

# 은내부전극 적층 콘덴서용 글라스세라믹 유전체의 개발 및 전기적 특성

논문  
12-2-3

## Development and Electrical Properties of Glass-Ceramic Dielectrics for Multilayer Capacitors with Silver Internal Electrode

이현수\*, 손명모\*, 박희찬\*\*

(Heon-Soo Lee\*, Myung-Mo Son\*, Hee-Chan Park\*\*)

### Abstract

Glass-ceramic dielectrics were prepared for the purpose of multilayer capacitors with silver internal electrode. The components of the glass-ceramics were composed of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, SrO, TiO<sub>2</sub>, and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Their crystallization behaviors have been investigated as a function of temperature, particle size and composition in relation to dielectric properties such as dielectric constant and loss factor. Crystallization temperature was determined by differential thermal analysis(DTA). Crystalline phases formed by heat treatment of glasses were identified by powder X-ray diffraction(XRD) analysis. As a result, (Ba,Sr)Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> was developed as a major crystalline phase in the temperature range of 850-900°C. The dielectric constants of the glass-ceramics were 8 to 13, and Q factors were similar with those of the conventional dielectrics.

**Key Words(중요용어)** : Glass-ceramics(결정화 유리), Multilayer Capacitor(적층 콘덴서), Crystallization(결정화), Silver internal electrode(은내부전극), Dielectric property(유전 특성)

### 1. 서 론

최근 무선 및 정보통신 산업의 급격한 발전과 더불어 고주파, 마이크로파용 수동 및 능동의 전자부품을 고집적화하는 기술이 매우 빠른 속도로 진행되고 있다<sup>1, 2)</sup>. 이러한 고집적화 기술의 요체는 최소의 두께로 최대의 많은 층을 적층시킬 수 있는 다층화 기술과 그에 맞는 물성을 지닌 재료의 개발이다. 고주파 회로에서 용량소자가 필요할 경우 용량의 온도의존성이 적고, 소자의 자기공진주파수가 높고, Q값이 높으며 표면실장소자이어야 하므로 일반적으로 저유전율계 적층세라믹 콘덴서가 사용되어진다<sup>3-6)</sup>. 저유전율계 적층세라믹 콘덴서의 유전체 재료로서는 종래 티탄화합물이 이용되어 왔고 이의 소결온도는 1200°C 이상이였다. 적층콘덴서의 경우 전극재료와 유전체 재료가 동시소성되어야 하므로 전극재료의 용점은

유전체의 소성온도보다 높아야 할 필요가 있다. 이런 이유로 저유전율계 적층세라믹 콘덴서의 내부전극으로 지금까지는 용점이 높은 팔라듐(Pd)이나 은과 팔라듐을 혼합한 고용체를 사용하여 왔다<sup>1), 6-9)</sup>. 콘덴서에서 소자의 용량을 C, 임피던스 L, 등가직렬저항을 R, 유전체 자체의 무부하Q를 주파수에 의존하는 것을 고려하여 Qd(ω)라고 하면 Q값은 주파수ω에 대하여

$$Q(\omega) = \frac{1}{\frac{\omega CR}{1-\omega^2 LC} + \frac{1}{Q_d(\omega)}}$$

로 나타낼 수 있다.

위 식에서 비교적 저주파에서는 Q값은 Qd(ω)에 가까운 값으로 된다. 그러나 자기공진주파수에 가까운 고주파 영역에서는 유전체재료보다도 소자에 관련되는 C, L, R이 지배적으로 된다. 종래의 저유전율 적층콘덴서에 있어서 1GHz정도의 고주파 영역에 있어서 소자의 Q값은 열화되어 만족한 값을 얻지 못하게 되는데 이는 소자의 등가직렬저항으로 되는 내부전극인 팔라듐의 전기저항율이 높기 때문이다. 그러므로 고주파에서 높은 Q값을 얻기 위해서는 전극

