

导电银浆的丝网印刷适性与流变学

堵永国, 余翠娟, 王震

(国防科学技术大学 航天科学与工程学院, 长沙 410073)

摘要: 导电银浆的性能参数对指导产品开发具有重要的意义。通过分析导电银浆在丝网印刷成膜过程中的受力情况, 指出了丝网印刷的主要特性参数; 结合流变学的基本概念和模型, 建立了特性参数与量化的流变学参数之间的对应关系; 重点介绍了浆料流变学性质的连续旋转、振荡和法向拉伸等测试方法的基本原理和应用。

关键词: 导电银浆; 丝网印刷适性; 流变学; 粘度曲线; 流动曲线; 触变性

中图分类号: TM24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)02-0082-09

Screen Printing Suitability and Rheology of Conductive Silver Paste

DU Yongguo, YU Cuijuan, WANG Zhen

(College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The performance parameters of conductive silver paste are of great significance to guide the development of products. Through analysis of the stress of conductive silver paste in the screen printing film forming process, the main characteristic parameters of screen printing were obtained. According to the basic concept and model of the rheology, the corresponding relationship were established between the characteristic parameters and quantitative rheological parameters. The basic principles and applications of continuous rotation, oscillation and tensile test method of rheological properties of silver paste were also introduced in detail.

Key words: conductive silver paste; screen printing suitability; rheology; viscosity curve; flow curve; thixotropy

导电浆料(由于导电相多为银, 故简称导电银浆)是由银粉、粘结相、溶剂和助剂组成的高浓度多相悬浮分散体系, 是用丝网印刷或其它印刷技术在不同基材上制备导电布线或面电极的厚膜电子材料, 广泛应用于各类厚膜电子元件、敏感元器件、触摸屏、射频识别标签(RFID)、太阳能电池、薄膜开关、柔性电路等领域。

导电浆料是一种中间产品, 需按设计的图形丝网印刷成湿膜后再经一定的固化工艺才能得到最终的导电膜层。理想导电膜层应具有两个主要特性: 一是膜层的几何形状及厚度严格可控; 二是膜层的电阻(通常用方阻表示)尽可能小。导电膜层呈固体

性状(不含挥发性有机物), 其方阻大小受膜层组成中的组元性质所影响, 包括连接料(树脂)与功能相(如银粉)等的体积分数、形貌、尺寸、分布及界面等。相对而言, 多相固体材料的成分、组织与性能之间关系的理论与实践可用于指导其研究。而导电膜层的几何形状及厚度的严格可控则主要依赖于浆料具有良好的丝网印刷特性。换句话说, 浆料具有良好的丝网印刷性能即浆料经丝网印刷获得严格可控的几何形状及厚度的膜层性质。所谓浆料具有良好的丝印特性是定性描述, 应分解并分析浆料经丝网印刷成湿膜图形过程中的各种物理化学现象, 找到影响浆料丝网印刷成膜特性的量化参数, 方能指

导导电浆料的研究并评价其性能。

导电浆料在存储、丝网印刷、成膜(湿膜)及固化过程中的每个阶段发生的物理现象各不相同,都要求浆料具有特定的流变特性。事实上,膜层的质量,尤其是膜层的厚度和宽度等几何尺寸,与流变特性息息相关。同样膜层的各种不良表现如膜层宽化、边缘“圆齿化”、飞墨、毛刺、局部膨胀等^[1]也可从浆料的流变学特征参数中分析原因。通过合适的流变学参数模拟浆料在特定条件下的流变特性,可以为浆料的配方设计和丝网印刷工艺的选择提供依据^[2]。

本文通过分析浆料的丝网印刷成膜过程,讨论浆料在整个丝网印刷成膜过程中所受力的性质及浆料性状的变化,确定影响浆料丝网印刷成膜过程的流变学参量,将浆料的丝网印刷特性对应于量化的流变学参数,结合流变学基本概念和性质,介绍浆料性能指标的测试方法。

1 浆料丝网印刷过程中的流变现象及特征参数

1.1 浆料丝网印刷成膜过程描述

银浆从银浆罐中倒出到最终印刷在承印物上成膜需要经过3个阶段:一是转移,指银浆从银浆罐中转移到丝网印刷网版上;二是印刷,指银浆在刮刀的作用下通过网孔,根据网版上网孔的分布以墨点形式分布在承印物上;三是成膜,指印刷在承印物上的银浆在重力的作用下流平并成膜^[2-3]。

丝网印刷适性的关键在第二个阶段,即印刷阶段。在该阶段银浆首先从宽阔处向窄缝间渗入,这一过程与银浆的剪切流动性有关,银浆太硬不行,但粘度过小也不行,遮盖力好的银浆就会很好地粘附在刮刀上。然后银浆受到刮刀的挤压以均匀的薄膜匀开,银浆中的团聚粒子被压溃,二级凝聚颗粒被破坏而变成一级粒子并均匀地分散开。在这一过程中,银浆除了表现出流动性,还出现由于剪切变形引起粒子内部结构破坏的效应。剪切力并不连续起作用,只是在银浆进入刮刀与网版漏印区域之间的瞬间才起作用,剩下的时间银浆不受力而粘附在刮刀墨辊的表面。这样,就出现断续地施加力时的流动性问题。银浆的遮盖力不好时,银浆就不会附着在刮刀墨辊上,因而只能得到不均匀的膜。之后,银浆在刮刀作用下通过网版的网孔漏到承印物上,刮刀继续前进后丝网抬起,银浆在丝网和承印物之间被拉伸成丝,然后断裂^[2-3]。

