

## 승온 반응속도식을 이용한 LED용 실리콘 렌즈의 경화공정해석

송민재<sup>1</sup> · 홍석관<sup>1</sup> · 박정연<sup>1</sup> · 이정원<sup>1</sup> · 김홍규<sup>†</sup>

한국생산기술연구원 금형기술연구실용화그룹  
국민대학교 자동차공학과<sup>†</sup>

### Cure simulation in LED silicone lense using dynamic reaction kinetics method

Min-Jae Song<sup>1</sup> · Seok-Kwan Hong<sup>1</sup> · Jeong-Yeon Park<sup>1</sup> · Jeong-Won Lee<sup>1</sup> · Heung-Kyu Kim<sup>†</sup>

Molds & Dies Technology R&DB Group, Korea Institute of Industrial Technology<sup>1</sup>

Department of Automotive Engineering, Kookmin University<sup>†</sup>

(Accepted November 00, 2014)

**Abstract** : Silicone is recently used for LED chip lense 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 curing process during silicone molding. For analysis of curing process, a dynamic 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 slow cure reduced abrupt reaction heat and it was predicted decrease of the residual stress.

**Key Words** : LED, Silicone resin, Dynamic cure kinetics, Degree of cure, Reaction heat, Finite element analysis

## 1. 서 론

LED(Light Emitting Diode: 발광 다이오드)는 친환경 광원으로서 최근 들어 다양한 용도로 점점 널리 사용되고 있다. 일반적으로 LED 광원의 렌즈(lense) 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 요구 수준이 높은 고효율 LED 용도로 적합하여 사용이 확대되고 있다. 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 최종형상의 표면상태 불균일, LED 칩과의 부착성 감소, 기포 및 수분의 잔류, 그리고 잔류응력의 발생으로 LED 제품의 기계적, 광학적 특성의 저하를 유발한다. 본 연구에서는 이러한 실리콘 렌즈의 경화과정 중 온도상승 및 경화특성을 검토하기 위하여 유한요소해석을 수행하였다. 해석의 예측정밀도를 높이기 위하여 기존의 등온반응식 대신 승온반응식을 이용하였고 열전달해석을 수행하여 초기 가열온도 속도에 따른 반응열 및 경화도를 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1 승온 반응열 측정 및 반응속도식

실리콘 레진은 열경화성 수지로 경화과정 중에

1. 한국생산기술연구원 금형기술연구실용화그룹

† 교신저자 : 국민대학교 자동차공학과

E-mail : krystal@kookmin.ac.kr

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<sup>1)</sup>. 하지만 이 방법은 반응초기가 아주 중요한 단계인데 상온에서 반응온도로 높이는 도중에 이미 반응이 시작되어 반응초기의 data가 많은 오차를 포함하게 되는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 승온 DSC(dynamic DSC)로 반응열을 측정하여 반응속도식을 결정하였다. Fig. 1은 분당 5, 10, 15, 20℃/min에서 DSC로 측정된 반응열 결과이다.

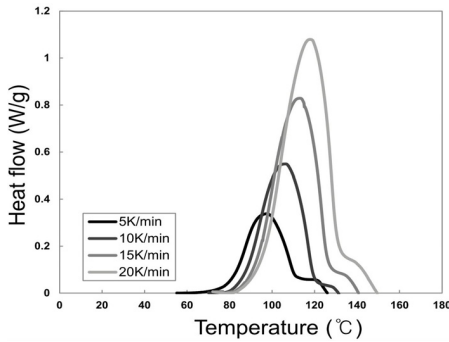


Fig. 1 Dynamic DSC test of silicone resin.

