

태양전지 모듈용 솔드 합금의 산화 특성

Oxidation characteristics of solder alloys for the photovoltaic module

김효재, 이영은, 이구*, 강기환**, 최병호***

Hyo Jae Kim, Young Eun Lee, Gu Lee*, Gi Hwan Kang** and Byung Ho Choi***

(Submit date : 2013. 12. 14., Judgment date : 2013. 12. 18., Publication decide date : 2014. 2. 17.)

Abstract : Photovoltaic (PV) cell is considered as one of the finest ways to utilize the solar power. A study of improving solar cell's efficiency is important because the lifetime of solar cell is determined by photovoltaic module technology. Therefore, oxidation (and/or corrosion) of solder materials will be one of the primary yield and long-term reliability risk factor. Recently, the development of lead-free solder alloy has been done actively about lead-free solder alloys of the thermodynamic and mechanical properties. However, the oxidation behavior have rarely been investigated

In this study, the oxidations of 60 wt% Sn-40 wt% Pb, 62 wt% Sn -36 wt% Pb -2 wt% Ag, 50 wt% Sn-48 wt% Bi-2 wt% Ag alloys for the interconnect ribbon after exposure in atmosphere at 100°C for several times were investigated. The wettability of 62 wt% Sn-36 wt% Pb-2 wt% Ag and 50 wt% Sn-48 wt% Bi-2 wt% Ag solders was also studied to compare with that of 60 wt% Sn-40 wt% Pb alloy. The result showed that the zero cross time and the wetting time of 50 wt% Sn- 48 wt% Bi-2 wt% Ag solder were better than other two samples. The surface of tested samples was analyzed by XPS. The XPS result showed that in all samples, SnO grew first and then the mixture of SnO and SnO₂ was detected. SnO₂ grew predominantly for the long time aging. Moreover XPS depth profile analysis has found surface enrichment of tin oxide.

Key Words : 연결리본(interconnect ribbon), 태양전지모듈(photovoltaic module), 산화(oxidation), 젖음성(wettability), 솔드합금(solder alloy)

***최병호 (교신저자) : 금오공과대학교 신소재시스템학부,
E-mail : choibh@kumoh.ac.kr,
*김효재 (주저자) : 금오공과대학교 신소재시스템공학부

***Byung Ho Choi(corresponding author) : Department of
Advanced Materials Science and Engineering Graduate
School Kumoh National Institute of Technology, Gumi,
Gyengbuk, 730-701, Korea

1. 서 론

현재 태양광발전 산업에서 가장 많이 개발되어 있는 분야가 바로 규소 결정질 태양전지이고 다양하게 상품화 되어있어 쉽게 접할 수 있다. 1세대 태양전지의 연구 및 개발동향은 이론적 한계에 따른 고효율 규소 태양전지, grid parity를 도달하기 위한 초저가의 규소 태양전지가 개발되고 있다⁽¹⁾. 초저가의 규소 태양전지는 중국의 가격하락에 따라 경쟁이 힘들어 질것이고 이를 보완하기 위해서는 chain화에 따른 가격절감이 중국과 대적하는 방법 중 하나라고 할 수 있다. 현재는 태양전지를 사막에 설치하기 위해서 온도, 습도, 일사량 등을 고려하여 사막에 맞는 태양전지 개발에 박차를 가하고 있다. 현재 규소 결정질 태양전지의 효율은 이론적 한계에 다다른 상태라고 볼 수 있고 가장 중요시되는 기술은 모듈의 내구성기술이 부각되고 있다. 모듈 기술은 옥외에 설치되어 20년 이상의 내구성을 가져야 하고 충전재, 표면재 등의 구성 재료의 적절한 선택 역시 태양전지의 수명을 좌우하는 중요한 원인이 된다. 이러한 재료 연구 중에 솔더 재료의 산화 및 부식에 대한 연구는 연구되어 왔다. 최근에는 태양전지 솔더 재료로 사용되는 유연 솔더에서 무연 솔더에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 무연 솔더 합금이 가혹한 조건에서 장시간 산화되지 않는 솔더의 열역학, 기계적 특성에 관한 연구가 진행되고 있다^(2,3).

