

## BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>계 세라믹스의 저온소결 및 마이크로파 유전특성

최영진\*\*\* · 신동순\*\*\* · 박재환\* · 남 산\*\* · 박재관†\*\*

\*한국과학기술연구원 복합기능세라믹스연구센터

\*\*고려대학교 재료공학과

(2003년 1월 8일 접수; 2003년 2월 10일 승인)

## Low-temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-based Ceramics

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

\*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 January 8, 2003; Accepted February 10, 2003)

### 초 록

저온동시소성 기능성 기판용 소재로 활용하기 위하여 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>계 마이크로파 유전체에 저융점의 유리 프리트를 첨가하여 저온소성 거동 및 마이크로파 유전특성을 고찰하였다. 유리 프리트의 첨가량이 증가할수록 소결 하한 온도가 낮아졌으며, 10 wt%의 유리 프리트를 첨가하였을 때 875°C의 소성온도에서 상대밀도 98% 이상을 나타내는 충분한 소결이 이루어졌다. 이 때 소결체의 마이크로파 유전특성은 유전율 32, 품질계수 9000 GHz, 공진주파수 온도계수 10 ppm/°C으로 평가되었다. 유리의 첨가량이 증가하면서 소결 과정에서 주상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>가 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>상과 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>상으로의 변화하는 현상도 관찰되었다.

### ABSTRACT

Effect of glass addition on the low-temperature sintering and microwave dielectric properties of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-based ceramics were studied to develop the materials for the functional substrate of low-temperature co-fired ceramics. When 10 wt% of glass was added, sufficient densification was obtained and the relative density more than 98% was reached at the sintering temperature of 875°C. The microwave dielectric properties were  $k=32$ ,  $Q^*f=9000$  GHz,  $\tau_f=10$  ppm/°C. As the amount of glass increased, phase decompositions from BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> to BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> and Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> was observed.

**Key words :** BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, Microwave ceramics, LTCC, Borosilicate, Glass

### 1. 서 론

저온동시소성세라믹 (Low Temperature Co-fired Ceramic: LTCC) 기술은 가격이 저렴하고 전기적 특성이 우수한 Ag/Cu 전극 및 이와 동시소성이 가능한 유전체 세라믹스 후막을 다층으로 적층하여 950°C 이하의 온도에서 동시에 소성하는 기술로서 전자 부품의 소형화, 저가격화, 고기능화를 구현하기 위해 주목받고 있는 기술이다.<sup>1,2)</sup> 현재까지의 LTCC는 L/C/R 등의 수동소자를 내장하지 않는 단순한 3차원 배선기판의 형태로 활용되어 왔으므로 신호전달 지연이 작도록 하기 위해 유전율이 낮은 기판에 대한 연구가 주로 이루어져 왔다. 그러나, 최근 공진기 (resonator) 개념을 이용하는 능동 소자를 LTCC 구조 안

에 구현하기 위해서 LTCC를 구성하는 유전체의 유전율이 높아져야 하는 필요성이 대두되었다.<sup>3,4)</sup>

유전율이 20~100 정도로서 다소 높으면서도 950°C 이하의 온도에서 소성이 가능한 소재 시스템을 개발하기 위하여 다양한 시도가 이루어져 왔다. 기본적으로 고유전율 및 저손실의 특성을 갖는 마이크로파 유전체에 저융점 유리를 첨가하여 액상 소결을 유도하는 방법이 주로 연구되었으며, (Zr,Sn)TiO<sub>4</sub>계<sup>3)</sup> 및 BaO-TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>계<sup>4)</sup> 등 다양한 마이크로파 유전체에 대한 유리 프리트 첨가에 의한 저온소결 거동이 연구되었다. 그러나 대부분의 경우 소결 하한온도가 1000°C 정도로서 LTCC에 적용하기에는 다소 높게 보고되고 있다. 최근 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>에 저온 소결 조제로 유리 프리트를 첨가하여 1200°C에서 소결한 결과 유전율 35, 품질계수 5700(7.4 GHz), 공진주파수 온도계수 14 ppm/°C의 양호한 마이크로파 유전특성을 보고하였으나,<sup>5)</sup> 역시 소결 하한온도가 높은 문제점은 동일하게 나타났다.

