

國立臺灣大學工學院材料科學與工程學系



碩士論文

Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master thesis

不同錫料與基材之界面反應於矽晶太陽能電池封裝應用

Interfacial Reaction of Different Solders

in Solar Cell Interconnect

黃冠育

Kuan-Yu Huang

指導教授：高振宏 博士

Advisor: C. Robert Kao, Ph.D.

中華民國 102 年 6 月

June 2013

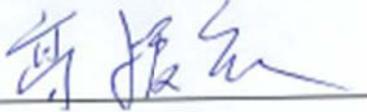


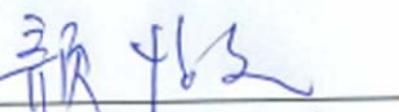
國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

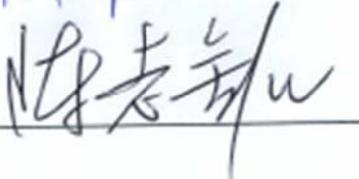
論文中文題目： 不同錒料與基材之介面反應於矽晶太陽能
電池封裝應用

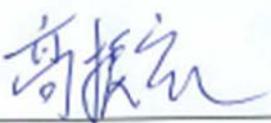
論文英文題目： Interfacial Reaction of Different Solders
in Solar Cell Interconnect

本論文係黃冠育(R00527048)在國立臺灣大學材料科學
與工程學系、所完成之碩士學位論文，於民國 102 年 6 月 28
日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員： 高振宏 
(指導教授)

顏怡文 

陳志銘 

系主任、所長 高振宏  (簽名)



致謝

衷心感謝指導教授高振宏博士這兩年的用心指導，老師不只教導我們研究思考與表達報告，更是從老師身上看到做決策時判斷之方式，以及待人處事之方法，也感謝顏怡文教授、陳志銘教授參與學生口試研究的過程，並提供寶貴建議，使論文能更加完整。

感謝工研院謝心心博士在這段時間對我的幫助與指導，得以讓我實驗順利進行，感謝挺立用心的指導我實驗上的技巧，感謝特別包容照顧我們這群學弟妹的郁仁，感謝總是非常熱心幫忙的玟伶，感謝鑫毅、偉銘、子企、佳宏、彥甫、珈源、挺嘉、楣詩學長姐，這兩年大家對我的關照，樹立良好的典範，給了我追尋努力的方向與目標，感謝人睿與子軒這兩年在課業與實驗對我的幫助，每當我遇到難題時，總是當仁不讓跳出來幫忙，感謝一起奮鬥碩論的孟歆與秀瑜在生活上對我的細心照顧，感謝炫達、承凱、Sean 讓實驗室多了很多很多歡笑聲，感謝怡婷對我這段日子的包容與體諒，感謝這段日子陪伴在我身邊的朋友們，讓我碩士的生活充滿色彩，認識你們是我今生最大的榮幸。

最後，我僅將這份榮耀獻給我最愛的家人，沒有你們就沒有今天的我，一切感謝盡在不言中。

黃冠育

2013.07

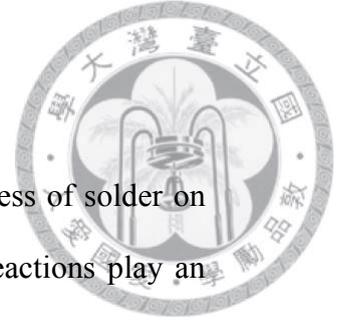


摘要

矽晶太陽電池通常用鍍錫銅帶來進行彼此的串接，串焊之鐸料厚度約為 $10\pm 5\mu\text{m}$ ，在高度如此小之接點，界面反應對太陽電池模組可靠度扮演著極重要的角色，不同材料性質之界面的反應，不論是在開發新型鐸料，或為預測太陽電池模組壽命及長期可靠度，都是極其重要之基礎研究。本實驗觀測矽晶太陽電池模組焊接結構(Cu/Solder/Ag paste)的界面反應，使用不同鐸料(Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3.5Ag0.5Cu、Sn58Bi)，進行 $100, 120, 150, 180\pm 1^\circ\text{C}$ 固固高溫熱儲存加速實驗，隨著使用時間增長，界面生成電阻係數較高之介金屬化合物，將使得串聯電阻 R_s 上升導致輸出效率下降，且介金屬化合物較為硬脆，也將導致機械性質之弱化，未來如何減緩介金屬化合物生成將是矽晶太陽電池模組可靠度中極為重要的一環，因此本實驗將量測不同鐸料在 Cu 端的與 Ag 電極端之介金屬成長動力學，並針對尚未有人研究之太陽能電池 Ag 電極端，量測其介金屬活化能，實驗結果顯 Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3.5Ag0.5Cu、Sn58Bi 四種鐸料在 Cu 端皆生成 Cu_6Sn_5 與 Cu_3Sn 介金屬化合物，而銀電極端皆生成 Ag_3Sn 介金屬化合物，且雙邊介金屬成長皆為擴散控制速率，Cu 端總介金屬成長速率不隨鐸料種類改變而產生改變，而太陽能電池 Ag 電極端之介金屬成長速率，會因鐸料種類不同而有相當大之差異，介金屬 Ag_3Sn 生成速率由最快排到最慢之鐸料分別為， $\text{Sn58Bi} > \text{Sn37Pb} = \text{Sn36Pb2Ag} > \text{Sn3Ag0.5Cu}$ ，研究顯示對於 Ag_3Sn 介金屬之成長速率將可透過鐸料之改變有效的抑制成長。

關鍵字: 太陽能串接、界面反應、介金屬化合物、活化能、可靠度

Abstract



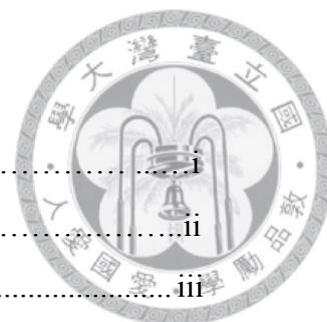
Silicon solar cells use ribbon to connect to each other. The thickness of solder on the ribbon is just about $10 \pm 5\mu\text{m}$. In such a small joint, interfacial reactions play an important role in the reliability of the silicon solar cell interconnection. Interfacial reactions and intermetallic compounds growth rate of solder joints at Cu ribbon/solder/sintered Ag electrode in silicon solar cells were investigated in this study.

The intermetallic compounds growth rate with different Solders (Sn37Pb, Sn36Pb2Ag, Sn3.5Ag0.5Cu, Sn58Bi) were used to measure in the joints during solid-state thermal aging at 100, 120, 150, and $180\pm 1^\circ\text{C}$. The series resistances (R_s) increases with IMC thickness, and the ribbon peel strength decreases as IMC thickness increases. The key reason is that intermetallic compounds are brittle and possess high electrical resistivity.

The results show that the copper side gradually transform into Cu_6Sn_5 , and Cu_3Sn intermetallic compounds (IMC). The sintered Ag electrode would be gradually consumed and eventually transformed into Ag_3Sn . IMC growth rate is independent of the solder components on the Cu side. However, on the Ag electrode side, the growth rate is effectively changed by using different solders. The growth rate of Ag_3Sn in solder joints could be easy suppressed by using different solders.

Keywords: crystalline silicon solar cell interconnect, interfacial reaction, intermetallic compounds, activation energy, reliability.

目錄



致謝.....	i
摘要.....	ii
Abstract.....	iii
圖目錄.....	v
表目錄.....	xi
第一章 緒論.....	1
1.1 太陽能目前發展趨勢.....	1
1.1.1 太陽能 電池簡介.....	1
1.1.2 矽晶太陽能電池發展趨勢.....	3
1.1.3 矽晶太陽能電池薄型化之問題.....	4
1.1.4 太陽能電池封裝簡介.....	6
1.2 研究動機.....	8
1.2.1 電性性質.....	9
1.2.2 機械性質.....	10
第二章 文獻回顧.....	13
2.1 錫鉛鋅料特性.....	13
2.2 SAC 鋅料特性.....	14
2.3 Sn58Bi 鋅料特性.....	15
2.4 銅基材與鋅料之界面反應.....	16
2.5 銀基材與鋅料之界面反應.....	17
第三章 實驗步驟與方法.....	23
3.1 實驗設備儀器.....	23
3.2 實驗步驟.....	23
3.2.1 試片製備.....	23
3.2.2 固態時效.....	24
3.3 實驗分析.....	25



3.3.1	光學顯微鏡 Optical Microscopy(OM)觀察	25
3.3.2	掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察	25
3.3.3	X 光能量散佈儀 (EDX) 觀察	25
3.3.4	動力學分析理論與假設	25
第四章	結果與討論	28
4.1	不同錒料之顯微形貌觀察	28
4.1.1	Sn36Pb2Ag 錒料	28
4.1.2	Sn36Pb2Ag 熱處理顯微結構觀	28
4.1.3	Sn37Pb 錒料	32
4.1.4	Sn37Pb 熱處理顯微結構觀察	32
4.1.5	Sn3Ag0.5Cu 錒料	35
4.1.6	Sn3Ag0.5Cu 熱處理顯微結構觀察	35
4.1.7	Sn58Bi 錒料	38
4.1.8	Sn58Bi 熱處理顯微結構觀察	38
4.1.9	不同錒料之顯微形貌比較	43
4.2	不同錒料與基材之界面反應動力學	44
4.2.1	Sn37Pb 錒料與銅端介金屬成長(鉛濃度效應)	44
4.2.2	Sn36Pb2Ag 與銅端介金屬成長	46
4.2.1	Sn3Ag0.5Cu 與銅端介金屬成長	49
4.2.2	Sn37Pb 錒料與燒結銀電極反應動力學與活化能	49
4.2.1	Sn36Pb2Ag 錒料與燒結銀電極反應動力學與活化能	53
4.2.1	Sn3Ag0.5Cu 錒料與燒結銀電極反應動力學與活化能	56
4.3	不同錒料於 120°C 熱處理顯微結構比較	60
4.3.1	不同錒料與銅導線反應動力學比較分析	66
4.3.2	不同錒料與燒結銀電極反應動力學比較分析	67
	結論	69
	參考文獻	71



圖目錄

圖 1-1 為各類太陽能電池模組後最佳效率之歷史發展[1]。	2
圖 1-2 太陽能電池之產量與價格之趨勢線[2]。	2
圖 1-3 圖 太陽能電池矽晶片薄型化預測趨勢[2]。	3
圖 1-4 每片矽晶太陽能電池之銀含量趨勢線[2]。	4
圖 1-5 矽晶片薄型化與矽晶片彎曲與殘留應力之對應關係[3]。	5
圖 1-6 矽晶片焊接後彎曲之成因，上方藍色為銅，下方紅色為矽基板。	5
圖 1-7 太陽能電池接合界面之熱膨脹係數[4]。	5
圖 1-8 不同鐳料對於矽晶片彎曲之程度[5]。	6
圖 1-9 矽晶太陽能電池串鐳示意圖。	7
圖 1-10 矽晶太陽能電池封裝結構示意圖。	7
圖 1-11 兩種不同鍍錫銅帶於 130°C 下熱儲藏 8.5 小時、42.8 小時、85.6 小時， 對太陽能鍍錫銅帶進行拉力測試。	10
圖 1-12 兩種不同鍍錫銅帶於 130°C 下熱儲藏 8.5 小時、42.8 小時、85.6 小時， 銅端介金屬成長之厚度。	11
圖 1-13 兩種不同鍍錫銅帶於 130°C 下熱儲藏 8.5 小時、42.8 小時、85.6 小時， 銀端介金屬成長之厚度。	11
圖 1-14 Sn3Ag0.5Cu 經長時間時效後 SEM(BSE 與 EDX mapping)觀察其顯微組 織。	12
圖 2-1 為錫鉛二元相圖[12]。	13
圖 2-2 錫銀銅三元液相投影圖[13]。	14
圖 2-3 錫鈹二元相圖[14]。	15
圖 2-4 錫銅二元相圖[15]。	16
圖 2-5 銀錫二元相圖[19]。	17



圖 2-6 沉積 Ag 與 Sn 薄膜之 XRD 繞射圖譜，可觀測在沉積後界面立即生成 Ag ₃ Sn 介金屬化合物，紅色三角形為 Ag ₃ Sn 之繞射峰[20]。	18
圖 2-7 (a)為各種錐料溶解銀基板之速率 (b)為各種錐料溶解銅基板之速率[32]。	20
圖 2-8 (a)四種錐料溶解銀基板之速率 (b)四種錐料溶解銅基板之速率[33]。	20
圖 2-9 光學顯微鏡觀察(a)銀錫固固反應前 Mo 為標記(b)200°C 下時效 768 小時 [34]。	21
圖 2-10 固固反應後生成介金屬之 XRD 圖譜(a)為剛電沉積後 (b) 室溫下時效一天 (c) 室溫下時效十天[35]。	21
圖 2-11 為 Sn ₃ Ag _{0.5} Cu 錐料與銀基板之顯微結構(a) 200°C 下熱處理 400 天之光學顯微結構圖(b)圖為 EPMA 線掃描，由上方錐料端向銀端掃描[37]。	22
圖 3-1 為太陽能電池串接之幾何結構側面示意圖。	23
圖 3-2 錐料選擇與實驗流程圖示意圖。	24
圖 3-3 推倒晶界擴散，其晶粒形貌假設。	26
圖 4-1 為 Sn ₃₆ Pb ₂ Ag 錐料進行串焊，在 150°C 下時效之微結構發展 SEM 與 EDX 組圖，分別為 0 小時、6 小時、24 小時、48 小時、240 小時、720 小時。	30
圖 4-2 為 Sn ₃₆ Pb ₂ Ag 錐料進行串焊，於 150°C 下時效為 0 小時、6 小時、18 小時、24 小時，透過光學顯微鏡(OM)觀察顯微結構發展。	31
圖 4-3. 為 Sn ₃₇ Pb 錐料進行串焊，在 150°C 下時效之微結構發展 SEM 與 EDX 組圖，分別為 0 小時、6 小時、24 小時、96 小時、480 小時、720 小時。	33
圖 4-4 為 Sn ₃₇ Pb 錐料進行串焊，於 150°C 下時效為 0 小時、6 小時、18 小時、24 小時，透過光學顯微鏡(OM)觀察顯微結構發展。	34



圖 4-5 Sn3Ag0.5Cu 錒料串錒後之 SEM 與 EDX 組圖，在 150°C 之微結構發展， 分別為 0 小時、240 小時、600 小時、960 小時、240 小時、1680 小時。	36
圖 4-6 為 Sn3Ag0.5Cu 錒料進行串錒，於 150°C 下時效為 0 小時、96 小時、960 小時、1320 小時，透過光學顯微鏡(OM)觀察顯微結構發展。.....	37
圖 4-7 為 Sn58Bi 錒料焊接後，在 120°C 下 SEM 與 EDX 之顯微結構圖組，左方 (a) (c) (e) (g) (i)分別為溫度在 120°C，分別為 0 小時、36 小時、48 小時、 480 小時、960 小時之 SEM 圖，右方(b) (d) (f) (h)為(a) (c) (e) (g)對應之 EDX mapping 圖。.....	40
圖 4-8 Sn58Bi 錒料串接後在 120°C 下時效之 OM 顯微結構圖組，(a) (b) (c) (d) 為 溫度在 120°C 下，時效時間分別為 0 小時、3 小時、18 小時、42 小時之 OM 圖。.....	41
圖 4-9 為 OM 影像，比較 Sn58Bi 與 Sn3Ag0.5Cu 與燒結銀膠反應，其界面形貌 差異，(a)為 Sn58Bi 錒料，(b)為 Sn3Ag0.5Cu 錒料。.....	42
圖 4-10 使用不同錒料，其最終顯微組織發展示意圖。.....	43
圖 4-11 BGA 尺度下錒料，反應前後示意圖，其反應前後錒料內錒鉛濃度變動可 忽略。.....	44
圖 4-12 太陽能電池串錒之小體積錒料，反應前後示意圖，其反應前後錒料內錒 鉛濃度比有巨大變動。.....	45
圖 4-13 Sn37Pb 錒料與銅基板反應，總介金屬成長速率比較圖，小體積 Sn37Pb 錒料之太陽能電池串錒 (藍)，與文獻中 Sn37Pb 錒料之大尺度 BGA 球 (綠)(紫)，與 81Pb5Sn 覆晶錒點(紅)[39-41]。.....	46
圖 4-14 Sn37Pb 錒料與 Sn36Pb2Ag 錒料在 120C 與銅端生成 Cu ₃ Sn 介金屬厚度 隨時間開根號作圖，可觀察 Sn36Pb2Ag 與銅端生成 Cu ₃ Sn 速率較低。	47

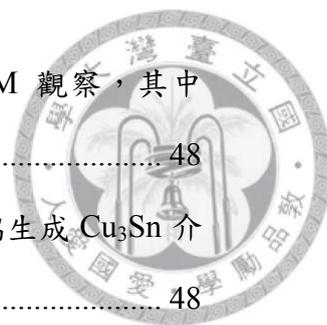


圖 4-15 Sn37Pb 錒料與 Sn36Pb2Ag 錒料在銅端介金屬之 SEM 觀察，其中 Sn36Pb2Ag 錒料之介金屬 Cu_3Sn 佔總介金屬比率較低。.....	48
圖 4-16 Sn37Pb 錒料與 Sn36Pb2Ag 錒料在 150°C、120°C 與銅端生成 Cu_3Sn 介金屬厚度隨時間開根號作圖。.....	48
圖 4-17 Sn37Pb 錒料 OM 組圖，分別在 100°C、120°C、150°C 之微結構發展圖。.....	50
圖 4-18 Sn37Pb 錒料與燒結銀電極，於固固反應下生成介金屬 Ag_3Sn 之動力學曲線。.....	50
圖 4-19 Sn37Pb 錒料與燒結銀電極，於不同溫度下，固固反應下形成介金屬 Ag_3Sn 之活化能曲線。.....	52
圖 4-20 Sn36Pb2Ag 錒料 OM 組圖，分別在 100°C、120°C、150°C 之微結構發展圖。.....	53
圖 4-21 Sn36Pb2Ag 錒料與燒結銀電極，於固固反應下生成介金屬 Ag_3Sn 之動力學曲線。.....	54
圖 4-22 為錒料與燒結銀電極之成長速率曲線，Sn36Pb2Ag 錒料(藍色)，與 Sn37Pb 錒料(綠色)對照圖，Sn36Pb2Ag 與 Sn37Pb 生成 Ag_3Sn 之成長速率在不同溫度下是一至的。.....	54
圖 4-23 Sn36Pb2Ag 錒料與燒結銀電極，於不同溫度下，固固反應下形成介金屬 Ag_3Sn 之活化能曲線。.....	55
圖 4-24 Sn3Ag0.5Cu 錒料 OM 圖，分別在 120°C、150°C、180°C 之微結構發展組圖。.....	57
圖 4-25 Sn3Ag0.5Cu 錒料與燒結銀電極，於 120°C、150°C、180°C 下固固反應下生成介金屬 Ag_3Sn 之成長曲線。.....	58
圖 4-26 為 Sn3Ag0.5Cu 錒料與燒結銀電極，於不同溫度下，固固反應下形成介金屬 Ag_3Sn 之活化能曲線。.....	59



- 圖 4-27 為不同錒料，串錒後未進行固固反應之 SEM 與 EDX mapping 之圖組，
(a) (c) (e) (g) 分別 Sn58Bi、Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu 四種錒料
之 SEM 圖，右方(b) (d) (f) (h)為(a) (c) (e) (g)相對之 EDX。..... 61
- 圖 4-28 為不同錒料，進行固固反應 96 小時之 SEM 與 EDX mapping 之圖組，
左方(a) (c) (e) (g)分別為 Sn58Bi、Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu 四
種和料之 SEM 圖，右方(b) (d) (f) (h)為(a) (c) (e) (g)相對之 EDX mapping
圖。..... 63
- 圖 4-29 不同錒料，進行固固反應 480 小時之 SEM 與 EDX mapping 之圖組，左
方(a) (c) (e) (g)分別為 Sn58Bi、Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu 四種
和料之 SEM 圖，右方(b) (d) (f) (h)為(a) (c) (e) (g)相對之 EDX mapping
圖。..... 65
- 圖 4-30 銅基材端與 Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu 三種錒料在 120°C 生成
介金屬速率。..... 66
- 圖 4-31 燒結基材端與 Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu 三種錒料在 120°C 生
成介金屬速率。..... 68

表目錄



表 1-1 基材、錐料與介金屬化合物之電阻係數。	9
表 2-1 為銅基板與不同錐料之界面反應生成物與其活化能[18]。	17
表 2-2 銀基材與錐料之固液反應活化能[28]。	19
表 4-1 Sn37Pb 錐料與燒結銀電極，推測在不同溫度固固反應下，形成 14.5 μ m、 10 μ m 介金屬 Ag ₃ Sn 之推測時間。	52
表 4-2 Sn37Pb 錐料與燒結銀電極，推測在不同溫度固固反應下，形成 14.5 μ m、 10 μ m 介金屬 Ag ₃ Sn 之推測時間。	56
表 4-3 為 SAC 錐料與燒結銀電極，推測在不同溫度固固反應下，形成 14.5 μ m、 10 μ m、介金屬 Ag ₃ Sn 所需時間。	60



第一章 緒論

1.1 太陽能目前發展趨勢

1.1.1 太陽能電池簡介

近年來因能源危機與溫室效應，使得石油價格不斷攀升，世界各國政府不得不忽略能源及環保兩大議題。在各國政府提倡節能減碳的政策趨勢下，綠色能源儼然成為未來之新興產業，而相較於其他綠色能源(地熱，風力，水利，潮汐)，太陽能源為最不易受壟斷控制之天然資源，因此世界各國均積極朝太陽能源科技發展努力。目前太陽能電池種類繁多有機染料電池、多元化和物電池(CIGS)、III-V 族 II-V 族與矽太陽能電池，圖 1-1 為各類太陽能電池模組後之效能發展[1]，而目前最大量產仍為矽晶太陽能電池，因矽為地殼中含量第二豐富之元素，且投入研究時間較長，在製作矽晶太陽電池之相關設備與製程技術亦相對成熟，因此成本相對低廉，雖然在其效率方面目前遭受瓶頸，未有跨世代之突破，但一般普遍認為在未來五至十年，矽晶太陽電池仍然為太陽電池市場主流。

根據[2] International Technology Roadmap for Photovoltaics(ITRPV)於 2012/03 所提出之太陽能電池發展所追求降低成本趨勢線，如下圖 1-2 隨著市面上太陽能電池片之總峰瓦數(Wp)倍增，每峰瓦數所賣出之價格(Wp/cost)將下跌 20%，峰瓦為太陽能產業中習慣計價之單位，此單位扣除了陽光照射強度因子而定義，1 峰瓦=1 瓦/米平方，在模板溫度為 25°C，使用 1,000W/m² 的太陽光強度照射所產生之功率，為了追求太陽能電池之降低成本趨勢線，可從兩個方面作改進，來追求其趨勢線，其一為增加單位面積下光能轉換為電能之效率，另一則是設法降低太陽能電池片生產所需成本，根據(ITRPV)在此次報告之調查[2]，由於目前矽晶太陽能電池發光效率技術已趨於相對成熟，在效率上之突破較為困難，如圖 1-1 顯示矽晶太陽能電池從 2000 年至今，組裝為模組後之電池，在效率並無明顯成長趨勢，因

此在現階段應將研究方向著重於如何降低太陽能電池製造所需成本為較恰當之方式。

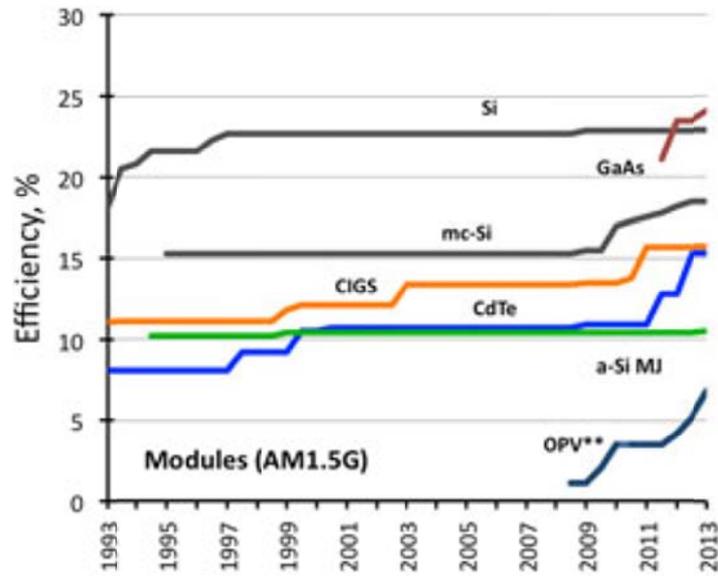


圖 1-1 為各類太陽能電池模組後最佳效率之歷史發展[1]。

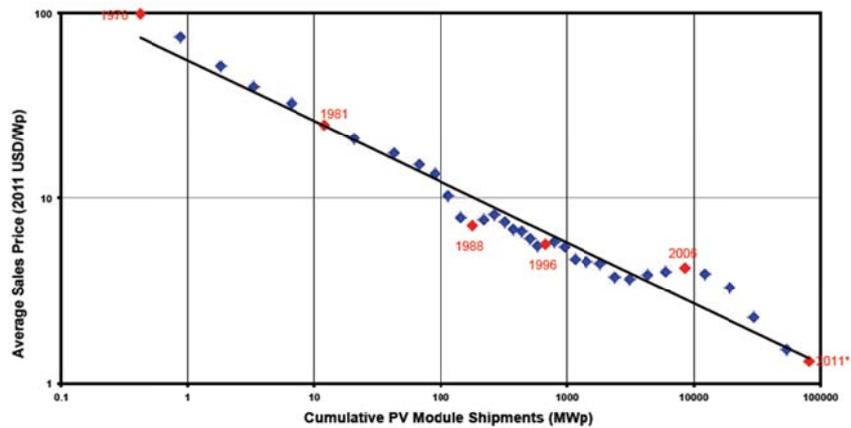


圖 1-2 太陽能電池之產量與價格之趨勢線[2]。



1.1.2 矽晶太陽能電池發展趨勢

為追求降低成本之趨勢線，在效能難以突破之形況下，如何降低太陽能電池價格為太陽能產業所面對之問題，太陽能電池之最主要成本來自於原材料端、而最主要之材料成本來自於矽晶圓，因此將低成本將從減少矽晶使用量，將可有效降低太陽能電池價格，目前業界致力於減薄矽晶片之厚度，以達到減少成本之手段，如下圖 1-3 所示，目前矽晶片之厚度約為 180 μm ，2020 目標能減至 120 μm 。

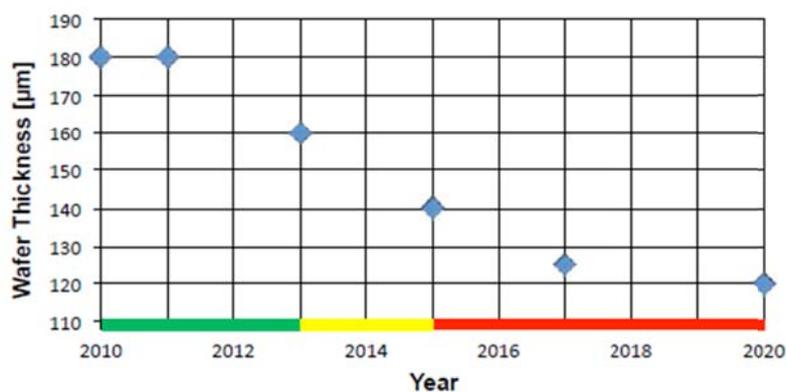


圖 1-3 太陽能電池矽晶片薄型化預測趨勢[2]。

除了矽晶基材之外，銀電極所使用之銀乃貴金屬，在太陽能電池中也是相對高成本之材料，因此降低太陽能電池銀含量也是當前，降低價格之方法，如圖 1-6 可知太陽能電池未來之趨勢，銀含量在太陽能電池中將不斷減少，甚至在未來希望引入新製程方式，採用價格較低之材料如銅膠，希望於 2015 年取代目前銀膠，但銅之導電度較銀來的稍差，如何才能在不降低效率之前提下降低成本，使用銅膠作為電擊之技術，目前仍處於研究階段。

