

계면 화학반응과 무전해 니켈 금속층에서 나타나는 취성파괴와의 연관성에 관한 연구

손윤철* · 유진

한국과학기술원 신소재공학과

Correlation between Interfacial Reaction and Brittle Fracture Found in Electroless Ni(P) Metallization

Yoon-Chul Sohn* and Jin Yu

Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST, Daejeon 305-701, Korea

초 록: 무전해 Ni(P)과 솔더와의 반응 중 발견되는 취성파괴 현상과 계면 화학반응시의 금속간화합물 spalling과의 연관성을 진단 파괴실험을 통하여 체계적으로 연구하였다. 취성파괴는 무전해 Ni(P)과 Sn-3.5Ag 솔더와의 반응 후에만 나타났고 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더와의 반응시에는 연성파괴만이 관찰되었다. Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더와의 반응시 (Ni,Cu)₃Sn₄와 (Cu,Ni)₆Sn₅의 삼성분계 금속간화합물이 생성되었고 spalling은 발생하지 않았다. 반면, Sn-3.5Ag 솔더와의 반응시에는 Ni₃Sn₄ 금속간화합물이 spalling된 솔더패드에서 취성파괴가 발생하였다. 파괴표면을 면밀히 분석한 결과 취성파괴는 Ni₃Sn₄ 금속간화합물과 Ni(P) 금속층 사이에 형성된 Ni₃SnP 층에서 발생하는 것을 알 수 있었다. Ni₃SnP 금속간화합물 층은 Ni₃Sn₄ 금속간화합물이 spalling되는 과정 중에 두껍게 성장하므로 무전해 Ni(P) 사용시 기계적 신뢰성을 보장하기 위해서는 금속간화합물의 spalling을 방지하는 것이 매우 중요하다.

Abstract: A systematic investigation of shear testing was conducted to find a relationship between Ni-Sn intermetallic spalling and the brittle fracture observed in electroless Ni(P)/solder interconnection. Brittle fracture was found in the solder joints made of Sn-3.5Ag, while only ductile fracture was observed in a Cu-containing solder (Sn-3.0Ag-0.5Cu). For Sn-3.0Ag-0.5Cu joints, (Ni,Cu)₃Sn₄ and/or (Cu,Ni)₆Sn₅ compound were formed at the interface without spalling from the Ni(P) film. For Sn-3.5Ag, Ni₃Sn₄ compound was formed and brittle fracture occurred in solder pads where Ni₃Sn₄ had spalled. From the analysis of fractured surfaces, it was found that the brittle fracture occurs through the Ni₃SnP layer formed between Ni₃Sn₄ intermetallic layer and the Ni(P) film. Since the Ni₃SnP layer is getting thicker during/after Ni₃Sn₄ spalling, suppression of Ni₃Sn₄ spalling is crucial to ensure the reliability of Ni(P)/solder system.

Key words: electroless plating, IMC spalling, brittle fracture

1. 서 론

무전해 Ni(P)이머전 골드 (ENIG)는 플립칩과 BGA의 하부금속층이나 PCB 기판의 표면금속층

으로 사용되어 왔다^{1,9)}. 무전해 Ni(P)은 균일한 두께로 원하는 금속 표면에만 선택적으로 증착이 가능하고 솔더링 특성과 부식저항성 등이 우수한 것으로 알려져 있다^{10,11)}. 이머전 골드층은 무전해

*Corresponding author
E-mail: sonyc@kaist.ac.kr

Ni(P)의 산화를 방지하고 솔더링시 젖음성을 향상시키기 위하여 사용된다. 그러나, 무전해 Ni(P)은 상업적 확장을 가로막는 두가지 문제점을 가지고 있다. 하나는 솔더링시 발생하는 금속간화합물의 spalling 현상이다^{9,12}. 금속간화합물 spalling은 주로 박막금속층을 사용할 때 반응층이 모두 소모되고 나면 금속간화합물이 하부층인 Cr, Ti 등과 접착력이 전혀 없기 때문에 발생하게 된다. 그러나 후막인 무전해 Ni(P)의 경우는 막이 전부 소모되지 않아도 금속간화합물 spalling이 발생한다. 무전해 Ni(P)의 또 한가지 문제점은 취성파괴 현상이다¹⁻⁸. 취성파괴 현상은 ENIG 표면처리한 PCB를 BGA 패키지와 접합할 때 솔더 조인트에서 종종 발견되었다. ENIG와 관련된 취성파괴는 예측이 어렵고 비교적 적은 양으로 발생한다고 알려져 있다⁵. 그 원인으로는 솔더와의 반응계면에서 P의 편석², 무전해 Ni(P)의 결정화 과정 중 발생하는 공공 및 크랙의 형성⁷, 이머전 골드 도금시 무전해 Ni(P) 막의 부식³ 등이 제안되어 왔으나 그 명확한 원인은 아직 규명되지 않았다. 본 연구에서는 금속간화합물의 spalling 현상과 ENIG/솔더 접합면에서의 취성파괴와의 연관성을 체계적으로 조사하였다.