본 연구에서는 현재 국내 태양전지 모듈업체에서 태양전지용 솔더로 가장 많이 사용되고 있는 60wt%Sn - 40wt%Pb, 62wt% Sn-36wt%Pb-2wt%Ag, 50wt%Sn-48wt%Bi-2wt%Ag의 유연 및 무연 솔더합금을 선정하여 솔더의 작업 조건인 젖음성 특성과 태양전지 모듈을 사막

에 설치했을 때 가혹조건인 온도 100℃, 시간 5~24시간동안 열 산화를 진행한 후 각각의 솔더 합금의 열 산화에 따른 산화거동에 대해서 분석하고 솔더 합금의 구성 원소에 따라 다른 산화거동을 비교, 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 세 가지 시편은 솔더 합금을 설계하여 각각의 금속의 무게를 측정 후 용융기에 용융시켜 아래와 같이 솔더 시편을 제작하였다.

시료1. 60 wt% Sn-40 wt% Pb

시료2. 62 wt% Sn-36 wt% Pb-2 wt% Ag

시료3. 50 wt% Sn-48 wt% Bi-2 wt% Ag

솔더의 기초 특성인 젖음성 분석은 젖음성 테스트기를 사용하였다⁽⁴⁾. 젖음성 테스트기용 시편은 각각의 솔더 합금 500g을 용융기에 넣고 용융시킨다. 젖음성 실험의 기관은 순도 99.99%, 크기 8x20x30(mm)의 동판(Cu-coupon)을 사용하였다. 동 기관의 표면에 존재하는 산화 막을 제거하기 위하여 염산 희석 액에 담근 후 에탄올로 세정하고 플럭스(RMA-type)를 도포하여 기관 홀더에 거치하였다. 매단 기관을 용융기위에서 예열하므로 플럭스 활성화를 도모하였다. 용융기가 상승하다가 시편과 맞닿으면 측정이 시작된다. 시편의 하단부가 미리 정해진 침지 깊이에 도달하게 되면 용융기가 정지되고 정해진 시간동안 유지 후 용융기는 하강한다. 이 때, 용융기의 온도는 각 solder의 용융온도를 고려하여 시료1과 시료2는 190-250℃, 시료3은 150-210℃로 설정하였다. 본 실험에서 동 시편의 침지깊이는 10mm, 침지속도는 5mm/sec, 침지시간은 5sec로 하였다. 젖음 특성은 평형 젖음력, 영점시간, 젖음 시간으로 분석하였다.

사막에서 사용되는 태양전지 모듈의 내환경성 test는 기존의 내구성 보통 온도 구간을 (-40℃ ~ 95℃)로 설정하여 측정하므로⁽⁵⁾, 본 연구에서는 더 가혹한 환경에서 내구성 평가를 위해 100℃로 온도를 정하였다. 산화용 시편은 interconnect ribbon을 기판에 각각의 soldering 하였다. 산화를 알아보기 위해 100℃의 로에서 열 산화를 진행 하였다. 각 시편 당 5시간, 10시간, 24시간의 변수를 주어 산화 처리하여 시편을 제작하였다. 산화물 분석은 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Thermo Fisher Scientific Mutilab-2000)를 이용하여 표면 산화물을 분석 하였고, depth profile을 통해서 산화물의 두께를 예측하고 열역학적으로 어느 원소가 산화에 기여하는지 비교, 평가하였다.

