic and hydrophobic surfaces: (a) Droplet centroid position as a function of time<sup>[57]</sup>; (b) streamlines and isotherms for hydrophilic and hydrophobic cases<sup>[57]</sup>.

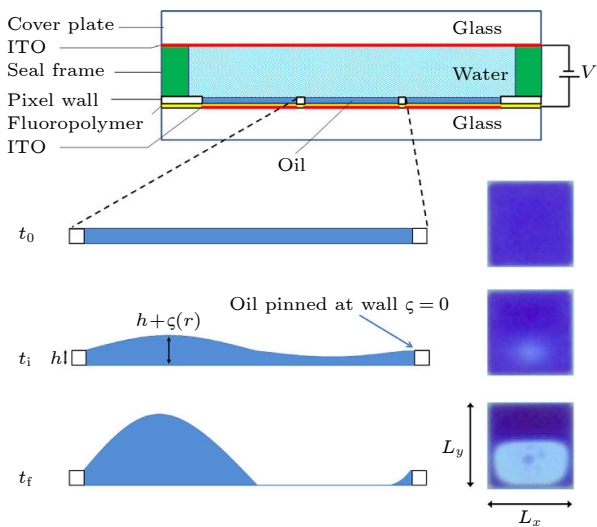


图 37 电润湿显示器件中油墨破裂的瞬态过程<sup>[101]</sup>

Fig. 37. Transient behavior of oil rupture in electrowetting display devices<sup>[101]</sup>.

油墨破裂的物理模型可由下列公式推导得出. 假设油墨的厚度在平衡厚度  $h$  的基础上有一个小的偏离  $\zeta$ : 即  $h(r, t) = h + \zeta(r, t)$ , 则油墨上的压强可写为

$$P(x, y, t) = \left[ \gamma \nabla^2 + \frac{1}{2} C''(h) U^2 \right] \zeta(x, y, t) + P_0, \quad (33)$$

其中  $C(h)$  是油墨的电容 (与厚度  $h$  有关);  $\gamma$  是油水界面表面张力;  $U$  是外加电压. 等号右侧第一项是毛细管恢复压力, 而第二项是倾向于使膜不稳定的压力的静电分量. 油膜电容的二阶导数衡量了由于油膜高度的微小变化而调制静电压力的方式<sup>[103]</sup>. 方程 (33) 在液体被钉扎的矩形区域中是有效的. 在矩形区域外, 参考压力为零. 在该区域中发生的压力跳跃  $P_0$  是为了确保体积守恒<sup>[104]</sup>.

如果液滴弯月面形状变化的压力已知, 则流体流动由薄液膜斯托克斯方程的润滑近似控制<sup>[103]</sup>:

$$\frac{\partial h(r,t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \left( \frac{h^3}{3\eta} \nabla P \right), \quad (34)$$

其中  $\eta$  为动力黏度. 在矩形限域空间中的波动模式为

$$\varsigma_{mn}(x,y) = \varsigma_{mn} \sin\left(\frac{m\pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{L_y}\right), \quad (35)$$

其中  $m, n$  为正整数. 这些模式满足钉扎边界条件. 然而,  $m$  和  $n$  均为奇数的模式不满足体积守恒, 因此在这些情况下, 考虑纯模式是不合理的, 这一缺点可以通过调用压力跳变  $P_0$  来解决. 薄膜演化方程可以用于导出每个模式的初始扰动的时间演化. 模式的特征在于波数  $k_{mn}$  必须与像素尺寸兼容:

$$k_{mn}^2 = \pi^2 (m^2/L_x^2 + n^2/L_y^2). \quad (36)$$

油墨表面波动振幅由指数增长 (或收缩) 控制, 速率如下:

$$\tau_{mn}^{-1} = \frac{h^3 \gamma}{3\eta} k_{mn}^2 [k^2(V) - k_{mn}^2]. \quad (37)$$

静电驱动力也可以写成波数:

$$k^2(V) = V^2 C''(h)/(2\gamma). \quad (38)$$

在方程 (37) 和方程 (38) 中插入实际系统的典型参数值, 可以得到油墨瞬态动力学为毫秒的时间尺度. 研究发现, 油膜的高度几乎不会影响其高度变化速率, 因为流体动力学的摩擦随油膜高度的立方成比例, 而驱动力  $C''(h) \sim h^{-3}$ , 从而导致恒定的油墨高度变化速率. 然而, 我们确实发现油墨高度变化速率与所施加的电压有很强的依赖性. 这两个结果均在实验中得到定量证实.

