


태양광 리본용 Sn₄₈In₅₂Ag_x (wt%) 저융점 솔더의 특성에 미치는 Ag의 영향

이승한¹, 신동현¹, 조태식¹ , 김일섭²

¹ 경북대학교 신소재공학전공

² (주)H머티리얼즈 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

¹ Department 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 Sn₄₈In₅₂Ag_x (wt%) low-melting solders for photovoltaic ribbons. The Sn₄₈In₅₂ (wt%) solder coexisted in the InSn₄ and In₃Sn 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 Sn₄₈In₅₂Ag_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 Sn₄₈In₅₂ (wt%) solder was 53.6 N/mm², and that of the Sn₄₈In₅₂Ag₁ (wt%) solder largely increased to 125.1 N/mm². In the meanwhile, the melting temperature of the Sn₄₈In₅₂ (wt%) solder was 119.2°C, and that of the Sn₄₈In₅₂Ag₁ (wt%) solder decreased to 114.0°C.

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

1. 서론

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

인터커넥터(interconnector)와 버스바(bus bar)로 구분되어 사용된다 [3,4]. 태양전지 모듈은 외부환경에 20년 이상 장시간 노출되어 사용되고 있는데, 태양전지의 수명은 셀과 리본과의 접착강도(peel strength)에 비례한다 [5]. 하지만 태양광 Si(실리콘) 셀과 리본과의 접착성이 좋지 않아서, 양산 태빙(tabbing)공정에서는 Ag(은) 페이스트를 셀 위에 먼저 도포하여 솔더가 도금된 리본과 접착하여 사용하고 있다 [6-8].

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

✉ Tae-Sik Cho; cts@knu.ac.kr

Copyright ©2024 KIEEME. All rights reserved.
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 (비스무스)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°C 이하의 저온 테빙 공정이 요구된다 [24]. 기존의 범용 Sn-Pb계 솔더는 183°C의 공정 온도와 190~200°C의 고온에서 테빙 공정이 진행되므로, 텐덤 모듈용 저융점 솔더에 대한 연구가 필요하다. 대표적인 저융점 솔더인 Sn-In (wt%)계 솔더는 119°C의 공정 온도를 갖으며, 공정 조성 Sn₄₈In₅₂(wt%) 전후의 솔더 특성들이 최근 연구되었다 [25]. 하지만 Sn-In (wt%)계 솔더의 접착강도는 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, Sn₄₈In₅₂Ag_x(wt%) 솔더의 결정구조, 미세조직, 용융온도, 접착강도 등 여러 가지 특성들이 연구되었다.

2. 실험 방법

태양광 리본 시편은 용융도금조를 사용하여 Cu 리본의 표면에 Sn₄₈In₅₂Ag_x(wt%) 조성을 기준으로 Ag를 0, 1, 2, 4 wt% 소량 첨가한 솔더를 250°C에서 용융 도금하여 제조되었다. Cu 리본은 폭이 1.5 mm이고 두께가 0.2 mm인 (주)H머티리얼즈의 제품을 사용하였다. 리본 시편은 용융도금조에서 수직방향으로 5 mm/sec의 일정한 도금속도로 제조되었다.

Ag의 소량 첨가량에 따른 Sn₄₈In₅₂Ag_x(wt%) 무연솔더로 용융도금된 각각의 리본용 시편들은 결정구조, 미세조직, 열분석, 그리고 접착강도가 측정되었다. X-선회절기(x-ray diffractometer, XRD)를 사용하여 리본용 시편의 결정구조를 분석하였다. 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 사용하여 리본용 시편의 표면 미세조직을 관찰하였고, 추가로 에너지 분산 분광기(energy dispersive spectroscopy, EDS)를 사용하여 조성 분석과 맵핑(mapping) 사진을 얻었다. 열분석기(differential thermal analysis, DTA)를 사용하여 2°C/min의 승온속도로 솔더들의 용융온도를 측정하였다. 또한, 마이크로미터(micrometer)를 사용하여 용융 도금된 리본 시편의 도금층의 두께를 측정하였다.

