



(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 I707051 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：106100264 (22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 05 日

(51)Int. Cl. : C22C5/04 (2006.01) G01R1/067 (2006.01)

(30)優先權：2016/01/29 美國 15/010,690

(71)申請人：美商德林傑奈股份有限公司 (美國) DERINGER-NEY, INC. (US)
美國

(72)發明人：克蘭 亞瑟 S. KLEIN, ARTHUR S. (US)；史密斯三世 愛德華 F. SMITH III,
EDWARD F. (US)；維斯瓦那森 史里那斯 VISWANATHAN, SRINATH (US)

(74)代理人：惲軼群；劉法正

(56)參考文獻：
JP 2011-122194A JP 2012-242184A

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：7 共 29 頁

(54)名稱

以鈰為主的合金

(57)摘要

以鈰為主之三元或更多元合金包括約 45-55wt%之鈰、約 32-42wt%之銅、約 8-15wt%之銀、約 0-5wt%之銻及至多 1.0wt%之視情況存在之一或多種改質元素。該等合金可時效硬化，提供超過 350 HK 之硬度(努普，100g 負載)，具有高於 19.5% IACS 之電導率(國際退火銅標準)，具有在至多為 480°F(250°C)之溫度下高於 100ksi 之高溫強度，且在其可充分時效硬化之狀態下保持延展性(拉伸伸長率>2%)。該等合金可用於靜態及可移動電接觸及探針應用中。

Palladium-based ternary or higher alloys include palladium at about 45-55 wt%, copper about 32-42 wt %, silver at about 8-15 wt%, rhenium at about 0-5 wt%, and optionally one or more modifying elements at up to 1.0 wt%. The alloys are age-hardenable, provide hardness in excess of 350 HK (Knoop, 100 g load), have electrical conductivities above 19.5 %IACS (International Annealed Copper Standard), have an elevated temperature strength above 100 ksi at temperatures up to 480°F (250°C), and remain ductile (tensile elongation > 2%) in their fully age-hardened condition. The alloys may be used in static and moveable electrical contact and probe applications.



修正日期：109.4.28

申請日：106.01.05

IPC分類：

I70705申請案號：106100264

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

以鈀為主的合金

【英文發明名稱】

PALLADIUM-BASED ALLOYS

【中文】

以鈀為主之三元或更多元合金包括約45-55 wt%之鈀、約32-42 wt%之銅、約8-15 wt%之銀、約0-5 wt%之銻及至多1.0 wt%之視情況存在之一或多種改質元素。該等合金可時效硬化，提供超過350 HK之硬度(努普，100 g負載)，具有高於19.5% IACS之電導率(國際退火銅標準)，具有在至多為480°F(250°C)之溫度下高於100 ksi之高溫強度，且在其可充分時效硬化之狀態下保持延展性(拉伸伸長率>2%)。該等合金可用於靜態及可移動電接觸及探針應用中。

【英文】

Palladium-based ternary or higher alloys include palladium at about 45-55 wt%, copper about 32-42 wt%, silver at about 8-15 wt%, rhenium at about 0-5 wt%, and optionally one or more modifying elements at up to 1.0 wt%. The alloys are age-hardenable, provide hardness in excess of 350 HK (Knoop, 100 g load), have electrical conductivities above 19.5 %IACS (International Annealed Copper Standard), have an elevated temperature strength above 100 ksi at temperatures up to 480°F (250°C), and remain ductile (tensile elongation > 2%) in their fully age-hardened condition. The alloys may be used in static and moveable electrical contact and probe applications.

【指定代表圖】(無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

以鈀為主的合金

【英文發明名稱】

PALLADIUM-BASED ALLOYS

【技術領域】

【0001】發明領域

本發明係關於貴金屬合金組合物、包含該等貴金屬合金組合物之探針及製備此類探針之方法。

【先前技術】

【0002】發明背景

在半導體製造之領域中，不斷需要較小裝置尺寸(亦即每單位面積有較多電晶體計數)及增加之處理功率(亦即更快處理速度)。

【0003】因為其所需抗氧化性，故將貴金屬用於固定及可移動或滑動電觸點以及測試探針已廣泛用於諸如滑環電刷、半導體探針、電位傳感器等應用。對於過去的60年，已將Paliney™ 7 視為用於在其充分時效硬化之狀態下需要極佳抗氧化性及成形性之應用的基準合金。然而，其電導率極低，僅為約5.5% IACS。

【0004】 Klein等人之美國專利5,833,774揭示用於此類應用中之銀/鈀/銅合金之組合物，且描述多種貴金屬合金，其在經熱處理時可提供多種硬度水準及12-16% IACS範圍內之電導率。儘管符合此教示之市售合金(Paliney™ H3C及Paliney™ C)之電導率為帕林7(Paliney 7)之幾乎三倍(參見表2)，但其仍然未達到許多新穎應用之所需載流量。舉例而言，對於直徑低於100微米之積

體電路(IC)測試探針，因過量電加熱可成功使用之電流水準仍低於2安培(「New Generation of Probe Alloys」, Smith等人, IEEE SW Test Workshop, 2013年6月)。此家族內之合金的另一缺點為其在充分時效硬化之狀態下時難以形成複雜高容許度形狀。

【0005】 Klein之美國專利6,210,636揭示適用於滑動電接觸應用之低成本銀/鈮/銅/鎳/鋅高強度合金。然而，因為此合金經研發藉由增加其鎳及鋅含量來降低其貴金屬含量及所得成本，故與具有較高貴金屬含量之合金相比其抗氧化性不佳。另外，對於此等合金，總電導率通常低於10% IACS (Paliney™ 5, DNI網站)。

【0006】 儘管自1950以來已對Pd-Cu-Ag家族中之合金進行研究(Raub及Worwag, Z. Metallkd., 1955, 46, 52-57))，但大多數公開之研究集中於記錄可能之相關係及確定有序對合金電特性之影響。如圖中1A及1B所示，已知有序反應會顯著降低電阻率。圖1A含有Cu-Au二元合金之相圖，其展示存在有序化學計量相 Cu_3Au 及 CuAu 。圖1B (Barrett, 1952)圖示二元Au-Cu合金經熱處理以由無序轉換至有序狀態時之電阻率變化。在無序狀態下(本底點線)，在每一純金屬狀態下電阻率降至最低，且隨兩種元素混合逐漸增加，接近50-50 at%含量時達到最大。然而，藉由在適當時間-溫度方案內熱處理合金，可產生有序相且在25 at%與50 at% Au含量下使電阻率降至最低。當組成在任一方向均與化學計量值不同時，電阻率值以線性對稱方式變化。此特性為有序-無需轉變通常可接受之模型。

【0007】 鈮/銅合金系統亦為技術論文及文章之標的。A. Yu. Volkov在「Improvements to the Microstructure and Physical

Properties of Pd-Cu-Ag Alloys」中分析且報導三元合金系統之多種組合物。Volkov分許添加銀對鈀-銅合金之影響主要集中於改良拉伸強度。儘管如Volkov所示，此研究展示對強度之積極影響，但所有Ag添加劑亦會用以增加電阻率，例如Pd-Cu二元合金達到大致 $8.5 \mu\Omega \text{ cm}$ (20.3% IACS)之電阻率，而具有12at% Ag之合金有大致 $11 \mu\Omega \text{ cm}$ (15.6% IACS)之電阻率。此研究並不存在關於如何同時使機械與電特性最佳化之任何顯著瞭解。

【0008】另外，美國專利7,354,488介紹使用Re以及諸如B、Ni及Ru之其他元素以提高高Pd含量鍛造合金之強度。在不存在此等補充元素之協同性影響下，資料表明需要至少10%之Re含量以達到硬度水準高於300 HK。此等合金通常具有5-8% IACS水準之極低電導率值。在Pd含量通常高於75 wt%之此等系統中，將Re視為固溶增強劑且不參與第二相或有序反應。Re亦間或用作牙科澆鑄合金中之晶粒細化添加劑，但濃度極低，通常低於0.5%。

【發明內容】

【0009】發明概要

根據某些實施方案，三元或更多元貴金屬合金包含鈀、銅、銀及視情況存在之銻。

【0010】根據某些實施方案，以鈀為主之三元或更多元合金包括(a)約45-55 wt%之鈀；(b)約32-42 wt%之銅；(c)約8-15 wt%之銀；(d)約0-5 wt%之銻；及(e)多達1.0 wt%之選自由以下組成之群的改質元素：鈦、鋳、鎳及鋅。合金之Pd:Cu比可為以重量計約1.05至1.6，且Pd:Ag比為以重量計約3至6。

【0011】根據某些實施方案，可提供作為探針或處於探針

中之合金。根據此類實施方案，可將探針配置為科夫拉探針(Cobra probe)、懸臂探針、垂直探針或彈簧式頂針探針。

【0012】 在一些實施方案及替代方案中，合金中鈮之含量為約51-55 wt%，銅之含量為約32-40 wt%，銀之含量為約8.5-14 wt%，且銻之含量為約1.1-3 wt%。在一些實施方案及替代方案中，銻可經鋅置換且含量可為約0.2-0.7 wt%。

【0013】 合金可具有超過19.5% IACS之經熱處理之電導率；可具有至少350努普之經熱處理之合金硬度；可展現銻第二相；可不含以下各者中之一或多者：鎳、鉻、金、鉑及硼、或鐵；當時效硬化時，在約60°F至約450°F下可維持高於100 ksi之降伏強度；及/或當時效硬化時，可具有大於2%之拉伸伸長率。

