

LTCC RF 모듈용 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계 세라믹스의 저온소결 및 마이크로파 유전특성

신동순* · 최영진* · 박재환[†] · 남산* · 박재관

한국과학기술연구원 복합기능세라믹스연구센터

*고려대학교 재료공학과

Sintering and Dielectric Properties of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ Microwave Ceramics for LTCC RF module

Dong-Soon Shin*, Young-Jin Choi*, Jae-Hwan Park[†], Sahn Nahm*, and Jae-Gwan Park

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

[†]Dept. of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

초 록: BaO-Nd₂O₃-TiO₂계 유전체 세라믹스에 lithium borosilicate계 유리를 첨가하여 저온소결특성과 마이크로파 유전특성을 조사하였다. 유리 프릿을 10~13 wt%의 범위로 첨가함으로써 순수한 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계 세라믹스의 소결온도(1300°C)보다 현저히 낮은 850~900°C의 온도범위에서 상대밀도 97%이상의 소결체를 얻을 수 있었다. 10 wt%의 유리 프릿을 첨가함으로써 850°C의 소성온도에서 유전율(ϵ_r) 54 및 품질계수($Q \times f$) 2400 GHz 그리고 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 +8 ppm/°C으로서 우수한 유전특성을 가지는 소결체를 얻을 수 있었다.

Abstract: The effects of glass addition on the low-temperature sintering and microwave dielectric properties of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ dielectric ceramics were studied. When 10~13 wt% of lithium borosilicate glass was added, the sintering temperature decreased from 1300°C to 850~900°C and the relative density of more than 97% was obtained. When the sample was sintered at 850°C with 10 wt% of glass, the dielectric properties of $\epsilon_r \geq 54$, $Q \times f_0 \geq 2300$, and $\tau_f \leq +8$ ppm/°C were obtained.

Keywords : BaO-Nd₂O₃-TiO₂, low temperature sintering, lithium borosilicate glass, LTCC

1. 서 론

저온동시소성 세라믹 (Low Temperature Co-fired Ceramic: LTCC)기술은 기판의 집적화와 수동부품의 모듈화를 동시에 구현할 수 있는 기술로서 전자 부품의 소형경량화와 고성능화를 위해 주목받고 있는 기술이다.^{1,2)} 현재까지의 LTCC는 거의 대부분이 LCR 수동소자를 내장하지 않는 단순한 집적회로 형태로서 신호전달에 유리한 유전율이 낮은 기판에 대한 연구가 주로 이루어져 왔다. 그러나, 공진기 (resonator) 개념을 이용하는 기능성 RF 기판과 같은 능동 소자를 LTCC 구조 안에

구현하기 위해서는 기판의 유전율을 적절하게 제어하는 것이 필요하게 되며 특히, LTCC에서 사용되는 Ag, Au, Cu 등과 같이 전기전도도가 우수하며, 낮은 용융점(Ag: 961°C, Cu: 1064°C)을 가지는 내부전극과 동시소성하기 위해서는 저온에서 소결 가능하게 하는 것이 필수적이다³⁾.

최근 유전율이 20~100 정도로 높으며 양호한 품질계수를 가지는 마이크로파 유전체 세라믹스에 유리를 첨가하여 소결온도를 낮추려는 연구가 시도되었으며, (Zr,Sn)TiO₄계⁴⁾, BaO-TiO₂-WO₃계⁵⁾, BaO-La₂O₃-4.7TiO₂계⁶⁾ 및 MgTiO₃-CaTiO₃계⁷⁾ 등이 보고되고 있다. 그러나, 위의 몇몇 가지 연구

결과 외에는 마이크로파 유전체 조성의 저온소결과 그에 따른 유전특성의 변화에 관한 보고는 거의 연구된 바가 없으며, 위의 연구 결과에서도 전체적으로 그 소성온도가 높다.

따라서 본 연구에서는 높은 유전상수($\epsilon_r > 60$)와 안정된 온도특성으로 인해 현재 이동통신기기의 마이크로파용 유전체 세라믹 공진기와 필터 등에 널리 응용되고 있는 BaO-Nd₂O₃-nTiO₂ (BNT)계⁸⁻¹²⁾ 세라믹스를 기본 조성으로 하고, lithium borosilicate계 유리 프릿의 첨가를 통해 LTCC RF 복합모듈 안에 공진기를 구현하는데 필요한 고유전율 소재를 개발하고자 하였다. 유리 프릿의 첨가량 및 소결온도에 따른 BNT계 세라믹스의 저온 소성 거동과 마이크로파 유전특성의 변화를 고찰하였으며, X선 회절 분석과 미세구조 분석을 통해 유리의 결정화로 인한 이차상의 존재 여부 및 BNT계 세라믹스의 상변화를 조사하였다.