2. 실험방법

ENIG/솔더 접합면에서의 취성파괴 현상을 연구하기 위해 전단파괴 실험을 실시하였다. 실험시편은 두 개의 FR4 PCB를 무연솔더로 접합하여 제작하였다. 각각의 PCB는 250 mm 지름을 가지는 16개의 솔더패드들을 가지고 있고 크기는 위쪽, 아래쪽이 각각 $10 \times 10 \text{ mm}^2$, $10 \times 30 \text{ mm}^2$ 이었다. 모든 PCB에 사용된 금속층은 Cu/Ni(P)/Au로 동일하고, 무전해 Ni(P)의 P 함량은 7wt.%이다. 전단파괴 실험 시편과 하부금속층의 개략도를 각각 Fig. 1(a)와 (b)에 나타내었다. Sn-3.5Ag 혹은 Sn-3.0Ag-0.5Cu (모든 조성은 다른 언급이 없는 한 wt.%로 표기함) 솔더 페이스트를 아래쪽 PCB에 스텐실 프린팅한 후 질소분위기의 250°C에서 1분간 리플로우한 후 위쪽 PCB는 같은 조건에서 1분 혹은 5분 리플로우하여 접합하였다. 전단실험시 Fig. 1(a)에 표기된 스테인레스 강으로 제작된 지그에 고정시킨 후 0.2 mm/min의 속도로 하중을 가하였다. 파

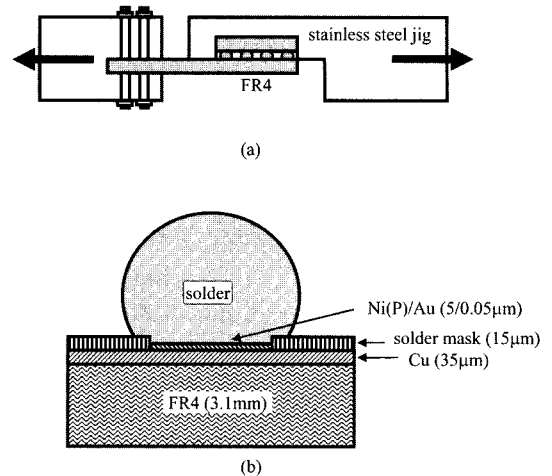


Fig. 1. Schematic diagrams showing (a) the lap-shear test specimen held in stainless steel jig and (b) metallization scheme over the FR4 substrate. (the diagrams are not scaled.)

괴전후의 반응계면 및 파괴표면을 energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX)를 장착한 scanning electron microscopy (SEM)을 사용하여 관찰하였다. Cross-sectional SEM 시편은 마운팅, 폴리싱, 에칭의 전형적인 절차를 통하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 계면 화학반응

Sn-3.5Ag 솔더와 Ni 금속층을 반응시키면 Ni_3Sn_4 금속간화합물이 형성되고 Sn-3.5Ag-0.5Cu와 반응시키면 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 삼성분계 금속간화합물이 형성되며 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 금속간 화합물은 Ni_3Sn_4 보다 성장속도가 빠름이 보고된 바 있다¹³. 또한 계면반응시 솔더 내부의 Cu 함량이 0.2 wt.% 이하로 내려가면 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 금속간화합물 아래에서 $(\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4$ 화합물이 성장한다. 반면 무전해 Ni(P)과의 반응시에는 Sn-3.5Ag에서 Ni_3Sn_4 금속간화합물이 Sn-3.5Ag-0.5Cu에서 형성된 Ni-Cu-Sn 삼성분계 금속간화합물보다 더 빠르게 성장하였다. 또한 Fig. 2(a)와 (b)에서 보듯이 Ni-Cu-Sn 삼성분계 금속간화합물은 spalling되지 않지만 Ni_3Sn_4 금속간화합물은 무전해 Ni(P) 막으로부터 spalling됨이 관찰되었다. 금속간화합물의 spalling은 화합물의 형상과 무전해 Ni(P) 막의 결정화와 밀접한

