

## 유무연 용융도금 리본에 따른 결정질 실리콘 태양전지 모듈 열화거동

김주희\* · 김아영\* · 박노창\* · 하정원\*\*,\*\* · 이상권\*\*,\*\* · 홍원식\*,†

\*전자부품연구원 부품소재물리연구센터

\*\*고려특수선재(주)

\*\*\*부산대학교 공과대학 재료공학부

**Degradation Behavior of Eutectic and Pb-free Solder Plated Ribbon  
in Crystalline Silicon Photovoltaic Module**Ju-Hee Kim\*, A Yong Kim\*, Nochang Park\*, Jeong Won Ha\*\*,\*\*, Sang Guon Lee\*\*,\*\*  
and Won Sik Hong\*,†\*Components and Materials Physics Research Center, Korea Electronics Technology Institute,  
Seongnam 463-816, Korea

\*\*KOS Ltd., Yangsan, 626-230, Korea

\*\*\*School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

†Corresponding author : wshong@keti.re.kr

(Received November 25, 2014 ; Revised December 17, 2014 ; Accepted December 23, 2014)

**Abstract**

Usage of heavy metal element (Pb, Hg and Cd etc.) in electronic devices have been restricted due to the environmental banning of the European Union, such as WEEE and RoHS. Therefore, it is needed to develop the Pb-free solder plated ribbon in photovoltaic (PV) module. This study described that degradation characteristics of PV module under damp heat (DH, 85 °C and 85% R.H.) condition test for 1,000 h. Solar cell ribbons were utilized to hot dipping plate with Pb-free solder alloys. Two types of Pb-free solder plated ribbons, Sn-3.0Ag-0.5Cu (SAC305) and Sn-48Bi-2Ag, and an electroless Sn-40Pb solder hot dipping plated ribbon as a reference sample were prepared to evaluate degradation characteristics. To detect the degradation of PV module with the eutectic and Pb-free solder plated ribbons, I-V curve, electro-luminescence (EL) and cross-sectional SEM analysis were carried out. DH test results show that the reason of maximum power (Pm) drop was mainly due to the decrease fill factor (FF). It was attributed to the crack or oxidation of interface between the cell and the ribbon. Among PV modules with the eutectic and Pb-free solder plated ribbon, the PV module with SAC305 ribbon relatively showed higher stability after DH test than the case of PV module with Sn-40Pb and Sn-48Bi-2Ag solder plated ribbons.

Key Words : Pb-free, Solder, Ribbon, Solar cell, PV module, Damp heat

**1. 서 론**

1954년 Bell Lab.에서 태양전지<sup>1)</sup>가 개발된 이후로 다양한 태양전지가 연구되고 있지만, 현재까지는 가격, 효율 및 신뢰성의 문제로 인하여 결정질 태양전지가 가장 많이 상용화되어 왔다. 그러나 결정질 실리콘 태양

전지의 경우, 현재까지 가장 높은 셀 하나의 출력<sup>2)</sup>이 약 4.7 W 정도로 낮기 때문에 출력을 높이기 위해서 태양전지 셀을 직렬로 연결하여 모듈로 사용해야 한다. 태양전지 셀과 셀 간의 연결은 솔더가 도금된 구리 리본을 이용하여 전면의 은 페이스트(Ag paste) 및 후면의 은·알루미늄 혼합 페이스트(AgAl paste)와 리본을 솔더링하여 접합하는 태빙(tabbing) 공정을 이용

하여 접합된다. 이 때, 사용되는 솔더는 용점 183 °C의 Sn-40Pb 유연솔더로 납(Pb)이 포함되어 있다. 그러나 유럽의 특정유해물질관리지침(RoHS), 폐전기전자제품 처리지침(WEEE)을 통해 Pb를 유해물질로 규정하고, 1,000 ppm 이하로 사용을 제한하고 있다. 따라서 국제환경규제와 소비자들의 요구에 따라 다양한 분야에서 무연솔더 개발 및 연구가 진행되고 있으며<sup>3-7)</sup> 태양광 시장 역시 해외 시장 진출을 위해서는 Pb가 함유되지 않는 무연(Pb-free) 솔더를 태양광 모듈용 구리 리본에 적용한 친환경 구리 리본 개발이 요구되고 있다.