2. 실험방법

유리는 조성 설계용 소프트웨어 패키지 (Sci-Glass[®], V3.0, Sci-Vision, USA)와 실제 제조된 유리의 물성을 비교하는 예비실험 단계를 거쳐서 유리 전이온도가 낮고 전기적 특성이 우수한 lithium borosilicate계 유리(코드명: H12)를 선정하였다. 유리를 제조하기 위해 각 원료분말을 정량비로 칭량하여 건식 혼합한 후, 백금도가니에 넣어 1300°C의 온도에서 완전히 용융시킨 뒤 수냉조에서 급냉하였다. 이렇게 제조된 유리는 마노유발을 이용한 조분쇄 후, 24시간 동안의 습식 볼밀링과 어트리션 밀링을 거쳐 최종적으로 미분말의 유리 프릿을 제조하였다. BNT계 세라믹스는 상용 분말 (MBRT-90, Fuji Titanium Industry Co., Ltd)을 사용하였으며, 이 상용 분말 MBRT-90에 제조한 H12 유리 프릿을 각각 다른 첨가량으로 혼합하였다. 성형성을 향상시키기 위하여 2 wt%의 PVA (polyvinyl alcohol)수용액을 5 wt% 첨가하여 에탄올을 용매로 지르코니아볼 (YSZ ball)과 함께 폴리에틸렌 용기(polyethylene bottle)에서 24시간 동안 습식 혼합하였다. 혼합된 분말은 100°C의 건조기에서 충분히 건조한 다음, 체가름 (100 mesh)을 통해 조립화하였으며, 이렇게 얻어진 최종 복합체는 1000 kg/cm³ 압력으로 직경 10 mm의 몰드에서 일축 가

압하여 원통형태로 성형하였다. 성형된 시편은 전기로에서 5°C/min의 승온속도로 900~1100°C의 온도범위에서 2시간 동안 소결한 후 로냉하였다.

소결온도 및 유리 프릿의 첨가량에 따라 생성된 상 합성여부를 살펴보기 위해 소결체를 분쇄한 후 X-ray diffractometer (Rigaku, Japan)를 사용하여 Cu-K α , 40 kV, 120 mA, 0.02°/min의 조건으로 X선 회절 분석을 행하였다. 소결체의 밀도는 Archimedes법을 이용하여 측정하였고, 유리가 첨가된 MBRT-90의 이론밀도는 식 (1)에 의해 계산하였다.

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

여기서 W₁과 W₂는 각각 MBRT-90과 유리 혼합물의 무게비이며 D₁과 D₂는 각각 MBRT-90과 유리의 밀도이다.

소결체의 미세구조와 마이크로파 유전특성 측정용 시편은 SiC연마지(#1000, 1500, 2000)로 순차적으로 연마한 후 연마포 (polishing cloth)에서 γ alumina 페이스트(0.3, 0.5 μ m)로 최종 마무리하였다. 미세구조용 시편은 열 에칭 한 후, EDS (energy dispersive spectroscopy)가 장착된 주사 전자 현미경 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy: S-4100, Hitachi)으로 관찰하였으며, 마이크로파 유전특성은 Hakki-Coleman 방법과 금속 공진기 방법을 사용하여 네트워크 분석기 (HP8720C, Hewlett-Packard, USA)로 유전상수 (ϵ_r), 품질계수 ($Q \times f$) 및 공진주파수의 온도계수 (τ_f)를 측정하였다¹³⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. MBRT-90의 상분석 및 마이크로파 유전특성

상용 분말 MBRT-90의 조성 및 무게비를 Table 1에 나타내었다. 모든 조성의 무게비를 몰비로 환산하면 BaO : Nd₂O₃ : TiO₂가 약 1 : 1 : 4.5이며, 이 같은 조성범위는 BNT계 세라믹스에서 보고되는 우수한 고주파 유전특성을 보이는 조성범위이다. 한편, BNT계 세라믹스의 공진주파수의 온도계수 (τ_f)는 매우 큰 음의 값(-120 ppm/°C)¹⁵⁾을 가지므로 PbO, Sm₂O₃, Bi₂O₃를 첨가하여 온도계수를 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되었으며^{10, 14-16)}, 본 실험에서 사용한 상용 분말 MBRT-90에서도 첨가된 Bi는 낮은 공진주파수의 온도계수를 개선하기 위

