

## Outgas 분석을 통한 MLCC Bar 변형을 측정

김민주<sup>1,a</sup>, 김종윤<sup>1</sup>, 정기호<sup>1</sup>, 박창식<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 삼성전기(주) 부산연구분소

### Experimental Study on the Deformation of MLCC Compressed Bar by Quantitative Analysis for Outgas

Min-Ju Kim<sup>1,a</sup>, Jong-Yun Kim<sup>1</sup>, Gi-Ho Jeong<sup>1</sup>, and Chang-Sik Park<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Busan R&D Center, Samsung Electro-Mechanics Co. LTD., Pusan 618-721, Korea

(Received March 3, 2010; Revised May 14, 2010; Accepted May 23, 2010)

**Abstract:** MLCC (multi-layer ceramic capacitor) is usually fabricated by lamination of predetermined number of single layers. Often, the state of MLCC before sintering is called the green state, whose strength comes from the adhesion between the dielectric material and the polymer binder. Therefore the lamination of a single layer before sintering can be easily deformed by environment due to the relatively lower strength. After the compression process, which helps single sheets cohereto with adjacent sheets, the MLCC green bar is preheated to resolve the probable internal stress. Unfortunately, unexpected deformation after preheating resulted in problems during cutting of the MLCC green bar. In this study, one of 2 primary hypotheses which were proposed to resolve the unexpected deformation after preheating was examined by quantitative experiment with GC/MS (gas chromatography/mass spectrometer). The proportion of deformation caused by DOP evaporation, which was primarily evaporated componet during preheating, to the total deformation of the MLCC green bar was found to be 53%.

**Keywords:** GC/MS, Outgas, Deformation, DOP, MLCC compressed bar

#### 1. 서 론

MLCC(적층세라믹콘덴서)는 휴대전화, 컴퓨터, 디지털 TV, 디지털카메라 등 각종 정보통신기기의 핵심 부품으로, 전하를 저장한 후 필요한 시점에 적재적소에 공급하는 기능을 한다. MLCC는 원재료를 혼합하여 슬러리 형태로 만드는 혼합공정부터 이를 박막으로 성형하고 전극을 인쇄하는 공정, 수십에서 수백 층 적층하고 압착하는 공정, 강도를 부여하는 소

성 공정 등 많은 세부공정을 거친다 [1].

본 연구에서 관심을 가지는 현상은 적층된 MLCC 바(bar)를 압착하고 이후 절단하는 과정에서 발생하는 수축현상에 대한 것이다. MLCC 압착바는 절단하기 전 150℃ 부근의 온도에서 예열공정을 거치게 되는데 이는 압착바를 절단하기 쉽도록 유연하게 해주는 목적 외에, 금속재료에서 일반적으로 적용되는 어닐링(annealing)과 같은 목적이 있다. 그러나 실제 현장에서는 이러한 예열 과정에서 압착바의 형태가 비균일하게 변하는 현상이 발생하고 이는 절단과정에서 불량으로 발전할 가능성이 매우 크다.

a. Corresponding author; msmj.kim@samsung.com

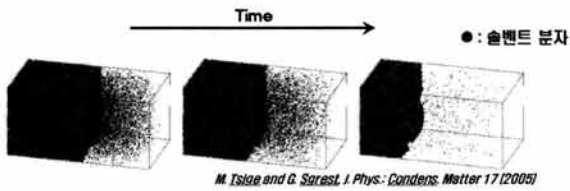


Fig. 1. Molecular dynamics system during drying shrinkage process (M. Tsige and G. Sgrest, J. Phys.; Condens, Matter 17(2005)).

본 연구는 예열중 MLCC 압착바가 비균일하게 변형하는 현상에 대해 그 근본원인을 규명하고자 하였다. 실제 문제를 해결하기 위해 압착바의 변형 현상을 야기하는 근본원인으로 크게 2가지를 가정하였는데, 첫째 압착바의 구성 성분 증발에 의한 체적 감소와 둘째 고분자의 크립 열변형이 그것이다. 본 연구에서는 주요한 2가지 가설 중 압착바의 구성성분이 증발함에 따라 필연적으로 발생하는 체적감소에 대해 고찰하고자 하였다.

