

(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃ 세라믹스의 저온소결과 마이크로파 유전특성

신동순^{†*} · 최영진* · 박재관 · 박재환 · 남 산*

한국과학기술연구원 복합기능세라믹스연구센터

*고려대학교 재료공학과

(2002년 4월 24일 접수; 2002년 5월 15일 승인)

Low Temperature Sintering and Microwave Properties in (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃ Ceramics

Dong-Soon Shin^{†*}, Young-Jin Choi*, Jae-Gwan Park, Jae-Hwan Park and Sahn Nahm*

Multifunctional Ceramics Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received April 24, 2002; Accepted May 15, 2002)

초 록

(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃ 마이크로파 유전체 세라믹스에 alumino borosilicate계 유리를 5~30 wt% 첨가하여 저온소결 특성과 마이크로파 유전 특성을 조사하였다. (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃에 alumino borosilicate계 유리를 첨가함으로써 소결온도를 1350°C에서 950°C로 낮추었으며, 유리의 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도의 증가 및 입성장이 뚜렷이 나타났고 20~30 wt%의 유리가 첨가된 영역에서는 95%의 상대밀도를 갖는 소결체를 얻을 수 있었다. (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃에 20 wt%의 alumino borosilicate계 유리를 첨가함으로써 950°C에서 유전율(ϵ_r)은 15~16, 품질계수(Q×f)는 8000이었으며, 이때 공진주파수의 온도계수(τ_{cf})는 -45 ppm/°C을 나타내었다.

ABSTRACT

The effects of alumino borosilicate glass composition on the densification and the microwave properties of (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃ ceramics were studied. As the amount of glass increase, the density of ceramics increases and grain growth enhances. When 20~30 wt% of glass added, it was densified to over 95% of (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃ theoretical density. (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃ ceramic sintered at 950°C exhibits dielectric constants of 15~16, quality factor of 8000 and temperature coefficient of resonant frequency of -45 ppm/°C by adding 20 wt% alumino borosilicate glass.

Key words : (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃, Microwave ceramics, Low temperature sintering, Alumino borosilicate glass

1. 서 론

최근 이동통신과 위성통신의 급속한 발전으로 마이크로파 대역의 주파수 이용이 급격히 증가되고 있으며, 통신용 전자 부품으로 사용되는 마이크로파 유전체 세라믹스의 소형화, 저가격화, 고기능화의 요구가 점점 더 증대되고 있다. 이러한 요구에 부응하기 위하여 기관의 집적화와 수동부품의 모듈화를 동시에 구현할 수 있는 저온 동시소성 세라믹(Low Temperature Cofired Ceramic)기술에 많은 관심이 집중되고 있는데,^{1,2)} 현재까지의 LTCC는 거의 대부분이 LCR 수동소자를 내장하지 않는 단순한 집적회로 형태로서 신호전달에 유리한 유전율이 낮은 기관

에 대한 연구가 주로 이루어져 왔다. 그러나, 필터와 안테나 같은 능동 분산회로 소자를 구현하기 위해서는 유전율이 10~100 정도의 마이크로파 유전체 세라믹스 재료가 요구되는데 일반적으로 유전체 필터나 공진기로 사용되는 마이크로파 세라믹에는 (Zr,Sn)TiO₄^{3,4)}와 (Mg,Ca)TiO₃⁵⁻⁷⁾가 대표적이며 이와 같은 세라믹들은 뛰어난 마이크로파 특성을 가지고 있지만 소성온도가 높아 전기전도도가 우수한 Ag, Au, Cu 등의 전극과 동시소성하기 어렵다는 단점이 있다.

이 가운데서 (Mg,Ca)TiO₃는 마이크로파용 세라믹 유전체 필터로 널리 사용되고 있는데, ilmenite 구조의 MgTiO₃와 perovskite 구조의 CaTiO₃의 두 상이 공존되어 있는 상태의 복합체이며,⁸⁻¹⁰⁾ MgTiO₃에 CaTiO₃의 첨가량에 따른 활발한 연구가 진행되어 왔다. 그러나, 이와 같은 (Mg,Ca)TiO₃계 마이크로파 유전체 역시 1300°C 이상의 고온에서 소결해야 하는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 CaTiO₃