본 연구에서는 1350°C의 소결 온도를 필요로 하는 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>

†Corresponding author : Jae-Gwan Park  
E-mail : jgpark@kist.re.kr  
Tel : +82-2-958-5503 Fax : +82-2-958-5489

계 세라믹스인 상용 MWF-38 세라믹스 분말에 최적화된 lithium-borosilicate계 유리 프리트를 첨가함으로써 900°C 미만에서 충분히 치밀화되는 LTCC RF 복합모듈용 소재를 개발하고자 하였다.

유리 프리트 첨가에 따른 저온 소결 거동, 미세구조 및 마이크로파 유전특성의 변화를 고찰하였으며, 유리 첨가량이 증가하면서 나타나는 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상으로부터 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>와 Ba<sub>4</sub>I<sub>13</sub>O<sub>30</sub>상으로의 상분해 현상도 고찰하였다.

## 2. 실험방법

유전체 모재료로서 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상을 중심으로 하고 ZrO<sub>2</sub>가 소량 첨가되어 있는 상용 세라믹스 분말(Hizirco MWF-38, Hayashi Chemical Industry, Co. Ltd., Japan)을 사용하였다. 저온 소결 조제로 사용된 유리 프리트는 여러 단계에 걸친 예비실험을 통하여 선정된 전기적 특성이 우수하며 전이점(T<sub>g</sub>) 407°C, 연화점(T<sub>c</sub>) 423°C의 물성을 가지는 lithiumborosilicate계 유리 프리트를 사용하였다.

MWF-38 세라믹스 분말에 유리 프리트의 첨가량을 0~10 wt%로 변화시키면서 첨가한 후 지르코니아 불과 이소프로필 알코올을 사용하여 24시간 혼합하였다. 혼합이 끝난 슬러리는 90°C에서 충분히 건조하고, 성형성을 향상시키기 위하여 3 wt%의 PVA(Poly-Vinyl Alcohol) 용액을 바인더로 첨가하였다. 그 후 체거름을 통하여 조립화 하였으며 1000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 직경 10 mm, 두께 5 mm의 디스크 형태로 일축 가압 성형하였다. 성형된 시편의 소결성을 평가하기 위해 850~950°C 범위의 소결 온도까지 5°C/min로 승온하고 2시간 유지 후 로냉하였다.

시편의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였으며, 유리 프리트가 첨가된 시편의 상대밀도는 혼합법칙에 의하여 계산하였다. 소결체의 상 변화를 알아보기 위해 소결체를 분쇄한 후 X-ray diffractometer (RINT/DMAX, Rigaku, Japan)를 사용하여 Cu-K $\alpha$ , 40 kV, 126 mA, 0.02°/min의 조건으로 X-선 회절분석을 행하였다. 시편의 미세구조 및 화학조성을 알아보기 위해 시편의 표면을 #2000 SiC 전마지 및 0.05  $\mu$ m의  $\gamma$ -alumina 분말을 사용하여 연마한 후 전자선 미소 영역 분석기(JAX 8600, JEOL, Japan)를 사용하여 조사하였다.

마이크로파 유전특성의 측정은 평행도체판법에 의하여 유전율(k)을 측정하였고, 공동공진기법으로 품질계수(Q $\times$ f) 및 25~80°C의 범위에서의 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )를 측정하였다.<sup>6)</sup>

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 소결거동 및 미세구조

Fig 1에는 dilatometer(Dilatonic Tokyo Industry, Japan)를

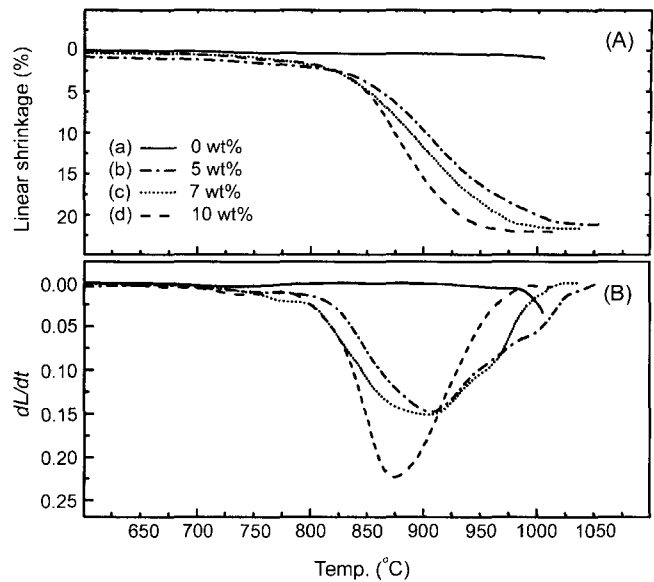


Fig. 1. Effect of glass addition on the dilatometric shrinkage curves of MWF-38 ceramics: (a) 0 wt%, (b) 5 wt%, (c) 7 wt%, and (d) 10 wt% of glass added. (Heating rate : 5°C/min.).

