第 49 卷第 8 期
2021 年 8 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 8
August，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200980

综 合 评 述

封接玻璃作用机理和应用研究进展

陈怡静[1]，曾惠丹[1]，李 奥[1]，张杰峰[1]，仝 华[1]，钟 聪[1]，严惊涛[1]，卢克军[2]

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院，上海 200237；2. 北京北旭电子材料有限公司，北京 100015)

摘 要：玻璃具有良好的耐热性、优异的电绝缘性、灵活可调的膨胀系数等特性，被广泛应用于各类光电器件的密封和连接。详细介绍了封接玻璃与玻璃、陶瓷、金属和硅片等基质材料的作用机理，重点阐述了封接玻璃在新能源、光电子元件等领域的应用研究现状，涵盖硅太阳电池电极材料、有机发光二极管、固体氧化物燃料电池等，并分析了封接玻璃的应用研究热点和目前存在的关键性问题；在此基础上，对封接玻璃的研究、应用和发展前景进行了总结与展望。

关键词：玻璃；封接；光电子元件；新能源
中图分类号：TQ171　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)08–1577–08
网络出版时间：2021–07–19

Recent Development on Mechanism and Application of Sealing Glasses

CHEN Yijing[1], *ZENG Huidan*[1], *LI Ao*[1], *ZHANG Jiefeng*[1], *TONG Hua*[1], *ZHONG Cong*[1], *YAN Jingtao*[1], *LU Kejun*[2]

(1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;
2. Beijing Asahi Electronic Materials Company Limited, Beijing 100015, China)

Abstract: Glass is widely used in sealing and connection of various optoelectronic devices due to its favorable heat resistance, excellent electrical insulation, and adjustable expansion coefficient. This review briefly represented the interaction mechanism between sealing glass and substrate materials, such as glass, ceramics, metal, silicon wafer, *etc*.. Besides, recent development on sealing glass in new energy devices, photoelectronics and other applications, such as silicon solar cell electrode, organic light-emitting diode, solid oxide fuel cell, was described. In addition, the critical research and key issues of sealing glass were also discussed. The related applications and future development of sealing glass were summarized and prospected.

Keywords: glass; sealing; optoelectronic component; sustainable energy

玻璃具有可调的软化温度和烧结温度、热膨胀系数，良好的电绝缘性，高化学稳定性(抗水、耐蚀)和耐久性，以及高的机械强度等特性，被广泛应用于金属、玻璃、陶瓷、硅片等基材的封接。封接玻璃是指熔融的玻璃料，使其与预先制备的封接基材表面达到良好的润湿而紧密地结合在一起，在使用温度下可确保基材牢固的封接在一起，构成一个整体[1]。

封接玻璃的最初应用，主要是密封和焊接，例如真空玻璃、电真空领域等[2]。随着终端产品的更新迭代与应用范围的不断扩大，封接玻璃广泛应用于高性能器件的密封、电子浆料的制备以及半导体材料的表面钝化，例如：太阳电池电极材料、有机发光二极管(organic light-emitting diode，OLED)、固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell，SOFC)等。根据新型光电器件的应用特性，封接玻璃不仅要满足传统的膨胀匹配、润湿、封接强度和烧结工艺的要求，而且要满足电性能、耐酸性能等的需求，并在与金属相有机相多相协调、激光封接工艺等方面提出了更高要求。因此，国内外学者们从组成优化、

收稿日期：2020–12–29。　修订日期：2021–01–29。
基金项目：国家自然科学基金项目(51872092，52072122)。
第一作者：陈怡静(1996—)，女，硕士研究生。
通信作者：曾惠丹(1976—)，女，教授，博士研究生导师。

Received date: 2020–12–29.　**Revised date:** 2021–01–29.
First author: CHEN Yijing (1996–), female, Master candidate.
E-mail: YCHEN231@163.com
Correspondent author: ZENG Huidan (1976–), female, Professor,.
E-mail: hdzeng@ecust.edu.cn

技术改进、机理探究等方面，对封接玻璃开展了大量的研究。

介绍了不同封接基材的封接机理，重点阐述了封接玻璃在新能源、光电子元件等领域的应用研究现状，并分析了目前存在的关键性问题和不足。

1 封接玻璃的机理

1.1 金属基材封接机理

随着电子工业的飞速发展，电子元器件不断地趋向小型而精密化，要求以金属为基材的封接玻璃具有更高的气密性、灵活的匹配性以及优异的耐热性等[3–4]。在此类应用中，玻璃是通过与金属基材的元素扩散形成键合层，将基体紧密连接在一起的。以应用于殷钢(FeNi36)基材封接的 SiO_2-BaO-ZnO-F_2O-Na_2O-K_2O 体系为例[5]，在封接过程中，Fe 和 Ni 离子向玻璃扩散，铁离子诱导玻璃结晶，可增加封接强度。这些扩散离子改变了玻璃网络，导致玻璃中的应力驱动结晶和枝晶的形成，使玻璃和金属紧密地粘结在一起。

Shen 等[6]讨论了预氧化合金与特定密封玻璃之间的界面反应。如 Fe 离子迁移和晶相形成的演化机理示意图(图 1)所示，预氧化后合金的氧化层主要由磁铁矿组成。在玻璃与金属的接合处，过渡区域随着氧化物的溶解而扩散到玻璃中，通过促进界面的润湿和结合，增强金属基材与玻璃之间的界面反应，进一步提高封接强度。