[†]Corresponding author : Dong-Soon Shin

E-mail : zootysds@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5504 Fax : +82-2-958-5489

가 7 mol% 첨가되었을 때 공진주파수의 온도계수가 0에 가까운 값을 가지고 마이크로파 유전특성이 우수한 (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃ 마이크로파 유전체 세라믹⁵⁾을 기본 조성으로 하여 alumino borosilicate계 유리의 첨가에 의한 저온소결을 시도하였으며, LTCC에서 온 전극과 동시에 소성한다는 것을 전제로하여 950°C 부근에서의 소성거동과 마이크로파 유전 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

유리조성은 Sci-Glass software package와 예비실험을 통하여 유리전이온도가 낮으면서 유전손실이 작은 조성인 alumino borosilicate계(코드명 : PS-1) 유리조성을 선정하였으며, 각 원료분말을 정량비로 칭량하여 건식 혼합한 후 백금도가니에 넣고 1300°C의 온도에서 2시간 유지한 뒤에 물성분석을 위한 시편을 황동 몰드에서 제조한 후 나머지 용융액은 수냉조에서 급냉하였다. 물성분석을 위한 유리 시편은 유리전이온도(T_g) 부근의 온도에서 annealing함으로써 내부 스트레인을 제거한 후 4.5 × 4.5 × 25 mm³의 bar로 가공하여 dilatometer(Tokyo Dilatronic, Japan)로 유리의 전이점과 연화점을 측정하였고, 수냉조에서 급냉시켜 만들어진 유리는 조분쇄한 후 습식 볼밀링으로 30시간 분쇄하여 유리 분말을 제조하였다.

(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃ 세라믹은 출발원료로 MgO, TiO₂, CaCO₃(99.9%, High Purity Chem. Co., Japan)를 사용하였다. 조성은 (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃로 고정하였으며 일반적인 고상반응법을 이용하여 시편을 준비하였다. 각각의 원료들은 유효숫자 소수점 4자리까지 정량비로 칭량한 후 탈이온수와 지르코니아 불을 이용하여 24시간 혼합하였으며, 이를 100°C 이상의 온도에서 충분히 건조한 뒤 5°C/min의 승온속도로 1200°C까지 가열한 후 2시간 동안 유지하여 하소하였다.⁵⁾ 하소한 분말에는 제조된 PS-1 유리 저온소결 첨가제를 5~30 wt% 범위로 첨가하여 다시 볼밀을 이용하여 24시간 동안 혼합, 분쇄한 후 건조하였다.

이와 같이 합성된 분말에 성형성을 향상시키기 위하여 2 wt%의 PVA(Poly-Vinyl Alcohol)를 binder로 첨가한 후 체거름을 통하여 조립화 하였으며 1000 kg/cm²의 압력으로 직경 10 mm, 두께 5 mm의 디스크 형태로 일축가압 성형하였다. 시편의 소결은 5°C/min의 승온속도로 900, 950, 1000°C의 온도에서 2시간동안 소결한 후 로냉하였다.

소결온도 및 소결 첨가제에 따라 생성된 상 합성여부를 살펴보기 위해 소결체를 분쇄한 후 X-ray diffractometer(Rigaku, Japan)를 사용하여 Cu-K α , 40 kV, 30 mA, 0.02°/min의 조건으로 X선 회절분석을 행하였다. 소결체의 밀도는 Archimedes법을 이용하여 측정하였고, 유리가 첨가된 (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃의 이론밀도(theoretical density)는 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$D = (W_1 + W_2)/(W_1/D_1 + W_2/D_2) \quad (1)$$

여기서 W₁과 W₂는 각각 (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃와 유리 혼합물의 무게비이며 D₁과 D₂는 각각 (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃와 유리의 밀도이다.

