



(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 I681063 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：105107400

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 10 日

(51)Int. Cl. : **C22C12/00 (2006.01)** **C22C13/00 (2006.01)**
C22C13/02 (2006.01) **C22C28/00 (2006.01)**
C22C30/00 (2006.01) **B23K35/02 (2006.01)**
B23K35/26 (2006.01) **H05K3/34 (2006.01)**

(30)優先權：2015/03/10 美國 14/643,868

(71)申請人：美商錫業公司 (美國) INDIUM CORPORATION (US)
美國

(72)發明人：張宏文 ZHANG HONGWEN (CN)；李寧成 LEE, NING-CHENG (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 102892549A

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：8 共 34 頁

(54)名稱

混合合金焊料膏

(57)摘要

本發明係關於一種焊料膏，其由以下各項組成：在 44wt%與小於 60wt%之間的一定量之第一焊料合金粉末；在大於 0wt%與 48wt%之間的一定量之第二焊料合金粉末；及焊劑；其中該第一焊料合金粉末包括具有高於 260°C之固相線溫度之第一焊料合金；且其中該第二焊料合金粉末包括具有小於 250°C之固相線溫度之第二焊料合金。在另一實施方案中，該焊料膏由以下各項組成：在 44wt%與 87wt%之間的一定量之第一焊料合金粉末；在 13wt%與 48wt%之間的一定量之第二焊料合金粉末；及焊劑。

A solder paste consists of an amount of a first solder alloy powder between 44wt% to less than 60wt%; an amount of a second solder alloy powder between greater than 0wt% and 48wt%; and a flux; wherein the first solder alloy powder comprises a first solder alloy that has a solidus temperature above 260°C; and wherein the second solder alloy powder comprises a second solder alloy that has a solidus temperature that is less than 250°C. In another implementation, the solder paste consists of an amount of a first solder alloy powder between 44wt% and 87wt%; an amount of a second solder alloy powder between 13wt% and 48wt%; and flux.

指定代表圖：



Tm(B) · · · 第二合金之熔化溫度

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

混合合金焊料膏

MIXED ALLOY SOLDER PASTE

對相關申請案之交叉參考

此申請案係2015年2月23日提出申請之第14/629,139號美國專利申請案之部分接續案，該美國專利申請案係2010年5月3日提出申請之第12/772,897號美國專利申請案之接續案，該兩個美國專利申請案以其全文引用方式併入本文中。

【技術領域】

本發明一般而言係關於混合合金焊料膏之組合物，且更特定而言，某些實施例係關於用於高溫焊料接頭應用之焊料膏中之每一合金成分之組合物。

【先前技術】

因電子總成之丟棄產生之鉛被視為對環境及人類健康有害的。規章越來越禁止帶Pb焊料在電子互連及電子封裝工業中之使用。已廣泛地研究用以替換傳統共熔Pb-Sn之無Pb焊料。SnAg、SnCu、SnAgCu及SnZn焊料正變為用於半導體及電子工業中之互連之主流焊料。然而，用以代替習用高鉛焊料(亦即，Pb-5Sn及Pb-5Sn-2.5Ag)之高溫無Pb焊料之開發仍在初始階段。高溫焊料用於在總成正焊接到印刷佈線板(PWB)上時保持該總成中之組件內之內部連接。

高溫焊料之常見用途係用於晶粒附接。在實例性程序中，藉由使用高溫焊料將矽晶粒焊接至引線框上而形成總成。然後，藉由焊接或機械緊扣而將矽晶粒/引線框總成(經囊封或未經囊封)附接至PWB

上。板可曝露至再多幾個回流程序以用於將其他電子裝置表面安裝至板上。在進一步焊接程序期間，應很好地維持矽晶粒與引線框之間的內部連接。此需要高溫焊料在不具有任何功能故障之情況下抵抗多個回流。因此，為了與工業中所使用之焊料回流量變曲線相容，對高溫焊料之主要要求包含(i)大約 260°C 及高於 260°C 之熔化溫度(根據典型焊料回流量變曲線)，(ii)良好耐熱疲勞性，(iii)高熱導率/電導率，及(iv)低成本。

當前，不存在可用於工業中之臨時無鉛替代方案。然而，最近已提議幾個無鉛焊料候選者以用於高溫晶粒附接應用，諸如(1) Sn-Sb，(2)基於Zn之合金，(3) Au-Sn/Si/Ge及(4) Bi-Ag。

具有小於10wt% Sb之Sn-Sb合金在不形成大量金屬間化合物之情況下維持良好機械性質。但其固相線溫度不高於 250°C ，此無法滿足用於回流抵抗之 260°C 要求。

基於Zn之合金(包含共熔Zn-Al、Zn-Al-Mg及Zn-Al-Cu)具有高於 330°C 之熔化溫度。然而，Zn、Al及Mg對氧之高親和力導致各種金屬化表面處理層上之極其不良潤濕。經提議為高溫無鉛代替焊料之一者之Zn-(20-40wt%)Sn焊料合金具有高於 300°C 之液相線溫度，但固相線溫度僅係大約 200°C 。處於大約 260°C 之Zn-Sn焊料之半固態應該在後續回流期間維持組件之間的良好互連。然而，當半固體焊料在經囊封封裝內側經壓縮且強迫半固體焊料流出時出現問題。此形成意外功能故障之風險。基於Zn之焊料合金亦將在金屬化表面與焊料之間形成大量IMC層。IMC層之存在及在後續回流及操作期間其密集型生長亦導致可靠性擔憂。

由兩種金屬間化合物構成之共熔Au-Sn已由於其 280°C 之熔化溫度、良好機械性質、高電導率及熱導率以及極好耐腐蝕性而實驗上展示為可靠高溫焊料。然而，極其高成本限制其在其中成本勝過可靠性

考量之領域內之應用。

具有 262°C 之固相線溫度之Bi-Ag合金滿足對高溫晶粒附接焊料之熔化溫度要求。然而，存在幾個主要擔憂：(1)各種表面處理層上之不良潤濕及(2)源自不良潤濕之相關聯弱接合界面。