## 8.2 电润湿的驱动波形调控

电润湿显示光电响应曲线的位置和形状直接取决于较多的几何和材料参数, 称其为像素参数. 如图 38 所示. 驱动电压与这些像素参数之间的关系由以下公式给出:

$$V = \sqrt{2\gamma d_d / (\varepsilon_0 \varepsilon_d)}, \quad (39)$$

其中  $d_d$  和  $\varepsilon_d$  分别是电介质 (含氟聚合物) 的厚度和介电常数;  $\gamma$  是油/水界面的界面张力. 因此, 减小界面张力和电介质厚度将减小驱动电压, 而增加电介质的介电常数将具有相同的效果. 油膜的厚度也以两个重要方式起作用: 当油膜较厚时, 将需要更高的阈值电压 ( $V_{th}$ ) 才能首先打开, 并且会将光电响应曲线移至更高的电压. 如上节讨论, 后者是因为较厚的油膜会增加毛细力, 为了将像素打开到所

需程度, 电场必须克服毛细力. 随着像素的开关, 油/水界面从基本平坦变为弯曲. 当像素完全打开时, 油/水界面与像素壁顶部的夹角约为  $60^\circ$ . 油墨越多, 曲率越大, 界面张力越大, 有利于油的重新分配. 此外, 在保持油厚恒定的同时减小像素尺寸将增加工作电压. 油膜厚度和像素尺寸的这种影响可以有效地组合为一个我们称为像素长宽比 (PAR) 的参数. 这是油膜厚度与像素尺寸的比率. 低 PAR 对应较低的驱动电压 (如图 38 所示).

在电润湿显示的驱动中, 可以通过施加在两电极上的电压来控制像素的开关状态及显示灰阶, 而电润湿油墨的驱动具有明显的迟滞现象, 也就是同一电压前进过程和后退过程开口率不一致性现象, 如图 39 所示. 从图 39 中可以看出, 在电压后退过程中, 像素的开口率与电压基本呈线性关系, 且具有较宽的电压区域, 因此电润湿显示灰阶的控制一般在电压下降沿进行.

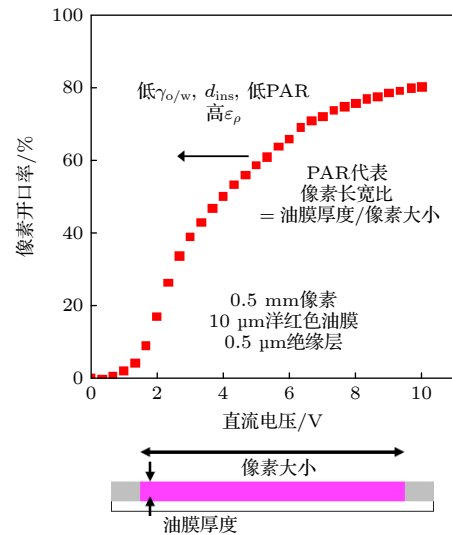


图 38 电润湿显示像素参数对光电响应曲线影响

Fig. 38. Effects of pixel parameters in an electrowetting display on electro-optical response curves.

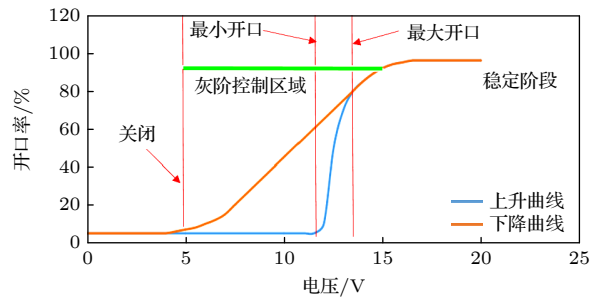


图 39 电润湿油墨驱动迟滞曲线开口率变化

Fig. 39. Change of aperture ratio in the driving delay curve of electrowetting oil.

根据驱动电润湿显示器件是有源矩阵和无源矩阵,分为两种不同的驱动波形进行驱动.有源矩阵的驱动主要通过行列扫描芯片来实现驱动每一个像素,无源矩阵的器件主要通过直接电源电压供电来驱动.其中有源驱动可分为芯片输出不同电压驱动、PWM驱动、幅频混合调制驱动.可以通过设计驱动波形,实现多级灰阶显示,如图40所示[8,105,106].

