

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 345 810**

51 Int. Cl.:

B23K 35/26

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2001 E 01400534 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **20.12.2017 EP 1245328**

54 Título: **Utilización de plata en una pasta de soldadura sin plomo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
12.03.2018

73 Titular/es:

**SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD. (100.0%)
23 Senju-Hashido-cho Adachi-ku
Tokyo, 120-8555, JP**

72 Inventor/es:

**KATOH, RIKIYA;
MUNEKATA, OSAMU y
TOYODA, YOSHITAKA**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 345 810 T5

DESCRIPCIÓN

Utilización de plata en una pasta de soldadura sin plomo

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a la utilización de Ag en una pasta de soldadura sin plomo que es apta para la soldadura por reflujo de componentes del chip y que puede evitar la aparición de cabeceo durante la soldadura por reflujo.

2. Descripción de la técnica relacionada

15 Entre los procedimientos de soldadura utilizados frecuentemente en la actualidad, el procedimiento de soldadura por reflujo es particularmente adecuado para unir componentes electrónicos sumamente pequeños a paneles de circuito impreso. En la soldadura por reflujo, una pasta de soldadura que contiene polvo de soldadura fino y un fundente se aplica a las áreas seleccionadas de un panel de circuito impreso imprimiendo la retícula a través de una máscara metálica o retícula de seda. Los dispositivos electrónicos se montan a continuación sobre la pasta
20 de soldadura aplicada y mantenida temporalmente en su lugar sobre el panel del circuito impreso por la adherencia de la pasta de soldadura. El panel del circuito impreso y los dispositivos electrónicos se calientan a continuación, habitualmente en un horno, para fundir el polvo de soldadura en la pasta. La pasta fundida se enfría a continuación para solidificar la soldadura fundida, formando de este modo juntas soldadas entre los dispositivos electrónicos y el panel del circuito.

25 El procedimiento de soldadura por reflujo permite que diminutos dispositivos electrónicos se coloquen exactamente sobre un panel de circuito impreso y no se produce un puentado no deseado de la soldadura entre dispositivos electrónicos adyacentes, de modo que puede producir paneles de circuito impreso de alta precisión y fiabilidad. Este procedimiento también tiene una excelente productividad.

30 Sin embargo, un problema que ha surgido cuando se sueldan diminutos componentes electrónicos a los paneles de circuito impreso por soldadura por reflujo es el fenómeno del cabeceo (denominado también como fenómeno de Manhattan). En este fenómeno, un extremo de un dispositivo electrónico se separa de un panel de circuito impreso durante el reflujo mientras que su extremo opuesto queda unido al panel del circuito, como resultado de lo cual un extremo sube y el dispositivo electrónico adopta una orientación más o menos vertical. El cabeceo es
35 producido por una diferencia en el tiempo en el que la pasta de soldadura se funde en los extremos opuestos de un dispositivo electrónico durante el calentamiento en un horno de reflujo. La tensión superficial que la soldadura fundida ejerce sobre un componente electrónico es mayor que la fuerza adhesiva ejercida por la adherencia de la soldadura en estado no fundido. Por consiguiente, si la pasta de soldadura en un primer extremo de un dispositivo electrónico funde mientras que la pasta de soldadura en un segundo extremo del dispositivo está todavía sin fundir, la tensión superficial ejercida por la soldadura fundida en el primer extremo ejerce una fuerza
40 hacia abajo en el primer extremo que puede ser lo bastante fuerte para desprender el segundo extremo del dispositivo electrónico desde el panel del circuito impreso y dar lugar a que el segundo extremo oscile hacia arriba alrededor del primer extremo. Cuando un dispositivo electrónico experimenta cabeceo, el segundo extremo del dispositivo electrónico no está conectado eléctricamente al panel del circuito impreso, de modo que el dispositivo no puede funcionar apropiadamente. El cabeceo es específicamente un problema con los componentes del chip sin plomo, que son sumamente pequeños y frecuentemente tienen unas dimensiones máximas inferiores a un milímetro, haciendo que sean muy sensibles al cabeceo cuando existe un desequilibrio en las fuerzas que actúan en sus extremos durante la soldadura por reflujo.

50 Se ha descubierto que el cabeceo puede evitarse mediante la utilización de una aleación de soldadura de dos picos, que es una soldadura que tiene dos picos en una curva DSC (calorímetro de exploración diferencial) entre sus temperaturas de sólido y líquido, ocurriendo alguna transformación de fases a la temperatura de cada pico. Por contraste, una aleación para soldadura eutéctica tiene solamente un solo pico en la curva DSC entre sus
55 temperaturas de sólido y líquido.

