

激光与光电子学进展

随机金属网栅透明导电薄膜研究进展及应用

廖敦微, 郑月军*, 陈强, 付云起**

国防科技大学电子科学学院, 湖南 长沙 410073

摘要 随机金属网栅透明导电薄膜是一种非规则结构的金属网栅透明导电薄膜,其透光和导电性能良好。与规则结构金属网栅透明导电薄膜相比,随机金属网栅透明导电薄膜在同样光电性能前提下,具有更好的光学衍射性能。而且基于裂纹模板法的随机网栅透明导电薄膜相对于传统金属网栅透明导电薄膜在制备上具有明显的性价比优势,因此备受关注。针对目前研究较多的设计生成随机网络、仿生型随机网络和自裂解型随机网络这三种结构的随机金属网栅透明导电薄膜的性能、研究现状、相关制备工艺和最新的研究进展进行了详细阐述。在此基础上,介绍了随机网栅透明导电薄膜的相关应用。最后,展望了随机网栅透明导电薄膜未来的研究重点和发展方向。

关键词 薄膜; 透明导电薄膜; 随机金属网栅; 光学衍射; 裂纹模板法; 研究进展

中图分类号 TB31

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP221450

Research Progress and Application of Random Metal Grid Transparent Conductive Films

Liao Dunwei, Zheng Yuejun*, Chen Qiang, Fu Yunqi**

College of Electronic Science and Technology, National University of Defense Technology, Changsha 410073, Hunan, China

Abstract The random metal grid transparent conductive film is a metal grid transparent conductive film with irregular structure, which has good light transmission and electrical conductivity. Compared with the regular structure metal grid transparent conductive film, the random metal grid transparent conductive film has better optical diffraction performance under the premise of the same optoelectronic performance. In addition, the random grid transparent conductive film based on the crack template method has obvious cost-effective advantages compared with the traditional metal grid transparent conductive film, so it has attracted much attention. The performance, research status, related preparation technology, and the latest research progress of random metal grid transparent conductive films with three structures of artificial random network, bionic random network, and self-splitting random network are discussed in detail. On this basis, the related applications of random grid transparent conductive films are introduced. Finally, the future research priority and development direction of random grid transparent conductive films are prospected.

Key words film; transparent conductive film; random metal grid; optical diffraction; crack template method; research progress

1 引言

随着社会的不断发展和科技进步,对于各类电子设备的光电性能要求也在持续提升。透明导电薄膜由于兼具光学透明和导电性能在透明显示器件、车窗除雾/加热以及发光二极管、太阳能电池等光电、显示领域应用广泛。透明导电薄膜的材料主要分为透明导电氧

化物^[1-5]、超薄金属薄膜^[6-8]、石墨烯^[9-11]、碳纳米管^[12-13]、导电高分子材料^[14-15]、金属纳米线(铜、银纳米线)^[16-17]和金属网栅透明导电薄膜^[18-20]这几大类。其中,以氧化铟锡(ITO)为代表的透明导电氧化物作为最早出现且应用最广的透明导电薄膜^[4-5],经过几十年来的发展,由于其透光率好且方阻低,制备工艺发展成熟,占据了目前透明导电薄膜领域大部分市场。但 ITO 的原料日益缺

收稿日期: 2022-04-28; 修回日期: 2022-05-21; 录用日期: 2022-06-13; 网络首发日期: 2022-06-23

基金项目: 国家自然科学基金(61901493, 61901492)

通信作者: *zhengyuejun18@nudt.edu.cn; **yunqifu@nudt.edu.cn

乏,且加工中对环境产生污染以及本身的结构脆性对环境应力较差不适用柔性及曲面应用场景,因此发展其他透明导电薄膜取代 ITO 是必然发展趋势。

透明导电薄膜中诸如超薄金属薄膜^[7]、石墨烯^[11]、碳纳米管^[12]以及导电高分子材料^[15]虽然能实现透明导电性能,但是综合性能较差,因此并不具备取代 ITO 的潜力。而以铜银等金属纳米线为代表的透明导电薄膜^[17],由于其良好的柔韧性已应用于部分透明导电场合,但金属纳米线容易产生团聚现象以及导电性能不稳定,仍然需要不断改进。金属网栅透明导电薄膜^[20]通过金属网栅线条图案化连通分布结构,改变网栅单元周期间距和线宽的尺寸来调节占空比同时实现透光率和导电性能的调整。由于其良好的透光和导电特性及出色的机械柔韧性带来的优良环境适应性有望取代 ITO 等传统透明导电薄膜而备受关注。规则结构金属网栅透明导电薄膜虽然容易设计实现,但其规则周期性排布结构带来了光学高次衍射能量集中分布^[21]的缺陷,从而影响了光学成像质量。近年来出现的随机金属网栅透明导电薄膜^[22]由于其网络图案为随机分布结构,高次衍射能量得到极大地匀化和降低,同时具有规则结构金属网栅透明导电薄膜一般性能,因而在性能上更具优势。

近年来,随着科研人员对于随机金属网栅透明导电薄膜不断深入研究,目前随机网栅透明导电薄膜根据其网栅结构的形成方式分成设计生成随机结构、仿生型随机网络和自裂解型随机网络这三大类随机网栅结构。本文将从这三大类随机网栅透明导电薄膜的研究现状出发,对各类随机网栅透明导电薄膜的最新研

究进展、制备工艺及光电性能以及相关应用进行详细的介绍。

2 设计生成随机金属网栅透明导电薄膜

常见的金属网栅透明导电薄膜结构一般为规则周期性网栅图案,比如方格型^[23]、圆环形^[24-25]、正六边形(蜂窝形)^[26-27]网栅等几种常见网络类型。这些金属网栅透明薄膜虽然具有良好的透光和导电(电磁屏蔽)性能,但由于其规则图形结构排布,高次光学衍射能量沿着线径方向集中分布,降低了成像质量,这在某些精密光学应用场合是不可接受的,因此需要尽可能降低光学高次衍射能量集中分布带来的影响。

为了提升网栅的光学衍射性能,科研人员引入了非规则结构的网栅图案进行改善,提出随机金属网栅透明导电薄膜。具体而言,通过人为设计的方法将规则型结构变形为非规则结构得到设计生成随机金属网栅透明导电薄膜。这种设计生成随机网栅结构上又可进一步分为随机交叠圆环和随机多边形(四边形/六边形)这两种随机网栅结构,在制备工艺上依然一般采取传统光刻法进行加工制备。

2.1 随机交叠圆环金属网栅透明导电薄膜

由于圆环形金属网栅^[28]相对于方格形和六边形等其他规则结构金属网栅具有更好的高次衍射性能。为了提升其光学衍射性能,2016年哈尔滨工业大学陆振刚等^[29]采用大圆环和子圆环嵌套结构的方法来实现对通过网栅的杂散光的超均匀衍射,如图 1 所示。通过理论和实验并通过对传统方格网栅、三角形环网栅、

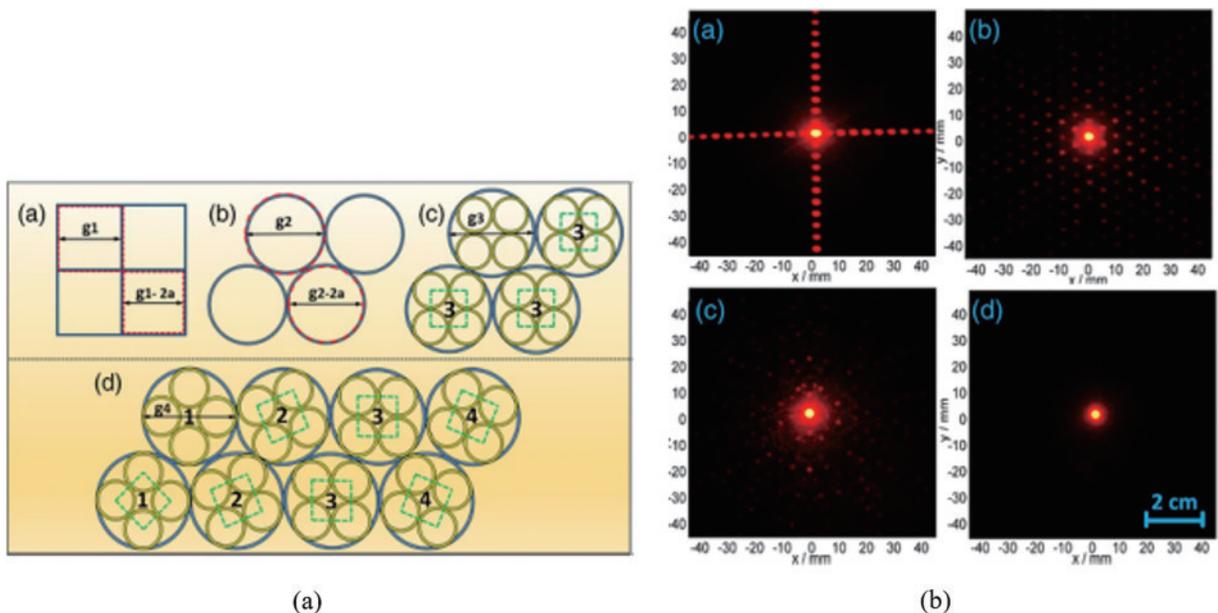


图 1 带有旋转子环三角金属网栅结构及衍射性能对比图^[29]。(a) 四种不同基本网络图案结构;(b) 四种金属网栅样品实测的远场衍射结果分布

Fig. 1 Comparison of structure and diffraction performance of triangular metal grid with rotating sub-rings^[29]. (a) Four different basic mesh patterns; (b) experimental results of far-field diffraction distribution of four metallic mesh samples