마이크로파 유전체의 미세구조를 알아보기 위해서 소결체의 양면을 1 μ m의 다이아몬드 연마재로 연마한 후 thermal etching하여 주사전자현미경(4100, Hitachi, Japan)으로 관찰하여 결정립 크기와 소결성을 확인하였고, 소결체의 부분적인 상의 확인은 전자선 미소영역분석기(Electron probe microanalyzer, JEOL, Japan)을 이용하였다. 마이크로파 유전특성은 Hakki-Coleman 방법과 금속 공진기 방법을 사용하여 network analyzer(8720C, Hewlett-Packard, USA)로 유전상수(ϵ_r)와 품질계수(Q \times f) 및 공진주파수의 온도계수(τ_{cf})를 측정하였다.¹¹⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리의 물성분석

PS-1 모유리에 대한 dilatometer 곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 유리의 전이점(transition point : T_g)은 그림에서 곡선의 굴곡부로 450°C이고, 연화점(softening point : T_s)은 479°C로 나타났으며, 이는 1000°C 이하의 범위인 LTCC 소성온도에서도 액상을 형성하여 소결을 도울 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구에서 유리가 저온소결용 조제로 적용될 때 생성될 수 있는 결정상을 알아보기 위하여 모유리의 X선 회절분석을 실시한 결과 Fig. 2(a)와 같이 상온에서는 전형적인 유리의 할로우 패턴(Halo Pattern)이 나타났고, 유리분말을 950°C에서 열처리하여 분석해 본 결과 부분적으로 유리는 Mg₂SiO₅의 결정상이 형성되었음을 알 수 있었다.

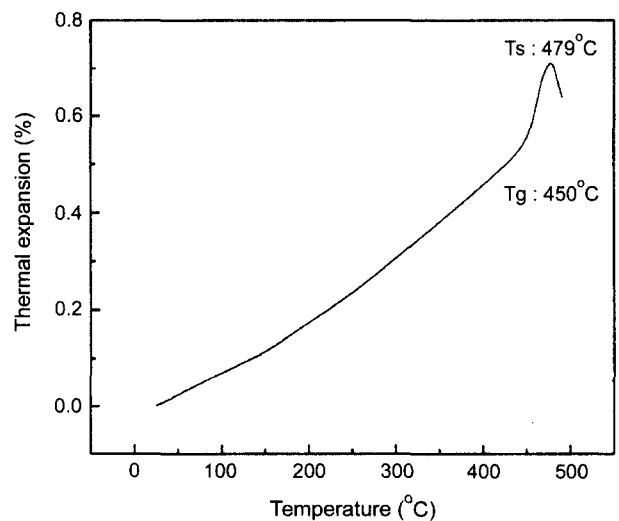


Fig. 1. Dilatometer curve of PS-1 glass.

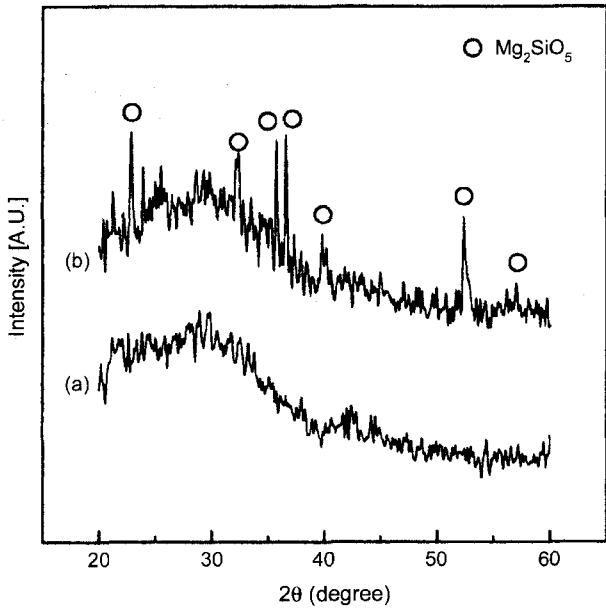


Fig. 2. XRD patterns of (a) PS-1 glass powder and (b) powder sintered at 950°C.

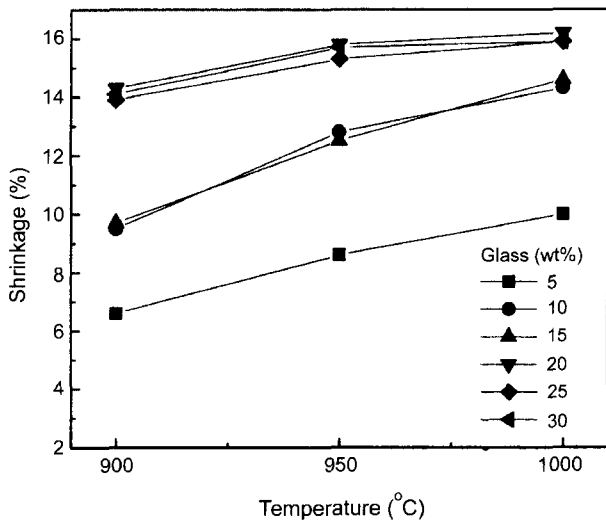


Fig. 3. Shrinkage of $(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$ with different PS-1 glass addition sintered at various temperatures.

