

(1-x)CaTiO₃-xYAlO₃계의 마이크로파 유전특성과 CaB₂O₄ 첨가제의 영향

강보경 · 김경용* · 김범수** · 김주선*[†] · 김병호

고려대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 나노재료연구센터

** (주)한위마이크로웨이브

(2002년 12월 10일 접수; 2002년 12월 27일 승인)

Microwave Dielectric Properties of (1-x)CaTiO₃-xYAlO₃ and its Low Temperature Densification by CaB₂O₄ Addition

Bo-Kyung Kang, Kyung-Yong Kim,* Beom-Soo Kim,** Joosun Kim,*[†] and Byong-Ho Kim

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

*Nano-Materials Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

**Korea First Microwave Co. Ltd., Icheon 467-841, Korea

(Received December 10, 2002; Accepted December 27, 2002)

초 록

고상합성한 CaTiO₃와 YAlO₃의 혼합분말을 소결하여 조성에 따른 미세조직과 고주파 유전특성의 변화를 조사하였다. CaTiO₃-YAlO₃ 고용체의 고주파 유전특성은 조성에 민감하게 의존하였다. 최적의 유전특성은 0.75CaTiO₃-0.25YAlO₃를 1500°C에서 3시간 소결하였을 때 유전율 47, 품질계수 35000, 공진주파수의 온도계수 +11 ppm/°C이었다. 동일 조성을 저온에서 치밀화 시키기 위하여 CaB₂O₄를 첨가하였을 때 1200°C 이상에서 완전 치밀화 되었으며, 1300°C에서 3시간 소결하였을 경우, 유전율 47, 품질계수 37000, 공진주파수의 온도계수 +17 ppm/°C로 유전특성의 저하 없이 저온에서 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. CaB₂O₄를 소결조제로 한 CaTiO₃-YAlO₃계 소결체는 5~7 GHz에서 중간유전율과 높은 품질계수를 갖는 고주파용 유전체재료로 활용이 기대된다.

ABSTRACT

Microwave dielectric properties have been investigated in the (1-x)CaTiO₃-xYAlO₃ (x=0.1~1.0) solid solution system. The mixtures of CaTiO₃ and YAlO₃ using solid state method were sintered at various temperatures. Their dielectric constants and related temperature coefficients were strongly depend on the composition of the solid solution. The optimum properties were recorded as for $\epsilon_r=47$, $Q \times f_0=35000$ and $\tau_f=+11 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ without sintering agent. Even at 1200°C, full densification has been achieved with addition of CaB₂O₄ in the 0.75CaTiO₃-0.25YAlO₃ composition. The sample of 0.3 wt%-CaB₂O₄ added 0.75CaTiO₃-0.25YAlO₃ sintered at 1300°C for 3 h showed optimum microwave dielectric properties of $\epsilon_r=47$, $Q \times f_0=37000$ and $\tau_f=+17 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, which demonstrates the promising candidates for microwave dielectric materials covering 5~7 GHz range.

Key words : Microwave dielectrics, CaTiO₃, YAlO₃, CaB₂O₄

1. 서 론

최근 이동, 위성통신 부품에 이용하기 위한 높은 품질 계수(Q), 안정된 공진주파수의 온도계수(τ_f) 및 높은 유전율(ϵ_r)을 가진 마이크로파 유전체에 대한 연구가 많다.^{1,2)} 마이크로파 유전체는 유전율이 60 이상인 고유전율재료, 4)~50 정도인 중간유전율 재료 그리고 30 이하의 저손실 재료로 나눌 수 있는데, 주로 BaO-Re₂O₃-TiO₂ (Re=

rare earth)계와 (Pb,Ca)ZrO₃와 같은 고유전율 유전체,^{3,4)} Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 및 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 같은 저손실, 저유전율의 복합 페롭스카이트계 유전체에 대한 연구가 많았다.⁵⁻⁷⁾ 한편 5~7 GHz의 고주파 대역에서 사용 가능한 중간유전율을 가진 유전체로는 (Zr,Sn)TiO₄⁸⁾와 (1-x)LaAlO₃-xCa(Sr)TiO₃계^{9,10)}가 있는데, 품질계수는 높으나, 유전율이 낮은 단점이 있다. 최근에 (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃계¹¹⁾에서 40 이상의 유전율을 얻은 것이 가장 우수하다.