1.2 浆料丝网印刷过程中的流变现象

银浆在运输、储存以及印刷的过程中受到了不同力的作用,如重力、刮胶的剪切力、丝网的回弹力、基材产生的物理吸附力及范德瓦耳力等外力;银浆本身也有抵抗外力作用产生流动及变形的内力,包括银粉间的物理吸附力、大分子链间的相互作用力以及大分子链构象的回复力等。银浆对这些外部作用的响应决定了银浆的储存性能、印刷适印性、细线印刷能力、印刷分辨率和印刷后膜层的高宽比等性能。

分析前述浆料丝网印刷成膜过程,如图1所示。

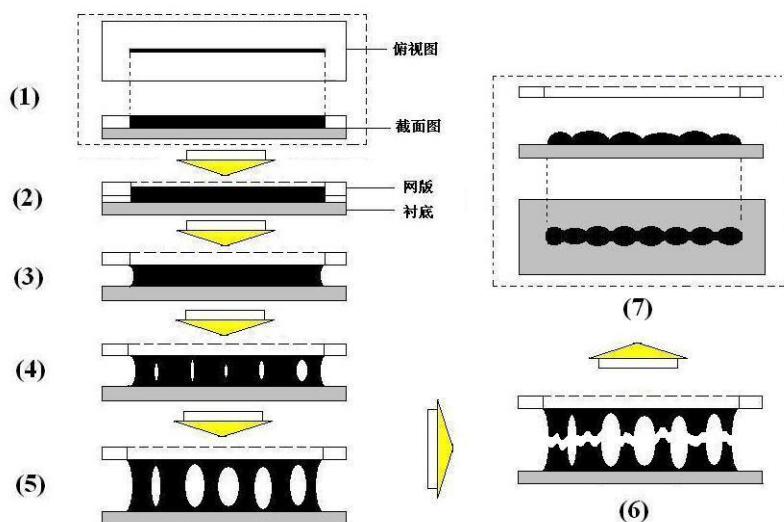


图1 浆料的成膜过程示意图

Fig.1 Film forming process of the silver paste

由图 1 可以发现该过程中浆料有 4 个重要的流变状态, 分别是:

1) 漏网前。回墨刮刀以一定速度平移运动作用于丝网上的浆料, 使之存在于丝网掩膜的图形空腔内, 如图 1 中(1)~(3)所示。此时剪切力较小且恒定, 浆料内部微观结构被适度破坏, 粘度降低, 浆料的响应主要是屈服与流动, 达到稳态时趋于一相对稳定的粘度。可视为浆料印刷始态。

2) 漏网中。当涂覆于网版膜层图形(即膜层图形掩膜的空腔)上的浆料受到丝印刮胶产生的向下的分压力及前进方向的分压力的作用时, 向下的分压力使掩膜空腔中的浆料压入(挤入)网孔, 浆料粘着于印刷承载物表面。漏网瞬间刮胶作用于浆料的剪切力大, 剪切速率急剧增大, 浆料内部的微观结构被严重破坏, 浆料的粘度迅速减小。

3) 刮胶前移瞬间。随刮胶前行, 丝网抬起并分离, 漏印的低粘度浆料承受来自网版的拉应力, 浆料内部微观结构进一步被破坏, 宏观表现为拉长并颈缩, 如图 1 中(4)~(5)所示, 直至断裂, 如图 1 中(6)所示。

4) 流平成膜。粘结在承印物上的浆料经拉丝颈缩断裂后应力消除, 然后在重力及表面张力的作用下流平, 如图 1 中(7)所示, 浆料内部微观结构恢复, 粘度提高, 呈设计图形的湿膜。

1.3 浆料流变特征参数

从宏观上分析, 浆料在丝印成膜过程中的各种物理现象是在力(剪切力、拉应力等)的作用下流动及变形的结果, 即各种流变现象; 从微观上看, 流变过程是浆料微观结构具有明显时间依赖性的破坏与回复。流变过程可以分为 4 个阶段, 由浆料丝印过程的流变现象可总结出浆料从储存到成湿膜全过程的流变学重要特征参数。

1) 存储阶段: 要求不发生沉淀现象。流变学特征参数主要是静置状态下(相当于极低剪切速率)的粘度(即零剪切粘度)。

2) 从浆料罐转移至网版阶段: 要求能尽快搅拌变稀, 便于倒入网框。流变学特征参数主要是剪切变稀特性及屈服应力值。

3) 丝网印刷阶段: 要求具有良好的丝网印刷适应性, 即能获得几何形状及厚度严格可控的湿膜图形。流变学特征参数有剪切力急剧增大时粘度迅速减小的程度(漏印过程)、法向拉伸力及断裂长度的大小(丝网抬高并分离过程)。

4) 流平成膜阶段: 要求浆料粘度迅速增大以

获得设计的网版图形及厚度。流变学特征参数主要有剪切速率迅速减小时粘度急剧增大的程度。

在丝网印刷适应性的定性描述与浆料流变学具体的特征参数之间建立严格的对应关系极其困难, 但从上述分析中还是可以总结出重要的流变学特征参数: 1) 不同剪切速率下的粘度值; 2) 屈服应力值; 3) 剪切速率突变(迅速增大和迅速减小)时的粘度变化特性; 4) 法向拉伸力和断裂长度。