3.2. 소결특성 및 미세구조

PS-1 유리의 첨가량을 변화시키면서 900, 950, 1000°C에서 소결한 $(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$ 의 수축을 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 수축율은 증가하였으며, 특히 유리를 20 wt% 이상 첨가하여 950°C에서 소결한 시편의 경우에는 15% 이상의 수축율을 나타냈고, 이는 일반적으로 보고되고 있는 1350°C에서 소결한 $(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$ 에 가까운 수축율이다.⁵⁾ Fig. 4에서는 900, 950, 1000°C에서 소결한 시편의 유리 함량에 따른 상대밀도의 변화를 보여주고 있다. 유리의 함량이 증가할수록 수축을

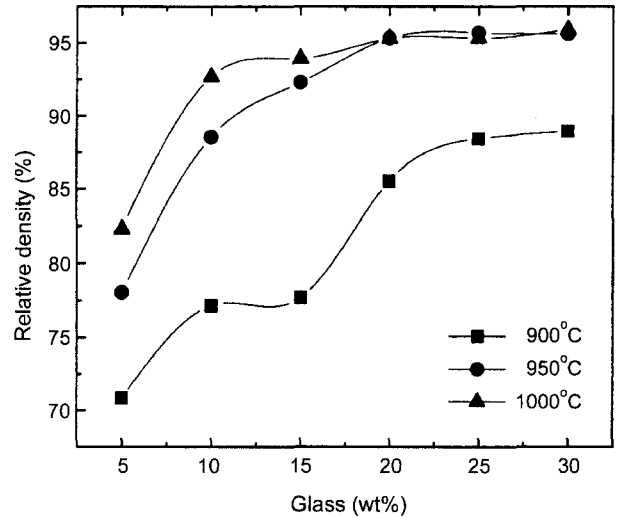


Fig. 4. Relative densities of $(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$ with different PS-1 glass addition sintered at various temperatures.

과 마찬가지로 상대밀도 역시 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 소결온도가 1000°C 이하라는 것을 감안할 때 실제로 소결수축에 기여하는 물질은 저융점 성분인 유리에 한정되기 때문이며, 이는 본 연구에서 저온소결 조제로 사용된 PS-1 유리가 낮은 전이점과 연화점으로 인해 900~950°C 범위에서 액상을 형성하여 소결에 영향을 미친것으로 판단된다.

Fig. 5는 LTCC에서 관심있는 온도인 950°C의 소결온도에서 PS-1 유리의 함량을 다르게 변화시켜 소결한 시편의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 미세구조 사진이다. 유리의 함량이 적은 시편에서는 유리의 연화로 인한 유동성이 작아서 입자 성장의 정도가 작지만, 20 wt% 이상 유리의 함량이 증가하면 액상이 형성되고 이에 의해 뚜렷한 입성장을 나타내며 소결에 의한 치밀화를 보여주고 있다. 이와 같이 유리가 일정범위로 첨가됨으로서 나타나는 소결성의 향상에 대해 알아보기 위해 PS-1 유리를 20 wt% 첨가하여 900~1000°C에서 소결한 시편의 XRD 결과를 Fig. 6에 나타내었고, 동시에 950°C에서 소결한 시편을 전자선 미소영역분석기를 통해 관찰한 정량분석 결과를 Fig. 7과 Table 1에 나타내었다. Fig. 6에 나타난 XRD 결과를 보면 유리를 첨가하지 않고 1350°C에서 소결한 $(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$ 는 서로 다른 결정구조를 하고 있으므로 이론적으로는 고용되지 않은 $MgTiO_3$ 상과 $CaTiO_3$ 상이 형성되었고, PS-1 유리를 20 wt% 첨가하여 900~1000°C에서 소결한 $(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$ 의 상은 $MgTiO_3$ 상과 $CaTiO_3$ 상이 형성된 가운데 유리의 결정화로 인해 생성된 Mg_2SiO_5 결정상이 부분적으로 나타났음을 확인하였다. 그러나, 전체적으로 보면 PS-1 유리의 첨가량과 소결온도에 따라 상들은 크게 변화하지 않았음을 알 수 있다. 미세구