따라서 본 논문에서는 태양전지 모듈에 무연솔더 리본 적용 가능성 연구를 위하여, 유연솔더 및 중·저온계 용점을 갖는 무연솔더를 이용하여 고온고습 환경에 따른 태양전지 모듈의 내구신뢰성을 검증하였다. 이를 기반으로 고온고습 환경 조건에서 무연솔더의 적용 가능성에 대한 비교분석을 진행하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 샘플 및 샘플 제작

태양전지 모듈은 Fig. 1과 같이 셀 전면의 Ag paste와 후면의 AgAl paste 위에 솔더 리본을 tabbing하여

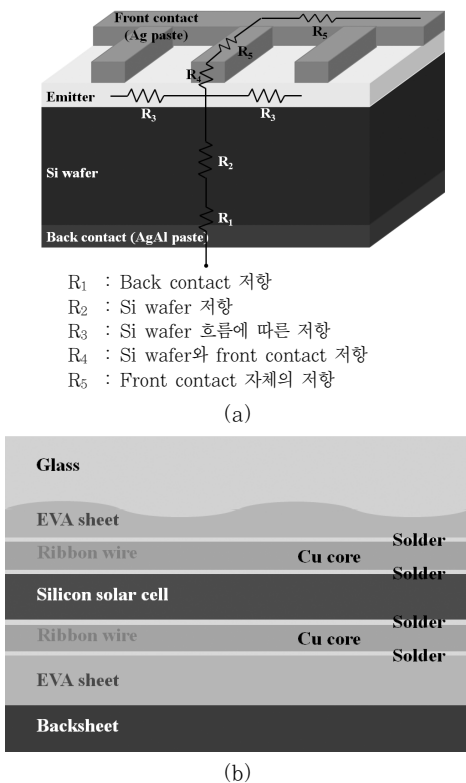


Fig. 1 Schematics of silicon photovoltaic (a) cell and (b) assembled module

Table 1 Hot air soldering conditions for ribbon and Si cell bonding

Solder alloys	Hot air temp. (°C)	Hot plate temp. (°C)	Soldering time (s)
Sn-40Pb	480	190	3
Sn-3.0Ag-0.5Cu		230	
Sn-48Bi-2Ag		140	

태양전지 셀을 제작하고, 이를 위에서부터 Glass/EVA (Ethylene-vinyl acetate)/Cell/ EVA/Back sheet의 구조로 lamination 공정을 통하여 제작된다. 본 실험에 사용된 무연솔더의 합금조성으로는 용점(액상선) 220 °C의 Sn-3.0Ag-0.5Cu (SAC305)와 용점(액상선) 163 °C의 Sn-48Bi-2Ag를 선정하였으며, 유·무연 도금 리본에 따른 영향을 확인하기 위해 Sn-40Pb 솔더를 적용한 리본을 포함하여 총 3가지 종류의 태양전지 모듈을 제작하였다. 각 솔더의 합금조성에 따른 tabbing 공정은 Table 1에 나타내었으며, tabbing 및 lamination 후의 모듈의 단면 이미지를 Fig. 2에 나타내었다. 신뢰성을 높이기 위해서 각 조건별 샘플은 5개

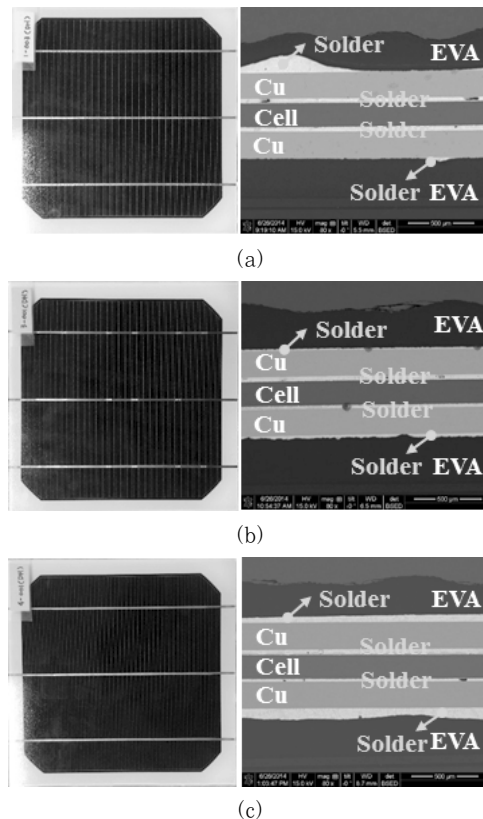


Fig. 2 Photographs and cross-sectional SEM images of PV module: (a) Sn-40Pb, (b) SAC305, and (c) Sn-48Bi-2Ag hot dipping plated ribbon