\* : 대구공업대학 세라믹공학과  
(대구시 달서구 본동 831, Fax : 053-622-2521, E-mail : hsoolee@hitel.net)

\*\* : 부산대학교 무기재료공학과  
1998년 10월 15일 접수, 1999년 1월 26일 심사완료

의 저항율을 가능한 한 낮추는 것이 필요하고 따라서 팔라듐(Pd)보다 전기저항율이 작은 은(Ag) 또는 동(Cu)을 사용하는 것이 바람직하다<sup>3-5), 7-8), 10)</sup>. 그러나 은과 동의 융점은 각각 960℃, 1083℃로서 낮은 융점을 가지므로 유전체 재료도 이보다 낮은 온도에서 소성될 수 있어야 한다. 또한 동을 내부전극으로 사용하는 경우 동의 산화를 피하기 위하여 환원 분위기 하에서 열처리를 행하여야 하고 이로 인하여 많은 어려움을 야기시킨다<sup>4-5)</sup>. 한편, 은을 내부전극으로 사용할 경우 대기중에서 소성하는 것이 가능하므로 동의 경우와 같은 어려움을 수반하지 않는다. 그러나 은에는 특유의 확산현상(migration)이 일어나고, 고온·고전계하에서 또는 고전계의 습한 환경에서 절연이 불량하게 된다<sup>1, 3, 6, 8, 11)</sup>. 또한 은의 융점은 동의 융점보다 낮아서 동시소성을 행하는 유전체의 소결온도가 더욱 낮아지지 않으면 안된다. 내부전극으로 은을 이용하여 소재의 전기저항을 낮추는 경우에도 소성에 의해 얻어진 내부전극이 반드시 치밀한 것은 아니고 따라서 저항율과 Q값에 영향을 미치게 된다. 또한 1GHz의 고주파영역에서 사용하는 것을 고려하면 표피효과<sup>9-10)</sup>의 영향이 현저할 것으로 예상되어질 수 있다<sup>9-10), 11)</sup>. 그러므로 실제 전류는 전극의 표층만을 흐르게 되고 전극과 유전체 계면의 평활성이 Q값에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 이러한 이유로 은내부전극 적층 콘덴서에 사용되어지는 유전체는 Q값 및 절연저항이 높아야 하고, 내migration성, 내습성이 우수하며 850-900℃에서 소결이 가능하고 표면이 평활할 것 등의 조건을 만족시켜야 한다<sup>1, 2, 7, 8, 11)</sup>. 이와 같은 목적에 부응하는 재료로 고 SiO<sub>2</sub>질 유리를 이용하였지만<sup>12-14)</sup> 소결온도가 높고 낮은 점성을 유지하기가 어려우며 최근에는 glass+ceramic 복합재료<sup>3, 11)</sup> 또는 일부 결정성 석출시킨 부분결정화 유리<sup>1, 5, 7, 8)</sup>가 개발되고 있다.

본 연구에서는 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SrO-BaO-CaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성의 유리로부터 은내부전극 적층콘덴서에 적합한 유전체 조성을 개발하고 결정상, 열적 특성 등을 비교분석하여 적절한 소성조건을 구한다. 또한 은내부전극 적층 콘덴서로서 적절한 소성조건을 갖는 글라스유전체에 대한 결정화 특성을 조사하고 결정화에 따른 전기적 특성을 비교검토함으로써 은내부전극 적층콘덴서용으로 적합한 글라스세라믹 유전체를 개발하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 모유리 및 시편 제조

