



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0063662  
(43) 공개일자 2014년05월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B23K 35/24 (2006.01) B23K 35/36 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7005657
- (22) 출원일자(국제) 2012년08월02일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년02월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2012/051876
- (87) 국제공개번호 WO 2013/017885  
국제공개일자 2013년02월07일
- (30) 우선권주장  
61/514,396 2011년08월02일 미국(US)

- (71) 출원인  
알파 메탈즈, 인코포레이티드  
미국 뉴저지 07080 사우스 플레인필드 코포레이트 블러바드 109
- (72) 발명자  
데 아빌라 리마스, 모르가나  
미국 07080-2409 뉴저지 사우스 플레인필드 코포레이트 블러바드 109 프라이어 메탈, 인코포레이티드 (내)  
로지, 도미닉  
영국 쥐유티21 5알제트 서리 워킹 시어워터 포사이드 로드 알파 프라이 리미티드  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인 남앤드남

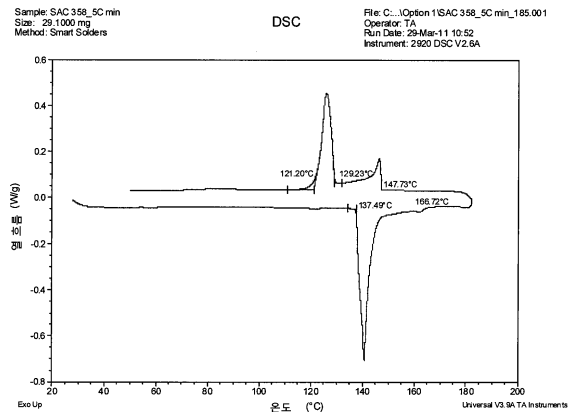
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **솔더 조성물**

(57) 요약

제 1 파우더 성분 및 제 2 파우더 성분의 블렌드를 포함하는 솔더 조성물로서, 상기 제 1 파우더 성분은 제 1 솔더 합금이고, 제 2 파우더 성분은 제 2 솔더 합금 또는 금속이다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

**팬더, 란지트**

미국 07080 뉴저지 뉴저지 사우스 플레인필드 코포레이트 블러바드 109 쿡슨 일렉트로닉스 - 어셈블리 머티어리얼즈

**사인, 바와**

미국 07080 뉴저지 사우스 플레인필드 코포레이트 블러바드 109 쿡슨 일렉트로닉스 - 어셈블리 머티어리얼즈

**발칼, 라빈드라 엠**

미국 07080 뉴저지 사우스 플레인필드 코포레이트 블러바드 109 쿡슨 일렉트로닉스 - 어셈블리 머티어리얼즈

**라우트, 라홀**

미국 07080 뉴저지 사우스 플레인필드 코포레이트 블러바드 109 쿡슨 일렉트로닉스 - 어셈블리 머티어리얼즈

**사르카르, 시울리**

미국 07080-2409 뉴저지 사우스 플레인필드 코포레이트 블러바드 109 프라이즈 메탈, 인코포레이티드 (내)

**차토파디아이, 카마니오**

미국 07080-2409 뉴저지 사우스 플레인필드 코포레이트 블러바드 109 프라이즈 메탈, 인코포레이티드 (내)

**난디, 프롤로이**

미국 07080-2409 뉴저지 사우스 플레인필드 코포레이트 블러바드 109 프라이즈 메탈, 인코포레이티드 (내)

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

제 1 파우더 성분 및 제 2 파우더 성분의 블렌드를 포함하는 솔더 조성물로서, 상기 제 1 파우더 성분은 제 1 솔더 합금이고, 제 2 파우더 성분은 제 2 솔더 합금 또는 금속인 솔더 조성물.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 솔더 조성물이 제 1 파우더 성분 및 제 2 파우더 성분의 블렌드와 함께 불가피 불순물로 이루어진 솔더 조성물.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 솔더 조성물이 무연 (lead-free)인 솔더 조성물.

**청구항 4**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 솔더 합금 및 제 2 솔더 합금은 적어도 하나의 공통된 원소를 포함하는 솔더 조성물.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 공통된 원소는 주석인 솔더 조성물.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 솔더 합금 및 제 2 솔더 합금은 상이한 용융점을 가지는 솔더 조성물.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

상기 용융점은 적어도 5°C 만큼 상이한 솔더 조성물.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 파우더 성분은 솔더 조성물의 약 80 중량%를 형성하고 42Sn 58Bi이며, 상기 제 2 파우더 조성물은 솔더 조성물의 약 20 중량%를 형성하고 SAC305 (96.5% Sn, 0.5% Cu, 3% Ag)인 솔더 조성물.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속은 Cu, Ag, Al, Au, Cr, In, Sb, Sc, Y, Zn, Ce, Co, Ge, Mn, Ni 및 Ti 또는 희토류 원소로부터 선택되는 원소인 솔더 조성물.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

상기 금속 입자는 (i) 1nm 내지 100 나노미터; 또는 (ii) 10nm 내지 100 나노미터; 또는 (iii) 100 나노미터 내지

1000 마이크로인 솔더 조성물.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 1 솔더 합금 및 제 2 솔더 합금은 유사한 용융 온도를 가지며, 혼화되지 않는 솔더 조성물.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,

상기 제 1 솔더 합금 및 제 2 솔더 합금의 용융 온도는 10℃인 솔더 조성물.

**청구항 13**

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

상기 제 1 솔더 합금의 열 팽창 계수는 양 (plus)이고, 상기 제 2 솔더 합금의 열 팽창 계수는 음 (minus)인 솔더 조성물.

**청구항 14**

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 파우더 성분은 비반응성 코팅층을 가지는 솔더 조성물.

**청구항 15**

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

탄화물, 질화물, 산화물 또는 탄소 나노튜브로부터 선택되고, 바람직하게는  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO$ ,  $NiO$  및 탄소 나노튜브로부터 선택되는 추가의 파우더 성분을 더 포함하는 솔더 조성물.

**청구항 16**

제 1 파우더 성분 및 제 2 파우더 성분의 블렌드를 포함하는 솔더 조성물로서, 상기 제 1 파우더 성분은 제 1 솔더 합금이고, 제 2 파우더 성분은 탄화물, 질화물, 산화물 또는 탄소 나노튜브로부터 선택되고, 바람직하게는  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO$ ,  $NiO$  및 탄소 나노튜브로부터 선택되는 솔더 조성물.

**청구항 17**

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항의 솔더 조성물을 포함하는, 솔더 가능한 페이스트, 필름, 스트립, 호일, 와이어, 프리폼 또는 구.

**청구항 18**

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항의 솔더 조성물의 형성 방법으로서, 상기 방법은 제 1 파우더 성분과 제 2 파우더 성분을 혼합하는 단계를 포함하는 방법.

**청구항 19**

제 18 항에 있어서,

상기 제 1 파우더 성분은 페이스트의 형태이고, 제 2 파우더 성분은 프리폼, 스트립, 슬리브, 디스크, 구 또는 와이어의 형태인 방법.

**청구항 20**

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 조성물 또는 제 17 항에 따른 솔더 가능한 페이스트의 솔더링 방법에서의 용도.

**청구항 21**

솔더링된 조인트를 형성하는 제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 조성물 또는 제 17 항에 따른 솔더 가능한 페이스트의 용도.

**청구항 22**

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 솔더링된 조인트.

**청구항 23**

제 1 성분 및 제 2 성분의 블렌드를 포함하는 솔더 조성물로서, 상기 제 1 성분은 제 1 솔더 합금이고, 제 2 성분은 제 2 솔더 합금 또는 금속인 솔더 조성물.

**청구항 24**

제 23 항의 솔더 조성물의 형성 방법으로서, 상기 방법은 페이스트 형태의 제 1 성분과 파우더, 페이스트, 스트립, 호일, 구, 디스크 또는 프리폼의 형태인 제 2 파우더 성분을 혼합하는 단계를 포함하는 방법.

**청구항 25**

- (i) 접합되는 2 또는 그 초과 의 워크 피스를 제공하는 단계;
- (ii) 제 1 리플로우 온도를 가지는 제 1 솔더 성분을 제공하는 단계;
- (iii) 상기 제 1 리플로우 온도보다 높은 제 2 리플로우 온도를 가지는 제 2 솔더 성분을 제공하는 단계; 및
- (iv) 상기 제 1 솔더 성분 및 제 2 솔더 성분을 접합되는 워크 피스의 근처에서 가열하는 단계로서, 상기 가열은 제 1 리플로우 온도보다 높거나 또는 그 온도에서, 그리고 제 2 리플로우 온도 미만에서 수행되는 단계를 포함하는 솔더 조인트의 형성 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 솔더 조성물에 관한 것으로, 특히 무연 (lead-free) 솔더 조성물에 관한 것이다. 상기 솔더 조성물은 2 또는 그 초과 의 성분으로 구성됨으로써 솔더에 개선된 특성을 제공한다.

**배경기술**

[0002] 무연 솔더 합금은 잘 알려져 있으며, 가장 널리 사용되는 솔더 합금 - 공정 (eutectic) 37% Pb-63% Sn 합금에 대한 무독성 대체물을 제공한다. 이러한 무연 합금의 예는 2 성분계 공정 58% Bi-42% Sn 합금 (예를 들어, US 5,569,433 B 참조) 및 2 성분계 40% Bi-60% Sn 합금 (예를 들어, US 6,574,411 A 참조)을 포함한다. 이러한 합금은 높은 변형 속도에서 연성의 손실을 나타내며, 이는 소량의 첨가제, 예컨대 1 중량%까지의 은을 첨가함으로써 개선될 수 있다 (예를 들어, US 5,569,433 B 참조). 하지만, 샤르피 충격 시험을 이용하여 측정되는, 이들 합금에 의해 나타내어지는 충격 에너지는 비교적 낮다. 따라서, 개선된 충격 인성을 나타내는 무연 솔더 합금을 개발할 필요가 있다.