3. 결과 및 토의

젖음성 특성을 나타내는 대표적인 값으로 영점시간(zero cross time), 평형 젖음력(equilibrium wetting force) 및 젖음 시간(wetting time) 등이 있다. 일반적으로 침지 초기에는 부력에 의하여 솔드가 시편을 밀어내므로 젖음력이 음의 값을 보이지만 시간이 지남에 따라 시편은 양의 값으로 젖음력이 상승하게 된다. 젖음력이 음의 값에서 양의 값으로 변화할 때 젖음력이 0이 되는 점이 나타나는데 이때의 시간을 영점시간이라 한다. 또한 충분히 젖은 후 젖음력의 변동 구간이 없는 젖음력을 평형 젖음력이라 하며 평형 젖음력의 3분의 2값을 젖음 시간이라고 한다. 그림 1은 3종의 솔드 합금에 대해 솔드 배스 온도를 150-250℃, 침지 시간을 0 ~ 13초 동안 주었을 때의 젖음성을 측정 한 것이다. 시료1(a그림)의 경우에는 평형 젖음력은 온도가 상승할수록 증가하여 230-250℃

에서 공정에 적절한 7-9 mN 값을 나타내었다. 반면 시료2 솔드(b 그림)의 경우 포화된 평형 젖음력은 a) 시편보다 약간 낮은 7-8mN이었으며 반면 포화된 평형 젖음력은 시료1에 비해 20℃ 낮은 210℃이었다. 이러한 현상은 이원계 합금에 비해 Ag을 첨가한 3원계 합금의

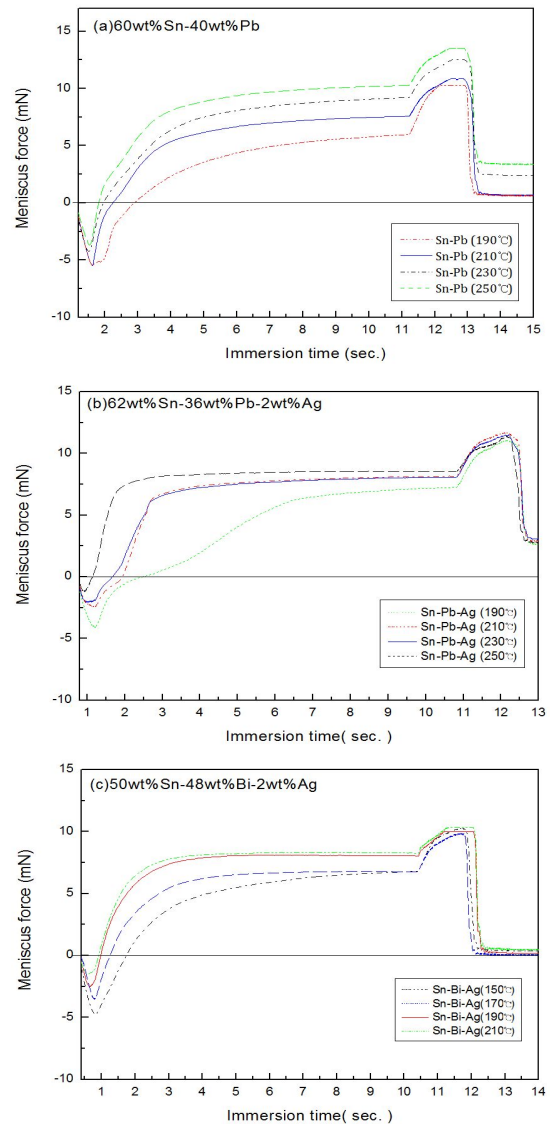


Fig. 1 The meniscus force according to the immersion time: (a) 60wt%Sn-40wt%Pb (b) 62wt%Sn-36wt%Pb-2wt%Ag (c)50wt%Sn-48wt%Bi-2wt%Ag

용점이 하락했기 때문인 것으로 추정된다. 또 다른 3원계 솔드(Sn-Bi-Ag)의 경우 평형 젖음력은 온도가 상승할수록 증가하여 190-210°C에서 포화된 평형 젖음력 7.5 mN 값을 나타내었다. 이러한 결과에서 60 wt% Sn-40 wt% Pb, 62 wt% Sn-36 wt% Pb-2 wt% Ag 솔드는 230-250°C, 50 wt% Sn-48 wt% Bi-2 wt% Ag 솔드는 190-210°C가 적정 공정 온도인 것으로 평가된다. 이러한 연구 결과는 60 wt% Sn-40 wt% Pb 솔드에 관한 다른 연구자의 결과와 유사하였다⁽⁴⁾.