Sin embargo, las aleaciones de soldadura de dos picos que han sido propuestas de este modo en gran medida para su utilización en pastas de soldadura son soldaduras que contienen plomo. Por ejemplo, la patente US nº 6.050.480 da a conocer aleaciones con soldadura de dos picos que contienen hasta aproximadamente 40% en
60 masa de plomo.

En los últimos años, ha aparecido un movimiento en la industria electrónica contrario a la utilización de soldaduras que contienen plomo debido al daño medioambiental que puede producirse cuando el equipo electrónico que emplea soldaduras que contiene plomo se descarga en vertederos y el plomo en los lixiviados de la soldadura se introduce en los suministros de agua.

El documento WO 0048784 da a conocer un procedimiento para reducir la sensibilidad al cabeceo mezclando dos tipos de polvos de aleación de soldadura para obtener la aleación final.

El documento JP H8-215880 A divulga una composición de soldadura sin plomo del resto Sn, 0,5-3,5% en peso de Ag, y 0,5-2,0% en peso de Cu.

Por consiguiente, existe una gran necesidad en la industria electrónica de proporcionar una pasta de soldadura sin plomo que sea adecuada para la soldadura por reflujo de dispositivos electrónicos sin la aparición de cabeceo.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de un 0,2-1,0 por ciento en masa de Ag en una pasta de soldadura sin plomo para prevenir el cabeceo como se define en la reivindicación 1.

Preferentemente, la magnitud del primer pico es menor o igual a la magnitud del segundo pico.

La aleación de la soldadura puede incluir varios componentes adicionales, tal como un elemento que mejora la resistencia o un elemento que impide la oxidación.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una curva DSC (calorímetro de exploración diferencial) de una aleación de soldadura con Sn-0,5Ag.

La figura 2 es una curva DSC de una aleación de soldadura con Sn-1Ag.

La figura 3 es una curva DSC de una aleación de soldadura con Sn-0,5Ag-0,1Ni.

La figura 4 es una curva DSC de una aleación de soldadura con Sn-1Ag-0,1P.

La figura 5 es una curva DSC de una aleación de soldadura con Sn-3,5Ag.

La figura 6 es una curva DSC de una aleación de soldadura con Sn-2Ag-0,5Cu.

Descripción de las formas de realización preferidas

Una aleación de soldadura de dos picos que utiliza Ag en una pasta de soldadura según la presente invención está pensada para evitar el cabeceo experimentando la fusión gradual a lo largo de un intervalo de temperaturas y de este modo prolongando el tiempo durante el que tiene lugar la fusión. Con una aleación de soldadura eutéctica, si la soldadura comienza a fundir en diferentes momentos en los extremos opuestos de un dispositivo electrónico, la soldadura en un extremo del dispositivo electrónico puede alcanzar un estado completamente fundido aunque la soldadura en el extremo opuesto del dispositivo electrónico esté todavía en un estado no fundido. En este caso, la soldadura en un estado completamente fundido ejercerá una fuerza de tensión mucho mayor en el dispositivo electrónico que la soldadura no fundida, y el desequilibrio en las fuerzas de tensión puede producir cabeceo del dispositivo electrónico. Con una aleación de soldadura de dos picos, las fuerzas que actúan en los extremos opuestos de un dispositivo electrónico durante la fusión de la soldadura pueden estar equilibradas con el fin de impedir el cabeceo. Si la soldadura en el primer extremo del dispositivo electrónico comienza a fundirse antes de la soldadura en el segundo extremo, dado que la fusión se produce gradualmente, antes de que la soldadura en el primer extremo se ha fundido completamente, la soldadura en el segundo extremo comienza a fundirse, de modo que se consigue un estado en el que la soldadura en ambos extremos está en un estado semifundido. Esto es, cuando la soldadura en el primer extremo comienza a fundir, ejerce una tensión superficial débil en un estado semifundido, pero la tensión superficial en este estado no es lo bastante grande para superar la fuerza adhesiva que actúa sobre el segundo de los dispositivos electrónicos por la soldadura no fundida en el segundo extremo. Cuando la soldadura en el segundo extremo comienza a fundir, ejerce una tensión superficial débil sobre el segundo extremo, que es más fuerte que la fuerza adhesiva que ejerce en estado no fundido. Cuando la soldadura en el primer extremo alcanza posteriormente un estado completamente fundido, ejerce una tensión superficial más fuerte sobre el primer extremo. Sin embargo, la tensión superficial ejercida por la soldadura medio fundida en el segundo extremo es suficientemente grande para resistir la tensión superficial más fuerte ejercida por la soldadura completamente fundida en el primer extremo, de modo que no tiene lugar ningún cabeceo.

