

**Perspektywy i kierunki rozwoju bezołowiowych stopów lutowniczych nowej generacji oraz możliwość ich aplikacji w technologii bezołowiowego lutowania elektroniki użytkowej**

**Perspectives and directions of the development of new generation lead-free soldering alloys and their application possibilities in the consumer electronics lead-free soldering technology**

Artur Kudyba<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instytut Odlewnictwa, Centrum Badań Wysokotemperaturowych, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

<sup>1</sup> Foundry Research Institute, Centre for High-Temperature Studies, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków, Poland

E-mail: artur.kudyba@iod.krakow.pl

Received: 16.05.2016. Accepted in revised form: 30.09.2016.

© 2016 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/iod.2016.17

**Streszczenie**

**Abstract**

Nowe wyzwania technologiczne oraz duży potencjał ekonomiczny i komercyjny związany z opracowaniem nowej generacji stopów lutowniczych stosowanych w technologii lutowania bezołowiowego elektroniki użytkowej to temat, który zyskuje coraz szersze zainteresowanie zarówno w przemyśle elektronicznym, jak i w środowisku akademickim. Niniejsza praca stanowi przegląd oraz analizę literatury w zakresie badań nad zaawansowanymi bezołowiowymi stopami lutowniczymi nowej generacji, które potencjalnie mogłyby stanowić zamiennik dla obecnie stosowanych i drogich stopów bezołowiowych na bazie układu Sn-Ag-Cu (SAC). Na podstawie analizy literaturowej określono i scharakteryzowano główne grupy układów, które znajdują się w obszarze zainteresowania nowych materiałów – potencjalnych zamienników bezołowiowych lutowi typu SAC. Praca stanowi kompilację dotychczasowej wiedzy dotyczącej szerokiego spektrum właściwości obecnie stosowanych lutów bezołowiowych typu SAC, jak również ich potencjalnych zamienników z układów: Sn-Zn, Bi-Sn. W pracy przedstawiono analizę porównawczą wpływu wybranych dodatków stopowych, topników i temperatury na lutowalność oraz zwilżalność stopów lutowniczych w kontakcie z wybranymi typami podłoży, oraz na zmianę mikrostruktury, właściwości mechanicznych i niezawodności wytworzonych połączeń. Przegląd kończy się podsumowaniem określającym perspektywy oraz wytycza nowe kierunki rozwoju bezołowiowych stopów lutowniczych nowej generacji, które mogłyby zostać wdrożone

The new technological challenges and the high economical and commercial potential connected with the development of new generation soldering alloys used in the consumer electronics lead-free soldering technology is a subject which is gaining increasing interest both on the side of the electronics industry and the academic community. This study constitutes a review and analysis of the literature in the scope of investigations of new generation advanced lead-free soldering alloys which could potentially replace the currently applied, expensive, lead-free solders based on the Sn-Ag-Cu (SAC) system. On the basis of the literature analysis, the authors determined and characterized the main system groups which are within the focus of interest as new potential replacements for the SAC-type lead-free solders. The study constitutes a compilation of the current knowledge of the broad spectrum of properties of the presently applied lead-free solders of the SAC type as well as their potential replacements from the Sn-Zn and Bi-Sn systems. The work presents a comparative analysis of the effect of selected alloy additions, fluxes and temperatures on the solderability and wettability of soldering alloys in contact with selected types of substrates, as well as change in the microstructure, mechanical properties and reliability of the produced joints. The review is summed up by the description of the perspectives and new trends in the development of new generation lead-free soldering alloys which could be implemented into the consumer electronics

w technologii lutowania bezołowiowego elektroniki użytkowej jako zamiennik obecnie stosowanych lutów typu SAC.

lead-free soldering technology as replacements for the currently applied SAC-type solders.

**Słowa kluczowe:** lutowia bezołowiowe, lutowia typu SAC, stop lutowniczy Sn-Zn, stop lutowniczy Bi-Sn, zwilżalność, lutowność

**Keywords:** lead-free solders, SAC-type solders, Sn-Zn soldering alloy, Bi-Sn soldering alloy, wettability, solderability

## 1. Wprowadzenie

Jedną z najstarszych technik łączenia materiałów, która została wymyślona przez człowieka jest lutowanie, które możemy zdefiniować jako ciekło-fazowy proces łączenia różnorodnych materiałów za pomocą specjalnych stopów nazywanych lutami, charakteryzujących się: lutownością oraz niższą temperaturą topnienia niż temperatura topnienia łączonych materiałów. Rozwijający się w XX wieku przemysł elektroniczny zdominowany został przez lutowanie na bazie eutektycznych lub okołoeutektycznych stopów Sn-Pb ze względu na swoje unikalne właściwości fizyczne (tabela 1) [1] oraz relatywnie niską cenę.

## 1. Introduction

One of the oldest material joining techniques invented by man is soldering, which can be defined as a liquid-phase process of joining a variety of materials by means of special alloys called solders, characterized by solderability and a lower melting point than the melting points of the joined materials. The electronics industry which developed in the twentieth century was dominated by soldering based on eutectic or transeutectic Sn-Pb solders due to their unique physical properties (Table 1) [1] as well as a relatively low price.

Tabela 1. Właściwości fizyczne lutów cynowo-ołowiowych stosowanych w elektronice [1]

Table 1. Physical properties of tin-lead solders used in electronics [1]

Właściwości/Properties	Sn63Pb37	Sn60Pb40	Sn62Pb36Ag2
Temperatura przemiany, °C: / Transformation temperature, °C:			
Solidus/Solidus	183,0	183,0	179,0
Liquidus/Liquidus	183,0	190,0	179,0
Przewodność elektryczna, $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ / Electrical conductivity, $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	6,9	6,9	6,8
Przewodność cieplna, W/m·K (w 300 K) / Thermal conductivity, W/m·K (at 300 K)	50,9	49,8	49,0
Współczynnik rozszerzalności cieplnej (CTE), $\mu\text{m/m}\cdot\text{K}$ (w 293 K) / Thermal expansion coefficient (CTE), $\mu\text{m/m}\cdot\text{K}$ (at 293 K)	25,0	24,1	21,0
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa / Tensile strength, MPa	33,3	37,3	–
Wydłużenie względne, % / Unit elongation, %	29,0	56,0	52,0

Niestety, ze względu na szybki rozwój przemysłu elektronicznego oraz powszechny dostęp do najnowszych technologii powstał problem składowania i utylizacji zużytych urządzeń elektronicznych zawierających spoiwa lutownicze z ołowiem, który zaliczany jest do neurotoksyn. Zwiększająca się stale ilość odpadów elektronicznych skłoniła Parlament Europejski i Radę do wprowadzenia dwóch dyrektyw zakazujących krajom członkowskim stosowania ołowiu:

Unfortunately, due to the rapid development of the electronics industry and the common access to the latest technologies, there is a problem of storage and utilization of the waste electronic equipment containing solders with lead, which belongs to the group of neurotoxins. The constantly increasing amount of electronic waste has led the European Parliament and Council to issue two directives prohibiting the member countries from applying lead:

1. 2002/95/EC (RoHS – Restriction of the use of certain Hazardous Substances) – Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z 27 stycznia 2003

1. 2002/95/EC (RoHS – Restriction of the use of certain Hazardous Substances) – the Directive of the European Parliament and Council, issued on

roku zakazująca użycia niebezpiecznych substancji w wyposażeniu elektrycznym i elektronicznym; zobowiązuje ona państwa członkowskie Unii Europejskiej do zapewnienia, iż nowe wyposażenie elektryczne i elektroniczne wprowadzane na rynek po 1 lipca 2006 roku nie będzie zawierać ołowiu, rtęci, kadmu ani innych wymienionych w Dyrektywie toksyn (artykuł 4 Dyrektywy).

2. 2002/96/EC (WEEE – Waste Electrical and Electronic Equipment) – Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady dotycząca ograniczenia zagrożeń związanych z produkcją sprzętu elektrycznego i elektronicznego oraz zagospodarowaniem wyżej wymienionego sprzętu wycofanego z eksploatacji, razem z dyrektywą RoHS 2002/95/EC zaczęła obowiązywać w lutym 2003 roku [1].

Jednym z podstawowych wymagań dotyczących lutówi jest stosunkowo niska temperatura topnienia (ok.  $180^{\circ}\text{C}$ ), zapewniająca realizację procesu lutowania w temperaturze około  $200\text{--}230^{\circ}\text{C}$ . Wiele stopów niezawierających ołowiu spełnia powyższe wymagania, jednak tylko nieliczne z nich można zaliczyć do grupy materiałów lutowniczych, ponieważ nie posiadają one najważniejszej dla lutówi charakterystycznej właściwości, czyli lutowności. Ponadto w elektronice istotne znaczenie dla praktycznego zastosowania stopów o dobrej i zadowalającej lutowności jest zapewnienie trwałości i niezawodności uzyskanych połączeń (*reliability*) w trakcie eksploatacji, często narażonych na zmienne działania temperatury i obciążeń, środowisko korozyjne oraz drgania. Warunki te z powodzeniem spełnia szeroka grupa stopów na bazie ołowiu lub zawierających ołów, co wyjaśnia przyczynę ich powszechnego stosowania przez dziesiątki lat. Dlatego też w poszukiwaniach lutówi nowej generacji zakłada się, że poza eliminacją ołowiu powinien charakteryzować je taki sam zespół właściwości oraz porównywalna cena (jak tradycyjnych lutówi zawierających ołów), ponieważ pozwoli to na ich szybkie i szerokie wdrożenie do przemysłu bez konieczności zmiany procesu technologicznego i zastąpienia nowymi dotychczas stosowanych urządzeń. Powszechnie cynę uważa się za najlepszy wybór osnowy lutówi bezołowiowych, natomiast spośród dodatków stopowych – srebro i miedź [2]. Istotnym czynnikiem decydującym o wyborze dodatków stopowych jest ich cena, która uległa gwałtownemu wzrostowi wraz z rozwojem elektroniki oraz wprowadzaniem aktów prawnych zakazujących stosowanie szkodliwych substancji. Ostatecznie ukształtowało się kilka grup potencjalnych zamienników tradycyjnych lutówi ołowiowych są to: Sn-Cu, Sn-Ag, Bi-Sn i Sn-Zn.

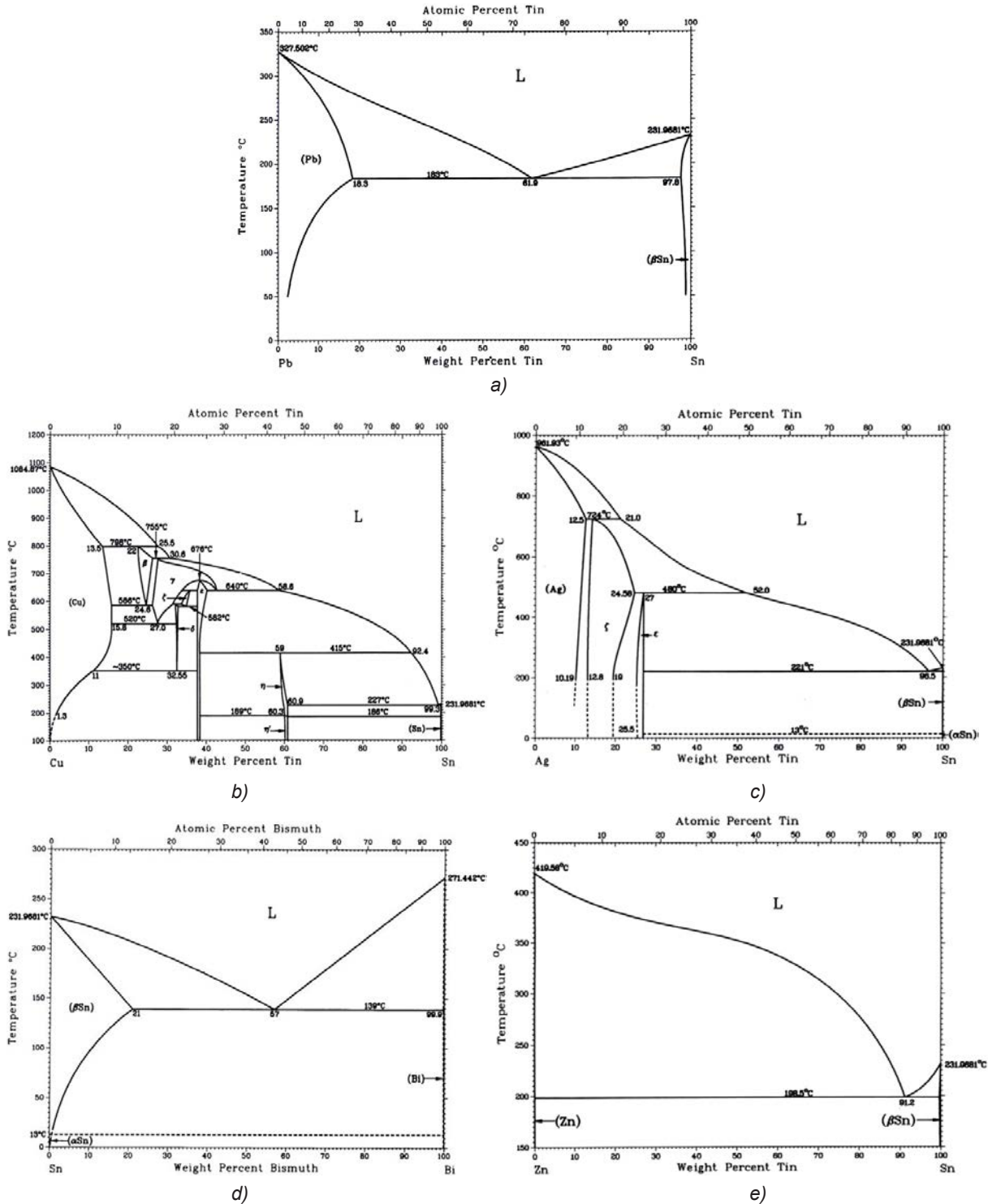
Rysunek 1 przedstawia wykresy układów równowagi potencjalnych zamienników lutówi Pb-Sn (rys. 1a), lutówiami bezołowiowymi Cu-Sn (rys. 1b), Sn-Ag (rys. 1c), Bi-Sn (rys. 1d) i Zn-Sn (rys. 1e) [3].

27 January 2003, which prohibits the use of hazardous substances in electric and electronic equipment; it obliges the European Union member countries to ensure that the new electric and electronic equipment introduced into the market after 1 July 2006 will not contain lead, mercury, cadmium or any other toxins pointed to in the Directive (article 4 of the Directive).

2. 2002/96/EC (WEEE – Waste Electrical and Electronic Equipment) – the Directive of the European Parliament and Council concerning the limitation of hazard related to the production of electric and electronic equipment and the management of the above mentioned equipment removed from operation, together with the Directive RoHS 2002/95/EC became in force in February 2003 [1].

One of the basic requirements concerning solders is a relatively low melting point (about  $180^{\circ}\text{C}$ ), which ensures that the soldering process is realized at a temperature of about  $200\text{--}230^{\circ}\text{C}$ . Many lead-free alloys fulfill the above requirements; however, only few belong to the group of soldering materials, as they are the only ones which possess the most important property for solders, which is solderability. What is more, in electronics, it is important for solders of a good satisfying solderability to ensure the durability and reliability of the obtained joints during performance, which are often exposed to a varying operation of temperature and loads, as well as corrosion environment and vibration. These conditions are successfully met by a wide range of lead-based or lead-containing solders, which explains why they have been commonly used for the last few decades. And so, in the search of new generation solders, it is assumed that, beside lead elimination, they should characterize a similar set of properties and a comparable price (in reference to the traditional lead-containing solders), as this will allow their fast and extensive implementation into the industry without the necessity of changing the technological process or replacing the tools used so far with new ones. Tin is commonly considered the best choice as a lead-free solder substrate, whereas the best alloy additions are thought to be silver and copper [2]. An important factor determining the selection of alloy additions is their price, which has been rapidly rising together with the progress of electronics as well as the introduction of legal regulations prohibiting the use of hazardous substances. Ultimately, a few groups of potential replacements for the traditional lead solders have been formed, and they are: Sn-Cu, Sn-Ag, Bi-Sn and Sn-Zn.

Figure 1 shows the equilibrium system diagrams for the potential replacements of the Pb-Sn solders (Fig. 1a) by lead-free solders: Cu-Sn (Fig. 1b), Sn-Ag (Fig. 1c), Bi-Sn (Fig. 1d) and Zn-Sn (Fig. 1e) [3].