Table 1. Composition and properties of MBRT-90 ceramics from Fuji Titanium Industry Co., Ltd

Chemical fomular	BaTiO ₃ +Nd ₂ (TiO ₃) ₃ +Bi ₂ (TiO ₃) ₃	
Ingredients-typical values	BaTiO ₃	25 wt%
	Nd ₂ (TiO ₃) ₃	59 wt%
	Bi ₂ (TiO ₃) ₃	15 wt%
	MnO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂	max. 1 wt%
	H ₂ O	max. 0.2 wt%
Microwave characteristics (at 20°C)	ϵ_r	90.67
	$Q \times f_0$ (GHz)	6141
	τ_f (ppm/°C)	6.24
		+20~+80°C

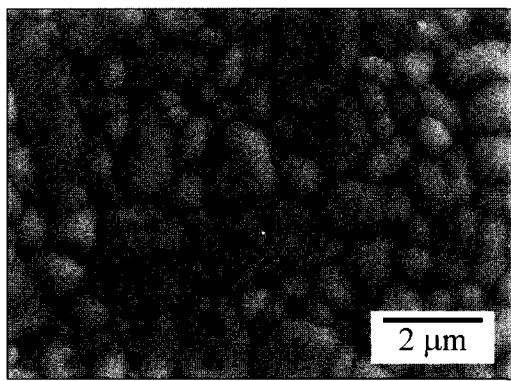


Fig. 1. SEM image of MBRT-90 ceramics sintered at 1280°C for 2.5 h.

한 것으로 판단된다. MBRT-90시편을 1280°C에서 2.5시간 동안 소결한 소결체의 미세구조 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 사진에서는 대부분 균일한 입자의 모양을 보이고 있으나, 다소 다른 모양의 입자도 관찰된다(Fig. 1의 A). 따라서 이들 두 입자의 조성을 정확하게 규명하기 위해 EDS를 이용한 정량분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 분석 결과에 의하면, Fig. 1의 A와 B입자 모두 Ba, Nd, 그리고 Ti의 조성비가 거의 일치하였으며, 첨가되어 있는 소량의 Bi를 확인하였다. Takahashi 등¹²⁾

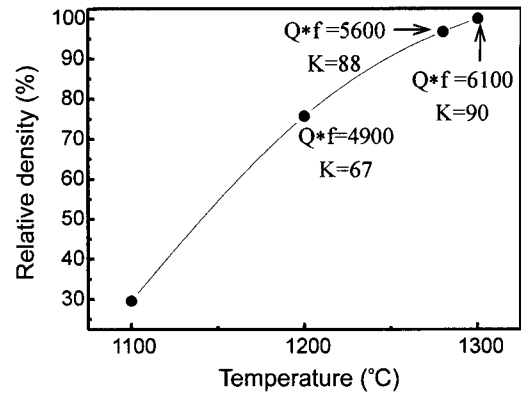


Fig. 2. Effects of firing temperature on relative densities and microwave dielectric properties of MBRT-90 ceramics.

은 BNT계의 상관계를 조사하였는데, 그 결과 조성범위에서 존재하는 안정한 조성이 1 : 1 : 4이며 1 : 1 : 5는 단일상이 아니라 1 : 1 : 4와 이차상의 혼합상이라 하였고, 또한 BaNd₂Ti₄O₁₂는 BaNd₂Ti₅O₁₄와 동일한 결정구조임을 보고한 바 있다. 따라서 MBRT-90의 BaO : Nd₂O₃ : TiO₂의 몰비가 약 1 : 1 : 4.5임을 고려하고 정량분석결과로 미루어 볼 때 상용 분말 MBRT-90은 BaNd₂Ti₄O₁₂의 단일상으로 존재함을 알 수 있었고, X선 회절 분석에서도 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

상용 분말 MBRT-90을 1100~1300°C의 범위에서 2.5시간 동안 소결한 시편의 상대밀도와 마이크로파 유전특성을 Fig. 2에 나타내었다. MBRT-90은 소결 온도가 증가함에 따라 상대밀도가 증가하며, 1300°C의 소결 온도에서는 이론밀도의 100%에 거의 도달함을 알 수 있다. 온도에 따른 치밀화 거동과 비례적으로 품질계수(Q×f)와 유전율(ε) 또한 온도에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 1300°C에서 2.5시간 동안 소결한 경우 품질계수 6100 GHz와 유전율 90의 특성을 나타내고 있다.

