[논문] 한국소성가공학회지, 제 21 권 제 2 호, 2012
Transactions of Materials Processing, Vol.21, No.2, 2012
http://dx.doi.org /10.5228/KSTP.2012.21.2.101

LED Encapsulation 실리콘의 기포잔류방지를 위한 Step 경화공정 연구

송민재[1] · 김흥규[#] · 윤길상[2] · 김권희[3]

A multi Step Cure Process to Prevent Residual Bubbles in LED Encapsulation Silicone Resin

M. J. Song, H. K. Kim, G. S. Yoon, K. H. Kim

(Received November 25, 2011 / Revised December 23, 2011 / Accepted January 6, 2012)

Abstract

Generally, rapid cure reaction of LED encapsulation silicone resin causes serious defects in cured resin products such as warpage, residual bubbles, and reduced wettablility. In order to prevent residual bubbles in silicone resin, the step cure process was examined in the present paper. Three kinds of step cure processes were applied, and bubble-free phenomenon was observed. Most of the bubbles were removed under 70℃, the minimum temperature for activating cure reaction. In addition, degree of cure(DOC) and temperature distribution were predicted by using FEM analysis of heat transfer. It was concluded that maintaining cure temperature which provide a DOC under 0.5~0.6 effectively reduces residual bubbles.

Key Words : LED, Encapsulation, Silicone Resin, Step Cure Process, Bubbles

1. 서 론

LED(Light Emitting Diode: 발광 다이오드)는 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. 특히 에폭시에 비해 열적, 광학적 특성이 매우 우수한 실리콘 레진은 내열성이나 내구성의 요구 수준이 높은 고출력 LED 용도로 적합하여 사용이 확대되고 있다. 일반적으로 실리콘 레진은 액체상의 주제, 경화제를 섞어서 금형 등의 틀에 집어넣고 열을 가하여 경화시킨 후 이를 냉각시키는 제조과정을 통하여 만들어진다. 그런데 150℃이상 등온으로 경화시키는 과정에서 초기 급격한 온도 상승은 최종 형상의 표면상태 불균일, LED 칩과의 부착성 감소, 기포 및 수분의 잔류, 그리고 잔류응력의 발생으로 LED 제품의 기계적, 광학적 특성의 저하를 유발한다. 이러한 결함을 최소로 하기 위해 실리콘 레진과 같은 열경화성 수지의 경우, 저온에서 고온까지 단계적으로 step 경화조건을 적용한 연구가 보고되고 있다. J. Zhang et al.[1]은 반도체 봉지재용 에폭시 레진에 대하여 step 경화조건을 적용 및 실험하고 3 차원 유한요소해석을 통하여 최적의 경화조건을 제시하였다. White and Hahn[2]은 복합재 재료의 경화공정중의 잔류응력 저감을 위한 최적의 경화공정을 제안하였다. Ciriscioli et al.[3]은 복합재 재료에

1. 한국생산기술연구원 금형·성형연구그룹, 고려대학교 대학원
2. 한국생산기술연구원 금형·성형연구그룹
3. 고려대학교 기계공학부
교신저자: 한국생산기술연구원 금형·성형연구그룹
E-mail: krystal@kitech.re.kr