Rys. 1. Wykresy układów równowagi: a) Pb-Sn; b) Cu-Sn; c) Ag-Sn; d) Sn-Bi; e) Zn-Sn [3]

Fig. 1. Equilibrium system diagrams: a) Pb-Sn; b) Cu-Sn; c) Ag-Sn; d) Sn-Bi; e) Zn-Sn [3]

Jako alternatywę dla lutowi Sn-Pb do zastosowania w przemyśle elektronicznym zaproponowano, a następnie wdrożono na skalę przemysłową stopy Sn-Ag, Sn-Cu oraz obecnie najczęściej stosowane stopy typu SAC na bazie układu Sn-Ag-Cu. Aktualnie ze względów handlowych również kraje spoza Unii Europejskiej, w tym najbardziej liczące się na rynku Japonia i Sta-

As an alternative to the Sn-Pb solders for the application in the electronic industry, the Sn-Ag and Sn-Cu alloys, as well as the, currently, most frequently used SAC-type, Sn-Ag-Cu-based, alloys have been proposed and next implemented on an industrial scale. At present, due to commercial reasons, also countries from outside the EU, including the major market players, i.e.

ny Zjednoczone, wdrożyły u siebie technologię bezołowiowego lutowania elektroniki użytkowej lutowaniami typu SAC [4]. W tabeli 2 zamieszczono, zebrane na podstawie analizy danych literaturowych [5–7], podstawowe właściwości fizyczne komercyjnych lutów bezołowiowych typu SAC, obecnie powszechnie już stosowanych w technologii lutowania bezołowiowego elektroniki użytkowej.

Tabela 2. Komercyjne lutowia bezołowiowe typu SAC i ich właściwości fizyczne [5–7]

Table 2. Commercial SAC-type lead-free solders and their physical properties [5–7]

Nazwa handlowa / Commercial name	Skład lutowia, % wag. / Solder content, wt. %	Zakres temperatury topnienia, °C / Melting point range, °C	Gęstość, g/cm <sup>3</sup> / Density, g/cm <sup>3</sup>	Pojemność cieplna, J/kg/°C / Thermal capacity, J/kg/°C	Twardość, HV / Hardness, HV
SAC305	Sn-3Ag-0,5Cu	217–219	7,37	0,232	14,1
SAC387	Sn-3,8Ag-0,7Cu	217–219	7,44	0,236	14,9
SAC405	Sn-4Ag-0,5Cu	217–219	7,44	0,236	14,9
SACX0307	Sn-0,3Ag-0,7Cu	217–228	7,33	0,170	14,1
SACX0300	99,7Sn-0,3Ag	217–228	7,33	0,170	14,1

W porównaniu z lutowiami Sn-Pb, stosowane obecnie bezołowiowe stopy lutownicze charakteryzują się wyższymi temperaturami topnienia: Sn96,5Ag3,5 (221°C), Sn99,3Cu0,7 (227°C), Sn-Ag(3-4)Cu(0,5-0,7) (217–219°C), większym napięciem powierzchniowym w stanie ciekłym oraz większymi kosztami wytwarzania [1]. Zatem opracowanie nowej generacji stopów lutowniczych, które mogłyby stanowić zamiennik obecnie stosowanych i drogich stopów bezołowiowych typu SAC, to temat o dużym potencjale komercyjnym i ekonomicznym, dlatego zyskuje coraz szersze zainteresowanie przemysłu elektronicznego, jak również jest przedmiotem wielu badań naukowych. Oprócz czynnika ekonomicznego, który jest brany pod uwagę przy opracowywaniu nowych rozwiązań, bardzo duży nacisk skierowany jest na poszukiwanie układów, które posiadałyby charakterystykę temperaturową możliwie najbardziej zbliżoną do stopów Sn-Pb, a temperatura procesu lutowania nowymi stopami byłaby nie większa niż temperatura procesu stosowana w technologii lutowania ołowiowego (Sn-Pb), to jest 238°C. Duży potencjał w tym zakresie wykazują eutektyczne lub okołoeutektyczne stopy z układów Sn-Bi (rys. 1d) i Sn-Zn (rys. 1e), które spełniają wyżej wymienione wymagania i potencjalnie mogłyby stanowić zamiennik obecnie stosowanych bezołowiowych lutów typu SAC.

Niniejsza praca prezentuje przegląd oraz analizę literatury w zakresie badań nad zaawansowanymi bezołowiowymi stopami lutowniczymi nowej generacji i stanowi syntezę szerokiego spektrum właściwości obecnie stosowanych lutów bezołowiowych typu SAC, jak również ich potencjalnych zamienników z układów: Sn-Zn, Bi-Sn.

Japan and the USA, have implemented the consumer electronics lead-free soldering technology with the use of the SAC-type solders [4]. Table 2 includes the basic physical properties of the commercial SAC-type lead-free solders, currently, already commonly used in the consumer electronics lead-free soldering technology, collected based on the literature data analysis [5–7].

In comparison to the Sn-Pb solders, currently used lead-free solder alloys characterized by higher melting points: Sn96.5Ag3.5 (221°C), Sn99.3Cu0.7 (227°C), Sn-Ag(3-4)Cu(0.5-0.7) (217–219°C), a higher surface tension in the liquid state and higher production costs [1]. And so, the development of new generation soldering alloys which could replace the currently used, expensive, SAC-type lead-free solders is a subject of huge commercial and economical potential, gaining an increasing interest of the electronic industry as well as scientific investigators. Beside the economical factor, which is considered in the elaboration of new solutions, huge emphasis is put on the search of systems which would possess temperature characteristics possibility closest to the ones of the Sn-Pb alloys, and such that the temperature of soldering by means of the new alloys would not be higher than the process temperature used in the lead soldering technology (Sn-Pb), that is 238°C. A big potential in this scope is exhibited by eutectic and transeutectic alloys from the Sn-Bi (Fig. 1d) and Sn-Zn (Fig. 1e) systems, which meet the above mentioned requirements and could potentially replace the currently used lead-free solders of the SAC type.

This study presents a review and analysis of the literature on investigations of advanced new generation lead-free soldering alloys and it constitutes a synthesis of the broad spectrum of properties of the currently used SAC-type lead-free solders, as well as their potential replacements from the systems: Sn-Zn and Bi-Sn.

## 2. Technologiczne oraz użytkowe właściwości bezołowiowych stopów lutowniczych typu: Sn-Ag-Cu (SAC), Sn-Zn, Bi-Sn

### 2.1 Bezołowiowe lutowia typu Sn-Ag-Cu (SAC)

Bezołowiowe lutowia z rodziny SAC (tabela 2) są już powszechnie stosowane jako zamiennik lutowi cynowo-ołowiowych do montażu elektroniki użytkowej przeznaczonej do pracy w temperaturze poniżej 120°C. W pracy [8] Ma i Suhling na podstawie analizy danych literaturowych [9–40] zestawili wyniki badań mechanicznych (moduł sprężystości, wytrzymałość na rozciąganie, granica plastyczności, prędkość odkształcania) komercyjnych lutowi bezołowiowych typu SAC w temperaturze pokojowej oraz porównali je z wynikami badań mechanicznych eutektycznego stopu Sn-37Pb, co ilustruje tabela 3.

Wyniki badań mechanicznych (tabela 3) wykazują, że bezołowiowe komercyjne stopy lutownicze typu SAC mają wyższą wartość modułu sprężystości (E) w porównaniu do ołowiowego stopu eutektycznego Sn-Pb. Również wytrzymałość na rozciąganie ( $R_m$ ) oraz granica plastyczności ( $\sigma_p$ ) dla bezołowiowych lutowi typu SAC jest wyższa od lutowia Sn-37Pb.

## 2. Technological and consumer properties of lead-free soldering alloys of the Sn-Ag-Cu (SAC) and Sn-Zn, Bi-Sn type.

### 2.1 Lead-free solders of the Sn-Ag-Cu (SAC) type

The lead-free solders from the SAC group (Table 2) are already commonly used as replacements of tin-lead solders for the assembly of consumer electronics assigned for operation at temperatures below 120°C. In their study [8], Ma and Suhling, based on literature analysis data [9–40], compiled the results of mechanical tests (modulus of elasticity, tensile strength, yield point, deformation rate) performed on the commercial lead-free solders of the SAC type at room temperature and compared them with the results of the mechanical tests on the eutectic alloy Sn-37Pb, which is illustrated in Table 3.

The results of the mechanical tests (Table 3) demonstrate that the commercial SAC-type lead-free soldering alloys have a higher value of the modulus of elasticity (E) in comparison with the eutectic lead alloy Sn-Pb. Also, the tensile strength ( $R_m$ ) and the yield point ( $\sigma_p$ ) for the SAC-type lead-free solders are higher than those of the Sn-37Pb solder.

Tabela 3. Zestawienie właściwości mechanicznych lutowi bezołowiowych typu SAC oraz eutektycznego lutowia Sn-37Pb [9–40]

Table 3. Compilation of the mechanical properties of the SAC-type lead-free solders and the eutectic solder Sn-37Pb [9–40]

Skład lutowia, % wag. / Solder content, % wt.	Moduł sprężystości E, GPa / Modulus of elasticity E, GPa	Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ , MPa / Tensile strength $R_m$ , MPa	Granica plastyczności $\sigma_p$ , MPa / Yield point $\sigma_p$ , MPa	Prędkość odkształcania, $s^{-1}$ / Deformation rate, $s^{-1}$	Metoda badawcza / Reserach method	Literatura/ References
Sn-3,9Ag-0,5Cu (SAC395)	50,3	36,2	31,9	$4,20 \times 10^{-5}$	ściskanie/ compression	[9–22]
	54,0	–	–	–	akustyczna/ acoustic	[9–22]
	–	60,0	–	$1,78 \times 10^{-3}$	rozciąganie/ tension	[13,14]
	–	41,0	–	$1,78 \times 10^{-3}$	rozciąganie/ tension	[13,14]
Sn-3,8Ag-0,7Cu (SAC387)	43,1	–	–	–	nanotwardość/nano-hardness	[15]
	45,0	40,0	35,0	$6,68 \times 10^{-4}$	rozciąganie/ tension	[16]
	50,0	45,0	–	$1,67 \times 10^{-3}$	rozciąganie/ tension	[17]
	44,4	39,6	35,1	$5,60 \times 10^{-4}$	rozciąganie/ tension	[18]
	46,0	–	–	$1,00 \times 10^{-4}$	rozciąganie/ tension	[19,20]
	44,9	–	–	–	nanotwardość/nano-hardness	[21]
	41,0	39,0	32,0	$1,00 \times 10^{-3}$	rozciąganie/ tension	[22]
	46,0	–	47,1	–	dynamiczna/ dynamic	[23]

Skład lutowia, % wag. / Solder content, % wt.	Moduł sprężystości E, GPa / Modulus of elasticity E, GPa	Wytrzymałość na rozciąganie R <sub>m</sub> , MPa / Tensile strenght R <sub>m</sub> , MPa	Granica plastyczności σ <sub>p</sub> , MPa / Yield point σ <sub>p</sub> , MPa	Prędkość odkształcania, s <sup>-1</sup> / Deformation rate, s <sup>-1</sup>	Metoda badawcza / Reserach method	Literatura/ References
Sn-4,1Ag-0,5Cu (SAC415)	43,0	36,0	33,0	6,86 × 10 <sup>-4</sup>	rozciąganie/ tension	[16]
Sn-4,0Ag-0,5Cu (SAC405)	40,0	–	–	–	rozciąganie/ tension	[19]
	48,3	–	–	–	nanotwar- dość/nano- hardness	[24]
	45,0	–	–	–	nanotwar- dość/nano- hardness	[25,26]
	–	51,0	–	1,00 × 10 <sup>-3</sup>	rozciąganie/ tension	[27]
Sn-3,0Ag-0,5Cu (SAC305)	54,0	41,8	25,3	4,00 × 10 <sup>-3</sup>	rozciąganie/ tension	[28]
	37,4	43,0	37,0	5,00 × 10 <sup>-4</sup>	rozciąganie/ tension	[29]
Sn-3,1Ag-0,5Cu (SAC315)	45,0	49,0	40,0	6,86 × 10 <sup>-4</sup>	rozciąganie/ tension	[16]
Sn-3,2Ag-0,8Cu (SAC328)	–	32,0	28,0	–	rozciąganie/ tension	[30]
	–	30,0	20,0	–	rozciąganie/ tension	[30]
Sn-3,5Ag-0,7Cu (SAC357)	–	46,6	–	–	rozciąganie/ tension	[19,31]
Sn-37Pb	33,5	33,9	30,2	–	rozciąganie/ tension	[32]
	27,0	47,0	41,0	6,86 × 10 <sup>-4</sup>	rozciąganie/ tension	[16]
	32,0	39,0	–	1,67 × 10 <sup>-3</sup>	rozciąganie/ tension	[17]
	32,0	–	32,5	–	dynamiczna/ dynamic	[23]
	36,0	54,0	–	2,00 × 10 <sup>-2</sup>	rozciąganie/ tension	[33]
	35,0	26,0	–	1,00 × 10 <sup>-3</sup>	rozciąganie/ tension	[34]
	29,0	–	–	–	–	[35]
	15,7	30,6	27,2	–	–	[36]
	32,1	–	–	–	–	[37]
	30,2	–	–	–	–	[38]
	–	31,0–46,0	–	–	–	[39]
	–	46,2	–	–	–	[40]
–	40,3	–	–	–	[40]	

W dostępnej literaturze istnieje bardzo wiele prac dotyczących lutowi bezołowiowych typu SAC [8–51], w których szczegółowo opisano wpływ różnych czynników technologicznych na zwilżalność układów typu SAC/podłoże. Tabela 4 zawiera zestawienie wyników badań zwilżalności i lutowności zebranych na podstawie analizy literaturowej dla wybranych stopów bezołowiowych typu SAC oraz SAC-X (X – dodatki stopowe: 0,1% wag. i 0,25% wag. pierwiastków ziem rzadkich RE (rare earth) głównie Ce i La; 1% wag. Bi; 4% wag. In)

In the available literature, there are numerous studies discussing the lead-free solders of the SAC type [8–51], in which the effect of the particular technological factors on the wettability of the SAC/substrate type systems is explained in detail. Table 4 contains a compilation of the wettability and solderability test results collected based on literature analysis of selected lead-free solders of the SAC and SAC-X type (X – alloy additions: 0.1 wt. % and 0.25 wt. % of rare earth elements RE, mainly Ce and La; 1 wt. % Bi; 4 wt. % In) taking into consideration the

z uwzględnieniem wpływu temperatury, typu topnika, rodzaju podłoża i dodatków stopowych na zwilżalność badanych układów [41–47]. effect of temperature, substrate type and alloy additions on the wettability of the selected systems [41–47].