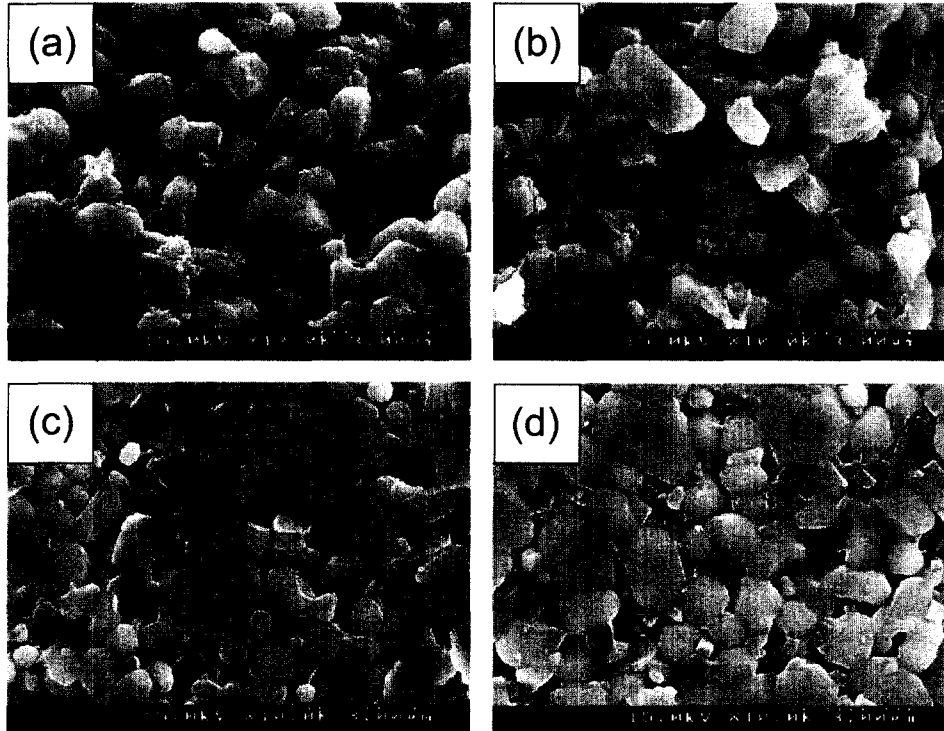


Fig. 5. SEM photographs of (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃ with different PS-1 glass addition sintered at 950°C : (a) 5 wt% (b) 10 wt% (c) 20 wt% (d) 30 wt%.

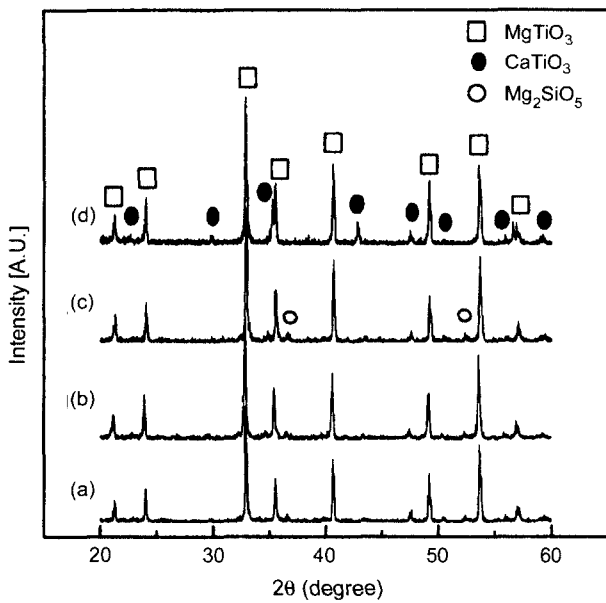


Fig. 6. XRD patterns of (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃ with 20 wt% PS-1 glass addition sintered at (a) 900°C (b) 950°C (c) 1000°C and (d) no glass addition (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃ sintered at 1350°C.

