(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월27일
(11) 등록번호 10-2060450
(24) 등록일자 2019년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01Q 17/00 (2018.01) *C01G 23/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01Q 17/004 (2013.01)
C01G 23/006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0146604
(22) 출원일자 2018년11월23일
심사청구일자 2018년11월23일
(56) 선행기술조사문헌
KR100814278 B1*
KR101250673 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
율촌화학 주식회사
서울특별시 동작구 여의대방로 112 (신대방동)
(72) 발명자
현가담
서울특별시 강남구 압구정로 151, 112동 1101호(압구정동, 현대아파트)
도상길
경기도 화성시 동탄원천로 382-37, 102동 1002호(반월동, 에스케이뷰파크)
백경내
경기도 양주시 평화로1429번길 89-94, 101동 1001호(덕계동, 금광포란재아파트)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

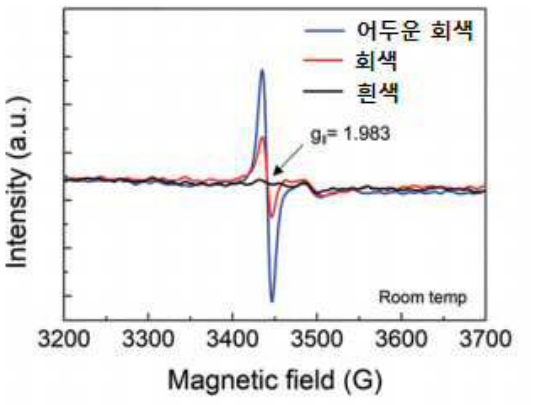
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 변종길

(54) 발명의 명칭 **페로브스카이트 강유전체 입자를 포함하는 마이크로웨이브 흡수제, 및 상기 흡수제의 제조 방법**

(57) 요 약

축 방향 산소 결핍의 양이 조절된, 페로브스카이트 강유전체 입자를 포함하는 마이크로웨이브 흡수제, 및 상기 흡수제의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
C01P 2002/34 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415157226
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발
연구과제명 1.5 GHz급 산업용 전자파 차폐/흡수 및 방열기능을 동시 구현 가능한 일체화된 융합소재와 이를 이용한 전자파 차폐 60 dB, 흡수 85 % 및 방열성능 5 W/mK을 만족하는 중간재/응용제품 개발
기 여 율 70/100
주관기관 율촌화학(주)
연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711065970
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 혼성계면 화학구조 연구센터
기 여 율 30/100
주관기관 이화여자대학교 산학협력단
연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

축방향 산소 결핍 (axial oxygen vacancy)을 포함하는 페로브스카이트 강유전체 입자

를 포함하는, 마이크로웨이브 흡수제로서,

상기 축방향 산소 결핍의 양을 조절하는 것에 의하여 상기 페로브스카이트의 유전율 $\varepsilon = \varepsilon_{real} - i\,\varepsilon_{imag}$에서 실수부 ε_{real}와 허수부 ε_{imag}의 비율인 유전 손실 탄젠트(dielectric loss tangent) $\tan\delta_{\varepsilon}$의 값이 조절되어 상기 페로브스카이트 강유전체 입자의 마이크로웨이브 흡수가 조절되는 것이고,

상기 축방향 산소 결핍을 포함하는 페로브스카이트 강유전체 입자의 상기 $\tan\delta_{\varepsilon}$의 값은 상기 축방향 산소 결핍을 포함하지 않는 페로브스카이트 강유전체 입자의 $\tan\delta_{\varepsilon}$의 값보다 큰 값을 갖는 것인,

마이크로웨이브 흡수제.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 강유전체 입자가 분산된 고분자 매트릭스를 추가 포함하는, 마이크로웨이브 흡수제.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 페로브스카이트는 $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $SrTiO_3$, $FeTiO_3$, $ZnSnO_3$, 또는 $PbZrTiO_3$을 포함하는 것인, 마이크로웨이브 흡수제.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 강유전체 입자는 나노미터 크기 내지 마이크로미터 크기를 갖는 것인, 마이크로웨이브 흡수제.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 강유전체 입자는 상기 산소 결핍으로 인하여 상기 입자 내 강유전성 도메인 벽(ferroelectric domain wall)의 움직임을 둔화시켜 유전 손실(dielectric loss)를 향상시키는 것인, 마이크로

웨이브 흡수제.

청구항 8

용융염 방법에 의하여 페로브스카이트 강유전체 입자를 제조하고,

불활성 기체 하에서 페로브스카이트 강유전체 입자를 1차 어닐링하여 축방향 산소 결핍을 포함하는 페로브스카이트 강유전체 입자를 수득하는 것

을 포함하는, 제 1 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 6 항, 및 제 7 항 중 어느 한 항의 마이크로웨이브 흡수제의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 어닐링 후에 상기 페로브스카이트 강유전체 입자를 냉각하고 상기 불활성 기체 하에서 2차 어닐링을 수행하는 것을 추가 포함하는, 마이크로웨이브 흡수제의 제조 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 1차 어닐링 과정에서 상기 불활성 기체의 유속을 조절함으로써 상기 페로브스카이트 강유전체 입자에 도입되는 상기 축방향 산소 결핍의 양이 조절되는 것인, 마이크로웨이브 흡수제의 제조 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 1차 어닐링은 500℃ 내지 1,000℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 마이크로웨이브 흡수제의 제조 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 2차 어닐링은 400℃ 내지 600℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 마이크로웨이브 흡수제의 제조 방법.

청구항 13

제 8 항에 있어서,

상기 불활성 기체는 H_2, Ar, He, N_2 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 기체를 포함하는 것인, 마이크로웨이브 흡수제의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은, 축 방향 산소 결핍을 포함하는 페로브스카이트 강유전체 입자를 포함하는 마이크로웨이브 흡수제, 및 상기 흡수제의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지난 수십 년 동안, 강유전성 유전체들의 마이크로웨이브 흡수에 대한 연구는 전력 손실을 최소화하기 위해 흡수를 줄이거나 억제하는데 특별히 중점을 두는 고속 마이크로전자공학, 레이더 및 통신 분야에 주요 관심의 대상이 되어 왔다.

[0003] $BaTiO_3$는 프로토타입(prototypical) 강유전성 유전체이기 때문에 1 차 후보 물질이었다. 마이크로웨이브 범위에서, $BaTiO_3$ 결정들에 대한 복소수 유전 함수의 심층적인 연구가 보고되었고, 여기서 Debye-유사 이완이 관찰되었다. 상기 거동은 마이크로웨이브에 의해 구동되는 강탄성 도메인 월(wall)들의 응답으로부터 유래되어 나타났고, 이것은 결정의 벌크(bulk) 내에서 탄성 전단 웨이브(elastic shear waves)들을 발생시키는 것으로 밝혀졌다. 이것은 나노스케일 탄소질의 마이크로웨이브 흡수체에서 관찰된 일반적인 쌍극자 응답들과는 대조적이다. 최근, 강한 마이크로웨이브 흡수가 나노입자들, 나노자성체들 및 나노와이어들 형태의 $BaTiO_3$ 나노구조체들로 만들어진 복합체들에 대해 보고되었다. 그레인 크기와 입자 크기가 상기 유전 이완 및 공진 거동에 영향을 미칠 수 있는 것으로 이해되었지만, 상기 최근 연구들은 나노구조체들의 형태와 그것들의 얽힘(entanglement)의 정도가 쌍극자 응답들의 추가적 및 변형된 소스들을 통해 상기 유전 손실에 또한 영향을 미칠 수 있다고 제안하였다. 수소화된 $BaTiO_3$ 나노입자들로부터 상기 나노입자 내의 비정질 및 결정질 영역들 사이에서 발생하는 계면 분극에 기인되는 향상된 마이크로웨이브 흡수의 수준들이 또한 보고되었다.

[0004] 그러나, 정방정계 $BaTiO_3$ 입자들에서 축 방향 산소 결핍에 의한 마이크로웨이브 흡수에 대하여는 아직 알려진 것이 없다.

선행기술문헌

[0005] A. K. Tagantsev, V. O. Sherman, K. F. Astafiev, J. Venkatesh and N. Setter, *J. Electroceram.*, 2003, 11, 5-66.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본원은, 축방향 산소 결핍 (axial oxygen vacancy)을 포함하는 페로브스카이트 강유전체 입자를 포함하는, 마이크로웨이브 흡수제, 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 축방향 산소 결핍 (axial oxygen vacancy)을 포함하는 페로브스카이트 강유전체 입자를 포함하는, 마이크로웨이브 흡수제를 제공한다.

[0010] 본원의 제 2 측면은, 용융염 방법에 의하여 페로브스카이트 강유전체 입자를 제조하고, 불활성 기체 하에서 페로브스카이트 강유전체 입자를 1차 어닐링하여 축방향 산소 결핍을 포함하는 페로브스카이트 강유전체 입자를 수득하는 것을 포함하는, 본원의 제 1 측면의 마이크로웨이브 흡수제의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본원의 구현예들에 따르면, 벌크, 축 방향 산소 결핍 복합체들의 도입을 통해 강유전체 페로브스카이트 입자들에서 마이크로웨이브 흡수의 조절을 할 수 있다. 마이크론 크기의 페로브스카이트 입자들을 다양한 정도의 산소 결함 환경에서 합성하여 축 방향 산소 결핍의 양을 조절할 수 있으며, 축 방향 산소 결핍의 양이 증가함에 따라 상기 페로브스카이트 입자들의 색깔이 더 어두운 색깔로 변화한다.

[0013] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 페로브스카이트 강유전체 입자들에 있어서 에너지적으로 안정한 산소 결핍의 도입은 쉽고, 확장 가능하며 및 통제 가능한 과정이고, 마이크로웨이브 흡수 응용 분야들에 다양하게 이용될 수 있다.

[0014] 본원의 구현예들에 따르면, 1 GHz 내지 18 GHz 범위에서 페로브스카이트 입자/고분자 복합체들의 복소수 유전율 및 투과율 측정들은 유전 이완(dielectric relaxation)에 의해 지배되는 거동이 나타나고, 도메인 월(wall) 이동의 둔화로 인해 산소 결핍 농도가 증가한 경우 유전 손실이 향상됨을 나타낸다.

[0015] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 마이크론 크기의 페로브스카이트 입자의 산소결핍의 증가는 유전상수 $\varepsilon = \varepsilon_r + {}_i\varepsilon_i$에서 유전 손실 탄젠트 $\tan\delta_\varepsilon = \varepsilon_i/\varepsilon_r$ 의 값을 증가시켜 페로브스카이트/고분자 복합체에 의한 마이크로웨이브 파장대(1~20 GHz)의 전자파 흡수능을 현저히 향상시킬 수 있음을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은, 본원의 일 구현예에 있어서, (a) 실온, 및 (b) 10 K에서 어두운 회색, 회색 및 흰색 BTO 입자들의 EPR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 삽입도 (inset)는 흰색과 회색 입자들 사이 및 상기 흰색과 어두운 회색 입자들 사이에서 $g_{\parallel}$=1.992인 이중 집적 EPR 신호의 비율을 나타낸다.

도 2(a)는, 본원의 일 구현예에 있어서, 어두운 회색, 회색 및 흰색 입자들에 상응하는 환원된 BTO 입자들의 SEM 이미지를 나타낸 것이다: 스케일 바는 2 ㎛이다. 삽입도(inset): 상응하는 BTO 분말의 사진: 삽입도 스케일 바는 5 ㎜이다. 도 2(b) 및 (c)는, 본원의 일 구현예에 있어서, (b) 어두운 회색, 회색 및 흰색 BTO 입자들의 라만 스펙트럼, (c) 307 cm^{-1} [B1] 피크에서의 상기 라만 스펙트럼의 확대도를 나타낸 것이다.

도 3(a) 내지 (c)는, 본원의 일 구현예에 있어서, 대표적인 (a) 어두운 회색, (b) 회색, 및 (c) 흰색 BTO 입자들의 명-전계(bright-field) TEM 이미지를 나타낸 것이다: 스케일 바는 200 ㎚이다. 삽입도 (inset): 흰색 동그라미 영역으로부터의 SAED 패턴들: 삽입도 스케일 바는 5 nm^{-1}이다. 도 3(d) 및 (e)는, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어두운 회색, 회색 및 흰색 BTO 입자들의 (d) X-선 회절 스펙트럼, 및 (e) 확산 반사 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4는, 본원의 일 구현예에 있어서, (a) 흰색, (b) 어두운 회색 입자들, 및 (c) 베어(bare) 에폭시의 STEM 이미지(왼쪽) 및 EDX 스펙트럼(오른쪽)을 나타낸 것이다.

도 5(a) 내지 (c)는, 본원의 일 구현예에 있어서, (a) 복소수 유전율의 실수부와 허수부, (b) 어두운 회색, 회색 및 흰색 BTO 입자/폴리우레탄(PU) 복합체들의 유전체 손실 탄젠트의 1 GHz 내지 18 GHz 주파수 의존성, 및 (c) 3 GHz, 13 GHz 및 18 GHz에서 상기 흰색 입자들에 상대적인 $g_{\parallel}$=1.992 EPR 신호의 면적의 함수로서 손실 탄젠트(흑색) 및 손실 탄젠트의 향상(청색)을 나타낸 것이다. 상기 EPR 신호 면적은 산소 결핍 농도에 비례한다. 도 5(d)는, 본원의 일 구현예에 있어서, 복합체 두께 및 주파수의 함수로서 측정된 복소수 유전율 및 투과율을 이용한 BTO 입자/폴리우레탄(PU) 복합체 세트로부터 계산된 반사 손실을 나타낸 것이다.