Por lo tanto, una soldadura de dos picos puede evitar el cabeceo durante la soldadura por reflujo consiguiendo un equilibrio entre las fuerzas de tensión que actúan en los extremos opuestos de un dispositivo electrónico. Se cree que el cabeceo puede evitarse más eficazmente cuando la relación de las fuerzas de tensión que actúan en

los extremos opuestos de un dispositivo electrónico durante la fusión de la soldadura es como máximo de aproximadamente 0,5.

Si el intervalo de la temperatura de solidificación (la diferencia entre las temperaturas del líquido y sólido) para una aleación de soldadura de dos picos es demasiado pequeño, el cabeceo no puede evitarse, ya que el comportamiento de la fusión de la aleación de la soldadura se parecerá a la de una aleación de soldadura eutéctica. Por otra parte, si el intervalo de la temperatura de solidificación es muy amplio, se necesita un periodo prolongado para la fusión, lo que puede dar como resultado la corrosión de los electrodos o el desarrollo de compuestos indeseables en las zonas que se están soldando, produciendo una disminución en la resistencia de la interfase de la unión. Un intervalo grande de solidificación también prolonga la duración del periodo requerido para la solidificación, aumentando las probabilidades de que se produzcan grietas en las juntas soldadas por vibraciones o impactos aplicados a las juntas durante el proceso de la solidificación. Por consiguiente, el intervalo de solidificación de una aleación de soldadura de dos picos que utiliza Ag en una pasta de soldadura según la presente invención está comprendido preferentemente entre aproximadamente 10 y 15°C.

Preferentemente el primer pico de absorción de calor en la curva DSC de una aleación de soldadura de dos picos utilizado en la presente invención es inferior o igual en magnitud al segundo pico, dado que ésta presenta ventajas al dar lugar a las fuerzas que actúan sobre un dispositivo electrónico debidas a la tensión superficial de la soldadura fundida para aumentar gradualmente a medida que avanza la fusión. Sin embargo, el efecto deseado no puede obtenerse cuando el primer pico es sumamente pequeño. El cabeceo puede evitarse de la manera más eficaz cuando el primer y segundo picos de la absorción de calor son aproximadamente de igual magnitud.

El punto de fusión de la aleación de la soldadura a base de Sn puede ser de 220°C o superior.

El contenido en Ag de la aleación de soldadura es preferentemente de 0,2 a 1,0% en masa. Si el contenido en Ag de la aleación de soldadura es inferior a 0,2% en masa, el primer pico de la absorción de calor se vuelve sumamente pequeño en comparación con el segundo pico. En este caso, actúa una fuerza muy pequeña debido a la tensión superficial sobre un dispositivo electrónico a la temperatura del primer pico, y la fuerza debida a la tensión superficial aumenta de repente en el segundo pico, de modo que existe un equilibrio inadecuado entre las fuerzas que actúan en los extremos opuestos de un dispositivo electrónico, y el cabeceo no pueden evitarse de manera eficaz. Por otra parte, si la aleación de soldadura contiene más del 1,0% en masa de Ag, el primer pico de absorción de calor en la curva DSC se vuelve significativamente mayor que el segundo pico, y el segundo pico desaparece sustancialmente. En este caso, también se desarrolla un desequilibrio entre las fuerzas debido a la acción de la tensión superficial en los extremos opuestos de un dispositivo electrónico y el cabeceo no pueden evitarse de manera eficaz.

La aleación de soldadura puede consistir esencialmente en Sn y Ag y también comprenden por lo menos uno de entre una variedad de elementos adicionales para suministrar la aleación con las propiedades deseadas. Por ejemplo, puede incluir uno o más elementos seleccionados de entre los elementos que mejoran la resistencia para mejorar las propiedades mecánicas y los elementos que impiden la oxidación para impedir la oxidación de la aleación de soldadura durante el calentamiento en el momento de la soldadura por reflujo.

Ejemplos de elementos que mejoran la resistencia incluyen Sb, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr y Mo, de los cuales pueden emplearse uno o más. Cualquiera de estos metales forma una solución sólida o un compuesto intermetálico con Sn para mejorar la resistencia mecánica. Si la cantidad de estos elementos que se añade es demasiado grande, la temperatura del líquido de la aleación de soldadura aumenta de manera indeseada. Por consiguiente, la cantidad total de Sb y Cu es preferentemente como máximo del 1% de la masa total de la aleación de soldadura, mientras que la cantidad total de Ni, Co, Fe, Mn, Cr y Mo es preferentemente como máximo del 0,3% de la masa total de la aleación de soldadura.