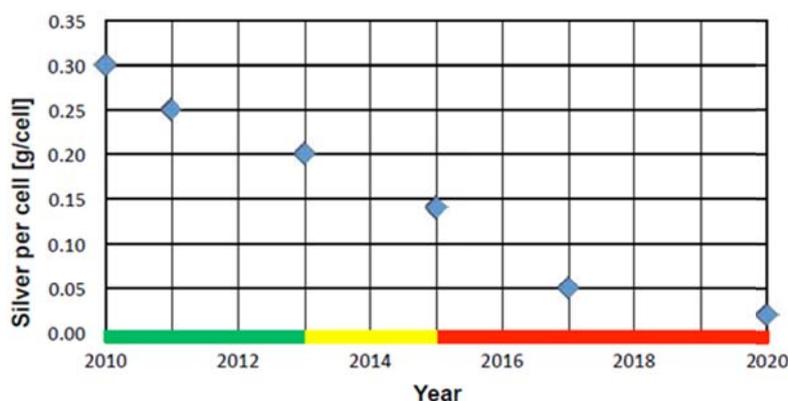


圖 1-4 每片矽晶太陽能電池之銀含量趨勢線[2]。

1.1.3 矽晶太陽能電池薄型化之問題

目前已有文獻研究提出矽晶太陽能電池薄型化之問題[3]，如下圖 1-5 隨著太陽能電池矽晶片薄型化，將會使串焊後殘留應力上升，並導致矽晶片產生彎曲之問題，此問題為太陽能電池薄型化過程中所遭遇之困難，目前有團隊針對如何降低矽晶太陽能電池彎曲提出了研究，其中從鐳料置換著手，為一種解決串焊後殘留應力與導致矽晶片產生彎曲之方式，使用新型低溫鐳料，由於鐳料凝固點較低，可以降低冷卻時所產生之殘餘應力，進而改善矽晶太陽能電池所遭遇之彎曲現象，殘餘應力之產生是由於鐳料從凝固點冷卻之室溫時之溫度差，使得因接面材料上方銅與下方之矽基板熱膨脹係數(CTE)差異導致不均勻收縮如圖 1-6 示意圖，圖 1-7 為太陽能電池串接界面中各層金屬之膨脹係數 [4]，圖 1-8 研究可發現將鐳料換至低溫共晶錫鈹鐳料[5]，將可以改善彎曲問題，但使用低溫鐳料還需要搭配新型層壓技術才行，目前層壓 EVA 時加熱溫度約 140°C，高過共晶錫鈹溶點 138°C，會使鐳料溶解。

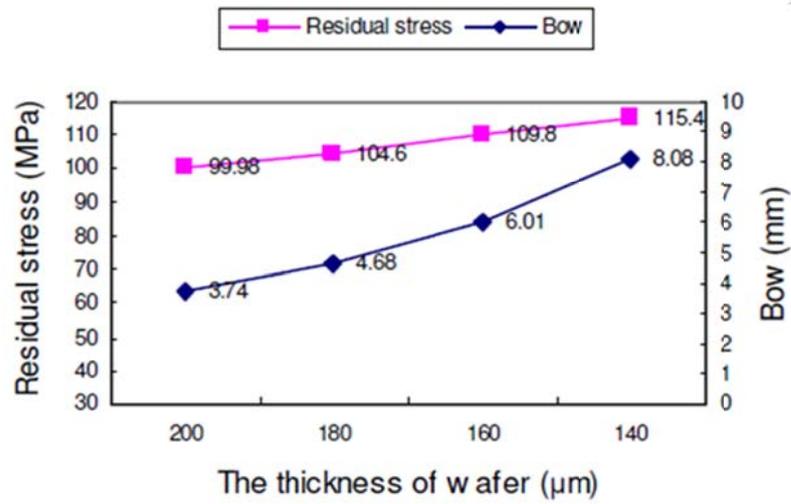


圖 1-5 矽晶片薄型化與矽晶片彎曲與殘留應力之對應關係[3]。

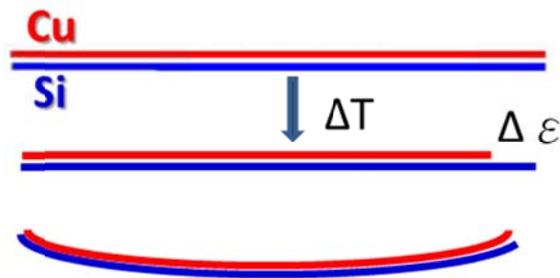


圖 1-6 矽晶片焊接後彎曲之成因，上方藍色為銅，下方紅色為矽基板。

Material	CTE ($10^{-6}/\text{C}$)
Copper	17.0
Sn60/Pb40 Solder	24.0
Bulk Ag in paste	19.7
Interfacial Glass	6.0 – 8.0
Silicon	2.5

15kV X1,000 10μm 19/APR/10

圖 1-7 太陽能電池接合界面之熱膨脹係數[4]。

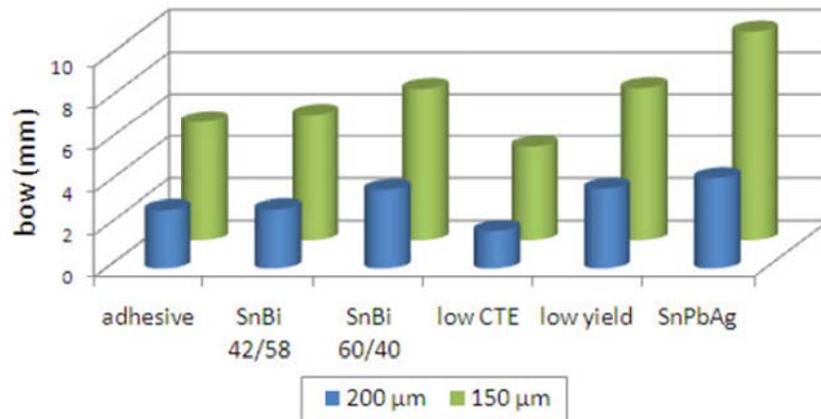


圖 1-8 不同錫料對於矽晶片彎曲之程度[5]。

1.1.4 太陽能電池封裝簡介

矽晶太陽能電池封裝，主要目的為保護太陽電池受到外在機械應力、與天氣狀況等等之影響，當完成太陽能電池片到組裝為模組中間可分幾步驟，首先先將矽晶太陽能電池上燒結銀電極(busbar)與鍍錫銅帶(Ribbon)進行串錫之串接動作，太陽能燒結銀電極(busbar)是將 $1\mu\text{m}$ 左右之銀粉與玻璃質混和至有機溶劑中，以印刷方式塗抹於矽晶電池上，最後進行兩階段烘烤與燒結所形成之多孔狀燒結銀電極，鍍錫銅帶(Ribbon)顧名思義為銅箔上浸鍍錫料，其銅帶厚度大約為 $200\mu\text{m}$ ，扮演的為連接導線之腳色，將矽晶太陽能電池片之正銀膠與背鋁膠進行相互串接如圖 1-9，現在市面上已有相當多樣不同錫料組成之鍍錫銅帶供模組廠選用，對於錫料之高度與銅帶厚度仍無依標準參數，過薄之錫料易導致串接部分空錫，過厚之錫料則造成過錫，而銅帶薄則會使串聯電阻上升，過厚之銅帶則因銅帶較硬不易變形，在兩電池接合轉角處易造成破裂，在串錫機台之選用則有熱風串焊機與 IR 串焊機兩大主流，使用熱風其缺點為速度較慢，但串錫溫度較平均，而使用紅外線 IR 加熱其優點為能快速升降溫度產速度較快，但串錫溫度較不平均，目前在中國大陸仍有部分廠商使用大量勞力，以人工錫槍進行焊接，因此串錫品質不均，少有串接界面最佳化之研究。鍍錫銅帶串接後將太陽能電池片上下以 EVA(ethylene vinyl



acetate 乙 烯 基 醋 酸) 夾 住， 並 蓋 上 玻 璃 與 背 板(Tedlar)如 圖 1-10， 加 熱 進 行 太 陽 能 模 組 層 壓 使 EVA、 電 池 片、 玻 璃 與 背 板 合 而 為 一， EVA 基 本 功 效 為 固 定 太 陽 能 電 池 與 連 接 電 路 導 線 確 保 太 陽 能 電 池 片 絕 緣， 並 且 提 供 適 度 的 機 械 強 度 與 傳 熱 途 徑， 最 後 再 加 上 鋁 框 及 配 電 線 路。

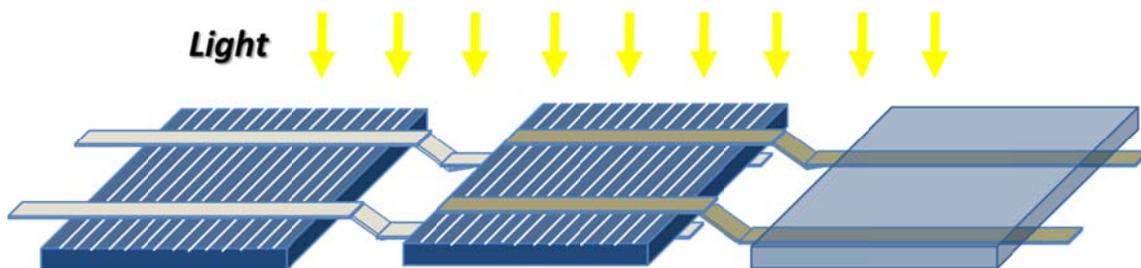


圖 1-9 矽晶太陽能電池串銲示意圖。

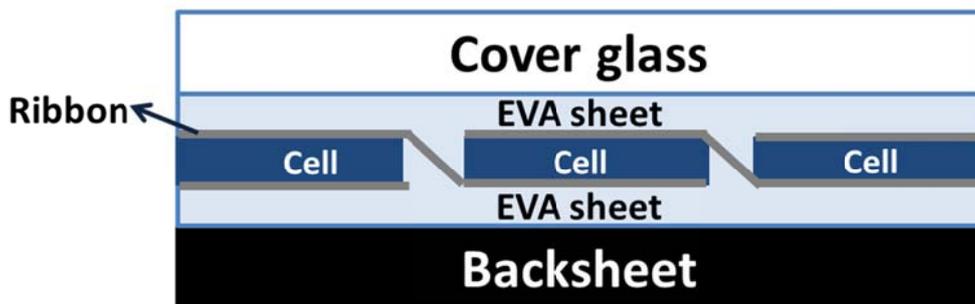


圖 1-10 矽晶太陽能電池封裝結構示意圖。



1.2 研究動機

在目前矽晶太陽電池的封裝中，串焊為相當重要之步驟，焊接品質之好壞將嚴重影響元件的長期穩定性，並在整體模組效率上扮演著關鍵核心的角色，串焊主要由鍍錫銅帶(Copper Ribbon)與電池片上的銀金屬電極(Busbar)進行焊接，而決定焊接的好壞主要由，鍍錫銅帶、燒結銀電極與製程參數(如焊接材料選用、焊接溫度、焊接時間等)為三大部分掌握，目前關於可靠度文獻之報導，在最近幾年已開始被注意與研究[4, 6, 7]，並因應太陽能電池降低成本之需求，為追求降低成本之趨勢線，矽晶太陽能電池將不斷薄型化，未來導致殘留應力與晶片彎曲問題更加嚴重，以新型低溫錒料之串焊封裝技術已變得刻不容緩。

在電子產業中，已有相當多文獻探討基材與錒料之界面反應，可預期的在矽晶串焊界面，隨著時效時間增長，銅導線端與燒結銀電極端將分別與錒料發生化學反應，並於界面上生成介金屬，並且隨著使用時間，銅導線端與銀電極端之介金屬將隨時間增厚，相較於電子產業，目前針對在太陽能產業中對於界面反應之探討文獻仍舊相對少的許多，因此本實驗將針對真實矽晶接點做觀察，關於介金屬成長可能對於太陽能電池之性質之影響，分別從兩個觀點提出探討，電性性質與機械性質。



1.2.1 電性性質

表 1-1 為基材、錒料與介金屬化合物之電阻係數，隨著太陽能電池使用時間增長，電阻係數較低的銀基材銅基材，將會與錒錫反應轉變成為電阻係數較高之介金屬，而雙相組織之錒料如錒鉛錒料與錒鈹錒料，最終將於錒點形成較不導電之連續相富鉛相與富鈹相，推測隨使用時間增長，在界面處之電阻將會上升，使得太陽能電池串聯電阻上升，導致太陽能電池效率在長時間使用時隨時間下降。

表 1-1 基材、錒料與介金屬化合物之電阻係數。

	Material	Electrical Resistivity ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
Substrate	Cu	1.58 [8]
	Ag	1.47 [8]
solder	Sn	10.1 [8]
	SAC405	10 – 15 [9]
	Sn37Pb	17 [9]
	Pb	19.3 [8]
	Sn58Bi	30 – 35 [9]
	Bi	115 [8]
Intermetallic	Cu_6Sn_5	17.5 [10]
	Cu_3Sn	8.8 [10]
	Ag_3Sn	17-40[11]



1.2.2 機械性質

德國 P. Schmitt 等人於 2012 年之發表[7]，探討太陽能電池中之介金屬對電池接點之可靠度之研究，此實驗將兩種鍍錫鉛料，Sn3.5Ag 與 Sn36Pb2Ag 進行串焊，並在 130°C 下進行熱儲藏實驗，分別於 0 小時、8.5 小時、42.8 小時、85.6 小時取出，隨後對太陽能鍍錫銅帶拉力測試如圖 1-11，此實驗分別研究正銀膠與鍍錫銅帶之接合強度，與背鋁膠與鍍錫銅帶接強度進行量測，結果發現不論於電池正反兩側之鍍錫銅帶，隨熱儲藏時間增長黏著力均下降，此團隊推測脆性之介金屬會隨熱儲藏時間增長而增厚，圖 1-12 與圖 1-13 為隨熱處理時間增長之介金屬厚度，導致接點由延性轉變為脆性，因此介金屬成長之將會導致焊接後接點弱化。

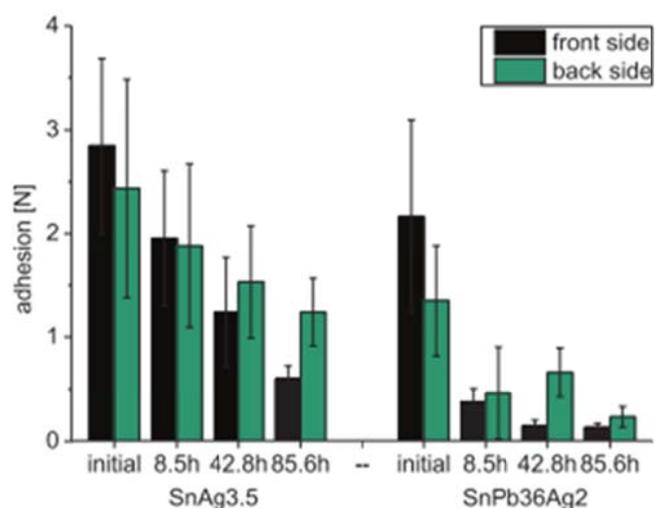


圖 1-11 兩種不同鍍錫銅帶於 130°C 下熱儲藏 8.5 小時、42.8 小時、85.6 小時，對太陽能鍍錫銅帶進行拉力測試。

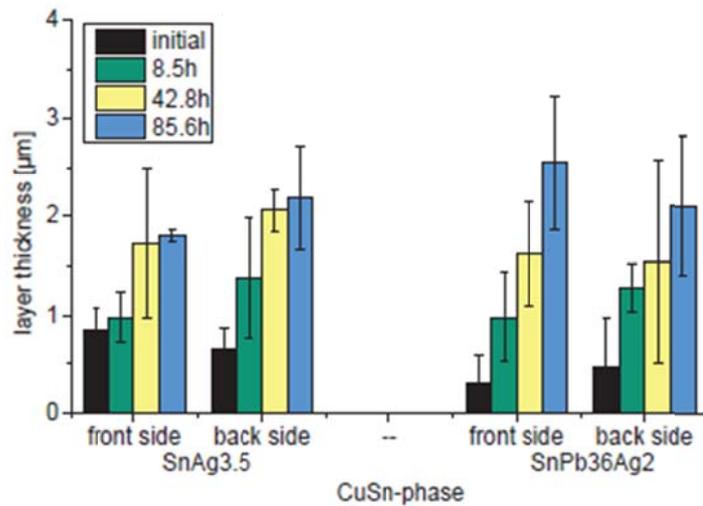


圖 1-12 兩種不同鍍錫銅帶於 130°C 下熱儲藏 8.5 小時、42.8 小時、85.6 小時，銅端介金屬成長之厚度。

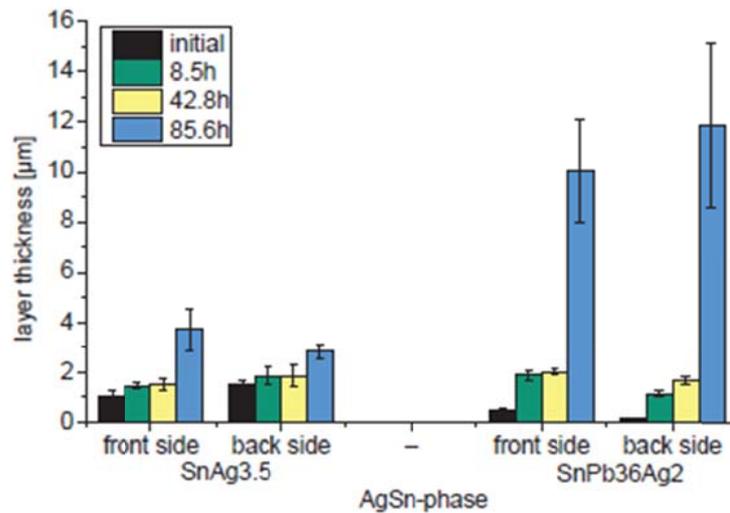


圖 1-13 兩種不同鍍錫銅帶於 130°C 下熱儲藏 8.5 小時、42.8 小時、85.6 小時，銀端介金屬成長之厚度。

由界面反應的角度思考，可預期隨著時效時間增長，銅導線端與燒結銀電極端將分別與錫料發生化學反應，在界面上生成介金屬化合物，隨著使用時間增長銅導線與銀電極端之介金屬將隨時間增厚，直至錫料與兩端錫反應耗盡，焊錫消耗殆盡後將生成異質新界面，下圖 1-14 為無鉛錫料(Sn3Ag0.5Cu)經過長時間反

應之顯微結構圖，其一界面為 Cu_6Sn_5 與 Ag_3Sn 之介金屬碰觸，而另一界面為 Ag_3Sn 與 Si 碰觸界面，此新異質界面在串焊後初期時並不存在，因使用時間增長介金屬隨之增厚，而產生原先不存在之新界面，兩界面也皆可能會使焊接強度弱化，並降低抗熱疲勞測試之能力，此界面將是探討太陽能電池可靠度中，需要被研究之議題。

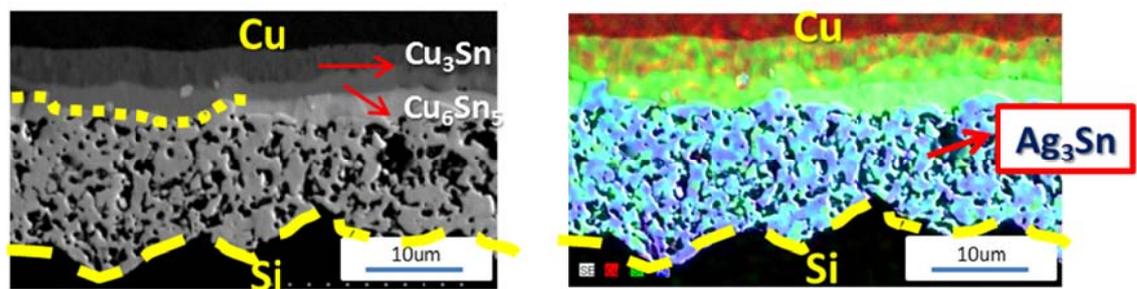


圖 1-14 Sn3Ag0.5Cu 經長時間時效後 SEM (BSE 與 EDX mapping) 觀察其顯微組織。

前面探討介金屬之成長將造成串聯電阻上升導致電性效能下降，且對於機械性質也會產生弱化之現象，因此太陽能電池封裝界面反應為重要，且較少研究團隊研究之議題，本實驗試著以不同錫料觀察其介金屬成長速率，所選用四種錫料來進行研究，分別為 Sn37Pb、Sn37Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu、Sn58Bi，選用 Sn37Pb，Sn37Pb2Ag 作為研究因此兩種錫料為目前市場最常用錫料，根據 ITRPV 報告[2]中指出，目前技術銀膠中已可使用無鉛玻璃質，因應無毒概念，在不影響太陽能電池效率之前提下，無鉛錫料為未來產業趨勢，而 Sn3Ag0.5Cu 為目前無鉛錫料中，最多人之選擇之錫料，而在選擇 Sn58Bi 錫料作為研究，乃因未來矽晶片減薄趨勢，將使得串焊後殘留應力上升，導致矽晶片產生彎曲之問題更加嚴重，因此需要開發新型低溫錫料。

第二章 文獻回顧



2.1 錫鉛鐸料特性

由圖 2-1 錫鉛二元相圖可得知錫鉛之共晶溫度為 183°C [12]，共晶重量組成為 63Sn37Pb，63Sn37Pb 鐸料長久以來最受業界之喜愛，由於其導電性、導熱性、潤濕性、與機械性質皆相當優良，且價錢低廉為工業界使用多時之鐸料，對於其性質與製程設備與技術皆相當成熟。

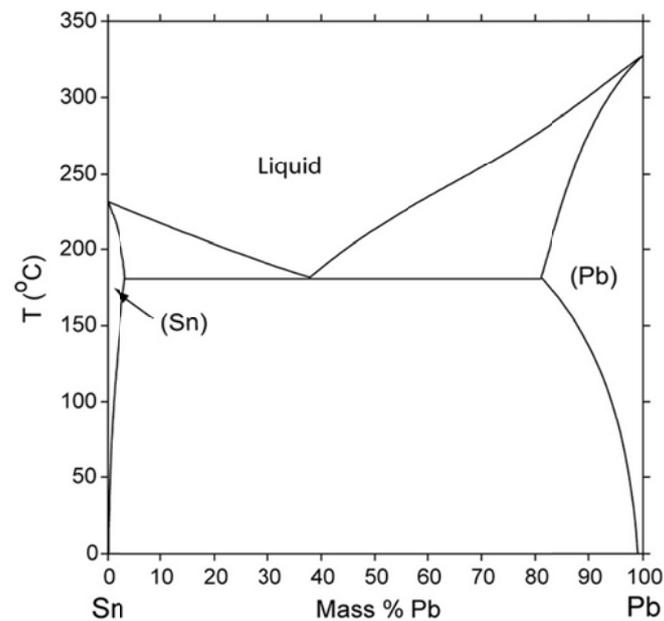


圖 2-1 為錫鉛二元相圖[12]。

鉛(Pb)在各行業中使用歷史千年久遠，全球目前用量約 500 萬噸，其中使用最大宗為蓄電池，其次為塗料與武器，而用於電子產品上的鉛，佔鉛之總使用量比重不到之 1%，但由於電子產品不易回收且貼近人體，對人體傷害仍無法忽視，人體血液內鉛濃度一旦超過 $250\mu\text{g/L}$ ，就可能有鉛中毒之現象，自古以來因鉛中毒死亡人數無法估計，因此歐盟於 2003 年立 RoHS (Restriction of Use of Hazardous Substances)法案，禁止大多數電子產品使用含鉛鐸料，因此各種無鉛鐸料出現於市面上，以取代傳統 63Sn37Pb 鐸料，雖然目前太陽能產業並無簽訂禁鉛法條，但無鉛鐸料仍是大趨勢，因此越來越多太陽能廠商開始推廣無鉛鐸料封裝。



2.2 SAC 鐸料特性

SAC 鐸料為目前最大宗之無鉛高溫鐸料家族，有各式不同組成鐸料如 SAC105、SAC205、Sn3Ag0.5Cu、SAC405、SAC3810、SAC3595、SAC0307、SAC107，不同組成鐸料各有個的特性，且熔點皆不相同，透過圖 2-2 錫銀銅三元液相投影圖[13]，可知道不同組成比例 SAC 鐸料之熔點，SAC 家族之熔點都較共晶 96.5Sn3.5Ag 鐸料來得低，且其機械性質、延展性，抗潛便疲勞、皆相當優異，甚至擁有比 Sn37Pb 鐸料有更好之加工特性，如今 SAC 家族為最常用之無鉛鐸料。

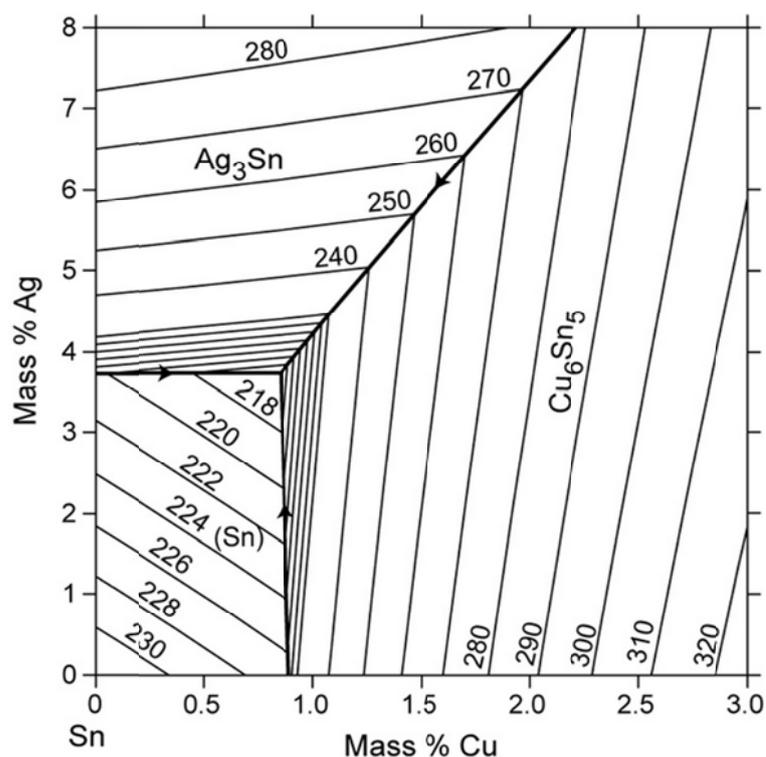


圖 2-2 錫銀銅三元液相投影圖[13]。



2.3 Sn58Bi 鐸料特性

Bi 為提煉 Pb 之副產物，圖 2-3 為錫鉍二元相圖，Sn58Bi 為共晶組成[14]，共晶點僅有 138°C，其鐸料內部顯微結構為細緻富鉍相(Bi-rich)與富錫相(Sn-rich)交錯散步，從相圖中可知富鉍相中幾乎不溶錫，Sn58Bi 為低熔點鐸料，且具有良好之拉伸強度，成形性較 Sn37Pb 好，且不易潛變，但缺點為潤濕性較差且富鉍相(Bi-rich)為硬脆組織，對於熱循環測試(Thermal Cycling)與熱震(Thermal Shock)之承受能力較低，且電阻係數較高。