복합 페롭스카이트형 화합물 중 YAlO₃¹²⁾는 유전율은 10 정도로 작으나 공진 주파수의 온도계수가 -60 ppm/°C로 음의 값을 가지며 품질계수가 높아 CaTiO₃¹³⁾와 고용체를 형성시킬 경우 5~6 GHz의 고주파 영역에서 우수한

[†] Corresponding author : Joosun Kim

E-mail : joosun@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5528 Fax : +82-2-958-5529

유전특성을 가질 것으로 예상된다. 한편, 우수한 고주파 유전특성을 보이는 조성의 개발 외에도 수동소자의 일체화 경향에 따라 고주파 유전체의 저온소결에 대한 관심 또한 매우 높다. 본 연구에서는 페롭스카이트 구조의 $(1-x)\text{CaTiO}_3\text{-}x\text{YAlO}_3$ 계 소결체를 제조하고 조성에 따른 미세조직 변화와 고주파 유전특성을 조사하였으며, CaB_2O_4 ¹⁴⁾를 소결조제로 첨가하여 유전특성의 저하 없는 저온 소결 가능성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

출발 물질로는 CaCO_3 (99.9% Yakuri, Japan), TiO_2 (99.9% Ferro, USA), Y_2O_3 (99.9% High Purity Chem., Japan)와 Al_2O_3 (99.9% Sumitomo Chem., Japan)를 사용하였다. CaCO_3 와 TiO_2 를 1:1의 mol 비로 칭량하여 에탄올, 지르코니아 불과 함께 폴리에틸렌 용기에 넣어 24시간 동안 불밀하여 혼합하였다. 혼합물은 120°C 에서 건조한 후 1100°C 에서 3시간 하소하여 CaTiO_3 로 고상합성 하였다. 또한 Y_2O_3 와 Al_2O_3 를 사용하여 앞에서와 같은 방법으로 칭량 혼합한 후 1200°C 에서 3시간 하소하여 YAlO_3 로 고상합성하였다. 한편 첨가물로 사용하기 위하여 CaCO_3 와 B_2O_3 를 1:1의 몰비로 칭량한 후 800°C 에서 3시간 하소하여 합성한 CaB_2O_4 분말도 준비하였다.

합성한 분말은 다시 $\text{CaTiO}_3\text{:YAlO}_3$ 의 몰비가 0.1~1.0이 되도록 혼합하였으며 이때, CaB_2O_4 를 0.1 wt%~1.2 wt% 첨가하여 에탄올, PVA(Polyvinyl Alcohol), 지르코니아 불과 함께 폴리에틸렌 용기에 넣은 후 24시간 동안 습식 혼합 및 분쇄한 분말도 준비하였다. 혼합된 분말은 120°C 에서 건조한 후 체가름하여 직경 10 mm의 금속 몰드를 사

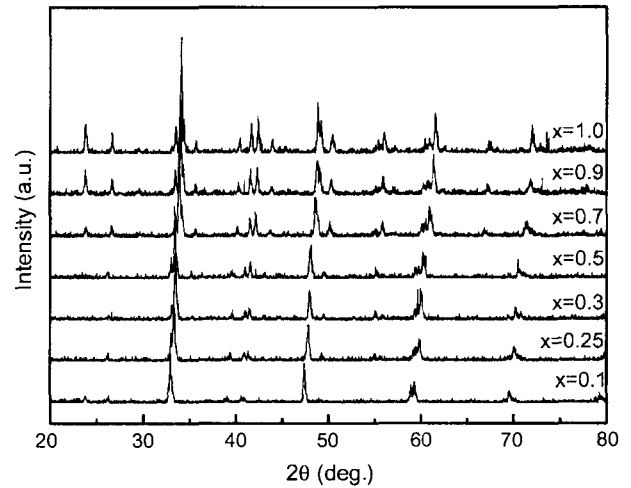


Fig. 1. XRD patterns of $(1-x)\text{CaTiO}_3\text{-}x\text{YAlO}_3$ samples sintered at 1500°C for 3 h.