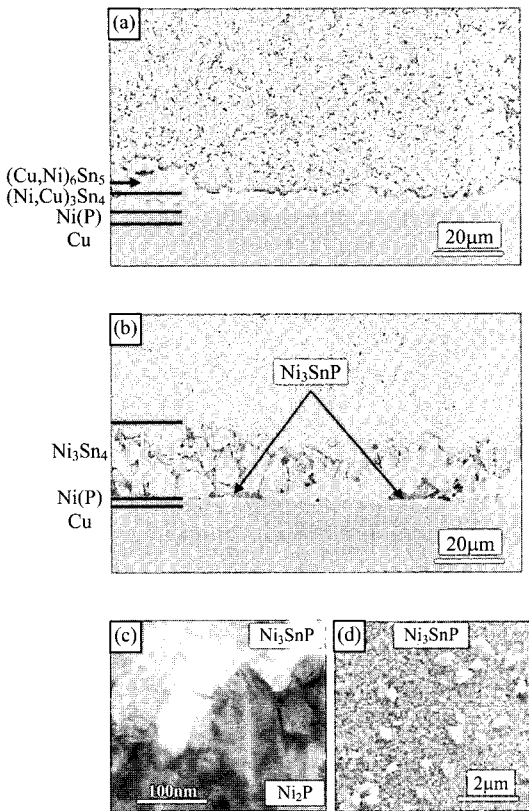


Fig. 2. Cross-sectional SEM micrographs showing (a) Ni-Cu-Sn IMC attached on the Ni(P) film after a 6min reflow with Sn-3.0Ag-0.5Cu, (b) Ni₃Sn₄ spalling from the Ni(P) film after a 6min reflow with Sn-3.5Ag, (c) and (d) cross-sectional TEM and plane-view SEM micrographs of the Ni₃SnP layer, respectively, after Ni₃Sn₄ spalling (the solder was selectively etched away, ref. 12).

관련을 가지고 있다. 무전해 Ni(P) 막 위에서 Ni₃Sn₄ 금속간화합물은 초기에 바늘모양으로 형성되었다가 덩어리 형태로 변화하는 반면, Ni-Cu-Sn 삼성분계 화합물들은 layer-type으로 형성된다. 이러한 layer-type 금속간화합물들은 확산방지막으로 작용하여 솔더와 무전해 Ni(P) 막의 반응을 효과적으로 줄여 준다^{9,14}. 바늘모양의 Ni₃Sn₄ 금속간화합물들 사이의 빈 공간들은 용융된 솔더가 하부 금속층으로 접근할 수 있는 효과적인 통로를 제공한다. 무전해 Ni(P)은 솔더와의 반응시 막 내부의 Ni이 솔더 쪽으로 확산하고 P가 과잉하게 됨에 따라 그 상층부가 Ni₃P 상으로 결정화된다^{15,16}. 최근 나노결정립으로 이루어진 Ni-Sn-P 층이 Ni₃P 층

위에 형성됨이 발견되었고 TEM 분석을 통하여 Ni₃SnP 상으로 판명되었다^{12,17,18}. 이전의 연구결과를 통하여, 우리는 Ni₃SnP 층이 두껍게 성장함에 따라서 Ni₃Sn₄ 금속간화합물이 spalling된다는 사실과 spalling 후 무전해 Ni(P)의 Ni 소모 및 막의 결정화 속도가 빨라짐을 알 수 있었다¹². 결과적으로 같은 반응 시간 후 Sn-3.5Ag 솔더에 남아있는 무전해 Ni(P) 막의 두께가 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더에서보다 작음을 Fig. 2(a)와 (b)를 통해 알 수 있다. Ni₃SnP 층의 Cross-sectional TEM과 plane-view SEM 사진을 Fig. 2(c)와 (d)에 나타내었다. 두께가 0.05mm인 이머전 골드 층은 솔더링시 솔더 내부로 빠르게 녹아 들어가며 계면반응에 참여하지 않는다^{17,18}.

