


태양광 리본용 저융점 Sn-In (wt%) 무연 솔더 연구

신동현¹, 이승한¹, 조태식¹ , 김일섭²

¹ 경북대학교 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

¹ Department of Nano Materials Engineering, Kyungpook National University, Sangju 37224, Korea

² Development 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. 서론

최근 탄소중립에 대한 관심이 늘어나면서 신재생에너지의 중요성이 증가하고 있으며, 태양광 발전은 중요한 대안으로 떠오르고 있다 [1,2]. 태양광 에너지는 친환경적이고 무한정한 자원이라는 장점을 가지고 있다 [1,2]. 태양광 발전용 리본은 태양전지 모듈(module) 안에서 셀과 셀을

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

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

✉ Tae-Sik Cho; cts@knu.ac.kr

Copyright ©2023 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.

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 진행되고 있다. 최근에는 고효율 페로브스카이트/결정질 실리콘 텐덤(tendum) 태양광 모듈이 연구되고 있으며, 상부 페로브스카이트 셀은 150°C 이하의 저온 테빙 공정이 요구된다 [24]. 기존의 범용 Sn-Pb계 솔더는 183°C의 공정온도와 190~200°C의 테빙온도를 나타내므로, 텐덤 모듈용 저용점 솔더에 대한 연구가 필요하다. 본 논문에서는 대표적인 저용점 솔더인 Sn-In (wt%)계 무연 솔더의 여러 가지 특성들이 연구되었다. 공정 조성 전후에서 Sn-In (wt%)계 무연솔더의 결정구조, 미세조직, 열 분석 결과들과 접착강도와의 상관관계를 연구하고자 하였다.

2. 실험 방법

태양광 리본 시편은 용융 도금조를 사용하여 Cu 리본의 표면에 Sn-In계(wt%) 솔더를 250°C에서 용융 도금하여 제조되었다. 리본 시편의 조성은 Sn₄₂In₅₈, Sn₄₅In₅₅, Sn₄₈In₅₂ (공정), Sn₅₁In₄₉와 Sn₅₄In₄₆ (wt%)으로써, 공정 조성 전후로 변화를 주었다. Cu 리본은 폭이 1.5 mm이고 두께가 0.2 mm인 (주)산코코리아의 제품을 사용하였다. 리본 시편은 용융 도금조에서 수직방향으로 5 mm/sec의 일정한 도금속도로 제조되었다.

Sn-In (wt%)계 무연 솔더로 도금된 각각의 태양광 리본은 결정구조, 미세조직, 열분석 그리고 접착강도를 측정하였으며, 조성에 따른 변화를 고찰하였다. X-선회절기(x-ray diffractometer, XRD)를 사용하여 리본용 시편의 결정상과 결정구조를 분석하였다. 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 사용하여 리본 시편의 표면 미세조직을 관찰하였다. 추가로 에너지 분산 분광기(energy dispersive spectroscopy, EDS)를 사용하여 조성 분석과 매핑(mapping) 사진을 얻었다. 열분석기(differential thermal analysis, DTA)를 사용하여 2°C/min의 승온속도로 각 솔더 조성에서 용융온도를 측정하였다. 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 μm 두께를 갖는 Si 셀 반대면의 접착강도를 추가로 고려해야 하는 단점이 존재한다. 본 연구에서는 Ag 페이스트 대신에 두께가 1 mm로 일정한 Ag판(sheet)을 사용하여 태양광 리본에 도금된 솔더의 접착강도를 직접적으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에는 공정조성 전후에서 Sn-In (wt%)계 무연 솔더의 결정구조를 분석하기 위한 XRD 결과를 나타내었다. 그림 1(c)에서 보듯이, 공정 조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%) 솔더에서 In₃Sn (200), In₃Sn (210) 합금상의 회절피크가 각각 2θ=36.5°, 2θ=41.3°에서 관찰되었고 [JCPDS 07-0345], InSn₄(001), InSn₄(100), InSn₄(101) 합금상의 회절 피크가 각각 2θ=29.8, 2θ=32.1, 2θ=44.4에서 관찰되었다 [JCPDS 48-1547]. In₃Sn (In-rich) 합금상은 정방정의 β-합금상으로 알려져 있고, InSn₄ (Sn-rich) 합금상은 육방정의 γ-합금상으로 알려져 있다 [25,26]. 또한 In (101)의 강한 회절피크가 2θ=32.9°에서 관찰되었으며 [JCPDS 05-0642], 이는 In 결정상의 존재를 나타낸다. 한편, Sn 결정상의 회절피크는 관찰되지 않았다.

