

特輯 : Soldering기술의 문제점과 연구 개발 동향

미세솔더접속부의 열피로파단

朴 和 淳*

Thermal Fatigue Failure of Solder Joints in Electronic Systems

Hwa-Soon, Park*

1. 서 언

현대 전자산업에 있어서, 전자기기의 소형화, 경량화에 수반하여 LSI, 초LSI에 달하는 반도체집적회로기술은 급속한 발전을 계속하고 있으며, 그에 따른 마이크로접속기술에 대한 발전 및 그 중요성이 한층 더 주목을 받고 있다. 특히 반도체집적회로의 고기능화에 따라서 접속단자수가 현저하게 증가하고 있으며, 반도체소자의 특성에 대한 손실없이 직접 회로기판에 접속하는 마이크로접속기술은 전자회로 장치의 성능향상과 다기능화를 목적으로 한 초소형화, 고밀도화에 대한 중요한 기술이 되어 있다¹⁾. 이러한 마이크로접합기술은 실용성에 대한 관점으로부터 wire bonding, flip-chip bonding 및 TAB(tape automated bonding)으로 대별된다. 이들 방법은 각각 장단점을 가지고 있으며, 목적 및 용도에 따라 생산성, 신뢰성 등의 향상을 추구하면서 실용화되어 있다.

일반적으로 전기·전자기기에 있어서 솔더링은 비교적 생산성이나 신뢰성이 높은 접속법으로서 사용되어 왔다. 그러나 이들 마이크로솔더접속부의 특성은, 이종(異種)재료의 접합이라는 관점에서 보았을 때, 그 접속부는 금속피로, 크립, 확산, 용융·웅고, wettability 등에 대한 제현상 뿐만 아니라 플렉스의 작용 등의 금속물리야금학, 계면제어공학 및 전기화학 등의 다분야의 학문이 필요하다고 할 수 있다. 그리고 그 접합부가 수100μm(~수mm)정도밖

에 되지않기 때문에 상기 관점에서의 접근은 더욱 더 중요한 의미를 갖는다고 할 수 있다.

마이크로솔더링에 의한 전자기기는, 사회기능의 증추가 되는 컴퓨터, 통신기기, 항공기 인공위성 등의 제어계를 구성하므로, 그 접속부에 대한 높은 신뢰성의 요구는 그 무엇보다 중요하다. 전자기기에 있어서의 솔더접속부는 칩과 기판의 전기적·기계적 접속의 역할을 하고 있으며, 따라서 개개의 접속부의 파단은 전체의 불량으로 연결된다. 실제 전자콤포넌트와 그 시스템의 단선 등의 사고에 있어서 자주 발생하는 사고중의 하나가 솔더접속부의 단선에 의한 것이며, 그 단선중에서도 가장 보편적이며 또한 대단히 심각한 문제로서 주목을 받고 있는 것이 솔더접속부의 열피로파단이다²⁾.

전자기기를 사용할 때, 스위치의 on-off에 의한 power cycle과 환경의 온도변화에 기인하는 반복열사이클은 솔더접속부의 피로를 일으키게 되고, 결국에는 사용중에 파단을 초래하게 된다. 이러한 온도변화의 범위는 약 -55~150°C로 예상할 수 있으며, 여기서 최고온도인 150°C는 Pb-Sn 공정합금의 경우 0.9Tm.p. 이상의 고온에 해당한다. 이 피로는 등온적으로 또는 열사이클중에 발생하기도 한다³⁾. 솔더접속부의 열피로수명은 대부분의 공업재료에서 나타나는 저사이클피로거동과 유사하게 발생하며, 솔더접속부에 인가되는 열변형/응력(thermal strain/stress)의 크기에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 솔더는 서로 다른 열팽창계수를 갖는 칩과 회로기판의 두종류의 재료를 접속하기 때문에, 상기한 바와 같은 반복열사이클에 의하여 발생하는 열변형/응력

* 정회원, 부산공업대학교 재료공학과

이 접속부의 피로·파단을 야기시킨다. 이러한 솔더접속부에 대한 주기적인 응력/변형의 인가는 접속부에 내·외적으로 현저한 변화를 야기시키게 되고, 열피로로 연결되며 결국에는 시스템의 전기적 단선을 초래하게 된다. 또한, 열피로파단현상은 변형/응력의 크기 뿐만 아니라 솔더합금자체의 야금학적인 물성에도 크게 의존하며, 내적·외적인 열변화에 의한 야금학적인 특성변화도 크게 영향을 미친다⁴⁾.