본 절에서는 서론에서 언급한 두 가지 가설에 대해 조금 더 자세히 살펴보기로 한다. 애초에 세 가지의 가설을 수립하였는데 첫째는 저분자 구성성분의 증발/비등에 기인한 체적 감소, 둘째는 압착/열 응력에 대한 크립 변형, 셋째는 세라믹 파우더 상전이에 의한 체적 감소이다. 그러나 실제 세라믹 파우더의 상전이는 2차 상전이에 의해 발생하는 것으로 이에 따른 체적 감소는 거의 발생하지 않는다 [5]. 따라서 전체 압착바의 변형은 두 가지의 가설로 설명할 수 있으며, 전체 압착바의 변형량은 두 가지 가설에 기인하는 독립적인 변형량의 총합으로 나타낼 수 있다.

압착바는 기본적인 유전재료 외에 솔벤트, 수분, 분산제, 가소제 등을 포함하고 있는데 이러한 구성물질 중 저분자 및 휘발성 물질은 열에 의해 쉽게 증발 또는 비등하여 표면에서 제거된다. 이러한 증발 현상은 표면에서 발생하는 현상이며, 지속적인 증발을 위해서는 내부로부터 표면으로의 물질전달이 계속 이루어지면서 체적이 수축하게 된다 [6]. 만약 수축하지 않으면 내부에 빈공간(void)이 생기거나 표면에 여러 종류의 불량 발생하게 된다.

이러한 증발에 의한 체적 수축은 흔히 볼 수 있는 현상으로 건조수축 과정의 분자동역학 시뮬레이션 등을 고찰한 기존연구를 통해 확인할 수 있다 [7]. 그림 1

Table 1. Instrumental parameters of GC/MS.

Detector	Mass spectrometer
Column	Eliet-5MS
Temperature:	
Injector, °C	300
Initial, °C	10
Time 1, min	3
Final, °C	300
Rate, °C/min	10
Time 2, min	3
Mass interface, °C	290
Carrier gas	He
Flow rate, ml/min	1.0
Split ratio	10 : 1
Analysis time, min	32

에서 빨간 점이 나타내고 있는 솔벤트 입자들이 표면으로부터 증발함에 따라 솔벤트를 포함하고 있는 초록색 물질의 체적이 점점 감소하는 현상을 관찰할 수 있다.

## 2. 실험 방법

앞서 언급한 바와 같이 본 연구에서는 GC/MS를 이용한 outgas 분석을 통해, 두 가지의 원인 중 첫번째인 구성 성분의 증발/비등에 의한 체적 감소가 실제로 압착바의 수축에 미치는 영향도를 평가하였다. 이를 위해 전처리 및 GC/MS 장비를 포함하는 실험 장치를 새로이 구상하여 실험을 진행하였으며, 본 장에서는 이러한 실험 구성과 실험 조건에 대해 자세히 언급하고자 한다.

### 2.1 Gas chromatographic set-up

본 연구에서의 모든 GC/MS 분석은 Clarus600 GC (PerkinElmer, USA)에 Clarus600T Mass Detector (PerkinElmer, USA)를 장착하여 이용하였고, 측정 조건은 표 1에 나타내었다.

## 2.2 시약 및 표준용액

### 2.2.1 시약

Diocetyl phthalate(이하 DOP)와 diphenyl phthalate(이하 DPP)는 Sigma-Aldrich(USA)에서 구입하였고 순도 99% 이상의 GR 등급을 사용하였다. 클로로포름은 Merck(Germany)에서 구입하였고, 99.8% 이상의 GR 등급을 사용하였다.

### 2.2.2 표준용액

DOP는 10 mg/ml가 되도록 클로로포름에 녹여 stock solution을 조제하였고 이를 4℃에 보관하면서 필요한 농도로 희석하여 사용하였다. DPP는 내부표준물질로 사용하였고 역시 10 mg/ml 농도로 조제하여 표준용액과 시료에 1 ml/100 ml로 첨가하여 사용하였다.

