

근역장 통신용 0-3형 고분자 자성 복합소재의 복소투자율 변화

남중희* · 임충혁 · 윤지선 · 정영훈 · 조정호 · 백종후

한국세라믹기술원 전자소재융합본부, 서울시 금천구 디지털로 10길 77, 153-801

김효태 · 김종희

한국세라믹기술원 기초소재융합본부, 서울시 금천구 디지털로 10길 77, 153-801

(2012년 11월 19일 받음, 2012년 12월 11일 최종수정본 받음, 2012년 12월 11일 게재확정)

이 연구에서는 근역장 통신(NFC)용 소재로 응용하기 위해, MnZn 페라이트와 FeSi 합금 분말을 filler로 사용하여 제조한 0-3형 자성복합소재의 복소투자율 변화(1 MHz~1 GHz)를 측정하였으며, RFID 주파수(13.56 MHz)에서의 복소투자율 값을 검토한 결과, filler 함량에 따라 투자율 실수항은 증가하고 허수항은 감소하는 결과를 얻었다. 즉, 시트형 자성복합소재의 응용을 위한 연구 결과로서, 고투자율을 나타내면서 손실항인 허수항을 상대적으로 낮출 수 있는 소재 제조공정 기술을 확보할 수 있었으며, 복소투자율 변화는 자성분말 filler의 성분과 입자 형태, 그리고 polymer 종류에 의존함을 알 수 있었다.

주제어 : 자성복합소재, 복소투자율, filler 부피 분율, 0-3형 복합소재

I. 서 론

최근에는 서로 특성이 다른 다성분계 소재들의 상호 coupling 특성을 이용하여 부품의 성능 향상뿐만 아니라 새로운 특성을 구현하기 위한 복합소재 개발에 관심이 급증하고 있는 추세이다. 고분자 수지를 이용한 복합소재의 경우는 filler로 사용하는 금속 및 세라믹분말이 나타내는 물리적 특성을 이용하여 전자기적 부품소재로 응용할 수 있는 장점을 갖는다. 더구나, 이러한 복합소재개발은 소재 자체의 유연함(flexibility)과 다양한 형태 구현이 가능하기 때문에, 집적화를 위한 모듈 설계에도 응용할 수 있으므로 향후 많은 수요 창출이 가능한 분야이다.

세라믹 소재를 이용한 기존의 부품형태는 소결공정을 거쳐야 하므로 에너지 소모가 많고 완제품 제조에 상당한 시간이 걸리게 된다. 또한, 다른 소재와의 접착성 등을 고려하는 경우 동시소성해야 하거나 소성과정에서의 열팽창계수 등의 차이로 인해 균열이 발생하기 쉽고 특성 구현을 위한 요소기술 제어가 어려운 실정이다. 이와 같은 기존의 소결체가 갖는 단점을 극복하기 위해, 고분자 복합소재의 개발을 위한 소재 다양화 연구 차원에서 자성 분말의 성분과 고분자 수지의 종류에 따라 얻어지는 0-3형 복합소재 개발에 대한 연구가 필요하다.

일반적으로 0-3 connectivity를 갖는 ceramic-polymer 복합체는 0차원 상태의 입자가 3차원의 polymer matrix내에 embedding된 상태를 의미한다[1]. 즉, 성능이 향상된 0-3 복합체를 구성하기 위해서는 입자간 연결성이 우수해야 하며, 성분 비율의 최적화가 이루어져야 한다.

Polymer는 일반적으로 비자성을 갖기 때문에, 특성 개선을 위해 inorganic conducting 또는 magnetic filler를 사용하여 플라스틱이나 고무 자석형태의 복합소재로 개발하는 것을 연구하기 시작하였으나, bulk 형태의 소결체 자성소재에 비해 투자율 값이 낮은 것 등의 특성 구현이 불리하기 때문에, 응용 범위가 특정 용도로 제한되어 개발되는 것이 일반적이었다[2-4]. 그러한 반면에, 이와 같은 polymer 자성복합소재는 polymer 성분이 자성 입자를 코팅하는 역할을 하게 되어 일종의 절연체로서 역할을 하기 때문에 금속자성 분말의 경우에 발생할 수 있는 맴돌이 전류손실(eddy current loss)의 감소 효과를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 또한, polymer 자성 복합소재는 다양한 형태와 크기로의 제조가 가능하므로 생산 효율을 높일 수 있고, 균일도와 재현성 구현이 상대적으로 용이하기 때문에 제품 단가를 낮추는데 크게 기여하게 된다.