對高熔化無鉛焊料之熔化溫度要求使Sn-Sb及Zn-Sn焊料為不適合的。富含Au焊料之極其高成本限制其被工業接受。Zn-Al及Bi-Ag滿足熔化溫度要求且係合理地低成本的。然而，歸因於對氧之高親和力(在Zn-Al焊料系統中)或歸因於焊料與基板金屬化物之間的不良反應化學性質(在Bi-Ag焊料系統或甚至諸如Pb-Cu及Pb-Ag系統之某些含鉛焊料中)之其不良潤濕使此等高熔化焊料由於由不良潤濕引起之弱接合強度而難以在工業中使用。然而，BiAg及ZnAl之所要高熔化溫度仍使其作為高溫無鉛焊料之候選者為合格的。

如上文所闡述，焊料之不良潤濕源自(1)不良反應化學性質或(2)焊料之氧化。弱接合總是與不良潤濕相關聯。舉例而言，不同金屬化表面上之基於Bi之焊料之不良潤濕主要由在回流期間Bi與基板材料(亦即，Cu)之間的不良反應化學性質或Bi之氧化引起。已開發目的在於在熔化期間阻止合金表面上之浮渣之過度形成的摻雜Ge之BiAg。然而，此摻雜將不改變Bi與基板之金屬化表面處理層之間的反應化學性質。Bi及Cu將不在Bi/Cu界面處形成IMC，此係不良潤濕及弱接合界面之主導原因。Bi及Ni將在Bi/Ni界面之間形成IMC層，但脆弱IMC(Bi_3Ni 或 BiNi)弱化接頭強度，此乃因裂縫總是沿著 Bi_3Ni 與焊料基質之間的界面或 BiNi 與Ni基板之間的界面生長。因此，Bi與基板材料之間的反應化學性質引起不良潤濕及弱接合強度。

已嘗試藉由將額外元素熔合於焊料中而修改焊料合金與金屬化表面處理層之間的反應化學性質。然而，熔合通常與某種意外性質損耗相關聯。舉例而言，Sn具有比與Bi相比較更佳的與基板之反應化學

性質。然而，將Sn直接熔合至BiAg (其中Ag目的在於增加熱導率/電導率)中可導致(1)熔化溫度之顯著降低或(2)合金中之 Ag_3Sn IMC之形成。若不存在供Sn及基板金屬在回流期間溶解於熔化焊料中之足夠時間，則此將不改良Sn與基板金屬之間的反應化學性質。因此，將元素直接熔合至焊料中(諸如將Sn直接熔合至Bi-Ag合金中)揭露最小改良。

【發明內容】

本發明主張用於設計及製備混合合金焊料膏(其實現來自構成合金粉末之經組合優點)之新技術。在某些實施例中，混合合金焊料膏適合用於高溫焊料應用(諸如晶粒附接)，此乃因成分提供所要優點，包含相應地來自第二合金之經改良反應化學性質、良好地控制之IMC層厚度及經增強可靠性以及來自第一合金之高熔化溫度及良好熱導率/電導率。本發明亦呈現製備混合合金焊料膏之方法及利用混合合金焊料膏結合電子組件或機械部件之方法。

所發明之技術提供一種設計混合合金粉末膏之方法，其中膏中存在添加劑粉末以在相對較低溫度下或連同第一合金焊料粉末之熔化改良反應化學性質。在某些實施例中，混合合金粉末膏包含兩種或兩種以上的合金粉末及一焊劑。膏中之合金粉末由作為主要物之一種焊料合金粉末及作為次要物之添加劑合金粉末構成。該等添加劑提供用以在基板之各種金屬化表面處理層(亦即，常用之Cu及Ni表面處理層等)上潤濕之優良化學性質。

在某些實施例中，該等添加劑將在主要物焊料之熔化之前或與主要物焊料之熔化一起熔化。該等熔化添加劑將在部分地或完全地熔化之第一合金之前或與該第一合金一起在基板上潤濕且黏合至基板。該等添加劑係經設計以支配IMC沿著基板金屬化表面處理層之形成且在回流程序期間完全轉化成IMC。IMC層之厚度因此將由於膏中之添

加劑在IMC形成中扮演之主導角色而受該等添加劑之量良好地控制。在某些實施例中，第一合金焊料將具有對在添加劑與基板之間形成之IMC層之強親和力。此強親和力將增強焊料主體與IMC之間的接合強度。因此，IMC層之所要反應化學性質及良好控制之厚度不僅改良潤濕效能，而且增強與潤濕效能相關聯之接合強度。

依據結合附圖進行之以下詳細說明將明瞭本發明之其他特徵及態樣，該等附圖以實例之方式圖解說明根據本發明之實施例之特徵。發明內容不意欲限制本發明之範疇，該範疇由附加至本發明之申請專利範圍單獨界定。

【圖式簡單說明】

根據一或多項各種實施例，參考以下各圖詳細闡述本發明。各圖式僅出於圖解說明之目的而提供且僅僅繪示本發明之典型或實例性實施例。此等圖式經提供以促進讀者對本發明之理解且不應被視為限制本發明之廣度、範疇或適用性。應注意，為了圖解說明清晰及方便，此等圖式未必係按比例的比例。

圖1圖解說明根據本發明之實施例實施之回流焊程序。

圖 2 展 示 Cu 試 片 及 合 金 42 試 片 上 之 由 90wt%Bi10.02Ag3.74Sn+10wt%焊劑組成之實例性焊料膏之潤濕效能。

圖 3 展 示 Cu 試 片 及 合 金 42 試 片 上 之 由 84wt%Bi11Ag+6wt%Bi42Sn+10wt%焊劑組成之混合合金粉末焊料膏之實例之潤濕效能。

圖 4 展 示 Cu 試 片 及 合 金 42 試 片 上 之 由 84wt%Bi11Ag+6wt%52In48Sn+10wt%焊劑組成之混合合金粉末焊料膏之實例之潤濕效能。