带有非旋转子环的三角环网栅和带有旋转子环的三角环网栅验证了带有旋转子环可显著降低高阶衍射能量,归一化可见光透过率超过 95% 同时具有超均匀杂散光分布,其归一化高次衍射能量小于 0.0167%。另外,该课题组提出的随机圆环交叉及旋转分布结构^[30],相对于圆环结构^[31]而言,其作为随机网栅透明导电薄膜基本结构取得了良好的透光和屏蔽性能,同时其光学衍射性能也得到了明显的提升。同年,该课题组的王赫岩^[32]研究了通过由主圆环阵列和旋转子圆环阵列组成的嵌套圆环网栅结构用以产生强电磁屏蔽性能和均匀衍射图案。

2019 年该课题组的芦溪^[33]提出采用随机分布圆环及其外切大圆与内切子环随机分布结构,这种随机分布的圆环结构相对非随机圆环结构其衍射光强减小量超过 75%,并且还可进一步优化使得衍射光强更低至 84%。同年左翠莲^[34]提出随机重叠圆环结构同时具备高透光、强屏蔽、优良的微波带通特性和低光学高次衍射能量分布。在双层网栅的衍射性能研究方面,2017 年该课题组的王赫岩等^[35]对双层网栅交错嵌套多圆环阵列进行了研究,最大屏蔽性能在 12 GHz 时可达 37 dB,此时光学透过率高达 90%,在理论和实测中都显示了其衍射图案高度均匀。而 2018 年王赫岩等^[36]提出了一种基于花瓣状多角度金属环簇型网栅结构透明导电膜同时具有均匀衍射的高透光性和微波屏蔽特性。其归一化的光透过率覆盖到近红外光谱都高达 95%,大部分衍射能量集中在零级光(91%)上,总光学透射率为 95%,从而使杂散光量约为 4%。另外 2019 年该课题组的芦溪等^[37]提出一种具有高透光率的交错多圆环双层金属网栅,透光率达到了 90.3%,衍射分布十分均匀。

除了哈尔滨工业大学谭久彬课题组,国内其他课题组也对随机交叠圆环金属网栅性能进行了探究。2020 年中国科学院福建物质结构研究所的吴少凡等对多环金属网栅的旋转角度对屏蔽性能的影响进行了描述,通过结合不同旋转角的等效周期和周期大小计算屏蔽效率的方法来快速预测不同旋转角下的屏蔽性能,但对衍射性能并未提到^[38]。国外对于交叠圆环网栅结构相关研究比较少,Halman 等^[28]在 2009 年的论文中对相同的 6 μm 线宽,通过分析和加工了非随机方格、随机中心辐射状网格、随机六边形网格和随机重叠圆环网格图样,并测试其主光束透光率和衍射图案,预测和测试结果都表明随机圆环重叠图案的衍射水平最低。与文献^[28]类似,Murray 等^[39]在 2011 对各种不同的金属网栅进行衍射测试和分析,通过 Babinet 原理采用 OptiScan 软件进行优化,比较了单一周期图案和随机图案化的金属网栅的等效方阻和衍射性能,结果表明随机重叠圆环结构的衍射性能最好。

2.2 随机多边形金属网栅透明导电薄膜

在上一节对于随机交叠圆环金属网栅导电薄膜

的介绍中,随机圆环交叠结构中圆环嵌套和旋转结构严格来说是小范围随机、大范围周期,本质上依然是一种大周期的网栅分布结构,并非真正的随机网栅结构。为了在大范围实现非规则结构的网栅设计,通过人为生成随机性可控的随机四边形/六边形等随机多边形金属网栅透明导电薄膜结构是一种比较常见的实施方案。相对于规则型金属网栅透明导电薄膜,随机多边形金属网栅透明导电薄膜展现了良好光学衍射优势。2020 年哈尔滨工业大学韩余等对四边形图案随机化设计使得其在用于电磁屏蔽的同时具有良好的均匀杂散光透过特性,在随机性 90% 的情况下保持高透光率(94%)和高电磁屏蔽性能(Ku 波段: 17.3 dB),同时通过的杂散光也非常均匀,从而验证了随机结构对于高阶衍射能量的有效抑制和均匀分布^[22]。2019 年苏州大学刘艳花课题组给出了一种超薄且轻量化的独立式随机网栅,该网栅厚度超薄(2.5~6.0 μm)、超轻(0.23 mg/cm^2),具有突出的光电性能(方阻为 0.24~0.7 Ω/sq ,透明度为 92%~93%,品质因数 18000),在 X 波段的屏蔽效能大约 40 dB,以及良好的机械柔韧性^[40]。分别对方格形、正六边形和其设计的随机六边形网栅的杂散光的衍射光强结果进行了对比,结果显示随机六边形网栅的衍射能量最低,性能最好,如图 2^[40]所示。部分专利也对随机四边形/六边形结构随机网栅透明导电薄膜的生成方法进行了介绍。2015 年 Shin 等^[41]基于射线跟踪法对可用于触摸屏设计了无莫尔条纹的金属网栅,通过调整交叉角,减小线宽以及采用六边形随机网络可以有效抑制莫尔条纹。此外其他专利^[42-44]对生成随机多边形网栅结构方法以用于抑制莫尔条纹也分别进行了相关描述。

3 仿生型随机金属网栅透明导电薄膜

一般的随机金属网栅的加工制备基于光刻法、激光直写法等,传统制备工艺比较复杂,加工门槛和成本高,且在网络结构上并未实现完全的随机化图形线条分布。近年来,基于仿生结构金属网络^[45-47],由于具有完全的随机图案分布,得到的新型随机金属网栅透明导电薄膜不但具有优越的光学衍射而且制备工艺简化、大幅降低制备成本而备受青睐。仿生型随机金属网栅透明导电薄膜按照其网络生成方法又可分为叶脉网络和蜘蛛网^[45]、仿生竹根金属网栅^[48]以及准分形网络^[49]这三种结构类型。

仿生型随机金属网栅透明导电薄膜的制备工艺比较简单,主要是在叶脉网络、蜘蛛网等实物上直接溅射沉积金属,然后去除多余的金属层,得到与叶脉网络、蜘蛛网等自然网络结构一致的独立仿生金属网络结构,如图 3^[45]所示,通过相应的实物测试验证了仿生金属网栅具有优异的光电性能和机械柔性,为光电电子设备提供更好的应用。