씩 준비하여, 하나의 샘플은 초기 태양전지 모듈의 단면을 분석하기 위해 사용되었으며, 4개의 샘플은 내구 신뢰성 시험을 진행하였다.

### 2.2 내구신뢰성 시험

유·무연 솔더를 적용하여 제작된 결정질 실리콘 태양전지 모듈의 열화 특성을 비교분석 하기 위해 고온고습시험(damp heat test, DH)을 진행하였다. 시험조건은 태양전지 모듈의 시험방법인 IEC 61215 규격에서 제시한 조건을 적용하여 시험하였다. DH 시험은 항온항습 챔버(ALISTA EC Chamber, Chicago, USA)를 이용하였다. 일반적으로 고온고습시험은 장기간 습기 침투에 대한 모듈 내구성을 평가하기 위해 진행되며, 본 연구에서는 85 °C, 85% RH 조건에서 1,000 시간 동안 Fig. 3과 같이 진행하였다.

### 2.3 특성 분석

고온고습시험 전·후의 무전해 용융 도금된 리본 종류에 따른 결정질 실리콘 태양전지 모듈의 전기적 특성 변화를 관찰하기 위해 전류-전압(I-V) 특성을 측정하였으며, 균열 발생 여부를 검사하기 위해 전기장발광분석기(Electroluminescence, EL)를 사용하여 분석하였다. I-V 특성 곡선 분석은 모듈 시뮬레이터(DKSMT-1520SYK, Denken Co., Ltd., Oita, Japan)를 사용하였으며, 표준시험조건(일사량: 1,000 W/m<sup>2</sup>, 모듈 온도: 25 °C 및 AM 1.5G(IEC 60904-3))에서 측정하였다. 또한, EL(K3200 ELX, McScience, Seoul, Korea) 분석을 진행하여 태양전지 셀의 균열 및 전면 전극의 손상을 검사하였다. 마지막으로 태양전지 솔더 접합부에서의 열화특성을 분석하기 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 이용하여 단면분석을 진행하였다.

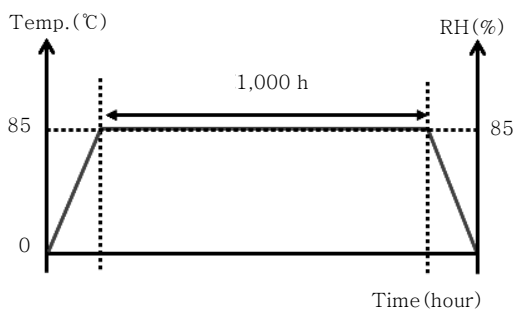


Fig. 3 The temperature and humidity profile of damp heat test

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 태양전지의 전기적 특성 분석

고온고습시험 전·후, 솔더 리본에 따른 특성을 확인하기 위해 I-V 측정을 진행하였으며, Fig. 4에 나타났다.

고온고습시험 전, Sn-40Pb 솔더로 용융 도금된 리본을 사용한 PV 모듈을 기준으로 무연솔더 리본이 적용된 태양전지의 I-V 특성을 확인 한 결과, 유사한 출력(P<sub>m</sub>) 및 곡선인자(Fill factor, FF) 특성을 나타냈다.

FF는 이론적으로 나올 수 있는 출력 대비 실제 출력의 비를 나타내며, FF는 이상적인 다이오드 특성으로부터 벗어나는 정도를 나타내는 ideal factor(n), 직렬저항(R<sub>s</sub>) 그리고 병렬저항(R<sub>sh</sub>)에 영향을 받는다. R<sub>s</sub>의 경우, Fig. 1과 같이 표면, 양단 전극의 저항 및 전극과 기판 사이의 접촉저항에 영향을 받으며, R<sub>s</sub>의 값이 클수록 FF는 저하된다. R<sub>sh</sub>는 p-n 접합부의 결함, 누설전류 또는 불완전한 접합에 영향을 받으며, R<sub>sh</sub>는 작을수록 FF 값이 감소된다<sup>8)</sup>.