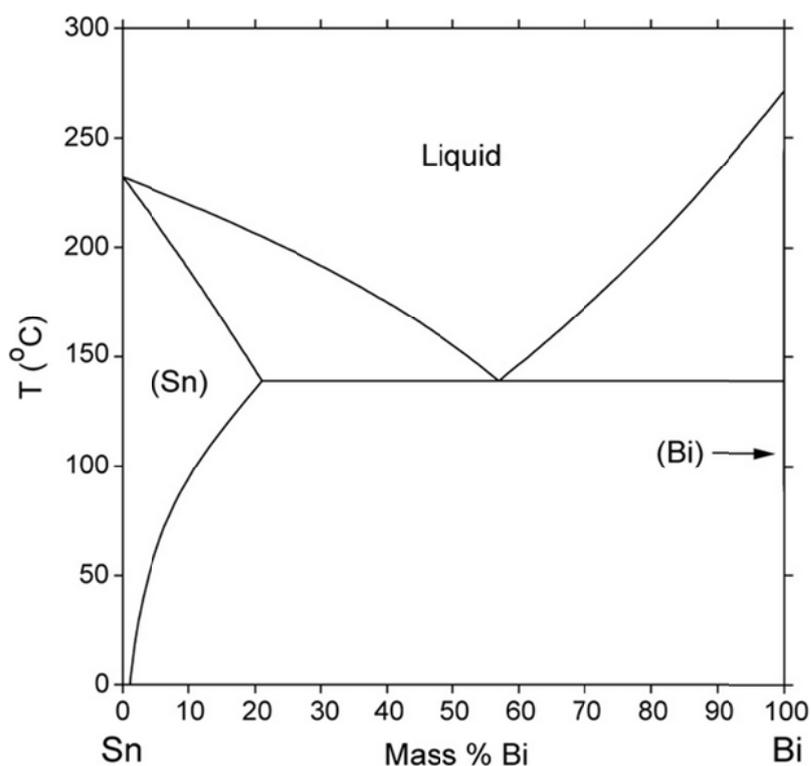


圖 2-3 錫鉍二元相圖[14]。



2.4 銅基材與錐料之界面反應

圖 2-4 為錫銅二元相圖[15]，總共有七個介金屬相，其中 Cu_6Sn_5 、 Cu_3Sn 為室溫下熱力學穩定相，K.N. Tu 於 1996 年發現在 Cu 與 Sn 界面生成 Cu_6Sn_5 與 Cu_3Sn ，並指出 Cu_6Sn_5 扇貝狀會不斷合併成長增厚，而 Yen, Yee-Wen 等人使用不同銀濃度之錫銀錐料與銅基板反應[16]，結果為不論銀濃度之改變，銅端生成之介金屬皆為 Cu_6Sn_5 與 Cu_3Sn ，而銅端於與共晶錫鈹反應時介金屬種類依舊為 Cu_6Sn_5 與 Cu_3Sn ，文獻也指出 Sn58Bi/Cu 反應中在 Cu_3Sn 與 Cu 之界面會產生孔洞，而此孔洞認為是因為 Cu_3Sn 與 Cu_3Sn 介金屬中溶鈹量不同，導致 Bi 會析出在 Cu_3Sn 與銅之界面[17]，而此現象在同樣為兩項錐料 Sn-Pb 則無觀察到有孔隙之生成，表 2-1 為銅基板與不同錐料之界面反應生成物與其活化能[18]。

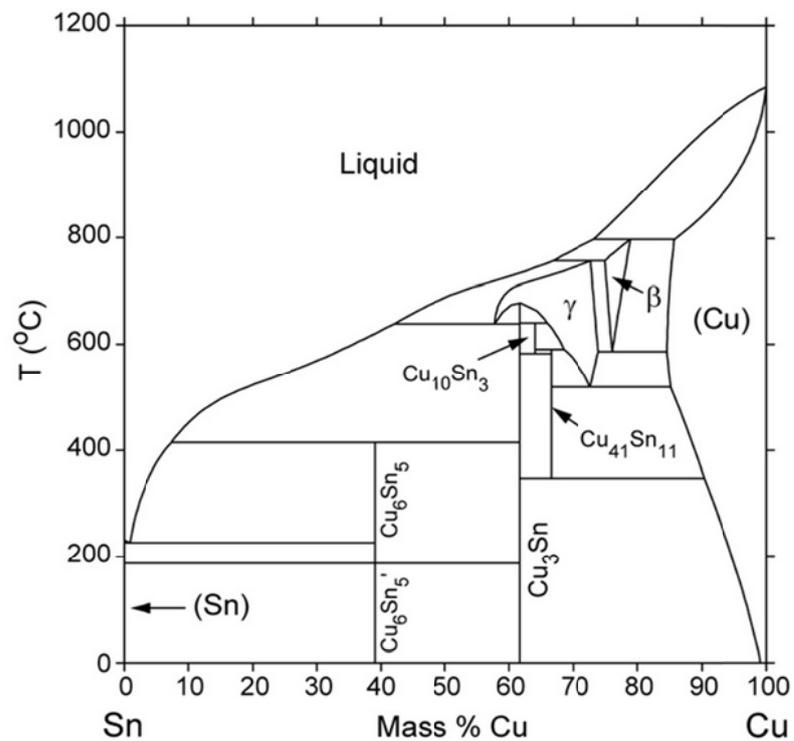
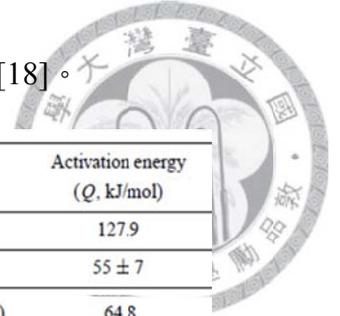


圖 2-4 錫銅二元相圖[15]。

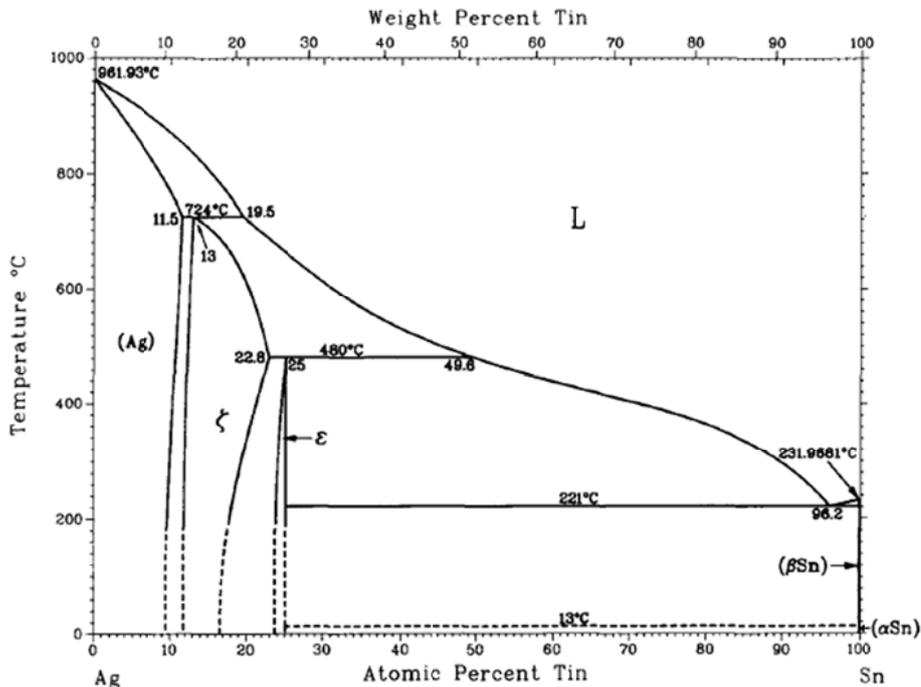
表 2-1 為銅基板與不同錐料之界面反應生成物與其活化能[18]。



Solder/Substrate	Diffusion couple Prep. method	Temp. (°C)/Time (day)	IMC Layer	Activation energy (Q, kJ/mol)
Sn-58Bi/Cu	Spreading	70-120°C/up to 60 days	Cu ₆ Sn ₅	127.9
	Dipping	55-120°C/up to 400 days	Cu ₆ Sn ₅	55 ± 7
Sn-3.5Ag/Cu	Practical solder joint	70-170°C/up to 100 days	Total (Cu ₆ Sn ₅ + Cu ₃ Sn)	64.8
Sn-3.5 Ag-0.75Cu/Cu	Practical solder joint	70-170°C/up to 100 days	Total (Cu ₆ Sn ₅ + Cu ₃ Sn)	64.4
Sn-37Pb/Cu	Practical solder joint	70-170°C/up to 25 days	Total (Cu ₆ Sn ₅ + Cu ₃ Sn)	105.1

2.5 銀基材與錐料之界面反應

銀錫二元相圖[19]，相圖中顯示 ϵ (Ag₃Sn)，與 ζ 相兩介金屬化合物，皆可能穩定存在於室溫，並且在固態銀對錫的溶解度相當大，大約可到 10at% 左右，但固態錫對銀之溶解度卻極小，導致在溶解於液態錐料中之銀在冷卻至固態時，將以 Ag₃Sn 顆粒析出於錐料。



I. Karakaya and W.T. Thompson, 1987.

圖 2-5 銀錫二元相圖[19]。

銀基材與錫料反應之研究，最早為 King-Ning Tu 等人於 1974 年，使用電沉積方式製造 Ag 與 Sn 之薄膜，透過 XRD 鑑定如圖 2-6 沉積 Ag 與 Sn 薄膜之 XRD 繞射圖譜，可觀測在沉積後界面立即生成 Ag_3Sn 介金屬化合物，紅色三角形為 Ag_3Sn 之繞射峰可發先於室溫下 Ag 與 Sn 之薄膜之間已生成 Ag_3Sn [20]，而後續皆有不少研究團隊[21-23]，透過 XRD 等方式確認 Ag 與 Sn 之界面所生成之介金屬化合物為 Ag_3Sn 。

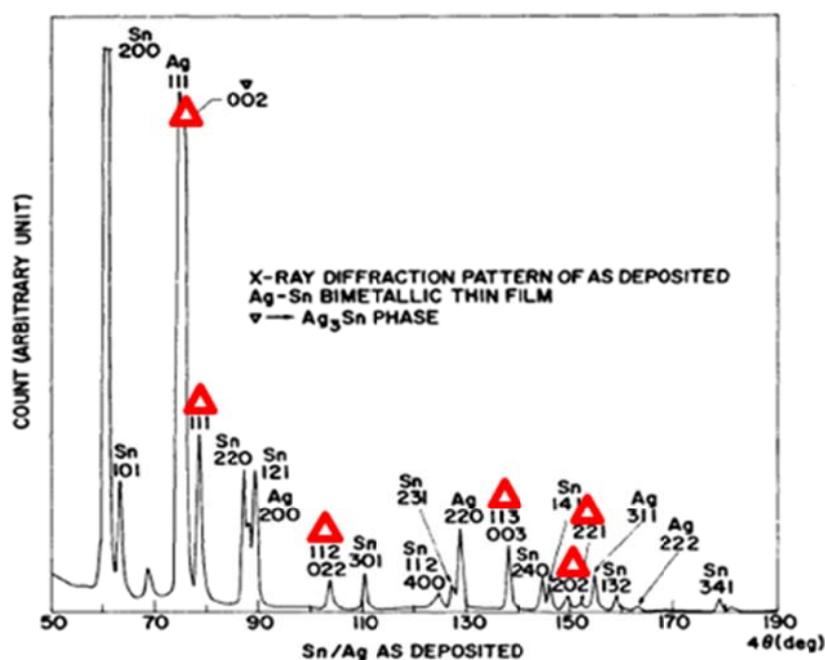


圖 2-6 沉積 Ag 與 Sn 薄膜之 XRD 繞射圖譜，可觀測在沉積後界面立即生成 Ag_3Sn 介金屬化合物，紅色三角形為 Ag_3Sn 之繞射峰[20]。

此外於焊接時，基材界面將會與液態之錫料進行接觸，導致錫料將與界面進行固態與液態反應，產生固液之界面反應，此類文獻已有不少文獻探討關於不同錫料與銀基板固液界面反應[24-30]，多數錫料與銀基材之界面生成 Ag_3Sn ，Wu, R.



W 等人於 2010 研究 Sn3.5Ag0.5Cu 錫料與 Ag 基材反應[28]，整理多組研究團隊在固液反應中生成 Ag₃Sn 介金屬成長活化能如表 2-2，目前 Chih-Ming Chen 等團隊特別觀察到，當和鉛錫料從 Sn90Pb 提升至 Sn95Pb 時，與銀基板所生成之化合物，會從 Ag₃Sn 轉變為 Ag₄Sn，並且伴隨鉛之穿晶效應[29]。

表 2-2 銀基材與錫料之固液反應活化能[28]。

Solder/substrate	Temperature range (°C)	Diffusion couple method	Activation energy (kJ/mol)
Sn3.5Ag0.5Cu/Ag	250–350	Soldering	66.7
Sn/Ag	250–375	Soldering	70.3
Sn3.9Ag0.6Cu/Ag	240–350	Dipping	37 ± 6
Sn0.7Cu/Ag	240–350		49 ± 9
Sn37Pb/Ag	215–320		39 ± 4
Ag/Sn/Ag	260–340	TLP*	37.17 ± 18.87

* TLP Transient liquid phase bonding

固液界面反應除了介金屬成長，也伴隨基材溶解，[31-33]文獻用不同實驗方式量測銅基材與銀基材溶解於不同錫料之速率，K. L. Lin 與 Y. W. Yen 兩團隊研究皆顯示 Ag 基材溶解至錫料速率遠大於 Cu 基材溶解至錫料速率，在此將本實驗會使用到錫料溶解銅與銀基材速率列出來圖 2-7 與圖 2-8，大致上錫料溶解銀基板速率由快至慢分別為 Sn > Sn37Pb > Sn-4.0Ag-0.5Cu > Sn58Bi，而溶解銅基板速率由快至慢分別為 Sn > Sn-4.0Ag-0.5Cu > Sn37Pb > Sn58Bi。

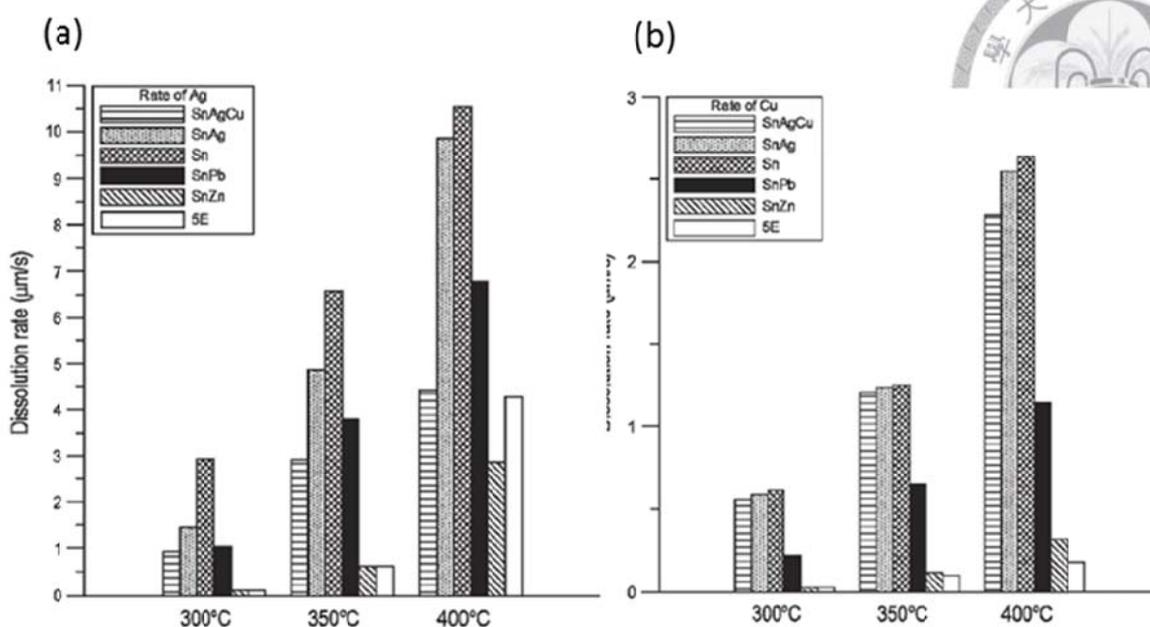


圖 2-7 (a)為各種錫料溶解銀基板之速率 (b)為各種錫料溶解銅基板之速率[32]。

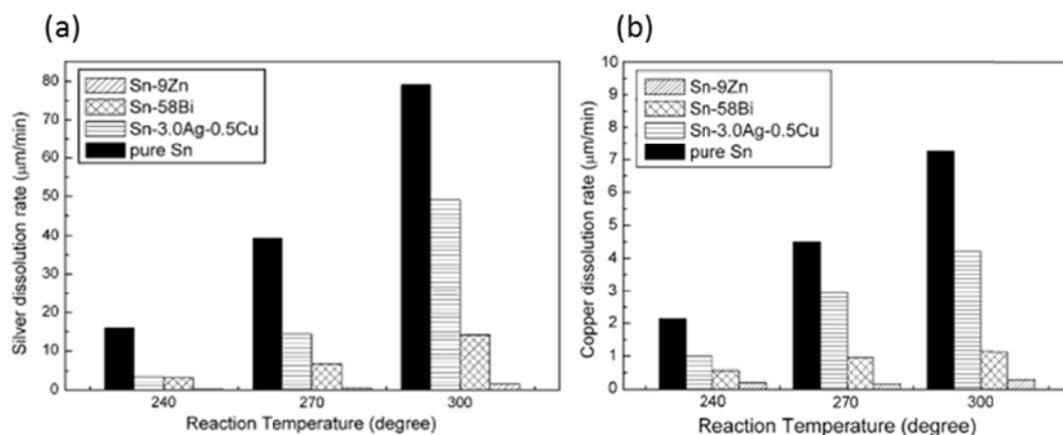


圖 2-8 (a)四種錫料溶解銀基板之速率 (b)四種錫料溶解銅基板之速率[33]。

相較於銅、鎳與錫料固固反應文獻而言，錫料與銀基材之固固反應文獻相對較少，為目前銀基材與錫料固固反應之文獻，2002年 S. W. Chen 等人使用 Mo 當成標記觀察錫與銀固固反應下之界面[34]，發現不論在 120°C、160°C、180°C、200°C 下，Sn 在此界面中皆為主要擴散元素，因此在銀錫擴散偶中，界面生成 Ag_3Sn 速率之瓶頸反應來自於錫的擴散通量。

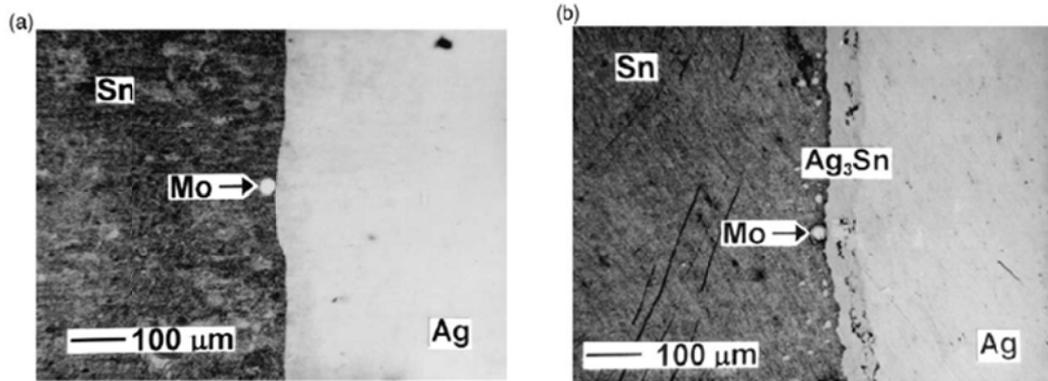


圖 2-9 光學顯微鏡觀察 (a)銀錫固固反應前 Mo 為標記 (b)200°C 下時效 768 小時 [34]。

此外也有研究以電沉積之方式[35]，分別電鍍 Ag 與 Sn 並進行固固反熱處理，不論在室溫、150°C、200°C 下時效，以 XRD 分析認為界面處所生成之介金屬化合物為 Ag₃Sn，Ag₃Sn 介金屬的生成在相當多文獻皆以 XRD 被證實，並且較早之文獻在錫銀界面皆無觀測到 ζ 相之生成。

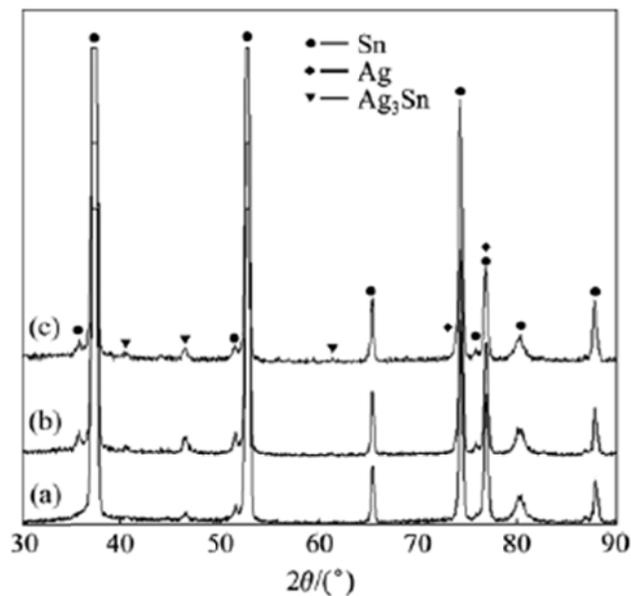


圖 2-10 固固反應後生成介金屬之 XRD 圖譜 (a)為剛電沉積後 (b)室溫下時效一天 (c)室溫下時效十天[35]。

2005 年 M. Kajihara 團隊率先發現錫銀界面於高溫長時間時效反應時，首次發現界面處除了產生 Ag_3Sn 介金屬外，也能伴隨薄薄之 ζ 相與擴散誘發再結晶 (DIR) 生成於 Ag_3Sn 與 Ag 之界面[36]，此 ζ 相之觀察隨後也被不同團隊所證實，2007 年 P. F. Hlava 等人以銀板與 $\text{Sn}_3\text{Ag}_0.5\text{Cu}$ 、 Sn_37Pb 進行長時間固固反應研究[37]， $\text{Sn}_3\text{Ag}_0.5\text{Cu}$ 、 Sn_37Pb 兩種錫料與銀基材如先前文獻所提界面上均生成 Ag_3Sn ，但錫料 $\text{Sn}_3\text{Ag}_0.5\text{Cu}$ 在高溫與極長時效時間下，該團隊透過 OM 與 EPMA 分析，如圖 2-11 (a)為 200°C 下熱處理 400 天之光學顯微鏡照片，(b)為 EPMA 線掃描，同樣觀察到先前研究團隊較少無發現之 ζ 相與固溶體 $x\text{Ag}-y\text{Sn}$ ，推估早期之研究其時效時間與都較短，或是時效溫度較低，導致 ζ 相過薄，因此不易觀察到 ζ 相之生成，由於 ζ 相不易生成，目前聲稱發現 ζ 相之團隊並無提出其 XRD 之證據。並且該團隊於錫料與介金屬之界面有發現孔洞，認為乃是因擴散速率不同所導致 Kirkendall voids，並且隨時效時間增長，造成孔洞聚集，但在此篇文獻並無特別針對於孔洞的演進發展，提出強力證據證明其推測機制。

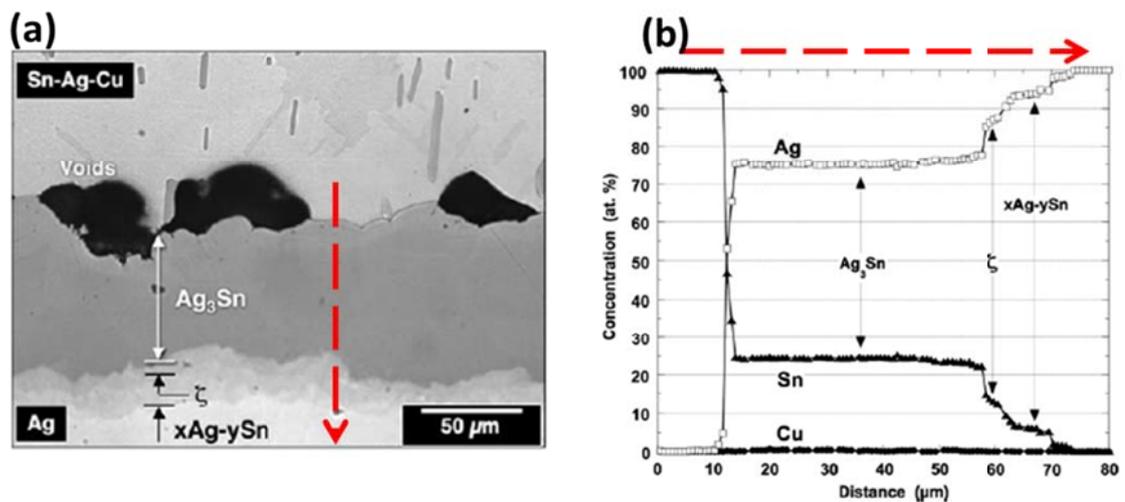


圖 2-11 為 $\text{Sn}_3\text{Ag}_0.5\text{Cu}$ 錫料與銀基板之顯微結構 (a) 200°C 下熱處理 400 天之光學顯微結構圖 (b)為 EPMA 線掃描，由上方錫料端向銀端掃描[37]。

第三章 實驗步驟與方法



3.1 實驗設備儀器

本實驗所使用之儀器，有進行串銲之 IR 串焊機、高溫時效之高溫爐，與研磨晶相之拋光轉盤。

3.2 實驗步驟

3.2.1 試片製備

本實驗與新竹工業技術研究院綠能與環境研究所與碩和電子材料合作，使用小型 IR 串焊機，將鍍錫銅帶(Copper Ribbon)與其與矽晶太陽電池的燒結銀電極進行焊接反應，所使電池片串焊之相關參數為業界常用之參數，IR 輸出功率為 90W、焊接時間為 3 秒、預熱時間為 10 秒、Sn3Ag0.5Cu 銲料使用熱板溫度為 160°C，Sn37Pb、Sn37Pb2Ag 熱板溫度為 120°C，低溫 Sn58Bi 熱板溫度為 100°C，串焊後試片示意圖如圖 3-1。

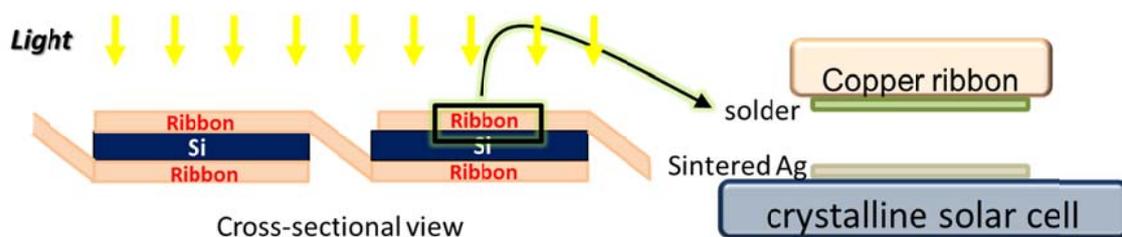


圖 3-1 為太陽能電池串接之幾何結構側面示意圖。

目前已有相當多客製化鍍錫銅帶供給太陽能電池組裝廠使用，在鍍錫銅帶上之銲料選用，本實驗使用四種銲料來進行研究，分別是 Sn37Pb、Sn37Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu、Sn58Bi，分別對其進行界面反應觀察。



3.2.2 固態時效

將此四種錒料串焊後，進行不同溫度之固/固熱儲存，共晶 Sn37Pb，與 Sn37Pb2Ag 分別在 100°C、120°C、150°C 下進行加速熱老化測試，而高溫無鉛錒料 Sn3Ag0.5Cu 則是在 120°C、150°C、180°C 分別熱處理，錒鉍錒料 Sn58Bi 則在 120°C 下進行加速熱老化測試，並於不同時間後取出。將矽晶太陽電池進行鑲埋、研磨、拋光、以便進行光學顯微鏡(OM)與掃描式電子顯微鏡(SEM)之觀察，分析介金屬相轉變，介金屬形貌、並量測介金屬厚度，進行動力學量測，下圖 3-2 為試驗流程示意圖。

