

## 결정화유리의 첨가에 의한 BNT계 세라믹스의 저온소결 및 마이크로파 유전특성

허동수 · 이우석 · 정순종\* · 송재성\* · Futoshi Utsuno\*\* · 류봉기†

부산대학교 무기재료공학과

\*한국전기연구원 전자기소자연구그룹

\*\*일본 동경대학교 생산기술연구소

(2004년 3월 2일 접수; 2004년 5월 14일 승인)

### Sintering and Dielectric Properties of BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Microwave Ceramics with Glass-Ceramics

Dong-Soo Heo, Woo-Suk Lee, Soon-Jong Jeong,\* Jae-Sung Song,\* Futoshi Utsuno,\*\* and Bong-Ki Ryu†

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

\*Electric and Magnetic Devices Group, KERI, Chang-Won 641-120, Korea

\*\*IIS. University of Tokyo 4-6-1 Komaba Meguro-Ku, Tokyo 153-8505, Japan

(Received March 2, 2004; Accepted May 14, 2004)

#### 초 록

BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 마이크로파 유전체 세라믹스에 결정화유리를 첨가하여 세라믹-결정화유리 복합체 유전재료를 제작하여, 적층 일체형 RF 수동소자 모듈 구현을 위한 저온소결 유전재료로서의 응용가능성에 대해 검토하였다. BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 유전체 세라믹스에 PbO-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 조성의 결정화 유리를 5~30 wt% 범위로 첨가하여 소결온도를 1300°C에서 1050°C까지 낮출 수 있었으며, 첨가량의 증가에 따라 유리의 연화로 인한 소결밀도의 증가 및 입성장이 뚜렷하게 관찰되었다. 특히, 결정화 유리를 20 wt% 이상 첨가하였을 경우, 1050°C의 소결온도에서 95% 이상의 상대밀도를 갖는 양호한 소결체를 얻을 수 있었고, 이 때 유전율( $\epsilon_r$ )은 72, 품질계수(Q·f)는 1500이었고, 공진주파수 온도계수( $\tau_f$ )는 22 ppm/°C을 나타내었다. 이러한 높은 유전율은 유리속의 결정상 PbTiO<sub>3</sub>의 존재에 기인한 것이다.

#### ABSTRACT

The microwave dielectric properties of low temperature sintered BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (here after BNT) with a Pb-based glass-ceramics were studied in order to investigate their applicability to Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC) for fabrication of multilayered Radio Frequency (RF) passive components module. The BNT ceramics, with 5~30 wt% of PbO-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> based glass-ceramics, were sintered at 1050°C, which is lower than 1300°C, sintering temperature of pure BNT ceramics. With increasing the amount of the glass-ceramics, sintering rate of the ceramics become activated due to the softening of glass, resulting in low-temperature densification. BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> microwave ceramics with 20 wt% glass-ceramics exhibit sintered relative densities over 95% and dielectric constant of 72, quality factor of 1500, and temperature coefficient of frequency of +22 ppm/°C. This enhanced dielectric properties are attributed to mainly the presence of crystalline phases PbTiO<sub>3</sub> within the Pb-based glass.

**Key words :** BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, Glass-Ceramics, Low Temperature Co-Fired Ceramics (LTCC)

#### 1. 서 론

전자산업의 급격한 발전과 정보화 시대로의 급속한 전환에 따라 이동통신 시스템의 고기능화가 요구되고 있으며, 이를 지원하기 위한 재료 및 공정관련 연구개발의 일환으로 기관의 고집적화와 수동부품의 모듈화의 동시구현이 가능한 저온동시소성세라믹스(Low Temperature Co-fired

Ceramics, LTCC)관련 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1)</sup> 일반적으로, 개발된 저온동시소성세라믹스 재료는 신호지연 완화를 주목적으로 기관용 재료에, 또는 다양한 유전특성을 갖는 다기능성 요소로서 구성되어 최적·다기능화에 적절한 내장 캐패시터용 재료에 구분하여 적용될 수 있는데, 전자의 경우는 10 이하의 저유전율 물질 및 재료가 주연구대상이 되어, 유전율의 극력저하를 궁극적인 연구개발의 목적하고 있으나, 후자의 경우는 약 20~90 범위까지의 매우 다양하고 적절한 유전율영역을 갖는 유전체 및 유사특성의 재료계의 설계를 중심으로 연구 검토되고 있다.<sup>2)</sup>

