

## 고온열전모듈용 금속유리계 페이스트 연구

서승호, 손근식, 서강현, 최순목<sup>a</sup>

한국기술교육대학교 에너지신소재공학과

### Research for Solder Paste in Metallic Glass System for Thermoelectric Modules

Seung-Ho Seo, Geun Sik Son, Kang Hyun Seo, and Soon-Mok Choi<sup>a</sup>

School of Energy, Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Cheonan 31253, Korea

(Received September 6, 2017; Revised February 1, 2018; Accepted February 5, 2018)

**Abstract:** We researched about a bulk metallic glass system as an additive to an Ag paste for high temperature thermoelectric modules. Bulk metallic glass (BMG) ribbons were produced by using a rapid solidification process (RSP) under a cooling rate condition higher than 10°C/sec. We investigated BMG characteristics of the ribbons by means of x-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) in order to evaluate the glass transition temperature ( $T_g$ ) and the recrystallization temperature ( $T_x$ ) lower than 400°C. A milling process was also developed to apply the BMG ribbons to a commercial Al paste as an additive for lower sintering temperature.

**Keywords:** Metallic glass, Ag paste, Thermoelectric modules, Brazing materials

### 1. 서론

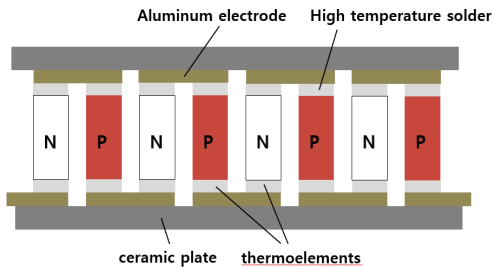
에너지 소비와 공급 문제를 해결하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 가속화되는 화석에너지 사용량은 이산화탄소 배출량을 증가시켰으며, 이로 인해 온실효과 문제를 발생시키고 있다. 전통적 내연기관 에너지 효율은 석유에너지의 약 30%이고, 70% 이상의 에너지는 폐열로 버려지고 있다 [1]. 따라서 열에너지와 전기에너지의 가역적인 변환이 가능한 열전기술을 적용하여 폐열을 재활용하면 에너지 낭비를 줄일 수 있다 [2].

발전효율을 높이기 위해서 고효율의 열전소재와 전극도 요구되고 있지만, 모듈의 생산단가를 낮추는 것도 발전효율을 높일 수 있는 방법이다. 열전소재의 제조공정은 세라믹기판에 전극을 접합한 후, 전극과 열전재료를

2회의 접합공정이 필요하다(그림 1). 접합공정의 일반적인 형태로서 수십 내지 수백 개의 직육면체 형태의 열전물질을 전극에 soldering 하여 연결하는 방식이 있는데 이는 제조단가를 높이는 원인이 된다. 제조단가를 낮추기 위해 solder 스크린 프린팅 방식이 사용되었다. 고온 발전 모듈용 solder 스크린 프린팅에 사용되는 물질로서는 기존 Pb계를 대체하여 Ag paste가 일반적으로 사용되고 있다.

고온용 solder의 대표 물질인 Pb계가 가지고 있는 문제점, 즉 유럽의 RoHS (전자제품 유해물질 사용제한 기준) 등 사용 규제를 해결하기 위한 해결책으로는 두 가지 기술이 있어 왔다 [3]. 첫 번째 기술은 transient liquid phase diffusion (TLP) 접합기술로서 Bi-In-Sn과 같이 낮은 용점을 가지고 있는 재료를 높은 용점성분을 가지고 있는 물질에 확산시켜 IMC 층을 형성시켜 저온에서 접합하는 방법이다. 하지만 대부분의 IMC 층은 불안정하고 취성이 있어 신뢰성이 낮은 단점이 있다 [4]. 다른 기술로는 Ag와 Cu로 구성된 미립의 금속 paste를 소결하는 방법이 있다. 미립의 금속 paste는 용점보다

a. Corresponding author; smchoi@koreatech.ac.kr



**Fig. 1.** Schematic diagram of a multi-couple thermoelectric module interfaces.

상당히 낮은 온도에서 소결되어 금속전극을 형성할 수 있다. 그러므로 접합 조건을 간단히 할 수 있고, 제조 비용을 줄일 수 있고 이 외에 높은 용점, 높은 인장강도, 낮은 탄성률, 높은 전기와 열전도성 등 기존 접합 solder에 비해 많은 장점이 있다 [5,6].

