연 구 논 문

Sn-1.7Bi-0.7Cu-0.6In 솔더의 특성 연구

박지호* · 이희열* · 전지헌* · 전주선** · 정재필*

*서울시립대학교 신소재공학과
**(주)단양 솔텍

Characteristics of Sn-1.7Bi-0.7Cu-0.6In Lead-free Solder

Ji-Ho Park*, Hee-Yul Lee*, Ji-Heon Jhun*, Chu-Seon Cheon** and Jae-Pil Jung*

*Dept. of Mater. Sci. &Eng., University of Seoul, Seoul, 130-743, Korea
**Danyangsoltec, Mado-myeon, Hwasung, Kyunggido, 445-861, Korea

*Corresponding author ; jpjung@uos.ac.kr
(Received April 11, 2008 ; Revised May 19, 2008 ; Accepted September 1, 2008)

Abstract

Characteristics of Sn-1.7%Bi-0.7%Cu-0.6%In (hereafter, SBIC) lead-free solder was investigated in this study. The results from SBIC were compared to other lead-free solders such as Sn-3.5%Ag-0.7%Cu (hereafter, SAC), Sn-0.7%Cu (hereafter, SC), and lead-bearing Sn-37%Pb (hereafter, SP) alloy. Tensile properties of bulk solder, wettability, spreading index, bridge and dross were evaluated. As experimental results, tensile strength and elongation of SBIC was 62.5MPa and 21.5%, respectively. The tensile strength was comparable to that of SP solder. The wetting time of SBIC was 1.2 sec at 250℃, and its wetting properties including wetting force were as good as the SAC alloy. However, wettability of the SC was not so good as the SBIC and SAC. The spreading index of SBIC at 250℃ was 71%, and it was similar level to those of SAC and SC solders. Bridging was not found for all solders of SBIC, SAC and SC in the range from 240 to 260℃. In dross test at 250℃ for an hour, the amount of dross produced from SBIC was about 57% compared to that from SAC.

Key Words : lead-free solder, Sn-1.7%Bi-0.7%Cu-0.6%In, Sn-3.5%Ag-0.7%Cu, solder characteristics, wetting property

1. 서 론

전자부품 및 패키징에 대한 무연 솔더링의 연구와 적용이 진행되어, 현재 무연 솔더링이 높은 신뢰도가 필요한 군수용을 제외한 민수용 전자제품에 넓게 적용되고 있다[1].

이미 잘 알려진 바와 같이 Sn-(3-4)wt%Ag-(0.5-0.7)wt%Cu 계와 Sn-3.5wt%Ag, Sn-0.7wt%Cu 계 솔더들 (이하 조성은 모두 wt%임)이 유력한 무연 솔더로 추천되고 있다[2]. 이 중 Sn-(3-4)%Ag-(0.5-0.7)%Cu 솔더는 솔더링 특성이 양호하지만 융점이 높고, Ag_3Sn의 과도한 성장으로 인해 솔더링부의 낙하 특성이나 열충격 특성이 떨어지는 단점도 가지고 있다[3]. 이로 인하여 최근에는 저은계 솔더나 은을 함유하지 않은 솔더에 대한 요구도 커지고 있다.

한편, Sn-0.7%Cu (이하 SC)는 침지 및 웨이브 솔더링용으로서 가격이 저렴하지만, 융점이 Sn-37%Pb (이하 SP)에 비하여 약 44℃ 높고, 젖음성은 SP의 70%를 약간 상회하는 수준으로 좋지 않다는 단점도 있다.

Sn-Ag-Cu 및 Sn-Cu계 솔더들의 상기와 같은 단점들을 개선하기 위하여 저자 등은 은을 함유하지 않은 Sn-1.7%Bi-0.7%Cu-0.6%In (이하 SBIC)계 솔더를 개발한 바 있으며[4,5], 최근 SAC 및 SC의 단점들과 특수 전자부품의 침지 솔더링으로 인하여 중온용 솔더