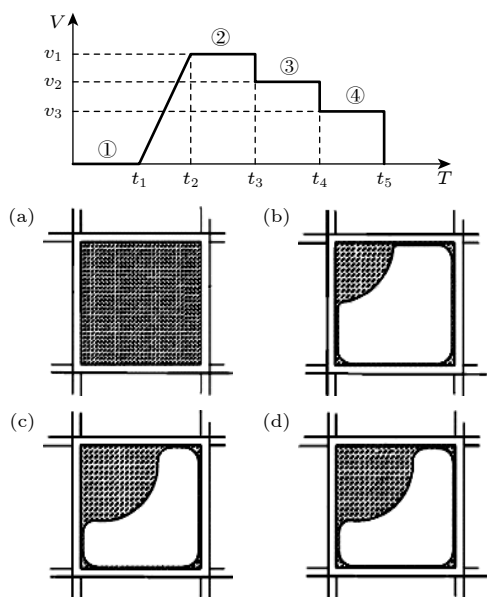


图40 电润湿显示油墨驱动电压波形及其对应油墨状态, (a)–(d)分别对应状态①–④

Fig. 40. Driving voltage waveform design for electrowetting display and the corresponding states of oil rupture. (a)–(d) corresponding to ①–④.

由于电润湿疏水绝缘层电荷会发生转移,在给电润湿显示屏持续施加特定的直流电压时,油墨随着时间出现回流现象,像素开口率出现逐渐下降的趋势,这种开口率自动下降的缺陷严重影响了电润湿灰阶显示性能.为解决油墨回流问题,驱动电润湿驱动波形不能只是单纯的正常传统波形驱动,需要设计特定的复位电压或者反向电压来改善离子电荷介陷到疏水绝缘层.因为持续施加电压的时候,随着时间累积,疏水绝缘层积累的电荷就会越来越多,导致驱动电润湿油墨的电场力越来越小,最后出现电润湿油墨回流现象.为了改善这油墨回流的缺陷影响,可以在电压下的驱动波形上每隔500 ms设计瞬间的反向脉冲.

在电压快速上升时,油墨剧烈震动并发生破裂,容易形成油墨点残留现象.通过延长驱动波形

输入电压上升时间可以有效地抑制油墨的剧烈震动而油墨分裂,进而有效地改善电润湿开口率的问题.电润湿开口率随着驱动波形输入电压上升时间的增加而变大.当输入电压上升时间延长时,使油滴有更多的时间与相邻的油滴结合或合并,从而减少了油的分裂现象,获得了更高的白色基板面积.延长驱动波形上升时间有助于最大限度地提高显示电润湿开口率,但它需要更多的时间和限制帧速率,所以改善电润湿显示质量应充分考虑开口率和响应时间.

## 9 结论

电润湿显示属于新型反射式类纸显示技术,在保留电子纸显示的低功耗、视觉健康、可柔性等特性的同时,突破彩色和视频播放两项当前束缚电子纸显示技术应用领域的瓶颈,适用于户外、便携、长时间阅读等场合的穿戴式设备、电子阅读、户外广告等众多应用产品,可为我国军用和民用市场提供全天候“绿色”显示产品,具有千亿级的直接市场规模和巨大产业辐射力.电润湿之所以有这些优点,与其内在的物理规律是密不可分的.例如,不同油墨材料的光吸收特性决定了不同的显示色彩,两相流体在电场控制下的运动速率决定了器件的开关响应时间,电介质层的可靠性则影响器件的静态功耗等.

作为极具发展前景的反射式类纸显示,电润湿显示自2003年起被国内外各大显示类企业巨头密切关注,对其重视程度一再攀升.目前,电润湿电子纸显示技术仍面临一些挑战.关键显示材料和制程设备的本土化是电润湿电子纸亟待解决的问题.研究人员正在开展一系列工作,包括研发自主可控的电子纸显示墨水,建立本土化核心材料供应链,加快高色域电子纸器件集成与驱动本土化发展,开发基于印刷制程的彩色视频显示前板制备工艺以及显示墨水填充与封装一体化核心设备.现今,电润湿显示产业正处在一个转折点,待电润湿显示关键技术突破后,其显示设备将成为更多人的选择,也将成为极具市场竞争力的产品.本文对电润湿显示器件中的相关理论,特别是润湿与电润湿、两相流体力学、微观与界面物理、光物理、电介质物理、热物理、瞬态物理等,进行了系统性地介绍.希望通过本文的抛砖引玉,使得显示相关与物理相关的