Göktürk 등에 의하면, Ni/Polyethylene 복합소재인 경우, filler인 Ni 분말 입자의 비대칭적인 형상이 복합소재의 전기적 특성을 변화시키는데 효과적인 것으로 보고하였다. 또한, 투자율의 경우 filler의 volume fraction 증가에 비례하는 경향을 나타내었으며, 이 경우는 filler의 입자형태에는 민감하지 않은 것으로 나타났다[3].

복합소재를 이용한 다양한 응용 분야 중에서, 최근 디지털 기술의 발전과 스마트폰 보급의 급속한 확대에 의해 근역장 통신(NFC) 기능의 스마트폰 적용에 대한 응용 기술이 주목을 받음에 따라, 통신 성능 향상을 위해서는 복소투자율의 투자율 실수항값이 상대적으로 높고 허수항값은 낮게 유지될 수 있는 소재 개발이 필요하게 되었다. 따라서 이 연구에서는 금속 및 세라믹 자성분말의 성분과 resin의 종류에 따라 제조한 0-3형 복합소재에 대한 복소투자율 특성 변화에 대해 연구하였다.

II. 실험방법

이 연구에서 사용한 filler(자성분말)의 성분은 MnZn ferrite($Mn_{0.77}Zn_{0.23}Fe_2O_4$)와 FeSi(6.5% Si-Fe)로서, MnZn ferrite의 경우 소결체 코어 제품(삼화전자/초기투자율 3,000)를 파쇄하여 제조한 분말이며, FeSi계는 금속분말코어(삼화전자)용 원료분말(편상형)을 사용하였다. Polymer 성분은 EPDM(Ethylene Propylene Diene Monomer, M-class, $d = 0.87 \text{ g/cm}^3$)과 epoxy($d = 1.36 \text{ g/cm}^3$)를 사용하였으며, 각각의 filler에 대해 함량을 1700~1900 phr(parts per hundred resins)로 변화시키면서 복합소재를 제조하였다. 실험에 사용된 main batch는 각각의 polymer를 cyclohexane에 용해시킨 후 점도를 4,000~8,000 cps로 조절하면서 filler를 12시간 동안 분산시켜서 제조하였으며, 제조된 slurry는 3단계(40/60/80 °C)의 건조 과정을 거쳐 0.7 m/min의 조건으로 tape casting 방법으로 두께 약 0.18 mm의 sheet 형태로 제조하였다. 시편의 두께는 sheet 시편을 적층(layer 수 1~10, 압력 1000 psi, 온도 60 °C)하여 조절하였으며, 각각의 두께별 시편의 filler 입자가 차지하는 volume으로부터 부피 분율을 계산하였다. 자성분말의 미세구조 관찰은 FE-SEM(JSM-6700F, JEOL)을 이용하였으며, 복합체 시트 샘플의 복소투자율은 RF Impedance/Material Analyzer(Agilent, E4991A)을 이용하여 13.56 MHz에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

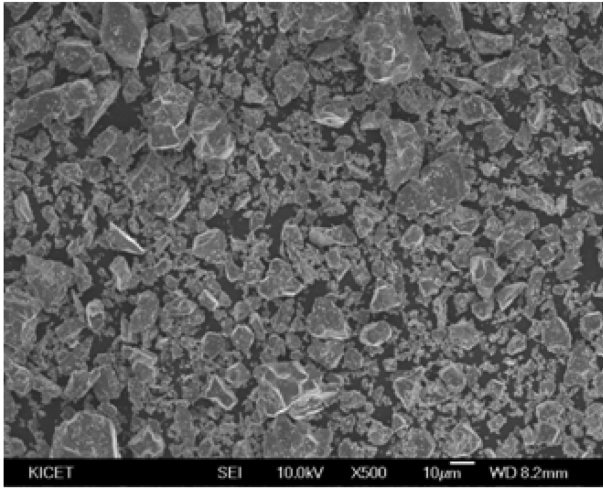
일반적으로 0-3형 polymer 복합소재의 복소투자율 변화는, 인가 자장에 대한 복합소재의 filler 입자가 나타내는 입자간 상호작용(interparticle interaction)과 관련되며, 이러한 filler의 부피 분율이 높을수록 filler 인접 입자간 평균 이격 거리(average distance of separation)에 크게 의존하게 된다[3]. 반면에, 부피 분율이 낮은 경우에는, 가장 근접한 입자 간에 형성되는 외부 인가 자장의 영향이 작기 때문에, 마치 고립된 입자와 같은 역할을 하게 된다. 따라서, polymer 복합소