Los ejemplos de elementos que impiden la oxidación incluyen uno o más de entre P, Ga y Ge. Si se añade una cantidad demasiado grande de estos elementos, la temperatura del líquido de la aleación de soldadura aumenta de manera no deseada, de modo que la cantidad total de estos elementos sea preferentemente como máximo del 0,2% en masa de la masa total de la aleación de soldadura.

Una pasta de soldadura que utiliza Ag según la presente invención puede prepararse mezclando el polvo de soldadura con un fundente viscoso de manera convencional. Normalmente, el polvo de soldadura tendrá un tamaño de partícula comprendido entre 100 y 400 mesh. Dicho polvo de soldadura puede prepararse por cualquier técnica apropiada, incluyendo, por ejemplo, la atomización con gas inerte (p. ej., gas argón o nitrógeno) y la atomización centrífuga.

El fundente viscoso que debe mezclarse con el polvo de soldadura puede ser un fundente insoluble en agua o un fundente soluble en agua. Un fundente insoluble en agua típico es un fundente a base de colofonia, pero pueden usarse otros fundentes insolubles en agua. La colofonia puede estar polimerizada o sin polimerizar. El fundente comprende normalmente un material de base tal como una colofonia, una pequeña cantidad de un

activador y opcionalmente un agente tixotrópico en un disolvente. Ejemplos de un activador para colofonia incluyen las sales de hidroháluro de amina, las sales de ácidos orgánicos de aminas y los ácidos orgánicos. Ejemplos de agente tixotrópico incluyen el aceite de ricino hidrogenado. Los disolventes útiles para los fundentes insolubles en agua incluyen éteres de glicol, alcoholes inferiores y terpeno.

5 Las proporciones de polvo de soldadura y fundente se seleccionan, por lo general, para dar una mezcla que tiene una consistencia apta para la impresión. Generalmente, la relación en peso del polvo de soldadura al fundente está comprendida entre 80:20 y 95:5 y preferentemente entre 85:15 y 92:8.

10 La pasta de soldadura puede aplicarse a las áreas seleccionadas en un panel de circuito impreso por impresión de la retícula u otro procedimiento conveniente. Una vez montados los dispositivos electrónicos sobre la pasta de soldadura aplicada, el panel del circuito se calienta en un horno a reflujo para fundir la aleación de soldadura, uniendo, de este modo, los dispositivos electrónicos al panel del circuito.

15 Las figuras 1 a 4 son curvas DSC de aleaciones de soldadura sin plomo en las que se utiliza Ag en una pasta de soldadura según la presente invención, y las figuras 5 y 6 son curvas DSC de ejemplos comparativos de aleaciones de soldadura sin plomo.

20 En primer lugar, se explicarán las aleaciones de soldaduras sin plomo de la figura 5 y la figura 6. La figura 5 es una curva DSC de una aleación de soldadura eutéctica con Sn-3,5Ag y la figura 6 es una curva DSC para una aleación de soldadura con S-2Ag-0,5Cu.

25 Dado que la aleación de soldadura Sn-3,5 Ag de la figura 5 es una aleación eutéctica binaria, tiene únicamente un solo pico grande de absorción de calor a 222°C, ligeramente superior a la temperatura eutéctica de 221°C. Cuando se realiza la soldadura por reflujo utilizando esta soldadura, la fuerza debida a la tensión superficial que actúa en un extremo del dispositivo electrónico que se está soldando aumenta repentinamente en el pico de absorción de calor de 222°C, y el cabeceo pueden tener lugar fácilmente.

30 La aleación de soldadura Sn-2Ag-0,5Cu de la figura 6 comienza a fundir a 217°C, un primer pico grande de absorción de calor aparece inmediatamente después a 218°C, y la mayor parte de la aleación de soldadura comienza a fundir. Un segundo pico de calor de absorción aparece a continuación a 223°C y la parte restante funde, y a continuación, la aleación de soldadura completa totalmente la fusión a 224°C, de tal modo que presente dos picos de absorción de calor en su curva DSC. Sin embargo, el primer pico es mucho mayor que el segundo pico, y la fuerza debida a la tensión superficial aumenta repentinamente en el primer pico, de tal modo que cuando esta aleación de soldadura se utilice para la soldadura por reflujo, se desarrolla un desequilibrio entre las fuerzas que actúan en los extremos opuestos de un dispositivo electrónico que se está soldando, y existe una probabilidad significativa de que tenga lugar el cabeceo.

40 La figura 1 es una curva DSC para la aleación de soldadura sin plomo Sn-0,5Ag. Comienza a fundir a 221°C, un primer gran pico de absorción de calor aparece inmediatamente después a 223°C, un segundo pico de absorción de calor que es mayor aparece a continuación a 231°C, y la fusión se completa totalmente a 234°C.

