



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I555032 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：099110429

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 02 日

(51)Int. Cl. : **H01B1/02 (2006.01)**

(30)優先權：2009/04/02 美國 61/166,015

(71)申請人：歐爾麥特電路有限公司 (美國) ORMET CIRCUITS, INC. (US)
美國(72)發明人：席勒 凱薩琳 SHEARER, CATHERINE (US)；赫康 肯尼斯 C HOLCOMB,
KENNETH C. (US)；費森 G 黛博 FRIESEN, G. DELBERT (US)；馬修 麥克
C MATTHEWS, MICHAEL C. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

WO 2008/026517A1

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：38 項 圖式數：6 共 44 頁

(54)名稱

包含混合合金填料之導電性組合物

CONDUCTIVE COMPOSITIONS CONTAINING BLENDED ALLOY FILLERS

(57)摘要

本發明提供一種用於形成電子元件間之互連之導電及導熱性組合物。本發明組合物包括三或更多種金屬或金屬合金顆粒型及一種包括作為特殊應用之助熔劑的有機載劑。第一顆粒型包含與其他顆粒中之反應性低熔點金屬反應以形成金屬間化合物物種之反應性高熔點金屬。以兩種不同顆粒形式提供本發明之反應性低熔點金屬。第一反應性低熔點金屬顆粒包含可促進與反應性高熔點金屬反應之載體。第二反應性低熔點金屬顆粒主要作為反應性低熔點金屬源。三種粒型之組合提供數項優點，包含減少載體金屬非所需特性，同時保有且於一些實施例中增強金屬反應之有利促進作用。

The present invention provides electrically and thermally conductive compositions for forming interconnections between electronic elements. Invention compositions comprise three or more metal or metal alloy particle types and an organic vehicle comprising a flux that is application specific. The first particle type includes a reactive high melting point metal that reacts with a reactive low melting point metal(s) in the other particles to form intermetallic species. The reactive low melting point metal(s) of the invention are provided in two distinct particle forms. The first reactive low melting point metal particle includes a carrier that facilitates the reaction with the reactive high melting point metal. The second reactive low melting point metal particle acts primarily as a source of the reactive low melting point metal. Combination of the three particle types provides several advantages including reduction of the undesirable characteristics of the carrier metal while preserving and, in some embodiments, enhancing, the advantageous facilitation of the metallic reaction.

指定代表圖：

符號簡單說明：
(無元件符號說明)

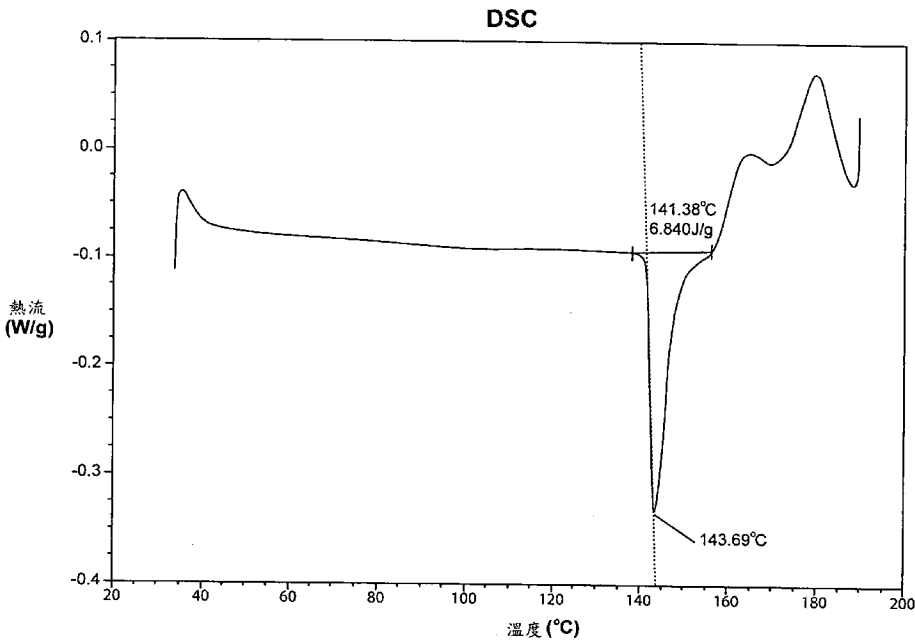


圖 1

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99110429

※申請日：99.4.2

※IPC 分類：H01B1/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

包含混合合金填料之導電性組合物

CONDUCTIVE COMPOSITIONS CONTAINING BLENDED ALLOY
FILLERS

二、中文發明摘要：

本發明提供一種用於形成電子元件間之互連之導電及導熱性組合物。本發明組合物包括三或更多種金屬或金屬合金顆粒型及一種包括作為特殊應用之助熔劑的有機載劑。第一顆粒型包含與其他顆粒中之反應性低熔點金屬反應以形成金屬間化合物物種之反應性高熔點金屬。以兩種不同顆粒形式提供本發明之反應性低熔點金屬。第一反應性低熔點金屬顆粒包含可促進與反應性高熔點金屬反應之載體。第二反應性低熔點金屬顆粒主要作為反應性低熔點金屬源。三種粒型之組合提供數項優點，包含減少載體金屬非所需特性，同時保有且於一些實施例中增強金屬反應之有利促進作用。

三、英文發明摘要：

The present invention provides electrically and thermally conductive compositions for forming interconnections between electronic elements. Invention compositions comprise three or more metal or metal alloy particle types and an organic vehicle comprising a flux that is application specific. The first particle type includes a reactive high melting point metal that reacts with a reactive low melting point metal(s) in the other particles to form intermetallic species. The reactive low melting point metal(s) of the invention are provided in two distinct particle forms. The first reactive low melting point metal particle includes a carrier that facilitates the reaction with the reactive high melting point metal. The second reactive low melting point metal particle acts primarily as a source of the reactive low melting point metal. Combination of the three particle types provides several advantages including reduction of the undesirable characteristics of the carrier metal while preserving and, in some embodiments, enhancing, the advantageous facilitation of the metallic reaction.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種金屬組合物，其製備方法及用途。更具體言之，本發明係關於一種使用混合合金填料之導電性金屬。

本申請案根據35 USC §119規定主張2009年4月2日申請之美國臨時申請案第61/166,015之優先權，該案之全部內容係以引用之方式併入。

【先前技術】

在過去的數十年，電子工業已不斷趨向以較小外形尺寸之較高性能及功能性。在生產水準下，此等驅動力已轉變為支持更加有效電路路線、除去封裝之層及精密工程材料之較小電路特徵、設計及製造方法。藉由此等趨勢已加劇之問題包含熱管理及由異種材料之密閉並置產生之熱機械應力之管理。

如何改變印刷電路板及半導體封裝之設計以利於改良密度之一實例係電路之層體如何互連。為最優化電路對速度及性能而言之電路路線，必須自通孔垂直式互連架構轉移至直接層至層互連架構。理論上，互連電路層之導電通路係與其等互連之電路跡線之尺寸相匹配，其提供穩定及可靠傳導，要求極細連接電路特徵及可經堆疊及以另外方式隨意置於電路板或封裝設計中之任何位置。

電鍍固體金屬通路以形成此等層至層互連及截留電鍍溶液之成本限制係一個重要問題。一般方法係將導孔之形貌

電鍍至合理厚度。此對策在通路邊緣處產生機械應力點且在此處藉由電鍍連接底層墊。在通路中心產生之凹坑亦係潛在缺陷源。一個解決方案係使用導電性化合物填充導孔，但先前技術填充材料不與銅墊形成穩固電界面。

除了使電子裝置小型化以外，出現將裝置或其元件直接整合於其他物件中之趨勢。吾等意識到此等類型裝置要求真正3-D架構及製造方法。新發明互連對策係為與互連堆疊半導體晶粒之I/O，產生用於無線裝置之順形性或植入性天線結構及於太陽能電池板上產製收集柵格不同之應用所必需。

電子工業中之額外主要趨勢係減少及除去環境危害及毒物，包含揮發性有機化合物與鉛。鉛之除去，特定言之已使電子裝置之製造複雜化，因此元素過去已被廣泛使用。已出現高錫合金作為錫-鉛之替代。但此等高錫合金具有較先前錫-鉛合金大致高30°C之熔融溫度，導致同等增加組件總成加工溫度。較高加工溫度增加日益微細特徵化之電子互連上之熱機械應力。

由於半導體封裝與印刷電路板生產相似，故大量工程努力已致力於製造可承受新架構及製程機制苛刻要求之材料。例如用於製造微細電路之銅箔微結構係受到廣泛控制。另一實例係用於製造經受大量產品發展以控制流體特性、玻璃轉變溫度、熱膨脹係數及高品質洞形成之電路基板的複合材料層壓板。亦已將表面加工化學及底漆塗層廣泛特徵化及最優化。將障壁金屬及表面光潔度應用於嚴格

公差並將摻雜物添加於鐳錫材料以改良鐳錫接合點之機械特性及預防形成諸如錫晶鬚之不期望微結構。

一種滿足很多互連挑戰之工業必需條件之有前景新材料類型係液相燒結(TLPS)材料，其係以可應用於支撐各種組態之可靠及多功能傳導性物質之形式引入。將主要以鉛為主之商用合金與助熔黏合劑中之銅顆粒混合，產生此等組合物。

組合物可與習知鉛-錫鐳錫一樣予以加工並使其形成連接於鐳錫可濕性表面之穩固冶金接合點，但不像鐳錫，該等組合物在加工期間實質上可產生金屬「熱固性」。此「熱固性」特性係有利的，因為黏貼材料可用於電路板上或中，或於其中一般要求焊接步驟之操作中，且加工組合物在初始加工溫度下將不會再熔融。

此等早期TLPS材料經設計為具有自鈍性助熔劑之單一「熱固性鐳錫」。對此等早期TLPS材料之必要需求係其等經冶金反應以形成高度導電性互連，於整個隨後熱加工中仍為固體，自鈍化，並呈現適宜可錫鐳表面。將所形成之金屬網狀物之微結構及周圍有機基質最優化至僅導電性或諸如黏合之特性得以改良之程度。互連尺寸相對較大且經加工之TLPS材料在超過220°C下很少受到隨後熱偏移。

早期TLPS材料得益於鉛作為組成材料之可用性。以鉛為主之鐳錫提供低加工溫度、銅優異潤濕、適度較佳導電及導熱性、及可延展性(主要為鉛)、將銅顆粒包覆於固化組合物中之介於銅-錫金屬間化合物之間的橋。除去作為