사용하여 측정된 시편의 수축 거동을 나타내었다. 유리 프리트 첨가가 없는 MWF-38 세라믹스는 1000°C까지 수축이 거의 일어나지 않았다. 그러나 저온 소결 조제로 사용된 유리 프리트가 첨가된 경우 첨가량이 증가할수록 최종 수축율은 증가하였으며, 수축이 완료되는 온도도 저온부로 이동하였다. Fig. 1(B)는 Fig. 1(A)의 커브 변화량의 미분값으로부터 계산된 곡선이며 유리 프리트가 10 wt% 첨가된 경우 875°C 부근에서 급격한 수축이 진행됨을 알 수 있다.

Fig. 2에는 850~950°C의 온도 범위에서 2시간 동안 소결한 시편의 소결 거동을 나타내었다. 유리 프리트의 첨가량이 증가할수록 저온에서 소결이 이루어지는 것을 알 수 있었으며, 10 wt%의 유리 프리트가 첨가된 경우 850~950°C의 넓은 소결 온도에서 15% 이상의 수축율을 나타내었다. 97% 이상의 상대밀도를 나타내는 온도를 살펴보면 유리 프리트가 5 wt% 첨가된 경우 925°C, 7 wt% 첨가된 경우 900°C, 10 wt% 첨가된 경우 875°C에서 나타내었다. 따라서, MWF-38 세라믹스의 소결 온도를 875°C 이하로 낮추기 위해서는 lithium-borosilicate계 유리 프리트의 첨가량이 최소 10 wt% 이상이 되어야 치밀화된 최종 복합체를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

Figs. 3, 4는 열에칭한 후 얻은 후방산란전자상(back-scattered electron image) 사진이다. Thermal etching 온도는 에칭 과정에서 발생할 수 있는 유리 프리트의 이동 및 미세구조의 변화를 최소화하기 위하여 유리 프리트의 전이점인 400°C 부근으로 설정하였다. 먼저 Fig. 3에는 유

