

고출력 LED 인캡슐런트용 실리콘 레진의 경화공정중 잔류응력 발달에 대한 유한요소해석

Finite Element Analysis of Residual Stress Evolution during Cure Process of Silicone Resin for High-power LED Encapsulant

송민재^{1,2}, 김홍규^{2,✉}, 강정진³, 김권희⁴
Min-Jae Song¹, Heung-Kyu Kim^{2,✉}, Jeong Jin Kang³ and Kwon-Hee Kim⁴

1 고려대학교 대학원 기계공학과 (Graduate School, Department of Mechanical Engineering, Korea Univ.)

2 한국생산기술연구원 금형·성형연구부 (Molding & Forming Technology R&D Department, KITECH)

3 한국생산기술연구원 융합생산기술연구부 (Fusion Manufacturing Technology Department, KITECH)

4 고려대학교 기계공학부 (Department of Mechanical Engineering, Korea Univ.)

✉ Corresponding author: krystal@kitech.re.kr, Tel: 032-850-0337

Manuscript received: 2010.9.14 / Revised: 2010.11.2 / Accepted: 2010.11.23

Silicone resin is recently used as encapsulant for high-power LED module due to its excellent thermal and optical properties. In the present investigation, finite element analysis of cure process was attempted to examine residual stress evolution behavior during silicone resin cure process which is composed of chemical curing and post-cooling. To model chemical curing of silicone, a cure kinetics equation was evaluated based on the measurement by differential scanning calorimeter. The evolutions of elastic modulus and chemical shrinkage during cure process were assumed as a function of the degree of cure to examine their effect on residual stress evolution. Finite element predictions showed how residual stress in cured silicone resin can be affected by elastic modulus and chemical shrinkage behavior. Finite element analysis is supposed to be utilized to select appropriate silicone resin or to design optimum cure process which brings about a minimum residual stress in encapsulant silicone resin.

Key Words: Silicone Resin (실리콘 수지), Encapsulation (봉지재), LED (발광 다이오드), Finite Element Analysis (유한요소해석), Cure Process (경화 공정), Residual Stress (잔류응력)

1. 서론

LED(Light Emitting Diode: 발광 다이오드)는 고효율, 고속응답성, 장수명, 소형/경량 등의 많은 장점을 갖는 무수은 친환경 광원으로서 최근 들어 다양한 용도로 점점 널리 사용되고 있다.

일반적으로 LED 광원의 소자 보호를 위한 봉지재(encapsulant)로서 에폭시(epoxy), 실리콘 레진(silicon resin) 등의 열경화성 수지가 사용된다. 특

히 에폭시에 비해 열적, 광학적 특성이 매우 우수한 실리콘 레진은 내열성이나 내구성의 요구 수준이 높은 고출력 LED 용도로 적합하며 대형 LCD TV 용 백라이트, UV-Lamp, 일반조명 등으로 사용이 확대되고 있다.

일반적으로 실리콘 레진은 액체상의 주제, 경화제를 섞어서 금형 등의 틀에 집어넣고 열을 가하여 경화시킨 후 이를 냉각시키는 제조과정을 통하여 만들어진다. 그런데 이러한 제조 과정 중에

발생하는 잔류응력은 LED 제품의 기계적 내구성 및 광학적 특성의 저하를 유발한다. 이렇게 잔류응력을 발생시키는 몇 가지 원인은 다음과 같다.¹ 첫째, 화학적 경화반응에서 발생하는 경화 수축(chemical shrinkage)으로 인한 잔류응력이 발생한다. 둘째, 경화반응중인 물체 내부의 위치에 따라 온도 및 경화도 변화가 다를 경우 경화 수축률 편차로 인한 잔류응력이 발생한다. 셋째, 화학적 경화반응이 끝난 후 냉각 과정에서 발생하는 열팽창으로 인한 잔류응력이다. 한편, 경화공정에서는 화학적 가교(crosslinking reaction) 반응으로 인해 유체상의 실리콘이 고체상으로 변하게 되는데, 이와 같은 상변화로 인한 경화공정 중 물성 변화가 최종 잔류응력에까지 영향을 미칠 수 있다.