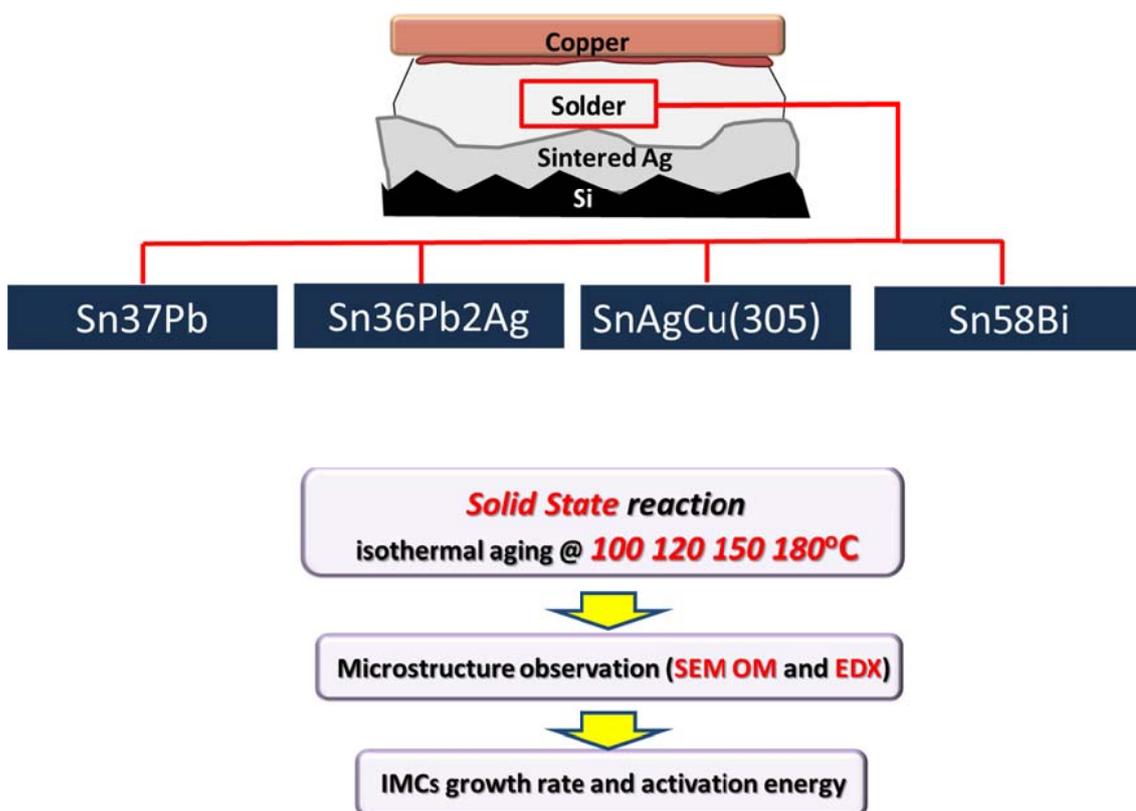


圖 3-2 錒料選擇與實驗流程圖示意圖。



3.3 實驗分析

3.3.1 光學顯微鏡 Optical Microscopy(OM)觀察

猶豫 Ag_3Sn 與 Ag 之平均原子序相差不大，因此在 BSE 模式下觀察 Ag_3Sn 與 Ag 界面並不明顯，在量測 Ag_3Sn 我們使用光學顯微鏡 OM 進行量測，但由於 OM 其景深較差，且有光學解析極限，因此影像品質較與放大能力較差。

3.3.2 掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察

SEM 具有高放大倍率、與高景深之優點，利於進行金相的觀測分析，本實驗所使用之 SEM 為 HITACHI-S3000N。加速電壓在 15KeV 下進行 BSE 模式照相，照相放大倍率為 2500X。

3.3.3 X 光能量散佈儀 (EDX) 觀察

為對應 SEM(BSE)影像中 Ag_3Sn 與 Ag 之界面，我們使用 X 光能量散佈儀(EDX)進行 Mapping，其原理為電子束撞擊試片，與試片產生交互作用，放出 X 光譜透過固態偵測器接收訊號分析其成分組成。

3.3.4 動力學分析理論與假設

本實驗使用圖片分析軟體 OPTIMAS 以量測介金屬之厚度，本實驗量測厚度測量方法為，先量測介金屬之總面積，再除上界面之長度，其值為平均厚度。已進行動力學分析，而介金屬之成長厚度與熱處理的時間符合指數式之關係。

$$\mathbf{X} - \mathbf{X}_0 = \mathbf{k} \times \mathbf{t}^n \quad \text{方程式 3-1}$$

其中 \mathbf{X} 代表介金屬之厚度， \mathbf{X}_0 為起始介金屬之厚度， \mathbf{t} 為反應之時間， \mathbf{n} 乃時間之

指數， k 則為成長速率常數。如將方程式 3-1 等號兩邊取 \ln ，如下式方程式 3-2，同時將厚度與時間取對數 \ln 作圖，其斜率則為 n 。

$$\ln(X - X_0) = \ln k + n \ln t$$



目前有以理論模型探討 n 值意義之文獻[26]，一般 n 為 0.5 時介金屬之生長被視為擴散控制成長，但此論述需要做一些假設背書。

- (1) 擴散係數不隨成分改變而改變
- (2) 在相邊界濃度為區域平衡
- (3) 介金屬形貌為平坦且垂直生長方向
- (4) 主要擴散依靠體擴散。

若擴散模式由體擴散主導改變為晶界擴散主導， n 值理應維持 0.5，但一般而言介金屬之成長，伴隨著晶粒成長，導致晶界數目會隨著時效時間增長而減少，其文獻假設晶粒成長過程皆為六腳柱基底如圖 3-3，以數學推導當介金屬成長為晶界擴散控制，且伴隨晶粒成長此時 $n=0.25$ ，而在一般擴散控制 n 值將屆於 0.5 與 0.25 中間，其值取決於晶界擴散貢獻與晶粒成長之貢獻，而如介金屬成長為界面控制成長時 $n=1$ 。

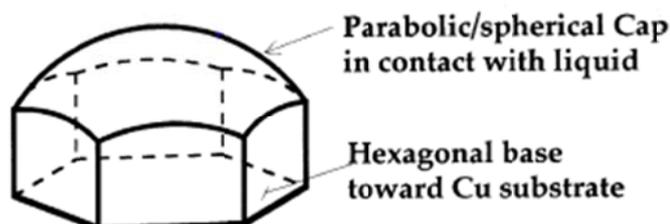


圖 3-3 推倒晶界擴散，其晶粒形貌假設。

目前已有文獻在探討不同界面反應因主要擴散路徑不同對 n 值之影響[36]，但由於 n 值受實驗量測之誤差相當巨大，因此在大多數計算介金屬成長活化能 Q 之過程中，將介金屬的生長為擴散控制的過程，並假設其機制為晶格內擴散主導，將 n 假設為 0.5 帶回方程式 3-1，介金屬之成長活化能可根據 Arrhenius equation 表示。

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Q}{RT} \quad \text{方程式 3-3}$$

而 k 為拋物線之成長速率常數， k_0 為常數因子，Q 為活化能，R 為氣體常數 ($R=8.314\text{J/mol K}$)，T 則為反應溫度 (K)。

第四章 結果與討論



4.1 不同錒料之顯微形貌觀察

4.1.1 Sn36Pb2Ag 錒料

目前市面上最常用之太陽能錒料為 Sn36Pb2Ag，承襲傳統電子產業之經驗，錒鉛錒料內微添加銀，主要之好處能大幅提升接點之機械性質，由於銀原子幾乎不溶於固態錒中，因此當錒料冷卻時，銀原子會與錒原子反應析出細小 Ag_3Sn 顆粒散佈於錒料中，此 Ag_3Sn 顆粒能提升錒點之機械性質，次要優點為 Sn36Pb2Ag 較 Sn37Pb 有更好之潤濕性且能稍微降低其熔點，因此將此錒料引用至太陽能產業中，目前為太陽能封裝最常用之錒料。

4.1.2 Sn36Pb2Ag 熱處理顯微結構觀

試片製備好後，將 Sn37Pb2Ag 錒料分別在不同溫度下進行熱處理，透過 SEM 觀察界面顯微結構發展，圖 4-1 為 150°C 加速測試下顯微結構發展圖，分別對應時間為 0 小時、6 小時、24 小時、48 小時、240 小時、720 小時。隨著時間之發展，0 小時試片起始狀態，可觀察在錒料分別在銅導線與銀電極界面分別生成薄薄的 Cu_6Sn_5 與 Ag_3Sn 介金屬化合物，且錒料內為共晶錒鉛結構，有微小 Ag_3Sn 析出於錒料之中，文獻指出高鉛錒料(97Pb3Sn)與銀基材在長時間固液反應，會伴隨穿經效應[29]，但本實驗錒料含鉛量較低(Sn37Pb2Ag)且固液反應時間極短(2 s -3s)，因此並無觀測到穿晶現象。

隨時效時間增長，上下兩端介金屬皆不斷增厚，銅導線端之小扇貝狀 Cu_6Sn_5 介金屬化合物，在成長的過程中小扇貝將不斷互相併吞，使得單位結面積晶粒數減少，成為較大較平整 Cu_6Sn_5 晶粒，且 Cu_6Sn_5 與 Cu 中間將生成柱狀 Cu_3Sn ，隨反應時間增長，透過消耗 Cu_6Sn_5 使 Cu_3Sn 介金屬不斷增厚， Cu_3Sn 與 Cu_6Sn_5 處於相互競爭成長過程，當錒料中 Sn 將耗盡將導致 Cu_6Sn_5 無法繼續成長，最終 Cu_6Sn_5



將完全轉換為 Cu_3Sn 介金屬化合物。

而在燒結銀電極端則生成均勻層狀 Ag_3Sn 介金屬化合物，而並未觀察到如文獻所提 ζ 相之生成[37]，合理推測是由於時效時間不足且溫度較低，隨著時效時間增長 Ag_3Sn 介金屬化合物將以平整且向垂直界面方向均勻成長，其中太陽能燒結銀電極內部充滿孔洞與玻璃質，而這些孔洞與玻璃質並不參與反應，可將其視為標記 Marker 來進一步觀察 Ag_3Sn 成長方式，實驗結果透過 SEM 如圖 4-1，與 OM 如圖 4-2 顯示，介金屬化合物 Ag_3Sn 成長方向是朝向燒結銀電極端成長，幾乎沒向錫料方向生長，因此推論固固燒結銀電極與錫反應中，錫是主要擴散元素，將擴散通過 Ag_3Sn 與下方燒結銀電極反應，此現象與文獻中以 Mo 當標記觀察銀基材與錫反應相同，皆認為 Sn 為主要擴散元素[34]。

錫料內部隨著反應時間之增長，富鉛相為降低其表面能將互相聚集，錫原子則不斷向外擴散生成介金屬，留下不與介金屬參與反應的鉛，被兩端 Ag_3Sn 與 Cu_6Sn_5 介金屬向內推擠，最後在錫料中間形成一層連續的富鉛相，鉛特性較軟，能扮演緩衝層腳色。

圖 4-1 透過 EDX Mapping 與 BSE 影像對照可發現，在 150°C 下 Ag_3Sn 生成之速度較 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Cu}_3\text{Sn}$ 快上許多，在 150°C 熱處理 96 小時，燒結銀電極將會完全轉變為 Ag_3Sn 介金屬化合物，而原本燒結銀電極與矽晶片界面，將會轉變為 Ag_3Sn 與矽晶片之新界面，根據質量守恆推算，銀與錫反應生成 Ag_3Sn ，新生成之 Ag_3Sn 相對於原始之燒結銀會有體積膨脹的現象，在界面上產生應力，因此當燒結銀電極完全反應為 Ag_3Sn 時，此一新界面將因化學反應而引入新應力，對於其機械性質需要被注意。

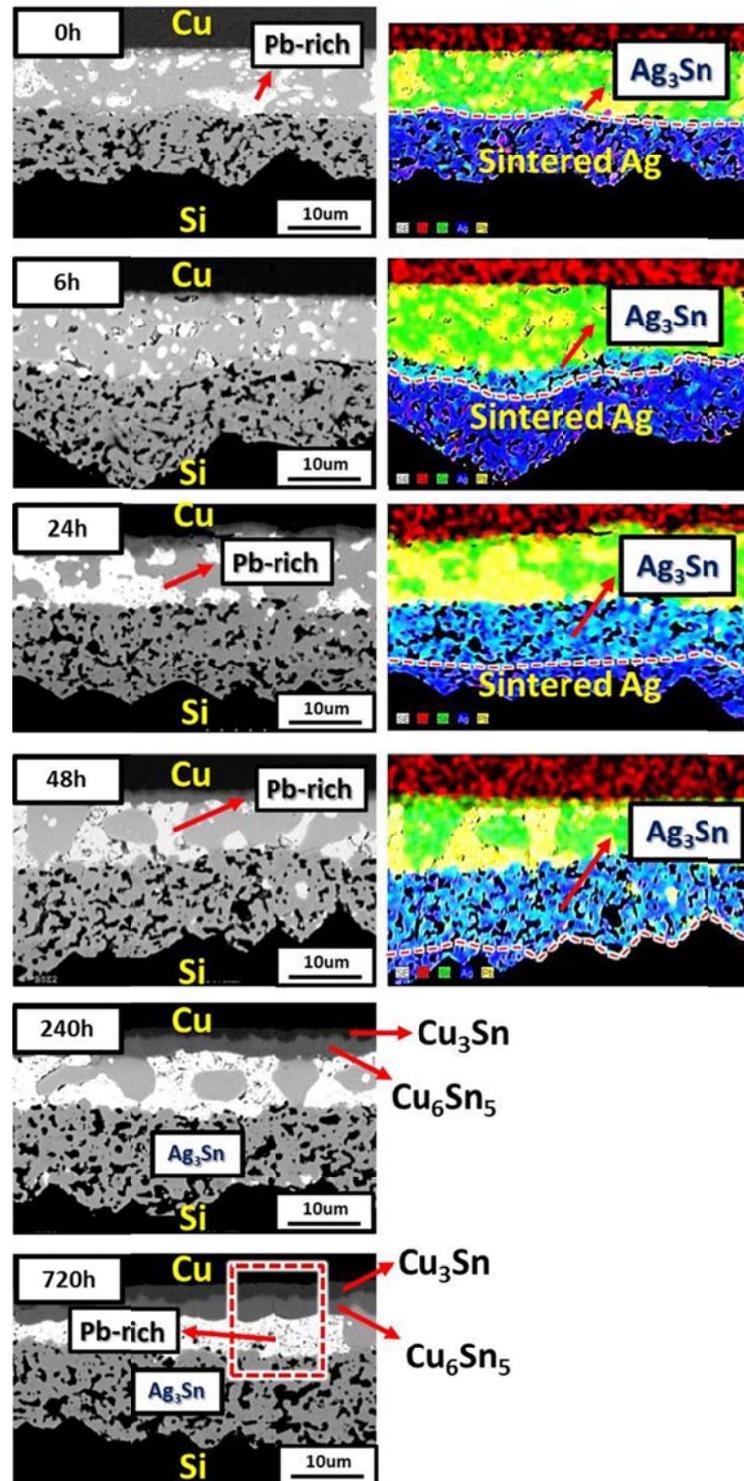


圖 4-1 為 Sn36Pb2Ag 錫料進行串焊，在 150°C 下時效之微結構發展之 SEM 與 EDX 組圖，分別為 0 小時、6 小時、24 小時、48 小時、240 小時、720 小時。



150°C

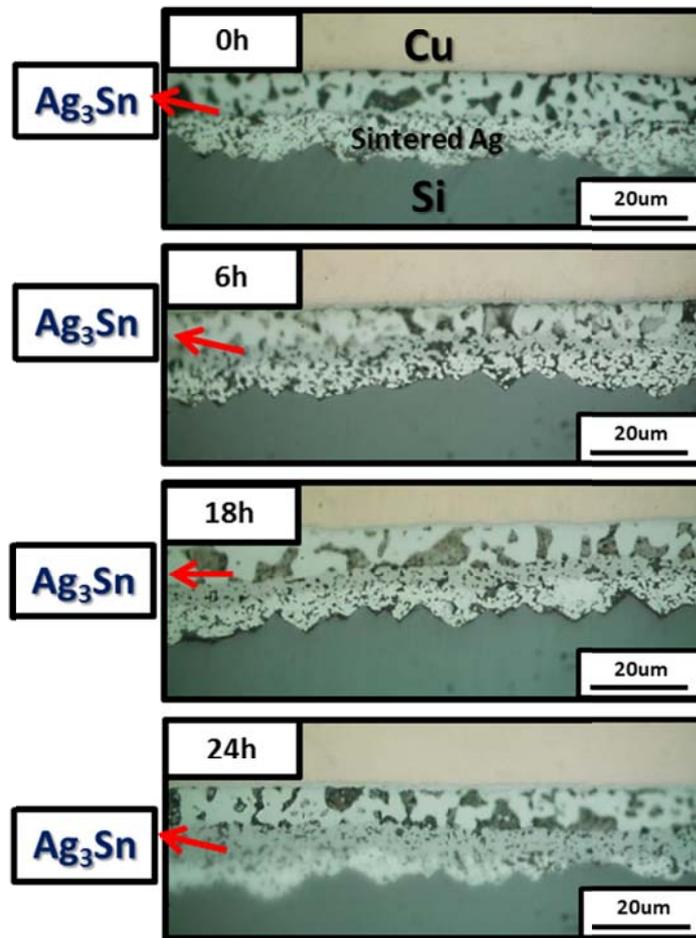


圖 4-2 為 Sn36Pb2Ag 錫料進行串焊，於 150°C 下時效為 0 小時、6 小時、18 小時、24 小時，透過光學顯微鏡(OM)觀察顯微結構發展。



4.1.3 Sn37Pb 錫料

隨著貴金屬價格上揚，販售太陽能鍍錫銅帶廠商，為降低其鍍錫銅帶價格，廠商從錫料著手，將 Sn36Pb2Ag 的微添加 Ag 拿掉，改成 Sn37Pb，電子產業經驗錫料中，錫料中析出顆粒狀 Ag_3Sn 介金屬有助提升機械性質，傳統電子錫點 UBM 多為 Ni、Cu，基材端無法提供 Ag 原子，因此高階封裝中習慣在錫料中微添加 Ag 以增強其機械性質，然而在太陽能電池封裝中，其中一端基材為燒結銀電極，在串錫時錫料會短暫轉變為液態，此時錫料能快速溶解銀電極，使得銀原子進入錫料中，由於太陽能串錫速度極快大約 2 至 3 秒，在極短時間 Ag 原子能溶解之至錫料，是否能夠提供足夠 Ag 原子，使其機械性質能媲美 Sn36Pb2Ag，需要進一步進行機械性質研究，而本實驗試著以微結構來觀察 Sn37Pb 與 Sn36Pb2Ag 之差異。

4.1.4 Sn37Pb 熱處理顯微結構觀察

同樣將 Sn36Pb2Ag 錫料試片製備好後，分別在不同溫度進行熱處理，透過 SEM 照片觀察其顯微結構發展，圖 4-3 為 150°C 加速測試下，顯微結構發展組圖，分別對應時間為 0 小時、6 小時、24 小時、96 小時、480 小時、720 小時。零小時為串錫後起始條件，在銅端與錫料生成 Cu_6Sn_5 、銀端與錫料生 Ag_3Sn ，在介金屬化合物生成種類與厚度上使用 Sn37Pb 與 Sn36Pb2Ag 錫料進行串錫並無差異，從顯微結構角度觀察 Sn37Pb 與 Sn36Pb2Ag 錫料，唯一的差異只有在錫料內部 Ag_3Sn 析出的量，使用 Sn37Pb 也會有極少數 Ag_3Sn 介金屬能被觀察析出於錫料中，但數量小於使用 Sn36Pb2Ag 錫料中析出之 Ag_3Sn 介金屬。隨著反應時間增長其現象與 Sn36Pb2Ag 錫料相同，兩側介金屬皆不斷成長增厚而在銅端所生成介金屬仍舊是扇貝狀 Cu_6Sn_5 與柱狀 Cu_3Sn 介金屬，而銀電極端依舊生成 Ag_3Sn 介金屬平均的向銀電極成長，而錫料中鉛隨時效時間增長將不斷聚集，且隨介金屬成長過程中，富鉛相不斷向界面中心推擠，最終堆積於錫點中間，形成連續富鉛相，為量測介金屬成長速率與活化能，本實驗使用 SEM 照片量測銅端介金屬厚度，使用 OM 照



片量測銀端介金屬厚度如圖 4-4，後續章節我們將討論介金屬成長速率與活化能。

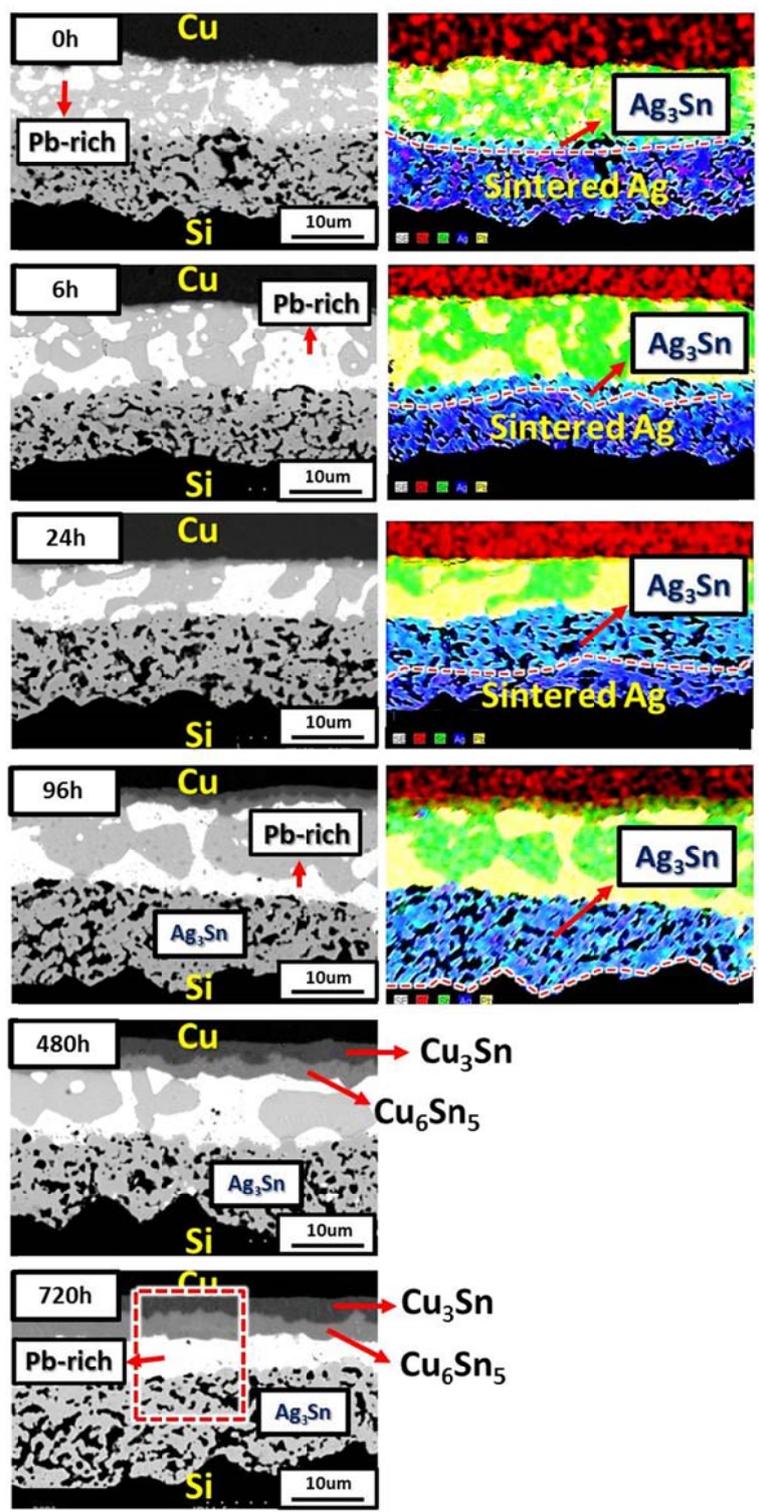


圖 4-3. 為 Sn37Pb 錫料進行串焊，在 150°C 下時效之微結構發展之 SEM 與 EDX 組圖，分別為 0 小時、6 小時、24 小時、96 小時、480 小時、720 小時。

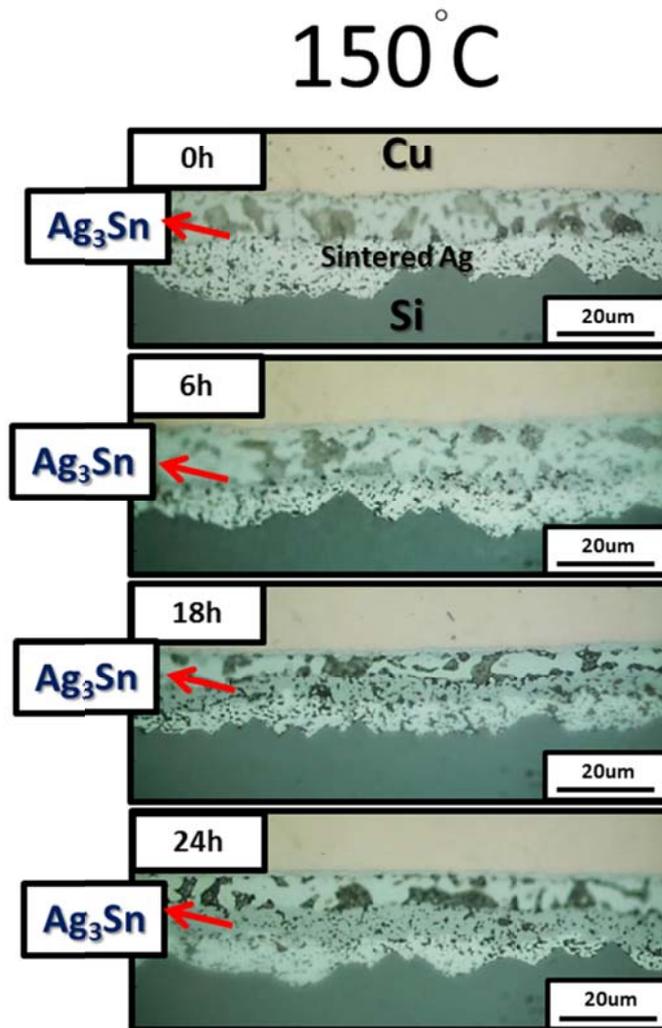


圖 4-4 為 Sn37Pb 錫料進行串焊，於 150°C 下時效為 0 小時、6 小時、18 小時、24 小時，透過光學顯微鏡(OM)觀察顯微結構發展。



4.1.5 Sn3Ag0.5Cu 錫料

目前太陽能電池串焊主要仍是使用上面以提過之 Sn37Pb、Sn36Pb2Ag 之含鉛錫料為主，但隨著環保意識的抬頭，無鉛錫料為未來發展方向，太陽能產業中的玻璃質與錫料中均有使用到鉛元素，根據 ITRPV 報告[2]，就技術層面上銀膠中已經能夠使用無鉛玻璃質，在不影響太陽能電池效率與價錢下，無鉛錫料乃為未來產業趨勢，許多廠商試圖推廣無鉛錫料概念到太陽能產業，而 Sn3Ag0.5Cu 錫料為目前無鉛錫料中，最多人推廣之錫料，因此評估新型錫料 Sn3Ag0.5Cu 在太陽能電池串焊中之優缺點，為目前業界希望了解好奇之現象，本實驗由顯微結構開始著手，從材料角度出發，尋找新型錫料與傳統含鉛錫料之差異與優劣。

4.1.6 Sn3Ag0.5Cu 熱處理顯微結構觀察

圖 4-5 為 150°C 加速測試，用 SEM 與 EDX 分析其結構顯微發展，分別為 0 小時、240 小時、600 小時、960 小時、240 小時、1680 小時，從顯微結構上觀察，無鉛錫料 Sn3Ag0.5Cu 與含鉛錫料相同，銅導線端與錫料反應生成扇貝狀 Cu_6Sn_5 與條柱狀 Cu_3Sn 介金屬，銀電極端反應生成平整 Ag_3Sn 介金屬，隨著時效時間增長，銅導線與銀電極端的介金屬化合物，皆會隨時間成長增厚，不同於錫鉛錫料，錫料內有富鉛相不參與界面反應，隨著介金屬成長富鉛相不斷向錫料中間推擠，反應至最終界面時，富鉛相將夾在上下兩介金屬中間做為緩衝，Sn3Ag0.5Cu 錫料以錫為主要母基材，當反應至最終時錫將完全反應殆盡，最終上方介金屬 Cu_3Sn 將會與下方介金屬 Ag_3Sn 互相碰撞抵觸，如圖 4-5 中反應 1680 小時，紅色虛線為介金屬發生碰觸之界面，其中上下兩邊介金屬皆為脆性材料，此新產生的異質界面之可靠度仍須深入討論，而介金屬成長速率，同樣使用 SEM 與 OM 照片量測介金屬厚度如圖 4-5、圖 4-6，後面章節將分開討論介金屬成長速率。