圖5係由84wt%Bi11Ag+6wt%Sn15Sb+10wt%焊劑組成之混合合金

粉末焊料膏之DSC圖表。

圖6係由84wt%Bi11Ag+6wt%Sn3.5Ag+10wt%焊劑組成之混合合金粉末焊料膏之DSC圖表。

圖7係由84wt%Bi11Ag+6wt%Bi42Sn+10wt%焊劑組成之混合合金粉末焊料膏之DSC圖表。

圖8A及圖8B係由Cu及Ni試片上之混合合金粉末焊料膏製成之接頭之剖面影像。混合合金粉末膏由84wt%Bi11Ag+6wt%Sn3.5Ag+10wt%焊劑組成。

各圖不意欲為窮盡性的或將本發明限於所揭示之精確形式。應理解，本發明可在具有修改及變更之情況下實踐，且本發明僅受申請專利範圍及其等效內容限制。

【實施方式】

本發明針對於焊劑中包括不同焊料合金之混合物之焊料膏。兩個或兩個以上焊料合金或金屬併入至焊劑材料中。第一焊料合金或金屬(「第一合金」)將在回流期間形成焊料接頭之主體。根據與金屬基板之反應化學性質或對第一合金之親和力選擇剩餘第二焊料合金或金屬或者進一步額外焊料合金或金屬(「第二合金」)。第二合金之熔化溫度 $T_m(B)$ 低於第一合金之熔化溫度 $T_m(A)$ 。在回流期間，第二合金首先熔化，且散佈至基板上。當第一合金熔化時，第二合金之存在促進熔化第一合金在基板上之佈置。第二合金經設計以完全轉化成IMC，從而導致最終接頭中之最少或不存在低熔化相。

膏中之添加劑修改回流期間之反應化學性質、改良潤濕、控制IMC之厚度且因此增強接合強度。除用於以所要潤濕及可靠性進行高溫無鉛焊接之焊料之外，設計程序亦可擴展至諸多其他焊接應用中而不論不良潤濕焊料在何處使用。舉例而言，Pb-Cu合金具有高熔化溫度，但具有各種金屬基板上之不良潤濕。因此，Pb-Cu合金難以在焊

接中使用。關於本發明，諸如Sn或含Sn合金之小添加劑將幫助Pb-Cu潤濕各種金屬表面。然而，若Sn僅僅熔合在Pb-Cu中，則Cu₆Sn₅ IMC形成將降低來自Sn之反應化學性質。將較高量之Sn熔合在焊料中將顯著降低Pb-Cu之熔化溫度，此並非所要的。

圖1圖解說明根據本發明之實施例之使用混合焊料膏之回流程序。該混合焊料膏包括懸浮在焊劑中之第一合金焊料顆粒118及第二合金焊料顆粒115。在某些實施例中，第二合金根據其與基板或一定範圍之常見基板之優良反應化學性質而經選擇。混合焊料膏施加至基板124。(為了闡釋，自圖省略焊劑。)

在回流期間，總成之溫度上升至第二合金之熔化溫度 $T_m(B)$ 以上。第二合金112在基板124上方且圍繞仍為固體之第一合金顆粒118熔化且散佈。第二合金之優良表面反應化學性質將促進基板124上之熔化焊料合金112之潤濕。此導致IMC層109在熔化第二合金112與基板124之間的形成。因此，IMC主要受初始膏中之第二合金115之量控制。

另外，第二合金經設計以具有對第一合金之良好親和力。此親和力可由以下各項判定：(1)第一合金與第二合金之間的負混合焓，或(2)由來自第一及第二合金之構成元素構成之共熔相之形成。在某些實施例中，此親和力引起第一合金118之某些溶解至熔化第二合金112中以形成第一及第二合金之混合物106。

當溫度上升至第一合金之熔化溫度 $T_m(A)$ 以上時，第一合金完成熔化，從而形成第一及第二合金之溶液103，溶液103潤濕至IMC層109。當總成維持在 $T_m(A)$ 以上時，自溶液103移除第二合金，從而增加IMC層109，且留下熔化第一合金100。在某些實施例中，除形成IMC層109之外，來自第二合金之過量成分亦可與來自第一合金之成分一起併入至IMC中。第一合金與第二合金之間的親和力輔助改良第

一合金100至IMC層109上之潤濕，藉此增強接合強度。

當冷卻總成時，焊料凸塊121或接頭由接合至IMC 109之基板124形成，IMC 109接合至固化第一合金。在固化之後，已達成具有經改良接合界面之同質焊料接頭。

由使用混合焊料膏所產生之焊料接頭展示使用含有單一焊料合金之焊料膏之大幅改良，甚至當單一焊料合金係由第一及第二焊料合金之元素構成時亦然。圖2圖解說明使用由86.24wt%Bi10.02Ag3.74Sn+10wt%焊劑組成之焊料膏分別在Cu基板200及合金42基板205上形成之焊料凸塊201及207。如此等結果展示，在使用單一焊料合金之情況下發生顯著去潤濕202及206。相對地，圖3圖解說明使用由84wt%Bi11Ag+6wt%Bi42Sn+10wt%焊劑組成之混合焊料膏分別在Cu基板210及合金42基板215上形成之焊料凸塊211及216。如此等結果展示，混合焊料膏之使用展示幾乎不可見的去潤濕。

在一項實施例中，混合焊料膏包括作為第一合金之BiAg及作為第二合金之SnSb。在第二合金中，Sn係針對其優於Bi之與各種基板之反應化學性質而經挑選。SnSb具有低於BiAg之熔化溫度。根據二元相圖，Sn及Bi展現負混合焓且在寬廣組合物範圍中形成共熔相。Sb及Bi亦展示負混合焓及與彼此之無限可溶性。在回流期間，SnSb首先熔化且在基板表面上形成含Sn之IMC層。當溫度達到BiAg之熔化溫度以上時，膏中之所有合金粉末熔化。Bi與Sn/Sb之間的良好親和力確保熔化Bi於含Sn之IMC層上之良好黏合。另外，第一合金中之Ag之存在可將任何額外Sn轉換成駐留在焊料主體中之Ag₃Sn IMC。因此，留下最少或未留下低熔化BiSn相，此乃因Sn藉由形成(1)焊料與金屬基板之間的IMC層及(2) BiAg焊料凸塊內側之Ag₃Sn而完全消耗掉。