玻璃与金属封接时，通过元素扩散与金属基材形成了紧密的润湿层，多应用于铜、铝合金等部件

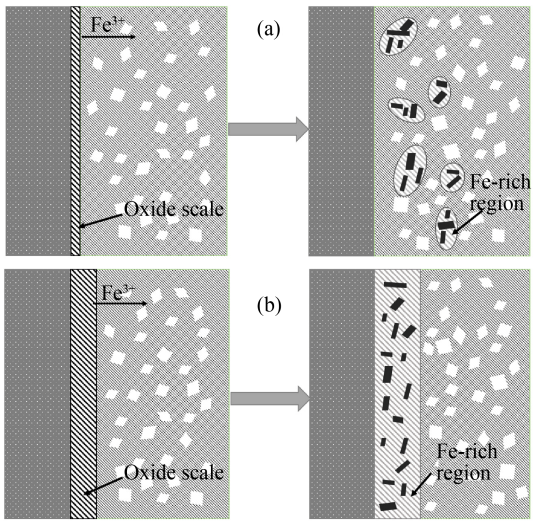


图 1 Fe 离子迁移和晶相形成的演化机理示意图[6]

Fig. 1 Schematic illustration of the evolution mechanism of Fe ion migration and crystalline phase formation[6]

的封接[7–8]。

1.2 玻璃基材封接机理

至于玻璃与玻璃的封接，主要应用于真空玻璃、汽车油墨、光伏油墨、OLED 等领域。在玻璃基材的封接中，具有较低软化温度的玻璃首先形成液相，润湿玻璃基层，形成界面清晰、无明显裂纹、结合紧密的良好密封层，同时在界面处出现少量的元素扩散，提高封边结合性能[9]。玻璃基材与焊料之间的膨胀系数差值的最佳范围被认为是在 1×10^{-7} K^{-1} 和 5×10^{-7} K^{-1} 之间，膨胀系数差值过高会在冷却过程中产生应力，可能导致密封失效。

Sun 等[10]研究了 Bi_2O_3-B_2O_3-ZnO 系统玻璃，应用于低温钢化玻璃的封接。结合界面的透射电子显微镜(TEM)和电子衍射分析，结果表明界面处 Bi 和 Si 元素存在扩散，并且有大量的 $Bi_4B_2O_9$ 晶体析出，并且随着封接温度的升高，接合处润湿性增强。

1.3 硅片基材封接机理

涉及到硅片与玻璃的封接主要有：半导体的钝化玻璃和硅太阳能电池银浆。其中，玻璃钝化是指在半导体芯片表面涂覆一层组成适当的玻璃钝化膜，为其提供化学和机械保护[11]，钝化玻璃主要采用 ZnO-B_2O_3-SiO_2 与 PbO-Al_2O_3-SiO_2[12–13]体系。其中，铅元素对人体以及环境均具有重大的危害，但由于玻璃中的 PbO 具有双重作用，既可以作为玻璃网络体，又可以充当网络外体。PbO 离子半径大易极化，具有较强的成玻能力，并且能够降低表面张力。因此 PbO-Al_2O_3-SiO_2 体系封接玻璃仍被广泛应用于半导体封接领域。在硅太阳能电池银浆中，玻璃与硅的烧结反应，导致硅界面的粗糙化，在玻璃层产生结晶，导致界面处捕获电荷密度增加。例如 ZnO-B_2O_3-SiO_2 体系玻璃，B 元素从玻璃向硅扩散，降低了玻璃固定电荷密度，从而补偿了 n 型硅[14]。玻璃中的晶体形态对 ZnO-B_2O_3-SiO_2 玻璃的钝化性能起着重要的作用[15]。

玻璃粉在太阳能电池银浆中，作为银电极和硅片的封接材料，具有不可或缺的作用。一方面玻璃在烧结过程中起到了侵蚀硅片表面减反射层以及硅发射极，溶解一部分银原子以及促进界面玻璃层中纳米银胶粒析出的作用，从而保证了电极与硅片之间的 Ohmic 接触，提供了银电极良好的电学性能。同时玻璃作为黏结剂，提供了银电极与硅片之间良好的粘附力，保证了银电极不易从硅片上脱落，使银电极具有良好的稳定性。

对于电池正面细栅银浆，玻璃起着蚀穿减反射

层并形成电流传输通路的作用[16]。在烧结升温过程中，浆料中的玻璃，尤其是 PbO 会逐渐侵蚀硅层，并与硅片表面的 SiN_x 减反射层以及硅发射极发生反应，其反应方程式如下：

$$PbO+SiN_x \rightarrow Pb+SiO_2+N_2\uparrow \quad (1)$$

$$PbO+Si \rightarrow Pb+SiO_2 \quad (2)$$

同时，银原子会通过物理溶解或者离子交换的方式进入到玻璃中，并以单质 Ag 或者 Ag_2O 的形式存在。玻璃中的 Ag_2O 也可以与 SiN_x 以及 Si 发生反应，反应方程式如下：