3.2. H12 유리 결정화 분석

H12 유리가 저온 소결용 조제로 적용될 때 소결

Table 2. EDS analysis of MBRT-90 ceramics sintered at 1280°C for 2.5 h

Location in Fig. 1	Ba	Bi	Nd	Ti	O	Phase
A	4.61	1.07	10.42	23.46	60.43	BaNd ₂ Ti ₄ O ₁₂
B	3.85	0.89	9.68	21.55	64.02	"

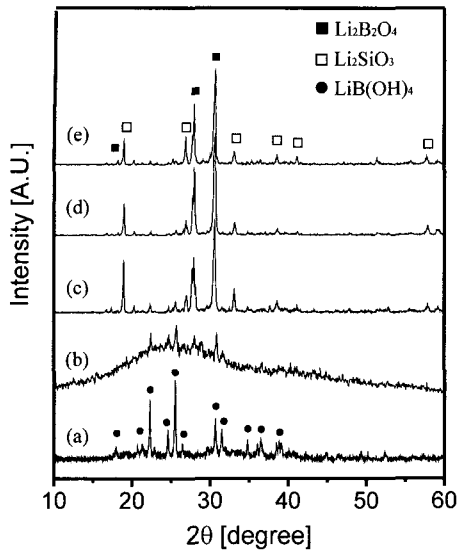


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of (a) quenched H12 glass and the glass heat-treated at (b) 400°C, (c) 800°C, (d) 850°C, and (e) 900°C for 2 h.

과정에서 생성될 수 있는 유리의 결정상 존재여부를 관찰하기 위해 수냉조에서 급냉을 통해 제조한 H12 유리 분말과 여러 온도 범위에서 2시간 동안 열처리한 유리 분말의 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 급냉을 통해 제조된 유리는 상온에서 전형적인 유리의 비정질상을 나타내나, 본 연구에 사용된 H12 유리는 Fig. 3의 (a)와 같이 수냉조에서 급냉 시 (OH)⁻를 흡착하여 상온에서 LiB(OH)₄의 결정상이 나타났다. 이는 lithium borosilicate계인 H12 유리의 수화반응에 기인한 결과로 판단되며, 이 유리 분말을 400°C에서 2시간 동안 열처리하여 분석한 결과 Fig. 3의 (b)와 같이 전형적인 유리의 비정질상과 함께 약간의 LiB(OH)₄의 결정상을 가지고 있는 것으로 확인되었다. 그러나, 800, 850, 900°C의 온도에서 2시간 동안 열처리한 경우에는 H12 유리의 재결정화로 인해 비정질상과 LiB(OH)₄의 결정상은 사라지고 Li₂B₂O₄, Li₂SiO₃의 두 가지 상으로 존재하고 있는 것을 알 수 있다.

3.3. 유리 프리트 첨가에 의한 MBRT-90의 소결특성 및 밀도 분석

Fig. 4는 H12 유리 프리트의 첨가량을 5, 7, 10, 13 wt%로 변화시켜 800-900°C의 범위에서 2시간 동

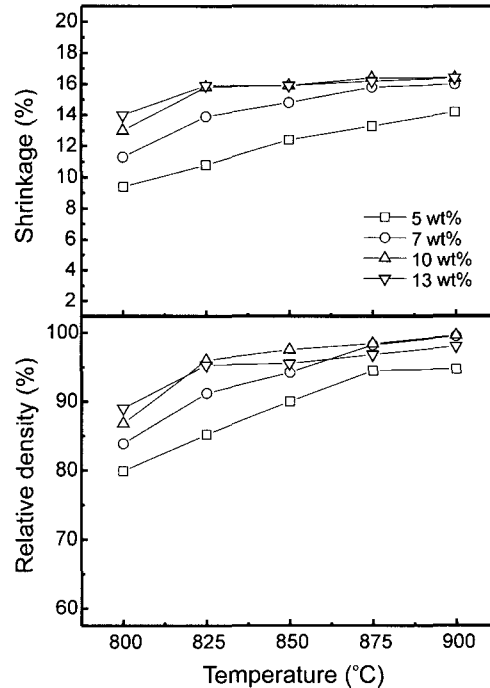


Fig. 4. Shrinkages and relative densities of MBRT-90 ceramics with different H12 glass content sintered at selected temperatures for 2 h.

