

승온 반응속도식을 이용한 LED 용 실리콘 렌즈의 경화 및 열전달해석

송민재¹ · 김권희² · 홍석관³ · 박정연³ · 이정원³ · 윤길상[#]

Cure and Heat Transfer Analysis in LED Silicone Lens using a Dynamic Cure Kinetics Method

M. J. Song, K. H. Kim, S. K. Hong, J. Y. Park, J. W. Lee, G. S. Yoon

(Received December 23, 2014 / Revised December 26, 2014 / Accepted January 7, 2015)

Abstract

Recently, silicone is being used for LED chip lens due to its good thermal stability and optical transmittance. In order to predict residual stresses, which cause optical birefringence and mechanical warpage of silicone, a finite element analysis was conducted for the curing of silicone during molding. For the analysis of the curing process, a dynamic cure kinetics model was derived based on the results of a differential scanning calorimetry (DSC) testing and applied to the material properties for finite element analysis. Finite element simulation results showed that a step cure cycle reduced abrupt reaction heat and showed a decrease in the residual stresses.

Key Words : LED, Silicone Resin, Dynamic Cure Kinetics, Reaction Heat, Step Cure, Cure and Heat Transfer Analysis

1. 서 론

LED(Light Emitting Diode: 발광 다이오드)는 고효율, 고속응답, 장수명, 소형화, 경량, 저소비 전력 등의 장점과 함께, 일산화탄소 발생이 전혀 없고 무수은 친환경 광원 등의 우수한 특징을 가지는 친환경 광원으로 최근 들어 다양한 용도로 점점 널리 사용되고 있다. 일반적으로 LED 광원의 렌즈(lens) 및 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 요구되는 고휘도 LED 용도로 우수한 특성을 가지고 있기 때문에 대형 LCD TV 용 백라이트, 자동차 헤드라이트, 일반조

명등으로 사용이 확대되고 있고 중장기적으로 매우 높은 성장을 보일 것으로 예상된다.

일반적으로 실리콘 레진은 액체상의 주재, 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.

따라서, 경화공정중에 급격한 온도상승을 예측하기 위한 유한요소해석에 대한 연구가 시도되고 있으며 최적 경화 사이클에 제시의 수단으로 응용되어 왔다. 그러나, 실리콘 레진의 경화 시뮬레이션에

1. 한국생산기술연구원, 고려대학교 대학원

2. 고려대학교 기계공학부

3. 한국생산기술연구원 금형기술연구실용화그룹

Corresponding Author : Korea Institute of Industrial Technology, E-mail: seviaygs@kitech.re.kr

대한 연구는 매우 드문 실정이며, 열경화성 수지 중에서는 복합재료용 에폭시에 대한 시뮬레이션이 주로 연구되어 왔다.

Loos and Spiringer[1]는 내연적 유한차분법 사용하여 1 차원의 복합재의 평판형상(flat-plate)에 대해서 경화공정을 분석하였다. Kim et al[2]은 외연적 유한차분법을 사용하여 프리프레그 복합재의 1 차원 해석을 수행하고 경화공정중 복합재 내부에 과도한 온도상승을 억제하는 모델을 제안하였다. Cheung et al[3]은 액상의 복합재 몰딩공정에 대하여 열전달과 경화해석을 결합한 thermo-kinetic 3 차원 유한요소해석을 수행하였다. 단순한 평판형상(flat-plate)로 해석과 실험을 비교하였고 두꺼운 곡률부품(curved shaped)에 대하여 경화도 및 온도분포를 예측하였다. Behzad and Sain[4]은 natural 섬유 복합재료에 대하여 3 차원 열전달 유한요소해석을 수행하였다. 먼저 단순한 블록 모델에 대하여 해석을 수행하여 실험결과와 비교 검증하였고 복잡한 형상인 자동차용 미러 케이스에 대한 추가해석을 수행하여 온도분포와 경화도를 예측하였다. Joshi et al[5]은 섬유복합재료에 대하여 1 차원, 2 차원, 3 차원의 형상에 대하여 상용유한요소 해석프로그램으로 경화공정 유한요소해석을 수행하고 실험결과와 비교 검증하였다. Park et al[6]은 두꺼운 복합재 구조에 대하여 3 차원 유한요소해석을 수행하고 실험과 2 차원해석결과와 비교하여 검증하였다. Choi et al[7]은 레진 트랜스퍼 공정에서 모자 형상(hat-shaped) 형상에 대한 경화 3 차원 유한요소해석을 수행하였고 2-step 의 경화 cycle 을 도입하여 온도분포 및 경화도를 분석하였다.