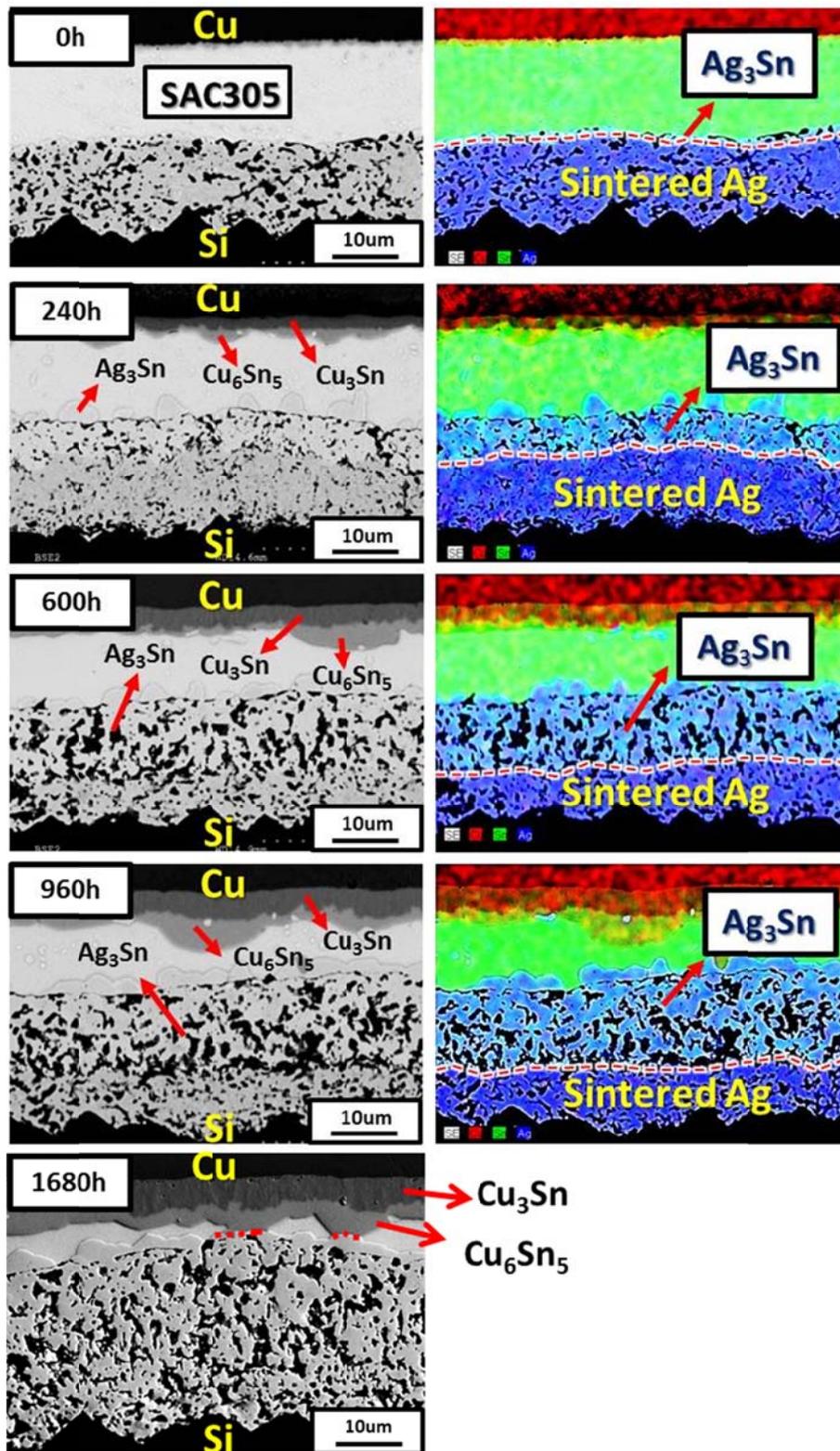
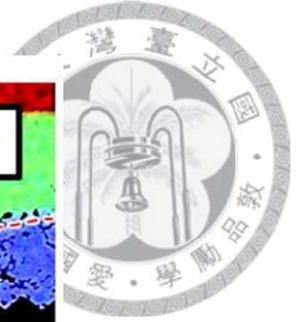


圖 4-5 Sn3Ag0.5Cu 錫料串錫後之 SEM 與 EDX 組圖，在 150°C 之微結構發展，分別為 0 小時、240 小時、600 小時、960 小時、240 小時、1680 小時。

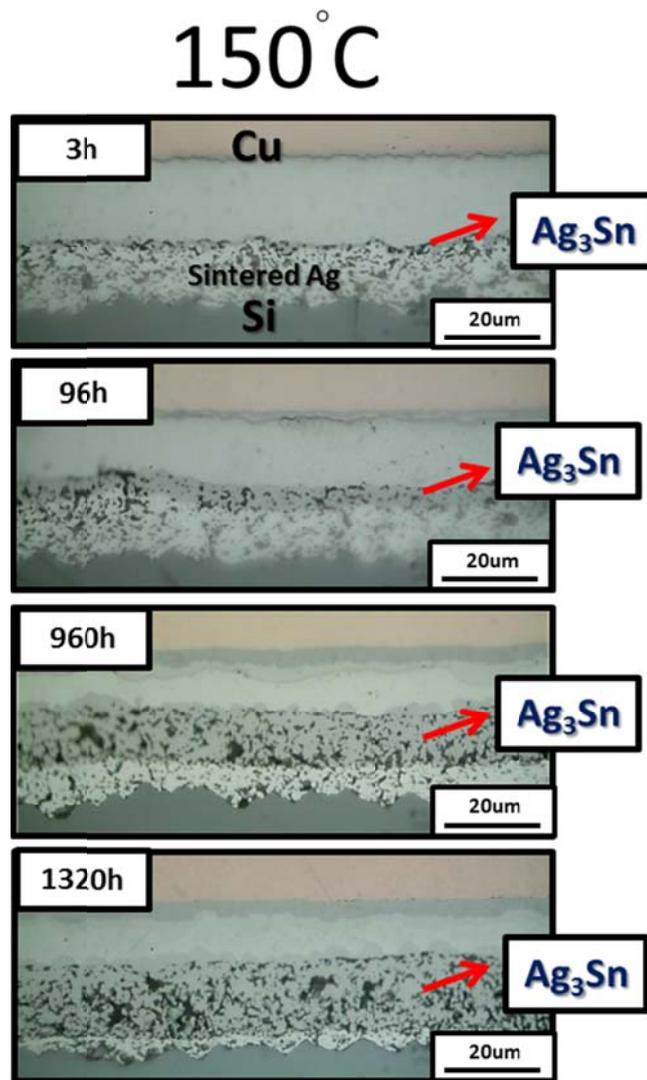


圖 4-6 為 Sn3Ag0.5Cu 錫料進行串焊，於 150°C 下時效為 0 小時、96 小時、960 小時、1320 小時，透過光學顯微鏡(OM)觀察顯微結構發展。



4.1.7 Sn58Bi 鐸料

太陽能中積極開發低溫鐸料乃因為太陽能電池串鐸時，當鐸料在高溫凝固冷卻至室溫，此溫度差將使得鐸料兩側之銅與矽晶片因熱膨脹係數之差異，產生不對等之收縮量，造成太陽能電池內應力與矽晶片彎曲之問題，且隨著矽晶片薄型化，矽晶片彎曲之問題將日益嚴重，因而開發低溫鐸料刻不容緩。

4.1.8 Sn58Bi 熱處理顯微結構觀察

如同上面實驗方式，我們對低溫 SnBi 鐸料做顯微結構切片觀察，圖 4-7 為 0 小時, 36 小時, 48 小時, 480 小時, 960 小時之 SEM 圖，與其對應 EDX mapping 圖，串鐸後鐸料內部呈 SnBi 共晶結構，在銅導線端與燒結銀電極端分別有介金屬 Cu_6Sn_5 與 Ag_3Sn ，隨著反應時間來到 36 小時，透過 SEM 照片可觀察介金屬 Cu_6Sn_5 成長增厚，但透過 EDX mapping 圖，在反應 36 小時我們卻無法明顯分別 Ag_3Sn 與燒結銀電極之界面，只能判別當反應到 42 小時時燒結銀完全轉換生成 Ag_3Sn ，中間 Ag_3Sn 發展過程無法觀察，因此必須透過高解析光學顯微鏡分析來區分 Ag_3Sn 介金屬化合物與燒結銀電極之界面，圖 4-8 為光學顯微鏡在 1000 倍率下照片，觀察 Sn58Bi 鐸料與燒結銀膠反應所生成的介金屬 Ag_3Sn 成長，並非均勻且平坦的向下方銀電極端成長，圖 4-9 (a) 為 Sn58Bi 與燒結銀膠反應時效 18 小時之放大圖，透過光學顯微鏡可明顯觀察 Ag_3Sn 介金屬之生長形貌並非均勻生長， Ag_3Sn 介金屬化合物呈樹枝狀向燒結銀基材成長， Ag_3Sn 形貌並非如先前我們所探討的鐸料成均勻平整成長，如圖 4-9 (b) Sn3Ag0.5Cu 與燒結銀膠時效 960 小時放大圖， Ag_3Sn 呈現均勻平整的界面。

將鐸料置換為 Sn58Bi 鐸料，燒結銀電極生成之 Ag_3Sn 介金屬其形貌為樹枝狀，此結構似乎意味著，Sn 原子擴散進入銀基材端，有較快速之擴散路徑，使得 Ag_3Sn 介金屬生成樹枝狀形貌，但為何此現在唯獨出現於 Sn58Bi 鐸料與燒結銀膠之界面，並未在 Sn3Ag0.5Cu, Sn37Pb, Sn36Pb2Ag 三種鐸料中發現，此現象仍是未知問題需



要後續深入研究。

在此不對稱反應下，當熱處理 36 小時，可發現錒料中富鈹相連續分布於燒結銀端，而殘留富錫相分布於銅端，對於此不對稱富錫相之分布，在此提出兩種推測，其一因銀與富鈹相之界面能較低，根據熱力學理論，富鈹相會傾向擴散回到銀基材界面處，以降體總自由能，而另一種推論乃由於 Ag_3Sn 平均厚度生長速率遠大於 Cu_6Sn_5 平均厚度生長速率，因此在靠近燒結銀端共晶錒料內部錫快速擴散進入燒結銀端生成 Ag_3Sn ，導致共晶錒料於靠近燒結銀端之富錫相較快速消耗，因此發生不對稱富錫相之分布之現象。

富鈹相隨著雙邊介金屬成長，最終將在錒料中間形成連續層，阻隔上下兩介金屬化合物碰觸，普遍認為鈹為較脆硬其機械性質較差[38]，接點之機械性質與可靠度需要進一步被探討研究，最後值得一提的是鈹電阻較高如

表 1-1，因此當生成連續層富鈹相時也被隨較高之電阻。

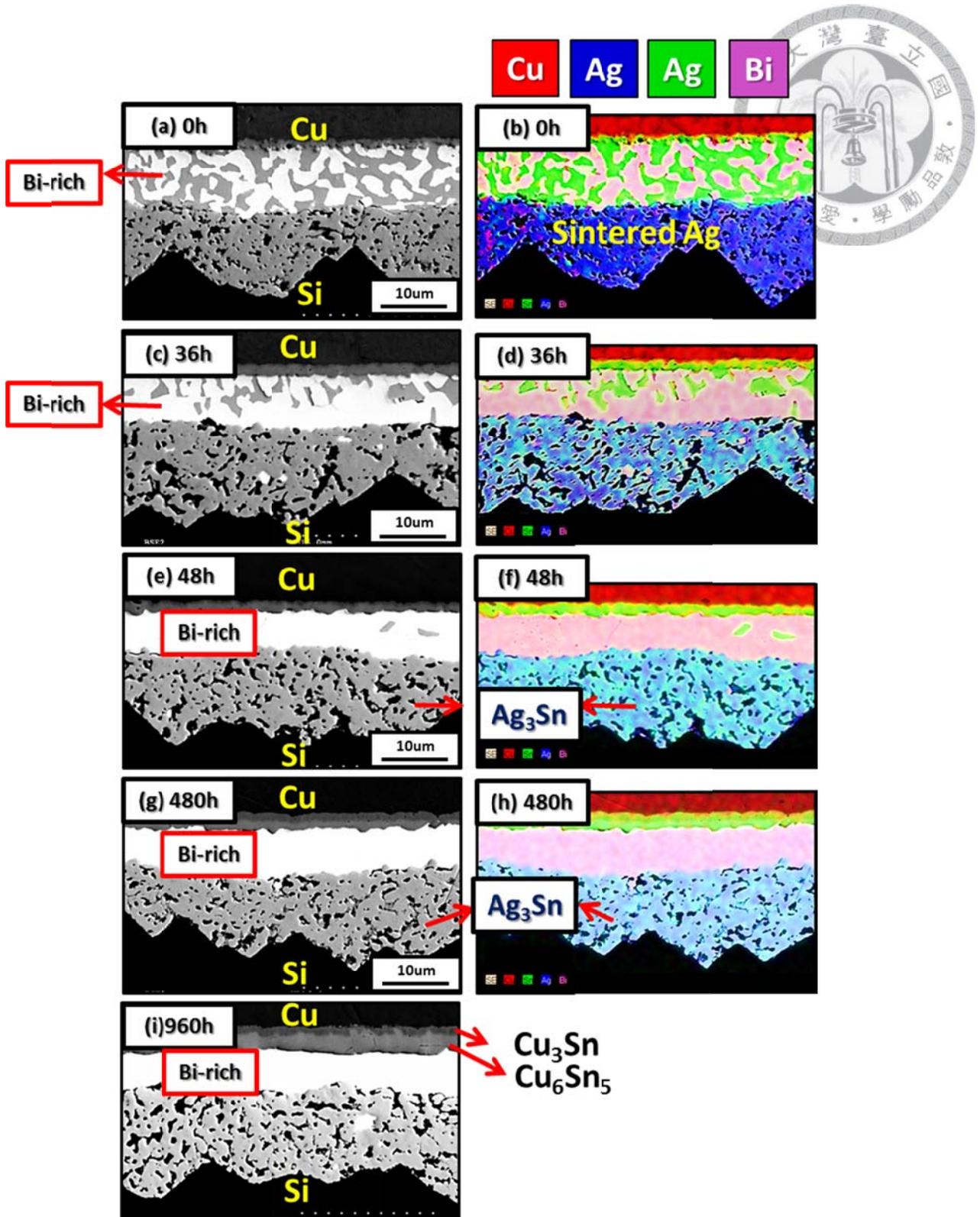


圖 4-7 為 Sn58Bi 錫料焊接後，在 120°C 下 SEM 與 EDX 之顯微結構圖組，左方(a) (c) (e) (g) (i)分別為溫度在 120°C，分別為 0 小時、36 小時、48 小時、480 小時、960 小時之 SEM 圖，右方(b) (d) (f) (h)為(a) (c) (e) (g)對應之 EDX mapping 圖。



120°C

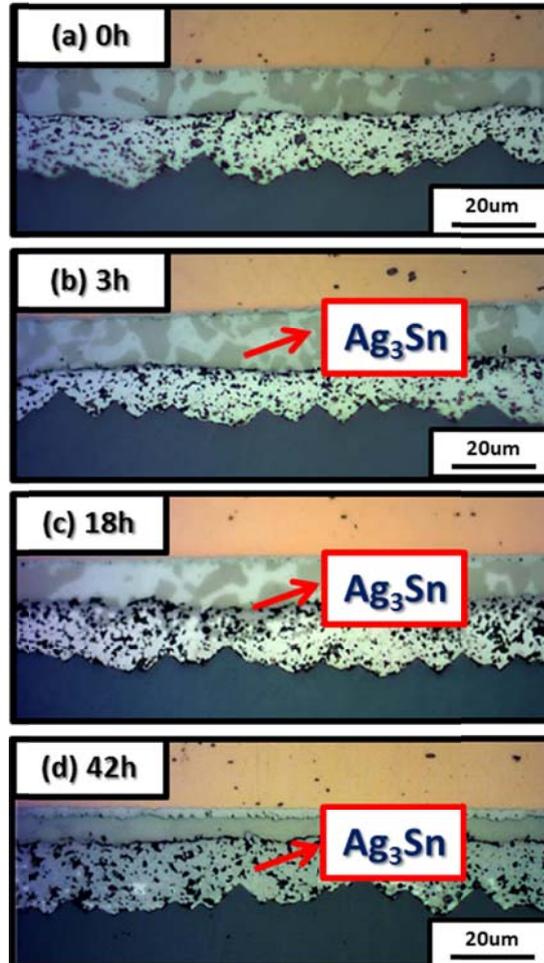


圖 4-8 Sn58Bi 錫料串接後在 120°C 下時效之 OM 顯微結構圖組，(a) (b) (c) (d) 為溫度在 120°C 下，時效時間分別為 0 小時、3 小時、18 小時、42 小時之 OM 圖。

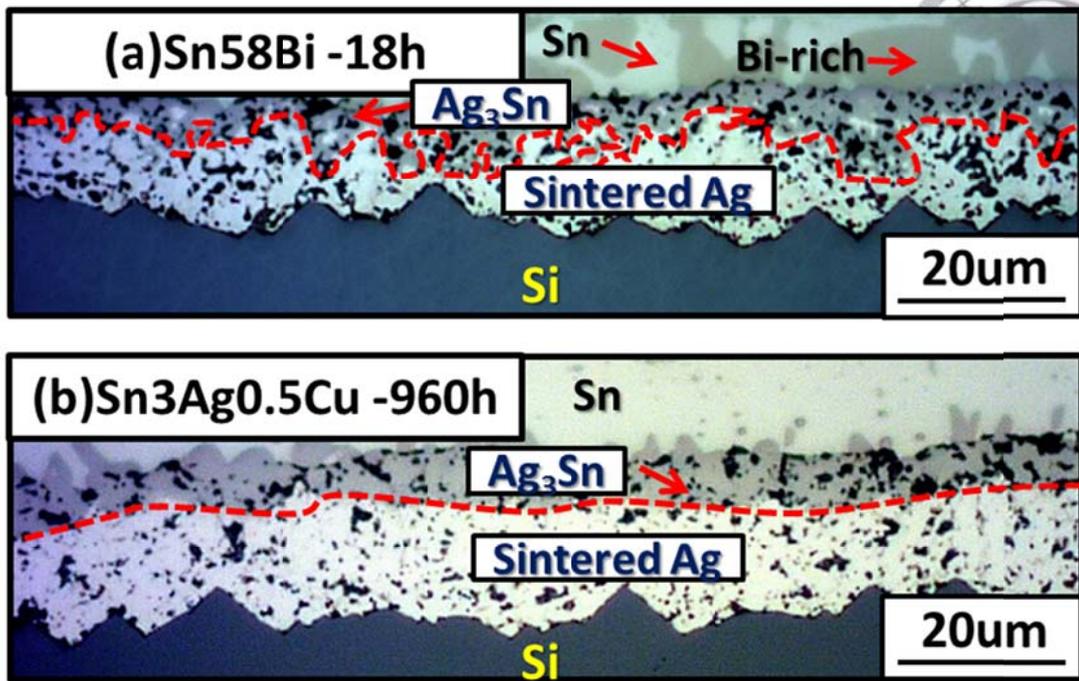


圖 4-9 為 OM 影像，比較 Sn58Bi 與 Sn3Ag0.5Cu 與燒結銀膠反應，其界面形貌差異，(a)為 Sn58Bi 錒料，(b)為 Sn3Ag0.5Cu 錒料。



4.1.9 不同錫料之顯微形貌比較

圖 4-10 為使用不同錫料，顯微結構發展示意圖，本實驗所使用的四種錫料組成分別為 Sn36Pb2Ag、Sn37Pb、Sn3Ag0.5Cu、Sn58Bi，如使用 Sn3Ag0.5Cu 錫料反應至最後，上下兩異質介金屬將直接碰觸，此兩介金屬碰觸使否會伴隨較差之機械性質可靠度議題，須深入探討研究。而如使用 Sn36Pb2Ag、Sn37Pb、Sn58Bi 兩相錫料，反應至最終在上下兩端介金屬化合物中間皆存在另一相連續相，可避免上下介金屬直接接觸，但此連續層在可靠度與機械性質上究竟是扮演緩衝之腳色，抑或是扮演傳遞裂痕之腳色，尚須做機械性質測試。

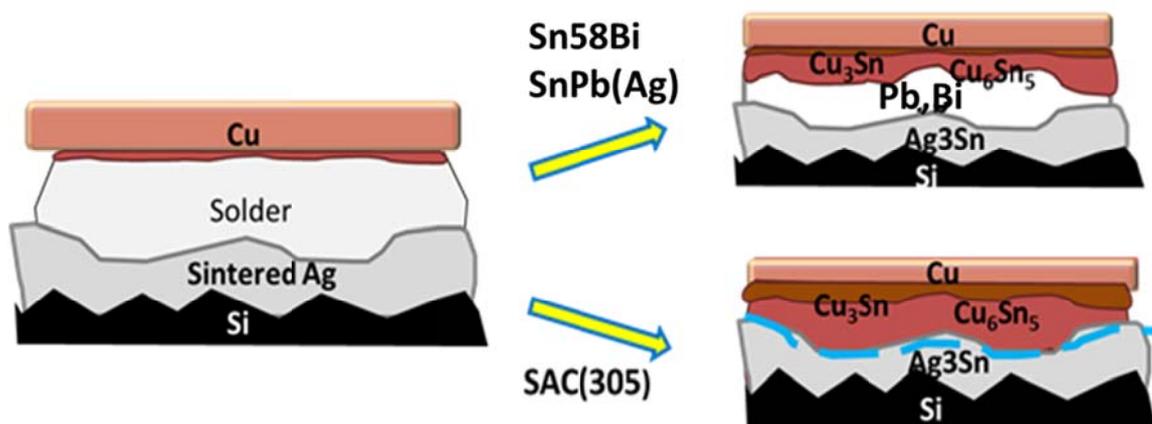


圖 4-10 使用不同錫料，其最終顯微組織發展示意圖。



4.2 不同錫料與基材之界面反應動力學

太陽能電池片是以峰瓦計價，因此對於其電性性質特別重視，由於 Cu_6Sn_5 、 Cu_3Sn 、 Ag_3Sn 介金屬電阻較 Cu、Ag 基材來的高如

表 1-1，隨著使用時間增長雙邊基材將與錫料反應生成 Cu_6Sn_5 、 Cu_3Sn 、 Ag_3Sn ，將會使太陽能電池串聯電阻上升，降低其輸出功率，且也有文獻指出介金屬之成長將伴隨接著力下降[7]，因此太陽能電池串錫中介金屬生長扮演重要腳色，且目前幾乎無文獻針對太陽能銀電極基材與錫料反應進行動力學量測，在此本實驗特別針對介金屬之成長速率進行研究及量測。

4.2.1 Sn37Pb 錫料與銅端介金屬成長(鉛濃度效應)

Sn37Pb 錫料與銅基板之研究，在電子業已有相當多文獻可以比照其成長速率，但相較於太陽能電池焊接，電子業研究多時之錫點尺度較大，而太陽能電池串焊屬於一個小體積之接點，因此我們特別研究比較，是否能將電子業大錫點與銅基材反應數據應用於相對小體積點之太陽能電池串焊，在研究比較此議題前，我們要先認清小體積錫料與大體積錫料之差別，下圖 4-11 為電子業中 BGA 大體積錫料，反應前後示意圖，其反應前後錫料內錫鉛濃度基本上不會有明顯變動，而圖 4-12 為相較於陽能串焊之小體積錫料，反應前後示意圖，其反應前後錫料內，錫與鉛之濃度比值有巨大變動。

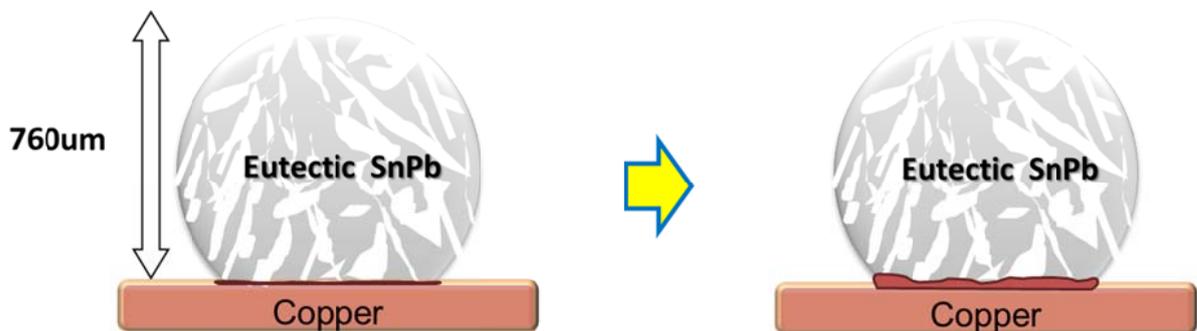


圖 4-11 BGA 尺度下錫料，反應前後示意圖，其反應前後錫料內錫鉛濃度變動

可忽略。

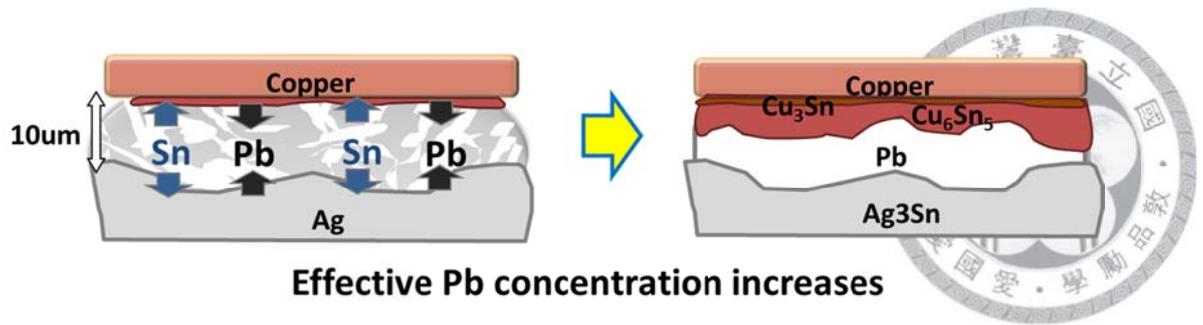


圖 4-12 太陽能電池串焊之小體積錫料，反應前後示意圖，其反應前後錫料內錫鉛濃度比有巨大變動。

為了深入瞭解鉛濃度效應，將本實驗 Sn37Pb 錫料在 150°C 熱處理，量測在銅端之總介金屬成長，並與 C.R.Kao 團隊以 presolder 方式製造等效組成 81Pb19Sn 高鉛之 flip-chip 尺度球做比較[39]，以探討共晶 Sn37Pb 錫料與高鉛 81Pb19Sn 錫料中，鉛度對高低對於介金屬成長速率之影響，並將本實驗小體積 Sn37Pb 錫料，與大尺度 Sn37Pb 錫料文獻做比較，分別為 K.N. Subramania 與 K.N. Tu 兩團隊之研究[40, 41]，以探討體積效應是否影響介金屬成長動力學。

圖 4-13 為介金屬厚度與時間開根號作圖，其數值呈線性分佈，代表此介金屬成長機制為擴散控制，數值之斜率代表其成長速率常數 k ，透過比較動力學斜率可知成長速率快慢，比較不同鉛濃度與銅基材介金屬反應速率，本實驗使用 Sn37Pb 共晶錫料所量測介金屬成長速率與 81Pb19Sn 高鉛錫料之介金屬成長速幾乎相同，且比較大尺度 Sn37Pb 錫料介金屬成長動力學圖之斜率，介金屬成長速率相比幾乎是相同，在 K.N. Subramania 之數據中造成其相對介金屬厚度不同，主要是來自於焊接前的固液反應之時間與溫度不同，使得固固反應起始條件之介金屬厚度不同。