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

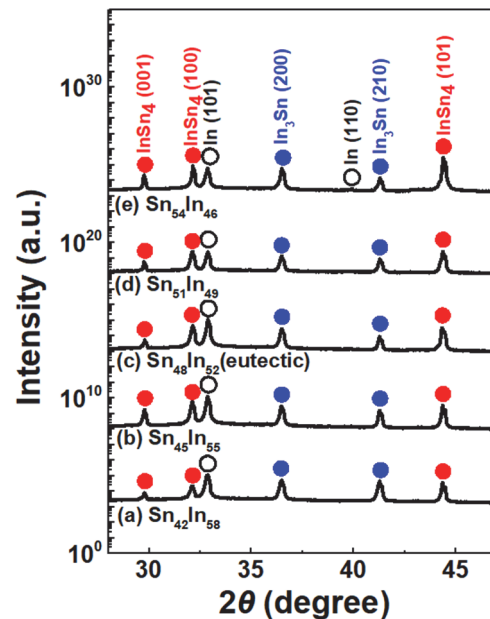


Fig. 1. XRD results of Sn-In (wt%) Pb-Free solders near the eutectic composition.

로 In_3Sn 과 InSn_4 합금상과 In 단일상의 회절피크가 관찰되었다. 또한, 그림 1(d)와 (e)는 공정조성 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}$ (wt%) 보다 Sn 함량이 많은 솔더의 XRD 결과이며, 공정조성 결과와 마찬가지로 In_3Sn 과 InSn_4 합금상과 In 단일상의 회절피크가 관찰되었다. 그리고 그림 1(a)와 (b)와 비교하여, In 함량이 적어짐에 따라 In (101)의 회절피크의 강도는 감소하였다.

그림 2에는 공정조성 전후에서 Sn-In (wt%)계 무연 솔더로 도금된 태양광 리본의 표면 미세구조를 관찰하기 위한 SEM 사진을 나타내었다. 그림 2(c)에서 보듯이, 공정조성 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}$ (wt%) 솔더로 도금된 리본의 표면 SEM 사진에서는 β -합금상(In_3Sn)과 γ -합금상(InSn_4)이 서로 구분되어 잘 보이지 않았다. β -합금상과 γ -합금상이 서로 구분되지 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 추가적으로 수행하였다.

그림 3에는 β -합금상(In_3Sn)과 γ -합금상(InSn_4)의 존재를 확인하기 위하여, 공정조성 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}$ (wt%) 솔더로 도금된 리본의 표면 SEM-EDS-mapping 사진을 나타내었다. 밝은 부분들이 각 원자의 존재를 나타내며, Sn과 In 원자 각각에 대한 mapping 사진 결과를 얻었다. γ -합금상

(InSn_4 , Sn-rich)은 β -합금상(In_3Sn , In-rich)이나 In 결정상 속에서 서로 분리되어 존재하였다. 이러한 경향은 공정조성 전후 다른 솔더에서도 같은 결과를 나타내었다. 그림 1(c)의 XRD 결과에서 보듯이, 공정조성 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}$ (wt%) 솔더는 β -합금상(In_3Sn), γ -합금상(InSn_4), 그리고 In 단일상의 회절피크가 관찰되었으며, 이러한 결과는 그림 3의 β -합금상(In_3Sn)과 γ -합금상(InSn_4)의 존재를 나타내는 SEM-EDS-mapping 결과와 잘 일치하였다.