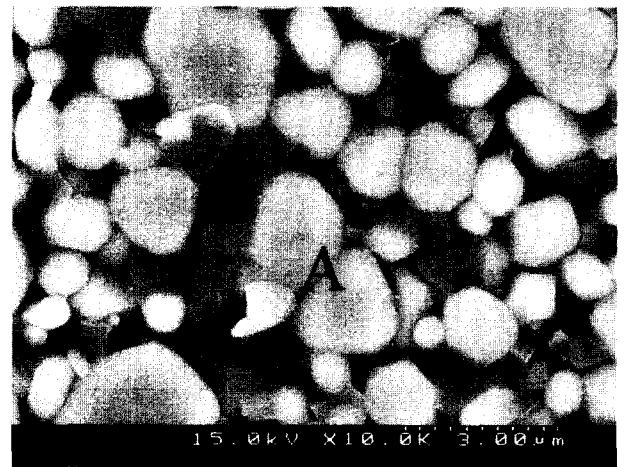


Fig. 7. EPMA analysis of (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃ with 20 wt% PS-1 glass addition sintered at 950°C.

Table 1. EPMA Analysis of (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃ with 20 wt% PS-1 Glass Addition Sintered at 950°C (% Oxide)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	TiO ₂
A	7.115	1.606	39.235	3.659	1.703	46.686
B	25.657	16.243	17.395	23.146	1.246	16.315

조상에서는 크게 어두운 부분과 밝은 부분으로 상이 나타나고 있는데 어두운 흑색의 상이 넓게 퍼져 있는 것을

볼 수 있고, 이는 Table 1(b)로 나타났으며 주로 유리조성인 것으로 판단된다. MgTiO₃와 CaTiO₃는 서로 다른 결정

구조를 하고 있으므로 이론적으로는 고용되지 않으나 Nakata 등은 $MgTiO_3$ 와 $CaTiO_3$ 가 서로 일부분 치환된다고 보고하였고,¹⁰⁾ 소량의 첨가물은 그 고용한계가 실제로 알려져 있지 않아 정확한 예측은 할 수 없으나 모상의 결정구조대로 고용된다.¹²⁾ 따라서 Table 1(A)는 $MgTiO_3$ 가 주성분인 영역에 약간의 Ca가 일부 고용되어 나타난 결과로 판단되며, 측정장비의 분해능을 고려할 때 $MgTiO_3$ 상 경계 부근의 유리 조성으로 판단된다. 이상의 XRD와 EPMA 분석 결과를 종합하면 저온소결 조제로 PS-1 유리를 첨가한 $(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$ 는 950°C에서 유리의 액상으로 인한 소결의 치밀화가 나타나고 있음을 알 수 있었다.

3.3. 소결체의 마이크로파 유전특성

Fig. 8은 PS-1 유리의 첨가량에 따라 950°C와 1000°C에서 소결한 $(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$ 시편의 유전율 변화를 관찰한 것이다. 일반적으로 밀도가 증가하면 유전율이 증가하나, Fig. 8에서는 유리의 함량에 따라 유전율이 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 이는 비슷한 상대밀도를 나타내고 있는 시편에서 저온소결 조제로 첨가한 PS-1 유리의 유전율이 $(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$ 의 그것에 비해 상대적으로 낮아 유리의 첨가량이 증가할수록 감소하는 것으로 판단되며 유리를 20 wt% 첨가하여 950°C에서 소결한 $(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$ 시편의 유전율(ϵ_r)은 15~16 범위의 값으로 순수한 $(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$ 의 값 보다는 다소 낮았다. 품질계수(Q×f)의 경우도 유전율 변화와 유사한 경향을 나타내는 것을 Fig. 9에서 확인할 수 있는데, 유리의 첨가량이 증가할수록 품질계수 역시 감소하였다. 일반적으로는 유전체 세라믹스에서 밀도의 증가 역시 품질계수 값의 증가와 깊은 연관이 있는 것으로 알려져 있으며 이는 밀도가 증가할