Tabela 4. Zestawienie wyników badań zwilżalności i lutowności podłoży Cu i Ni lutowiami typu SAC i SAC-X (X – dodatki stopowe: RE, In, Bi) [41–47]

Table 4. Compilation of the wettability and solderability test results for the Cu and Ni substrates with the SAC and SAC-X type solders (X – alloy additions: RE, In, Bi) [41–47]

Skład lutowia, % wag. / Solder content, wt. %	Podłoże/ Substrate	Warunki badań / Test conditions				Wyniki/Results			Literatura/ References	
		Metoda/ Method	T <sub>test</sub> , °C	t <sub>test</sub> , s	Topnik/ Flux	F <sub>max</sub> , mN	t <sub>0</sub> , s	θ, °		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Ni	WB	235	10	WS	2,4	1,56	–	[41]	
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Ni	WB	245	10	WS	2,6	1,35	–		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Ni	WB	255	10	WS	2,8	0,96	–		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	230	10	NC	4,1	2,11	–	[42]	
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	240	10	NC	4,0	1,54	–		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	250	10	NC	4,3	1,62	–		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	260	10	NC	4,6	0,51	–		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	270	10	NC	5,1	0,87	–		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	280	10	NC	4,8	1,01	–		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	230	10	RMA	4,5	1,61	–		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	240	10	RMA	5,3	1,60	–		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	250	10	RMA	4,7	1,51	–		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	260	10	RMA	5,4	1,59	–		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	270	10	RMA	5,5	1,16	–		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	280	10	RMA	5,9	0,87	–		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	230	10	WS	2,5	3,57	–		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	240	10	WS	3,5	2,16	–		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	250	10	WS	3,9	1,59	–		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	260	10	WS	4,0	1,55	–		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	270	10	WS	4,4	1,46	–		
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	280	10	WS	3,1	1,64	–		
Sn-2,5Ag-0,7Cu - (SAC257)	Cu	WB	250	10	RMA	4,7	–	53		[43]
Sn-3,5Ag-0,7Cu - (SAC357)	Cu	WB	250	10	RMA	4,9	–	49		
Sn-3,5Ag-0,7Cu-0,1Re	Cu	WB	250	10	RMA	5,9	–	41		
Sn-3,5Ag-0,7Cu-0,25Re	Cu	WB	250	10	RMA	5,0	–	47		
Sn-4Ag-0,5Cu - (SAC405)	Cu	WB	235	10	RMA	1,09	3,37	–	[44]	
Sn-4Ag-0,5Cu - (SAC405)	Cu	WB	245	10	RMA	3,14	1,95	–		
Sn-4Ag-0,5Cu - (SAC405)	Cu	WB	255	10	RMA	4,86	1,28	–		
Sn-4Ag-0,5Cu - (SAC405)	Cu	WB	265	10	RMA	4,74	1,05	–		
Sn-4,1Ag-0,5Cu-4In	Cu	WB	235	10	RMA	3,23	1,62	–		
Sn-4,1Ag-0,5Cu-4In	Cu	WB	245	10	RMA	4,82	1,67	–		
Sn-4,1Ag-0,5Cu-4In	Cu	WB	255	10	RMA	4,91	0,85	–		
Sn-4,1Ag-0,5Cu-4In	Cu	WB	265	10	RMA	5,08	0,63	–		
Sn-2,5Ag-0,5Cu-1Bi	Cu	WB	235	10	RMA	3,49	1,86	–		
Sn-2,5Ag-0,5Cu-1Bi	Cu	WB	245	10	RMA	4,80	1,23	–		
Sn-2,5Ag-0,5Cu-1Bi	Cu	WB	255	10	RMA	5,48	0,82	–		
Sn-2,5Ag-0,5Cu-1Bi	Cu	WB	265	10	RMA	5,51	0,66	–		



Skład lutowia, % wag. / Solder content, wt. %	Podłoże/ Substrate	Warunki badań / Test conditions				Wyniki/Results			Literatura/ References
		Metoda/ Method	T <sub>test</sub> , °C	t <sub>test</sub> , s	Topnik/ Flux	F <sub>max</sub> , mN	t <sub>0</sub> , s	θ, °	
Sn-2,8Ag-0,5Cu-1Bi	Cu	WB	255	10	NC	1,83	–	49	[45]
Sn-2,8Ag-0,5Cu-1Bi	Cu	WB	275	10	NC	2,07	–	41	
Sn-2,8Ag-0,5Cu-1Bi	Cu	WB	295	10	NC	2,38	–	30	
Sn-2,8Ag-0,5Cu-1Bi	Cu	WB	255	10	WS	1,84	–	50	
Sn-2,8Ag-0,5Cu-1Bi	Cu	WB	275	10	WS	1,95	–	48	
Sn-2,8Ag-0,5Cu-1Bi	Cu	WB	295	10	WS	2,45	–	47	
Sn-2,8Ag-0,5Cu-1Bi	Cu	WB	255	10	R	1,91	–	56	
Sn-2,8Ag-0,5Cu-1Bi	Cu	WB	275	10	R	2,19	–	51	
Sn-2,8Ag-0,5Cu-1Bi	Cu	WB	295	10	R	2,19	–	51	
Sn-2,8Ag-0,5Cu-1Bi	Ni	WB	255	10	NC	0,14	–	85	
Sn-2,8Ag-0,5Cu-1Bi	Ni	WB	275	10	NC	0,27	–	80	
Sn-2,8Ag-0,5Cu-1Bi	Ni	WB	295	10	NC	0,45	–	73	
Sn-2,8Ag-0,5Cu-1Bi	Ni	WB	255	10	WS	0,76	–	64	
Sn-2,8Ag-0,5Cu-1Bi	Ni	WB	275	10	WS	1,14	–	49	
Sn-2,8Ag-0,5Cu-1Bi	Ni	WB	295	10	WS	1,31	–	42	
Sn-2,8Ag-0,5Cu-1Bi	Ni	WB	255	10	R	- 0,48	–	105	
Sn-2,8Ag-0,5Cu-1Bi	Ni	WB	275	10	R	- 0,45	–	104	
Sn-2,8Ag-0,5Cu-1Bi	Ni	WB	295	10	R	- 0,06	–	92	
Sn-3,8Ag-0,7Cu - (SAC387)	Cu	SD	240	120	R	–	–	59	[46]
Sn-3,8Ag-0,7Cu - (SAC387)	Cu	SD	240	120	RMA	–	–	14	
Sn-3,8Ag-0,7Cu - (SAC387)	Cu	SD	240	120	RA	–	–	31	
Sn-3,8Ag-0,7Cu - (SAC387)	Cu	SD	260	120	R	–	–	52	
Sn-3,8Ag-0,7Cu - (SAC387)	Cu	SD	260	120	RMA	–	–	17	
Sn-3,8Ag-0,7Cu - (SAC387)	Cu	SD	260	120	RA	–	–	28	
Sn-3,8Ag-0,7Cu - (SAC387)	Cu	SD	280	120	R	–	–	49	
Sn-3,8Ag-0,7Cu - (SAC387)	Cu	SD	280	120	RMA	–	–	20	
Sn-3,8Ag-0,7Cu - (SAC387)	Cu	SD	280	120	RA	–	–	21	
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	240	10	RMA	4,05	0,82	–	[47]
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	250	10	RMA	4,15	0,72	–	
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	260	10	RMA	4,28	0,55	–	
Sn-3Ag-0,5Cu - (SAC305)	Cu	WB	270	10	RMA	4,44	0,47	–	

\* WB – metoda zanurzeniowa / Wetting Balance Test, SD – metoda kropli leżącej / Sessile Drop Method  
\*\* WS – water soluble organic acid; NC – no clean; RMA – Rosin Mildly Activated; R – Rosin-Nonactivated; RA – Rosin-Activated

Analiza literaturowa (tabela 4) wykazała, że poprzez zmianę warunków badań (topnik, temperatura) oraz zastosowanie dodatków stopowych możliwa jest poprawa lutowności układów typu SAC/podłoże.

W pracy [42] Xu i in. przedstawili wyniki badań własnych wpływu temperatury oraz typu topnika na lutowność komercyjnego lutowia bezołowiowego SAC305

The literature analysis (Table 4) showed that by way of changing the test conditions (flux, temperature) and applying alloy additions, it is possible to improve the solderability of the SAC/substrate type systems.

In their study [42], Xu et al. presented the results of the investigations of the effect of temperature and flux type on the solderability of the commercial lead-free

na podłożu Cu, a uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 5.

solder SAC305 with a Cu substrate, and the obtained results are included in Table 5.

Tabela 5. Wpływ temperatury oraz topnika na siłę i czas zwilżania układu SAC305/Cu [42]

Table 5. Effect of temperature and flux on the wetting force and time of the SAC305/Cu system [42]

Temperatura, °C / Temperature, °C	Maksymalna siła zwilżania $F_{max}$ , mN / Maximal wetting force $F_{max}$ , mN			Czas zwilżania $t$ , s / Wetting time $t$ , s		
	$F_{max1}$	$F_{max2}$	$F_{max3}$	$t_1$	$t_2$	$t_3$
230	4,1	4,5	2,5	2,11	1,61	3,57
240	4,0	5,3	3,5	1,54	1,60	2,16
250	4,3	4,7	3,9	1,62	1,51	1,59
260	4,6	5,4	4,0	0,51	1,59	1,55
270	5,1	5,5	4,4	0,87	1,16	1,46
280	4,8	5,9	3,1	1,01	0,87	1,64

<sup>\*</sup> $F_{max1}$ ,  $t_1$  – siła i czas zwilżania dla badań z topnikiem typu **NC** / wetting force and time for tests with the **NC**-type flux  
<sup>\*\*</sup> $F_{max2}$ ,  $t_2$  – siła i czas zwilżania dla badań z topnikiem typu **RMA** / wetting force and time for tests with the **RMA**-type flux,  
<sup>\*\*\*</sup> $F_{max3}$ ,  $t_3$  – siła i czas zwilżania dla badań z topnikiem typu **WS** / wetting force and time for tests with the **WS**-type flux

Autorzy wykazali, że zarówno typ zastosowanego topnika, jak i temperatura badań w istotny sposób wpływa na lutowność miedzi stopem SAC305. Najślabszą lutowność (najniższą wartość siły zwilżania  $F_{max}$  i najdłuższy czas zwilżania  $t_0$ ) w każdej z badanych temperatur autorzy stwierdzili dla układu SAC305/Cu z topnikiem typu WS (rozpuszczalny w wodzie). Układy z topnikiem typu NC, zawierającym niewielką ilość aktywatora, wykazały lepszą lutowność w porównaniu do badań z topnikiem WS. Jednakże najlepszą lutowność autorzy zaobserwowali dla układu z topnikiem średnio aktywowanym typu RMA w najwyższej temperaturze badań 280°. Wartość siły zwilżania dla tego układu jest najwyższa  $F_{max} = 5,9$  mN, natomiast czas zwilżania jest najkrótszy  $t_0 = 0,87$  s. Autorzy w swojej pracy [47] wyraźnie zaznaczają, że kluczowym czynnikiem wpływającym na poprawę lutowności bezołowiowych lutów typu SAC jest dobór odpowiedniego topnika, który zgodnie z zaleceniami autorów, dla tych stopów powinien charakteryzować się wyższym stopniem aktywacji.

Z kolei w pracy [43] autorzy Yu, Zhao i Wang badali wpływ zawartości Ag oraz dodatków stopowych na lutowność bezołowiowych stopów typu SAC na podłożu Cu. Autorzy do badań zastosowali komercyjne stopy SAC257 i SAC357 oraz SAC357 z dodatkiem 0,1% wag. i 0,25% wag. pierwiastków ziem rzadkich (RE – rare earth), głównie Ce i La. Badania w temperaturze 250°C z topnikiem średnio aktywowanym typu RMA na podłożu Cu wykazały, że lutowie SAC357 o zwiększonej zawartości srebra (Ag = 3,5% wag.) wykazuje wyższą wartość maksymalnej siły zwilżania oraz niższą wartość kąta zwilżania w porównaniu do

The authors demonstrated that both the type of the applied flux and the test temperature have a significant effect of the solderability of copper with the SAC305 solder. The lowest solderability (the lowest value of wetting force  $F_{max}$  and the longest wetting time  $t_0$ ) at each examined temperature was observed for the SAC305/Cu system with the WS-type flux (soluble in water). The systems with the NC-type flux, containing a small amount of activator, exhibited a better solderability as compared to the tests with the WS flux. However, the best solderability was observed for the system with the moderately activated flux of the RMA type at the highest test temperature, i.e. 280°. The value of wetting force for this system is the highest  $F_{max} = 5.9$  mN, whereas the wetting time is the shortest  $t_0 = 0.87$  s. In their study [47], the authors clearly state that the key factor improving the solderability of the lead-free solders of the SAC type is the selection of the proper flux, which, according to the authors' recommendations for these alloys, should be characterized by the highest degree of activation.

In turn, in the study [43], Yu, Zhao and Wang examined the effect of the Ag content and the alloy additions on the solderability of the SAC-type solders with a Cu substrate. In the tests, the authors applied the commercial alloys SAC257 and SAC357 as well as SAC357 with the addition of 0.1 wt. % and 0.25 wt. % of rear earth elements (RE), mainly Ce and La. The tests at 250°C with a moderately activated flux of the RMA type on a Cu substrate showed that the SAC357 solder of an increased silver content (Ag = 3.5 wt. %) exhibits a higher value of the maximal wetting force and a lower value of the wetting angle in comparison

lutowia SAC257 o mniejszej zawartości srebra (Ag = 2,5% wag.). Jak sugerują autorzy, wynika to z niższej temperatury topnienia lutowia SAC357. Ponadto autorzy stwierdzili, że dodatki stopowe w postaci pierwiastków ziem rzadkich (RE) znacząco poprawiają zwilżalność lutowia bezołowiowego SAC357 na podłożu Cu. Niemniej jednak wartość siły zwilżania lutowia SAC357 z dodatkiem 0,25% wag. RE jest niższa ( $F_{\max} = 5,0$  mN), a kąt zwilżania wyższy ( $\theta = 47^\circ$ ) w porównaniu do lutowia SAC357 z dodatkiem 0,1% wag. RE, dla którego wartość siły zwilżania była najwyższa ( $F_{\max} = 5,9$  mN), a wartość kąta zwilżania najniższa ( $\theta = 41^\circ$ ).

Porównawcza analiza literaturowa wykazała, że typ topnika, temperatura, dodatki stopowe oraz zawartość procentowa Ag i Cu wpływają na zwilżalność układów typu SAC/podłoże. Dlatego poprzez odpowiedni dobór typu topnika, temperatury, dodatków stopowych możemy poprawić zwilżalność stopów typu SAC, podwyższając tym samym niezawodność urządzeń elektronicznych, w których stosuje się technologię lutowania bezołowiowego.

Niemniej jednak wielu autorów w swych pracach [48–51] wskazuje na dość znaczne problemy wynikające z zastosowania nowej generacji lutów bezołowiowych typu SAC. W publikacji [50] Sundelin i in. stawiają tezę, że lutowia bezołowiowe typu SAC posiadają niską niezawodność, wynikającą z tworzenia się na granicy lutowie/podłoże bardzo kruchej fazy związków międzymetalicznych (*Intermetallic Compounds – IMC*) typu  $Ag_3Sn$ , która podczas pracy urządzenia w warunkach cyklicznej zmiany temperatury w zakresie 25–125°C osłabia połączenie lutowane i powoduje jego pęknięcie. Z kolei w publikacji [51] Wang i in. wskazują na kolejny negatywny wpływ tej fazy, ponieważ wraz ze wzrostem wielkości jej wydzieleni znacznie spada odporność na korozję lutowia SAC305.

Rosnące ceny srebra i miedzi [52] oraz niezbyt zadowalająca niezawodność lutów bezołowiowych typu SAC [48–51] skłoniła wielu producentów do badań nad nowymi rozwiązaniami dla technologii lutowania bezołowiowego. Dlatego też trwają badania nad eutektycznymi lub okołoeutektycznymi stopami typu Sn-Zn oraz Bi-Sn, jako jednym z alternatywnych rozwiązań dla lutów bezołowiowych typu SAC.

## 2.2 Bezołowiowe stopy lutownicze typu Sn-Zn i Bi-Sn

Ze względu na podobną budowę sieci krystalicznych oraz zbliżoną masę atomową bizmutu i ołowiu, charakter oddziaływania w układach Sn-Bi i Sn-Pb jest podobny i ma charakter niereaktywny (brak niepożądanych kruchych związków międzymetalicznych). Dotyczy to również układu Sn-Zn, który także jest układem niereaktywnym, dlatego aktualnie w wielu laboratoriach na świecie trwają badania nad eutektycznymi lub okołoeutektycznymi stopami z układów: Bi-Sn lub/i Sn-Zn, jako

with the SAC257 solder of a lower silver content (Ag = 2.5 wt. %). As the authors suggest, this results from the lower melting point of the SAC357 solder. What is more, the authors established that the alloy additions in the form of rare earth (RE) elements significantly improve the wettability of the lead-free solder SAC357 on a Cu substrate. Nevertheless, the value of the wetting force of the SAC357 solder with the addition of 0.25 wt. % RE is lower ( $F_{\max} = 5.0$  mN), and the wetting angle is higher ( $\theta = 47^\circ$ ) as compared to the SAC357 solder with the addition of 0.1 wt. % RE, for which the wetting force value was the highest ( $F_{\max} = 5.9$  mN), and the wetting angle value was the lowest ( $\theta = 41^\circ$ ).

The comparative literature analysis showed that the type of flux, as well as temperature, alloy additions and the Ag and Cu content affect the wettability of the SAC/substrate type systems. That is why, by proper selection of the flux type, temperature and alloy additions, we can improve the solderability of the SAC-type alloys, thus increasing the reliability of the electronic equipment in which the lead-free soldering technology is applied.

Nevertheless, in their studies [48–51], many authors point to quite significant problems resulting from the application of the new generation lead-free solders of the SAC type. In their publication [50], Sundelin et al. formulate a thesis saying that the SAC-type lead-free solders have a low reliability resulting from the formation of a very brittle phase of intermetallic compounds (IMC) of the  $Ag_3Sn$  type at the solder/substrate boundary, which, during the device's performance under the conditions of periodical temperature changes in the range of 25–125°C, weakens the solder joint and causes cracking. In turn, in their publication [51], Wang et al. point to another negative effect of this phase, which is the fact that an increase in the amount of its precipitations causes a drop in the corrosion resistance of the SAC305 solder.

The increasing prices of silver and copper [52] as well as the not particularly satisfactory reliability of the SAC-type lead-free solders [48–51] have led many producers to perform investigations of new solutions for the lead-free soldering technology. And so, research of eutectic and transeutectic alloys of the Sn-Zn and Bi-Sn type is being performed, alternatives for the SAC-type lead-free solders.

