태양광 리본용 저융점 Sn-In (wt%) 무연 솔더 연구

신동현¹, 이승한¹, 조태식¹, 김일섭²

¹경북대학교 나노소재공학부 ²(주)산코코리아 개발팀

A Study on Low-Melting Temperature Sn-In (wt%) Pb-Free Solders for Photovoltaic Ribbons

Dong-Hyeon Shin¹, Seung-Han Lee¹, Tae-Sik Cho¹, and Il-Sub Kim² ¹Department of Nano Materials Engineering, Kyungpook National University, Sangju 37224, Korea ²Development Team, Sanko Korea Co., Gumi 39164, Korea

(Received January 7, 2023; Revised January 16, 2023; Accepted January 17, 2023)

Abstract: We studied the various characteristics of Sn-In (wt%) Pb-free solders for photovoltaic ribbon application. The solders near the eutectic composition of Sn₄₈In₅₂ (wt%) existed in InSn₄ and In₃Sn alloy phases, and in In crystal phase, but not in Sn crystal phase. In addition, the InSn₄ phase (γ -alloy) existed separately from the In₃Sn (β -alloy) and the In phase confirmed by an SEM-EDS-mapping. The melting temperature of the eutectic solder of Sn₄₈In₅₂ (wt%) was 119.2 °C, and when the Sn content decreased in reference to the eutectic composition, it slightly increased to 121.4 °C, but when the Sn content increased, it remained almost constant at 119.1 °C. The peel strength of the ribbon plated with the Sn₄₂In₅₈ (wt%) solder was 38.7 N/mm², and it tended to increase when the Sn content increased. The peel strength of the eutectic Sn₄₈In₅₂ (wt%) solder was 53.6 N/mm², and that of the Sn₅₁In₄₉ (wt%) solder was 61.6 N/mm² that was the highest.

Keywords: Photovoltaic ribbon, Sn-In Pb-free solders, Low-melting temperature, Peel strength

1. 서 론

최근 탄소중립에 대한 관심이 늘어나면서 신재생에너지 의 중요성이 증가하고 있으며, 태양광 발전은 중요한 대안 으로 떠오르고 있다 [1,2]. 태양광 에너지는 친환경적이고 무한정한 자원이라는 장점을 가지고 있다 [1,2]. 태양광 발 전용 리본은 태양전지 모듈(module) 안에서 셀과 셀을

⊠ Tae-Sik Cho; cts@knu.ac.kr

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.

연결하는 전선으로서, 일반적으로 인터커넥터(interconnector)와 버스바(bus bar)로 구분되어 사용된다 [3,4]. 외부환경에 20년 이상 장시간 노출되어 사용되는 태 양전지 모듈에서, 셀과 리본과의 접착 강도(peel strength) 는 태양전지의 장수명에 중요한 영향을 줄 수 있다 [5]. 하 지만 태양광 실리콘(Si) 셀과 리본과의 접착성이 좋지 않아 서, 테빙(tabbing) 공정에서 은(Ag) 페이스트를 셀 위에 도 포하여 리본과 접착하여 사용되고 있다 [6-8].

현재 범용 태양광 리본은 구리(Cu) 와이어를 압연하여 제조된 Cu 리본 위에 Sn-Pb계 솔더를 용융 도금하여 주 로 제조되고 있다 [9,10]. Sn-Pb계 솔더는 접착강도가 우 수하고 가격이 저렴한 장점을 갖지만 [11,12], 솔더에 함유

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

된 납(Pb) 성분이 환경에 유해한 단점을 가지고 있다 [13,14]. 이러한 이유로 납을 첨가하지 않은 무연(Pb-Free) 솔더용 Sn-In계 [15-17], Sn-Bi계 [18,19], Sn-Ag계 [20,21], Sn-Zn계 [22,23]에 관한 많은 연구들이 진행되 고 있다. 최근에는 고효율 페로브스카이트/결정질 실리콘 텐덤(tendum) 태양광 모듈이 연구되고 있으며, 상부 페로 브스카이트 셀은 150℃ 이하의 저온 테빙 공정이 요구된 다 [24]. 기존의 범용 Sn-Pb계 솔더는 183℃의 공정온도 와 190~200℃의 테빙온도를 나타내므로, 텐덤 모듈용 저 융점 솔더에 대한 연구가 필요하다. 본 논문에서는 대표적 인 저융점 솔더인 Sn-In (wt%)계 무연 솔더의 여러 가지 특성들이 연구되었다. 공정 조성 전후에서 Sn-In (wt%)계 무연솔더의 결정구조, 미세조직, 열 분석 결과들과 접착강 도와의 상관관계를 연구하고자 하였다.