도 6(a)는, 본원의 일 구현예에 있어서, 왼쪽에서 오른쪽으로 대표적인 어두운 회색, 회색 및 흰색 BTO 입자들의 STEM 이미지를 나타낸 것이다: 스케일 바는 0.2 ㎛이다. 도 6(b) 및 (c)는, 본원의 일 구현예에 있어서, 도 6(a)에 나타낸 것과 같이 적색 트레이스 (trace)에 대하여 EELS 스펙트럼의 라인 평균으로부터 수득된 상기 어두운 회색, 회색 및 흰색 입자들의 (b) O-K 엣지 스펙트럼, 및 (c) Ti-L 엣지 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7은, 본원의 일 구현예에 있어서, 상이한 두께의 BTO 입자/폴리우레탄(PU) 상기 복합체의 복소수 유전율의 (a) 실수부, 및 (b) 허수부의 주파수 의존성을 나타낸 것이다.

도 8은, 본원의 일 구현예에 있어서, 어두운 회색, 회색 및 흰색 BTO 입자/폴리우레탄(PU) 복합체의 복소수 투자율의 (a) 실수부, 및 (b) 허수부의 1 GHz 내지 18 GHz에서의 주파수 의존성을 나타낸 것이다.

도 9는, 본원의 일 구현예에 있어서, 두께가 2.4 ㎜인 폴리우레탄의 복소수 유전율 및 투자율의 1 GHz 내지 18 GHz에서의 주파수 의존성을 나타낸 것이다.

도 10은, 본원의 일 구현예에 있어서, 반사 백플레이트(backplate)로 캡핑된 타입 N 50 옴 에어라인 고정물을 이용한 마이크로웨이브 영역에서 (a) 어두운 회색, (b) 회색, 및 (c) 흰색 BTO 입자/폴리우레탄(PU) 복합체들의 측정된 반사 손실 스펙트럼을 나타낸 것이다. 상기 복합체와 반사 백플레이트 사이에 공기층이 존재한다. 각각의 스펙트럼은 상이한 두께의 복합체를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0022] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0023] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0024] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0025] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0027] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 본원의 제 1 측면은, 축방향 산소 결핍 (axial oxygen vacancy)을 포함하는 페로브스카이트 강유전체 입자를 포함하는, 마이크로웨이브 흡수제를 제공한다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 강유전체 입자의 도메인의 크기는 나노미터 크기 내지 마이크로미터 크기 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 페로브스카이트 강유전체 입자의 도메인 크기는 약 10 nm 내지 약 5 μm, 약 10 nm 내지 약 4 μm, 약 10 nm 내지 약 3 μm, 약 10 nm 내지 약 2 μm, 약 10 nm 내지 약 1 μm, 약 100 nm 내지 약 5 μm, 약 100 nm 내지 약 4 μm, 약 100 nm 내지 약 3 μm, 약 100 nm 내지 약 2 μm, 또는 약 100 nm 내지 약 1 μm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 강유전체 입자의 크기는 약 1 nm 내지 약 1 μm인 것으로 추정될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 페로브스카이트 강유전체 입자의 크기는 약 1 nm 내지 약 1 μm, 약 1 nm 내지 약 900 nm, 약 1 nm 내지 약 800 nm, 약 1 nm 내지 약 700 nm, 약 1 nm 내지 약 600 nm, 약 1 nm 내지 약 500 nm, 약 1 nm 내지 약 400 nm, 약 1 nm 내지 약 300 nm, 약 1 nm 내지 약 200 nm, 약 1 nm 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 80 nm, 약 1 nm 내지 약 60 nm, 약 1 nm 내지 약 40 nm, 약 1 nm 내지 약 20 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 10 nm 내지 약 1 μm, 약 10 nm 내지 약 900 nm, 약 10 nm 내지 약 800 nm, 약 10 nm 내지 약 700 nm, 약 10 nm 내지 약 600 nm, 약 10 nm 내지 약 500 nm, 약 10 nm 내지 약 400 nm, 약 10 nm 내지 약 300 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 10 nm 내지 약 80 nm, 약 10 nm 내지 약 60 nm, 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 30 nm 내지 약 1 μm, 약 30 nm 내지 약 900 nm, 약 30 nm 내지 약 800 nm, 약 30 nm 내지 약 700 nm, 약 30 nm 내지 약 600 nm, 약 30 nm 내지 약 500 nm, 약 30 nm 내지 약 400 nm, 약 30 nm 내지 약 300 nm, 약 30 nm 내지 약 200 nm, 약 30 nm 내지 약 100 nm, 또는 약 30 nm 내지 약 80 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 도메인 크기는 상기 페로브스카이트 강유전체 입자의 유전 손실 피크의 위치에 영향을 미치며, 이에 따라 상기 입자 크기가 상기 도메인 크기 보다 작을 때 상기 도메인 크기가 입자 크기가 되므로 유전 손실 피크의 위치가 변경된다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 강유전체 입자가 분산된 고분자 매트릭스를 추가 포함하는 것

일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 고분자는 폴리우레탄, 나일론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 크레졸 노볼락 에폭시(cresol novolac epoxy), 페놀 노폴락 에폭시(phenol novolac epoxy), 비스페놀-A형 에폭시(bisphenol-A type epoxy), 비스페놀-F형 에폭시(bisphenol-F type epoxy), 페녹시 레진(Phenoxy resin), 폴리이마이드, 파라핀 왁스, PDMS(Polydimethylsiloxane), 폴리우레탄 아크릴레이트(polyurethane acrylate, PUA) 및 나프탈렌형 에폭시 레진(naphthalene type-epoxy resin) 중 하나 이상이 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트는 $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $SrTiO_3$, $FeTiO_3$, $ZnSnO_3$, 또는 $PbZrTiO_3$을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 축방향 산소 결핍을 포함하는 페로브스카이트 강유전체 입자의 상기 $\tan\delta_\varepsilon$의 값은 상기 축방향 산소 결핍을 포함하지 않는 페로브스카이트 강유전체 입자의 $\tan\delta_\varepsilon$의 값보다 큰 값을 가질 수 있다. 유전상수 $\varepsilon=\varepsilon_r+{}_i\varepsilon_i$에서 $\tan\delta_\varepsilon=\varepsilon_i/\varepsilon_r$ 값을 증가시킴으로 유전손실을 향상시킬 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 축방향 산소 결핍의 양을 조절하는 것에 의하여 상기 페로브스카이트의 유전율 $\varepsilon=\varepsilon_{real}-i\varepsilon_{imag}$에서 실수부 ε_{real} 와 허수부$_{imag}$의 비율인 유전 손실 탄젠트 (dielectric loss tangent) $\tan\delta_\varepsilon$의 값이 조절되어 상기 페로브스카이트 강유전체 입자의 마이트로웨이브 흡수가 조절될 수 있다. 페로브스카이트의 산소 결핍의 양을 증가시켜 유전상수 $\varepsilon=\varepsilon_{real}-i\varepsilon_{imag}$에서 $\tan\delta_\varepsilon=\varepsilon_i/\varepsilon_r$ 값을 증가시킴으로서 페로브스카이트/고분자 복합체의 마이크로웨이브 파장대(1~20 GHz)의 전자파 흡수능을 향상시킬 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 축방향 산소 결핍을 포함하는 페로브스카이트 강유전체 입자의 상기 $\tan\delta_\varepsilon$의 값은 1 GHz 내지 18 GHz의 주파수에서 상기 축방향 산소 결핍을 포함하지 않는 페로브스카이트 강유전체 입자의 $\tan\delta_\varepsilon$의 값보다 약 0.03 이상 더 클 수 있다. 예를 들어, 상기 축방향 산소 결핍을 포함하는 페로브스카이트 강유전체 입자의 상기 $\tan\delta_\varepsilon$의 값은 1 GHz 내지 18 GHz의 주파수에서 상기 축방향 산소 결핍을 포함하지 않는 페로브스카이트 강유전체 입자의 $\tan\delta_\varepsilon$의 값보다 약 0.01 이상 더 클 수 있으며, 예를 들어, 약 0.01 내지 약 0.5, 약 0.01 내지 약 0.4, 약 0.01 내지 약 0.3, 약 0.01 내지 약 0.2, 약 0.01 내지 약 0.1, 약 0.01 내지 약 0.09, 약 0.01 내지 약 0.08, 약 0.01 내지 약 0.07, 약 0.01 내지 약 0.06, 또는 약 0.01 내지 약 0.05 더 클 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 강유전체 입자는 상기 산소 결핍으로 인하여 상기 입자 내 강유전성 도메인 벽 (ferroelectric domain wall)의 움직임을 둔화시켜 유전 손실(dielectric loss)을 향상시키는 것일 수 있다.

[0040] 본원의 제 2 측면은, 용융염 방법에 의하여 페로브스카이트 강유전체 입자를 제조하고, 불활성 기체 하에서 페로브스카이트 강유전체 입자를 1차 어닐링하여 축방향 산소 결핍을 포함하는 페로브스카이트 강유전체 입자를 수득하는 것을 포함하는, 본원의 제 1 측면에 따른 마이크로웨이브 흡수제의 제조 방법을 제공한다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제조 방법은, 상기 어닐링 후에 상기 페로브스카이트 강유전체 입자를 냉각하고 상기 불활성 기체 하에서 2차 어닐링을 수행하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 1차 어닐링 과정에서 상기 불활성 기체의 유속을 조절함으로써 상기 페로브스카이트 강유전체 입자에 도입되는 상기 축방향 산소 결핍의 양이 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 1차 어닐링은 약 500℃ 내지 약 1,000℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 1차 어닐링은 약 500℃ 내지 약 1,000℃, 약 500℃ 내지 약 900℃, 약 500℃ 내지 약 800℃, 약 500℃ 내지 약 700℃, 약 500℃ 내지 약 600℃, 약 600℃ 내지 약 1,000℃, 약 600℃ 내지 약 900℃, 약 600℃ 내지 약 800℃, 약 600℃ 내지 약 700℃, 약 700℃ 내지 약 1,000℃, 약 700℃ 내지 약 900℃, 약 700℃ 내지 약 800℃, 약 800℃ 내지 약 1,000℃, 약 800℃ 내지 약 900℃, 약 900℃ 내지 약 950℃ 또는 약 900℃ 내지 약 1,000℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 2차 어닐링은 약 400℃ 내지 약 600℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 2차 어닐링은 약 400℃ 내지 약 600℃, 약 400℃ 내지 약 550℃, 약 400℃ 내지 약 500℃, 약 400℃ 내지 약 450℃, 약 500℃ 내지 약 600℃, 약 500℃ 내지 약 550℃, 또는 약

550℃ 내지 약 600℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 불활성 기체는 H_2, Ar, He, N_2 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 기체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 불활성 기체는 Ar, 또는 H_2와 같은 환원성 기체를 포함하거나, H_2와 Ar, He 및/또는 N_2의 혼합 기체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0048] **[실시예]**

[0049] **<$BaTiO_{3-x}$ 입자의 합성>**

[0050] BTO($BaTiO_{3-x}$) 입자들을 용융 염 합성(Molten Salt Synthesis, MSS) 방법으로 제조하였다. 전형적인 과정에서, BaC_2O_4(Alfa Aesar)를 3 : 3 : 37.5 : 37.5의 몰비로 TiO_2(Alfa Aesar), NaCl(Daejung), 및 KCl(Daejung)과 혼합하였다. 상기 혼합물을 막자 사발(pestle and mortar)을 사용하여 15 분 동안 분쇄하였고, Ar 대기 하에서 5 시간 동안 950℃에서 튜브 퍼니스에서 어닐링하였다. 상기 혼합물을 그 후, 12 시간 동안 실온에서 냉각하였다. Ar 가스 유속을 조절함으로써 BTO 입자들의 상이한 산소 결핍 농도를 형성하였다. 상기 생성물을 수집하여 질산은 적정에 의해 유리(free) 염소 이온이 더 이상 검출되지 않을 때까지 여러 차례 증류수를 사용하여 세척한 후, 60℃에서 밤새 건조시켰다. 그 후, 상기 입자들을 550℃에서 5 시간 동안 상기 튜브 퍼니스에서 어닐링하였고, 6 시간 동안 실온에서 냉각하여 산소 결핍의 재분포를 촉진시켰다. 산화를 방지하기 위해, 200 sccm의 Ar 가스 흐름의 존재 하에서 열처리 과정을 수행하였다. 한편, 공기 중에서 상기 환원된 입자를 전술된 것과 같은 동일한 온도 및 지속 시간으로 열처리함으로써 흰색 BTO 입자(비교예)들을 제조하였다.