### 2.3 검정곡선

DOP의 검량선은 10, 50, 100 mg/l 농도범위에서 작성하였다. 10 mg/l stock solution 100  $\mu$ l, 500  $\mu$ l, 1000  $\mu$ l를 100 ml 용량플라스크에 첨가하고 여기에 각각 내부표준물질 1 ml씩 첨가한 후 클로로포름으로 표선을 맞춘다. 클로로포름은 휘발성이 매우 강하므로, 용액을 제조하는 즉시 측정하도록 세심한 주의를 기울였다.

### 2.4 시료 전처리

150℃에서 2시간 동안 압착바를 유지하는 동안, 압착바에서 증발하는 DOP를 정량하는 것이 실험의 전제 조건이며, 이를 위해서는 전처리 과정에서 발생할 수 있는 가스상 DOP의 손실을 없애는 것이 실험 성공의 관건이다.

실험 구성의 개략적인 모식도를 그림 2에 나타내고 각 장치의 조건을 표 2에 나타내었다. 가열 조건을 맞추기 위해 heating block을 사용하였으며, 정확한 온도가 유지되는지의 여부는 열전대를 이용하여 실시간으로 점검하였다. 시료는 두 개의 가지가 달린 sampler에 담고, 한쪽 가지를 클로로포름이 채워져 있는 다른 sampler에 연결한다. 이때 연결 튜빙은 내

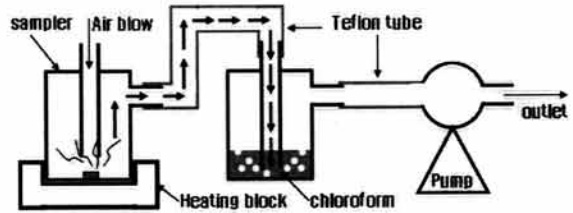


Fig. 2. Diagram of the newly designed pretreatment system for outgas collection.

Table 2. Instrumental parameter of pretreatment system.

Heating temperature, °C	150
Heating time, hr	2
Solvent	chloroform
Pump flow rate, ml/min	500

화학성이 뛰어난 테플론 재질을 사용하고 가스가 새어나가지 않도록 테플론 테이프로 연결부를 밀봉한다. 클로로포름이 채워져 있는 sampler의 한쪽 가지는 펌프와 연결하여 압착바에서 발생한 가스가 클로로포름에 용해되도록 유체의 방향을 유도한다.

열처리가 끝나면 sampler를 냉각시킨 후 가스가 용해되어 있는 클로로포름을 100 ml 용량플라스크에 옮긴다. 두 개의 sampler 내벽과 연결 튜빙에 응축되어 있는 outgas도 클로로포름으로 3~4회 추출하여 outgas가 용해된 클로로포름 용액과 혼합한다. 클로로포름으로 표선을 맞추고 잘 섞은 후 분석한다. 단, 클로로포름은 휘발성이 강하므로 시료가 준비되면 최대한 빠른시간내에 분석하는 것이 좋다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 압착바 Outgas 정성 분석

MLCC를 구성하고 있는 물질은 에탄올과 톨루엔의 혼합 솔벤트, 바인더(PVB, polyvinyl butyral), 분산제, 티탄산바륨 그리고 가소제(DOP)이다. 이 중 유전재료인 티탄산바륨을 제외한 대부분의 구성물질이 가열시 휘발될 수 있는 물리화학적 특성을 가지고 있다.