$$Ag_2O+SiN_x \rightarrow Ag+SiO_2+N_2\uparrow \quad (3)$$

$$Ag_2O+Si \rightarrow Ag+SiO_2 \quad (4)$$

在烧结冷却阶段，在硅片表面生长出倒金字塔型的银微晶，同时在界面玻璃中析出纳米尺寸的银胶粒，如图 2 所示。

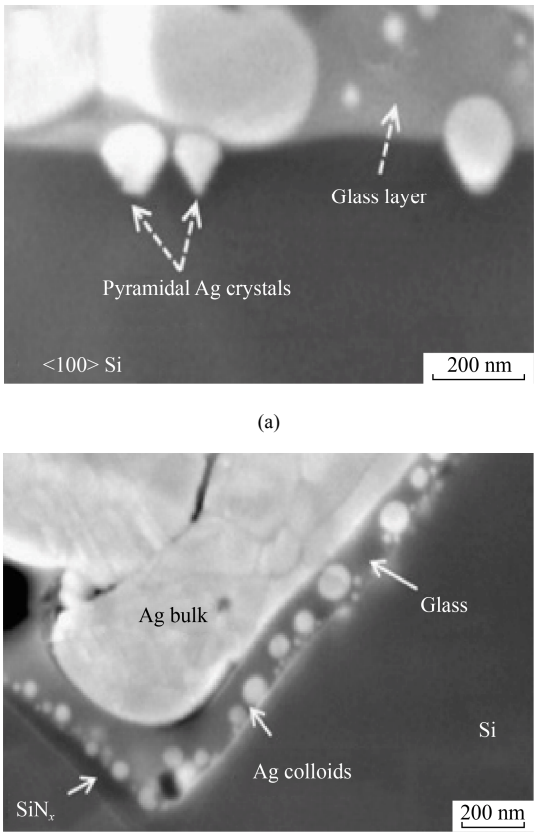


图 2　(a) 硅表面生成的倒金字塔型的银微晶以及 (b) 界面玻璃中析出的银胶粒[17–18]

Fig. 2　(a) Inverted pyramid shaped silver crystallites formed on the silicon surface and (b) silver colloids precipitated in the interface glass[17–18]

硅表面生成的银微晶以及界面玻璃层中的纳米银胶粒共同形成了电流传输的直接接触以及隧穿传导模型[17–19]。由于增加了电流传输的路径，界面玻璃层中生成较多的纳米银胶粒有利于降低界面接触电阻，而玻璃对硅的侵蚀因为减小了硅一侧的掺杂浓度，则不利于形成良好的界面接触。因此，选用弱侵蚀和高溶银能力的玻璃对于形成优良的 Ag/Si 接触至关重要。基于此，Tong 等[20]研究了不同的玻璃对界面接触性能的影响，通过观察接触界面显微结构，测试玻璃对硅的侵蚀能力以及接触界面的缺陷密度和电荷密度，发现高摩尔体积，低光学碱度的玻璃有利于界面纳米银胶粒的生成以及减弱玻璃对硅的侵蚀，并且高 SiO_2，低 ZnO 含量的玻璃有利于减小界面缺陷密度，提高固定电荷密度，从而提高界面玻璃对硅层的钝化性能，形成良好的界面接触性能。

1.4　陶瓷基材封接机理

功能陶瓷在绝缘、介电、半导体等领域得到了前所未有的拓展[21]。当陶瓷作为封接基板时，熔融的玻璃料通过润湿陶瓷基板，填充于陶瓷基板的孔隙中，形成致密的润湿层，起到密封连接作用。

有文献[22]基于 Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2 的新型微晶玻璃，在 Si_3N_4 基材上成功实现了多孔 Si_3N_4 陶瓷(P-Si_3N_4)与致密 Si_3N_4 陶瓷(D-Si_3N_4)的封接。研究表明，玻璃焊料在 D-Si_3N_4 和 P-Si_3N_4 衬底上具有良好的润湿性，微米级 β-锂辉石和亚微晶尖晶石为玻璃-陶瓷中间层的主要结晶，形成晶间网络结构。渗层由玻璃和棒状 Si_3N_4 晶粒组成，弹性模量和显微硬度均有增加，这有助于提高接头的应力耐受性，使得该接头具有优异的室温剪切强度(112±10) MPa 和耐高温性能。

在 SiC 陶瓷基材上，采用熔融法制备的 CaO-Al_2O_3-SiO_2(CAS)微晶玻璃具有与 SiC 陶瓷($4.01\times10^{-6}\ K^{-1}$)完全匹配的膨胀系数($4.12\times10^{-6}\ K^{-1}$)[23]。提出的 SiC/CAS/SiC 粘结接头的形成机理如图 3 所示：当加热温度升高时，SiC 表面逐渐氧化，在 SiC 衬底和孔隙表面形成 SiO_2 层。CAS 玻璃随着温度的进一步升高而熔化时，CAS 粉末之间存在间隙，逐渐形成了气泡，SiO_2 层也开始溶解到 CAS 玻璃中。随着加热温度的升高和保温时间的延长，气泡完全排出。此外，SiO_2 层从致密层逐渐破碎成小颗粒。所有溶解在 CAS 玻璃中的 SiO_2 相和 SiC 衬底表面上的孔全部被液态 CAS 玻璃填充。

1.5　复合界面封接机理

玻璃在复合界面的封接中也发挥着重要作用。以 SOFC 应用为例，以陶瓷和金属为封接基材[24]，

在 NiO-氧化钇稳定的氧化锆(NiO-YSZ，图 4a)和铁素体不锈钢 Crofer22APU (图 4b)之间使用 SiO_2-B_2O_3-BaO-WO_3 体系玻璃来进行复合界面的封接，研究发现玻璃和合金相互扩散，形成了清晰的键合界面。

为解决 SOFC 封接玻璃在工作温度下结晶等问题，Krainova 等[25]研究了 Y_2O_3 含量对玻璃的密封性能的影响。当 Y_2O_3 部分取代 ZrO_2 时，其玻璃的结晶能力降低，改善铝硅酸盐玻璃的稳定性。在 850 ℃暴露 100 h，Y_2O_3 能有效抑制玻璃的结晶，能够用于连接 YSZ 陶瓷与 Fe-Ni-Co 合金。

此外，在片式多层陶瓷电容器(multi-layer ceramic capacitors，MLCC)的应用中，玻璃粉、金属粉和有机相混合构成端电极浆料，玻璃粉在封接时起到了黏接作用，利用 B_2O_3-SiO_2-BaO 体系玻璃粉探究在 MLCC 端浆中的应用[26]，研究表明通过浆料分散控制、ZnO 掺杂、含氧量控制等变量的优化，玻璃熔体可以对陶瓷基板和内电极金属产生良好的润湿，从而在界面处产生了良好键合。