【圖式簡單說明】

【0014】 圖1A圖示銅(Cu)-金(Au)二元合金之相圖，其展示存在有序化學計量相 Cu_3Au 及 CuAu 。

【0015】 圖1B圖示二元二元銅-金合金經熱處理以由無序轉換至有序狀態時之對應電阻率變化。

【0016】 圖2A圖示多種Pd:Cu比下鈮-銅-銀合金之合金電導率之曲線。

【0017】 圖2B圖示多種Pd:Cu比下鈮-銅-銀合金之合金電導率疊加二元Cu-Pd相之曲線。在室溫下獲得與圖右側上之等級對應的電導率讀數。

【0018】 圖2C圖示多種Pd:Ag比下經過熱處理之鈮-銅-銀合金之電導率之曲線。

【0019】 圖3A為多種Pd:Cu比下鈮-銅-銀合金之合金硬度

(HK_{0.1})之曲線。

【0020】圖3B為多種Pd:Ag比下鈮-銅-銀合金之合金硬度(HK_{0.1})之曲線。

【0021】圖4展示特定多種Pd:Cu比下獲得合金之高溫降伏強度，其與電導率及硬度類似。

【0022】圖5展示含有銻第二相之鈮-銅-銀-銻合金之掃描電子顯微鏡(SEM)顯微照片(頂部)，及基質(1)及富銻片層(2)之能量色散光譜(EDS)分析(底部)。

【0023】圖6為圖示在室溫下本發明合金之拉伸測試中總伸長率之結果的條形圖。

【0024】圖7為圖示室溫及高溫下本發明合金之拉伸測試中降伏強度之結果的圖。

【實施方式】

【0025】較佳實施例之詳細說明

綜述：在測試探針之領域中，隨裝置尺寸減小，可用於藉由電測試探針接觸之各裝置之離散空間亦減小。同時，增加之處理功率需要測試探針承載較高測試電流，且因此適應較高測試溫度。此等要求之結果為：1)測試探針直徑必須較小以確保其可精確置放於測試墊上，2)耦接至降低之探針直徑之測試電流增加需要測試探針材料之電導率改良以避免探針過熱且失效之危險，3)隨著測試溫度升高，合金必須在整個電流升高序列中展現良好之強度保留率以避免在降落及擦拭期間過早軟化且失效，及4)需要在時效化條件下廣泛形成增強之延展性以確保此等微型組分中所需之嚴格尺寸公差。

【0026】因為功率耗散或探針之加熱直接與其電阻相關，其中：

耗散之功率(以瓦特計) = (探針電流(以安培計))² × (探針電阻(以歐姆計))

顯而易見，探針加熱與其電阻成正比，且減小測試探針之電阻或增加其電導率為較小直徑之測試探針在合理溫度下在電流需求增加下操作之關鍵方式。

【0027】此外，除降低探針導線之體電阻以外，亦必要的是在探針重複降落於IC表面上期間維持低接觸電阻。此界面電阻藉由降落時施加於探針上之法線力及在初始接觸之後施加之擦拭程度來控制。為確保效能一致，探針設計必須確保整個測試週期中總負載保持於彈性區域中。因此，與使用較小直徑探針相關之在增加之電流密度下，重要的是在高溫下探針導線不超過其降伏強度以防止軟化、公克力降低且最終過早失效。

【0028】另外，合金必須抵抗可增加探針裝置接觸電阻之任何氧化。貴金屬合金之抗氧化性已熟知，而以鈮為主之貴金屬合金之特定優勢亦普遍認可。

【0029】鑒於此等目的，本發明提供以鈮為主之合金，其提供超過19.5% IACS之電導率，維持硬度高於350 HK_{0.1}以便提供耐磨性，且提供抗氧化性。合金包括在至多為480°F之溫度下超過100ksi之降伏強度。充分時效硬化之狀態下之足夠延展性可使得以鈮為主之合金形成為成品測試探針或電觸點，同時消除對形成後時效硬化之需要，因此避免在該時效化處理期間精確形成之形狀的附帶熱變形風險。

【0030】此外，且與合金系統之鈀/銅比及鈀/銀比之間的相關性因與合金硬化度及電導率相關而不被認可之先前方法相反，已發現多種合金之Pd:Cu比會獲得Pd/Cu三元或更多元合金之時效硬度及電導率。另外，已發現在此類合金中多種Pd:Ag比可進一步有助於實現適合硬度及電導率水準。

【0031】因此，實施方案提供Pd:Cu及Pd:Ag比如下之具有合金添加劑銅及銀的以鈀為主之合金，該等Pd:Cu及Pd:Ag比提供增加之電導率及足以滿足當前測試探針所需需求的硬度。特定言之，已發現藉由適當控制Pd:Cu與Pd:Ag比，可產生組合高電導率、高硬度及極佳高溫特性之可時效硬化之Pd合金。儘管圖2B之相圖表明僅存在有限多種可經歷有序反應之Pd-Cu合金，但本發明指示此等合金僅小部分選擇能夠達到超過19.5% IACS且通常超過25% IACS之電導率。對於此等合金，電導率反應似乎更像階躍函數，而非如圖1B中所見之鋸齒反應。如表2中所示且如圖2a中所示意性地圖示，當Pd:Cu比在以重量計1.05至1.6之比率外時，合金之電導率顯著降低。關於表2，合金1945及1932之Pd:Cu比低於1.05，且各電導率低於8% IACS；合金1946、1924、1925及1926之Pd:Cu比高於1.6且各電導率低於6% IACS。亦應注意，如合金1879及1856所示，CR與Ni添加劑亦顯著降低此家族中合金之電導率。在圖式中，術語VHC用以指示屬於本發明範疇內之合金組合物。圖2A中所示之VHC包括表1中所列舉之合金組合物且包括合金1907、1941、1910、1900、1904、1859、1948、1929、1933、1937、1943、1930、1934、1938、1935、1912、1936、1931及1928。在圖2B中，電導率資料疊加於Pd-Cu相圖上。由此展示，

對於此等合金，不再存在圖1A中所見之對稱性，且高電導率出人意料地僅維持在有序相區域之上(高Pd)半部分內。在所建議之Pd:Cu比內，電導率通常高於19.5% IACS且通常超過25% IACS。然而，如圖2C中所示，亦重要的是維持Pd:Ag比在以重量計3至6之範圍內。圖2C中，VHC包括表1中所列舉及上文列舉之合金組合物。如表2中所示，當Pd:Ag比在以重量計3至6之比率外時，合金之電導率顯著降低。合金1945及1913之Pd:Ag比降至低於3且電導率低於19% IACS。合金1925及1926之Pd:Ag比超過6且電導率低於5% IACS。資料明顯展示，為確保始終達到19.5%之電導率閾值，必須符合兩種比率。令人遺憾的是，電導率單獨即足以提供適當效能之應用極少。當材料充當彈簧成員或磨損表面時，許多應用亦需要高硬度或高降伏強度水準。

【0032】 圖3A及3B展示來自退火條件之HT中之合金硬度分別隨Pd:Cu或Pd:Ag比而變。如同電導率一樣，只要Pd:Cu比保持在1.05至1.6之範圍內，即可維持最佳硬度特性(圖3A)。然而，此外，單獨Pd:Cu比不足以確保所需硬度，且在此情況下Pd:Ag需要處於或低於6以確保最小硬度高於350HK (圖3B)。在表2中，合金1856、1945、1932、1946、1924、1925及1926在此等Pd:Cu及/或Pd:Ag比外且展現低硬度。因此，為獲得所需硬度與電導率，必須密切控制Pd:Cu與Pd:Ag之比率。

【0033】 **合金組合物**：本發明之以鈀為主之合金為三元或更多元合金。合金添加劑可包括銅(Cu)、銀(Ag)及/或銠(Re)。表1及2提供例示性本發明合金之合金組成、Pd:Cu及Pd:Ag比及合金特性。其包括合金1907、1941、1910、1900、1904、1859、1948、

1929、1933、1937、1943、1930、1934、1938、1935、1912、1936、1931及1928中之任一者、任何組合或所有。

【0034】合金可包括約45-55 wt%、約45-50 wt%、約47-55 wt%、約50-55 wt%、約50-54 wt%或約51-55 wt%之鈮。

【0035】合金中銅之含量可為約30-45 wt%、約30-40 wt%、約32-40 wt%、約32-42 wt%、約35-45 wt%或約36-43 wt%。

【0036】合金中銀之含量可為約8-25 wt%、約8-20 wt%、約8-16 wt%、約8-15 wt%、約8-14 wt%、約8.5-14 wt%、約8-13 wt%、約8-12 wt%、約8-11 wt%、約9-15 wt%、約9-14 wt%、約9-13 wt%、約9-12 wt%、約9-11 wt%或約8-10 wt%。

【0037】合金中錒之含量可為約0-5 wt%、約0.5-5 wt%、約0.5-4.5 wt%、約0.5-4 wt%、約0.5-3.5 wt%、約0.5-3.0 wt%、約1.1-3.0 wt%、約0.5-2.5 wt%、約0.5-2.0 wt%或約0.5-1.5 wt%。

【0038】合金中鋅之含量可為約0-3 wt%、約0.1-1.0 wt%、約0.2-0.7 wt%、約0.5-3 wt%、約1.0-3.0 wt%或約0.5-1.5 wt%。

【0039】以鈮為主之合金可另外包括至多約1%之改質元素，包含鈦、鋳、鎳及鋅。

【0040】本發明合金可僅由特定敘述之元素組成，以使得合金呈實質上純之形式。舉例而言，在鈮在合金中之含量為至少50 wt%之情況下，鈮構成所述合金之其餘部分，排除所有其他(非所述)取代物。或者，應瞭解，目前所述之以鈮為主之合金亦可有利地視需要包含其他取代物以及特定敘述之彼等取代物。所述合金亦可含有多種雜質及少量其他物質，但在此類量下不會影響本發明合金之有利特性。較佳地，此類痕量材料之含量將小於1000

ppm。

【0041】本發明合金可不含鎳、鉻、金、鉑、硼、鐵、鋅、鎳及鈹以及任何其他元素添加劑。至少關於鎳、鉻、金、鉑、硼、鐵，此等元素可因對於電導率或時效硬度中之一者或兩者有害自所揭示之合金排除。舉例而言，合金1856為具有合金添加劑鎳之Pd-Cu-Ag合金，其導致電導率顯著下降(11.3 IACS)且具有與Pd-Cu-Ag三元合金1943相比降低之特性(51.5 Pd-37.5 Cu-10.9 Ag)。合金1879為具有合金添加劑鉻之另一Pd-Cu-Ag合金，與合金1943相比，該合金亦導致電導率顯著下降(7.3 IACS)。多種痕量元素可因其在如熟習金屬澆鑄及處理技術者所熟知之合金澆鑄及處理期間非故意引入而存在。