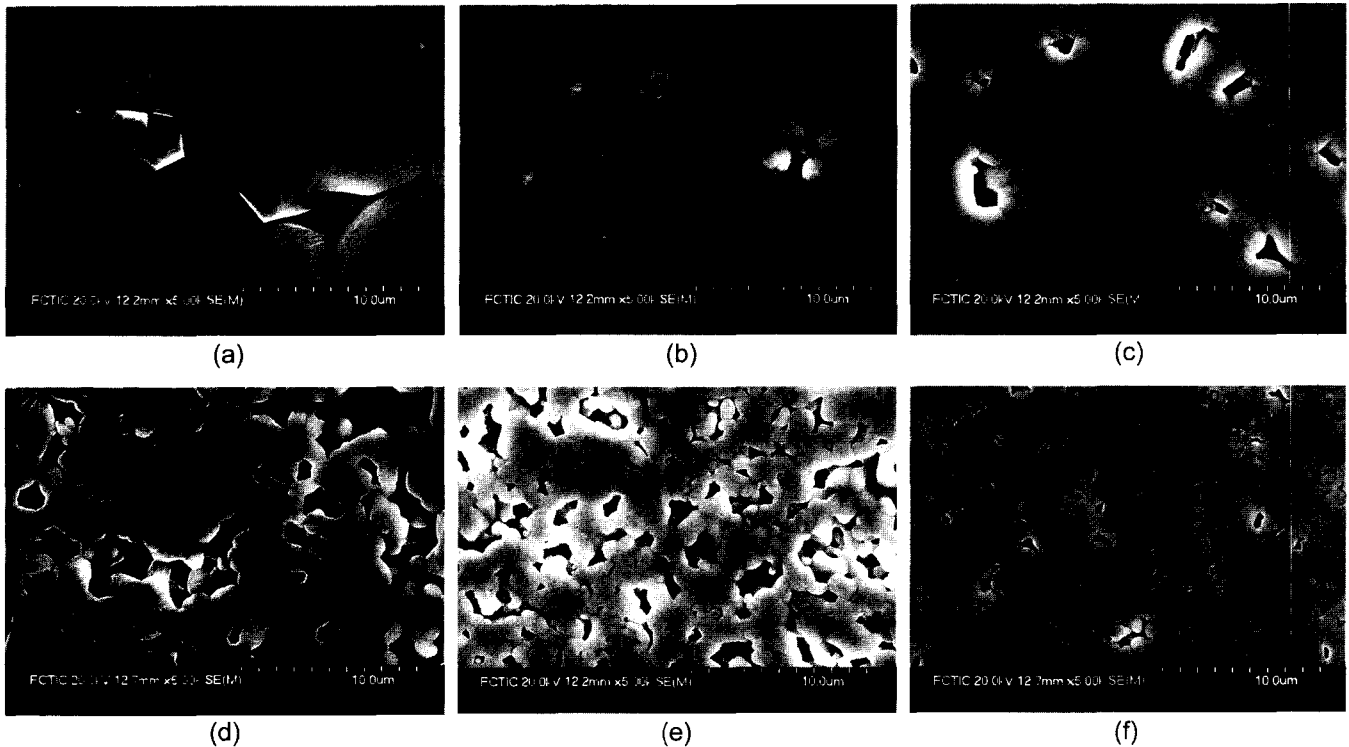


Fig. 2. Microstructures of $(1-x)\text{CaTiO}_3\text{-}x\text{YAlO}_3$ samples sintered at 1500°C for 3 h : (a) $x=0.1$, (b) $x=0.3$, (c) $x=0.5$, (d) $x=0.7$, (e) $x=0.9$ and (f) $x=1.0$.

용하여 90 MPa의 압력으로 직경/높이의 비가 약 0.45가 되도록 원주형으로 성형하였다. 성형된 시편은 1200~1500°C, 공기중에서 3시간 동안 소결하였으며 승온과 냉각 속도는 모두 5°C/min로 하였다. 소결된 시편의 상분석은 Rigaku사의 X-선 회절기를 이용하였으며 겉보기 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였다. 미세구조는 SEM(Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-4700)을 이용하여 관찰하였다.

고주파 유전특성은 HP8720C Network Analyzer를 사용하여 TE₀₁₁¹⁵⁾ 모드에서 평행 도체판법인 Hakki-Coleman method을 이용하여 5~7 GHz 주파수에서 유전율과 품질계수를 측정하였다. 온도계수는 Cavity 법을 이용하여 25~85°C에서 공진주파수를 측정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

CaTiO₃와 YAlO₃ 혼합분말을 1500°C에서 3시간 소결하였을 때의 조성에 따른 X선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 모든 조성 영역에서 CaTiO₃와 YAlO₃는 중간상의 형성 없이 고용체를 형성하는 것을 확인할 수 있다. 각각의 소결 미세조직과 겉보기 밀도변화를 각각 Figs. 2와 3에 나타내었다. 순수한 CaTiO₃와 YAlO₃의 경우 치밀한 미세조직을 얻을 수 있는 반면 혼합분말을 소결하는 경우 소결밀도의 급격한 저하가 관찰되었다. 특히 YAlO₃의 몰분율이 CaTiO₃의 몰분율에 비하여 상대적으로 큰 경우(x > 0.7), 소결밀도의 저하현상이 뚜렷하고 결정립의 크기도 작은 것을 알 수 있는데, 이는 실험 온도에서 CaTiO₃에 대한 YAlO₃의 상대적인 난소결성에 기인한다고 판단된다.¹²⁾ 이는 실험한 온도구간에서 순수한 YAlO₃의 소결밀도가 소결온도에 매우 민감한 것으로부터 확인할 수 있으며, 합성한 CaTiO₃와 YAlO₃ 분말의 평균유효입경이 각각 400 nm와 150 nm인 것으로 보아 원료분말 크기차이에 의한 치밀화 구동력 차이로 인한 현상은 아님을 알 수 있다. 또한 이러한 급격한 소결밀도의 저하는 두 가지 상의 혼합효과에 의한 확산장벽 효과도 존재할 수 있는데 실제로 0.3CaTiO₃-0.7YAlO₃ 조성에 해당하는 혼합분말을 고용상으로 고상합성 후 소결하였을 때, 혼합분말을 소결한 경우에 비하여 겉보기 소결밀도가 73%에서 83%로 증가한 것을 확인하였다.