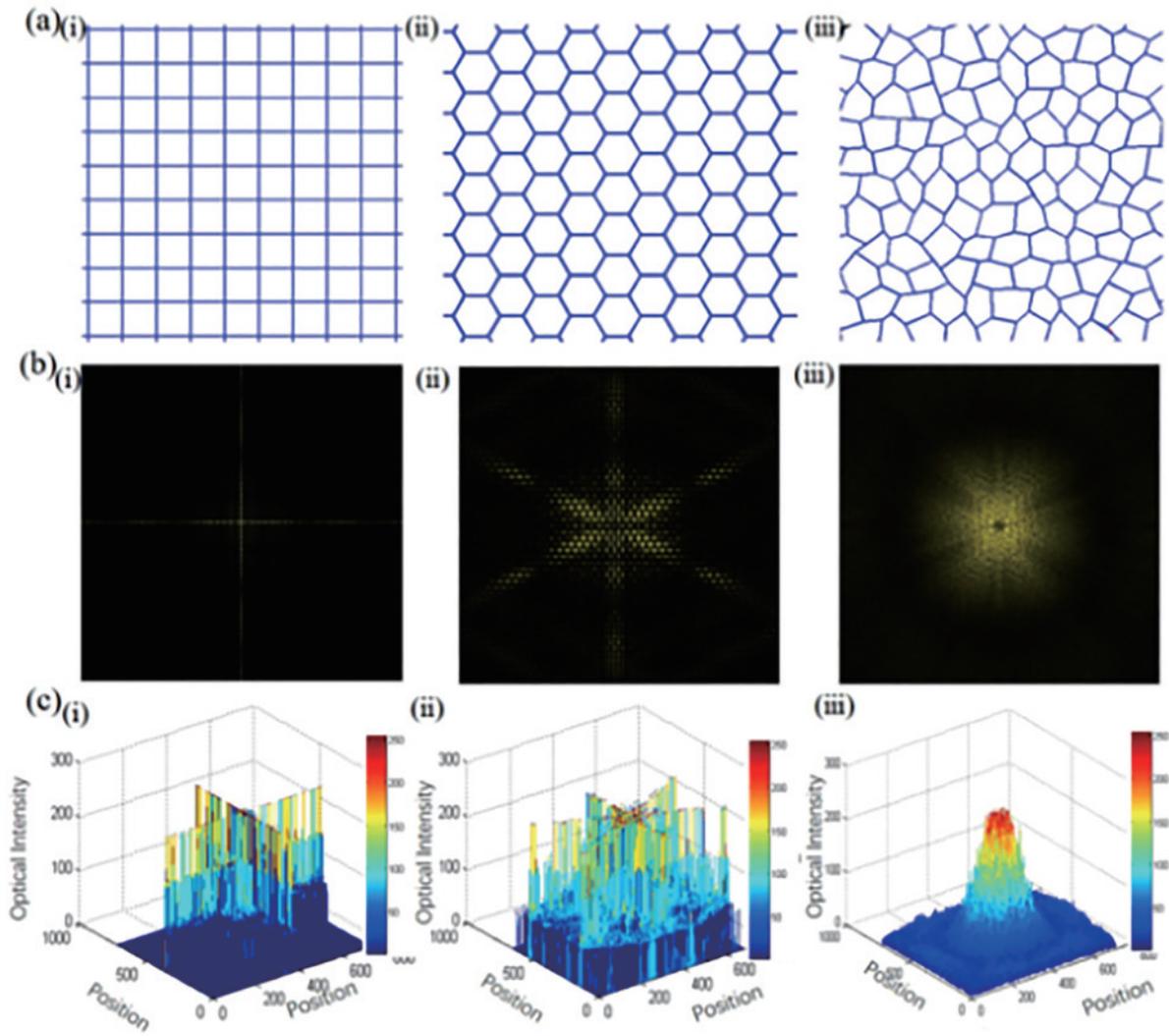


图 2 方格、正六边形和随机六边形网栅示意图和光学衍射结果对比^[40]

Fig. 2 Comparison of schematic diagram and optical diffraction results of square grid, regular hexagonal grid, and random hexagonal grid^[40]

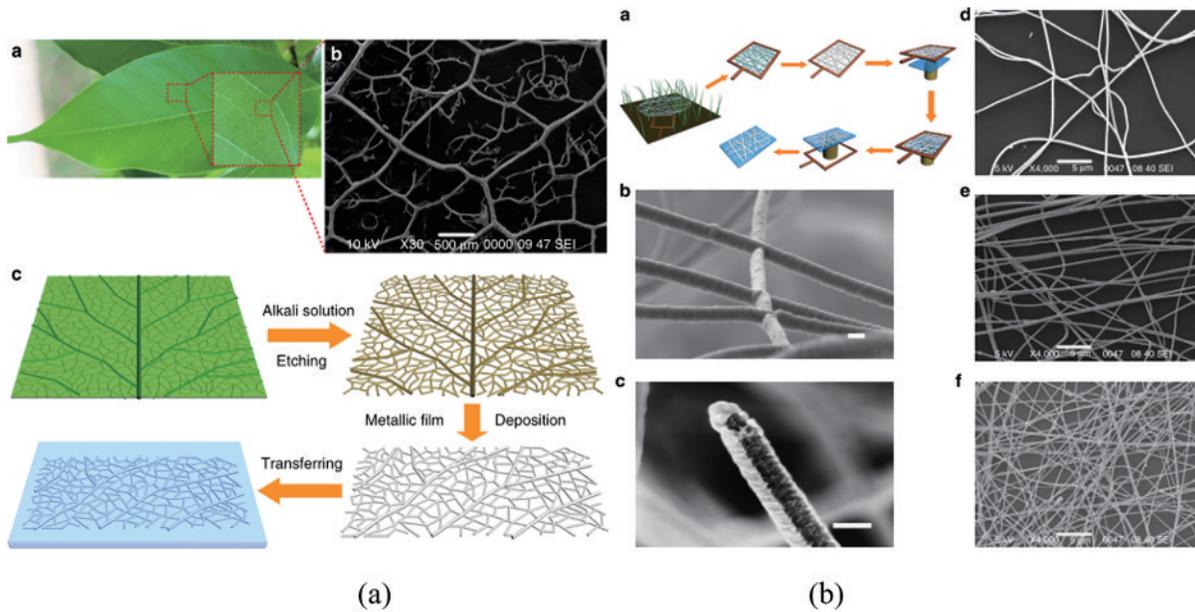


图 3 两种不同仿生结构的形态和提取^[45]。(a) 叶脉网络的形态与提取；(b) 蜘蛛网的形态和提取
Fig. 3 Morphology and extraction of two different bionic structures^[45]. (a) Morphology and extraction of leaf venation network; (b) morphology and harvesting of the silk spider web

华南理工大学的高进伟团队对于仿生型金属网栅透明导电薄膜研究在国内外该领域处于领先地位。其团队成员近几年在《Nature Communications》《Advanced Materials》等国际著名期刊分别发表了多篇高质量论文,有力地促进仿生型随机透明导电薄膜的研究和发展。其团队的韩兵等^[45]在《Nature Communications》上发文介绍了仿生金属网栅透明导电薄膜在光电领域中应用,提出了叶脉状和蜘蛛网状这两种仿生金属网络结构,在光电器件应用中取得显著的光电性能和机械柔韧性。2015年该课题组首先提出了一种通过仿生叶脉状柔性透明导电电极的制作^[50],通过实验探索并掌握了利用叶脉结构方法制备柔性透明电极,这对于柔性透明导电薄膜具有很好的参考意义。2016年韩兵等^[51]在《Nature Communications》上通过准分形结构所构成的透明电极可以满足其性能要求,还指出叶脉网络具有优化结构的关键特征不在于分支几何的详细分布,展示了5个不同复杂度的模型分布,说明了这些网络所达到的透明度是等离子折射超过了其几何限制所引起。2017年该团队参考叶脉、蜘蛛网以及其他有机纤维网络结构来形成金属网络结构^[46],实现在各种尺寸下最优的结构方案用以制备高效透明导体。其团队成员董关平分别于2019年^[48]和2020年^[52]提出为解决金属网栅与柔性基板之间紧密粘接的问题,受竹根牢固抓地的特性的启发设计出仿生竹根金属网络,在表现优异光电性能的同时对柔性基底具有很强的附着力。

另外,国内外其他团队也对仿生型透明导电薄膜进行了深入研究。2015年香港理工大学的Yu等^[47]基于自然叶脉网络的启发,在自然状态下在叶脉表面通过化学法沉积诸如铜之类的金属制备可拉伸透明电极,其方阻为 $0.9 \Omega/\text{sq}$ 的同时透光率达到了83%,此时表征其光电综合性能的品质因数高达3700。2018年中国工程物理研究院的羌有霞等^[53]制备了一种基于叶脉仿生网络具有优异机电和光热性能的半透明银纳米线导体,具有低至 $1 \Omega/\text{sq}$ 的方阻和74%的透光率,光电性能的品质因数高达2502。2019年厦门大学李腾^[54]在裂缝模板上蚀刻叶脉状主干缝隙来增加随机网栅的导电性,可见光透过率达到81%的同时其方阻低至 $1.36 \Omega/\text{sq}$,经过3000圈循环伏安测试和1000次变色循环仍然能保持76.3%的原始光学对比度。2019年Sepat等^[55]探讨了无结电阻仿生制造的金属网栅以及在透明电极上的应用以取代传统的ITO/FTO等一维透明电极,得到仿生叶脉网络金属网栅的直流电阻率为 $10^{-5} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以及80%~90%的透光率。

仿生金属网络结构虽然制备工艺简单,但是其光电性能一般且较难进行规模化制备,但仿生网络结构可以用于启发人们通过计算机设计生成随机性更好的随机网络结构。

4 自裂解型随机金属网栅透明导电薄膜

出于金属网栅的低成本制备的需求,近年来出现的基于裂纹模板法的自裂解型金属网栅透明导电薄膜通过选用常见廉价裂纹胶生成随机龟裂缝隙省去了光刻胶掩模版的昂贵成本,同时因其天然生成完全随机裂缝网络在光学衍射性能方面优势而获得了广泛的关注和研究。

4.1 自裂解型金属网栅透明导电薄膜研究介绍

在基于自裂解型随机网栅透明导电薄膜的研究中,国内的高进伟团队同样做出了不少贡献。2014年其团队的韩兵等^[56]提出了一种基于“破裂”凝胶膜的方法来制作金属网络,金属被蒸发/溅射到自然开裂的凝胶膜模板上用于金属网络的沉积。2016年高进伟等^[49]在透明导体物理综述中对自裂解型透明导电薄膜的应用也进行了详细介绍。2017年该团队参考河床的干裂自然过程用于制备裂纹模板来形成金属网络^[46],这些自然成型网络用于金属网栅透明导体其性能相比传统的金属氧化物透明薄膜降低了制备成本,具有很强的应用前景。2016年该课题组的彭强等^[57]基于自然开裂模板金属网栅,裂纹胶均匀涂抹在PET基底上然后干燥形成自然裂纹图案,最后得到了高品质金属网栅透明导电薄膜。2017年该团队的冼志科等^[58]基于自然开裂形成的裂纹网络提出了一种无溅射工艺来制备纳米金属网栅以取代ITO的实用策略,可视为取代ITO过程中重要的一步。

