태양광 리본용 Sn₄₈ln₅₂Ag_x (wt%) 저융점 솔더의 특성에 미치는 Ag의 영향

이승한1, 신동현1, 조태식100, 김일섭2

¹경북대학교 신소재공학전공 ²㈜JH머티리얼즈 개발팀

Effects of Ag on the Characteristics of Sn₄₈In₅₂Ag_x (wt%) Low-Melting Solders for Photovoltaic Ribbon

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

(Received September 18, 2023; Revised October 24, 2023; Accepted October 27, 2023)

Abstract: We have studied the effects of Ag on the characteristics of $Sn_{48}In_{52}Ag_x$ (wt%) low-melting solders for photovoltaic ribbons. The $Sn_{48}In_{52}$ (wt%) solder coexisted in the $InSn_4$ and In_3Sn alloys. Ag atoms added in the solder formed an AgIn₂ alloy by reacting with some part of In atoms, while they did not react with Sn atoms. The addition of Ag atoms in the $Sn_{48}In_{52}Ag_x$ (wt%) solders showed useful results; an increase in peel strength and a decrease in melting temperature. The peel strength of the ribbon plated with the $Sn_{48}In_{52}$ (wt%) solder was 53.6 N/mm², and that of the $Sn_{48}In_{52}Ag_1$ (wt%) solder largely increased to 125.1 N/mm². In the meanwhile, the melting temperature of the $Sn_{48}In_{52}$ (wt%) solder was 119.2°C, and that of the $Sn_{48}In_{52}Ag_1$ (wt%) solder decreased to 114.0°C.

Keywords: Photovoltaic ribbon, Sn₄₈In₅₂Ag_x (wt%) solders, Ag addition, Low-melting, Peel strength

1. 서 론

최근 지구 온난화의 대책으로 탄소중립에 대한 관심이 커지면서 신재생에너지의 중요성이 증가하고 있으며, 태 양광 발전은 중요한 대안 중의 하나로 떠오르고 있다 [1,2]. 태양광 에너지는 친환경적이고 거의 무한한 자원이라는 장 점을 가지고 있다 [1,2]. 태양광 리본은 태양전지 모듈 (module) 안에서 셀과 셀을 연결하는 전선으로서, 일반적으로

🖾 Tae-Sik Cho; cts@knu.ac.kr

Copyright ©2024 KIEEME. All rights reserved.

인터커넥터(interconnector)와 버스바(bus bar)로 구분되어 사 용된다 [3,4]. 태양전지 모듈은 외부환경에 20년 이상 장시 간 노출되어 사용되고 있는데, 태양전지의 수명은 셀과 리 본과의 접착강도(peel strength)에 비례한다 [5]. 하지만 태양광 Si(실리콘) 셀과 리본과의 접착성이 좋지 않아서, 양산 테빙(tabbing)공정에서는 Ag(은) 페이스트를 셀 위 에 먼저 도포하여 솔더가 도금된 리본과 접착하여 사용되 고 있다 [6-8].

현재 범용 태양광 리본은 Cu(구리) 와이어를 압연하여 제조된 Cu 리본 위에 Sn(주석)-Pb(납)계 솔더를 용융 도 금하여 주로 제조되고 있다 [9,10]. Sn-Pb계 솔더는 접착 강도가 우수하고 가격이 저렴한 장점을 가지고 있지만

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.

[11,12], 솔더에 함유된 Pb 성분이 환경에 유해한 단점을 가지고 있다 [13,14]. 이러한 이유로 Pb를 첨가하지 않은 무연(Pb-free) 솔더용 Sn-In (인듐)계 [15-17], Sn-Bi (비 스무스)계 [18,19], Sn-Ag계 [20,21], Sn-Zn (아연)계 [22,23] 연구들이 진행되고 있다.

최근에는 고효율 perovskite (페로브스카이트)/결정질 Si tendum (텐덤) 태양광 모듈이 연구되고 있으며, 상부 perovskite 셀은 150℃ 이하의 저온 테빙 공정이 요구된 다 [24]. 기존의 범용 Sn-Pb계 솔더는 183℃의 공정 온도 와 190~200℃의 고온에서 테빙 공정이 진행되므로, 텐덤 모듈용 저융점 솔더에 대한 연구가 필요하다. 대표적인 저 융점 솔더인 Sn-In (wt%)계 솔더는 119℃의 공정 온도를 갖으며, 공정 조성 Sn4Jn52(wt%) 전후의 솔더 특성들이 최 근 연구되었다 [25]. 하지만 Sn-In (wt%)계 솔더의 접착강 도는 범용 Sn-Pb (wt%)계 솔더의 접착강도에 비해 약 35% 수준의 매우 낮은 값을 나타내었다 [7.25]. 본 논문에서는 저융점 Sn-In (wt%)계 솔더의 접착강도를 향상시키기 위하여 Ag를 소량 첨가하였으며, Sn48In52Agx (wt%) 솔 더의 결정구조, 미세조직, 용융온도, 접착강도 등 여러 가 지 특성들이 연구되었다.