†Corresponding author : Bong Ki Ryu

E-mail : bkryu@pusan.ac.kr

Tel : +82-51-510-2384 Fax : +82-51-517-8838

한편, 사용주파수 대역이 마이크로파 대역으로 옮겨가면서부터, 고유전율, 저손실의 고효율성 유전체 재료들이 개발되었는데, 이것은 유전체 재료의 유전율을 높일수록 소자의 크기( $\propto 1/\sqrt{\epsilon}$ )를 감소시킬 수 있기 때문이다. 그러나 마이크로파 대역에서 적층일체형 모듈을 구현하기 위해서는 유전특성 이외에 마이크로파 대역에서 전기적 특성이 우수한 Ag 또는 Cu 전극과의 동시 저온소결이 가능한 재료의 개발이 필수적이다. 저온소결을 위한 대표적인 방법으로 유리 프릿 또는 CuO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등을 소량 첨가하여 액상 반응소결을 유도하는 방법<sup>3)</sup> 등이 있어, 금속도체와 동시 소성이 가능한 것으로 보고되고 있다. 이러한 방법들 가운데 특히, 유리 프릿의 첨가는 소성온도의 저하 등에 탁월한 효과를 나타내지만, 소성한 후의 잔존유리상의 존재로 인해 유전특성이 현저히 저하되므로, 잔존유리상의 형성 및 제어에 충분한 주의를 기울여야 한다.<sup>4)</sup>

본 연구는 이러한 잔존유리상과 관련한 문제점 해결하기 위한 연구의 일환으로, 이동통신기기의 마이크로파용 유전체세라믹 공진기와 필터용 재료로 실제 적용되고 있는 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>(BNT)계 상용분말에 PbO-base의 결정화 유리를 첨가하여, 고유전율의 결정상을 정출시킨 재료를 설계하였다. 저온 소성과 동시에 소결과정 중에 잔존하게 되는 유리상의 양을 감소시키므로써, 적층일체형 RF 수동소자 모듈구현을 위한 저온소결 유전체 후보재료설계에 관련한 연구를 수행하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 결정화 유리의 조성은 43PbO-32TiO<sub>2</sub>-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20SiO<sub>2</sub>(wt%)으로 하였다. 먼저, 상기 조성에 맞도록 시약급 원료분말을 각각 칭량, 혼합한 후 80 cc 용량의 백금도가니에 넣고 1300°C에서 1시간동안 용융열처리한 후 steel plate 위에서 급냉하여 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 알루미나유발을 이용하여 1차 분쇄하였고, 이어서 12시간 동안 ball milling을 실시한 후 최종적으로 325 mesh로 분급 처리하였다. DTA(DTA-50, Simadazu)를 이용하여 승온속도를 5~20°C/min으로 실온에서부터 1000°C까지 측정하여 발열피크를 확인하였고, 또한 석출결정상을 동정하기 위하여 여러 온도 범위에서 X-선 회절(D/Max-2400, Rigaku) 분석을 실시하였다.

한편, 유전체 세라믹재료는 BNT계로서 일반적으로 상용화되어 있는 분말 MBRT-90(Fuji Titanium Industry Co., Ltd.)를 사용하였다. MBRT-90에 제조된 유리의 첨가량을 변화시켜 첨가한 후 에탄올과 지르코니아분을 사용하여 12 h 동안 습식혼합하였다. 혼합된 분말은 충분히 건조시킨 후, φ12 mm의 원형 몰드에 충전하여 1000 kg/cm<sup>2</sup>로 일축가압 성형하였다. 성형된 복합시편은 고온 전기로에서 5°C/min 승온속도로 950~1150°C 온도범위에서 2 h 동안 소

결한 후 로냉하였다. 이렇게 제조된 소결시편의 밀도는 증류수를 매체로 하는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였으며, SEM(S-4200, Hitachi)으로 각 시편의 자연파단면에 대해 미세구조를 관찰하였다.