고주파에서 유전손실 특성이 우수한 것으로 알려진 일련의 무알칼리유리 조성에 대한 예비실험 과정에서 은을 내부전극으로 사용하기에 적합한 특성을 가지는 것으로 조사된 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-BaO SrO를 주성분으로 하는 유리 조성을 선정하였다. 선정된 각 조성은 표 1과 같다. 표 1의 조성에 따라 특급시약의 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SrCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgO, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 등의 원료를 순도 보정하여 칭량한 후 에탄올을 이용하여 불밀에서 충분히 습식혼합하였다. 충분히 건조시켜 균일하게 혼합된 혼합물 100g을 백금제의 도가니에 넣어 Super Kantal 발열체의 전기로중에서 1500℃, 1시간이상 충분히 용융시킨 후 증류수중에 급냉시켰다. 급냉하여 얻어진 프리트를 fast jar mill에서 미립자로 분쇄하였다. 분쇄된 분말 시료는 XRD를 이용하여 비정질임을 확인한 후 열분석을 이용하여 frit자체의 열적 특성(연화점, 작업영역등) 및 결정화 영역을 조사하여 열처리 조건을 결정하였다. 44μm이하로 미분쇄한 frit를 프레스 성형하여 직경 12.5mm의 시편을 만들고 정해진 열처리 조건에 따라 열처리, 결정화시켜 pellet형의 시편을 제조하였다.

### 기기 분석

모유리의 가열변화 및 결정화 특성을 조사하기 위하여 열분석을 행하였다. 열분석은 일본 Rigaku사의 TG/DTA(model : PTC10A)를 사용하고, 표준 시료로서는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였으며, 시료 70-80mg을 백금도가니에 넣고 승온속도 10℃/min로 대기중에서 1100℃까지 가열하였다. 그리고 유리의 결정화 특성을 조사하기 위하여 모유리 분말을 입도별로 분리하고 입도별로 열분석을 행하였다. 또한 급냉한 frit의 비정질 확인과 결정화 열처리된 시편의 결정상을 조사하기 위하여 일본 Rigaku사의 X-선회절분석기(Rigaku D/max형)를 이용하여 X-선회절분석을 행하였다. 시편은 각 열처리온도에서 소정의 열처리 계획에 따라 결정화시켜 측정하였다. 측정조건은 K<sub>β</sub>선을 제거한 Cu K<sub>α</sub>단색선을 사용하여 40KV, 30mA의 조건으로 측정하였으며, 측정범위는 10~50°(2θ)로 하였다.

유전율, 유전손실등의 전기적 성질을 측정하기 위하여 pellet형 시편의 양면을 연마한 후 silver paste를 도포하여 소성함으로써 전극을 부착하였다. 측정은 Hewlett Packard사의 LCZ meter(model : HP4285A)를 사용하여 상온,

표 1. 모유리 분말의 화학 조성

Table 1. Chemical composition of glass frits(in mol. %)

Sample No.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	SrO	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
S-1	39.80	7.82	13.52	-	7.98	14.21	-	9.80	6.87
S-2	41.48	9.63	6.90	10.20	11.34	6.73	9.37	-	4.34

1MHz의 주파수에서 정전용량 및 유전손실을 측정하였다. 유전율 및 품질계수는 측정값으로부터 환산하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 열분석 결과

실험에 사용된 모유리 분말의 시차열분석 곡선을 그림 1에 나타내고 그 특성값을 표 2에 정리하였다. 시료의 열분석 곡선은 전형적인 글라스 세라믹의 열분석곡선 형태를 나타내고 있음을 알 수 있다. 그림 1 및 표 2에서 볼 수 있는 바와 같이 각 시료는  $T_d$ 로 표시된 700℃부근의 온도에서 고체유리가 변형되기 시작하여 연화되고 계속 가열되면  $(Ba, Sr)Al_2Si_2O_8$  결정의 석출로 예측되는 발열피크가 나타남을 볼 수 있다. 결정화는  $T_{cs}$ 로 표시된 800~830℃의 온도에서 결정화되기 시작하여 결정화피크 온도,  $T_c$ 인 850℃부근의 온도에서 최대 결정화함을 알 수 있다. S-1시료의 경우 결정화 피크는 broad한 발열피크를 나타내고 있으며 S-2시료에 비