그림2는 3종 합금 솔드의 영점시간을 측정 한 그림이다. 이 그림에서 보면 온도가 상승할수록 영점시간은 감소함을 볼 수 있다. 반면 젖음력은 온도가 상승할수록 증가하였지만 영점 시간은 감소하는데 시료1, 시료2 솔드는 230-250°C에서 1.4-2초정도에서 고정되었다. 또한, 시료3 솔드는 190-210°C 1초의 영점 시간이었다. 평형 젖음력과 영점시간의 결과에서도 60wt% Sn-40 wt%Pb, 62wt% Sn-36wt% Pb-2wt% Ag 솔드는 230-250°C, 50wt% Sn-48wt% Bi-2 wt% Ag 솔드는 190-210°C가 적정 공정 온도인 것으로 평가된다.

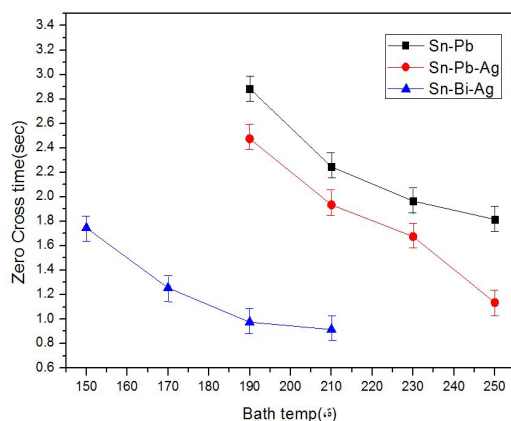


Fig. 2. Zero cross time of three kinds of the solder alloy according to the bath temperature.

산화특성을 확인하기 위해 현재 가장 많이 태양전지 모듈에서 사용되고 있는 3종의 솔드를 선정하고 가혹조건에서 태양전지 모듈의 내구성 평가를 위한 최적의 시험조건을 찾기 위해서 온도 100°C에서 5시간~24시간의 열 산화를 진행하였다.

그림 3은 시료2 솔드에 대해 산화시간을 5-24시간 경과한 후의 Sn peak를 분석한 XPS 이다. 산화현상은 주로 Sn 원소에 대해 나타났다. 그림 3의 (a)는 온도 100°C에서 5시간 경과한 경우인데 앞쪽 peak는 484 eV가 그리고 뒤쪽의 peak는 492.2 eV의 값이 나왔다. Sn의 산화정도를 파악하기 위해서는 앞쪽의 주 피크의 해석을 통해서 산화정도를 파악할 수 있다. 앞쪽의 피크의 값이 484eV가 나왔고 표1에 나타난 Sn 및 그의 산화물에 대한 결합에너지를 살펴보면 Sn의 이론적 결합에너지인 484와 거의 일치하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 온도 100°C에서 5시간에서는 산화 반응이 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다. 온도 100°C에서 10시간이 지난 솔드 시편의 결과는 그림 3 (b)이다. Sn의 피크가 484 eV에서 486 eV 바뀐 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 SnO의 이론적인 결합에너지인 485.9 인 것을 표.1을 참조하면⁽⁵⁾ Sn이 SnO₂로 산화되기 전에 중간상인 SnO으로 먼저 산화가 일어나는 것을 알 수 있었다. 이러한 산화현상은 다른 연구자의 연구결과에서도 보고되었다⁽⁶⁾.

온도 100°C에서 24시간이 지난 솔드 시편의 결과는 그림 3 (c)이다. 그림 3 (c)의 Sn 피크는 486.8 eV로 이동함을 볼 수 있었고 SnO₂ 피크의 이론적 결합에너지인 486.7 eV 에 근접함을 알 수 있었다. 이는 순수한 Sn 금속원소는 온도 100°C에서 10시간이 지나고 24시간 동안에 표면은 완전한 산화반응이 일어남을

알 수 있었다. 시료1 솔드와 시료3 솔드도 유사한 XPS 결과를 얻었다. 솔드의 경우 여러 가지 합금원소가 첨가되는데 이러한 합금원소에 따라 표면 산소거동이 달라진 연구결과가 보고되고 있다⁽⁷⁾.