로서 관심이 증가되고 있다. 이미 SBIC 솔더 페이스트를 이용한 범프에 관하여는 저자 등이 시효 시간에 따른 계면의 화합물이나 접합 강도 변화 등을 보고한 바 있다[6]. 그러나, 침지 솔더링 등에 사용하기 위한 용도로는 데이터가 부족하며, 기존의 무연 솔더와의 객관적인 평가가 미흡한 상황이다. 또, 본 연구의 일부분인 브리지 (bridge)나 드로스 (dross) 등에 관한 실험을 근거로한 연구는 드문 편이며[7], Sn-Bi-Cu-In계 솔더에 관해서는 보고되지 않고 있다. 본 고에서는 용도에 따라 다양한 조성의 솔더가 존재하는 무연 솔더 분야에 Sn-Bi-Cu-In계 솔더의 기초 특성을 제공하고, 침지 솔더링용 기초 자료로도 활용하고자 SBIC, SC, Sn-3.5%Ag-0.7%Cu (이하 SAC) 등의 무연 솔더 및 SP의 인장강도, 젖음성, 브리지, 드로스 등의 특성을 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1 솔더 합금의 제조 및 인장시험

실험을 위하여 SBIC 합금을 제조하였다. 이 조성의 합금은 저자 등의 합금개발 초기 과정에서 융점, 외관 등 기초 성능이 양호한 조성으로 이미 밝혀졌기 때문에[4,5], 연구 범위를 좁히기 위해 이 한 가지 조성의 합금만 선택하였다. 솔더 합금은 유도가열로를 이용하여 용융시켰으며, 합금의 융융 온도는 DSC (differential scanning calorimetry) 분석 결과 214-220℃ 범위인 것으로 밝혀졌다. 참고로 미국의 NCMS (national institute of standards and technology)에서 추천하는 무연 솔더의 용융범위는 30℃ 이내이다[8]. 비교 솔더로 성능평가 항목에 따라, SP (융점 183℃), SC (융점 227℃), SAC (융점 217℃) 등의 시판용 합금을 선정하였다.

솔더 모재의 인장 특성을 평가하기 위하여, 주조에 의해 스테인레스강 금형에 벌크 상태의 초기 인장 시편을 제조하였다. 초기 시편은 기계가공에 의해 Fig. 1과 같이 KS 규격 B 0801 14B호의 최종 인장시편으로 제작하였다. 인장 시험에 사용한 솔더는 SBIC와 비교 조성으로 SP를 준비하였다. 만능 인장 시험기를 사용하여 시편을 인장하였으며, 시편의 인장강도와 연신율을 측정하였다. 인장 시험은 상온 (18℃, 습도 47%)의 실내에서 실시하였으며, 인장시험기의 크로스 헤드 속도는 10mm/min로 실험을 하였다. 각 솔더 당 4개의 시편을 제작하여 인장강도와 연신율을 측정하였다.

2.2 젖음성과 퍼짐성

젖음성 시험을 위하여 20×10×0.3mm 크기의 99.99%의 무산소 Cu 박판 시편을 준비하였다. Cu 시편 표면의 이물질과 산화막을 제거하기 위하여 절단된 시편을 아세톤에 넣어 5분간 초음파 세척하고, 염산 희석액에 5분간 담근 후 알코올로 세척하였다.

젖음성 시험기는 IPC-TM-650에 규정된 바와 같은 웨팅밸런스 테스터 (wetting balance tester, Rhesca SAT-5000)를 사용하였다. 플럭스는 RMA (rosin mildly activated)형을 사용하였으며, 솔더 조의 온도는 240-270℃로 하였다. Cu 시편의 침지 속도는 5mm/sec. 침지 깊이는 3mm, 침지시간은 5초, 침지 전 시편의 예열 시간 30초로 설정하였다. 젖음성 시험을 통해 젖음곡선을 얻었으며, 젖음 곡선분석은 시편의 상태나 목적에 따라 저자 등도 연구한 여러 가지 방법이 있겠으나[9-13], 본고에서는 산업계에서 실용적으로 젖음성의 척도로 많이 사용하고 있는 영점시간(zero cross time)과 평형 젖음력을 평가의 기준으로 삼았다.