科研工作者能更多地了解这个领域,理解器件内在的工作机理,并为进一步的研发与优化提供支撑。

## 参考文献

- [1] Lueder E, Knoll P, Lee S H 2022 *Liquid Crystal Displays: Addressing Schemes and ElectroOptical Effects* (3rd Ed.) (Hoboken, United States: John Wiley & Sons Ltd.)
- [2] Chen H W, Lee J H, Lin B Y, Chen S, Wu S T 2018 *Light-Sci. Appl.* **7** 17168
- [3] Tsujimura T 2017 *OLED Displays Fundamentals and Applications* (2nd Ed.) (Hoboken, United States: John Wiley & Sons Ltd.)
- [4] Shu Y, Lin X, Qin H, Hu Z, Jin Y, Peng X 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 22312
- [5] Zhou G 2021 *Electronic Paper Display Technology* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [周国富 2021 电子纸显示技术 (北京: 科学出版社)]
- [6] Yang B R 2022 *E-Paper Displays* (Hoboken, United States: John Wiley & Sons Ltd.)
- [7] Rogers J A 2001 *Science* **291** 1502
- [8] Shui L, Hayes R A, Jin M, Zhang X, Bai P, van den Berg A, Zhou G 2014 *Lab Chip* **14** 2374
- [9] Bhowmik A K, Li Z, Bos P J 2008 *Mobile Displays: Technology and Applications* (Hoboken, United States: John Wiley & Sons Ltd.)
- [10] Heikenfeld J, Drzaica P, Yeo J S, Koch T 2011 *J. Soc. Inf. Display* **19** 129
- [11] Beni G, Hackwood S 1981 *Appl. Phys. Lett.* **38** 207
- [12] Beni G, Tenan M A 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 6011
- [13] Lippman G 1875 *Annales de Chimie et de Physique* **5** 494
- [14] Berge B 1993 *Comptes Rendus De L'Academie Des Sciences Paris Serie II* **317** 157
- [15] Hayes R A, Feenstra B J 2003 *Nature* **425** 383
- [16] Chevallot S, Heikenfeld J, Clapp L, Milarcik A, Vilner S 2011 *J. Disp. Technol.* **7** 649
- [17] Mugele F, Baret J C 2005 *J. Phys. Condens. Matter* **17** R705
- [18] Grilli S, Miccio L, Vespini V, Finizio A, De Nicola S, Ferraro P 2008 *Opt. Express* **16** 8084
- [19] Mark D, Haerberle S, Roth G, von Stetten F, Zengerle R 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 1153
- [20] Sur A, Lu Y, Pascente C, Ruchhoeft P, Liu D 2018 *Int. J. Heat Mass Transfer* **120** 202
- [21] Krupenkin T, Taylor J A 2011 *Nat. Commun.* **2** 448
- [22] Lee J, Kim C J 2000 *J. Microelectromech. Syst.* **9** 171
- [23] Walker S, Shapiro B 2006 *J. Microelectromech. Syst.* **15** 986
- [24] Jones T 2005 *J. Micromech. Microeng.* **15** 1184
- [25] Digilov R 2000 *Langmuir* **16** 6719
- [26] Oh J M, Ko S H, Kang K H 2010 *Phys. Fluids* **22** 032002
- [27] Zeng J, Korsmeyer T 2004 *Lab Chip* **4** 265
- [28] Jones T B 2002 *Langmuir* **18** 4437
- [29] Kang K H 2002 *Langmuir* **18** 10318
- [30] Papatheanasiou A G, Boudouvis A G 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 164102
- [31] Mugele F 2009 *Soft Matter* **5** 3377
- [32] Bienia M, Mugele F, Quilliet C, Ballet P 2004 *Physica A* **339** 72
- [33] Verheijen H J J, Prins M W J 1999 *Langmuir* **15** 6616
- [34] Shapiro B, Moon H, Garrell R L, Kim C J 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 5794
- [35] Song F, Ma B, Fan J, Chen Q, Li B Q 2019 *Langmuir* **35** 9753
- [36] Liu J, Wang M, Chen S, Robbins M O 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 216101