可行組成金屬之鉛對實現技術潛力呈現重大挑戰。

雖然有以上所述之方法及進展，但仍需求一種組合物及用於製造其之方法，其可提供廉價、穩固、低加工溫度及在電子裝置內之若干臨界接合點處之可靠電及熱互連對策。本發明申請案提供此等組合物及裝置。

【發明內容】

本發明係關於可在低於300°C下加工之冶金組合物(具有冶金組份選擇高特異性)，以及金屬間化合物產品及其互連網。該等組合物具有對熱機械應力之高耐受性及具有熱安定體積與界面電阻及熱阻。該等組合物視情況不含鉛，且可額外包括特殊應用於黏附體及包圍材料之有機化合物。

本發明組合物中之金屬成份發生可被認為類似於有機化學反應之反應。如何引入金屬試劑，金屬試劑比例，及其他金屬物種(甚至以極小量)之存在對反應產物有實質性影響。由本發明組合物之反應所形成之金屬產物包含合金(固體溶液)及金屬間化合物(具有特定元素比例之晶體結構)兩者。如同有機化學中之試劑經常在帶有促進基(例如諸如鹵素或對-甲苯磺酸酯基之離去基)下導入，本發明組合物中的一些金屬試劑係在存有可促進所需最終產物形成之金屬成份下導入。亦如同有機反應，一些本發明組合物利用對金屬反應產生催化作用之金屬成份。

為明瞭之目的，本發明組合物中經歷反應以形成金屬間化合物物種之金屬元素被稱為「反應性HMP金屬」及「反

應性LMP金屬」。在本發明之實施中，令相對高熔點反應性金屬元素 ($\geq 400^{\circ}\text{C}$) 與相對低熔點反應性金屬元素 ($< 400^{\circ}\text{C}$) 反應。反應係藉由一或多種被稱為載體之促進金屬元素而促進。每一種金屬元素係以顆粒形式存在於組合物中。該等顆粒可實質上為一種金屬元素或可係兩或多種金屬元素之合金。

於本發明之一些實施例中，主要反應性LMP金屬係以兩組輕易區分顆粒之形式存在於組合物中。

更具體言之，於一些實施例中，本發明提供包含顆粒混合物之組合物，該混合物包含介於約30質量%與約70質量%之間之包括至少一高熔點金屬之第一金屬顆粒；介於約10質量%與約60質量%之間之包括反應性低熔點金屬與載體金屬之第二金屬顆粒，其中該反應性低熔點金屬可與該高熔點金屬反應，形成金屬間化合物；介於約25質量%與約75質量%之間之包括至少40質量%之反應性低熔點金屬之第三金屬顆粒；及有機載體。於一些態樣中，該反應性低熔點金屬包括介於約35質量%與約50質量%之間的第二金屬顆粒，諸如約40質量%第二金屬顆粒。於一些態樣中，該反應性LMP金屬包括至少90質量%第三金屬顆粒。

高熔點金屬可選自由Cu、Ag、Al、Au、Pt、Pd、Be、Rh、Ni、Co、Fe、Mo及其組合組成之群；或更具體言之選自Cu、Ag、Al、Au、Ni及其組合，且尤其選自Cu、Ag及其混合物，諸如Cu或Ag。第一金屬顆粒可係元素混合物、或合金或可實質上由一種元素構成。

該反應性低熔點金屬可選自由 Sn、Bi、Zn、Ga、In、Te、Hg、Tl、Sb、Se、Po 及其組合組成之群；或更具體言之選自 Sn、Bi、Ga、In 及其組合；諸如 Sn。於本發明之特定實施例中，該反應性金屬係 Sn，而高熔點金屬係 Cu 或 Ag。

載體金屬可為 Bi、In、Pb、Ag、Cu、Sb、Au、Ni 或其組合。於特定態樣中，反應性金屬係 Sn 而載體金屬係 Bi。

第二金屬顆粒可包含至少一種選自由 Bi/Sn、In/Sn、Pb/Sn、Sn/Pb/Bi、Sn/Ag、Sn/Cu、Sn/Ag/Cu、Sn/Ag/Cu/Sb、Bi/In/Sn、Sn/In/Ag、Sn/Sb、Au/Sn 及其組合組成之合金族。

第三金屬顆粒可包含反應性低熔點金屬之合金或可基本上由呈元素形式之反應性低熔點金屬構成。於特定態樣中，該第三金屬顆粒包含至少 90 質量%之反應性低熔點金屬。

於本發明之特定態樣中，低熔點 (LMP) 金屬係 Sn 而高熔點 (HMP) 金屬係 Cu，且第二金屬顆粒中之 Sn 不足以將第一金屬顆粒中之所有 Cu 轉化為 Cu/Sn 金屬間化合物。於又另一實施例中，第二金屬顆粒加上第三金屬顆粒中之 Sn 足以將第一金屬顆粒中之所有 Cu 實質上轉化為 Cu/Sn 金屬間化合物。

於另一實施例中，高熔點金屬在溫度 T_1 下與反應性低熔點金屬反應形成金屬間化合物物種，其中 T_1 係在介於約 80°C 與約 300°C 之間之範圍內，但另外條件為金屬間化合

物物種具有比 T_1 高出不少於 10°C 之最低熔融溫度。可進一步加入金屬間化合物物種，形成互連網。

於本發明之一些態樣中，第二金屬顆粒係在溫度 T_1 (亦即介於約 80°C 與約 300°C 之間，或介於約 100°C 與約 230°C 之間，諸如 190°C - 210°C) 下熔化，而第三金屬顆粒則不熔。

顆粒可包含在諸如玻璃、陶瓷或聚合芯之非金屬芯上之金屬塗層者。於又另外實施例中，一或多種顆粒可經篩分以去除大於特定尺寸(其可為約 $20\ \mu\text{m}$)之顆粒。

本發明亦提供由上述所提及組合物藉由於介於約 80°C 與 300°C 之間之溫度下熱加工而形成之金屬間化合物產物。

另外提供用於製造本發明組合物之方法，其係藉由組合預定比之第一金屬顆粒、第二金屬顆粒與第三金屬顆粒及有機載體，以形成組份混合物，其中該有機載體於混合物中將該等顆粒固定在一起且一般包括助熔劑。有機載體亦可含有樹脂、聚合物、反應性單體、揮發性溶劑及其他填料。

本發明之方法亦提供一種製造導電及導熱互連之方法，其藉由將本文所描述之顆粒混合組合物之量施用於至少兩個零件之總成(其中該等至少兩個零件係欲電及熱連結在一起)，將該組合物加熱至溫度 T_1 (其中 T_1 係介於約 80°C 與約 300°C 之間(例如介於約 100°C 與約 200°C 之間))，其中該組合物中之高及低熔融溫度金屬進行反應，形成金屬間化合物，其中該金屬間化合物係導電及導熱性。於一些態樣中，金屬間化合物物種具有高於加工溫度 T_1 至少 10°C 之熔

融溫度。

【實施方式】

應瞭解上述總體描述及以下詳細描述均僅係例示性及闡釋性且不限制所主張之本發明。如本文所用，除非另有指明，否則單數之使用包含複數形式。

如本文所用，除非另有指明，否則「或」意指「及/或」。此外，術語「包含」之使用應理解為「包括」但非限制性。本文所用之段落標題係僅為組織目的，且不認為限制所描述之標的。

無論何時出現於本文中，整數值之數值範圍諸如「1至20」係指在指定範圍內之各整數；例如「1至20百分比」意指百分比可係1%、2%、3%等至多達且包含20%。當本文所描述之範圍包含小數值時，諸如「1.2%至10.5%」，該範圍係指指定範圍中所指出之最小增量之各小數值；例如「1.2%至10.5%」意指百分比可係1.2%、1.3%、1.4%、1.5%等至多達且包含10.5%；而「1.20%至10.50%」意指百分比可係1.20%、1.21%、1.22%、1.23%等至多達且包含10.50%。

術語、定義及縮語

如本文所用之術語「約」意指亦稱為「約」之數字包括所引述之數字加或減1-10%所引述數字。例如，「約」100度視情況可意指95-105度或少如99-101度。

術語「合金」係指含有兩或多種金屬及視情況額外之非金屬之之混合物，其中將合金之元素熔融在一起或當其熔

化時彼此溶解。

如本文所用之「助熔劑」係指促進金屬熔合且特定言之去除及防止形成金屬氧化物之物質，經常為酸或鹼。

如本文所用，術語「熔融溫度」或「熔點」係指在大氣壓下，固體變為液體之溫度(點)。

如本文所用，術語「高熔融溫度金屬」、「高熔點金屬」或「HMP金屬」係指具有等於或高於約400°C之熔融溫度之金屬。

如本文所用，術語「低熔融溫度金屬」、「低熔點金屬」或「LMP金屬」係指具有低於約400°C之熔融溫度之金屬。

術語「共熔」係指其中成份部份係以熔化點儘可能低使諸等成份同時熔融之比例存在之混合物或合金。因此共熔合金或混合物在單一溫度下可固化。

術語「非共熔」係指不具有共熔性質之混合物或合金。因此，當非共熔合金固化時，其組份在不同溫度下固化，展現熔化範圍。

術語「示差掃描熱量法」(「DSC」)係指其中以溫度為函數測定增加樣品溫度所需之熱量與參考物之差異之熱分析方法。

術語「燒結」係指其中藉加熱使金屬粉末顆粒之相鄰表面黏結之製程。「液相燒結」係指其中固體粉末顆粒與液相共存之燒結形式。當金屬相互擴散並形成新合金及/或金屬間化合物物種時，發生混合物之稠化與均一化。

關於粉末之術語「透明液相燒結」或「TLPS」描述其中由於金屬均一化以形成固體合金及/或金屬間化合物物種之混合物而使液體僅存在一段較短時期之製程。液相具有於周圍固相中之極高溶解性，由此快速擴散於固體中且最終固化。擴散均一化將產生最終組合物而不需要於高於其平衡熔融溫度下加熱。

術語「加工溫度」或「 T_1 」係指反應性金屬與HMP金屬(下文中詳細描述及論述該兩者)形成金屬間化合物物種之溫度。

術語「金屬間化合物」或「金屬間化合物物種」係指由以特定比例之兩或多種金屬原子構成之固體材料，其具有該等其成份金屬彼此區別之明確結構。

術語「體電阻率」係指「成批」(亦即不管形狀或尺寸)材料之固有電阻。

在包括粉末冶金之TLPS組合物中，令兩或多種相對低熔點(LMP)合金與相對高熔點(HMP)金屬以顆粒形式混合。在各合金中之至少一元素可與HMP金屬反應。於一些實施例中，反應性LMP金屬合金通常共用一種反應性LMP。當溫度升至加工溫度 T_1 時，一或多種合金顆粒類型熔化。此轉變在示差掃描熱量法(DSC)中被觀察為吸熱事件。然後在相對LMP合金中之反應性元素與易受性HMP金屬反應，以形成金屬間化合物。殘留LMP合金成份形成新合金組合物。金屬間化合物物種之形成可藉由DSC被觀察為放熱事件。因此，一般TLPS DSC「特徵」係先吸熱後

