

LED 패키징용 실리콘의 경화공정 모델링

송민재¹ · 김홍규^{† 2} · 강정진³ · 김권희⁴

1. 한국생산기술연구원 금형·성형연구그룹, 고려대학교 대학원
2. 한국생산기술연구원 금형·성형연구그룹
3. 한국생산기술연구원 미래융합연구그룹
4. 고려대학교 기계공학부

A cure process modeling of LED encapsulant silicone

Min-Jae Song¹ · Heung-Kyu Kim^{† 2} · Jeong Jin Kang³ · Kwon-Hee Kim⁴

1. Molding & Forming Technology R&D Group, KITECH ; Graduate School, Korea Univ.
2. Molding & Forming Technology R&D Group, KITECH
3. Advanced Convergent Technology R&D Group. KITECH
4. Department of Mechanical Engineering, Korea Univ.

Abstract : Silicone is recently used for LED chip encapsulation due to its good thermal stability and optical transmittance. In order to predict residual stress which causes optical birefringence and mechanical warpage of silicone, finite element analysis was conducted for both curing and cooling process during silicone molding. For analysis of curing process, a cure kinetics model was derived based on the differential scanning calorimetry(DSC) test and applied to the material properties for finite element analysis. Finite element simulation result showed that the curing as well as the cooling process should be designed carefully so as to reduce the residual stress although the cooling process plays the bigger role than curing process in determining the final residual stress state. In addition, birefringence experiment was carried out in order to observe residual stress distribution. Experimental results showed that cooling-induced birefringence was larger than curing-induced birefringence.

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 가지고 있어 많은 용도에 응용되고 있다. 이러한 LED는 소자를 보호하기 위한 봉지재로서 열적, 광학적 특성이 우수한 애플리케이션, 실리콘 등의 열경화성 폴리머가 사용된

다. 특히, 실리콘 폴리머는 내열성이거나 내구성이 요구되는 고휘도 LED용도로 우수한 특성을 가지고 있기 때문에 앞으로 대형 LCD용 백라이트, UV-LED, 일반조명 등으로 사용이 확대되고 있고 중장기적으로 매우 높은 성장을 보일 것으로 예측된다. 실리콘 폴리머는 액상의 주체, 경화제를 섞어서 금형 등의 틀에 집어넣고 열을 가하여 경화시키고 이를 냉각 시키는 제조과정을 통하여 만들어진다. 이러한 제조과정에서 발생하는 잔류 응력은 강도저하 및 복구질의 발생으로 LED 제품의 기계적, 광학적 성능저하를 일으킬 수 있다. 실리콘 제조과정에서 발생하는 잔류응력은 경화과정 중에 발생하

* To whom correspondence should be addressed.

krystal@kitech.re.kr

접수 : 2011. 12. 06. 채택 : 2012. 04. 27.

는 것과 냉각과정 중에 발생하는 것으로 나눠진다고 알려져 있다.[1-6]

본 연구에서는 실리콘 폴리머의 경화 및 냉각 과정에서 발생하는 잔류응력의 정량적 예측을 위해 전체 공정에 대한 유한요소해석을 수행하였다. 경화 공정에 대해서는 실리콘 특성에 맞는 경화반응속도 모델을 적용하였으며, 해석의 편의상 축대칭 원통 형상을 대상으로 하였다. 전체 공정 후에 발생하는 잔류 응력에서 경화 및 냉각 공정 각각의 영향을 비교, 평가하였다. 그리고 복굴절 실험을 통하여 실리콘 폴리머의 몰딩 과정 중 경화 후 냉각조건의 변화가 잔류응력 및 복굴절에 미치는 영향에 대해 정성적으로 비교하였다.

2. 경화 공정 모델링

Fig. 1은 해석에 적용된 원통형 실리콘의 모델이다. 해석과 실험의 편의상 지름 40mm의 원통형 형상으로 하였다.