솔더접속부의 신뢰성에 대한 연구는, 그 중요성이 비추어 볼 때, 지금까지 수많은 연구가 행하여져 왔다. 그러나 신뢰성과 관련된 열피로파단현상에 대한 야금학적인 면에서의 연구는 비교적 적은 편이다. 따라서 본 해설에서는 전자기기의 마이크로 솔더접속부에서 발생하는 열피로파단현상에 대한 야금학적인 면에 중점을 두어 서술하고자 하였다.

2. 실용솔더의 기계적성질

솔더는 저용접이며, 연성이 우수한 기계적성질을 가지고 있기 때문에 전기전자재료의 접합부재로서 사용되고 있다. 이러한 연성은 반도체소자의 접합

에는 특히 중요한 성질중의 하나로 소자에 가해지는 응력을 완화하는 역할을 한다. 그러므로 솔더재료의 기계적성질을 정확히 파악하는 것은 미세솔더접속부의 설계상 중요하다.

표 1⁵⁾은 각종 솔더합금의 기계적 및 물리적성질을 나타낸 것이며, 이것으로부터 접합에 필요한 강도나 신률 등의 물성은 어느 정도의 추정이 가능하다. 그러나 이들 특성은 실제의 솔더링조건에 의한 것과는 다른 경우가 많다. 즉 접속부의 솔더는 가열·용융·옹고·냉각프로세스를 거친 주조상태 그대로라고 할 수 있으며, 그 상태에서의 기계적성질을 파악하는 것이 중요하다고 할 수 있다. 佐藤等⁶⁾은 실제에 가까운 솔더링조건에서 시험된 Pb-Sn주조솔더의 인장응력-변형곡선을 검토하였는데, 이 결과에 의하면, 인장강도는 일반적으로 알려진 값들에 비하여 높은값을 나타내었으나, 신률은 대단히 저하하였다. 이 이유는 주조조직의 특성변화에 의한 것으로 추정하고 있다⁶⁾. 이러한 사실은 실제접속부의 솔더의 기계적특성을 파악하는 것이 중요하다고 하는 것을 의미하고 있다. 표 2⁷⁾는 Sn-Pb계솔더의 저온특성을 나타낸 것인데, Pb농도가 높은 것은 저온에서도 연성의 저하가 없지만, Sn농도가 높은 것은 저온에서 연성이 거의 없어지는 것을 알 수 있다.

표 1 주요 솔더합금의 기계적·물리적성질

솔더성분(%)							음점(°C)		기계적성질			물리적성질					
Sn	Pb	Bi	In	Cd	Ag	Sb	고상선	액상선	인장강도 (kg/mm ²)	신률 (%)	경도 (H _B)	비중	전기전도도 (%IACS)	비전기저항 (μΩ·cm)	열팽창계수 (α×10 ⁻⁶)		
12.0	18.0	49.0	21.0					55	4.4	50	14	8.58	3.0	57.5	12.8		
13.3	26.7			10.0				70	4.2	200	9.2	9.38	4.0	43.1	12.2		
12.5	25.0	50.0			12.5			70	74	3.2	30	25	9.50	3.1	55.6		
50.0			50.0					117	1.2	83	5	7.74	11.7	14.7	—		
37.5	37.5			25.0				138	3.7	101	10.2	8.97	7.8	22.1	—		
	15.0			80.0			5.0		157	1.8	58	5.2	8.20	13.0	13.3	—	
70.0	18.0			12.0				149	3.7	135	12	7.96	12.2	14.1	—		
63.0	37.0							183	3.8	28~30	17	8.46	11.5	14.9	13.7		
70.0	30.0							183	186	5.5	20	17	8.17	12.5	13.8	12.0	
60.0	40.0							183	188	5.3	27~40	16	8.52	11.5	14.9	13.3	
50.0	47.0						3.0	185	204	5.9	29	16	8.75	9.6	17.9	—	
50.0	50.0							183	214	4.4	38~98	14	8.90	10.9	15.8	13.0	
96.5							3.5		221	6.3	73	40	10.38	14.0	12.3	—	
	75.0			25.0					231	3.8	48	10.2	9.80	4.6	37.5	—	
40.0	60.0							183	238	3.8	39~115	12	9.28	10.1	17.1	13.9	
95.0									221	244	5.6	30	13	—	12.6	13.7	—
20.0	80.0								183	277	3.4	22	11	10.04	8.7	20.5	14.7
	90.0		5.0						290	4.0	23	9	11.30	5.6	30.8	—	
	97.5				5.0				304	3.1	42	—	—	8.8	19.5	—	
					2.5				310	3.1	23	10	11.28	—	23.0	—	
1.0	97.5					1.5											