[0051] 상기 결함(defect)들은 표면 근처로 집중되는 것으로 보고되었고, 모든 입자 세트에 대한 상기 과정에서 색상의 중대한 변화는 관찰되지 않았다. 비교예로서 사용하기 위해, 흰색 BTO 입자 세트는 상기 동일한 온도 및 지속 시간에서 상기 회색 입자들을 공기중에 있어서 어닐링함으로써 제조되었다. 상기 절차들은 상기 입자 크기 분포, 그레인(grain) 크기 및 벌크 상(bulk phase)이 아래에서 확인된 것과 같이 상이한 환원 조건들 하에 있는 입자들에 대해 일정하게 유지되도록 보장하였다.

[0052] 도 1a는 실온에서 측정된 상기 어두운 회색, 회색 및 흰색 입자들에 대한 EPR 스캔이 정방정계 상태의 그것들의 각각의 결정상을 유지하는 것을 나타낸다. 상기 더 어두운 입자들에 대한 증가하는 강도의 두드러진 피크는 $g_{\parallel}$ =1.983에서 확인될 수 있고, 이것은 상기 축 방향 Ti^{3+}-V_O 복합체에 상응한다. 상기 BTO 입자 내의 Na 원자들의 존재로 인해, 본 발명자들은, 네 개의 Ba 사이트 중 하나를 차지하는, 상기 Na 불순물과 관련된 산소 결핍이 또한 형성될 수 있음을 주목한다. 상기 경우에서 상기 축 대칭은 약간 교란되지만, V_O 복합체들의 두 개의 타입 사이의 구별은 그것들이 유사한 $g_{\parallel}$ 값들을 공유하는 것으로 인해 EPR 스캔으로부터 식별하기가 어렵다. 두 경우 모두, 상기 흰색 입자들에 의해 입증된 것과 같이, 공기중에 있어서 상기 입자들을 어닐링할 때 상기 신호가 사라진다는 사실, 및 상기 더 어두운 입자들에 있어서의 증가는 상기 신호가 산소 결핍으로부터 유래하고, 상기 더 어두운 입자들에 있어서의 증가는 그것들의 농도가 순차적으로 증가한다는 것을 확인한다.

[0053] 본 발명자들은 상기 측정된 g-인자를 문헌에서 수득한 인자와 비교하였다. 상기 보고된 값들은 저온에서 수득되었기 때문에, 본 발명자들은 도 1b에서 나타낸 것과 같이, 10 K에서 동일한 샘플의 상기 상자성 신호들을 측정하였다. 본원에서, 본 발명자들은 $g_{\parallel}$이 1.992로 변이된다는 것을 발견하였고, 이것은 Scharfschwerdt 등에 의해 단결정 벌크 BTO의 경우에 대해 보고된 1.933의 값보다 훨씬 크지만, Laguta 등에 의해 스퍼터(sputter) 증착을 사용하여 제조된 마이크론-두께 BTO 필름들의 경우에 보고된 1.997의 값과 더 가깝다. 이것은 본 발명의 입자들이 그것들의 다결정 특성의 관점에서 상기 스퍼터된 필름들과 더 밀접하게 유사하기 때문에 놀라운 일이 아니다. 그레인 경계는 산소 결핍을 트랩(trap)하는 것으로 알려져 있고, 이것은 변형된 상자성 공명을 야기할 수 있다. 상기 흰색 입자들과 비교하여 상기 회색 및 어두운 회색 입자의 상대적인 축 방향 산소 결핍의 농도는 이중 집적 EPR 신호의 비율을 계산함으로써 수득되었다. 상기 회색 및 어두운 회색 입자들의 상기 축 방향 산소 결핍 농도는, 도 1b의 삽입도(inset)에 나타낸 것과 같이, 각각 상기 흰색 입자들의 상기 축 방향 산소 결핍 농도보다 ~8 배 및 ~15 배 더 컸다.

[0055] **<특성 분석>**

[0056] 상기 생성물들의 크기 및 형태를 15 kV의 작동 전압에서 전계 방출 주사 전자 현미경(FESEM, JOEL, JSM-6700F)으로 관찰하였다. X-선 회절(XRD) 측정을 분당 2° 의 스캔 속도에서 D/Max-2000/PC 회절계(Cu Ka 방사, 298 K)로 수행하여 상기 생성물들의 결정 구조 및 상기 그레인을 측정하였다. 확산 반사 스펙트럼(DRS; Diffuse reflectance spectra)은 UV-Vis 확산 반사 분광법(UV-vis-NIR 분광 광도계, Cary 5000, Varian)을 이용하여 수득하였다. 라만 스펙트럼은 라만 분광법(LabRam HREvo 800, HORIBA Jobin Yvon)에 의해 633 nm의 파장인 HeNe 레이저를 이용하여 수득하였다. 전자기 자기 공명(EPR; electron paramagnetic resonance) 분석을 이중 모드 공동(ER 4116DM)을 구비한 Bruker EMX/Plus 분광기를 이용하여 수행하였다. 상기 마이크로웨이브 주파수 및 출력은 각각 9.64 GHz 및 0.92 mW이었다. 상기 어두운 회색, 회색 및 흰색 BTO 입자 샘플들의 중량을 40±1 mg에서 일정하게 유지하였다. 상기 입자들의 투과 전자 현미경(TEM; Transmission electron microscopy) 이미지 및 선택된 영역 전자 회절(SAED; selected area electron diffraction) 패턴을 JEOL ARM-200CF를 이용하여 수득하였다. 전자 에너지 손실 분광법(EELS; Electron energy loss spectroscopy) 분석을 상기 TEM 기기에 부착된 Gatan Quantum 시스템을 사용하여 수행하였다. TEM 및 EELS 분석을 위해, 샘플들을 에폭시 매트릭스 내에 내포시켰고, 집중 이온 빔(focused ion beam, FIB)으로 밀링시켜 전자 투명 호일(foil)을 제조하였다. EELS 스펙트럼을 채널당 0.1 eV의 에너지 분산에서 수득하였다. 상기 에너지 분산에서 제로(zero)-손실 피크의 반치폭(full-width at half maximum)이 약 0.8 eV이었다. STEM-EELS 라인 스캐닝 측정을 픽셀 휴지기(dwell timne)당 1.0 초에서 ~3 nm 픽셀 단계로 수행하였다.

[0058] **<마이크로웨이브 흡수 특성 측정>**

[0059] 60 중량% BTO 입자 분말들을 펠렛 믹서를 사용하여 톨루엔에 용해된 40 중량% 폴리우레탄(PU)에 분산시켰다. 상기 혼합물을 몰드(mold)에서 성형하였고, 열 프레스 기계를 사용하여 120℃에서 4 MPa의 압력으로 가압하였다. BTO 입자/폴리우레탄(PU) 복합체들은 PNA 네트워크 분석기(N5225A), 및 BTO 입자/폴리우레탄(PU) 복합체들의 복소수 유전율, 투자율 및 반사 손실 측정을 위한 타입 N 50 옴 에어라인 고정물(85055-60001)을 사용하였다. BTO 입자/폴리우레탄(PU) 복합체들은 동축 전송 라인으로 측정을 위해 토로이드(toroidal) 형 샘플들로 몰드(mold)되었다. 스케일 바는 3 mm이다. 상기 복합체의 내경과 외경은 각각 3 mm와 7 mm이다. 상기 복합체들의 두께는 상기 몰드 내의 BTO 입자/폴리우레탄(PU) 혼합물의 양에 의해 조절되었고, 2.5 mm로 고정되었다. 상대적 복소수 유전율(relative complex permittivity), 투자율(permeability) 및 반사 손실 스펙트럼은 타입 N 50 옴 에어라인(85055-60001)의 PNA 네트워크 분석기 (N5225A)를 사용하여 수득하였다. 유전율 및 투과율 측정을 위해, '다항식 적합 반사/전송 Mu 및 Epsilon' 알고리즘을 2-포트 설정에서 사용되었다. 상기 알고리즘은 노이즈 및 불일치로 인한 오류를 최소화하는데 사용하였다. 상기 측정된 BTO 입자들의 반사 손실 곡선은 하기의 식을 사용하여 계산되었다:

$$Z_{in} = Z_0(\mu/\varepsilon)^{1/2}\tanh[i(2\pi fd/c)(\mu\varepsilon)^{1/2}] \quad (1)$$

$$RL\ (dB) = 20\log|(Z_{in} - Z_0)/(Z_{in} + Z_0)| \quad (2)$$

[0060]

[0061] 상기 식에서, ε와 μ은 상기 BTO 입자들의 상대적 유전율과 투자율, f는 상기 마이크로웨이브의 주파수, d는 상기 BTO 입자/PU 복합체의 두께, c는 빛의 속도, Z_{in}은 흡수체의 입력 임피던스이고, RL(dB)는 반사 손실이다.

[0062] 도 2a는 상이한 정도의 환원 환경에 따른 세 개의 BTO 입자 세트의 SEM 이미지들을 나타내었다. 삽입도(inset)는 더 높은 수준의 환원이 더 어두운 색상으로 표현되어 상응하는 분말들을 나타내었다(여기에서, 상기 세 개의 세트는 어두운 회색, 회색 및 흰색 입자들로서 언급됨). ~400 개 입자들의 크기 분포를 측정함으로써, 본 발명자들은 상기 세 개의 입자 세트가 각각 어두운 회색, 회색 및 흰색 입자들에 대해 1.19 ㎛, 1.04 ㎛ 및 1.18 ㎛의 유사한 평균 입자 크기를 공유한다는 것을 발견하였다. 세 개의 샘플들의 평균 입자 크기는 유사하다. 게다가, 상기 입자 크기 분포에서 현저한 편차가 발견되지 않았고, 이것은 상기 크기 분포가 상기 세 개의 입자 세트들에 있어서 마이크로웨이브 흡수의 상대적인 차이에 크게 영향을 주지 않아야 함을 시사한다.

[0063] 유사하게, 본 발명자들은 상기 세 개의 입자 세트들에 있어서 결정상 또는 그레인 크기에서 현저한 차이가 없음을 발견하였다. SAED 및 XRD 측정이 도 3a 내지 도 3d에 나타낸 것과 같이, 상기 세 개의 입자 세트에 대하여 수행되었다. 모든 입자들에 대해, 정방정계(tetragonal) 결정상이 관찰되었다.

[0064] BTO 입자들의 상기 마이크로웨이브 흡수 특성들에 대한 상기 벌크, 축 방향 산소 결핍 복합체의 영향은 60 중량%의 로딩(loading)으로 폴리우레탄(PU)에 각각의 BTO 입자 세트를 분산시켜 1 GHz 내지 18 GHz로부터 상기 복합체의 상기 복소수 유전율 및 투과성을 평가함으로써 조사되었다. 상기 복합체는 PNA 네트워크 분석기(N5225A)로 측정되었고, 및 BTO 입자/폴리우레탄(PU) 복합체들의 복소수 유전율, 투자율 및 반사 손실 측정을 위한 타입 N 50 옴 에어라인 고정물(85055-60001)을 사용하였다. 상기 복합체는 동축 전송 라인(타입 N 50 옴 에어라인)에 삽입하기 위해 토로이드(toroidal) 형 샘플로 몰드되었고, 벡터 네트워크 분석기를 사용하여 2 포트 설정에서 측정되었다. 본 발명자들은 상기 측정의 정확성을 보장하기 위해 각각의 입자 세트에서 약간 상이한 두께의 여러개의 샘플을 준비하였다. 이상적으로, 상이한 두께의 동일한 복합체들은 동일한 복소수 유전율과 투자율을 생성해야만 한다.

[0066] **<BTO 입자들 세트의 물리적 화학적 특성>**

[0067] 입자들의 결정 특성을 밝히기 위해, 도 3a 내지 도 3c 및 그것들의 삽입도(inset)에서 나타낸 것과 같이, 대표적인 영역들로부터 세 개의 입자 세트와 선택된 영역 전자 회절 패턴들의 명-전계(bright-field) TEM 이미지를 수득하였다. 상기 입자들을 에폭시 매트릭스에 내포시켰고, 전자-투명 두께에서 집중 이온 빔으로 밀링시켰다. 모든 경우에서, 상기 회절 패턴으로부터 알 수 있는 것처럼, 상기 입자들의 벌크 영역은 환원 정도에 관계없이 고결정성을 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0068] XRD 측정들을, 도 3d에 나타낸 것과 같이, 상기 세 개의 세트에서 수행하였고, 상기 벌크 분말의 결정상을 수득하였고, 상기 입자들의 그레인 크기를 평가하였다. 도 3d에서, 모든 세트에서 정방정계(tetragonal) 결정상이 관찰되었다.

[0069] <표 1>

샘플 이름	2θ	FWHM	그레인 크기(nm)	입자 크기(nm)
어두운 회색	31.72 (0.003)	0.208 (0.004)	45.4	1.19
회색	31.69 (0.003)	0.187 (0.005)	52.1	1.04
흰색	31.73 (0.003)	0.191 (0.004)	50.7	1.18

Scherrer's equation

$$B(2\theta)=\frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$$

λ → Wavelength of X-ray

β → Full width at half maxima

[0070]

[0071] 표 1은, Debye-Scherrer의 방정식 및 측정된 XRD 데이터로부터 BTO 입자 세트의 계산된 그레인 크기를 나타낸 것이다.