소결용 미립의 금속 paste는 1980년대 Schwarzbauer에 의해 최초로 연구가 진행되었다 [7]. 초기의 metal paste는 solvent와 마이크로 Ag 입자를 사용하였다. 이후 만들어진 paste를 printing하고 건조시켜 사용하였다. 그리고 적합 온도와 압력을 가하여 조밀하고 높은 전도성을 갖는 Ag 접합제를 생산하였다. 그 후 다른 연구팀이 Ag paste 공정 최적화를 위해 예열 과정과 승온 속도 등을 지속적으로 연구한 결과 200~350°C의 소결온도와 수십 MPa의 소결압력에서 소결 가능한 paste를 개발하였다 [8]. 하지만 반도체 디바이스에 사용되기 위해서는 반도체 die에 손상시키지 않을 정도의 낮은 압력을 가하여 접합시키는 기술이 요구되었다. 따라서 높은 압력을 필요로 하는 Ag계 paste는 1989년대 이후 10년 동안 주목받지 못했다 [9]. 이후 지속되는 연구를 통해, Ag 입자 크기를 줄여 가하는 압력을 낮추는 방법이 고안되었다. 그 방법은 Ag 입자를 나노화하여 표면적을 증가시켜, 표면적의 증가는 소결구동력을 증가시켜 보다 낮은 압력에서 소결이 가능하다 [10,11].

일반적으로 Ag paste는 Ag 입자 크기와 Ag paste의 제조공정단계에서 가압 여부에 따라, 다음과 같이 크게 네 종류로 구분된다. 먼저 고압소결공정은 9~10 MPa의 압력과 180~250°C의 소결온도에서 이루어지며, 유기 용매로는 에틸렌글리콜이나 사이클로헥산올 등을 사용한다 [12]. 사용되는 Ag 입자 크기는 약 ~15  $\mu\text{m}$  이하이다. 다음으로 중압소결공정이 있는데, 약 ~100 nm 이하의 Ag 입자를 사용할 때는 소결공정의 압력은 마이크로 Ag 입자를 사용할 때보다 더 낮은 1 MPa 이

하가 요구되며, 소결온도는 300°C 이상이다 [13,14]. 나노 Ag 입자를 사용하여 Ag paste를 제조할 때는 유기용매 이외에 아민이나 카르복시산기와 같은 capping agent를 추가적으로 사용한다. 세 번째로서 상압소결공정은 230~250°C의 소결온도에서 이루어진다. 사용되는 Ag 입자의 크기는 약 0.1에서 10  $\mu\text{m}$ 이며, 최대 18  $\mu\text{m}$ 까지 사용된다 [15-17]. 가압소결공정의 장점은 낮은 Ag 분말 함량에서도 소결을 가능하게 하지만 상압소결공정은 양을 92.6 wt%까지 높은 함량으로 제조해야 한다 [18]. 따라서 고농도의 Ag paste의 점도를 제어하기 위해 부탄올, 에탄올, 프로판올 같은 유기용매를 사용하여 제조한다 [19]. 마지막으로 나노 Ag 입자 상압소결공정은 Ag 분말 양을 4 wt%까지 낮추어 사용하고, 유기물을 15 wt%만 사용해도 된다는 장점이 있다 [20]. 고밀도의 나노 Ag 입자는 낮은 압력에서 기판과 강하게 반응하기 때문에, 적은 wt%로 접합이 가능하며, 따라서 낮은 열응력변형을 일으킨다. 또한 쉬운 산소화산으로 유기 용매 제거 시 발생하는 가스들을 배출시키는 데 유리하다.

일반적으로 Ag paste의 접합 온도를 낮추기 위해 산화물 유리가 첨가되는데 이는 전기적으로 부도체이기 때문에 접촉저항을 높이는 단점이 있다. 이러한 단점을 개선시키기 위해 산화물 유리를 Al계 금속유리로 대체하면 접촉저항을 낮추고, 내산화성을 높이는 효과를 얻을 것이라고 예상된다. 본 연구에서는 고온 열전 모듈에 접합물질로 사용되는 Ag paste용 첨가제로서 금속유리를 제조 평가하였다. 상분석 열분석을 통해 고온 열전 모듈에 적용 가능성을 평가하였으며, paste 제작을 위한 분쇄 실험을 병행하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 고순도의 물질(>99.9%, RND Korea)을 사용하여  $\text{Al}_{84.5}\text{Y}_{10}\text{Ni}_{5.5}$  조성으로 metallic glass 리본을 제조하였다. 리본제조 공정으로서 먼저 Arc melter를 이용하여 위의  $\text{Al}_{84.5}\text{Y}_{10}\text{Ni}_{5.5}$  조성 모합금을 제조하였다.