마이크로파 유전특성을 측정하기 위해 높이/직경의 비가 0.4~0.6가 되도록 양면을 평행하게 연마한 뒤 시편을 Network Analyzer(HP 8720C)를 사용하여 평행도체판법(parallel plate method)<sup>5)</sup>으로 TE<sub>011</sub> 공진 주파수와 삽입손실 그리고 3 dB에서의 대역폭을 측정하여 유전체의 품질계수(Q·f)와 비유전율(ε<sub>r</sub>)을 계산하였다. 공진주파수 온도계수(τ<sub>f</sub>)측정은 공동 공진기법(Cavity method)<sup>6)</sup>으로서 측정 시 열팽창계수를 고려하여 온도급을 한 세라믹스를 이용하였으며 298 K(25°C)와 353 K(80°C)에서 공진 주파수를 측정하여 다음 식(1)에 의해 계산하였다.

$$\tau_f = \frac{1}{f_{01}} \cdot \frac{f_{02} - f_{01}}{T_2 - T_1} \times 10^6 \text{ (ppm/}^\circ\text{C)} \quad (1)$$

f<sub>01</sub> : 298 K(25°C)에서의 공진주파수  
f<sub>02</sub> : 353 K(80°C)에서의 공진주파수

3. 결과 및 고찰

3.1. 세라믹상용분말 및 모유리의 열간 특성분석

Fig. 1은 모유리의 TMA 분석 결과를 나타낸 것이다. 유리의 전이점(transition point : Tg)은 544°C이며 유리의 연화점(softening point : Ts)은 568°C로 나타났다. Fig. 2는 DTA 분석을 나타낸 것으로 승온속도의 변화에 따른 결정화 최대 피크 온도의 변화를 나타낸 것이다. DTA에서 피크온도는 핵생성 온도와 처리시간과 관련해서 훌륭한 기준으로서 사용될 수 있으며 결정화 kinetics를 평가할 수 있다. 승온 속도가 증가할수록 결정화 최대 피크 온도는 증가하고 있는데, 이것은 DTA의 승온속도가 높아짐에

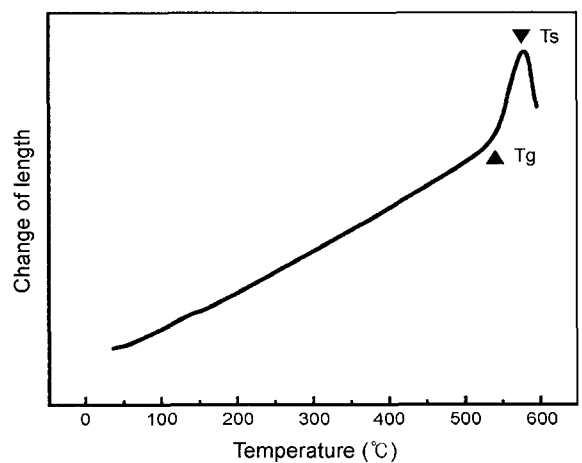


Fig. 1. TMA curve of glass sample (heating rate : 10°C/min).

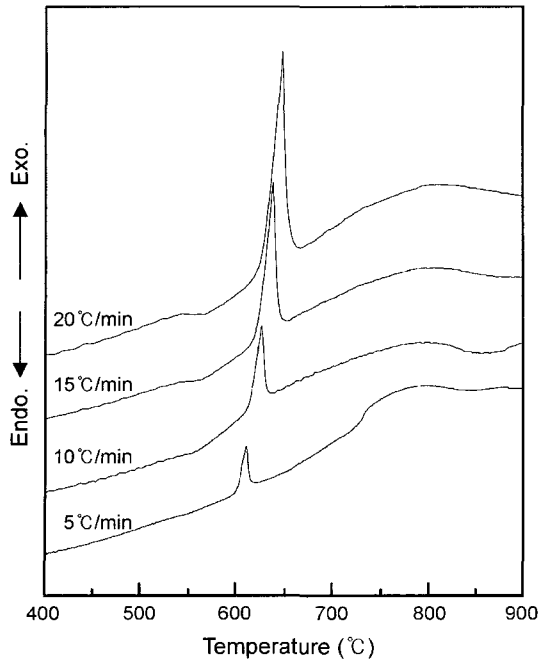


Fig. 2. DTA curve of glass sample (heating rate : 5, 10, 15, and 20°C/min).

따라 핵생성이 일어날 수 있는 시간이 감소하기 때문에 핵밀도 또한 감소하게 되며 그 결과 결정화 피크가 높은 온도로 이동하게 되는 것이다. 이러한 관계는 다음 식(2)로 표현된다.

$$\ln N - \ln \phi = E_c/RT_p + \text{constant} \quad (2)$$

여기서  $N$ 은 단위 체적당 핵 수이고,  $T_p$ 는 최대 발열 피크로서 핵수  $N$ 은 최대발열 피크  $T_p$ 에 반비례함을 알 수 있다. 따라서 이를 이용하여 DTA 측정결과 결정화를 위한 최대 핵 형성을 위한 온도는 550°C이고 처리시간은 약 2시간이었음을 확인하였다.