国内其他科研人员也对自裂解型透明导电薄膜进行了相应的研究。哈尔滨工业大学的韩余等^[59]在对裂纹模板制备自裂解型随机金属网栅透明导电薄膜研究中取得了部分成果。2015年其对金属约束裂纹的形状记忆聚合物表面疏水/亲水改性进行了研究,通过加热和冷却变化实现开裂和裂纹消失这种可逆改变表面湿润性的方法,有望应用于裂纹模板制备。同年,在其硕士论文中对随机裂缝模板得到的金属网栅来降低高次衍射分布的问题进行了一系列研究和加工实测^[60],如图4所示,取得了良好的效果。2016年又提出了一种裂缝模板为基础的高度均匀透光性的金属网栅^[61],具有91%的均匀透光性和26 dB的微波屏蔽效率,且有望应用在曲面上。2017年其通过在裂纹模板制备的随机金属网栅上覆盖一层石墨烯构建了石墨烯/金属网多层膜结构^[62],电磁屏蔽性能得到有效提升同时增加金属网栅的环境耐受性。另外,2018年新余学院的肖宗湖等^[63]研究了一种随机裂缝模板制备随机金属网栅的方法,对制备过程进行了描述和机理分析,取得了良好的光电性能。苏州大学申溯等^[64]提出了一种高性能的复合银镍网栅的透明导电柔性薄膜,探索了一种真空溅射/无蒸发工艺用于制备高性能金属网栅,并在2019年提出了一

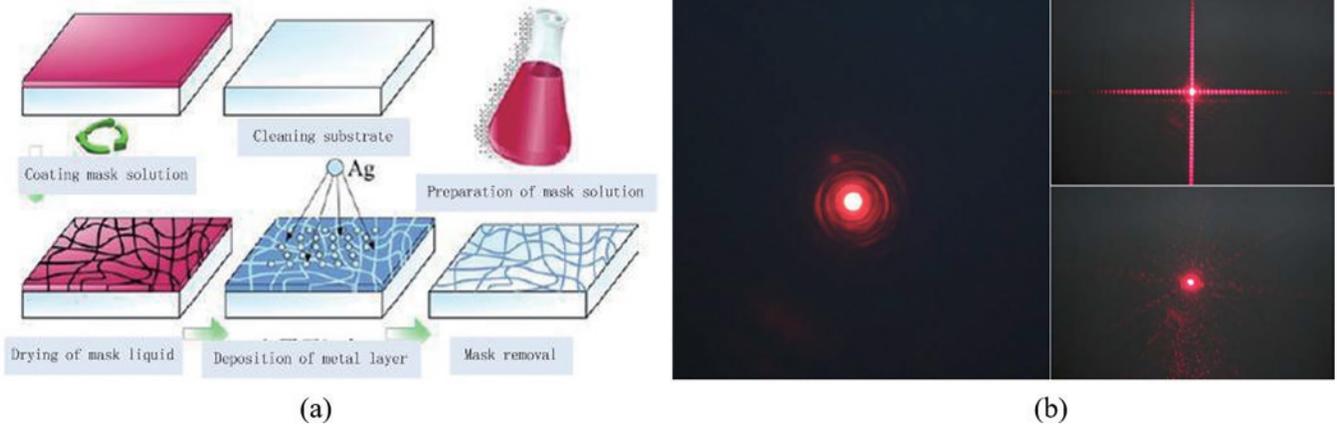


图 4 基于裂纹模板法制备金属网栅和光电性能结果图^[60]。(a)基于裂缝掩模的金属网栅导电膜制作流程;(b)原始光斑图像和方格及制备的网栅样片的衍射图案比较

Fig. 4 Fabrication of metal grids based on crack template method and corresponding photoelectric performance results^[60]. (a) Fabrication process of metal grid conductive film based on crack mask; (b) comparison of diffraction patterns between original spot images and grid and prepared grid samples

种超薄且轻量化的独立式随机网栅透明导电薄膜用于透明电磁屏蔽^[40]。

国外基于裂纹模板法的自裂解型透明导电薄膜研究与国内几乎同时进行,尤其在裂纹模板法出现的2013年和2014年这两年相关论文较多。2013年Lee等^[65]采用碳酸钠晶体作为裂纹模板来制备二维图形的透明导电电极。2014年Kiruthika等^[66]采用TiO₂纳米粒子作为互联裂纹网络的裂纹模板来制备金属网栅透明导电电极,省去了光刻技术制备模板的复杂过程,制备成本大为降低且结实耐用并对环境无害。同年其采用常见的胶体涂覆在柔性PET表面制作裂纹模板^[67]制备不同尺寸透明网栅导电薄膜。Gupta等^[68]采用裂纹模板法在平面、曲面以及柔性基底表面喷镀裂纹胶,形成裂纹网络后沉积金属银然后去除裂纹胶获取透明导电电极。Guo等^[69]采用晶界光刻法的裂纹模板来制备高延展性透明纳米金属网栅电极,在单次应变160%时其方阻值从21 Ω/sq增加到67 Ω/sq。Rao等^[70]提出了以自发形成裂纹网络方式来制备大尺寸和高导电性能透明电极和用于太阳能电池的透明电极^[71]。Kiruthika等^[72]于2014年使用市面上常见的廉价裂纹墙漆(SiO₂纳米颗粒)制备裂纹模板,采用滴涂技术形成裂纹网络得到了高度互联的银网栅透明导电电极,并于次年又通过裂纹光刻技术在辊涂-喷涂法制备高抗氧化透明导电电极^[73],增强了金属网栅的环境适应性。

2016年Suh等^[74]通过铜纳米颗粒墨水对随机纳米裂纹网络进行填充,制备出一种具有高度拉伸和柔韧机械性能的透明网栅导电薄膜。Seo等^[75]研究了自组装银纳米颗粒制备随机网状银网栅,转移到PET柔性基底上制备了浮雕型和凹版型两种随机透明网栅柔性电极。2017年Gupta等^[76]采用裂纹模板法,在大尺寸纹理表面的裂纹模板上化学沉积得到共形金属网栅图案。Kim等^[77]探讨了自成形裂纹模板制作的透明电极

以用于均匀随机网络结构,通过控制旋涂的转速和层数来实现透光性和方阻值大小调整。Yang等^[78]提出了一种全溶液处理且可扩展的自裂纹图案,以水溶性丙烯酸酯共聚物膜的自开裂纹模板来取代传统的光刻掩模制备和昂贵的真空和光刻设备的投入,将金属沉积到玻璃蚀刻的裂纹区域,得到的网栅具有很强的附着力且表面光滑。2020年Muzzillo等^[79]采用裂纹光刻法制备一种整体不均匀分布的金属网栅应用于太阳能电池,通过优化基线网络与微观开口和宏观图案的网格相匹配得到了19.3%转化效率的电池。Voronin等^[80]介绍了一种基于自裂纹模板(蛋清)制备的银质微细网栅薄膜用于透明加热器中,其方阻值为1.6 Ω/sq,透光率为84%。Muzzillo等^[81]指出通过采用裂纹模板光刻技术可降低光伏的制备成本,并提出了重新加热裂纹模板可使得裂纹重新填充以提高网栅的透光率,如图5所示。同年,该作者利用裂纹薄膜光刻技术制作的基本原理^[82],采用控制裂纹厚度的方法来调整裂纹密度、间距以及缝隙宽度三者之间的关系从而得到相应的网栅透光率、网栅电阻以及半导体电阻。Tran等^[83]提出了将石墨烯叠加在镍金属网栅上形成复合透明导电薄膜用于电磁干扰屏蔽,相对于传统金属网栅,在提高了屏蔽性能且透光率基本不受影响的同时还大幅提升了其环境耐腐蚀性能。

4.2 自裂解型金属网栅透明导电薄膜的裂纹胶来源分类

目前,基于自然龟裂图案得到的自裂解型随机金属网栅透明导电薄膜的裂纹材料基本以二氧化钛(TiO₂)^[46,54,56,66,82-83]、水性丙烯酸树脂^[60-61,63,70-71,76]为主,也有文献提出鸡蛋清^[46,52,57,80]、鸡蛋清或聚合物溶胶-凝胶CA6000^[58]、指甲油(甲油脂)^[46,52]、蛋清、水溶液和指甲油混合^[48]、碳酸钠晶体^[65]、SiO₂纳米颗粒^[72]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)纳米颗粒^[81]、SiO₂胶体和丙烯