[0072] 표 1에 나타낸 것과 같이, 가장 강한 (110) 회절 피크에 대한 Debye-Scherrer 분석은 각각 상기 어두운 회색, 회색 및 흰색 입자에 대해 평균 그레인 크기가 각각 45.4 nm, 52.1 nm 및 50.7 nm인 것으로 추정하였고, 이것은 GHz 마이크로웨이브 또는 탄성 전단 웨이브의 파장에 대하여 미세한 것으로 간주될 수 있는 평균 그레인 크기의 차이를 나타낸다. 게다가, 상기 입자들의 EDX 분석은 Ba 원자들에 대하여 상대적으로 ~0.011 내지 0.012의 비율로 상기 염 전구체로부터 유래된 Na 원자들의 미세량을 나타낸다. 상기 비율은 두 개의 극한 샘플들(흰색과 어두운 회색) 사이에 일관성이 있었는데, 이것은 그들이 상기 동일한 배치(도 4)에서 준비되었기 때문이다. 그러므로, 상기 마이크로웨이브 흡수의 상대적인 차이는 상기 세 개의 입자 세트에 있어서 기하학적 매개 변수, 벌크 결정상, 또는 이온 불순물의 차이에 기인된 것이 아니라, 산소 결핍 형성의 정도를 다양하게 변화시키는 화학적 환원 과정의 차이에 기인된 것으로 예상된다.

[0073] 표 1에 나타낸 것과 같이, 가장 강한 (110) 회절 피크의 Debye-Scherrer 분석은 어두운 회색, 회색 및 흰색 입자들 경우에 대해 각각 45.4 nm, 52.1 nm 및 50.7 nm의 유사한 평균 그레인 크기를 나타내었다.

[0074] 환원에 의한 산소 결핍의 도입으로 인한 티타네이트류의 변색은 잘 정립된 현상이고, 그것의 상대적인 농도를 개략적으로 평가하기 위한 척도로서 사용될 수 있다. 산소 결핍들은 중간갭 전자 상태를 생성하는 것으로 잘 알려져 있고, 이것은 가시 범위에서 산소-결함 티타네이트류의 어두운 외관을 설명한다. 상기 변색을 평가하기 위

해, 본 발명자들은 도 3e에 나타낸 것과 같이, 상기 세 개의 입자 세트에서 확산 반사 스펙트럼(DRS; diffuse reflectance spectra)을 평가하였다. 각각의 스펙트럼에 대한 Kubelka-Munk 분석으로부터 유도된 밴드갭 에너지는 3.12±0.02 eV의 값으로 일정한 것으로 밝혀졌다. ~397 nm의 상기 밴드갭 온셋(onset)까지, 모든 세 개의 입자 세트들은 모두 강한 밴드간(interband) 흡수로 인해 20% 미만의 빛을 반사하였다. 397 nm 초과 내지 근적외선 내에서, 상기 입자 세트들에 있어서 확산 반사율의 명확한 차이는 상기 어두운 회색, 회색 및 흰색 입자들에 대한 45%, 75% 및 100% 반사에서 볼 수 있는 것처럼 각각 표시되었다. 상기 경향은 증가된 가시광 흡수를 나타내므로 더 환원된 입자들의 상기 외관에서 증가된 어둠(darkness)을 나타낸다.

[0075] 상기 BTO 입자들에서 Na, K, Cl 이온들 및 다른 불순물의 존재를 결정하기 위해, 두 개의 극한 샘플들(흰색, 어두운 회색 입자) 및 베어(bare) 에폭시 수지에 대해 STEM/EDX 측정들을 수행하였다. 도 4는 각각의 입자 세트의 대표적인 입자들의 데이터를 나타낸다. 상기 에폭시 분석으로부터 알 수 있는 것처럼, Cl의 미세량과 C로부터 오는 신호는 상기 에폭시 백그라운드(background)에 기인될 수 있다. Si는 상기 EDS 검출기의 성분으로서 감지되었다. Cu는 TEM 그리드로부터 검출되었다. 그리고 Ga 신호는 FIB 샘플링 중에 사용된 상기 Ga 이온으로 인한 것이다. 합성 중에 염 전구체들의 사용으로 인해 상기 입자들에서 Na의 미세량이 검출되었다. 다중 입자들 및 영역의 측정으로부터 수득된 Ba 원자들에 대해 상대적인 Na 원자들의 농도 비율은, 상기 어두운 회색 입자들의 경우 0.012±0.002이고, 및 상기 흰색 입자들의 경우 0.011±0.003이다.

[0076] 격자 동역학을 통해 산소 결핍의 존재를 확인하기 위해, 본 발명자들은 상기 세 개의 입자 세트에 대해 라만 분석을 수행하였다. 도 2b는 633 nm에서 작동하는 HeNe 레이저로 여기된, 상기 어두운 회색, 회색 및 흰색 입자들의 상기 라만 스펙트럼을 나타내었다. 상기 흰색 입자들은 순수하고, 정방정계 BTO 결정들에 대해 보고된 것과 일치하는 피크들을 나타내었다. 본 발명자들은 307 cm^{-1}에서의 샤프하고 강한 B1 피크에 초점을 맞추었는데, 이것은 대면하는 비-축 방향(non-axial) 산소 원자들의 두 개의 쌍의 위상차, 축 방향 운동의 특징을 나타내기 때문이다(Ti와 Ba 원자들은 고정되어 있음). 도 2c에서 나타낸 것과 같이, 자세한 분석은 상기 B1 포논이 상기 흰색 입자들의 경우 307 cm^{-1}에서, 상기 어두운 회색 입자의 경우 304 cm^{-1}로 적색 이동한다는 것을 나타내었다(도 2c). 산소 결핍은 강유전성 티타네이트류에 대하여 정방정계 C-축을 따라 더 안정하다는 것이 총 에너지 계산을 통해 잘 정립되어 있다. 그러므로, 상기 산소 결핍의 형성은 상기 축 방향 산소 원자에서 발생하고 이것은 상기 비-축 방향 산소 원자들의 두 개의 쌍에서 상호 작용력을 감소시켜, 상기 B1 포논에서 적색 변이의 결과를 가져오는 것으로 보인다. 상기 변화들과 해석은 또한 산소-결핍 도입된 BTO 결정들에 대해 보고된 것들과 일치한다.

[0077] 도 2b의 세 개의 라만 스펙트럼의 추가 관찰은, 더 어두운 입자들의 경우에 있어서, 1,000cm^{-1} 초과의 파수에서 작은 피크들이 나타남을 보여준다. 상기 특징들은 특히 표면 근처에서, 무질서(disorder)의 도입을 통해 금지된 라만 모드의 활성화에 일반적으로 기인된다. 이것은 상기 더 어두운 입자 세트의 산소 결핍과 관련된, 상기 입자 표면에서 작은 정도의 비정질화를 시사한다. 무질서한 표면에 대한 증거에도 불구하고, 본 발명자들은 상기 스펙트럼이, 상기 환원 처리가 심한 경우 상기 입자들의 벌크 내에서 높은 비정질 영역들의 형성과 라만 미세 특성들의 완전한 손실을 초래하는 수소화된 BTO 입자들의 상기 보고된 라만 스펙트럼과 뚜렷히 대조적인 것에 주목한다.

[0078] 상기 BTO 입자들의 상기 산소 결핍의 형태 및 그것들의 상대 농도를 확인하기 위해, 본 발명자들은 각각 9.64 GHz의 마이크로웨이브 주파수 및 0.92 mW의 전력에서 상기 세 개의 입자 세트의 EPR 응답을 측정하였다. 상기 세 개의 세트는 분말 형태로 측정되어 상기 EPR 데이터가 상기 BTO 결정의 모든 대칭 축에 대한 평균을 나타내도록 하였다. 신호 강도에 따른 상대적 산소 결핍량을 평가하기 위해 상기 세 개의 샘플들에 대해 동등한 중량이 사용되었다. 상기 정방정계 단위 셀의 c-축을 따라 위치된 각각의 산소 결핍은 도너(donor) 결함이다. 상기 산소 결핍에 인접한 두 개의 Ti 원자들 중 하나는 전자를 포착할 수 있어, 4+에서 3+로 원자가 상태의 환원을 초래한다. 이것은 상기 EPR 측정을 통해 감지될 수 있는 상자성 응답을 초래하고, 상기 입자들 내의 산소 결핍의 존재를 확인한다.

[0079] 상기 축방향 산소 결핍을 포함하는 페로브스카이트 강유전체 입자의 상기 $\tan\delta_\varepsilon$의 값은 상기 축방향 산소 결핍을 포함하지 않는 페로브스카이트 강유전체 입자의 $\tan\delta_\varepsilon$의 값보다 큰 값을 가질 수 있다. 유전상수 $\varepsilon=\varepsilon_r+i\varepsilon_i$에서 $\tan\delta_\varepsilon=\varepsilon_i/\varepsilon_r$ 값을 증가시킴으로 강유전체 특성을 향상시킬 수 있다.

[0080] 도 1b에 나타낸 것과 같이, 회색 및 어두운 회색 입자는 각각 흰색 입자 (비교예)들의 축 방향 산소 결핍보다 ~8 배, ~15 배 크며, 도 5(b)에 나타낸 것과 같이, 18 GHz에서 어두운 회색, 회색, 및 흰색 BTO 입자/폴리우레

탄(PU) 복합체들의 유전체 손실 탄젠트는 각각, 약 0.23, 약 0.2, 약 0.17이 됨을 볼 수 있다. 더 많은 산소 결함 입자들이 더 강한 손실을 나타냄을 볼 수 있다.

[0081] 상기 입자들의 상기 벌크 영역은 마이크로웨이브 유전체 응답을 결정하는 것으로 알려져 있기 때문에, 스캐닝 투과 전자 현미경(STEM; scanning transmission electron microscopy)-EELS 측정들이 산소 결핍의 벌크 분포를 확인하기 위하여 상기 세 개의 세트로부터 대표적인 입자들에 대해 수행되었다. 본 발명자들은 비록 몇몇 입자들로부터의 상대적 산소 결핍량의 분석이 각각의 앙상블의 산소 결핍량을 나타낼 수는 없음에도 불구하고, 벌크 산소 결핍의 존재에 대한 조사가 각각의 세트에 대해 일반화될 수 있음을 주목한다. 각각의 입자 세트는 에폭시 매트릭스에 내포되었고, FIB 밀링을 사용하여 전자 투명성까지 박막화되었다. 도 6a는 상기 어두운 회색, 회색 및 흰색 입자로부터의 대표적인 입자들의 HAADF (high angle annular dark field)-STEM 이미지를 나타낸다. 통계적으로 중요한 신호들을 수득하고 상기 입자 내의 산소 결핍의 벌크 분포를 평가하기 위하여, 본 발명자들은 각각의 입자에 대해 EEL 스펙트럼의 라인-평균 스펙트럼을 수행하였다. 도 6a는 상이한 세트로부터의 각각의 입자의 대표적인 라인 트레이스(trace)를 나타낸다. O-K 엣지 및 Ti-L 엣지의 상응하는 손실 스펙트럼은 각각 도 6b 및 도 6c에 나타낸다. 산소 결핍의 고농도의 경우, 산소 결핍량의 수량화는 통합된 O-K 엣지 강도 및 Ti-L 엣지 강도의 비를 측정함으로써 수행될 수 있다. 그러나, 산소 결핍의 저농도의 경우, 통합된 엣지 비율의 차이는 신호 후-처리 [즉, 디컨볼루션 (deconvolution)]의 오류에 의해 크게 영향을 받을 수 있고, 이것은 부정확한 해석들을 유도한다. 이것은 화학 결합 및 원자가 상태의 특성에 대한 세부 정보를 제공하기 때문에 더 실용적인 방법은 상기 엣지 모양을 평가할 것이다.

[0082] 일반적으로, 상기 산소 결핍의 도입은 심지어 소량(약 4%)에서 상기 O-K 엣지 및 Ti-L 엣지에서 미세 구조체의 손실을 초래할 수 있다. 도 6b 및 도 6c로부터, 상기 O-K 엣지 및 Ti-L 엣지에서 상기 피크가 각각 더 어두운 입자들의 경우에 대해 점차적으로 그것들의 선명도를 잃는 것을 볼 수 있다. 상기 변화는 산소 결핍의 포함이 상기 그레인 경계, 또는 큰 그레인 경계, 도메인 월의 경우에 대해 집중되는 것에 기인될 수 있다.

[0084] **<BTO 입자 세트의 유전율 및 투자율>**

[0085] BTO 입자들의 마이크로웨이브 흡수 특성에서 산소 결핍이 미치는 영향을 조사하기 위해, 각각의 BTO 입자 세트는 60 중량%의 로딩으로 폴리우레탄(PU)에 분산되었고, 복합체 물질의 복소수 유전율 및 투자율은 GHz 범위에서 평가되었다. 본 발명자들은 측정의 정확성을 보장하기 위해 각각의 입자들의 세트에서 약간 상이한 두께의 여러 가지 시편(specimen)들을 준비하였다. 이상적으로, 상이한 두께의 동일한 복합체들은 동일한 복소수 유전율과 투자율을 생성해야만 한다. 도 7은 상이한 두께의 상기 어두운 회색, 회색 및 흰색 입자 복합체들의 유전율을 나타낸다. 도 8은 상기 어두운 회색, 회색 및 흰색 BTO 입자 복합체들의 상기 복소수 투자율을 나타낸다. 각각의 곡선은 상이한 두께의 동일한 복합체들에서 평균 자성 함수를 나타낸다. 도 9는 1 GHz 내지 18 GHz에서 두께가 2.4 mm인 폴리우레탄의 상기 복소수 유전율과 투자율을 나타낸다.