그러나 열경화성 수지인 실리콘 레진의 경화공정에 대한 연구는 매우 드문 실정이며, 열경화성 수지 중에서는 복합재료용 에폭시에 대하여 많은 연구가 이루어져 왔다. 예를 들어, White and Hahn^{2,3}은 복합재료에 대해 잔류응력을 최소화할 수 있는 최적의 경화공정을 제안하였고, Kim and Hahn⁴은 탄소/에폭시 적층판(graphite-expoxy laminate)에 대해 경화 중 발생하는 잔류응력에 의한 휨(warpage)을 탄성영역에서 고찰하였다. Bogetti and Gillespie⁵는 두꺼운 복합재료 적층판에 대해 경화에 의존한 물성치를 구하고 이를 기초로 경화 수축을 고려한 해석을 수행하여 잔류응력 발달을 조사하였다. Zhu et al.⁶은 복합재료에 대해 열전달, 경화, 점탄성 변형을 모두 고려한 해석을 수행하였다. Yi et al.⁷은 온도와 경화도에 의존하는 과도 열전달 모델을 발전시켰고 이를 유한요소해석에 적용하였다.

한편, 이전 연구에서 고출력 LED 봉지재용 실리콘 레진의 경화 및 냉각 시험을 수행하고 경화 후 발생한 복굴절 분포를 편광장치로 측정하여 잔류응력 분포를 정성적으로 검토하였는데,⁸ 이번 연구에서는 유한요소해석을 사용하여 실리콘 레진의 경화 공정에 따른 잔류응력 분포를 정량적으로 고찰하고자 하였다. 이를 위해 실리콘 수지 특성에 맞는 경화반응속도 모델식을 구하였고, 경화도에 따른 탄성계수 및 경화수축률의 변화와 그에 따른 영향을 고려하였다.

2. 실리콘 레진의 경화 공정 모델링

2.1 경화반응속도(cure kinetics) 모델링

실리콘 레진은 열경화성 수지로 경화과정 중에

화학반응으로 인한 반응열이 발생되는데, 이때 발생하는 반응열을 측정하면 경화특성을 알 수 있다.⁹ 이를 위해 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 사용한 등온경화실험을 60, 70, 80, 90°C의 온도에서 수행하였다.

이러한 실험결과를 토대로 식(1)과 같은 자체촉매 경화 반응속도식 (autocatalyzed cure kinetics)의 상수들을 구하였다.¹⁰

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (1)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

여기서 α 는 경화도, k 는 반응속도상수, m 과 n 은 반응차수, A 는 빙도상수, E 는 활성화 에너지, R 은 기체상수, T 는 절대온도를 나타낸다. Table1에는 구한 반응속도식 상수들을 나타내었으며 Fig. 1에

Table 1 Constant of cure kinetics for silicone.

Cure temperature (°C)	60	70	80	90
$k (\times 10^{-3})$	1.736	3.839	9.739	21.58
$A (S^{-1})$			4.007×10^{10}	
$E (KJ/mol)$			85.293	
m			0.62	
n			1.39	

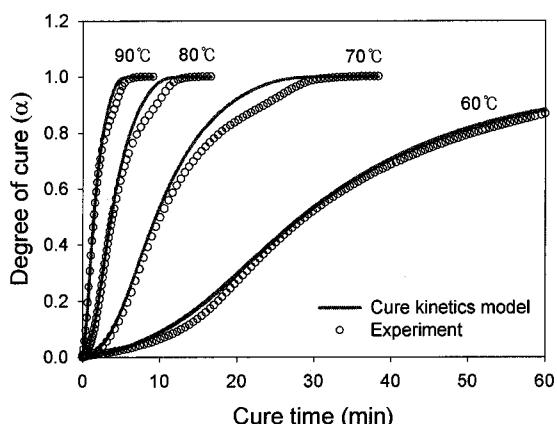


Fig. 1 Comparison of the degree of cure between measurement and cure kinetics model

는 실험값과 피팅된 반응속도식을 비교하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응속도식이 실험값을 비교적 정확히 표현하고 있으나, 높은 경화도($\alpha=0.6\sim1.0$)에서는 약간의 오차가 발생함을 볼 수 있었다. 이것은 본 연구에서 사용한 자체 촉매경화 반응속도식이 실리콘 수지의 경화 거동을 정확히 기술하는데 약간의 문제가 있음을 나타낸다.