본 연구에서는 이러한 실리콘 렌즈의 경화공정중 반응열 및 경화특성을 검토하기 위하여 유한요소해석을 수행하였다. LED 렌즈 및 봉지재로 많이 쓰이는 고풍력용 고굴절 실리콘 3 종에 대해 승온 DSC 실험을 통하여 경화반응을 측정된 후 반응속도식을 도출하였다. 그리고 열경화성 수지의 반응열을 포함한 열전달해석을 수행하여 경화온도에 따른 반응열 및 경화도를 분석하였다.

2. 실험

2.1 승온 반응열 측정 및 반응속도식

실리콘은 다우코닝社의 Optical encapsulant 제품군의 있는 3 종류(OE-6630, OE-6631, OE-6652)를 선정하

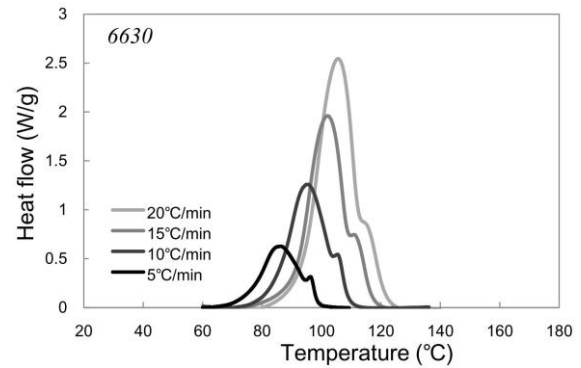


Fig. 1 Dynamic DSC test of 6630-silicone resin

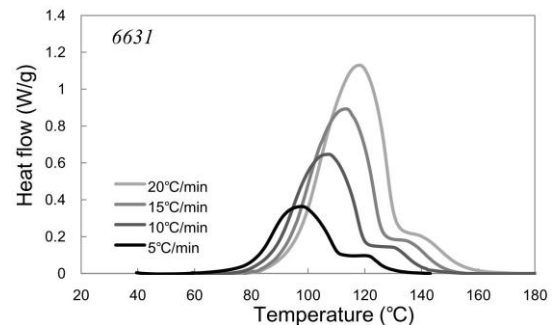


Fig. 2 Dynamic DSC test of 6631-silicone resin

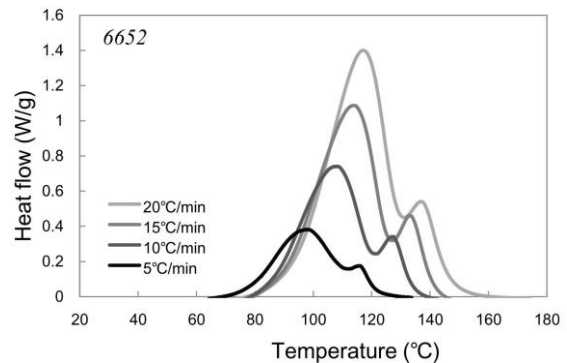


Fig. 3 Dynamic DSC test of 6652-silicone resin

였다. 이 실리콘은 고풍력, 고휘도 LED 를 위한 용도로서 주로 많이 사용되고 있으며 높은 투과율 및 높은 점착력, 낮은 흡습률이 특징이다.

실리콘 레진은 열경화성 수지로 경화과정 중에 화학반응으로 인한 반응열이 발생되는데, 이때 발생하는 반응열을 측정하면 경화특성을 알 수 있으며 이를 위해 DSC (Differential Scanning Calorimeter)를 사용한 등온경화실험을 수행하여 경화반응속도식 (cure reaction kinetics)을 구할 수 있다. 하지만 이 방

법은 반응초기가 아주 중요한 단계인데 상온에서 반응온도로 높이는 도중에 이미 반응이 시작되어 반응초기의 data 가 많은 오차를 포함하게 되는 단점이 있다[8]. 따라서 본 연구에서는 승온 DSC(dynamic DSC)로 반응열을 측정하여 반응속도식을 결정하였다. Fig. 1~ Fig. 3 은 실리콘 3 종류 6630, 6631, 6652 에 대해서 분당 5,10,15,20 °C/min 에서 DSC 로 측정한 반응열 측정결과이다.