[0086] 도 5a는 상기 어두운 회색, 회색 및 흰색 BTO 입자 복합체들의 복소수 유전율을 각각 1 GHz 내지 18 GHz로 나타낸다. 각각의 곡선은 상이한 두께의 동일한 복합체들로부터 평균 유전 함수를 나타낸다. 상기 샘플들의 개별 스펙트럼은 도 7에 별도로 나타낸다. 상기 유전율의 실수부와 허수부 모두 도 5a에서 나타낸 것과 같이, 상기 더 어두운 입자 복합체들에서 증가하는 것으로 나타난다. 상기 실수부 및 허수부는 전자기 에너지 저장 및 소산(dissipation)을 각각 언급하므로, 모든 부분의 증가는 손실 탄젠트의 평가(즉, 허수부와 실수부의 비율)를 통해 이해될 수 있다. 도 5b는 상기 더 어두운 입자 복합체들 경우에 대한 상기 손실 탄젠트의 일반적인 증가를 나타내고, 더 많은 산소 결함 입자들이 더 강한 손실을 나타낸다는 것을 암시한다. 본 발명자들은 더 어두운 회색, 회색 및 흰색 BTO 입자 복합체들(도 8)에서 나노구조체 BTO 복합체들에 대한 다른 보고된 측정과 일치하는 자성 응답이 검출되지 않았음을 주목한다. 본 발명자들은 또한 폴리우레탄(PU) 샘플의 복소수 유전율과 투자율을 평가하였고, 외부 손실 메커니즘이 상기 매트릭스 내에 존재하지 않음을 확인하였다(도 9).

[0087] 상기 복소수 유전율 및 손실 탄젠트의 일반적인 특성 분석은 BTO 입자들의 상기 마이크로웨이브 흡수에 대한 산소 결핍의 역할을 정성적으로 이해하는 데 사용될 수 있다. 자유 에너지의 최소화는 정방정계 BTO 90° 도메인 월을 공유하는 반복적인 층류 스택을 구성하는 특징적인 도메인 구조체를 나타내는 원인이 된다. Arlt 등은 상기 스택이 마이크로웨이브 주파수에 의해 구동될 때, 상기 도메인 월들은 진동하고, 탄성 전단 웨이브를 방출함을 나타낸다. 상기 모델을 통해, $\varepsilon = \varepsilon_{real} - i\,\varepsilon_{imag}$의 공학 기호 관례를 사용하는 복소수 유전율은 다음과 같이 표현될 수 있다:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + 2\pi i f \tau} \qquad (3)$$

[0088]

[0089] 이것은 Debye-유사 이완 거동을 나타낸다. 본원에서, ε_{∞}은 고유 유전율, f는 주파수, 및 ε와 τ는 각각 이완 단계 및 이완 시간을 나타낸다. 상기 이완 단계 ε는 도메인 폭 d, 자발적 분극 P_0, 및 그것들의 평형 위치로부터 변위된 도메인 월의 복원 능력을 나타내는 힘 상수 k와 관련이 있다.

$$\Delta\varepsilon = \frac{2P_0^2}{kd\varepsilon_0} \qquad (4)$$

[0090]

[0091] 상기 이완 시간 τ는 상기 복합체 음향 임피던스 Z, 및 $\tau = 2Z S_0^2/k$에 의한 자발적인 변형 S_0와 관련이 있다. 본 발명자들은 상기 모델이 크기 영역에서 식 (3)이 적용되기 때문에 상기 복소수 유전율의 어떠한 특징들만을 이해하기 위한 대략적인 지침이라는 것을 주목하고, 여기서 상기 도메인 월은 방출된 전단 웨이브의 파장보다 더 크다. 상기 본 발명 시스템에서, 상기 전단 웨이브의 파장은 나노스케일-폭 도메인 월보다 두 배 내지 세 배 크기가 더 크며, 상기 경우에서, 상기 복합체 음향 임피던스 Z는 주파수 의존성을 나타내기 때문에 상기 모델은 순수한 Debye 이완 거동에서 벗어난다.

[0092] 상기 Debye-유사 모델에 따라, 본 발명자들은 어떻게 상기 벌크 축 방향 산소 결핍 복합체들이 상기 도메인 월 운동 및 순서대로 상기 유전 손실에 영향을 미치는지 추론한다. 상기 더 어두운 입자 복합체에 대한 상기 유전율의 실수부 및 허수부 둘 다의 증가는 이완 단계 ε에서 지배적인 증가를 나타내고, 이것은 식 (4)로부터 상기 힘 상수 k가 감소함을 의미한다 (d는 방해받지 않고 더 많은 산소 결핍이 일반적으로 ε의 증가에 대립하는, P_0을 감소시킬 것으로 예상될 수 있음). 감소된 k는 그것들의 평형 위치로의 이동된 도메인 월의 감소된 복원 능력을 의미하고, 이것은, 상기 이완 시간과 이동에 대한 저항성을 증가시킨다. 하전된 산소 결핍의 국부적인 축적으로 인한 도메인 월 피닝(wall pinning)은 강유전성 유전체에 대한 잘 알려진 현상이다. 그러므로, 본 발명자들은 도메인 월 운동의 효과적인 둔화에 상기 더 어두운 입자 복합체에 대한 증가된 손실 탄젠트가 기여함을 발견하였다.

[0093] 산소 결핍의 도입을 통한 유전 손실의 향상을 정량적으로 평가하기 위해, 본 발명자들은 상기 EPR 결과(도 1b)로부터 발견된, 상대적인 산소 결핍 농도를 손실 탄젠트의 증가와 관련시킨다. 흰색 입자 복합체에 대하여 산소 결핍 농도가 8 배 및 15 배 증가하는 것은 3 GHz, 13 GHz 및 18 GHz의 대표적인 주파수 (도 5c)에서 각각 ~15% 및 ~35%만큼 상기 손실 탄젠트를 지속적으로 향상하는 것으로 나타났다. 본 발명자들은 그것들의 반사 손실 스펙트럼을 조사함으로써 상기 BTO 복합체의 상기 마이크로웨이브 흡수 특성들을 추가 평가하였다. 도 5d는 상기 측정된 복소수 유전율 및 투과율을 사용하여 마이크로웨이브 영역에서 상기 어두운 회색, 회색 및 흰색 BTO 복합체들의 계산된 반사 손실을 보여준다. 복합체의 각각의 타입에 대해, 본 발명자들은 주파수와 샘플 두께의 함수로서 상기 반사 손실을 계산하였다. 복합체들의 상기 세 개의 타입들에 있어서의 비교는, 7 GHz 미만에서, 최대 반사 손실은, 2.5 ㎜의 두께 및 5.1 GHz의 주파수에서 상기 가장 어두운 입자 복합체의 경우, -16.9 dB로부터 3.2 ㎜의 두께 및 4.5 GHz의 주파수에서 상기 흰색 입자 복합체의 경우, -43.2 dB까지 현저히 향상되었음을 나타낸다. 이것은 산소 결핍 농도가 15 배 증가하는 것으로 인해 최대 반사 손실 값이 -26 dB 향상되었음과 상응한다. 상기 결과는 BTO 나노구조체들의 상기 마이크로웨이브 흡수 특성들을 그것들의 본질적 한계 이상으로 강력하게 개선하기 위한 흥미로운 가능성을 시사한다.

[0095] **<BTO 입자 세트의 반사 손실>**

[0096] 타입 N 50 옴 에어라인을 사용하여 장착된 상기 복합체들의 세 개의 타입의 반사 손실 스펙트럼을 반사 백플레이트(backplate), 1-포트 설정으로부터 실험적으로 또한 수득되었다. 상기 타입의 동축 전송 라인의 사용은 동일한 구성을 사용하는 EMI 차폐 효율, S 파라미터, 복소수 유전율 및 투자율 값을 제공함에 있어서 그것의 유용성으로 인해 산업에서 표준 실시가 되었다. 반사 손실 측정을 위한 종래 동축 전송 라인의 주요 차이점은 상기 반사 백플레이트(backplate) 및 상기 샘플 사이의 공기 버퍼 층의 존재이다. 2.5 ㎜와 비슷한 약간 상이한 두께를 가진 복합체들의 상기 세 개의 타입의 복합체에 대한 상기 측정된 결과들을 제공한다. 상기 방법은 여분의

공기층에 의해 도입된 다중 반사로 인해 상기 종래 방법과 비교하여 상기 반사 손실 피크 위치 변경의 결과를 가져온다는 것을 발견할 수 있다. 상기 복합체들의 세 개의 타입들에 있어서의 비교는 더 어두운 입자들이 10 GHz에서, 상기 흰색 입자 복합체의 경우 -15 dB로부터, 상기 어두운 회색 입자 복합체들의 경우 -25 dB까지 마이크로웨이브 흡수를 향상할 수 있음을 나타낸다.

[0097] 도 10은, 반사 백플레이트(backplate)로 캡핑된 타입 N 50 옴 에어라인 고정물을 이용한 마이크로웨이브 영역에서 어두운 회색, 회색, 및 흰색 BTO 입자/폴리우레탄(PU) 복합체들의 측정된 반사 손실 스펙트럼을 나타냄을 볼 수 있다. 상기 복합체와 반사 백플레이트 사이에 공기층이 존재한다. 각각의 스펙트럼은 상이한 두께의 복합체를 나타낸다.

[0099] 본원에서, 본 발명자들은 상이한 경쟁 손실 메커니즘들로부터 축 방향 산소 결핍들의 영향을 분리하고, 1 GHz 내지 18 GHz 범위에서 산소-결함 정방정계 $BaTiO_{3-x}$(BTO) 입자들의 다양한 정도의 유전율 및 반사 손실 변화들을 발견하였다. 라만, 전자 상자기 공명(EPR) 및 전자 에너지 손실 분광법(EELS)을 상기 입자들 내의 산소 결핍들의 존재를 확인하기 위하여 사용하였다. 마이크로웨이브 측정들은, 산소 결핍의 더 높은 농도가 도메인 월 운동에서 복원력 감소에 기인하는 유전 손실의 향상을 야기하는 것을 입증하였다.

[0100] 요약하면, 강유전체 마이크로구조체들 및 나노구조체들은 최근 GHz 범위에서 마이크로웨이브 흡수를 관리하기 위한 잠재적인 후보들이다. 높은 흡수율을 설명하는 다양한 손실(loss) 메커니즘들이 제안되었지만, 정방정계(tetragonal) 격자들에서 에너지적으로 안정한 축 방향 산소 결핍의 기여는 상기 구조체들에 대해 명확히 다루어지지 않았다. 본원에서, 본 발명자들은 입자 크기, 그레인(grain) 크기 및 결정상의 차이를 제어하면서 상기 산소 결핍들의 도입을 통한 마이크론-크기의 $BaTiO_3$ 입자들에서 마이크로웨이브 흡수의 조절을 탐구하였다. 다양한 정도의 산소-결함의 $BaTiO_3$ 입자들에서 축 방향 산소 결핍 복합체를 확인하기 위해 라만, 전자 상자성 공명(EPR; electron paramagnetic resonance) 및 전자 에너지 손실 분광법(EELS; electron energy loss spectroscopy) 분석을 사용하였다. 1 GHz 내지 18 GHz 범위에서 $BaTiO_3$ 입자/폴리우레탄(PU) 복합체들의 복소수 유전율 및 투과율 측정들은 유전 이완(dielectric relaxation)에 의해 지배되는 거동을 나타내었고, 도메인 월(wall) 이동의 둔화로 인해 산소 결핍 농도가 ~15 배 증가한 경우 유전 손실의 35% 향상이 나타났다. -16.9 dB에서 -43.2 dB로의 최대 반사 손실 값들의 향상은 또한 상기 입자들에서의 산소 결핍의 도입을 통해 입증되었다. 상기 결과들은 상기 산소 결핍 농도에 대한 조절이 기술적으로 관련된 S, C, 및 X 밴드들에서 마이크로웨이브 흡수를 자유롭게 조율하기 위한 효과적인 수단으로서 사용될 수 있음을 시사한다.