온도와 조성을 달리하여 소결한 시편의 유전율과 품질계수의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 순수한 CaTiO₃의 유전율은 170이며, YAlO₃는 8~14이다.¹²⁾ 조성에 따라 유전상수가 혼합법칙을 따르는 것으로 보아 앞서 고찰한 조성에 따른 미세조직에는 크게 의존하지 않는 것으로 판단된다. 특히 입자크기에 의한 영향은 무시할 수 있는 것으로 보이며 이전에 연구된 여러 고주파 유전체의 유전특성과 일치하는 결과였다.⁹⁻¹¹⁾ 한편 소결온도가 낮을수

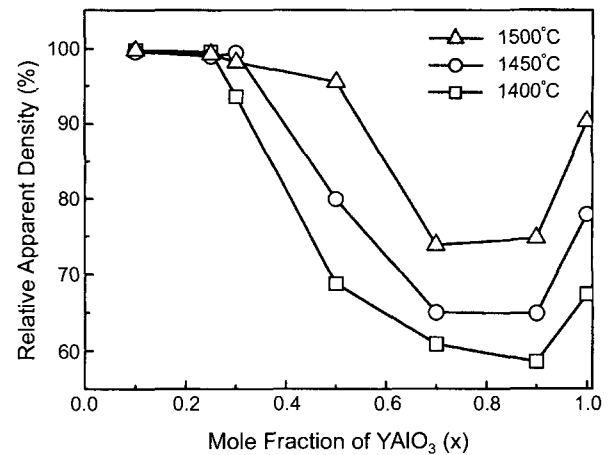


Fig. 3. Variations of the apparent density of (1-x)CaTiO₃-xYAlO₃ sintered at various temperatures for 3 h.

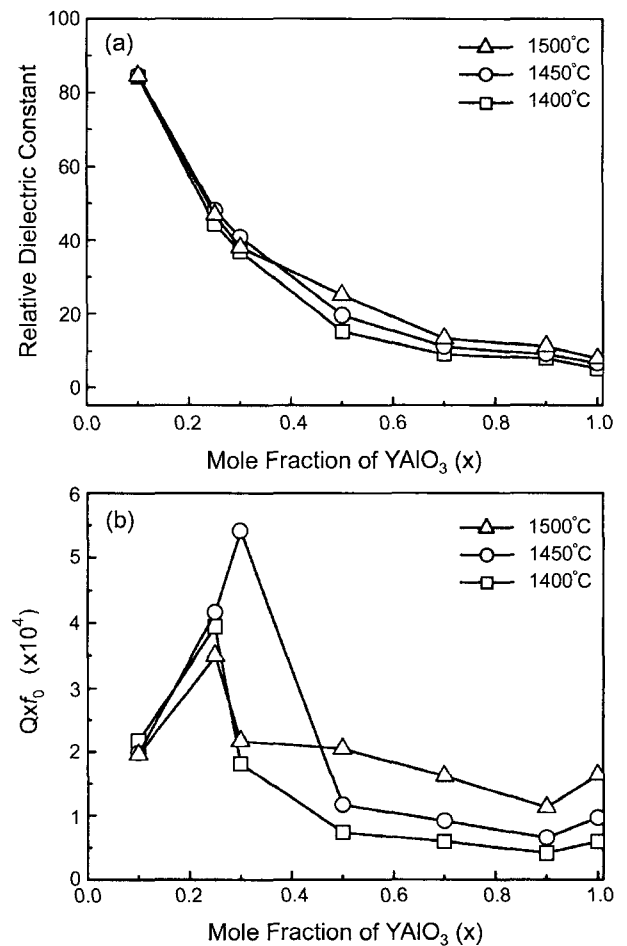


Fig. 4. Variations of the (a) dielectric constant and (b) $Q \times f_0$ of (1-x)CaTiO₃-xYAlO₃ sintered at various temperatures for 3 h.

록 유전상수는 감소하였는데, 이는 소결밀도가 특히 낮은 x=0.5, 0.7, 0.9 조성에서 뚜렷하였다. 품질계수의 경우

$x=0.25$ 조성 부근에서 최대를 보였는데 이는 입자크기나 치밀화율에 무관한 것으로서 $\text{CaTiO}_3\text{-YAlO}_3$ 고용체에서는 품질계수가 주로 조성비에 의해 결정됨을 알 수 있었다.