솔더의 퍼짐성시험(spreading test)도 실시하였으며 시험 방법은 Fig. 2와 같이 ASTM-B32-00에 규정된 방법을 사용하였다[14]. 시험에 사용된 시편은 상기 무산소 Cu 박판이며, 솔더는 SC, SAC, SBIC 무연계 및 비교재로 SP 솔더 볼을 사용하였다. 퍼짐성 시험용 솔더 볼의 크기는 500㎛이며, 플럭스는 BGA(ball grid array)용 RMA형을 사용하였다. 시험은 220-255℃온도구간의 대기 분위기에서 리플로 솔더링 머신을 사용하여 솔더링한 후 볼의 높이를 측정하였다.

퍼짐율은 아래 퍼짐성 지수 (S)

$$S = 100(D - H)/D(\%) \quad (1)$$

의 식으로 평가하였으며, 여기서 D는 솔더볼의 지름, H는 솔더가 용융-응고과정을 거쳐 퍼진 후의 높이를

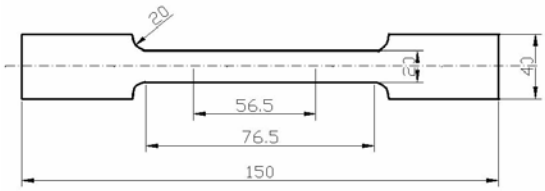

Fig. 1 Tensile test specimen

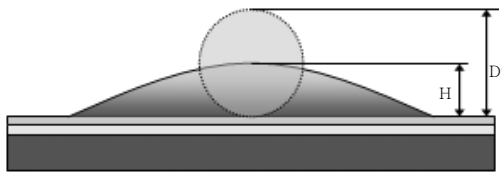

Fig. 2 Schematic illustration of spreading test

나타낸다.

2.3 브리지 및 드로스 시험

브리지(bridge) 시험을 위해 폭 및 길이 각각 26mm, 중첩부 길이 16mm, 피치간격이 각각 0.25, 0.32mm인 브리지 시편을 Fig. 3에 보인 것과 같이 제작하였다. Fig. 3에 보인 시편은 회로의 절연저항을 측정하는 용도로도 사용되지만, 브리지 시험용 시편으로도 사용되고 있다[7]. 회로재료는 Cu이고, 기판재는 FR-4이다. 시편은 알코올로 세척한 후 RMA형 플럭스를 도포하였다. 플럭스를 활성화하기 위하여 솔더 조 위에서 2분간 예열한 후, 240~260℃로 유지된 용융 솔더에 회로 패턴 방향에 수직으로 시편을 5초간 침지하였다. 브리지 발생은 육안 관찰을 통해 발생 유무를 결정하였으며, 브리지 발생율은 '전체 브리지 발생 길이 / 동(Cu) 회로의 전체 중첩 길이'×100 (%) 로 계산할 수 있다[7].

드로스 시험은 솔더를 스테인레스강 용기 (직경 68mm, 높이 70mm)에 넣어 250℃로 용융시킨 상태에서, 1시간 동안 대기 중에서 교반기로 120 rpm (revolutions per minute)으로 강제 교반한 후 솔더 1g 당 드로스 발생량을 측정하였다. 드로스를 구성하고 있는 화합물을 분석하기 위해 XRD (X-ray diffractometer) 분석을 행하였다. X선은 니켈 필터를 통과시켜 얻은 CuKa 로 파장은 1.5406Å 이었으며, X선 조사 속도는 0.01°/sec, 필라멘트 전류는 40mA, 가속전압은 40mV 이었다.

3. 실험 결과 및 검토

3.1 솔더의 인장특성과 젖음성

Fig. 4는 SBIC 및 SP 모재의 상온 인장시험 후 인장강도를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 SBIC의 평균 인장 강도는 62.5MPa로, SP의 평균인장 강도 63.5MPa와 대등한 수준으로 나타났다.