[0003] 이러한 무연 합금이 웨이브 솔더링 및 리플로우 솔더링과 같은 솔더링 방법에서 사용되도록 하기 위해, 상기 합금은 구리, 니켈 및 니켈 인 ("무전해 니켈")과 같은 다양한 기관 재료와 관련하여 우수한 습윤성을 나타내야만 한다. 이러한 기관은 예를 들어, 주석 합금, 은, 구리 또는 유기 코팅 (OSP)을 사용함으로써 코팅되어 습윤화를 개선시킬 수 있다. 우수한 습윤화는 또한 용융된 솔더가 모세관 갭으로 흘러가고, 인쇄 배선 보드의 도금 스투홀의 벽을 올라가는 능력을 향상시킴으로써, 우수한 홀 충전성을 달성한다.

[0004] 더욱이, 솔더 조성물은 우수한 열 피로 수명 및 감소된 고온 크리프를 나타낼 필요가 있다. 개선된 연성과 열 및 전기 전도도 또한 바람직하다. 이들 특성은 솔더 조성물이 알려진 것이라면 특정한 솔더 합금을 선택하거나, 또는 특정한 첨가제의 사용을 통해 달성될 수 있다. 하지만 기존의 일반적인 솔더의 특성이, 개발될 대체 솔더 합금을 필요로 하는 일 없이 이들 이점을 제공하는데 채택될 수 있다면 유리할 것이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 따라서, 종래 기술 또는 적어도 유용하거나 최적화된 대안의 솔더와 관련된 일부 또는 모든 문제를 극복하거나 또는 적어도 완화시킬 솔더 조성물에 대한 요구가 있다.

**과제의 해결 수단**

[0006] 제 1 측면에 따르면, 본 발명은 제 1 파우더 성분 및 제 2 파우더 성분의 블렌드를 포함하는 솔더 조성물로서, 상기 제 1 파우더 성분은 제 1 솔더 합금이고, 제 2 파우더 성분은 제 2 솔더 합금 또는 금속인 솔더 조성물을 제공한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0007] 본 발명은 이제 추가로 설명될 것이다. 다음의 구절에서 본 발명의 상이한 측면이 보다 상세히 정의된다. 명확하게 달리 지시되어 있지 않다면, 이렇게 정의된 각각의 측면은 어떤 다른 측면 또는 측면들과 조합될 수 있다. 특히, 바람직하거나 또는 유리하다고 나타낸 어떤 특징은, 바람직하거나 또는 유리하다고 나타낸 어떤 다른 특징 또는 특징들과 조합될 수 있다.

[0008] 본 명세서에서 사용된 "솔더 합금 (solder alloy)"이라는 용어는, 90-400°C 범위의 용융점을 가지는 가용 (fusible) 금속 합금을 일컫는다.

[0009] 샤르피 v-노치 시험으로도 알려진 본 명세서에서 언급된 "샤르피 충격 시험 (Charpy impact test)"은 파열시 재료에 의해 흡수되는 에너지의 양을 결정하는 표준화된 높은 변형-속도 시험이다. 이렇게 흡수된 에너지는 주어진 재료의 인성에 대한 측정값이며, 온도에 의존하는 취성-연성 전이를 연구하기 위한 도구로서의 역할을 한다. 이러한 시험에 대한 좀더 상세한 사항은 그 내용이 본 명세서에 참조로서 병합되는 샤르피 충격 시험: Factors and Variables, J. M. Holt, ASTM STP 1072에서 찾아볼 수 있다.

[0010] 본 명세서에서 사용된 "습윤성 (wettability)"이란 용어는, 솔더가 습윤가능한 표면 상에서 퍼지는 정도를 일컫는다. 습윤성은 액체 솔더의 표면 장력 및 습윤가능한 표면과 반응하는 액체 솔더의 능력에 의해 결정된다. 습윤화는 또한 기재 상에서 용융된 다음 동결된 솔더 합금의 접촉각의 관점에서 설명될 수 있으며, 낮은 접촉각이 높은 접촉각에 비해 선호된다.

[0011] 본 명세서에서 사용된 "웨이브 솔더링 (wave soldering)"이란 용어는, 전자 부품이 전자 조립체를 형성하기 위해 인쇄 회로 보드 (PCB)에 솔더링되는 커다란 스케일의 솔더링 공정을 일컫는다.

[0012] 본 명세서에서 사용된 "리플로우 솔더링 (reflow soldering)"이란 용어는, 솔더 페이스트가 인쇄 또는 분배되거나, 또는 솔더 프리폼이 인쇄 회로 보드의 표면 상에 배치되고, 부품은 증착된 솔더에 또는 그 근처에 배치되며, 조립체는 솔더 합금의 액상선보다 높은 온도로 가열되는 공정을 일컫는다.

[0013] 본 명세서에서 사용된 "희토류 원소"란 용어는, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로부터 선택되는 원소를 일컫는다.

[0014] 달리 명시적으로 언급되어 있지 않다면, 본 명세서에서의 모든 %는 중량을 기준으로 한다.

[0015] 바람직하게는 적어도 하나의 파우더가 구이고, 바람직하게는 모두 구이다. 다시 말하면, 적어도 90%의 입자는 길이 대 폭 비 (length-to-width ratio)가 1.5보다 적다. 바람직하게는 적어도 95%, 보다 바람직하게는 적어도 98%의 입자는 1.5보다 적은 길이 대 폭 비를 가진다. 대부분 적용에 있어서, 이렇게 높은 정도의 "구형도 (sphericity)"가 바람직하며, 주요한 이점은 보다 낮은 표면적으로 이는 산화를 최소화시키고, 보다 우수한 부하 허용 (폐색 및 연동이 적은 경향)으로 스텐실 구멍을 통한 분배성 및 방출을 도와주는 것이다. 다른 실시형태에서, 적어도 하나의 파우더는 불규칙적일 수 있다.

[0016] 입자 진원도 (roundness)는 페이스트 점도 및 전단에 대한 경향에 영향을 준다. 구는 불규칙한 형상의 입자에 비해 점성 흐름에 대하여 보다 적은 저항성을 제공한다. 따라서, 동일한 플럭스 및 구형의 파우더로 제조된 페이스트는, 동일한 중량 백분율 및 동일한 입자 크기 범위이지만 불규칙한 형상의 것들보다 좀더 낮은 점도를 가질 것이다. 후자의 외관의 페이스트가 갖는 하나의 가능한 이점은 그것들이 고속 및 일정한 스퀴지의 움직임으로 스크린/스텐실 인쇄될 때에 얇게 전단될 가능성이 낮다는 것이다. 파우더의 연동은 페이스트의 흐름을 감소

시킨다. 전단 박화 (shear thinning)의 감소는 솔더의 브릿징 (bridging) 및 솔더의 볼링 (balling)을 야기할 수 있는 슬럼프 (slumping) 및 오염을 방지할 것이므로 중요하다.