【0042】合金比率及特性：

【0043】鈹與銅之重量比可以重量計為1.05或為約1.05，且至多為1.6或至多為約1.6。鈹與銀之重量比可以重量計為3或為約3，且至多為6或至多為約6。

【0044】合金在其充分時效硬化狀態下之硬度可為至少350 HK_{0.1}，電導率為至少19.5% IACS，拉伸伸長率為大於2% (2吋內)，480°F下之高溫降伏強度為至少100 ksi。

【0045】轉而參看各圖，圖2B圖示鈹-銅合金之相圖。該圖圖示鈹-銅相圖上之Pd:Cu比(以wt%計) (2007 Huang W, Alloy Phase Diagram Database, ASM International)，其中可達到最大電導率、硬度及高溫強度。電導率測試在室溫下進行。曲線所涵蓋之電導率結果展示，時效化狀態下之高電導率限於有序相區域之高Pd之一半部分中且在約1.05至1.6之Pd:Cu比下達最大。

【0046】圖3A為鈀-銅-銀合金之合金硬度(HK_{0.1})隨Pd:Cu比而變之曲線，展示在Pd:Cu比在約1.05與1.6(以wt%計)之間獲得高硬度(>350 HK_{0.1})。圖1及2圖示在特定Pd:Cu比之範圍內獲得高硬度及電導率。

【0047】圖3B為鈀-銅-銀合金之合金硬度(HK_{0.1})隨Pd:Ag比而變之曲線，且展示在Pd:Cu比在1.05與1.6(以wt%計)之間獲得高硬度(>350 HK_{0.1})且Pd:Ag比在3與6之間。資料說明合金之Pd:Cu比在1.05-1.6比率外，但Pd:Ag比在3與6之間，說明合金之硬度視指定範圍內之Pd:Cu與Pd:Ag比而定。

【0048】出人意料地發現在時效硬化之後，有序區域內之僅一個部分展示於約1.05及1.6之特定Pd:Cu比範圍的鈀銅相圖上，產生高硬度與格外高之電導率之組合。一般而言，假定有序相區域內之所有組成均將產生大致類似之硬度。

【0049】圖4為合金之高溫(480°F)降伏強度對Pd:Cu比繪製之圖。圖4之結果展示與關於室溫(例如約60°F)下之電導率及硬度之圖2A及3A類似，在Pd:Cu比在約1.05與1.6之間或在1.05與1.6(以wt%計)之間獲得至多為約480°F之高強度(>100 ksi)。表1及2另外說明與電導率及硬度類似，出人意料的是高溫強度亦在有序相區域之有限範圍內最大。

【0050】圖5為以鈀為主之合金之掃描電子顯微鏡(SEM)顯微照片，其展示拉伸方向排列之富銻片層，且下圖為EDS分析，其指示片層幾乎為純銻。亦出人意料的是，在呈片層(以拉伸方向排列)形式之以鈀為主之合金中存在富銻第二相。在室溫下，銻可溶於Pd中，但不可混溶於Ag與Cu中，意謂三元基質中Re之溶解

度不可預測。假定在熔融期間富Pd基質中有一定之Re溶解度，期望當合金冷卻時該溶解度降低。由此導致在冷卻期間或在後續時效熱處理期間，過量Re以小球形富Re粒子沈澱出之狀態。此等粒子可為凝聚性沈澱物，已知該等沈澱物會致使晶格畸變且導致電導率降低。然而，在將正確比率之銅(Cu)及銀(Ag)添加至以鈮為主之合金中之情況下，合金基質中形成之大量銻沈澱物可能不具凝聚性，且對電導率並無顯著不利影響。此外，且如圖7及8中所示，銻(Re)添加劑實際上用以改良此等合金之室溫延展性與高溫機械特性。改良之延展性可藉由下文結合合金1938所論述選擇最佳微觀結構及熱處理而進一步增強。

【0051】 特定言之，轉而參看圖6，條形圖圖示在室溫下合金之伸長率拉伸測試之結果，各為無添加劑(對照)或有不同含量之銻添加劑下含有類似含量之鈮、銅及銀。圖6之結果展示銻對拉伸伸長率具有出人意料且明顯之改良。結果展示添加1.5 wt%之銻的以鈮為主之合金的拉伸伸長率為8.2%，在0.5 wt%下拉伸伸長率為5.71%。各情況下若對不含銻添加劑之合金做改良，則拉伸伸長率為2.2%。

【0052】 圖7為圖示高溫下四種合金之伸長率拉伸測試之結果的圖，各合金在無添加劑(對照)、有銻添加劑，或有銻/鋅添加劑下含有類似含量之鈮、銅及銀。圖7之結果展示銻之高溫降伏強度之保留具有出人意料且明顯之改良。

【0053】 關於此等合金之高溫特性，Re之作用極強。如圖7中所示，Re添加劑會增加室溫降伏強度(YS)值幾乎20%。另外，較高Re含量在極寬溫度範圍上使合金維持此等較高機械特性，其

中由室溫至幾乎500°F幾乎無YS缺失。在無Re之情況下，溫度接近500°F時可見降伏應力降低超過20%。儘管鍊會增加合金之貴重度，但出人意料地發現其不同之第二相存在於合金中可增加其他益處。在冷操作及退火期間鍊第二相可保持塑性。由此製備在軋軋方向具有所需細長形狀之鍊第二相。因為鍊極具延展性且為可展元素，故假定其為改良加工組件之形成且藉由遏制疲勞裂紋生長改良疲勞強度所需。歸因於鍊之改良的合金成形性藉由與不含鍊之類似合金相比優良的拉伸伸長率表明，例如如圖6所示。

【0054】本發明之例示性以鈀為主之合金(合金1938)包括以下標稱組成：

- 51.5 wt%之鈀，
- 36.5 wt%之銅，
- 10.5 wt%之銀，
- 及1.5 wt%之鍊。

根據合金之組成，鈀與銅及鈀與銀之比率為：Pd:Cu比為以重量計1.41，且Pd:Ag比為以重量計4.9。

【0055】合金1938具有延展性，使其使用正常過程內退火且經習知導線處理設備拉伸能夠製成直徑低於0.004吋之精細導線。此導線藉由在900°C下連續退火(之後立即水淬火)之最終退火會將合金經軟化且使其處於無序狀態，其為後續人工時效硬化所需。其藉由加熱至710°F且保持於該溫度下90 min而時效硬化。冷卻至室溫不具有速率敏感性且花費1-2小時。在所有熱處理期間維持保護氛圍。在此類退火及時效熱處理之後，由合金製成之0.004吋直徑導線之拉伸及電特性為：

硬度 (HK)	電導率 (%IACS)	UTS (ksi)	0.2% Y.S. (ksi)	伸長率 (% , 2吋內)	模數 (ksi × 10 ⁶ psi)
451	27.96	191	148	13.3	18.7

【0056】在熱處理下添加銻會進一步增強延展性且可提供適用於電測試中所用之探針尖之微觀結構。舉例而言，下表說明初始冷操作及熱處理溫度對合金1938之機械特性及電導率的影響。

【0057】

合金1938在0.004吋直徑導線之初始冷操作及熱處理後之機械特性						
條件	HT條件	硬度 (Hk)	UTS (ksi)	0.2% YS (ksi)	伸長率 %	電導率 (%IACS)
退火		227	110.1	83.9	24.2	5.8
來自退火之 HT	710°F , 90 min	412	181.2	157.3	6.49	24.9
退火之HT	650°F , 6h	425	191.9	162.1	7.46	25.6
冷操作		339	196.9	156.1	2.17	6.1
來自冷操作 之HT	710°F , 90 min	441	210.8	156.1	12.9	26.2
來自冷操作 之HT	650°F , 6h	449	217.2	198.1	13.1	26.9

【0058】表1列舉本發明之例示性以鈀為主之合金的標稱合金組成、Pd:Cu及Pd:Ag比率，而出於區別於申請人之本發明之以鈀為主之合金之目的，提供其他合金組成及比率。表2列舉此等多種合金之電導率、硬度、降伏強度及拉伸伸長率值。

【0059】

表1. 合金組成及元素比率(以重量計)								
合金編碼	Pd (wt%)	Cu (wt%)	Ag (wt%)	Re (wt%)	其他 (wt%)	Pd:Cu	Pd:Ag	
1907	47	43	9.75		0.25 Ga	1.09	4.82	
1941	47.5	40	11	1.5		1.19	4.32	
1910	50	40	8.5	1.5		1.25	5.88	
1900	50	40	9.5		0.5 Zr	1.25	5.26	
1904	50	40	9.6		0.25 Ga 0.15 Zr	1.25	5.21	
1859	50	40	9.95		0.05B	1.25	5.03	
1948	49.2	39.3	10	1.5		1.25	4.92	
1929	51.4	37.3	10.65		0.5 Zn 0.15 Ga	1.38	4.83	
1933	51.5	37.3	10.7		0.5 Zn	1.38	4.81	
1937	51.5	37.3	10.7	0.5		1.38	4.81	
1943	51.6	37.5	10.9			1.38	4.73	
1930	51.5	37	10	1.5		1.39	5.15	
1934	51.5	36.5	10.5		1.5 Zn	1.41	4.9	
1938	51.5	36.5	10.5	1.5		1.41	4.9	
1935	51.4	36.3	10.3	1.5	0.5 Zn	1.42	4.99	
1912	50	35	13.5	1.5		1.43	3.7	
1936	51.4	35.4	10.2	1.5	1.5 Zn	1.45	5.04	
1931	51.5	34.3	12.7	1.5		1.5	4.06	
1928	51.5	34.2	9.8	4.5		1.51	5.26	
降低之特性								
1879	50	40	9.2		0.8 Cr	1.25	5.44	含有Cr
1856	50	40	9.32		0.68Ni	1.25	5.36	含有Ni
1945	38.5	46.5	13.5	1.5		0.83	2.85	低Pd:Cu + 低Pd:Ag
1932	43	43	12.5	1.5		1	3.44	低Pd:Cu
1913	45	30	25			1.5	1.8	低Pd:Ag
1946	54.5	33	11	1.5		1.65	4.95	高Pd:Cu
1924	55	30	13.5	1.5		1.83	4.07	高Pd:Cu
1925	60	32	6.5	1.5		1.88	9.23	高Pd:Cu + Hi Pd:Ag
1926	65	26	7.5	1.5		2.5	8.67	高Pd:Cu + Hi Pd:Ag
帕林7	35	14	30		Au=10 Pt=10 Zn=1	2.5	1.17	高Pd:Cu + 低Pd:Ag
H3C	40	29.9	29		Zn=1 B=0.1	1.34	1.38	低Pd:Ag