이후 rapid solidification process (그림 2(a))를 이용하여 10<sup>4</sup>C/sec 이상 속도로 급냉시켜 금속유리 리본(그림 2(b))들을 제조하였다. Rapid solidification process는 Arc melter를 통해 제조된 모합금을 유리 쿼츠 안에 넣고 유도전류를 흘려 다시 용해시킨 뒤, Ar 가스를 유리 쿼츠 내 주입하여 노즐을 통해, 3,000 RPM (revolution per minute)의 속도로 회전하는 구

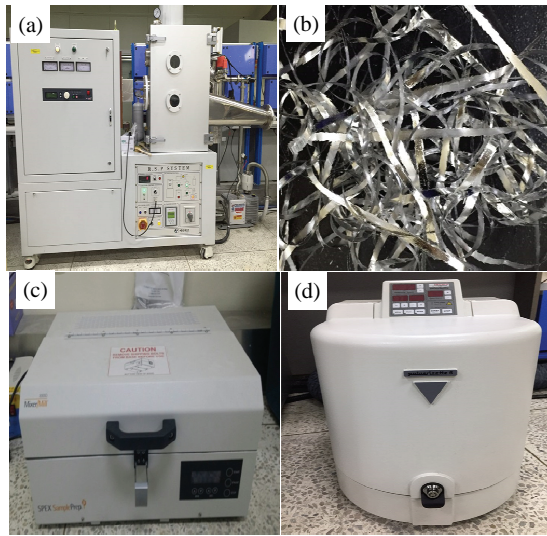


Fig. 2. (a) Rapid solidification process, (b) metallic glass ribbons, (c) high energy ball mill, and (d) planetary mill.

리 휠 위에 분사시켜 급속 냉각시키는 공정이기 빠른 냉각속도가 가능하다. 위와 방법으로 리본을 제조하면, 폭이 약 0.2 cm 정도의 크기의 리본을 얻을 수 있다.

제조된 리본이 결정질인지 금속유리상인지 평가하기 위해 x-ray diffraction (XRD: Bruker D8 ADVANCE, USA)와 differential scanning calorimetry (DSC: Perkin-Elmer DSC 8000, USA)을 통해 평가하였다. 금속유리 물질들은 DSC 분석 결과를 통해서 glass transition temperature ( $T_g$ )와 재결정화 온도( $T_x$ )를 확인할 수 있다.

금속유리를 소결용 미분 Ag paste에 첨가하기 위해서는 제조된 리본을 high energy ball mill (그림 2(c))과 planetary mill (그림 2(d))로 미분화할 필요가 있다. 미분화된 분말의 입도를 평가하기 위해 particle size analyzer (PSA: Malvern Instruments Ltd, UK)를 통해 입자들의 입도 분포를 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

서론에서 언급하였듯이 기존 Ag paste 내 산화물 유리 첨가제는 접착력에 도움을 주지만, 산화물 특성상 접촉저항을 높이기 때문에 모듈 내에 전기적 효율을 떨어뜨린다. 산화물 유리의 접촉저항을 낮추는 방안으로는 크게 세 가지 연구가 진행되고 있다. 첫 번째는 screen printing된 전극을 열처리 후, 산화물 유리가 Ag 전극과 cell 사이에 가능한 얇게 분포하도록 산화물 점도를

낮추기 위한 산화물 유리의 조성연구이고 두 번째는 나노 첨가제를 첨가하여 산화물 유리 자체의 전기적 특성을 높이는 연구이고 마지막 방법이 산화물 유리를 metallic glass로 대체하는 연구이다.