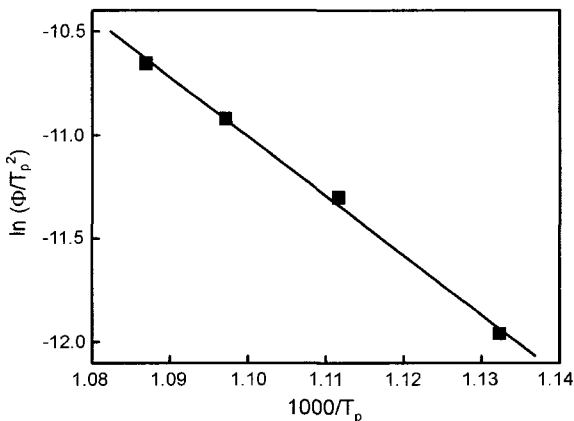


Fig. 3. Kissinger plot for glass at heating rates of 5, 10, 15, and 25°C/min.

Fig. 3은 이들 DTA 데이터에 Kissinger<sup>7)</sup> 식을 적용하여  $\ln(\phi/T_p^2)$ 대  $T_p$ 의 직선관계로부터 결정화 활성화에너지 (activation energy of crystallization)를 구하였다. 많은 결정화 활성화에너지를 구하는 식 중에서 가장 널리 사용되는 식으로 Kissinger식은 다음 식(3)과 같다.

$$\ln(\phi/T_p^2) = -E_c/RT_p + \text{constant} \quad (3)$$

여기서  $E_c$ 는 결정화 활성화 에너지,  $\phi$ 는 승온속도,  $R$ 은 기체상수이다. 직선의 기울기로부터 계산된 결정화 활성화에너지 값은 239 kJ/mol으로 나타났다. 일반유리의 경우 활성화 에너지값은 약 200~400 kJ/mol을 나타낸다. 따라서 본 실험에 사용한 유리는 일반적 유리에 비해 결정화에 유리할 것으로 판단된다.

또한 각종 온도에서 유리의 결정상 형성을 알아보기 위해 유리의 X-선 회절분석결과를 Fig. 4(b), (c), (d)에 나타내었다. 급냉에 의해 제조된 유리는 비정질상을 나타내었고 여러 온도범위에서 열처리된 유리는 상분석을 통해 perovskite형  $PbTiO_3$ 의 결정상임을 확인하였다. 따라서 본 실험에 사용된 조성의 유리는 복합체의 열처리시, 결정화과정을 거쳐 결정상의 정출은 물론 잔존 유리상에 의한 저온 소결효과 또한 충분히 가능할 것으로 판단되었다.

BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 세라믹재료인 상용분말 MBRT-90은 우수한 고주파 유전특성을 보이는 조성범위인 1:1:4.5의 몰비로 각종 실험 및 카달록에서 보고된 것<sup>8,9)</sup>처

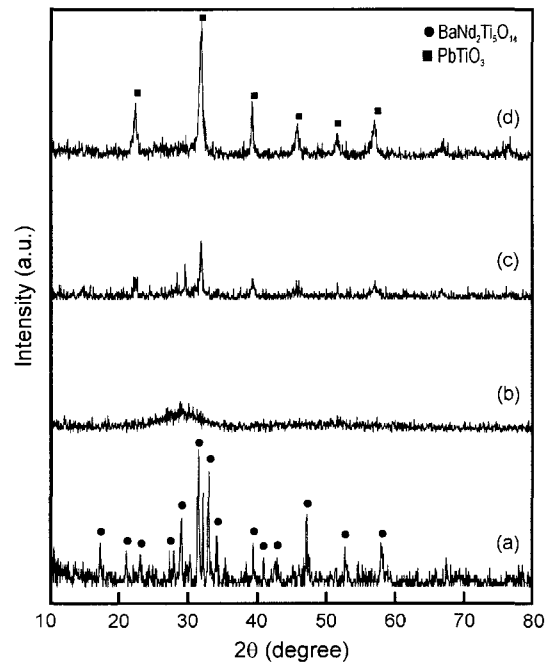


Fig. 4. XRD patterns of (a) MBRT-90 sintered at 1300°C, (b) quenched glass, (c) glass sintered at 600°C, and (d) at 800°C.