表2. 合金組成、元素比(以重量計)及關鍵特性(電導率、硬度、室溫及高溫降伏強度及室溫拉伸伸長率)(熱處理條件：在710°F下60至90分鐘)

合金編碼	Pd: Cu	Pd:Ag	電導率 初始退火 /時效化 (%IACS)	硬度 初始退 火/時效 化 (Hk)	室溫 降伏 強度 (ksi)	480°F 下之 降伏 強度 (ksi)	伸長率 %(室 溫) 退火/ 時效化	
1907	1.09	4.82	19.8	378	132	101	2.1	
1941	1.19	4.32	20.4	392	165	137	4.5	
1910	1.25	5.88	25.5	369	117	119	24.4	
1900	1.25	5.26	24.3	400				
1904	1.25	5.21	23.4	361				
1859	1.25	5.03	21.9	359				
1948	1.25	4.92	22.7	397	139	135	9.8	
1929	1.38	4.83	24.5	385	156		4.4	
1933	1.38	4.81	26.4	404	140	134	3.2	
1937	1.38	4.81	23.2	399	164	152	5.7	
1943	1.38	4.73	26.6	392	142	133	2.2	
1930	1.39	5.15	26.3	400	146		4.0	
1934	1.41	4.9	24.6	392	163		4.2	
1938	1.41	4.9	24.6	428	165	165	8.2	
1935	1.42	4.99	24.6	423	161	163	6.0	
1912	1.43	3.7	23.6	456	198	169	5.3	
1936	1.45	5.04	24.5	411	166	166	3.2	
1931	1.5	4.06	22.5	460	193		3.2	
1928	1.51	5.26	24.5	425	170		4.6	
降低之特性								
1879	1.25	5.43	7.3	352				低電導率
1856	1.25	5.36	11.3	339				低電導率 /硬度
1945	0.83	2.85	7.7	310	113	48	15.0	低電導率 /硬度
1932	1	3.44	7.0	253	95	82	17.9	低電導率 /硬度
1913	1.5	1.8	18.3	511	160	132	0.9	低電導率 /伸長率
1946	1.65	4.95	5.7	221	83	61	23.2	低電導率 及 低硬度 及 低強度
1924	1.83	4.07	5.3	229	93	64	16.0	
1925	1.88	9.23	4.8	224	88	66	18.6	
1926	2.5	8.67	3.7	228	94	94	21.4	
帕林7	2.5	1.17	5.5	350	183	155	2.2	
H3C	1.34	1.38	14.0	450	256	129	2.5	

【0060】本發明合金之例示性用途為用於電測試及醫學裝置領域。關於電測試，合金可用於靜態及可移動電接觸及探針應用中。舉例而言，合金可作為探針、滑環總成(作為環或刷)之組件或滑動觸點包括於諸如電位傳感器之應用中。探針可包括與半導體測試結合使用之電探針。半導體測試探針可以本發明合金形式形成，或合金可形成探針之一部分，且探針頭可與其耦接。可將測試探針配置為科夫拉探針、懸臂探針、彈簧式頂針探針或垂直探針。

【0061】由上述描述及圖式，一般熟習此項技術者應瞭解，所示且所描述之特定實施例僅出於說明之目的且不意欲限值本發明之範圍。一般熟習此項技術者將認識到，本發明可在不背離其精神或必要特徵下以其他特定形式實施。體積特定實施例之細節，不意欲限值本發明之範疇。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種以鈮為主之三元或更多元合金，包含：

- (a) 約45-55 wt%之鈮；
- (b) 約32-42 wt%之銅；
- (c) 約8-15 wt%之銀；
- (d) 約0-5 wt%之銻；及
- (e) 至多為1.0 wt%之選自由以下組成之群的改質元素：

鈉、鋁、鎳及鋅，

其中該合金之經熱處理之電導率超過19.5% IACS，

其中該合金之Pd:Cu比為以重量計約1.05至1.6，且

其中該合金之Pd:Ag比為以重量計約3至6。

【請求項2】 如請求項1之合金，其中該鈮之含量為約51-55 wt%，該銅之含量為約32-40 wt%，該銀之含量為約8.5-14 wt%，且該銻之含量為約0.5-2.5 wt%。

【請求項3】 如請求項1之合金，其中該鈮之含量為約51-55 wt%，該銅之含量為約32-40 wt%，該銀之含量為約8.5-14 wt%，且鋅之含量為約0.2-0.8 wt%。