이러한 실험결과를 토대로 식(1)과 같은 자체촉매 경화 반응속도식 (autocatalyzed cure kinetics)을 적용하였다[9]. 그러나 식 (1)은 등온반응속도식이므로 이를 승온 반응속도식으로 바꾸면 식 (2)와 같다.

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

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} k\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (2)$$

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

여기서 α 는 경화도, k 는 반응속도상수, m 과 n 은 반응차수, A 는 빈도상수, E 는 활성화 에너지, R 은 기체상수, T 는 절대온도를 나타내며 β 는 승온속도를 dT/dt 를 나타낸다. 상수 k, m, n 은 비선형 회귀분석으로 구할 수 있으며, 빈도 상수 A 와 활성화에너지 E 는 일정한 승온속도의 조건이면 반응속도가 최대인 점에서 활성화 에너지가 얻어지는 식(4)인 Kissinger equation 을 적용하여 구하였다.[10]

$$-\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{E}{RT} - \ln\left(\frac{AR}{E}\right) \quad (4)$$

여기서, T_p^2 는 최대 발열온도이다.

Table 1 에는 구한 반응속도식 상수들을 나타내었으며 Fig. 4~Fig. 6 에는 실험값과 피팅된 반응속도식을 비교하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응속도식이 실험값을 비교적 정확히 표현하고 있다.

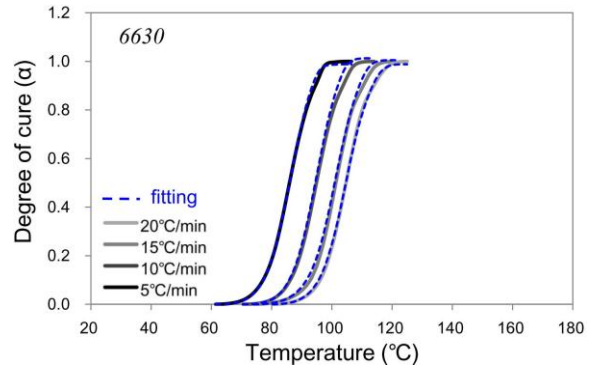


Fig. 4 Comparison of degree of cure between measurement and cure kinetics model(6630)

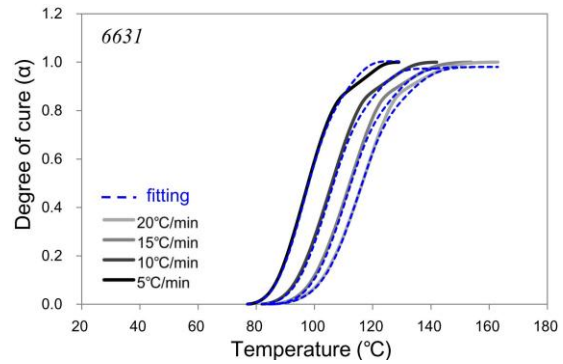


Fig. 5 Comparison of degree of cure between measurement and cure kinetics model(6631)

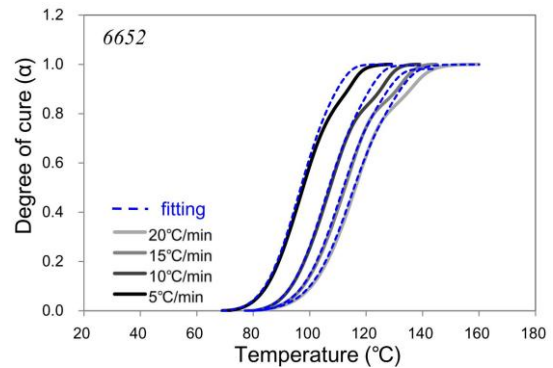


Fig. 6 Comparison of degree of cure between measurement and cure kinetics model(6652)