Ni과 Sn-3.9Ag-xCu 솔더와의 반응시 $x \geq 0.5$ 이면 (Cu,Ni)₆Sn₅ 금속간화합물이 형성되고 $x \leq 0.4$ 이면 (Ni,Cu)₃Sn₄ 화합물이 형성된다^{19,20}. 본 연구에서는 Sn-3.0Ag-0.5Cu와의 처음 1분 리플로우 후 1.61(±0.43)mm 두께의 (Cu,Ni)₆Sn₅ 금속간화합물이 형성되었고 위쪽 PCB 접합을 위한 두번째 1분 리플로우 후에는 아래쪽에는 (Cu,Ni)₆Sn₅ 금속간화합물이 3.04(±0.57)mm 으로 성장하고 위쪽에는 (Ni,Cu)₃Sn₄ 화합물이 3.38(±0.58)mm 두께로 형성되었다. 6분 리플로우 후에는 Fig.2(a)에서 보는 것처럼 (Cu,Ni)₆Sn₅ 금속간화합물이 (Ni,Cu)₃Sn₄ 화합물로부터 분리되었다. 솔더링시 계면에 형성되는 금속간화합물의 종류와 spalling 여부를 Table 1에 정리하였다. 반응시 형성된 금속간화합물의 두께와 아래 식 (1)을 이용하여 반응 후 솔더 내에 남아있는 Cu 원자의 수를 계산할 수 있다.

$$N_{Cu} = \frac{V_s \rho_s N_A n}{M_{Cu}} - \frac{A t \rho_I N_A m}{M_I} p \quad (1)$$

식 (1)에서 첨자 s와 I는 각각 솔더와 금속간화합물을 나타내며 V, r, M은 부피, 밀도, 분자량(원자량)을 나타낸다. (N_A; Avogadro's number, n ; wt.% of Cu in the solder before reaction, A ; area of the solder pad, t ; thickness of IMC, m ; No. of Cu (Ni) atoms per a molecule of IMC, and p ; fraction of Cu occupying Cu (Ni) sites of the IMC lattice) 계산시 (Cu,Ni)₆Sn₅과 (Ni,Cu)₃Sn₄ 금속간화합물의 밀도는 Cu₆Sn₅ (8.28g/cc)와 Ni₃Sn₄(8.65g/cc)의 밀도와 같다고 가정하였다²¹. p는 EDX 분석과 기준

Table 1. Correlation between IMC spalling and the brittle fracture of ENIG/Sn-Ag(-Cu) interconnection.

solder	joint	reflow (min)	IMC phase	spalling area (%)	brittle-fractured area (%)
Sn-3.5Ag	top	1	Ni ₃ Sn ₄	0	0
	bottom	2	Ni ₃ Sn ₄	5.9	9.3
	top	5	Ni ₃ Sn ₄	3.3	3.1
	bottom	6	Ni ₃ Sn ₄	17.8	7.6
Sn-3.0Ag-0.5Cu	top	1	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄	0	0
	bottom	2	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	0	0
	top	5	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄	0	0
	bottom	6	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅ (Ni,Cu) ₃ Sn ₄	0	0

의 보고들을 기준으로 (Cu,Ni)₆Sn₅과 (Ni,Cu)₃Sn₄ 금속간화합물에 대하여 각각 0.6과 0.2로 설정하였다; (Cu_{0.6}Ni_{0.4})₆Sn₅ and (Ni_{0.8}Cu_{0.2})₃Sn₄^{19,20}. 방정식 (1)의 오른쪽 첫번째 항은 반응 전 솔더 내부의 Cu 원자의 수를 나타내고 두번째 항은 금속간화합물 형성시 사용된 Cu 원자의 수를 나타낸다. 처음 1분 리플로우 후 솔더 내의 Cu 양은 0.5에서 0.37 wt.%로 감소하여 두번째 리플로우 동안에는 (Ni,Cu)₃Sn₄ 금속간화합물이 위쪽 계면에 형성된다. 또한 두번째 1분 리플로우 동안에는 Cu가 양쪽 계면 모두의 금속간화합물 형성을 위해 소모되어 반응 후 Cu 양은 0.18 wt.%로 줄어들게 된다. 이 값은 (Cu,Ni)₆Sn₅가 (Ni,Cu)₃Sn₄로 전이되는 0.2 wt.%에 매우 가까운 값이므로 두번째 리플로우시 약 1분 후부터 (Cu,Ni)₆Sn₅ 아래에서 (Ni,Cu)₃Sn₄ 금속간화합물이 성장하게 될 것을 예상할 수 있다. 본 연구에서의 계면반응 결과는 기존의 연구결과들과 잘 일치하고 있다^{19,20}.