2 流变学基本概念

银浆从银浆罐中到最终印刷在承印物上成膜的性状变化颇为复杂, 其实质是力对浆料的作用。与力对固体材料作用的响应不同, 由于银浆是由粘结剂、导电填料、溶剂和添加剂组成的一种高粘度多相悬浮分散体系, 在剪切力作用下呈现出更为复杂的流动规律及结构形态的改变, 其性质具有明显的时间依赖性, 需用流变学基本理念分析其流变特性, 并建立相应流变特性的正确测试方法。

2.1 流变学基本概念

银浆具有粘弹性属性, 在力作用下产生流动和变形。经典力学认为, 流动和变形是两个范畴的概念, 流动属于液体的属性, 而变形则为固体的属性。液体在流动时表现出粘性行为, 发生的是永久变形, 形变不可恢复且形变过程伴随有能量的损耗; 固体材料在发生弹性变形时, 其产生的弹性应变在外力撤销后能够恢复, 且伴随有能量的贮存, 形变恢复时还原能量。流变学研究的材料性质介于液体和固体之间, 既具有一定的弹性也具有一定的粘性, 即所谓粘弹性。也可以说, 流变学是一门研究在外力作用下物体变形和流动的科学^[4-6]。

2.2 平行板模型、剪切应力与剪切速率

平行板模型有助于理解剪切应力(τ)、剪切速率($\dot{\gamma}$)和粘度(η)的定义, 平行板模型如图 2^[4, 7]所示。

图 2 中剪切应力 τ 是指在单位液层面积上所需施加的使液层间产生相对运动的力, 单位为 N/m^2 , 即 Pa 。在剪切力作用下, 各液层间相对运动, 但各层间的速度不同, 所形成的速度梯度即为剪切速率 $\dot{\gamma}$ 。表达式为:

$$\tau = F/A \quad (1)$$

$$\dot{\gamma} = dv/dy \quad (2)$$

式中, F 为液层受力, N ; A 为液层面积, m^2 ; v 为流速, m/s ; y 为液层间的间隙高度, m 。

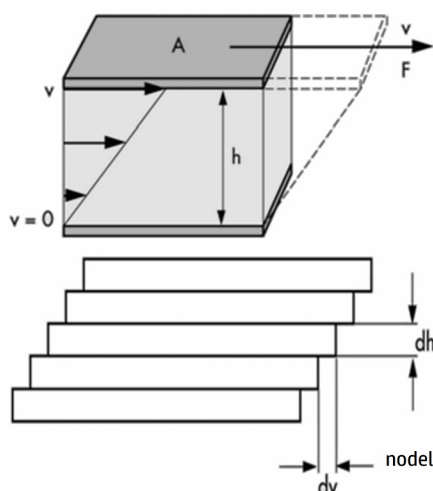


图 2 平行板模型示意图

Fig.2 Diagram of the parallel plate model

2.3 粘度

粘度 η 描述的是流体抵抗剪切力引发的流动的能力，反映了液体发生流动时内摩擦力的大小，粘度的数值为剪切应力与剪切速率的比值，如式(3)所示，其单位为 Pa·s。

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (3)$$

2.4 粘度曲线及流动曲线

表征流体流变特性的 3 个主要参量是剪切应力 (τ)、剪切速率 ($\dot{\gamma}$) 及粘度 (η)。剪切速率与粘度之间的关系曲线称为粘度曲线；剪切速率与剪切应力之间的关系曲线则称为流动曲线。粘度曲线和流动曲线给出了浆料流变特性的基本信息。值得注意的是，浆料的粘度不是直接测出的，而是由剪切速率和应力换算得到。流体的粘度越大，表示流体的流动性越差，或者说流动的阻力越大。

3 浆料流变学性质及其测试方法

3.1 测试装置和技术

浆料流变性能的测试装置主要有流变仪和粘度计。粘度计测得的旋转速度与浆料粘度特性之间关系的信息相对较少，更为先进的是流变仪，流变仪在测量非牛顿流体时，可以通过复杂的计算和理论推导得出粘度数据，并可以给出剪切速率、剪切应力和粘度之间的相互关系^[4]。

浆料具有复杂的流变特性，不同流变特性的浆料要选择合适的夹具(转子)才能测量出准确的数据。目前广泛使用的夹具有同轴圆筒、锥/平板、平行平板 3 种(相关示意图见文献[4]和 [7])。同轴圆筒一般用来测量低粘度流体的流变性能；锥/平

板适合于测量流体和颗粒粒径小于 5 μm 的分散样品；平行平板适合于测量凝胶、软固体、聚合物熔体等样品的流变性能。

流变学性质的测试方法主要有旋转测试和振荡测试 2 种，最近发展了法向拉伸力及断裂长度测试技术，可获得浆料各种流变学性质。

3.2 旋转测试及相关流变学性质参数

3.2.1 流变学中的旋转模式测试技术

旋转模式测试属于稳态测试，是将连续同向旋转的转子以一定的应力(或应变)作用于浆料，得到相应的剪切速率(自变量)，当剪切流稳定后，测试流体产生的扭矩(因变量)，经数据处理得到样品的剪切速率与粘度(或剪切应力)之间的关系曲线^[7]。旋转测试包括 2 种测试模式，具体内容见表 1。