## 2.2 Lead-free soldering alloys of the Sn-Zn and Bi-Sn type

Due to the similar structures of the crystalline lattice as well as similar atomic masses of bismuth and lead, the operation in the Sn-Bi and Sn-Pb systems is comparable and is non-reactive (no undesirable brittle intermetallic compounds). This also concerns the Sn-Zn system, which is non-reactive as well, and so, at present, in many laboratories in the world, research is being performed on the eutectic and transeutectic

alternatywnym rozwiązaniem dla lutów bezołowiowych typu SAC.

W tabeli 6 porównano zakres temperatury topnienia oraz gęstość ołowionych lutów Sn-Pb, komercyjnych lutów bezołowiowych typu SAC oraz eutektycznych lub okołoeutektycznych stopów typu Sn-Zn i Bi-Sn [5,7,53–56].

alloys from the Bi-Sn and/or Sn-Zn systems, as alternatives to the lead-free solders of the SAC type.

Table 6 compares the melting point and density range for the lead solders Sn-Pb, the commercial lead-free SAC-type solders and the eutectic and transeutectic alloys of the Sn-Zn and Bi-Sn type [5,7,53–56].

Tabela 6. Zakres temperatury topnienia oraz gęstości czterech typów stopów lutowniczych [5,7,53–56]

Table 6. Melting point and density range for four soldering alloys [5,7,53–56]

Typ stopu lutowniczego / Type of soldering alloy	Skład lutownia, % wag. / Solder content, wt. %	Zakres temperatury topnienia, °C / Melting point range, °C		Gęstość (temperatura pokojowa), g/cm <sup>3</sup> / Density (room temperature), g/cm <sup>3</sup>	Literatura/References
		Solidus/Solidus	Likwidus/Liquidus		
ołowiowe/Lead	Sn-37Pb	183,0	183,0	8,40	[53,54]
	Sn-40Pb	183,0	191,0	8,65	
bezołowiowe typu SAC / SAC type lead-free	Sn-3Ag-0,5Cu (SAC305)	217,0	219,0	7,37	[5]
	Sn-4Ag-0,5Cu (SAC405)	217,0	219,0	7,44	
	Sn-0,3Ag-0,7Cu (SACX0307)	217,0	228,0	7,33	[7]
bezołowiowe typu Sn-Zn / Sn-Zn type lead-free	Sn-4,5Zn	193,0	210,0	7,21	[53–55]
	Sn-9Zn	198,5	198,5	7,26	
bezołowiowe typu Bi-Sn / Bi-Sn type lead-free	Bi-42Sn	138,0	138,0	8,73	[56]
	Bi-60Sn	179,0	179,0	9,22	

Układy Bi-Sn i Sn-Zn, ze względu na temperaturę topnienia zbliżoną do eutektycznego stopu Sn-Pb (tabela 6), niższe koszty produkcji (eliminacja Ag i Cu) oraz dobre właściwości mechaniczne i elektryczne, wpisują się zatem w obszar zainteresowania jako potencjalne materiały na bezołowiowe stopy lutownicze nowej generacji. Ponadto bizmut jako jedyny pierwiastek o właściwościach najbardziej zbliżonych do ołowiu (masa atomowa, temperatura topnienia) nie tworzy związków międzymetalicznych w kontakcie z miedzią lub niklem, czyli materiałami z których wykonuje się ścieżki przewodzące oraz pola lutownicze (tzw. mozaika przewodząca [1]) w obwodach drukowanych PCB stosowanych w pakietach elektronicznych. Zatem obecność bizmutu hamuje reaktywność w układach Bi-Sn/Cu i Bi-Sn/Ni, a niereaktywny charakter układów Bi-Cu i Bi-Ni ogranicza powstawanie niepożądanych kruchych związków międzymetalicznych, które mogłyby osłabić połączenie lutowne, obniżając jego właściwości mechaniczne [57–59].

Dość szczegółową analizę porównawczą podstawowych właściwości poszczególnych grup materiałowych przedstawili Abteu i Selvaduray w pracy [60]. Autorzy zestawili dotychczasowe wyniki badań właściwości lutów bezołowiowych o zróżnicowanych składach chemicznych, porównując je z eutektycznym lub okołoeutektycznym lutem ołowionym Sn-Pb. Tabele 7–11 zostały zaczerpnięte z omawianej publikacji i przedstawiają tylko niektóre z omawianych w artykule [60] właściwości

The Bi-Sn and Sn-Zn systems, due to their melting points being close to the one of the eutectic alloy Sn-Pb (Table 6), as well as lower production costs (elimination of Ag and Cu) and good mechanical and electric properties, are within the scope of interest as potential materials for new generation lead-free soldering alloys. Also, bismuth, as the only element with properties close to the ones of lead (atomic mass, melting point) does not form intermetallic compounds in contact with copper, nickel or materials used to make conductor tracks and soldering pads (conductive pattern [1]) in the printed circuits PCB used in electronic packages. And so, the presence of bismuth inhibits the reactivity in the Bi-Sn/Cu and Bi-Sn/Ni systems, and the non-reactive character of the Bi-Cu and Bi-Ni systems limits the formation of undesirable brittle intermetallic phases, which could weaken the solder joint by lowering its mechanical properties [57–59].

A quite detailed comparative analysis of the basic properties of the particular material groups was performed by Abteu and Selvaduray in their study [60]. They compiled their earlier results of the tests on the properties of lead-free solders of diversified chemical compositions, by comparing them with the eutectic or transeutectic lead solder Sn-Pb. Tables 7–11 have been taken from the mentioned publication and they present only a few of the properties discussed in the article [60] for selected soldering alloys, such as: surface tension

dla wybranych stopów lutowniczych, takie jak: napięcie powierzchniowe (tabela 7), badania lutowności (maksymalna siła zwilżania  $F_{max}$  i czas zwilżania  $t_0$ ) układów typu stop eutektyczny/Cu w temperaturze badań 240°C (tabela 8) oraz w temperaturze 62°C powyższej temperatury topnienia badanych stopów (tabela 9), badania zwilżalności metodą kropli leżącej (tabela 10), a także badania wytrzymałościowe (tabela 11).

Jak wykazali autorzy prac [60,62] (tabela 8) w tej samej temperaturze badań 240°C, ołowioowy stop eutektyczny Sn-37Pb wykazuje lepszą lutowność od eutektycznych stopów bezołowiowych, ponieważ jego maksymalna siła zwilżania jest wyższa, a czas zwilżania krótszy w porównaniu do pozostałych eutektycznych stopów bezołowiowych, bez względu na rodzaj zastosowanego topnika. Sytuacja uległa zmianie, gdy te same badania przeprowadzone zostały w temperaturze 62°C powyżej temperatury topnienia stopu (tabela 9). W tym przypadku najlepszą lutowność wykazał stop Sn-3,5Ag dla obydwu badanych topników. Maksymalna siła zwilżania stopu Sn-3,5Ag jest wyższa, a czas zwilżania zbliżony (topnik *Aqueous clean flux*), a nawet dwukrotnie krótszy (topnik *No-clean flux*) w porównaniu do lutowia Sn-37Pb.

(Table 7), soldering tests (maximal wetting force  $F_{max}$  and wetting time  $t_0$ ) on the systems of the eutectic alloy/Cu type at 240°C (Table 8) and 62°C, above the melting point of the examined alloys (Table 9), wetting tests by the sessile drop method (Table 10), and strength tests (Table 11).

As it was demonstrated by the authors [60,62] (Table 8), at the same test temperature 240°C, the eutectic lead alloy Sn-37Pb exhibits a better solderability than the eutectic lead-free alloys, because its maximal wetting force is higher, and the wetting time is shorter in comparison to the other eutectic lead-free alloys, due to the type of the applied flux. This situation changed when the same tests were performed at 62°C above the alloy's melting point (Table 9). In this case, the best solderability was exhibited by the Sn-3.5Ag alloy for both examined fluxes. The maximal wetting force of the Sn-3.5Ag alloy is higher, and the wetting time is similar (aqueous clean flux), or two times shorter (no-clean flux) as compared to the Sn-37Pb solder.

Tabela 7. Zestawienie wyników eksperymentalnego wyznaczenia napięcia powierzchniowego dwuskładnikowych stopów na bazie cyny [60,61]

Table 7. Compilation of the results of experimental determination of the surface tension of tin-based two-component alloys [60,61]

Skład stopu, % wag. / Alloy composition, wt. %	Napięcie powierzchniowe (mN/m) / Surface tension (mN/m)	
	Powietrze/Air	Tlen (< 20 ppm O <sub>2</sub> ) / Oxygen (< 20 ppm O <sub>2</sub> )
Sn-40Pb (okołoeutektyczny) / transeutectic)	417	464
Sn-0,7Cu	491	461
Sn-3,5Ag	431	493
Sn-9Zn	518	487
Sn-5Sb	468	495
Bi-42Sn	319	349

Tabela 8. Zestawienie wyników badań lutowności miedzi eutektycznymi stopami na bazie cyny w temperaturze 240°C [60,62]

Table 8. Compilation of the results of copper solderability with tin-based eutectic alloys at 240°C [60,62]

Skład stopu, % wag. / Alloy composition, wt. %	Topnik/Flux	T <sub>topnienia</sub> , °C / T <sub>melting</sub> , °C	F <sub>max</sub> , mN	t <sub>0</sub> , s
Sn-37Pb	<i>Aqueous clean flux</i> *	183	5,025	0,457
Sn-3,5Ag		221	4,816	1,557
Sn-58Bi		139	3,814	0,486
Sn-9Zn		199	1,931	1,029
Sn-37Pb	<i>No-clean flux</i> **	183	4,396	1,100
Sn-3,5Ag		221	2,594	3,057
Sn-58Bi		139	2,570	1,714
Sn-9Zn		199	-5,790	-

\* *Aqueous clean flux* – topnik wymagający oczyszczenia po lutowaniu / flux requiring cleaning after soldering  
 \*\* *No-clean flux*, RA – topnik niewymagający czyszczenia po lutowaniu / flux not requiring cleaning after soldering

Tabela 9. Zestawienie wyników badań lutowności miedzi eutektycznymi stopami na bazie cyny w temperaturze 62°C powyżej temperatury topnienia badanych stopów [60,62]

Table 9. Compilation of the results of the copper solderability with tin-based eutectic alloys at 62°C above the melting point of the examined alloys [60,62]

Skład stopu, % wag. / Alloy composition, wt. %	Topnik/Flux	T <sub>topnienia</sub> , °C / T <sub>melting</sub> , °C	F <sub>max</sub> , mN	t <sub>0</sub> , s	T <sub>testu</sub> , °C / T <sub>test</sub> , °C
Sn-37Pb	Aqueous clean flux*	183	4,792	0,385	245
Sn-3,5Ag		221	4,822	0,400	283
Sn-58Bi		139	3,518	0,608	201
Sn-9Zn		199	1,772	0,625	261
Sn-37Pb	No-clean flux**	183	3,486	1,570	245
Sn-3,5Ag		221	4,013	0,785	283
Sn-58Bi		139	2,410	4,092	201
Sn-9Zn		199	4,300	–	261

\* Aqueous clean flux – topnik wymagający oczyszczenia po lutowaniu / flux requiring cleaning after soldering  
 \*\* No-clean flux – topnik niewymagający czyszczenia po lutowaniu / flux not requiring cleaning after soldering

Tabela 10. Zestawienie wyników badań zwilżalności miedzi wybranymi bezołowiowymi stopami lutowniczymi na bazie cyny [63–72]

Table 10. Compilation of the results of copper wettability with selected tin-based soldering alloys [63–72]

Skład stopu, % wag. / Alloy composition, wt. %	Warunki badań / Test conditions		θ, °	Literatura / References
	Topnik/Flux	T <sub>testu</sub> , °C / T <sub>test</sub> , °C		
Bi-42Sn	RMA	195	43 ±8	[63,64]
		215	37 ±7	
Sn-5Sb	R	260	37	[65]
			36 ±3	[69]
			34 < x < 51	[67]
Sn-20In-2,8Ag	RMA	220	44 ±8	[68,69]
Sn-50In	RMA	215	63 ±6	[63]
		230	41 ±9	
		245	33 ±5	
Sn-3Cu	RMA	–	31	[64]
Sn-4Cu-0,5Ag	RMA	–	34 < x < 51	[67]
Sn-10Bi-0,8Cu	RMA	250	32	[70]
		340	42	
Sn-10Bi-0,8Cu-1Zn	RMA	250	33	[70]
		295	38	
		340	27	
Sn-10Bi-5Sb	RMA	250	39	[70]
		340	48	
Sn-10Bi-5Sb-1Zn	RMA	250	50	[70]
		340	29	
Sn-4,8Bi-3,4Ag	RMA	230	33 ±4	[66]
		245	31 ±4	
		269	33 ±4	
Sn-1Ag-1Sb	RMA	250	38	[70]
		340	43	
Sn-1Ag-1Sb-1Zn	RMA	250	41	[70]
		295	41	
		340	42	
Sn-2,5Ag-0,8Cu-0,5Sb	RMA	–	44 ±8	[66,71,72]

Tabela 11. Zestawienie wyników badań wytrzymałościowych dla wybranych stopów lutowniczych [60,62,68–69,73–79]  
 Table 11. Compilation of the strength test results of selected soldering alloys [60,62,68–69,73–79]

Skład stopu, % wag. / Alloy composition, wt. %	Moduł sprężystości poprzecznej E, GPa / Modulus of transverse elasticity E, GPa	$T_{\text{testu}}^{\circ\text{C}} / T_{\text{test}}^{\circ\text{C}}$	Lit./Ref.	Wytrzymałość na ścinanie T, MPa / Shearing strength T, MPa	$T_{\text{testu}}^{\circ\text{C}} / T_{\text{test}}^{\circ\text{C}}$	Szybkość odkształcania, s / Deformation rate, s	Lit./Ref.
Sn-40Pb	–	–	–	34,0	20	–	[74]
				21,0	100	–	
Bi-41Sn-1Ag	7,8	25	[73]	–	–	–	–
Bi-42Sn	15,8	–	[60]	35,0	–	0,00400	[62]
				55,0	–	0,40000	[75]
				23,7	–	0,40000	[76]
				26,0	–	0,00100	[62]
				26,0	25	0,00062	[77]
				28,0	60	0,00150	
In-48Sn	8,87	–	[60]	14,0	25	0,08300	[77]
				11,5	40	0,00081	
				7,0	75	0,08300	
				3,5	100	0,08300	
Sn-3,5Ag	18,8	–	[60]	38,0	20	–	[74]
				23,0	100	–	[77]
				27,0	25	0,00400	
				39,0	25	4,00000	
				14,0	–	0,00400	
55,0	–	–	[69]				
Sn-4,8Bi-3,4Ag	–	–	–	81,0	–	–	[69]
Sn-42Bi	7,5	25	[73]	30,0	–	0,00010	[78]
				32,0	–	0,00100	
Sn-5Bi-3,5Ag	–	–	–	35,0	–	0,00400	[62]
Sn-20In-2,8Ag	14,5	–	[60]	33,1	20	–	[68]
Sn-5Sb	–	–	–	37,0	25	–	[74]
				21,0	100	–	
				28,0	20	–	[79]
				14,0	100	–	
Sn-2,5Ag-0,8Cu-0,5Sb	11,1	–	[60]	–	–	–	–

Zestawione przez autorów prac [60,62,68–69,73–79] wyniki badań wytrzymałościowych (tabela 11) wykazują, że najwyższą wartość modułu sprężystości poprzecznej spośród wybranych bezołowiowych stopów lutowniczych ma stop Sn-3,5Ag ( $G = 18,8$  GPa). Ponadto maksymalna wartość siły ścinającej ( $T_{\text{max}}$ ) stopu Sn-3,5Ag jest wyższa od lutowia Sn-40Pb. W temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$  dla stopu Sn-3,5Ag  $T_{\text{max}} = 38$  MPa, dla lutowia Sn-40Pb  $T_{\text{max}} = 34$  MPa, natomiast w temperaturze  $100^{\circ}\text{C}$  dla stopu Sn-3,5Ag  $T_{\text{max}} = 23$  MPa, dla lutowia Sn-40Pb  $T_{\text{max}} = 21$  MPa (tabela 11).