3.2 계면반응과 기계적 신뢰성과의 연관성

전단파괴 실험 후 파괴 양상을 분석하기 위하여 각 조건당 80개 솔더 패드에서를 면밀히 관찰하였는데 두가지 파괴모드가 존재함을 알 수 있었다; 벌크 솔더를 통한 연성파괴 혹은 Ni₃Sn₄ 금속간화합물과 무전해 Ni(P) 막의 계면을 통한 취성파괴. 취성파괴 후의 대표적인 파괴표면을 SEM으로 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. 파괴표면은 솔더볼 쪽과 패드 쪽 모두 작은 알갱이들로 덮여있었는데

그 크기가 Ni₃Sn₄ 화합물의 결정립 크기와 일치하고 EDX 분석 결과 다량의 Sn이 패드쪽에서 검출된 점으로부터 Ni₃Sn₄ 금속간화합물임을 알 수 있었다. Fig. 3(a)에서 파괴 후 패드 쪽에 솔더가 조금도 남아 있지 않으므로 EDX 분석시 검출된 Sn은 Ni₃Sn₄ 금속간화합물로부터 온 것으로 판단할 수 있다. Fig. 3(a)와 (b)의 원으로 표시한 부분을 확대하여 (c)와 (d)에 나타내었다. 이러한 부분에서는 파괴 후 솔더패드 쪽에 소량의 Ni₃Sn₄ 금속간화합물들이 남아있었고 반대쪽 솔더 볼 안에서도 Ni₃Sn₄ 금속간화합물을 발견할 수 있다. Ni₃Sn₄ 금속간화합물로 덮여 있는 전형적인 파괴표면의 미세구조를 Fig. 3(e)에 제시하였다. 또한 Fig. 3(f)에서 보는 것처럼 파괴실험 후 cross-sectional SEM 관찰을 통해 Ni₃Sn₄ 금속간화합물이 패드쪽이 아닌 솔더쪽에 남아있음을 다시 한번 확인하였다. 이러한 실험결과는 Ni₃Sn₄ 층이 기계적으로 취약하고 취성파괴가 Ni₃Sn₄ 층을 관통하여 일어난다는 것을 보여준다. 솔더링 후 Ni₃Sn₄ 층에서 다량의 Kirkendall voids가 형성됨이 보고된 바 있으며^{12,17} 이러한 공공들이 취성파괴시 균열이 전파하는 통로로서의 역할을 하는 것으로 생각된다. 본 연구결과에서 한가지 중요한 사실은 금속간화합물의 spalling이 일어나고 Ni₃Sn₄ 층이 두껍게 성장하는 경우(Sn-3.5Ag 솔더)에만 취성파괴가 발생한다는 점이다. Spalling이 일어난 면적과 취성파괴가 일어난 면적을 각각 측정하여 Table 4에 정리하였다. 취성파괴 면적이 spalling 면적과 비례하