表 1 旋转测试的 CSR 模式和 CSS 模式^[4, 7]

Tab.1 CSR mode and CSS mode of rotation test

旋转模式		设置参数	测试结果
CSR	仪器参数	旋转速度	扭矩
	流变学参数	剪切速率	剪切应力
CSS	仪器参数	扭矩	旋转速度
	流变学参数	剪切应力	剪切速率

表 1 中，控制剪切速率(CSR)模式的剪切速率可以恒定不变，也可以在一定范围内线性变化或对数变化。控制剪切应力(CSS)模式的剪切应力可以恒定不变，也可以在一定范围内线性变化或对数变化。

3.2.2 粘度曲线及流动曲线

粘度曲线是指粘度与剪切速率之间关系的曲线，而流动曲线是指剪切应力和剪切速率之间关系的曲线，这两条曲线可由公式(3)相互转换。浆料的粘度并非直接测出，而是由剪切速率和应力传感器测得的数据计算得到^[4, 7]。图 3 为 3 种典型流体的流变学曲线。

由图 3 可以看出，牛顿流体粘度曲线的特征是粘度不随剪切速率的变化而变化，粘度曲线为水平线；流动曲线的特征则是剪切应力随剪切速率的增大呈线性增大，常见的牛顿流体有水、蓖麻油、甘油、乙醇等。假塑性流体的剪切应力随剪切速率的增大先快速增大后缓慢增大，粘度随剪切速率的增大而变小，表现为剪切变稀；胀塑性流体与假塑性流体相反，表现为剪切增稠；没有屈服值的假塑性流体的流动曲线 4 与假塑性曲线 2 类似；有屈服值的假塑性流体(流动曲线 5)在屈服值以下的剪切速率为零，在屈服值以上表现为剪切变稀。浆料大多

为非牛顿流体中的假塑性流变,即呈现剪切变稀的特性。

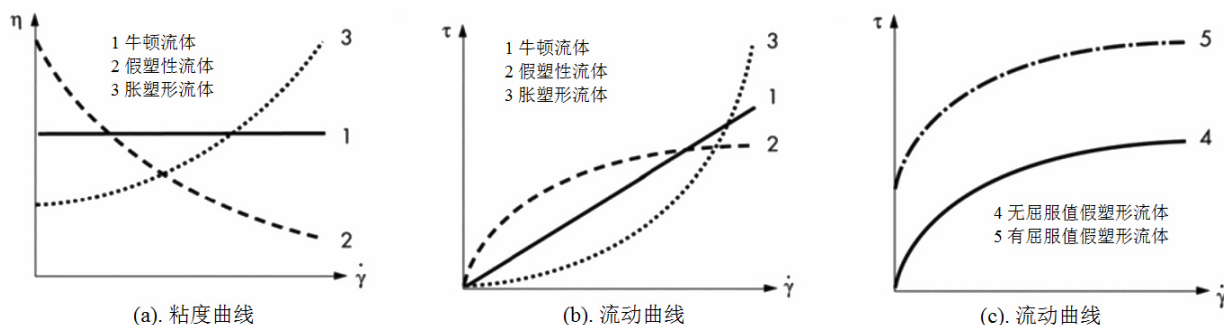


图 3 流动曲线与粘度曲线

Fig.3 Flow cures and viscosity curves: (a). Viscosity curves; (b). Flow curves; (c). Flow curves

粘度曲线是剪切力作用于浆料后其内部微观组织的破坏程度及破坏速率的一种度量。该曲线最简单的应用是低剪切速率或零剪切速率下的粘度可以反映浆料的抗沉降能力。

3.2.3 屈服应力

假塑性流体的屈服应力是使流体发生流动的最小应力。屈服应力是浆料重要的流变学性质参数之一,它表征浆料的“强度”或“稳定性”。屈服应力的增大将改善浆料维持悬浮状态(分散稳定性)和抗沉降的能力,但屈服应力过大,银浆“硬”,不易“打开”,流平性差;过小则降低印刷膜层的分辨率,使膜层厚度和宽度不易控制。浆料屈服应力的测试方法^[8]主要有 3 种。

3.2.3.1 剪切速率扫描法

首先用控制剪切速率模式测出样品的流动曲线(剪切应力-剪切速率曲线,如图 3 所示),然后再用数学模型(4)、(5)、(6)拟合计算出屈服应力值^[4,9]。

$$\text{Bingham: } \tau = \tau_B + \eta_B \cdot \dot{\gamma} \quad (4)$$

$$\text{Casson: } \tau^{1/2} = \tau_C^{1/2} + (\eta_C \cdot \dot{\gamma})^{1/2} \quad (5)$$

$$\text{Herschel/Bulkley: } \tau = \tau_{HB} + C \cdot \dot{\gamma}^p \quad (6)$$

Bingham 模型适用于有一定屈服应力的流体,大于屈服应力时表现出牛顿流体特性,式(4)中 τ_B 为 Bingham 屈服应力, η_B 为 Bingham 流动系数,满足该方程的流体为塑性流体,其特点为 $\tau < \tau_B$ 时,样品发生弹性形变; $\tau > \tau_B$ 时,样品发生粘性流动。