2. 실험 방법

태양광 리본 시편은 용융 도금조를 사용하여 Cu 리본의 표면에 Sn-In계(wt%) 솔더를 250℃에서 용융 도금하여 제조되었다. 리본 시편의 조성은 Sn₄₂In₅₈, Sn₄₅In₅₅, Sn₄₈In₅₂ (공정), Sn₅₁In₄₉와 Sn₅₄In₄₆ (wt%)으로써, 공정조 성 전후로 변화를 주었다. Cu 리본은 폭이 1.5 mm이고 두 께가 0.2 mm인 (주)산코코리아의 제품을 사용하였다. 리 본 시편은 용융 도금조에서 수직방향으로 5 mm/sec의 일 정한 도금속도로 제조되었다.

Sn-In (wt%)계 무연 솔더로 도금된 각각의 태양광 리본 은 결정구조, 미세조직, 열분석 그리고 접착강도를 측정하 였으며, 조성에 따른 변화를 고찰하였다. X-선회절기(xray diffractometer, XRD)를 사용하여 리본용 시편의 결 정상과 결정구조를 분석하였다. 주사전자현미경(scaning electron microscope, SEM)을 사용하여 리본 시편의 표 면 미세조직을 관찰하였다. 추가로 에너지 분산 분광기 (energy dispersive spectroscopy, EDS)를 사용하여 조 성 분석과 메핑(mapping) 사진을 얻었다. 열분석기 (differential thermal analysis, DTA)를 사용하여 2°C/min의 승온속도로 각 솔더 조성에서 용융온도를 측 정하였다. 또한, 마이크로미터(micrometer)를 사용하여 용융 도금된 리본 시편의 도금층의 두께를 측정하였다.

한편, 접착강도 측정기를 사용하여 180° 측정방법으로, Ag판 위에 용융도금한 리본을 접착한 시편의 접착강도를 측정하였다. 일반적으로 테빙 공정 시 Ag 페이스트를 Si 셀 위에 도포하여 리본과 접착하고 있다 [3,4]. 그러나 Ag 페이스트를 사용하면 Ag 페이스트의 일정한 두께 조절이 어렵고, 얇은 150~180 m 두께를 갖는 Si 셀 반대면의 접 착강도를 추가로 고려해야 하는 단점이 존재한다. 본 연구 에서는 Ag 페이스트 대신에 두께가 1 mm로 일정한 Ag판 (sheet)을 사용하여 태양광 리본에 도금된 솔더의 접착강 도를 직접적으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에는 공정조성 전후에서 Sn-In (wt%)계 무연 솔 더의 결정구조를 분석하기 위한 XRD 결과를 나타내었다. 그림 1(c)에서 보듯이, 공정 조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%) 솔더에서 In₃Sn (200), In₃Sn (210) 합금상의 회절피크가 각각 20=36.5°, 20=41.3°에서 관찰되었고 [JCPDS 07-0345], InSn₄(001), InSn₄(100), InSn₄(101) 합금상의 회절 피크 가 각각 20=29.8, 20=32.1, 20=44.4에서 관찰되었다 [JCPDS 48-1547]. In₃Sn (In-rich) 합금상은 정방정의 β-합금상으로 알려져 있고, InSn₄ (Sn-rich) 합금상은 육방 정의 γ-합금상으로 알려져 있다 [25,26]. 또한 In (101)의 강한 회절피크가 20=32.9°에서 관찰되었으며 [JCPDS 05-0642], 이는 In 결정상의 존재를 나타낸다. 한편, Sn 결정 상의 회절피크는 관찰되지 않았다.

그림 1(a)와 (b)는 공정조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%)보다 Sn 함량 이 적은 솔더의 XRD 결과이며, 공정조성 결과와 마찬가지



Fig. 1. XRD results of Sn-In (wt%) Pb-Free solders near the eutectic composition.