위와같은 실험결과를 토대로 식(1)과 같은 자체 촉매 경화 반응속도식 (autocatalyzed cure kinetics)을 적용하였다<sup>2)</sup>. 그러나 식(1)은 등온반응속도식이므로 이를 승온반응속도식으로 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  $\alpha$ 는 경화도,  $k$ 는 반응속도상수,  $m$ 과  $n$ 은 반응차수,  $A$ 는 빈도상수,  $E$ 는 활성화 에너지,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도를 나타내며  $\beta$ 는 승온속도를  $\frac{dT}{dt}$ 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 equation을 적용하여 구하였다.

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

여기서,  $T_p^2$ 는 최대 발열온도이다.

Table 1 Constant of cure kinetics for silicone

Heating rate (K/min)	5	10	15	20
k (10 <sup>-3</sup> )	1.867	2.209	3.457	4.739
A (s <sup>-1</sup> )	230,000			
E (KJ/mol)	58.168			
m	0.51			
n	0.98			

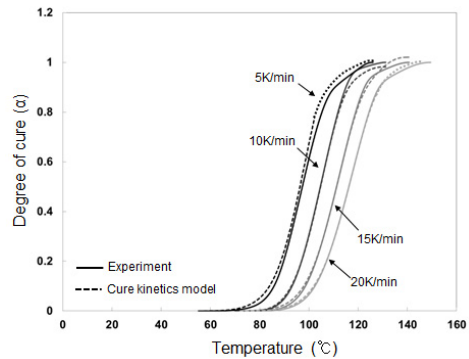


Fig. 2 Comparison of degree of cure between measurement and cure kinetics model.

Table 1에는 구한 반응속도식 상수들을 나타내었으며 Fig. 2에는 실험값과 피팅된 반응속도식을 비교하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응속도식이 실험값을 비교적 정확히 표현하고 있다.

### 3. 유한요소해석

실리콘 렌즈의 경화공정중 온도상승 및 경화특성을 검토하기 위해 열전달 해석을 수행하였다. 3차원 열전달 에너지 방정식은 푸리에 열전도식과 경화반

응에 의한 발열반응의 합으로 다음과 같은 식으로 간략하게 표현할 수 있다<sup>3)</sup>.

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

여기서, T는 절대 온도, k는 열전도도, Cp는 비열, ρ는 밀도, Hr은 총발열량, α는 경화도, t는 시간을 나타낸다. 형상은 Fig. 3과 같이 지름 10mm의 반구형상으로 하였고, 해석후 측정결과는 반구중심점을 선정하여 시간에 따른 온도증가 및 경화도를 분석하였다.

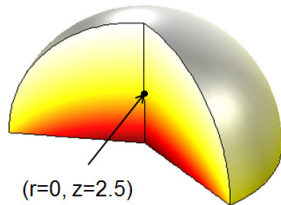


Fig. 3 F.E. model for cure analysis

해석조건은 130℃로 열경화시키는 과정에서 등온으로 경화시키는 경우와 급격한 열전달을 방지하기 위하여 초기온도에서 10분승온 후 유지와 20분승온 후 유지과정인 총 3가지의 경우를 해석하였다.

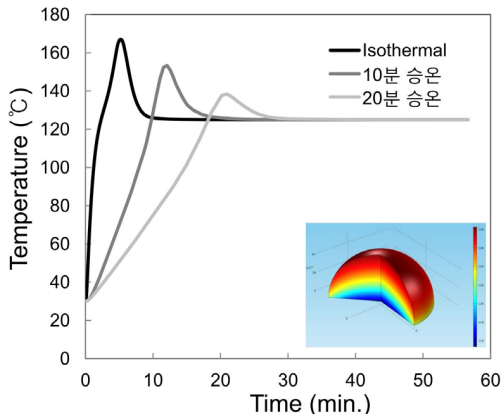


Fig. 4 Temperature evolution during curing.

Fig. 4는 경화시간에 따른 온도 분포를 나타낸 것이다. 등온 경화의 경우 급격한 경화반응열이 발생

하여 최대 166℃의 온도가 발생하였다. 반면, 10℃의 승온과정을 가진 경우는 152℃의 온도가 발생하였고, 20℃의 승온과정을 가진 경우는 138℃의 경화반응열이 관찰되었다. 해석결과, 급격한 경화반응열을 방지하기 위해 되도록 서서히 가열하면 반응열을 억제할 수 있다고 판단된다.