표 2 Sn-Pb계 솔더의 저온특성

솔더성분(wt%)		인장장도(kg/mm ²)			단면수축율(%)		
Sn	Pb	17°C	-193°C	-253°C	17°C	-193°C	-253°C
100	—	3.6	7.1	7.3	91	4	0
90	10	5.4	11.0	14.0	—	18	2
60	40	5.6	12.0	15.0	49	6	1
50	50	5.6	13.0	16.0	66	63	6
25	75	5.2	13.0	17.0	87	27	21
—	100	2.8	4.5	7.1	100	100	100

이것은 솔더의 선택은 사용환경을 충분히 고려하여야 한다는 것을 의미하고 있다.

3. 열피로파단특성

3.1 열피로수명의 평가

일반적인 피로파괴의 진전은 균열발생, 진전, 최종파단의 3단계로 진행되는 과정이다. 그러나 솔더접속부의 열피로수명은 제2단계의 균열진전수명이 그 대부분을 차지하고 있으며, 이것은 솔더합금의 물성이 저용접이며 또한 고연성을 가지고 있는 것에 기인하는 것으로 생각된다. 그리고 실제 솔더접속부의 열피로수명은 기계적인 최종파단전에 발생할 수 있는 전기적인 단절이 곧 파단수명을 의미하는 것이다.

솔더접속부의 열피로특성에 관한 연구중에서 피로수명에 관한 문제는, 솔더증착에 의하여 범프를 형성하는 CCB(controlled collapse bonding)의 경우에 대하여 상세히 연구되어져 있다^{8~11)}. 이를 연구결과에 의하면, CCB접속부의 열피로수명은 기본적으로 접속부에 발생하는 최대의 순수전단변형을 파라메터로 한 Manson-Coffin¹²⁾에 의한 저사이클피로수명식이 적합하며, 이것에 주파수 f 와 최고온도 T_{max} 이 영향을 미치고 있다는 것을 밝히고 있다. 따라서 열피로수명에 대한 일반식을 나타내면 다음과 같다^{8,13)}.

$$N_t = C f^{\lambda} (\Delta \epsilon_p)^{-n} \exp(E/k T_{max})$$

여기서, C , λ 및 n 은 정수, E 는 활성화에너지, k 는 Boltzmann상수이다. 이 일반식에 지금까지의 연구결과에 의하여 얻어진 값들, 즉 $\lambda = 1/3$ ^{8,13,14)}, $n = 2^{12,15)}$, $E = 0.123\text{eV}^{16)}$ 를 상기식에 적용하면, 솔더접속부에 대한 열피로수명식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$N_t = C f^{1/3} (\Delta \epsilon_p)^{-2} \exp(0.123/k T_{max})$$