值得強調的是本實驗動力學成長圖速率圖中，所取最後一個時間點為 760 小時，此時間點已形成連續富鉛相，而室溫觀察，仍有極少比率富錫相存在，透過面積之量測推估其有效濃度約為 95Pb5Sn，此數據可推論在 150°C 加速時效下，小



尺度之共晶錫鉛作為太陽能電池串焊錫料，在銅端與錫料之界面反應生成介金屬化合物成長之數據，可引用現有文獻之銅端與大尺度共晶錫鉛的成長速率，換言之在小體積錫鉛錫料與銅基板反應中，透過體積效應所導致之使鉛濃度的改變，並不會明顯影響銅端總介金屬成長速率。

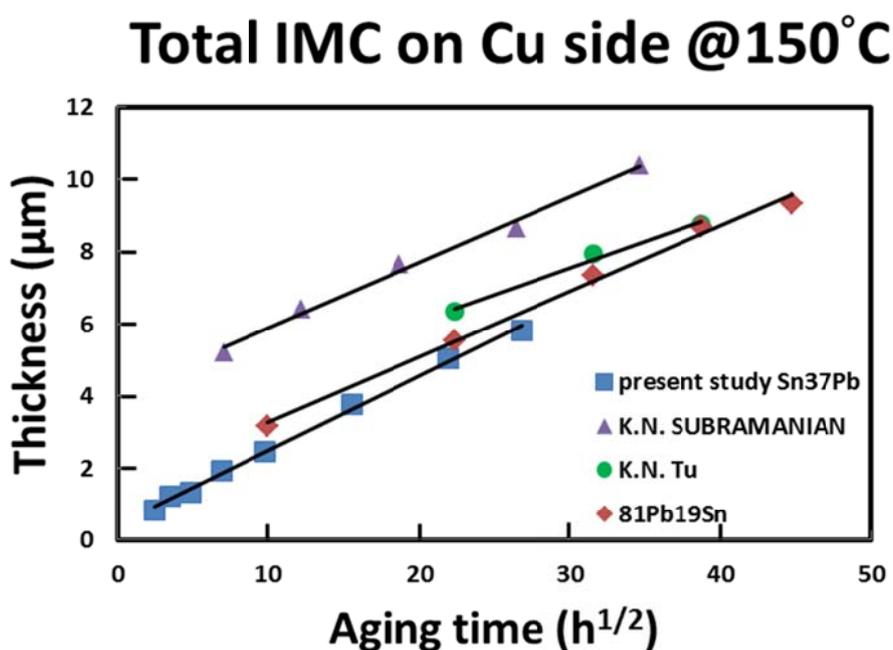


圖 4-13 Sn37Pb 錫料與銅基板反應，總介金屬成長速率比較圖，小體積 Sn37Pb 錫料之太陽能電池串焊 (藍)，與文獻中 Sn37Pb 錫料之大尺度 BGA 球 (綠)(紫)，與 81Pb5Sn 覆晶錫點(紅)[39-41]。

4.2.2 Sn36Pb2Ag 與銅端介金屬成長

前面我們已針對共晶 Sn37Pb 錫料與銅端介金屬成長速率進行分析，討論過關於太陽能電池串焊之微小接點所引發的鉛濃度效應，在小接點下所導致之鉛濃度改變，並不會影響銅端介金屬成長速度，下面將討論 Sn36Pb2Ag 錫料與銅基板生



成介金屬之形貌、與成長速率和 Sn37Pb 錫料之差異，下圖 4-14 為 比較 Sn36Pb2Ag 與 Sn37Pb 錫料，在 120°C 與 150°C 下介金屬生長動力學分析，根據動力學分析可知 Sn36Pb2Ag 錫料與銅反應生成之介金屬，其反應機制與使用 Sn37Pb 錫料相同皆為擴散控制速率，而將 Sn37Pb 錫料改換為 Sn36Pb2Ag 錫料並不會影響銅導線端總介金屬之成長速率。

前面已知 Sn37Pb、Sn36Pb2Ag 錫料與銅基材端總介金屬成長速率相同，但透過 SEM 觀察顯微結構如圖 4-15 與動力學分析如圖 4-16 皆顯示，Sn36Pb2Ag 錫料與銅端生成 Cu₃Sn 介金屬之成長速率較 Sn37Pb 與銅端生成 Cu₃Sn 介金屬成長速率來的慢，此現象在 150°C、120°C 都重複觀察到，又由於在銅/錫料/銀不對稱結構中，錫鉛錫料內應該有部分銀原子溶入，推測乃因銀濃度之差異導致 Cu₃Sn 介金屬生長速率不同，換言之錫鉛錫料中銀濃度增加，將有助於抑制 Cu₃Sn 之成長，卻不影響 Cu₃Sn 加 Cu₆Sn₅ 之總介金屬生成速率。

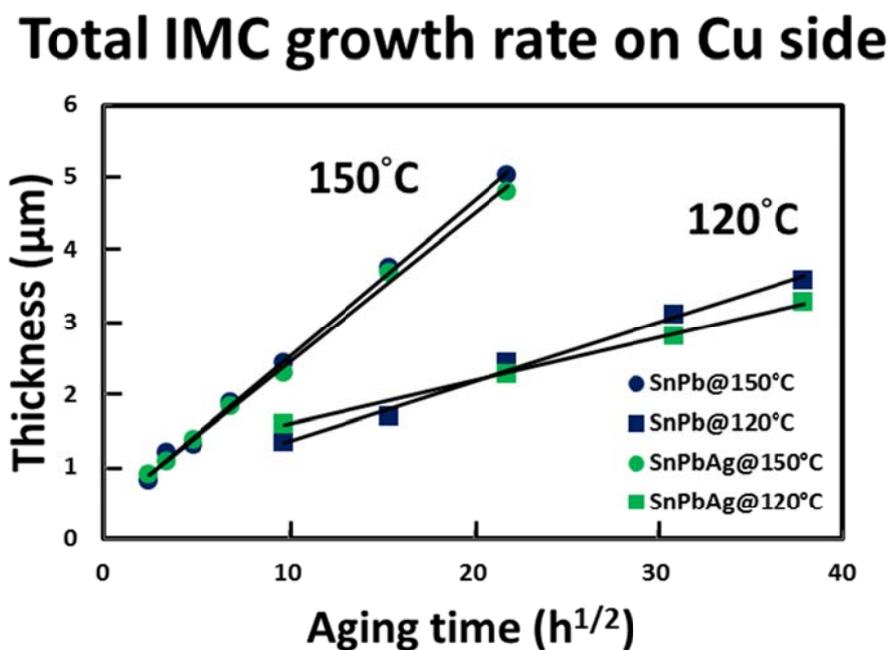


圖 4-14 Sn37Pb 錫料與 Sn36Pb2Ag 錫料在 120°C 與銅端生成總介金屬厚度隨時間開根號作圖。

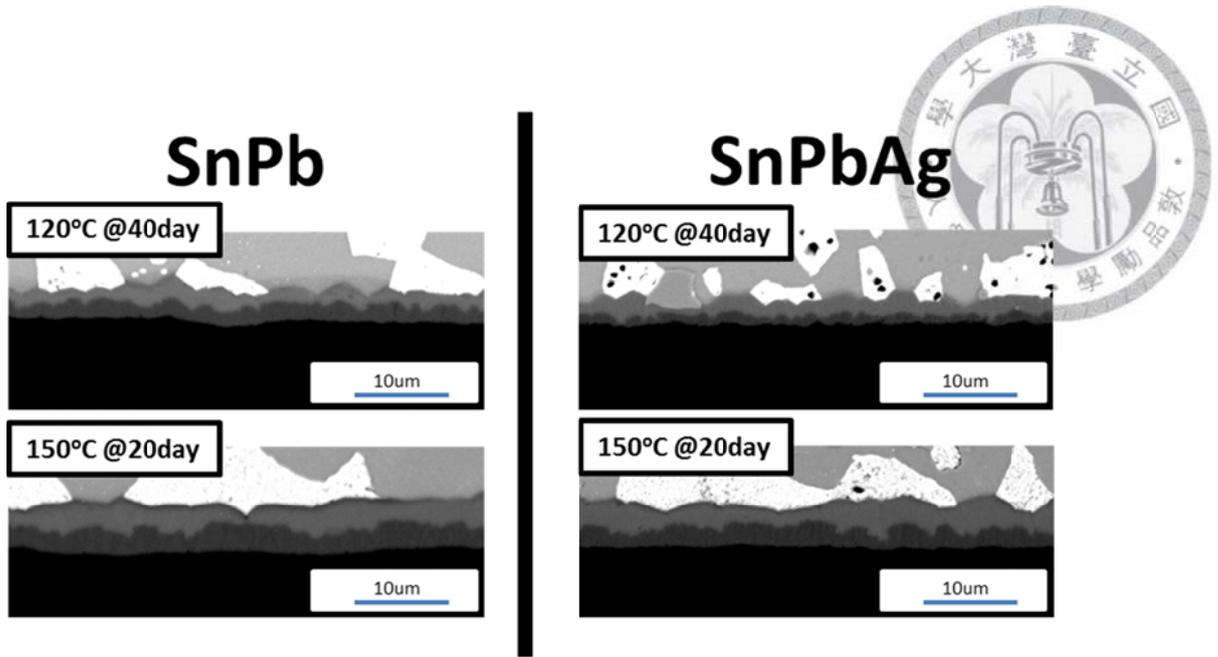


圖 4-15 Sn37Pb 錫料與 Sn36Pb2Ag 錫料在銅端生成介金屬透過 SEM 觀察，其中 Sn36Pb2Ag 錫料之介金屬 Cu_3Sn 佔總介金屬比率較低。

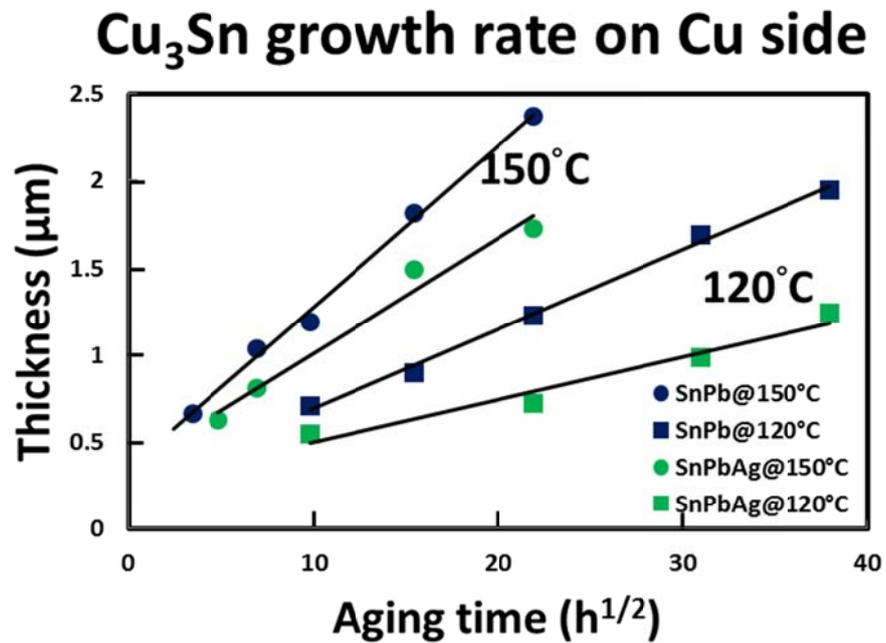


圖 4-16 Sn37Pb 錫料與 Sn36Pb2Ag 錫料在 150°C、120°C 與銅端生成 Cu_3Sn 介金屬厚度隨時間開根號作圖。



4.2.1 Sn3Ag0.5Cu 與銅端介金屬成長

錫與銅基材生成界金屬化合物之速率，在小尺度下接點與傳統大尺度接點下之研究，在 Hsin-Yi Chuang 博士論文中已被研究探討[42]，其研究認為錫與銅基材之介金屬成長速率並不受錫料體積影響，除了 Sn58Bi 錫料於銅基材生長速率無法量測，因大部分 Sn 原子與銀電極反應導致銅端介金屬可生長厚度極薄，其餘錫料與銅端端介金屬生長速率差異比較將在後面章節討論。

4.2.2 Sn37Pb 錫料與燒結銀電極反應動力學與活化能

目前並無研究團隊針對錫料與太陽能產業中所使用之燒結銀電極量測動力學與活化能，對於在正常太陽能使用環境下使用 20 至 25 年，是否會發生銀電極完全轉換為 Ag_3Sn 介金屬化合物，因此本實驗使用光學顯微鏡照片，分別在 $100^{\circ}C$ 、 $120^{\circ}C$ 、 $150^{\circ}C$ 下量測 Ag_3Sn 之成長速率，並求活化能以推估在不同溫度下使用銀電極完全轉換為介金屬所需時間，圖 4-17 為 Sn37Pb 錫料 OM 組圖，分別在 $100^{\circ}C$ 、 $120^{\circ}C$ 、 $150^{\circ}C$ 之微結構展組圖，由組圖可觀察隨著溫度的增加， Ag_3Sn 之成長速率也會增快，圖 4-18、乃根據方程式 3-1 將 n 代 0.5，分別將三種溫度所量測到之介金屬成長厚度對時間開根號作圖，其厚度數值為性線，其背後隱含 Ag_3Sn 介金屬擴散控制成長。從斜率可求出個種溫度下之成長速率， $100^{\circ}C$ 下 $k=2.42*10^{-17}(m^2/s)$ 、 $120^{\circ}C$ 下 $k=1.75*10^{-16}(m^2/s)$ 、 $150^{\circ}C$ 下 $k=1.28*10^{-15}(m^2/s)$ 。

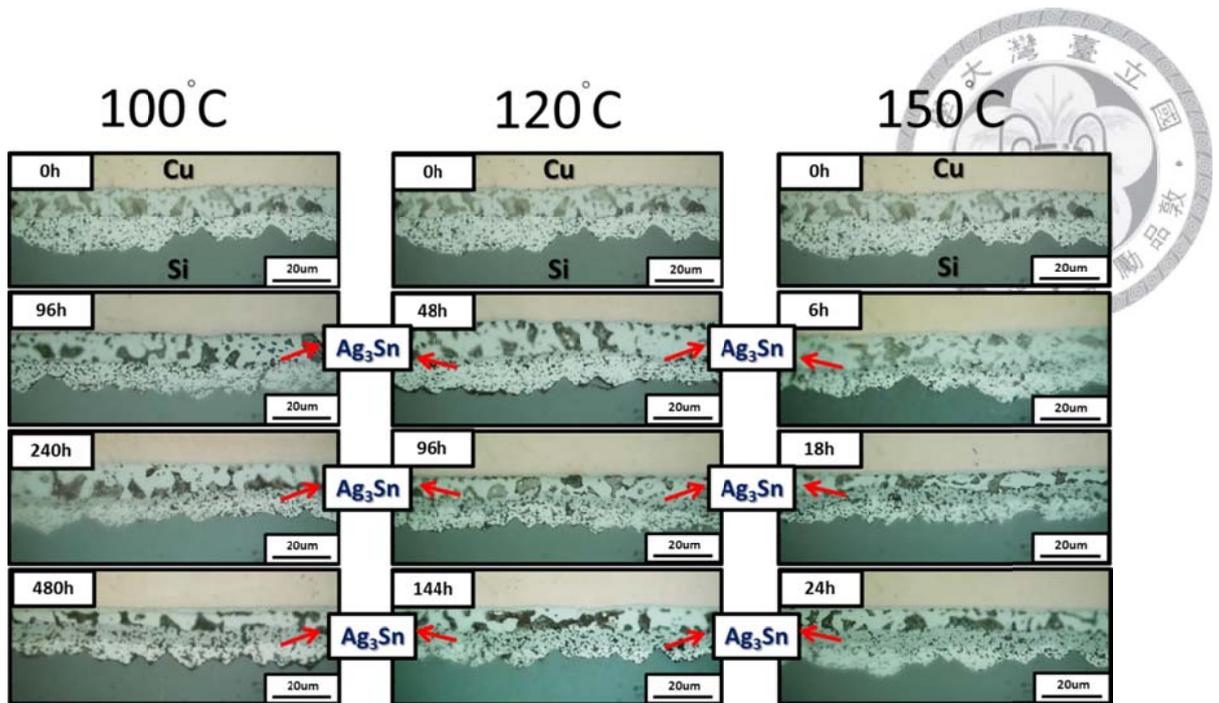


圖 4-17 Sn37Pb 錫料 OM 組圖，分別在 100°C、120°C、150°C 之微結構發展圖。

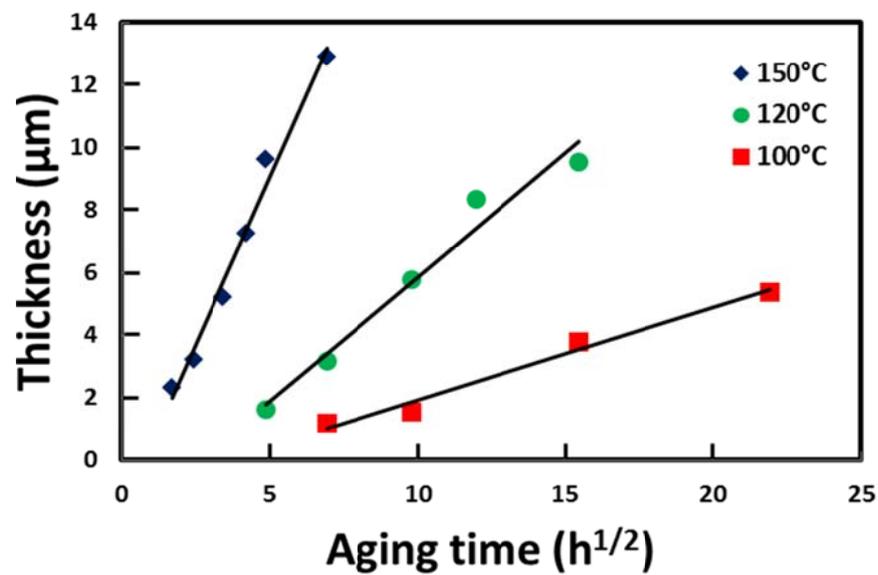
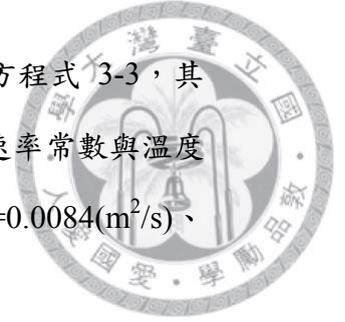


圖 4-18 Sn37Pb 錫料與燒結銀電極，於固固反應下生成介金屬 Ag_3Sn 之動力學曲線。



從三種溫度，分別求出三個成長速率 k ，根據 Arrhenius 經驗方程式 3-3，其中 Q 為反應活化能， R 為氣體常數， T 為反應溫度(K)，將此成長速率常數與溫度倒數作圖如，圖 4-23 並求其斜率與截距，則可求出 k_0 與活化能 Q ， $k_0=0.0084(m^2/s)$ 、 $Q=103.51(kJ/mol)$ 。

如欲預測低溫時成長速率常數，則必需要有大膽之假設，首先假設當溫度下降至使用溫度時，其反應機構不隨溫度變化，可將圖 4-23 中斜直線外插置使用溫度，則可估算真實使用溫度下，介金屬成長速率 k ，並反推算反應特定厚度所需之時間，表 4-1 為推測 Sn37Pb 鉛料與燒結銀電極，在不同溫度反應下，形成 $14.5\mu m$ 、 $10\mu m$ Ag_3Sn 介金屬所需時間。選擇估算 $14.5\mu m$ 厚的 Ag_3Sn 介金屬乃因，大部分商用燒結銀電極厚度為 $10\mu m$ 厚，假設這 $10\mu m$ 銀電極為純銀，透過質量守恆與錫反應後，將會生成厚度為 $14.5\mu m$ 的 Ag_3Sn 介金屬化合物，燒結銀電極並非完全平坦，因此表中也列入生成 $10\mu m$ 厚 Ag_3Sn 所需時間。

太陽能電池使用溫度範圍受使用環境因素差異極大，一般太陽能電池工作溫度為 $-40^{\circ}C$ 到 $80^{\circ}C$ ，當在太陽能電池在較嚴苛之使用溫度 $60^{\circ}C$ 下，估算當燒結銀電極完全轉換生成 $14.5\mu m$ 介金屬 Ag_3Sn 所需時間約為 13.8 年，而在使用條件為 $40^{\circ}C$ 下同樣生成 $14.5\mu m$ 介金屬 Ag_3Sn 所需時間則延長為 150 年，此數據顯顯示介金屬成長速率隨溫度變化相當敏感，因此使用環境對太陽能電池串焊有明顯影響，一般而言太陽能電池預期使用壽命 20 至 25 年，因此如使用環境在 $40^{\circ}C$ 以下，對於目前 $10\mu m$ 厚之銀電極上，並不會發生銀膠電極完全消耗生成 Ag_3Sn 介金屬化合物引發新異質界面之問題，如使用環境極度嚴苛，則可能無法保證不會發生銀電極完全消耗成 Ag_3Sn 之狀況。

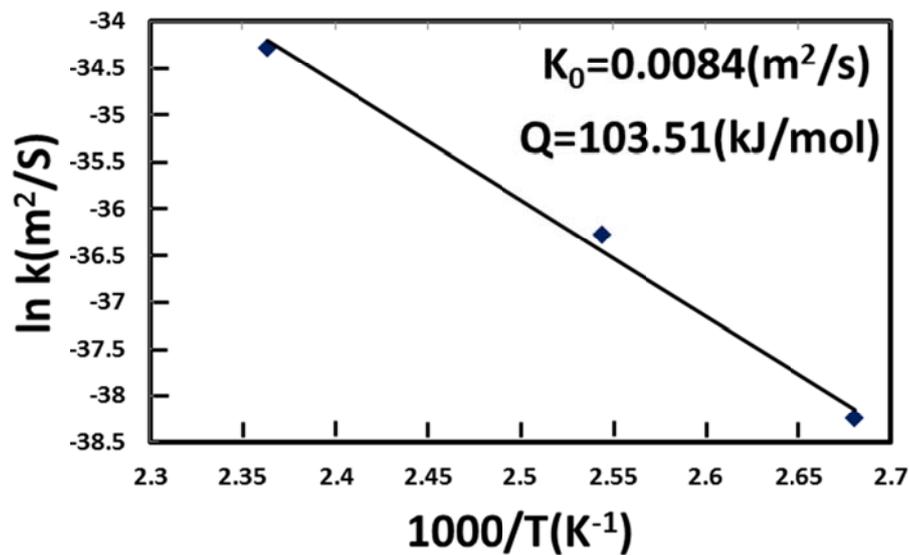
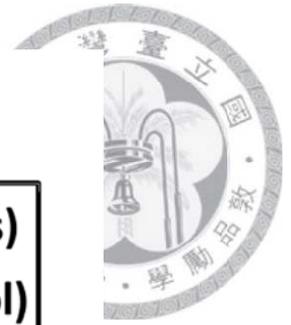


圖 4-19 Sn37Pb 錫料與燒結銀電極，於不同溫度下，固固反應下形成介金屬 Ag_3Sn 之活化能曲線。

表 4-1 Sn37Pb 錫料與燒結銀電極，推測在不同溫度固固反應下，形成 $14.5\mu m$ 、 $10\mu m$ 介金屬 Ag_3Sn 之推測時間。

Ag₃Sn	14.5um	10um
80°C	1.6 Year	0.8 Year
60°C	13.8 Year	6.5 Year
40°C	150 Year	71 Year



4.2.1 Sn36Pb2Ag 鉛料與燒結銀電極反應動力學與活化能

將鉛料組成換為 Sn36Pb2Ag 透過 OM 觀察如圖 4-20、圖 4-21 為針對三種溫度、量測不同時間時介金屬化合物之厚度，將厚度與時間開根號方式作圖，如圖 4-21 其數值也呈線性分布，推論 Ag_3Sn 介金屬成長為為擴散控制，使用 Sn36Pb2Ag 鉛料和 Sn37Pb 鉛料與銀電極反應生成 Ag_3Sn 皆為擴散控制成長。透過圖 4-21 斜率之量測可得知，Sn36Pb2Ag 鉛料與銀電極生成 Ag_3Sn 之成長速率，在 $100^\circ C$ 時 $k=2.78 \times 10^{-17}(m^2/s)$ 、 $120^\circ C$ 時 $k=1.8 \times 10^{-16}(m^2/s)$ 、 $150^\circ C$ 時 $k=1.68 \times 10^{-15}(m^2/s)$

比較 Sn36Pb2Ag 與 Sn37Pb 鉛料與銀電極反應動力學，圖 4-22 為兩種鉛料生成 Ag_3Sn 成長速率曲線相疊於同張圖上，可觀察使用 Sn36Pb2Ag 與 Sn37Pb 此兩種鉛料對於生成 Ag_3Sn 之速率並無差別，換言之在 Sn37Pb 鉛料中微添加銀，並不影響與銀電極反應生成 Ag_3Sn 速率。

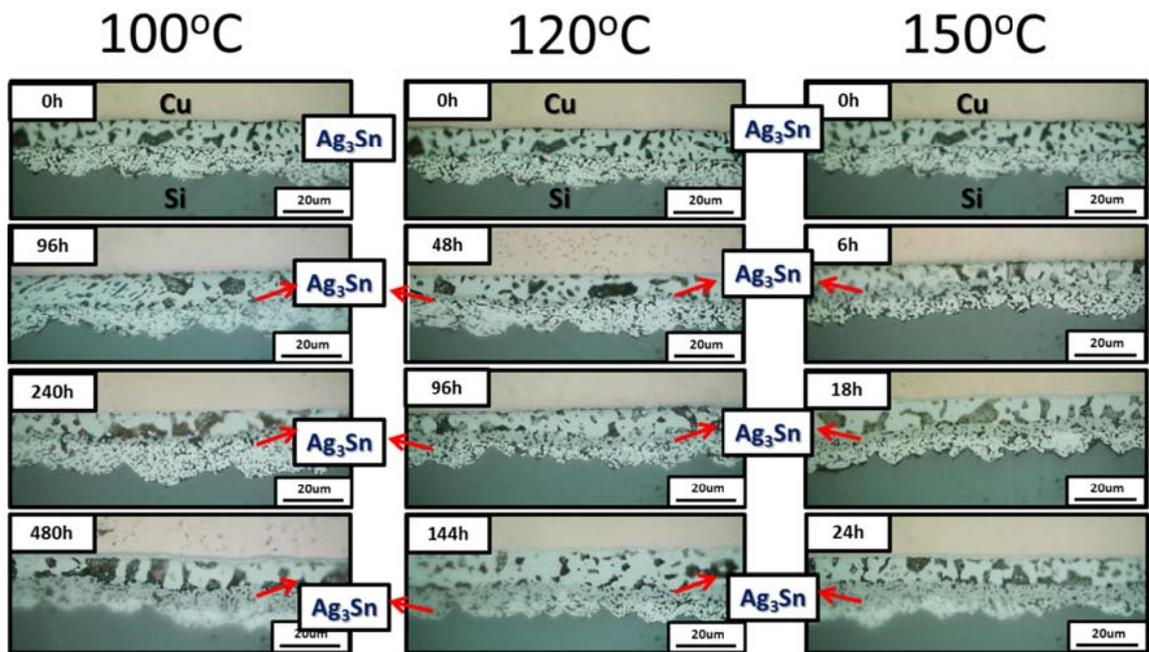


圖 4-20 Sn36Pb2Ag 鉛料 OM 組圖，分別在 $100^\circ C$ 、 $120^\circ C$ 、 $150^\circ C$ 之微結構發展圖。