Fig. 5는 SBIC 및 SP의 상온 인장시험 후 평균

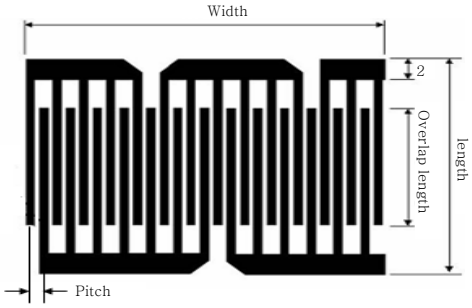

Fig. 3 Bridge test specimen

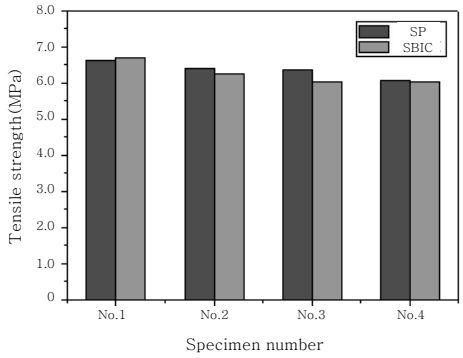

Fig. 4 Tensile strength of the Sn-1.7%Bi-0.7%Cu-0.6%In and Sn-37%Pb

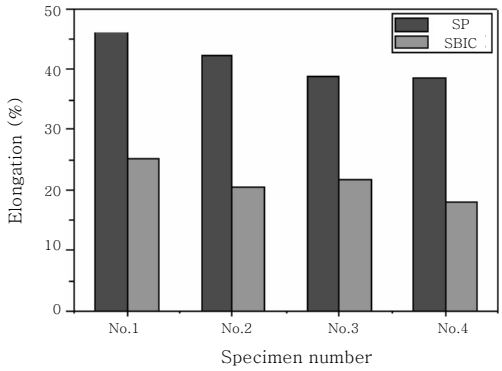

Fig. 5 Elongation of the Sn-1.7%Bi-0.7%Cu-0.6%In and Sn-37%Pb

연신율을 측정한 것이다. SBIC의 평균 연신율은 21.5%, SP의 평균 연신율은 43.9%로 SBIC의 연신율이 떨어졌다. 연신율의 저하는 Bi의 영향 때문인 것으로 사료된다. Bi의 첨가는 고용강화를 유발하여 솔더의 인장강도를 증가시키고, 연신율을 저하시킨다는 연구결과들이 보고되었다[15-16].

Fig. 6-8은 동(Cu) 시험편에 대하여 각각 SBIC, SAC, SC 솔더의 240-270℃에서의 젖음 곡선 측정 결과를 보인 것이다. 3가지 솔더 모두 온도 증가에 따라 영점시간이 짧아지고, 평형 젖음력이 증가하는 등 젖음성이 개선되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 6 및 Fig. 7의 SBIC, SAC 두 솔더의 젖음성을 비교해보면, 두 솔더 모두 240℃ (SBIC; T_m+20℃, SAC; T_m+23℃, 단 T_m은 액상선 온도)에서는 젖음력이 좋지 않았다. 그러나, 250℃ (SBIC; T_m+30℃, SAC; T_m+33℃) 이상의 구간에서 SBIC의 영점시간은 1.2초, SAC는 1.3초로, 두 솔더의 액상선 차이까지 고려하여도 SBIC의 젖음성이 SAC에 비해 약간 우수한 것으로 나타났다. 반면, SC 솔더는 260℃ (T_m+33℃)에서도 영점시간이 약 2.3초로 나타났다