Casson 模型适用于存在屈服应力的非牛顿流体,式(5)中的 τ_C 为 Casson 屈服应力, η_C 为 Casson 常数。

Herschel/Bulkley 模型适用于有一定屈服应力的非牛顿流体,式(6)中 τ_{HB} 为该模型的屈服应力值, C 为 HB 流动系数, p 为 HB 指数, $p < 1$ 时为假塑性流体, $p = 1$ 为 Bingham 流体, $p > 1$ 为胀塑性流体。

3.2.3.2 剪切应力扫描

浆料在控制剪切应力)式下进行剪切应力扫描,得到剪切应力-应变曲线或剪切应力-剪切速率曲线,对横纵坐标分别取对数,得到如图 4 的曲线,图 4 中的 τ_y 即为屈服应力。

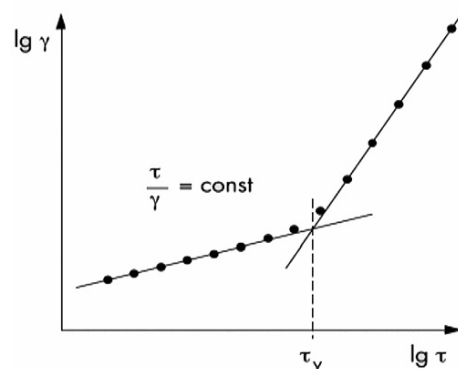


图 4 屈服应力测试曲线

Fig.4 Curves of yield stress test

3.2.4 触变性(3ITT)测试

浆料触变性是指浆料在受到剪切作用时,浆料的粘度随时间变化的一种现象,它描述的是假塑性流体的一种具有时间依赖性的流变行为^[4,7,10]。在传统的触变性测试中,剪切速率随时间的延长先线性增大,然后保持不变,最后再线性减小,初始结构恢复时间的滞后情况通过触变循环曲线来描述^[11]。触变循环曲线反映了浆料在不同剪切条件下的响应历史,并且提供了其对时间依赖性的定性信息。浆料经过剪切,内部结构破坏,粘度降低;而当剪切速率减小时,破坏的内部结构不能马上完全恢复,因此下降曲线中同样的剪切速率下测出来浆料粘度会小于上升曲线中的粘度,出现触变循环。通过计算滞后环的积分面积来表征高剪切下材料的结构破

坏情况，触变环越小，浆料结构恢复越快。

此方法属于非稳态测试，积分面积计算的误差大，并且滞后环的端点不易选取，人为因素影响很大，重复性差。

新型流变仪采用 3ITT(3 Intervy Thixotropic Test) 方法测试触变性，可以很好地测试浆料的结构破坏与恢复特性，还能更好的模拟大多数应用过程的实际条件，如对浆料的流平性、恢复特性和抗沉降性能进行分析^[12-13]。3ITT 方法的设置条件和测试结果如图 5 所示。

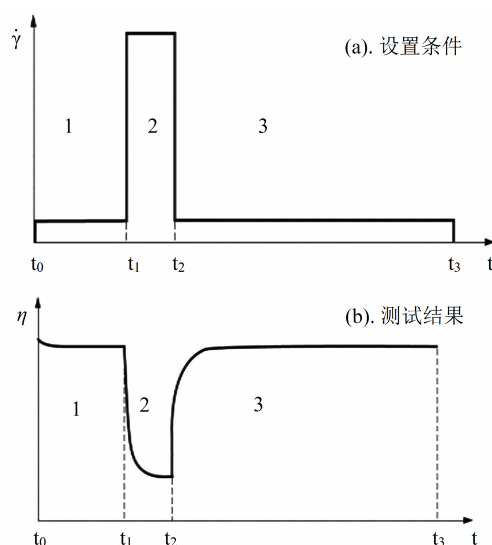


图 5 3ITT 触变性测试

Fig.5 3ITT touch degeneration test:

(a). Setting conditions; (b). Testing results

3ITT 测试分三段进行，第一段是低剪切速率下的粘度测试，保持一段时间，该阶段浆料的网络结构未被破坏，体系粘度略微有所下降；第二段是迅速进入高剪切测试，该阶段浆料微观结构被破坏，体系粘度下降，该段的测试时间很短，一般是几秒钟的时间，以模拟丝网印刷过程；最后是第三段，剪切速率又恢复到与第一段相同，此时被破坏的结构开始重建，伴随的是粘度升高。

不同性能的测试装置，不同性质的浆料，可设置不同的测试参数，如低剪切速率、高剪切速率以及 $t_1 \sim t_2$ 的时长。

从 3ITT 的测试结果可以获得浆料样品的触变性数据如下：

触变值：时间点 t_2 和 t_3 间的粘度变化；

触变时间：从 t_2 到样品部分恢复(75%，80%等)

到 $t_0 \sim t_1$ 段的粘度所需要的时间；

总触变时间：从 t_2 到样品完全恢复到 $t_0 \sim t_1$ 段的粘度所需要的时间；

触变性：从 t_2 到第三段某一时间点(60 s、70 s 等)时粘度恢复的比例。

3.3 振荡模式测试技术

3.3.1 基本原理

与前述的连续旋转测试不同，振荡模式测试为非连续旋转测试。浆料振荡模式测试的设计是基于浆料的粘弹特性，即应力应变的时间依赖性(弛豫特性)，与连续旋转测试相比，能更好地揭示浆料的粘弹性特性及其规律^[7]。