재의 특성 변화는 filler의 부피 분율 변화에 대해 비직선적으로 비례하여 증가하는 특성을 나타낸다. 즉, filler의 부피 분율이 증가하면 filler 입자들은 서로 가까워지게 되어 인접 입자간의 상호작용의 중요도가 높아지게 되므로, 복합소재의 전기적 성능이 향상되는 결과를 얻을 수 있다.

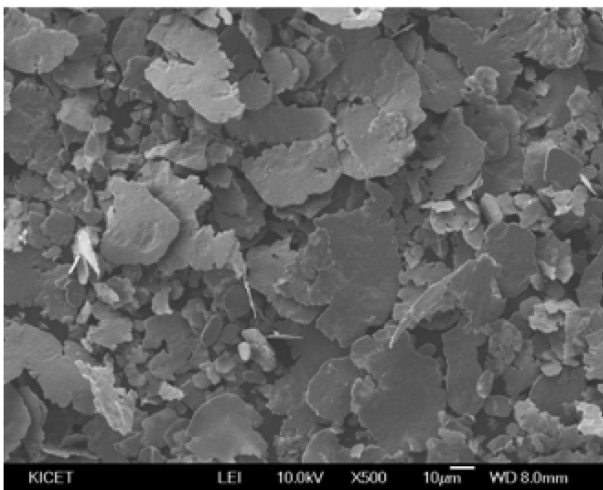
이 연구에서는 filler로서 MnZn ferrite와 FeSi 분말을 사용하여 제조한 0-3형 복합소재 시편에 대해 복소투자율을 측정하였으며, filler의 종류 및 부피 분율 의존성에 대해 검토하였다. 일반적으로, 0-3형 polymer 자성 복합 소재에서의 filler 역할은 입자간 연결(interparticle connectivity)에 의한 특성 구현으로 직결되며, 그러한 특성 변화에 영향을 주는 인자들로는 filler 입자 크기, filler 함량과 조성 등이 있다. 따라서, 이와 같은 실험적 인자를 반영하여 0-3형 polymer 자성 복합소재의 제조 조건에 따른 복소투자율 변화를 검토하기 위해, filler 부피 분율을 0.70~0.95로서 투자율 값이 높은 영역을 선택하여 실험을 진행하였다.

MnZn ferrite의 경우, 기존의 bulk 소결체는 매우 높은 투자율 값을 갖기 때문에, 이 연구에서와 같이 소결체가 아닌 polymer 자성복합소재로서의 복소투자율 제어를 위해, bulk core를 파쇄(crushing)한 분말을 filler로 사용하였으며, 함량을 70 v/o 이상으로 polymer matrix 내부에 loading한 후 tape casting 공정으로 sheet형 시편을 제조하였다. 또한, 최근 개발되고 있는 전자파 흡수체용 복합소재의 자성분말에는 포화자화가 작은 페라이트 대신 FeSi계 연자성 금속을 주로 사용하는데, 보통 연자성 합금은 전기저항이 낮기 때문에 맴돌이 전류 효과가 커서 고주파 대역에서 큰 투자율을 얻기 어렵지만, 이러한 FeSi계 분말의 입자를 편상화 처리함으로써 이방성 자장의 증대와 함께 맴돌이 전류를 감소시킬 수 있으므로, 고주파 대역까지 큰 투자율을 나타낼 수 있게 된다. 이 연구에서는, 이와 같이 높은 투자율을 얻을 수 있는 FeSi 분말을 활용하여 MnZn ferrite와 마찬가지로 부피 분율이 높은(80 v/o 이상) 상태의 시편을 제조하여 13.56 MHz의 영역에서 활용하기 위한 0-3형 polymer 자성복합소재로 개발하고자 하였다.