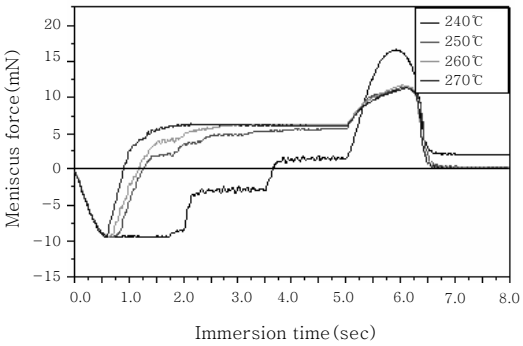

Fig. 6 Wetting balance curves of the Sn-1.7%Bi-0.7%Cu-0.6%In solder

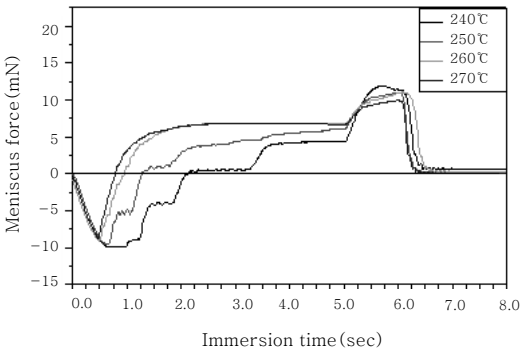

Fig. 7 Wetting balance curves of the Sn-3.5%Ag-0.7%Cu solder

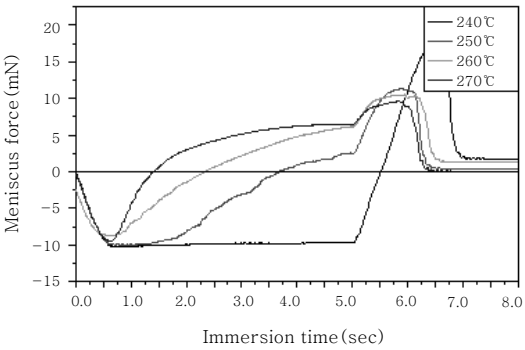

Fig. 8 Wetting balance curves of the Sn-0.7%Cu solder

(Fig. 8 참조). 절대적인 시험온도뿐만 아니라, 액상선을 고려한 가열온도 (T_m+33℃) 측면에서도 SC는 SBIC, SAC에 비해 젖음성이 떨어지는 것으로 나타났다. Fig. 9는 용융 솔더의 온도에 따른 영점시간 변화를 정리하여 나타낸 것으로, 온도 증가에 따른 영점시간의 감소를 확인할 수 있다.

Takemoto 등[17]에 의하면 Bi 및 In이 솔더의 젖음성을 개선하는 원소로 알려져 있다. Vianco 등[18]도 무연 솔더 중 Bi는 융점을 강하시키며 젖음성을 개선한다고 보고한 바 있다. 따라서, SBIC 솔더의 경우 Bi는 1.7%, In은 0.6% 함유하고 있으며, 이들 원소가 영점시간의 감소, 즉 젖음성 개선에 영향을 미친 것으로 판단된다.

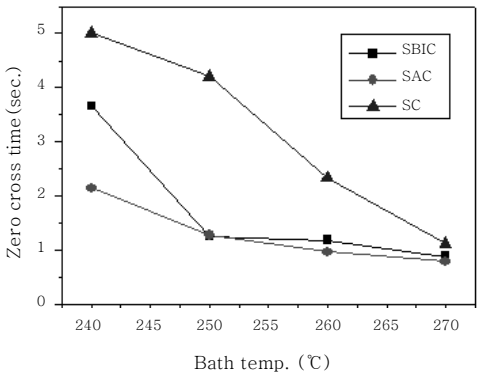

Fig. 9 Effect of solder bath temperature on zero cross times of different Pb-free solders

Fig. 6-8에서 평형 젖음력은 SBIC와 SAC의 경우 260℃ (SBIC; T_m+40℃, SAC; T_m+43℃) 이상에서 약 6mN 의 값을 보이고 있다. 반면, SC 솔더는 260℃ (T_m+33℃) 이하에서는 평형 젖음력이 불안정하며, 270℃ (T_m+43℃) 이상에서 약 5mN 의 값을 보이고 있다. 이로부터, SBIC와 SAC 솔더의 젖음력은 대체로 유사한 것으로 판단된다. 다만, SC는 액상선을 고려하여 SBIC 및 SAC와 비슷한 조건인 T_m+43℃ (270℃) 온도에서 SBIC 및 SAC에 비해 젖음력이 약간 떨어지는 것으로 나타났다. SC의 평형 젖음력이 260℃에서 불안정한 이유는 절대적인 온도는 동일하지만, 액상선을 고려한 온도 (T_m+33℃)에서는 오히려 10℃ 정도 낮기 때문에 당연한 결과이다. 평형 젖음력이 크다는 것은 웨이브 솔더링 혹은 리플로 솔더링시 솔더가 젖어서 상승할 수 있는 높이를 크게 하는 효과가 있다. Fig. 10은 상기의 평형 젖음력들을 용융 솔더의 온도에 따라 정리하여 나타낸 것으로, 온도증가에 따라 젖음력이 증가됨 알 수 있다.