파케지IC의 솔더접속부에 관해서도 상당히 많은 검토가 이루어졌는데^{17~19)}, 국소적인 피로변형 범위의 추정에 의한 수명의 정량적인 평가에는 이르지 못하고 있다. 이러한 원인은 복잡한 접속구조에 있어서의 응역/변형의 평가 및 열피로의 모델화가 대단히 어렵기 때문이다. 솔더접속부의 열피로는 일반 금속재료에 있어서의 저사이클피로특성과 유사한 것으로 알려져 있으며, 저사이클피로는 균열선단부에서의 소성변형을 무시할 수 없기 때문에 파괴역학적인 관점에서 아직도 충분히 해명되어 있지 않은 상태이다²⁰⁾. 따라서 솔더접속부의 열피로에 대한 연구는 더욱 부족하다고 할 수 있으며, 따라서 실제의 열피로수명을 추정을 하기 위해서는, 솔더합금의 열피로파괴기구, 열피로균열진전속도의 파악, 접속구조에 대한 국소적 열응력/변형등에 대한 해석이 명확하게 이루어져야 할 것이다.

3.2 열피로파단에 대한 물리야금학적특성

미세솔더접속부의 신뢰성은 상기한 바와 같이 그 피로수명이 가장 중요한 문제가 된다고 할 수 있으며, 솔더접속부의 열피로균열은 솔더합금의 야금학적인 특성과 온도변화에 기인하는 조직학적 제특성의 변화에도 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 따라서 열피로수명을 증가시키기 위해서는, 열피로특성이 우수한 솔더합금 및 접속부의 구조에 대한 양자의 병행 검토가 필수적이다. 그러나 지금까지의 연구결과들에 의하면, 열피로파단과 관련한 솔더합금의 금속학적인 연구가 상대적으로 부족한 상태이며, 따라서 이 분야에서의 연구검토가 더욱 더 필요하다고 할 수 있겠다. 이하, 열피로균열에 관련한 솔더합금의 금속학적인 특성의 의존성에 대하여 지금

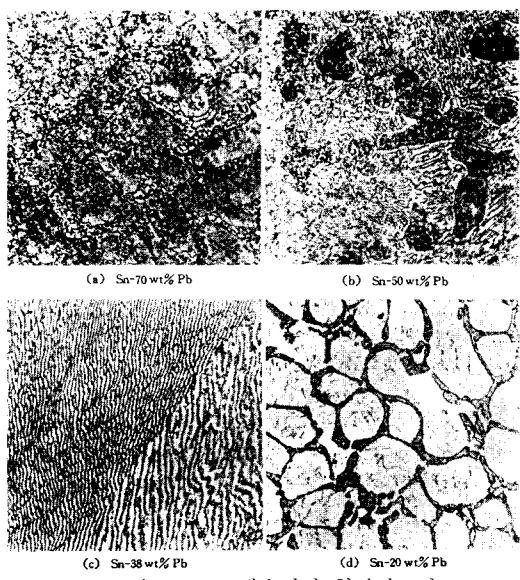


그림 1 Sn-Pb계 솔더의 현미경 조직

까지의 연구내용을 바탕으로 서술한다.

Pb-Sn계합금은 현대 전자산업에 있어서 가장 널리 사용되고 있는 솔더이다. 그렇지만 대부분의 Pb-Sn 계합금은 일반적으로 그 기계적·조직적 성질의 관점으로부터 크립 및 열피로저항성이 약한 것으로 알려져 있다²⁾. Pb-Sn계 솔더합금은 실온에서도 시효 연화를 일으켜 강도가 저하하는 것으로 알려져 있으며²¹⁾, 그림 1은 Pb-Sn합금의 조성변화에 따른 조직의 변화를 나타낸 것이다²²⁾. 그림 2²³⁾는 Pb-Sn공정합금 솔더접속부의 열피로파단 및 스크라이에이션 패턴의 예를 나타낸 것이다. Pb-Sn계 솔더접속부의 열피로에 대한 미세조직의 역할과 열피로기구와의 관련에 대해서는, 고온에서의 전단변형이 한 인자로서 작용하며, 이것으로 인하여 솔더조직에 불균일변형에 의한 불균일재결정을 일으키고, 결국에는 파단에 이르게 된다. 이러한 불균일변형은 열팽창계수의 차에 의하여 인가되는 것이며, 그림 3²²⁾은 온도변화에 의하여 칩과 기판사이에서 발생하는 전