2.2 경화 수축(cure shrinkage) 모델링

열경화성 수지는 경화가 진행됨에 따라서 화학적 가교 반응으로 인한 경화수축이 발생하고 이로 인한 부피의 감소(volumetric reduction)가 나타난다.¹¹

보통 경화수축은 경화도와 선형적인 관계를 가진다고 알려져 있고,^{5,12} 본 연구에 사용된 실리콘은 완전 경화시 약 3% 정도의 경화수축이 발생한다고 알려져 있다. 따라서 식(3)과 같이 경화도에 선형적인 함수로 모델링할 수 있다.

$$V = \alpha V^T \quad (3)$$

여기서, V 는 경화 부피수축율, α 는 경화도, V^T 는 총 경화 부피 수축율이다.

한편, 경화도에 따라 경화수축이 지수적으로 증가하는 모델을 참고하여 식(4)와 같이 가정할 수 있다.^{3,4}

$$\begin{cases} V = \beta_1 10^{\beta_2 \alpha} & \alpha \leq \alpha_c \\ V = V_T & \alpha > \alpha_c \end{cases} \quad (4)$$

여기서, α_c 는 경화수축이 완료되었을 때의 경화도이며 β_1 과 β_2 는 상수이다. ($\beta_1 = -8.73 \times 10^{-5}$, $\beta_2 = 2.54$) 여기서 α_c 는 1로 가정하였고, 경화도가 1일 때 3%의 경화수축이 발생하며 그 크기는 지수적으로 증가한다고 가정하여 β_1 과 β_2 를 결정하였다. Fig. 2는 경화도에 따른 경화수축율을 나타낸 그래프로서, 선형적인 경우와 지수적인 경우를 비교하여 나타내었다. 이와 같이 선형과 지수적인 2 가지 모델에 대해 경화 수축량을 계산하여 비교하였다.

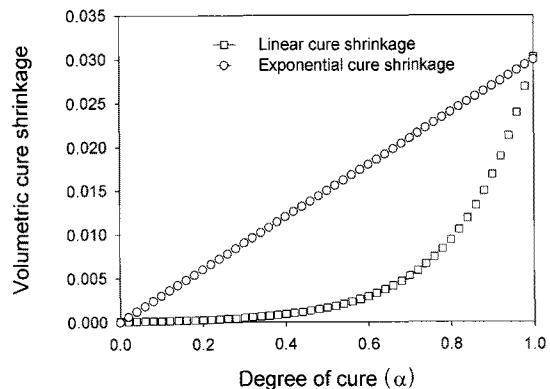


Fig. 2 Assumed cure shrinkage models

2.3 냉각 수축 모델링

경화 후 냉각시 열경화성 실리콘 수지는 유리전이온도(Tg)를 기준으로 다른 열팽창계수를 가지게 된다. Tg 아래에서는 실리콘 수지가 유리와 같이(=glassy) 분자들의 운동성이 거의 없으나, Tg 이상에서는 고무와 같이(=rubbery) 분자의 운동성이 활발해진다. 본 연구에서는 열팽창 계수값으로 Tg 이상일 때는 $0.002\text{mm}/^\circ\text{C}$, Tg 이하일 때는 $0.001\text{mm}/^\circ\text{C}$ 를 적용하였다.¹³

2.4 탄성 계수 모델링

실리콘 수지는 액체상에서 경화되면서 점점 고체상으로 되며 탄성계수는 증가하게 되는데, Tsygankov et al.¹⁴은 경화도와 탄성계수 사이에 선형적인 관계가 있다고 하였다. 따라서 경화도와 탄성계수 E 사이의 관계는 식(5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$E = E_0 \alpha \quad (5)$$

여기서 E_0 는 비례상수이다.

한편 Rabearison et al.¹⁵는 DMTA(Dynamic Mechanical Thermal Analyzer) 시험을 실시하여 경화도에 따른 전단 탄성 계수(elastic shear modulus)를 측정하였는데, 이 연구에 따르면 액체상에서 고체상이 되는 어느 순간 전단 탄성 계수가 급격히(지수적으로) 증가하는 거동을 나타내었다. 이로부터 경화도와 탄성계수의 관계를 식(6)과 같이 가정할 수도 있다.

$$E = E_0 \alpha^{50} \quad (6)$$

경화 중 탄성계수의 변화에 대해, 탄성계수가 경화도의 선형일 때(식(5))와 지수적일 때(식(6)) 두 가지 경우를 모두 가정하여 유한요소해석을 수행하였다. 경화가 최종 완료되었을 때의 탄성계수를 1GPa로 가정하였는데, 이 값은 실리콘과 유사한 봉지재용 비보강 에폭시(unreinforced epoxy)를 참조하여 가정한 것이다. 사용한 2 가지 탄성계수 모델을 Fig. 3에 그래프로 비교하여 나타내었다.