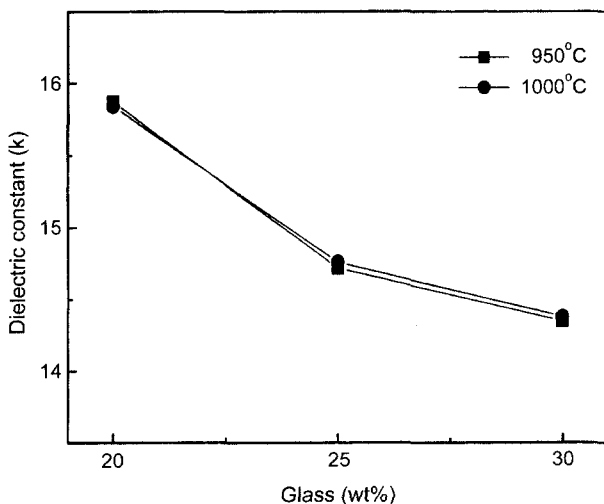


Fig. 8. Dielectric constants of $(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$ with different PS-1 glass addition sintered at 950°C and 1000°C.

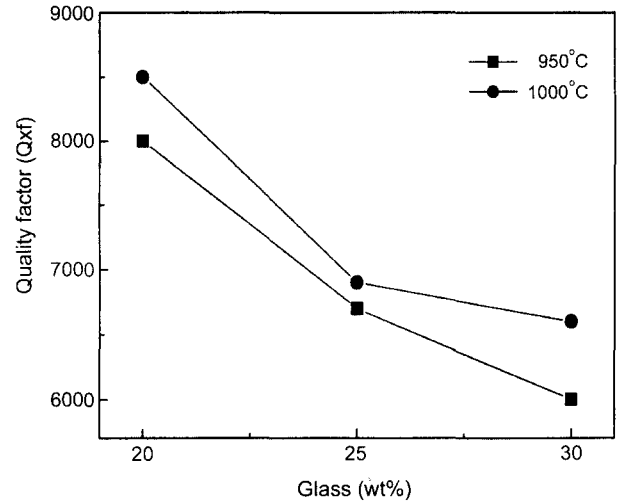


Fig. 9. Quality factor of $(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$ with different PS-1 glass addition sintered at 950°C and 1000°C.

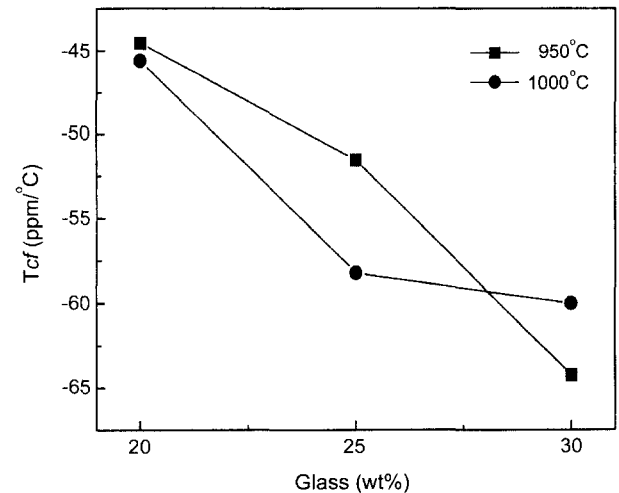


Fig. 10. Temperature coefficient of resonant frequency of $(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$ with different PS-1 glass addition sintered at 950°C and 1000°C.

수록 시편이 고르게 충전되면서 가지는 조직의 균일성 때문이다. 그러나, 본 연구에서는 유전율의 경우와 마찬가지로 비슷한 상대밀도를 가지는 시편에서의 측정 결과이며, 이것은 용점이 낮은 저온소결 첨가제가 고온에서 반응하여 액상을 형성하여 시편내의 불순물로 존재하여 손실인자로 작용하기 때문인 것으로 판단된다.