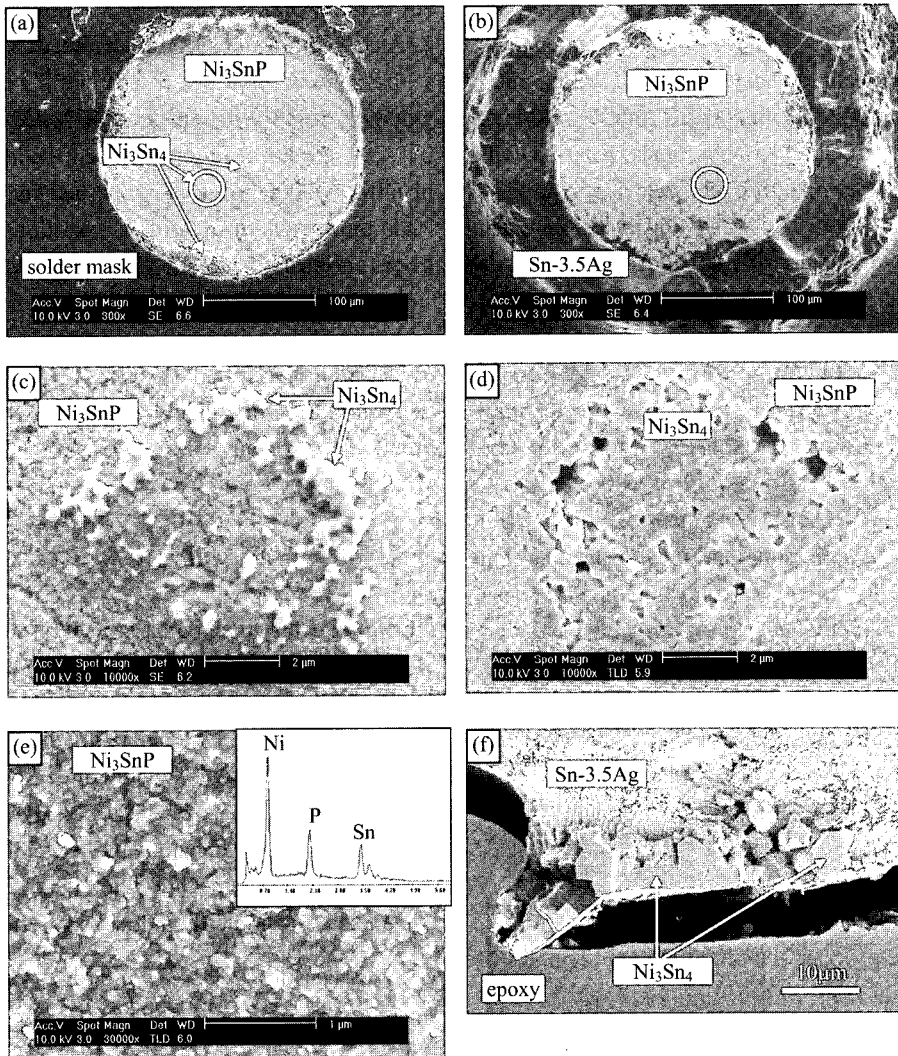


Fig. 3. SEM micrographs showing brittle fracture surface after lap-shear testing; (a) pad side, (b) ball side, (c) magnified view of circled area in (a), (d) magnified view of circled area in (b), (e) representative micrograph of brittle fracture surface and EDX analysis (pad side), and (f) cross-sectional view showing Ni_3Sn_4 IMCs present at the end of the solder ball.

지 않는 이유는 현재로서는 정확히 알 수 없고 더 많은 연구가 필요하다.

4. 결 론

전단파괴 실험을 통하여 ENIG/솔더 접합면에서의 계면반응과 기계적 신뢰성과의 연관성을 체계적으로 조사하였다. 취성파괴는 계면반응시 무전해 Ni(P) 막의 미세구조 변화와 밀접한 관련을 가