로 In₃Sn과 InSn₄ 합금상과 In 단일상의 회절피크가 관찰 되었다. 또한, 그림 1(d)와 (e)는 공정조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%) 보다 Sn 함량이 많은 솔더의 XRD 결과이며, 공정조성 결 과와 마찬가지로 In₃Sn과 InSn₄ 합금상과 In 단일상의 회 절피크가 관찰되었다. 그리고 그림 1(a)와 (b)와 비교하여, In 함량이 적어짐에 따라 In (101)의 회절피크의 강도는 감 소하였다.

그림 2에는 공정조성 전후에서 Sn-In (wt%)계 무연 솔 더로 도금된 태양광 리본의 표면 미세구조를 관찰하기 위 한 SEM 사진을 나타내었다. 그림 2(c)에서 보듯이, 공정조 성 Sn₄₈In₅₂ (wt%) 솔더로 도금된 리본의 표면 SEM 사진 에서는 β-합금상(In₃Sn)과 γ-합금상(InSn₄)이 서로 구분 되어 잘 보이지 않았다. β-합금상과 γ-합금상이 서로 구분 되지 않는 경향은 공정조성 전후의 Sn-In (wt%) 솔더에서 Sn 함량이 변해도 큰 차이를 보이지 않았다. 그리하여 β-합금상과 γ-합금상이 서로 어떻게 존재하는지 확인하기 위하여 솔더로 도금된 리본의 표면 SEM-EDS 실험을 추 가적으로 수행하였다.

그림 3에는 β-합금상(In₃Sn)과 γ-합금상(InSn₄)의 존재 를 확인하기 위하여, 공정조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%) 솔더로 도금 된 리본의 표면 SEM-EDS-mapping 사진을 나타내었다. 밝은 부분들이 각 원자의 존재를 나타내며, Sn과 In 원자 각각에 대한 mapping 사진 결과를 얻었다. γ-합금상



Fig. 2. Surface SEM photographs of Sn-In (wt%) Pb-Free solders near the eutectic composition [\times 5 k].



Fig. 3. SEM-EDS-Mapping photographs of the eutectic $Sn_{48}In_{52}$ (wt%) solder.

(InSn₄, Sn-rich)은 β-합금상(In₃Sn, In-rich)이나 In 결 정상 속에 서로 분리되어 존재하였다. 이러한 경향은 공정 조성 전후 다른 솔더에서도 같은 결과를 나타내었다. 그림 1(c)의 XRD 결과에서 보듯이, 공정조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%) 솔 더는 β-합금상(In₃Sn), γ-합금상(InSn₄), 그리고 In 단일 상의 회절피크가 관찰되었으며, 이러한 결과는 그림 3의 β-합금상(In₃Sn)과 γ-합금상(InSn₄)의 존재를 나타내는 SEM-EDS-mapping 결과와 잘 일치하였다.

그림 4에는 공정조성 전후에서 Sn-In (wt%)계 무연 솔 더의 용융온도를 측정하기 위한 열 분석(DTA) 결과를 나 타내었다. 그림 4(c)에는 공정조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%) 솔더의 용융온도는 119.2℃를 나타내었으며, 기존 연구에서 알려 진 118~120℃의 용융온도와 일치하였다 [27,28]. 그림 4(a) 와 (b)는 공정조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%)보다 Sn 함량이 적은 솔 더의 열 분석 결과이며, 119.2℃의 공정조성의 용융온도와 비교하여 용융온도가 121.4℃로 약간 증가하였다. 또한, 그림 4(d)와 (e)는 공정조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%)보다 Sn 함량이 많은 솔더의 열 분석 결과이며, 용융온도는 공정온도와 거 의 일치하는 119.1℃를 나타내었다. 공정조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%) 무연솔더의 용융온도는 119.2℃이었으며, 현재 태 양광리본용으로 많이 사용되고 있는 Sn₆₀Pb₄₀ (wt%) 솔더 의 용융온도 183.6℃와 비교하여 64.4℃가 낮으므로 저융 점 솔더로서 유용하였다 [7].