放熱。來自LMP合金與易受性HMP金屬之反應性元素持續擴散與反應直至反應物完全耗盡，在加工溫度下不再有熔融相，或藉由冷卻混合物而使反應淬火。冷卻後，繼而溫度偏移(甚至超過初始熔化溫度)不會再現混合物之初始熔融特徵。此係一般低溫後加工暫時液相燒結金屬混合物之「特徵」。

然而，如上所提議，TLPS係受限於LMP金屬與HMP金屬之比例，在加工成金屬間化合物物種期間其中一者會耗盡。當LMP金屬過量時，於先前技術單一LMP合金TLPS組合物中，具有較不合意性質之殘留攜載金屬(例如Bi)亦係以較大比例存於經加工混合物中。反之，當HMP金屬過量時，一旦合金中之LMP金屬已耗盡，則形成HMP金屬與LMP金屬間之額外金屬間化合物之能力便亦竭盡。

本發明係基於將第三組份添加於TLPS混合物極大改善在TLPS期間HMP與LMP金屬兩者被轉化為金屬間化合物之量之觀察結果。此第三組份包含LMP金屬之元素或高富集形式。因此，該第三組份具有高百分比LMP金屬。在不欲受特定理論之侷限下，咸信由於LMP合金中之LMP金屬不可逆轉地與HMP金屬反應，故LMP金屬之元素形式補充LMP金屬合金中之LMP金屬。意外的是，即使在經選擇之加工溫度係低於LMP富集顆粒之熔融溫度之時，亦會發生補充。以此方式，更多的金屬間化合物可由固定量HMP金屬或LMP金屬合金形成，同時減少殘餘LMP合金與合金載體金屬之不期望特性。

本發明之組合物

由此，本發明提供在有機載體中含有三種類型金屬顆粒之組合物：高熔點金屬顆粒、低熔點金屬顆粒、及含有高百分比低熔點金屬之顆粒，諸如元素或富集形式之低熔點金屬。於特定實施例中，該組合物包含以下組份：

(A) 介於約30質量%與約70質量%之間之包含至少一HMP金屬之第一金屬顆粒(亦即高熔點金屬或HMP金屬顆粒)；

(B) 介於約10質量%與約60質量%之間之包含反應性LMP金屬合金之第二金屬顆粒(亦即低熔點金屬合金顆粒或LMP金屬合金顆粒)；及

(C) 介於約25質量%與約75質量%之間之包含至少40質量LMP金屬之第三金屬顆粒(亦即富集低熔點金屬之顆粒或富集LMP之金屬，其富集低熔點金屬或包括實質上純元素形式低熔點金屬)。

如下以更詳細所述，本發明組合物亦存在一種可將顆粒固持在一起成為混合物且作為助熔劑之有機載劑。

第一金屬顆粒(組份(A)，如上)包含至少一HMP金屬，其一般具有高於約400°C之熔點。於一些實施例中，含有HMP金屬之金屬顆粒實質上係一種元素。如本文所用，「實質上」係指以實質上含有所描述之物種或元素之至少約95%，一般至少約98%，經常至少約99%及最經常至少約99%存在之組份。因此，實質上由一種元素製成之HMP金屬含有高達5%雜質。

HMP金屬構成了組合物總金屬成份之介於約30質量%與約70質量%之間。可使用之一般HMP金屬包含Cu及貴金屬，諸如Ag、Pd、Au或Pt。Cu係相對廉價，充裕，可與一般用於電子電路元件之冶金金屬相容，具有超過1,000°C之熔融溫度，可延展，可以各種粉末形式輕易獲得，且係極佳導電及導熱體。

Ag亦具體考量為用於本發明組合物中之HMP金屬，其尤其於其中銅顆粒易受隨後製造製程(例如銅蝕刻)損害之應用中，或在其中使用貴金屬實質上增加淨金屬載量並由此減少助熔劑需求之情況下。

於一些應用中，Al、Pd、Be、Rh、Ni、Co、Fe、Mo可經選擇為用於本發明中作為HMP金屬之替代選擇。此等金屬中之每一者，或其中超過一種可代替Cu、Au、Pt、Ag或其任何組合中之任何一種使用或可除之以外使用(亦即作為上述所列金屬之替代或補充作為可接受HMP金屬)。

第二金屬顆粒組份(B)包含與至少一載體金屬合金化之反應性LMP金屬。LMP金屬合金代表至少10質量%低熔融溫度金屬組份(亦即組份(B)與(C))。在溫度 T_1 (如下所論述)，該LMP金屬合金經熔融。

富集LMP金屬顆粒之組份(C)(可係LMP金屬之合金或元素形式)含有至少40質量%之反應性LMP金屬。於特定實施例中，富集LMP金屬之顆粒之至少約60%、70%、80%、90%、95%或以上，諸如96%、97%、98%、99%或100%係LMP金屬。當LMP金屬係錫時，富集LMP金屬顆粒可含有

90-100% Sn，其餘為載體金屬，諸如Bi、In、Pb、Au、Ni或其組合。

組份(B)與(C)之LMP金屬一般係相同金屬。然而，具有熔融溫度低於約400°C之金屬之組合亦經考量用於本發明中。此外，組份(B)之LMP金屬可係，且經常係(但不需一定係)與組份(C)之LMP金屬相同之金屬。當組份(B)及(C)中之LMP金屬不同時，LMP金屬應各獨立與組份(A)之HMP金屬形成金屬間化合物且於組份(B)之LMP合金中可進行適宜更替。

於一些實施例中，第二金屬顆粒(組份(B))係共熔而富集LMP金屬之顆粒(組份(C))係非共熔。組合物可進一步包含金屬添加劑，其可由熟知本技術者加以選擇以使透明液相燒結反應產物具有就所希望應用而言之屬性最優組合。該等屬性可被認為一般包含熱安定電阻、延展性、高導電及導熱性、與周圍材料相似之熱膨脹係數等。

如本文所揭示，Sn係可用作組份(B)之合金中之反應性LMP金屬的金屬之一實例，且Sn當然亦可存在於組份(C)之金屬顆粒中，以使富集LMP金屬之顆粒係「錫-富集」合金。

可用於本發明顆粒中之其他反應性LMP金屬之非限制實例包含Bi、Zn、Ga、In、Te、Hg、Tl、Sb、Se、Po及其組合。亦可使用另一金屬或合金，其條件為其具有可與上述所提及組份(A)之金屬(亦即與至少一HMP金屬)反應之成份元素。

可用於組份(B)之合金顆粒(LMP金屬合金)中之載體金屬之非限制實例包含Bi、In、Pb、Ag、Cu、Sb、Au及其組合。因此，第二金屬顆粒可由任何上述所提及反應性金屬及任何上述所提及載體金屬而形成，且反應性金屬與載體金屬兩者可以一或多種以下例示性合金族之顆粒之形式併入：Sn/Bi、In/Sn、Pb/Sn、Sn/Pb/Bi、Sn/Ag、Sn/Cu、Sn/Ag/Cu、Sn/Ag/Cu/Sb、Bi/In/Sn、Sn/In/Ag、Sn/Sb、Au/Sn及其組合。於一些實施例中，LMP金屬合金係Sn/Bi合金。

第二金屬顆粒中反應物與載體金屬間的比為可變。例如，組份(B)之第二金屬顆粒可包含介於約35質量%與約65質量%之間的反應性LMP金屬，諸如約40質量%或約42質量%之反應性金屬，其餘為載體金屬。於上述所提及之一例示性實施例中，在LMP金屬合金係Sn/Bi合金之情況下，其可包含約42質量% Sn、或者約40質量% Sn且其餘為Bi。

上述所提及組份之所期望組合物可藉由使用易獲得之合金及元素金屬之組合而獲得。金屬與包括組份(B)之合金粉末組份之組合包含在所選定加工溫度 T_1 下熔融及與其他成份相互作用之至少一粉末。當與本發明之TLPS組合物組合時，組合市售可購合金以就地形成所期望合金組合物。換言之，含有組份(B)與(C)之顆粒混合物係以使其之一些部份在加工溫度下變成熔融以賦予可與上述所提及組份(A)中之HMP金屬反應之合金中之反應性LMP金屬物種

的完全補足，然後瓷化組合物中之任何聚合物。

並非所有欲組合之金屬及合金均需要具有低於所希望加工溫度之熔點，其條件為較高熔融LMP金屬及/或合金組合物(C)係可溶於具有低於加工溫度 T_1 之熔點的合金組合物(B)中，因此在加工溫度下其等可熔融。由於組份(B)之LMP金屬係藉由與組份(A)之HMP金屬反應而耗盡，故組份(B)之顆粒種類之至少10%須變成熔融以確保所有的組份(B)與(C)顆粒可經由熔融合金之再生而製得。

上述所提及有機載劑可僅係針對金屬顆粒之載體，用於將混合物固持在一起以便於應用及保持各種顆粒彼此極其接近。更典型地，有機載劑提供助熔劑活性，尤其當HMP金屬係非貴金屬時，且可提供於其中在加工期間無法驅離助熔劑之應用中用於使助熔劑自鈍化之機制。有機載劑可進一步包含可使TLPS組合物在加工之前被形成為所期望形狀之熱塑性材料，且可含有在加工期間發生反應形成具有金屬網之滲透基質的聚合物前驅體及/或其他化合物及溶劑。

本發明組合物之有機載劑用以使金屬試劑可用於反應及使其等免於環境影響，就像溶劑在有機反應中之作用一樣。若干因素決定選擇用於有機反應之適宜溶劑，例如極性、質子性或非質子性、與水之可混性等。同樣地，本發明組合物中之有機載劑係針對適宜屬性加以選擇。有機載劑最關鍵之屬性係其必須自金屬試劑表面去除金屬氧化物以使該等試劑可用於反應。金屬氧化物之去除被稱為「助