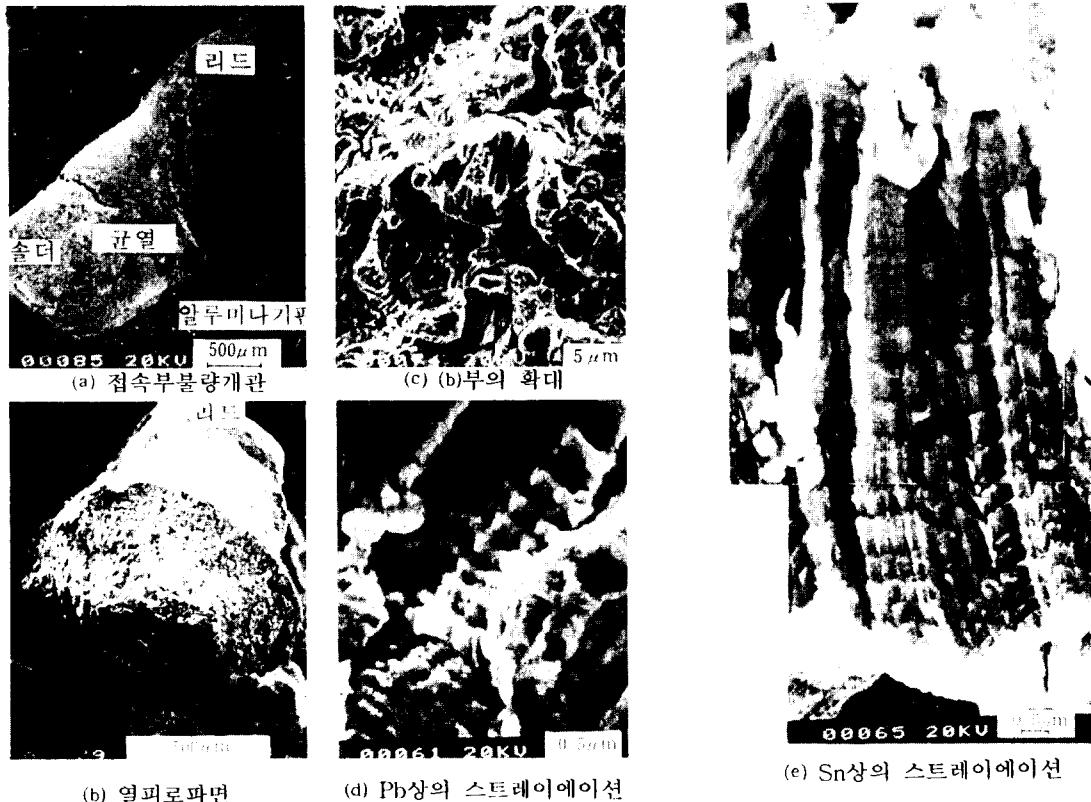


그림 2 Sn-Pb공정 솔더의 열피로파면과 스트레이에이션 패턴

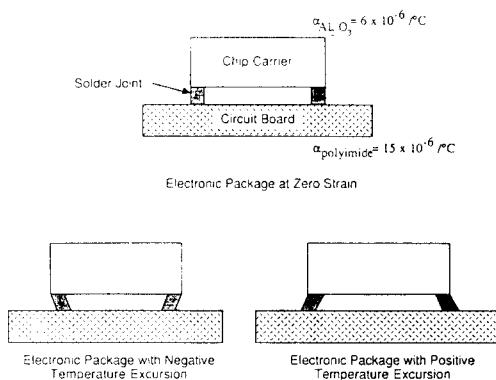


그림 3 열변화에 기인하여 칩과 기판 사이에 발생하는 전단의 도해

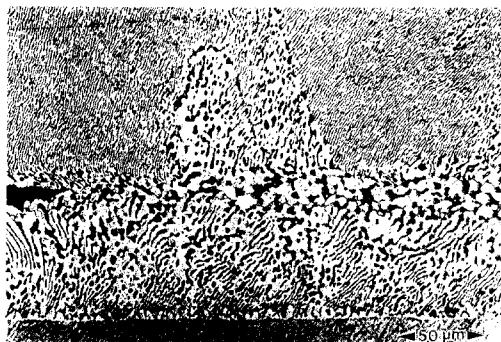


그림 4 열응력피로에 기인한 재결정 Pb- 및 Sn-rich 등축상으로 형성된 조대화영역 및 열피로균열

단을 도해한 것이다. 이러한 전단응력하의 열피로와 이와 관련된 조직의 변화를, 60Sn-40Pb에 대하여 그림 4²²⁾에 나타내었다. 이것에 의하면, 재결정에 의하여 생성된 Pb- 및 Sn-rich 등축상이 밴드상으로 형성되어 있다는 것을 알 수 있으며, 불균일 재결정부와 원조직의 경계부 근처에서 균열이 발생·전파하고 있음을 보여주고 있다.

그러나 Pb-Sn계합금에 소량의 In과 Cd를 첨가시킨 합금에서는, 열피로에 의한 조직의 조대화가 솔더와 기판의 계면근방에서 약간은 발생하였으나, 밴드상을 형성할 정도는 아니었으며, 열피로균열에 보다 큰 저항성을 나타내는 경향을 보였다²²⁾. 60Sn-40Pb합금과 여기에 In과 Cd를 각각 약2% 첨가한 합금에 대하여 열사이클을 부과한 후의 조직의 변화를 그림 5²²⁾에 나타내었다. 이를 결과에 의하면, 계면에 작용하는 응력에 의하여 발생한 조직의 변화는 열피로균열감수성을 증가시키는 중요한 이유중에 하나

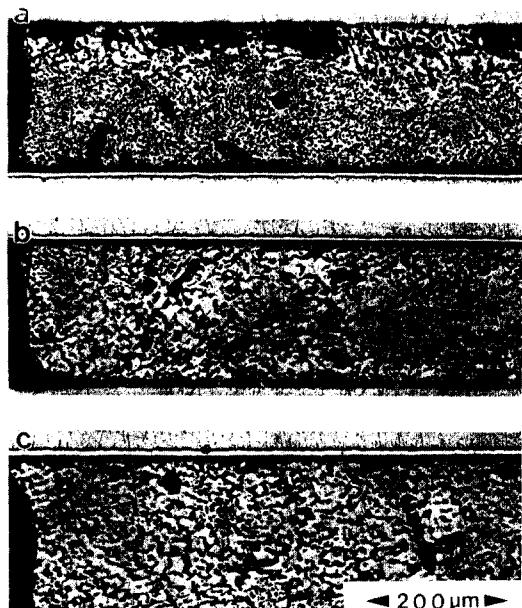