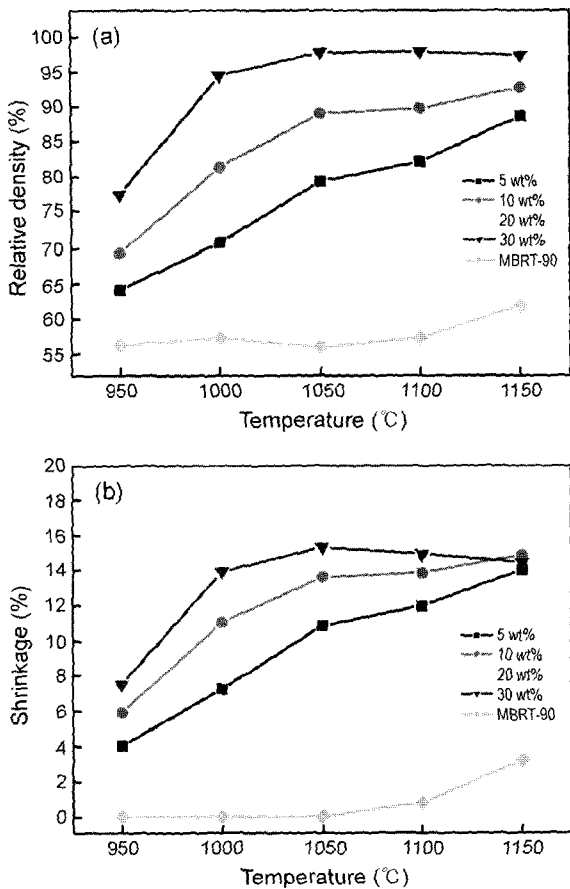


Fig. 5. (a) relative densities and (b) shrinkage of MBRT-90 with different glass contents and temperatures frit.

럼, Fig. 4(a)의 결과와 같은  $BaNd_2Ti_3O_{14}$ 의 단일상만을 나타냈고, 1300°C에서 유전율( $\epsilon_r$ ) 90, 품질계수(Q·f)는 6100이었고, 공진주파수 온도계수( $\tau_f$ )는 +6 ppm/°C을 나타냈다.

### 3.2. 소결거동

Fig. 5에서는 결정화유리 프리트의 첨가량을 5~30 wt%까지 변화시킨 복합체 시편을 950~1150°C의 온도범위에서 2시간동안 소결한 후, 각 시편의 수축을 및 상대밀도변화를 나타내었다. 결정화유리의 첨가가 없는 MBRT-90 단독계에서는 치밀화가 거의 일어나지 않았지만, 복합시편의 경우에 대해서는 소결온도 및 유리첨가량의 증가에 따른 수축율과 상대밀도 가 모두 증가하는 경향을 나타냈다. 이것은 유리전이점( $T_g$ ) 544°C 이상의 온도에서 유리의 연화와 결정들의 생성 및 성장 등의 반응과정으로 인해 액·고상의 재분배가 급격히 이루어지게 되어 치밀화의 과정이 빠른 속도로 일어나고, 또한 결정들이 균일하게 성장함으로써 치밀화에 도움을 주는 것을 알 수 있다. 특히 유리 프리트를 20 wt% 이상 첨가한 경우 1050°C에서 상대밀도 95% 이상의 치밀화가 나타났다. 1050°C 이상의

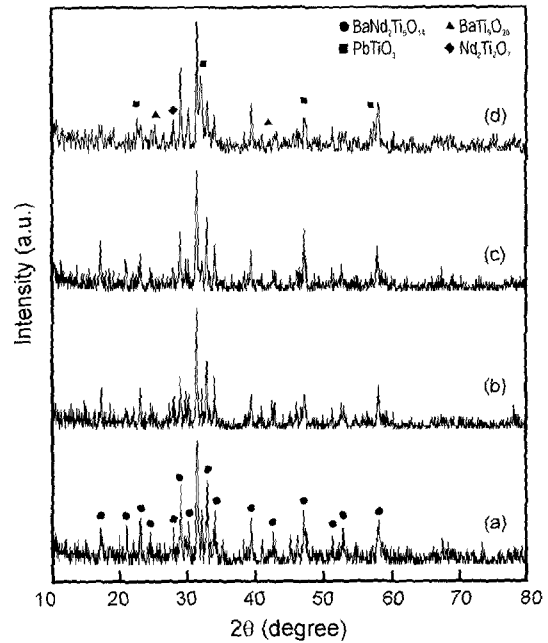


Fig. 6. XRD pattern of 1050°C MBRT-90 with glass content sintered of (a) 5 wt%, (b) 10 wt%, (c) 20 wt%, and (d) 30 wt%.