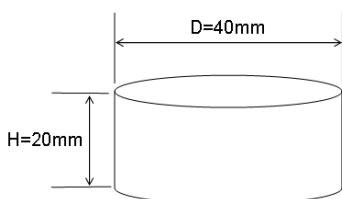


Fig. 1 Design of molded silicone encapsulant.

2.1 경화반응속도 모델 (cure kinetics)

실리콘 폴리머는 열경화성 수지로써, 경화과정 중에 화학반응을 통하여 반응열을 발생시키고, 이때 발생하는 반응열을 측정하면 경화특성을 알 수 있다.[7] 경화과정 중의 반응열을 측정하여 경화특성을 실험적으로 구하는 방법 중에 가장 보편적으로 사용되는 방법이 DSC (Differential Scanning Calorimeter) 실험이다. DSC에 의한 실리콘 폴리머의 경화반응속도를 구하기 위해 60°C, 70°C, 80°C, 90°C 온도에서의 등온경화 실험을 수행하였다.

이러한 실험결과를 적합한 경화반응 속도식으로 모델링 할 수 있다. 본 연구에서는 측정된 데이터를 식(1)과 같은 자동촉매 반응식(autocatalyzed cure kinetics)을 이용하여 분석하였다. [8-10]

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

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

여기서 a 는 경화도, k 는 반응속도상수 m 과 n 은 반응차수, A 는 빙도상수, E 는 활성화 에너지, R 은 기체상수, T 는 절대온도를 나타낸다. Table 1에는 구한 반응속도의 차수를 나타내었으며 Fig. 2에는 실험값과 반응 속도식으로 피팅 한 결과를 비교하여 나타내었다. Fig. 2와 Fig. 3은 반응속도식이 실험값을 비교적 정확히 표현할 수 있음을 보여준다.

Table 1 Constant of cure kinetics for silicone polymer.

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}	
$E_a (KJ/mol)$			85.293	
m			0.62	
n			1.39	

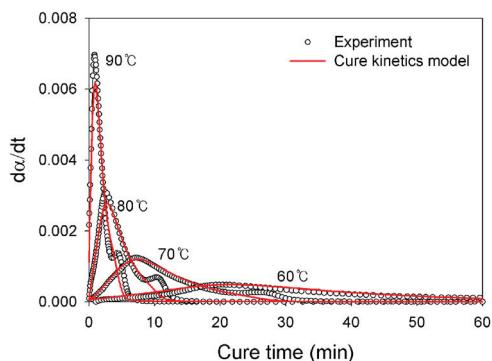


Fig. 2 Comparison of cure rate between experiment and kinetics model.

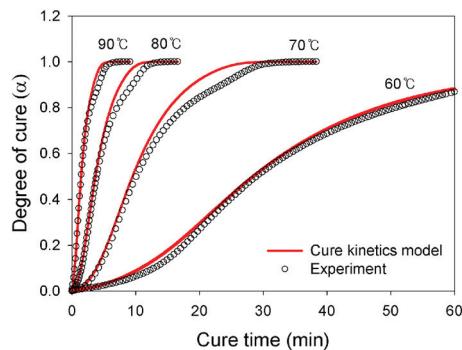


Fig. 3 Comparison of degree of cure between experiment and kinetics model.

2.2 경화 수축 (cure shrinkage)

열경화성 수지는 경화가 진행됨에 따라서 화학적인 반응으로 수축이 발생한다. 경화 수축(chemical shrinkage)이란 등온 상태에서 화학적 가교반응(cross linking reaction)으로 인한 부피의 감소(volumetric reduction)을 말한다.[11] 보통 경화수축은 경화도와 선형적인 관계를 가진다고 알려져 있고,[4, 12] 본 연구에 사용된 실리콘 폴리머는 약3% 정도의 경화 수축이 발생한다. 따라서 다음과 같이 경화도에 선형적인 함수로 해석에 적용하였다.

$$\Delta V = \Delta a V^T \quad (3)$$

여기서, ΔV 는 경화 부피수축율의 변화량, Δa 는 경화도의 변화, V^T 는 총 경화 부피 수축률이다.