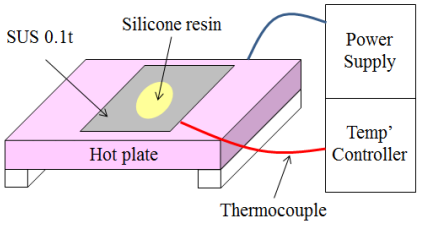

Fig.1 Experimental set-up for silicone resin molding process

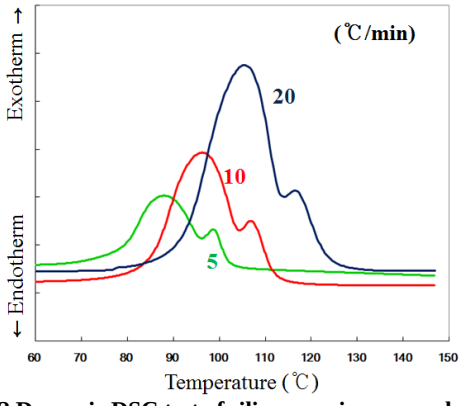

Fig. 2 Dynamic DSC test of silicone resin encapsulant

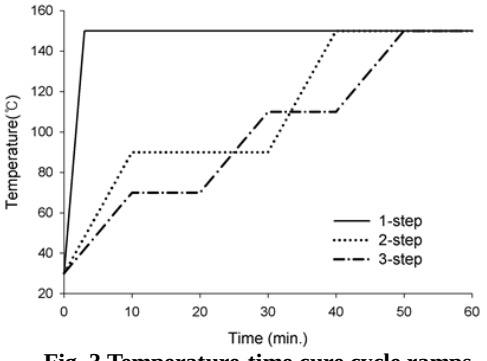

Fig. 3 Temperature-time cure cycle ramps

대하여 내부 잔류 기포를 최소화하고 잔류응력을 저감할 수 있는 알고리즘을 발전시켰다. White and Kim[4]은 두꺼운 복합재료의 최적 경화공정에 위한 step 경화조건을 제시하였고 step 공정에 따른 복합재료의 파괴인성(fracture toughness)과 전단강도(shear strength)를 관찰하였다. 이러한 step 경화조건은 초기에 급격한 온도상승이 일어나지 않기 때문에 급격한 경화 발열 반응이 발생하지 않는다. 따라서 앞서 언급한 여러 결함이 발생을 최소로 할 수 있는 장점이 있다. 결함중 경화공정중의 기포의 잔류는 LED 의 발광효율을 떨어뜨리는 원인인데 이러한 기포잔류는 주로 토출과정에서 공기의 혼입, 실리콘 저장과정에서 수분의 혼입과 피착재의 수분이 기화되어 실리콘이 급격히 경화될때 기포가 잔류하게 된다[5]. 본 연구에서는 고온(150℃ 이상) 열경화성 LED 봉지재 실리콘에 3종류의 step 경화공정을 적용하여 실험을 수행하고 결함 현상중 하나인 기포의 잔류현상을 관찰하였으며 유한요소 해석을 통하여 step 경화공정에 따른 경화도 및 온도분포를 분석하였다.

2. 실 험

Step 경화를 실험하기 위해서 Fig. 1 과 같이 간단한 실험장치를 구성하였다. 온도 조절이 가능한 열판(hot plate)위에 두께 0.1mm 의 스테인리스스틸판을 놓고 그 위에 실리콘을 도포하여 경화시켰다. 기포잔류현상을 명확하게 관찰하기 위해 주제와 경화제를 교반 후 진공탈포 과정을 거치지 않고 곧바로 도포하였다.

경화온도 및 step 경화 조건을 결정하기 위해서 Fig. 2와 같이 DSC(differential scanning calorimetry)을 이용하여 승온반응의 경화반응 온도를 측정하였다. 측정결과 70℃에서 경화반응이 시작하여 150℃에서 경화반응이 완료되는 것을 확인하였다. DSC 결과를 참조로 하여 Fig. 3과 같은 경화 조건을 구성하였다. 즉, 150℃로 등온 경화시킨 1step 경우, 90℃의 온도 상승 및 경화시간을 둔 2step과 70℃, 110℃ 온도 상승 및 경화시간을 가진 3step의 총 3가지의 경화조건을 적용하였다. 그리고 경화된 시편을 40배율 현미경으로 촬영하여 기포잔류 유무를 관찰하였다.

3. 열전달 해석

Step 경화조건에 따른 경화도 및 온도분포를 예측하기 위해 열전달 해석을 수행하였다. 3 차원 열전달 에너지 방정식은 푸리에 열전도식과 경화반응에 의한 발열반응의 합으로 다음과 같은 식으로 간략하게 표현할 수 있다[1,6].

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) + \rho H_r \frac{d\alpha}{dt} \qquad (1)$$

여기서, T 는 절대 온도, k 는 열전도도, Cp 는 비

Table 1 Constant of cure kinetics for silicone

Cure temperture (℃)	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			

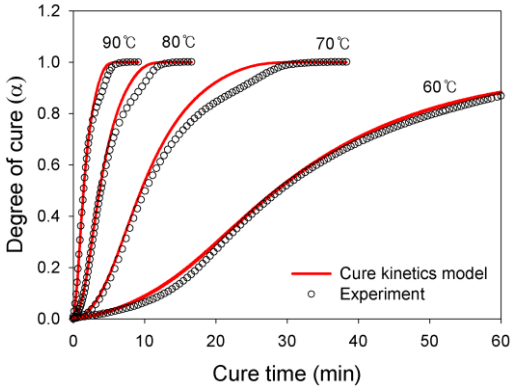

Fig. 4 Comparison of degree of cure between measurement and cure kinetics model

Table 2 Thermal properties of silicone

Thermal properties	Silicone
Density (kg/m3)	1168
Thermal conductivity (W/m/℃)	0.148
Specific heat (J/kg/℃)	1424