소결온도에서는 치밀화가 전반적으로 둔화되는데 이러한 현상은 Koo와 Anh<sup>10)</sup>는  $SiO_2-TiO_2-RO$  ( $RO: BaO, CaO, SrO$ ) 재료계의 소성과정에서의 수축 및 소결기구 등의 제 현상에 대해서 설명한 것처럼 임계온도 이상에서는, 글라스연화에 의한 수축이 주요인이 되어 치밀화되는 속도보다도 결정화 및 입성장등의 팽창에 의해 치밀화가 방해 받는 것으로 추정할 수 있다.

### 3.3. XRD 결과 및 미세구조

Fig. 6에서는 상용분말 MBRT-90에 유리 프리트를 5~30 wt% 범위로 첨가하여 1050°C에서 소결한 복합소결체의 X선 회절패턴을 나타냈다. Fig. 4(a)-(c)에서 보듯이 20 wt% 까지 첨가했을 때는  $BaNd_2Ti_3O_{14}$ 의 단일상만이 보였고,<sup>(11)</sup> 유리 프리트 첨가량이 30 wt%에서는  $PbTiO_3$  이외에도  $TiO_2$ ,  $BaTi_5O_{16}$  등<sup>12,13)</sup>이 관찰되었지만, 주상은  $BaNd_2Ti_3O_{14}$ 이었다.

Fig. 7에서는 1050°C에서 각각의 첨가량에 따른 미세구조 사진을 나타내었다. 유리 함량이 적은 시편에서는 유리의 연화로 인한 유동성이 작아서 입자 성장 정도가 작지만 20 wt% 이상 유리의 함량이 증가하면 액상이 형성되고 이에 의해 뚜렷한 입성장을 나타내며 소결에 의한 치밀화를 보여주고 있다.

### 3.4. 복합소결체의 마이크로파 유전특성

Fig. 8(a)에는 결정화유리 프리트 첨가에 따른 복합소결체의 유전율의 변화를 나타내었다. 결정화유리의 함량이 증가할수록 유전율은 증가하는 경향을 나타내었다. 일반적

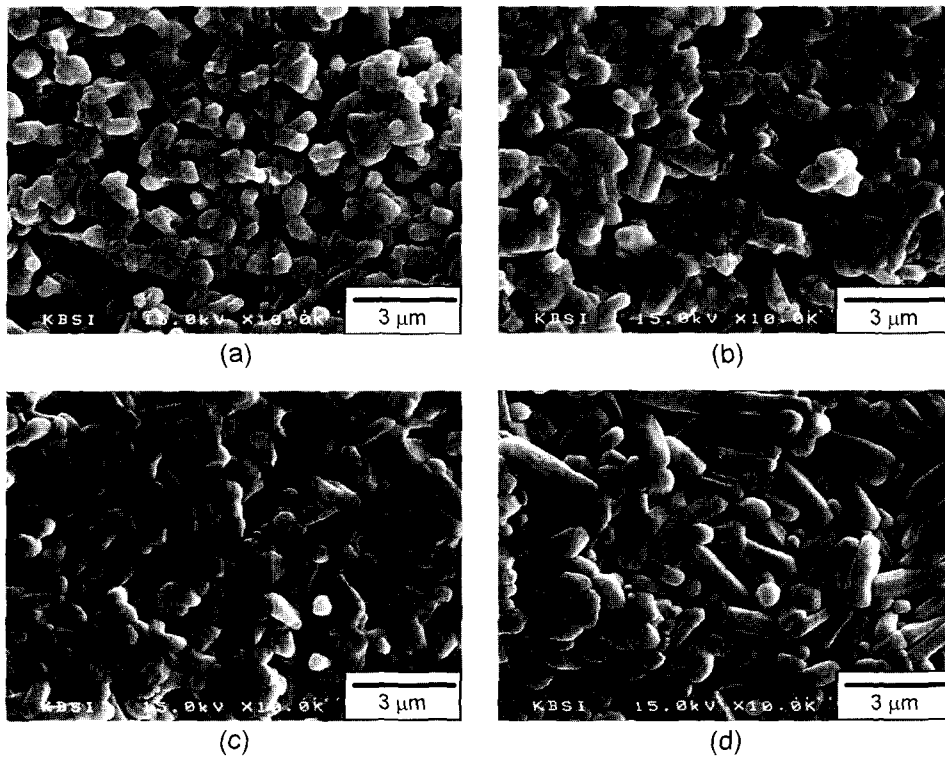


Fig. 7. SEM images of MBRT-90 sintered at 1050°C with different glass contents of (a) 5 wt%, (b) 10 wt%, (c) 20 wt%, and (d) 30 wt%.