한편, Fig. 10은 PS-1 유리의 첨가량에 따라 950°C와 1000°C에서 소결한 $(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$ 의 공진주파수의 온도계수(τ_{cf})를 보여주고 있다. 세라믹 유전체가 사용되는 온도범위는 상황에 따라 다양하게 적용되며 일반적으로 $\pm 5 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 범위가 회로의 안정성을 위한 적정범위로 사용되고 있다. 유리를 첨가하지 않은 순수한 $(Mg_{0.93}Ca_{0.07})$

TiO₃는 τ_{cf} 가 0에 가까운 값을 나타내는 결과와 그 값이 조성에 의존하고 있음을 인지할 때 본 연구에서 첨가된 PS-1 유리는 음(-)의 τ_{cf} 값을 가짐을 예상할 수 있으며 본 연구에서 얻은 음(-)의 값은 MgTiO₃에 +800 ppm/°C 값으로 양의 온도계수를 가지고 있는 CaTiO₃의 몰비를 조절하여 온도계수를 0에 가깝게 보정할 수 있다.¹¹⁾

4. 결 론

(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃에 alumino borosilicate계 PS-1 유리를 5~30 wt% 첨가하여 합성하고 저온소결특성 및 마이크로파 유전특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조한 PS-1 유리의 전이점과 연화점은 450°C와 479°C였으며, X선 회절분석결과 950°C에서 유리의 결정상이 Mg₂SiO₅임을 확인하였다.

2. PS-1 유리를 20~30 wt% 첨가한 경우 (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃의 소결온도를 1350°C 보다 낮은 온도인 950°C에서 소결하여 상대밀도가 95% 이상의 소결체를 얻었다.

3. X선 회절분석과 미세구조 분석을 통하여 PS-1 유리의 첨가량이 증가함에 따라 액상에 의한 뚜렷한 입성장과 소결성 향상을 확인하였다.

4. (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃에 PS-1 유리를 20 wt% 첨가함으로써 950°C에서 마이크로파 유전특성은 유전율(ϵ_r) 15~16, 품질계수($Q \times f$)는 8000, 공진주파수의 온도계수(τ_{cf})는 -45 ppm/°C의 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 '차세대소재성형기술개발사업단'의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. R. R. Tummala, "Ceramic and Glass-ceramic Packaging in the 1990s," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [5] 895-908 (1993).
2. S. D. Park, H. G. Kang, Y. H. Park and J. D. Mun "LTCC and LTCC-M Technologies for Multichip Module," *J. Microelectronic & Packaging Soc.*, **6** [3] 25-35 (1999).
3. K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave Characteristics of (Zr,Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ Dielectric Resonators," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [4] 278-81 (1994).
4. T. Takada, S. F. Wang, S. Yoshikawa, S.-J. Jang and R. E. Newnham, "Effect of Glass Additions on (Zr,Sn)TiO₄ for Microwave Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [9] 2485-88 (1994).
5. D. W. Lee, J. H. Park, I. T. Kim, J. G. Park, Y. Kim and D. K. Choi, "Effect of B₂O₃ Addition on the Sintering Behavior and the Microwave Dielectric Properties of (Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO₃ Ceramics(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [3] 287-93 (1998).
6. H. Jantunen, R. Rautioaho, A. Uusimaki and S. Leppavuori "Preparing Low-loss Low-temperature Cofired Ceramic Material without Glass Addition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [11] 2855-57 (2000).
7. H. Jantunen, R. Rautioaho, A. Uusimaki and S. Leppavuori, "Compositions of MgTiO₃-CaTiO₃ Ceramic with Two Borosilicate Glasses for LTCC Technology," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** 2331-36 (2000).
8. D. Kolar and D. Suvorov, "High Permittivity Microwave Ceramics," *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **32** 751-60 (1995).
9. I. Burn, "Flux Sintered BaTiO₃ Dielectrics," *J. Mater. Sci.*, **17** 1398-408 (1982).
10. E. Nagata, J. Tanaka, M. Tsutumi and E. Bannai, "Distribution of Calcium Ion in the Crystal of MgTiO₃-CaTiO₃ System," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56** 3173-74 (1983).
11. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," *IRE Trans.*, **MTT-8** 402-10 (1960).
12. D. C. Woo, H. Y. Lee, J. H. Han, T. H. Kim and T. G. Choy, "Effect of Dopants on the Microwave Dielectric Properties of (1-x)MgTiO₃-xCaTiO₃ Ceramics(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [8] 843-53 (1997).