- [0017] 바람직하게는 솔더 파우더 입자는 평균 직경이 1 내지 100 마이크론이다. 보다 바람직하게는 입자는 평균 직경이 1 내지 75 마이크론이고, 가장 바람직하게는 1 내지 50 마이크론이다. 직경의 측정값은 입자의 가장 긴 직경을 일컫는다. 바람직하게는 제 1 성분 및 제 2 성분의 파우더 입자는 모두 실질적으로 동일하다.
- [0018] 바람직하게는 솔더 조성물은 제 1 파우더 성분 및 제 2 파우더 성분의 블렌드와 함께 불가피 불순물로 이루어진다. 본 발명에 따른 조성물은 전체적으로 조성물의 1 wt%를 넘을 가능성은 낮지만, 아마도 제 1 성분 및/또는 제 2 성분의 일부로서 불가피 불순물을 함유할 수 있다는 것을 알아야 할 것이다. 바람직하게는, 합금은 불가피 불순물을 조성물의 0.5 wt% 이하의 양으로, 더욱 바람직하게는 조성물의 0.3 wt% 이하의 양으로, 좀더 바람직하게는 조성물의 0.1 wt% 이하의 양으로 함유한다.
- [0019] 바람직하게는 솔더 조성물은 무연 조성물이다. 이것은 조성물이 규제 요건을 따르게 한다.
- [0020] 본 발명자들은 표준 솔더 합금 및/또는 금속 파우더를 사용하여 리플로우된 솔더의 기계적, 전기적 그리고 열적 특성 및 유효한 용융 온도를 설계하는 것이 가능하다는 것을 알아냈다.
- [0021] 특히, 본 발명자들은 2 또는 그 초과 솔더 합금의 혼합물이 특히 유용하다는 것을 알아냈다. 특히, 제 1 솔더 합금 및 제 2 솔더 합금이 상이한 용융점을 갖고, 제 1 리플로우 동안에 다른 파우더의 고상선보다는 낮지만 좀더 낮은 용융 합금의 액상선보다는 높은 피크 온도까지 올라가는 경우, 고온 합금 파우더 입자는 저온 합금의 액상으로 빠르게 용해된다.
- [0022] 혼합이 진행됨에 따라, 솔더의 조성물은 빠르게 변화한다. 이것은 고화 공정을 상당히 비선형적이게 하는데, 그 이유는 혼합된 조성물의 액상선 온도가 또한 합금이 완전히 혼합될 때까지도 연속해서 증가하기 때문이다.
- [0023] 바람직하게는 용융점은 적어도 5°C 만큼 상이하다. 보다 바람직하게는 용융점은 적어도 10°C 만큼 상이하다. 용융점의 차이가 클수록, 더욱 현저히 개선된 특성이 알려진 솔더 조성물로부터 얻을 수 있는 것이다.
- [0024] 바람직하게는 제 1 솔더 및 제 2 솔더 합금은 적어도 하나의 공통된 원소를 포함한다. 이것은 때때로 심지어 합금 중 하나의 용융점 미만으로 또는 그 근처의 온도에서 하나의 합금이 다른 합금으로 빠르게 용해되는 것을 용이하게 한다. 바람직하게는 적어도 하나의 공통된 원소가 주석이다.
- [0025] 예를 들어, 80%의 공정 42Sn58Bi와 혼합된 20%의 SAC305 파우더는, 최종 조성물의 액상선을 원래 42Sn58Bi의 138°C로부터 대략 165°C까지 증가시키는 결과를 야기한다. 이것은 Sn의 첨가가 합금 조성물을 SnBi 공정으로부터 멀리 이동시키기 때문이다. 또한, SAC305로부터 들어오는 소량의 Ag 및 Cu는 최종 솔더 특성의 추가적인 개선을 제공하는 합금의 미세 구조를 변화시킨다.
- [0026] 이들 상기한 공정의 변화는 제 1 리플로우 동안에 일어난다. 따라서, 제 1 리플로우는 최종 블렌드에 요구될 것보다 좀더 낮은 온도에서 수행될 수 있다. 리플로우 전에 그것은 2개의 별개의 합금의 혼합물이다.
- [0027] 상기한 조성물의 결과로서, 보다 높은 용융 성분의 존재는 액상선 온도의 증가를 유도하고, 이렇게 하여 동일한 작동 온도에서 상응하는 온도의 감소를 유도한다는 것이 밝혀졌다. 이것은 열 피로 수명의 자동 증가 및 고온 크리프의 감소를 의미한다. 상응하는 온도는 상이한 솔더 조성물의 비교를 가능하게 한다.
- [0028] 예를 들어, -55°C 내지 125°C의 작업 온도 및 183°C (456K)의 용융 (액상선) 온도를 가지는 솔더는 0.53 T<sub>mp</sub> 내지 0.92 T<sub>mp</sub>에서 작업한다. 195°C로 용융 온도를 증가시키므로써, 이러한 범위는 0.49 T<sub>mp</sub> 내지 0.85 T<sub>mp</sub>로 감소한다. 따라서, 인장 강도, 전단 강도 및 탄성 계수가 개선된다.
- [0029] 또한, 솔더 중의 Bi 함량 비율의 감소는 솔더의 연성을 개선시킨다. 소량의 Ag 및 Cu의 존재는 연성, 열 및 전기 전도도를 개선시키고, 솔더 미세 구조를 정제하여 향상된 기계적 특성을 유도한다.
- [0030] 바람직한 실시형태에서, 제 1 파우더 성분은 솔더 조성물의 약 80 중량%를 형성하고 42Sn 58Bi이며, 제 2 파우더 조성물은 솔더 조성물의 약 20 중량%를 형성하고 SAC305 (96.5% Sn, 0.5% Cu, 3% Ag)이다. 바람직하게는 솔더 조성물은 상기한 성분들로 이루어진다. 이러한 예는 바람직한 조성물을 나타내지만, 최종 조성물은 적합한 비율의 임의의 합금 및 혼합물로부터 선택될 수 있음을 알아야 한다.
- [0031] 다른 측면에서, 본 발명자들은 금속 및 솔더 합금 파우더의 혼합 파우더가 놀라운 이점을 가진다는 것을 알아냈다. 이 때문에 구애되고자 하지 않으면서, 리플로우 동안 솔더는 금속 입자와 금속간 결합을 형성하는 것으로 여

겨진다. 하나의 긴 리플로우 또는 다수의 리플로우 사이클 하에서, 금속 입자로부터의 금속 중 일부는 벌크 솔더에 용해되고, 나머지는 금속 원래의 형태를 유지한다. 이것은 복합 구조를 형성하는 솔더 및 금속 입자의 혼합물을 야기시킨다. 따라서, 금속 파우더의 첨가는 결과로 얻은 솔더 조인트의 컴플라이언스 (compliance)를 개선시키고, 열 및 전기 전도성을 향상시킬 수 있다. 예는 SnBi 합금과 혼합된 구리 파우더이다. SnBi는 비교적 불량한 열 및 전기 전도성을 갖는 취성의 합금이다. 솔더 벌크에 Cu 입자를 첨가함으로써 전기 및 열 전도성이 개선된다. 다른 예는 그것의 기계적 강도를 개선시키고, 전기 및 열 전도성을 향상시키기 위해 나노 및 마이크로 크기의 Ag 입자를 첨가하는 것이다.

- [0032] 하지만, 초기 리플로우 단계 동안에, 조성물은 솔더 합금의 용융 온도에서 용융한다. 결과적으로, 여전히 솔더 조성물을 용융시키고 취급하기 쉬우면서 솔더의 독특한 특성이 달성될 수 있다.
- [0033] 제 2 파우더 성분이 금속인 경우, 이는 바람직하게는 Cu, Ni, Al 또는 Ag로부터 선택되는 원소이다. 존재할 수 있는 다른 금속은 Au, Cr, In, Sb, Sc, Y, Zn, Ce, Co, Cu, Ge, Mn 및 Ti 또는 희토류 원소 중 하나 또는 그 조합을 포함한다. 금속 파우더 크기 및 수준은 최종 솔더 조인트의 열, 기계 및 전기적 특성을 조정하기 위하여 선택될 수 있다.
- [0034] 상기한 조성물에서, 제 2 파우더 성분은 제 1 솔더 파우더보다 좀더 작은 것부터 좀더 큰 것까지 범위의 입자 크기를 가질 수 있다. 하나의 바람직한 실시형태에서, 제 2 파우더의 입자 크기는 제 1 솔더 파우더와 실질적으로 동일한 크기이다. 다시 말해, 제 2 파우더는 평균 직경 0.02 내지 100 마이크로미터의 입자를 포함한다. 보다 바람직하게 입자는 0.02 내지 75 마이크로미터이다. 좀더 바람직하게 입자는 0.02 내지 50 마이크로미터이다. 특정한 상황에서는, 0.02 내지 5 마이크로미터의 입자 크기가 바람직하다. 하나의 실시형태에서, 입자, 특히 금속 입자는 바람직하게는 1nm 내지 100 마이크로미터이고, 보다 바람직하게는 10nm 내지 100 마이크로미터이다. 금속 입자는 10 마이크로미터 내지 100 마이크로미터일 수 있다. 한편, 금속 입자는 100 마이크로미터 내지 1000 마이크로미터의 평균 직경을 가질 수 있다.
- [0035] 세 번째 측면에서, 본 발명자들은 상이한 고체-액체 상 전이를 제외하고 유사한 용융 온도를 갖는 2가지의 비혼화성 합금의 혼합된 파우더가 유리하다는 것을 알아냈다. 따라서, 제 1 솔더 합금 및 제 2 솔더 합금은 유사한 용융 온도를 갖고 비혼화성을 띤다. 예를 들면, 일부 Bi 함유 합금은 액체-고체 전이 동안에 팽창 (음의 열 팽창 계수 (CTE))하는 반면, 많은 다른 것들은 수축 (양의 CTE)한다. 본 발명자들은 음의 CTE SnBi와, 유사한 용융 온도를 갖는 양의 CTE 합금의 입자들을 혼합함으로써, 저 응력 솔더 조인트 형성물을 얻을 수 있다는 것을 알아냈다. 본 발명자들은 이것이 2가지 합금이 가열시 혼합하지 않는다면 (즉, 혼화되지 않는다면) 발생할 것임을 추가로 알아냈다. 만약, 그것들이 서로 용해한다면, 결과로 얻은 합금은 그 자체의 특징적인 전이를 가질 것이다.
- [0036] 상기한 조성물에서, 제 2 파우더 성분은 바람직하게는 제 1 파우더 성분의 입자 크기에 필적하는 입자 크기를 가진다. 다시 말해, 제 2 파우더는 평균 직경이 1 내지 100 마이크로미터인 입자를 포함한다. 보다 바람직하게는, 입자는 평균 직경이 1 내지 75 마이크로미터이고, 가장 바람직하게는 1 내지 50 마이크로미터이다. 바람직하게는 제 1 파우더 및 제 2 파우더의 입자 크기는 실질적으로 동일하며, 이는 쉬운 취급 및 혼합을 용이하게 하기 때문이다.
- [0037] 유사한 용융 온도에 의해, 바람직하게는 제 1 솔더 및 제 2 솔더 합금은 최대한 25°C 이내의 용융 온도를 가진다는 것을 의미한다. 보다 바람직하게는 제 1 솔더 합금 및 제 2 솔더 합금은 최대한 10°C 이내의 용융 온도, 가장 바람직하게는 1°C 이내의 용융 온도를 가진다.
- [0038] 바람직하게는 제 1 솔더 합금의 열 팽창 계수는 양이고, 제 2 솔더 합금의 열 팽창 계수는 음이다.
- [0039] 파우더가 서로 혼화되지 않도록 하기 위하여, 바람직하게는 적어도 제 2 파우더 성분은 비반응성 코팅층을 가진다. 이것은 본 발명의 유리한 이점을 달성하기 위해 알려진 파우더의 사용을 가능하게 한다.
- [0040] 바람직하게는 솔더 조성물은 탄화물, 질화물, 산화물 및 탄소 나노튜브와 같은 재료로부터 선택되는 추가의 파우더 성분, 바람직하게는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO, NiO 및 탄소 나노튜브로부터 선택되는 추가의 파우더 성분을 더 포함한다. 이들 성분들은 바람직하게는 본 명세서에 설명된 솔더 및 금속 입자에 따른 크기이다. 다시 말해, 바람직하게는 마이크로미터 스케일 상에서 가장 긴 평균 직경을 갖고, 바람직하게는 0.02 내지 100 마이크로미터를 가진다.
- [0041] 이들 성분들은 놀랍게도 리플로우 후에 합금 미세 구조의 변경을 가능하게 한다는 것이 밝혀졌다. 결과로서, 합금의 기계적 특성 및 열 피로 수명이 개선될 수 있다.
- [0042] 본 발명의 추가적 측면에 따르면, 제 1 파우더 성분 및 제 2 파우더 성분의 블렌드를 포함하는 솔더 조성물이 제공되며, 이때 제 1 파우더 성분은 제 1 솔더 합금이고, 제 2 파우더 성분은 탄화물, 질화물, 산화물 및 탄소



나노튜브와 같은 재료, 바람직하게는  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO$ ,  $NiO$  및 탄소 나노튜브와 같은 재료로부터 선택된다. 바람직하게는 제 2 파우더 성분은  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO$ ,  $NiO$  및 탄소 나노튜브 중 하나 또는 그 초과이다. 이러한 측면의 성분들은 상기한 측면의 성분들에 상응한다. 예를 들어, 이러한 측면에서의 사용을 위한 제 1 파우더 성분은 본 명세서에 설명된 임의의 제 1 파우더 성분과 동일할 수 있다.