Evans w publikacji [54] uzupełnia wyniki badań lutowności zamieszczone w pracy [60] o badania zwil-

The strength test results compiled by the authors of the studies [60,62,68–69,73–79] (Table 11) show that the highest value of the modulus of transverse elasticity among the selected lead-free soldering alloys is exhibited by the Sn-3.5Ag alloy ( $G = 18.8$  GPa). Also, the maximal value of wetting force ( $T_{\text{max}}$ ) of the Sn-3.5Ag alloy is higher than that of the Sn-40Pb solder. At  $20^{\circ}\text{C}$ , for the Sn-3.5Ag alloy,  $T_{\text{max}} = 38$  MPa, for the Sn-40Pb alloy,  $T_{\text{max}} = 34$  MPa, whereas at  $100^{\circ}\text{C}$ , for the Sn-3.5Ag alloy,  $T_{\text{max}} = 23$  MPa, and for the Sn-40Pb alloy,  $T_{\text{max}} = 21$  MPa (Table 11).

Evans, in his study [54], supplements the solderability test results included in the study [60] with wettability

żalności tych samych eutektycznych stopów lutowniczych na podłożu Cu (tabela 12). Autor na podstawie badań własnych porównuje wartość kąta zwilżania stopu eutektycznego Sn-37Pb z wartościami kąta zwilżania eutektycznych stopów bezołowiowymi na bazie cyny.

Tabela 12. Badania zwilżalności metodą kropli leżącej, układów typu stop eutektyczny/Cu z zastosowaniem topnika typu RMA [54]

Table 12. Wetting tests by the sessile drop method of the eutectic alloy/Cu type systems, with the use of the RMA type flux [54]

Skład stopu, % wag. / Alloy composition, wt. %	$T_{\text{testu}}, ^\circ\text{C} / T_{\text{test}}, ^\circ\text{C}$	$\theta, ^\circ$
Sn-37Pb	260	17
	340	< 14
Sn-3,5Ag	235	33
	260	25
Sn-58Bi	195	43
	215	37
Sn-9Zn	250	59

Zamieszczane w tabeli 12 wyniki badań wskazują, że najlepszą zwilżalność (najniższą wartość kąta zwilżania  $\theta$ ) w każdej z badanych temperatur obserwujemy dla eutektycznego stopu Sn-37Pb, a uzyskane wyniki mają zgodność z wynikami badań lutowności zamieszczonymi w pracy [60]. Autor wykazał również, że wartość kąta zwilżania stopu Sn-3,5Ag jest najniższa spośród badanych bezołowiowych stopów eutektycznych i w temperaturze 235°C wynosi  $\theta = 33^\circ$ . W temperaturze badań 260°C wartość kąta zwilżania stopu Sn-3,5Ag wynosi  $\theta = 25^\circ$  i jest najbliższa wartości kąta zwilżania ołowiowego lutownia Sn-37Pb, która wynosi  $\theta = 17^\circ$ .

Autor porównał także zakresy temperatur topnienia ołowiowych stopów lutowniczych z ich potencjalnymi bezołowiowymi zamiennikami, podając również istotne uwagi aplikacyjne dla proponowanych bezołowiowych stopów lutowniczych, co zilustrowano w tabeli 13.

W zestawieniu poszczególnych grup materiałów lutowniczych stanowiących alternatywę dla lutowni ołowiowych pracujących w temperaturze poniżej 120°C autor wyraźnie zaznaczył (tabela 13), że bezołowiowe stopy eutektyczne Sn-3,5Ag i Sn-3,8Ag-0,7Cu oraz okołoeutektyczny stop Sn-3,9Ag-0,6Cu są głównymi bezołowiowymi zamiennikami lutowni typu Sn-Pb. Grupa materiałów Sn-Zn i Bi-Sn potencjalnie również może stanowić zamiennik dla lutowni ołowiowych oraz bezołowiowych lutowni typu SAC, lecz jak zaznaczył autor, stopy z grupy Sn-Zn charakteryzują się niezadowalającą zwilżalnością, natomiast w stopach z grupy Bi-Sn mogą występować problemy z segregacją Bi oraz pękaniem wytworzonych połączeń (tabela 13).

Analiza literaturowa wyników badań zwilżalności miedzi stopami typu Sn-xZn-X-Y ( $x = \% \text{ wag. Zn}$ , X, Y = dodatki stopowe) (tabela 14) wykazuje wpływ topnika, temperatury i dodatków stopowych na ich zwilżalność miedzi [53,80,81].

The test results included in Table 12 show that the best wettability (the lowest value of wetting angle  $\theta$ ) at each of the selected temperatures is observed for the eutectic alloy Sn-37Pb, and the obtained results are in accordance with the solderability test results included in the study [60]. The author also demonstrated that the wetting angle value of the Sn-3.5Ag alloy is the lowest of the examined eutectic lead-free alloys, and at 235°C, it equals  $\theta = 33^\circ$ . At 260°C, the wetting angle value of the Sn-3.5Ag alloy equals  $\theta = 25^\circ$  and it is the closest to the wetting angle value of the lead solder Sn-37Pb, which equals  $\theta = 17^\circ$ .

Tabela 12. Badania zwilżalności metodą kropli leżącej, układów typu stop eutektyczny/Cu z zastosowaniem topnika typu RMA [54]

Table 12. Wetting tests by the sessile drop method of the eutectic alloy/Cu type systems, with the use of the RMA type flux [54]

Skład stopu, % wag. / Alloy composition, wt. %	$T_{\text{testu}}, ^\circ\text{C} / T_{\text{test}}, ^\circ\text{C}$	$\theta, ^\circ$
Sn-37Pb	260	17
	340	< 14
Sn-3,5Ag	235	33
	260	25
Sn-58Bi	195	43
	215	37
Sn-9Zn	250	59

The author also compared the ranges of melting points of lead soldering alloys with the potential lead-free replacements and pointed to some important application aspects for the proposed lead-free soldering alloys, which is illustrated in Table 13.

In the compilation of the particular groups of soldering materials as alternatives to lead solders working at temperatures below 120°C, the author clearly demonstrated (Table 13) that the eutectic lead-free solders Sn-3.5Ag and Sn-3.8Ag-0.7Cu as well as the transeutectic solder Sn-3.9Ag-0.6Cu are the main replacements for the Sn-Pb type solders. The group of materials Sn-Zn and Bi-Sn can also potentially constitute a replacement for the lead solders of the SAC type; however, as the author pointed out, the Sn-Zn alloys are characterized by unsatisfactory wettability, whereas the Bi-Sn alloys can exhibit problems with Bi segregation as well as cracking of the formed joints (Table 13).

The literature analysis of the results of the copper wettability with the Sn-xZn-X-Y type alloys ( $x = \text{wt. \% Zn}$ , X, Y = alloy additions) (Table 14) shows the effect of flux, temperature and alloy additions on copper wettability [53,80,81].



Tabela 13. Zakres temperatur topnienia oraz uwagi aplikacyjne dla wybranych grup materiałów lutowniczych [54]

Table 13. Melting point range and application guidelines for selected groups of soldering materials [54]

Grupa materiałów / Material group	Skład stopu, % wag. / Alloy composition, wt. %	Zakres temperatur topnienia, °C / Melting point range, °C		Uwagi aplikacyjne / Application guidelines
		Solidus/ Solidus	Likwidus/ Liquidus	
SnPb	63Sn-37Pb (eut.)	183,0	183,0	Podstawowe stopy lutownicze do montażu elektronicznego. / Basic soldering alloys for electronics assembly.
	60Sn-40Pb	183,0	191,0	
	62Sn-36Pb-2Ag (eut.)	179,0	179,0	
PbSn	95Pb-5Sn	308,0	312,0	Lutowia przeznaczone do pracy w podwyższonych temperaturach. / Solders for performance at elevated temperatures.
	90Pb-10Sn	268,0	301,0	
PbSnAg	97,5Pb-1Sn-1,5Ag (eut.)	305,0	305,0	
	82,5Pb-15Sn-2,5Ag	275,0	280,0	
SnCu	99,3Sn-0,7Cu (eut.)	227,0	227,0	Niski koszt, słabe właściwości mechaniczne. / Low cost, weak mechanical properties.
SnAg	96,5Sn-3,5Ag (eut.)	221,0	221,0	Grupa materiałów lutowniczych stosowanych obecnie, zamienników eutektycznych i okołoeutektycznych lutowi ołowiowych. Wysoka temperatura topnienia. / Group of soldering materials presently used as eutectic and transeutectic lead solders. High melting point.
SnAgCu	95,5Sn-3,8Ag-0,7Cu (eut.)	217,0	217,0	
	95,5Sn-3,9Ag-0,6Cu	~217,0	~217,0	
Sn-Bi	42Sn-58Bi (eut.)	138,0	138,0	Niska temperatura topnienia. Potencjalne problemy z segregacją. / Low melting point. Potential segregation problems.
SnBiAg	93,5Sn-3Bi-3,5Ag	206,0	213,0	Grupa materiałów lutowniczych będąca potencjalnym kandydatem zamienników bezołowiowych lutowi typu SAC. Problemy z segregacją oraz pękaniem wytworzonych połączeń wraz ze wzrostem zawartości bizmutu. / Group of soldering materials as potential lead-free replacements for SAC-type solders. Problems with segregation and joint cracking with increasing bismuth content.
	90,5Sn-7,5Bi-2Ag	207,0	212,0	
SnBiIn	70Sn-20Bi-10In	189,0	199,0	
SnZn	91Sn-9Zn (eut.)	198,5	198,5	Grupa materiałów lutowniczych będąca potencjalnym kandydatem zamienników bezołowiowych lutowi typu SAC. Niezadawalająca zwilżalność. / Group of soldering materials as potential lead-free replacements for the SAC-type solders. Unsatisfactory wettability.
SnZnBi	89Sn-8Zn-3Bi	189,0	199,0	
SnZnIn	87Sn-8Zn-5In	~188,0	~188,0	
SnAgZn	95,5Sn-3,5Ag-1Zn (eut.)	217,0	217,0	
SnIn	48Sn-52In	117,0	117,0	Specjalistyczna grupa materiałów do łączenia ceramiki i szkła. / Specialized group of materials for joining of ceramics and glass.
	50Sn-50In	117,0	125,0	
InAg	90In-10Ag	141,0	237,0	Wysoki koszt. / High cost.

Tabela 14. Zestawienie wyników badań zwilżalności podłoży Cu lutowiami typu Sn-xZn-X-Y (x = % wag. Zn, X, Y = dodatki stopowe) [53,80,81]

Table 14. Compilation of the results of Cu substrate wettability with Sn-xZn-X-Y type solders (x = wt. % Zn, X, Y = alloy additions) [53,80,81]

Skład lutowia, % wag. / Alloy composition, wt. %	Podłoże/ Substrate	Warunki badań / Test conditions			Wyniki/Results			Literatura/ References		
		Metoda/ Method	T <sub>test</sub> , °C	t <sub>test</sub> , s	Topnik/ Flux	F <sub>max</sub> , mN	t <sub>0</sub> , s		θ, °	
Sn-9Zn	Cu	WB	245	10	RA	0,40	0,55	83	[53]	
Sn-9Zn	Cu	WB	260	10	RA	1,20	–	77		
Sn-9Zn	Cu	WB	290	10	RA	1,80	–	72		
Sn-9Zn	Cu	WB	245	10	R	-5,80	–	128		
Sn-9Zn	Cu	WB	245	10	RMA	-3,50	–	110		
Sn-9Zn	Cu	WB	245	10	VOC	-3,10	–	107		
Sn-9Zn-0,05RE	Cu	WB	245	10	RA	2,30	0,40	68		
Sn-9Zn-0,05RE	Cu	WB	260	10	RA	3,40	0,26	59		
Sn-9Zn-0,05RE	Cu	WB	290	10	RA	3,60	0,22	56		
Sn-9Zn-0,05RE	Cu	WB	245	10	R	-4,90	–	119		
Sn-9Zn-0,05RE	Cu	WB	245	10	RMA	-2,70	–	105		
Sn-9Zn-0,05RE	Cu	WB	245	10	VOC	-2,50	–	102		
Sn-9Zn-0,1RE	Cu	WB	245	10	RA	2,10	0,56	70		
Sn-9Zn-0,1RE	Cu	WB	260	10	RA	2,80	–	65		
Sn-9Zn-0,1RE	Cu	WB	290	10	RA	3,70	–	55		
Sn-9Zn-0,1RE	Cu	WB	245	10	R	-4,60	–	117		
Sn-9Zn-0,1RE	Cu	WB	245	10	RMA	-4,30	–	116		
Sn-9Zn-0,1RE	Cu	WB	245	10	VOC	-2,80	–	102		
Sn-9Zn	Cu	WB	225	15	DMAHCL	0,84	1,15	–		[80]
Sn-9Zn	Cu	WB	250	15	DMAHCL	0,88	0,68	–		
Sn-9Zn	Cu	WB	275	15	DMAHCL	0,95	0,52	–		
Sn-9Zn	Cu	WB	300	15	DMAHCL	0,97	0,38	–		
Sn-8,55Zn-0,45Al	Cu	WB	225	15	DMAHCL	1,16	1,14	–		
Sn-8,55Zn-0,45Al	Cu	WB	250	15	DMAHCL	1,26	0,62	–		
Sn-8,55Zn-0,45Al	Cu	WB	275	15	DMAHCL	1,28	0,54	–		
Sn-8,55Zn-0,45Al	Cu	WB	300	15	DMAHCL	1,38	0,32	–		
Sn-8,55Zn-0,45Al-0,5Ag	Cu	WB	225	15	DMAHCL	1,16	1,16	–		
Sn-8,55Zn-0,45Al-0,5Ag	Cu	WB	250	15	DMAHCL	1,21	0,67	–		
Sn-8,55Zn-0,45Al-0,5Ag	Cu	WB	275	15	DMAHCL	1,29	0,56	–		
Sn-8,55Zn-0,45Al-0,5Ag	Cu	WB	300	15	DMAHCL	1,35	0,39	–		
Sn-8,55Zn-0,45Al-1Ag	Cu	WB	225	15	DMAHCL	0,95	1,17	–		
Sn-8,55Zn-0,45Al-1Ag	Cu	WB	250	15	DMAHCL	1,16	0,72	–		
Sn-8,55Zn-0,45Al-1Ag	Cu	WB	275	15	DMAHCL	1,19	0,66	–		
Sn-8,55Zn-0,45Al-1Ag	Cu	WB	300	15	DMAHCL	1,33	0,41	–		

Skład lutowia, % wag. / Alloy composition, wt. %	Podłoże / Substrate	Warunki badań / Test conditions				Wyniki/Results			Literatura / References
		Metoda / Method	T <sub>test</sub> , °C	t <sub>test</sub> , s	Topnik / Flux	F <sub>max</sub> , mN	t <sub>0</sub> , s	θ, °	
Sn-8,55Zn-0,45Al-2Ag	Cu	WB	225	15	DMAHCL	0,99	1,16	–	[80]
Sn-8,55Zn-0,45Al-2Ag	Cu	WB	250	15	DMAHCL	1,10	0,75	–	
Sn-8,55Zn-0,45Al-2Ag	Cu	WB	275	15	DMAHCL	1,04	0,65	–	
Sn-8,55Zn-0,45Al-2Ag	Cu	WB	300	15	DMAHCL	1,27	0,47	–	
Sn-8,55Zn-0,45Al-3Ag	Cu	WB	225	15	DMAHCL	0,82	1,24	–	
Sn-8,55Zn-0,45Al-3Ag	Cu	WB	250	15	DMAHCL	1,04	0,79	–	
Sn-8,55Zn-0,45Al-3Ag	Cu	WB	275	15	DMAHCL	1,14	0,72	–	
Sn-8,55Zn-0,45Al-3Ag	Cu	WB	300	15	DMAHCL	1,18	0,47	–	
Sn-9Zn	Cu	WB	245	10	NC	2,57	0,74	–	[81]
Sn-9Zn-0,1Ag	Cu	WB	245	10	NC	2,61	0,59	–	
Sn-9Zn-0,3Ag	Cu	WB	245	10	NC	2,75	0,46	–	
Sn-9Zn-0,5Ag	Cu	WB	245	10	NC	2,71	0,87	–	
Sn-9Zn-1,0Ag	Cu	WB	245	10	NC	2,70	0,92	–	

\* WB – metoda zanurzeniowa / Wetting Balance Test  
\*\* RA – Rosin-Activated; R – Rosin-Nonactivated; RMA – Rosin Mildly Activated; VOC – Volatile Organic Compounds; DMAHCL – dimethylammoniumchlorid; NC – no clean