熔」且可由熟習此項技術者所已知之各種化學物種(包含有機酸及強鹼)來達成。有機載劑之其他屬性係基於特定應用而加以選擇。例如，在其中本發明金屬組合物被用做焊錫膏替代品之應用中，在加工期間所有有機載劑可經調配至揮發。於其中本發明金屬組合物用於非金屬表面上之固有塗層中之應用中，有機載劑可針對黏著性質而加以選擇。因此，除了對助熔劑組份之必要性以外，有機載劑可包含本技術中已知之各種各樣有機成份。

有機載劑之成份可藉由本技術者根據應用之必要條件而加以選擇，以滿足特定沉積、加工、黏著或其他性能特性。於一些實施例中，有機載劑可由助熔劑與樹脂之組合構成。熟習此項技術者可自通常用於此等目的之產品選擇助熔劑與樹脂兩者。就非限制實例而言，可使用環氧材料作為樹脂。

本發明亦提供不含鉛混合顆粒組合物。就替代既有含鉛組合物而言，對以上所描述組份(B)及(C)選擇適宜不含鉛反應性金屬及其合金尤其具挑戰性。第一限制約束條件係加工溫度。由於鉛之相對低熔融溫度因此以往被選用，其與電子應用高度相容，但歸因於毒性現今被排除。對於TLPS組合物之加工溫度應足夠低以使得用於電子物件製造中之其他材料不受到損害。上限一般設定為300°C為用於包括聚合組份之電子應用之最大加工溫度。認為230°C或以下之加工溫度對許多應用為較佳。因此，反應性金屬及其合金之候選物包含錫、鈹、鈮、鎳及鋅。雖然適宜，

但元素或合金Ga與In價格極高且不輕易獲得。元素或合金Zn與許多共用電路修飾劑無法相容。主要由Sn構成之合金具有超過較佳製程最佳工作範圍之熔融溫度及若與Cu顆粒一起使用，則除了產生形成Sn晶鬚之潛在性以外，可形成作為專有最終產品之脆性Cu/Sn金屬間化合物。據此，Bi與Sn之合金呈現屬性之期望組合，惟其他元素之添加有利於獲得所要求之特定特性。

Bi與Sn合金滿足許多上述所概述之必要條件；然而，其等亦存在某些不足之處。Bi與Sn之合金可以顆粒形式，以合理成本輕易獲得。最常見Bi-Sn合金之熔融溫度係在約135°C至約200°C之範圍內。當Sn與Cu反應時，Bi/Sn合金中之Sn及所形成之金屬間化合物皆係良好導電及導熱體。由TLPS反應形成之殘留元素Bi與Cu/Sn金屬間化合物各具有超出一般隨後熱加工及測試範圍之熔融溫度。Sn與Bi不被認為有毒且其等可與所有一般金屬電路修飾劑相容。不幸的是，Bi與Cu/Sn金屬間化合物兩者均脆性且因此於暴露於機械應力之時易受損害。此外，元素Bi係不良導電體及極差導熱體。

連同Cu或貴金屬一起使用之Bi與Sn合金作為上述所提及組份(A)之HMP金屬提供許多所需特性且本發明提供一種以使缺陷最少化之方式應用此冶金金屬之方法。Bi之低導電及導熱性及脆性係主要缺陷。因此，較佳使組合物中之Bi之比例最低。此可藉由具有比已知共熔合金高的錫比例之合金組合物及其他輕易獲得市售Bi/Sn合金來達成。

此外，較佳將Bi與賦予殘留後-TLPS合金更多延展性或導電性之其他金屬組合。雖然理論上可藉由將所期望元素以所需要比例熔煉在一起並製造LMP金屬合金顆粒來產製習知合金組合物，但實際上係難以製造其中各顆粒中存在特定比例元素之顆粒，尤其於包含多於三種元素成份時。於一些實施例中，經由使用市售易獲得之合金之混合物可使Bi減至最低並對其加以改質。

雖然在上述討論中，提出Sn與Bi合金為本發明之實施例，但將合金與金屬顆粒混合以於加工後獲得特定冶金組合物及所得微結構之發明概念應理解為廣泛應用於其他金屬系統及應用。亦涵蓋使用額外的反應性LMP金屬組合HMP金屬以獲得具有最優特性之TLPS反應產物。雖然不欲受理論之局限，但咸信在TLPS組合物之加工期間，添加劑金屬改變顆粒結構、相互擴散程度、及由組份(A)、(B)及(C)形成基質之速率。另據信此等結構改變對於特定應用之組合物提供各種好處，諸如促進較大自由度等。可添加視需要之金屬添加劑作為其他顆粒，作為HMP金屬上之塗層或與其預合金化或上述所提及顆粒之反應性金屬中之一者。顆粒添加劑之尺寸可自約20 μm 至約100 μm 之奈米等級範圍。該等添加劑之非限制實例包含B、Al、Cr、Fe、Ni、Zn、Ga、Ag、Pd、Pt、Au、In、Sb、Bi、Te、Mn、P與Co及其組合。

本發明亦提供一種用於製備以上所描述組合物之方法。以上所描述組份及金屬顆粒各可選自市售材料。組份

(A)、(B)及(C)可以所期望尺寸之顆粒形式製備，例如具有直徑介於約1 μm 與約20 μm 之間的顆粒。然後稱量各組份之適宜量，並使用已知方法組合三種組份及將其混合在一起。最終組合物可包含一或多種類型之以一或多種粒徑或尺寸分佈之組合方式併入之顆粒。

於一些實施例中，組合物之至少一種類型金屬顆粒可包含塗覆於非金屬芯上之金屬。此非金屬芯可由玻璃、陶瓷或聚合材料構成。於一些實施例中，可將顆粒篩分以去除大於特定尺寸之顆粒或達成尤其所期望粒徑分佈，例如達成約20 μm 之最大粒徑。

製備後，以各種應用方式使用組合物。例如，於溫度處於或高於 T_1 下加工約1至約60分鐘之後，可在以上所描述組份(B)與(C)之LMP金屬合金之反應性金屬與以上所描述組份(A)之HMP金屬之間形成金屬間化合物物種。

於一些實施例中，當顆粒(B)及(C)中之反應性LMP金屬係Sn，且HMP金屬(顆粒A)係Cu時，Sn不足以將全部量Cu轉化為Cu-Sn金屬間化合物。於其他實施例中，Sn之量係足以將全部量Cu轉化為Cu-Sn金屬間化合物。於又另外實施例中，Sn之量超過足以將Cu轉化為6:5莫耳比Cu-Sn金屬間化合物者。若Sn之量過量太多，則過量Sn會與一或多種存在於組合物中之其他元素合金化，因而在溫度 T_1 下仍保留殘留熔融相，溫度 T_1 係在介於約80°C與約300°C之間，一般介於約100°C與約250°C之間，經常介於約150°C與約230°C之間，且最常介於約190°C與約210°C之間之範圍。

形成後，金屬間化合物物種可逐漸冶金接合並形成在經由隨後熱偏移後電及機械穩定之互連網。通常而言，加工溫度 T_1 係介於室溫(亦即約 20°C)與約 300°C 之間，諸如介於約 80°C 與約 250°C 之間，例如介於約 100°C 與約 230°C 之間或介於約 190°C 與約 220°C 之間。金屬間化合物物種具有比 T_1 高不少於 10°C 之最低熔融溫度。

於製造本發明組合物之製程中，於一些實施例中，三種組份一般係在如上述所提及之加工溫度 T_1 下反應。結果，存在於混合物中之實質上所有量之反應性 HMP 金屬及/或反應性 LMP 金屬耗盡。於其他實施例中，為達成存於混合物中之反應性 HMP 金屬及/或反應性 LMP 金屬之此等耗盡，組份可在高於加工溫度 T_1 之溫度(例如至少高 10°C)下反應。於其他實施例中，具有比加工溫度 T_1 至少高 10°C 之熔融溫度的顆粒(C)可溶於含有低熔點組份且在加工溫度 T_1 下熔融之顆粒(B)中。

如此形成之冶金互連網可用於電結構中之電、熱及/或機械連接元件。可使用本發明組合物之應用之實例係將半導體晶粒連接於封裝元件，將經封裝半導體組件連接於印刷電路板，將其他分離組件連接於電子基板，形成介於堆疊晶粒(如電路跡線)間之連接，充填電子基板中之通孔，互連印刷電路板及/或半導體封裝中之電路層，形成用於太陽能電池板之收集柵格，形成導電栓柱、圓筒或圓柱，經由中介層結構電互連電氣子系統等。

以上所描述組合物可使用各種技術施用，包括(但不限

於)針佈膠(needle dispensing)、模版印刷、網版印刷、油墨噴印、擠壓、澆鑄、噴灑或其他熟習此項技術者所已知方法。施用後，所述之組合物可在烘箱內，熱板上以層壓壓制之方式，或藉由一般用於鉛錫加工或填充有機黏合劑之其他方法進行熱加工。特定熱加工條件係視應用以及TLPS系統及任何有機黏合劑成份之選擇而定。

於一些實例中，嚴格控制粒徑分佈(通常經由堅硬篩網而獲得)可藉由使該等組合物適用於沉積技術(諸如佈膠、油膜噴印等)而應用。

實例

現參照下列闡述性、非限制實例進一步描述本發明。

實例 1

為例示本發明以上所描述特徵，兩或多種不同(但可相容)合金可藉由混合而組合以就地形成非標準或「混合」合金。所有合金粉末成份在所期望加工溫度下必須不熔融，其條件為金屬合金粉末之至少一者開始熔融且非熔融合金成份高度可溶於熔融成份中。例如，緩解傳導性組合物中之Bi的潛在不利特性之一個方式係藉由施用Sn與Bi合金，其中實質上降低Bi之比例。此合金通常無法獲得；然而，共熔Sn-Bi之合金粉末以及主要包括Sn之合金係可輕易獲得。

製備概述於下表1中之三種組合物A、B及C。

表 1. 組合物 A、B 及 C

組份	組合物 A	組合物 B	組合物 C
58/42 (質量%) Bi/Sn 合金, g		38.12	9.91
40/60 (質量%) Bi/Sn 合金, g	49.47		
SAC 305*, g		16.07	19.41
52/48 (質量%) In/Sn 合金, g			
Cu, g	60.28	60.00	20.57
有機載劑***	15.29	15.26	6.04

* 此處及下文，合金為約 95.5 質量% Sn、約 3.7 質量% Ag 及約 0.8 質量% Cu。

** 組合物中包含約 82 質量% Sn。

*** 此處及下文，有機載劑係含有甲基四氫鄰苯二甲酸酐單甘油酯(1.35 g)；三乙醇胺(1.00 g)；50 重量%於丁基卡必醇溶液中之雙酚 A(2.96 g)；Araldite MY721 環氧樹脂(0.74 g)及丁基卡必醇(0.2 g)。