- [0043] 본 발명의 추가적 측면에 따르면, 본 명세서에 설명된 솔더 조성물을 포함하는 솔더 가능한 페이스트가 제공된다. 다시 말해, 페이스트는 플럭스와 함께 본 발명의 파우더 블렌드를 포함한다. 적합한 플럭스는 종래에 잘 알려진 것이다.
- [0044] 그런 다음, 본 발명의 조성물은 바, 스틱, 고체 또는 플럭스 함유 와이어 (flux cored wire), 호일 또는 스트립, 프리폼, 볼 그리드 어레이 조인트 (ball grid array joint)에서 사용하기 위한 예비 도포된 필름 또는 프리 스탠딩 필름 또는 솔더 구, 또는 미리 형성된 솔더 조각 또는 리플로우되거나 또는 고화된 솔더 조인트의 형태로 가공될 수 있다.
- [0045] 본 발명의 추가적 측면에 따르면, 본 명세서에 설명된 솔더 조성물을 형성하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 제 1 파우더 성분과 제 2 파우더 성분을 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0046] 본 발명의 추가적 측면에 따르면, 본 명세서에 설명된 조성물 또는 본 명세서에 설명된 솔더 가능한 페이스트의 솔더링 방법에서의 용도가 제공된다.
- [0047] 본 발명의 추가적 측면에 따르면, 솔더링된 조인트를 형성하기 위한 본 명세서에 설명된 조성물 또는 본 명세서에 설명된 솔더 가능한 페이스트의 용도가 제공된다.
- [0048] 추가적 측면에서, 본 발명은 제 1 측면 내지 제 5 측면의 합금을 포함하는 솔더링된 조인트를 제공한다.
- [0049] 추가적 측면에서, 본 발명은 제 1 측면 내지 제 5 측면의 합금의 솔더링 방법에서의 용도가 제공된다. 이러한 솔더링 방법은 웨이브 솔더링, 표면 실장 기술 (SMT) 솔더링, 다이 어태치 솔더링, 열 계면 솔더링, 핸드 솔더링, 레이저 및 RF 유도 솔더링 및 리워크 솔더링을 포함하지만, 이것들로 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 추가적 측면에서, 본 발명은 제 1 성분 및 제 2 성분의 블렌드를 포함하는 솔더 조성물을 제공하며, 이때 제 1 성분은 제 1 솔더 합금이고, 제 2 성분은 제 2 솔더 합금 또는 금속이다. 상기에서 설명된 본 발명의 측면의 바람직한 특징은 또한 본 발명의 이러한 측면과 관련하여 바람직하다. 제 1 성분 및/또는 제 2 성분은 파우더, 페이스트, 스트립, 호일, 구, 디스크 또는 프리폼의 형태일 수 있다. 바람직하게는 제 1 성분은 페이스트의 형태이다.
- [0051] 추가적 측면에서, 본 발명은 상기에서 설명된 솔더 조성물을 형성하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 혼합하는 단계를 포함한다. 바람직하게는 제 1 성분은 페이스트이고/거나 제 2 성분은 파우더, 페이스트, 스트립, 호일, 구, 디스크 또는 프리폼의 형태이다.
- [0052] 추가적 측면에서, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 솔더 조인트를 형성하는 방법을 제공한다:
- [0053] (i) 접합되는 2 또는 그 초과인 워크 피스를 제공하는 단계;
- [0054] (ii) 제 1 리플로우 온도를 가지는 제 1 솔더 성분을 제공하는 단계;
- [0055] (iii) 상기 제 1 리플로우 온도보다 높은 제 2 리플로우 온도를 가지는 제 2 솔더 성분을 제공하는 단계; 및
- [0056] (iv) 상기 제 1 솔더 성분 및 제 2 솔더 성분을 접합되는 워크 피스의 근처에서 가열하는 단계로서, 상기 가열은 제 1 리플로우 온도보다 높거나 또는 그 온도에서, 그리고 제 2 리플로우 온도 미만에서 수행된다.
- [0057] 상기에 설명된 본 발명의 제 1 측면 내지 제 5 측면과 관련된 이점은 또한 본 발명의 이러한 측면의 방법에 의해 나타내어진다.
- [0058] 접합되는 워크 피스는 예를 들어, 회로 기관 및 회로 부품일 수 있다. 상기 방법은 예를 들어, 인쇄 회로 보드의 제조에 이용될 수 있다. 제 1 솔더 성분은 제 1 합금 성분일 수 있고, 파우더, 페이스트, 스트립, 호일, 구, 디스크 또는 프리폼의 형태일 수 있고, 바람직하게는 페이스트의 형태일 수 있다. 제 2 솔더 성분은 제 2 솔더 합금 또는 금속일 수 있으며, 파우더, 페이스트, 스트립, 호일, 구, 디스크 또는 프리폼의 형태일 수 있다. 일단 솔더 성분들이 혼합되면, 이것들은 제 1 솔더 성분의 리플로우 온도보다 더 낮은 온도에서 가열될 수 있다. 상기에서 설명된 방법의 예는 다음과 같다:

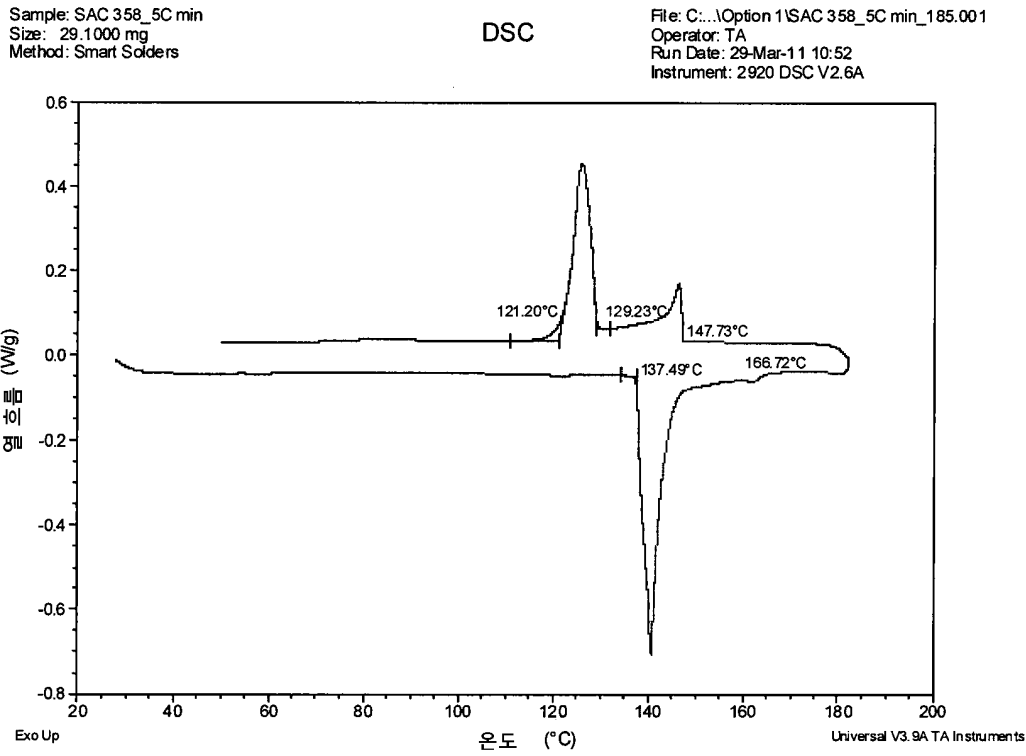
- [0059] 조립 방법은 다음을 포함한다:
- [0060] 솔더 페이스트를 인쇄 회로 보드에 도포하여 솔더 페이스트 증착물을 형성하는 단계;
- [0061] 상기 솔더 페이스트 증착물에 저온 프리폼을 두는 단계;
- [0062] 상기 인쇄 회로 보드를 상기 솔더 페이스트의 리플로우 온도에서 가공하여 저온 솔더 조인트를 생성하는 단계; 및
- [0063] 상기 저온 솔더 조인트를 상기 솔더 페이스트의 리플로우 온도보다 더 낮은 리플로우 온도에서 가공하는 단계.
- [0064] 본 발명은 이제 다음의 비제한적 실시예를 참조하여 설명될 것이다.
- [0065] 솔더 조성물의 약 80 중량% 양의 42Sn 58Bi 파우더 성분 및 약 20 중량%의 SAC305 파우더 (96.5% Sn, 0.5% Cu, 3% Ag)를 포함하는 솔더 조성물을 제조하였다. 테스트로 상기 합금은 42Sn 58Bi 파우더 단독에 비해 연성, 내열 피로 및 내크리프성이 개선되었다는 것이 밝혀졌다.
- [0066] 솔더 조성물의 약 80 중량% 양의 42Sn 58Bi 파우더 성분 및 약 20 중량%의 구리 금속 파우더를 포함하는 솔더 조성물을 제조하였다. 테스트로 상기 합금은 42Sn 58Bi 파우더 단독에 비해 연성, 내열 피로 및 전기 전도성이 향상되었다는 것이 밝혀졌다.
- [0067] 2가지 비스무스-함유 합금을 포함하는 솔더 조성물을 제조하였다. 선택된 합금 중 하나는 액체-고체 전이 동안에 팽창하였고 (-ve CTE), 다른 하나는 수축하였다 (+ve CTE). 이러한 조성물은 저응력 솔더 조인트를 야기하는 것으로 밝혀졌다.
- [0068] 2가지 솔더 조성물을 제조하였다. 첫번째는 82.9 wt% SAC305 및 17.1 wt% Sn58Bi로 구성되었고, 두번째는 82.9 wt% SACX0307 (Sn0.3Ag0.7Cu0.1Bi) 및 17.1 wt% Sn58Bi을 함유하였다. 칩 전단 저항과 핀 인장 저항의 측정값은 그 값들이 벤치 마크 합금 Sn57.6Bi0.4Ag와 비슷했음을 나타냈다.
- [0069] 본 출원은 예로서, 다음의 도면을 포함한다.
- [0070] 도 1a 및 도 1b는 2가지 솔더 조성물 용융의 시차 주사 열량 측정 (DSC) 자취를 보여준다 (샘플 크기: 각각 29.1000mg 및 29.3000mg; 기구: 2920 DSC V2.6A). 첫번째는 20% SAC 및 80% Sn58Bi의 혼합물이다. 두번째는 Sn45Bi이다. SAC가 217°C의 용융 온도를 가지지만, 이들 자취는 유사하다. SAC는 SAC의 용융 온도보다 훨씬 낮은 Sn58Bi에 잘 용해된다. 동시에 제 1 혼합물은 Sn58Bi 단독보다 불 전단 시험에서 현저히 더 높은 전단력을 보여주는 것으로 밝혀졌다 (949 대 911). DSC 자취를 17.1% Sn58Bi 및 82.9% Sn0.3Ag0.7Cu0.1Bi (SACX0307)의 혼합물에 대하여도 또한, 얻었다. 초기 주사는 SnBi 합금의 용융에 상응하는 저온 피크를 보여 주었다. 그러나, 이 피크는, 액체 Sn58Bi에 SACX0307을 용해시킴으로써 모든 저온 상이 고온 상으로 변환되는 것을 나타내는 이후의 주사에서 사라졌다.
- [0071] 도 2a 및 도 2b는 나노 또는 마이크로 크기의 Ag 입자의 첨가시 SnBi의 탄성률 개선을 나타낸다. 도 2a에서, 입자는 20 나노미터 내지 1 마이크로미터의 평균 입자 크기를 가지는 나노 크기의 입자이다. 도 2b에서, Ag 입자는 그 크기가 1 마이크로미터 내지 100 마이크로미터이다. 알 수 있는 바와 같이, 심지어 소량 (1%)의 Ag 입자라도 탄성률에 현저한 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다. 은 입자의 첨가는 솔더의 열 및 전기 전도성을 개선시킨다. Sn58Bi 솔더의 유리 (free) 은 입자의 존재는 놀랍게도 그것의 열 전도성을 50% 보다 더 증가시키는 것으로 밝혀졌다. 더욱이, 은 첨가는 합금의 미세 구조를 변화시킨다. 심지어 5%까지의 Ag 첨가는 놀랍게도 긴 Ag<sub>3</sub>Sn 결정을 초래하지 않는 것으로 밝혀졌다. 도 2a에서, 탄성률 값은 다음의 솔더에 대해 나타낸 것이다 (왼쪽에서 오른쪽으로): Sn58Bi, Sn58Bi + 1% 나노 크기 Ag의 혼합물, Sn58Bi + 3% 나노 크기 Ag의 혼합물 및 Sn58Bi + 5% 나노 크기 Ag의 혼합물. 도 2b에서, 탄성률 값은 다음의 솔더에 대해 나타낸 것이다 (왼쪽에서 오른쪽으로): Sn58Bi, Sn58Bi + 1% 마이크로 크기 (1 내지 100 마이크로미터) Ag의 혼합물, Sn58Bi + 3% 마이크로 크기 Ag의 혼합물 및 Sn58Bi + 5% 마이크로 크기 Ag의 혼합물.
- [0072] 도 3은 표준 Sn58Bi 솔더 (좌측)의 전단 강도 및 본 발명에 따른 솔더 조성물 (Sn58Bi+20% SAC305)의 전단 강도를 비교한 것을 보여준다. Sn58Bi 파우더에 SAC305 파우더를 첨가함으로써, 리플로우 후 더 낮은 Bi를 갖는 최종 조성물을 야기시키고, 또한 더 높은 전단 강도를 보여준다.