- [37] Daub C D, Bratko D, Luzar A 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 22393
- [38] Łukaszewicz G, Kalita P 2016 *Navier-Stokes Equations An Introduction with Applications* (Cham, Switzerland: Springer)
- [39] Mohamad A A 2011 *Lattice Boltzmann Method Fundamentals and Engineering Applications with Computer Codes* (Heidelberg, Germany: Springer-Verlag)
- [40] He Y, Wang Y, Li Q 2009 *Lattice Boltzmann Method Theory and Applications* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [何雅玲, 王勇, 李庆 2009 格子 Boltzmann 方法的理论及应用 (北京: 科学出版社)]
- [41] Guo Z, Shu C 2013 *Lattice Boltzmann Method and its Applications in Engineering* (Singapore: World Scientific)
- [42] Bray A J 1994 *Adv. Phys.* **43** 357
- [43] Cahn J W, Hillard J E 1958 *J. Chem. Phys.* **28** 258
- [44] Landau L D, Lifshitz E M 1980 *Statistical Physics Part 1 Course of Theoretical Physics* (Oxford, United Kingdom: Butterworth-Heinemann)
- [45] Briant A J, Wagner A J, Yeomans J M 2004 *Phys. Rev. E* **69** 031602
- [46] Swift M R, Orlandini E, Osborn W R, Yeomans J M 1996 *Phys. Rev. E* **54** 5041
- [47] Fornberg B 1988 *Math. Comput.* **51** 699
- [48] Li Q 2008 *Numerical Analysis* (5th Ed.) (Beijing: Tsinghua University Press) (in Chinese) [李庆扬 2008 数值分析 (第5版) (北京: 清华大学出版社)]
- [49] Liu H, Kang Q, Leonardi C R, Schmieschek S, Narváez A, Jones B D, Williams J R, Valocchi A J, Harting J 2016 *Comput. Geosci.* **20** 777
- [50] Sharma K V, Straka R, Tavares F W 2019 *Ind. Eng. Chem. Res.* **58** 16205
- [51] Satofuka N, Nishioka T 1999 *Comput. Mech.* **23** 164
- [52] Wichmann K R K 2019 *Ph. D. Dissertation* (Munich, Germany: Technische Universität München)
- [53] Chen S, Doolen G D 1988 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **30** 329
- [54] Qian Y H, D'Humières D, Lallemand P 1992 *EPL* **17** 479
- [55] Ruiz-Gutierrez E, Ledesma-Aguilar R 2019 *Langmuir* **35** 4849
- [56] Ren X, Wei S, Qu X, Liu F 2019 *AIP Adv.* **9** 055021
- [57] Liu H, Zhang Y 2015 *J. Comput. Phys.* **280** 37
- [58] Liu H H, Valocchi A J, Kang Q J 2012 *Phys. Rev. E* **85** 046309
- [59] Lee T, Liu L 2010 *J. Comput. Phys.* **229** 8045
- [60] Connington K, Lee T 2013 *J. Comput. Phys.* **250** 601
- [61] Fogolari F, Brigo A, Molinari H 2002 *J. Mol. Recognit.* **15** 379
- [62] Butt H, Graf L, Kappl M 2006 *Physics and Chemistry of Interfaces* (2nd Ed.) (Weinheim, Germany: Wiley-VCH)
- [63] Good R J 1992 *J. Adhes. Sci. Technol.* **6** 1269
- [64] Shi Z, Zhang Y, Liu M, Hanaor D A H, Gan Y 2018 *Colloids Surf., A* **555** 365
- [65] Johnson R E 1993 *Wettability* (New York, United States: Marcel Dekker Inc.)
- [66] De Gennes P G 1994 *Soft Interfaces* (Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press)
- [67] Marmur A 2003 *Langmuir* **19** 8343
- [68] Chen X, Ma R, Li J, Hao C, Guo W, Luk B L, Li S C, Yao S, Wang Z 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 116101
- [69] Marmur A 1992 *Modern Approach to Wettability: Theory and Applications* (New York, United States: Plenum Press)