圖5圖解說明由84wt%Bi11Ag+6wt%Sn15Sb+10wt%焊劑之使用產

生之接頭之DSC曲線。頂部曲線圖解說明陶瓷試片上之回流之後之熱流量變曲線。處於大約 138°C 之尖峰圖解說明第二合金之存在。底部曲線圖解說明Cu試片上之回流之後之膏之熱流量變曲線。底部曲線中之此尖峰之存在驗證BiAg+SnSb系統中之低熔化相之消失。圖6圖解說明BiAg+SnAg系統中之低熔化相之消失。圖6之實驗使用陶瓷及Cu試片上之84wt%Bi11Ag+6wt%Sn3.5Ag+10wt%焊劑，如在圖5中。圖7圖解說明BiAg+BiSn系統中之消失。圖7之實驗使用陶瓷及Cu試片上之84wt%Bi11Ag+6wt%Bi42Sn+10wt%焊劑，如在圖5及圖6中。在圖7中，圖解說明陶瓷上之焊料回流之後之熱流量變曲線之頂部曲線展示低熔化相之缺乏。此很可能係由於混合焊料膏中之小量反應劑Sn及Sn與Ag之間的高親和力，從而導致第二合金之Sn與第一合金之一些Ag一起併入至最終焊料凸塊中之IMC中。

圖 8A 係由使用混合焊料膏（由84wt%Bi11Ag+6wt%Sn3.5Ag+10wt%焊劑組成）所產生之焊料接頭之顯微圖。在此實例中，混合焊料膏施加至Cu試片300。IMC 301在Cu 300與第二合金之間形成。此IMC 301之大小主要取決於相中之第二合金之量。在所圖解說明之實例中，6wt%之第二合金Sn3.5Ag產生僅為幾微米厚之IMC。焊料接頭之塊體由富含Bi相302中之Ag 303構成。在 150°C 下老化2周不顯著增加IMC厚度。相比之下，Bi及Cu不形成金屬互化物，因此Bi11Ag單獨形成弱接合，此乃因焊料與基板之間不存在IMC層。

在本發明之一項實施例中，設計混合焊料膏之方法包括根據所完成焊料接頭之所要特點選擇第一合金，且接著根據可適用基板及與選定第一合金之親和力選擇第二合金。可根據諸如所要IMC層厚度、所需要應用條件及回流程序之因素判定第一合金、第二合金及焊劑之相對量。IMC層厚度與焊料膏中之第二合金之量、回流量變曲線及遵

循應用之老化條件相關。IMC層之可接受厚度可隨不同應用條件及不同IMC組合物變化。舉例而言，針對Cu₆Sn₅/Cu₃Sn IMC層，10微米可大約為與可接受的一樣厚。

當增加膏中之第二合金之量時，最終接頭中可能剩餘低熔化相。若在焊料膏中減少第二合金量，則可難以達成所要潤濕效能。當減少第二合金量時，良好潤濕需要印刷或施配在基板上之較大總量之膏之使用。然而，增加膏之總量可干擾來自焊接封裝之幾何約束。

針對高溫焊料應用，第一合金必須自各種高熔化焊料合金挑選。在某些實施例中，使用富含Bi合金，其固相線溫度係大約258℃及高於258℃，亦即Bi-Ag、Bi-Cu及Bi-Ag-Cu。第二合金(或添加劑)選自已展示用以在各種金屬化表面處理層上潤濕及黏合至各種金屬化表面處理層之優良化學性質及對熔化Bi之良好親和力的合金。

在此等實施例中，第二合金將在富含Bi合金之前或與富含Bi合金一起熔化且然後容易地在基板上潤濕及黏合至基板。同時，Bi與第二合金之間的良好親和力將提供良好潤濕。因此，Sn、Sn合金、In及In合金經挑選為第二合金。以經挑選第二合金之熔化溫度為基礎，已分類出三個群組。群組A包含具有在大約230℃與250℃之間的固相線溫度之添加劑合金，亦即Sn、Sn-Sb、Sn-Sb-X (X= Ag、Al、Au、Bi、Co、Cu、Ga、Ge、In、Mn、Ni、P、Pd、Pt及Zn)合金等。群組B含有具有在大約200℃與230℃之間的固相線溫度之焊料合金，包含Sn-Ag、Sn-Cu、Sn-Ag-X (X=Al、Au、Bi、Co、Cu、Ga、Ge、In、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb及Zn)及Sn-Zn合金等。群組C包含具有低於200℃之固相線溫度之焊料合金，亦即Sn-Bi、Sn-In、Bi-In、In-Cu、In-Ag及In-Ag-X (X=Al、Au、Bi、Co、Cu、Ga、Ge、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb、Sn及Zn)、Sn-Bi-X (X= Ag、Al、Au、Co、Cu、Ga、Ge、In、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb或Zn)、Sn-In-X (X= Ag、Al、

Au、Bi、Co、Cu、Ga、Ge、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb或Zn)及Bi-In-X (X= Ag、Al、Au、Co、Cu、Ga、Ge、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb或Zn)合金等。在此等合金中，Sn及/或In係系統中之反應劑。

在本發明之一項實施例中，第一合金係來自Bi-Ag系統之合金且具有大約260°C及高於260°C之固相線溫度。在特定實施例中，第一合金包括自0至20wt% Ag，其中剩餘部分為Bi。在又一實施例中，第一合金包括自2.6至15wt% Ag，其中剩餘部分為Bi。

在本發明之第二實施例中，第一合金選自Bi-Cu系統且具有大約270°C及高於270°C之固相線溫度。在特定實施例中，第一合金包括自0至5wt% Cu，其中剩餘部分為Bi。在又一實施例中，第一合金包括自0.2至1.5wt% Cu，其中剩餘部分為Bi。

在本發明之第三實施例中，第一合金選自Bi-Ag-Cu系統且具有大約258°C及高於258°C之固相線溫度。在特定實施例中，第一合金包括自0至20wt% Ag及自0至5wt% Cu，其中剩餘部分為Bi。在又一實施例中，第一合金包括自2.6至15wt% Ag及自0.2至1.5wt% Cu，其中剩餘部分為Bi。

在本發明之第四實施例中，第二合金來自Sn-Sb系統且具有在大約231°C與大約250°C之間的固相線溫度。在特定實施例中，第二合金包括自0至20wt% Sb，其中剩餘部分為Sn。在又一實施例中，第二合金包括自0至15wt% Sb，其中剩餘部分為Sn。

在本發明之第五實施例中，第二合金包括Sn-Sb-X (其中X= Ag、Al、Au、Bi、Co、Cu、Ga、Ge、In、Mn、Ni、P、Pd、Pt及Zn)且具有在大約230°C與大約250°C之間的固相線溫度。在特定實施例中，第二合金包括自0至20wt% Sb及自0至20wt% X，其中剩餘部分為Sn。在又一實施例中，第二合金包括自0至10wt% Sb及自0至5wt% X，其中剩餘部分為Sn。