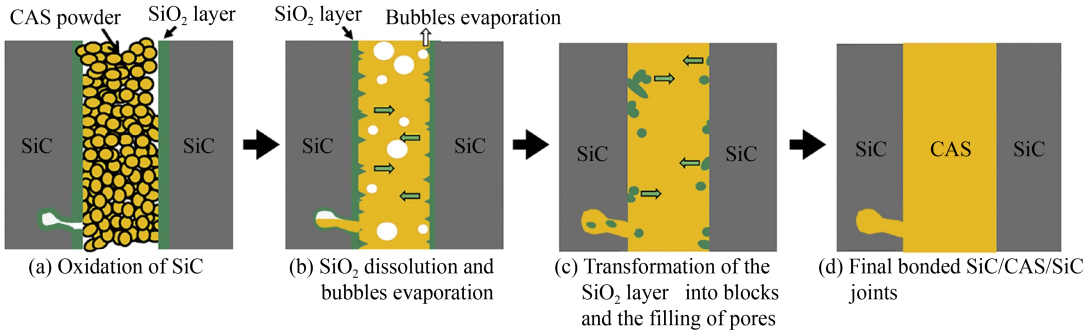


图 3 SiC/CAS/SiC 粘结接头的形成机理[23]

Fig. 3 Formation mechanism of the SiC/CAS/SiC bonded joint[23]

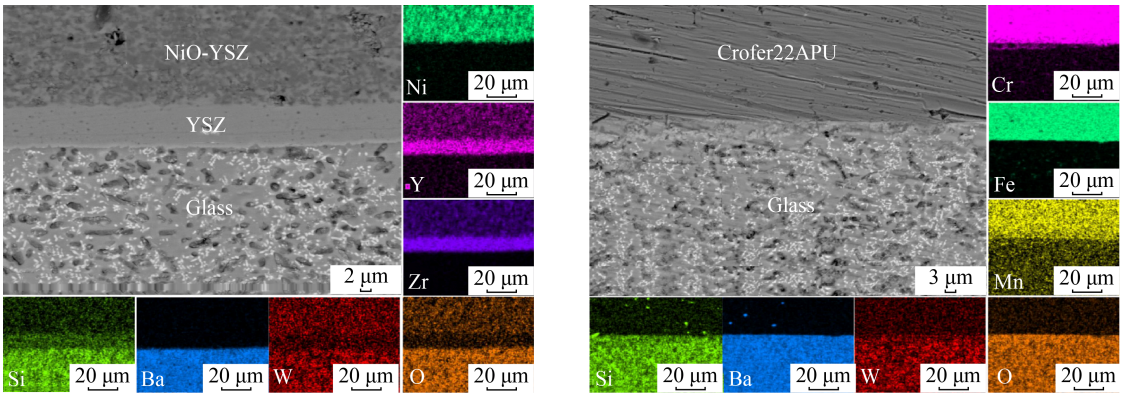


图 4 封接后的玻璃 NiO-YSZ/glass/Crofer22APU 组装截面的 SEM 图像[24]

Fig. 4 SEM images of the cross-section of the NiO-YSZ/glass/Crofer22APU assembly using glass after the sealing process[24]

2 封接玻璃的应用

封接玻璃应用广泛，涉及领域众多，例如压缩机端子、汽车油墨、光伏油墨等，重点阐述封接玻璃在 SOFC、电池浆料、染料敏化电池、OLED 等光电功能器件的应用。

2.1 SOFC

Lee 等[27]运用 SiO_2-B_2O_3-BaO 体系玻璃，通过固定 SiO_2 浓度，改变 BaO 含量，来调整膨胀系数。将玻璃涂覆在有 NiO-YSZ 基材的 YSZ 一侧，在 900 ℃烧结 30 min，显示出良好的粘合性能，且无析晶现象发生，也不会与 YSZ 反应，从而证明了其在可逆固体氧化物电池(Reversible solid oxide cell，RSOC)应用中的可行性。

此外，Bi_2O_3 掺杂 BaO-SiO_2-B_2O_3 体系玻璃也被应用于 SOFC 封接[28]，红外光谱显示 5% (质量分数，最佳掺杂量) Bi_2O_3 的加入对 BaO-SiO_2-B_2O_3 玻璃结构有显著的影响，即 BaO-SiO_2-B_2O_3 玻璃网络的刚性降低，从而降低了玻璃化温度和软化点，但仍保持了含 Bi_2O_3 玻璃(膨胀系数：11.2×10^{-6} K^{-1})和掺钐铈固体电解质(膨胀系数：$10\sim12\times100^{-6}$ K^{-1})以及铁铬金属互连之间的热膨胀匹配。

组成优化也在其他封接玻璃体系中得到应用[29]。如在基于 Na_2O-SiO_2 微晶玻璃中适当地添加 Fe_2O_3，可使硅酸钠玻璃的玻璃网络增强，从而抑制玻璃的过度结晶，改善烧结性能以及密封微晶玻璃的化学相容性。如有文献报道，Fe_2O_3 的掺杂显著提高了 SOFC 密封玻璃性能[30]。性能优异的稀土氧化物 La_2O_3 的掺杂也被应用在 SOFC 的封接玻璃中[31]，如在 CaO-SrO-Al_2O_3-SiO_2 玻璃体系中，当 La_2O_3 含量达到 2.5% (摩尔分数)时，出现了新的晶相 $Ca_3La_6(SiO_4)_6$，与 $SrAl_2Si_2O_8$、$Ca_2Al_2SiO_7$ 和 $CaSrAl_2SiO_7$ 相比，$Ca_3La_6(SiO_4)_6$ 可以释放更多的 SiO_2，在边界上留下 Al_2O_3，导致膨胀系数的增加，与基材膨胀更匹配。