Table 1 Constant of cure kinetics for silicone

Silicone	6630	6631	6652
A (s ⁻¹)	1.83e6	1.79e6	1.43e6
E (KJ/mol)	54.100	53.823	53.300
m	0.53	0.60	0.58
n	2.10	2.1	2.1

Table 2 Thermal properties of silicone

Thermal proiperties	6630	6631	6652
Density (kg/m ³)	1168	1170	1190
Conductivity (W/m/°C)	0.148	0.180	0.180
Specific heat (J/kg/°C)	1424	1660	1590

열전달해석을 수행하기 위하여 Table 2 와 같이 열물성치(Thermal properties)를 구하였다. 실리콘 레진은 레이저 플래쉬(laser flash)로 3 번 측정하여 평균값을 적용하였다.

3. 유한요소해석

실리콘 렌즈의 경화공정중 온도상승 및 경화특성을 검토하기 위해 열전달 해석을 수행하였다. 3 차원 열전달 에너지 방정식은 푸리에 열전도식과 경화반응에 의한 발열반응의 합으로 다음과 같은 식으로 간략하게 표현할 수 있다[11].

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \rho H_r \frac{d\alpha}{dt} \quad (5)$$

여기서, T 는 절대 온도, k 는 열전도도, C_p 는 비열, ρ 는 밀도, H_r 은 총발열량, α 는 경화도, t 는 시간을 나타낸다.

형상은 Fig. 7 과 같이 지름 10mm 의 반구형상으로 하였고, 해석 후 측정결과는 반구중심점을 선정하여 시간에 따른 온도증가 및 경화도를 분석하였다. 해석은 상용프로그램인 Comsol 을 사용하였고, 경계조건은 반구 렌즈 표면에 500 W/m^2 의 열전달계수를 적용하였으며, 기관과 닿는 렌즈의 바닥부분은 단열조건을 적용하였다.

해석조건은 먼저 130°C 로 등온으로 열경화시키는 공정을 해석하였다. Fig. 8 은 경화시간에 따른 온도분포를 나타낸 것이다. 등온 경화의 경우 급격한 경화반응열이 발생하여 6630 의 경우 최대 179°C , 6631 은 최대 155°C 그리고 6652 의 경우 166°C 의 온도 peak 가 발생하였다. 각 종류마다 최대 경화반응온도가 다른 것은 각 실리콘 레진 마다 총발열량이 다르기 때문이라고 판단된다. Fig. 9 는 경화시간에 따른 경화도를 나타낸 것이다. 경화는 6630, 6652, 6631 순으로 경화가 완료되었다. 각 종류마다 경화가 완료되는 시점이 다른 것은 반응차수 및 총발열량의 영향으로 판단된다.

위와 같이 발열 피크를 낮추고 사이클 타임을 저감하기 위한 방법으로 step 경화 공정이 있다. 즉, 승온시간과 유지시간(dwell time)을 조절함으로써 급격한 발열반응을 방지하고 균일한 제품을 얻도록 하