열, ρ는 밀도, Hr은 총발열량, α는 경화도, t는 시간을 나타낸다. 형상은 지름 20mm, 두께 1mm 의 원판으로 하였다. 실리콘 레진은 열경화성 수지로 경화과정 중에 화학반응으로 인한 반응열이 발생되는데, 이때 발생하는 반응열을 측정하면 경화특성을 알 수 있다[7]. 이를 위해 DSC (Differential Scanning Calorimeter)를 사용한 등온경화실험을 60, 70, 80, 90℃의 온도에서 수행하였다. 이러한 실험결과를 토대로 식(2)와 같은 자체촉매 경화 반응속도식(autocatalyzed cure kinetics)의 상수들을 구하였다[8].

$$\frac{d\alpha}{dt} = K\alpha^m(1-\alpha)^n \qquad (2)$$

$$K = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (3)$$

여기서, α는 경화도, K는 반응속도상수, m과 n은 반응차수, A는 빈도상수, E는 활성화 에너지, R은 기체상수, T는 절대온도를 나타낸다.

Table 1에는 구한 반응속도식 상수들을 나타내었으며 Fig. 4에는 실험값과 피팅된 반응속도식을 비교하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응속도식이 실험값을 비교적 정확히 표현하고 있다.

Table 2 는 해석에 사용된 물성치를 나타내었다. 실리콘 레진은 레이저 플래쉬(laser flash)로 3 번 측정하여 평균값을 적용하였다. 해석 tool 은 상용 프로그램인 MSC Marc 를 사용하였다. 해석결과는 형상의 중심 절점 1 점을 측정하였다. 초기조건으로 모든 절점에 상온(20℃)을 적용하였고, 경계조건으로는 원판 형상의 아래면 부분에 Fig.3 에 명시된 온도 프로파일을 0.5kW/㎡의 대류 열전달계수를 적용하였다.

4. 실험 및 해석결과

Fig. 5는 1step, 즉 150℃에서의 고온 등온경화과정의 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 빠른 경화반응이 시작되면서 재료 내에 존재하던 기포와 도포 과정에서 함유된 기포, 그리고 피착재에 함유된 수분이 기화되며 많은 기포가 형성된 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 6 은 1step 열전달해석 결과이다. 급격한 경화반응의 영향으로 반응열이 높게 발생하였고, 최대 157℃의 높은 발열반응이 관찰되었다.