유·무연 솔더 리본 종류에 무관하게 고온고습시험 후 P<sub>m</sub> 저하가 공통적으로 발생하였으며, P<sub>m</sub> 저하에 영향을 미치는 성능인자를 확인하기 위해 Fig. 5 및 Table

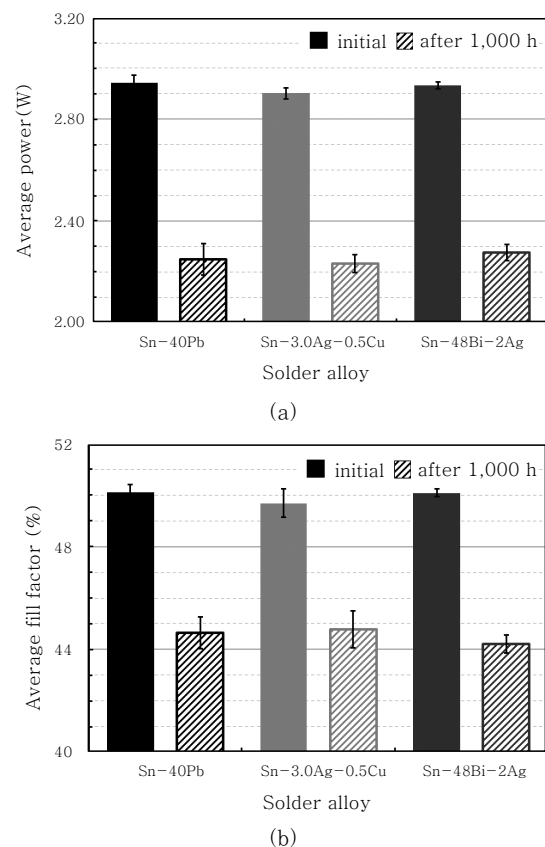
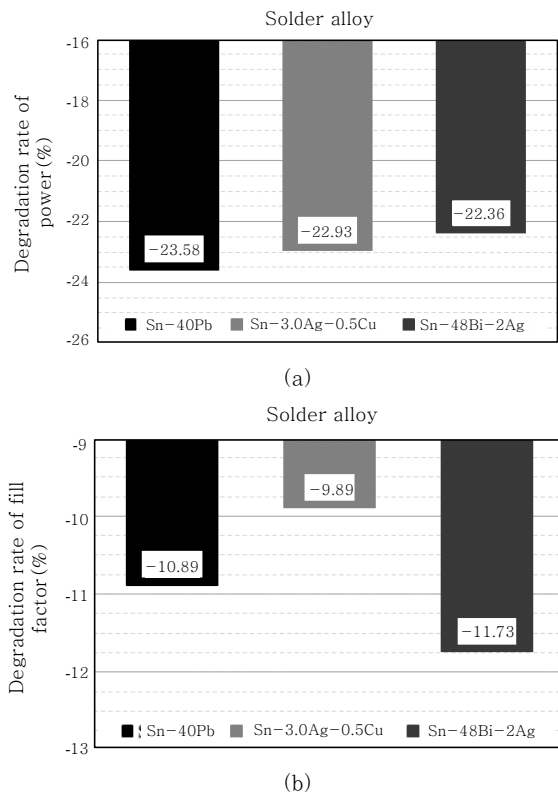


Fig. 4 The electrical parameters of silicon photovoltaic module before/after damp heat test: (a) average power and (b) average fill factor



**Fig. 5** The changes in electrical parameters of silicon photovoltaic module: degradation rates of (a) average power and (b) average fill factor