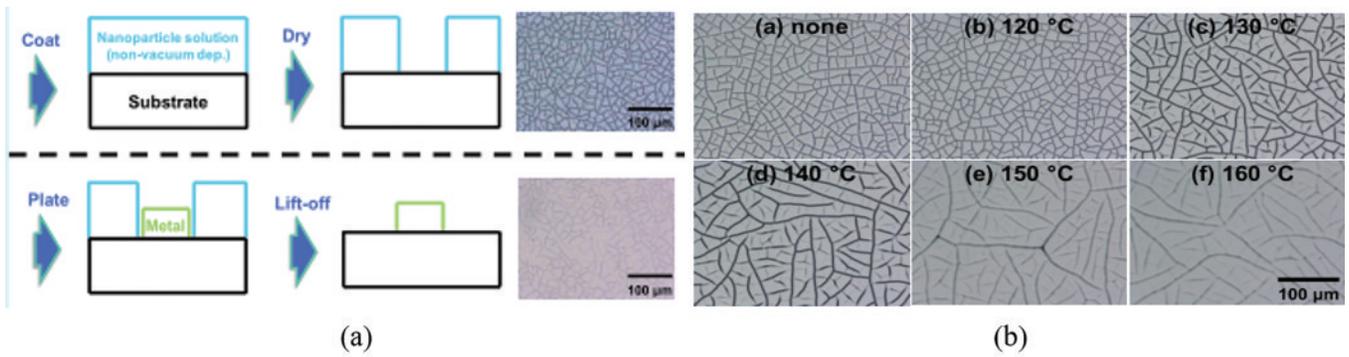


图5 裂纹模板生成和制备金属网栅及温度变化的裂纹模板图案示意图^[81]。(a)原始裂纹模板制备和得到金属网栅流程图;(b)不同温度下裂纹模板的光学显微照片

Fig. 5 Schematic diagram of crack template generation with different temperature and preparation of metal grid ^[81]. (a) Schematic diagram of original crack template preparation and obtained metal grid; (b) optical micrographs of crack template at different temperatures

酸乳液^[67]、丙烯酸树脂或SiO₂纳米颗粒^[68]、In/SiO_x双层膜^[69]、胶体二氧化硅^[47]、水溶性丙烯酸酯共聚物膜[指甲油(中国深圳钱智秀有限公司)与去离子水按照体积比5:1混合]^[78],以及水性聚苯乙烯纳米颗粒悬浮也可用作裂纹模板^[81]。

有关用于制备裂纹模板的裂纹胶原料分类梳理中,部分参考文献中应用了多种裂纹胶原料或多种裂纹胶原料混合使用。因此,为了对裂纹胶原料的使用现状有更清晰的认识,通过列表整理了裂纹胶在参考文献中的分布情况,如表1所示。

表1 裂纹胶种类
Table 1 Types of crack glue

Types of crack glue	Reference
TiO ₂	46, 54, 56, 66, 82-83
Water-based acrylic resin	60-61, 63, 67-68, 70, 71, 76, 78
Egg white	46, 48, 52, 57-58, 80
Polymer sol-gel CA6000	58
Nail grease	46, 48, 52, 78
Sodium carbonate crystals	65
SiO ₂ nanoparticles/colloids	47, 67-68, 72
Polymethyl methacrylate (PMMA) nanoparticles	81
In/SiO _x bilayer film	69
Aqueous polystyrene nanoparticles	81

4.3 自裂解型金属网栅透明导电薄膜制备工艺

自裂解型金属网栅透明导电薄膜在其透明基底涂覆均匀的裂纹胶溶液后,经过干燥龟裂形成随机图案网络分布的裂纹模板,相对于传统的激光直写法、光刻法等^[84-85]工艺复杂,门槛高且成本昂贵,随机裂纹模板制备简单且裂纹图案完全随机分布,在高质量低成本的模板制备中极具性价比优势。在制备得到随机裂纹模板之后,需要沉积相应的金属以得到随机金属网栅

透明导电薄膜,因此对相关的金属沉积工艺也进行了整理和分类。

4.3.1 物理沉积工艺

物理沉积工艺主要指通过金属蒸发或金属溅射的方式进行金属沉积。2014年华南师范大学韩兵等^[56]通过将金属蒸发和溅射到裂缝形成金属网栅电极,2019年厦门大学李腾^[54]在随机裂缝的基础上,通过磁控溅射法沉积金属在裂缝中进行透明网栅薄膜的大规模低成本制备。同年苏州大学刘艳花等提出采用直写技术和顺序选择性金属电沉积工艺加工出一种特殊的独立式镍金属网,具有超薄超轻和突出的柔韧特性以及高透光率和高屏蔽性能^[40]。2014年Guo等^[69]通过晶界光刻得到裂纹上沉积金属用于制备高弹性透明金属网电极,Kiruthika等^[72]采用在溶液滴涂技术制备的裂纹模板上溅射沉积金属得到了透明电极,哈尔滨工业大学韩余^[60-61]在制备得到裂纹胶模板基础上也采用溅射工艺沉积金属并结合刮涂工艺最终得到随机金属网栅样品。

4.3.2 化学沉积工艺

与物理沉积工艺相对应的是化学沉积工艺,主要通过化学反应的方式进行金属沉积,其中以电镀工艺最为典型。2015年Kiruthika等^[73]以银作为种子层用化学电镀法生长铜网栅,得到一种低成本的Ag/Cu透明导电电极。2016年华南师范大学彭强等^[57]在自然开裂模板溅射金属或者溶液沉积种子层,种子金属电镀沉积形成高品质金属网栅薄膜。2018年苏州大学申溯等^[64]结合刮擦技术和选择性电镀技术探索了一种真空溅射/无蒸发工艺,制备的金属网栅具有较强的柔韧性。2017年华南师范大洗志科等^[58]采用金属裂纹纳米网络工艺和化学镀制(无溅射/蒸发工艺),制备了一种高性能金属网栅,其成本大幅度降低。2014年Kiruthika等^[67]在裂纹表面沉积金或者钯种子纳米颗粒后采用化学或者电镀沉积铜,制备的透明导电薄膜具有很高的柔韧性和耐高温化学稳定性。2015年香港理

工大学的 Yu 等^[47]通过化学法沉积诸如铜之类的金属制备可拉伸透明电极,具有优异的光电性能和高度的柔韧性。2017 年 Gupta 等^[76]在波纹状太阳能电池上化学沉积镍丝网络,证实了可以用一维金属线作为晶体硅太阳能电池前级来取代传统丝网印刷沉积的银网络。同年 Yang 等^[78]提出以自开裂模板进行电镀生长,得到的导电薄膜成本低且具有化学和环境稳定性。

4.3.3 加热/退火工艺

加热/退火工艺介于物理沉积和化学沉积工艺之间,分别具有两者的部分特性。2015 年哈尔滨工业大学的韩余等^[59]在形状记忆聚合物表面涂覆铝之后,通过在加热和冷却变化实现开裂和裂纹消失。2020 年 Tran 等^[83]在低真空下对固体的前驱体进行快速退火方式在镍网栅上直接生长了石墨烯因而更加耐腐蚀,同年 Muzzillo^[81]提出将裂纹模板重新加热,使得裂纹重新填充减小了裂纹密度,增加了透光率等,改善了太阳能电池的效率同时具有低成本规模化优势。2015 年 Kiruthika 等^[73]在裂纹网络上喷涂银墨水后经过裂纹胶剥离和退火,制备了低成本大面积透明导电薄膜。2016 年 Suh 等^[74]提出无需常规光刻和真空金属沉积工艺,基于缝隙填充铜纳米颗粒墨水并在低温下进行激光烧结固化,制备出一种具有高度拉伸和柔韧机械性能的透明网栅并且在基底上具有很强附着力。2013 年 Lee 等^[65]在玻璃基板为基底的碳酸钠晶体图案上使用银墨水进行旋涂沉积,然后通过加热固化就能得到随机银网栅图案,制备成本大为降低。

4.4 自裂解型随机金属网栅透明导电薄膜裂纹胶去除

自裂解型随机金属网栅透明导电薄膜的制备过程中沉积相应的金属之后,需要对裂纹胶及表面多余的金属去除以得到最终的金属网栅导电薄膜样品。在裂纹胶的去除过程中,针对裂纹胶种类不同其去除的方法也会有所不同,同一种有机溶剂可以去除多种裂纹胶,一种裂纹胶也可以被多有有机溶剂去除。对于常见的裂纹胶,一般采用丙酮、氯仿等有机溶剂基本能去除掉。丙酮溶液可用于浸泡去除水性丙烯酸树脂^[63],也可用于去除 SiO₂ 纳米颗粒^[72]。丙二醇甲醚醋酸酯相对丙酮去除裂纹胶的效果更好^[60],氯仿可溶解裂纹胶(水性丙烯酸树脂)^[70-71]。对于指甲油去除,可以将其置于冰醋酸 5~10 min 浸泡即可去除^[48]。碳酸钠晶体裂纹模板去除方法比较简单,放入水中即可溶解^[65],为了去除开裂的胶体二氧化硅模板,在水中超声处理 5 min^[77]就能完成模板去除操作。

5 随机金属网栅透明导电薄膜的应用

随机金属网栅透明导电薄膜由于具有良好的光电性能和机械柔韧性带来的优异的环境应力,因此在透明电磁屏蔽、透明加热、太阳能电池等光电器件领域应用广泛。

5.1 透明电磁屏蔽

随机金属网栅透明导电薄膜由于其光学透明和金属导电特性,应用在透明电磁屏蔽领域具有天然的优势。韩余^[60-61]制备的随机金属网栅薄膜具有良好的透明电磁屏蔽和高成像质量,在成像要求高且需进行电磁屏蔽的精密光学窗口尤其是曲面窗口极具应用潜力。Yang 等^[78]提出的高环境稳定性的银微/纳米线网络可以很好地替代 ITO 的应用于电磁屏蔽窗。Tran 等^[83]将石墨烯叠加在镍金属网栅上形成复合透明导电薄膜将其用于透明电磁干扰屏蔽更加耐腐蚀且增强了其光电性能。