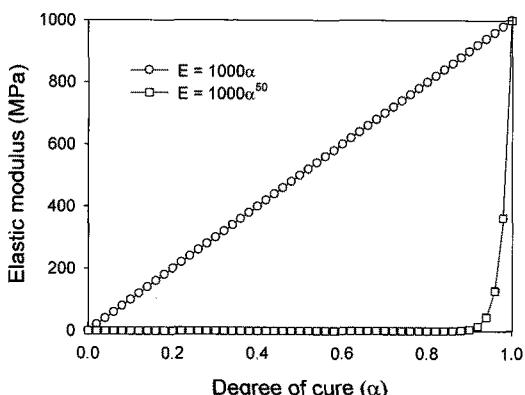


Fig. 3 Assumed elastic modulus models

선형함수인 경우에는 액체상으로부터 고체상으로의 변화가 일정하게 진행되는 것을 나타낸다고 볼 수 있고, 지수함수인 경우에는 젤화점(gel point)을 지나면서 급격히 고체상으로 변하는 것을 나타낸다고 볼 수 있다.

3. 유한요소해석

해석 편의상 축대칭 원통형 형상의 실리콘 레진 경화 공정을 대상으로 하였다. 해석에 적용된 원통형 모델을 Fig. 4에 개략적으로 나타내었다. 전체 경화 공정은 액상 실리콘의 주제와 경화제 혼합, 금형에 주입, 일정 온도에서 경화반응, 상온 냉각하는 것으로 구성되어 있다.

여기서는 실리콘을 80°C에서 30 분간 등온경화 반응 시킨 후 20°C에서 자연냉각 시킨다고 가정하였다. 원통 형상의 히터에 의해 실리콘 수지가 정해진 온도로 가열되고, 반면 윗면과 아랫면은 따로 가열되지 않는 자연대류 조건으로 가정하였다. 가열시 실리콘과 원통형 히터 사이의 열전달계수

는 0.1 KW/m²°C으로 가정하였다. 그 밖의 물성치에는 Table 2에 나타낸 값들을 사용하였다.¹³ 유한요소해석에는 비선형 내연적(Implicit) 해석프로그램(MSC.Marc)을 사용하였다.

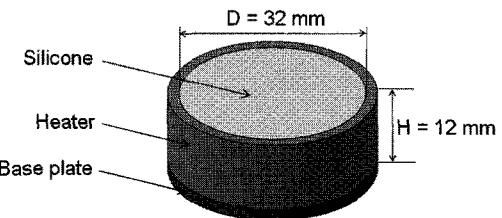


Fig. 4 FEM analysis model for silicone resin cure process

Table 2 Material property of silicone polymer

Density (ρ)	1150 Kg/m ³
Thermal conductivity (k)	0.311 W/m·°C
Heat Capacity (Cp)	1450 J/kg·°C
Poisson' ratio (v)	0.37

탄성변형, 경화수축, 냉각수축(열팽창)을 모두 고려한 구조해석과 경화반응열을 고려한 열전달해석을 결합(coupling)함으로써 실리콘 레진에 발생하는 경화공정 중 응력-변형률을 계산할 수 있다.