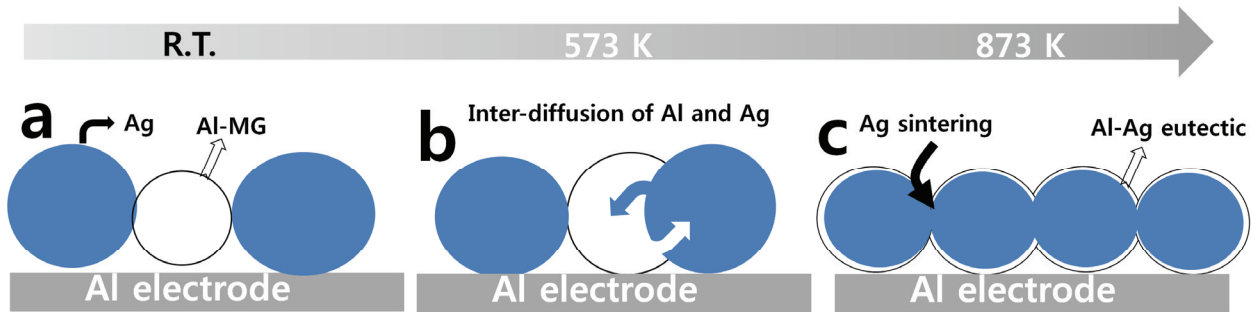
1960년대 Caltech의 Duwez 등이 최초로 Au-Si계 합금을 급속냉각법을 이용하여 비정질 상을 발견하였다 [21]. 하지만 초기단계의 연구에서 얻어진 metallic glass는  $10^5\text{C/sec}$  이상의 냉각속도를 필요로 하였으며, 리본 두께는  $50\ \mu\text{m}$  이하, 분말은 직경  $40\ \mu\text{m}$  이하,  $100\ \mu\text{m}$  이하의 wire 등 크기가 작아 다른 분야로의 응용이 어려웠다. 그 후 1984년 Pd-Ni-P계 합금에서  $\text{B}_2\text{O}_3$ 와 함께 용해, 응고를 반복하는 방법을 이용하여 약 8 mm 구형의 bulk metallic glass를 제조하는 데 성공하였다 [22].

이후 수많은 합금계에 대한 연구가 진행되었으며 다양한 합금계가 발견되었다. Metallic glass는 우수한 물성으로 신소재로 주목받으며 그 이후로 많은 연구가 이루어져 왔으나, 기존의 금속 소재 대비 상대적인 가격경쟁력 및 기술의 난이도 등의 문제로 산업분야에서 활용되지 못했다. 하지만 근래에 들어 에너지, MEMS (micro-electro mechanical system), flexible 디바이스 기술 분야 등에서 metallic glass를 이용하여 우수한 연구 성과들을 발표하면서 metallic glass의 응용분야가 폭넓게 확대되었다. 본 논문에서 주목한 고온 solder 응용분야는 모듈기판 전극부와 열전소재 사이를 연결시키는 Ag paste 내부의 첨가물인 산화물 유리 대체제로 metallic glass를 적용하고자 함이다.

고온의 열전모듈의 경우, 모듈효율은 식 (1)과 같이 작동온도에 의존한다.  $T_c$ 는 모듈의 cold side이며,  $T_h$ 는 모듈의 hot side이다.  $ZT (= S^2 \cdot \sigma / \kappa)$ 은 열전모듈의 성능지수로 무차원 계수이다. S는 제벡계수,  $\sigma$ 는 전기전도도,  $\kappa$ 는 열전도도이다 [23].

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + Z_{average} T_{average}} - 1}{\sqrt{1 + Z_{average} T_{average}} + \frac{T_c}{T_h}} \quad (1)$$

식 (1)에 의하면 온도가 올라갈수록 효율이 좋아진다. 하지만 고온에서 고효율은 달성하지 못했다. 이러한 이유는 skutterudite 물질은  $450\text{C}$ 에서 산화가 진행되는 문제가 있기 때문이다 [24]. 게다가 Sb는  $550\text{C}$  이상에서 휘발되는 문제가 있어 고온 내구성에 나쁜 영향을 끼친다. 그러므로 고효율의 모듈을 생산하기 위해서는 낮은 접합온도가 요구된다. 일반적으로 Si계 metallic