Timurkutluk 等[32]将玻璃纤维添加到微晶玻璃密封剂中，并应用于 SOFC 的封接。研究发现玻璃纤维的添加可以提高密封剂的结合强度，而不会牺牲高温密封性能。Yan 等[33]探究了封接玻璃表面强化作用，对 CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 体系封接玻璃研究表明，玻璃表面的强化主要是由 4 配位的 B 和 Al 的相对含量的增加引起的。同时还注意到硼硅酸钙密封微晶玻璃的刚性-弹性转变，当晶体取向在 *XYZ* 角的方向上时，钙长石相是有弹性的，而在沿着 *X*，*Y*，*Z* 的轴向上，钙长石相是刚性的[34]。

对于 SOFC 工作中器件各部分受到高温环境的影响，并产生类似硼挥发的有害过程，Ren 等[35]基于 CaO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-Gd_2O_3 体系的玻璃，研究发现含 2% (摩尔分数) Gd_2O_3 时，Gd^{3+}优先溶解在富含硼酸盐的环境中，以形成更多的 Gd-偏硼酸盐结构并促进偏硼酸钙(CaB_2O_4)的形成，从而减少硼的挥发，并减少 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF)阴极的中毒和降解。同样的，发现 NiO 掺杂[36]显著抑制硼硅酸盐玻璃在 700 ℃处的硼挥发，抑制了玻璃与 LSCF 阴极之间的反应，提高封接性能。

2.2　电池浆料

目前，晶硅太阳能电池已经被广泛的应用于清洁以及可再生能源领域，在晶硅太阳能电池中银浆由玻璃粉、有机相以及银粉组成，其中银浆中的玻璃通过影响银电极与硅晶片之间的电流流动，在太阳能电池中起着重要的作用[37–38]。

碱度是影响太阳能导电浆料的性能的重要因素，利用 PbO-TeO_2-SiO_2 玻璃系统改变碱度来改善 Ag 电极与 Si 晶片之间界面蚀刻的报道[39]，确认了玻璃粉的碱度和减反射涂层(anti-reflection coating，ARC)的化学反应之间的关系，较高的碱度参数导致较高的银晶体密度。

此外，通过掺杂不同稀土元素(Y，La，Sm，Er)探究太阳能电池性能影响的报道中显示，掺有 La 和 Sm 玻璃料的太阳能电池浆料，其平均转换效率高于 17.5%[40]，掺 Y 或掺 Er 玻璃料的太阳能电池则转换效率较低。Raman 光谱表明 La 和 Sm 掺杂可影响 Te–O 的平均配位数($N_{Te\text{-}O}$)，并通过调节 $N_{Te\text{-}O}$ 值提高玻璃形成能力，从而优化电池的 Ag–Si 界面结构以获得最佳性能。

Kumar 等[17]总结了太阳能硅片正面银浆金属化的微观结构的形成及其与接触电阻的关系。接触电阻受 Si 表面的取向和浆料的性能影响。微观结构，特别是银纳米晶体的形成，是由硅衬底的取向控制的：透镜形的 Ag 晶体形成在<111>取向的 Si 上，而金字塔形的 Ag 晶体形成在<100>取向的 Si 上。

2.3　OLED

OLED 以超快的响应速度和轻薄的优势被广泛应用于手机、摄像机、电脑等显示器上。

Lin 等采用新型激光辅助气密密封技术与低温玻璃粉封装相结合成功应用于 OLED 的封接[41]。有研究显示，通过在 P_2O_5-V_2O_3-Fe_2O_3 玻璃中掺杂质量分数不同(0.5%、1.0%和 1.5%)的 Nd_2O_3，可以调节粉末在 650~1 000 nm 波长的光吸收且运用玻璃粉密封方法实现了耐湿性，满足了电子级的应用要求，并演示了使用激光通过低熔点玻璃粉密封 OLED。Tian 等[42]利用熔融温度为 475 ℃至 510 ℃的玻璃料，采用激光键合技术，研究发现可以有效地将全无机量子点发光器件(Quantum dot light emitting diodes，QLED)的使用寿命延长 13.7 倍。

无铅体系 P_2O_5-V_2O_5-ZnO 玻璃熔块[43]也被用于封装 OLED。熔块具有玻璃化温度低、膨胀系数低、耐水性好、在激光束波长处吸收能力强等特点，满足了激光密封的要求。研究显示，在玻璃熔块中加入陶瓷填料可以进一步降低膨胀系数，并使其与商业玻璃基板的膨胀系数匹配。在熔块中加入磷酸锆钨(ZWP)产生了最理想的结果，可将膨胀系数降低到 45.4×10^{-7} K^{-1}，非常接近于玻璃衬底的膨胀系数(44.0×10^{-7} K^{-1})。此外无铅 V_2O_5-P_2O_5-TeO_2 体系玻璃还可以应用于 OLED 和真空绝缘玻璃领域封接[44]。

2.4　染料敏化电池

玻璃料作为染料敏化电池组件的密封材料，以消除电池之间的离子传输，并提供外部密封，从而提高长期稳定性[45]。玻璃料密封和集成串联连接的

热稳定性在–40~80 ℃的热循环中得到验证。

借助激光辅助技术 Ribeiro 等成功应用于染料敏化太阳能电池的封接[46]。采用了一种低温熔融玻璃粉浆的软线，用以束缚基板的整个周边。在激光束的辅助下将封接玻璃加热到熔化温度，使电池的两个基板完全密封。除了激光辅助技术，微波加热技术通过技术优化[47]，也可应用于封装基于硅、有机系统和薄膜的太阳能电池、OLED、真空绝缘玻璃窗户等。