한편, 접착강도 측정기를 사용하여 180° 측정법으로, Ag 판 위에 도금한 리본 시편을 접착하여 접착강도를 측정하였다. 일반적으로 양산 테빙 공정에서는 Ag 페이스트를 Si 셀 위에 먼저 도포한 후 리본을 접착하고 있다 [3,4]. 그러나 Ag 페이스트를 사용하면 Ag 페이스트의 일정한 두께 조절이 어렵고, 또한 Si 셀의 두께가 150~180 μm로 얇아서 깨지기 쉽기 때문에 리본을 접착하여 접착강도를 측정하기가 어렵다. 본 연구에서는 Ag 페이스트 대신에 두께가 1 mm로 일정한 Ag판(sheet)을 사용하여 리본에 도금된 솔더의 접착강도를 직접적으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에는 Ag를 소량 첨가한 Sn₄₈In₅₂Ag_x(wt%) 무연 솔더의 결정구조를 분석하기 위한 XRD 결과를 나타내었다. 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 2θ=29.8°, 2θ=32.1°, 2θ=44.4°에서 관찰되었다 [JCPDS 48-1547]. 또한, 정방정의 β-합금상인 In₃Sn(111), In₃Sn(200), In₃Sn(210)의 회절 피크들이 각각 2θ=32.9°, 2θ=36.5°, 2θ=41.3°에서 관찰되었다 [JCPDS 07-0345]. 한편, In 단일상과 Sn 단일상의 회절 피크는 관찰되지 않았다. 이는 공정 조성을 갖는 Sn₄₈In₅₂(wt%) 솔더가 InSn₄(Sn-rich) 합금상과 In₃Sn(In-rich) 합금상으로 공존하는 것을 나타낸다 [26,27].

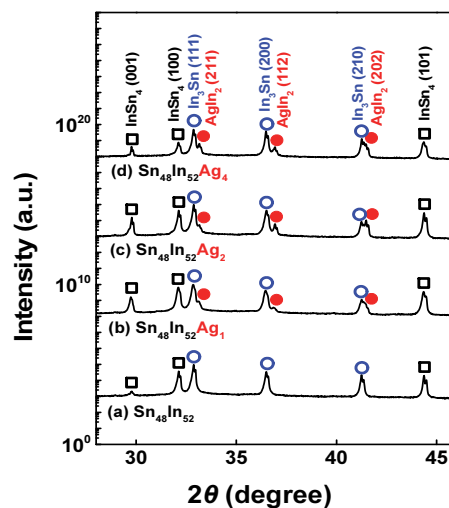


Fig. 1. XRD results of Sn₄₈In₅₂Ag_x(wt%) solders by adding a small amount of Ag atoms.

그림 1(b), (c), 그리고 (d)에는 Ag를 1, 2, 4 wt% 소량 첨가한 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}\text{Ag}_x$ (wt%) 솔더의 XRD 결과를 나타내었다. Ag를 첨가하지 않은 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}$ (wt%) 솔더의 결과처럼 InSn_4 합금상과 In_3Sn 합금상의 회절 피크들이 각각 관찰되었으며, 추가적으로 AgIn_2 (211), AgIn_2 (112), AgIn_2 (202) 합금상의 회절 피크들이 각각 $2\theta=33.1^\circ$, $2\theta=36.9^\circ$, $2\theta=41.5^\circ$ 에서 관찰되었다 [JCPDS 25-0386].

첨가하는 Ag 원자들이 Sn 원자들과 반응하지 않고 In 원자들과 반응하여 AgIn_2 합금상을 형성하는 이유는, Ag-Sn의 결합 에너지인 136.0 kJ/mol과 비교하여 Ag-In의 결합 에너지가 166.5 kJ/mol로 큰 것에 기인한다 [28]. 한편, Ag(111)의 회절 피크는 $2\theta=38.1^\circ$ 에서 관찰되지 않았으며, 이는 첨가하는 Ag 원자들이 Ag 단일상으로는 존재하지 않음을 나타낸다 [JCPDS 04-0783].

그림 2에는 Ag를 소량 첨가한 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}\text{Ag}_x$ (wt%) 무연 솔더로 도금된 태양광 리본 표면의 SEM-EDS-mapping 사진을 나타내었다. SEM 사진만으로는 InSn_4 합금상과 In_3Sn 합금상이 서로 구분되지 않았으며, AgIn_2 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 각각에 대하여 SEM-EDS-mapping 실험을 수행하였다.