SBIC, SAC, SC, SP 등 여러 솔더의 퍼짐성 실험 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 각 무연 솔더의 퍼짐성은 245℃에서 255℃로 온도가 증가할수록 퍼짐성 지수가 미세하게 높아지고 있다. 250℃ (SBIC; T_m+30℃, SAC; T_m+33℃, SC; T_m+23℃)에서 SBIC, SAC의 퍼짐성 지수는 약 71%, SC는 약 68% 로 나타났으며, 255℃ 에서는 세 솔더 모두 거의 비슷한 값을 보였다. 이 결과는 SP의 230℃ (T_m+47℃)에서의 퍼짐성 지수 82%보다는 낮았으며, SBIC 및 SAC 의

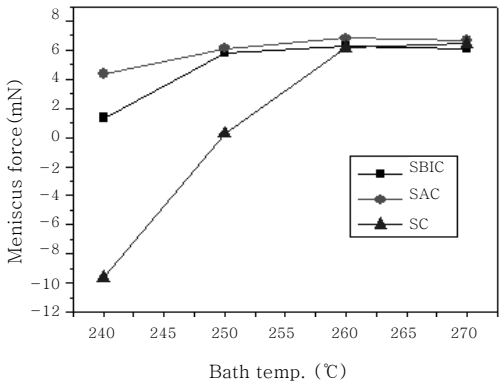

Fig. 10 Effect of solder bath temperature on meniscus forces of different Pb-free solders

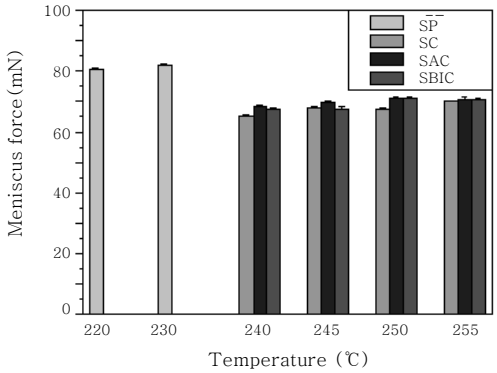

Fig. 11 Spreading indexes of various solders

SP에 대한 퍼짐성 지수 비율은 약 85% 값을 보였다. 무연 솔더의 퍼짐성 지수가 유연 솔더보다 떨어지는 원인은 액상선 대비 온도 차이 (SP 230℃기준; T_m+47℃, SAC 250℃기준; T_m+33℃)효과가 크겠으나, 무연 솔더의 경우 Sn의 산화가 용이하고 표면장력이 더 높은 것도 원인 중의 하나로 여겨진다[13].

3.2 브리지 및 드로스

브리지는 인접한 전극이나 패드 사이가 솔더에 의해 연결되는 것을 말하며, 브리지가 발생하면 회로가 단락되어 전자제품의 기능이 상실된다. 유연 솔더보다 젖음성이 저하된 무연 솔더는 브리지의 증가를 유발할 수 있다[7]. Fig. 12는 SBIC, SAC, SC 무연 솔더의 브리지 시험결과를 보인 것이다. 각 시험조건에서 좌측시편의 피치는 0.25mm, 우측시편의 피치는 0.32mm 이다. 시험 결과, 일반적인 솔더링 온도 범위인 240-260℃에서 세 무연 솔더 모두 브리지가 발생되지 않는 결과를 얻었다. 일반적으로 젖음성이 우수한 재료가 브리지 발생을 감소시킨다[7]. Fig. 6-8에서 보듯이 SBIC, SAC, SC의 젖음성에 차이는 적으며, 이로 인해 시험된 피치의 범위 내에서 이들의 브리지 발생율도 대등한 것으로 사료된다.