표 2. 모유리 분말의 열적 특성치  
Table 2. Characteristic points of glass frits

Sample No.	$T_d$ (°C)	$T_{cs}$ (°C)	$T_c$ (°C)
S-1	668	804	852
S-2	728	832	855

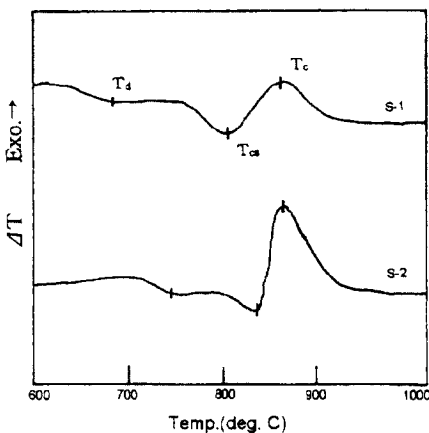


그림 1. 각 모유리 분말의 시차열분석 곡선  
Fig. 1. DTA curves of S-1 and S-2 glass frits ( $T_d$ : deformation temp.,  $T_{cs}$ : crystallisation onset temp.,  $T_c$ : crystallisation peak temp.)

하여 연화점은 낮은 반면에 결정화피크 온도는 거의 유사하게 나타남을 알 수 있다. 이는 S-1시료의 경우 유리의 용제로 작용할 수 있는 알카리토류 산화물의 함량이 높기 때문인 것으로 판단된다. 반면 결정화의 경우 S-2시료가 결정을 구성하는 성분의 함량이 높고 핵형성제로 작용할 수 있는  $TiO_2$ 의 함량이 높으므로 결정화피크의 형태는 보다 뚜렷함을 알 수 있다. 이로부터 S-1시료에 비해 S-2시료의 결정화도가 높을 것으로 예상된다. 960℃의 용점을 가진 은을 내부전극으로 사용하는 결정화유리의 열적 특성은 일반적으로 결합제 및 첨가제의 휘발이 완료된 후부터 연화되어 720℃부근에서 유동하여 치밀화되고 850-900℃의 온도범위에서 결정화될 수 있어야 하는 것으로 되어있다<sup>1, 3, 6-8, 11)</sup>. S-1 및 S-2시료의 경우 이러한 열적 특성에 잘 부합할 수 있을 것으로 판단된다. 이를 확인하기 위하여 각 온도에서 열처리한 S-2시료의 비중을 Archimedes법에 의하여 측정하고 그 결과를 표 3에 나타내었다. 그 결과는 위의 내용과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

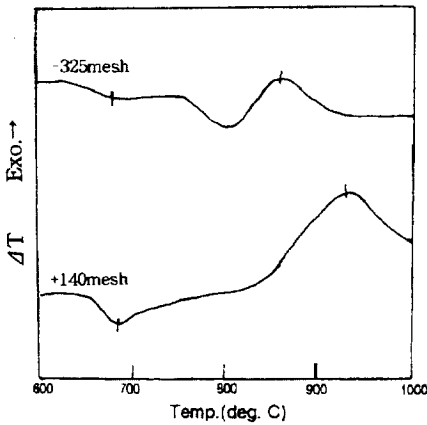
표 3. 각 온도에서 열처리된 S-2 시편의 비중  
Table 3. Specific Gravities for S-2 samples heat-treated at various temperature

Heat-treated Temp. (°C)	Specific Gravity
Green body	2.163
800	2.954
820	3.023
840	3.031
860	3.034
880	3.039
900	3.041