그림 2(a)는 Ag를 첨가하지 않은 공정 조성 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}$ (wt%) 솔더의 EDS-mapping 결과이며, InSn_4 (Sn-rich) 합금상과 In_3Sn (In-rich) 합금상이 서로 구분되어 존재하는 것을 확인하였다. 그림 2(b)는 Ag를 1 wt% 첨가한 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}\text{Ag}_1$

(wt%) 솔더의 EDS-mapping 결과이며, 그림 2(a)와 같이 InSn_4 합금상과 In_3Sn 합금상은 서로 구분되어 존재하는 것을 확인하였다. AgIn_2 합금상으로 존재하는 Ag 원자들은 In_3Sn (In-rich) 합금상 영역에서 관찰되었으며, AgIn_2 합금상의 응집현상은 부분적으로 약간 관찰되었다. 그림 2(c)는 Ag를 2 wt% 첨가한 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}\text{Ag}_2$ (wt%) 솔더의 EDS-mapping 결과이며, 그림 2(b)와 비슷한 경향을 나타내었다. 다만, 그림 2(b)에 비해 AgIn_2 합금상들이 균일하게 분산되지 않고 뭉쳐서 존재하는 응집현상이 심하게 나타났다. 이러한 Ag 원자들과 관련한 응집현상은 태양광 리본용 솔더의 접착강도를 감소시키는 것으로 알려져 있다 [7,8].

그림 3에는 Ag를 소량 첨가함에 따른 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}\text{Ag}_x$ (wt%) 무연 솔더로 도금된 태양광 리본의 접착강도 변화를 나타내었다. Ag를 첨가하지 않은 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}$ (wt%) 솔더로 30 μm 두께를 갖는 도금층의 접착강도는 53.6 N/mm^2 을 나타내었다. Ag를 1 wt% 첨가한 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}\text{Ag}_1$ (wt%) 솔더로 35 μm 두께를 갖는 도금층의 접착강도는 125.1 N/mm^2 를 나타내었다. 이는 Ag를 첨가하지 않은 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}$ (wt%) 솔더 도금층의 접착강도와 비교하여 약 133% 크게 증가하였다. $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}\text{Ag}_1$ (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-Pb계와 Sn-Bi계 솔더에 Ag를 소량 첨가하면, 솔더로 도금된 리본의 접착강도가 증가하는 결과와 일치한다 [7,8]. 한편, Ag를 2 wt% 이상 첨가하면, AgIn_2 합금상들의 응집 때문에 솔더의 접착강도는 오히려 감소하였다. $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}\text{Ag}_1$

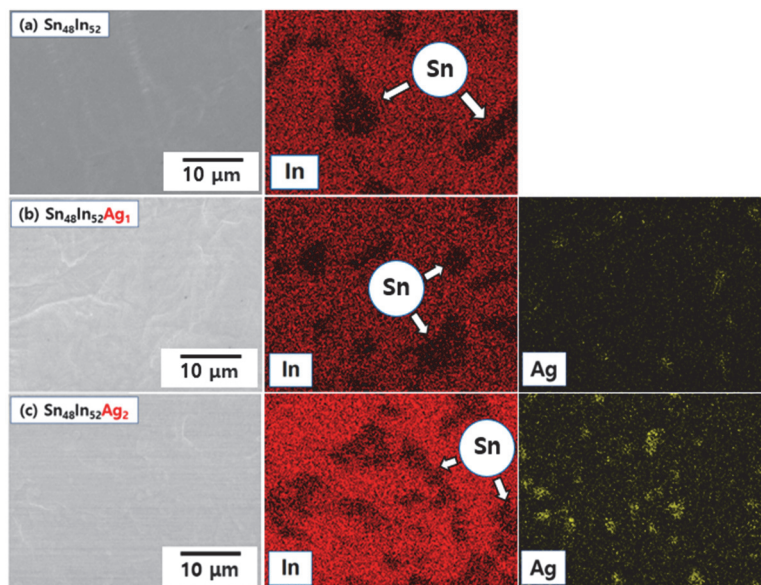


Fig. 2. SEM-EDS-mapping photographs of $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}\text{Ag}_x$ (wt%) solders by adding a small amount of Ag atoms: (a) 0, (b) 1, and (c) 2 wt%.

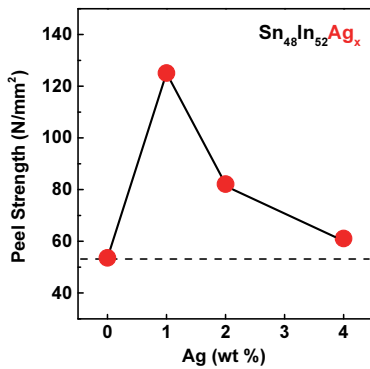


Fig. 3. Peel strength results of Sn₄₈In₅₂Ag_x (wt%) solders by adding a small amount of Ag atoms.