**Table 2** Degradation rate of electrical parameters in photovoltaic modules

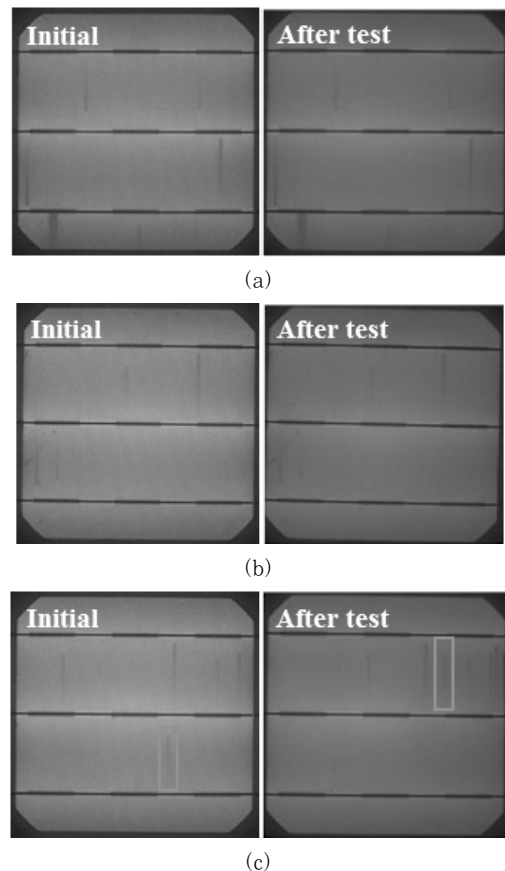
Solder Alloys	Degradation rate (%)			
	P <sub>m</sub>	ISC	VOC	FF
Sn-40Pb	-23.6	-1.4	-13.3	-10.9
SAC305	-22.9	-1.6	-13.2	-9.9
Sn-48Bi-2Ag	-22.4	-0.1	-12.2	-11.7

2에 성능인자 변화를 나타냈다. Fig. 5 및 Table 2의 결과를 보면 고온고습시험 후, 태양전지 성능인자 중에서 개방전압(V<sub>OC</sub>) 과 FF의 감소가 큰 것을 알 수 있다. 이러한 P<sub>m</sub> 저하의 주원인은 리본 접합계면에서의 균열 또는 부식으로 판단되며, tabbing 공정 최적화를 통해서 태양전지의 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다. 고온고습시험 후, 유·무연 용융솔더 도금된 리본에 따른 태양전지의 출력 저하를 상대 비교 분석하였다. P<sub>m</sub> 값의 저하는 유·무연 리본에서 대부분 유사한 값을 나타내었다. 반면, FF 값의 변화를 보면, 미비하게 SAC305 솔더 도금된 리본을 적용한 태양전지

출력 저하의 변화가 작은 것을 알 수 있었다.

### 3.2 태양전지 EL 특성 분석

고온고습시험 전·후에 따른 모듈의 EL 이미지를 분석하였다. EL 분석은 셀의 균열이나 전기적 손상을 확인하기 위해 진행하며, EL 이미지에서 어두운 부분은 전류를 생성하는데 문제가 있음을 나타낸다. 내구성 시험에서 태양전지 셀 열화, 전극 손상 또는 솔더 접합부의 부식이 발생할 경우 EL 이미지가 어둡게 나타난다<sup>9)</sup>. Fig. 6은 유·무연 솔더 리본에 따른 EL 이미지를 나타내며, 리본에 용융 도금된 솔더 종류에 상관없이 모든 샘플이 초기 대비 EL 이미지가 어두워져 전기적 특성이 감소된 것을 확인할 수 있었다. 또한, Fig. 6(c)의 붉은색 표기된 부분을 보면, 시험 전에는 어둡게 나타나지 않았다. 그러나 고온고습시험 후 Ag finger paste 부분의 EL 이미지가 어둡게 나타난 것을 확인할 수 있었으며, 이것의 주요 원인은 리본 전극부 손상으로 판단된다. 하지만 셀 끝(edge) 부분의 수분 흡수에 의한 열화는 발견되지 않았다.