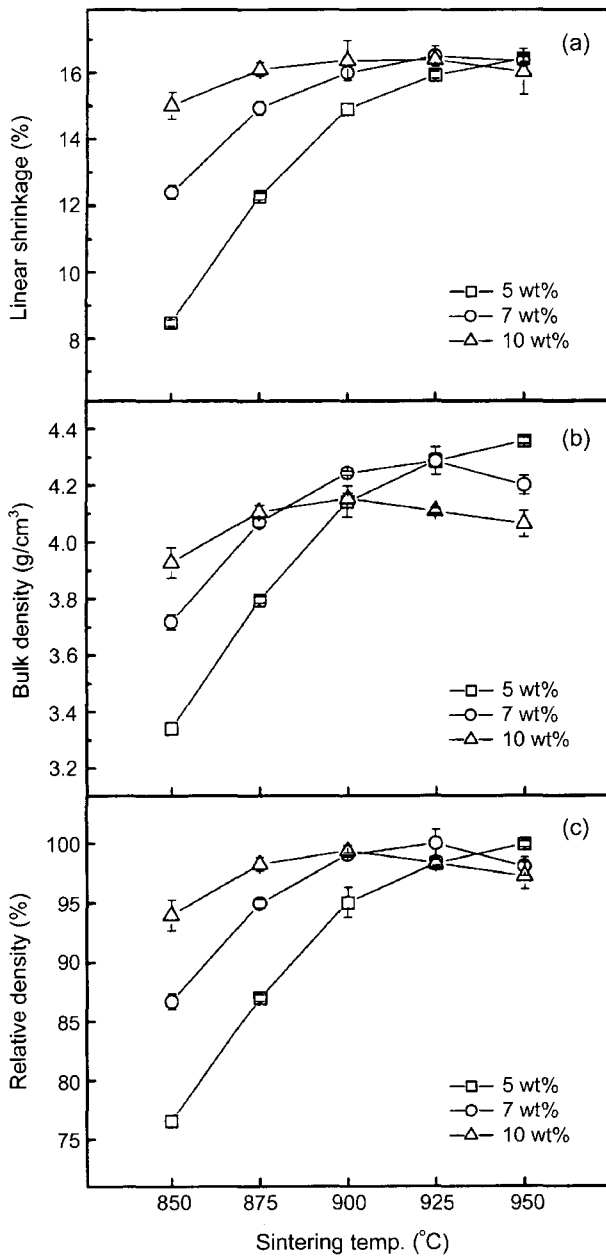


Fig. 2. Effects of glass contents and sintering temperature on the sintering behavior of MWF-38 ceramics: (a) linear shrinkage, (b) bulk density, and (c) relative density.

리 프리트를 10 wt% 첨가하여 875°C에서 2시간 동안 소결한 시편의 미세구조 사진을 나타내었다. Fig. 3(a)에는 5~10 μm 크기로 성장한 큰 입자 사이로 1~2 μm 크기의 작은 입자가 분포된 것을 관찰 할 수 있으며, Fig. 3(a)의 직사각형 부분을 확대한 Fig. 3(b)에서 겹쳐 보이는 영역은 아래(Fig. 6)에서 다루는 EPMA-WDS 분석 결과를 참고할 때 소결시 액상으로 존재하는 유리 프리트로 추정된다. 또한 밝은 흰색으로 보이는 입자도 관찰되었다.

Fig. 4는 유리 프리트를 10 wt% 첨가한 후 925°C에서

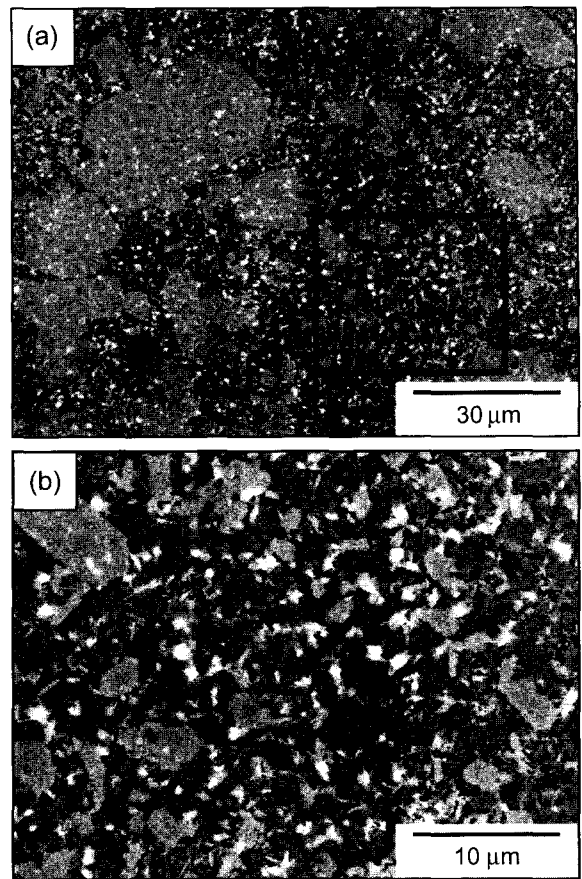


Fig. 3. Back-scattered electron images of MWF-38 ceramics with 10 wt% of glass sintered at 875°C for 2 h.

소결한 시편의 미세구조 사진이다. Fig. 4(a)는 Fig. 3(a)와 비교하여 볼 때 비정상적으로 성장한 입자는 더욱 커져 30 μm 이상의 크기를 나타내었다. Fig. 4(a)의 직사각형 부분을 확대한 Fig. 4(b)에는 30 μm 이상 성장한 큰 입자 사이로 1~2 μm 크기의 작은 입자와 밝은 흰색으로 보이는 입자가 1 μm 크기 이상으로 성장한 것이 관찰되었다. Fig. 4(c)는 Fig. 4(b)의 직사각형 부분을 고배율로 관찰한 미세구조 사진이다. 저온 소결 조제로 첨가된 유리 프리트는 1~2 μm 크기의 작은 입자 사이에 고르게 충전된 것을 관찰할 수 있었다.