45 La figura 2 es una curva DSC para la aleación de soldadura sin plomo Sn-1Ag. Comienza a fundir a 221°C, un primer gran pico de absorción de calor aparece inmediatamente después a 223°C, un segundo gran pico de absorción de calor aparece a continuación a 230°C, y la fusión se completa totalmente a 232°C.

50 La figura 3 es una curva DSC para la aleación de soldadura sin plomo Sn-0,5Ag-0, 1Ni Comienza a fundir a 221°C, un primer gran pico de absorción de calor aparece inmediatamente después a 223°C, un segundo pico de absorción de calor que es mayor que el primer pico aparece a continuación a 231°C, y la fusión se completa totalmente a 234°C.

55 La figura 4 es una curva DSC para la aleación de soldadura sin plomo Sn-1Ag-0,1P. Comienza a fundir a 221°C, un primer gran pico de absorción de calor aparece inmediatamente después a 223°C, un segundo pico de absorción de calor aparece a continuación a 230°C, y la fusión se completa totalmente a 232°C.

60 Cada una de las aleaciones de soldadura de las figuras 1 a 4 es una aleación de dos picos con dos picos de absorción de calor en una curva DSC entre sus temperaturas de sólido y líquido, siendo el primer pico inferior o igual en magnitud que el segundo pico y ocurriendo al comienzo de la fusión y la mayor parte de la fusión se produce en el segundo pico. Por consiguiente, cada una de estas aleaciones presenta un modelo de fusión gradual que puede evitar de manera eficaz el cabeceo.

Ejemplos

65 Los siguientes ejemplos ilustran el rendimiento de una pasta de soldadura sin plomo que utiliza Ag según la presente invención y de los ejemplos comparativos de una pasta de soldadura sin plomo cuando se utiliza en la soldadura por reflujo.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se mezcló polvo de aleación de soldadura a una elevada temperatura que contiene 0,5% de Ag y un resto de Sn (diámetro de partícula medio de 30 µm) con un fundente de tipo resina convencional en las proporciones siguientes para obtener una pasta de soldadura.

Polvo de aleación de soldadura sin plomo: Sn-0,5Ag 90% en masa
Fundente de tipo pasta: 10% en masa

La figura 1 es una curva DSC de la aleación de soldadura de este ejemplo.

Ejemplo 2

Una pasta de soldadura con la composición descrita a continuación se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Polvo de aleación de soldadura sin plomo: Sn-1Ag-0,1Ni 90% en masa
Fundente de tipo pasta: 10% en masa

Ejemplo comparativo 1

En este ejemplo, se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 para obtener una pasta de soldadura con la siguiente composición.

Polvo de aleación de soldadura sin plomo: Sn-3,5Ag 90% en masa
Fundente de tipo pasta: 10% en masa

La figura 5 es una curva DSC para la aleación de soldadura de este ejemplo.

Ejemplo comparativo 2

De la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, se obtuvo una pasta de soldadura con la siguiente composición.

Polvo de aleación de soldadura sin plomo: Sn-2Ag-0,5Cu 90% en masa
Fundente de tipo pasta: 10% en masa

La figura 6 es una curva DSC para la aleación de soldadura de este ejemplo.

Se llevó a cabo una prueba de cabeceo utilizando las pastas de soldadura de los ejemplos de la presente invención descritos anteriormente y de los ejemplos comparativos. En la prueba de cabeceo, la soldadura se aplicó por impresión utilizando una máscara sobre un panel de circuito impreso, y a continuación 1.600 componentes de chips de tipo 1005 (que tienen la dimensión rectangular de 1 mm de longitud y 0,5 mm de anchura) se montaron en las zonas del panel del circuito impreso donde se había aplicado la pasta de soldadura. El panel del circuito impreso y los componentes del chip se calentaron en un horno por reflujo para fundir la pasta de soldadura y soldar los componentes del chip al panel del circuito impreso. Después de la soldadura, se realizó el recuento del número de componentes del chip que había experimentado cabeceo.