- [0073] 도 4a 내지 도 4c는 본 명세서에 설명된 많은 솔더 조성물의 결정 구조를 보여주는 다양한 현미경 사진을 보여준다. 도 4a 및 도 4b는 각각 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가한 Sn45Bi 및 Sn58Bi 합금의 미세 구조를 각각 보여준다. 각각의 경

우에서, 알루미늄 파우더를, 구리 절취 시편에 인쇄된 페이스트 플럭스에 첨가하였다. Sn45Bi 및 Sn58Bi의 얇은 프리폼을 플럭스 상에 두었다. 핫 플레이트 상에서 185°C에서 가열하고, 공기 중에서 냉각하였다. 알루미늄 입자의 솔더로의 확산으로 인해, 솔더의 미세 구조는 계면 근처에서 두드러지게 정제된다.

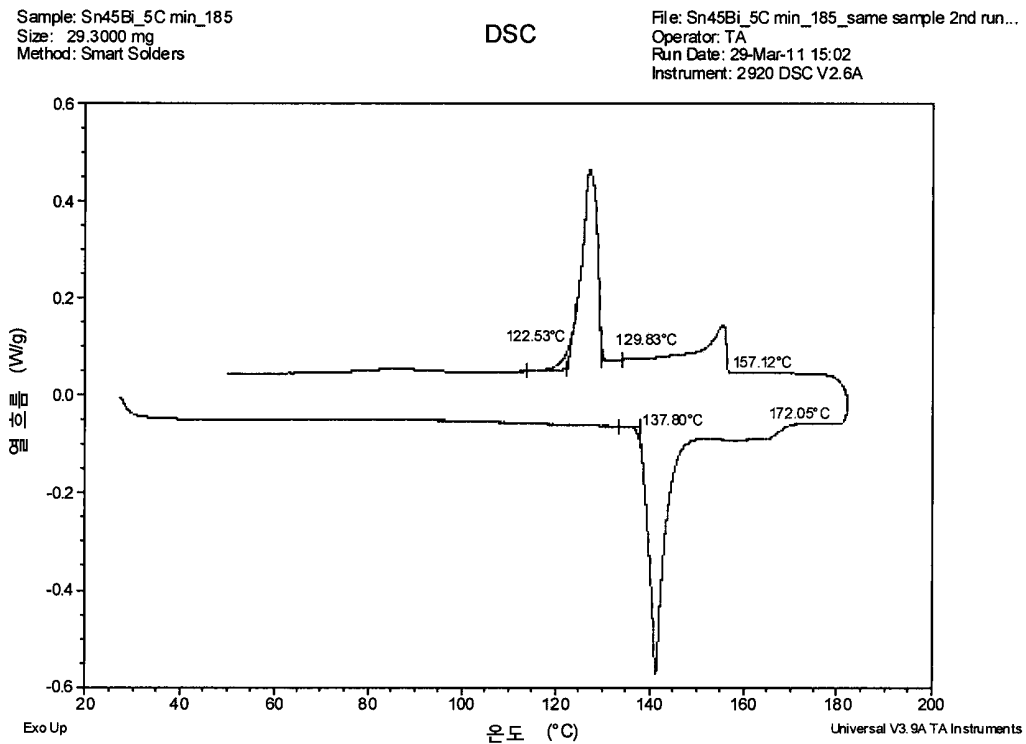
- [0074] 도 4c는 구리 입자를 갖는 Sn58Bi 합금의 현미경 사진을 보여준다. 알 수 있는 바와 같이, 구리 입자는 SnBi 합금 매트릭스에 균일하게 분산된다. CuSn IMC층이 입자의 표면에서 보이지만, 입자의 대부분은 순수한 구리이다.
- [0075] 도 5a 및 도 5b는 Sn45Bi 솔더 합금에 니켈을 첨가한 것을 증명한다. 도 5a에서, 존재하는 Ni은 없다. 도 5b에서, 0.02 Ni을 포함하고, 이것은 현저한 입자 정제 효과를 갖는다.
- [0076] 도 6a, 도 6b 및 도 6c는 Sn58Bi + 22.4wt% SAC305의 혼합물 (다이아몬드), Sn58Bi + 22.4wt% SACX0307의 혼합물 (사각형) 및 Sn45Bi (삼각형)에 대하여, 열 사이클 동안의 전단력 (6a), 인장력 (6b) 및 금속간 화합물 (IMC) 성장 (6c)의 변화를 나타낸다. 열 사이클의 조건은 -40 내지 125°C, 10분의 체류 시간 및 1000 사이클이었다. 도 6a 및 도 6b는 본 발명의 솔더의 전단력 및 인장력 (납의 당김 저항)의 값이 열 사이클 후에 상기 Sn45Bi 보다 덜 감소하는 것을 나타낸다. 도 6c는 열 사이클 동안의 IMC 성장이 Sn45Bi에 비해 본 발명의 솔더가 훨씬 더 낮음을 나타내며, 본 발명의 솔더에 대한 훨씬 우수한 솔더 조인트 신뢰성을 나타낸다.
- [0077] 도 7은 Sn58Bi + SAC305의 혼합물 (원) 및 Sn45Bi (사각형)에 대한 내충격 강하 데이터를 보여준다. Sn58Bi + SAC305의 혼합물의 내충격 강하 (결함에 대한 평균 강하 수: 200.3)는 Sn45Bi의 내충격 강하 (결함에 대한 평균 강하 수: 167.2)에 비해 분명히 더 높다.
- [0078] 도 8a는 합금에 대한 전단 강도 값을 증명한다 (왼쪽에서 오른쪽으로): Sn58Bi (캐스팅로서), Sn58Bi (캐스팅 후 48시간), Sn58Bi + 1 wt% 마이크론 크기 Ag 입자의 혼합물 (캐스팅 후 48시간), Sn58Bi + 3 wt% 마이크론 크기 Ag 입자의 혼합물 (캐스팅 후 48시간), Sn58Bi + 1 wt% 마이크론 크기 Ag 코팅된 Cu 입자의 혼합물 (캐스팅 후 48시간), Sn58Bi + 3 wt% 마이크론 크기 Ag 코팅된 Cu 입자의 혼합물 (캐스팅 후 48시간) 및 Sn58Bi + 5 wt% 마이크론 크기 Ag 코팅된 Cu 입자의 혼합물 (캐스팅 후 48시간). Ag의 첨가로 에이징의 결과로 손실되는 전단 강도가 회복된다 (3 wt% Ag 입자에 대해 14.6% 증가).
- [0079] 도 8b는 합금에 대한 경도 값을 증명한다 (왼쪽에서 오른쪽으로): Sn58Bi, Sn58Bi + 1 wt% 마이크론 크기 Ag 입자의 혼합물, Sn58Bi + 3 wt% 마이크론 크기 Ag 입자의 혼합물, Sn58Bi + 5 wt% 마이크론 크기 Ag 입자의 혼합물, Sn58Bi + 1 wt% 나노미터 크기 Ag 입자의 혼합물, Sn58Bi + 3 wt% 나노미터 크기 Ag 입자의 혼합물 및 Sn58Bi + 5 wt% 나노미터 크기 Ag 입자의 혼합물. 경도는 3 wt% 마이크론 크기 Ag 입자의 첨가로 25%까지 증가한다.
- [0080] 본 발명에서 청구하는 조성물은 LED 조립, 태양 전지 태빙 (tabbing) 및 가선 (stringing), 반도체 말미 공정 및 다이 부착을 포함하는 적용 분야에 유용하지만, 이것들로 한정되는 것은 아니다. 최종 형태 인자는 적용 분야에 의존하지만, 솔더는 페이스트, 프리폼, 필름 및 와이어를 포함하는 어떠한 형태로도 만들어질 수 있지만, 이것들로 한정되는 것은 아니며, 세정 가능한 또는 무-세정 플럭스 화합물과 조합될 수 있다.
- [0081] 본 발명의 요소 또는 본 발명의 바람직한 실시형태를 도입할 때에, 관사 "하나의 (a)", "하나의 (an)", "그 (the)" 및 "상기 (said)"는 하나 또는 그 이상의 요소가 있다는 것을 의미하고자 한다. "포함하는 (comprising)", "포함하는 (including)" 및 "가지는 (having)"이란 용어는 포괄시키고자 하는 것이며, 나열된 요소 이외의 추가 요소가 있을 수 있다는 것을 의미하도록 하기 위한 것이다.
- [0082] 전술한 상세한 설명은 설명 및 도시의 방식으로 제공되며, 첨부된 특허청구범위의 범위를 제한하려는 것은 아니다. 본 명세서에 도시된 본 발명의 바람직한 실시형태에서의 많은 변형이 당업자에게 명백할 것이며, 첨부된 특허청구범위 및 그 등가물의 범위 내에 있다.