그림 4에는 공정조성 전후에서 Sn-In (wt%)계 무연 솔더의 용융온도를 측정하기 위한 열 분석(DTA) 결과를 나타내었다. 그림 4(c)에는 공정조성 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}$ (wt%) 솔더의 용융온도는 119.2°C 를 나타내었으며, 기존 연구에서 알려진 $118\sim 120^\circ\text{C}$ 의 용융온도와 일치하였다 [27,28]. 그림 4(a)와 (b)는 공정조성 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}$ (wt%)보다 Sn 함량이 적은 솔더의 열 분석 결과이며, 119.2°C 의 공정조성의 용융온도와 비교하여 용융온도가 121.4°C 로 약간 증가하였다. 또한, 그림 4(d)와 (e)는 공정조성 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}$ (wt%)보다 Sn 함량이 많은 솔더의 열 분석 결과이며, 용융온도는 공정온도와 거의 일치하는 119.1°C 를 나타내었다. 공정조성 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}$ (wt%) 무연솔더의 용융온도는 119.2°C 이었으며, 현재 태양광리본용으로 많이 사용되고 있는 $\text{Sn}_{60}\text{Pb}_{40}$ (wt%) 솔더의 용융온도 183.6°C 와 비교하여 64.4°C 가 낮으므로 저용점 솔더로서 유용하였다 [7].

태양광 모듈의 수명을 향상시키기 위해서는 태양광 리본과 Si 솔라셀과의 접착강도 향상이 중요하다 [7,8]. 그림 5에는 공정조성 전후에서 저용점 Sn-In (wt%)계 무연 솔더로 도금된 태양광 리본의 접착강도 변화를 나타내었다. $\text{Sn}_{42}\text{In}_{58}$ (wt%) 솔더로 도금된 리본의 접착강도는 38.7 N/mm^2 을 나타내었으며, Sn 함량이 증가하면 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 Sn의 접착강도가 In의 접착강도보다 큰 것에 기인한다. Sn_{100} (%) 솔더의 접착강도는 68.8 N/mm^2 이었으며, In_{100} (%) 솔더의 접착강도 45.6 N/mm^2 을 보다 큰 값을 나타내었다. 공정조성 $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}$ (wt%) 솔더로 도금된 리본의 접착강도는 53.6 N/mm^2 을 나타내었으며, $\text{Sn}_{51}\text{In}_{49}$ (wt%) 솔더의 접착강도는 61.6 N/mm^2 으로 최고값을 나타내었다. 한편, $\text{Sn}_{54}\text{In}_{46}$ (wt%) 솔더의 접착강도는 57.6 N/mm^2 을 나타내었으며, $\text{Sn}_{51}\text{In}_{49}$ (wt%) 솔더의 접착강도와 비교하여 약간 감소하였다. 하지만 $\text{Sn}_{51}\text{In}_{49}$ (wt%) 솔더의 최고 접착강도인 61.6 N/mm^2 은 범용 $\text{Sn}_{60}\text{Pb}_{40}$ (wt%) 솔더의 접착강도 174 N/mm^2 와 비교하여 약 35% 수준으로 매우 낮은 값을 나타내었다 [7]. 그러므로 기존의 태양광 리본용 $\text{Sn}_{60}\text{Pb}_{40}$ (wt%) 솔더를 대체하기 위해서는, 저용점 Sn-In (wt%)계 무연 솔더의 접착강도를 향상시키기 위한 추가적인 연구가 필요하다.

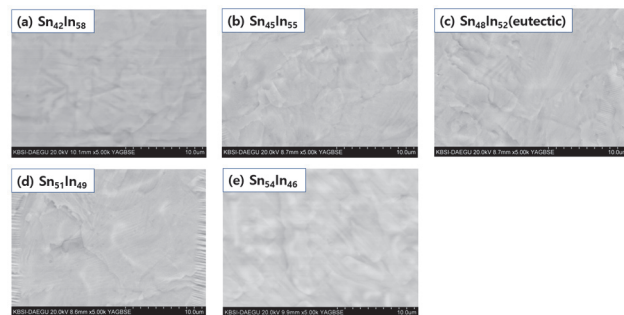


Fig. 2. Surface SEM photographs of Sn-In (wt%) Pb-Free solders near the eutectic composition [$\times 5\text{ k}$].