以上所描述之組合物 A、B 及 C 含有表 2 給出之 Cu、Sn 及 Bi 之量(以組合物中總金屬含量之百分比計)。

表 2. 組合物 A、B 及 C 中之金屬之量

組份	組合物 A	組合物 B	組合物 C
Sn, 總金屬含量之%	27	27	47
Bi, 總金屬含量之%	18	18	12
Cu, 總金屬含量之%	55	54	41

選擇加工溫度為約 190°C，在此溫度下共熔 Sn/Bi 合金粉末熔融，與主要 Sn 合金粉末中之一者(諸如 SAC 305)均質化，且在助熔劑有機黏合劑(例如有機載劑)之存在下，來自兩個來源之錫與 Cu 粉末反應。雖然主要 Sn 粉末不會熔

融，但組合物中之所有Sn會與Cu在片刻時間內發生反應。在此情況下，主要Sn合金可溶於經熔融之共熔Sn/Bi合金中，且當共熔組合物中之Sn與Cu反應時，經溶解之Sn藉由就地有效產製更多共熔合金而補充之。

如上所述製備之組合物之一些性質可藉由示差掃描熱量法(DSC)證明，如圖1至4中所說明。圖1及2描繪表1之TLPS組合物A。圖1描繪在將組合物自室溫加熱至約190°C並在該溫度下保持約十分鐘時之TLPS反應。第一向下峰(吸熱)反映非標準合金之熔融而隨後之向上峰係銅-錫金屬間化合物之放熱形成。圖2描繪圖1中經加工樣品之熱偏移。圖2中之特徵實質上與圖1不同，由於新反應產物已形成且在隨後偏移期間未見到另一放熱反應之故。

圖3與4描繪表1之組合物B(其與組合物A具有總體相同元素組成)之DSC分析；然而，於組合物B中，Sn與Bi之相等比例係藉由將共熔Sn/Bi粉末與在約217°C熔融之主要Sn粉末(亦即SAC 305)混合而達成。在相同製程參數下，初始製程掃描(圖3)看起來與圖1者極其相似。同樣地，在圖4中描繪之第二熱偏移期間，不僅特徵看起來與圖2者相似，而且幾乎無原始主要Sn合金之跡象-即使190°C之加工溫度係相當低於合金之熔融溫度。此現象已於TLPS組合物中觀察得，其中非熔融對熔融合金相之比例高如3:1，導致組合物中之不期望Bi之比例之實質降低。

實例2

組合兩或多種不同但相容合金。藉由混合下列成份而製

備組合物：約 4.0 g 之含有約 58 質量 % Bi 與約 42 質量 % Sn 之 Bi/Sn 合金；約 8.5 g 之實例 1 中所述之 SAC 305；約 4.0 g 之含有約 58 質量 % In 與約 42 質量 % Sn 之共熔 In/Sn 合金；約 30.0 g 之 Cu；及約 5.0 g 之有機載劑。

以上所描述之組合物包含約 65 質量 % Cu、約 25 質量 % Sn 與約 5 質量 % Bi(以組合物中之總金屬含量之百分比計)。

加工溫度係約 190°C，在此溫度下以上所述之第一及第三合金熔融，與第二合金均質化且與 Cu 反應因而同時產製若干金屬間化合物及/或合金物種。如可見，將最不昂貴且最易獲得之錫合金之共熔 In/Sn 合金與 Bi/Sn 合金粉末混合。藉由組合該等兩種合金，可減少 In 之費用並使 Bi 之較差電、熱及機械性能減至最低。

於 190°C 下，In/Sn 合金與 Bi/Sn 合金兩者及藉由此等源自 SAC 305 之助益合金可製得之錫可與銅顆粒反應，形成 Cu/Sn 金屬間化合物。In 可另外與 Cu 及 Bi 兩者反應，形成額外金屬間化合物。此反應係描繪於圖 5 之 DSC 掃描中。金屬間化合物物種之形成係有利的，因其等提供安定、規則晶體結構之故。此等微結構之安定性係藉由圖 6 所描繪之經加工組合物之隨後 DSC 掃描中缺乏放熱及吸熱特徵來加以驗證。因此，藉由組合兩種合金，達成成本與性能之最優化平衡。

實例 3-10

藉由將所示化合物以下表 3 所示量混合而製備各種組合

物。

表 3. 實例 3-10 之組合物

組份	實例編號							
	3	4	5	6	7	8	9	10
1 μm Cu (球形)	3.11	3.06	4.52	6.17	2.95	2.50	2.60	2.22
3 μm Cu (球形)	16.14	15.89	16.05	14.40	15.48	13.14	13.51	11.66
5-15 μm 60/40 (質量%)								
Sn/Bi (非共熔)			14.38	14.38	15.64	17.04		
625 篩目以下 42/58 (質量%) SnBi (共熔)	14.97	14.95					16.76	17.87
625 篩目以下 99.3/0.07 (質量%) Sn/Cu	15.72		14.95	14.95	15.83	17.22	17.04	18.15
625 篩目以下 SAC 305		16.06						
有機載劑 (如上)	6.04	6.04	6.04	6.04	6.04	6.04	6.04	6.04
總共	55.98	55.99	55.94	55.94	55.94	55.94	55.94	55.94

表 3 所示組合物含有表 4 所示特定金屬之量。

表 4. 實例 3-10 之組合物中之金屬之量

組份	實例編號							
	3	4	5	6	7	8	9	10
總組合物, g	55.98	55.99	55.94	55.94	55.94	55.94	55.94	55.94
總 Cu, g	19.25	18.94	20.57	20.57	19.80	16.80	17.30	14.90
總合金, g	30.69	31.00	29.33	29.33	33.80	36.80	36.30	38.70
Cu, 總金屬之質量%	39	38	41	41	37	31	32	28
Sn, 總金屬之質量%	44	43	47	47	50	55	48	51
Bi, 總金屬之質量%	17	17	12	12	13	14	19	21
Ag, 總金屬之質量%	0	1	0	0	0	0	0	0
Cu, 總金屬之原子%	57	57	59	59	55	48	51	45
Sn, 總金屬之原子%	35	35	36	36	40	45	40	45
Bi, 總金屬之原子%	8	8	5	5	6	6	9	10
Ag, 總金屬之原子%	0	1	0	0	0	0	0	0

在約 150°C 下 4 週後，對實例 3-5、8 及 9 之組合物測試體電阻率及體電阻率變化。結果示於表 5 中。

表 5. 實例 3-5、8 及 9 之組合物之體電阻率

體電阻率	實例編號				
	3	4	5	8	9
初值，微歐姆*cm	143.50	134.90	125.70	123.20	170.90
在 150°C 下 4 週後之變化%	27.60	17.25	19.04	12.50	69.00

實例 11-18

藉由將化合物以表 6 中所示之量混合來製備額外組合物。

表 6. 實例 11-18 之組合物

組份	實例編號							
	11	12	13	14	15	16	17	18
1 mμ Cu (球形)	3.55	4.16	4.83	3.05	4.10	3.32		3.92
3 mμ Cu (球形)	12.56	9.71	11.27	10.82	9.57	17.25	27.00	20.39
5-15 mμ 60/40 (質量%)								
Sn/Bi (非共熔)							22.15	
625 篩目以下 42/58 (質量%) SnBi (共熔)	16.76	17.87	16.76	17.87	17.62	9.91		12.34
625 篩目以下 99.3/0.07 (質量%) Sn/Cu	17.04	18.15	17.04	18.15		19.41		
625 篩目以下 SAC 305					18.62			13.25
樹脂							3.35	
助熔固化劑							1.52	
助熔劑							1.12	
樹脂 2							0.84	
有機載劑(如上)	6.04	6.04	6.04	6.04	6.04	6.04		6.04
總共	55.94	55.94	55.94	55.94	55.94	55.93	55.98	55.94

表 6 中所示組合物含有表 7 所示特定金屬之量。

表 7. 實例 11-18 之組合物中之金屬之量

組份	實例編號							
	11	12	13	14	15	16	17	18
總組合物, g	55.94	55.94	55.94	55.94	55.94	55.93	55.98	55.94
總 Cu, g	17.30	14.90	17.30	14.90	13.67	20.57	27.00	24.31
總合金, g	36.30	38.70	36.30	38.70	36.23	29.32	22.15	25.59
Cu, 總金屬之質量%	32	28	32	28	27	41	55	49
Sn, 總金屬之質量%	48	51	48	51	50	47	27	36
Bi, 總金屬之質量%	19	21	19	21	20	12	18	14
Ag, 總金屬之質量%	0	0	0	0	1	0	0	1
Cu, 總金屬之原子%	51	45	51	45	45	59	73	67
Sn, 總金屬之原子%	40	45	40	45	44	36	19	26
Bi, 總金屬之原子%	9	10	9	10	10	5	7	6
Ag, 總金屬之原子%	0	0	0	0	1	0	0	1

在約 150°C 下 4 週後，對實例 15 與 17 之組合物測試體電阻率及體電阻率之變化。結果示於表 8 中。

表 8. 實例 15 與 17 之組合物之體電阻率

體電阻率	實例 15 之組合物	實例 17 之組合物
初值, 微歐姆*cm	228.20	115.50
在 150°C 下 4 週後之變化%	14.94	40.69

實例 19-26

藉由將化合物以表 9 所示之量混合製備又額外組合物。

表 9. 實例 19-26 之組合物

組份	實例編號							
	19	20	21	22	23	24	25	26
1 m μ Cu (球形)	15.64	3.32	3.32	4.12	4.26	4.42	4.59	
3 m μ Cu (球形)		17.25	17.25	21.50	22.22	23.10	23.97	
3 m μ Ag (球形)								20.57
5-15 m μ 60/40 (質量%)								
Sn/Bi (非共熔)		14.38						
625 篩目以下 42/58 (質量%)								
SnBi (共熔)	17.87		10.00	11.99	11.74	11.74	11.72	10.00
625 篩目以下 99.3/0.07 (質量%)								
Sn/Cu	18.88							
625 篩目以下 SAC 305		15.56	20.20	12.39	11.81	10.77	9.77	20.20
有機載劑 (如上)	6.04	6.04	6.04	6.04	6.04	6.04	6.04	6.04
總共	58.43	56.55	56.81	56.03	56.07	56.07	56.08	56.81