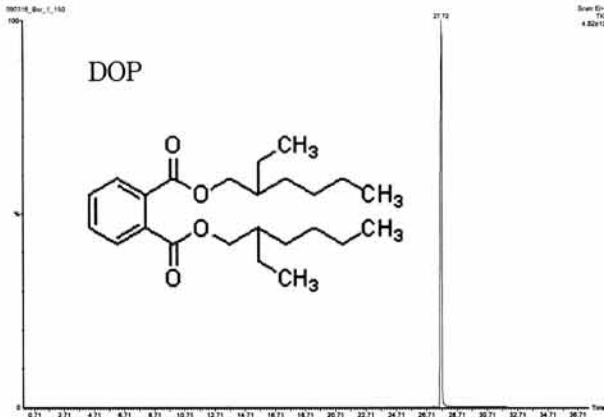


Fig. 3. Total ion chromatogram of gas generated from the MLCC compressed bar for 2 hours at 150°C.

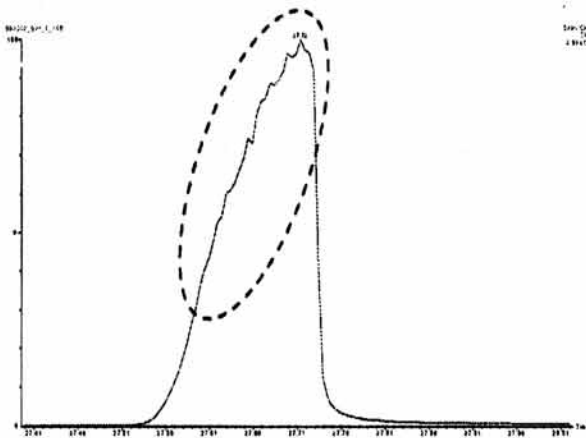


Fig. 4. Saturation phenomenon of the DOP peak.

1차적으로 GC/MS를 이용하여 정성 분석한 결과, 압착바에서 증발되는 성분은 가소제인 DOP가 지배적이고, 이 외 검출되는 물질들은 모두 극미량으로 정량적으로 무시할 수준임을 알 수 있었다. 그림 3에 나타난 증발성분의 크로마토그램을 통해서 이와 같은 내용을 확인할 수 있다.

그림 3의 peak를 확대하여 보면 그림 4와 같이 DOP peak의 포화 현상을 확인할 수 있다. 이는 증발되는 DOP가 분석장비의 정량 한계를 초월하여 발생하는 현상으로, 이러한 문제를 해결하기 위해 2.4절에서 소개한 전처리 장치를 이용하여 outgas를 포집하였다.

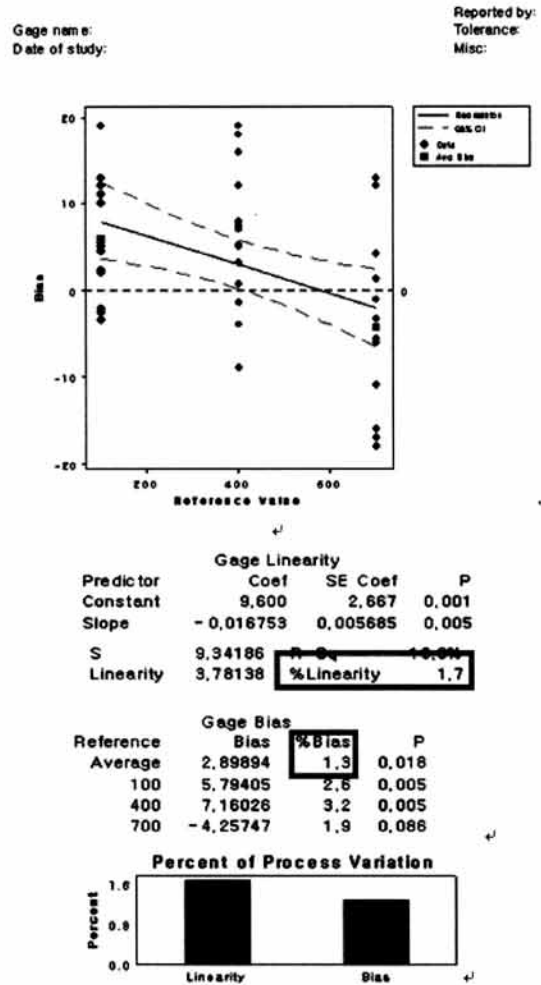


Fig. 5. Results of gage linearity and bias study for pretreatment system.