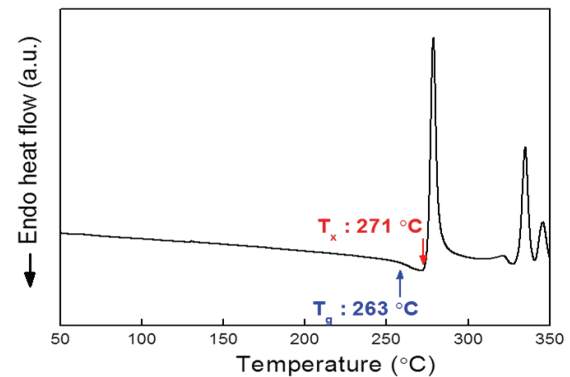


**Fig. 3.** Electrode contact formation mechanism. (a) Cross section of Al-MG/Ag paste printed on Al electrode, (b) interdiffusion of Ag and Al occurs at the interface, and (c) the Al-Ag eutectic liquid accelerates the sintering of Ag particles [24].

glass의 유리 전이 온도는 결정 Al 금속의 용점보다 약  $400^{\circ}\text{C}$  낮다. 따라서 일반금속을 접합할 때는 녹는 점 이상의 온도에서 접합하기 때문에 고온에서 접합해야 하지만, metallic glass는 유리 전이 온도 구간에서 liquid와 비슷한 거동을 보이기 때문에 Ag-Al 입자들 간에 eutectic melting 반응이 일어나 약  $400^{\circ}\text{C}$  정도의 낮은 온도에서 접합이 가능하다.

Metallic glass를 이용한 Ag paste의 전극 형성 메커니즘은 그림 3과 같다. Screen printing 후에 Al계 metallic glass 입자들은 Ag 입자들 사이에 고르게 분산되어야 한다. 이후 열처리를 하게 되면 metallic glass의 과냉각 액체 구간에서 열적 소성 변형이 진행된다. Al계 metallic glass의 과냉각액체 온도 구간은 유리 전이 온도부터 결정화 온도까지이다. 그리고 그 온도 구간은 조성에 따라 다르고 평균적으로  $280\sim 310^{\circ}\text{C}$ 이다. Metallic glass는 과냉각 액체 구간에서 liquid와 비슷한 거동을 보이기 때문에 capillary force에 의해 소성 변형이 일어난다. 그 후 Ag-Al 간 eutectic melting 반응이 일어나고 액체가 Ag 입자와 Al 전극 간에 접촉 면적을 증가시켜 치밀한 구조를 구현할 수 있다 [25].

앞서 언급한 Al계 metallic glass의 소성 변형 메커니즘이 유효하기 위해서는 Al의 용점인  $660^{\circ}\text{C}$ , 그리고 Sb의 휘발온도인  $450^{\circ}\text{C}$ 보다 낮은 온도에서 유리 전이 온도(glass transition temperature,  $T_g$ )가 구현되어야 한다. 다시 말해,  $T_g$  이상에서 소성 변형에 의해 넓어진 Al-Ag 계면 전체에서 eutectic melting 반응이 일어나고 이후 생성된 액상이 다시 Ag 전극과 Al 첨가제 간의 접촉면적을 증가시키는 선순환이  $450^{\circ}\text{C}$  이하에서 구현되어야 한다. 그러므로 본 연구에서 제작된 Al 리본이 metallic glass를 형성하였는지를 검증하는 것이 무엇보다 중요하다. Rapid solidification process



**Fig. 4.** DSC profiles of the MG samples exhibited glass transition (endothermic reaction) followed by crystallization (exothermic reaction).

(RSP) 방법으로 제조된 Al계 metallic glass는 비정질 특성을 분석하기 위해 DSC와 XRD를 사용하였다. DSC 결과(그림 4) 유리 전이 온도  $263^{\circ}\text{C}$ , 결정화 온도는  $271^{\circ}\text{C}$ 를 확인하였다.

따라서 일반적인 Al계 조성의 리본과 제조된 리본의 유리 전이 온도를 비교하였을 때, 온도차가  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 로 유리적 특성을 갖는 비정질금속이 제조되었음을 확인하였다. 또한 부드러운 XRD 피크(그림 5)를 통해 비정질구조를 확인하였다.