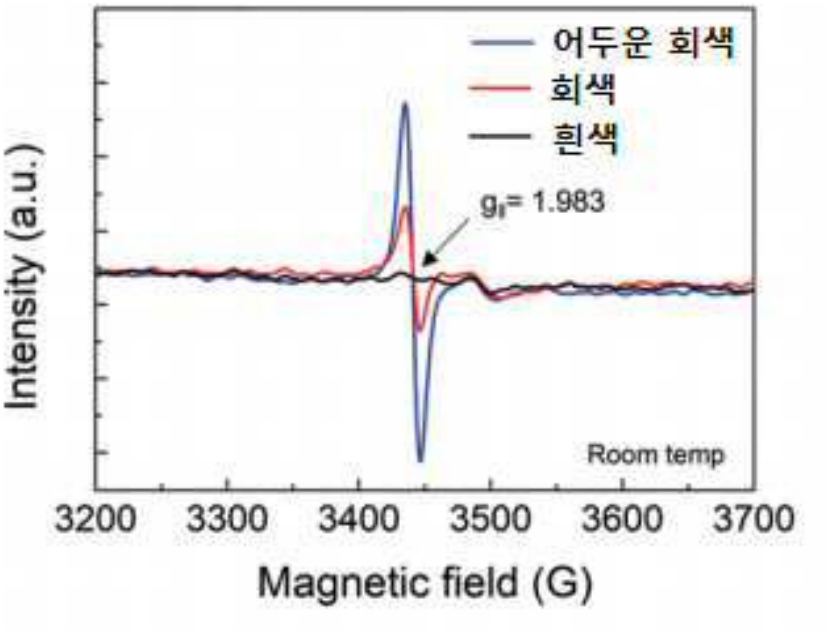
[0101] 본 발명자들은, 벌크, 축 방향 산소 결핍 복합체들의 도입을 통해 강유전체 BTO 입자들에서 마이크로웨이브 흡수의 조절 가능성을 입증하였다. 마이크론 크기의 BTO 입자들은 다양한 정도의 산소 결함 환경에서 합성되었다. 본 발명자들은 라만, EPR 측정을 통해 상기 더 어두운 BTO 입자들에 대해 증가하는 농도에서 축 방향 산소 결핍 복합체를 확인하였고, STEM-EELS 측정을 통해 상기 벌크를 포함하기 위해 그것들의 공간 분포를 확인하였다. 상기 도메인 월 운동의 둔화 및 더 어두운 입자 복합체들에 대한 BTO 입자/폴리우레탄(PU) 복합체에 대한 유전 손실의 증가인 그것들의 역할은 1 GHz 내지 18 GHz 범위의 마이크로웨이브 측정을 통해 확인되었다. 흰색 입자 복합체들보다 15 배 더 많은 산소 결핍을 도입함으로써, 상기 손실 탄젠트는 35% 증가하였고 상기 반사 손실은 -26 dB 향상되었다. 상기 값들은 쌍극자 공진의 도입 또는 변형은 없으나 상기 도메인 월 운동에 대한 효과적인 제어를 통해 그것들의 본질적인 한계를 넘어서 강유전체 산화물 나노구조체의 상기 마이크로웨이브 흡수 특성들을 향상하는 흥미로운 가능성을 제시한다.

[0103] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

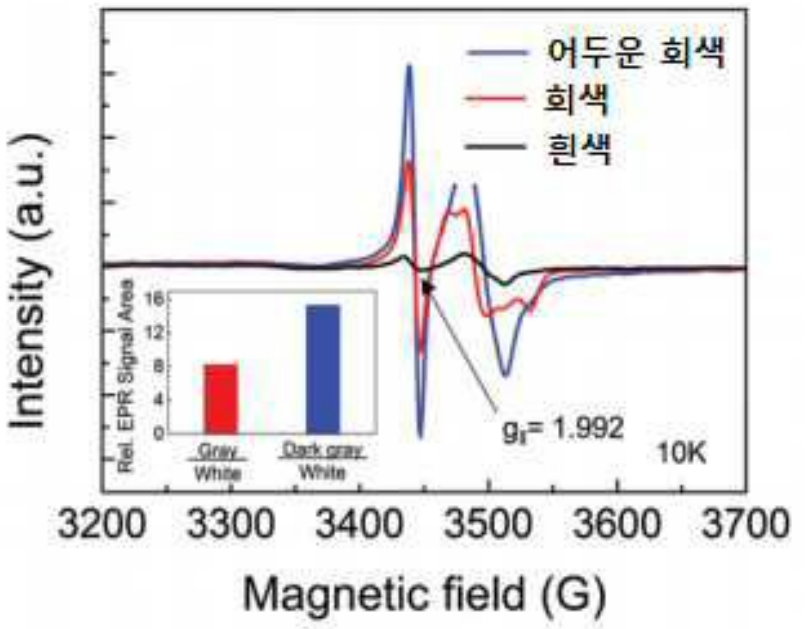
[0104] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

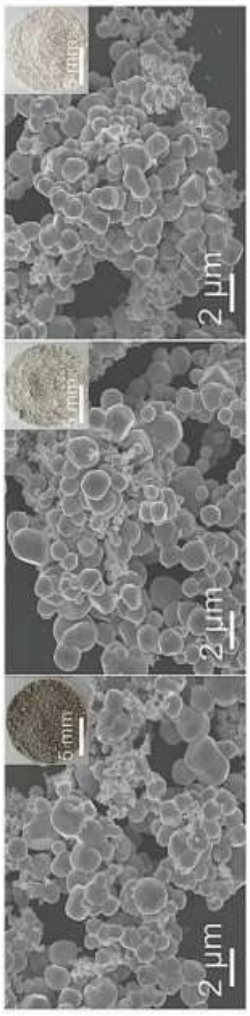
도면1a


어두운 회색
회색
흰색
$g_{\parallel}$= 1.983
Room temp
Intensity (a.u.)
3200
3300
3400
3500
3600
3700
Magnetic field (G)

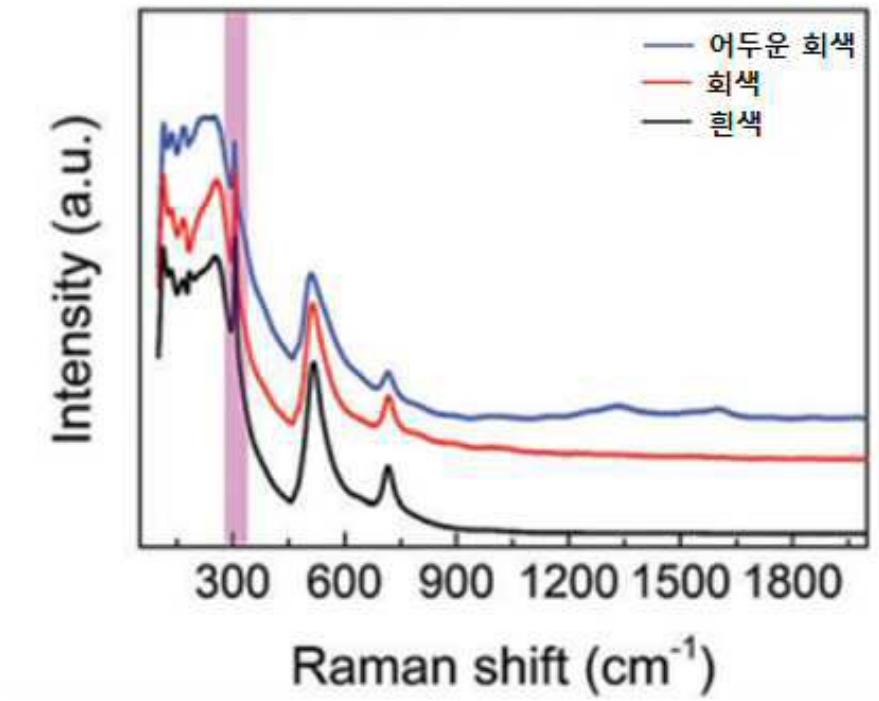
도면1b


어두운 회색
회색
흰색
$g_{\parallel}$= 1.992
10K
Rel. EPR Signal Area
16
12
8
4
0
Gray
White
Dark gray
White
Intensity (a.u.)
3200
3300
3400
3500
3600
3700
Magnetic field (G)

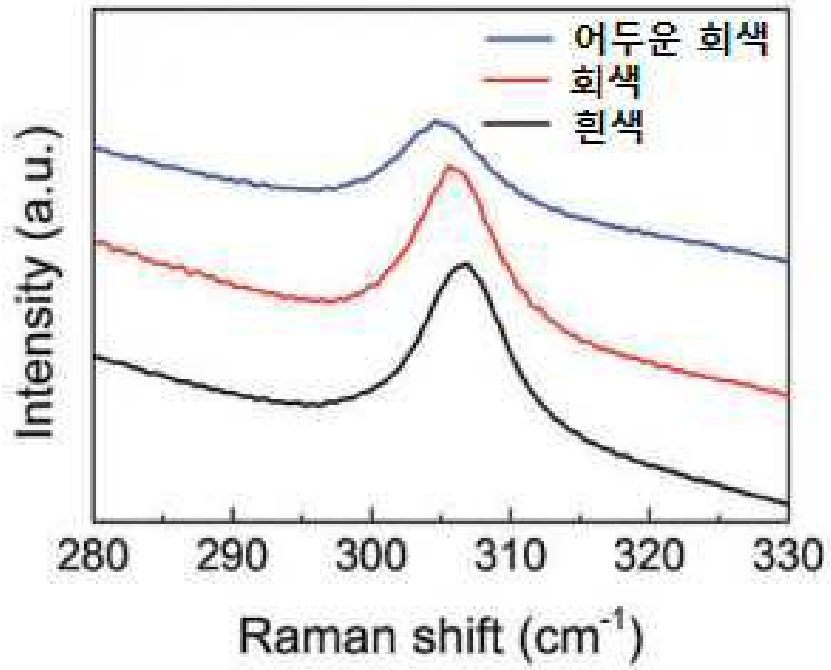
도면2a



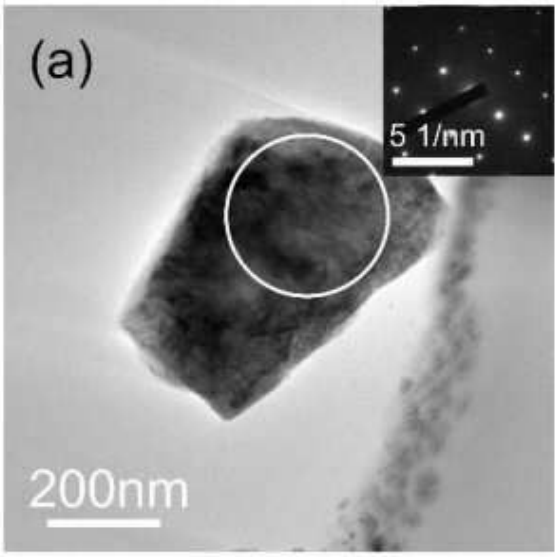
도면2b


어두운 회색
회색
흰색
Intensity (a.u.)
300 600 900 1200 1500 1800
Raman shift (cm-1)

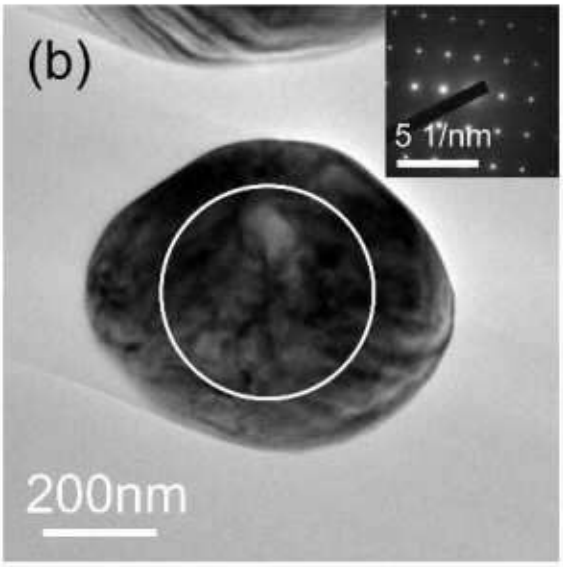
도면2c


어두운 회색
회색
흰색
Intensity (a.u.)
280 290 300 310 320 330
Raman shift (cm-1)