Gorni 等[48]研究了应用于染料敏化太阳能电池的无铅三元系 Bi_2O_3-B_2O_3-ZnO 玻璃料，其中大量的 Bi_2O_3 来使玻璃在淬火过程中，保持高膨胀性能的玻璃网络。

2.5 电子元器件等领域

封接玻璃也可用在 MLCC、低温共烧陶瓷(Low temperature co-fired ceramic，LTCC)和高温共烧陶瓷(High-temperature co-fired ceramic，HTCC)的基板和电极基础材料中。

LTCC 被广泛应用于无线通信系统和微波功率等电子器件封装中，当 LTCC 材料与内部电极材料共烧，烧结温度必须低于电极的熔点且与电极之间必须存在化学相容性，以达到较强的键合强度[49]。此外，基板材料与电极材料须具备匹配的热膨胀系数和烧结温度，因此玻璃 / 陶瓷复合被认为是一种制备 LTCC 的有效途径[50]。有研究表明：采用 CaO-B_2O_3-SiO_2[51]、B_2O_3-SiO_2-ZnO-BaO[52]体系玻璃构成低温共烧玻璃 / 陶瓷复合薄膜，可以有效地降低烧结温度改善烧结致密性，同时保证其介电性能和热性能满足电子封装要求。

MLCC 端电极铜浆玻璃既需与铜粉和陶瓷基体润湿，还须具有良好的化学稳定性才能使端电极耐电镀液腐蚀，此外其软化温度、膨胀、黏度引导的形变和流平要和烧结工艺匹配；另外为保障电容可靠性需要尽可能低的玻璃烧结温度。其中涉及多相匹配和性能协调、低温烧结，对封接玻璃组成设计提出了高要求。Dmitrieva 等[53]探究了银端浆料的玻璃粉，研究表明无铋玻璃粉能使银浆料更易熔融金属化并均匀铺展润湿，且拥有高强机械性能。在铜端浆料的封接中[54]，采用 ZnO-B_2O_3-SiO_2-CaO 体系玻璃[55]，其中玻璃相含量虽少，却是形成高致密、高附着力、耐腐蚀电极的关键。结果表明使用玻璃熔块和不使用玻璃熔块的铜浆制成的电极的电阻分别为 2.5 μΩ·cm 和 8.5 μΩ·cm。

3 总结与展望

对封接玻璃作用机理和应用研究进展进行了综述，重点讲述了玻璃封接材料与不同基材的封接机理以及封接玻璃在新能源、光电子元件等新兴领域中的应用，并分析了目前存在的关键性问题和不足。例如，含铅的电子玻璃至今仍无法被完全替代，无铅玻璃的性能仍然不能满足部分产品的封接要求。此外，封接玻璃在潮湿、高温、热冲击等极端环境下，使用后性能变化的机理尚不完全清楚。随着终端产品的更新迭代玻璃配方设计要兼顾诸多性能，为了满足器件应用和制备工艺的要求，封接玻璃不仅承担密封和焊接的功能，与基材、有机相等多相协同作用下，封接玻璃在光、电、热等高性能要求方面还起着重要作用，如需满足降低烧结温度但同时提高热稳定性和化学稳定性等矛盾性能的要求。因此组成优化越发困难，常通过引入多组分设计实现综合性能。此外，本课题组进行玻璃粉表面改性和处理工作[56]，也将进一步提高和优化封接性能，满足多相协调的要求。封接机理探究方面也将进一步深入，特别对封接玻璃的机理和应用的综合，为今后封接玻璃研究提供了重要的参考。有关封接玻璃的“玻璃基因”尚未理清，仍需深入研究和探索。

致谢：感谢复旦大学工程与应用技术研究院樊嘉杰博士、中国科学院上海光学精密机械研究所李家成博士参与讨论。

参考文献:

[1] 马英仁. 封接玻璃(一): 对玻璃的要求及适于封接的金属[J]. 玻璃与搪瓷, 1992, 20(4): 58–65.
MA Yingren. Glass Enamel(in Chinese), 1992, 20(4): 58–65.

[2] 上海玻搪所封接小组. 低温封接玻璃及其应用 [J]. 玻璃与搪瓷, 1973(1): 27–36.
Sealing Team of Shanghai Botan Institute. Glass Enamel (in Chinese), 1973(1): 27–36.

[3] 马立云, 王巍巍, 曹欣, 等. 无铅低熔点封接玻璃的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(7): 2167–2172.
MA Liyun, WANG Weiwei, CAO Xin, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2018, 37(7): 2167–2172.

[4] 何峰, 王俊, 邓大伟, 等. Bi_2O_3-ZnO-B_2O_3 低熔点封接玻璃的烧结特性[J](Eng). 硅酸盐学报， 2009, 37(10): 1791–1795.
HE Feng, WANG Jun, DENG Dawei, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(10): 1791–1795.

[5] KHACHATRYAN H, BAEK S H, LEE S N, et al. Metal to glass sealing using glass powder: Ion induced crystallization of glass[J]. Mater Chem Phys, 2019, 226: 331–337.

[6] SHEN Z Q, ZHANG Y, CHEN Y Z, et al. Effect of pre-oxidization condition on glass-to-metal sealing[J]. J Non-Cryst Solids, 2019, 521:

1–7.

[7] 卢克军, 秦国斌, 于洪林. 一种封接玻璃材料及其制备方法、连接组件[P/OL]. CN Patent, 110304826A. 2019-08-06.
LU Kejun, QIN Guobin, YU Honglin. Sealing glass material, preparation method thereof and connection assembly (in Chinese). CN Patent, 110304826A. 2019-08-06.

[8] 于洪林, 秦国斌, 卢克军. 一种封接玻璃材料及其制备方法、连接组件[P/OL]. CN Patent, 110372215A. 2019-08-06.
YU Honglin, QIN Guobin, LU Kejun. Sealing glass material, preparation method thereof and connection assembly (in Chinese). CN Patent, 110372215A. 2019-08-06.