2.3 냉각 공정 해석

경화 후 냉각시 열경화성 실리콘 폴리머는 유리 전이온도(T_g)를 기준으로 다른 열팽창계수를 가지게 된다. T_g 아래에서는 폴리머가 glassy하고 분자들의 운동성이 거의 없으나 T_g 이상에서는 실리콘은 rubbery하게 되고 분자의 운동성이 활발해진다. 따라서 열팽창 계수 값은 T_g 를 기준으로 다르게 되며 Fig.4와 같이 냉각 시 열팽창계수 값을 달리하여 적용하였다.[11] 냉각시간은 경화 후 약 1분간 자연대류상태에서 냉각시킨다고 가정하였다.

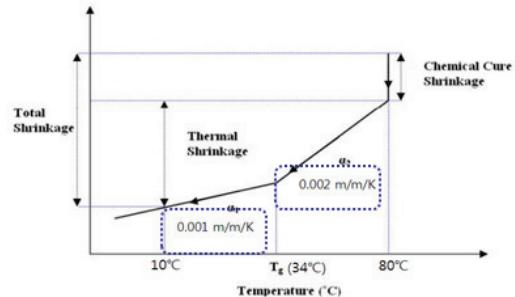


Fig.4 Molding silicone shrinkage as a function of temperature due to chemical cure as well as cooling

원통형상의 냉각 시 발생하는 응력의 경우 z방향의 응력성분은 없다고 가정하면 반지름 방향과 원주방향의 응력성분은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{E}{1-\nu^2} \{ \epsilon_{\theta\theta} + \nu \epsilon_{rr} - a_T \Delta T (1+\nu) \} \quad (4)$$

$$\sigma_{rr} = \frac{E}{1-\nu^2} \{ \epsilon_{rr} + \nu \epsilon_{\theta\theta} - a_T \Delta T (1+\nu) \} \quad (5)$$

여기서, a_T 는 열팽창계수, ΔT 는 온도변화, E 는 Young's modulus, ν 는 포화송비이다.

3. 유한요소 해석

실리콘 폴리머는 80°C 온도의 등온상태로 경화 후 10°C의 상온에서 자연대류로 냉각한다고 가정하였다. Table 2에 해석에 사용한 물성치를 나타내었다.

물성치는 matweb.com의 silicone encapsulation grade를 참조하였다.

Table 2 Material property of silicone polymer

밀도(ρ)	1290 Kg/m ³
열전도도(k)	0.311 W/m_K
비열(C_p)	4.581 J/kg_K
포화송비(ν)	0.37

유한요소해석에는 비선형 Implicit 해석프로그램인 MSC.Marc를 사용하였으며 육면체 요소를 적용하였다. 냉각시 열전달 해석을 위한 대류 열전달계수에는 자연대류 상태를 가정하여 $h=1W/m^2K$ 의 값

을 적용하였다. Fig.5는 경화해석에서 얻어진 유효 잔류응력 분포이며 Fig.6은 냉각해석에 대한 결과이다.

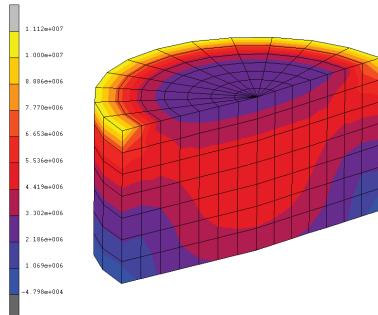


Fig.5 Effective residual stress distribution caused by curing process.

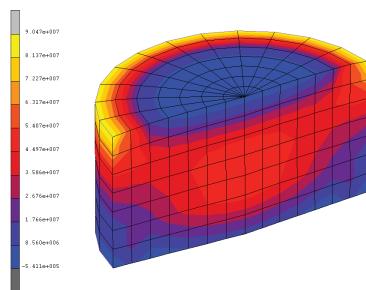


Fig.6 Effective residual stress distribution caused by cooling process.