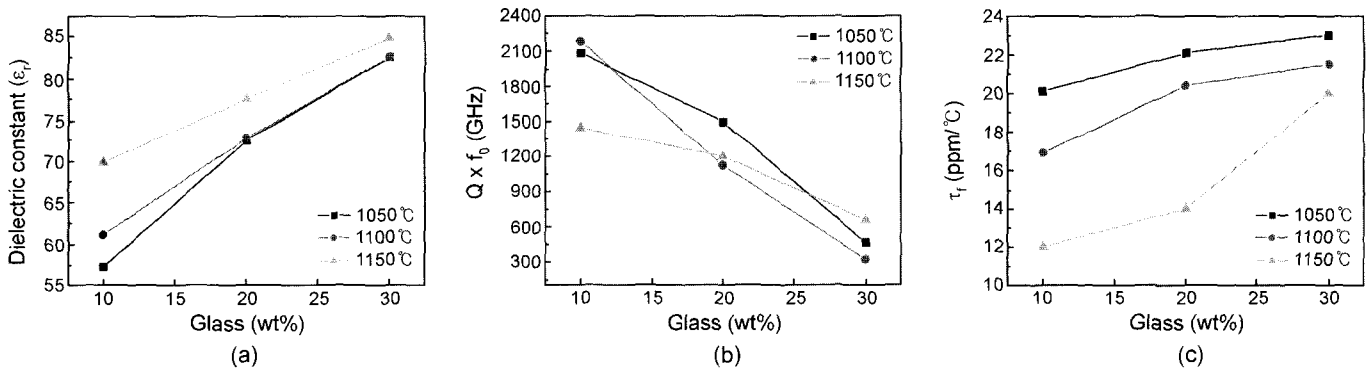


Fig. 8. Effect of glass addition to MBRT-90 on microwave properties (a)  $\epsilon_r$ , (b)  $Q \cdot f$ , and (c)  $\tau_f$  with selected sintering temperature.

으로 저온 소결용 목적으로 사용되는 유리 프릿은 유전율이 모재에 비해 상대적으로 낮아 첨가량의 증가에 따라서 유전특성이 상당히 저하되는데 반해, 본 실험에서 결정화유리 프릿 첨가에 따른 유전율증가는 열간처리 중 유리 프릿으로 부터 석출된 강유전 특성을 나타내는  $PbTiO_3$ 의 결정상 뿐만 아니라, 이미 실험적으로 관찰된 바 있는  $(Ba,Pb)Nd_2Ti_5O_{14}$ ,  $TiO_2$  상등의 유전율이 높은 이차상들에 의해 유전율이 증가한다고 판단되어진다. Wakino<sup>14)</sup> 등은 Pb가 Ba 자리에 치환되면서 유전율이나 품질계수가 개선된다고 기술하고 X선 회절분석을 통하여 Kolar 등이<sup>11)</sup> 보고한  $BaNd_2Ti_5O_{14}$ 의 상과 회절패턴이 일치하는

$(Ba,Pb)Nd_2Ti_5O_{14}$ 가 존재함을 밝혔다. Fig. 8(b)에서 품질계수는 첨가량에 따라서 저하되고 있는데 이는 유리상이 시편내의 손실인자로 작용한 것으로 판단된다. 마지막으로 Fig. 8(c)에서는 결정화유리 프릿 첨가량이 증가할수록 복합체의 공진주파수 온도계수는 증가하는 경향을 나타낸다. 모재인 MBRT-90 세라믹스의 온도계수는 6 ppm/°C을 가지고 공진주파수는 조성에 의존하는 경향을 가짐을 고려할 때 결정화 유리내의  $PbTiO_3$ 와 이차상인  $TiO_2$ 의 공진주파수 온도계수가 양의 값을 가지는 것에 기인한 것으로 판단된다.