그림 5 -55~125°C의 3000사이클의 열피로시험후의 솔더접속부의 현미경조작,
a) 60%Sn-40%Pb, b) 58%Sn-40%Pb-2%In, c) 58%Sn-40%Pb-2%Cd

라는 것을 의미하고 있다. 그러나 합금원소의 첨가에 따른 열피로균열감수성의 감소에 대한 원인 및 그 기구는 아직 명확하게 알려져 있지는 않은 상태로 앞으로의 연구가 기대된다.

상기한 바와같이, Pb-Sn계합금솔더의 열피로저항성을 증가시키기위해서는 열피로저항성이 큰 합금원소를 첨가하거나 또한 그러한 원소로 대체하는 것이 효과적이라고 할 수 있다. 이러한 원소들로서는 Sb, Bi, In 등이 주목을 받고있으며, 이들중에서 환경오염에 대한 문제와 함께 열피로 저항성의 향상에 대한 요구때문에 점차적으로 Pb-free 솔더 및 Pb-Sn계합금에 In을 포함하거나 대체하려는 경향을 보이고 있다. 이와 관련된 연구에 의하면^{22,23~25)}, In을 포함하는 솔더가 Pb-Sn계솔더보다 열피로저항성이 크다는 것을 보고하였다. Frear^{24,25)}에 의하면, 3원계공정조성을 갖는 40%In-40%Sn-20%Pb합금은 열응력피로에 의한 조대화가 없고, 조직을 미세화하는 효과에 의하여 60%Sn-40%Pb보다 더 큰 피로수명을 나타내었다고 보고하고 있다. 그러나 In-X합금계에 대한 열피로기구와 관련된 야금학적인 특성의 관점에서 검토한 연구는 아직 그다지 많지 않은 상태이다. 그림 6²⁶⁾은 flip-chip방식에 의한 60%In-40%Pb솔더