### 3.2 전처리 장치 정확도 검증

새롭게 디자인된 전처리 장치의 측정력은 회수율을 지표로하여 정확도를 검증하였다. 회수율은 아래의 식 (1)과 같이 정의한다.

$$\text{회수율}(\%) = \left[ 1 - \frac{|\text{첨가량} - \text{측정량}|}{\text{첨가량}} \right] \times 100 \quad (1)$$

99.9% DOP 표준시약으로부터 각각 100, 400, 700 mg/l의 표준용액을 조제하였고 이를 sampler에 1 ml 주입한 후 전처리 장치를 이용하여 포집하여 GC/MS로

**Table 3.** DOP concentration of MLCC compressed bar outgas<sup>1-2</sup>

Content	Weight %	Volume %
DOP	0.94	3.6

<sup>1</sup> MLCC compressed bar is heated at 150°C for 2 hours.

<sup>2</sup> Density of MLCC compressed bar is 3.8 mg/mm<sup>3</sup> and density of DOP is 0.98 mg/mm<sup>3</sup>.

분석하였다. 각각의 표준용액은 5회 반복 실험하여 총 15회 분석하였다.

분석을 통해 얻은 회수율로 Gage Linearity and Bias Study를 실행한 결과, %Linearity 1.7, %Bias 1.3으로 개선이 거의 필요없는 적합한 수준의 전처리 장치임을 확인할 수 있었다. 그림 5에 미니탭을 이용한 Gage Linearity and Bias Study에 대한 통계 결과값을 나타내었다 [9].

### 3.3 압착바 DOP 증발량 정량 및 수축률 계산

DOP 증발에 의한 변형량을 측정하기 위해서 2.4절의 전처리 장치를 이용하여 압착바를 2시간동안 150°C로 가열하여 발생된 가스를 클로로포름에 포집한 후 GC/MS로 정량 분석하였다. 표 3에 나타낸 바와 같이 DOP 증발량은 0.94%(w/w)가 검출되었다. 압착바와 DOP의 밀도는 각각 3.8 mg/mm<sup>3</sup>, 0.98 mg/mm<sup>3</sup>이므로 검출된 DOP의 부피 농도는 3.7%(v/v)으로 환산되며 이를 다시 길이 변형율로 환산하면 1.24%이다.

여기서, 압착바의 전체 변형량 측정에 이용했던 TMA (thermo-mechanical analyzer)와 DOP 증발량을 측정하기 위해 사용한 전처리 장치에서 적용한 유량이 다름에 기인하는 차이를 보정하기 위해 다음의 과정을 진행하였다.

증발 현상은 표면에서의 대류 현상이며, 자유 유동의 속도에 따라 증발량에 큰 차이를 나타낸다. 따라서 DOP 증발에 의한 실제 압착바 변형의 기여율을 측정하기 위해서는 보정이 필수적이다. 따라서 아래 식 (2)에 의해 정의되는 Reynolds 수를 계산하여 TMA와 DOP 증발 전처리 장치의 유동특성을 파악한 후 유량에 따른 증발 속도의 차이를 보정하였다 [10,11].

$$Re. = \frac{\rho VD}{\mu} \quad (2)$$

$\rho$  : 상온, 대기압에서 공기 밀도

$V$  : 유속(ml/min)

$D$  : 유로(tubing) 직경

$\mu$  : 공기 점성계수

또한 측정오차에 기인하는 측정값의 미세한 변동을 고려하기 위해, 각 측정치에 랜덤 오차를 포함하여 평가하는 몬테카를로 시뮬레이션(N=10<sup>6</sup>)을 통해, DOP 증발에 의한 압착바의 변형량은 평균 0.548%(N (0.00548, 0.00147))로 확인되었다.