No se produjo cabeceo de ninguno de los componentes del chip soldados utilizando las pastas de soldadura del Ejemplo 1 y Ejemplo 2 según la presente invención. En cambio, 13 componentes del chip experimentaron cabeceo para el Ejemplo Comparativo 1 y 6 componentes del chip experimentaron cabeceo para el Ejemplo Comparativo 2, ilustrando la gran fiabilidad de la pasta de soldadura sin plomo que utiliza Ag según la presente invención en comparación con las pastas de soldadura sin plomo convencionales.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de 0,2 – 1,0 por ciento en masa de Ag en una pasta de soldadura sin Pb para prevenir el cabeceo durante una soldadura por reflujo de los componentes de chip sin plomo, en la que la pasta de soldadura consiste en una mezcla de un polvo de aleación de soldadura de dos picos a base de Sn sin plomo mezclada con un fundente, y en la que la aleación de soldadura, tras la adición de Ag, consiste en 0,2 - 1,0 por ciento en masa de Ag, por lo menos uno de los (i) a (iii) enumerados a continuación y el resto de Sn y presentando un primer pico de absorción de calor en una curva del calorímetro por exploración diferencial al comienzo de la fusión de la aleación de soldadura y un segundo pico cuando la mayor parte de la aleación de soldadura se funde posteriormente:
- (i) por lo menos un elemento de entre Sb y Cu en una cantidad total de a lo sumo 1,0 por ciento en masa;
 - (ii) por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste en Ni, Co, Fe, Mn, Cr y Mo en una cantidad total de a lo sumo 0,3 por ciento en masa;
 - (iii) por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste en P, Ga y Ge en una cantidad total de a lo sumo 0,2 por ciento en masa.