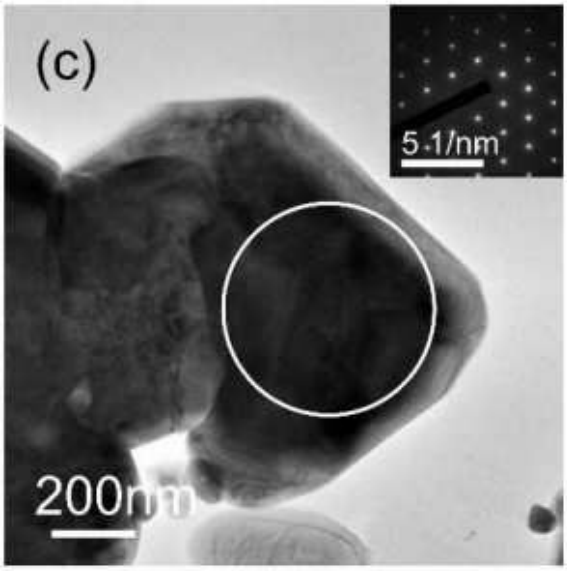
도면3a



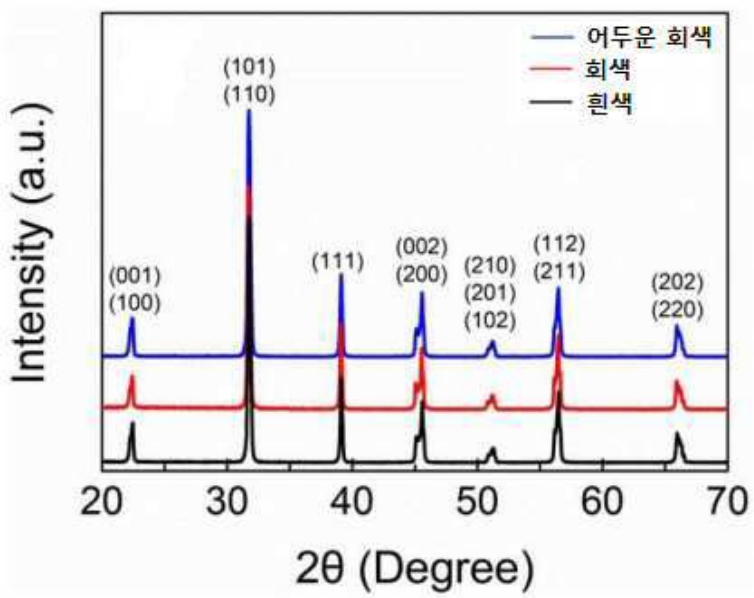
도면3b



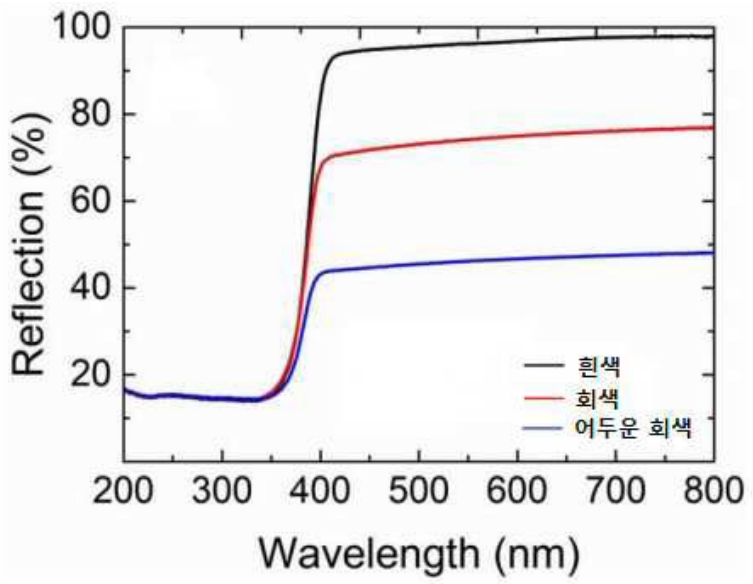
도면3c


(c)
5.1/nm
200nm

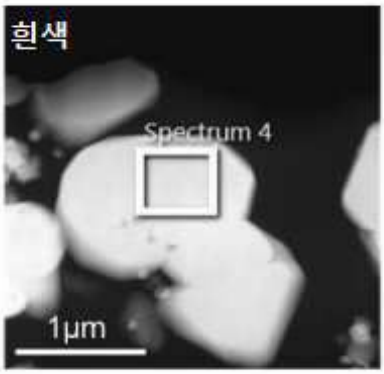
도면3d


어두운 회색
회색
흰색
(101)
(110)
(001)
(100)
(111)
(002)
(200)
(210)
(201)
(102)
(112)
(211)
(202)
(220)
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
2θ (Degree)

도면3e

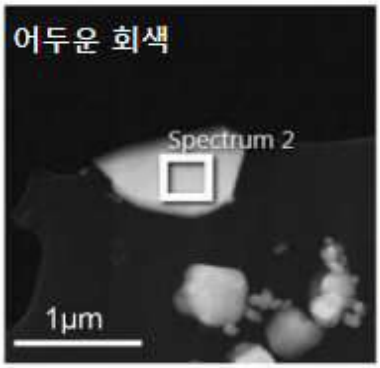


도면4a



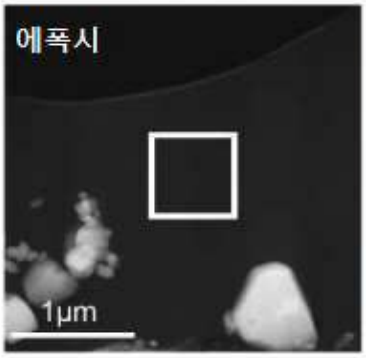
Element	Wt%	Atomic %
C	0.00	0.00
O	13.55	46.06
Na	0.07	0.17
Si	0.13	0.25
Cl	0.01	0.01
K	0.01	0.01
Ti	16.60	18.85
Cu	15.25	13.06
Ga	0.15	0.12
Ba	54.23	21.48
Total:	100.00	100.00

도면4b



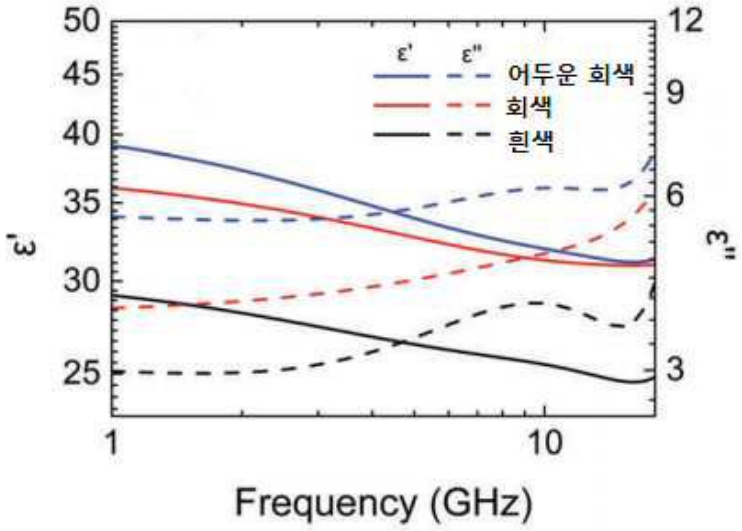
Element	Wt%	Atomic %
C	0.05	0.32
O	3.40	15.97
Na	0.06	0.21
Si	0.17	0.46
Cl	0.01	0.03
K	0.00	0.00
Ti	17.76	27.86
Cu	19.08	22.56
Ga	0.16	0.18
Ba	59.29	32.43
Total:	100.00	100.00

도면4c

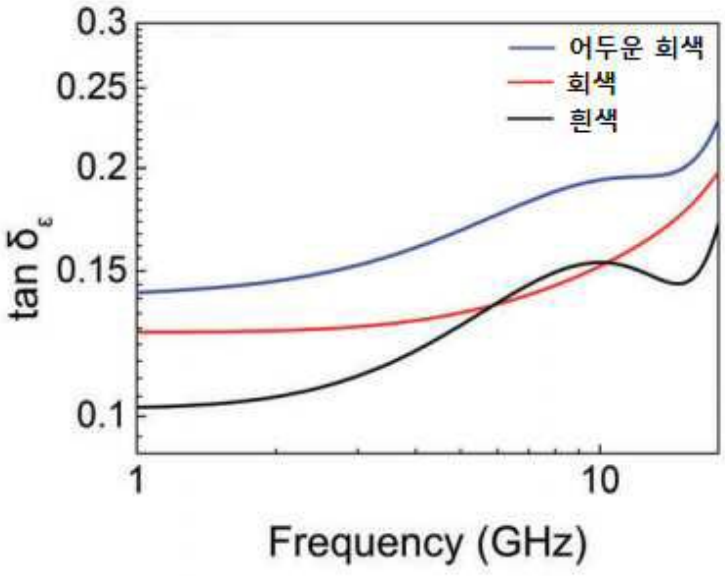


Element	Wt%	Atomic %
C	72.04	86.59
O	10.04	9.06
Na	0.04	0.03
Si	0.55	0.28
Cl	0.69	0.28
K	0.02	0.01
Cu	15.64	3.55
Ga	0.97	0.20
Total:	100.00	100.00

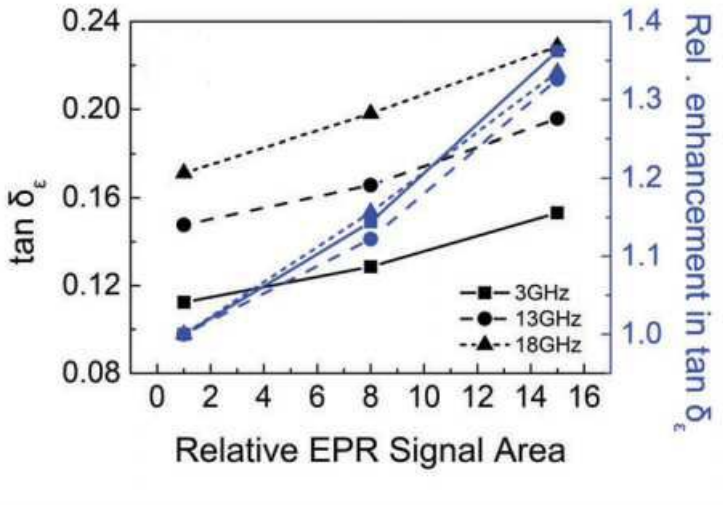
도면5a



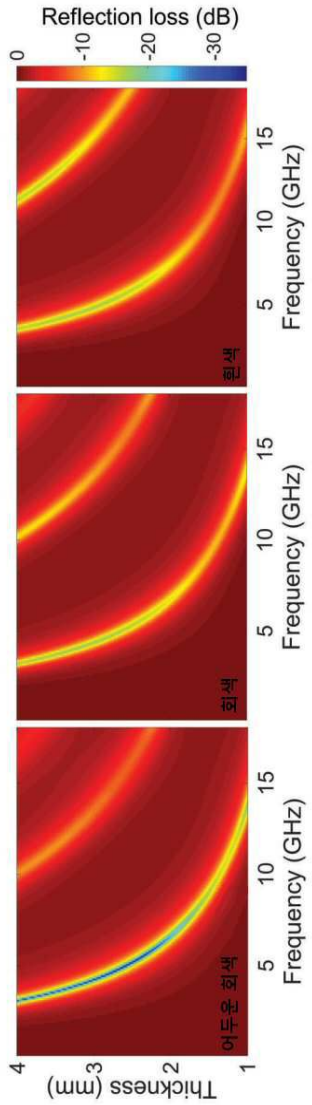
도면5b



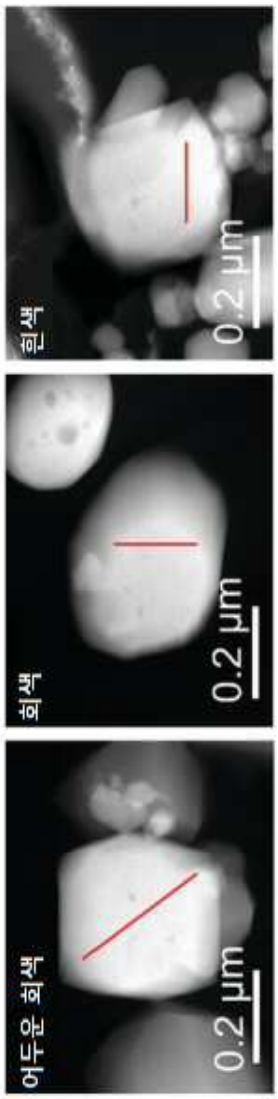
도면5c


0.24
0.20
0.16
0.12
0.08
tan δε
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
Rel . enhancement in tan δε
3GHz
13GHz
18GHz
0 2 4 6 8 10 12 14 16
Relative EPR Signal Area

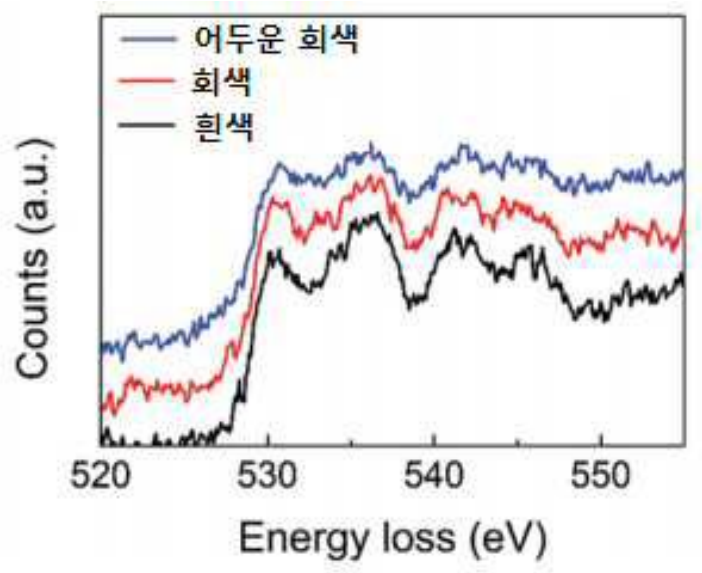
도면5d


Reflection loss (dB)
0
-10
-20
-30
Frequency (GHz)
5
10
15
흰색
흰색
어두운 회색
Thickness (mm)
4
3
2
1