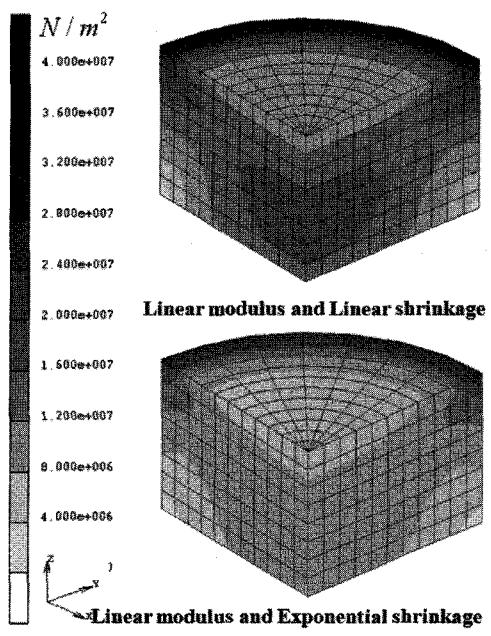


Fig. 5 Contour of equivalent stress for linearly increasing elastic modulus

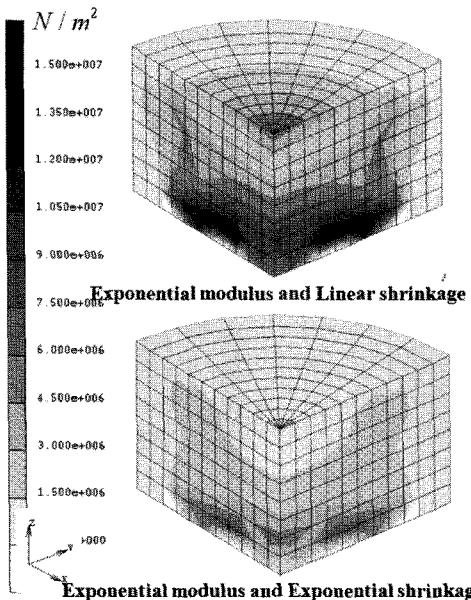


Fig. 6 Contour of equivalent stress for exponentially increasing elastic modulus

Fig. 5 와 Fig. 6 에는 유한요소해석으로 예측되는 등가탄성응력(equivalent elastic stress) 분포를 나타내었다. 탄성계수가 경화도의 선형함수인 경우에는 주로 벽면 부근의 응력값이 크게 예상되는 반면에 경화도의 지수함수인 경우에는 주로 내부의 응력값이 크게 예상됨을 볼 수 있다.

위치에 따른 경화특성을 비교하기 위해 Fig. 7에 표시한 것과 같이 원통형 모델의 금형 벽면 A 점과 중심부 B 점을 선정하여 시간에 따른 온도 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 히터면으로부터 면 중심부 B 점을 살펴보면, 가열초기에는 열전달 자연으로 인해 벽면 A 점보다 온도가 낮았으나, 시간이 갈수록 내부에 발생한 경화 반응열의 영향으로 인해 최고 온도는 40°C 정도 더 높이 올라가는 것

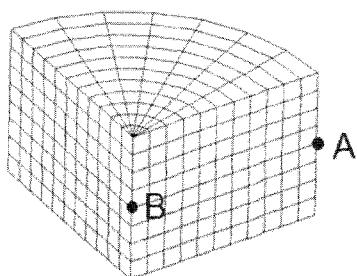


Fig. 7 Two points for data tracking

으로 예측되었다. 온도의 상승은 다시 경화반응속도를 상승시키는 효과가 있기 때문에, Fig. 9 와 같이 시간이 갈수록 B 점의 경화도 상승률(기울기)이 A 점보다 커지는 것을 볼 수 있다.