### 3.2. X-선 회절 분석

Fig. 5(a)에는 유리 프리트를 875°C에서 2시간 동안 열처리한 X-선 분말 회절 패턴을 나타내었다. 상온에서 유리 프리트는 비정질 패턴으로 나타났으며, 켈칭시 OH<sup>-</sup>이온의 흡착으로 LiB(OH)<sub>4</sub>상이 일부 생성된 것도 관찰할 수 있었다. 이를 875°C에서 2시간 동안 열처리한 경우 Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>상과 Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>상으로 재결정화되는 것이 관찰되었으며 분석되지 않는 결정상도 있었다. Fig. 5(b), (c)에는 원료 분말 및 원료 분말을 1350°C에서 2시간 동안 열처

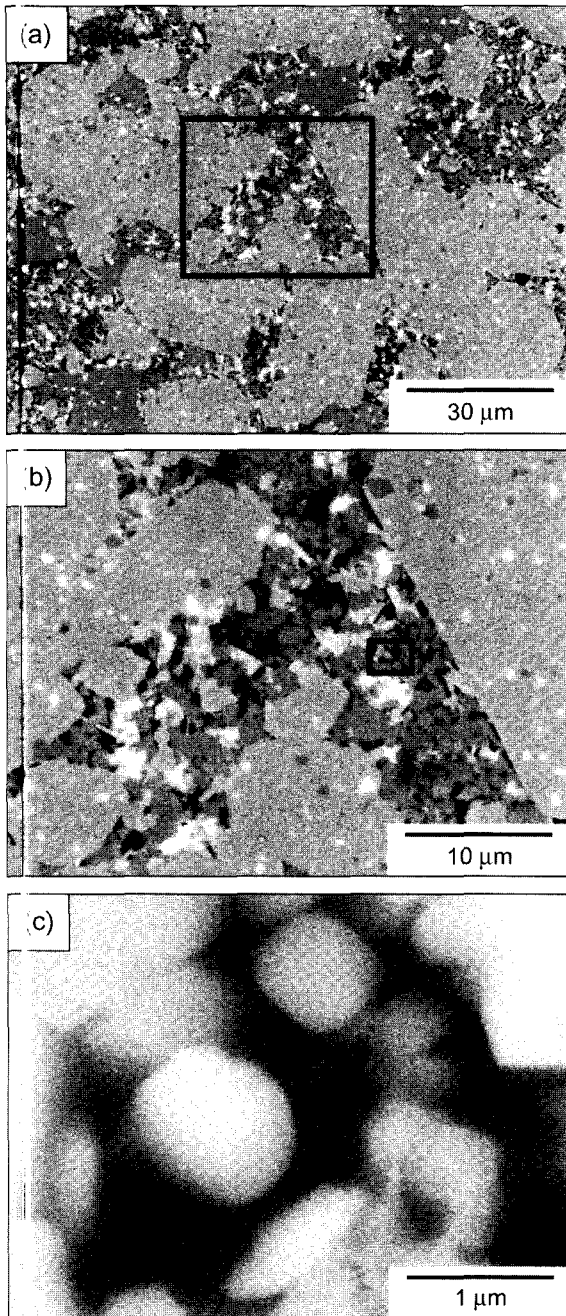


Fig. 4. Back-scattered electron images of MWF-38 ceramics with 10 wt% of glass sintered at 925°C for 2 h.

리한 후 얻은 X-선 분말 회절 패턴을 나타내었다. 유전체 도재료인 MWF-38 세라믹스 원료 분말(b)와 이를 1350°C에서 2시간 동안 열처리한 분말(c)의 경우에는 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상과 소량의 TiO<sub>2</sub> 상만이 관찰되었으나 유리 프리트가 10 wt% 첨가된 경우(d) BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상과 소량 존재하던 TiO<sub>2</sub>상은 완전히 소멸되어 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>상과 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>상으로 분해되는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig 6 및 Table 1에는 WDS(Wavelength Dispersive Spec-