Table 1. Binding energies of tin 3d_{5/2} from tin and its oxide

Tin 3d	Farrell (eV)	Experiment (eV)
Tin Metal	484.2	484.0
SnO	485.9	486.0
SnO ₂	486.7	486.8

본 연구에 사용된 합금원소에 대한 400 K에서 산화물의 표준자유에너지 정리한 것이 식 (1)~(5)이다⁽⁸⁾.

- (1) $2 \text{ Sn} + \text{O}_2 = 2 \text{ SnO}$ - 246 kJ/mol
- (2) $\text{Sn} + \text{O}_2 = \text{SnO}_2$ -499 kJ/mol
- (3) $4 \text{ Bi} + 3 \text{ O}_2 = 2 \text{ Bi}_2\text{O}_3$ -466 kJ/mol
- (4) $4 \text{ Ag} + \text{O}_2 = 2 \text{ Ag}_2\text{O}$ -4 kJ/mol
- (5) $\text{Pb} + \text{O}_2 = 2 \text{ PbO}$ -179 kJ/mol

온도와 압력이 일정한 조건에서 표준 자유에너지가 0 보다 작으면 정반응, 즉 산화반응이 일어나고 0 이면 평형상태, 0 보다 크면 환원반응이 일어나는 것으로 알려져 있다. 또한 음의 절대치가 클수록 산화반응이 쉽다고 볼 수 있다⁽⁹⁾. 열 산화시킨 후 시편 3종 solder 표면의 산화물을 확인하기 위해 XPS 분석한 결과 이론적으로 예측한 산화현상은 4종의 솔드 합금 중 $\text{SnO}_2 > \text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{PbO} > \text{Ag}_2\text{O}$ 순으로 산화반응이 일어날 것으로 예측할 수 있다. 이론적인 산화현상과 XPS 분석한 실측치와는 일치하였다. 다만 SnO_2 의 산화물의 표준자유에너지는 -499kJ/mol이고, SnO 산화물의 표준자유에너지는 -246 kJ/mol으로 Bi_2O_3 산화물의 표준자유에너지는 -466 kJ/mol 값은

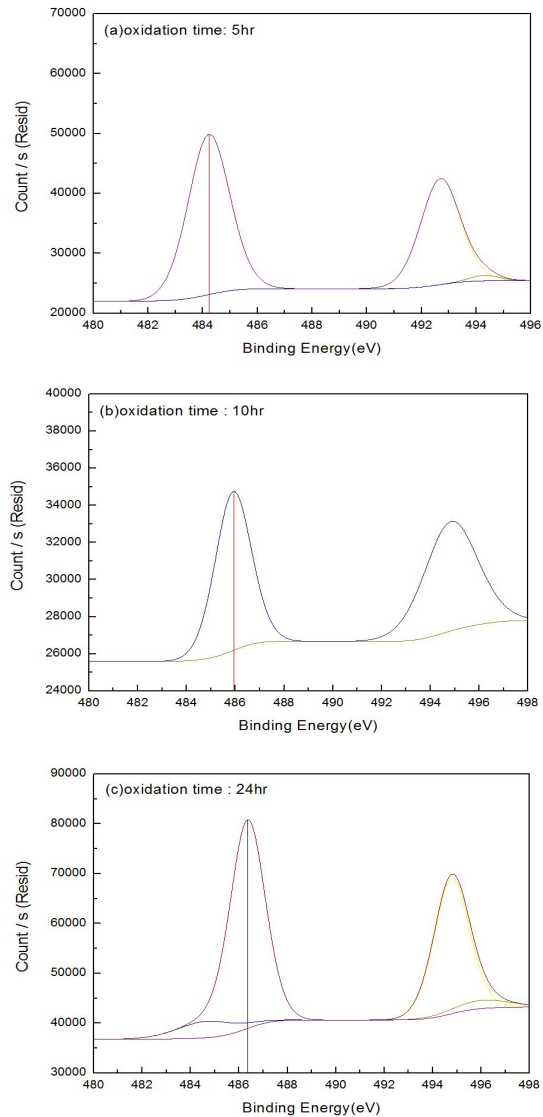


Fig. 3 XPS spectra of 62wt%Sn-36wtPb-2wt%Ag solder after oxidation time : (a) 5hr (b)10h and (c)24hr