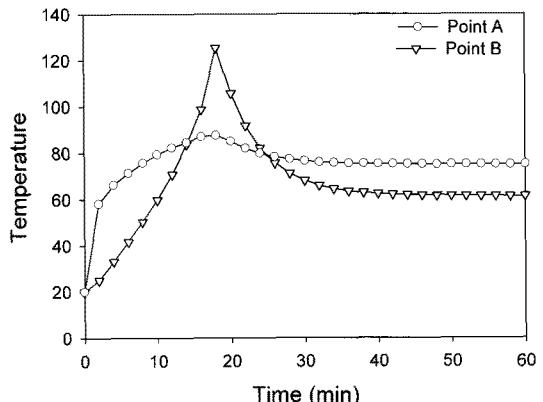


Fig. 8 Temperature evolution during curing

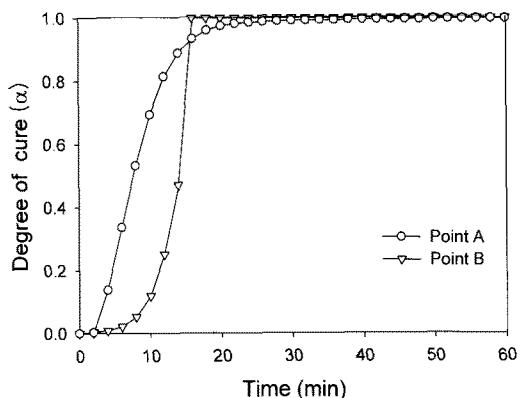


Fig. 9 Evolution of the degree of cure during curing

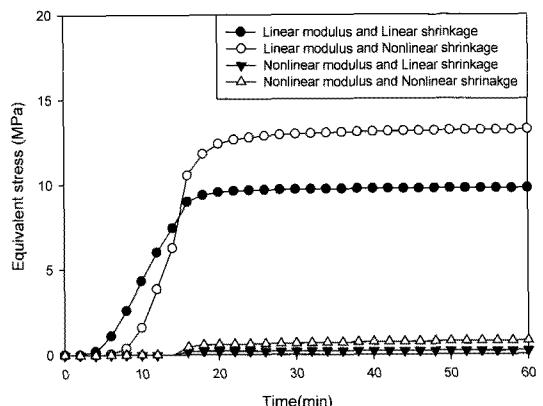


Fig. 10 Stress evolution during curing at Point A

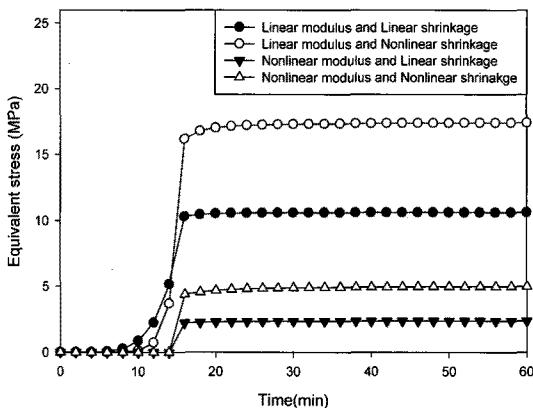


Fig. 11 Stress evolution during curing at Point B

Fig. 10 에는 벽면 점 A에서의 등가탄성응력 예측결과를 나타내었다. 결과로부터, 탄성계수가 경화도의 선형함수인 경우가 경화도의 지수함수인 경우보다 더 큰 응력값을 발생시킬 수 있다. Fig. 11에 나타낸 중심부 B 점의 결과에서도 이와 유사한 결과를 볼 수 있다. 경화 중 탄성계수가 어떻게 변하는가에 따라서 예측되는 응력 값에서는 2 배 이상의 차이가 발생할 수 있음을 알 수 있다. 한편 경화수축의 경우에는 경화도의 지수함수일 때가 경화도의 선형함수일 때보다 더 큰 응력값을 발생시키고 있음을 볼 수 있다.

경화도 90%까지의 탄성계수를 비교하면, 경화도의 선형함수인 경우보다 지수함수인 경우에 탄성계수 크기가 상대적으로 더 작다. 탄성계수가 경화도의 지수함수인 경우에 더 작은 응력값이 예측되는 것에는 이와 같이 탄성계수 크기의 영향이 있는 것으로 보인다.

4. 결론

LED 광원의 봉지재로 사용되는 실리콘 레진의 경화공정에서 물성의 변화를 고려하여 잔류응력을 발달 거동에 대한 유한요소해석을 수행하였다. 화학적 경화공정의 모델링을 위해 DSC 실험을 수행하고 실리콘의 경화반응속도식을 구하였다. 경화공정에서 탄성계수와 경화수축이 경화도의 선형함수 또는 지수함수로 발달되는 경우를 각각 가정하여 잔류응력 계산을 수행하였다. 그 결과 탄성계수가 경화도의 선형함수로 표현되는 경우가 지수함수로 표현되는 경우보다 2 배 이상 큰 잔류응력을 유발하였다. 반면, 경화수축의 경우에는 경화도

의 지수함수일 때가 선형함수일 때보다 큰 잔류응력을 유발하였다. 결과적으로, 탄성계수는 경화도의 선형함수이고 경화수축은 지수함수일 때 잔류응력이 가장 클 것으로 예측되었으며, 탄성계수는 지수함수이고 경화수축은 선형함수일 때 잔류응력이 가장 작을 것으로 예측되었다.