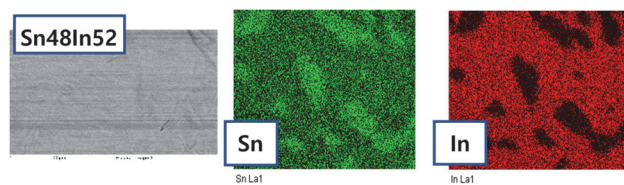


Fig. 3. SEM-EDS-Mapping photographs of the eutectic $\text{Sn}_{48}\text{In}_{52}$ (wt%) solder.

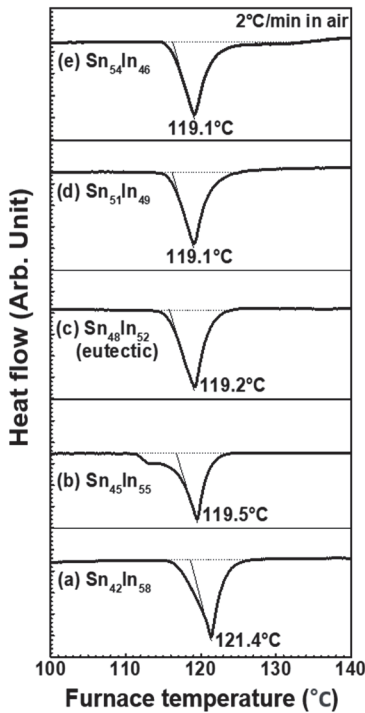


Fig. 4. DTA results of Sn-In (wt%) Pb-Free solders near the eutectic composition.

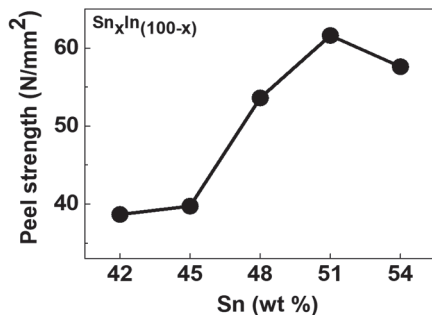


Fig. 5. Peel strength results of Sn-In (wt%) Pb-Free solders near the eutectic composition.

4. 결론

본 논문에서는 태양광 리본용 저융점 Sn-In (wt%)계 무연 솔더의 여러 가지 특성들이 연구되었다. 공정조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%) 전후의 솔더들은 InSn₄와 In₃Sn 합금상들과 In 결정상으로 존재하였으며, Sn 결정상은 관찰되지 않았다. γ-합금상(InSn₄)은 β-합금상(In₃Sn)이나 In 결정상과 서로 상분리되어 존재하였으며, SEM-EDS-mapping

결과 사진으로 확인되었다. 솔더의 용융온도는 공정조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%)에서 119.2°C를 나타내었으며, 공정조성을 기준으로 Sn 함량이 감소하면 121.4°C로 약간 증가하였으나, Sn 함량이 증가하면 119.1°C로 거의 일정하게 유지되었다. Sn₄₂In₅₈ (wt%) 솔더로 도금된 리본의 접착강도는 38.7 N/mm²을 나타내었으며, Sn 함량이 증가하면 증가하는 경향을 나타내었다. 공정조성 Sn₄₈In₅₂ (wt%) 솔더의 접착강도는 53.6 N/mm²을 나타내었으며, Sn₅₁In₄₉ (wt%) 솔더의 접착강도는 61.6 N/mm²으로 최고값을 나타내었다.

ORCID

Tae-Sik Cho

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

감사의 글

본 연구는 ‘산업통상자원부’의 ‘신재생에너지 핵심기술 개발사업’으로 (주) 산코코리아와 공동으로 수행된 연구 결과이다. 저자들은 SEM-EDS와 XRD 실험에 도움을 준 한국기초과학지원연구원(대구센터) 황기주 선생과 이상걸 박사께 감사드립니다.

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. 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>]
- [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: <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\(99\)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.*, **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/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, *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. 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)]
- [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>]