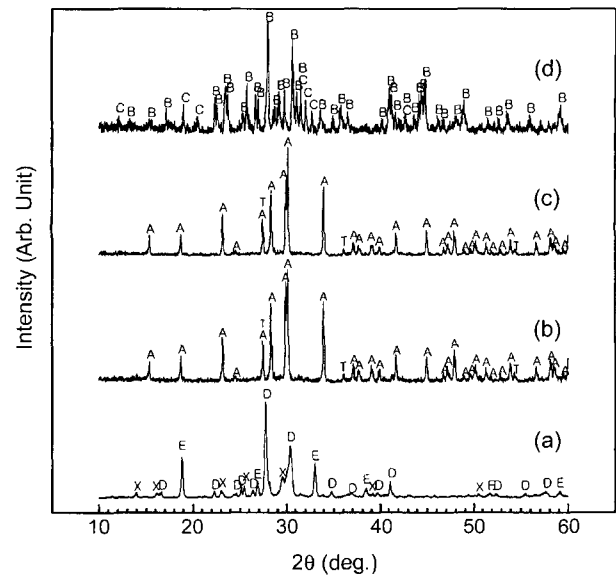


Fig. 5. X-ray powder diffraction patterns of (a) glass frit heat-treated at 875°C for 2 h, (b) MWF-38 ceramics powders, (c) MWF-38 ceramics heat-treated at 1350°C for 2 h, and (d) MWF-38 ceramics with 10 wt% of glass frit heat-treated at 875°C for 2 h. (A: BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, B: BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>, C: Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>, D: Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, E: Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, T: TiO<sub>2</sub>, X: unknown).

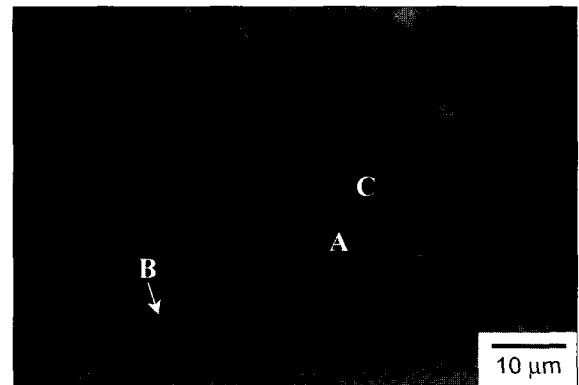


Fig. 6. A back-scattered electron image of MWF-38 ceramics with 10 wt% of glass contents sintered at 950°C for 2 h.

Table 1. EPMA Results of the Positions Marked in Fig. 6

Position	Element	Atomic %	Phase
A	Ba	16.2	BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub>
	Ti	83.8	
B	Ba	49.0	BaZrO <sub>3</sub>
	Zr	51.0	
C	Ba	8.5	BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub>
	Ti	42.7	
	Si	48.8	Glass

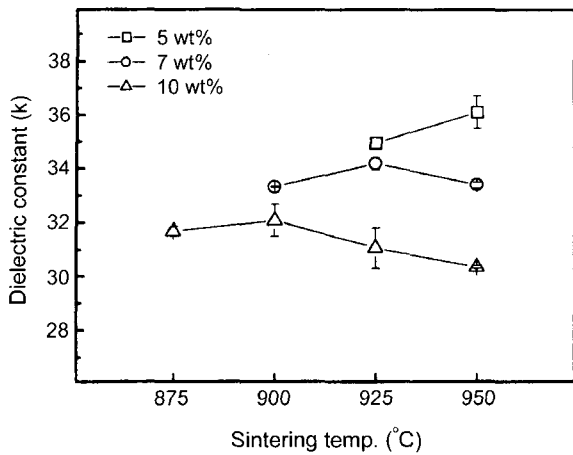


Fig. 7. Effects of glass contents and sintering temperature on the dielectric constant (k) of MWF-38 ceramics.

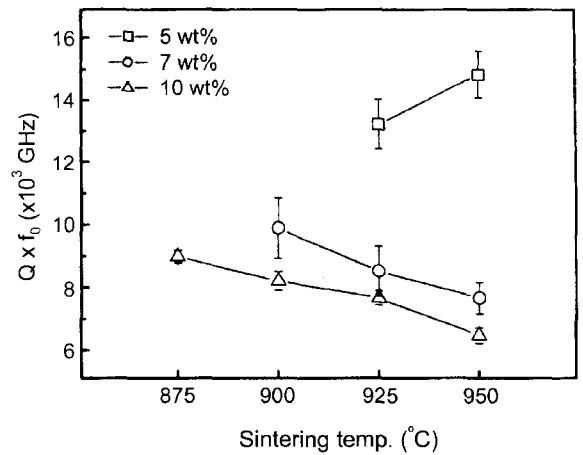


Fig. 8. Effects of glass contents and sintering temperature on the quality factor (Qxf) of MWF-38 ceramics.