在本發明之第六實施例中，第二合金包括Sn-Ag且具有大約221℃及高於221℃之固相線溫度。在特定實施例中，第二合金包括自0至10wt% Ag，其中剩餘部分為Sn。在又一實施例中，第二合金包括自0至5wt% Ag，其中剩餘部分為Sn。

在本發明之第七實施例中，第二合金包括Sn-Cu且具有大約227℃及高於227℃之固相線溫度。在特定實施例中，第二合金包括自0至5wt% Cu，其中剩餘部分為Sn。在又一實施例中，第二合金包括自0至2wt% Cu，其中剩餘部分為Sn。

在本發明之第八實施例中，第二合金包括Sn-Ag-X (其中X= Al、Au、Bi、Co、Cu、Ga、Ge、In、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb及Zn)且具有大約216℃及高於216℃之固相線溫度。在特定實施例中，第二合金包括自0至10wt% Ag及自0至20wt% X，其中剩餘部分為Sn。在又一實施例中，第二合金包括自0至5wt% Ag及自0至5wt% X，其中剩餘部分為Sn。

在本發明之第九實施例中，第二合金包括Sn-Zn且具有大約200℃及高於200℃之固相線溫度。在特定實施例中，第二合金包括自0至20wt% Zn，其中剩餘部分為Sn。在又一實施例中，第二合金包括自0至9wt% Zn，其中剩餘部分為Sn。

在本發明之第十實施例中，第二合金包括Bi-Sn合金，具有大約139℃及高於139℃之固相線溫度。在特定實施例中，第二合金包括自8至80wt% Sn，其中剩餘部分為Bi。在又一實施例中，第二合金包括自30至60wt% Sn，其中剩餘部分為Bi。

在本發明之第十一實施例中，第二合金包括Sn-In合金，具有大約120℃及高於120℃之固相線溫度。在特定實施例中，第二合金包括自0至80wt% In，其中剩餘部分為Sn。在又一實施例中，第二合金包括自30至50wt% In，其中剩餘部分為Sn。

在本發明之第十二實施例中，第二合金包括Bi-In合金，具有在大約100℃與大約200℃之間的固相線溫度。在特定實施例中，第二合金包括自0至50wt% In，其中剩餘部分為Bi。在特定實施例中，第二合金包括自20至40wt% In，其中剩餘部分為Bi。

在本發明之第十三實施例中，第二合金包括In-Cu合金，具有在大約100℃與大約200℃之間的固相線溫度。在特定實施例中，第二合金包括自0至10wt% Cu，其中剩餘部分為In。在特定實施例中，第二合金包括自0至5wt% Cu，其中剩餘部分為In。

在本發明之第十四實施例中，第二合金包括In-Ag合金，具有在大約100℃與大約200℃之間的固相線溫度。在特定實施例中，第二合金包括自0至30wt% Ag，其中剩餘部分為In。在又一實施例中，第二合金包括自0至10wt% Ag，其中剩餘部分為In。

在第十五實施例中，第二合金係In-Ag-X (X= Al、Au、Bi、Co、Cu、Ga、Ge、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb、Sn及Zn)合金，具有在大約100℃與大約200℃之間的固相線溫度。在又一實施例中，第二合金包括自0至20wt% Ag、0至20wt% X，其中剩餘部分為In。在特定實施例中，第二合金包括自0至10wt% Ag、0至5wt% X，其中剩餘部分為In。

本發明之進一步實施例提供用於製成混合焊料膏之方法。在某些實施例中，形成第一合金之顆粒且形成第二合金之顆粒。然後將第一及第二合金之顆粒與焊劑混合以形成焊料膏。最終膏包括第一合金粉末、第二合金粉末以及其餘焊劑。在某些實施例中，第一合金顆粒係為具有至少大約260℃之固相線溫度之合金。

在進一步實施例中，第二合金包括具有在大約230℃與大約250℃之間的固相線溫度之合金、具有在大約200℃與大約230℃之間的固相線溫度之合金或具有低於大約200℃之固相線溫度之合金。在某些

實施例中，膏由在大約60wt%與大約92wt%之間的第一合金粉末、大於0%但小於或等於大約12wt%之一定量之第二合金粉末構成，其中其餘為焊劑。在進一步實施例中，第二合金粉末係在2wt%與10wt%之間的混合焊料膏。

在特定實施例中，第一合金包括Bi-Ag合金、Bi-Cu合金或Bi-Ag-Cu合金。在又一實施例中，具有在大約230℃與大約250℃之間的固相線溫度之合金包括Sn合金、Sn-Sb合金或Sn-Sb-X（其中X= Ag、Al、Au、Bi、Co、Cu、Ga、Ge、In、Mn、Ni、P、Pd、Pt及Zn）合金。在另一實施例中，具有在大約200℃與大約230℃之間的固相線溫度之合金包括Sn-Ag合金、Sn-Cu合金、Sn-Ag-X（其中X= Al、Au、Bi、Co、Cu、Ga、Ge、In、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb及Zn）合金或Sn-Zn合金。在再一實施例中，具有低於大約200℃之固相線溫度之合金包括Sn-Bi合金、Sn-In合金或Bi-In合金。

在進一步實施例中，第二合金粉末包括由複數種合金粉末構成之粉末。舉例而言，第二合金粉末可包括選自本文中所闡述之合金之不同合金之混合。在某些實施例中，根據焊料應用判定混合焊料膏中之第一及第二合金之相對量。在某些情形中，當膏中之第二焊料合金之量增加而超過特定臨限值時，可增加將某一低熔化相保持在最終焊料接頭中之機會。在某些情形中，當膏中之第二焊料合金之量低於特定臨限值時，可減少對基板之潤濕。在一項實施例中，判定膏中之第二焊料合金之量，使得低熔化相可在回流之後完全轉化成高熔化IMC。在又一實施例中，膏中之第二合金在大於0wt%但小於大約12wt%之量之間變化。在特定實施例中，膏中之第二合金大於大約2wt%但小於大約10wt%。