태양광 모듈의 수명을 향상시키기 위해서는 태양광 리 본과 Si 솔라셀과의 접착강도 향상이 중요하다 [7,8]. 그림 5에는 공정조성 전후에서 저융점 Sn-In (wt%)계 무연 솔 더로 도금된 태양광 리본의 접착강도 변화를 나타내었다. Sn₄₂In₅₈ (wt%) 솔더로 도금된 리본의 접착강도는 38.7 N/mm²을 나타내었으며, Sn 함량이 증가하면 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 Sn의 접착강도가 In의 접착강도 보다 큰 것에 기인한다. Sn100(%) 솔더의 접착강도는 68.8 N/mm²이었으며, In₁₀₀(%) 솔더의 접착강도 45.6 N/mm² 을 보다 큰 값을 나타내었다. 공정조성 Sn48In52 (wt%) 솔 더로 도금된 리본의 접착강도는 53.6 N/mm²을 나타내었 으며, Sn₅₁In₄₉ (wt%) 솔더의 접착강도는 61.6 N/mm²으 로 최고값을 나타내었다. 한편, Sn₅₄In₄₆ (wt%) 솔더의 접 착강도는 57.6 N/mm²를 나타내었으며, Sn₅₁In₄₉ (wt%) 솔더의 접착강도와 비교하여 약간 감소하였다. 하지만 Sn₅₁In₄₉(wt%) 솔더의 최고 접착강도인 61.6 N/mm²은 범 용 Sn₆₀Pb₄₀ (wt%) 솔더의 접착강도 174 N/mm²와 비교 하여 약 35% 수준으로 매우 낮은 값을 나타내었다 [7]. 그 러므로 기존의 태양광 리본용 Sn60Pb40 (wt%) 솔더를 대 체 하기 위해서는, 저융점 Sn-In (wt%)계 무연 솔더의 접착 강도를 향상시키기 위한 추가적인 연구가 필요하다.



Fig. 4. DTA results of Sn-In (wt%) Pb-Free solders near the eutectic composition.



Fig. 5. Peel strength results of Sn-In (wt%) Pb-Free solders near the eutectic composition.

4. 결 론

본 논문에서는 태양광 리본용 저융점 Sn-In (wt%)계 무 연 솔더의 여러 가지 특성들이 연구되었다. 공정조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%) 전후의 솔더들은 <u>I</u>nSn₄와 In₃Sn 합금상들 과 In 결정상으로 존재하였으며, Sn 결정상은 관찰되지 않 았다. γ-합금상(InSn₄)은 β-합금상(In₃Sn)이나 In 결정상 과 서로 상분리되어 존재하였으며, SEM-EDS-mapping 결과 사진으로 확인되었다. 솔더의 용융온도는 공정조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%)에서 119.2℃를 나타내었으며, 공정조성을 기준으로 Sn 함량이 감소하면 121.4℃로 약간 증가하였으 나, Sn 함량이 증가하면 119.1℃로 거의 일정하게 유지되 었다. Sn₄₂In₅₈ (wt%) 솔더로 도금된 리본의 접착강도는 38.7 N/mm²을 나타내었으며, Sn 함량이 증가하면 증가하 는 경향을 나타내었다. 공정조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%) 솔더의 접 착강도는 53.6 N/mm²을 나타내었으며, Sn₅₁In₄₉ (wt%) 솔 더의 접착강도는 61.6 N/mm²으로 최고값을 나타내었다.

Tae-Sik Cho

https://orcid.org/0000-0002-6619-152X

감사의 글

본 연구는 '산업통상자원부'의 '신재생에너지 핵심기술 개발사업'으로 ㈜ 산코코리아와 공동으로 수행된 연구 결 과이다. 저자들은 SEM-EDS와 XRD 실험에 도움을 준 한 국기초과학지원연구원(대구센터) 황기주 선생과 이상걸 박사께 감사드린다.

REFERENCES

- J. M. Pearce, *Futures*, 34, 663 (2002). [DOI: https://doi.org/ 10.1016/S0016-3287(02)00008-3]
- [2] A. Rose, *Phys. Status Solidi A*, 56, 11 (1979). [DOI: https://doi.org/10.1002/pssa.2210560102]
- [3] T. S. Cho, M. S. Chae, and C. S. Cho, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **15**, 217 (2014). [DOI: https://doi.org/10.4313/ TEEM.2014.15.4.217]
- [4] T. S. Cho and C. S. Cho, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, 16, 20 (2015). [DOI: https://doi.org/10.4313/TEEM.2015.16.
 1.20]
- [5] J. S. Jeong, N. Park, and C. Han, *Microelectron. Reliab.*, 52, 2326 (2012). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.microrel.2012.06. 027]
- [6] J. Wendt, M. Träger, R. Klengel, M. Petzold, D. Schade, and R. Sykes, Proc. 2010 12th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (IEEE, Las Vegas, USA, 2010) p. 1. [DOI: https://doi.org/10.1109/ ITHERM.2010.5501299]
- Y. S. Son and T. S. Cho, J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng., 28, 332 (2015). [DOI: https://doi.org/10.4313/JKEM. 2015.28.5.332]
- [8] J. H. Jeong and T. S. Cho, J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.,