도면

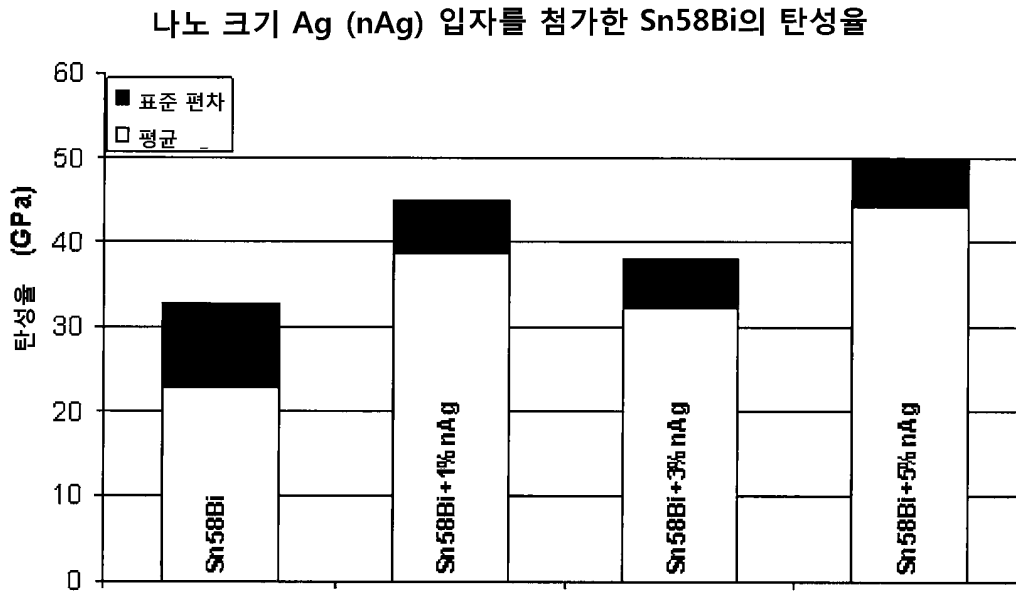
도면1a



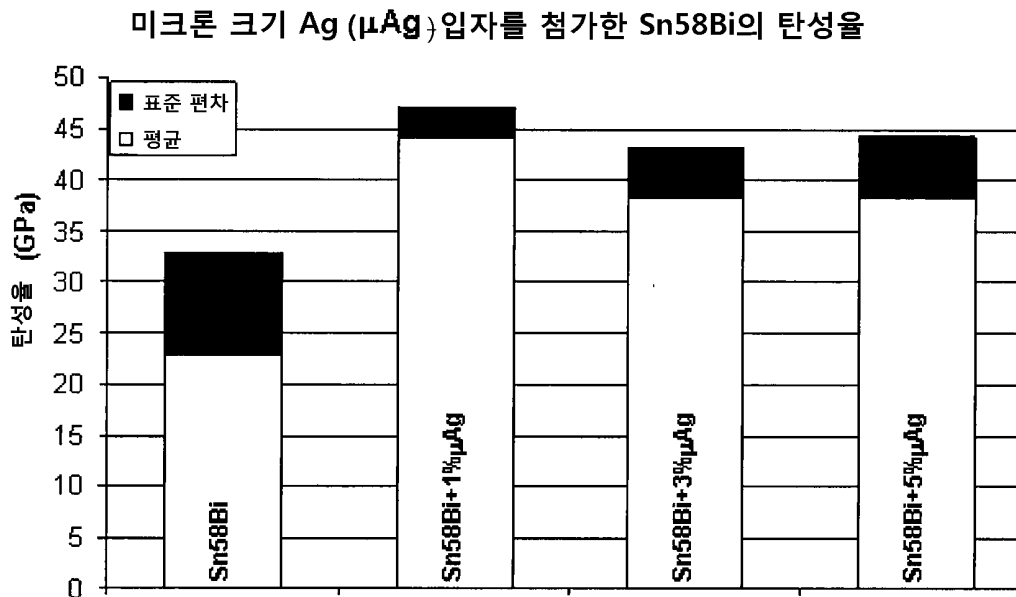
도면1b



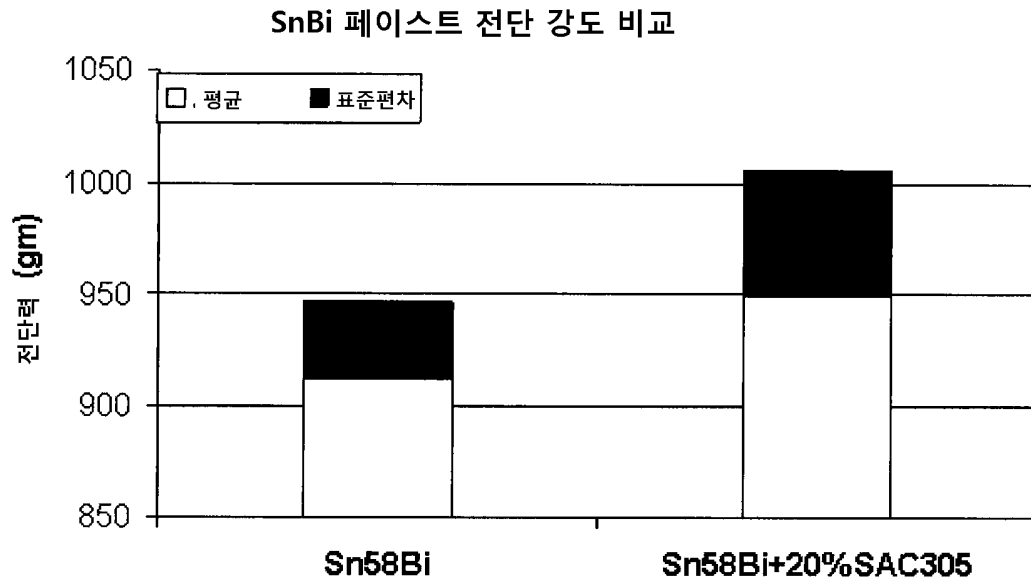
도면2a



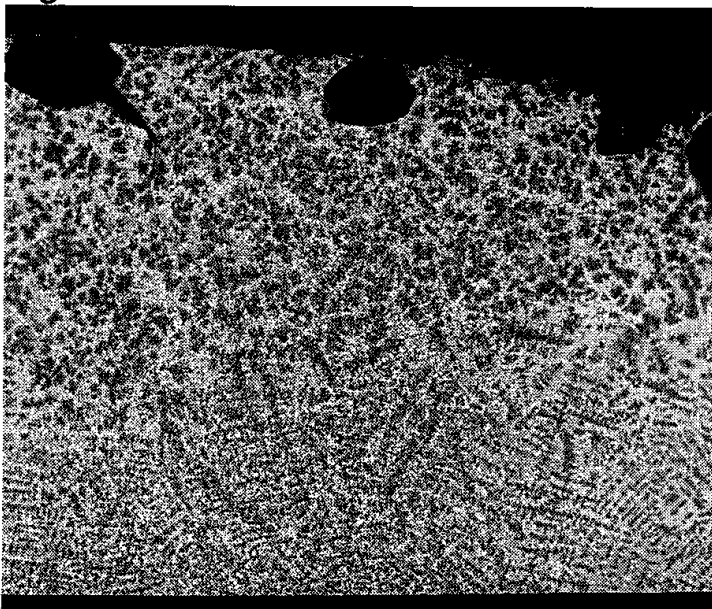
도면2b



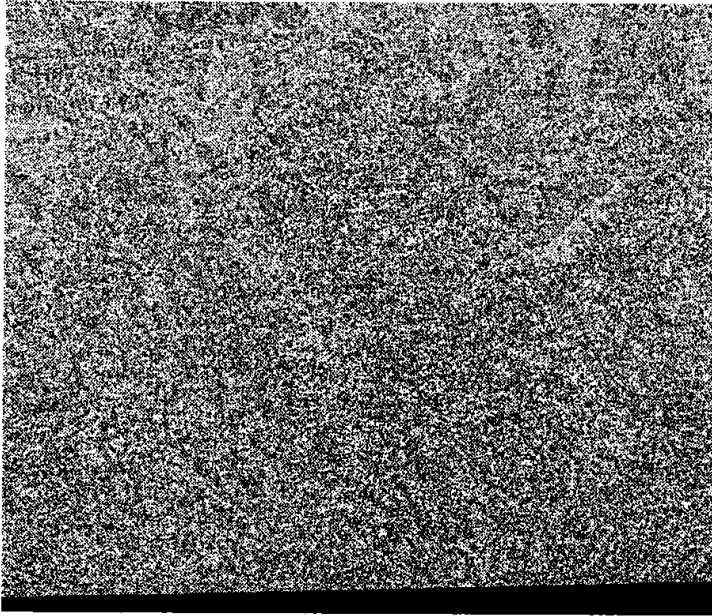
도면3



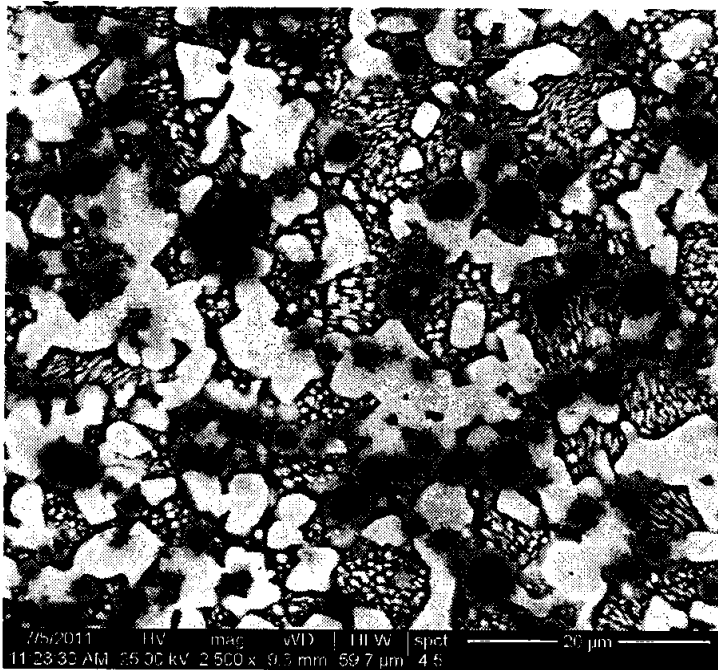
도면4a



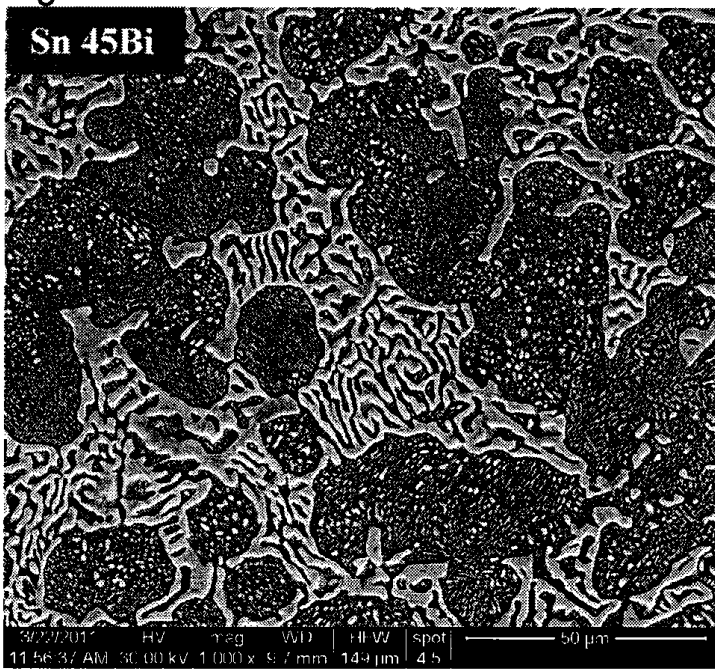