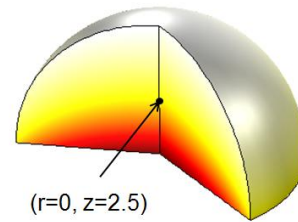


Fig. 7 F.E. model for cure analysis

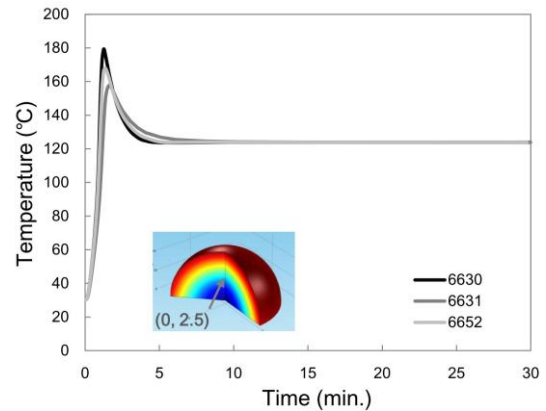


Fig. 8 Temperature evolution during isothermal curing

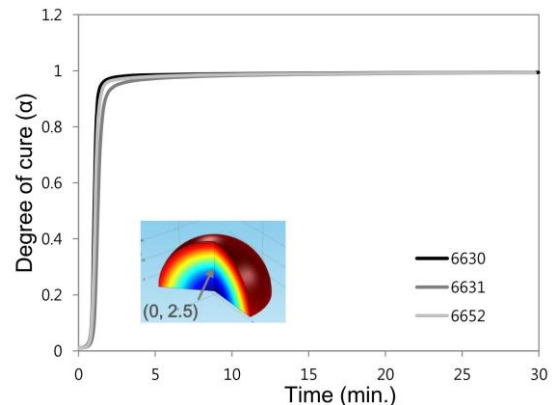


Fig. 9 Degree of cure(DOC) evolution during isothermal curing

는 방법이다[12~14]. 따라서, 본 연구에는 Fig. 10과 같이 1-step으로 온도상승 및 균일온도 유지시간을 가지는 경화공정을 도입하였다. 초기 등온 조건은 경화가 시작되는 온도인 65°C 를 기준으로 하였고, 유지시간은 75초, 130°C 까지 승온속도는 0.4°C/sec 로 하여 비교하였다.

Fig. 11 은 경화시간에 따른 온도분포를 나타낸 것이다. 1-step 의 경우 종류에 따라 그 온도 profile 은 각각 다르지만 최대온도는 모두 132°C 정도로 발생

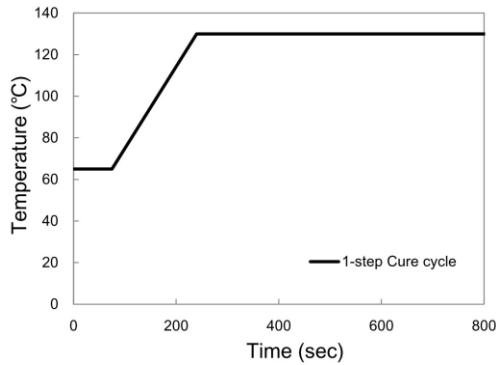


Fig.10 Schematic diagram of 2-step curing process

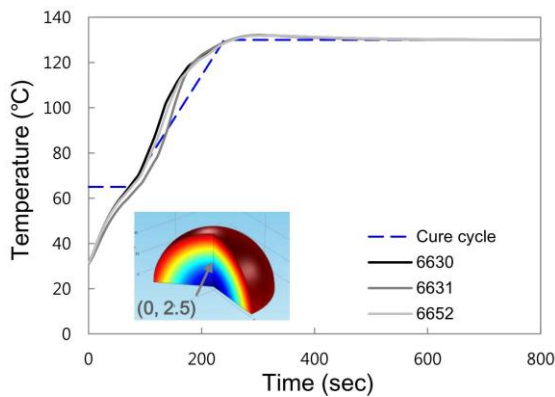


Fig.11 Temperature evolution during 1-step curing

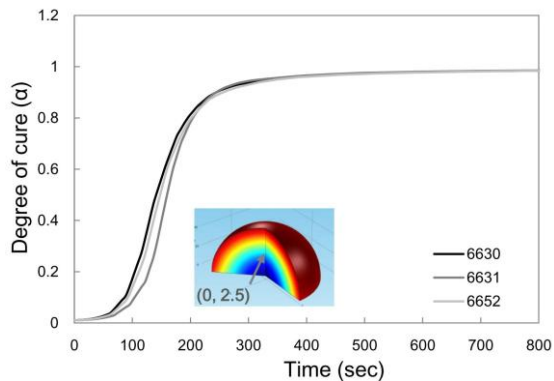


Fig.12 Degree of cure (DOC) evolution during 1-step curing

하였으며 급격한 발열 피크가 발생하지 않는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 12 는 경화시간에 따른 경화도를 나타낸 것이다. 경화는 6631, 6630, 6652 순으로 완료가 되었으며 경화시간은 320 초에서 347 초사이에 완료가 되었다. 해석결과, 같은 용도의 실리콘이라고 해도 등은 반응시 경화 발열 피크 온도가 차이남을 확인할 수

있었다. 하지만 급격한 발열피크를 방지하기 위한 1-step 경화사이클을 도입한 결과 모든 종류의 실리콘 레진에서 최대 발열온도는 132°C로 저감되었으며 경화는 모두 350 초 이내로 완료가 되었다.