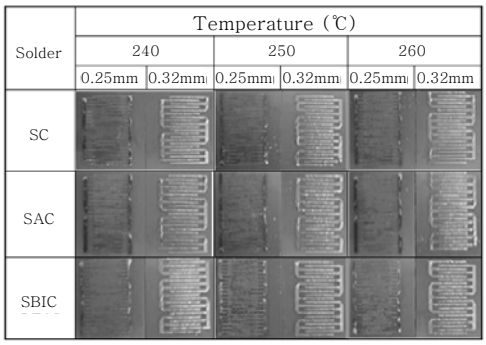

Fig. 12 Result of bridge test for various solders (0.25mm and 0.32mm indicate pitches of the Cu patterns.)

Fig. 13은 SBIC와 SAC 솔더를 250℃ (SBIC; T_m+30℃, SAC; T_m+33℃)에서 1시간동안 강제 교반하여 드로스 시험한 결과를 보인 것이다. Fig. 13에서 드로스 생성량은 솔더 1g 당 SBIC 솔더는 0.12g, SAC는 0.21g 이었으며, SBIC는 SAC의 약 57% 수준으로 발생량이 적었다.

Fig. 14는 SBIC 및 SAC의 드로스에 대해 XRD 분석을 행한 결과이다. SBIC의 경우 Sn이 큰 피크로 관찰되었으며, SnO, Bi도 작은 피크로 관찰되었다. SAC의 경우에서도 Sn이 큰 피크로 나타나고, SnO도 확인되었다. 드로스에서 SnO는 Sn을 싸고 있는 얇은 막으로 존재하는 것으로 알려져 있다[19]. Fig. 14로부터 SBIC 및 SAC 무연 솔더의 드로스 성분으로서 Sn, Bi 등 솔더 금속성분과 SnO 산화물 등을 확인할 수 있었다.

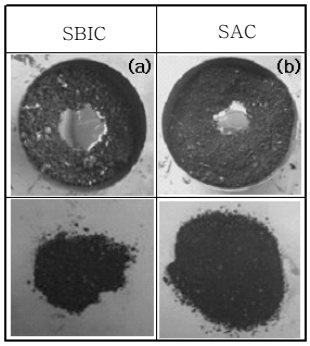

Fig. 13 Comparison of dross amount produced by Sn-1.7%Bi-0.7%Cu-0.6%In (a), and Sn-3.5%Ag-0.7%Cu (b)

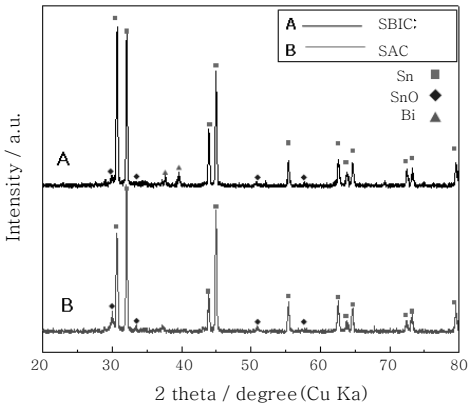

Fig. 14 Result of XRD analysis for the dross of Sn-1.7%Bi-0.7%Cu-0.6%In and Sn-3.5%Ag-0.7%Cu

4. 결 론

1) 솔더의 젖음곡선 분석 결과 250℃에서 Sn-1.7%Bi-0.7%Cu-0.6%In의 영점시간은 약 1.2초, Sn-3.5%Ag-0.7%Cu는 약 1.3초로 거의 대등하였으며. Sn-0.7%Cu는 260℃에서 영점시간이 약 2.3초로 상대적으로 다소 떨어졌다.

2) 퍼짐성 지수는 250℃에서 Sn-1.7%Bi-0.7%Cu-0.6%In와 Sn-3.5%Ag-0.7%Cu는 약 71%, Sn-0.7%Cu는 약 68%이고, 255℃에서는 세 솔더 모두 거의 동일한 값을 나타내었다. 이들 무연 솔더들의 퍼짐성 지수는 Sn-37%Pb 대비 약 85% 수준이었다.

3) 브리지 시험에서 동 회로 피치 0.25mm 및 0.32mm에 대하여, 240-260℃ 온도에서 Sn- 1.7%Bi-0.7%Cu-0.6%In와 Sn-3.5%Ag-0.7%Cu, Sn-0.7%Cu 세 솔더 모두 브리지가 발생되지 않았다.