Fiske 등에 의하면, 다성분계(Ni-Fe-Mo)금속 성분과 페라이트(NiZn, MnZn) 분말을 filler로 이용한 고분자 복합소재에 percolation model을 적용하여 투자율 변화를 해석한 결과, 입자크기와 입도 분포에 영향을 받는 것으로 나타났다[2]. 즉, filler의 부피 분율을 증가시키면 interparticle connectivity 정도가 향상되며, 투자율 실수항은 증가하고 허수항은 감소하는 결과로 나타나게 되는 것이다. 또한, Hashin & Shtrikman, Lam 등에 의하면, 0-3형 polymer 자성 복합소재의 투자율 변화는 filler의 부피 분율에 대해 비직선적 비례 함수관계로 나타나며, filler로 사용되는 magnetic particle이 갖는 입도 분포와 입자 형태 및 크기 등에 영향을 받는 것으로 보고되



(a)



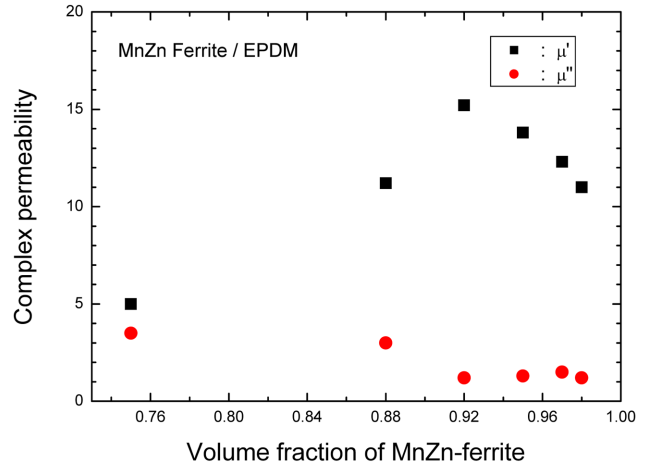
(b)

Fig. 1. FE-SEM micrographs of filler particles; (a) MnZn ferrite, (b) FeSi.

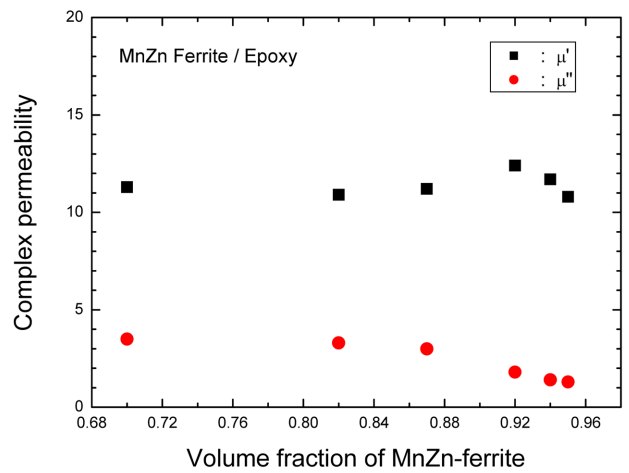
었다[5, 6].

Fig. 1은 filler로 사용된 자성 분말의 형상에 대한 FE-SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. MnZn 페라이트의 경우는 대체로 4~10 µm의 입자크기 분포를 나타내며, FeSi 분말은 MnZn ferrite 분말에 비해 매우 크고 편상(flaky) 입자 형상을 갖고 있음을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이, 0-3형 polymer 자성 복합소재의 특성 향상을 위해서는, filler의 부피 분율과 입자간 연결 정도가 중요하므로, 이 연구에서와 같이 RFID 대역(13.56 MHz)에서의 투자율 제어 위해서는 filler 함량을 증가시키는 것과 동시에 이와 같이 상대적으로 큰 입자를 사용하는 것이 필요하다.

한편, Göktürk 등은 0-3형 polymer 자성 복합소재의 입자 형상과 복합체의 전기적 특성 변화에 대한 상관관계를 연구하였다. 즉, 다양한 형상의 Ni 분말을 이용하여 제조한 Ni/



(a)



(b)

Fig. 2. (Color online) Complex permeability (at 13.56 MHz) of MnZn ferrite/polymer composite with volume fraction of filler; (a) EPDM, (b) Epoxy as matrix polymer.

polyethylene 복합체의 전기적 특성 변화로서, 구상을 제외한 나머지 형상에 대해서는 external field에 대해 이방성을 가질 수 있으나, 특성이 극대화되기 위해서는 입자의 형상비가 크고 비대칭형(예: 타원형)일 때, 외부 전기장에 반응할 수 있는 electrical potential이 높다고 보고하였다. 그러나, 투자율의 경우에는 filler 입자 형상은 부피 분율 변화에 비해 크게 민감하지 않은 것으로 보고하였다[3].