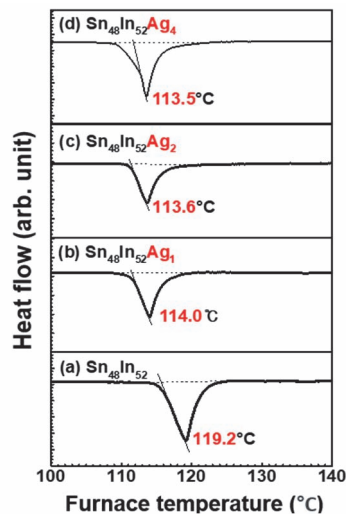


Fig. 4. DTA results of Sn₄₈In₅₂Ag_x (wt%) solders by adding a small amount of Ag atoms.

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

그림 4에는 Ag를 소량 첨가한 Sn₄₈In₅₂Ag_x (wt%) 무연 솔더의 용융온도를 측정된 열분석 결과를 나타내었다. 그림 4(a)에서 Ag를 첨가하지 않은 공정 조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%) 솔더의 용융온도는 119.2°C를 나타내었다. 그림 4(b)에서 Ag를 1 wt% 첨가한 Sn₄₈In₅₂Ag₁ (wt%) 솔더의 용융온도는 114.0°C를 나타내었으며, 공정 조성 솔더의 용융온도와 비교하여 5.2°C 감소하였다. 또한, 그림 4(c)에서 Sn₄₈In₅₂Ag₂ (wt%) 솔더의 용융온도는 113.6°C를 나타내었고, 그림 4(d)에서 Sn₄₈In₅₂Ag₄ (wt%) 솔더의 용융온도는 113.5°C를 나타내었

다. 이는 Sn₄₈In₅₂Ag_x (wt%) 솔더에서, Ag의 첨가량이 증가할수록 용융온도가 감소하는 유용한 결과를 나타내었다.

4. 결론

본 논문에서는 태양광 리본용 Sn₄₈In₅₂Ag_x (wt%) 저융점 솔더의 특성에 미치는 소량 첨가되는 Ag의 영향이 연구되었다. Ag를 첨가하지 않은 Sn₄₈In₅₂ (wt%) 공정 솔더는 InSn₄ 합금상과 In₃Sn 합금상으로 서로 분리되어 존재하였다. 소량 첨가되는 Ag 원자들은 일부 In 원자들과 모두 반응하여 AgIn₂ 합금상을 형성하였으며, Sn 원자들과는 반응하지 않았다. Sn₄₈In₅₂Ag_x (wt%) 솔더에 Ag를 소량 첨가하면, 리본의 접착강도가 증가하고, 솔더의 용융온도가 감소하는 유용한 결과를 나타내었다. Sn₄₈In₅₂ (wt%) 솔더로 도금된 리본의 접착강도는 53.6 N/mm²이었고, Sn₄₈In₅₂Ag₁ (wt%) 솔더의 접착강도는 125.1 N/mm²로 133% 크게 증가하였다. Ag를 2 wt% 이상 첨가하면, AgIn₂ 합금상들의 응집 때문에 솔더의 접착강도는 오히려 감소하였다. 한편, Sn₄₈In₅₂ (wt%) 공정 솔더의 용융온도는 119.2°C였고, Sn₄₈In₅₂Ag₁ (wt%) 솔더의 용융온도는 114.0°C로 5.2°C 감소하였다.

ORCID

Tae-Sik Cho

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

감사의 글

본 연구는 ‘산업통상자원부’의 ‘신재생에너지 핵심기술 개발사업’으로 (주)H머티리얼즈와 공동으로 수행된 연구 결과이다. 저자들은 SEM-EDS와 XRD 실험에 도움을 준 한국기초과학지원연구원(대구 센터) 황기주 선생과 이상걸 박사에게 감사드린다.

REFERENCES

- [1] J. M. Pearce, *Futures*, **34**, 663 (2002).
doi: [https://doi.org/10.1016/S0016-3287\(02\)00008-3](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>
- [7] 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>
- [12] J. H. Lee, Y. H. Lee, and Y. S. Kim, *Scripta Mater.*, **42**, 789 (2000).
doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(99\)00431-5](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. Wołczyrz, and W. Zacharko, *J. Less-Common Met.*, **65**, 263 (1979).
doi: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(79\)90116-4](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>