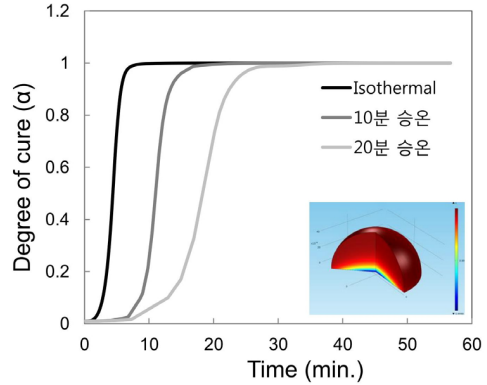


Fig. 4 Degree of cure(DOC) evolution during curing.

Fig. 4는 경화시간에 따른 경화도 분포를 나타낸 것이다. 등온 경화의 경우 급격한 경화반응열로 인하여 7분후에 경화가 완료되었으며, 10℃의 승온과정을 가진 경우는 17분후 경화가 완료되었으며, 20℃의 승온과정을 가진 경우는 27분 후 경화가 완료되었다. 등온경화일때는 온도의 급격한 증가와 내부에서 발생하는 발열반응으로 인하여 위치에 따른 경화도의 차이가 크기 때문에 잔류응력이 크게 발생하게 된다<sup>4)</sup>. 이러한 잔류응력은 LED 제품의 기계적, 광학적 특성의 저하를 유발하는 결함으로 작용할 수 있기 때문에 유한요소해석을 이용하여 효율적으로 결함을 판단할 수 있다고 판단된다.

#### 4. 결론

LED용 봉지재 및 렌즈로 사용되는 실리콘 레진에 대하여 경화공정에 대한 유한요소해석을 수행하여 반응열 및 경화도를 분석하였다. 해석의 예측정밀도를 높이기 위하여 등온 경화반응속도식을 도입하였고, LED 렌즈형상에 대하여 초기 가열온도속도에 따른 반응열 및 경화도를 분석하였다. 해석결과, 천천히 승온을 시키면 최대한 반응열을 억제하고 최소화시켜 잔류응력을 저감할 수 있다고 판단된다.

## 참고문헌

- 1) Loos A.C. and Springer G.S., "Curing of epoxy matrix composites," J. of Composite Materials, Vol.17, pp. 135-169, 1983.
- 2) Kamal M.R and Sourour S., "Kinetics and thermal characterization of thermoset cure," Pol. Eng. Science Vol.13, No.1, pp. 59-64, 1973.
- 3) J. Zhang, Y.C. Xu, P Huang, "Effect of cure cycle on curing process and hardness for epoxy resin," eXpress Polymer Letters., Vol. 3, pp. 534-541, 2009.
- 4) Min-Jae Song, Kwon-Hee Kim, Gil-Sang Yoon, Hyung-Pil Park and Heung-Kyu Kim, "An Optimal Cure Process to Minimize Residual Void and Optical Birefringence for a LED Silicone Encapsulant," Materials, 7(6), 4088-4104, 2014.
- 5) Ciriscioli P. R., Wang Q., Springer G. S, "Autoclave curing-Comparisons of model and test results," Journal of Composite Materials, Vol. 26, pp. 90-102.
- 6) White S. R., Kim Y. K, "Staged curing of composite materials. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing," Vol. 27, pp. 219-227, "Computer simulation of process induced stress and strain development during cure of thick-section thermosetting composites," Computational materials science, pp. 71-76, Vol. 6, 1996.
- 7) White S. R., Hahn H. T, "Process modeling of composites materials: Residual stress development during cure, Part I. Model formulation," Journal of Composite Materials, Vol. 26, pp. 2402-2422, 1992.