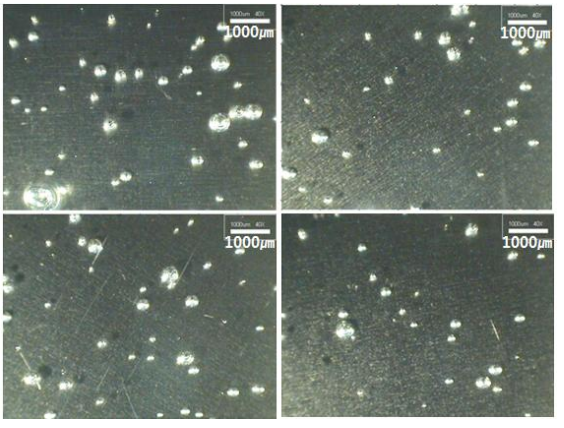

Fig. 5 Trapped bubbles during 1-step cure

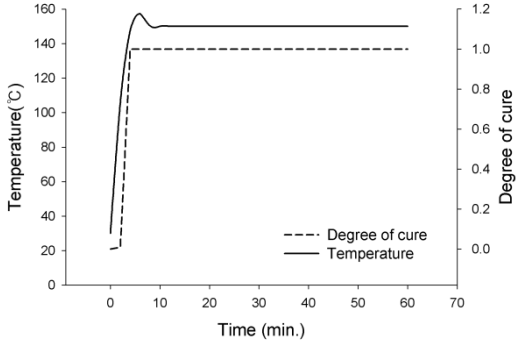

Fig. 6 Temperature and DOC profile during 1-step cure

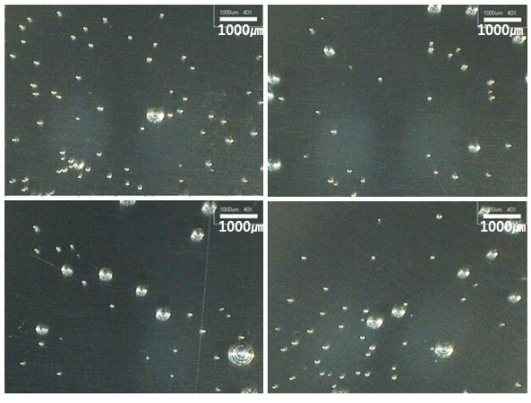

Fig. 7 Trapped bubbles during 2-step cure

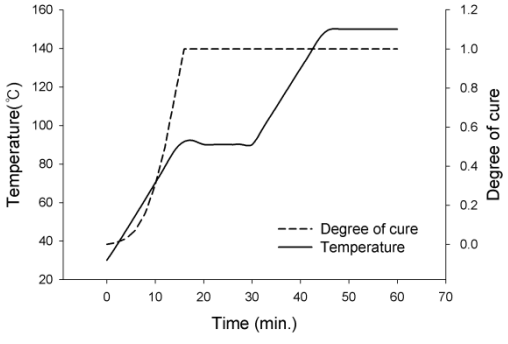

Fig. 8 Temperature and DOC profile during 2-step cure

Fig. 7 은 2-step cure 결과이다. 1-step cure 와 비교하여 비교적 큰 기포는 제거되었지만 아직 작은 기포는 여전히 존재함을 확인할 수 있었다.

Fig. 8 은 2-step 열전달해석 결과이다. 경화도는 초기에 비교적 완만하게 진행되지만 16 분 정도에 경화가 완료되었다.

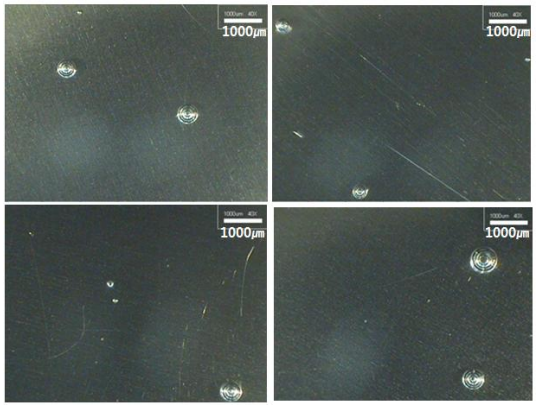

Fig. 9 Trapped bubbles during 3-step cure

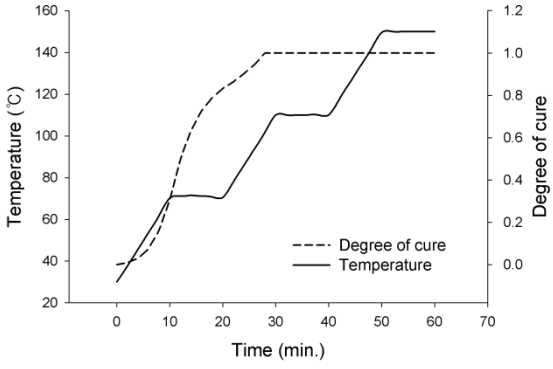

Fig.10 Temperature and DOC profile during 3-step cure

Fig. 9 는 3-step cure 결과이다. 약간의 큰 기포는 남아 있었지만 70℃ 승온 단계와 등온유지 기간인 약 15 분 동안 대부분의 기포가 제거됨을 관찰할 수 있었다. 저온에서 고온까지 step 경화를 적용할 경우 경화 이전에 점도가 충분히 낮은 상태에서 유지되기 때문에 내부 기포가 충분히 제거되며 이후 반응 시 기포가 거의 없는 상태에서 경화가 가능하다고 판단된다. 특히, 실험 70℃ 정도의 경화 초기 온도에서 상온에서부터 10 분간 승온 및 5 분간 등온 유지시 대부분의 기포가 제거되었기 때문에 기포제거에 가장 효과적으로 판단된다.

Fig. 10 은 3-step 열전달해석 결과이다. 경화도는 완만하게 진행되며 28 분 정도에 경화가 완료되었다. 앞서 3-step 실험 결과에서 15 분 정도까지 대부분의 기포가 제거 되는 것이 확인되었다.

그리고, 상온에서 교반 후 30 분간 보존한 후 최종 경화로 승온시키는 실험을 하였다. 승온 커브는 Fig.11 과 같다.