안 소결한 MBRT-90의 수축율과 상대밀도의 변화이다. 유리 프리트의 첨가량이 증가함에 따라 전체적으로 수축율과 상대밀도 모두 증가하는 경향을 보여주고 있으며, H12 유리 프리트를 10 wt% 첨가한 경우 850°C에서 97% 이상의 상대밀도를 나타내고 있다. 이런 결과는 순수한 상용 분말 MBRT-90의 소결 온도가 1300°C임을 감안할 때 그 소결 온도를 현저히 떨어뜨린 결과이며 특히, LTCC에서 사용되는 저융점, 저가격의 Ag, Cu 등과 같은 전극과 동시에 소성할 수 있는 우수한 조성이라고 판단된다.

H12 유리 프리트를 5, 7, 10, 13 wt% 첨가한 MBRT-90을 dilatometer로 측정하여 수축율의 변화를 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. dilatometer 측정 상 각 온도에서의 유지 시간 없이 단순히 승온에 따른 수축 변화이다. Fig. 5에 나타난 수축율 변화는 Fig. 4의 한정된 온도 범위인 800-900°C의 수축 변화와는 다르게 상온에서부터의 전체적인 소성거동을 관찰할 수 있으며, 저온 소결 조제로 첨가한 H12 유리 프리트가 MBRT-90의 소결에 미치는 영향을 파악할 수 있다. 그럼에서

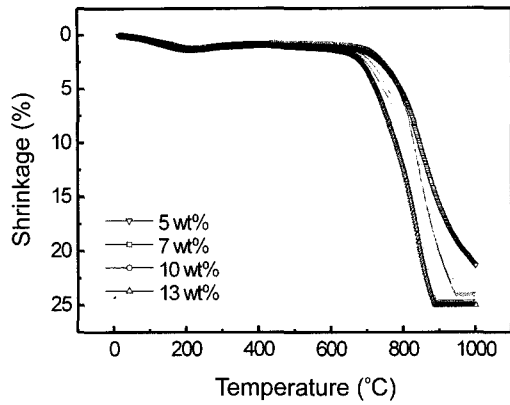


Fig. 5. Shrinkage curves of MBRT-90 ceramics with different H12 glass content.

보면 H12 유리 프리트의 첨가량이 5 wt%에서 13 wt%로 증가함에 따라 MBRT-90의 수축이 시작되는 온도(on-set point)가 저온부로 이동하는 것을 관찰할 수 있으며, H12 유리 프리트의 첨가량에 따라 약간의 차이는 있으나, 모든 경우에 있어서 650°C 부근에서 수축이 일어나기 시작해서 700-900°C의 범위에서 가장 급격한 수축을 보이고 있다. 이는 유리 프리트의 첨가로 인한 가장 두드러진 현상으로 650°C 부근에서 유리의 점성유동에 의해 700-900°C의 범위에서 MBRT-90의 소결이 이루어지고 있음을 간접적으로 보여주는 것이다.

3.4. X-선 회절 분석 및 미세구조 분석

Fig. 6은 H12 유리 프리트를 10 wt% 첨가하여 800, 850, 900°C의 온도에서 소결한 MBRT-90의 X-선 회절 분석 결과이다. H12 유리 프리트를 첨가한 경우 그림에서 나타난 바와 같이 주 peak의 큰 변화는 나타나지 않았으며 부분적으로 약간의 이차상이 생성된 것을 알 수 있다. 특히, 그림에서 unknown phase로 나타난 이차상은 온도가 증가할