振荡模式测试的基本原理是通过对浆料施加一个恒定频率和恒定振幅的正弦剪切应变，振幅为 γ_A ，然后记录浆料的响应，油墨的响应通过应力的变化传递到力传感器，测得对应的应力幅度为 τ_A 。浆料的粘弹性使得施加的剪切应变正弦波和测得的剪切应力正弦波出现相位偏移 δ ，如图 6 所示。振荡测试也分 CSR 模式和 CSS 模式 2 种，见表 2。

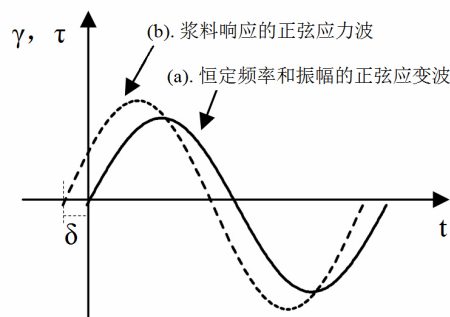


图 6 振荡剪切测试原理图

Fig.6 Oscillating shear test: (a). Strain sinusoid of constant frequency and amplitude; (b). Response stress sinusoid of the paste

表 2 振荡测试的 CSR 模式和 CSS 模式

Tab.2 CSR model and CSS model of the oscillation test

旋转模式	施加信号方程	响应信号方程
CSR	$\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin \omega t$	$\tau(t) = \tau_A \cdot \sin(\omega t + \delta)$
CSS	$\tau(t) = \tau_A \cdot \sin \omega t$	$\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin(\omega t + \delta)$

振荡测试中响应信号与施加信号之间的相位差 δ 介于 $0^\circ \sim 90^\circ$ ， $\delta = 0^\circ$ 为理想固体， $\delta = 90^\circ$ 为牛顿流体，粘弹性流体的 δ 介于 0° 与 90° 之间。

G^* 是浆料的复合剪切模量，根据胡克定律可以计算出 G^* ：

$$G^* = \tau_A / \gamma_A \quad (7)$$

由相位差 δ 和复合剪切模量 G^* 就可以计算出储能模量 G' 和损耗模量 G'' , 计算公式为:

$$\begin{cases} G' = G^* \cos \delta \\ G'' = G^* \sin \delta \end{cases} \quad (8)$$

G'' 与 G' 的比值是浆料的一个重要参数, 称为阻尼或损耗因子 $\tan \delta$ ($\tan \delta = G''/G'$), 它表示粘性相对弹性的比例。 $\tan \delta < 1$, 说明弹性所占比例较大, 为凝胶体(粘弹性固体); $\tan \delta > 1$, 说明粘性所占的比例较大, 为流体(粘弹性流体); $\tan \delta = 1$, 说明样品的粘性和弹性相当, 为溶胶-凝胶转变点。

导电银浆的振荡测试主要包括振幅扫描/应变扫描、频率扫描和触变性测试。

3.3.2 振幅扫描/应变扫描

振幅扫描是在固定频率的情况下, 施加一个随着时间不断变化振幅的应变, 如图 7 所示。通过和测试结果的正弦波对比计算得到复合剪切模量 G^* 、储能模量 G' 和损耗模量 G'' ^[14], 图 8 是振幅扫描测试的典型结果。

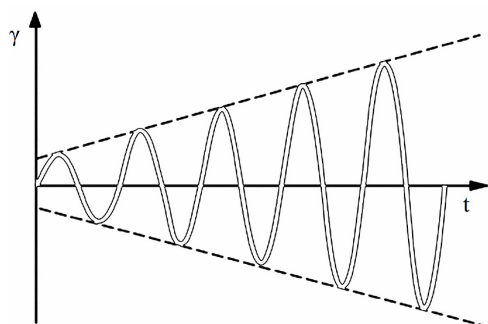


图 7 振幅扫描施加的应变随时间变化图

Fig.7 Strain graph as time varying in amplitude scanning test

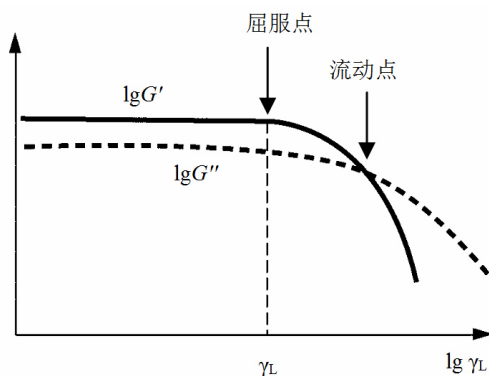


图 8 振幅扫描结果图

Fig.8 Graph of amplitude scanning test

图 8 中, γ_L 为屈服应力对应的应变, 它对应了 $\lg G'$ 开始减小的位置。通过屈服应变可以计算出浆料的屈服应力, 屈服应力的分析除了用储能模量 G' , 还可以用损耗模量 G'' 、复合剪切模量 G^* 进行分析, 但 G' 通常更加敏感, 所以基本都使用 G' 进行分析。得到的屈服应力对应的也是粘弹区的极限值, 在它之前的范围即是浆料的线性粘弹区, 在线性粘弹区内浆料表现出粘弹性。

在低剪切应变区, $G' > G''$; 这表明油墨在受到低剪切应变时弹性占主导, 流动性较弱; 而在高剪切应变区, $G' < G''$, 这表明在受到高剪切应变时油墨的粘性占主导, 流动性较强; $G' = G''$ 对应的剪切应变点为“流动点”, 其大小反映了油墨开始快速流动的剪切应变大小。