表 9 所示組合物含有表 10 所示特定金屬之量。

表 10. 實例 19-26 之組合物中之金屬之量

組份	實例編號							
	19	20	21	22	23	24	25	26
總組合物, g	58.43	56.55	56.81	56.03	56.07	56.07	56.08	56.81
總 Cu, g	15.64	20.57	20.57	25.62	26.47	27.52	28.56	
總合金, g	36.75	29.94	30.20	24.38	23.56	22.51	21.49	
Cu, 總金屬之質量%	30	41	41	51	53	55	57	0
Sn, 總金屬之質量%	50	47	46	34	32	30	28	46
Bi, 總金屬之質量%	20	11	11	14	14	14	14	11
Ag, 總金屬之質量%	0	1	1	1	1	1	1	43
Cu, 總金屬之原子%	48	58	58	69	71	73	74	0
Sn, 總金屬之原子%	43	36	36	24	23	21	20	46
Bi, 總金屬之原子%	10	5	5	6	6	5	5	6
Ag, 總金屬之原子%	0	1	1	1	1	1	1	48

於約150℃下4週後，對實例20、21及26之組合物測試體電阻率及體電阻率之變化。結果示於表11中。

表11.實例20、21及26之組合物之體電阻率

體電阻率	實例 20 之組合物	實例 21 之組合物	實例 26 之組合物
初值，微歐姆*cm	108.50	121.10	35.40
在150℃下4週後之變化%	20.56	23.42	<10

眾所周知無法良好燒結之調配物具有極大超過500微歐姆*cm之體電阻率及在高溫存儲下之較大電阻變化(>80%)。因此，表5、8及11所示電阻值係本發明之調配物在介於低溫合金及富集錫合金熔點之間之溫度下加工時良好燒結之證據。

雖然本發明已參照此等特定實例得以描述，當應明瞭在不脫離本發明之精神下可作出其他修飾及變化。

【圖式簡單說明】

圖1係圖示非標準合金TLPS組合物在190℃下加工之示差掃描熱量法(DSC)圖；

圖2圖示經加工之非標準合金TLPS組合物之DSC分析；

圖3係圖示圖1之組合物之混合合金元素對等物之190℃加工之DSC圖；

圖4圖示圖3所示加工之TLPS組合物之DSC分析。

圖5係圖示包括SnIn與SnBi合金兩者之TLPS組合物與銅一起在190℃下加工之DSC圖；及

圖6圖示圖5之經加工TLPS組合物之DSC分析。

七、申請專利範圍：

1. 一種顆粒混合物組合物，其包括：
 - a) 介於以組合物總金屬計約30質量%與約70質量%之間之包括至少一高熔點金屬之第一金屬顆粒；
 - b) 介於以組合物總金屬計約10質量%與約60質量%之間之包括反應性低熔點金屬之合金與載體金屬之第二金屬顆粒，其中該反應性低熔點金屬可與該高熔點金屬反應，以形成金屬間化合物；
 - c) 包括至少40質量%之該反應性低熔點金屬之第三金屬顆粒，其具有足以使反應性低熔點金屬之總量超過將高熔點金屬轉化成金屬間化合物所需之量；及
d) 有機載劑。
2. 如請求項1之組合物，其中該高熔點金屬係選自由Cu、Ag、Al、Au、Pt、Pd、Be、Rh、Ni、Co、Fe、Mo及其組合組成之群。
3. 如請求項1之組合物，其中該高熔點金屬係選自由Cu、Ag、Al、Au、Ni及其組合組成之群。
4. 如請求項1之組合物，其中該高熔點金屬係選自由Cu、Ag及其組合組成之群。
5. 如請求項1之組合物，其中該高熔點金屬係Cu。
6. 如請求項1之組合物，其中該高熔點金屬係Ag。
7. 如請求項1之組合物，其中該第一金屬顆粒實質上係由一種元素構成。

8. 如請求項1之組合物，其中該反應性低熔點金屬係選自由Sn、Bi、Zn、Ga、In、Te、Hg、Tl、Sb、Se、Po及其組合組成之群。
9. 如請求項1之組合物，其中該反應性低熔點金屬係選自由Sn、Bi、Ga、In及其組合組成之群。
10. 如請求項1之組合物，其中該反應性低熔點金屬係Sn。
11. 如請求項10之組合物，其中該反應性低熔點金屬係Sn，而該高熔點金屬係Cu。
12. 如請求項10之組合物，其中該反應性低熔點金屬係Sn，而該高熔點金屬係Ag。
13. 如請求項1之組合物，其中該載體金屬係選自由Bi、In、Pb、Ag、Cu、Sb、Au、Ni及其組合組成之群。
14. 如請求項2之組合物，其中該反應性低熔點金屬係Sn而該載體金屬係Bi。
15. 如請求項2之組合物，其中該第二金屬顆粒包括選自由下列組成之合金族中之至少一種：Bi/Sn、In/Sn、Pb/Sn、Sn/Pb/Bi、Sn/Ag、Sn/Cu、Sn/Ag/Cu、Sn/Ag/Cu/Sb、Bi/In/Sn、Sn/In/Ag、Sn/Sb、Au/Sn及其組合。
16. 如請求項1之組合物，其中該第三金屬顆粒包括該反應性低熔點金屬之合金。
17. 如請求項1之組合物，其中該第三金屬顆粒包括至少90質量%之該反應性低熔點金屬。
18. 如請求項1之組合物，其中該第三金屬顆粒實質上係由

呈元素形式之該反應性低熔點金屬構成。

19. 如請求項1之組合物，其中該反應性低熔點金屬包括介於約35質量%與約65質量%之間的該第二金屬顆粒。
20. 如請求項19之組合物，其中該反應性低熔點金屬包括約40質量%之該第二金屬顆粒。
21. 如請求項11之組合物，其中該第二金屬顆粒中之Sn不足以將該第一金屬顆粒中之所有Cu轉化為Cu/Sn金屬間化合物。
22. 如請求項21之組合物，其中該第二金屬顆粒外加該第三金屬顆粒中之Sn足以將該第一金屬顆粒中之實質上所有Cu轉化為Cu/Sn金屬間化合物。
23. 如請求項1之組合物，其中在溫度 T_1 下，該高熔點金屬與該反應性低熔點金屬形成金屬間化合物物種，其中 T_1 係在介於約80°C與約300°C之間之範圍，但進一步條件為該等金屬間化合物物種具有比 T_1 高出不少於10°C之最低熔融溫度。
24. 如請求項23之組合物，其中該金屬間化合物物種係經冶金接合，以形成互連網。
25. 如請求項1之組合物，其中該第二金屬顆粒係在溫度 T_1 下得以熔融，其中 T_1 係在介於約80°C與約220°C之間之範圍內。
26. 如請求項25之組合物，其中 T_1 係在介於約100°C與約200°C之間之範圍內。
27. 如請求項1之組合物，其中該等金屬顆粒之至少一種類

型包括在非金屬芯上之金屬塗層。

28. 如請求項27之組合物，其中該非金屬芯係由選自由玻璃、陶瓷或聚合物組成之群之材料構成。
29. 如請求項1之組合物，其中至少一顆粒係經篩分以去除大於特定尺寸之顆粒。
30. 如請求項29之組合物，其中最大粒徑係約20 μm 。
31. 一種由如請求項1之組合物在介於約80°C與300°C之間之溫度下熱加工而形成之金屬間化合物產物。
32. 一種用於製造如請求項1之組合物之方法，該方法包括：組合預定比之該第一金屬顆粒、該第二金屬顆粒、該第三金屬顆粒及該有機載劑，由此形成組份之混合物。
33. 如請求項32之方法，其中該有機載劑進一步包括以下至少一者：樹脂、聚合物、反應性單體、揮發性溶劑及填料。
34. 一種用於製造導電及導熱互連之方法，其包括：
 - a) 將某一量之如請求項1之組合物施加於至少兩個零件之總成，其中該等至少兩個零件係欲電及熱互連；
 - b) 將該組合物加熱至溫度 T_1 ，其中 T_1 係介於約80°C與約300°C之間，其中該組合物中之該等高及低熔融溫度金屬反應，形成金屬間化合物，其中該金屬間化合物係導電及導熱性，由此得到導電及導熱互連。
35. 如請求項34之方法，其中 T_1 係在介於約100°C與約230°C之間之範圍內。

36. 如請求項34之方法，其中 T_1 係在介於約 190°C 與約 210°C 之間之範圍內。
37. 如請求項34之方法，其中該金屬間化合物具有比 T_1 高至少 10°C 之熔融溫度。
38. 如請求項34之方法，其中含有該等反應性低熔點金屬之顆粒之至少一種類型在比 T_1 高至少 10°C 之溫度下熔融。