다음으로 중요한 사항은 제조된 리본을 Ag paste에 첨가하기 위해서는 최소 분말입도가  $100\ \mu\text{m}$  이하의 입자들을 제조해야 하며 그 입도 사이즈는 작을수록 좋다. 이를 위하여 high energy ball mill을 통해 리본을 분쇄하여 입자들로 제조하였고, PSA를 통해 입도 사이즈를 확인하였다. 입도 분석 결과 평균입도 각 시간별 10분  $494\ \mu\text{m}$ , 20분  $249\ \mu\text{m}$ , 40분  $146\ \mu\text{m}$ 로 확인되었다. 하지만 입도 분석 그래프(그림 6)를 확인한 결

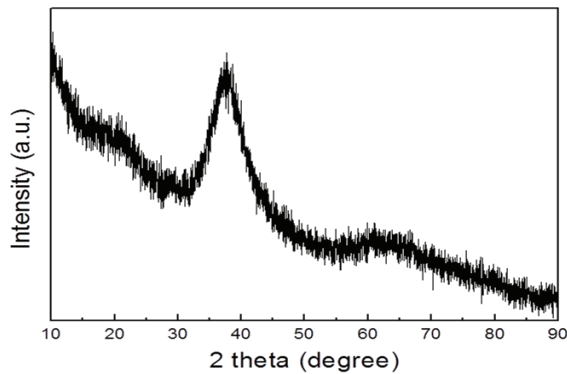


Fig. 5. Smooth XRD profiles without sharp peaks confirm their glass structures.

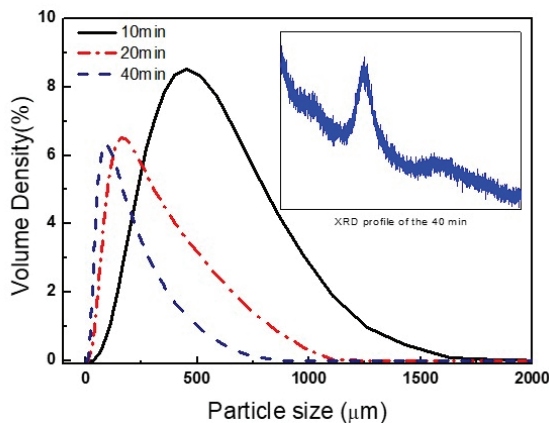


Fig. 6. Results of PSA analysis of metallic glass ribbons after pulverized at various times and XRD profile of pulverized for 40 min (inset).

과 입도의 편차가 너무 커 균일화가 필요하고, 더 작은 사이즈의 분말을 얻기 위해 planetary mill을 추가적으로 진행하였다. Planetary mill의 장점은 high energy ball mill보다 훨씬 더 작은 입자를 얻을 수 있으며, 분쇄할 시 냉각이 가능하므로 입자들에 가해지는 열에너지를 줄여 비정질금속이 결정화되는 것을 막을 것이라 예상된다.

앞서 언급하였듯이 metallic glass 첨가제는 산화물 유리 첨가의 경우와는 다른 메커니즘으로 전극의 접합력을 증가시켜 접촉저항을 감소시킬 것으로 예상된다. Al계 metallic glass 첨가된 Ag paste의 접촉저항은  $1\sim 2 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  정도인 상용 산화물 유리 첨가 경우보다 10분의 1 정도 낮은 접촉저항 값(대략  $0.2 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ )을 얻을 것이 예상되며 추후 연구가 진행될 예정이다.

#### 4. 결론

본 연구에서 rapid solidification process 공정을 통해 제조된 metallic glass에 대한 DSC 분석 결과, 유리 전이 온도  $263^\circ\text{C}$ , 결정화 온도는  $271^\circ\text{C}$ 로 확인되었으며, 일반적인 Al계 조성의 metallic glass 리본에서 보고되는 전이온도 값( $\sim 273^\circ\text{C}$ )과 비슷한 유리 전이 온도 특성을 가지는 비정질금속이 제조되었음을 확인하였다. 이 결과를 통해 과냉각 영역의 소성 변형으로 인해 기존 Ag paste보다 저온에서 접합이 가능할 것으로 기대된다.

각 시간별 high energy ball mill 진행 후 PSA 분석 결과는 10분  $494 \mu\text{m}$ , 20분  $249 \mu\text{m}$ , 40분  $146 \mu\text{m}$ 로 확인되었다. 하지만 편차가 크므로 입자들을 더 균일화해야 하고, 40분의 경우 결정화가 진행된 것을 확인하였다. 이 결과로 결정화가 진행되지 않은 20분을 결정화가 진행되지 않고 더 미분화할 수 있는 방법인 planetary mill로 향후 실험을 진행할 계획이다. 결론적으로 성공적으로 Al계 metallic glass의 3성분계 조성인 Al-Y-Ni계 금속유리 입자들이 제조됨을 확인하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 2017년도 한국기술교육대학교 교수 교육연구진흥과제 지원과 한국기술교육대학교 산학협력단 공동기기분석실의 지원으로 연구되었습니다. This work was supported by a grant from the Industrial Core Technology Development Program (10083640).