Podobnie jak w przypadku lutowia typu SAC, również dla stopów typu Sn-xZn-X analiza literaturowa (tabela 14) wykazała, że poprzez zmianę warunków badań (topnik, temperatura) oraz poprzez dodatki stopowe możliwa jest poprawa zwilżalności układów typu Sn-xZn-X/podłoże. W pracy [53] Wu i in. badali wpływ temperatury, topnika oraz dodatków stopowych na zwilżalność eutektycznego stopu Sn-9Zn oraz stopu Sn-9Zn-xRE (x = 0,05% wag. i 0,1% wag. pierwiastków ziem rzadkich RE) na podłożu Cu. Autorzy dowodzą, że zarówno typ zastosowanego topnika, temperatura badań, jak i zawartość dodatków stopowych decyduje o zwilżalności badanych układów. Dla układu Sn-9Zn/Cu zastąpienie topnika typu RMA topnikiem typu RA w temperaturze badań 245°C spowodowało przejście z układu niezwilżalnego ( $\theta = 128^\circ$ ) na układ zwilżalny ( $\theta = 83^\circ$ ), przy równoczesnym wzroście siły zwilżania z wartości ujemnej ( $F_{\max} = -3,5$  mN) na wartość dodatnią ( $F_{\max} = 0,4$  mN). W celu określenia wpływu temperatury autorzy powtórzyli badania lutowności układu Sn-9Zn/Cu w wyższych temperaturach 260°C i 290°C, stosując tylko topnik RA. W temperaturze 260°C wartość siły zwilżania wzrosła trzykrotnie w porównaniu do badań w temperaturze 245°C, a wartość kąta zwilżania zmniejszyła się z  $\theta = 83^\circ$  do  $\theta = 77^\circ$ . W temperaturze 290°C badany układ uzyskał najwyższą wartość maksymalnej siły zwilżania ( $F_{\max} = 1,8$  mN) oraz najniższą wartość kąta zwilżania ( $\theta = 72^\circ$ ). Autorzy stwierdzili również, że dodatki stopowe w postaci pierwiastków ziem rzadkich (0,05% wag. i 0,1% wag. RE), podobnie jak dla komercyjnego lutowia bezołowiowego SAC305 [43], poprawia-

Similarly to the case of the SAC-type solders, also for the Sn-xZn-X type alloys, the literature analysis (Table 14) showed that, by way of changing the test conditions (flux, temperature) as well as applying alloy additions, it is possible to improve the wettability of the Sn-xZn-X/substrate type systems. In their study [53], Wu et al. examined the effect of temperature, flux and alloy additions on the wettability of the eutectic alloy Sn-9Zn and the alloy Sn-9Zn-xRE (x = 0.05 wt. % and 0.1 wt. % rare earth elements) on a Cu substrate. The authors prove that the type of the applied flux, as well as the test temperature and the alloy addition content determine the wettability of the tested systems. For the Sn-9Zn/Cu system, replacing the RMA-type flux with the RA-type one, at the test temperature of 245°C, caused a shift from the non-wettable system ( $\theta = 128^\circ$ ) to a wettable one ( $\theta = 83^\circ$ ), with a simultaneous increase of wetting force from a negative value ( $F_{\max} = -3.5$  mN) to a positive value ( $F_{\max} = 0.4$  mN). In order to determine the temperature effect, the authors repeated the solderability tests on the Sn-9Zn/Cu system at higher temperatures, 260°C and 290°C, and applied only the RA flux. At 260°C, the wetting force value increased three times as compared to the tests at 245°C, and the wetting angle value dropped from  $\theta = 83^\circ$  to  $\theta = 77^\circ$ . At 290°C, the examined system obtained the highest value of maximal wetting force ( $F_{\max} = 1.8$  mN) and the lowest value of wetting angle ( $\theta = 72^\circ$ ). The authors established that alloy additions in the form of rare earth elements (0.05 wt. % and 0.1 wt. % RE), similarly to the commercial lead-free solder SAC305 [43], improve

ją zwilżalność eutektycznego stopu Sn-9Zn na podłożu Cu. Jednakże w temperaturze 245°C najwyższą wartość siły zwilżania oraz najniższy kąt zwilżania wykazał układ Sn-9Zn-0,05RE/Cu z topnikiem typu RA. Jak stwierdzili autorzy, wzrost temperatury oraz zastosowanie topnika typu RA dla stopów z dodatkiem pierwiastków ziem rzadkich Sn-9Zn-xRE (0,05% wag. i 0,1% wag. RE) również przyczyniło się do poprawy zwilżalności podłożu Cu (tabela 14).

Z kolei Huang i Lin w pracy [80] badali wpływ temperatury oraz dodatków stopowych na zwilżalność układów Sn-9Zn/Cu i Sn-8,55Zn-0,45Al-xAg/Cu ( $x = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0\%$  wag. Ag) z zastosowaniem organicznego topnika DMAHCL (*dimethylammoniumchloride* –  $C_2H_8ClN$ ) o wysokim stopniu aktywności (zawartość halogenków > 2% wag.) i oznaczeniu ORH1, według normy PN-EN 61190-1-1:2000 [81]. Autorzy stwierdzili, że zwiększenie zawartości Ag w stopach typu Sn-8,55Zn-0,5Al-xAg pogarsza ich lutowność na podłożu Cu. Niemniej jednak przy niskiej zawartości Ag (poniżej 1% wag. Ag) stopy Sn-8,55Zn-0,5Al-xAg wykazują lepszą lutowność (wyższą wartość siły zwilżania  $F_{max}$  i krótszy czas zwilżania  $t_0$ ) od eutektycznego stopu Sn-9Zn. Autorzy jednoznacznie potwierdzają, że wzrost temperatury przyczynia się do poprawy lutowności każdego z badanych układów.

Chen i in. w pracy [82] postanowili dokładnie określić ilość dodatku stopowego Ag, która najlepiej wpływa na lutowność eutektycznego stopu Sn-9Zn na podłożu Cu. W tym celu przeprowadzili badania lutowności stopów Sn-9Zn-xAg ( $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5$  i  $1,0\%$  wag. Ag) o zawartości Ag nieprzekraczającej 1% wag. Autorzy jednoznacznie stwierdzili, że najlepszą lutowność (najwyższą wartość siły zwilżania  $F_{max}$  i najkrótszy czas zwilżania  $t_0$ ) wykazuje stop Sn-9Zn z dodatkiem 0,3% wag. Ag.

Podsumowanie analizy literaturowej dotyczącej wpływu poszczególnych dodatków stopowych oraz ich wagowego udziału procentowego na kształtowanie się właściwości eutektycznego stopu Sn-9Zn omówiono w tabeli 15.

Ze względu na niską temperaturę topienia eutektycznego stopu Bi-42Sn (138°C), oraz niereaktywny charakter oddziaływania w układzie Bi-Sn (podobnie jak Sn-Pb), układ ten coraz częściej jest rozważany jako potencjalny zamiennik obecnie stosowanych i drogich stopów bezołowiowych typu SAC. W temperaturze pokojowej wytrzymałość mechaniczna eutektycznego stopu Bi-42Sn jest wyższa w porównaniu do ołowiowego lutowia Sn-37Pb, lecz niestety posiada on słabszą odporność na zmęczenia cieplne i jest bardziej kruchy w porównaniu do lutowia Sn-37Pb [83]. Jednakże niewielki dodatek Ag lub Au do eutektycznego stopu Bi-42Sn znacznie poprawia jego odporność na zmęczenie cieplne, a dla stopu Bi-42Sn-2Ag jest ona porównywalna do lutowia Sn-37Pb [83].

the wettability of the eutectic alloy Sn-9Zn on a Cu substrate. However, at 245°C, the highest wetting force value and the lowest wetting angle was exhibited by the Sn-9Zn-0,05RE/Cu system with the RA-type flux. As the authors established, the increase of temperature and the use of the RA-type flux for the alloys with the rare earth element addition Sn-9Zn-xRE (0.05 wt. % and 0.1 wt. % RE) also improved the wettability of the Cu substrates (Table 14).

In turn, Huang and Lin, in their study [80], examined the effect of temperature and alloy additions on the wettability of the Sn-9Zn/Cu and Sn-8.55Zn-0.45Al-xAg/Cu systems ( $x = 0.5; 1.0; 2.0; 3.0$  wt. % Ag) with the use of the organic flux DMAHCL (dimethylammoniumchloride –  $C_2H_8ClN$ ) with a high degree of activity (halide content > 2 wt. %), denoted as ORH1, according to the standard PN-EN 61190-1-1:2000 [81]. The authors stated that increasing the Ag content in the Sn-8.55Zn-0.5Al-xAg type alloys worsens their solderability on a Cu substrate. Nevertheless, with a low Ag content (below 1 wt. % Ag), the Sn-8.55Zn-0.5Al-xAg alloys exhibit a better solderability (higher wetting force  $F_{max}$  and shorter wetting time  $t_0$ ) than that of the Sn-9Zn alloy. At the same time, the authors state that a temperature increase improves the solderability for each of the examined systems.

Chen et al., in their study [82], decided to precisely determine the amount of the Ag alloy addition which has the best effect on the solderability of the eutectic alloy Sn-9Zn on a Cu substrate. To that end, they performed solderability tests on the Sn-9Zn-xAg alloys ( $x = 0.0; 0.1; 0.3; 0.5$  and  $1.0$  wt. % Ag) of the Ag content not exceeding 1 wt. %. At the same time, the authors established that the best solderability (the highest wetting force  $F_{max}$  and the shortest wetting time  $t_0$ ) is exhibited by the Sn-9Zn alloy with the addition of 0.3 wt. % Ag.

A summary of the literature analysis concerning the effect of alloy additions and their weight percentages on the formation of the properties of the Sn-9Zn alloy is given in Table 15.

Due to the low melting point of the eutectic alloy Bi-42Sn (138°C) and the non-reactive character of operation in the Bi-Sn system (similarly to Sn-Pb), this system is more and more often considered as a potential replacement for the currently used, expensive, lead-free solders of the SAC type. At room temperature, the mechanical strength of the eutectic alloy Bi-42Sn is higher than in the case of the Sn-37Pb solder, yet the former has a lower thermal fatigue resistance and it is more brittle as compared to the Sn-37Pb solder [83]. However, a small addition of Ag or Au to the eutectic alloy Bi-42Sn significantly improves its thermal fatigue resistance, and in the case of the Bi-42Sn-2Ag alloy, it is comparable to that of the Sn-37Pb solder [83].

Tabela 15. Wpływ poszczególnych dodatków stopowych oraz ich wagowego udziału procentowego na właściwości stopów eutektycznych Sn-9Zn [53,80–83]

Table 15. Effect of the particular alloy additions and their weight percentages on the properties of the eutectic alloys Sn-9Zn [53,80–83]

Dodatek stopowy / Alloy addition	wt. % \ % wag.	Wpływ na właściwości stopu eutektycznego Sn-9Zn / Effect on properties of eutectic alloy Sn-9Zn
Bi	8,00	Obniża temperaturę topienia do 186°C. / Lowers the melting point to 186°C. Obniża napięcie powierzchniowe. / Lowers the surface tension. Poprawia zwilżalność. / Improves the wettability.
	< 6,00	Poprawia właściwości mechaniczne połączeń. / Improves the mechanical properties of the joints.
	> 6,00	Pogarsza właściwości mechaniczne połączeń (powstają kruche wydzielenia). / Worsens the mechanical properties of the joints (formation of brittle precipitates).
In	5,00	Obniża temperaturę topienia do 188°C. / Lowers the melting point to 188°C.
Ni	1,00	Podwyższa temperaturę topienia o 2,3°C. / Elevates the melting point by 2.3°C.
	< 1,00	Poprawia właściwości mechaniczne. / Improves the mechanical properties.
Ag	0,30	Najniższa wartość kąta zwilżania – najlepsza zwilżalność. / Lowers the wetting angle – the best wettability.
	3,00	Poprawia zwilżalność. / Improves the wettability. Zwiększa odporność na utlenianie (tworzenie się IMC – AgZn <sub>3</sub> , Ag <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> zapobiegających utlenianiu się Zn). / Increases the oxidation resistance (formation of IMC – AgZn <sub>3</sub> , Ag <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> preventing Zn oxidation). Wydłuża czas zwilżania. / Prolongs the wetting time.
	2,00	Zwiększa wytrzymałość połączeń wskutek tworzenia się fazy Ag <sub>3</sub> Zn, która działa jako zbrojenie w osnowie Sn-Zn. / Increases the joint strength as a result of the formation of the Ag <sub>3</sub> Zn phase which works as reinforcement in the Sn-Zn substrate.
RE (Ce, Le)	0,05	Poprawia zwilżalność. / Improves the wettability.
	> 0,10	Pogarsza zwilżalność. / Worsens the wettability.
Nd	0,06	Obniża napięcie powierzchniowe. / Lowers the surface tension. Poprawia zwilżalność. / Improves the wettability.
	> 0,06	Pogarsza właściwości mechaniczne połączeń. / Worsens the mechanical properties of the joints.
Al	0,02	Poprawia zwilżalność. / Improves the wettability.
Cu	< 10,00	Poprawia zwilżalność. / Improves the wettability. Obniża napięcie powierzchniowe. / Lowers the surface tension.
P	< 0,50	Poprawia zwilżalność. / Improves the wettability. Zwiększa odporność na utlenianie i korozję. / Increases the oxidation and corrosion resistance.
Ga	0,30–2,00	Poprawia zwilżalność. / Improves the wettability.
	0,50	Poprawia plastyczność (drobniejsza i bardziej jednorodna struktura). / Improves the elasticity (finer and more homogeneous structure).
	> 1,00	Powoduje pękanie połączeń (poprzez wzbogacenie Ga kruchych faz). / Causes joint cracking (by enrichment of brittle phases with Ga).
Cr	0,30	Zwiększa odporność na utlenianie. / Increases the oxidation resistance.

Shen i in. w pracy [84] stwierdzili, że dodanie 0,1% wag. Cu do eutektycznego stopu Bi-42Sn obniża temperaturę topnienia, natomiast dodatek 2% wag. Zn przynosi efekt odwrotny. Ponadto autorzy podają, iż dodatek 2% wag. In lub Ag obniża temperaturę stopu lutowniczego Bi-42Sn-X (X = 2% wag. In lub Ag). Autorzy stwierdzili także, że dodatki stopowe w postaci pierwiastków ziem rzadkich RE (0,5% wag. Ce i La) nie tylko poprawiają mikrostrukturę stopu, ale również zmniejszają grubość warstwy związków międzymetalicznych (IMC). Ponadto dodanie śladowych ilości RE zwiększa wytrzymałość na ścinanie stopu Bi-42Sn-X (X = 0,5% wag. Ce lub La), a także poprawia lutowność oraz zwilżalność stopów lutowniczych na bazie układu Bi-42Sn w kontakcie z podłożem Cu. Również Dong i in. w pracy [85] potwierdzili, że dodanie 0,1% wag. RE (Ce i La) polepsza zwilżalność stopów Bi-42Sn w kontakcie z podłożem Cu, natomiast dodanie śladowych ilości Ag (0,5% wag.) zdecydowanie poprawia zwilżalność oraz lutowność układu Bi-42Sn-0,5Ag/Cu.

W pracy [86] Li i in. analizowali strukturę układu Bi-42Sn/Cu oraz określili fazy międzymetaliczne tworzące się podczas reakcji pomiędzy ciekłym stopem lutowniczym Bi-42Sn i podłożem Cu. Autorzy stwierdzili, że w temperaturze pomiędzy 200–240°C w układzie Bi-42Sn/Cu następuje wzrost fazy  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, następnie faz:  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn i  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Ponadto autorzy podają, że dodatek 1% wag. Zn przyczynił się do wydzielenia fazy  $\gamma$ -Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>, która stanowi warstwę barierową spowalniającą wzrost związków międzymetalicznych (IMC). Autorzy stwierdzili także, że w procesie lutowania w wyniku reakcji ciekłego stopu Bi-42Sn w kontakcie z lutowaną powierzchnią Cu występuje problem segregacji Bi na granicy Cu<sub>3</sub>Sn/Cu, która może znacznie obniżyć właściwości mechaniczne połączenia lutowanego Bi-42Sn/Cu. Hu, Li i Min w pracy [87] tłumaczą ten fakt tym, że przy wyższych temperaturach lutowania (powyżej 280°C), następuje dyfuzja atomów Bi i ich akumulacja na granicy faz Cu<sub>3</sub>Sn/Cu, co prowadzi do segregacji i tworzenia się pojedynczych cząstek bizmutu w trakcie chłodzenia. Jednakże Gao i in. w pracy [88] podają, że dodatek stopowy La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,1–1,5% wag.) w stopie Bi-42Sn skutecznie ogranicza segregację bizmutu podczas chłodzenia oraz hamuje wzrost związków międzymetalicznych (IMC), tym samym obniżając kruchość stopu lutowniczego.

Dokładne zestawienie oraz opis wpływu poszczególnych dodatków stopowych oraz ich wagowego udziału procentowego na kształtowanie się właściwości stopu eutektycznego Bi-42Sn zilustrowano w tabeli 16.