최적의 유전특성을 얻기 위해서는 적정량의 첨가량이

필요함을 알 수 있었고 결정화 유리첨가범위가 20~30 wt% 일 때 유전율( $\epsilon_r$ )72~83 품질계수( $Q \cdot f$ )1500~470 공진주파수 온도계수( $\tau_f$ )22~24 ppm/°C로 기존에 보고된 재료계에 비해 동등이상의 우수한 값이 나타났다.

#### 4. 결 론

상용 분말 MBRT-90에 43PbO-32TiO<sub>2</sub>-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20SiO<sub>2</sub> (wt%) 조성의 결정화유리 프리트를 첨가하여 저온소결특성과 마이크로파 유전특성에 대해 검토한 결과, 결정화유리 프리트를 20 wt% 첨가한 경우, 1050°C에서 상대밀도 95% 이상의 치밀화가 나타남으로서 1300°C에서 1050°C로 소결온도의 저하가 가능한 것을 확인하였으며, 이와 동시에 결정화유리의 첨가량 20 wt%까지는 BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>의 단일상을, 첨가량이 30 wt% 이상에서는 PbTiO<sub>3</sub> 피크 등 고유전율의 2차 상들을 정출시켜, 소결과정 중에 잔존하게 되는 유리상의 양을 감소시킬 수 있었다. 특히 결정화 유리를 20 wt% 첨가하여 1050°C의 소결하였을 경우, 유전율( $\epsilon_r$ )72, 품질계수( $Q \cdot f$ )1500, 공진주파수 온도계수( $\tau_f$ )22 ppm/°C 값을 얻었다. 실제 LTCC를 위해서는 아직 소결온도가 높아 저온소결소재로서 결정화 유리에 대한 연구가 더 필요하지만, 본 실험에서는 결정화 유리를 첨가하여 저온 소성을 이루어냄과 동시에 유전특성 저하를 억제하는 결과를 얻어 앞으로 고유전율을 위한 LTCC 소재 개발에 결정화 유리의 적용가능성을 확인하였다.

#### REFERENCES

1. R. R. Tummala, "Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [5] 895-908 (1991).
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. M. R. Moon, K. S. Bae, W. S. Kim, and K. Y. Kim, "Effect of CuO Addition the Microwave Dielectric Properties of BiNbO<sub>4</sub> Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **6** [12] 1186-91 (1996).
4. J. H. Park, Y. N. Kim, K. H. Sng, and J. Y. Yoo, "The Influence of PbO Content on the Crystallisation Characteristics and Dielectric Properties of Glass Frit for LTCC," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [5] 438-45 (2002).
5. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range," *IRE Trans.*, **MTT-8** 402-10 (1960).
6. Y. Jing and Y. Klbayashi, "Calculation of Resonate Frequency and Unloaded Q for Dielectric Loaded Cavity Resonator Used in Permittivity Measurement in UHF Band," *IEICE Jpn.*, **MW 93-53** 161-66 (1993).
7. H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Analytical Chem.*, **29** [11] 1702-06 (1957).
8. X. M. Chen, Y. Suzuki, and N. Sato, "Microstructures and Microwave Dielectric Characteristics of Ceramics with the Composition BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5TiO<sub>2</sub>," *J. Mat. Sci. : Materials in Electronics*, **6** 10-6 (1995).
9. S. Gabrscsek and D. Kolar, "Compounds in the BaO-RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> System," *J. Mater. Sci. Lett.*, **1** 37-8 (1982).
10. D. Koo and K. H. Auh, "A Study on the Glass Fabrication and Sintering Behaviour of Glass/Ceramics for SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-RO(RO : BaO, CaO, SrO) System," *Kor. Assoc. Cryst. Growth*, **8** [4] 189-94 (1999).
11. D. Kolar, Z. Stadler, S. Gabersc, and D. Suvorov, "Ceramic and Dielectric Properties of Selected Compositions in the BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> System," *Ber. Deutsch. Keram. Ges.*, **55** [7] 346-47 (1978).
12. A. Yamada, Y. Utsumi, and H. Watarai, "The Effect of Mn Addition on Dielectric Properties and Microstructure of BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** 9B [9] 2235-53 (1991).
13. T. Jaakloa, A. Uusimaki, R. Rautioaho, and S. Leppavuori, "Matrix Phase in Ceramics with Composition Near BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5TiO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [10] c234-c35 (1986).
14. K. Wakino, K. Minai, and H. Tamura, "Microwave Characteristics of (Zr,Sn)TiO<sub>4</sub> and BaO-PbO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Dielectric Resonators," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [4] 278-81 (1984).