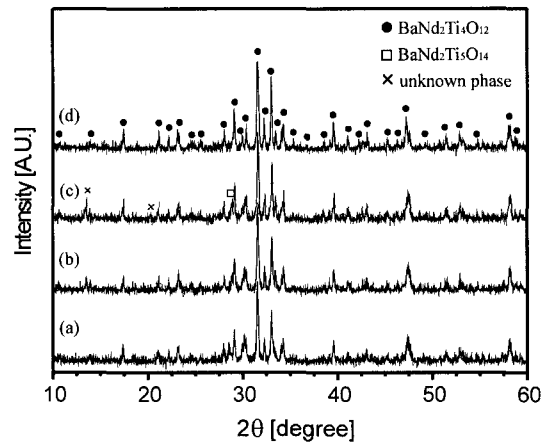


Fig. 6. X-ray powder diffraction patterns of MBRT-90 ceramics with 10 wt% H12 glass sintered at (a) 800°C, (b) 850°C, (c) 900°C and (d) MBRT-90 ceramics with no glass addition sintered at 1280°C for 2 h.

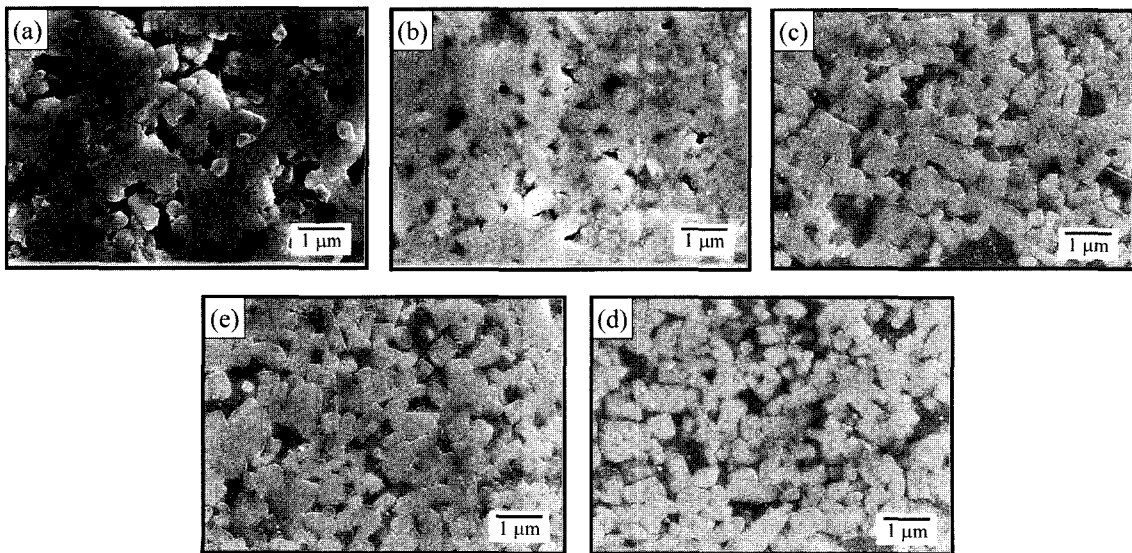


Fig. 7. SEM images of MBRT-90 ceramics with 13 wt% H12 glass content sintered at (a) 800°C, (b) 825°C, (c) 850°C, (d) 875, and (e) 900°C for 2 h.

수록 강도 값이 증가하고 있는데, 이는 소결 과정 중 유리 조성의 일부와 MBRT-90의 일부가 반응하여 생성된 상으로 판단된다. 저온 소결 조제로 첨가한 H12 유리 프리트가 800-900°C의 범위에서 결정상이 형성되는 결정화 유리임을 감안하고, Takahashi 등¹⁰⁾이 보고한 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 와 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 가 동일한 결정구조라는 결과로 미루어 볼 때, 이런 미확인 이차상의 정확한 상분석은 매우 어렵다고 판단된다. H12 유리 프리트를 13 wt% 첨가하여 800-900°C의 범위에서 소결한 MBRT-90의 미세구조를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 입자들 주위에 H12 유리로 판단되는 액상을 확인할 수 있으며 소결 온도가 증가함에 따라 온도에 의한 치밀화가 일어났다고 판단된다.