4) 드로스 시험에서 솔더를 250℃에서 1시간 교반한 경우, Sn-1.7%Bi-0.7%Cu-0.6%In는 솔더 1g 당 0.12g, Sn-3.5%Ag-0.7%Cu는 0.21g의 드로스가 생성되었으며, 드로스의 구성성분으로 솔더의 금속성분인 Sn, Bi와 산화물인 SnO가 확인되었다.

5) Sn-1.7%Bi-0.7%Cu-0.6%In 및 Sn-37%Pb의 벌크재의 인장 강도는 각각 62.5MPa, 63.5MPa이며, 연신율은 각각 21.5%, 43.9%로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2008년 서울시립대학교의 연구교수지원 사업에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 문영준, 이지원, 정재필, 무연 솔더 양산기술개발, 삼성전자-산업자원부, 2003 (in Korean)
2. K.Suganuma, Advances in lead-free electronics soldering, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., **5-1** (2001), 55-64
3. Y. Lai, P.C. Chen and C. Yeh, The effect of IMC microstructure of solder joint on the mechanical drop performance in SnXAgCu and SnAgCuX CSP package, IEEE 56th Elec. Compo. and Tech. Conf., 2006, San Diego, USA, 1935-1939
4. 이재옥, 정재필, Sn-Bi-Cu-In계 무연 솔더개발 , 아주금속, 2001 (in Korean)
5. 전주선, 정재필, 서창제, Fine Fitch용 Voc-Free 무연크림 솔더 개발, 산업자원부, 2004 (in Korean)
6. J.S. Lee, J.P. Jung, C.S. Cheon, Y. Zhou and M. Mayer, Flip chip bump formation of Sn-1.8Bi-0.8Cu-0.6In solder by stencil printing, Mater. Trans., **46-11** (2005), 2359-2365
7. T.Takemoto, T.Funaki, M.Miyazaki and A.Matsunawa, Solder bridging test to evaluate the compatability for fine-pitch microsoldering, Circuit World, **24-1** (1997), 39-44
8. NCMS, Lead-free solder project final report, 1997
9. J.Y. Park, J.P. Jung and C.S. Kang, The analysis of the withdrawal force curve of the wetting balance curve, IEEE Trans. Compo. and Pack. Tech., **22-3** (1999), 372-377
10. J.Y. Park, J.S.Ha, C.S. Kang, K.S.Shin, M.I.Kim and J.P. Jung, Study on the soldering in partial melting state(1)-Analysis of surface tension and wettability. J. of Electron. Mater., **29-11** (2000), 1145-1152
11. S.M. Hong, J.Y.Park, J.P. Jung and C.S. Kang, Fluxless wetting properties of one-side-coated under bump metallurgy and top surface metallurgy, J. of Electron. Mater., **30-8** (2001), 937-944
12. S.M. Hong, J.Y.Park, C.S. Kang and J.P. Jung, Fluxless wetting properties of the UBM-coated Si-wafer to Pb-free solders under different atmosphere, Mater. Trans., **42-3** (2001), 520-527
13. 정재필, 신영의, 임승수, 무연 마이크로솔더링, 삼성북스, 2001, 73-110 (in Korean)
14. ASTM-B32-00, Standard specification for solder metal, 2003
15. I.Shohji, T.Yoshidaa, T.Takahashib and S.Hiokib, Tensile properties of Sn-Ag based lead-free solders and strain rate sensitivity, Mater. Sci. and Eng., **A366** (2004), 50-55
16. M. L. Huang and L. Wang, Effects of Cu, Bi, and In on microstructure and tensile properties of Sn-Ag-X(Cu, Bi, In) solders, Metall.l and Mater. Trans. A, **36-6** (2005), 1439-1446
17. T.Takemoto and M.Miyazaki, Effect of excess temperature above liquidus of lead-free solders on wetting time in a wetting balance test, Mater. Trans., **42-5** (2001), 745-750
18. P.T.Vianco, J.A.Rejent, Properties of ternary Sn-Ag-Bi solder alloys, part 2; Wettability and mechanical properties analysis, J. of Electron. Mater., **28** (1999), 1138-1143
19. R.J.K.Wassink, Soldering in Electronics, 2nd ed., 1989, Electrochemical Publication, 177