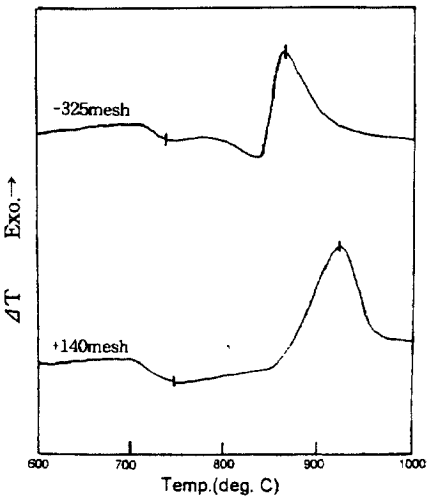
#### 3.2 입자크기의 영향

은을 내부전극으로 사용하는 경우의 결정화유리 유전체에서 은의 migration을 억제하는 것은 매우 중요하다. 은의 migration을 억제하기 위해서는 glass frit의 입자 표면에서 신속히 핵형성시켜 결정화되는 표면결정화 유리가 매우 효과적인 것으로 보고되어 있다<sup>1, 6-8)</sup>. 일반적으로 장식계의 결정화 유리는 표면결정화가 지배적인 것으로 알려져 있고, 특히 미세한 입자의 형태로 사용되는 본 연구의 경우 이의 효과는 더욱 클 것으로 예상된다. 이를 확인하기 위하여 모유리 시료를 분쇄한 후 입도분리하여 +140mesh의 시료와 325mesh를 통과한 시료에 대하여 시차열분석 시험을 행하고 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 두 조성의 유리 모두 +140mesh의 시료와 -325mesh의 시료에서  $T_d$ 점은 큰 차이를 나타내지 않으나 결정화시작온도와 결정화피크온도는 큰 차이를 나타냄을 알 수 있다. 이는 입자 표면에서 결정화가 시작되어 내부로 전달되는 표면결정화의 경우 결정화온도는 큰 차이를 나타내고 입자 표면에서

의 반응이 결정화에 지배적인 영향을 나타낸다는 Bansal 등의 결과<sup>13, 15)</sup>와 일치하며 미세한 입자의 시료가 입자의 크기가 큰 시료보다 표면적이 크고 큰 표면적으로 인하여 결정의 형성 및 성장이 용이하게 되는 표면결정화가 지배적인 것으로 판단된다<sup>13, 16)</sup>. 이로부터 연구에 사용된 두 조성의 유리는 은을 내부 전극으로 사용하는 결정화 유리 유전체로서 적합한 결정화 거동을 나타냄을 알 수 있었다.



(A)



(B)

그림 2. 입자 크기가 시차열분석 피크온도에 미치는 영향

Fig. 2. Effect of particle size on the DTA peak temperature(A ; S-1, B ; S-2)

### 3.3 X-선회절분석

열분석시험에서 결정화로 인한 발열피크 영역에서 열처리하였을 때의 결정상 및 결정화 거동을 확인하기 위하여 X-선회절 분석을 이용하였다. 먼저 급냉된 frit분말에 대하여 X-선회절분석을 행하여 비정질임을 확인한 후 가압성형된 시편을 소정의 열처리 온도에서 결정화 열처리하여 X-선회절분석을 행하고 그 결과를 그림 3 및 4에 나타내었다. 그림 3에 나타낸 S-1시편의 경우 840°C까지는 비정질 상태로 나타나고 860°C이상으로 가열되면 결정화되게 된다. 860°C로 열처리한 시편의 경우 celsian ( $BaAl_2Si_2O_8$ )의 결정이 석출되고, 결정상은 준안정상인 hexagonal celsian과 안정한 monoclinic celsian이 공존하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로  $RO-Al_2O_3-SiO_2$  계 유리의 핵형성 및 결정성장은 hexagonal, orthorhombic상과 같은 준안정상인 monoclinic, triclinic등의 안정상보다 용이하게 유리로부터 핵형성하는 것으로 보고되어 있다<sup>3, 12-14, 17-19)</sup>. 이는 각 상의 구조적 차이로 인하여 보다 높은 대칭성을 가지는 구조가 더 낮은 핵형성에너지를 가지기 때문이다. 즉, hexagonal form은 사면체의 판상구조와 R'양이온의 층이 c축에 수직인 방향으로 교대로 적층되어 있는 반면에, monoclinic