-246 ~-499의 사이 값으로 SnO_2 산화는 중간 안정상인 SnO을 거치는 실험 결과를 얻었다. 이는 SnO에 대한 중간상 형성에 대해서는 조금 더 체계적인 연구가 요구되었다. 그림4는 XPS의 분석방법 중 하나인 depth profile 측정 결과이다. 그림4에서도 주된 산화물은 SnO_2 임을 확인하였으나 일부 산화물이 발견되었다.

그림4 (a) 60wt%Sn-40wt%Pb와 (b) 62wt%Sn-36wt%Pb-2wt%Ag 시료에서는 미비한 Pb 산화물이 그림4 (c) 50wt%Sn-48wt%Bi-2wt%Ag에서는 Bi 산화물이 발견되었다. 이러한 연구 결과는 식(1)~(5)의 산화물의 표준 자유 에너지값과 비교, 분석하면 주된 산화물은 SnO₂ 이나 부수적으로 미비하지만 다른 금속 Pb와 Bi 산화물을 관찰할 수 있었다.

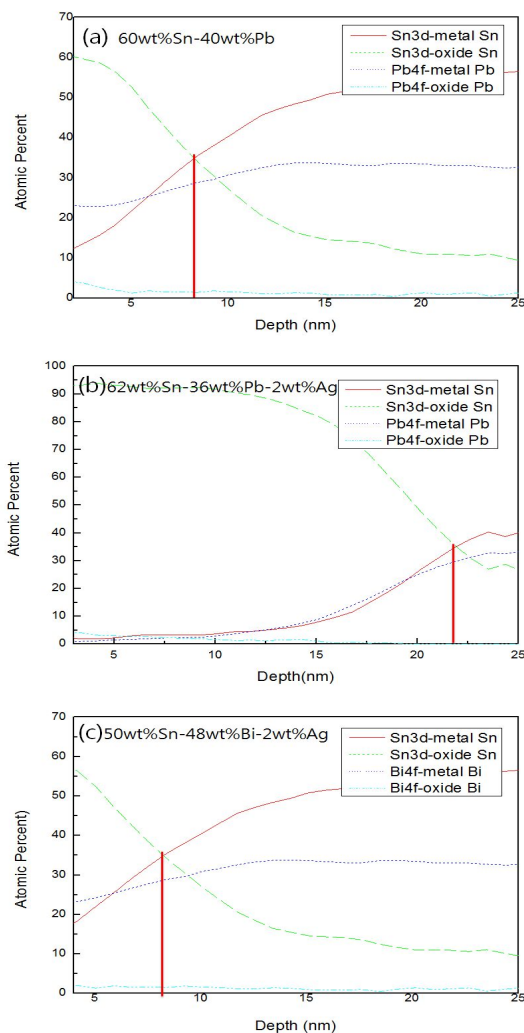


Fig. 4 Depth profiles of three kinds of the solder alloy (a)60wt%Sn-40wt%Pb (b)62wt%Sn-36wt%Pb-2wt%Ag, (c)50wt%Sn-48wt%Bi-2wt%Ag

주된 산화물인 SnO₂ 두께를 측정된 결과 60wt%Sn-40wt%Pb는 9nm이며, 62wt%Sn-36wt%Pb-2wt%Ag는 23nm 그리고 50wt%Sn-48wt%Bi-2wt%Ag는 7nm이었다.