경화 시 최대 응력은 11MPa 정도가 나왔으며 냉각 시 최대 응력은 90MPa 정도가 나왔다. 따라서 경화보다 냉각 시에 잔류응력이 크게 나왔다.

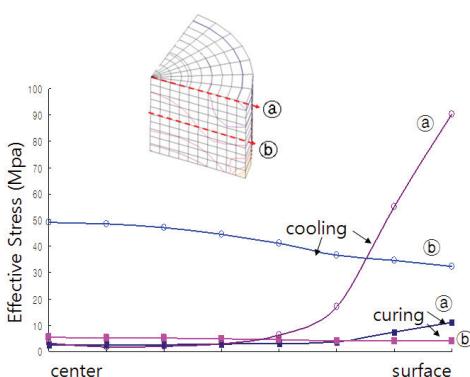


Fig.7 Effective stress plot along radius direction

Fig.7 에는 원통의 중심에서 원통 표면까지 반지

름 방향에 따른 잔류응력의 크기를 나타내었다. 결과를 보면 구속되지 않은 원주 윗면에서 잔류응력이 집중되어 나타남을 알 수 있다.

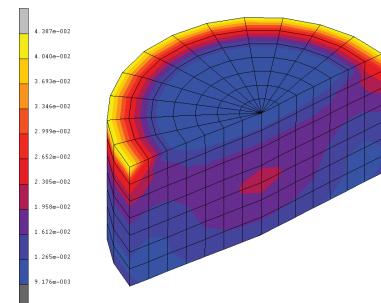


Fig.8 Effective strain distribution caused by curing process

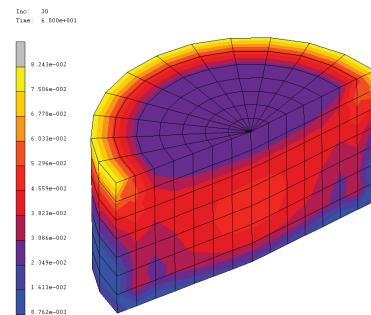


Fig.9 Effective strain distribution caused by cooling process.

Fig. 8은 경화해석에서 얻어진 유효 변형률 분포이며 Fig. 9는 냉각해석에 대한 결과이다. 경화 시 최대 유효 변형률은 4.39% 정도가 나왔으며 냉각시 최대 유효 변형률은 8.24% 정도가 나왔다. 이는 잔류응력의 경우와 유사하게 경화공정보다는 냉각공정에서의 수축 변형률이 더 큰 것을 나타낸다. [13-16] 그러나, 경화공정은 겉으로 드러나는 잔류응력이나 변형률뿐만 아니라 실리콘 물성의 결정에도 영향을 미치기 때문에 후속 냉각 공정은 물론 전체 몰딩 공정의 결과에 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다.

4. 복굴절 실험

정상적으로 투과성이 있는 등방성 물질이라도 응력을 가하면 광학적 이방성을 띠게 된다. 이러한 현상을 광탄성이라 하며 광학적으로 광축은 응력의 방향과 일치하고 이방성에 의한 복굴절은 주응력 차에 비례한다. 어떤 시편에 대해서 응력의 분포가

일정하지 않다면 복굴절 또한 다르게 나타난다[17]. 이러한 광탄성 실험은 전체적인 응력장 분포를 가시적으로 판별할 수 있는 장점이 있다.

Fig. 10에는 원통형의 실리콘 복굴절 실험장치 개략도를 나타내었다. 실험 장치에는 몰딩을 위한 가열 및 온도조절을 위해 밴드히터, 열전대, 온도조절계를 설치하였고, 복굴절 패턴 관찰을 위해 하부의 투명 강화유리와 더불어 편광판 및 검광판을 설치하였다.