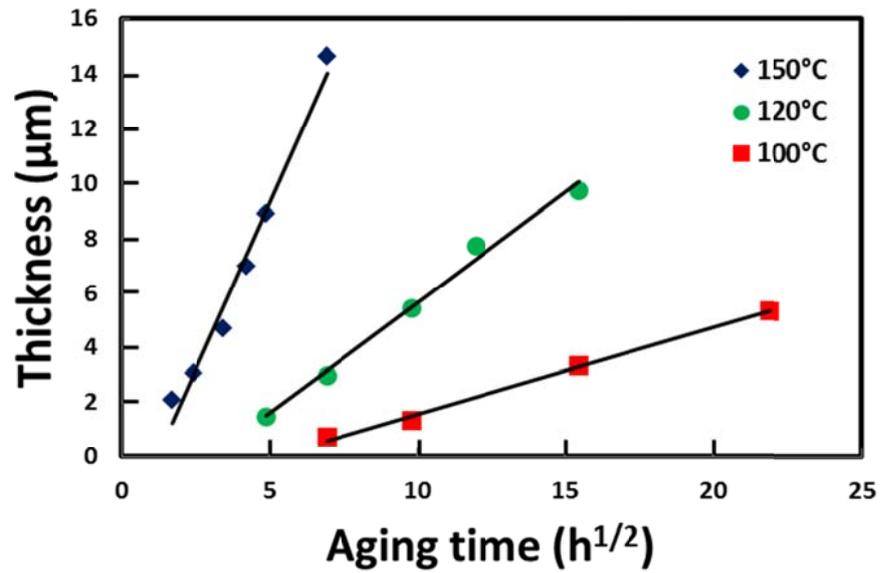


圖 4-21 Sn36Pb2Ag 鉛料與燒結銀電極，於固固反應下生成介金屬 Ag_3Sn 之動力學曲線。

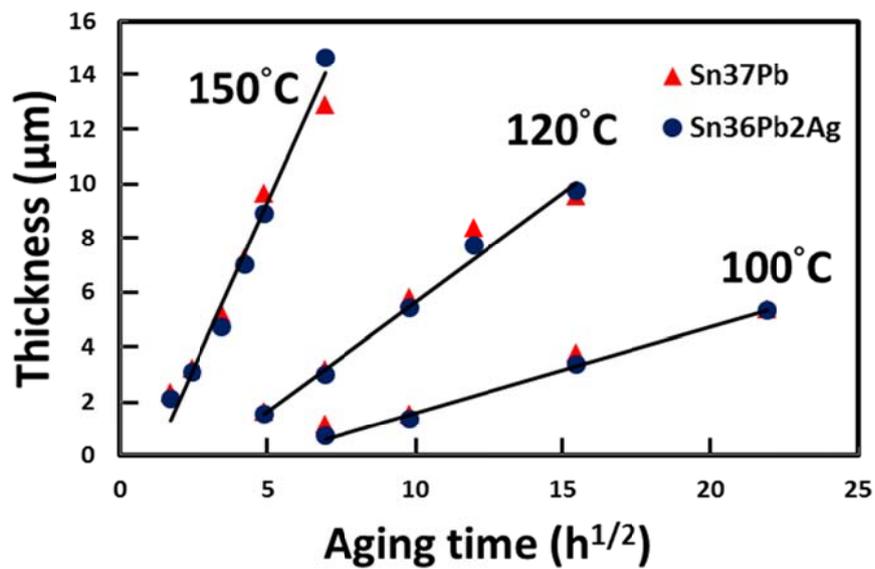
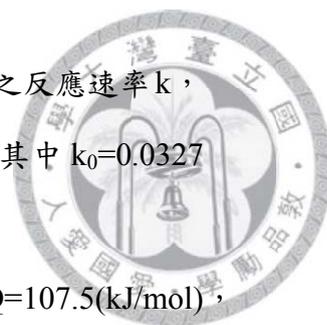


圖 4-22 為鉛料與燒結銀電極之成長速率曲線，Sn36Pb2Ag 鉛料(藍色)，與 Sn37Pb 鉛料(紅色)對照圖，Sn36Pb2Ag 與 Sn37Pb 生成 Ag_3Sn 之成長速率在不同溫度下是一至的。



如同 Sn37Pb 鉛料求 Ag_3Sn 活化能之方法，將分別求出三種溫度之反應速率 k ，帶回 Arrhenius 經驗方程式 3-3，如圖 4-23 則可求出 k_0 與活化能，其中 $k_0=0.0327$ (m^2/s)， $Q=107.5$ (kJ/mole)。

其數據顯示使用 Sn36Pb2Ag 鉛料生成 Ag_3Sn 介金屬之活化能 $Q=107.5$ (kJ/mol)，與使用 Sn37Pb 鉛料生成介金屬 Ag_3Sn 活化能 $Q=103.5$ (kJ/mol)，其值幾乎是相同的，換言之 Sn37Pb 鉛料中微添加銀，不影響銀電極端介金屬成長動力學與活化能，表 4-2 為推估 Sn36Pb2Ag 鉛料與燒結銀電極，在不同溫度固固反應下，形成 $14.5\mu m$ 、 $10\mu m$ 厚的 Ag_3Sn 介金屬分別所需之時間，在使用溫度在 $40^\circ C$ 下介金屬在使用壽命期間，銀電極不會完全消耗，但如使用條件極嚴苛，則仍有可能出現銀電極完全轉換成介金屬化合物。

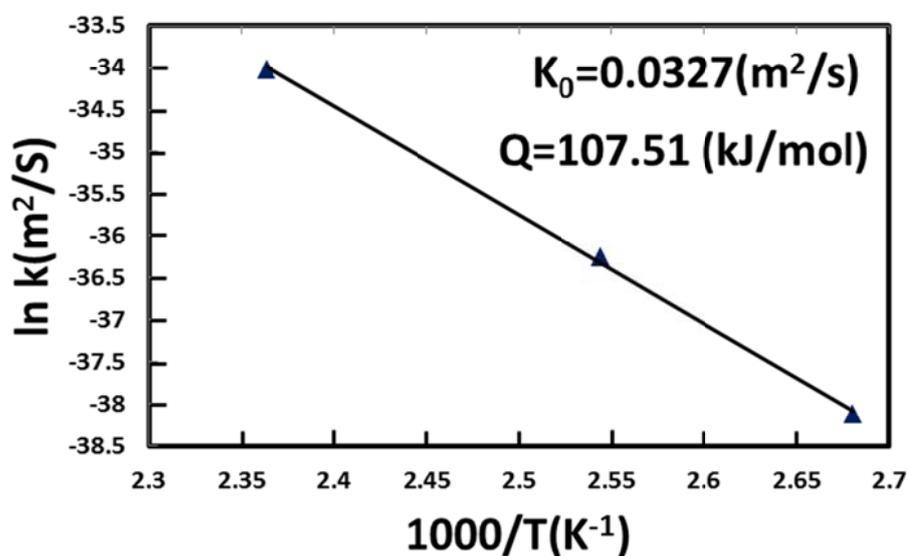


圖 4-23 Sn36Pb2Ag 鉛料與燒結銀電極，於不同溫度下，固固反應下形成介金屬 Ag_3Sn 之活化能曲線。



表 4-2 Sn37Pb 錫料與燒結銀電極，推測在不同溫度固固反應下，形成 14.5 μm 、10 μm

介金屬 Ag_3Sn 之推測時間。

Ag_3Sn	14.5 μm	10 μm
80°C	1.6 Year	0.8 Year
60°C	15 Year	7.1 Year
40°C	178 Year	84 Year

4.2.1 Sn3Ag0.5Cu 錫料與燒結銀電極反應動力學與活化能

Sn3Ag0.5Cu 與銀電極同樣反應生成 Ag_3Sn 介金屬化合物，如同上述實驗方法分別使用光學顯微鏡量觀察並量測 Ag_3Sn 厚度如圖 4-24，在此所選用的三種溫度，分別為 120°C、150°C、180°C 進行加速測試，因 Sn3Ag0.5Cu 錫料為高熔點錫料，因此選用時效溫度較前面錫鉛錫料來的高，隨著時效時間增長，介金屬化合物不斷增厚，且隨著時效溫度上升，介金屬生成速率也隨之增快。

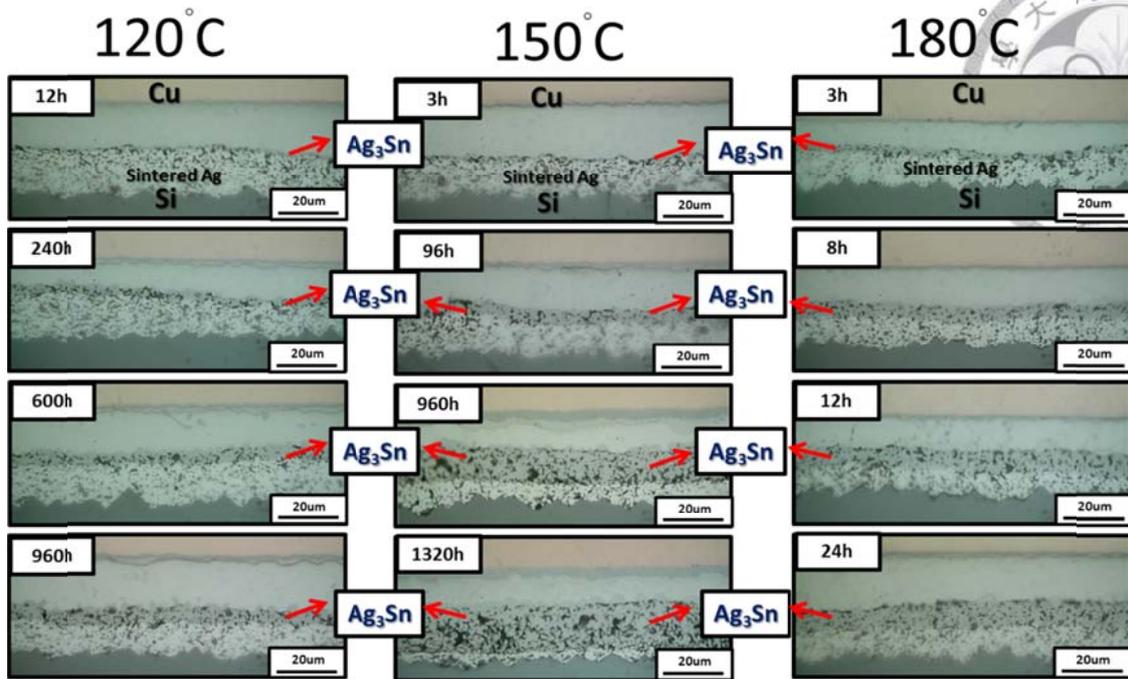


圖 4-24 Sn₃Ag_{0.5}Cu 錫料 OM 圖，分別在 120°C、150°C、180°C 之微結構組圖。

圖 4-24 為對三種溫度下，所量測到之介金屬成長厚度對時間開根號作圖，其值皆為線性線，因此推論本實驗三種錫料 Sn₃Pb、Sn₃Pb₂Ag、Sn₃Ag_{0.5}Cu 與銀電極基板反應生成介金屬 Ag₃Sn 皆為擴散控制成長過程，意味著 Ag₃Sn 的成長是透過錫原子擴散穿越 Ag₃Sn 與另一端銀反應。Sn₃Ag_{0.5}Cu 錫料與銀電極生成 Ag₃Sn 介金屬之成長速率常數，在 120°C 下 $k=1.86 \times 10^{-17} (\text{m}^2/\text{s})$ 、150°C 時 $k=1.00 \times 10^{-16} (\text{m}^2/\text{s})$ 、180°C 時 $k=2.67 \times 10^{-15} (\text{m}^2/\text{s})$ 。

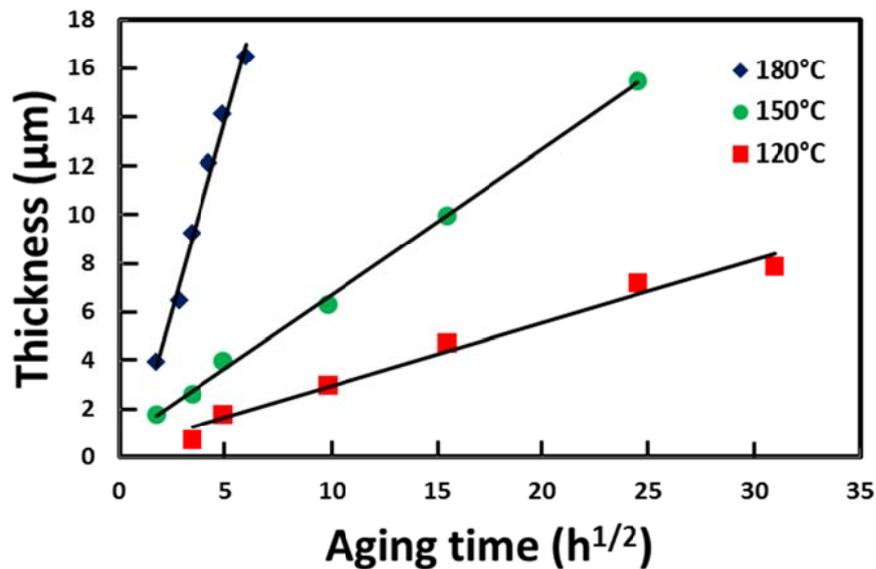
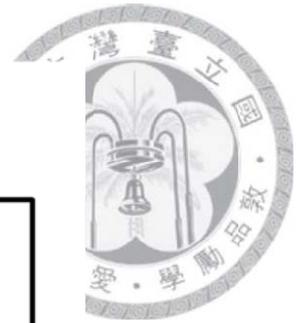


圖 4-25 Sn₃Ag_{0.5}Cu 錒料與燒結銀電極，於 120°C、150°C、180°C 下固固反應下生成介金屬 Ag₃Sn 之成長曲線。

最後將求出 Sn₃Ag_{0.5}Cu 在三種溫度下之反應速率 k ，帶入 Arrhenius 經驗方程式 3-3，如圖 4-26 透過輻測此直線之斜率與截距，雖算出 k_0 與 Q ，其中 $k_0=0.1816$ (m^2/s)， $Q=121.3$ (kJ/mol)，此活化能稍高於先前求出之 Sn₃7Pb 與 Sn₃6Pb₂Ag 錒料對應之活化能 103.5(kJ/mol)與 107.5(kJ/mol)，從活化能之角度，較高之活化能意味此反應需要經過較高能障才能生成，較不易產生生成物，表 4-3 為估算在 80°C、60°C、40°C 下分別生成 14.5 μm 、10 μm 所需時間，發現將錒料改制為 Sn₃Ag_{0.5}Cu 無鉛錒料，在 40°C 下生成 14.5 μm 之 Ag₃Sn 需要時間為 6000 年，就算使用溫度來到極嚴苛之 80°C 下，仍就要 33 年時間，都遠超過太陽能電池片預估之使用之壽命，明顯使用 Sn₃Ag_{0.5}Cu 無鉛錒料相較於錫鉛錒料能大幅度抑制 Ag₃Sn 介金屬之成長，抑制介金屬生長將能抑制串聯電阻之上升，如”介金屬增厚度將伴隨機械性

質弱化[7]”之論述為真，則使用 Sn3Ag0.5Cu 能避免因介金屬成長導而致機械性質而弱化，若”燒結銀電極完全消耗而生成 Ag₃Sn 介金屬與矽晶片為脆弱之界面，此界面為太陽能電池使用壽命之關鍵原因”此假設為真，則將含鉛錒料錒料替換成無鉛錒料 Sn3Ag0.5Cu 將可提升太陽能電池使用壽命，使用 Sn3Ag0.5Cu 錒料將能減緩因介金屬生成所導致太陽能電池之劣化，以上實驗僅從介金屬成長角度出發，並無探討其他影響太陽能電池可考度議題，如熱循環測試撞擊測試，風壓測試等等。

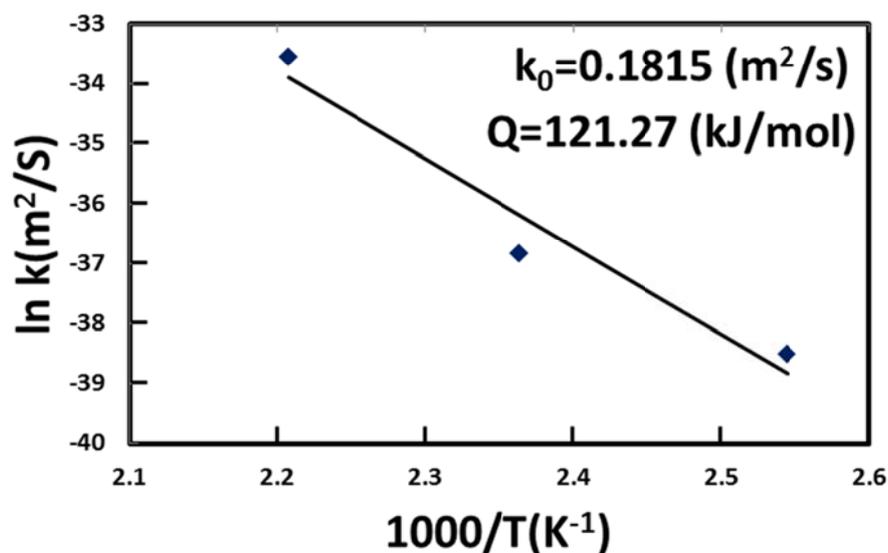


圖 4-26 為 Sn3Ag0.5Cu 錒料與燒結銀電極，於不同溫度下，固固反應下形成介金屬 Ag₃Sn 之活化能曲線。



表 4-3 為 Sn3Ag0.5Cu 錒料與燒結銀電極，推測在不同溫度固固反應下，生成 14.5 μm 、10 μm 、介金屬 Ag_3Sn 所需時間。

Ag_3Sn	14.5 μm	10 μm
80 $^{\circ}\text{C}$	33YEAR	15.6YEAR
60 $^{\circ}\text{C}$	400YEAR	186YEAR
40 $^{\circ}\text{C}$	6000YEAR	3065YEAR

4.3 不同錒料於 120 $^{\circ}\text{C}$ 熱處理顯微結構比較

圖 4-27 分別比較四種不同和料 Sn58Bi、Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu，剛進行串錒反應後之顯微結構，圖 4-27(a) (c) (e) (g) 透過 SEM 觀察，四種錒料於銅導線與錒料之界面接生成薄薄之 Cu_6Sn_5 介金屬，圖 4-27(b) (d) (f) (h) 透過 EDX mapping 觀察，燒結銀電極端與錒料之界面接生成薄薄之 Ag_3Sn 介金屬，而在四種錒料內 Sn58Bi、Sn37Pb、Sn36Pb2Ag，之顯微結構皆為典型共晶顯微結構，而在 Sn3Ag0.5Cu 錒料內部則有 Ag_3Sn 結顆粒狀析出。

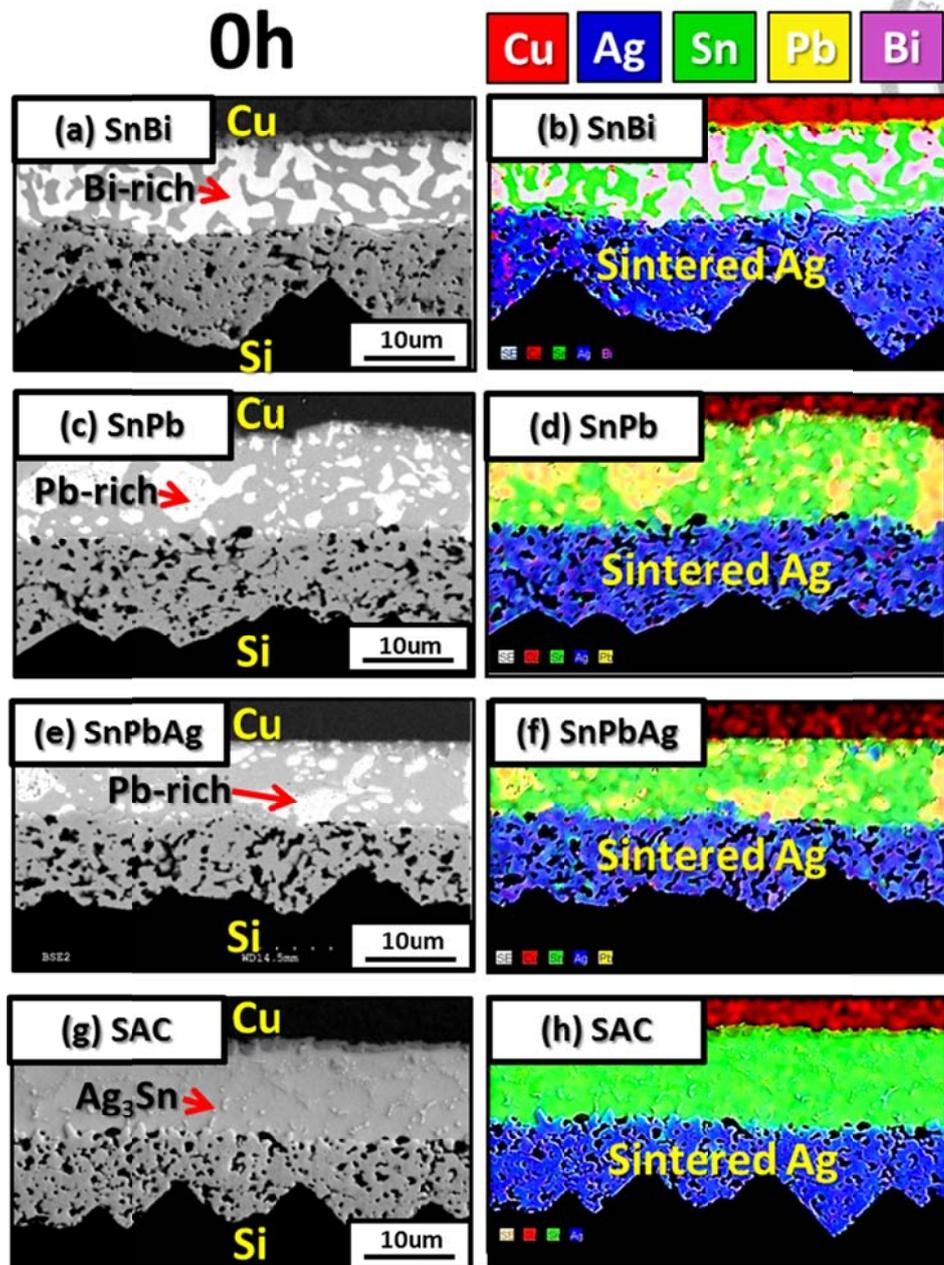
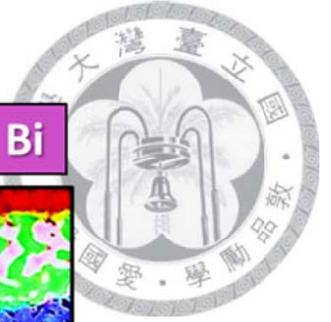


圖 4-27 為不同錫料，串錫後未進行固固反應之 SEM 與 EDX mapping 之圖組，(a) (c) (e) (g) 分別 Sn58Bi、Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu 四種錫料之 SEM 圖，右方(b) (d) (f) (h)為(a) (c) (e) (g)相對之 EDX。



圖 4-28 為 120°C 固態反應時效延長至 96 小時之 SEM 與 EDX mapping 圖組。其中由 SEM (BSE)圖組(a) Sn58Bi (c) Sn37Pb (e) Sn36Pb2Ag (g) Sn3Ag0.5Cu。可以發現，隨著反應時間增長，四種錒料與銅導線之界面所生成 Cu_6Sn_5 皆增厚，並且開始可觀察 Cu_3Sn 介金屬生成，其中四種錒料所生成 Cu_6Sn_5 與 Cu_3Sn 之速度並無明顯之差異。

透過 EDX 觀察如圖 4-28 (b) (d) (f) (h) 顯示，於燒結銀電極端與 Sn58Bi 錒料之界面所生成之介金屬 Ag_3Sn 成長較其他錒料明顯較快，熱處理 96 小時後，燒結銀電極端將與錒料反應完全轉換成 Ag_3Sn ，在相同時間下其他三種錒料 Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu，只有部分燒結銀電極轉換為 Ag_3Sn 介金屬化合物，其中 Sn37Pb、Sn36Pb2Ag 錒料與燒結銀電極生成 Ag_3Sn 介金屬厚度又較 Sn3Ag0.5Cu 來的厚。

隨著反應時間增長，在錒料內部之組織也會逐漸改變，如 Sn58Bi 錒料內部內之 Bi-rich 相，Sn37Pb、Sn36Pb2Ag 錒料內之 Pb-rich 相，與 Sn3Ag0.5C 錒料內之 Ag_3Sn 相，為降低其界面能，開始聚集粗化，反應至 96 小時，Sn58Bi 錒料內已產生連續之 Bi-rich 相，Sn-rich 相殘餘量很少，主因推論為 Sn58Bi 錒料內涵 Sn 量比例較低，且 Sn58Bi 錒料內之 Sn 與燒結銀電極生成 Ag_3Sn 介金屬快速，使得錒料中 Sn-rich 相消耗速度快。



96h

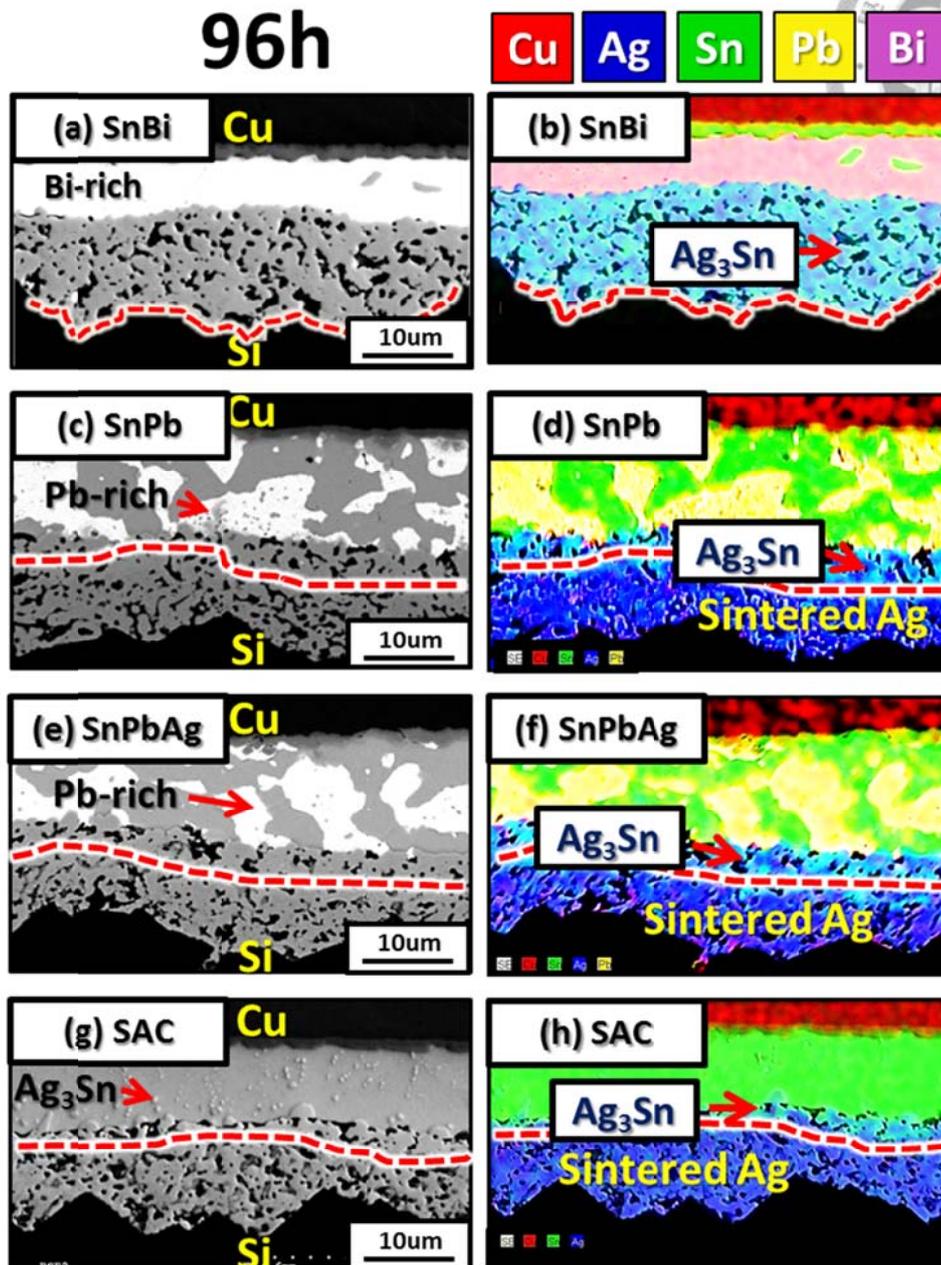


圖 4-28 為不同錫料，進行固固反應 96 小時之 SEM 與 EDX mapping 之圖組，左方(a) (c) (e) (g)分別為 Sn58Bi、Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu 四種和料之 SEM 圖，右方(b) (d) (f) (h)為(a) (c) (e) (g)相對之 EDX mapping 圖。