5.2 光伏/太阳能电池

随机金属网栅透明导电薄膜在光伏/太阳能电池应用领域近年来得到了快速发展。韩兵等^[51]通过具有优化结构的叶脉网络得到的随机金属网栅具有良好光电性能很适合光伏的应用场合,另外其参考自然进化的方法研究了两种仿生金属网栅具有优异的光电性能和机械柔性,应用在太阳能电池、光源以及类似的光电设备中潜力巨大^[45]。Kiruthika 等^[67]研究了一种基于裂纹网络自组装的大面铜网栅的柔性透明导电薄膜已应用在太阳能电池。Seo 等^[75]通过自组装银纳米颗粒填充到随机裂纹网络中形成随机银金属网栅薄膜用于无 ITO 的有机太阳能电池的柔性透明电极展示了良好性能。Gupta 等^[76]研究一种高度共形的镍网栅薄膜可作为低成本硅太阳能电池的电流收集前端用于晶体硅太阳能电池。Kim 等^[77]基于胶体二氧化硅裂纹模板制备的高度互联结构的金属网栅透明电极,具有高度柔韧性可应用于太阳能电池。Yang 等^[78]得到随机金属网栅由于具有化学和环境稳定性,除了用于透明电磁屏蔽,也可用于制作薄膜太阳能电池。Muzzillo 等^[79,82]制作的透明金属网栅非常适用于光伏/太阳能电池。Muzzillo 等^[81]采用裂纹薄膜光刻技术制作镍/金网络,用于砷化镓太阳能电池时,取得与传统光刻图形几乎相同的转换效率,但其采用裂纹光刻法可以大幅降低成本,可在光伏产品上大规模推广使用。

5.3 有机发光二极管/透明显示

有机发光二极管近年来在透明显示领域发展迅速,金属网栅透明导电薄膜由于可以应用于柔性基底并结合随机网栅仿生制备和裂纹模板法带来的低成本优势,有望取代 ITO 实现大规模应用。羌有霞等^[53]基于叶脉仿生网络制备的随机金属网栅具有良好的导电和机械性能在可拉伸设备和 LED 阵列应用广泛。Yang 等^[78]基于自开裂模板制备的随机金属网栅具有很强附着力且表面光滑,因此用于 OLED 应用性能良好。韩兵等^[45]参考自然进化方法在蜘蛛网生长金属纳米粒子形成金属网栅薄膜可应用于触屏或柔性显示设备。Kiruthika 等^[67]将常见的裂纹胶涂覆在柔性 PET 表面制备裂纹模板,所得到的导电薄膜适用于面板显示器和触摸屏领域。Murali 等^[86]使用由金、银或铜等

金属制备的网栅薄膜在平方英寸的衬底上制作的器件没有任何颜色偏移且发射性能良好,可作为功函数可调的金属网栅透明电极用于无钢有机发光二极管。彭强^[57]基于自然开裂模板基于电镀工艺形成金属网络后其网栅的方阻值大大降低同时透光率基本不变,显示了良好的光电性能,这非常适合应用于高功率 LED 光源的透明电极。

5.4 透明加热

随机金属网栅透明导电薄膜具有良好的透明导电性能,利用其导电性能用于透明加热在相关场合也获得了良好的应用。Gupta 等^[68]通过在平面和曲面上喷涂裂纹模板来制备透明导体可用于电致加热在低压下实现大面积快速升温加热,典型如低温玻璃除霜。Kiruthika 等^[72]在形成高度互联的裂纹网络后制备的金属网栅透明导电薄膜,在用于透明加热器时仅几伏电压下可获得均匀分布的 170 °C 的温度,非常适用于低成本下大面积加热窗。Shen 等^[64]基于柔性复合材料的金属网栅在控制方阻和透光率性能上具有简单灵活的可控性且柔韧性较强,适合作为透明加热器。Voronin 等^[80]采用裂纹模板技术制备得到随机银网栅用于透明加热器中具有良好的热分布均匀性,并且在静态加热和循环模式下玻璃基板和 PET 基板上的裂纹模板银网栅透明加热器可以稳定和反复使用。

5.5 智能光电器件/光电传感器

随机金属网栅透明导电薄膜由于其良好的柔韧性和光电性能相对于 ITO 等传统透明薄膜在智能光电器件/光电传感器应用中具有明显的优势。基于自然开裂模板制备的可转移柔性金属网栅具有优异的光电性能且机械柔性和稳定性良好,这非常适用于柔性透明电极用于智能光电器件^[58]。董关平等^[48]提出的一种高附着力仿生金属网栅,在表现优异光电性能的同时对柔性基底具有很强的附着力应用,可以应用在柔性电子器件中,并可用于电致变色器件制备^[52]。郭传飞等^[69]提出的一种晶界光刻方法制备的高弹性透明金属网电极,可用于折叠光电子器件和肌肉状传感器。李腾^[54]引入了随机裂缝模板来生成随机裂缝然后通过磁控溅射法沉积导电金属,制备的叶脉状分级银网格透明电极可应用在电致变色器件中。Kim 等^[77]将制备的随机金属网栅用作薄膜晶体管的电极中具有传统薄膜型相比拟的电气性能,可作为透明电极应用在柔性和透明器件电子产品、传感器等领域。韩余等^[59]研究的苯乙烯基形状记忆聚合物有望作为裂纹模板利用其表面上水接触角在形成开裂和恢复光滑前后发生变化的一种改变表面特性的简单方法,在变形和恢复过程中,聚合物表面形貌发生明显变化,可重复进行,因此很容易推广到其他聚合物的改性,应用在生物医学、微控开关以及分子捕捉和释放等领域。

6 结束语

金属网栅透明导电薄膜由于其高透光、低方阻及良好的机械柔韧性的特点被视为取代现有的 ITO 薄膜的热门选择。在制备方面,金属网栅透明导电薄膜已部分实现了产业化,应用发展潜力巨大。但是一般的规则型金属网栅导电薄膜由于网栅图案的周期性分布带来的光学高次衍射能量的集中分布,也带来了光学成像质量的下降。近年来,研究人员提出的随机网栅透明导电薄膜在保持传统规则型金属网栅光电性能和优良机械柔韧性的同时通过降低和匀化光学高次衍射能量集中分布,其光学衍射性能大为提高,在对成像质量要求高的透明导电应用场合优势明显。

对于随机金属网栅透明导电薄膜而言,通过人工设计随机生成方法在规则结构的基础上实现了一定的随机性可控的随机网络结构分布,很大程度上改善了衍射性能,但是其加工方式仍采用了传统规则结构金属网栅导电薄膜同样的光刻、激光直写等成本较高的制备工艺。而仿生型和自裂解型随机金属网栅透明导电薄膜由于其天然的随机分布结构带来更好衍射性能外,其制备工艺简化带来的成本大为降低,尤其是基于裂纹模板的自裂解型随机金属网栅透明导电薄膜有望实现低成本、规模化制备,这对于随机金属网栅透明导电薄膜的大范围推广应用非常有利。综合而言,随机金属网栅透明导电薄膜,特别是基于裂纹模板法的自裂解型随机透明导电薄膜,具有良好的透光性、导电性、优异的光学衍射性能和机械柔韧性,以及工艺门槛低带来的制备成本低并带来的高性价比优势对于金属网栅透明导电薄膜全面取代 ITO 等传统透明导电薄膜的应用具有重要的意义。

相对于规则型金属网栅透明导电薄膜而言,其理论研究和制备工艺都比较成熟。而目前随机金属网栅的研究仍处于探索和发展阶段,具体需要研究的方面包括:随机金属网栅透明导电薄膜的屏蔽性能以及光学衍射性能的理论研究和机理分析,基于裂纹模板法制备自裂解型随机金属网栅的性能优化方法,小孔径周期和窄裂缝宽度的裂纹模板制备方法,大尺寸裂纹模板制备及相应的随机网栅导电薄膜的制备研究,高性能曲面随机金属网栅的理论和制备工艺研究,随机网栅透明导电薄膜整体性能的提升和规模化制备的工艺改进,降低成本以及在光电应用领域的全方位拓展等问题,都需要相关科研人员进行更进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Kim H, Horwitz J S, Kushto G P, et al. Transparent conducting Zr-doped In₂O₃ thin films for organic light-emitting diodes[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(8): 1050-1052.
- [2] 赵雯媛, 张梦瑶, 毕然, 等. 掺铟氧化锌红外透明导电