[9] 缪宏, 单翔, 张瑞宏, 等. 真空平板玻璃封接性能研究[J]. 功能材料, 2014, 21(45): 21094–21097.
MIAO Hong, DAN Xiong, ZHANG Hongrui, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2014, 21(45): 21094–21097.

[10] SUN Q, YANG W C, LIU Y H, et al. Microstructure and mechanical properties of tempered glass joint bonded with Bi-B-Zn low melting glass[J]. J Mater Proc Technol, 2019, 271: 404–412.

[11] 张金跃. 芯片玻璃钝化技术述评[J]. 上海半导体, 1992, 2: 47–52.
ZHANG Jinyue. Shanghai Semicond(in Chinese), 1992, 2: 47–52.

[12] MURAKAMI S, MATSUZAKI H, MATSUZAKI M, et al. Formation mechanism of negative fixed charge in glass at lead glass/silicon interface[J]. Mrs Proceed, 1997, 483: 135.

[13] FLOWERS D L, HUGHES H G. Characterization of fused glass passivation with selected diode structures[J]. J Electrochem Soc, 1982, 129(1): 154–160.

[14] MURAKAMI, S. Characterization of zinc borosilicate glass/silicon interface[J]. J Electrochem Soc, 1987, 134(9): 2293–2297.

[15] YUTAKA M. Properties of ZnO-B_2O_3-SiO_2 glasses for surface passivation[J]. J Electrochem Soc, 1984, 131(8): 1862–1865.

[16] FIELDS J D, AHMAD M I, POOL V L, et al. The formation mechanism for printed silver-contacts for silicon solar cells[J]. Nat Commun, 2016(7): 1–8.

[17] KUMAR P, PFEFFER M, WILLSCH B, et al. Contact formation of front side metallization in p-type, single crystalline Si solar cells: Microstructure, temperature dependent series resistance and percolation model[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2016, 145: 358–367.

[18] KUMAR P, PFEFFER M, WILLSCH B, et al. N-type single-crystalline Si solar cells: Front side metallization for solar cells reaching 20% efficiency[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2016, 157: 200–208.

[19] HÖRTEIS M, GUTBERLET T, RELLER A, et al. High-temperature contact formation on n-type silicon: Basic reactions and contact model for seed-layer contacts[J]. Adv FunctMater, 2010, 20(3): 476–484.

[20] ZHANG J F, TONG H, SUN X J, et al. An investigation on determinants of silver paste metallization contact performance on crystalline silicon solar cells[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2020, 31(7): 5752–5759.

[21] 阿文. 精密陶瓷元件发展趋势[J]. 全国新产品, 1990(6): 38–39.
A Wen. Natl New Prod (in Chinese), 1990(6): 38–39.

[22] SUN L B, LIU C F, GUO S S, et al. Wetting and joining of porous Si_3N_4 and dense Si_3N_4 ceramics with in-situ formed β-spodumene/spinel glass-ceramic interlayer[J]. Appl Surf Sci, 2020, 517: 1–12.

[23] SUN Z, CHEN X, MAO Y, et al. Joining of SiC ceramics using CaO-Al_2O_3-SiO_2 (CAS) glass ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(2): 267–275.

[24] LEE H S, KIM U, KIM S D, et al. SiO_2-B_2O_3-BaO-WO_3 glasses with varying Al_2O_3 content as a sealing material for reversible solid oxide fuel cells[J]. Ceram Int, 2020, 46(11): 18256–18261.

[25] KRAINOVA D A, SAETOVA N, KUZMIN A, et al. Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of Y_2O_3 addition[J]. Ceram Int, 2019, 46(4): 5193–5200.

[26] 尚小东, 宋永生, 罗文忠, 等. X7R 特性 MLCC 用低温烧结铜端电极浆料的研究[J]. 广东化工, 2017, 44(13): 321–323.
SHANG Xiaodong, SONG Yongsheng, LUO Wenzhong, et al. Guangdong Chem Ind (in Chinese), 2017, 44(13): 321–323.

[27] LEE H S, KIM S H, KIM S D, et al. Compositional effect of SiO_2-B_2O_3-BaO ternary glass system for reversible oxide cell sealing glass[J]. J Korean Ceram Soc, 2019, 56(2): 173–177.

[28] AYAWANNA J, KINGNOI N, LAORODPHAN N. Effect of bismuth oxide on crystallization and sealing behavior of barium borosilicate glass sealant for SOFCs[J]. J Non-Cryst Solids, 2019, 509: 48–53.

[29] 孙潇, 赵士龙, 李怡志, 等. Al_2O_3 含量对 ITSOFC 用 SrO-La_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 玻璃性能的影响[J](Eng). 硅酸盐学报, 2014, 42(4): 557–562.
SUN Xiao, ZHAO Shilong, LI Yizhi, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(4): 557–562.

[30] LIN D W, TAN S W, LIN F, et al. Improving the sealing performance of glass-ceramics for SOFCs applications by a unique ‘composite’ approach: A study on Na_2O-SiO_2 glass-ceramic system[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(13): 4488–4494.

[31] LUO Z W, LEI W C, LIANG H Z, et al. Improving sealing properties of CaO-SrO-Al_2O_3-SiO_2 glass and glass-ceramics for solid oxide fuel cells: Effect of La_2O_3 addition[J]. Ceram Int, 2020, 46(11): 17698–17706.

[32] TIMURKUTLUK B, ALTAN T, CELIK S, et al. Glass fiber reinforced sealants for solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energy, 2019, 44(33): 18308–18318.