除各種正常雜質或小量之不同元素之外，其他元素亦可添加或併入於此等合金中，只要維持Sn之反應性質。

在某些實施例中，用於藉助混合焊料膏進行焊接之回流量變曲線經設計以迅速地升溫至第一合金之熔化溫度以上。在此等情形中，低溫下之較短均熱時間可允許反應劑(諸如Sn)朝向基板迅速地流動且在完全熔化池而非半固體熔化池中與基板發生反應。第一及第二合金兩者之熔化將促進第二合金元素自熔化焊料朝向基板以及部分及「槽」擴散至表面上以形成IMC層。

實例

針對焊料效能測試橫跨本文中所闡述之範圍之各種混合合金粉末焊料膏。

表 1 闡述使用包括 Bi11Ag 或 Bi2.6Ag 之第一合金、包括 Sn10Ag25Sb或Sn10Ag10Sb之第二合金及焊劑製成之實例性混合焊料膏之配方。

表1 使用群組A第二合金之混合焊料合金之重量百分比

Bi11Ag	Bi2.6Ag	Sn10Ag25Sb	Sn10Ag10Sb	Sn15Sb	焊劑
80wt%		10wt%			10wt%
82wt%		8wt%			10wt%
84wt%		6wt%			10wt%
86wt%		4wt%			10wt%
42wt%	42wt%	6wt%			10wt%
86wt%			4wt%		10wt%
84wt%				6wt%	10wt%
86wt%				4wt%	10wt%

表 2 闡述使用包括 Bi11Ag 之第一合金、包括 Sn3.8Ag0.7Cu、Sn3.5Ag、Sn0.7Cu或Sn9Zn之第二合金及焊劑製成之實例性混合焊料膏之配方。

表2 使用群組B第二合金之混合焊料合金之重量百分比

Bi11Ag	Sn3.8Ag0.7Cu	Sn3.5Ag	Sn0.7Cu	Sn9Zn	焊劑
84wt%	6wt%				10wt%
86wt%	4wt%				10wt%
84wt%		6wt%			10wt%
86wt%		4wt%			10wt%
84wt%			6wt%		10wt%
86wt%			4wt%		10wt%
84wt%				6wt%	10wt%
86wt%				4wt%	10wt%

表3 闡述使用包括 Bi11Ag之第一合金、包括 Bi42Sn、Bi33In或 In48Sn之第二合金及焊劑製成之實例性混合焊料膏之配方。

表3 使用群組C第二合金之混合焊料合金之重量百分比

Bi11Ag	Bi42Sn	Bi33In	In48Sn	焊劑
82wt%	8wt%			10wt%
84wt%	6wt%			10wt%
86wt%	4wt%			10wt%
82wt%		8wt%		10wt%
84wt%		6wt%		10wt%
86wt%		4wt%		10wt%
82wt%			8wt%	10wt%
84wt%			6wt%	10wt%
86wt%			4wt%	10wt%

由表1、表2及表3闡述之每一膏經製備且使用三孔不銹鋼模板印刷至試片上。使用Cu、Ni、合金42及氧化鋁試片。將每一膏印刷至每一試片上。孔之直徑係1/4英吋。使經印刷試片通過回流爐以經設計以用於混合合金粉末焊料膏之量變曲線進行回流。在處於380℃、400℃及420℃之三區回流爐中以13"/分鐘之皮帶速度在N₂氣氛下執行回流。

在視覺上檢驗Cu及Ni試片上之潤濕效能。所有混合焊料合金在

與單一BiAg焊料膏相比較時展示經改良潤濕。圖3及圖4係代表典型結果之圖片。圖3展示由84wt%Bi11Ag+6wt%Bi42Sn+10wt%焊劑組成之混合合金粉末焊料膏之實例之潤濕效能。左影像展示在Cu試片上回流之膏；右影像展示在合金42試片上回流之膏。圖4展示由84wt%Bi11Ag+6wt%52In48Sn+10wt%焊劑組成之混合合金粉末焊料膏之實例之潤濕效能。左影像展示在Cu試片400上回流之膏401；右影像展示在合金42試片405上回流之膏402。

將經回流焊料球自氧化鋁試片剝離以用於DSC測試。亦將形成於Cu試片及Ni試片上之焊料凸塊沖穿掉以用於DSC測試。使用差動掃描熱量計在10°C/min之加熱速率下實行DSC量測。圖5至圖7中展示代表性DSC曲線。圖5圖解說明由84wt%Bi11Ag+6wt%Sn15Sb+10wt%焊劑之使用產生之接頭之DSC曲線。頂部曲線圖解說明陶瓷試片上之回流之後之熱流量變曲線。處於大約138°C之尖峰圖解說明第二合金之存在。底部曲線圖解說明Cu試片上之回流之後之膏之熱流量變曲線。底部曲線中之此尖峰之存在驗證BiAg+SnSb系統中之低熔化相之消失。圖6圖解說明BiAg+SnAg系統中之低熔化相之消失。圖6之實驗使用陶瓷及Cu試片上之84wt%Bi11Ag+6wt%Sn3.5Ag+10wt%焊劑，如在圖5中。圖7圖解說明BiAg+BiSn系統中之消失。圖7之實驗使用陶瓷及Cu試片上之84wt%Bi11Ag+6wt%Bi42Sn+10wt%焊劑，如在圖5及圖6中。在圖7中，圖解說明在陶瓷上之焊料回流之後之熱流量變曲線之頂部曲線展示低熔化相之缺乏。此很可能由於Sn與Ag之間的高親和力，從而導致第二合金之Sn併入至最終焊料凸塊中之IMC中。

樣本之剖面經成像以判定焊料凸塊與Cu或Ni試片之間的界面處之IMC厚度。圖8中展示代表性影像。圖8a係在Cu試片上使用84wt%Bi11Ag+6wt%Sn3.5Ag+10wt%焊劑之焊料凸塊之剖面。圖8b係在Ni試片上使用相同焊料膏之焊料凸塊之剖面。如此等結果展示，

IMC層厚度在兩個試片上限於幾微米。

在實施例中，第二焊料合金係由大於0wt%至40wt% Sb、大於0wt%至40wt% Sn及Bi構成之Bi-Sb-Sn合金。

在實施例中，第二焊料合金係Bi-Sb-Sn-X合金，其中X = Ag、Al、Au、Co、Cu、Ga、Ge、In、Mn、Ni、P、Pd、Pt或Zn。在此等實施例之實施方案中，Bi-Sb-Sn-X合金由大於0wt%至40wt% Sb、大於0wt%至40wt% Sn、大於0wt%至5wt% X及Bi構成。