30, 119 (2017). [DOI: https://doi.org/10.4313/JKEM.2017.30. 2.119]

- [9] F. Guo, S. Choi, J. P. Lucas, and K. N. Subramanian, Soldering Surf. Mount Technol., 13, 7 (2001). [DOI: https://doi.org/10.1108/09540910110361668]
- [10] W. B. Hampshire, Soldering Surf. Mount Technol., 5, 49 (1993).
 [DOI: https://doi.org/10.1108/eb037826]
- [11] C. Y. Liu, C. Chen, and K. N. Tu, J. Appl. Phys., 88, 5703 (2000).
 [DOI: https://doi.org/10.1063/1.1319327]
- [12] J. H. Lee, Y. H. Lee, and Y. S. Kim, *Scripta Mater.*, 42, 789 (2000). [DOI: https://doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00 431-5]
- [13] I.K.A. Qader and Y. B. Zainuddin, *Int. J. Bus. Manage.*, 6, 240 (2011). [DOI: https://doi.org/10.5539/ijbm.v6n3p240]
- [14] J. S. Jeong, C. M. Oh, G. Y. Goo, Y. H. Yoon, U. H. Hwang, and W. S. Hong, *J. Weld. Joining*, **29**, 11 (2011). [DOI: https://doi.org/10.5781/KWJS.2011.29.4.373]
- [15] Y. Liu and K. N. Tu, *Mater. Today Adv.*, 8, 100115 (2020).
 [DOI: https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100115]
- [16] Y. Shu, K. Rajathurai, F. Gao, Q. Cui, and Z. Gu, J. Alloys Compd., 626, 391 (2015). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom. 2014.11.173]
- [17] H. Deng, K. Wang, Y. Duan, W. Zhang, and J. Hu, *Coatings*, 12, 429 (2022). [DOI: https://doi.org/10.3390/coatings1204 0429]
- [18] J. F. Li, S. H. Mannan, M. P. Clode, D. C. Whalley, and D. A. Hutt, *Acta Mater.*, **54**, 2907 (2006). [DOI: https://doi.org/ 10.1016/j.actamat.2006.02.030]

- [19] J. W. Yoon, C. B. Lee, and S. B. Jung, *Mater. Trans.*, 43, 1821
 (2002). [DOI: https://doi.org/10.2320/matertrans.43.1821]
- [20] J. Gong, C. Liu, P. P. Conway, and V. V. Silberschmidt, *Mater*. *Sci. Eng. A*, **427**, 60 (2006). [DOI: https://doi.org/10.1016/ j.msea.2006.04.034]
- [21] L. R. Garcia, W. R. Osório, and A. Garcia, *Mater. Des.*, **32**, 3008 (2011). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010. 12.046]
- [22] R. A. Islam, Y. C. Chan, W. Jillek, and S. Islam, *Microelectro*. J., 37, 705 (2006). [DOI: http://doi.org/10.1016/j.mejo.2005. 12.010]
- [23] L. R. Garcia, W. R. Osório, L. C. Peixoto, and A. Garcia, *Mater. Charact.*, **61**, 212 (2010). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.11.012]
- [24] H. Yousuf, M. Q. Khokhar, S. Chowdhury, D. P. Pham, Y. Kim, M. Ju, Y. Cho, E. C. Cho, and J. Yi, *Curr. Photovoltaic Res.*, 9, 75 (2021). [DOI: https://doi.org/10.21218/CPR.2021.9.3.075]
- [25] J. Glazer, J. Electron. Mater., 23, 693 (1994). [DOI: https://doi.org/10.1007/BF02651361]
- [26] R. Kubiak, M. Wołcyrz, and W. Zacharko, J. Less-Common Met., 65, 263 (1979). [DOI: https://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90116-4]
- [27] Z. Mei and J. W. Morris, J. Electron. Mater., 21, 401 (1992). [DOI: https://doi.org/10.1007/BF02660403]
- [28] D. F. Susan, J. A. Rejent, P. F. Hlava, and P. T. Vianco, J. Mater. Sci., 44, 545 (2009). [DOI: https://doi.org/10.1007/s10853-008-3083-2]