- 薄膜[J]. 光学学报, 2021, 41(20): 2031002.
- Zhao W Y, Zhang M Y, Bi R, et al. Infrared Hf-doped ZnO transparent conductive film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(20): 2031002.
- [3] 王延峰, 张晓丹, 黄茜, 等. B 掺杂 ZnO 透明导电薄膜的实验及理论研究[J]. 物理学报, 2013, 62(24): 247802.
- Wang Y F, Zhang X D, Huang Q, et al. Experimental and theoretical investigation of transparent and conductive B doped ZnO film[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(24): 247802.
- [4] Vinodh M S, Mohan S, Subaskar P, et al. Indium tin oxide coatings on flexible and rigid substrates for application in smart windows[J]. *Proceedings of SPIE*, 2003, 5062: 780-787.
- [5] 吴云龙, 成惠峰, 余刚, 等. ITO 透明导电薄膜厚度与光电性能的关系[J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(1): 14-16.
- Wu Y L, Cheng H F, Yu G, et al. Relationship between optical/electrical properties and the thickness of the ITO films[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2012, 30(1): 14-16.
- [6] Hansen R C, Pawlewicz W T. Effective conductivity and microwave reflectivity of thin metallic films[J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 1982, 30(11): 2064-2066.
- [7] 赵亚丽, 李克训, 李旭峰, 等. 基于金属光子晶体的透明屏蔽膜[J]. 光学学报, 2015, 35(8): 0831001.
- Zhao Y L, Li K X, Li X F, et al. Transparent shielding film based on the metallic photonic crystal[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(8): 0831001.
- [8] Maniyara R A, Mkhitarayan V K, Chen T L, et al. An antireflection transparent conductor with ultralow optical loss ($<2\%$) and electrical resistance ($<6 \Omega \text{ sq}^{-1}$) [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13771.
- [9] 胡永正. 蓝宝石衬底上镍辅助的界面石墨烯生长[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(23): 2316006.
- Hu Y Z. Graphene growth at the interface of sapphire substrate and nickel layer[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(23): 2316006.
- [10] Ma L M, Lu Z G, Tan J B, et al. Transparent conducting graphene hybrid films to improve electromagnetic interference (EMI) shielding performance of graphene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(39): 34221-34229.
- [11] 钱伟, 何大平, 李宝文. 石墨烯基电磁屏蔽材料的研究进展[J]. 材料工程, 2020, 48(7): 14-23.
- Qian W, He D P, Li B W. Recent progress on graphene-based materials for electromagnetic interference shielding applications[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(7): 14-23.
- [12] Al-Saleh M H, Sundararaj U. Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites[J]. *Carbon*, 2009, 47(7): 1738-1746.
- [13] Falco A, Cinà L, Scarpa G, et al. Fully-sprayed and flexible organic photodiodes with transparent carbon nanotube electrodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(13): 10593-10601.
- [14] Yan H, Okuzaki H. Poly(3, 4-ethylenedioxythiophen)/poly(4-styrenesulfonate): thin films and microfibers[J]. *Macromolecular Symposia*, 2010, 296(1): 286-293.
- [15] Hosseini E, Arjmand M, Sundararaj U, et al. Filler-free conducting polymers as a new class of transparent electromagnetic interference shields[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(25): 28596-28606.
- [16] 孙旭, 黄英, 王雷, 等. 基于银纳米线的柔性透明导电薄膜的研究[J]. 材料开发与应用, 2013, 28(6): 95-102.
- Sun X, Huang Y, Wang L, et al. Study on the flexible transparent conductive film based on silver nanowire[J]. *Development and Application of Materials*, 2013, 28(6): 95-102.
- [17] Ye S R, Rathmell A R, Chen Z F, et al. Metal nanowire networks: the next generation of transparent conductors [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(39): 6670-6687.
- [18] Cheong W S, Kim Y H, Lee J M, et al. High-performance transparent electrodes for automobile windshield heaters prepared by combining metal grids and oxide/metal/oxide transparent electrodes[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(4): 1800550.
- [19] Abbasi S A, Chai Z M, Busnaina A. Scalable printing of high-resolution flexible transparent grid electrodes using directed assembly of silver nanoparticles[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(21): 1900898.
- [20] Chen J P, Huang W B, Jiang Z Y, et al. Flexible and transparent planar supercapacitor based on embedded metallic mesh current collector[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2020, 53(16): 165501.
- [21] Wang W Q, Bai B F, Zhou Q, et al. Petal-shaped metallic mesh with high electromagnetic shielding efficiency and smoothed uniform diffraction[J]. *Optical Materials Express*, 2018, 8(11): 3485-3493.
- [22] Zhong H, Han Y, Lin J, et al. Pattern randomization: an efficient way to design high-performance metallic meshes with uniform stray light for EMI shielding[J]. *Optics Express*, 2020, 28(5): 7008-7017.
- [23] Ghosh D S, Chen T L, Pruneri V. High figure-of-merit ultrathin metal transparent electrodes incorporating a conductive grid[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(4): 041109.
- [24] Tan J B, Lu Z G. Contiguous metallic rings: an inductive mesh with high transmissivity, strong electromagnetic shielding, and uniformly distributed stray light[J]. *Optics Express*, 2007, 15(3): 790-796.
- [25] Lu Z G, Tan J B, Qi J, et al. Modeling Fraunhofer diffractive characteristics for modulation transfer function analysis of tilted ring metallic mesh[J]. *Optics Communications*, 2011, 284(16/17): 3855-3861.
- [26] Sam F L M, Razali M A, Jayawardena K D G I, et al. Silver grid transparent conducting electrodes for organic light emitting diodes[J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(12): 3492-3500.
- [27] Kim W K, Lee S, Lee D H, et al. Cu mesh for flexible transparent conductive electrodes[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 10715.
- [28] Halman J I, Ramsey K A, Thomas M, et al. Predicted

- and measured transmission and diffraction by a metallic mesh coating[J]. Proceedings of SPIE, 2009, 7302: 73020Y.
- [29] Lu Z G, Wang H Y, Tan J B, et al. Achieving an ultra-uniform diffraction pattern of stray light with metallic meshes by using ring and sub-ring arrays[J]. Optics Letters, 2016, 41(9): 1941-1944.
- [30] Wang H Y, Lu Z G, Tan J B. Generation of uniform diffraction pattern and high EMI shielding performance by metallic mesh composed of ring and rotated sub-ring arrays[J]. Optics Express, 2016, 24(20): 22989-23000.
- [31] Lu Z, Liu Y, Wang H, et al. Optically transparent frequency selective surface based on nested ring metallic mesh[J]. Optics Express, 2016, 24(23):26109.
- [32] 王赫岩. 基于超薄掺杂银膜的透明电磁屏蔽方法研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019: 91-109.
- Wang H Y. Transparent electromagnetic shielding method based on ultrathin doped silver film[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019: 91-109.
- [33] 卢溪. 基于随机分布圆环的高透光电磁屏蔽方法研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019: 22-37.
- Lu X. Research on high-transmittance electromagnetic shielding method based on randomly distributed microring[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019: 22-37.
- [34] 左翠莲. 基于随机重叠圆环网栅的频率选择表面电磁屏蔽方法研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019: 58-78.
- Zuo C L. Research on electromagnetic shielding method of frequency selective surface based on random overlapping ring metallic meshes[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019: 58-78.
- [35] Wang H Y, Lu Z G, Liu Y S, et al. Double-layer interlaced nested multi-ring array metallic mesh for high-performance transparent electromagnetic interference shielding[J]. Optics Letters, 2017, 42(8): 1620-1623.
- [36] Wang H Y, Lu Z G, Tan J B, et al. Transparent conductor based on metal ring clusters interface with uniform light transmission for excellent microwave shielding[J]. Thin Solid Films, 2018, 662: 76-82.
- [37] Lu X, Liu Y S, Lu Z G, et al. High-transmittance double-layer frequency-selective surface based on interlaced multiring metallic mesh[J]. Optics Letters, 2019, 44(5): 1253-1256.
- [38] Xu X M, Lin Z X, Wang S H, et al. Effect of the rotation angle in multi-ring metallic meshes on shielding effectiveness[J]. IEEE Microwave and Wireless Components Letters, 2020, 30(7): 629-632.
- [39] Murray I B, Densmore V, Bora V, et al. Numerical comparison of grid pattern diffraction effects through measurement and modeling with OptiScan software[J]. Proceedings of SPIE, 2011, 8016:80160U.
- [40] Jiang Z Y, Huang W B, Chen L S, et al. Ultrathin, lightweight, and freestanding metallic mesh for transparent electromagnetic interference shielding[J]. Optics Express, 2019, 27(17): 24194-24206.
- [41] Shin D K, Park J. Design of Moiré-free metal meshes using ray tracing for touch screen panels[J]. Displays, 2015, 38: 9-19.
- [42] 高育龙, 崔铮, 周菲. 一种具有各向异性导电的透明导电膜: CN202887770U[P]. 2013-04-17.
- Gao Y L, Cui Z, Zhou F. Conductive transparent conductive film with anisotropy: CN202887770U [P].2013-04-17.
- [43] 黎亚萍. 一种无角度透明屏蔽随机网格图案生成方法: CN109360251A[P]. 2019-02-19.
- Li Y P. A method for generating random mesh pattern without angle transparent shielding: CN109360251A[P]. 2019-02-19.
- [44] 刘麟跃, 周小红, 基亮亮. 导电膜随机网格图案的生成方法及其应用: CN112445362A[P].2022-08-05.
- Liu L Y, Zhou X H, Ji L L. Generation method and application of random grid pattern of conductive film: CN112445362A[P]. 2022-08-05.
- [45] Han B, Huang Y, Li R, et al. Bio-inspired networks for optoelectronic applications[J]. Nature Communications, 2014, 5(1): 5674.
- [46] Gao J, Xian Z, Zhou G, et al. Nature-inspired metallic networks for transparent electrodes[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 28(24):1705023.
- [47] Yu Y, Zhang Y K, Li K, et al. Bio-inspired chemical fabrication of stretchable transparent electrodes[J]. Small, 2015, 11(28): 3444-3449.
- [48] Dong G P, Liu S, Pan M Q, et al. Bioinspired high-adhesion metallic networks as flexible transparent conductors[J]. Advanced Materials Technologies, 2019, 4(8): 1900056.
- [49] Gao J W, Kempa K, Giersig M, et al. Physics of transparent conductors[J]. Advances in Physics, 2016, 65 (6): 553-617.
- [50] 高进伟, 韩兵. 仿生叶脉状柔性透明导电电极制作的实验教学研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2015, 47: 121-123.
- Gao J W, Han B. Experimental teaching research on the fabrication of bionic leaf vein-like flexible transparent conductive electrodes[J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2015, 47: 121-123.
- [51] Han B, Peng Q, Li R P, et al. Optimization of hierarchical structure and nanoscale-enabled plasmonic refraction for window electrodes in photovoltaics[J]. Nature Communications, 2016, 7: 12825.
- [52] 董关平. 仿生银网络结构柔性透明导电电极制备及其性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020: 106-124.
- Dong G P. Preparation of bio-inspired Ag network structure flexible transparent conductive electrode and its property research[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020: 106-124.
- [53] Qiang Y X, Zhu C H, Wu Y P, et al. Bio-inspired semi-transparent silver nanowire conductor based on a vein network with excellent electromechanical and photothermal properties[J]. RSC Advances, 2018, 8(41): 23066-23076.
- [54] 李腾. 叶脉状分级银网格透明电极的制备及其在电致变色器件中的应用[D]. 厦门: 厦门大学, 2019: 53-68.
- Li T. Preparation and properties of a leaf vein-like hierarchical silver grids transparent electrode with the