지고 있음을 알 수 있었다. 무전해 Ni(P)과 Sn-3.5 Ag 솔더와의 반응시 Ni_3Sn_4 금속간화합물의 spalling이 일어나고 Ni_3SnP 층이 두껍게 성장하는 경우 취성파괴가 일어났다. 반면 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더와의 반응시에는 Cu-Ni-Sn 삼성분계 금속간화합물이 layer-type으로 형성되어 좋은 확산방지막으로 작용하였다. 그러므로 무전해 Ni(P)을 솔더의 하부금속층으로 사용하기 위해서는 금속간화합물의 spalling을 제어하는 것이 중요하다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 산하의 전자패키지재료 연구센터 (Center for Electronic Packaging Materials)의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. T. I. Eijim, D. B. Hollesen, A. Holliday, S. A. Gahr and R. J. Coyle, "Assembly and reliability of thermally enhanced high I/O BGA packages", Proc 21st IEEE International Electronics manufacturing Symposium 25 (1997).
2. Z. Mei, M. Kauffmann, A. Eslambolchi and P. Johnson, "Brittle interfacial fracture of PBGA packages on electroless Ni/immersion Au", Proc 48th Electronic Component and Technology Conference 952 (1998).
3. N. Biunno, "A root cause failure mechanism for solder joint integrity of electroless Ni/immersion gold surface finishes", Proc IPC Printed Circuits Expo 1999 s18-5 (1999).
4. G. M. Wenger, R. J. Coyle, P. P. Solan, J. K. Dorey, C. V. Dodd, R. Erich and A. Primavera, "Case studies of brittle interfacial fractures in area array solder interconnects", Proc 26th International Symposium for testing and failure analysis 355 (2000).
5. D. Cullen, E. Huenger, M. Toben, B. Houghton and K. Johal, "A study on interfacial fracture phenomenon of solder joints formed using the electroless nickel/immersion gold surface finish", Proc IPC works 2000 s03-2 (2000).
6. C. H. Zhong and S. Yi, "Solder joint reliability of plastic ball grid array", Soldering and Surface Mount Technology. 11(1), 44 (1999).
7. D. Goyal, T. Lane, P. Kinzie, C. Panichas, K. M. Chong and O. Villalobos, "Failure mechanism of brittle solder joint fracture in the presence of electroless Ni immersion gold (ENIG) interface", Proc 52nd Electronic Component and Technology Conference 732 (2002).
8. S. Wiegele, P. Thompson, R. Lee and E. Ramsland, "Reliability and process characterization of electroless nickel-gold/solder flip chip interconnect technology", Proc 48th Electronic Component and Technology Conference 861 (1998).
9. J. W. Jang, D. R. Frear, T. Y. Lee and K. N. Tu, "Morphology of interfacial reaction between lead-free solders and electroless Ni-P under bump metallization", J. Appl. Phys. 88(11), 6359 (2000).
10. Glenn O. Mallory and Juan B. Hadju, Electroless plating : fundamentals and applications, (American electroplater and surface finishers society, 1990) Ch. 4.
11. R. Aschenbrenner, A. Ostmann, U. Beutler, J. Simon and H. Reichl, "Electroless nickel/copper plating as a new bump metallization", IEEE Trans. CPMT, Part B 18(2), 334 (1995).
12. Y. C. Sohn, Jin Yu, S. K. Kang, D. Y. Shih and T. Y. Lee, "Spalling of intermetallic compounds during the reaction between lead-free solders and electroless Ni-P metallization", J. Mater. Res. 19(8), 2428 (2004).
13. M. O. Alam, Y. C. Chan and K. N. Tu, "Effect of 0.5 wt% Cu in Sn-3.5%Ag solder on the interfacial reaction with Au/Ni metallization", Chem. Mater. 15(23), 4340 (2003).
14. S. J. Wang and C. Y. Liu, "Retarding growth of Ni₃P crystalline layer in Ni(P) substrate by reacting with Cu-bearing Sn(Cu) solders", Scripta Mater. 49 813 (2003).
15. J. W. Jang, P. G. Kim, K. N. Tu, D. R. Frear and P. Thompson, "Solder reaction-assisted crystallization of electroless Ni-P under bump metallization in low cost flip chip technology", J. Appl. Phys. 85(12), 8456 (1999).
16. Y. C. Sohn, Jin Yu, S. K. Kang, W. K. Choi and D. Y. Shih, "Study of the reaction mechanism between electroless Ni-P and Sn and its effect on the crystallization of Ni-P", J. Mater. Res. 18(1), 4 (2003).
17. K. Zeng and K. N. Tu, "Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology", Mater. Sci. and Eng. R 38 55 (2002).
18. C. W. Hwang, K. Sukanuma, M. Kiso and S. Hashimoto, "Interface microstructures between Ni-P alloy plating and Sn-Ag(-Cu) lead-free solders", J. Mater. Res. 18(11), 2540 (2003).
19. C. E. Ho, Y. L. Lin and C. R. Kao, "Strong effect of Cu concentration on the reaction between lead-free microelectronic solders and Ni", Chem. Mater. 14(3), 949 (2002).
20. C. E. Ho, R. Y. Tsai, Y. L. Lin and C. R. Kao, "Effect of Cu concentration on the reactions between Sn-Ag-Cu solders and Ni", J. Electron. Mater. 31(6), 584 (2002).
21. T. Siewart, S. Liu, D. R. Smith and J. C. Madeni, "Properties of Lead-free Solders, Release 4.0", National Institute of Standards and Technology & Colorado School of Mines (2002).