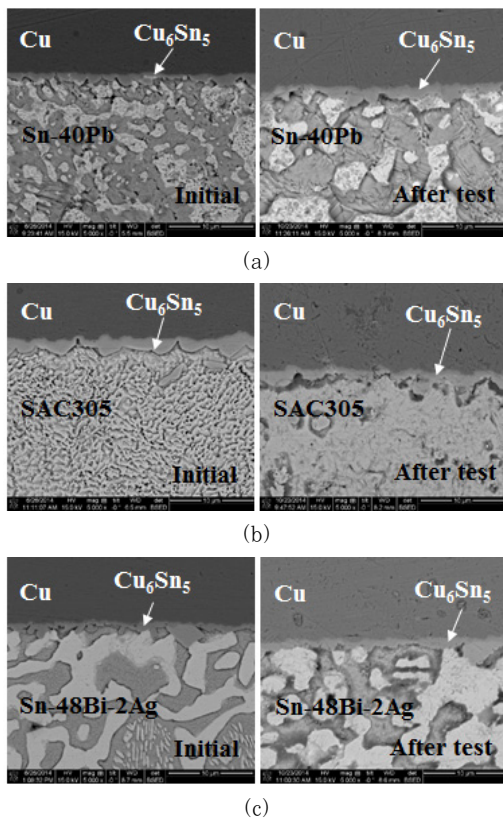


**Fig. 6** The EL images of photovoltaic module before and after damp heat test: (a) Sn-40Pb, (b) SAC305, and (c) Sn-48Bi-2Ag plated ribbon

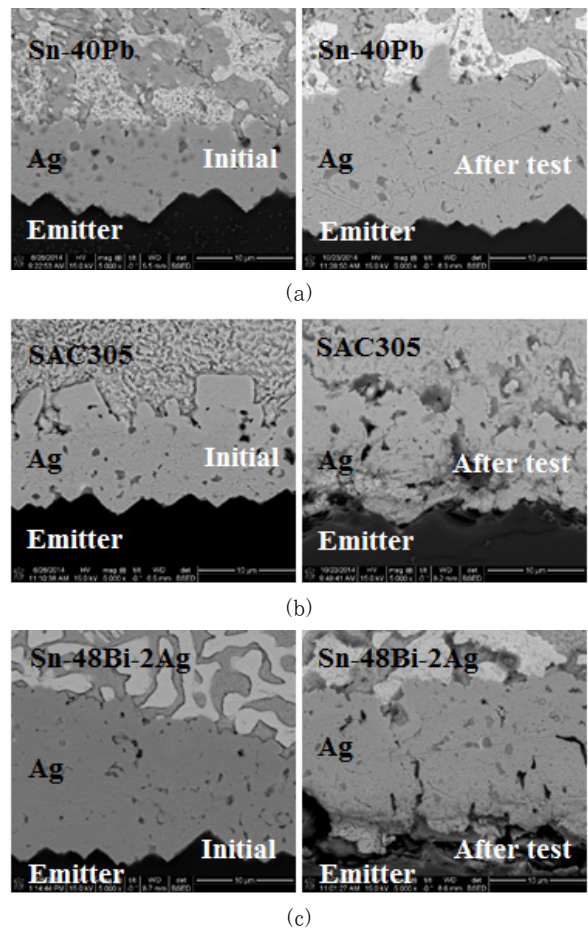
### 3.3 태양전지 셀/리본 접합계면 분석

태양전지의 셀/Ag paste/솔더/리본의 접합 계면을 단면분석 하여 접합부 초기 상태와 고온고습시험 후의 단면을 Fig. 7, Fig. 8 및 Fig. 9에 나타내었다. Sn-40Pb, SAC305, 및 Sn-48Bi-2Ag 모두 Ag paste와 솔더 접합부 계면에는 Ag-Sn 금속간화합물(Intermetallic compound, IMC)이 형성되었으며, Cu core 리본과 솔더 접합계면에는 Cu-Sn IMC가 형성되었다. Sn-40Pb 솔더의 경우, 솔더 모재에 일부 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>가 생성되었으며, 이러한 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>는 Cu 리본으로부터 Cu가 모재로 확산됨에 따라 솔더에 함유되어 있는 Sn과 확산반응에 의해 형성된 것을 알 수 있다. 또한 Ag paste에 존재하는 Ag는 솔더 접합부로 확산되어 접합부에 Ag<sub>3</sub>Sn IMC가 형성되었으며, 등온시효에 의해 IMC가 성장하여 조대화 되면 리본접합부의 접합강도를 저하시키는 요인이 된다. 따라서 Sn-40Pb 도금된 리본 접합부에서도 동일한 과정에 의해 Ag<sub>3</sub>Sn IMC가 형성된다. SAC305 도금된 리본 접합부에서도 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>이 형성되었으며, Cu/Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 접합계면에는 Cu<sub>3</sub>Sn이 형성되었다. Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 상은 모든 온도에서 형성되며, 장시