振幅扫描的应用^[4, 7]:

1) 用于稳定性的研究, 根据 τ_y 的大小来研究浆料的稳定性和抗沉降能力, τ_y 越大越稳定, 抗沉降能力越好。

2) 用于静止流动性的研究, $G' > G''$, 弹性部分大于粘性部分, 样品表面可能会出现凹坑, $G'' > G'$ 时表现为粘性, 表面不会出现凹坑的。

3) 用于样品强度和柔韧性比较。 G' 与 G'' 偏大时强度较大, 柔韧性差; 偏小的软且韧。

4) 用于屈服点、流动点和线性粘弹区的确定。

3.3.3 频率扫描

导电油墨频率扫描的范围是在线性粘弹区内, 即在小于临界应变(屈服应力)的情况下, 对油墨施加一个恒定振幅但变化频率的应变, 施加的应变波形如图 9 所示, 图 10 为频率扫描测试曲线。通过测量弹性储能模量 G' 和粘性损耗模量 G'' 随角频率的变化关系从而对油墨的粘弹特性进行分析。

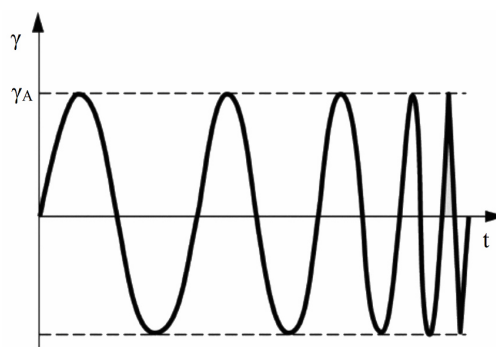


图 9 频率扫描施加的应变波形图^[14]

Fig.9 Strain waveform of frequency scanning test

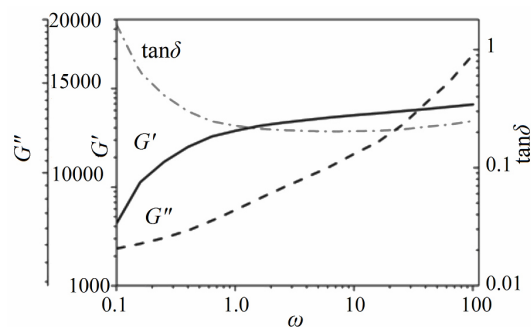


图 10 典型频率扫描曲线

Fig.10 Typical frequency scanning test

频率扫描反应的是银浆与时间相关的性能, 频率扫描在浆料研究中的应用如下^[4, 7]:

1) 短时间和长时间受力的信息。高频对应的是样品在短时间受力的状态, 若 $G' > G''$, 说明短时受力样品不会发生流动, 表现为凝胶状态, 浆料可能就不容易从罐中倒出。低频对应样品长时间受力的状态, 若 $G' < G''$, 说明长时间受力浆料表现固体性质, 这样对样品的制备(如搅拌混料、轧制)不利。

2) 储存过程中的分散稳定性和抗沉降能力。低频段的 $\tan\delta$ 侧面反映了银浆在长时间储存条件下内部结构的退化能力, 反映其抗沉降能力和分散稳定性。一般分散稳定性好的浆料在 $0 \sim 10 \text{ rad/s}$ 的范围内 $\tan\delta < 1$ ^[8]。

3.3.4 振荡模式下的触变性(3ITT)测试

旋转测试中的 3ITT 设置条件为低剪切-高剪切-低剪切, 而振荡测试中 3ITT 设置条件为小应变-大应变-小应变。能够获得的触变信息与旋转测试的相似, 3ITT 测试曲线如图 11 所示。

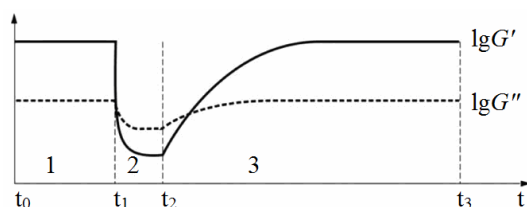


图 11 振荡测试下的 3ITT 触变性曲线

Fig.11 3ITT touch degeneration test in the oscillation test

3.4 法向拉伸力及断裂长度测试

浆料的拉伸力及断裂长度性质可表征浆料的拉丝特性。流变仪的拉伸测试模式可测得浆料的拉伸力及断裂长度。测试时平板以恒定的速度拉伸浆料, 测定法向力和拉伸距离的关系, 得到如图 12 所示的

浆料法向力和距离的关系曲线。由图 12 可以清楚地判断出浆料的最大拉伸力和断裂距离, 最大拉伸力为曲线中最低点对应的法向力, 而断裂距离为曲线中法向力再次回到零所对应的距离。