- [70] Liu Z 2022 *M. S. Thesis* (Guangzhou: South China Normal University) (in Chinese) [刘志浩 2022 硕士学位论文 (广州: 华南师范大学)]
- [71] Zhou R, Ye Q, Li H, Jiang H, Tang B, Zhou G 2019 *Results Phys.* **12** 1991
- [72] Bard A, Faulkner L 2001 *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications* (2nd Ed.) (Hoboken, United States: John Wiley & Sons Inc.)
- [73] Deng Y, Tang B, Guo Y, Jiang H, Zhou R, Hayes R A, Zhou G 2016 *Journal of South China Normal University: Natural Sciences* **48** 31 (in Chinese) [邓勇, 唐彪, 郭媛媛, 蒋洪伟, 周蕤, Hayes R A, 周国富 2016 华南师范大学学报 (自然科学版) **48** 31]
- [74] Deng Y, Li S, Ye D, Jiang H, Tang B, Zhou G 2020 *Micromachines* **11** 81
- [75] Yao Z, Zhang M, Wu H, Yang L, Li R, Wang P 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 3799
- [76] Li S, Ye D, Henzen A, Deng Y, Zhou G 2020 *New J. Chem.* **44** 415
- [77] Lee P T C, Chiu C W, Lee T M, Chang T Y, Wu M T, Cheng W Y, Kuo S W, Lin J J 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 5914
- [78] Lee P T C, Chiu C W, Chang L Y, Chou P Y, Lee T M, Chang T Y, Wu M T, Cheng W Y, Kuo S W, Lin J J 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 14345
- [79] Blankenbach K, Yan Q, O'Brien R J 2020 *Handbook of Visual Display Technology* (Cham, Switzerland: Springer)
- [80] Kuo S W, Chang Y P, Cheng W Y, Lo K L, Lee D W, Lee H H, Chen K T, Tsai Y H, Chen Y C, Chiu Y H, Chiu W W, Fuh S Y, Sun R L, Su P J, Wang C W, Lee K C, Shiu J W 2009 *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.* **40** 483
- [81] Giraldo A, Aubert J, Bergeron N, Derckx E, Feenstra B J, Massard R, Mans J, Slack A, Vermeulen P 2010 *J. Soc. Inf. Display* **18** 317
- [82] You H, Steckl A J 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 023514
- [83] Guo Y, Jiang H, Yuan D, Tang B, Zhou G 2022 *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* **37** 925 (in Chinese) [郭媛媛, 蒋洪伟, 袁冬, 唐彪, 周国富 2022 液晶与显示 **37** 925]
- [84] Ivanova N 2020 *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **378** 20190442
- [85] Song X, Zhang H, Li D, Jia D, Liu T 2020 *Sci. Rep.* **10** 16318
- [86] Supekar O D, Zohrabi M, Gopinath J T, Bright V M 2017 *Langmuir* **33** 4863
- [87] Lee J K, Park K W, Kim H R, Kong S H 2011 *Sens. Actuators, B* **160** 1593
- [88] Hapsari A, Won Y H 2014 *Annual Conference on Oxide-based Materials and Devices V at SPIE Photonics West*, San Francisco, CA, February 2–5, 2014 p89871S
- [89] Xia Y, Chen J, Zhu Z, Zhang Q, Yang H, Wang Q 2018 *RSC Adv.* **8** 4032
- [90] Rosa P 2015 *Ph. D. Dissertation* (Lisbon, Portugal: New University of Lisbon)
- [91] Vandelli L, Padovani A, Larcher L, Southwick R G, Knowlton W B, Bersuker G 2011 *IEEE Trans. Electron Devices* **58** 2878
- [92] Jegert G, Kersch A, Weinreich W, Schörder U, Lugli P 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 062113
- [93] Liu F, Liu Y Y, Li L, Zhou G, Jiang X, Luo J W 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 024020
- [94] Zhou R, Fu S, Jiang H, Li X, Zhou G 2019 *Results Phys.* **15** 102737
- [95] Padovani A, Gao D Z, Shluger A L, Larcher L 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 155101
- [96] Zhang Q, Yu L, Bian Z, Yuan D, Sun H, Tang B, Lu X, Liu F, Zhou G 2023 *Phys. Rev. Appl.* **19** 024008
- [97] Jones T B 2001 *J. Electrostat.* **51** 290
- [98] R-Gutiérrez É, Edwards A M J, McHale G, Newton M I, Wells G G, Brown C V, L-Aguilar R 2021 *Langmuir* **37** 7328
- [99] Dixit H N, Babu V 2006 *Int. J. Heat Mass Transfer* **49** 727
- [100] Ko S H, Lee S J, Kang K H, 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 194102
- [101] Tang B, Groenewold J, Zhou M, Hayes R A, Zhou G 2016 *Sci. Rep.* **6** 26593
- [102] Tonks L 1936 *Phys. Rev.* **48** 562
- [103] Schaeffer E, Thurn-Albrecht T, Russell T P, Steiner U 2000 *Nature* **403** 874
- [104] González H, Surgy G N D, Chabrerier J P 1994 *Phys. Rev. B* **50** 2520
- [105] Yi Z, Shui L, Wang L, Jin M, Hayes R A, Zhou G 2015 *Displays* **37** 86
- [106] Luo Z J, Zhang W N, Liu L W, Xie S, Zhou G 2016 *J. Soc. Inf. Disp.* **24** 345