#### REFERENCES

- [1] Z. G. Chen, G. Han, L. Yang, L. Cheng, and J. Zou, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **22**, 535 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.11.011>]
- [2] K. Shenai, M. Dudley, and R. F. Davis, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2**, N3055 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1149/2.012308jss>]
- [3] V. Chidambaram, J. Hattel, and J. Hald, *Microelectron. Eng.*, **88**, 981 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2010.12.072>]
- [4] M. Li, Z. Li, Y. Xiao, and C. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 094104 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4794684>]
- [5] K. S. Siow, *J. Alloys Compd.*, **514**, 6 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.011>]

- doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.092]
- [6] K. S. Siow, *J. Electron. Mater.*, **43**, 947 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-013-2967-3>]
- [7] H. Schwarzbauer and R. Kuhnert, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **27**, 93 (1991). [DOI: <https://doi.org/10.1109/28.67536>]
- [8] R. Kajiwara, S. Motowaki, K. Ito, T. Ishii, K. Arai, T. Nakajo, and H. Kagii, *Renesas Technology Corp*, US2010/0195292 A1 (2010).
- [9] K. Sukanuma, S. J. Kim, and K. S. Kim, *JOM*, **61**, 64 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-009-0013-y>]
- [10] G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile, and W. A. Jesser, *Thin Solid Films*, **144**, 297 (1986). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(86\)90422-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(86)90422-0)]
- [11] P. R. Couchman and W. A. Jesser, *Nature*, **269**, 481 (1977). [DOI: <https://doi.org/10.1038/269481a0>]
- [12] H. Schwarzbauer, *Siemens*, US5058796, USA (1991).
- [13] H. Hozoji, T. Morita, and H. Sasaki, *Hitachi*, US7393771B2, USA (2008).
- [14] A. Hu, J. Y. Guo, H. Alarifi, G. Patane, Y. Zhou, G. Compagnini, and C. X. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 153117 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3502604>]
- [15] W. Schmitt, T. Dickel, and K. Stenger, *Heraeus*, US2009/0134206A1, Germany (2009).
- [16] K. Yamakawa and K. Mine, *Nihon Handa*, US7766218 (2010).
- [17] M. Kuramoto, S. Ogawa, M. Niwa, K. S. Kim, and K. Sukanuma, *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.*, **33**, 801 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1109/tcapt.2010.2064313>]
- [18] I. J. Rasiah, *Honeywell International*, US7083850B2, USA (2006).
- [19] J. Yan, G. Zou, A. P. Wu, J. Ren, J. Yan, A. Hu, and Y. Zhou, *Scripta Mater.*, **66**, 582 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.criptomat.2012.01.007>]
- [20] S. Egelkraut, L. Frey, M. Knoerr, and A. Schletz, *Proc. 2010 12th Electronics Packaging Technology Conference (IEEE, Singapore, 2010)*, p. 660.
- [21] H. S. Chen, *Rep. Prog. Phys.*, **43**, 353 (1980). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/43/4/001>]
- [22] A. J. Drehman, A. L. Greer, and D. Turnbull, *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 716 (1982). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.93645>]
- [23] K. H. Park, S. W. You, S. C. Ur, I. H. Kim, S. M. Choi, and W. S. Seo, *J. Electron. Mater.*, **41**, 1051 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-011-1889-1>]
- [24] K. H. Park, W. S. Seo, S. M. Choi, and I. H. Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, **64**, 79 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.64.79>]
- [25] S. Y. Kim, S. J. Kim, S. S. Jee, J. M. Park, K. H. Park, S. C. Park, E. A. Cho, J. H. Lee, I. Y. Song, S. M. Lee, I. T. Han, K. R. Lim, W. T. Kim, J. C. Park, J. Eckert, D. H. Kim, and E. S. Lee, *Sci. Rep.*, **3**, 2185 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep02185>]