품질계수는 밀도가 증가하면 향상되는 경우도 있지만 $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ ¹⁶⁾계와 같이 뚜렷한 상관관계를 보이지 않거나 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ¹⁷⁾계와 같이 밀도가 크게 감소하는 1600°C 이상의 온도에서 결정립의 크기가 크게 증가하면서 품질계수 값도 향상되었다는 보고에서도 알 수 있는 것과 같이 품질계수와 밀도와는 무관한 경우도 있다. 이것은 재료의 유전손실($\tan\delta=1/Q$)을 결정하는 감쇠정수가 기본적으로 격자의 비조화 진동에 의해 결정되지만 다결정 세라믹 유전체의 경우 그 외에 격자결함이나 결정립계면, 불순물의 존재 등이 복합적으로 감쇠정수를 증가시켜 유전손실의 변화를 어느 한가지 요인으로 해석하기는 어렵기 때문이다. 그러나 Fig. 4(b)에 보인 바와 같이 소결 밀도 증가에 따라 품질계수가 증가하는 경향이 뚜렷한 것으로 보아 고주파 유전특성을 최적화시키려는 경우 소결밀도를 향상시킬 필요는 있는 것으로 판단된다.

한편, Fig. 5에 1500°C에서 소결한 시편의 공진주파수에서의 온도계수 변화를 나타내었다. YAlO_3 의 첨가량이 증가함에 따라 온도계수는 감소하였으며, $x=0.25$ 에서 약 0 ppm/°C이었다. 공진주파수의 온도계수에 영향을 주는 요인으로는 유전상수의 온도계수와 유전체의 열팽창 계수

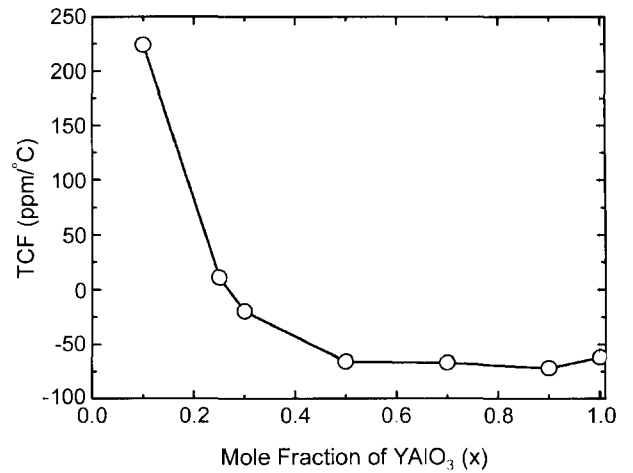


Fig. 5. Variations of the temperature coefficient of the resonant frequency of $(1-x)\text{CaTiO}_3\text{-}x\text{YAlO}_3$ sintered at 1500°C for 3 h.

를 들 수 있으므로 열팽창계수가 일정하다면 유전상수의 온도계수가 공진주파수의 온도계수를 결정하므로, 유전율이 크면 유전상수의 온도계수도 높아지며 유전율이 작으면 온도계수도 낮아진다. 따라서 YAlO_3 의 첨가량이 증가함에 따라 유전상수가 감소하므로 온도계수가 지속적으로 감소하는 경향과 일치하는 것을 알 수 있다. 따라서