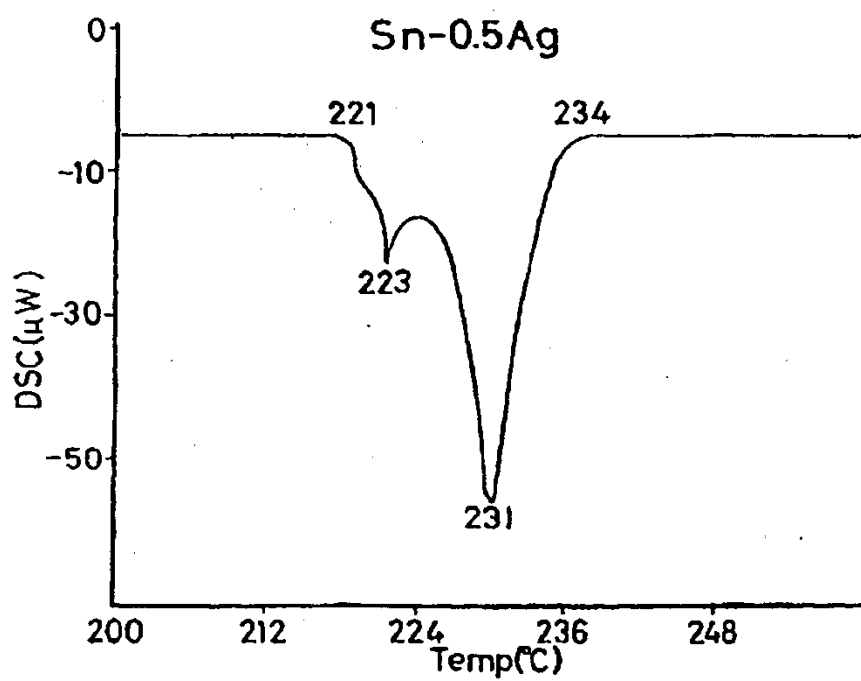


Fig. 1

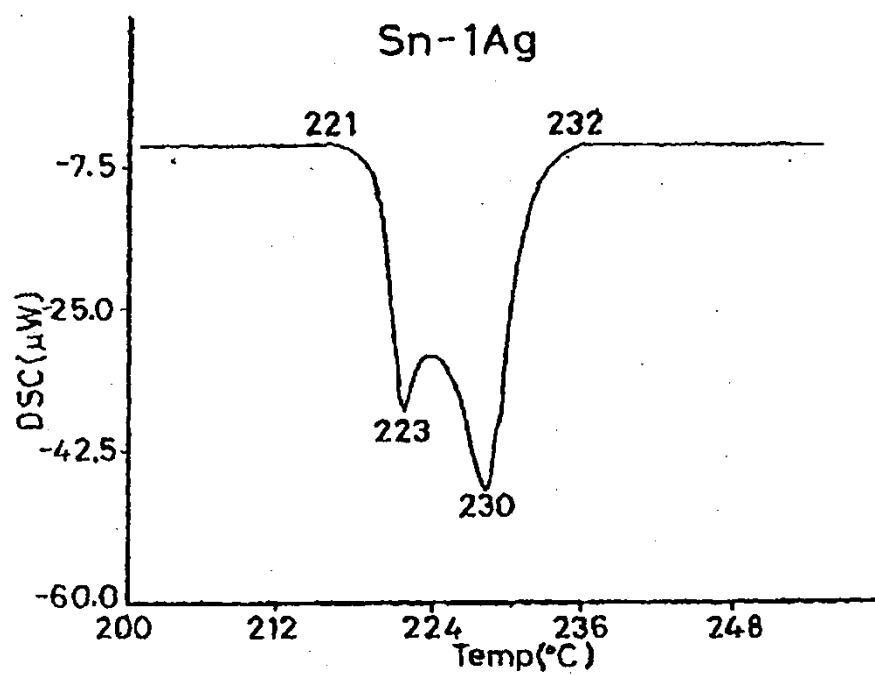


Fig. 2

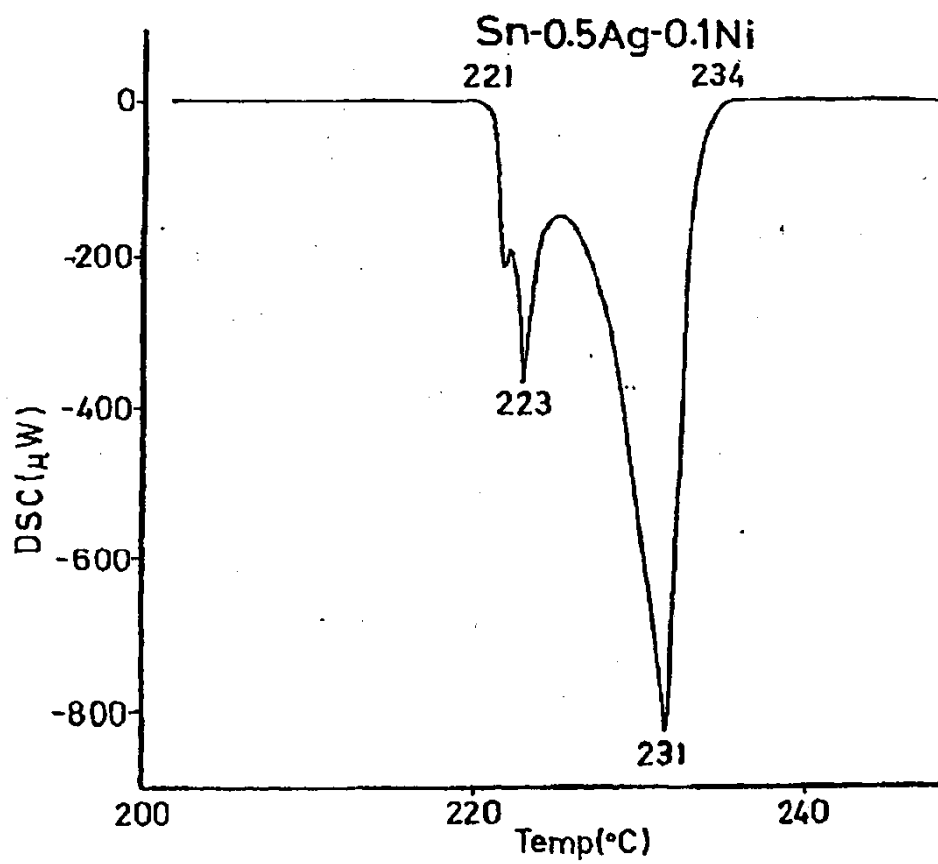


Fig. 3