2. 실험 방법

태양광 리본 시편은 용융도금조를 사용하여 Cu 리본의 표면에 Sn₄₃In₅2Ag_x (wt%) 조성을 기준으로 Ag를 0, 1, 2, 4 wt% 소량 첨가한 솔더를 250℃에서 용융 도금하여 제조 되었다. Cu 리본은 폭이 1.5 mm이고 두께가 0.2 mm인 (주)JH머티리얼즈의 제품을 사용하였다. 리본 시편은 용융 도금조에서 수직방향으로 5 mm/sec의 일정한 도금속도 로 제조되었다.

Ag의 소량 첨가량에 따른 Sn₄8In₅2Ag_x(wt%) 무연솔더로 용융도금된 각각의 리본용 시편들은 결정구조, 미세조직, 열분석, 그리고 접착강도가 측정되었다. X-선회절기(xray diffractometer, XRD)를 사용하여 리본용 시편의 결 정구조를 분석하였다. 주사전자현미경(scaning electron microscope, SEM)을 사용하여 리본용 시편의 표면 미세조 직을 관찰하였고, 추가로 에너지 분산 분광기(energy dispersive spectroscopy, EDS)를 사용하여 조성 분석 과 메핑(mapping) 사진을 얻었다. 열분석기(differential thermal analysis, DTA)를 사용하여 2℃/min의 승온속 도로 솔더들의 용융온도를 측정하였다. 또한, 마이크로미 터(micrometer)를 사용하여 용융 도금된 리본 시편의 도 금층의 두께를 측정하였다. 한편, 접착강도 측정기를 사용하여 180° 측정법으로, Ag 판 위에 도금한 리본 시편을 접착하여 접착강도를 측정하 였다. 일반적으로 양산 테빙 공정에서는 Ag 페이스트를 Si 셀 위에 먼저 도포한 후 리본을 접착하고 있다 [3,4]. 그러 나 Ag 페이스트를 사용하면 Ag 페이스트의 일정한 두께 조절이 어렵고, 또한 Si 셀의 두께가 150~180 µm로 얇아서 깨지기 쉽기 때문에 리본을 접착하여 접착강도를 측정하 기가 어렵다. 본 연구에서는 Ag 페이스트 대신에 두께가 1 mm로 일정한 Ag판(sheet)을 사용하여 리본에 도금된 솔 더의 접착강도를 직접적으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에는 Ag를 소량 첨가한 Sn₄₈In₅₂Ag_x (wt%) 무연 솔더의 결정구조를 분석하기 위한 XRD 결과를 나타내었 다. 그림 1(a)는 Ag를 첨가하지 않은 공정 조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%) 솔더의 XRD 결과이다. 육방정의 γ-합금상인 InSn₄ (001), InSn₄ (100), InSn₄ (101)의 회절 피크들이 각각 20=29.8°, 20=32.1°, 20=44.4°에서 관찰되었다 [JCPDS 48-1547]. 또한, 정방정의 β-합금상인 In₃Sn (111), In₃Sn (200), In₃Sn (210)의 회절 피크들이 각각 20=32.9°, 20=36.5°, 20=41.3°에서 관찰되었다 [JCPDS 07-0345]. 한편, In 단일상과 Sn 단일상의 회절 피크는 관찰되지 않 았다. 이는 공정 조성을 갖는 Sn₄₈In₅₂ (wt%) 솔더가 InSn₄ (Sn-rich) 합금상과 In₃Sn (In-rich) 합금상으로 공존하 는 것을 나타낸다 [26,27].



Fig. 1. XRD results of $Sn_{48}In_{52}Ag_x$ (wt%) solders by adding a small amount of Ag atoms.

그림 1(b), (c), 그리고 (d)에는 Ag를 1, 2, 4 wt% 소량 첨가한 Sn₄₈In₅₂Ag_x (wt%) 솔더의 XRD 결과를 나타내었다. Ag를 첨가하지 않은 Sn₄₈In₅₂(wt%) 솔더의 결과처럼 InSn₄ 합금상과 In₃Sn 합금상의 회절 피크들이 각각 관찰되었으 며, 추가적으로 AgIn₂(211), AgIn₂(112), AgIn₂(202) 합금상 의 회절 피크들이 각각 20=33.1°, 20=36.9°, 20=41.5°에서 관찰되었다 [JCPDS 25-0386].