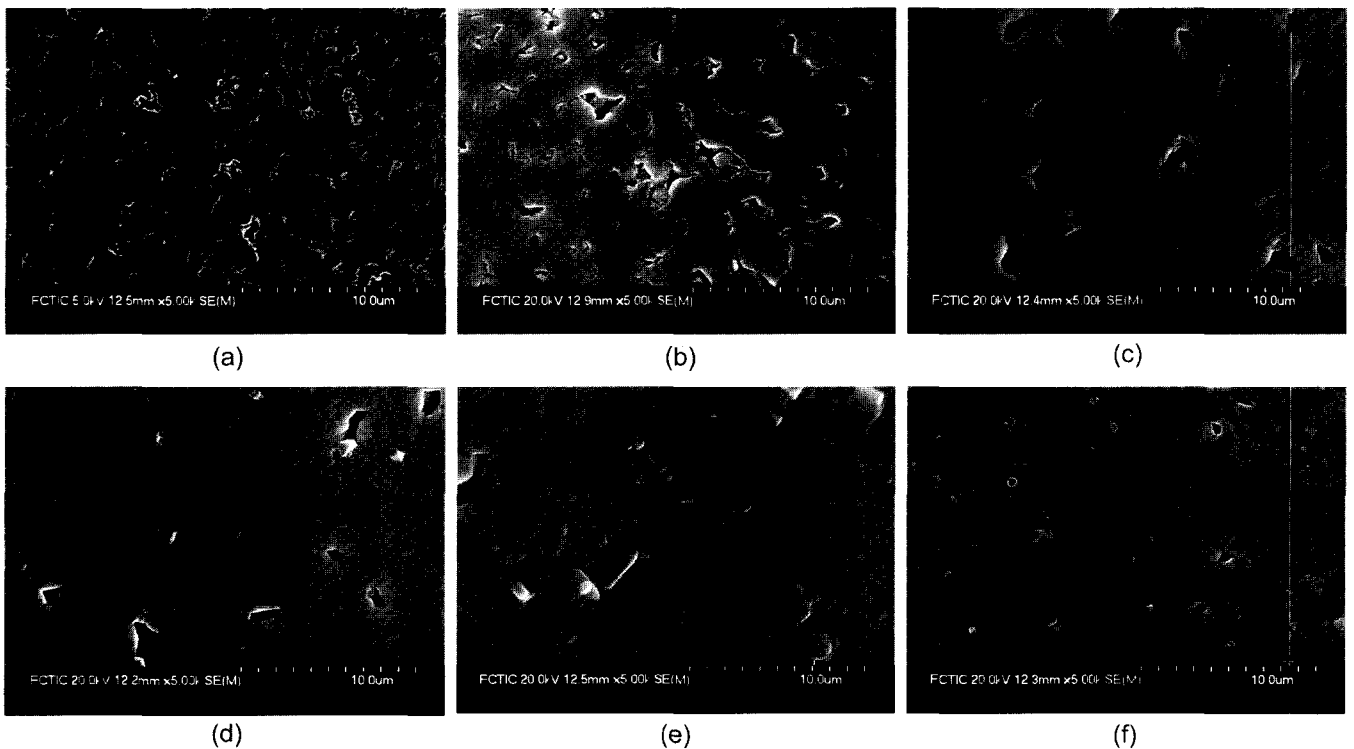


Fig. 6. Microstructures of (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.3, (d) 0.5, (e) 0.7 and (f) 1.2 wt% $\text{-CaB}_2\text{O}_4$ added $0.75\text{CaTiO}_3\text{-}0.25\text{YAlO}_3$ samples sintered at 1300°C for 3 h.

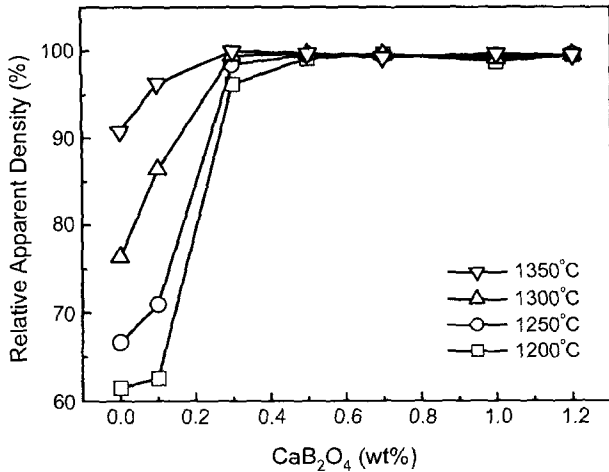


Fig. 7. Variations of the apparent density as a function of CaB₂O₄ addition to 0.75CaTiO₃-0.25YAlO₃ ceramics.

YAlO₃의 첨가량이 25%일 때, 유전율 47, 품질계수 35000, 온도계수 +11 ppm/°C로 최적의 유전특성을 나타내었다. 0.75CaTiO₃-0.25YAlO₃가 우수한 고주파 유전 특성을 가짐을 확인하였으나 소결온도가 매우 높음에도 불구하고 소결밀도가 매우 낮아 실제 고주파 유전체로 응용하기에는 한계가 있다. 따라서 적절한 소결 조제를 첨가하여 유전특성의 손실 없이 낮은 온도에서 높은 소결밀도를 얻어야 할 필요가 있다.

Fig. 6에 CaB₂O₄의 첨가량에 따라 1300°C에서 3시간 소결한 0.75CaTiO₃-0.25YAlO₃ 소결체의 미세조직을 나타내었다. CaB₂O₄의 첨가량이 증가함에 따라 치밀화되는 경향을 확인할 수 있다. 여러 온도에서 소결한 경우의 겉보기 밀도를 Fig. 7에 나타내었는데, CaB₂O₄가 0.3 wt% 이하 첨가되었을 경우 소결온도가 증가함에 따라 겉보기 밀도도 증가하는 경향을 나타내었으며 0.5 wt% 이상 첨가한 경우 1200°C에서도 완전 치밀화 되었다. 첨가제의 양과 소결온도에 따른 치밀화 경향은 유전특성의 변화(Fig. 8 a))와 매우 유사한 거동을 보인 반면, 품질계수의 경우 (Fig. 8(b))에는 CaB₂O₄ 첨가량이 증가함에 따라 품질계수 값도 증가하여 0.3 wt%의 CaB₂O₄가 첨가된 경우 최대를 보이며 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 품질계수는 소결밀도와 상당히 밀접하며 결합에 의해서 저하되는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 본 실험에서도 소결 밀도가 증가하는 구간(0.3 wt% 이하)에서는 기공의 감소로 인해 품질계수 값이 증가한 것으로 판단된다. 한편 CaB₂O₄를 0.3 wt% 이상 첨가하는 경우 품질계수 값이 첨가량에 따라 선형적으로 감소하였는데 이는 첨가제에 의한 입계 액상의 증가 때문으로 추측된다.