SPECIAL TOPIC — The 90th Anniversary of South China Normal University and Physics Discipline

## Research progress of physics of electrowetting display devices\*

Liu Fei-Long    Cheng Yan-Kun    Zhang Jing-Heng  
Tang Biao<sup>†</sup>    Zhou Guo-Fu<sup>‡</sup>

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Optical Information Materials and Technology, Institute of Electronic Paper Displays, South China Academy of Advanced Optoelectronics, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

( Received 24 May 2023; revised manuscript received 6 July 2023 )

### Abstract

Electrowetting refers to the phenomenon of modifying the surface tension between a liquid and a solid by adjusting the externally applied electric potential between the liquid and solid electrodes, thereby changing the contact angle between the two and causing a deformation and displacement of the droplets. Electrowetting electronic paper display is a new reflective “paper-like” display technology based on a rapid response microfluidic control technology. It has the advantages of low energy consumption, visual health, and flexibility of commercial electrophoretic electronic paper display products, while breaking through the bottlenecks of “full-color” and “video-speed response” that currently restrict the application of electronic paper display technology. In this paper, several physical directions involved in electrowetting display devices, especially wetting and electrowetting, binary phase fluid mechanics, microscopic and interfacial physics, photophysics, dielectric physics, thermophysics, and transient physics, are systematically reviewed; the basic principles of device operation, microscopic and mesoscopic physical pictures, internal mechanisms of device operation, and device reliability are also discussed in detail.

**Keywords:** electrowetting, device physics, reflective display

**PACS:** 85.60.Pg, 85.60.-q, 68.08.Bc

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230837

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2021YFB3600602), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62005083, 52175403), the Key Support Program for Foreign Experts of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. zcgx2022002L), the Overseas High Level Talent Introduction Program (Top Youth) of Guangdong Province, China (Grant No. 2021QN02X369), the “Guangdong Special Support Program” Local Innovative and Entrepreneurship Teams, China (Grant No. 2019BT02C241), the Program for Chang Jiang Scholars and Innovative Research Teams in Universities of Ministry of Education of China (Grant No. IRT 17R40), the Guangdong Key Laboratory of Optical Information Materials and Technology, China (Grant No. 2017B030301007), the Guangzhou Key Laboratory of Electronic Paper Displays Materials and Devices, China (Grant No. 201705030007), the Joint Laboratory of Optical Information International Cooperation of Ministry of Education, China, and the 111 Project, China.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [tangbiao@scnu.edu.cn](mailto:tangbiao@scnu.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [guofu.zhou@m.scnu.edu.cn](mailto:guofu.zhou@m.scnu.edu.cn)

## 电润湿电子纸显示应用物理研究概述与进展

刘飞龙 程彦锃 张境恒 唐彪 周国富

### Research progress of physics of electrowetting display devices

Liu Fei-Long Cheng Yan-Kun Zhang Jing-Heng Tang Biao Zhou Guo-Fu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 208501 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230837

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230837>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 电驱动引发液滴弹跳过程中的能量转换

Energy conversion during electrically actuated jumping of droplets

物理学报. 2022, 71(11): 114702 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212133>

#### 电致红外发射率动态调控器件研究进展

Research progress of infrared electrochromic devices

物理学报. 2021, 70(20): 204205 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210211>

#### 非晶材料与物理近期研究进展

Recent progress of the glassy materials and physics

物理学报. 2018, 67(12): 126101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180681>

#### 新颖材料器件为全息显示带来的新机遇

Novel materials and devices bring new opportunities for holographic display

物理学报. 2018, 67(2): 024213 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172026>

#### 面向量子计算的拓扑超导体材料、物理和器件研究

Research progress of material, physics, and device of topological superconductors for quantum computing

物理学报. 2022, 71(16): 160302 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220596>

#### 太赫兹液晶材料与器件研究进展

Research progress of terahertz liquid crystal materials and devices

物理学报. 2019, 68(8): 084205 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182275>