Fig. 2에는 MnZn ferrite 분말을 filler로 사용한 polymer 자성 복합소재에 대한 복소투자율 측정 결과를 나타내었다. Fig. 2(a)에 나타낸 바와 같이, polymer로 EPDM을 사용한 경우에, MnZn 페라이트 분말의 부피 분율이 0.75인 경우에 다른 높은 부피 분율을 갖는 경우와 비교하여 투자율 실수값이 낮은 것은, polymer 복합체의 투자율 변화가 filler의 입자 형상 보다는 크기와 부피 분율 의존성이 크다는 것을 입증해주는 결과로 판단할 수 있다. 또한, filler의 함량 변화

에 따라 투자율 실수항은 0.92를 정점으로 감소하였지만, 허수항의 경우는 증가하지 않고 큰 변화없이 유지되고 있음을 알 수 있었다. 또한, Fig. 2(b)의 결과에서와 같이 epoxy와의 복합체를 형성한 경우를 보면, EPDM을 사용한 경우보다 복소투자율 변화가 크지 않으나 작은 값의 범위에서 증가하는 경향을 나타냈고, MnZn ferrite 분말의 부피 분율이 0.92 이상으로 아주 높아지면, Fig. 2(a)의 결과와 마찬가지로 투자율 실수항은 더 이상 증가하지 않고 다시 감소하는 것으로 나타났다. 이는 filler의 함량이 상대적으로 낮은 영역일 수록 resin의 밀도 차이(EPDM < Epoxy)에 의존하기 때문인 것으로 추측된다. 즉, epoxy를 사용한 경우의 polymer 자성 복합소재는, 복소투자율 값이 실수항이 급격히 변화하지 않는 결과를 나타내므로, 상대적으로 Fig. 2(a)의 EPDM을 사용한 경우와 비교할 때, filler 함량에 크게 민감하게 변화하지 않음을 알 수 있었다. Epoxy/Ferrite의 polymer 자성 복합체의 경우, filler로서의 페라이트 함량에 따라 유전율에 영향을 미치는 특성을 나타내기도 하는데, 이 경우에는 투자율의 급격한 변화가 주로 1 GHz 이상의 RF 대역에서 발생하는 것으로 알려져 있다[7]. 또한, 일반적으로 epoxy가 filler 입자와의 adhesion이 좋기 때문에 많은 복합체 matrix로 활용되는데, 이 연구에서와 같이 RFID 대역의 낮은 주파수 영역에서 epoxy/ferrite 복합체의 filler 함량에 따라 복소투자율 변화가 크지 않은 것은 epoxy/ferrite 복합체 내에서의 ferrite 입자의 자화 거동과 연관성이 있을 것으로 추측된다.

일반적으로 복소투자율을 구성하고 있는 투자율의 실수항과 허수항 값은 동시에 증가하거나 감소하는 특징을 갖는다[8-12]. 그러나, 최근의 근역장 통신(NFC, Near-Field Communication) 환경에서의 자성소재로서 활용하기 위해서는 고투자율 및 저손실 특성(투자율 실수항을 높이고 허수항을 낮추는 것이)이 요구되고 있다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이, filler로서 FeSi계 분말을 사용한 경우, 투자율 실수항은 낮고 허수항 값은 상대적으로 높은 것을 알 수 있는데, 이는 Fig. 2의 MnZn ferrite 분말을 사용한 경우와 비교했을 때, FeSi 분말의 입자 크기 및 형상이 갖는 특이함과 금속소재로서 갖는 특성(전도 손실, 맴돌이전류 손실) 등이 큰 차이를 나타내므로, 향후 NFC용 polymer 자성복합소재의 resin 및 filler 선택을 위한 기초적인 실험인자로서 활용할 수 있을 것으로 판단된다[10].