첨가하는 Ag 원자들이 Sn원자들과 반응하지 않고 In 원 자들과 반응하여 AgIn₂ 합금상을 형성하는 이유는, Ag-Sn 의 결합 에너지인 136.0 kJ/mol와 비교하여 Ag-In의 결 합 에너지가 166.5 kJ/mol로 큰 것에 기인한다 [28]. 한편, Ag (111)의 회절 피크는 20=38.1°에서 관찰되지 않았으며, 이는 첨가하는 Ag 원자들이 Ag 단일상으로는 존재하지 않 음을 나타낸다 [JCPDS 04-0783].

그림 2에는 Ag를 소량 첨가한 Sn₄₈In₅₂Ag_x (wt%) 무연 솔 더로 도금된 태양광 리본 표면의 SEM-EDS-mapping 사진 을 나타내었다. SEM 사진만으로는 InSn₄ 합금상과 In₃Sn 합금상이 서로 구분되지 않았으며, AgIn₂ 합금상들의 응집 현상도 관찰되지 않았다. 그리하여 SEM-EDS-mapping 실험을 추가로 수행하였다. 밝은 부분들은 각 원자가 해당 위치에 존재함을 나타내며, Sn, In, 그리고 Ag 원자들 각각 에 대하여 SEM-EDS-mapping 실험을 수행하였다.

그림 2(a)는 Ag를 첨가하지 않은 공정 조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%) 솔더의 EDS-mapping 결과이며, InSn₄ (Sn-rich) 합금상 과 In₃Sn (In-rich) 합금상이 서로 구분되어 존재하는 것 을 확인하였다. 그림 2(b)는 Ag를 1 wt% 첨가한 Sn₄₈In₅₂Ag₁ (wt%) 솔더의 EDS-mapping 결과이며, 그림 2(a)와 같이 InSn₄ 합금상과 In₃Sn 합금상은 서로 구분되어 존재하는 것을 확인하였다. AgIn₂ 합금상으로 존재하는 Ag 원자들 은 In₃Sn (In-rich) 합금상 영역에서 관찰되었으며, AgIn₂ 합금상의 응집현상은 부분적으로 약간 관찰되었다. 그림 2(c)는 Ag를 2 wt% 첨가한 Sn₄₈In₅₂Ag₂ (wt%) 솔더의 EDSmapping 결과이며, 그림 2(b)와 비슷한 경향을 나타내었다. 다만, 그림 2(b)에 비해 AgIn₂ 합금상들이 균일하게 분산되 지 않고 뭉쳐서 존재하는 응집현상이 심하게 나타났다. 이 러한 Ag 원자들과 관련한 응집현상은 태양광 리본용 솔더 의 접착강도를 감소시키는 것으로 알려져 있다 [7,8].

그림 3에는 Ag를 소량 첨가함에 따른 Sn48In52Agx (wt%) 무연 솔더로 도금된 태양광 리본의 접착강도 변화를 나타 내었다. Ag를 첨가하지 않은 Sn48In52 (wt%) 솔더로 30 µm 두께를 갖는 도금층의 접착강도는 53.6 N/mm²을 나타내 었다. Ag를 1 wt% 첨가한 Sn48In52Ag1 (wt%) 솔더로 35 µm 두께를 갖는 도금층의 접착강도는 125.1 N/mm²를 나 타내었다. 이는 Ag를 첨가하지 않은 Sn48In52 (wt%) 솔더 도금층의 접착강도와 비교하여 약 133% 크게 증가하였다. Sn48In52Ag1 (wt%) 솔더의 접착강도가 증가하는 이유는 솔더에 첨가하는 Ag 원자와 Ag판의 Ag 원자 간 162.7 kJ/mol의 높은 결합 에너지에 기인한다 [7,8,28]. Sn-Pb 계와 Sn-Bi계 솔더에 Ag를 소량 첨가하면, 솔더로 도금된 리본의 접착강도가 증가하는 결과와 일치한다 [7,8]. 한편, Ag를 2 wt% 이상 첨가하면, AgIn2 합금상들의 응집 때문 에 솔더의 접착강도는 오히려 감소하였다. Sn48In52Ag1



Fig. 2. SEM-EDS-mapping photographs of Sn48In52Agx (wt%) solders by adding a small amount of Ag atoms: (a) 0, (b) 1, and (c) 2 wt%.



Fig. 3. Peel strength results of $Sn_{48}In_{52}Ag_x$ (wt%) solders by adding a small amount of Ag atoms.