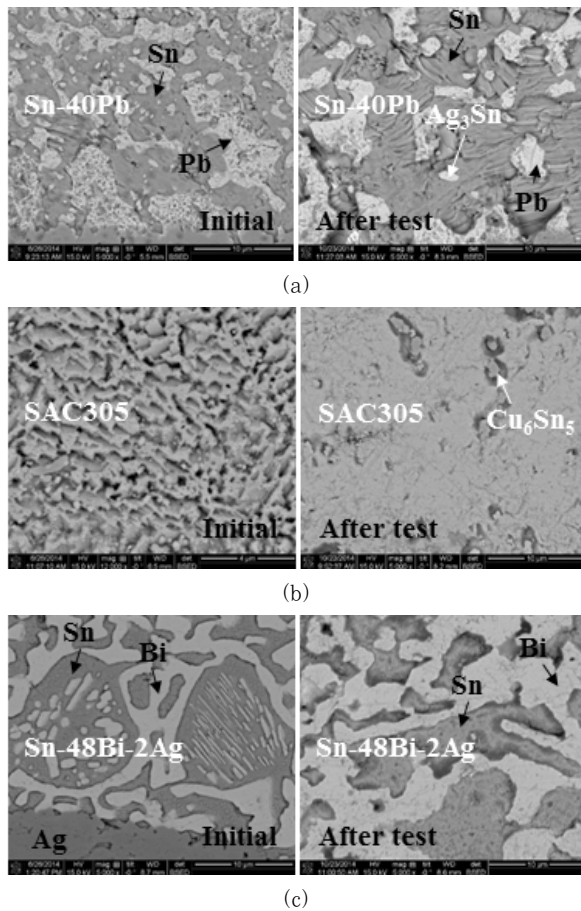
간 등온시효 할 경우, Cu/Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 계면 사이에 Cu<sub>3</sub>Sn이 형성되기 시작한다고 알려져 있다<sup>10,11</sup>. 그러나 이러한 IMC는 기존의 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>와 결정구조가 다르기 때문에 misfit strain energy를 유발하여 계면의 접합강도를 열화 시키는 작용을 한다. 또한 Sn-40Pb 리본과 같이 도금재료에 Ag가 함유되지 않는 경우라도, Ag paste로부터 접합부로 확산된 Ag는 리본 코어 또는 도금재에 존재하는 Cu가 확산되어 Sn과 반응함으로써 Ag<sub>3</sub>Sn, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> IMC를 형성하게 된다. Sn-48Bi-2Ag 리본 접합계면의 미세조직 분석결과, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 및 Cu<sub>3</sub>Sn상이 형성되었으며, 특이하게 리본 접합계면부에 Ag<sub>3</sub>Sn이 형성되었다. 계면에서 형성되어 조대화 된 Ag<sub>3</sub>Sn은 솔더에 함유된 Ag에 의해 계면에서 응고 시 우선 핵생성에 의해 형성되는 것으로 판단된다. 또한 미세한 침상의 Sn-Bi lamella 공정조직이 고온고습시험 후에는 상대적으로 조대화 되어, 접합강도가 감소되는 것으로 판단된다. 이러한 조대화 된 공정조직 및 계



**Fig. 7** Cross-sectional SEM images of ribbon and cell solder joint of solar cell module before/after damp heat test: (a) Sn-40Pb, (b) SAC305, and (c) Sn-48Bi-2Ag plated ribbon



**Fig. 8** Cross-sectional SEM images of silver paste and cell solder joint of solar cell module before/after damp heat test: (a) Sn-40Pb, (b) SAC305, and (c) Sn-48Bi-2Ag plated ribbon



**Fig. 9** Cross-sectional SEM images of solder before/after damp heat test: (a) Sn-40Pb, (b) SAC305, and (c) Sn-48Bi-2Ag