八、圖式：

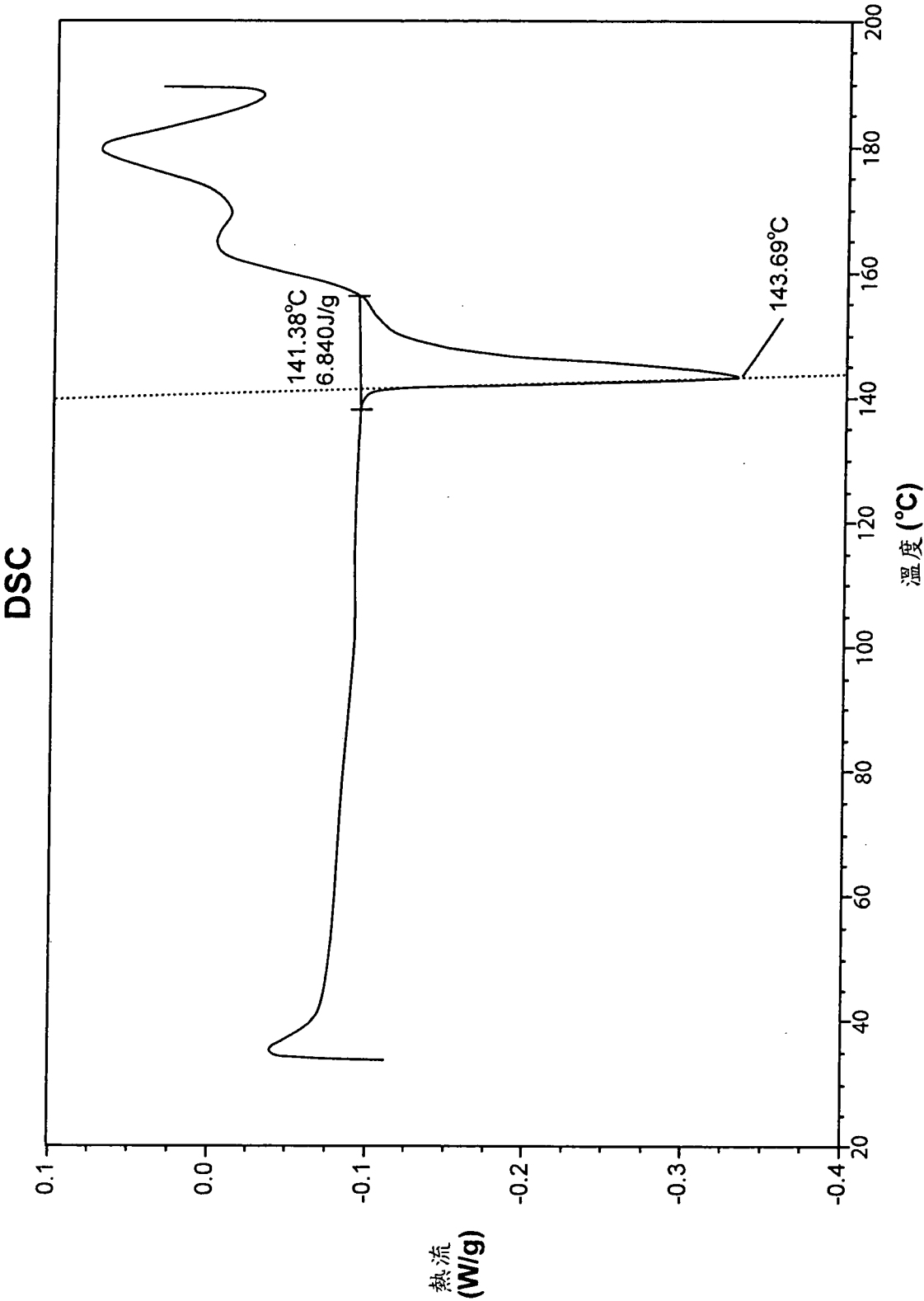


圖1

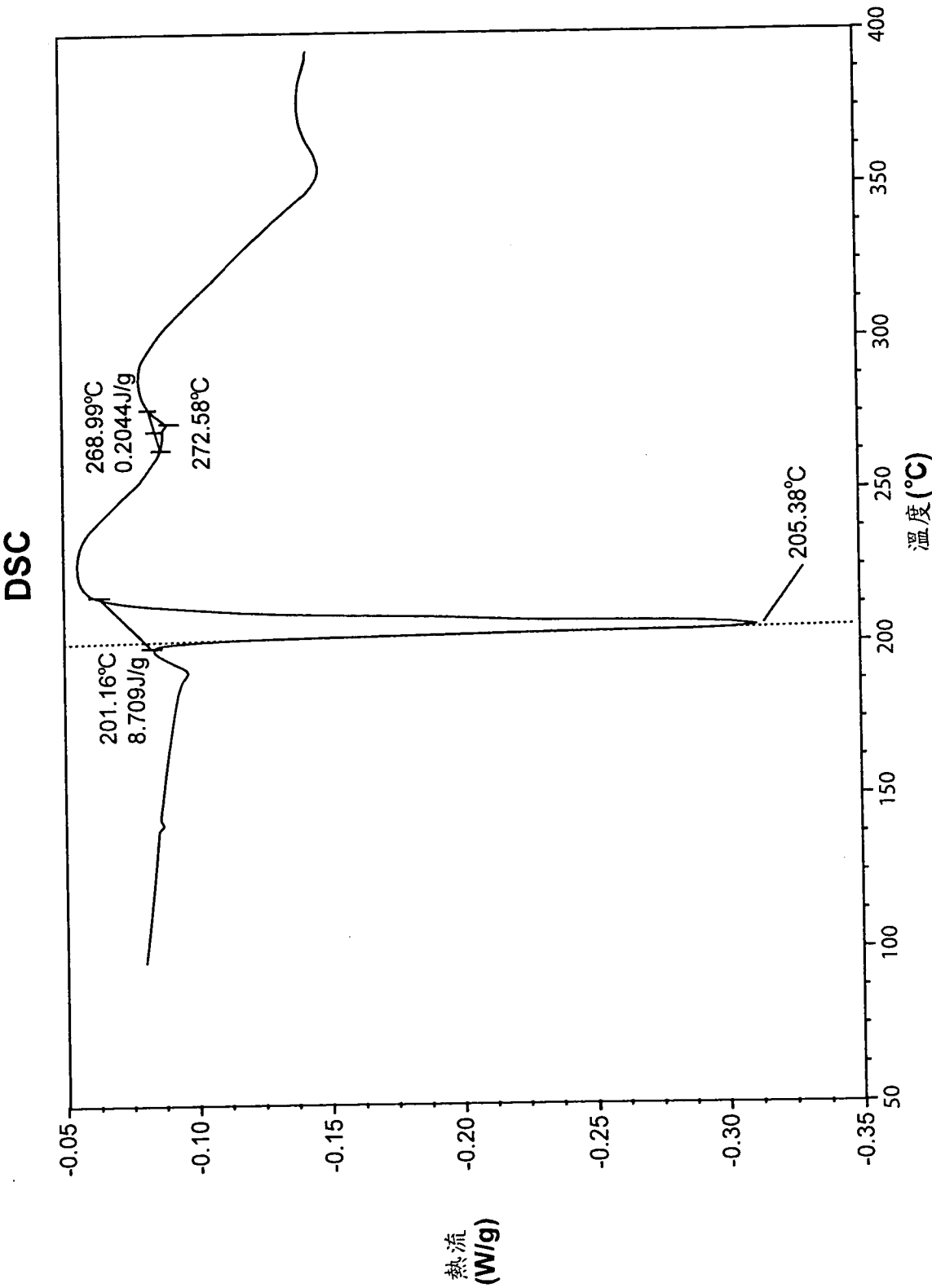


圖2

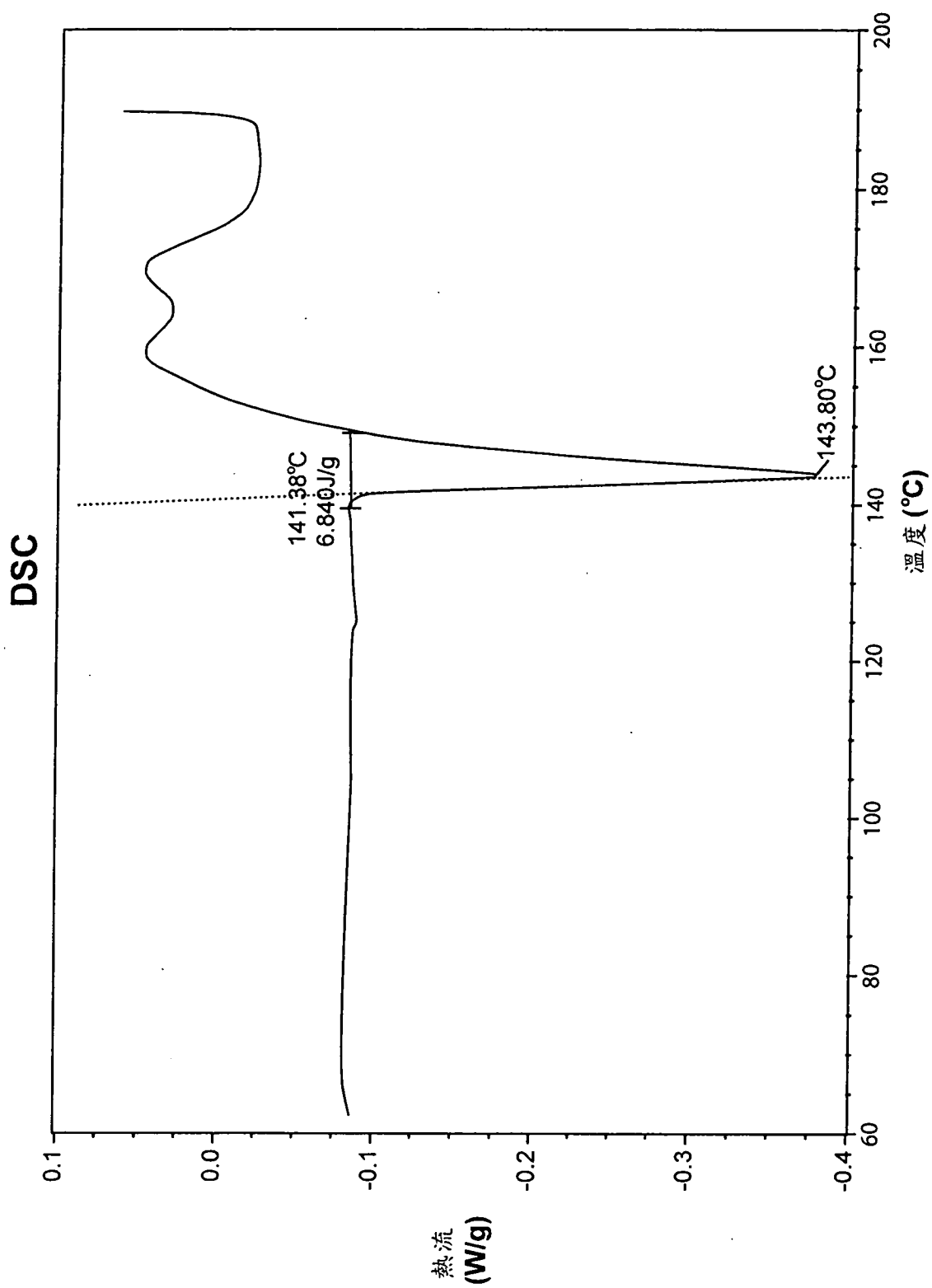