CaB₂O₄를 첨가하였을 때 0.75CaTiO₃-0.25YAlO₃의 온도계수의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 소결밀도가 증가함

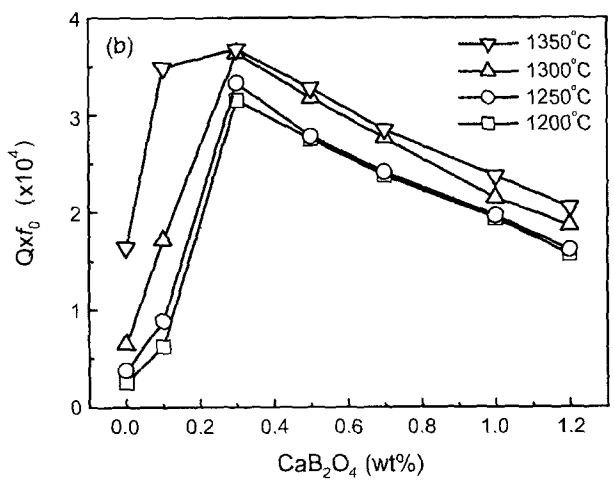
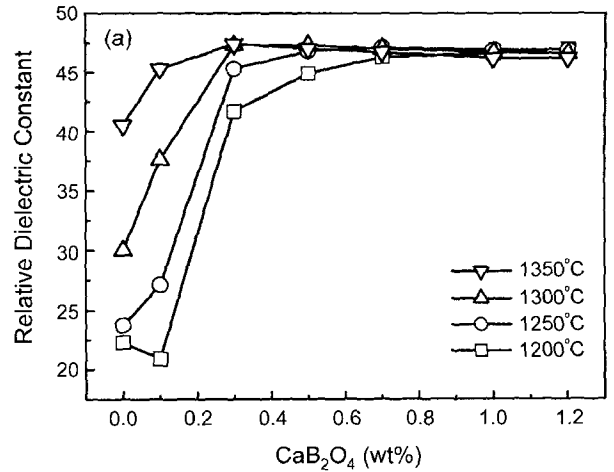


Fig. 8. Variations of the (a) dielectric constant and (b) Q \times f₀ as a function of CaB₂O₄ addition to 0.75CaTiO₃-0.25YAlO₃ ceramics.

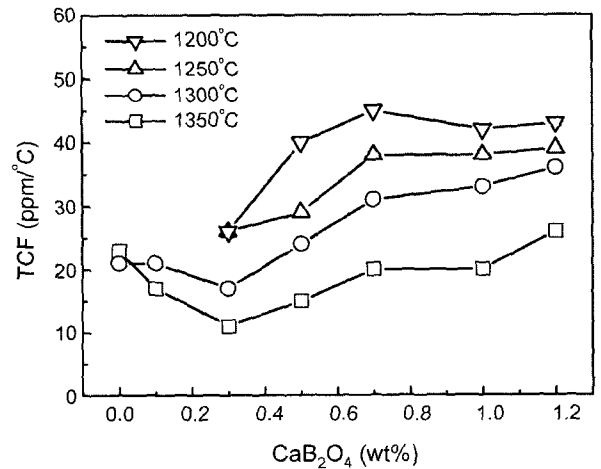


Fig. 9. Variations of the temperature coefficient of the resonant frequency as a function of CaB₂O₄ addition to 0.75CaTiO₃-0.25YAlO₃ ceramics.

에 따라 온도계수는 증가하는 경향을 보여야 함에도 불구하고 CaB_2O_4 의 첨가량이 0.3 wt%까지 증가하는 경우 온도계수는 감소하였으며 0.5 wt% 이상이 첨가된 치밀한 소결체의 경우 첨가제의 양이 감소하거나 소결온도가 증가함에 따라 온도계수가 감소하는 경향을 보였다. 따라서 CaB_2O_4 가 첨가된 $0.75\text{CaTiO}_3\text{-}0.25\text{YAlO}_3$ 의 온도계수는 첨가제에 의해 생성된 이차상의 양과 결정상의 종류에 의존하는 것으로 판단된다. 소결조제가 비정질인 경우 온도계수는 음의 계수를 갖는 것으로 알려져 있으므로¹⁸⁾ 소결 혹은 냉각 중 첨가제는 결정화되었을 것으로 추측되므로 이에 대한 구체적인 추가 연구가 필요하다. 한편, 0.3 wt%의 CaB_2O_4 를 첨가한 $0.75\text{CaTiO}_3\text{-}0.25\text{YAlO}_3$ 를 1300°C 에서 3시간 소결하였을 때 유전율 47, 품질계수 37000, 공진주파수의 온도계수 +17 ppm/ $^\circ\text{C}$ 의 마이크로파 유전특성을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