면에 형성된 금속간화합물 및 접합부 모재에 조대화된 IMC로 인해 리본/셀 접합부의 접합력이 감소되어, 상대적으로 FF가 감소한 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 태양전지 모듈용 Sn-40Pb 도금된 리본을 대체하기 위하여 SAC305, Sn-48Bi-2Ag 도금된 리본을 이용하여 접합한 후 고온고습시험을 진행하였다. 태양전지 모듈의 전기적 특성 및 리본/셀 접합부의 열화특성을 비교 분석하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1) 동일한 리본/셀 tabbing 공정 적용 시, 무연리본 적용 태양전지 모듈 특성이 유연리본 대비 동등수준 이상임을 확인하였다. 고온고습시험 후, 솔더 리본 종류에 따라 태양전지 모듈의 출력이 20% 이상 저하 되었으며, 출력 저하의 주원인은 리본 접합부의 직렬저항 증가로 판단된다. 이러한 유·무연 리본 적용 태양전지 모듈 모두에서 출력 및 FF의 감소가 발생한 것은 향후

tabbing 및 모듈 lamination 공정 최적화를 통해 개선 가능할 것으로 판단된다.

2) 유·무연 솔더 재료에 따른 태양전지 모듈의 fill factor 감소율을 비교하면 Sn-48Bi-2Ag 도금된 리본이 상대적으로 FF 저하가 크게 나타났다. 이는 리본 접합면부의  $Ag_3Sn$ 의 형성과 공정조직의 조대화에 기인한 것으로 판단된다.

3) 고온고습시험 후, 태양전지 모듈의 출력 특성 및 솔더 접합부의 열화 특성을 토대로 SAC305 솔더 도금된 리본이 Sn-40Pb 및 Sn-48Bi-2Ag 리본에 비해 상대적으로 안정된 출력 특성을 나타내었다.

#### 후 기

본 연구는 산업통상자원부의 신재생에너지기술개발사업(20133030011110)의 일환으로 수행된 연구결과입니다.

#### References

1. John Perlin : Silicon solar cell turns 50, No. NREL/BR-520-33947, National Renewable Energy Lab., Golden, Co., (2004)
2. Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta and Ewan D. Dunlop : Solar cell efficiency tables (version 44), Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **22** (2014), 701-710
3. Jong Hyun Lee, Nam Hyun Kang, Chang Woo Lee and Jeong Han Kim : Necessity of Low Melting Temperature Pb-free Solder Alloy and Characteristics of Representative Alloys, Journal of KWJS, **24-2** (2006), 17-28 (in Korean)
4. Sung K. Kang and Amit K. Sarkhel : Lead (Pb)-free solders for electronic packaging, Journal of Electronic Materials, **23** (1994), 701-707
5. M. McCormack and S. Jin : Improved mechanical properties in new, Pb-free solder alloys, Journal of Electronic Materials, **23** (1994), 715-720
6. Bo In Noh, Sung Ho Won and Seung Boo Jung : Study on Characteristics of Sn-0.7 wt% Cu-Xwt% Re Solder, Journal of the Microelectronics and Packaging Society, **14** (2007), 21-25 (in Korean)
7. Yong Ho Ko, Se Hoon Yoo and Chang Woo Lee : Evaluation on Reliability of High Temperature Lead-free Solder for Automotive Electronics, Journal of Microelectronics and Packaging Society, **17-4** (2010), 35-40 (in Korean)
8. Woo Jin Oh : Research of mono crystalline silicon solar cell via plating electrode and its process optimization, (2013), 24-28 (in Korean)
9. Tae Heon Kim, No Chang Park and Dong Hwan Kim : The effect of moisture on the degradation mechanism of multi-crystalline silicon photovoltaic module. Micro-

- electronics Reliability, **53** (2013), 1823-1827
10. Won Sik Hong, Whee Sung Kim, No Chang Park and Kwang Bae Kim : Activation Energy for Intermetallic Compound Formation of Sn-40Pb/Cu and Sn-3.0 Ag-0.5 Cu/Cu Solder Joints, Journal of KWJS, **25** (2007), 184-190 (in Korean)
  11. B. G. Le, and R. A. Baraczykowschi : Intermetallic Compound Growth on Tin and Solder Plating on Cu Alloys, Wire Journal International **18-1** (1985), 66-71