### 3.4 전체 변형에 대한 DOP 증발량의 기여율

압착바의 전체 변형량은 TMA를 이용하여 측정하여 가로 방향으로 -1.2%, 길이 방향 -1.02%을 얻었다. 이는 MLCC의 전극인쇄 디자인을 이용한 이론적으로 계산한 변형율  $\lambda_w=1.297$ ,  $\lambda_L=1.059$ 과 매우 근접한 결과이다. 이론적인 계산에는 식 (3)과 같이 체적 일정의 가정을 바탕으로 하고 있으며, 이는 대부분의 경우 합리적인 가정으로 평가될 수 있다 [12].

$$\lambda_w \times \lambda_L \times \lambda_t = 1 \quad (3)$$

전체 압착바 변형은 식 (4)와 같이 DOP 증발에 의한 변형과 본 연구에서는 포함하지 않은 고분자 점탄성 변형의 합으로 나타낼 수 있었다.

$$\Sigma \epsilon_{strain} = \Sigma \epsilon_{DOP} + \Sigma \epsilon_{visco-elastic} \quad (4)$$

앞서 언급한바와 같이 압착바의 전체 변형은 W(폭) 방향 1.2%, L(길이) 방향 1.02%이고, DOP 증발에 의한 변형은 방향에 무관한 변형이며, 그 비율은 0.548%이므로 전체 변형에 대한 DOP 증발에 의한 변형의 기여율은 W(폭) 방향 46%, L(길이) 방향 53%로 확인되었다.

## 4. 결론

본 연구를 통해, DOP의 기화온도는 231°C이나 이보다 낮은 150°C에서도 상당량의 DOP가 증발됨이 확인되었고, 150°C 수준의 예열단계에서 MLCC 압착바

로부터 증발되는 DOP를 정량분석함으로써 DOP 증발로 인한 MLCC 압착바의 수축율을 예측할 수 있었다. TMA로 측정한 압착바의 전체 수축율은 1.2%(W방향), 1.02%(L방향)이고, DOP의 증발에 의한 압착바의 수축율은 0.548% 수준이다. 따라서 전체 수축에 대해 DOP 증발량이 차지하는 비율은 약 46%(W방향), 53%(L방향)에 해당하였다. 따라서 예열과정에서 발생하는 MLCC 압착바 수축은 가스제인 DOP의 증발이 상당량 영향을 미침을 알 수 있었다. 이 외에 MLCC 압착바 변형의 원인은 MLCC 고분자 재료의 열변형에 의한 것으로 예상할 수 있고 이에 대해서는 후속 연구를 진행 중에 있다.

## REFERENCES

- [1] G. Y. Onoda, Jr. and L. L. Hench, *Ceramic Processing before Firing* (Wiley-Interscience Publication, New York, 1978).
- [2] S.-G. Lee, K.-S. Yook, and C.-H. Kim, *J. Kor. Soc. Anal. Sci.* 4, 169 (1991).
- [3] A. L. Chuck, S. M. Turner, and P. S. Liss, *Science* 297, 1151 (2002).
- [4] O. Chun, B. Suh, and J. Lee, *Kor. J. Env. Hlth. Soc.* 20, 53 (1994).
- [5] W. Callister, *Materials Science and Engineering* (Wiley, Toronto, Ontario, Canada, 1994), p. 430.
- [6] S. Middleman, *An Introduction to Mass and Heat Transfer* (Wiley, New York, USA, 1998), p. 3.
- [7] M. Tsige and G. S. Grest, *J. Phys.: Condens. Matter.* 17, S4119 (2005).
- [8] R. E. Mistler and E. R. Twiname, *Tape Casting: Theory and Practice* (The American Ceramic Society, Columbus, OH, 2000), p. 152.
- [9] S. H. Lee, Minitab, *Analysis of Measurement System* (Eretec, Gunpo, Gyeonggi, Korea, 2006), p. 25.
- [10] I. G. Currie, *Fundamental Mechanics of Fluids* (McGraw-Hill Inc., New York, USA, 1993)
- [11] O. H. No, *Basics of Viscous Fluid Mecahnics* (Pakyungsa, Seoul, Korea, 1996), p. 33.
- [12] N. G. Mccrum, *Principles of polymer engineering* (Oxford University Press, New York, USA, 1997)