在實施例中，第一焊料合金係Bi-Ag-Y合金、Bi-Cu-Y合金或Bi-Ag-Cu-Y合金，其中Y係Al、Au、Co、Ga、Ge、In、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb、Sn或Zn。在此等實施例之實施方案中，Y介於自第一焊料合金之大於0wt%至5wt%之範圍內。

在進一步實施例中，焊料膏由較高重量百分比之第二合金粉末、較低重量百分比之第一合金粉末或其某一組合構成。在一項此類實施例中，焊料膏由在第一合金粉末之44wt%與小於60wt%之間的一定量之第一焊料合金粉末、大於0wt%且小於48wt%之一定量之第二合金粉末及在0wt%與15wt%之間的一定量之焊劑構成。在此實施例之特定實施方案中，第二合金粉末之量可大於2wt%且小於40wt%。

在另一此類實施例中，焊料膏由在44wt%與87wt%之間的一定量之第一焊料合金粉末、在13wt%與48wt%之間的一定量之第二焊料合金粉末及在0wt%與15wt%之間的一定量之焊劑構成。在此實施例之特定實施方案中，第二合金粉末之量可在26wt%與40wt%之間。

在此等進一步實施例中，較高重量百分比之第二合金粉末、較低重量百分比之第一焊料合金粉末或組合增強焊料膏之同質性。此經改良同質性准許混合合金焊料膏應用於較小接頭形成，此甚至針對接合直徑至少與0.2mm一樣小之接頭提供潤濕及高溫效能兩者。此外，焊料合金粉末之此組合准許在回流之後甚至更高溫度焊料接頭溫度。

舉例而言，在一項此類實施方案中，所形成接頭再熔化溫度可高於270℃。在另一此類實施方案中，所形成接頭再熔化溫度可高達280℃或甚至更高。

雖然上文已闡述本發明之各種實施例，但應理解，已僅藉由實例而非限制之方式呈現各種實施例。同樣地，各種圖式可繪示本發明之實例性架構或其他組態，藉此輔助理解可包含於本發明中之特徵及功能性。本發明不限於所圖解說明之實例性架構或組態，但可使用各種替代架構及組態實施所要特徵。實際上，熟習此項技術者將明瞭替代功能、邏輯或實體分割及組態可如何經實施以實施本發明之所要特徵。而且，除本文中所繪示之那些構成模組名稱以外的眾多不同構成模組名稱可應用至各種分區。另外，關於流程圖、操作說明及方法請求項，本文中呈現步驟之次序不應授權各種實施例以同一次序經實施以執行所陳述功能性，除非內容脈絡另有規定。

儘管上文就各種例示性實施例及實施方案而言闡述本發明，但應理解，個別實施例中之一或多者中所闡述之各種特徵、態樣及功能性在其適用性方面不限於關於其闡述該等特徵、態樣及功能性之特定實施例，而是替代地可單獨或以各種組合應用於本發明之其他實施例中之一或多者，不論是否闡述此類實施例且不論此類特徵是否呈現為所闡述實施例之一部分。因此，本發明之廣度及範疇不應受上文所闡述之例示性實施例中之任一者限制。

此文件中使用之術語及片語以及其變化形式應被解釋為開放式的而非限制性的，除非另有明確陳述。作為前述內容之實例：術語「包含」應被解讀為意味「包含但不限於」或諸如此類；術語「實例」用於提供所論述之物項之例示性例項，而非其窮盡性或限制性清單；術語「一(a或an)」應被解讀為意味「至少一個」、「一或多個」或諸如此類；且諸如「習用」、「傳統」、「正常」、「標準」、

「已知」及類似含義之術語之形容詞不應被解釋為將所闡述之物項限於給定時間週期或自給定時間起可用之物項，而是替代地應被解讀為囊括現在或在未來任一時間可為可用或已知之習用、傳統、正常或標準技術。同樣地，在此文件提及熟習此項技術者將明瞭或已知之技術之情況下，此等技術囊括熟習此項技術者現在或在未來任一時間明瞭或已知之彼等技術。

諸如「一或多個」、「至少」、「但不限於」之廣義術語及片語或其他相似片語在某些例項中之存在不應被解讀為意味在其中可不存在此等廣義片語之例項中預期或需要較窄情形。術語「模組」之使用不暗含經闡述或主張為模組之部分之組件或功能性全部組態於共同封裝中。實際上，模組之各種組件中之任一者或全部(不論是控制邏輯還是其他組件)可組合於單個封裝中或經單獨維持且可進一步在多個分組或封裝中或跨越多個位置分佈。

另外，就例示性方塊圖、流程圖及其他圖解說明而言闡述本文中所陳述之各種實施例。如所屬領域之技術人員在閱讀此文件之後將明瞭，所圖解說明之實施例及其各種替代方案可在不拘限於所圖解說明之實例之情況下經實施。舉例而言，方塊圖及其隨附說明不應被解釋為授權特定架構或組態。

【符號說明】

100	熔化第一合金/第一合金
103	溶液
106	混合物
109	IMC層/IMC
112	第二合金/熔化焊料合金/熔化第二合金
115	第二合金焊料顆粒/第二合金
118	第一合金焊料顆粒/第一合金顆粒/第一合金

121	焊料凸塊
124	基板
200	Cu基板
201	焊料凸塊
202	去潤濕
205	合金42基板
206	去潤濕
207	焊料凸塊
210	Cu基板
211	焊料凸塊
215	合金42基板
216	焊料凸塊
300	Cu試片 /Cu
301	IMC
302	富含Bi相
303	Ag
400	Cu試片
401	回流之膏
402	回流之膏
405	合金42試片
Tm(A)	第一合金之熔化溫度
Tm(B)	第二合金之熔化溫度

I681063

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】

混合合金焊料膏

MIXED ALLOY SOLDER PASTE

【中文】

本發明係關於一種焊料膏，其由以下各項組成：在44wt%與小於60wt%之間的一定量之第一焊料合金粉末；在大於0wt%與48wt%之間的一定量之第二焊料合金粉末；及焊劑；其中該第一焊料合金粉末包括具有高於260°C之固相線溫度之第一焊料合金；且其中該第二焊料合金粉末包括具有小於250°C之固相線溫度之第二焊料合金。在另一實施方案中，該焊料膏由以下各項組成：在44wt%與87wt%之間的一定量之第一焊料合金粉末；在13wt%與48wt%之間的一定量之第二焊料合金粉末；及焊劑。