【請求項4】 如請求項1之合金，其中該合金之經熱處理之電導率超過25% IACS。

【請求項5】 如請求項1之合金，其中該合金之經熱處理之硬度為至少350努普。

【請求項6】 如請求項1之合金，其中該合金展現銻之第二相。

【請求項7】 如請求項1之合金，其中該合金不含以下各者中之一或多者：鎳、鉻、金、鉑、硼或鐵。

【請求項8】 如請求項1之合金，其中該合金經時效硬化且在約60°F至約480°F下維持降伏強度高於100 ksi。

【請求項9】 如請求項1之合金，其中該合金經時效硬化且具有大於2%之拉伸伸長率。

【請求項10】 一種半導體探針，包含以鈮為主之三元或更多元合金，該合金包含：

(a) 約45-55 wt%之鈮；

(b) 約32-42 wt%之銅；

(c) 約8-15 wt%之銀；

(d) 約0-5 wt%之銻；及

(e) 至多為1.0 wt%之選自由以下組成之群的改質元素：

鈦、鋳、鎳及鋅，

其中該合金之經熱處理之電導率超過19.5% IACS，

其中該合金之Pd:Cu比為以重量計約1.05至1.6，且

其中該合金之Pd:Ag比為以重量計約3至6。

【請求項11】 如請求項10之半導體探針，其中該探針經配置為科夫拉探針(Cobra probe)、懸臂探針、垂直探針或彈簧式頂針探針。

【請求項12】 如請求項10之半導體探針，其中該合金之經熱處理之電導率超過25% IACS。

【請求項13】 如請求項10之半導體探針，其中該合金之經熱處理之硬度為至少350努普。

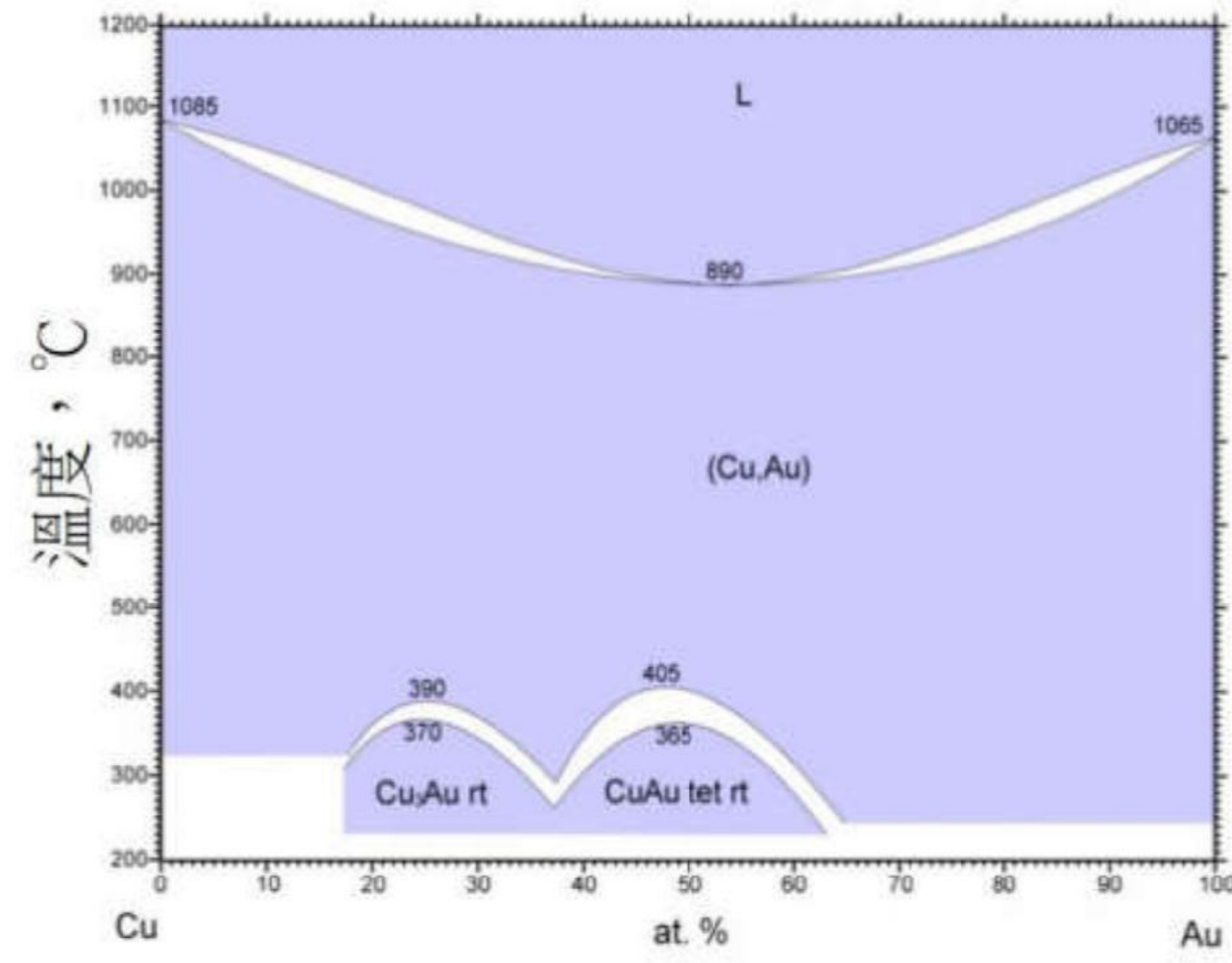
【請求項14】 如請求項10之半導體探針，其中該合金展現鍊之第二相。

【請求項15】 如請求項10之半導體探針，其中該合金不含以下各者中之一或多者：鎳、鉻、金、鉑、硼或鐵。

【請求項16】 如請求項10之半導體探針，其中該合金經時效硬化且在約60°F至約480°F下維持降伏強度高於100 ksi。

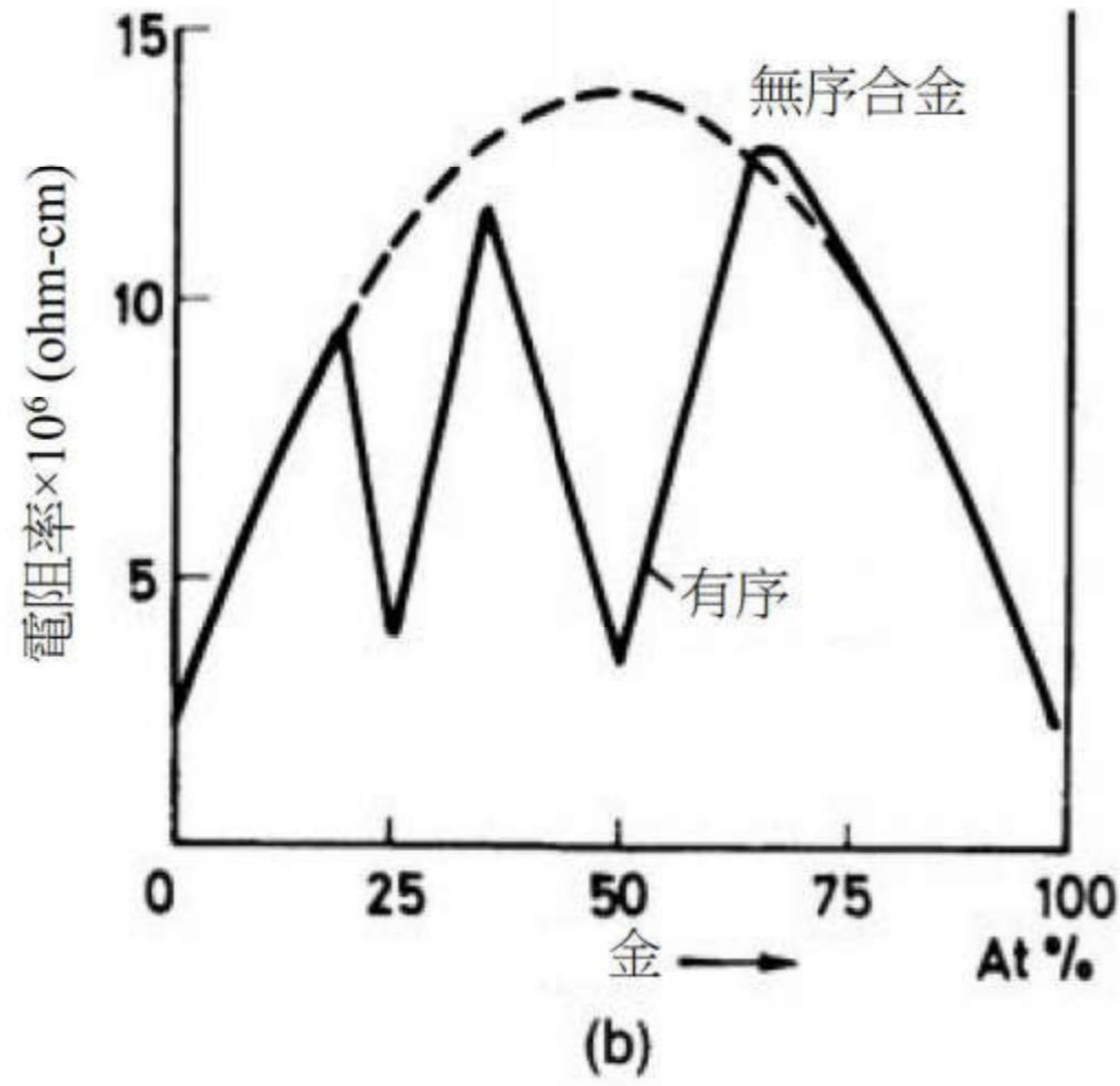
【請求項17】 如請求項10之半導體探針，其中該合金經時效硬化且具有大於2%之拉伸伸長率。