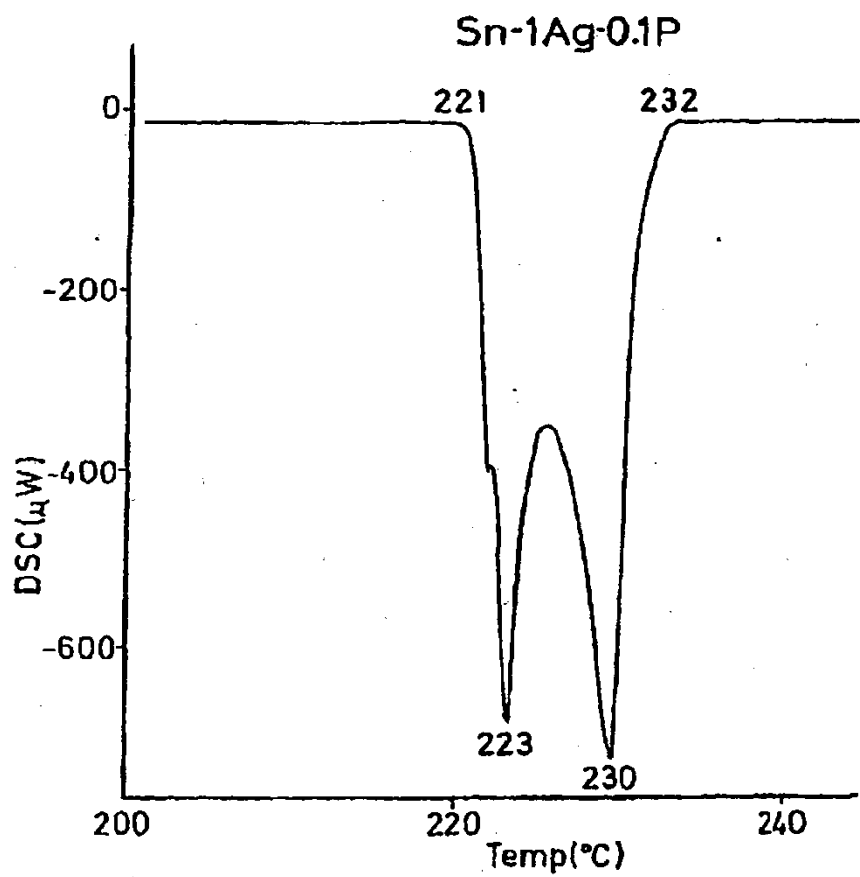


Fig. 4

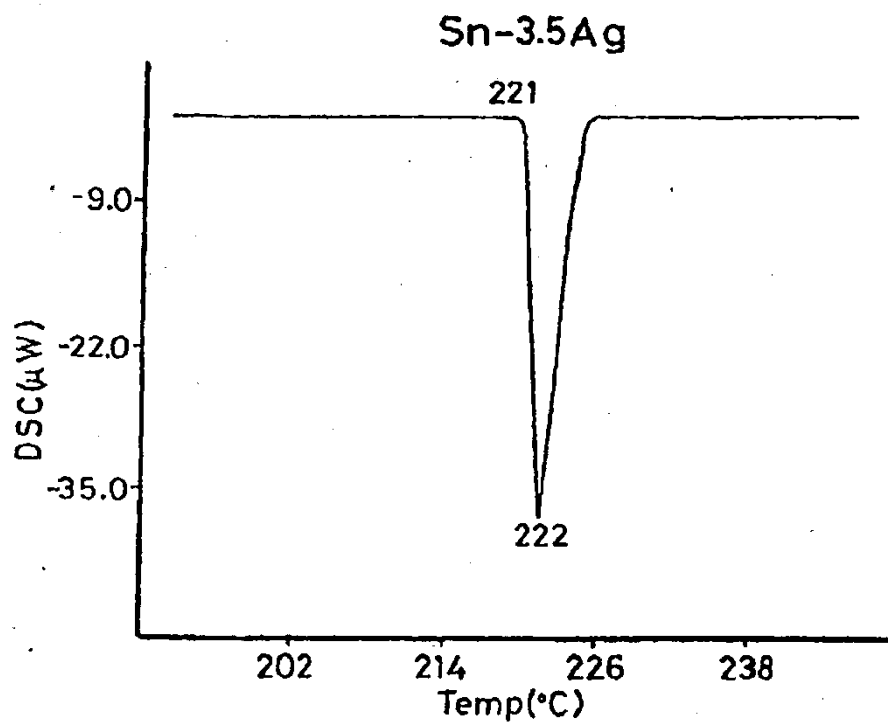
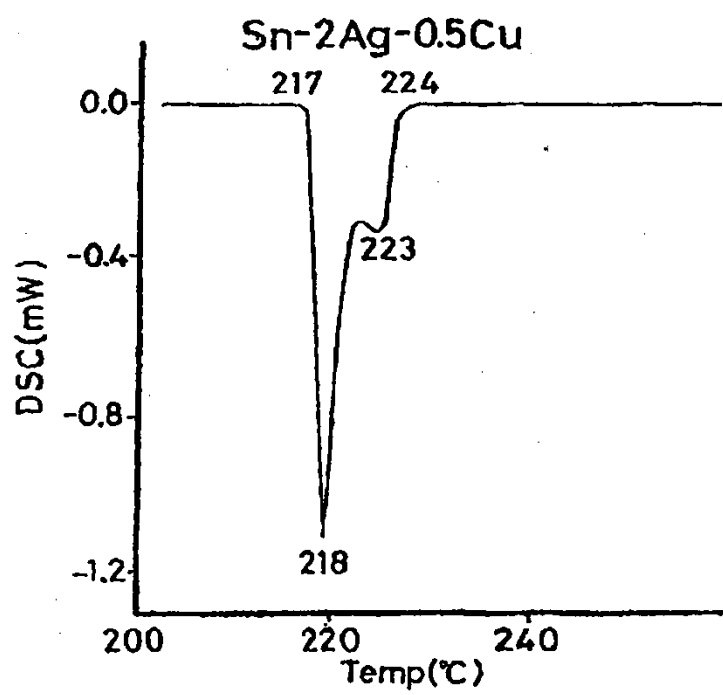


Fig. 5

*Fig. 6*