【英文】

A solder paste consists of an amount of a first solder alloy powder between 44wt% to less than 60wt%; an amount of a second solder alloy powder between greater than 0wt% and 48wt%; and a flux; wherein the first solder alloy powder comprises a first solder alloy that has a solidus temperature above 260°C; and wherein the second solder alloy powder comprises a second solder alloy that has a solidus temperature that is less than 250°C. In another implementation, the solder paste consists of an amount of a first solder alloy powder between 44wt% and 87wt%; an amount of a second solder alloy powder between 13wt% and 48wt%; and flux.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 100 熔化第一合金/第一合金
- 103 溶液
- 106 混合物
- 109 IMC層/IMC
- 112 第二合金/熔化焊料合金/熔化第二合金
- 115 第二合金焊料顆粒/第二合金
- 118 第一合金焊料顆粒/第一合金顆粒/第一合金
- 121 焊料凸塊
- 124 基板
- $T_m(A)$ 第一合金之熔化溫度
- $T_m(B)$ 第二合金之熔化溫度

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種焊料膏，其由以下各項組成：

在44wt%與74wt%之間之量的第一焊料合金粉末；

在26wt%與40wt%之間之量的第二焊料合金粉末；及

焊劑；

其中該第一焊料合金粉末係由具有高於260℃之固相線溫度之第一焊料合金所組成，其中該第一焊料合金為Bi-Ag合金、Bi-Ag-Y合金、Bi-Cu合金、Bi-Cu-Y合金、Bi-Ag-Cu合金或Bi-Ag-Cu-Y合金，其中Y係Al、Au、Co、Ga、Ge、In、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb、Sn或Zn；且

其中該第二焊料合金粉末係由具有小於250℃之固相線溫度之第二焊料合金或焊料所組成，其中該第二焊料合金或焊料為Sn、Sn合金、In、In合金或Bi合金。

2. 如請求項1之焊料膏，其中該第二焊料合金或焊料具有在230℃與250℃之間的固相線溫度。
3. 如請求項2之焊料膏，其中該第二焊料合金為Sn合金、Sn-Sb合金或Sn-Sb-X (X= Ag、Al、Au、Bi、Co、Cu、Ga、Ge、In、Mn、Ni、P、Pd、Pt或Zn)合金。
4. 如請求項1之焊料膏，其中該第二焊料合金或焊料具有在200℃與230℃之間的固相線溫度。
5. 如請求項4之焊料膏，其中該第二焊料合金為Sn-Ag合金、Sn-Cu合金、Sn-Ag-X (X= Al、Au、Bi、Co、Cu、Ga、Ge、In、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb或Zn)合金或Sn-Zn合金。
6. 如請求項1之焊料膏，其中該第二焊料合金或焊料具有低於200℃之固相線溫度。

7. 如請求項6之焊料膏，其中該第二焊料合金為Sn-Bi合金、Sn-In合金、Bi-In合金、Sn-Bi-X (X= Ag、Al、Au、Co、Cu、Ga、Ge、In、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb或Zn)合金、Sn-In-X (X= Ag、Al、Au、Bi、Co、Cu、Ga、Ge、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb或Zn)合金或Bi-In-X (X= Ag、Al、Au、Co、Cu、Ga、Ge、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb或Zn)合金。
8. 如請求項1之焊料膏，其中該第二焊料合金係由大於0wt%至40wt% Sb、大於0wt%至40wt% Sn以及剩餘部分為Bi組成之Bi-Sb-Sn合金。
9. 如請求項1之焊料膏，其中該第二焊料合金係由大於0wt%至40wt% Sb、大於0wt%至40wt% Sn、大於0wt%至5wt% X以及剩餘部分為Bi組成之Bi-Sb-Sn-X (X= Ag、Al、Au、Co、Cu、Ga、Ge、In、Mn、Ni、P、Pd、Pt或Zn)合金。
10. 如請求項1之焊料膏，其中該第一焊料合金為Bi-Ag合金、Bi-Cu合金或Bi-Ag-Cu合金。
11. 如請求項1之焊料膏，其中該第一焊料合金為Bi-Ag-Y合金、Bi-Cu-Y合金或Bi-Ag-Cu-Y合金，其中Y係由Al、Au、Co、Ga、Ge、In、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb、Sn或Zn組成，且其中Y係介於自大於0wt%至5wt%之範圍內。
12. 如請求項1之焊料膏，其中該第一焊料合金包括：自大於0wt%至20wt% Ag，其中剩餘部分為Bi；自大於0wt%至5wt% Cu，其中剩餘部分為Bi；或自大於0wt%至20wt% Ag及自0至5wt% Cu，其中剩餘部分為Bi。
13. 如請求項1之焊料膏，其中該第一焊料合金包括：自2.6wt%至15wt% Ag，其中剩餘部分為Bi；自0.2wt%至1.5wt% Cu，其中剩餘部分為Bi；或自2.6wt%至15wt% Ag及自0.2wt%至1.5wt% Cu，

其中剩餘部分為Bi。

14. 如請求項1之焊料膏，其中該第一焊料合金之該固相線溫度係低於320℃。

15. 如請求項1之焊料膏，其中：

該第一焊料合金係Bi-Ag合金、Bi-Cu合金、Bi-Ag-Cu合金或Bi-Ag-Cu-Y (Y = Al、Au、Co、Ga、Ge、In、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb、Sn或Zn)合金；且

該第二焊料合金係Bi-Sn合金、Bi-In合金、Bi-Sb-Sn合金、Sn-Bi-X (X= Ag、Al、Au、Co、Cu、Ga、Ge、In、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb或Zn)合金、Sn-In-X (X= Ag、Al、Au、Bi、Co、Cu、Ga、Ge、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb或Zn)合金、Bi-In-X (X= Ag、Al、Au、Co、Cu、Ga、Ge、Mn、Ni、P、Pd、Pt、Sb或Zn)合金或Bi-Sb-Sn-X (X= Ag、Al、Au、Co、Cu、Ga、Ge、In、Mn、Ni、P、Pd、Pt或Zn)合金。