【發明圖式】

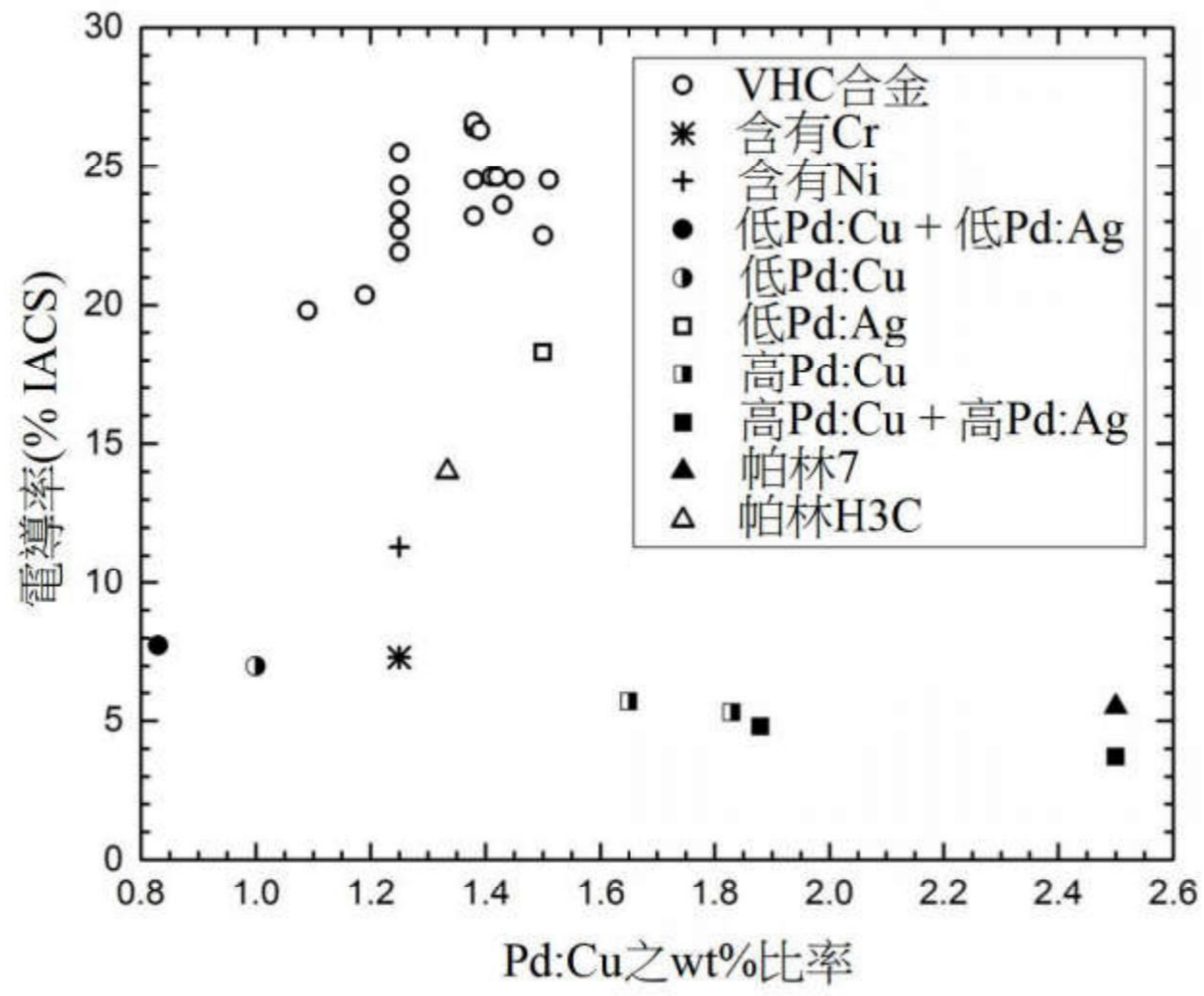


© ASM International 2006. Diagram No. 903054

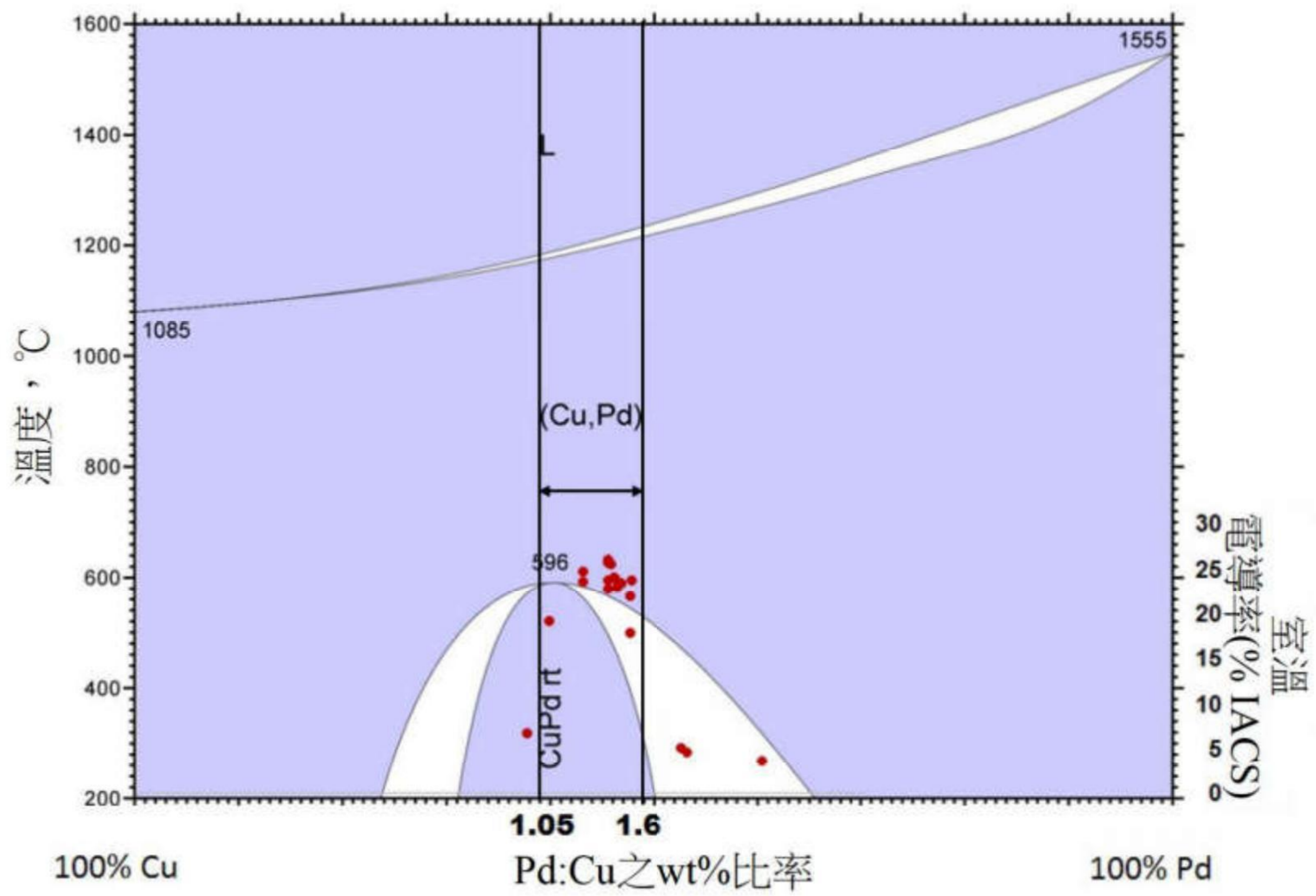
【圖1A】



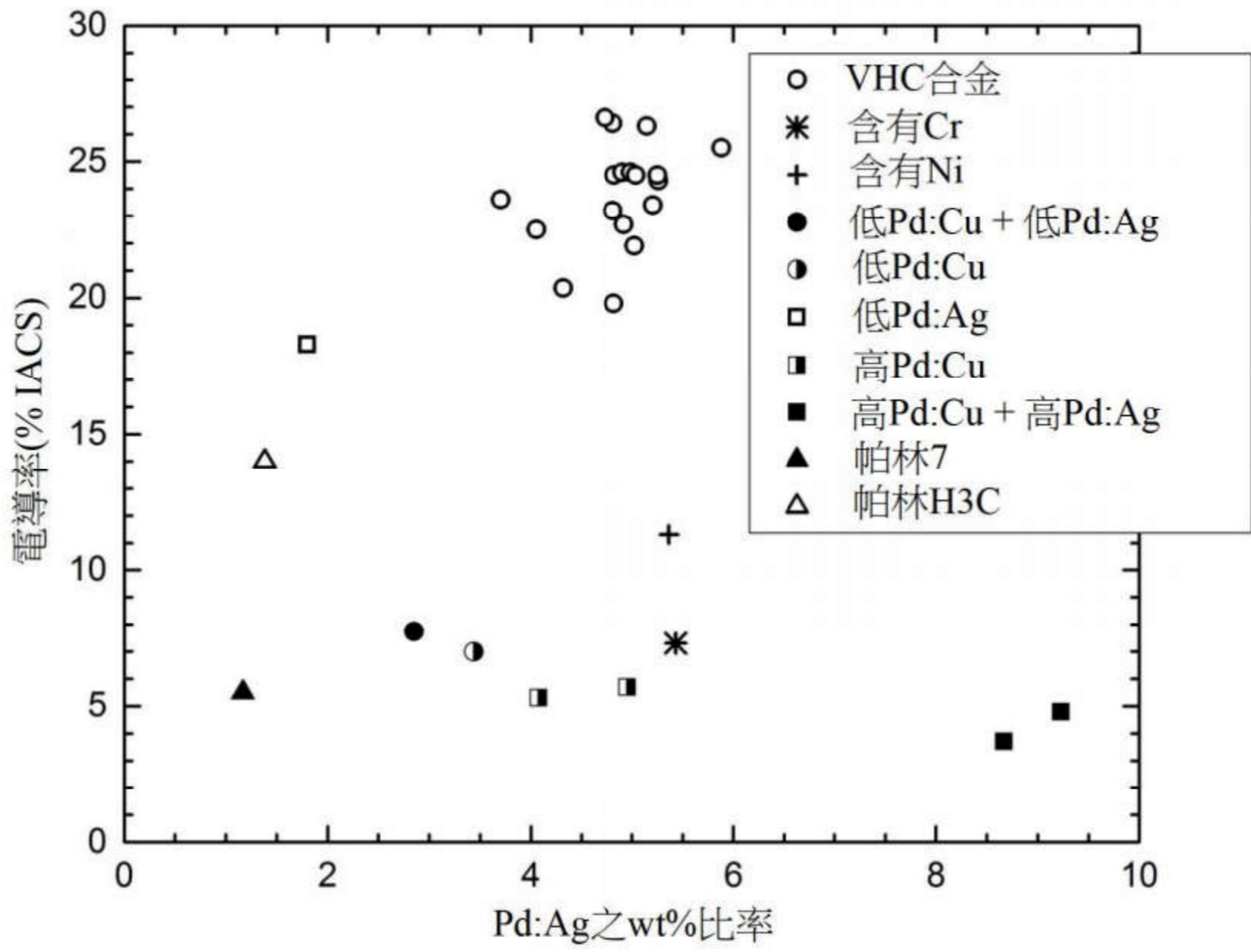
【圖1B】



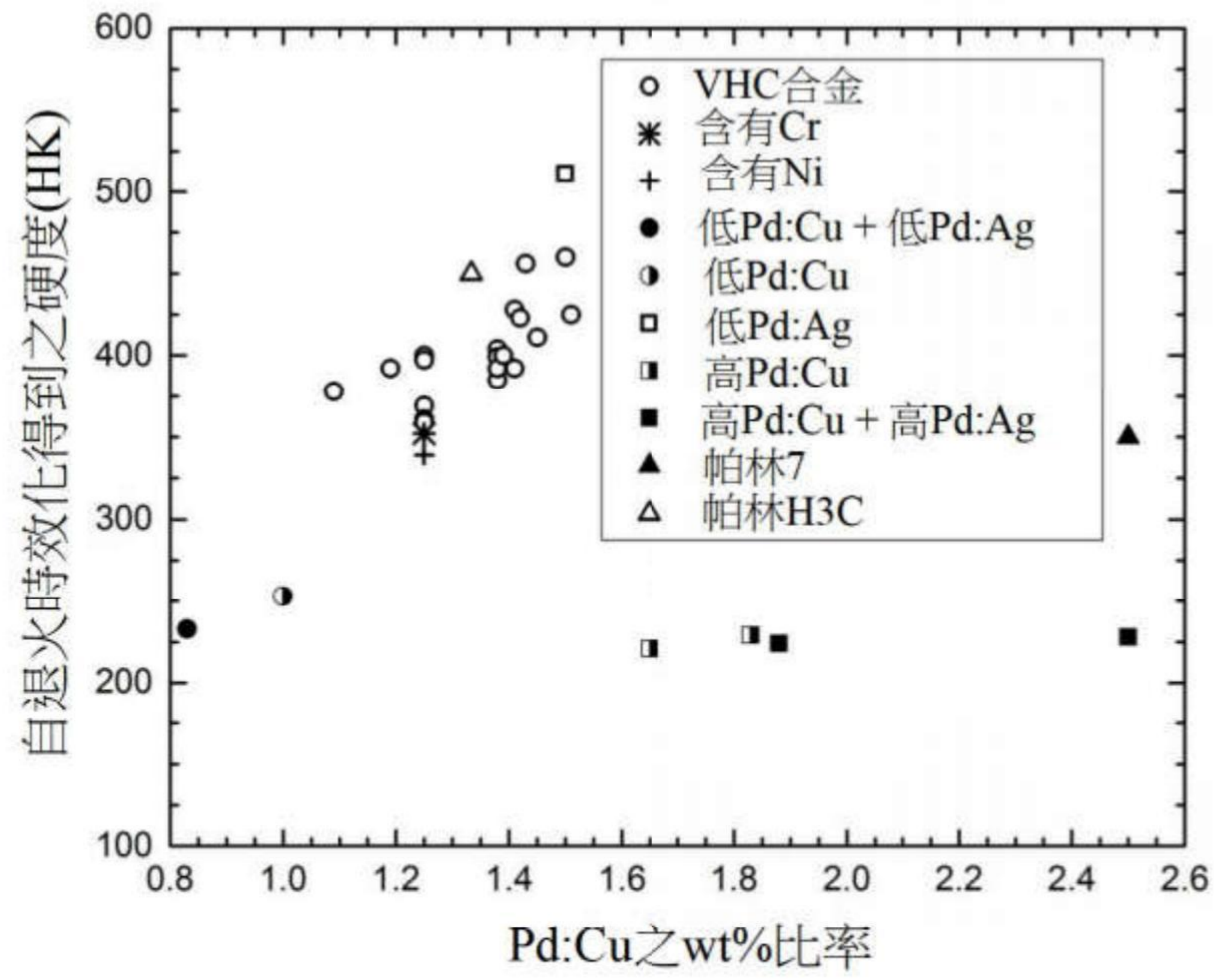
【圖2A】



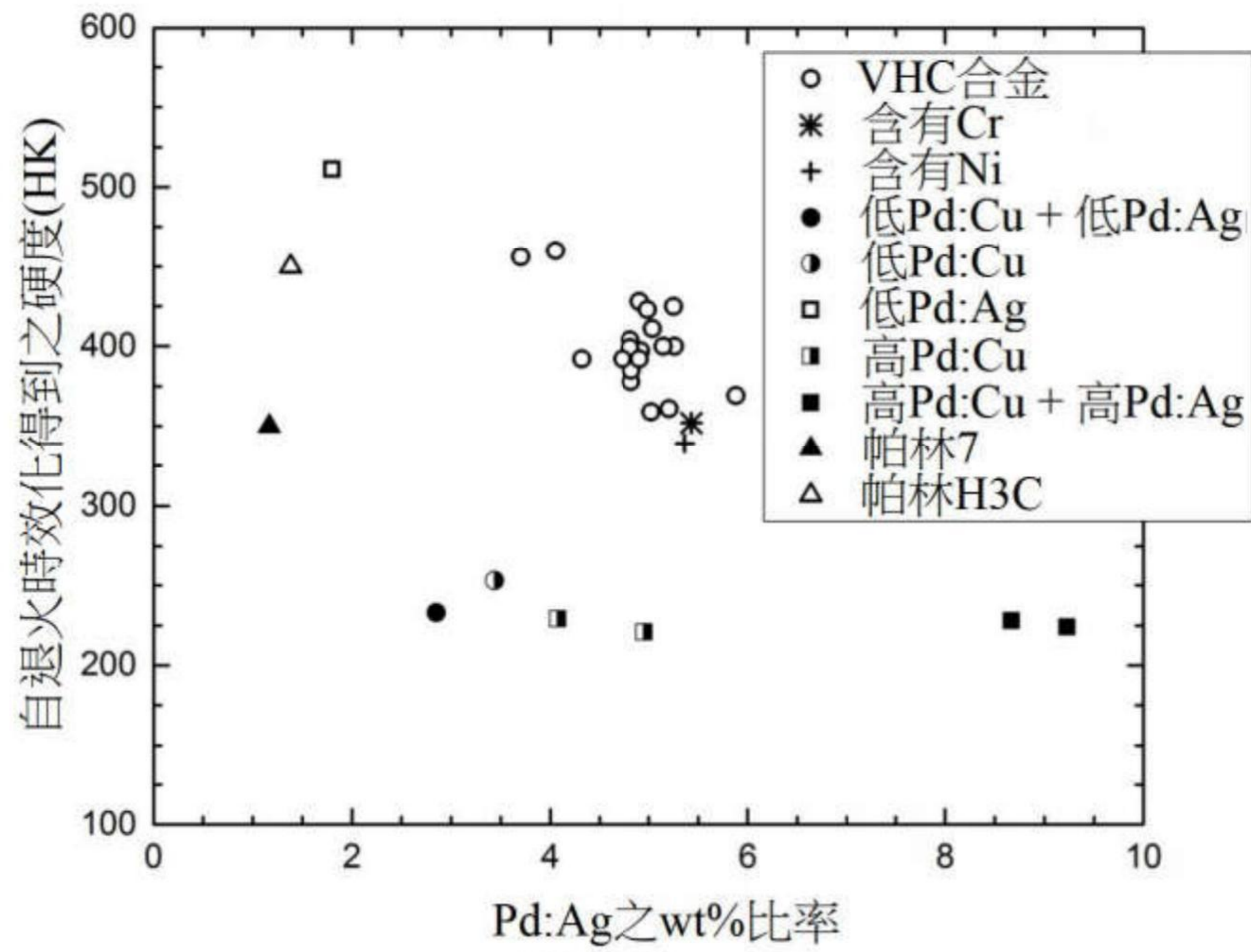
【圖2B】