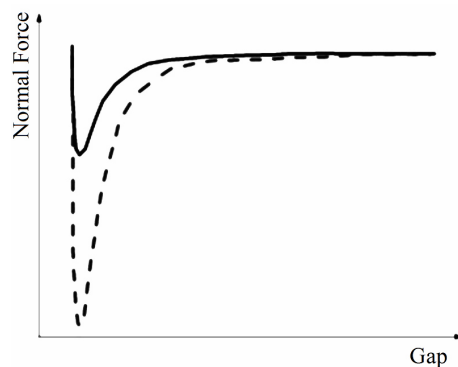


图 12 浆料法向力和距离的关系曲线

Fig.12 Relationship curves of normal force and distance of paste

4 结语

导电浆料应具有良好的丝网印刷性能, 经丝网印刷才能获得严格可控的几何形状及厚度的膜层。分解并分析浆料经丝网印刷成湿膜图形过程中的各种物理现象, 可以找到影响浆料丝网印刷成膜特性的流变学性质量化参数, 进而指导浆料研制。

1) 浆料的流变性质主要有粘度特性、流动特性、剪切屈服应力、拉伸屈服应力及断裂应变、触变性及粘弹性等。综合考量并获得合适的流变学性质方能使浆料具有良好的丝网印刷特性。对于浆料而言, 流变的实质是粘弹性的浆料在不同性质力的作用下其结构的破坏与恢复的特性。

2) 流变学测试模式可分为连续旋转测试模式、振荡测试模式及法向拉伸测试模式等, 通过数据处理及分析可得到浆料的各种流变性质。

参考文献:

- [1] 车龙, 堵永国. 印刷电子领域的高分辨导电布线技术[J]. 电工材料, 2014(3): 24-29.
CHE L, DU Y G. High resolution conductive wiring technology in the field of printed electronics[J]. Electrical materials, 2014(3): 24-29.
- [2] 秦峻. RFID 导电油墨的制备与性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2011.
QIN J. Study on preparation and properties of RFID conductive ink[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2011.

- [3] 杨初. 导电油墨的组分设计及流变性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2012.
YANG C. Study on the composition and rheological properties of conductive ink[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2012.
- [4] SCHRAMM G. 实用流变测量学(Practical rheological measurement)[M]. 朱怀江, 译. 2 版. 北京: 石油工业出版社, 2009.
- [5] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1991.
WU Q Y, WU J A. Polymer rheology[M]. Beijing: Higher education press, 1991.
- [6] BARNES H A, HUTTON J F, WALTERS K. An introduction to rheology[M]. Elsevier, 1989.
- [7] 郑炳林. 流变学基础[EB/OL]. (2012-02-21) [2015-10-22]. <http://wenku.baidu.com/view/1f3ca3df50e2524de5187e22.html?from=search>.
- [8] 周持兴. 聚合物流变实验与应用[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2003.
ZHOU C X. Polymer rheology experiment and application[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University press, 2003.
- [9] 张恒. 纳米组分对涂料流变性能及涂布性能的影响及机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2004.
ZHANG H. Effects and mechanism of nano composition on rheological properties and coating properties of coatings[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2004.
- [10] BARNES H A. Thixotropy-a review[J]. Journal of non-newtonian fluid mechanics, 1997, 70(1): 1-33.
- [11] GEBHARD SCHRAMM. A practical approach to rheology and rheometry[M]. Karlsruhe, Germany: Gebrueder HAAKE GmbH, 2000.
- [12] 刘科. 触变性研究新进展[J]. 胶体与聚合物, 2003, 21(3): 31-33.
LIU K. New progress in studies on thixotropy[J]. Colloid and polymer, 2003, 21(3): 31-33.
- [13] ABEND S, BONNKE N, GUTSCHNER U, et al. Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides[J]. Colloid and polymer science, 1998, 276(8): 730-737.
- [14] 肖爽, 堵永国, 刘其城, 等. 片状导电填料对银碳浆方阻和流变性能的影响[J]. 涂料工业, 2013, 43(5): 1-5.
XIAO S, DU Y G, LIU Q C, et al. Effect of flake conductive filler on the square resistance and rheological properties of silver carbon paste[J]. Paint & coatings industry, 2013, 43(5): 1-5.

《贵金属》期刊简介

<http://www.j-preciousmetals.com>

《贵金属》创刊于 1980 年, 为中国有色金属学会和昆明贵金属研究所共同主办的、国内外公开发行的学术季刊。其学风严谨, 视野远阔, 是中国乃至全球唯一的全面报道贵金属 8 个元素科技成果的学术刊物。

《贵金属》期刊主要报道内容包括贵金属 (Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru、Au、Ag) 在冶金、材料、化学、分析测试等科技领域的研究论文、综合评述。

《贵金属》期刊被中国知网、万方、维普等主要检索数据库全文收录, 是美国化学文摘 (CA)、英金属学会金属文摘 (MA)、美国剑桥科技文摘 (CSA) 等的文献源期刊。

《贵金属》为中文核心期刊 (PKU)、中国科技核心期刊 (ISTIC)、中国科学引文数据库 (CSCD) 来源期刊。

《贵金属》影响因子一直位于国内同类期刊前列, 是国内外贵金属科技人员的重要参考资料来源。

附表: 2009-2014 年《贵金属》期刊主要评价指标

评价年份	总被引频次	影响因子	影响因子排名	他引率	基金论文比
2014	352	0.872	3	0.69	0.59
2013	360	0.508	8	0.71	0.65
2012	315	0.420	10	0.59	0.61
2011	317	0.762	3	0.75	0.57
2010	296	0.681	6	0.79	0.55
2009	298	0.772	2	0.73	0.40

[数据来源: 中国科学技术信息研究所《中国科技期刊引证报告(核心版)》2010~2015 年版]

[影响因子排名: 在材料科学类/金属材料类期刊中的排名]