Shen et al., in their study [84], established that adding 0.1 wt. % Cu to the eutectic alloy Bi-42Sn lowers the melting point, whereas the addition of 2 wt. % Zn brings the opposite effect. Also, the authors state that the addition of 2 wt. % In or Ag lowers the temperature of the soldering alloy Bi-42Sn-X (X = 2 wt. % In or Ag). The authors also established that alloy additions in the form of rare earth elements RE (0.5 wt. % Ce and La) not only improve the alloy microstructure but also reduce the thickness of the intermetallic compound layer (IMC). What is more, adding trace amounts of RE increases the shear strength of the Bi-42Sn-X alloy (X = 0.5 wt. % Ce or La), as well as improves the solderability of the soldering alloy based on the Bi-42Sn system in contact with the Cu substrate. Also, Dong et al., in their study [85], established that adding 0.1 wt. % RE (Ce and La) improves the wettability of the Bi-42Sn alloys in contact with the Cu substrate, whereas the addition of trace amounts of Ag (0.5 wt. %) significantly improves the wettability and solderability of the Bi-42Sn-0.5Ag/Cu system.

In their study [86], Li et al. analyzed the structure of the Bi-42Sn/Cu system and determined the intermetallic phases formed during the reaction between the liquid soldering alloy Bi-42Sn and the Cu substrate. The authors state that, at temperatures between 200 and 240°C, in the Bi-42Sn/Cu system, we can observe an increase of the  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> phase, and next of the phases:  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn and  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Also, the authors report that the addition of 1 wt. % Zn contributed to the precipitation of the  $\gamma$ -Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> phase, which constitutes a barrier layer inhibiting the growth of intermetallic compounds (IMC). What is more, in the soldering process, as a result of the reaction of the liquid alloy Bi-42Sn in contact with the soldered Cu surface, the authors observed the problem of Bi segregation at the boundary Cu<sub>3</sub>Sn/Cu, which can significantly lower the mechanical properties of the solder joint Bi-42Sn/Cu. Hu, Li and Min, in their study [87], explain this fact by stating that, at higher soldering temperatures (above 280°C), a diffusion of the Bi atoms takes place as well as their accumulation at the phase boundary Cu<sub>3</sub>Sn/Cu, and this leads to segregation and the formation of single bismuth particles during the cooling process. However, Gao et al. in their study [88], report that the alloy addition La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.1–1.5 wt. %) in the Bi-42Sn alloy effectively limits the bismuth segregation during cooling and inhibits the growth of intermetallic compounds (IMC), thus lowering the brittleness of the soldering alloy.

A detailed compilation and description of the effect of the particular alloy additions and their weight percentages on the formation of the properties of the eutectic alloy Bi-42Sn are illustrated in Table 16.

Tabela 16. Wpływ poszczególnych dodatków stopowych oraz ich wagowego udziału procentowego na właściwości stopów eutektycznych Bi-42Sn [56–59,83–89]

Table 16. Effect of different alloy additions and their weight percentages on the properties of the eutectic alloys Bi-42Sn [56–59,83–89]

Dodatek stopowy / Alloy addition	% wag. / wt. %	Wpływ na właściwości stopu eutektycznego Bi-42Sn / Effect on the properties of the eutectic alloy Bi-42Sn
Zn	2,0	Podwyższa temperaturę topienia. / Elevates the melting point. Poprawia właściwości mechaniczne stopu. / Improves the mechanical alloy properties. Hamuje wzrost IMC – Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> pomiędzy lutem i podłożem Cu. / Inhibits the growth of IMC – Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> between the solder and the Cu substrate. Poprawia odporność na korozję. / Improves the corrosion resistance. Zwiększa wytrzymałość mechaniczną połączenia. / Increases the mechanical strength of the joint.
	1,0	Powoduje powstawanie warstwy barierowej spowalniającej wzrost IMC. / Causes the formation of a barrier layer inhibiting the growth of IMC. Powoduje utlenianie się stopu. / Causes alloy oxidation.
In	2,0	Obniża temperaturę topienia. / Lowers the melting point. Poprawia odporność na pełzanie. / Improves the creep resistance. Poprawia właściwości mechaniczne połączeń. / Improves the mechanical properties of the joint.
Ni	0,5	Poprawia wytrzymałość na ścinanie. / Improves the shear strength. Podwyższa wartość modułu sprężystości wzdłużnej. / Increases the modulus of transverse elasticity. Powoduje rozdrobnienie ziarna i tworzenie IMC. / Causes grain refinement and IMC formation.
Ag	2,0	Obniża temperaturę topienia. / Lowers the melting point. Poprawia odporność na pełzanie. / Improves the creep resistance. Poprawia właściwości mechaniczne połączeń. / Improves the mechanical properties of the joint.
	1,0	Zmniejsza szybkość konsumpcji Cu (z podłoża). / Reduces the Cu consumption rate (from the substrate).
	1,5	Poprawia odporność na zmęczenie cieplne. / Improves the thermal fatigue strength. Zwiększa adhezję (przyczepność) do elementów, podłoży Pb. / Increases the adhesion to the elements, Pb substrates.
	0,5	Poprawia zwilżalność. / Improves the wettability.
Cu	1,0	Poprawia wytrzymałość na rozciąganie. / Improves the tensile strength. Poprawia mikrotwardość. / Improves the microhardness.
	>1,0	Powoduje rozrost kruchej fazy bogatej w Bi. / Causes the growth of a brittle phase rich in Bi.
	0,1	Poprawia zwilżalność. / Improves the wettability. Zmniejsza czas zwilżania. / Lowers the wetting angle.
RE (Ce, Le)	0,5	Poprawia mikrostrukturę. / Improves the microstructure. Zmniejsza grubość warstwy IMC. / Reduces the thickness of the IMC layer. Poprawia wytrzymałość na ścinanie. / Improves the shear strength. Poprawia niezawodność połączeń ( <i>reliability</i> ). / Improves the joint reliability.
	0,1	Obniża napięcie powierzchniowe. / Lowers the surface tension. Poprawia zwilżalność. / Improves the wettability.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1–1,5	Hamuje segregację. / Inhibits the segregation. Obniża kruchość wytworzonych połączeń (hamuje rozrost IMC). / Lowers the brittleness of the formed joints (inhibits the IMC growth). Rozdrabnia ziarno. / Refines the grain.

### 3. Podsumowanie

Eutektyczne stopy lutownicze Sn-9Zn i Bi-42Sn, z powodu niskiej temperatury topnienia ( $< 200^{\circ}\text{C}$ ), niższych kosztów surowca (40–50% kosztów SAC) oraz dobrych właściwości technologicznych i użytkowych, są potencjalnie najlepszymi kandydatami na bezołowiowe stopy lutownicze nowej generacji, które mogłyby stanowić zamiennik obecnie stosowanych i drogich stopów bezołowiowych typu SAC. Materiały te z pewnością wyznaczać będą nowe trendy w technologii bezołowiowego lutowania elektroniki użytkowej i stanowić będą główny kierunek rozwoju bezołowiowych lutów nowej generacji. Niemniej jednak w celu realizacji tych aspiracji do rozwiązania pozostaje wiele problemów technologicznych. Jednym z nich jest dobór odpowiednich topników, które pozwolą na efektywne usuwanie tlenków (dotyczy to szczególnie układu Sn-Zn), zapewniając lepszą lutowność i zwilżalność oraz poprawiając wytrzymałość wytworzonego połączenia lutowanego. Problem stanowi również segregacja Bi na granicy  $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$ , która może znacznie obniżyć właściwości mechaniczne połączenia lutowanego Bi-42Sn/Cu, jednakże – jak podaje literatura – problem ten może zostać rozwiązany poprzez dobór odpowiednich dodatków stopowych ograniczających segregację Bi.

Po wnikliwej analizie porównawczej wpływu wybranych dodatków stopowych, topników i temperatury na właściwości technologiczne oraz użytkowe rozpatrywanych stopów możemy stwierdzić, iż większy potencjał zamienników lutów typu SAC mają materiały oparte na eutektycznym stopie Bi-42Sn. Wysokie właściwości technologiczne oraz użytkowe eutektycznego stopu Bi-42Sn, porównywalne z właściwościami niezawodnych ołowiowych stopów lutowniczych Sn-37Pb, wynikają z podobnej budowy sieci krystalicznej oraz zbliżonej masy atomowej Bi i Pb. Dlatego też Bi jest jedynym pierwiastkiem (oprócz Pb) spośród szerokiej grupy materiałów lutowniczych, którego oddziaływanie w układzie Sn-Bi ma charakter niereaktywny, podobnie jak w układzie Sn-Pb (porównywalne wykresy układów równowagi Sn-Pb i Sn-Bi). Ponadto Bi nie tworzy związków międzymetalicznych w kontakcie z Cu lub Ni (podobnie jak Pb), a niereaktywny charakter układów Bi-Cu i Bi-Ni ogranicza powstawanie niepożądanych kruchych związków międzymetalicznych w wytworzonym połączeniu. Zatem w oparciu o dotychczasową wiedzę oraz wnikliwą analizę literaturową możemy stwierdzić, iż bezołowiowe stopy lutownicze nowej generacji oparte na eutektycznym stopie Bi-42Sn wydają się być najlepszą alternatywą zarówno dla ołowiowych lutów typu Sn-Pb, jak również dla obecnie stosowanych bezołowiowych lutów typu SAC.

### 3. Conclusions

The eutectic soldering alloys Sn-9Zn and Bi-42Sn, due to their low melting points ( $< 200^{\circ}\text{C}$ ), lower material costs (40–50% of the costs of SAC) and good technological and functional properties, are potentially the best candidates for new generation lead-free soldering alloys which could replace the currently used, expensive, SAC-type lead-free alloys. These materials will certainly create new trends in the technology of consumer electronics lead-free soldering and constitute the main direction in the development of new generation lead-free solders. Nevertheless, before these aspirations can be realized, there are still many technological problems to be solved. One of them is the selection of the proper fluxes, which will allow an effective elimination of oxides (this concerns especially the Sn-Zn system), thus ensuring a better solderability and wettability and improving the strength of the formed solder joint. Another problem is the Bi segregation at the  $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$  boundary, which can significantly lower the mechanical properties of the solder joint Bi-42Sn/Cu; however, according to literature reports, this problem can be solved by way of selecting the proper alloy additions limiting the Bi segregation.

After a thorough comparative analysis of the effect of selected alloy additions, fluxes and temperatures on the mechanical and functional properties of the considered alloys, we can conclude that a higher potential as replacements for the SAC-type solders is exhibited by the materials based on the eutectic alloy Bi-42Sn. The high technological and functional properties of the eutectic alloy Bi-42Sn, comparable to the properties of the reliable soldering alloys Sn-37Pb, result from similar structures of the crystalline lattice and similar atomic masses of Bi and Pb. That is why Bi is the only element (beside Pb) among the many soldering materials, whose operation in the Sn-Bi system is non-reactive in character, similarly to the Sn-Pb system (comparable equilibrium system diagram of Sn-Pb and Sn-Bi). What is more, Bi does not form intermetallic compounds in contact with Cu or Ni (similarly to Pb), and the non-reactive character of the systems Bi-Cu and Bi-Ni limits the formation of brittle intermetallic compounds in the created joint. And so, based on the possessed knowledge and the detailed literature analysis, we can conclude that the new generation lead-free solders based on the eutectic alloy Bi-42Sn seem to be the best alternative both to the lead solders of the Sn-Pb type and the currently applied lead-free solders of the SAC type.



## Podziękowania

Pracę wykonano w ramach realizacji:

1. Strukturalnego projektu Nr WND-POIG.01.03.01-00-103/09 pt.: „Poprawa niezawodności bezołowiowych połączeń lutowanych w pakietach elektronicznych”, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w Ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007–2013 oraz Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.
2. Projektu realizowanego w ramach wspólnego przedsięwzięcia Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowego Centrum Nauki „TANGO”, pt.: „Zmniejszenie zużycia srebra w lutowaniu bezołowiowym” nr umowy: TANGO1/266388/NCBR/2015.

## Acknowledgements

The research has been realized within the implementation of:

1. Structural project No. WND-POIG.01.03.01-00-103/09 entitled: “Improvement of the reliability of lead-free solder joints in electronic packages”, co-financed by the European Regional Development Fund within the Innovative Economy Operation Program 2007–2013, and Ministry of Science and Higher Education.
2. Project realized within the joint venture of the National Centre for Research and Development and National Science Centre “TANGO”, entitled: “Reduction of silver consumption in lead-free soldering”, project no. TANGO1/266388/NCBR/2015.

## Literatura/References

1. Bukat K., H. Hackiewicz. 2007. *Lutowanie bezołowiowe*. Legionowo: Wydawnictwo BTC.
2. Sobczak N., K. Pietrzak. 2007. Innowacyjne badania naukowe w transporcie samochodowym. W *Konferencja Naukowa z okazji 55-lecia Instytutu Transportu Samochodowego*, s. 21–35. Warszawa: Instytut Transportu Samochodowego.
3. *ASM Handbook. Volume 03 – Alloy Phase Diagrams*. 1992. Materials Park, OH: ASM International.
4. Tang Y., G.Y. Li, Y.C. Pan. 2013. „Influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on IMC growth in Sn-3.0Ag-0.5Cu-xTiO<sub>2</sub> solder joints in reflow process”. *Journal of Alloys and Compounds* 554 (25 March 2013) : 195–203.
5. „ALPHA® Vaculoy SAC300,305,350,400,405 Lead Free Wave Solder Alloy”. 2010. *Technical Bulletin* (2) : SM953-3, <http://alphacpmd.com/Products/Soldering-Alloys>.
6. „ALPHA® Vaculoy SAC387,380 Lead Free Wave Solder Alloy”. 2010. *Technical Bulletin* (2), <http://alphacpmd.com/Products/Soldering-Alloys>.
7. „ALPHA® Vaculoy SACX0307,0300 Lead Free Wave Solder Alloy”. 2010. *Technical Bulletin* (5) : SM989-1, <http://alphacpmd.com/Products/Soldering-Alloys>.
8. Ma H., J.C. Suhling. 2009. „A review of mechanical properties of lead-free solders for electronic packaging”. *Journal of Materials Science* 44 (5) : 1141–1158.
9. Vianco P.T. 2005. Fatigue and creep of lead-free solder alloys: Fundamental properties. W *Lead-free solder interconnect reliability*, 67. Materials Park, OH: ASM International.
10. Vianco P.T., J.A. Rejent, J.J. Martin. 2003. „The compression stress-strain behavior of Sn-Ag-Cu solder”. *JOM* 55 (6) : 50–55.
11. Vianco P.T., J.A. Rejent. 2002. *Compression deformation response of 95.5Sn-3.9Ag-0.6Cu solder*. UCLA Workshop on Pb-free Electronics, <http://www.seas.ucla.edu/ethinfil/Pb-freeWorkshop/pdf/vianco.pdf>.
12. Vianco P.T., J.A. Rejent, A.C. Kilgo. 2003. „Time-independent mechanical and physical properties of the ternary 95.5Sn-3.9Ag-0.6Cu solder compression deformation response of 95.5Sn-3.9Ag-0.6Cu solder”. *Journal of Electronic Materials* 32 (3) : 142–151.
13. Xiao Q., L. Nguyen, W.D. Armstrong. 2004. Aging and creep behavior of Sn3.9Ag0.6Cu solder alloy. W *Proceedings of the 54<sup>th</sup> Electronic Components and Technology Conference*, 1325–1332.
14. Xiao Q., H.J. Bailey, W.D. Armstrong. 2004. „Aging effects on microstructure and tensile property of Sn3.9Ag0.6Cu solder alloy”. *Journal of Electronic Packaging* 126 (2) : 208–213.
15. Xu L., J.H.L. Pang. 2005. Failure analysis of lead-free Sn-Ag-Cu solder joints for 316 I/O PBGA package. W *Proceedings of the 55<sup>th</sup> Electronics Packaging and Technology Conference*, 357–362.
16. Puttlitz K.J., K.A. Stalter (eds.). 2004. *Handbook of lead-free solder technology for microelectronic assemblies*. New York: Marcel Dekker.
17. Fouassier O., J.-M. Heintz, J. Chazelas, P.-M. Geffroy, J.-F. Silvain. 2006. „Microstructural evolution and mechanical properties of SnAgCu alloys”. *Journal of Applied Physics* 100 : 043519.