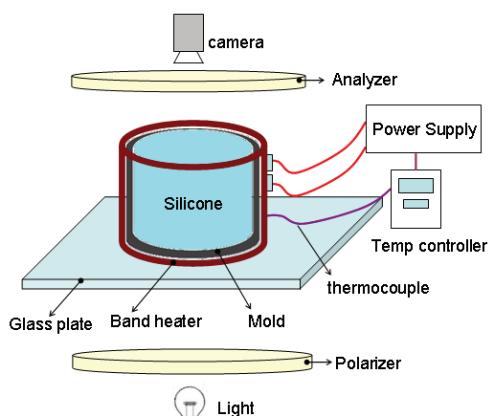


Fig. 10 Experimental set-up for silicone molding

실리콘 몰딩 실험에는 굴절률 1.53의 고휘도 실리콘을 사용하였다. 실리콘은 주제와 경화제를 1:4로 교반시킨 후 기포발생 억제를 위해 분당 1°C의 낮은 승온 속도로 가열한 후 70°C에서 1시간 정도의 예비가열시간을 두었다. 1시간 동안 100°C에서 경화시킨 후 상온상태에서 자연 냉각한 경우와 찬물에서 급속 냉각한 2가지의 경우를 비교하였다.

Fig. 11은 상온에서 자연 냉각하였을 때의 실험결과를 나타낸 것이다. 실험결과 100°C에서부터 금형 벽면 근방에서 복굴절 경향이 관찰되었고 1시간 경화 후에는 그 경향이 뚜렷해졌다.

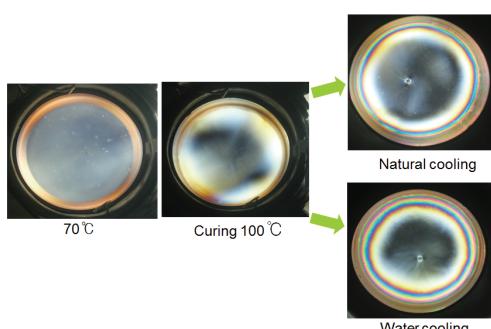


Fig. 11 Experimentally measured fringe patterns for natural cooling at room temperature

경화가 진행됨에 따라 복굴절이 발생함을 확인할 수 있었다. 이는 금형 벽면에서부터 순간적으로 고화되어 위치에 따른 수축률이 다르게 되기에 잔류응력이 발생한다고 생각된다. 상온에서의 자연 냉각 후에 복굴절이 발생함을 확인할 수 있었지만 그 정도는 크지 않았다. 그리고 찬물에서 급속히 냉각하였을 때의 실험 결과를 보면 경화 공정 후 급속 냉각을 할 때 자연 냉각의 경우보다 뚜렷한 복굴절의 진전을 관찰할 수 있었다. 물에 의한 급속 냉각의 경우 상온 자연 냉각보다 높은 온도 구배 및 수축률 차이가 발생하고 이로 인해 잔류응력의 편차가 높게 형성됨을 알 수 있었다.

5. 결 론

발광다이오드(LED)의 보호재로 사용되는 실리콘 폴리머의 경화 및 냉각과정에서의 잔류응력향에 대해 유한요소해석을 수행하였다. DSC 실험을 통하여 실리콘의 경화반응 속도식을 구하고 이를 통하여 경화공정의 유한요소해석을 수행하였다. 또한 경화 후 냉각공정의 해석을 수행하고 이를 비교하였다. 그 결과 실리콘 내의 잔류응력이나 변형률 측면에서는 경화공정보다 냉각공정의 영향이 큰 것으로 예측되었다.

추가적으로, 실리콘 몰딩 실험을 수행하고 복굴절 분포를 관찰하였다. 경화공정에서 경화가 진행될 수록 금형 벽면에서부터 복굴절이 관찰되었으며 급속한 냉각과정에서 복굴절 진전이 뚜렷이 관찰되었다. 이러한 복굴절 실험으로 잔류응력 분포를 예측할 수 있었다. 잔류응력에 미치는 영향이 큰 냉각공정의 유한요소해석 결과 실험에서 관찰된 복굴절 패턴과 유사한 응력 분포를 볼 수 있었다.