표 3 각종 솔더의 피로수명 비교

솔더 종류	파단 까지의 Cycle 수									
	융점(°C) 고상선/ 액상선	스트레인 범위 $\Delta\epsilon$ (%) (5 cycles/min 25°C)			스트레인 범위 $\Delta\epsilon$ (%) (5 cycles/min 100°C)			스트레인 범위 $\Delta\epsilon$ (%) (1/15 cycles/min 25°C)		
		20.0	8.0	3.0	20.0	8.0	3.0	20.0	8.0	3.0
Sn-32pb-52Bi	96	1.0	28	1,000	—	—	—	7.0	180	6,000
Sn-50In	117/125	200.0	1,800	17,000	130.0	300	6,700	700.0	150,000	—
Sn-58Bi	138	1.6	110	8,500	3.3	100	6,300	9.3	250	8,500
Sn-37Pb	183	30.0	630	16,000	13.0	180	3,000	13.0	160	1,900
Pb-50In	180/209	200.0	3,300	52,000	210.0	1,100	5,400	880.0	3,000,000	—
Sn-3.5Ag-1Cd-0.5Sb	218/221	30.0	800	20,000	45.0	530	4,900	14.0	330	8,000
Sn-60Pb	183/236	42.0	720	13,000	53.0	510	5,100	20.0	175	1,700
Sn-50Sb	232/240	65.0	600	6,300	28.0	290	3,600	15.0	200	3,000
Sn-90Pb	270/300	40.0	500	6,700	43.0	450	4,200	13.0	180	2,800

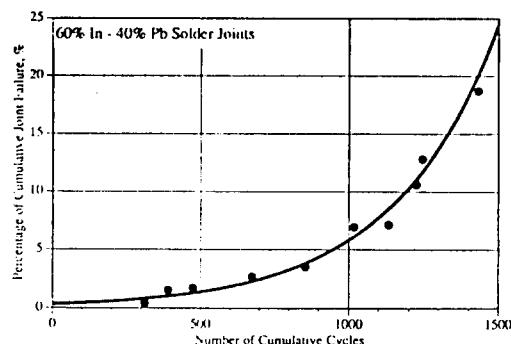


그림 6 Flip-chip 접속법에 의한 60% In-40% Pb 솔더 접속부의 열사이클중의 열피로파단발생거동

접속부에서 열사이클의 부하에 의한 파단의 발생률을 나타낸 것이다. 이 결과는 동일한 조건에서 열피로를 부하한 Pb-Sn공정 합금 솔더접속부에 의한 결과에 비하면 열피로저항성이 크다는 것을 나타내었고, 열피로균열은, 그림 7의 모식도에 나타낸 바와

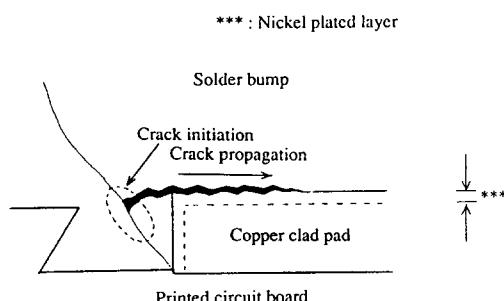


그림 7 Flip-chip 접속법에 의한 60% In-40% Pb 솔더 접속부의 열피로균열의 발생·전파의 모식도

같이, 칩사이드와 회로기판에 인접한 금속간화물층과 솔더의 계면에서 발생·전파하는 경향을 나타내었다²⁶⁾. 그리고 In-Pb계 합금의 열피로수명은 In 함량의 증가와 함께 증가한다는 연구결과도 있다²³⁾. 한편 열피로저항성에 미치는 Sb의 영향에 대해서는, 98% Pb-2% Sn 합금에 있어서, Au의 첨가는 열피로수명을 저하시키며, 미량의 Sb의 첨가에 의하여 열피로수명이 증가하였다고 보고하였다²⁷⁾.