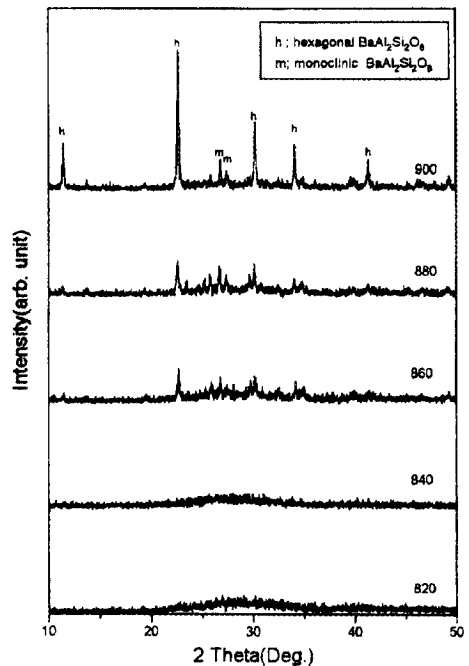


그림 3. 각 온도에서 열처리된 S-1시편의 X-선회절 분석 곡선

Fig. 3. XRD patterns for S-1 samples heat-treated at various temperatures

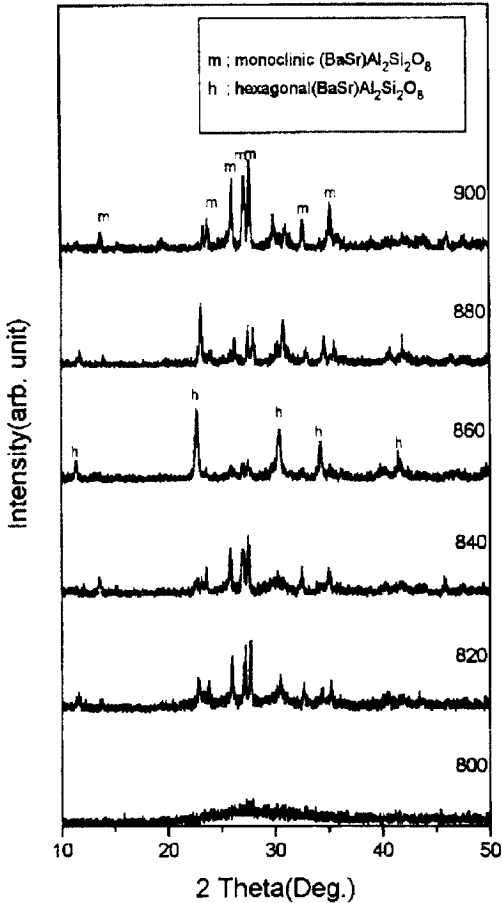


그림 4. 각 온도에서 열처리된 S-2시편의 X-선 회절 분석곡선

Fig. 4. XRD patterns for S-2 samples heat-treated at various temperatures

form은 Al과 Si가 부분적으로 규칙성을 가지는 특별한 분포의 3차원 망목이므로 hexagonal form보다 대칭성이 낮은 구조이다. 그림 4의 S-2시편의 경우 800℃까지는 비정질 상태를 나타내고 820℃이상으로 열처리하면 결정화하게 된다. 생성된 결정은  $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Al_2Si_2O_8$ 이었으며 monoclinic과 hexagonal결정상이 공존하고 있으나 XRD곡선의 상대피크로부터 monoclinic결정상이 주를 이루고 있음을 알 수 있다. 반면에 열처리온도를 계속 증가시켜 860~880℃에서 열처리한 시편에서는 두 결정상이 공존하나 hexagonal상이 우세하게 나타난다. 계속해서 열처리온도를 증가시켜 900℃에서 열처리한 시편에서는 hexagonal결정의 피크는 거의 소멸하고 monoclinic결정만이 나타나고 있다. 또한 비정질상