Fig. 4. DTA results of $Sn_{48}In_{52}Ag_x$ (wt%) solders by adding a small amount of Ag atoms.

(wt%) 솔더의 접착강도 125.1 N/mm²와 비교하여, Sn₄₈In₅₂Ag₂ (wt%) 솔더의 접착강도는 82.1 N/mm²로 감소하 였으며, Sn₄₈In₅₂Ag₄ (wt%) 솔더의 접착강도는 61.1 N/mm²로 감소하였다.

그림 4에는 Ag를 소량 첨가한 Sn₄8In₅2Ag_x(wt%) 무연 솔더 의 용융온도를 측정한 열분석 결과를 나타내었다. 그림 4(a) 에서 Ag를 첨가하지 않은 공정 조성 Sn₄8In₅2 (wt%) 솔더 의 용융온도는 119.2℃를 나타내었다. 그림 4(b)에서 Ag 를 1 wt% 첨가한 Sn₄8In₅2Ag₁(wt%) 솔더의 용융온도는 114.0℃를 나타내었으며, 공정 조성 솔더의 용융온도와 비 교하여 5.2℃ 감소하였다. 또한, 그림 4(c)에서 Sn₄8In₅2Ag₂ (wt%) 솔더의 용융온도는 113.6℃를 나타내었고, 그림 4(d)에 서 Sn₄8In₅2Ag₄(wt%) 솔더의 용융온도는 113.5℃을 나타내었 다. 이는 Sn₄₈In₅₂Ag_x (wt%) 솔더에서, Ag의 첨가량이 증가할 수록 용융온도가 감소하는 유용한 결과를 나타내었다.

4. 결 론

본 논문에서는 태양광 리본용 Sn₄gln₅2Ag_x (wt%) 저융점 솔더의 특성에 미치는 소량 첨가되는 Ag의 영향이 연구되었 다. Ag를 첨가하지 않은 Sn₄gln₅2 (wt%) 공정 솔더는 InSn₄ 합금상과 In₃Sn 합금상으로 서로 분리되어 존재하였다. 소 량 첨가되는 Ag 원자들은 일부 In 원자들과 모두 반응하여 AgIn₂ 합금상을 형성하였으며, Sn 원자들과는 반응하지 않았다. Sn₄gln₅2Ag_x (wt%) 솔더에 Ag를 소량 첨가하면, 리 본의 접착강도가 증가하고, 솔더의 용융온도가 감소하는 유 용한 결과를 나타내었다. Sn₄gln₅2 (wt%) 솔더로 도금된 리 본의 접착강도는 53.6 N/mm²이었고, Sn₄gln₅2Ag₁ (wt%) 솔더의 접착강도는 125.1 N/mm²로 133% 크게 증가하였 다. Ag를 2 wt% 이상 첨가하면, AgIn₂ 합금상들의 응집 때 문에 솔더의 접착강도는 오히려 감소하였다. 한편, Sn₄gln₅2 (wt%) 공정 솔더의 용융온도는 119.2℃였고, Sn₄gln₅2Ag₁

ORCID

Tae-Sik Cho

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

감사의 글

본 연구는 '산업통상자원부'의 '신재생에너지 핵심기술 개발사업'으로 ㈜JH머티리얼즈와 공동으로 수행된 연구 결과이다. 저자들은 SEM-EDS와 XRD 실험에 도움을 준 한국기초과학지원연구원(대구 센터) 황기주 선생과 이상 걸 박사에게 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. 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: http://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. Chan, and K. N. Tu, J. Appl. Phys., 88, 5703 (2000). doi: https://doi.org/10.1063/1.1319327
- J. H. Lee, Y. H. Lee, and Y. S. Kim, *Scripta Mater.*, 42, 789 (2000).
 doi: https://doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00431-5
- [13] I.K.A. Qader and Y. B. Zainuddin, *Int. J. Bus. Manage.*, 3, 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/coatings12040429

- [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, *Microelectron.*

- *J.*, **37**, 705 (2006). doi: https://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] D. H. Shin, S. H. Lee, T. S. Cho, and I. S. Kim, J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng., 36, 186 (2023). doi: https://doi.org/10.4313/JKEM.2023.36.2.12
- [26] J. Glazer, J. Electron. Mater., 23, 693 (1994).
 doi: https://doi.org/10.1007/BF02651361
- [27] 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
- [28] W. M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition (CRC Press, Boca Raton, 2012). doi: https://doi.org/10.1201/b12286
- [29] Z. Mei and J. W. Morris, J. Electron. Mater., 21, 401 (1992). doi: https://doi.org/10.1007/BF02660403
- [30] 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