圖 4-29 為進行固固反應 480 小時之 SEM 與 EDXmapping 之圖組，(a) Sn58Bi、(c) Sn37Pb、(e) Sn36Pb2Ag、(g) Sn3Ag0.5Cu 四種錒料之 SEM (BSE)圖，除了銅導線與 Sn58Bi 錒料界面中，由於接點中之錒已消耗殆盡，因此介金屬 Cu_6Sn_5 不再成長，取而代之介金屬 Cu_6Sn_5 持續與銅反應轉換為 Cu_3Sn 介金屬，其餘三種錒料與銅導線界面之 Cu_6Sn_5 與 Cu_3Sn 介金屬皆持續成長，且銅端總介金屬厚度無明顯之差異。

固固反應 480 小時，Sn37Pb 與 Sn36Pb2Ag 錒料和燒結銀電極完全反應成為 Ag_3Sn 介金屬，產生 Ag_3Sn 與 Si 之異質新接面，此接面之機械性質仍需要進一步研究，而錒料 Sn3Ag0.5Cu 卻無法與相同厚度之燒結銀電極轉換生成 Ag_3Sn 介金屬，換言之錒料 Sn3Ag0.5Cu 與銀電極反應速度較慢。錒料內之顯微結構，隨時校時間增長，含鉛錒料內之 Pb-rich 相隨反應時間持續聚集，而錒料 Sn3Ag0.5Cu 內之 Ag_3Sn 顆粒，從較為細小且分佈密集轉變為粗大卻分佈鬆散之顆粒，而 Sn58Bi 錒料內之 Sn-rich 已完全消耗完，連續 Bi-rich 相已佔滿接點，此連續 Bi-rich 相可能對機械性質產生負面影響，需要後續深入進行機械性質之研究。

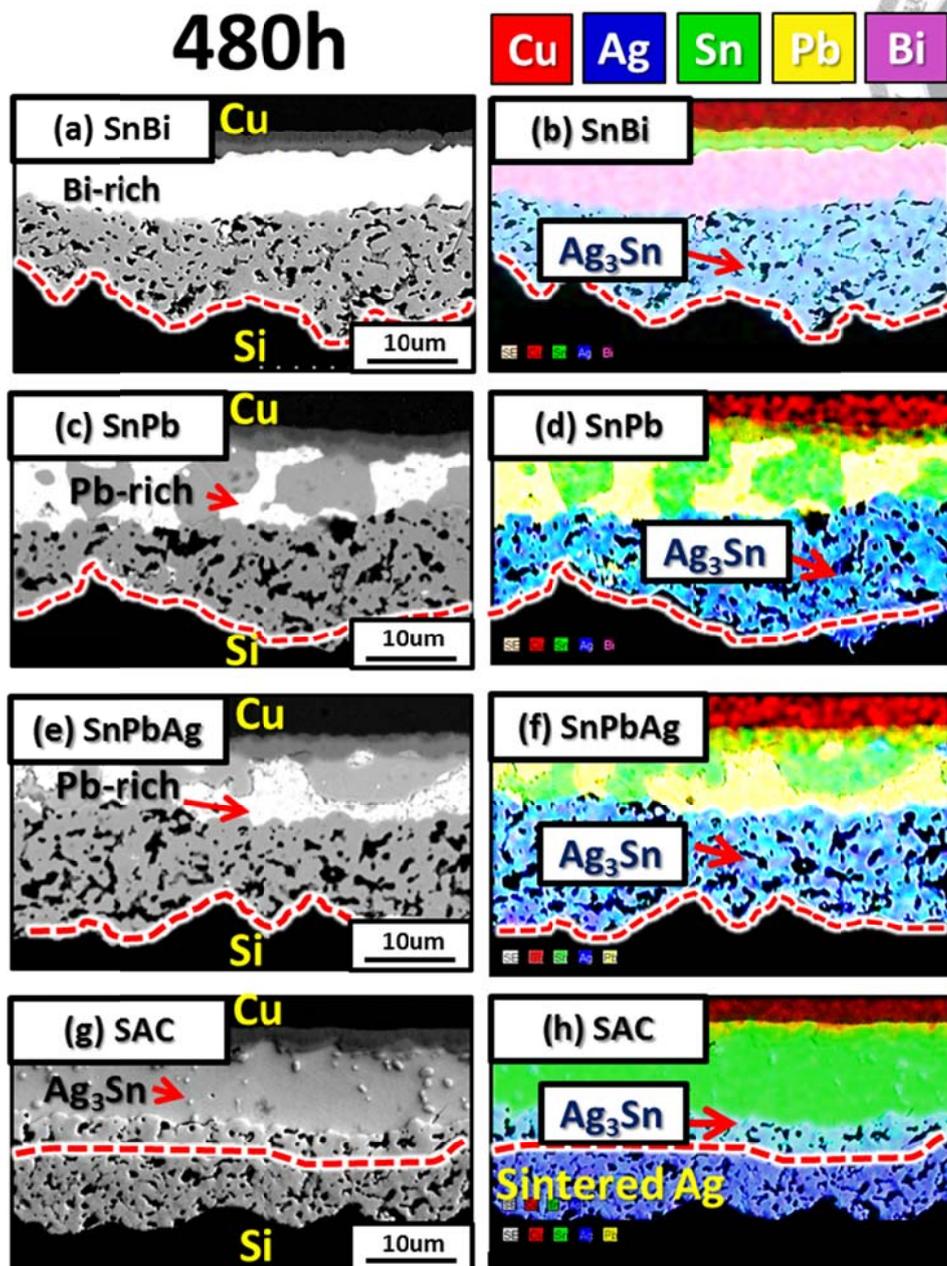


圖 4-29 不同錫料進行固固反應 480 小時之 SEM 與 EDX mapping 之圖組，左方(a) (c) (e) (g)分別為 Sn58Bi、Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu 四種和料之 SEM 圖，右方(b) (d) (f) (h)為(a) (c) (e) (g)相對之 EDX mapping 圖。



4.3.1 不同錒料與銅導線反應動力學比較分析

圖 4-30 為銅基材端與 Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu 三種錒料在 120°C 生成介金屬速率，分別不同錒料之介金屬成長厚度與時間開根號作圖，發現其成長速率數值為線性分布，代表 Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu 三種錒料其介金屬成長為擴散控制，觀察於銅導線端之總介金屬成長速率並無明顯差別，使用傳統 Sn36Pb2Ag，Sn37Pb 或無鉛錒料 Sn3Ag0.5Cu，且不論在 150°C 或 120°C 下總介金屬成長速率，並不受錒料不同而有明顯改變，在此並無將 Sn58Bi 錒料列入分析，因不對稱反應下 Sn58Bi 錒料中之 Sn 絕大部分與燒結銀電極反應，使得在銅端無充足錒讓介金屬增厚至足以分析，因此並無將 Sn58Bi 錒料與銅端生成介金屬厚度列入分析。

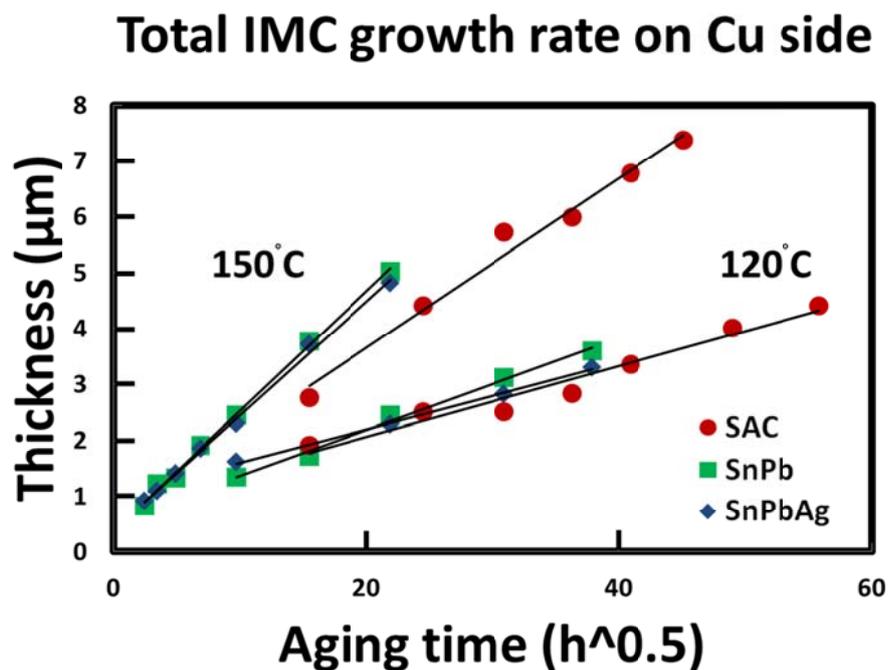


圖 4-30 銅基材端與 Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu 三種錒料在 120°C 與 150°C 生成介金屬速率。



4.3.2 不同錒料與燒結銀電極反應動力學比較分析

圖 4-31 為燒結銀電極與四種錒料 Sn58Bi、Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu 於 120°C 時反應動力學，將生成之介金屬厚度對時間開根號作圖，其數值呈線性分佈，代表四種錒料在燒結銀電極端生成 Ag_3Sn 介金屬化合物，其機制為擴散控制。燒結銀電極端所生成之介金屬 Ag_3Sn ，其反應速率明顯的與錒料種類有強烈相依性，比較燒結銀電極與四種錒料反應生成 Ag_3Sn 之速率，在 120°C 時 Sn58Bi 錒料 $k=1.03 \times 10^{-15} (\text{m}^2/\text{s})$ ，Sn37Pb 錒料 $k=1.75 \times 10^{-16} (\text{m}^2/\text{s})$ ，Sn36Pb2Ag 錒料其 $k=1.80 \times 10^{-16} (\text{m}^2/\text{s})$ ，Sn3Ag0.5Cu 錒料其 $k=1.00 \times 10^{-16} (\text{m}^2/\text{s})$ ，其生成速率最快的為 Sn58Bi 錒料，反應速率次快的為 Sn37Pb 與微添加銀之含鉛錒料 Sn36Pb2Ag，含鉛錒料添加銀並無改變生成 Ag_3Sn 速率，而使用無鉛錒料 Sn3Ag0.5Cu 生成 Ag_3Sn 之速率為這四種錒料中最慢之錒料，生成 Ag_3Sn 速率由最快排到最慢之錒料，分別為 $\text{Sn58Bi} > \text{Sn37Pb} = \text{Sn36Pb2Ag} > \text{Sn3Ag0.5Cu}$ ，此數據巧合的與錒料熔點看似有所對應，此數據之趨勢為越是低熔點錒料與燒結銀電極之生成介金屬速率越快，假設推論低熔點錒料反應較快，可從兩個角度思考，其一角度思考，暗示著 Sn 在錒料中移動之能力為限制著介金屬成長，Sn 從錒料遠端移動至界面速率決定著界面 Ag_3Sn 之生成速率，然而 Sn3Ag0.5Cu 之 Sn 原子不必由錒料遠端移動至界面，應當反應最快，與實驗結果不合，因此推論不成立，另一角度將錒料視為釋放 Sn 之材料，熔點越低意謂此錒料較易釋放 Sn 原子參與反應，因此熔點越生成速度越快，此推論前提為 Ag_3Sn 生成之速率決定步驟，取決於 Sn 原子跨過反應界面，其機制為界面決定步驟，與我們從動力學中分析此反應為擴散決定步驟互相抵觸，此推論亦不成立。目前此議題尚未釐清，只能從介金屬形貌不同推測，可能其中有不同之成長方式。

前文已探討 Ag_3Sn 之生成可能會造成串聯電阻上升，導致輸出功率下降，與機械性質弱化，串聯附著力下降，假設以上推論正確，使用反應速率較慢之 Sn3Ag0.5Cu 無鉛錒料，可以改善 Ag_3Sn 生長所導致之問題。



Total IMC growth rate on Ag electrode side

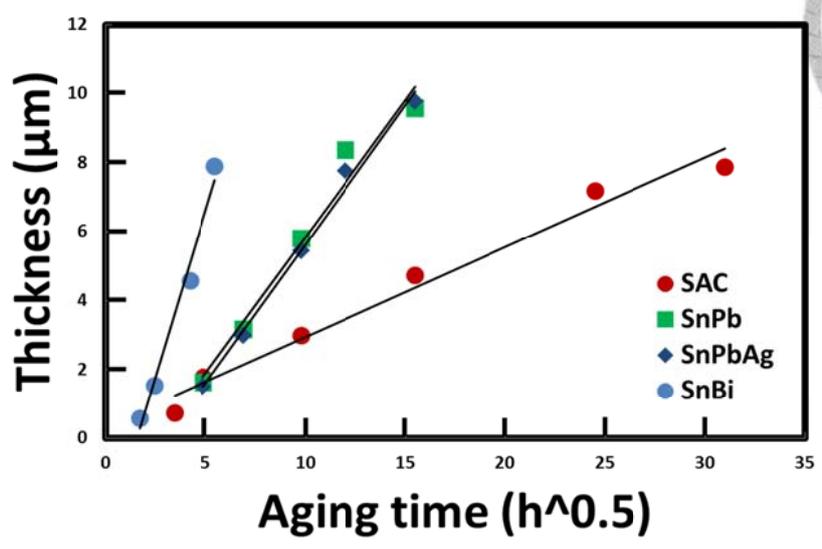


圖 4-31 燒結基材端與 Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu 三種錒料在 120°C 生成介金屬速率。



結論

本次實驗針對太陽能電池串焊之結構進行研究，使用不同錫料進行討論，觀察顯微結構發展，並量測比較介金屬成長動力學與活化能，使用 Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu 與 Sn58Bi 四種錫料，四種錫料在銅導線端所生成介金屬皆為 Cu_6Sn_5 與 Cu_3Sn ，而與銀電極端生成 Ag_3Sn 介金屬化合物，隨熱處理時間增長雙邊介金屬皆增厚，銅端總介金屬化合物成長速率並不隨錫料改變而改變，銀電極端介金屬化合物成長速率取決於不同錫料，其有極大差異，本實驗針對 Sn37Pb、Sn36Pb2Ag、Sn3Ag0.5Cu 錫料與燒結銀電極生成介金屬進行活化能測，分別為 $Q=103.51(\text{kJ/mol})$ 、 $Q=107.51(\text{kJ/mol})$ 、 $Q=121.27(\text{kJ/mol})$ ，以此數據外插推測在 40°C 下使用三種錫料，在太陽能電池使用壽命 20 至 25 年期間無須擔心 $10\mu\text{m}$ 厚之銀電極與錫料完全反應生成新界面，而在更嚴苛更高溫環境下則使用 SAC305 錫料，可避免在太陽能電池使用壽命到期前銀電極與錫料完全反應，而生成 Ag_3Sn 速率由最快排到最慢之錫料，分別為 $\text{Sn58Bi} > \text{Sn37Pb} = \text{Sn36Pb2Ag} > \text{Sn3Ag0.5Cu}$ ，其生長速率在 120°C 下 Sn58Bi 錫料 $k=1.03 \times 10^{-15}(\text{m}^2/\text{s})$ ，Sn37Pb 錫料 $k=1.75 \times 10^{-16}(\text{m}^2/\text{s})$ ，Sn36Pb2Ag 錫料 $k=1.80 \times 10^{-16}(\text{m}^2/\text{s})$ ，Sn3Ag0.5Cu 錫料 $k=1.00 \times 10^{-16}(\text{m}^2/\text{s})$ ，而介金屬之生成將伴隨輸出效率之下降，與機械性質之弱化。

Sn37Pb 與 Sn36Pb2Ag 錫料在太陽能電池串焊完與熱處理後，其顯微結構極為相似，在上下介金屬中間存在一層較軟之富鉛相，扮演緩衝之作用，而銀電極端生成 Ag_3Sn 介金屬之速率與活化能皆相同，在銅導線端總介金屬成長速率也相同，從顯微結構與老化角度上，其中使用 Sn37Pb 與 Sn36Pb2Ag 錫料之差別在於剛串接後 Sn36Pb2Ag 在錫料內析出較多 Ag_3Sn ，且 Sn36Pb2Ag 錫料內有較高之銀濃度似乎有抑制 Cu_3Sn 介金屬成長效果。

Sn3Ag0.5Cu 錫料較傳統錫鉛錫料而言，優點為大幅抑制 Ag_3Sn 生長速率，能有效低檔隨時效時間增長導致串聯電阻上升與機械性質下降，缺點為焊接溫度較

高，且當焊接時錫料厚度過小，則可能發生上下 Cu_6Sn_5 與 Ag_3Sn 之 IMC 碰觸之現象。

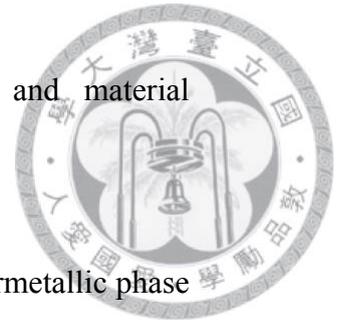
Sn58Bi 錫料最明顯之優點為溶點及低，可在低溫接合，缺點為 Ag_3Sn 生長速率較快，且隨使用時間增加，上下介金屬中間也將夾一層富鈹相，富鈹相之電阻較高，且一般而言純鈹特性為硬脆其機械性質較差，這樣的富鈹相阻隔兩端介金屬碰觸，對於增強接點強度抑或是幫助裂紋之成長，其可靠度還續後續研究。



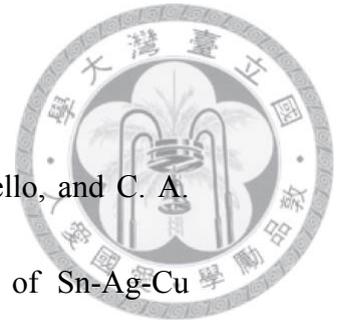
參考文獻



- [1] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 41)," *Progress in Photovoltaics*, vol. 21, pp. 1-11, 2013.
- [2] M. Berger, M. Welsch, M. Fischer, J. Müller, A. Krtschil, T. Spiess, *et al.*, "International technology roadmap for photovoltaics (ITRPV) Results 2011,"
- [3] C. Chen, F. M. Lin, H. T. Hu and F. Y. Yeh, "Residual stress and bow analysis for silicon solar cell induced by soldering," *International Symposium on Solar Cell Technologies*, 2008.
- [4] J. Moyer, W. Zhang, E. Kurtz, R. Tavares, D. Buzby, and S. Kleinbach, "The role of silver contact paste on reliable connectivity systems," Presented at the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, Spain, 2010.
- [5] B. Lalaguna, P. S. Frieria, H. Mäckel, D. Sánchez, and J. Alonso, "Evaluation of stress on cells during during different interconnect in different interconnection recess," Presented at the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain, 2008.
- [6] P. Schmitt, D. Eberlein, P. Voos, M. Tranitz, and H. Wirth, "Metallographic



- preparation of solar cell samples for quality assurance and material evaluation," *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 402-408, 2011.
- [7] P. Schmitt, P. Kaiser, C. Savio, M. Tranitz, and U. Eitner, "Intermetallic phase growth and reliability of Sn-Ag-soldered solar cell joints," *Energy Procedia*, vol. 27, pp. 664-669, 2012.
- [8] E.A. Brandes, *Smithells Metals Reference Book*, 6th ed, pp. 16-2 (Butterworths, London, 1983).
- [9] J. Glazeri, "Microstructure and mechanical properties of Pb-free solder alloys for low-cost electronic assembly: A review," *Electronic Materials*, vol. 23 pp. 693-700, 1994.
- [10] H. P. R. Frederikse, R. J. Fields, and A. Feldman, "Thermal and electrical properties of copper-tin and nickel-tin intermetallics," *Journal of Applied Physics*, vol. 72, pp. 2879 - 2882, 1992.
- [11] W. Xiaojing, Z. Qingsheng, W. Zhongguang, and S. Jianku, "Modeling of Ag₃Sn coarsening and its effect on creep in Sn-Ag-Cu solder," *Acta Metallurgica Sinica*, vol. 45 pp. 912-918, 2009.
- [12] H. J. Fecht, M. X. Zhang, Y. A. Chang, and J. H. Perepezko, "Metastable phase equilibria in the lead-tin alloy system," *Metall. Trans. A*, vol. 20 pp.



- 795-803, 1989.
- [13] K. W. Moon, W. J. Boettinger, U. R. Kattner, F. S. Biancaniello, and C. A. Handwerker, "Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloys," *Journal of Electronic Materials*, vol. 29, pp. 1122-1136, 2000.
- [14] B. J. Lee, C. S. Oh, and J. H. Shim, "Thermodynamic assessments of the Sn-In and Sn-Bi binary systems," *Journal of Electronic Materials*, vol. 25 pp. 983-991, 1996.
- [15] J. H. Shim, C. S. Oh, B. J. Lee, and D. N. Lee, "Thermodynamic assessment of the Cu-Sn system," *Z. Metallkd*, vol. 87, pp. 205-212, 1996.
- [16] S. W. Chen and Y. W. Yen, "Interfacial reactions in Ag-Sn/Cu couples," *Journal of Electronic Materials*, vol. 28, pp. 1203-1208, 1999.
- [17] P. T. Vianco, A. C. Kilgo, and R. Grant, "Intermetallic compound layer growth by solid state reactions between 58Bi-42Sn solder and copper," *Journal of Electronic Materials*, vol. 24, pp. 1493-1505, 1995.
- [18] J. W. Yoon, C. B. Lee, and S. B. Jung, "Interfacial reactions between Sn-58 mass% Bi eutectic solder and (Cu, Electroless Ni-P/Cu) substrate," *Materials Transactions(Japan)*, vol. 43, pp. 1821-1826, 2002.
- [19] I. Karakaya and W. T. Thompson, "The Ag-Sn (Silver-Tin) system," *Bulletin*



- of Alloy Phase Diagrams*, vol. 8, pp. 340-347, 1987.
- [20] K. N. Tu and R. Rosenberg, "Room-temperature interaction in bimetallic thin-film couples," *Japanese Journal of Applied Physics*, pp. 633-636, 1974.
- [21] V. Simic and Z. Marinkovic, "Room-temperature interactions in Ag-metals thin-film couples," *Thin Solid Films*, vol. 61, pp. 149-160, 1979.
- [22] S. K. Sen, A. Ghorai, A. K. Bandyopadhyay, and S. Sen, "Interfacial reactions in bimetallic Ag-Sn thin-film Couples," *Thin Solid Films*, vol. 155, pp. 243-253, 1987.
- [23] Z. Marinkovic and V. Simik, "Kinetics of reaction at room temperature in thin silver-metal couples," *Thin Solid Films*, vol. 195, pp. 127-135, 1991.
- [24] T. Su, L. Tsao, S. Chang, and T. Chuang, "Interfacial reactions of liquid Sn and Sn-3.5 Ag solders with Ag thick films," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 11, pp. 481-486, 2002.
- [25] G. Ghosh, "Interfacial reaction between multicomponent lead-free solders and Ag, Cu, Ni, and Pd substrates," *Journal of Electronic Materials*, vol. 33, pp. 1080-1091, 2004.
- [26] J. F. Li, P. A. Agyakwa, and C. M. Johnson, "Kinetics of Ag₃Sn growth in Ag-Sn-Ag system during transient liquid phase soldering process," *Acta*



Materialia, vol. 58, pp. 3429-3443, 2010.

- [27] P. Skrzyniarz, A. Sypień, J. Wojewoda-Budka, R. Filipek, and P. Zięba, "Microstructure and kinetics of intermetallic phases growth in Ag/Sn/Ag joint obtained as the result of diffusion soldering," *Arch. Metall. Mater*, vol. 5, pp. 123-130, 2010.
- [28] R. W. Wu, L. C. Tsao, S. Y. Chang, C. C. Jain, and R. S. Chen, "Interfacial reactions between liquid Sn_{3.5}Ag_{0.5}Cu solders and Ag substrates," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 22, pp. 1181-1187, 2010.
- [29] C. P. Lin, C. M. Chen, Y. W. Yen, H. J. Wu, and S. W. Chen, "Interfacial reactions between high-Pb solders and Ag," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 3509-3514, 2011.
- [30] M. B. Zhou, X. Ma, and X. P. Zhang, "Premelting behavior and interfacial reaction of the Sn/Cu and Sn/Ag soldering systems during the reflow process," *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, vol. 23, pp. 1543-1551, 2012.
- [31] P. T. Vianco, R. D. Wright, P. F. Hlava, and J. J. Martin, "Dissolution and interface reactions between the 95.5Sn-3.9Ag-0.6Cu, 99.3Sn-0.7Cu, and 63Sn-37Pb Solders on silver base metal," *Metallurgical and Materials*



- Transactions A*, vol. 37, pp. 1551-1561, 2006.
- [32] P. T. Vianco, R. D. Wright, P. F. Hlava, and J. J. Martin, "Dissolution behavior of Cu and Ag substrates in molten solders," *Journal of Electronic Materials*, vol. 35, pp. 978-987, 2006.
- [33] Y. W. Yen, W. T. Chou, Y. Tseng, C. Lee, and C.-L. Hsu, "Investigation of dissolution behavior of metallic substrates and intermetallic compound in molten lead-free solders," *Journal of Electronic Materials*, vol. 37, pp. 73-83, 2007.
- [34] C. M. Chen and S. W. Chen, "Electromigration effect upon the Sn-Ag and Sn-Ni interfacial reactions at various temperatures" *Acta Materialia*, vol. 50, pp. 2461-2469, 2002.
- [35] W. M. Tang, A. Q. He, Q. Liu, and G. D. Ivey, " Interfacial reaction and its kinetics of electroplated Ag/Sn couples," *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009.
- [36] K. Suzuki, S. Kano, M. Kajihara, N. Kurokawa, and K. Sakamoto, "Reactive diffusion between Ag and Sn at solid state temperatures," *Mater Trans JIM*, vol. 46, pp. 969-973, 2005.
- [37] P. T. Vianco, J. J. Martin, R. D. Wright, and P. F. Hlava, "Solid-state interface



reactions between silver and 95.5Sn-3.9Ag-0.6Cu and 63Sn-37Pb solders,"

Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and

Materials Science, vol. 38A, pp. 2488-2502, 2007.

- [38] V. A. Skudnov, L. D. Sokolov, A. N. Gladkikh, and V. M. Solenov,"
Mechanical properties of bismuth at different temperature and strain rates,"
Metal Science and Heat Treatment, vol. 11, pp. 981-984, 1969.
- [39] C. C. Chang, Y. W. Wang, Y. S. Lai, and C. R. Kao, "Interfacial reaction
between 95Pb-5Sn solder bump and 37Pb-63Sn presolder in flip-chip solder
joints," *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, pp. 1289-1294, 2010.
- [40] S. Choi, T. R. Bieler, J. P. Lucas, and K. N. Subramanian, "Characterization of
the growth of intermetallic interfacial layers of Sn-Ag and Sn-Pb eutectic
solders and their composite solders on Cu substrate during isothermal
long-term aging," *Journal of Electronic Materials.*, vol. 28, pp. 1209-1215,
1999.
- [41] T. Y. Lee, W. J. Choi, K. N. Tu, J. W. Jang, S. M. Kuo, J. K. Lin, *et al.*,
"Morphology, kinetics, and thermodynamics of solid-state aging of eutectic
SnPb and Pb-free solders (Sn-3.5Ag, Sn-3.8Ag-0.7Cu and Sn-0.7Cu) on
Cu," *Journal of Materials Research*, vol. 17, pp. 291-301, 2011.

- [42] H. Y. Chuang, "Critical issues in soldering reactions arising from space confinement in 3D IC packages," PhD thesis, National Taiwan University, 2012.