임을 나타내는 halo부분과 결정 peak의 크기를 비교하면 S-2시편이 S-1시편보다 결정화도가 높음을 알 수 있다. 이러한 이유는 S-2시편의 조성으로부터 볼 때 결정의 구성성분인  $SrO+BaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ 의 분율이 S-1보다 높고 BaO중 상당량을 SrO로 치환시킨 데 기인하는 것으로 판단된다. 이는  $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리의 BaO대신에 SrO를 치환시키면 준안정상인 hexagonal결정상이 나타나는 온도범위는 800~900℃로 좁아지고 900℃이상에서는 monoclinic결정상이 주결정상으로 된다는 Bansal 등의 결과<sup>15)</sup>와 일치하고 있다. 이상의 X-선회절 결과로부터 S-1 및 S-2조성의 유리는 850℃부근의 온도에서 열처리할 경우 유동되어 치밀화되고 결정화될 수 있을 것으로 예측되어 은을 내부전극으로 사용하는 적층콘덴서의 유전체 재료로서 사용될 수 있는 열적 특성 및 결정화 특성을 가지는 것으로 판단되어진다.

### 3.4 유전 특성

이상의 결과로부터 은 내부전극용 유전체재료로서 가능성을 가지는 것으로 판단되는 두 조성의 시편을 각각의 열처리 온도에서 열처리한 후 유전율과 유전손실을 측정하였다. 측정은 1MHz에서 Hewlett Packard사의 LCZ meter(model 4285A)를 이용하여 정전용량 C(pF) 및 유전손실( $\tan \delta=1/Q$ )을 측정하였다. 시편의 두께 d, 시편의 단면적 S인 시편에 대한 유전율은  $\epsilon_r=(C/\epsilon_0) \cdot (d/S)$ 로부터 환산하였다. 그 결과를 표 4에 나타내었다. 결과에서 알 수 있는 바와 같이 S-1시편에 비하여 S-2시편의 유전율이 높음을 알 수 있다. 이는 S-2시편이 S-1시편보다  $TiO_2$ 의 함량이 높기 때문인 것으로 사료된다. 또한 S-2시편이 S-1시편에 비하여 Q값도 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 MgO를 포함한 유리의 경우 높은 Q값을 나타낸다는 Uchikova등이 보고<sup>3)</sup>와 일치한다. 이러한 결과로부터 은을 내부전

표 4. 각 온도에서 열처리된 시편의 유전 특성

Table 4. Dielectric properties of the samples heat-treated at various temperature

Sample No.	Crystallisation temp. (°C)	Dielectric const. (at 1MHz)	$\tan \delta$
S-1	820	9.23	0.005
	840	9.15	0.0008
	860	9.16	0.0003
	880	9.28	0.0002
	900	9.27	0.0001
S-2	800	12.43	0.006
	820	12.64	0.0003
	840	12.69	0.0002
	860	12.70	0.0001
	880	12.74	0.0001
	900	12.80	0.0001

극으로 사용하는 적층콘덴서용 결정화 유리로서는 S-2시료의 조성이 보다 적절할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

은 내부전극으로 사용하는 적층콘덴서용 결정화유리 유전체 재료로서 다성분계 부분 결정화 유리 조성을 개발하고 결정화 과정 및 유전 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1)  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrO-BaO-TiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3$ 계의 다성분 유리를 결정화 열처리함으로써 720℃부근에서 유동하기 시작하여 치밀화되고 은의 용점보다 낮은 온도인 850℃부근의 온도에서 결정이 석출되는 유전체 재료를 얻을 수 있었다.

2) 결정화 과정은 표면 결정화가 지배적임을 알 수 있었고 820-900℃의 온도에서 hexagonal, monoclinic 결정상의  $(\text{Ba, Sr})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  결정이 혼재되어 나타남을 알 수 있었다.