- application in flexible electrochromics smart windows[D]. Xiamen: Xiamen University, 2019: 53-68.
- [55] Sepat N, Sharma V, Singh S, et al. Bioinspired metal mesh structure with significant electrical and optical properties[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(1): 1800318.
- [56] Han B, Pei K, Huang Y L, et al. Uniform self-forming metallic network as a high-performance transparent conductive electrode[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(6): 873-877.
- [57] Peng Q, Li S R, Han B, et al. Colossal figure of merit in transparent-conducting metallic ribbon networks[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2016, 1(6): 1600095.
- [58] Xian Z K, Han B, Li S R, et al. A practical ITO replacement strategy: sputtering-free processing of a metallic nanonetwork[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2017, 2(8): 1700061.
- [59] Han Y, Li P, Zhao L Y, et al. Facile hydrophobicity/hydrophilicity modification of SMP surface based on metal constrained cracking[J]. *Proceedings of SPIE*, 2015, 9430: 94302Q.
- [60] 韩余. 基于随机裂缝掩模的金属网栅透明导电膜研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015: 35-63.
Han Y. Research on metallic mesh transparent conductive film prepared by random crackle-template[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015: 35-63.
- [61] Han Y, Lin J, Liu Y X, et al. Crackle template based metallic mesh with highly homogeneous light transmission for high-performance transparent EMI shielding[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 25601.
- [62] Han Y, Liu Y X, Han L, et al. High-performance hierarchical graphene/metal-mesh film for optically transparent electromagnetic interference shielding[J]. *Carbon*, 2017, 115: 34-42.
- [63] 肖宗湖, 王新莲, 韩春, 等. 裂纹模板法制备的金属网栅透明导电薄膜光电性能[J]. *新余学院学报*, 2018, 23(1): 1-5.
Xiao Z H, Wang X L, Han C, et al. Photoelectric properties of transparent conductive metal mesh prepared by crack template[J]. *Journal of Xinyu University*, 2018, 23(1): 1-5.
- [64] Shen S, Chen S Y, Zhang D Y, et al. High-performance composite Ag-Ni mesh based flexible transparent conductive film as multifunctional devices[J]. *Optics Express*, 2018, 26(21): 27545-27554.
- [65] Lee D E, Go S, Hwang G, et al. Two-dimensional micropatterns via crystal growth of Na_2CO_3 for fabrication of transparent electrodes[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2013, 29(39): 12259-12265.
- [66] Kiruthika S, Rao K D M, Kumar A, et al. Metal wire network based transparent conducting electrodes fabricated using interconnected crackled layer as template [J]. *Materials Research Express*, 2014, 1(2): 026301.
- [67] Kiruthika S, Gupta R, Rao K D M, et al. Large area solution processed transparent conducting electrode based on highly interconnected Cu wire network[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(11): 2089-2094.
- [68] Gupta R, Rao K D M, Srivastava K, et al. Spray coating of crack templates for the fabrication of transparent conductors and heaters on flat and curved surfaces[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(16): 13688-13696.
- [69] Guo C F, Sun T Y, Liu Q H, et al. Highly stretchable and transparent nanomesh electrodes made by grain boundary lithography[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3121.
- [70] Rao K D M, Gupta R, Kulkarni G U. Fabrication of large area, high-performance, transparent conducting electrodes using a spontaneously formed crackle network as template[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2014, 1(6): 1400090.
- [71] Rao K D M, Hunger C, Gupta R, et al. A cracked polymer templated metal network as a transparent conducting electrode for ITO-free organic solar cells[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(29): 15107-15110.
- [72] Kiruthika S, Gupta R, Kulkarni G U. Large area defrosting windows based on electrothermal heating of highly conducting and transmitting Ag wire mesh[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(91): 49745-49751.
- [73] Kiruthika S, Gupta R, Anand A, et al. Fabrication of oxidation-resistant metal wire network-based transparent electrodes by a spray-roll coating process[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(49): 27215-27222.
- [74] Suh Y D, Kwon J, Lee J, et al. Maskless fabrication of highly robust, flexible transparent Cu conductor by random crack network assisted Cu nanoparticle patterning and laser sintering[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2016, 2(12): 1600277.
- [75] Seo K W, Noh Y J, Na S I, et al. Random mesh-like Ag networks prepared via self-assembled Ag nanoparticles for ITO-free flexible organic solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 155: 51-59.
- [76] Gupta N, Rao K D M, Gupta R, et al. Highly conformal Ni micromesh as a current collecting front electrode for reduced cost Si solar cell[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(10): 8634-8640.
- [77] Kim Y G, Tak Y J, Park S P, et al. Structural engineering of metal-mesh structure applicable for transparent electrodes fabricated by self-formable cracked template[J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(8): 214.
- [78] Yang C B, Merlo J M, Kong J T, et al. All-solution-processed, scalable, self-cracking Ag network transparent conductor[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2017, 215(1): 1700504.
- [79] Muzzillo C P, Reese M O, Mansfield L M. Macroscopic nonuniformities in metal grids formed by cracked film lithography result in 19.3% efficient solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(23): 25895-25902.
- [80] Voronin A S, Voronin A S, Fadeev Y V, et al. Random Ag mesh transparent heater obtained with a cracked template technique[J]. *Journal of Physics: Conference*

- Series, 2020, 1679(4): 042087.
- [81] Muzzillo C P, Wong E, Mansfield L M, et al. Patterning metal grids for GaAs solar cells with cracked film lithography: quantifying the cost/performance tradeoff[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(37): 41471-41476.
- [82] Muzzillo C P, Reese M O, Mansfield L M. Fundamentals of using cracked film lithography to pattern transparent conductive metal grids for photovoltaics[J]. Langmuir, 2020, 36(17): 4630-4636.
- [83] Tran V V, Nguyen D D, Nguyen A T, et al. Electromagnetic interference shielding by transparent graphene/nickel mesh films[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(8): 7474-7481.
- [84] 陈林森, 乔文, 叶燕, 等. 面向柔性光电子器件的微纳光制造关键技术与应用[J]. 光学学报, 2021, 41(8): 0823018.
- Chen L S, Qiao W, Ye Y, et al. Critical technologies of micro-nano-manufacturing and its applications for flexible optoelectronic devices[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(8): 0823018.
- [85] 周兴汶, 廖嘉宁, 姚煜, 等. 铜微纳结构的激光直写及其应用研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(8): 0802012.
- Zhou X W, Liao J N, Yao Y, et al. Direct laser writing of micro/nanocopper structures and their applications[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(8): 0802012.
- [86] Murali G, Dipjoyti D, Krishnan I P, et al. Work function tunable metal-mesh based transparent electrodes for fabricating indium-free organic light-emitting diodes[J]. Materials Research Express, 2020, 7(5): 054005.