또한, Fig. 3의 결과를 보면, EPDM/FeSi 복합체에 대한 투자율 실수항의 경우는 정점(peak)을 형성하지 않고 filler 부피 분율 0.96까지 계속 증가함을 알 수 있었다. 이는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이, FeSi 분말의 경우, 입자가 크고 편상(flaky)을 갖기 때문에 MnZn ferrite 입자에 비해 polymer 복합소재로서 filler 부피 분율 변화에 따른 입자간 연결로 인

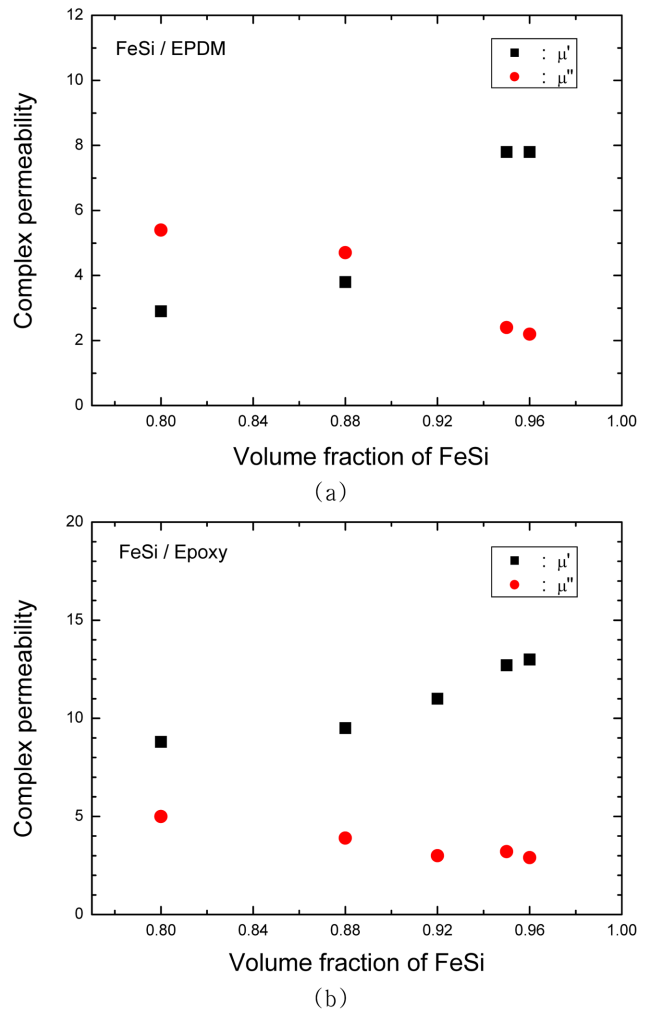


Fig. 3. (Color online) Complex permeability (at 13.56 MHz) of FeSi/polymer composite with volume fraction of filler; (a) EPDM, (b) Epoxy as matrix polymer.

한 electrical percolation 발생이 상대적으로 용이하기 때문인 것으로 판단된다[3]. 그러나, Fig. 3(a)에 나타낸 결과에서, EPDM/FeSi 복합소재의 filler 부피 분율이 0.8인 경우에는, 오히려 투자율 허수항이 실수항 값보다 크게 나타나는 것을 알 수 있으나, filler의 부피 분율이 높아짐에 따라 투자율 실수항은 상대적으로 크게 증가하고 반면에 투자율 허수항은 감소함을 확인할 수 있었다. 반면에, Fig. 3에서는 Fig. 2의 결과와는 달리, filler인 FeSi 분말의 부피 분율 증가에 따라 투자율 실수항은 계속 증가하였는데, 이는 일반적으로 polymer 복합소재로 사용되는 epoxy가 inorganic filler와의 coupling 특성이 우수하기 때문인 것으로 추측된다.

IV. 결 론

두 가지 종류의 filler(MnZn ferrite, FeSi powder)를 사용

하여 polymer 자성복합 소재의 복소투자율 변화에 대해 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