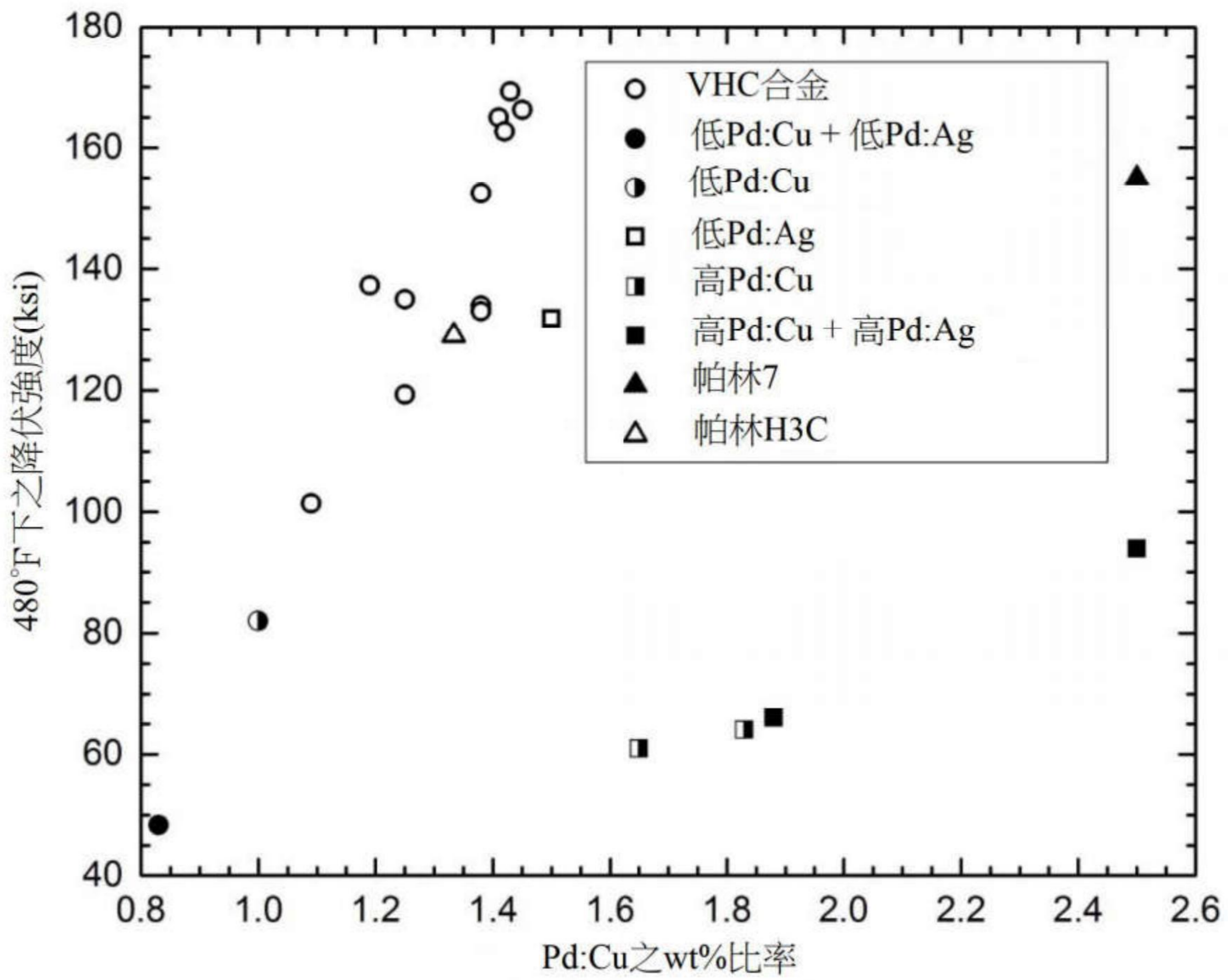
【圖2C】



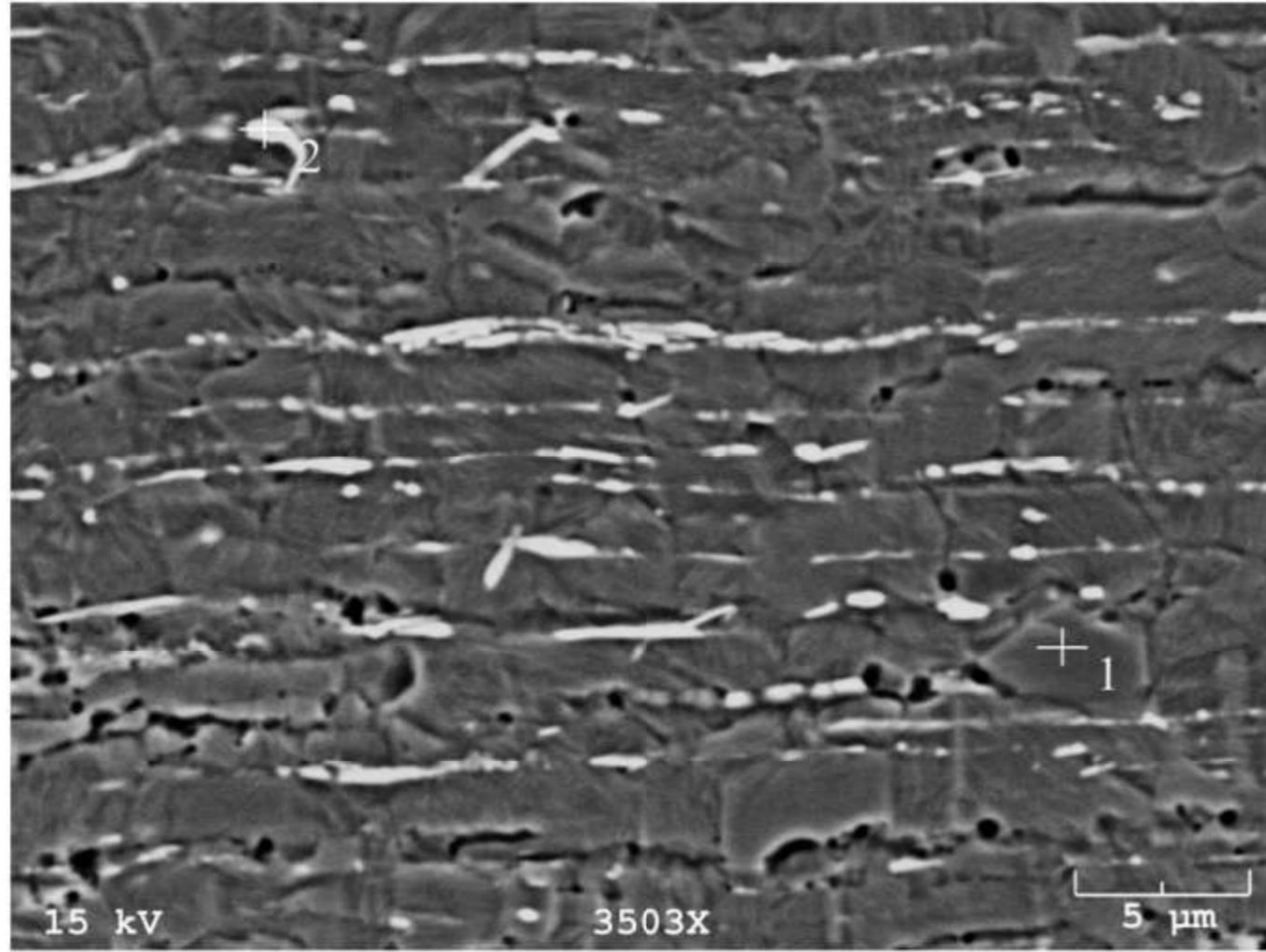
【圖3A】



【圖3B】



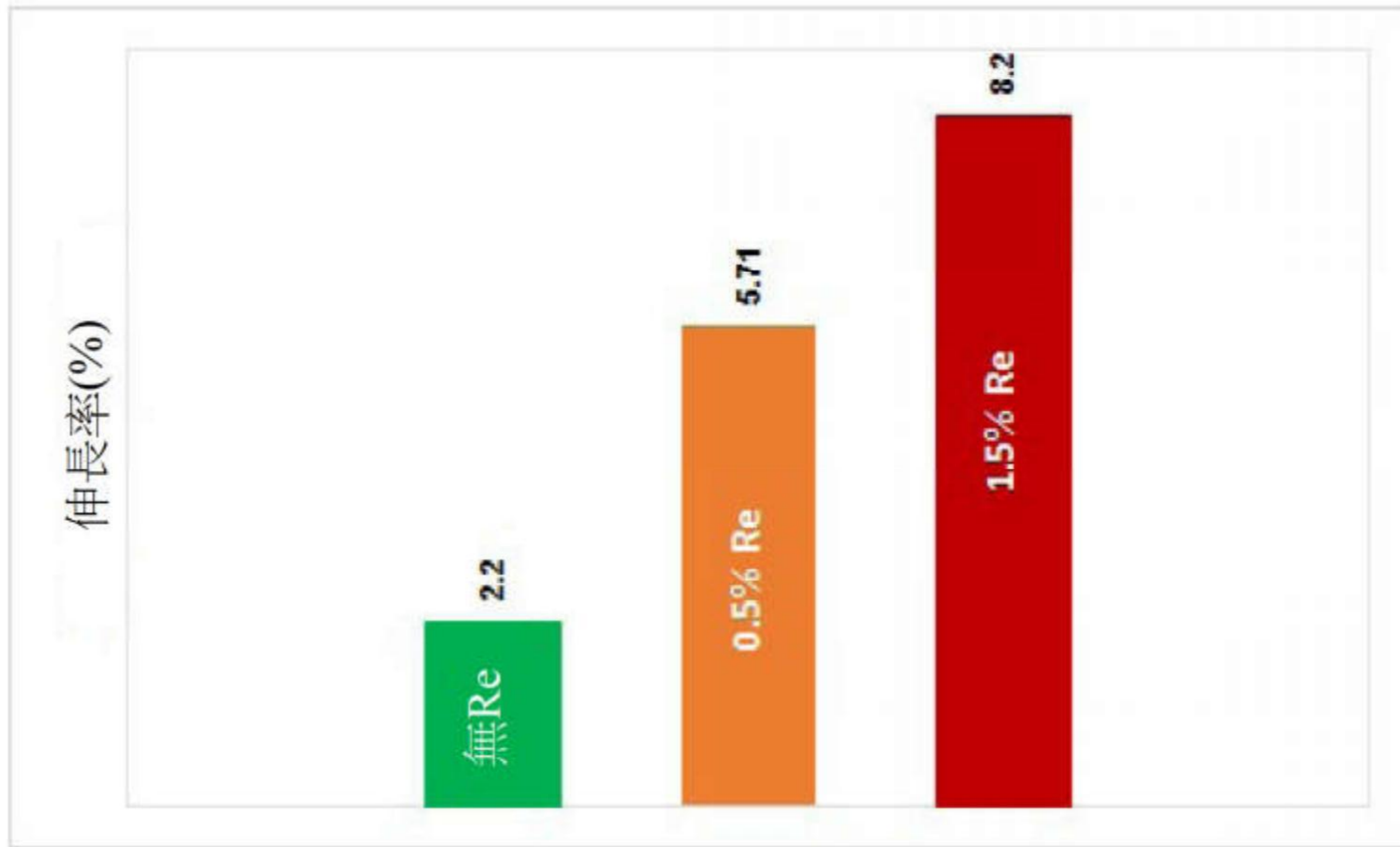
【圖4】



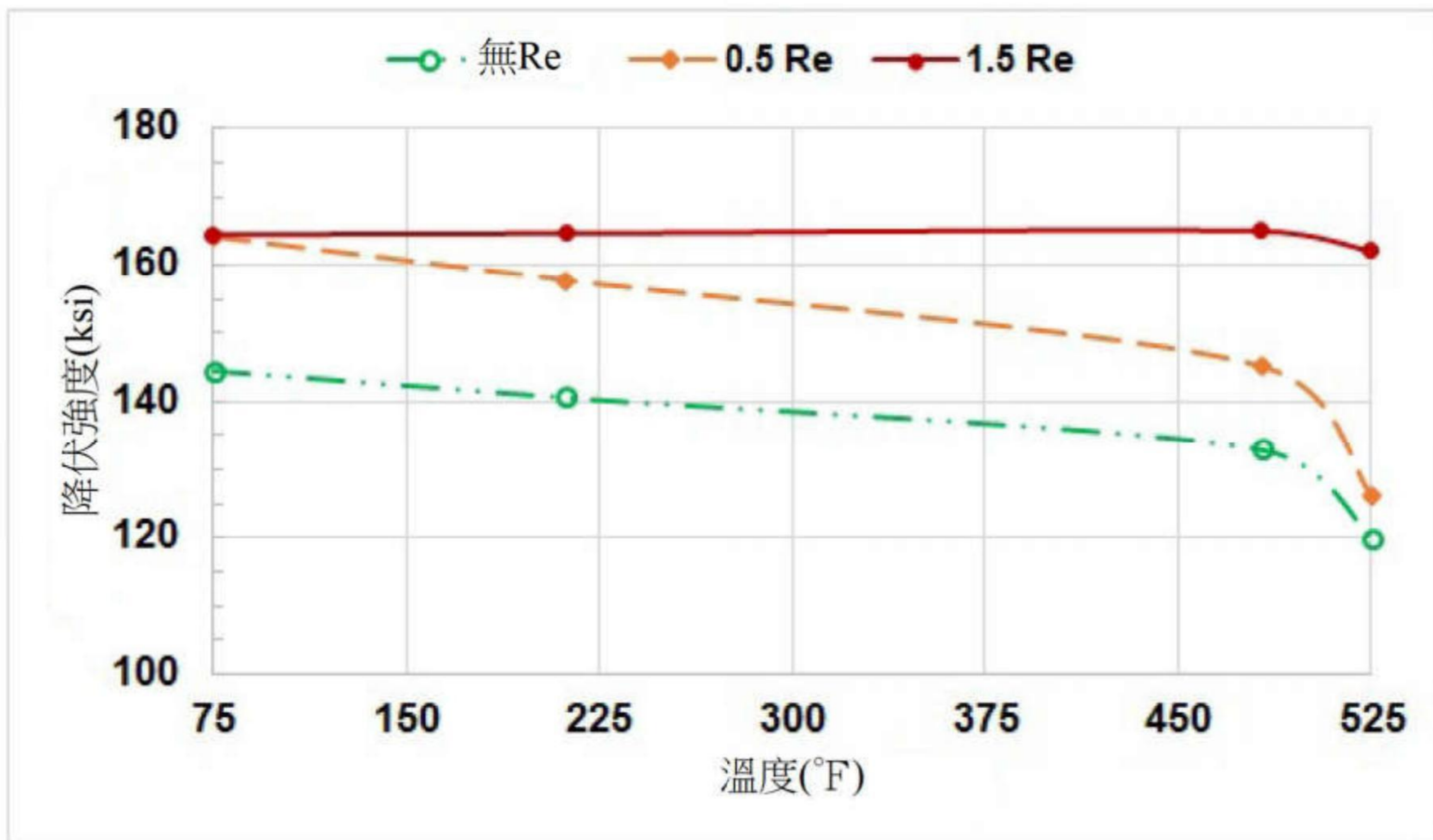
元素	掃描線	強度 (c/s)	濃度	單位	誤差		MDL
					2-sig	3-sig	
1	Cu Ka	252.05	30.664	wt%	0.675	0.477	
	Pd La	981.70	59.225	wt%	0.647	0.420	
	Ag La	160.06	10.111	wt%	0.382	0.446	
			100.000	wt%			
	kV	15.0					
	起始角	35.0°					
	運作期限	41.6					

元素	掃描線	強度 (c/s)	濃度	單位	誤差		MDL
					2-sig	3-sig	
2	Re La	91.38	100.000	wt%	5.144	5.623	
			100.000	wt%			
	kV	15.0					
	起始角	35.0°					
	運作期限	33.8					

【圖5】



【圖6】



【圖7】