圖3

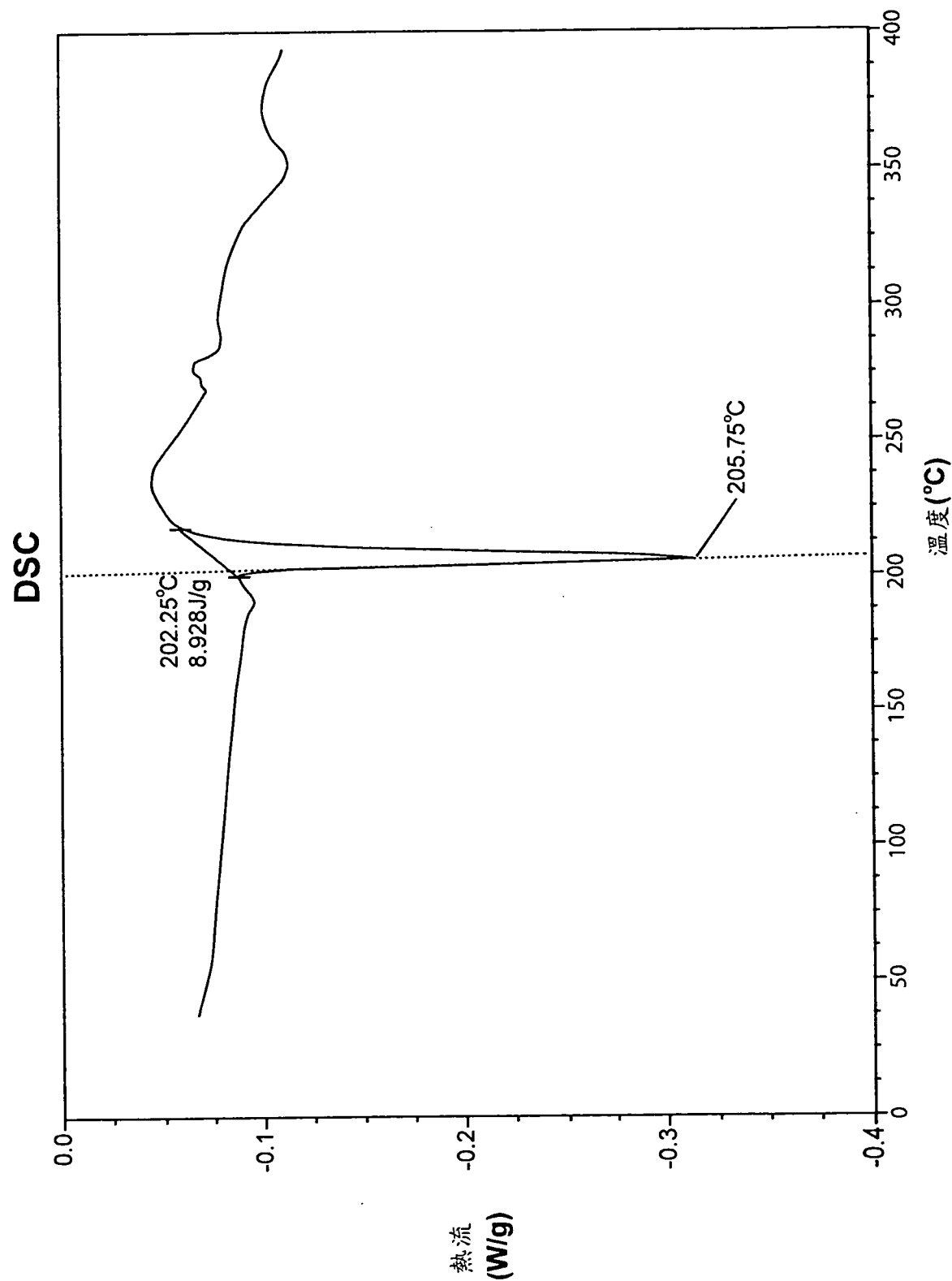


圖4

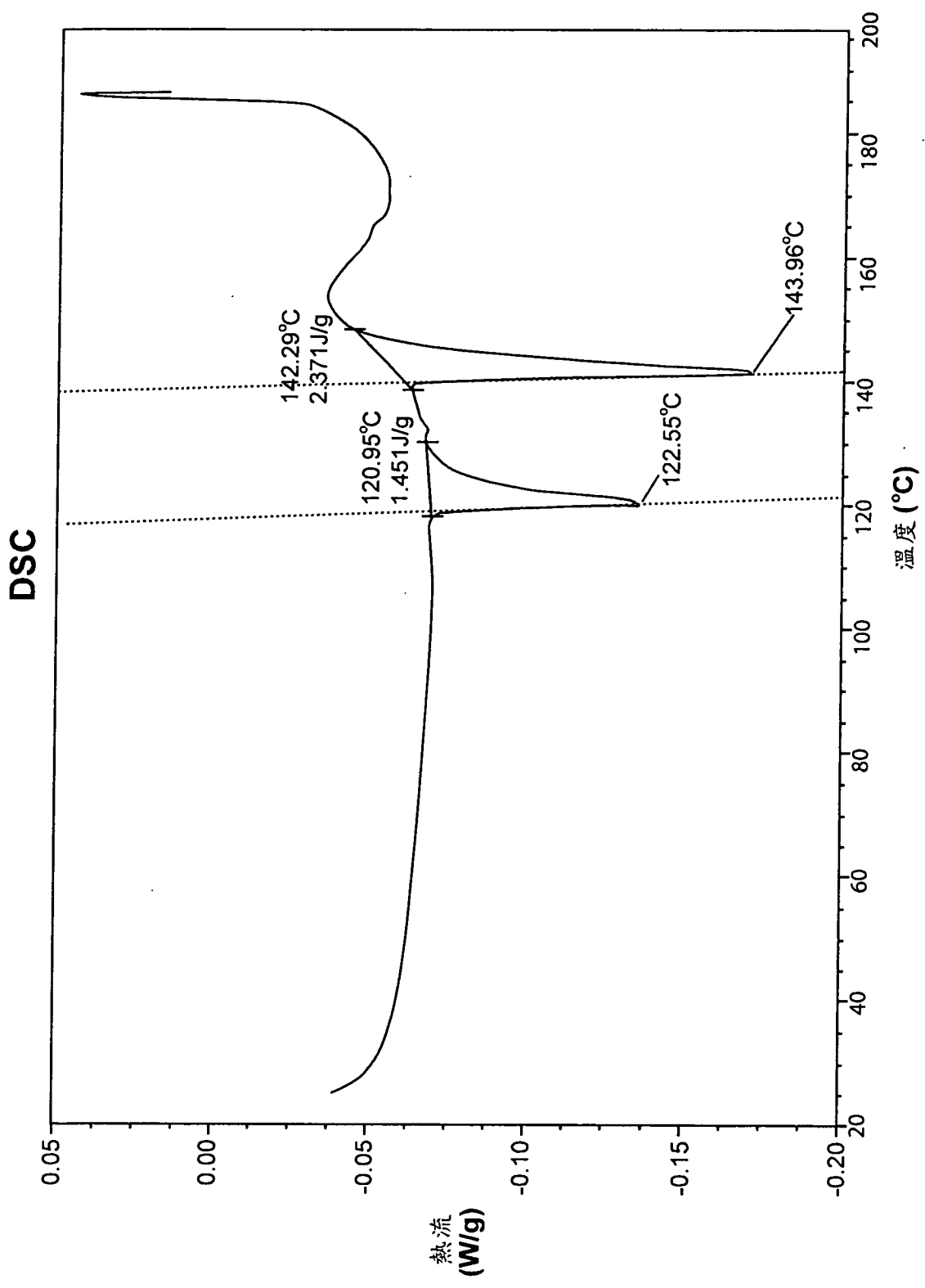


圖5

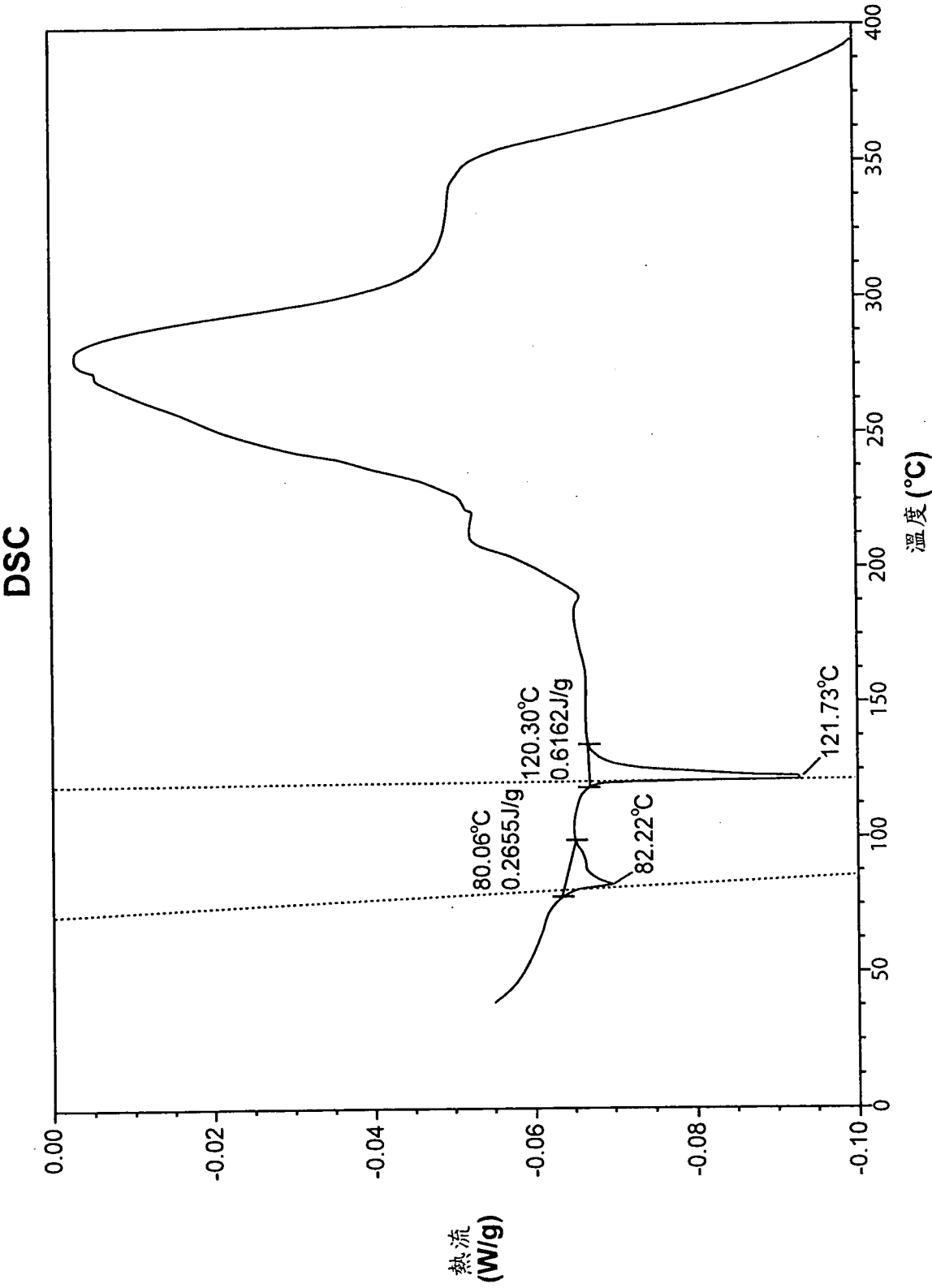


圖6