고상합성한 CaTiO_3 와 YAlO_3 의 혼합분말을 소결하여 조성에 따른 미세조직과 고주파 유전특성의 변화를 고찰하였다. $\text{CaTiO}_3\text{-YAlO}_3$ 고용체의 고주파 유전특성은 조성에 민감하게 의존하였으며 치밀할수록 유전특성은 향상되는 경향이 있었다. 최적의 유전특성은 $0.75\text{CaTiO}_3\text{-}0.25\text{YAlO}_3$ 를 1500°C 에서 3시간 소결하였을 때 유전율 47, 품질계수 35000, 공진주파수의 온도계수 +11 ppm/ $^\circ\text{C}$ 이었다. 동일 조성을 저온에서 치밀화 시키기 위하여 CaB_2O_4 를 첨가하였을 때 1200°C 이상에서 완전 치밀화 되었으며 1300°C 에서 3시간 소결하였을 경우, 유전율 47, 품질계수 37000, 공진주파수의 온도계수 +17 ppm/ $^\circ\text{C}$ 로 유전특성의 저하 없이 저온에서 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. K. Wakino, K. Minai, and H. Tamura, "Microwave Characteristic of $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ and $\text{BaO-PbO-Nd}_2\text{O}_4$ Dielectric Resonators," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [4] 278-81 (1984).
2. W. Wersing, "High Frequency Ceramic Dielectrics and their Application for Microwave Components," *Electronic Ceramics*, Ed. by B.C. Steele, pp. 67-119, Elsevier Science Pub. Co., New York, 1991.
3. H. Oshato, J. Sugino, A. Komura, S. Nishigaki, and T. Okuda, "Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}_4(\text{Nd}_{28/3-y}\text{R}_y)\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (R=Eu,Dy,Ho,Er and Yb) Solid Solution," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** 5625 (1999).
4. J. Kato, H. Kagata, and K. Nishimoto, "Dielectric Properties of Lead Alkaline-earth Zirconate at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** 2343 (1991).
5. S. Nomura, K. Toyama, and K. Kaneta, " $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics with Temperature stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** [10] L624 (1982).
6. S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda, and H. Ouchi, " $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [6] 421-23 (1983).
7. S. B. Desu and H. M. O'Bryan, "Microwave Loss Quality of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [10] 546-51 (1985).
8. G. Wolfram and H. E. Gobel, "Existence Range, Structural and Dielectric Properties of $\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Sn}_z\text{O}_4$ Ceramics ($x+y+z=2$)," *Mater. Res. Bull.*, **16** 1455-63 (1981).
9. K. T. Lee, D. H. Yeo, and J. H. Moon, "Effects of Sintering Additives and Annealing Atmospheres on the Microwave Dielectric and Sintering Characteristics of $(1-x)\text{CaTiO}_3\text{-}x\text{LaAlO}_3$ System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [6] 629-35 (1997).
10. P. Sun, T. Nakamura, Y. J. Shan, Y. Inaguma, M. Itoh, and T. Kitamura, "Dielectric Behavior of $(1-x)\text{LaAlO}_3\text{-}x\text{SrTiO}_3$ Solid Solution System at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** 5625 (1998).
11. C. S. Woo, M. H. Kim, S. Nahm, C. H. Choi, H. J. Lee, and H. M. Park, "Crystal Structure and Microwave Dielectric Properties of $(1-x)\text{NdAlO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$ Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [12] 1229-33 (2000).
12. K. Y. Kim, etc., "A Development of Component for Satellite Communication Using Chip Technology," pp. 71-82, Ministry of Science and Technology, Seoul, 1998.
13. Y. C. Heiao, L. Wu, and C. C. Wei, "Microwave Dielectric Properties of $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ Ceramics," *Mat. Res. Bull.*, **23** 1687-92 (1988).
14. D. W. Lee, J. H. Park, I. T. Kim, J. G. Park, Y. H. Kim, and D. K. Choi, "Effect of B_2O_3 Addition on the Sintering Behavior and the Microwave Dielectric Properties of $(\text{Mg}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$ Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [3] 287-93 (1998).
15. W. E. Courtney, "Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability of Microwave Insulators," *IEEE Trans. Microwave Theory & Tech.*, MTT-18, 476-85 (1970).
16. S. Hirano, T. Hayashi, and A. Hattori, "Chemical Processing and Microwave Dielectrics of $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ Microwave Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [6] 1320-24 (1991).
17. S. Kawashima, M. Nishida et al., " $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [6] 421-23 (1983).
18. H. W. Jung, "Microwave Dielectric Properties of Low Fired $(\text{Mg}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$ By Glass Addition," pp. 38-48, in Master Thesis, Seoul National University, Seoul, 2001.