troscopy)가 장착된 전자선 미소영역 분석기(EPMA)로 분석한 결과를 나타내었다. 큰 입자로 보이는 "A" 영역은 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>상으로 측정되었으며, "B" 영역의 밝은 입자는 BaZrO<sub>3</sub>상임을 알 수 있다. 따라서 Figs. 3, 4에서 밝은 흰색으로 보이는 입자는 BaZrO<sub>3</sub>상임을 알 수 있다. 검게 보이는 "C" 영역에서는 EPMA-EDS 분석 결과 유리성분의 조성인 다량의 Si가 검출되었으므로 저온 소결 조제로 첨가된 유리 프리트가 액상으로 존재하는 부분임을 알 수 있다. 또한 "C" 영역의 액상에서 검출된 다량의 Ba와 Ti는 주변의 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>상으로부터 중복되어 나온 것으로 추정된다.

3.3. 소결체의 마이크로파 유전특성

Fig. 7에는 유리 프리트 첨가에 따른 MWF-38 ceramics의 유전율의 변화를 나타내었으며, 상대 밀도 95% 이상의 치밀화가 이루어진 소결체에 대한 측정결과만을 나타내었다. 유리 프리트의 첨가량이 증가할수록 혼합법칙에 따라 유전율은 감소하였는데 이는 MWF-38 세라믹스의 유전율(k=38.6) 보다 저온 소결 조제로 사용된 유리 프리트의 유전율(k=8.1)이 상대적으로 낮은 값을 가지고 있기 때문인 것으로 판단된다. 본 실험에서는 lithium-borosilicate계 유리 프리트를 첨가할 때 주상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상에서 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>와 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>상으로의 상분해 현상으로 인한 유전율의 변화는 전체적으로 그리 크지 않았다는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 이미 보고된 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>,<sup>7)</sup> Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>,<sup>8)</sup> 및 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>,<sup>9)</sup>의 유전율이 34~39 정도로서 BaO-TiO<sub>2</sub>계의 Ti-rich 영역에서의 주요상들은 비슷한 유전율을 나타내는 경향을 보이고 있다.

Fig. 8에는 유리 프리트의 첨가량 및 온도 변화에 따른 품질계수의 변화를 나타내었다. 유리 프리트가 첨가되지 않은 MWF-38 세라믹스의 품질계수는 45000 GHz이었으며, 저온 소결 조제로 사용된 lithium-borosilicate계 유리

프리트 자체의 품질계수는 1200 GHz이었다. 유리 프리트가 5 wt% 첨가된 경우 925°C에서 보다 950°C에서의 품질계수가 높게 나타났는데, 이는 소결 온도의 증가로 인한 소결밀도의 증가에 기인하는 것으로 판단되며, 이 때 품질계수는 14500 GHz이었다. 유리 프리트의 첨가량이 증가할수록 품질계수는 감소하였으며, 이는 높은 품질계수를 가지는 MWF-38 세라믹스에 상대적으로 낮은 품질계수를 가지는 유리 프리트의 첨가량 증가로 인한 현상으로 판단된다. 10 wt%의 유리 프리트가 첨가된 경우 품질계수는 875°C에서 최대값을 보인 후 소결온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였는데, 이는 875°C에서 소결한 경우에 비해 고온에서 소결한 경우 상분해로 생성된 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>, BaZrO<sub>3</sub> 등의 이차상 입자들이 성장하는데 기인하는 것으로 판단된다.

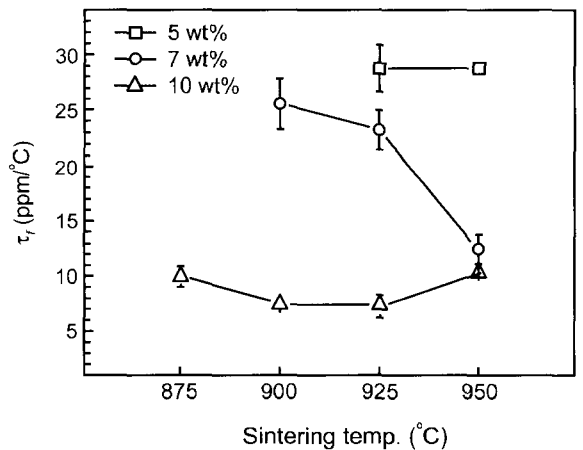


Fig. 9. Effects of glass contents and sintering temperature on the temperature coefficient of resonant frequency (τ<sub>f</sub>) of MWF-38 ceramics.