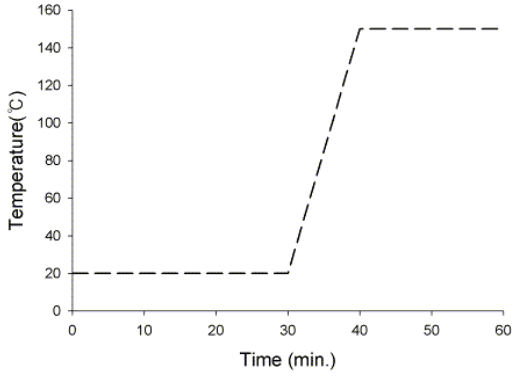

Fig.11 Temperature-time cure cycle ramps for room temperature plateau time

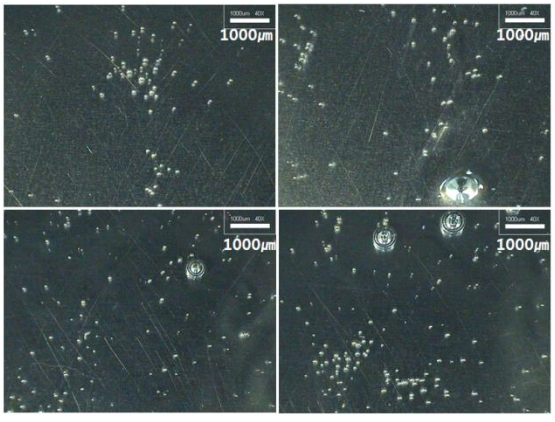

Fig.12 Trapped bubbles during room temperature plateau time

실험결과 Fig.12 와 같이 기포가 제거되지 못하는 현상이 발생하였다. 이는 상온에서 실리콘의 점도가 70℃보다 높기 때문에 같은 시간 동안 충분히 기포가 제거되지 못하고 경화된 것으로 판단된다.

기포는 경화 공정중 액체상에서 고체상으로 변화하는 시점인 gel point 이하 온도로 승온 및 유지시켰을 경우에 상대적으로 밀도가 작은 기포가 낮은 점도의 실리콘내에서 위로 부상하여 외부로 제거될 수 있다[4].

해석결과, 경화시간 15 분까지의 경화도는 0.5~0.6의 분포를 나타내었다. 최소 15 분 정도의 경화시간과 경화도 0.5~0.6 까지를 넘지 않은 범위에서 step 경화공정을 적용하는 것은 완만한 점도의 증가를 수반하여 기포제거 및 잔류응력을 최소화할 수 있다고 판단된다.

5. 결 론

LED 광원의 소자 보호를 위한 silicone 레진의 step 경화공정을 적용하여 결함중의 하나인 기포 제거 경향을 관찰하고 열전달해석을 통해 온도분포 및 경화도의 증가를 검토하였다.

(1) 실험 결과, 경화 초기 온도인 70℃까지 승온 및 등온을 유지할 때 대부분의 기포가 제거되었다.

(2) 상온에서 시간을 지체하고 경화를 하게되면 상온에서 점도가 70℃보다 높기 때문에 잔류기포가 많이 존재한다.

(3) 열전달 해석 결과, 점도가 크게 증가하기 직전인 경화도 0.5~0.6 내에서 경화온도를 유지하는 것이 기포 제거에 효과적이라고 판단된다.

후 기

본 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업 “LED Encapsulation 장비 및 통합공정 개발” 과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

[1] J. Zhang, Y. C. Xu, P Huang, 2009, Effect of cure cycle on curing process and hardness for epoxy resin, Express Polym. Lett., Vol. 3, No. 9, pp. 534~541.

[2] S. R. White, H. T. Hahn, 1992, Process modeling of composites materials: Residual stress development during cure, Part I. Model formulation, J. Compos. Mater., Vol. 26, No. 16, pp. 2402~2422.

[3] P. R. Ciriscioli, Q. Wang, G. S. Springer, 1992, Autoclave curing-Comparisons of model and test results, J. Compos. Mater., Vol. 26, No. 1, pp. 90~102.

[4] S. R. White, Y. K. Kim, 1996, Staged curing of composite materials, Composites Part A, Vol. 27, No. 3, pp. 219~227.

[5] L. Liu, B. M. Zhang, D. Fu, 2006, Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates, Compos. Struct., Vol. 73, No. 3, pp. 303~309.

[6] Sh. Teplinsky, E. M. Gutman, 1996, Computer simulation of process induced stress and strain development during cure of thick-section

thermosetting composites, Comput. Mater. Sci., Vol. 6, No. 1, pp. 71~76.

[7] A. C. Loos, G. S. Springer, 1983, Curing of epoxy matrix composites, J. Compos. Mater., Vol. 17, pp. 135~169.

[8] M. R. Kamal, S. Sourour, 1973, Kinetics and thermal characterization of thermoset cure, Polym. Eng. Sci., Vol.13, No.1, pp. 59~64.