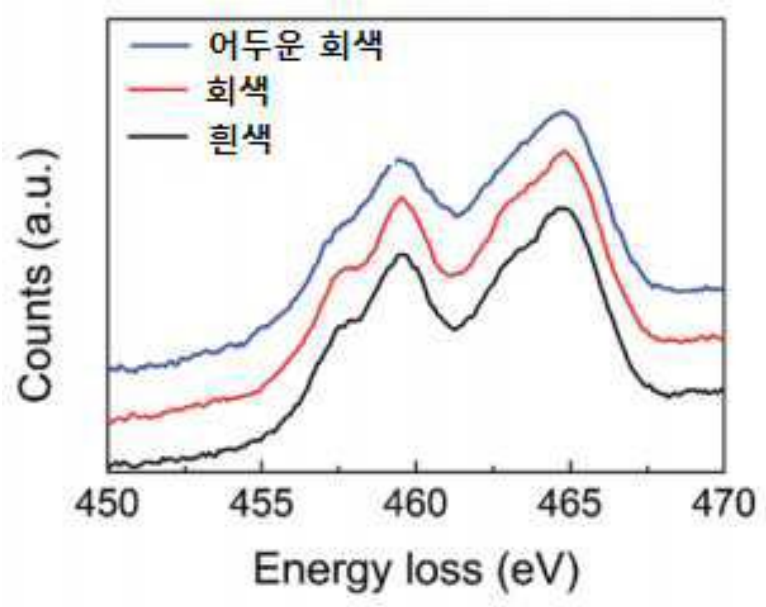
도면6a


흰색
0.2 μm
회색
0.2 μm
어두운 회색
0.2 μm

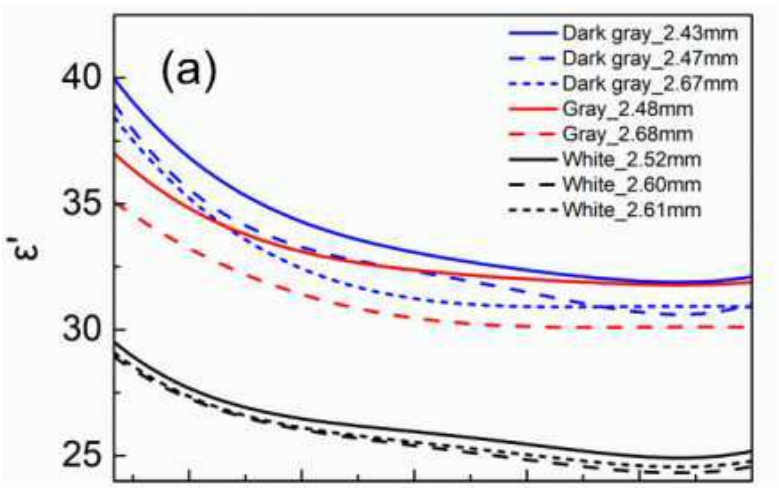
도면6b


어두운 회색
회색
흰색
Counts (a.u.)
520
530
540
550
Energy loss (eV)

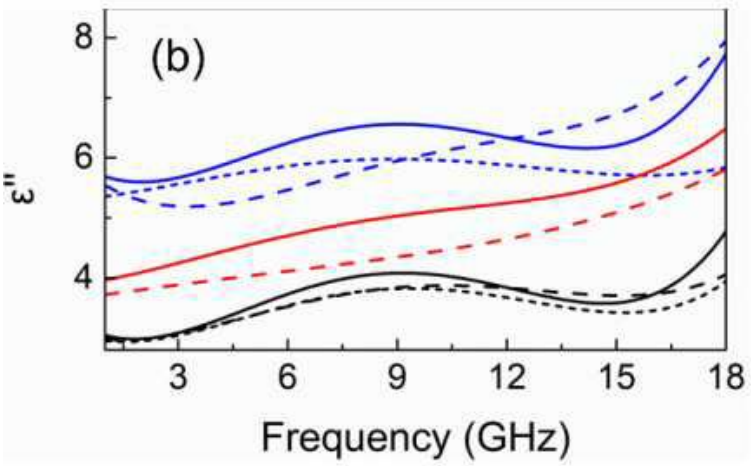
도면6c


어두운 회색
회색
흰색
Counts (a.u.)
450
455
460
465
470
Energy loss (eV)

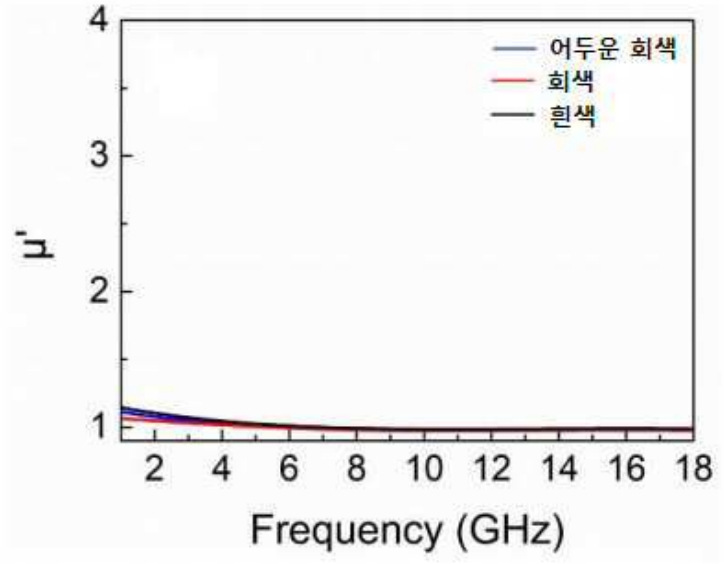
도면7a


(a)
Dark gray_2.43mm
Dark gray_2.47mm
Dark gray_2.67mm
Gray_2.48mm
Gray_2.68mm
White_2.52mm
White_2.60mm
White_2.61mm
ε'
40
35
30
25

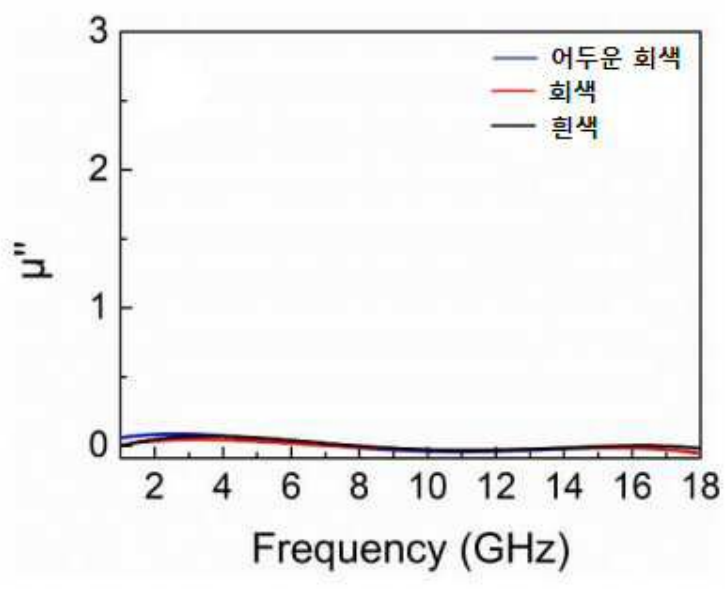
도면7b


(b)
8
6
4
μ''
3
6
9
12
15
18
Frequency (GHz)

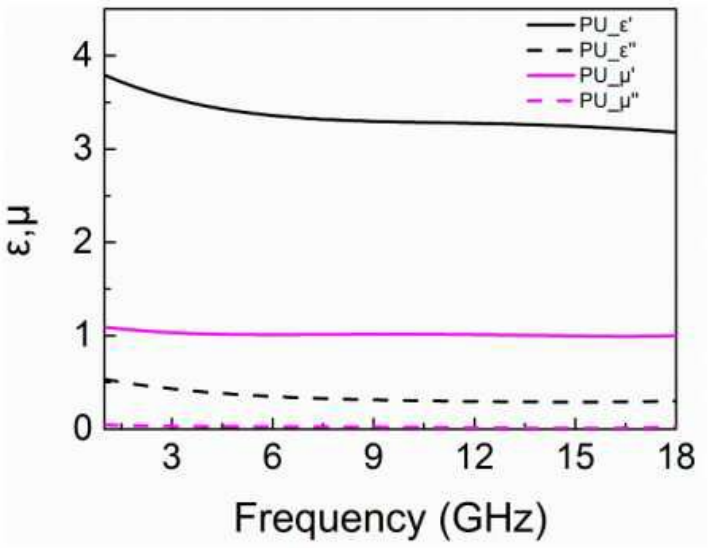
도면8a


어두운 회색
회색
흰색
4
3
2
1
μ'
2
4
6
8
10
12
14
16
18
Frequency (GHz)

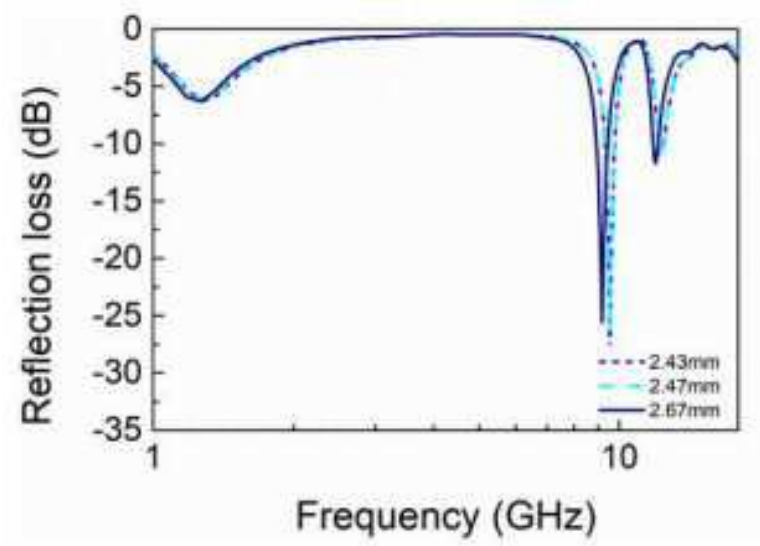
도면8b



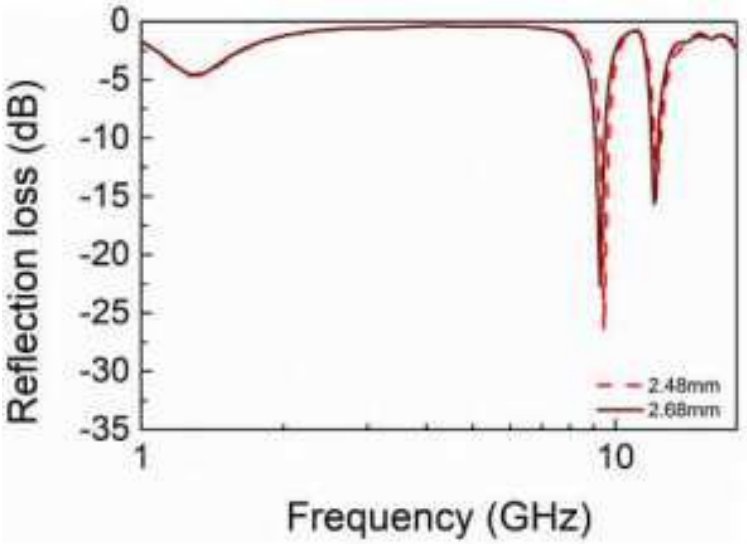
도면9



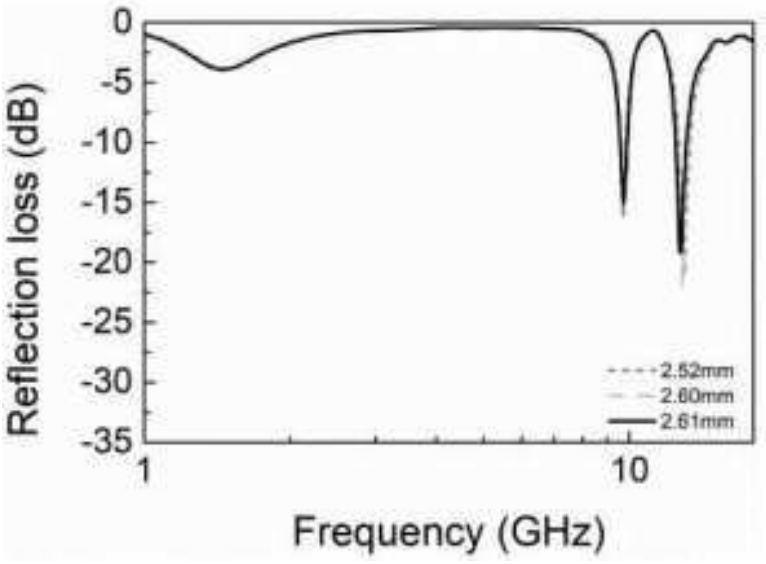
도면10a


Reflection loss (dB)
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
1
10
Frequency (GHz)
2.43mm
2.47mm
2.67mm

도면10b


Reflection loss (dB)
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
1
10
Frequency (GHz)
2.48mm
2.68mm

도면10c


0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
Reflection loss (dB)
1
10
Frequency (GHz)
2.52mm
2.60mm
2.61mm