Fig. 9에는 유리 프리트의 첨가량 및 온도 변화에 따른 공진주파수 온도계수의 변화를 나타내었다. 유리 프리트의 첨가량이 증가할수록 공진주파수의 온도계수는 0 ppm/°C의 값으로 접근하며 낮아지는 경향을 나타내었다. MWF-38 세라믹스와 유리 프리트의 공진주파수 온도계수를 각각 측정해 본 결과, 순수 MWF-38 세라믹스의 온도계수는 0 ppm/°C이며, 저온 소결 조제로 사용된 유리 프리트의 온도계수는 -86 ppm/°C로 측정되었다. 따라서 음의 온도계수 값을 갖는 유리 프리트의 첨가량이 증가할수록 복합체의 온도계수는 낮아진 것으로 판단된다. 그러나 복합체의 공진주파수 온도계수는 전체적으로 음의 값이 아닌 양의 값으로 측정되었는데, 이는 상분해시 생성된 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>, Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>, BaZrO<sub>3</sub> 등의 이차상들이 공진주파수 온도특성이 영향을 미친 것으로 판단된다. 유리 프리트가 7 wt% 첨가된 경우 900°C에서 소결한 경우에 비해 고온에서 소결한 경우 공진주파수 온도계수가 낮게 측정되었는데 이는 고온에서 소결한 경우 상분해로 생성된 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 이차상의 상대적인 분율이 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 유리 프리트가 10 wt% 첨가된 경우에는 넓은 온도 범위에서 7~11 ppm/°C의 안정된 공진주파수 온도계수를 나타내었다.

#### 4. 결 론

상용 MWF-38 세라믹스에 대하여 lithium-borosilicate계 유리 프리트를 10 wt% 첨가함으로써 소결 온도를 1350°C에서 875°C로 낮출 수 있었다. 이 때, 상대밀도는 98% 이상으로 나타났고, 마이크로파 유전특성은 유전율 32, 품질계수 9000 GHz, 공진주파수 온도계수 10 ppm/°C 값으로 나타났다. 상용 MWF-38 세라믹스는 열처리 온도와 상관없이 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상과 소량의 TiO<sub>2</sub> 상만이 관찰되었다. 그러나 저온 소결 조제로 사용된 lithium-borosilicate계 유리 프리트의 첨가로 인하여 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상이 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>상과 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>상으로의 상분해 현상이 발생하였으며, 원소분석 결과 Ba 이온이 ZrO<sub>2</sub>와 반응하여 BaZrO<sub>3</sub>상을 형성하는 것도 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

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

#### REFERENCES

1. R. R. Tummala, "Ceramic and Glass-ceramics Packaging in the 1990s," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [5] 895-908 (1999).
2. H. T. Sawhill, "Materials Compatibility and Cofiring Aspects of Shrinkage Control in Low-temperature Cofired Ceramic Packages," *Ceram. Tran.*, **26** 307-19 (1987).
3. T. Takada, S. F. Wang, S. Yoshikawa, S.-J. Jang, and R. E. Newnham, "Effect of Glass Additions on (Zr,Sn)TiO<sub>4</sub> for Microwave Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [9] 2485-88 (1994).
4. T. Takada, S. F. Wang, S. Yoshikawa, S. J. Jang, and R. E. Newnham, "Effect of Glass Additions on BaO-TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> Microwave Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [7] 1909-16 (1994).
5. C. F. Yang, "The Microwave Characteristics of Glass-BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Ceramic," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** 3576-79 (1999).
6. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Wave Range," *IRE Microwave Theor. Tech.*, **MTT-8** 402-10 (1960).
7. D. J. Masse, R. A. Purcel, D. W. Readey, E. A. Maguire, and C. P. Hartwig, "A New Low Loss High-K Temperature Compensated for Microwave Application," *Proc. IEEE*, **59** [11] 1628-29 (1971).
8. H. M. O'Bryan, Jr. and J. Thomson, Jr., "Phase Equilibria in the TiO<sub>2</sub>-rich Region of the System BaO-TiO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** [12] 522-26 (1974).
9. V. E. Tillmanns, "Die Kristallstruktur Von BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>," *Acta Cryst.*, **B25** 1444-52 (1969).