3.5. 마이크로파 유전특성

Fig. 8은 H12 유리 프리트의 첨가량에 따라 각각 850, 875, 900°C의 온도에서 소결한 MBRT-90의 유전율(ϵ_r)과, 품질계수($Q \times f$) 및 공진주파수의 온도계수(τ_f)의 변화를 관찰한 결과이다. 그림에서 보면 H12 유리 프리트의 첨가량이 증가함에 따라 전체적으로 마이크로파 유전특성이 조금씩 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 이는 H12 유리의 마이크로파 유전특성이 모재로 MBRT-90의 특성보다 낮기 때문인 것으로 판단된다. H12 유리 프리트를 7 wt% 첨가하여 875°C에서 소결한 시편의 유전율은 64로 순수한 MBRT-90을 1300°C에서 소결하여 측정된 유전율($\epsilon_r=90$)보다 다소 낮으나, 900°C 이하인 저온에서 완전하게 소결이 이루어졌음을 감안하면 본 연구에 사용한 H12 유리 프리트는 좋은 저온 소결 조제가 될 수 있다고 판단된다. 품질계수 역시 감소하는 경향을 나타내고 있지만 그 감소 폭은 다소 낮으며, 1300°C에서 소결한 순수 MBRT-90의 품질계수는 약 6100 인데 반해 H12 유리 프리트를 첨가하여 875°C에서 소결한 시편의 품질계수는 약 2500의 값을 나타내었다. 이는 저온 소결 조제로 첨가한 H12 유리로 인한 품질계수 값의 저하로 판단된다. 반면, 유리 프리트를 7 wt% 첨가하여 850°C의 온도에서 소결한 MBRT-90의 경우에는 875°C 및 900°C의 소결과는 달리 낮은 온도로 인해 완전한 치밀화가 일어나지 않아 상대적으로 작은 품질계수 값을 나타내고 있으며, 같은 온도에서 유리 프리트의 첨가량이 10

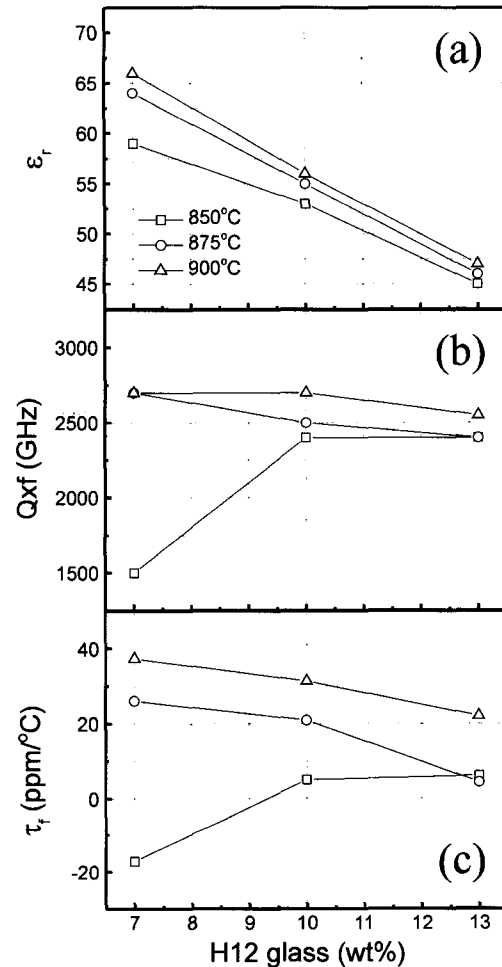


Fig. 8. Effects of H12 glass addition on microwave dielectric properties of (a) ϵ_r , (b) $Q \times f$, and (c) τ_f of MBRT-90 ceramics sintered at selected temperatures.

wt% 이상으로 증가하면 치밀화의 영향으로 품질계수가 증가한 것을 확인할 수 있다. 한편, 세라믹 유전체가 사용되는 온도범위는 상황에 따라 다양하게 적용되며 일반적으로 ± 5 ppm/°C 범위가 회로의 안정성을 위한 적정범위로 사용되고 있다. 유리를 첨가하지 않은 순수한 MBRT-90의 τ_f 값은 +20~+80°C의 범위에서 +6.24 ppm/°C의 값을 나타내는데, H12 유리 프리트를 첨가하여 저온의 온도범위에서 소결 시킨 경우 그림에 나타난 대로 전체적으로 그 값이 감소하는 경향을 보이고 있으며, H12 유리 프리트를 10 wt% 첨가하여 850°C에서 소결한 MBRT-90의 τ_f 값은 약 +8 ppm/°C로 매우 우수한 특성을 나타내었다.