도면4b



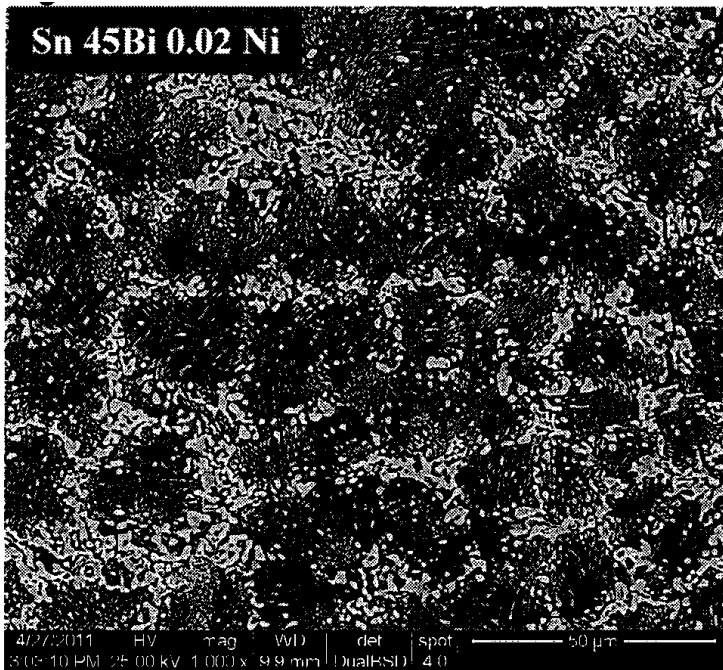
도면4c



도면5a

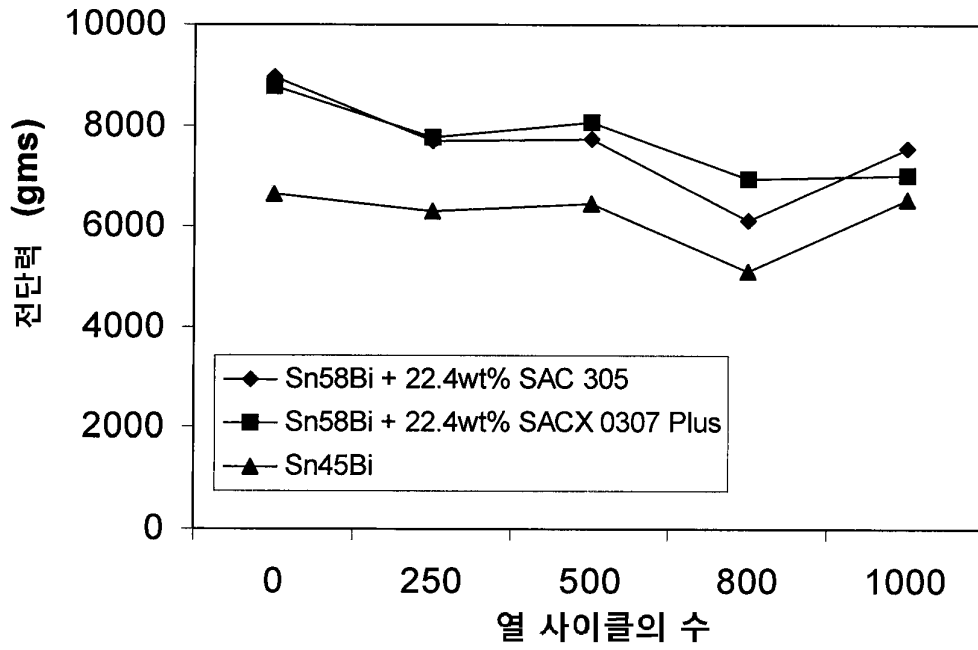


도면5b

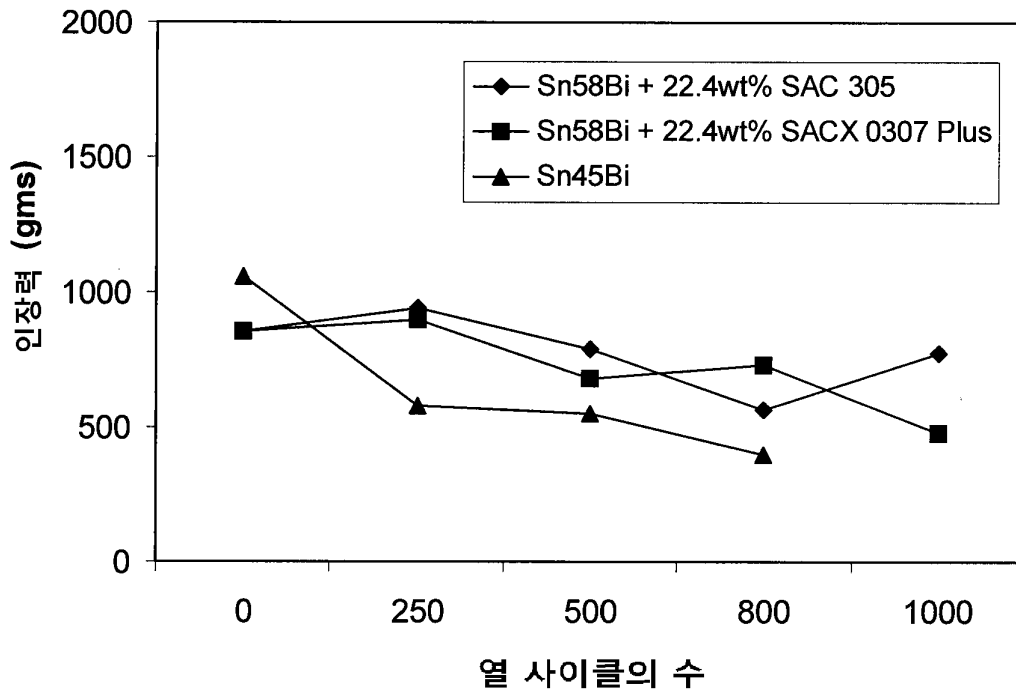




도면6a

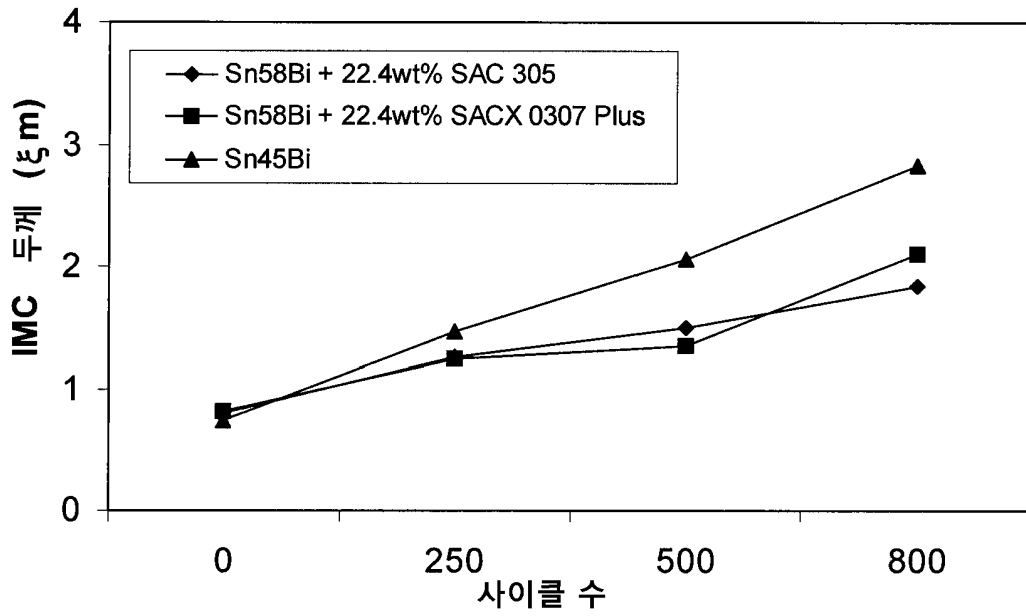


도면6b

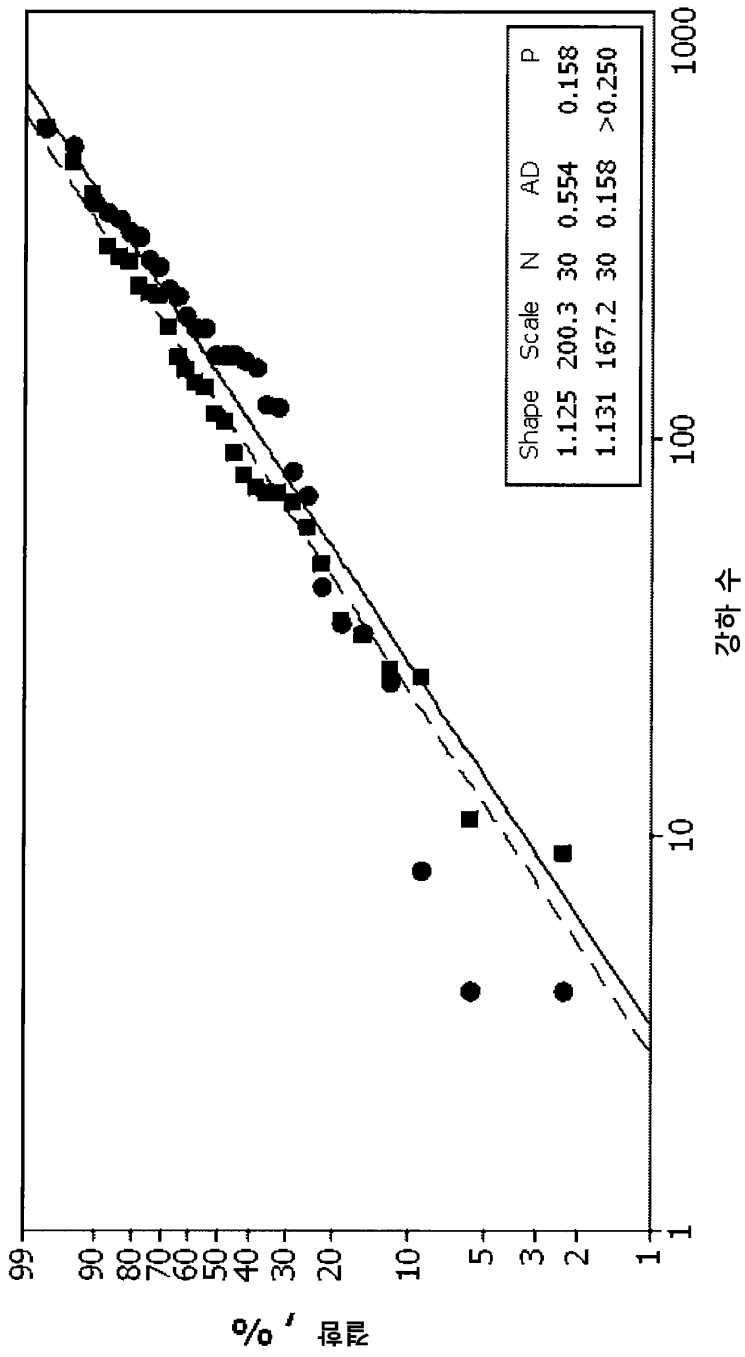


도면6c

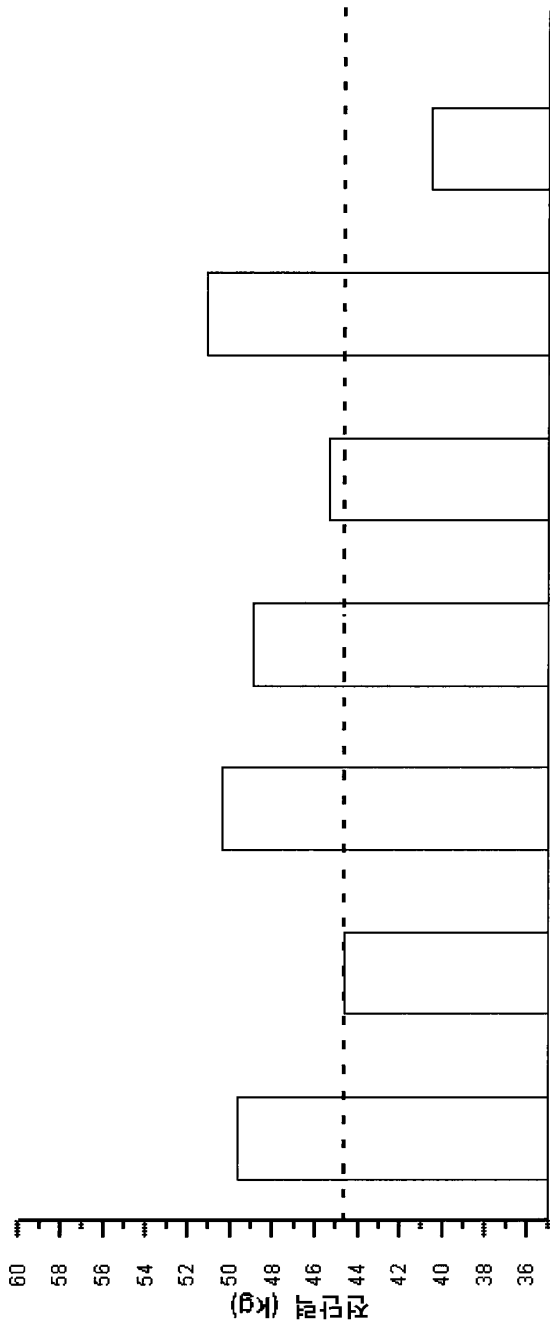
열 사이클 후 IMC 두께의 효과



도면7



도면8a



도면8b