경화에 따른 탄성계수 또는 경화수축 거동은 실리콘 수지 재료에 의존하는 특성이다. 본 연구에서 살펴본 유한요소해석의 결과로부터, 최근 고출력, 고휘도 LED 용도로 개발되는 다양한 실리콘 수지 중에서 특정 탄성계수 또는 경화수축 거동을 갖는 수지를 선정하고 이를 적용함으로써 LED 봉지재의 잔류응력 및 광특성 최적화가 가능함을 유추할 수 있다. 뿐만 아니라, 실리콘 수지가 특정 재료로 정해지는 경우에도 재료 물성을 파악하고 이를 토대로 다양한 경화공정(경화온도, 경화시간, 냉각시간, 가열방식 등의 변화)에 대한 사전 유한요소해석을 수행함으로써 최적의 LED 봉지재 제조를 위한 경화공정 도출이 가능할 것이다.

후기

본 연구는 지식경제부의 산업핵심기술개발사업 “LCD 용 LED Backlight 생산을 위한 대면적 정밀 패키징 기술개발” 과제와 산업원천기술개발사업 “LED Encapsulation 장비 및 통합공정 개발” 과제의 지원으로 수행되었습니다.

참고문현

1. Lyou, D. J., Hwang, J. Y. and Kim, S. C., “Property change during curing process of carbon fiber/epoxy composite,” The Korean J. of Rheology, Vol. 6, No. 1, pp. 10-19, 1994.
2. White, S. R. and Hahn, H. T., “Process modeling of composite materials : residual stress development during cure. part I. model formulation,” J. of Composite Materials, Vol. 26, No. 16, pp. 2402-2422, 1992.
3. White, S. R. and Hahn, H. T., “Process modeling of composite materials : residual stress development during cure. part II. model formulation,” J. of Composite Materials, Vol. 26, No. 16, pp. 2423-2453, 1992.
4. Kim, K. S. and Hahn, H. T., “Residual stress

- development during processing of graphite/epoxy composite," Compos. Sci. Technol., Vol. 36, No. 2, pp. 121-132, 1989.
5. Bogetti, T. A., Gillespie, J. W. Jr., "Process induced stress and deformation in thick-section thermoset composite laminates," J. of Composite Materials, Vol. 26, No. 5, pp. 626-660, 1992.
 6. Zhu, Q., Geubelle, P. H., Li, M. and Tucker, C. L., "Dimensional accuracy of thermoset composites: simulation of process-induced residual stresses," J. of Composite Materials, Vol. 35, No. 24, pp. 2171-2205, 2001.
 7. Yi, S., Hilton, H. H. and Ahmad, M. F., "A finite element approach for cure simulation of thermosetting matrix composites," Comput. & Struct., Vol. 64, No. 1-4, pp. 383-388, 1997.
 8. Song, M. J., Kim, H. K., Kang, J. J. and Kim, K. H., "A study on birefringence pattern induced in silicone lens molding for LED backlight packaging," Proc. of KSPE Spring Conference, pp. 217-218, 2009.
 9. Loos, A. C. and Springer, G. S., "Curing of epoxy matrix composites," J. of Composite Materials, Vol. 17, No. 2, pp. 135-169, 1983.
 10. Kamal, M. R and Sourour, S., "Kinetics and thermal characterization of thermoset cure," Pol. Eng. Science, Vol. 13, No. 1, pp. 59-64, 1973.
 11. Hu, G., Chew, S. and Singh, B., "Cure shrinkage analysis of green epoxy molding compound with application to warpage analysis in a plastic IC package," 8th International Conference on Electronic Packaging Technology, 2007.
 12. Saraswat, M. K., Jansen, K. M. B. and Ernst, L. J., "Cure shrinkage and bulk modulus determination for molding compounds," 1st Electronics System Integration Technology Conference, pp. 782-787, 2006.
 13. Dow Corning®, "Data sheet of optical encapsulant,"
 14. Tsygankov, S. A. and Gol'dman, A. Y., "Changes in the elastic modulus of thermosetting polymers during curing," Polymer Science U.S.S.R., Vol. 21, No. 2, pp. 321-326, 1979.
 15. Rabearison, N., Jochum, C. and Grandidier, J. C., "A FEM coupling model for properties prediction during the curing of an epoxy matrix," Comp. Mat. Sci., Vol. 45, No. 3, pp. 715-724, 2009.