3) 800~900℃의 온도범위에서 열처리한 시편의 유전율은 8~13 정도의 값을 나타내고 결정화 열처리 온도가 높을수록 증가하였다.

4) 상기의 온도범위에서 결정화 열처리한 시편의 Q값은 5000 이상으로 은내부전극 적층콘덴서용으로 적합하며, 비정질상의 시편보다 부분결정화된 시편의 Q값이 크게 나타나고 결정화 온도가 높을수록 Q값은 증가하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Greg Geiger, "Glass in electronic packaging application", Am. Ceram. Soc. Bull., 69(7), 1131-1136(1990).
2. John R. H. Black, "Technology and market trends in multilayer ceramic devices", Advances in Ceramics, vol. 19, 3-12(1986).
3. F. Uchikoba, S. Nakajima, and T. Ito, "Fabrication of multilayer capacitors with silver internal electrode and alumina-glass composite materials", J. Ceram. Soc. Jpn., 103(9), 969-73(1995).
4. H. Mandai and Y. Sakabe, "Multilayer Ceramic NPO capacitors with copper electrode" Ceramic Transaction, vol. 15, 313-27(1990).
5. I. Burn and W. C. Porter, "Processing multilayer ceramics with internal copper conductors", Ceramic Transaction, vol. 15, 375-84(1990).
6. Lewis C. Hoffman, "Cocprecipitated noble metal powders and their use in multilayer capacitors" in Advances in Ceramics, vol.

- 19, 71-76(1986).
7. Kumaran M. Nair, "Glass-ceramic dielectric compositions" U. S. Pat., 4,820,661(1989).
8. L. C. Hoffman, "Crystallizable Dielectrics in multilayer structures for hybrid microcircuits; a review", Advances in Ceramics, vol. 26, 249-254(1989).
9. R. E. Newnham and Helen D. Megaw, "The crystal structure of celsian (Barium feldspar)" Acta Cryst., 13, 303-312(1960).
10. Y. Sakabe, T. Takagi, K. Yakino, and D. M. Smyth, "Dielectric materials for basemetal multilayer ceramic capacitors", Advances in Ceramics, vol. 19, 103-106(1986).
11. T. Takahashi, Y. Iijima, M. Kobayashi, and T. Miura, "Determination of the frequency dependence of complex permittivity in the pseudo-microwave range by an advanced perturbation method", J. Appl. Phys., 33, 5510-13(1994).
12. Bumei Yoshiki and Kuniharu Matsumoto, "High temperature modification of barium feldspar", J. Am. Ceram. Soc., 34(9), 283-286(1951).
13. Narottam P. Bansal and Mark J. Hyatt, "Crystallization kinetics of  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses", J. Mater. Res., 4(5), 1257-1265(1989).
14. J. S. Moya Corral and A. Garcia Verduch, "The solid solution of silica in celsian", Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 77(2), 40-44(1978).
15. N. P. Bansal, M. J. Hyatt, and C.H. Drummond, III, "Crystallization and properties of Sr-Ba aluminosilicate glass-ceramic matrices", Ceram. Eng. Sci. Proc., 12(7-8), 1222-1234(1991).
16. A. Marotta, A. Buri, and F. Branda, "Surface and bulk crystallisation in non-isothermal devitrification of glasses", Thermochimica, Acta., 40, 397-403(1980).
17. A. W. A. El-Shennawi, A. A. Omar and G.A. Khater, "The crystallisation of celsian polymorphs in some alkaline earth aluminosilicate glasses", Glass Tech., 32(4), 131-137(1991).
18. Hendrik J. M. Joormann and Alois J. M. Van Gorp, U. S. Pat. 4,609,582(1986).
19. D. Bahat, "Compositional study and properties characterisation of alkaline earth feldspar glasses and glass-ceramics", J. Mater. Sci., 4, 855-860(1969).