4. 결론

LED 용 봉지재 및 렌즈로 사용되는 3 종류의 실리콘 레진에 대하여 경화공정에 대한 유한요소해석을 수행하여 반응열 및 경화도를 분석하였다. 해석의 예측정밀도를 높이기 위하여 승온 경화반응속도식을 도입하였고, LED 렌즈형상에 대하여 경화온도에 따른 반응열 및 경화도를 분석하였다. 경화 초기 급격한 발열반응을 억제하기 위하여 1-step 의 경화사이클을 도입하였으며 최대한 반응열을 억제하고 최소화시켜 잔류응력을 저감할 수 있다고 판단된다. 이러한 연구를 토대로 다양한 경화공정(경화온도, 경화시간, 가열방식변화)에 대한 사전 유한요소해석을 수행함으로써 잔류응력을 저감하고 최적의 LED 렌즈 제조를 위한 경화공정 도출이 가능할 것이다.

후 기

본 연구는 “백색 LED 구현을 위한 LED 칩/패키지 형광체 Conformal 코팅장비 개발” 과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- [1] A. C. Loos, G. S. Springer, 1983, Curing of Epoxy Matrix Composites, J. Compos. Mater., Vol. 17, No. 2 pp. 135~169.
- [2] C. Kim, H. Teng, C. L. Tucker, S. R. White, 1995, The Continuous Curing Process for Thermoset Polymer Composites. Part 1 : Modeling and Demonstration, J. Compos. Mater., Vol. 29, No. 9, pp. 1222~1253.
- [3] A. Cheung, Y. Yu, K. Pochiraju, 2004, Three-Dimensional Finite Element Simulation of Curing of Polymer Composites, Finite Elem. Anal. Des., Vol. 40, No. 8, 895~912.
- [4] T. Behzad. M. Sain, 2007, Finite Element Modeling of Polymer Curing in Natural Fiber Reinforced

- Composites, *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 67, No.7-8, pp. 1666~1673.
- [5] S. C. Joshi, X. L. Liu, Y. C. Lam, 1999, A Numerical Approach to the Modeling of Polymer Curing in Fibre-reinforced Composites, *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 59, No. 7, pp. 1003~1013.
- [6] H. C. Park, N. S. Goo, K. J. Min, K. J. Yoon, 2003, Three-dimensional Cure Simulation of Composite Structures by the Finite Element Method, *Compos. Struct.*, Vol. 62, No. 1, pp. 51~57.
- [7] M. A. Choi, M. H. Lee, J. Chang, S. J. Lee, 1999, Three-dimensional Simulations of the curing Step in the Resin Transfer Molding Process, *Polym. Compos.*, Vol. 20, No. 4, pp. 543~552.
- [8] M. K. Um, M. Daniel, B. S. Hwang, 2002, A Study of Cure Kinetics by the use of Dynamic Differential Scanning Calorimetry, *Compos. Sci. Technol.* Vol. 62, No. 1, pp. 29~40.
- [9] M. R. Kamal, S. Sourour, 1973, Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure, *Pol. Eng. Science*, Vol. 13, No. 1, pp. 59~64.
- [10] A. Shojaei, S. R. Ghaffarian, 2004, Three-dimensional Process Cycle Simulation of Composite Parts Manufactured by Resin Transfer Molding, *Compos. Struct.*, Vol. 65, No. 3-4, pp. 381~390.
- [11] 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.
- [12] M. Li, C. L. Tucker, 2002, Optimal Curing for Thermoset Matrix Composites: Thermochemical and Consolidation Consideration, *Polym. Compos.*, Vol. 23, No. 5, pp. 739~757.
- [13] E. Ruiz, F. Trochu, 2005, Comprehensive Thermal Optimization of Liquid Composite Molding to Reduce Cycle Time and Processing Stresses, *Polym. Compos.*, Vol. 26, No. 2, pp. 209~230.
- [14] S. R. White, H. T. Hahn, 1993, Cure Cycle Optimization for the Reduction of Processing-induced Residual Stresses in Composite Materials, *J. Compos. Mater.*, Vol. 27, No. 14, pp. 1352~1378.