그 결과 실리콘 내의 잔류응력이나 변형률 측면에서는 경화공정보다 냉각공정의 영향이 큰 것으로 예측되었다. 경화공정은 잔류응력을 발생시킬 뿐만 아니라 경화온도 및 시간 등의 공정조건에 따라서 경화 완료 후 실리콘 물성이 달라지게 할 수 있다. 따라서 향후에는 경화공정 조건에 따른 물성 변화가 후속 냉각공정 결과에 미치는 영향에 대해 추가적인 분석을 수행할 예정이다.

후 기

본 연구는 지식경제부 산업핵심기술개발사업 “LCD용 LED Backlight 생산을 위한 대면적 정밀 폐기장 기술개발”과 지식경제부 산업원천기술개발사업 “LED Encapsulation 장비 및 통합공정 개발”과 제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] White SR, Hahn HT, Process modeling of composite materials : residual stress development during cure. part I. model formulation, *J Compos Mater*, Vol. 26, pp. 2402-2422, 1992.
- [2] White SR, Hahn HT. Process modeling of composite materials : residual stress development during cure. part II. experimental validation, *J Compos Mater*, Vol. 26, pp.2423-2453, 1992.
- [3] Kim KS, Hahn HT, Residual stress development during processing of graphite/epoxy composites, *Compos Sci Technol*, Vol. 36, pp.121-132, 1989.
- [4] Bogetti TA, Gillespie Jr JW, Process-induced stress and deformation in thick-section thermoset composite laminates, *J Compos Mater*, Vol. 26, pp.626-660, 1992.
- [5] Bogetti TA, Gillespie Jr JW, Two-dimensional cure simulation of thick thermosetting composites, *J. Compos. Mater*, Vol. 25, pp.239-273, 1991.
- [6] Yi S, Hilton HH, Effects of thermo-mechanical properties of composites on viscosity, temperature and degree of cure in thick thermosetting composite laminates during curing Process, *J Compos Mater*, Vol. 32, pp.600-622, 1998.
- [7] Alfred C. Loss and George S Springer, Curing of epoxy matrix composites, *Journal of Composite Materials*, Vol.17, pp.135-169, 1983.
- [8] I Alig, D Lellinger, K Nancke, A Rizos, and G. Fytas, Dynamic light scattering and ultrasonic investigations during the cure reaction of an epoxy resin, *J. Appl. Polym. Sci*, Vol. 44, pp.829-835, 1992
- [9] M. R. Kamal and S. Sourour, Kinetics and thermal characterization of thermoset cure, *Polym. Eng. Sci*, Vol. 13, pp.59-64. 1973.
- [10] K.W Lem and C.D. Han, Chemorheology of thermosetting resins. III. Effect of low-profile additive on the chemorheology and curing kinetics of unsaturated polyester resin, *J. Appl. Polym. Sci*, Vol. 28, pp.3207-3225, 1983.
- [11] G. Hu, S.Chew, and B. Singh, Cure shrinkage analysis of green epoxy molding compound with application to warpage analysis in a plastic IC package IEEE 1-4244-1392-3/07 2007.
- [12] M.K. Saraswat, K.M.B. Jansen, L.J.Ernst, Cure shrinkage and bulk modulus determination for molding compounds, *Electronics Systemintegration Technology Conference*, 2006. 1st, 782 - 787, 2007.
- [13] 류동조, 황재영, 김성철, 탄소섬유/에폭시 복합체의 경화공정 중 물성변화, 유연학, 제6권, 제1호, pp10~19, 1994.
- [14] 이상순, 섬유가 보강된 점탄성 복합재료에 발생하는 잔류응력의 3차원 경계요소 해석, 한국 전산공학회 논문집, 제12권, 제3호, pp.309-317, 1999.
- [15] M. Shimbo, M. Ochi, Y. Shigeta, Shrinkage and internal stress during curing of epoxide resins *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.26, pp. 2265-22, 1981.
- [16] S.R. White, H.T. Hahn, Mechanical property and residual stress development during cure of a graphite/BMI composite, *Polymer engineering and science*, Vol.30, pp. 1465-1473, 1990.
- [17] A. kuske and G. Robertson, *Photoelastic stress analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1974.