표 3²⁰⁾은 각종 솔더재료의 기계적피로시험에 의한 파단수명을 비교한 것이다. 이 결과에 의하면, Pb-50In, Sn-50In 합금의 경우가 모든 조건하에서 피로수명이 길다는 것을 알 수 있다. 그리고 현재 가장 널리 사용되고 있는 Sn-Pb공정 솔더가 저사이클피로의 조건하에서는 단수명을 나타내고 있다.

4. 결언

솔더접속부의 열피로수명은 각종 솔더합금의 금속조직학적인 특성 및 그 변화에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 그러나 접속방법 및 상태, 시험조건 등에 의하여 그 결과가 차이를 보이고 있으며, 현재 실제의 접속부에 예측가능한 열피로파단기구, 피로수명에 대한 이론식 및 실험데이터를 제시하는 것은 어렵다고 할 수 있다. 그러므로 여러 가지 실험상의 난제는 있으나, 실장상태에서의 솔더접속부의 열피로특성을 직접 검토하는 것이 가장 필요하다고 생각된다. 그리고 그러한 연구결과를 바탕으로 열피로저항성이 강한 솔더합금을 개발하는 것이 당면과제라고 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. 青野 進：電子技術, 25(1983), 2
2. J.I.Devore : "Failure Mechanisms in Soldering", Electronic Materials Handbook Vol.1 Packaging, ASM Int., Metals Park, OH, 1989
3. J.L.Marshaql : "Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray(SEM/EDX) Characterization of Solder-Solderability and Reliability", Solder Joint Reliability -Throry and Application- (Edited by J.H.Lau), Van Nostrand Reinhold, New York, (1991), 173
4. 佐藤ら：日本金屬學會會報, 23-12(1984), 1004
5. 大澤 直：“電子材料のはんだ付技術”，工業調査會, 1988, 58
6. 佐藤了平ら：日本金屬學會講演豫告(1981.11), 481
7. S.V.Lashko : "Brazing and Soldering of Metals", Israel Program for Scientific Translations(1961)
8. K.C.Norris and A.H.Landzberg : IBM J.Research and Development, 13(1969), 266
9. P.Lin : Solid State Tech., 48(1970)
10. H.J.Snah and J.H.Kelly : Inter. Hybrid Microelectronics Symp., 3.4.1(1970)
11. L.S.Goldmann : IBM J. Res. Dev., 13(1969), 251
12. S.S.Manson : "Thermal Stress and Low Cycle Fatigue", McGraw-Hill Book Co.Inc., (1966)
13. T.Yokobori : J. Phys. Soc. Japan, 10(1955), 368
14. G.R.Gohn and W.C.Ellis : Proc.ASTM, 51(1950), 721
15. L.F.Coffin : Trans ASME, 76(1954), 931
16. Southern Research Institute : I.D.No.281-59, 10 (1960)
17. R.N.Wild : Welding Research Supplement(1972), 521
18. W.Engelmaier : Elect. Pack. and Prod., Apr.(1983), 58
19. L.R. Fox, J.W.Sofia and M.C.Shine : IEEE Symp. Dec.(1984)
20. 竹本 正, 佐藤了平：“高信頼度マイクロソルターリンタ技術”, 1991, 工業調査會
21. B.T.Lampe : Weld.J., Oct.(1976), S.330
22. J.W.Morris, Jr. et al : "Solder Joint Reliability - Theory and Applications-", Van Nostrand Reinhold, New York.(1991)
23. L.S.Goldmann et al : IEEE Trans. PHP, PHP-13, No.3(1977), 194
24. D.R.Frear : IEEE Trans. CHMT, CHMT-12(1989), 492
25. D.R.Frear : The Minerals, Metals & Materials Soc., (1992), 191
26. 朴和淳：個人資料
27. 小柏, 村上, 井上：日本金屬學會誌, 58-8(1994), 952-958