18. Pang J.H.L., B.S. Xiong. 2005. „Mechanical properties for 95.5Sn-3.8Ag-0.7Cu lead-free solder alloy”. *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology* 28 (4) : 830–840.
19. Wiese S., A. Schubert, H. Walter, R. Dudek, F. Feustel, E. Meusel, B. Michel. 2001. Constitutive, behavior of lead-free solders vs. lead-containing solders-experiments on bulk specimens and flip-chip joints. W *Proceedings of the 51<sup>st</sup> Electronic Components and Technology Conference*, 890–902.
20. Schubert A., H. Walter, R. Dudek, B. Michel, G. Lefranc, J. Otto, G. Mitic. 2000. Thermo-mechanical properties and creep deformation of lead-containing and lead-free solders. W *International Symposium on Advanced Packaging Materials*, 129–134.
21. Li D., C. Liu, P. Conway. 2004. Materials behavior and intermetallics characteristics in the reaction between SnAgCu and Sn-Pb solder alloys. W *Proceedings of the 54<sup>th</sup> Electronic Components and Technology Conference*, 128–133.
22. Lin J.K., A. De Silva, D. Frear, Y. Guo, S. Hayes, J.W. Jang, L. Li, D. Mitchell, B. Yeung, C. Zhang. 2002. „Characterization of lead-free solders and under bump metallurgies for flip-chip package”. *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology* 25 (4) : 300–307.
23. Harrison M.R., J.H. Vincent, H.A.H. Steen. 2001. „Lead-free reflow soldering for electronics assembly”. *Soldering & Surface Mount Technology* 13 (3) : 21–38.
24. Rhee H., J.P. Lucas, K.N. Subramanian. 2002. „Micromechanical characterization of thermomechanically fatigued lead-free solder joints”. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 13 (8) : 477–484.
25. Chromik R.R., R.P. Vinci, S.L. Allen, M.R. Notis. 2003. „Nanoindentation measurements on Cu–Sn and Ag–Sn intermetallics formed in Pb-free solder joints”. *Journal of Materials Research* 18 (9) : 2251–2261.
26. Allen S.L., M.R. Notis, R.R. Chromik, R.P. Vinci, D.J. Lewis, R. Schaefer. 2004. „Microstructural evolution in lead-free solder alloys: Part II. Directionally solidified Sn-Ag-Cu, Sn-Cu and Sn-Ag”. *Journal of Materials Research* 19 (5) : 1425–1431.
27. Xiao L., J. Liu, A. Lai, L. Ye, A. Tholen. 2000. Characterization of mechanical properties of bulk lead-free solders. W *International Symposium on Advanced Packaging Materials*, 145–151.
28. Kanchanomai C., Y. Miyashita, Y. Mutoh. 2002. „Low-cycle fatigue behavior and mechanisms of a lead-free solder 96.5Sn/3.5Ag”. *Journal of Electronic Materials* 31 (2) : 142–151.
29. Zhu F., Z. Wang, R. Guan, H.C. Zhang. 2005. Mechanical properties of a lead-free solder alloys. W *Proceedings of 2005 International Conference on Asian Green Electronics*, 107–112.
30. Madeni J., S. Liu, T. Siewert. *Casting of lead-free solder bulk specimens with various solidification rates*. NIST Pb-free data. [http://www.boulder.nist.gov/div853/Publication%20files/NIST\\_ASM\\_Pb\\_free\\_casting.pdf](http://www.boulder.nist.gov/div853/Publication%20files/NIST_ASM_Pb_free_casting.pdf).
31. Biglari M.H., M. Oddy, M.A. Oud, P. Davis. 2000. Pb-Free Solders Based on SnAgCu, SnAgBi, SnCu and SnCu for Wave Soldering of Electronic Assemblies. W *Proceedings of Electronics Goes Green 2000+*, 73–82.
32. Seelig K., D. Suraski. 2000. The status of lead-free solder alloys. W *Proceeding of the 50<sup>th</sup> Electronic Components and Technology Conference*, 1405–1409.
33. Enke N.F., T.J. Kilinski, S.A. Schroeder, J.R. Lesniak. 1989. „Mechanical behaviors of 60/40 tin-lead solder lap joints”. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology* 12 (4) : 459–468.
34. McCabe R.J., M.E. Fine. 1998. „Athermal and thermally activated plastic flow in low melting temperature solders at small stresses”. *Scripta Materialia* 39 (2) : 189–195.
35. Lau J.H., Y.H. Pao. 1997. *Solder joint reliability of BGA, CSP, Flip Chip, and Fine Pitch SMT Assemblies*. New York: McGraw-Hill.
36. *Technical reports for the lead free solder project: properties reports: room temperature tensile properties of lead-free solder alloys*. Lead free solder project CD-ROM. National Center for Manufacturing Sciences (NCMS). 1998.
37. Lau J.H., C. Chang, S.W.R. Lee, T.Y. Chen, D. Cheng, T.J. Tseng, D. Lin. 2000. Thermal-Fatigue life of solder bumped Flip-chip on Micro Via-In-Pad (VIP) Low Cost Substrates, W *Proceeding of NEPCON – West Conference*, 554–562.
38. Wong T., A.H. Matsunaga. 1995. Ceramic Ball Grid Array Solder Joint Thermal Fatigue Life Enhancement. W *Proceeding of NEPCON – West Conference*, 554–562.
39. Sigelko J.D., K.N. Subramanian. 2000. „Overview of lead-free solders”. *Advanced Materials and Processes* 157 (3) : 47–48.
40. Hernández C.L., P.T. Vianco, J.A. Rejent. 1998. *Effect of interface microstructure on the mechanical properties of Pb-free hybrid microcircuit solder joints*. IPC/SMTA Electronics Assembly.
41. Ho Ch.Y., J.G. Duh. 2013. „Wetting kinetics and wettability enhancement of Pd added electrolytic Ni surface with molten Sn-3.0Ag-0.5Cu solder”. *Materials Letters* 92 (1 February 2013) : 278–280.
42. Xu D.X., Y.P. Lei, Z.D. Xia, F. Guo, Y.W. Shi. 2008. „Experimental wettability study of lead-free splder on Cu substrates using varying flux and temperature”. *Journal of Electronic Materials* 37 (1) : 125–133.
43. Yu D.Q., J. Zhao, L. Wang. 2004. „Improvement on the microstructure stability, mechanical and wetting properties of Sn-Ag-Cu lead-free solder with the addition of rare earth elements”. *Journal of Alloys and Compounds* 376 (1–2) : 170–175.

44. Hwang J.S., K.H. Chew, V. Kho. 2001. „The role of wetting ability of lead-free alloys”. *The International Journal of Microcircuits and Electronic Packaging* 24 (4) : 316–327.
45. Rizvi M.J., Y.C. Chan, C. Bailey, H. Lu, M.N. Islam, B.Y. Wu. 2005. „Wetting and reaction of Sn-2.8Ag-0.5Cu-1.0Bi solder with Cu and Ni substrates”. *Journal of Electronic Materials* 34 (8) : 1115–1122.
46. Arenas M.F., M. He, V.L. Acoff. 2006. „Effect of flux on the wetting characteristics of SnAg, SnCu, SnAgBi and SnAgCu lead-free solders on copper substrates”. *Journal of Electronic Materials* 35 (7) : 1530–1536.
47. Yoon J.W., B.I. Noh, B.K. Kim, Ch.Ch. Shur, S.B. Jung. 2010. „Wettability and interfacial reactions of Sn–Ag–Cu/Cu and Sn–Ag–Ni/Cu solder joints”. *Journal of Alloys and Compounds* 486 (1–2) : 142–147.
48. Noh B., J.H. Choi, J.W. Yoon. 2010. „Effects of cerium content on wettability, microstructure and mechanical properties of Sn–Ag–Ce solder alloys”. *Journal of Alloy Compounds* 499 (2) : 154–159.
49. Xiao W.M., Y.W. Shi, G.C. Xu. 2009. „Effect of rare earth on mechanical creep–fatigue property of SnAgCu solder joint”. *Journal of Alloy Compounds* 472 (1–2) : 198–202.
50. Sundelin J.J., S.T. Nurmi, T.K. Lepistö, E.O. Ristolainen. 2006. „Microstructure, creep properties, and failure mechanism of SnAgCu solder joints”. *Journal of Electronic Materials* 35 (7) : 1600–1606.
51. Wang M., J. Wang, H. Feng, W. Ke. 2012. „Effect of Ag<sub>3</sub>Sn intermetallic compounds on corrosion of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder under high-temperature and high-humidity condition”. *Corrosion Science* 63 : 20–28.
52. *Wykresy zmian kursu cen metali*. 2016. <http://wykresycenmetali.blogspot.com>.
53. Wu C.M.L., C.M.T. Law, D.Q. Yu, L. Wang. 2003. „The wettability and microstructure of Sn-Zn-RE alloys”. *Journal of Electronic Materials* 32 (2) : 63–69.
54. Evans J.W. 2007. *A Guide to Lead-free Solders: Physical Metallurgy and Reliability*. London: Springer-Verlag.
55. Wang L., A.P. Xian. 2005. „Density measurement of Sn-40Pb, Sn-57Bi, and Sn-9Zn by indirect Archimedean method”. *Journal of Electronic Materials* 34 (11) : 1414–1419.
56. Plevachuk Yu., V. Sklyarchuk, G. Gerbeth, S. Eckert, R. Novakovic. 2011. „Surface tension and density of liquid Bi-Pb, Bi-Sn and Bi-Pb-Sn eutectic alloys”. *Surface Science* 605 (11–12) : 1034–1042.
57. Date M., K.N. Tu, T. Shoji, M. Fujiyoshi, K. Sato. 2004. „Interfacial reactions and impact reliability of Sn-Zn solder joints on Cu or electroless Au/Ni(P) bond-pads”. *Journal of Materials Research* 19 (10) : 2887–2896.
58. Lee C.B., S.B. Jung, Y.E. Shin, C.C. Shur. 2002. „Effect of isothermal aging on ball shear strength in BGA joints with Sn-3.5Ag-0.75Cu solder”. *Materials Transactions* 43 (8) : 1858–1863.
59. Yen Y.W., C.C. Jao, C.P. Lee. 2006. „Effect of Cu addition on interfacial reaction between Sn-9Zn solder and Ag”. *Journal of Materials Research* 21 (12) : 2986–2990.
60. Abtew M., G. Selvaduray. 2000. „Lead-free Solders in Microelectronics”. *Materials Science and Engineering* 27 (5–6) : 95–141.
61. Vincent J.H., B.P. Richards, D.R. Wallis, I.A. Gunter, M. Warwick, H.A.H. Steen, P.G. Harris, M.A. Whitmore, S.R. Billington, A.C. Harman, E. Knight. 1993. „Alternative solders for electronics assemblies: Part 2: UK Progress and Preliminary Trials”. *Circuit World* 19 (3) : 32–34.
62. Tojima K. 1999. *Wetting Characteristics of Lead-free Solders. Senior Project Report*. Materials Engineering Department, San Jose State University.
63. Jackson A.M., P.T. Vianco, I. Artaki. 1994. Manufacturing feasibility of several lead-free solders for electronic assembly. W *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International SAMPE Electronics Conference*, 381–391. 20–23 June 1994, Parsippany, NJ, USA.
64. Felton L.E., C.H. Raeder, C.K. Havasy, D.B. Knorr. 1992. Pb-free soldering alternatives for fine pitched electronics packaging. W *Proceedings of the 13<sup>th</sup> IEEE/CHMT International Symposium on Electronics Manufacturing Technology*, 300–304.
65. Pan T.-Yu, J. Nicholson, H. Blair, R. Poulson, R. Cooper, D. Mitlin, M.F. Cheung. 1994. Dynamic wetting characteristics of some lead-free solders. W *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International SAMPE Electronics Conference*, 343–354. 20–23 June 1994, Parsippany, NJ, USA.
66. Vianco P.T., D.R. Frear. 1993. „Issues in the replacement of lead-bearing solders”. *JOM* 45 (7) : 14–19.
67. Vianco P.T., F.M. Hosking, J.A. Rejent. 1992. Wettability analysis of tin-based, lead-free solders. W *Proceedings of the Technical Program – National Electronic Packaging and Production Conference, Vol. 3*, 1730–1738. Anaheim, CA, USA: Cahner Exposition Group.
68. Lee N.C., J. Slattery, J. Sovinsky, I. Artaki, P. Vianco. 1995. „A novel lead-free solder replacement”. *Circuits Assembly* 6 (10) : 36–44.
69. Artaki I., A.M. Jackson, P.T. Vianco. 1994. „Evaluation of lead-free joints in electronic assemblies”. *Journal of Electronic Materials* 23 (8) : 757–764.
70. Loomans M.E., S. Vaynman, G. Ghosh, M.E. Fine. 1994. „Investigation of multi-component lead-free solders”. *Journal of Electronic Materials* 23 (8) : 741–746.

71. Artaki I., D.W. Finley, A.M. Jackson, U. Ray, P.T. Vianco. 1995. Wave soldering with lead-free solders. W *Proceedings of the Technical Program on Advanced Electronics Manufacturing Technologies*, 495–510. SMI Surface Mount International, San Jose, CA, USA, August 1995.
72. Seelig K. 1995. „A study of lead-free solder alloys”. *Circuits Assembly* 6 (10) : 46–48.
73. Yamagishi Y., M. Ochiai, H. Ueda, T. Nakanishi, M. Kitazima. 1996. Pb-free solder of Sn-58Bi improved with Ag. W *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Microelectronics Conference*, 252–255. 24–26 April 1996, Omiya, Japan.
74. ASM International. *Electronic Materials Handbook, Vol. 1, Packaging*, 640. 1989. Materials Park, OH: ASM International.
75. *Solder alloy data: mechanical properties of solders and soldered joints*. International Tin Research Institute, Uxbridge, England, p. 60.
76. Tomlinson W.J., I. Collier. 1987. „The mechanical properties and microstructures of copper and brass joints soldered with eutectic tin-bismuth solder”. *Journal of Materials Science* 22 (5) : 1835–1839.
77. Glazer J. 1995. „Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly”. „International Materials Reviews” 40 (2) : 65–93.
78. Knorr D.B., L.E. Felton. 1994. Designing lead-free solder alloys for advanced electronics assembly. W *Proceedings of the 1994 Design for Manufacturability Conference*, 27–34. New York: ASME N.Y.
79. Thwaites C.J. 1977. *Soft Soldering Handbook*. International Tin Research Institute, Publication, No. 533.
80. Huang Ch.W., K.L. Lin. 2004. „Wetting properties of and interfacial reactions in lead-free Sn-Zn based solders on Cu and Cu plated with an electroless Ni-P/Au layer”. *Materials Transactions* 45 (2) : 588–594.
81. PN-EN 61190-1-3:2003 Materiały do łączenia zespołów elektronicznych. Część 1-1: Wymagania dotyczące topników do lutowania połączeń wysokiej jakości w zespołach elektronicznych.
82. Chen W., S. Xue, H. Wang, J. Wang, Z. Han. 2009. „Solderability and intermetallic compounds of Sn-9Zn-xAg lead-free solders wetted on Cu substrate”. *Rare Metals* 28 (6) : 656–660.
83. Ren G., I.J. Wilding, M.N. Collins. 2016. „Alloying influences on low melt temperature SnZn and SnBi solder alloys for electronic interconnections”. *Journal of Alloys and Compounds* 665 : 251–260.
84. Shen J., Y.Y. Pu, H.G. Yin, D.J. Luo, J. Chen. 2014. „Effects of minor Cu and Zn additions on the thermal, microstructure and tensile properties of Sn-Bi-based solder alloys”. *Journal of Alloys and Compounds* 614 : 63–70.
85. Dong W.X., Y.W. Shi, Z.D. Xia, Y.P. Lei, F. Guo. 2008. „Effects of trace amounts of rare earth additions on microstructure and properties of Sn-Bi-based solder alloy”. *Journal of Electronic Materials* 37 (7) : 982–991.
86. Li J.F., S.H. Mannan, M.P. Clode, D.C. Whalley, D.A. Hutt. 2006. „Interfacial reactions between molten Sn-Bi-X solders and Cu substrates for liquid solder interconnects”. *Acta Materialia* 54 (11) : 2907–2922.
87. Hu X.W., Y.L. Li, Z.X. Min. 2013. „Interfacial reaction and growth behavior of IMCs layer between Sn-58Bi solders and a Cu substrate”. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 24 (6) : 2027–2034.
88. Gao L., J. Wang, T. Lin, P. He, F. Lu. 2013. Improvement of microstructure and mechanical properties of Sn-58Bi alloy with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W *Electronic Packaging Technology (ICEPT), 14th International Conference on*, 193–195.
89. Shen J., Y. Pu, H. Yin, Q. Tang. 2015. „Effects of Cu, Zn on the wettability and shear mechanical properties of Sn-Bi-Based lead-free solders”. *Journal of Electronic Materials* 44 (1) : 532–541.