4. 결 론

BNT계 상용 분말에 lithium borosilicate계 유리를 5~13 wt% 첨가하여 저온 소결 특성과 마이크로파 유전특성을 조사하였다. H12 유리 프릿을 10~13 wt% 범위로 첨가하여 소결한 MBRT-90은 순수한 MBRT-90의 소결온도인 1300°C보다 현저히 낮은 850°C에서 유리의 액상에 의한 뚜렷한 소결성 향상으로 상대밀도 97%이상의 소결체를 얻을 수 있었다. 그러나, 소결시 생성된 것으로 판단되는 이차상들의 조성을 정확히 분석할 필요성이 있으며, 이런 이차상들의 존재와 마이크로파 유전특성과의 상관 관계에 관해서도 지속적으로 연구할 필요성이 있다. H12 유리 프릿을 10 wt% 첨가하여 850°C에서 소결한 MBRT-90은 유전율 54, 품질계수 2400 그리고 공진주파수의 온도계수는 +8 ppm/°C의 우수한 마이크로파 유전특성을 나타내었고, 이와 같이 개발된 고유전을 유전체 조성은 LTCC에서 RF 공진기로 활용 가능하다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구 개발사업의 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 (1991).
2. 박성대, 강현규, 박윤희, 문제도 "Multichip Module 개발을 위한 LTCC 및 LTCC-M 기술," 한국 마이크로전자 및 패키징학회지, 6(3), 25-35 (1999).
3. 박재환, 박재관 "LTCC 소재 및 공정기술 개요," 세라미스트, vol. 4, No. 4 (2001).
4. T. Takahiro, 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), 2485-2488 (1994)
5. T. Takahiro, S. F. Wang, S. Yoshikawa, S-J. Jang and R. E. Newnham, "Effect of glass Additions on BaO-TiO₂-WO₃ Microwave Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 77(7), 1909-1916 (1994)
6. C. C. Lee and P. Lin, "Effect of Glass Addition on Microwave Properties of BaO-La₂O₃-4.7TiO₂," Jpn. J. Appl. Phys., 37, 6048-6054 (1998)
7. H. Jantunen, R. Rautioaho, A. Uusimaki and S. Lepavuori "Compositions of MgTiO₃-CaTiO₃ Ceramic with Two Borosilicate Glasses for LTCC Technology," J. Eur. Ceram. Soc., 20, 2331-2336 (2000)
8. A. Yamada, Y. Utsumi and H. Watarai, "The Effect of Mn Addition on Dielectric Properties and Microstructure of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., 30, 9B(9), 2350-2353 (1991)
9. X. M. Chen, Y. Suzuki and N. Sato. "Microstructures and Microwave Dielectric Characteristics of Ceramics with the Composition BaO-Nd₂O₃-5TiO₂" J. Mat. Sci.: Materials in electronics, 6, 10 (1995)
10. J. M. Durand, and J. P. Boilot, "Microwave Characteristics of BaO-Bi₂O₂-TiO₂-Nd₂O₃ Dielectric Resonator," J. Mater. Sci. Lett., 6, 134-136 (1987)
11. J. Takahashi, T. Ikegami and K. Kageyama, "Occurrence of Dielectric 1:1:4 Compound in the Ternary System BaO-Ln₂O₃-TiO₂[Ln=La, Nd and Sm]: I, An Improved Coprecipitation Method for Preparing a Single-Phase Powder of Ternary Compound in the BaO-Ln₂O₃-TiO₂ System," J. Am. Ceram. Soc., 74(8), 1868-1872(1991)
12. J. Takahashi, T. Ikegami and K. Kageyama, "Occurrence of Dielectric 1:1:4 Compound In the Ternary System BaO-Ln₂O₃-TiO₂[Ln=La, Nd and Sm]: II, Reexamination of Formation of Isostructural Ternary Compounds in Identical Systems," J. Am. Ceram. Soc., 74(8), 1873 (1991)
13. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacitance in the Milimeter Range," IRE Trans. MTT-8, 402-410 (1960)
14. 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), 278-281 (1984)
15. D. Kolar, S. Gaberscek, Z. Stadlker and D. Suvorov, "High Stability, Low Loss Dielectrics in the System BaO-Nd₂O₃-TiO₂-Bi₂O₃," Ferroelectrics, 27, 260-272 (1980)
16. J. P. Mercurio, M. Manier and B. Frit, "Microwave Dielectric Properties of BaNd_{2(1-x)}Sm_{2x}Ti₅O₁₄ Ceramics" Mater. Lett., 8(3,4), 112-113 (1989)