이 연구에서 사용된 MnZn ferrite와 FeSi는 일반적으로 포화화값이 0.5 T 이상으로 크기 때문에 투자율 실수항이 높은 값을 갖는다. 그러나 polymer 자성 복합소재에 사용되는 filler 함량에 따른 복소투자율값은 두 종류 모두 비슷한 범위 내에서 분포하는 경향을 나타내고 있다. MnZn ferrite/polymer 복합소재에서는 filler의 부피 분율이 일정량 이상으로 증가하면 오히려 투자율 실수항은 감소하는 경향을 나타내었으며, 반면에 FeSi/polymer 복합소재의 경우에는 filler의 부피 분율 증가에 따라 투자율 실수항은 계속 증가하였다. 또한, 이들 polymer 복합소재의 투자율 허수항 변화는, filler의 부피 분율이 증가함에 따라 감소함을 확인할 수 있었다. 즉, FeSi 분말의 경우, filler 함량이 증가함에 따라 0.96 부근에서 복소투자율 값이 포화되는 경향을 나타내었으며, MnZn ferrite 분말은 약 0.92 부근에서 포화점에 도달하여 그 이상의 함량에서는 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는, FeSi의 경우는 MnZn ferrite 보다 상대적으로 큰 입자를 가지며, polymer 복합소재로서 filler 부피 분율에 따른 입자간 electrical percolation 특성 향상에 기여하기 때문인 것으로 판단된다. 이상의 연구 결과로부터, 이 연구에서 제시한 두 종류의 filler와 polymer를 사용하여 제조한 polymer 자성복합소재에 대한 결과는 NFC용 자성소재로의 특성 구현을 위한 기본 요소 기술로서 활용 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] R. E. Newnham, D. P. Skinner, and L. E. Cross, *Mater. Res. Bull.* **13**, 525 (1978).
- [2] T. J. Fiske, H. S. Göktürk, and D. M. Kalyon, *J. Mater. Sci.* **32**, 5551 (1997).
- [3] H. S. Göktürk, T. J. Fiske, and D. M. Kalyon, *J. Appl. Polymer Sci.* **50**, 1891 (1993).
- [4] H. How and C. Vittoria, *Phys. Rev. B* **44**, 9362 (1991)
- [5] Z. Hashin and S. Shtrikman, *J. Appl. Phys.* **33**, 3125 (1962).
- [6] J. Lam, *J. Appl. Phys.* **66**, 3741 (1989).
- [7] H. Hsiang, W. Chen, Y. Chang, F. Hsu, and F. Yen, *Am. J. Mater. Sci.* **1**, 40 (2011).
- [8] B. Dmrovek, V. B. Bregar, and M. Pavlin, *J. Appl. Phys.* **103**, 07D924 (2008).
- [9] K. Sakai, Y. Wada, and S. Yoshikado, *Progress In Electromagnetics Research Symp. (PIERS)* **4**, 211 (2008).
- [10] T. Noh and J. Kim, *J. Kor. Magn. Soc.* **20**, 143 (2010).
- [11] W. Yang, R. Yi, X. Yang, M. Xu, S. Hui, and X. Cao, *Trans. Electrical and Electronic Mater.* **13**, 116 (2012).
- [12] A. Chevalier, E. L. Guen, A. Tarot, B. Grisart, D. Souriou, P. Queffelec, A. Thakur, and J. Matter, *IEEE Trans. Magn.* **47**, 4132 (2011).

Complex Permeability of 0-3 Polymer Magnetic Composites for Near-Field Communication

Joong-Hee Nam*, Choong Hyuck Lim, Ji Sun Yun, Young-Hun Jeong, Jeong-Ho Cho, and Jong Hoo Paik

Electronic Materials Convergence Division, Korea Institute of Ceramic Eng. and Tech., Seoul 153-801, Korea

Hyo Tae Kim and Jong-Hee Kim

Basic Materials Convergence Division, Korea Institute of Ceramic Eng. and Tech., Seoul 153-801, Korea

(Received 19 November 2012, Received in final form 11 December 2012, Accepted 11 December 2012)

Magnetic properties of composite materials consisting of polymer filled with ferromagnetic powders (MnZn ferrite, Fe-Si alloy) were investigated in this study. The volume fraction of magnetic powders as fillers was varied from 70 % to 95 %. This paper presents the fabrication method of polymer magnetic composites in an effort to produce the 0-3 types of MnZn ferrite and FeSi as fillers with a proper complex permeability through the optimization of some experimental parameters. The polymer matrix composites were prepared by mixing the crushed ferrites and flaky FeSi powders homogenously with low-density resins (EPDM, epoxy). The relationships among the manufacturing technology of these materials, their filler volume fraction, as well as their complex permeability were measured and analyzed.

Keywords : magnetic composites, complex permeability, filler volume fraction, 0-3 composites