[33] YAN J J, WU Y K, LIN D W, et al. Structural transformation-induced surface strengthening of borosilicate sealing glass for solid oxide fuel cells[J]. Ceram Int, 2019, 45(12): 15629–15635.

[34] YAN J J, CHEN R G, SA B S, et al. Rigid-resilient transition in calcium borosilicate sealing glass-ceramics: Effect of preferred orientation[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(5): 2410–2416.

[35] ZHANG Q, TAN S W, REN M Y, et al. Effect of Gd_2O_3 doping on structure and boron volatility of borosilicate glass sealants in solid oxide fuel cells-A study on the $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF) cathode[J]. J Power Sources, 2018, 383: 34–41.

[36] REN M Y, YANG P, XU J, et al. Effect of nickel doping on structure and suppressing boron volatility of borosilicate glass sealants in solid oxide fuel cells[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(6): 2179–2185.

[37] KIM Y R, NAKAYAMA T, KIM H S. Effect of Te-based glass on contact formation and electrical properties in Si solar cells[J]. JAlloys Compd, 2020, 829: 1–9.

[38] 熊长军, 敖毅伟, 郑建华, 等. 硅太阳能电池浆料用的玻璃料及其制备方法和浆料[P]. CN Patent, 201610595817.7. 2016-12-14.
XIONG Changjun, AO Yiwei, ZHENG Jianhua, et al. Glass frit for silicon solar cell paste and preparation method and paste thereof (in Chinese). CN Patent, 201610595817.7. 2016-12-14.

[39] KIM Y R, HUH J S, KIM H S, et al. Effect of basicity of glass frits on electrical properties of Si solar cells[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2018, 185: 97–103.

[40] GAO Z, JIANG X, WANG X B, et al. Rare-earth element doping in

glass frit for improved performance in silicon solar cells[J]. Funct Mater Lett, 2019, 12(6): 1–4.

[41] LIN C Y, SHEN Y W, HUANG C C, et al. Laser sealing of organic light-emitting diode using low melting temperature glass frit[J]. Opt Quantum Electron, 2017, 49(6): 1–10.

[42] TIAN R, CAO F, LI Y, et al. Application of laser-assisted glass frit bonding encapsulation in all inorganic quantum dot light emitting devices[J]. Molecular Cryst, 2018, 676: 59–64.

[43] BANG J C. Synthesis of P_2O_5-V_2O_5-ZnO glass frit for laser sealing of OLED by the addition of filler[J]. Je Korean Institf Electr Electron Mater Eng, 2015, 28(9): 571–576.

[44] SHIN J Y, CHA J M, RYU B K. Effect of Bi_2O_3 on thermal, chemical durability, and bonding properties of V_2O_5-P_2O_5-TeO_2 glasses for low-temperature sealing glass[J]. J Ceram Soc Jpn, 2018, 126(7): 557–562.

[45] SASTRAWAN R, BEIER J, BELLEDIN U, et al. A glass frit-sealed dye solar cell module with integrated series connections[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2006, 90(11): 1680–1691.

[46] RIBEIRO F, MACAIRA J, CRUZ R, et al. Laser assisted glass frit sealing of dye-sensitized solar cells[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2012, 96(1): 43–49.

[47] SRINIVASAN S, MALONEY J J, KHADILKAR C S, et al. Microwave sealing of inorganic substrates using low melting glass systems[P]. US Patent, 20140261975A1. 2014-4-23.

[48] GORNI G, ZAMA I, MARTELLI C, et al. Fabrication of dye-sensitized solar modules based on a prototyping pilot line and their integration into enegry storage microsystems[C]//CEn2017 Ceramics4 Energy, Faenza, 2017: 6–9.

[49] SEBASTIAN M T, JANTUNEN H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review[J]. Metallurg Rev, 2013, 53(2): 57–90.

[50] 夏冬, 王中俭, 孔凡正, 等. BaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 玻璃/SiO_2 高膨胀低温共烧陶瓷研究[J]. 玻璃与搪瓷, 2011, 39(2): 1–6.
XIA Dong, WANG Zhongjian, KONG Fanzheng, et al. Glass Enamel (in Chinese), 2011, 39(2): 1–6.

[51] LV Y, ZHOU W, DONG Z, et al. Influence of CaO-B_2O_3-SiO_2 crystallizable glass on microstructure and microwave dielectric of $LiMg_{0.9}Zn_{0.1}PO_4$ ceramics for LTCC substrate applications[J]. J Alloys Compd, 2020, 844: 1–8.

[52] CHEN J, YANG D A, ZHAI T, et al. Influence of B_2O_3-SiO_2-ZnO-BaO glass ratio and sintering temperature on the microstructure and property of copper thick film for low temperature co-fired ceramic[J]. J Mater Mater Electron, 2016, 27(2): 1929–1937.

[53] DMITRIEVA A V, GORDEEV P S, GALLAI I Y. Investigation of the Pastes for Multilayer Ceramic Capacitors Termination[J]. Key Eng Mater, 2019, 822: 885–891.

[54] KISHI H, MIZUNO Y, CHAZONO H. Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives[J]. Jsap Int, 2003, 42: 1–15.

[55] YOUNG, JUN, HONG, et al. Characteristics of ZnO-B_2O_3-SiO_2-CaO glass frits prepared by spray pyrolysis as inorganic binder for Cu electrode[J]. J Alloys Compd, 2011, 509: 8077–8081.

[56] 蒋奇, 严惊涛, 曾惠丹. 一种超细硅酸盐玻璃粉及其制备方法[P]. CN Patent, 202011371413.2.2020–11–30.
QIANG Qi, YAN Jingtao, ZENG Huidan. Ultrafine silicate glass powder and preparation method thereof (in Chinese). CN Patent, 202011371413.2.2020–11–30.