62wt%Sn-36wt%Pb-2wt%Ag 솔드는 60wt%Sn-40wt%Pb 솔드에 비해 급격한 산화반응이 진행됨을 알 수 있었다. 이러한 현상은 Ag 원소의 첨가는 산화반응을 촉진하여 산화막의 두께가 증가한 것으로 추정된다. 이러한 현상을 완전히 설명하기는 어려운 부분이 있으나, 다른 연구자들에 의해서도 Ag 원소의 첨가는 산화물 SnO₂ 성장을 촉진한다는 연구 논문도 발표되었다⁽⁷⁾. 반면 50wt%Sn-48wt%Bi-2wt%Ag 솔드는 2wt%Ag 원소의 첨가는 SnO₂ 산화반응을 촉진하지만 48wt%Bi 원소를 첨가하므로 Ag 합금의 SnO₂ 산화반응 촉진을 억제하고 일부 Bi 산화물을 형성하므로 Sn 산화를 억제하는 역할을 하여 Sn 산화물의 두께가 약간 감소한 것으로 추정된다.

4. 결 론

최근 태양전지는 가격의 저렴화 및 장기간 사용 가능한 내구성 높은 모듈이 요구되고 있다. 특히 사막화 모듈용 솔드 합금은 높은 신뢰성이 필요하다. 본 연구는 현재 태양전지 국내 모듈 업체에서 사용하고 있는 60wt%Sn-40wt%Pb, 62wt%Sn-36wt%Pb-2wt%Ag, 50wt%Sn-48wt%Bi-2wt%Ag의 3종의 솔드합금의 평형 젖음력과 영점시간을 측정된 결과, 60wt%Sn-40wt%Pb, 62wt%Sn-36wt%Pb-2wt%Ag 솔드합금의 적정 공정온도는 230-250℃, 반면 무연 솔드인 50wt%Sn-48wt%Bi-2wt%Ag 솔드합금의 적정 공정온도는 190-210℃이었다. 온도 100℃에서 5~24시간 동안의 내산화성 결과는 60wt%Sn-40wt%Pb와 50wt%Sn-48wt%Bi-

2wt%Ag 솔드 합금은 산화층 형성이 늦어진 반면 62wt%Sn-36wt%Pb-2wt %Ag 솔드는 산화속도가 빠르게 일어났다. 첨가된 4종의 원소 중에서는 Sn > Bi > Pb > Ag 순으로 산화반응이 일어났다. 주로 산업체에서 많이 사용하는 60wt%Sn-40wt% Pb에 다른 원소를 첨가하여 솔드를 설계하는데 Ag 원소는 자체의 산화현상은 가장 더디지만 다른 원소에 대한 산화촉진제로 작용하므로 가격면 뿐만 아니라 내구성을 위해서는 Ag 첨가에 대한 주의가 요망된 연구 결과를 얻었다.

감사글

이 연구는 금오공과대학교학술연구비에 의하여 지원된 논문임

참 고 문 헌

1. Sooyoung Jun, "Assessment of GHG Emission Reduction Potential in Extension of Nuclear and Renewable Energy Electricity Generation", Energy Engineering, Vol. 18, p. 191~202 (2009)
2. M.A Mosalam, "Determination of suitable types of solar cells for optimal outdoor performance in desert climate", Renewable energy Vol. 19, p 71~74, (2000)
3. K.S. Kim, G.H. Kang, G.J., "Suggestion of Long-term Life Time Test for PV Module in Highly Stressed Conditions", Journal of the Korean Solar Energy Society Vol. 30, p. 63~68 (2010)
4. M.Y Kim, "A Study on the Solderability of In and Bi Contained Sn-Ag Alloy", Journal of the Microelectronics, pp. 43~47 (2001)
5. T. Farrell: Surface Oxide on Al, Cu, Sn, Pb, and Some of Their Alloys: An ESCA Study. Met. Sic. 10 March, 87 (1976)
6. Ami Yu, "Characteristics of Sn-Ag-Cu-In Quaternary Solder Compositions and Reliability Evaluation of the Solder Joints", Inha University, Master's Thesis, (2008)
7. S.I Jo, "The Oxidation Study of Lead-Free Solder Alloys Using Electrochemical Reduction Analysis", Journal of the Microelectronics & Packaging Society, Vol. 12, No. 1, pp. 35~40 (2005)
8. Ihsan Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances", Vol 1-2, VCH (1989)
9. O. Kubaschewski and C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", 5th de., Pergamon press, Frankfurt, pp. 378-384 (1979)