

## LTCC용 Glass Frit의 결정화 특성 및 유전 특성에 대한 PbO 함량의 영향

박정현 · 김용남<sup>†</sup> · 송규호 · 유재영\*

연세대학교 세라믹공학과

\*한국과학기술정보연구원

(2001년 6월 26일 접수; 2002년 3월 27일 승인)

### The Influence of PbO Content on the Crystallisation Characteristics and Dielectric Properties of Glass Frit for LTCC

Jeong-Hyun Park, Yong-Nam Kim<sup>†</sup>, Kyu-Ho Song and Jae-Young Yoo\*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

\*Korea Institute of Science and Technology Information, Seoul 130-742, Korea

(Received June 26, 2001; Accepted March 27, 2002)

#### 초 록

본 연구에서는 PbO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-BaO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO계의 유리를 1,400°C에서 용융시킨 후, 급랭, 분쇄하여 glass frit을 제조하였다. Glass frit 분말을 일축가압성형한 후 750~1,000°C의 온도범위에서 2시간 동안 소성 및 결정화하였다. Glass frit의 결정화는 750°C 전후의 온도에서 시작되었고, 저온에서의 주된 결정상은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 hexagonal celsian (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)이었다. 소성온도가 높아지면서 monoclinic celsian, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, CaTi(SiO<sub>4</sub>)O, TiO<sub>2</sub> 등이 주된 결정상으로 나타났고, 특히 celsian은 hexagonal에서 monoclinic으로 상전이가 발생하였다. 그리고 15 wt%의 PbO를 첨가한 glass frit에만 PbTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> 고용체가 나타났다. 1 MHz 대역에서 유전특성을 살펴본 결과 유전상수는 11~16이었고, 유전손실은 0.020 미만이었다. 그러나 15 wt%의 PbO를 첨가한 glass frit의 경우는 PbTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> 고용체 결정상의 존재로 유전상수가 17~26으로 높았고, 유전손실은 0.010~0.015로서 다른 조성들에 비하여 우수한 특성을 나타내었다.

#### ABSTRACT

In this study, the glass frit of PbO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-BaO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO system was manufactured. The glass was melted at 1,400°C, quenched and attrition-milled. The glass frit powder was pressed and fired for 2 h at the range of 750~1,000°C. The crystallization of glass frit began at about 750°C and at low temperature, the main crystal phases were hexagonal celsian (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) and alumina. As the firing temperature increased, the crystal phases of monoclinic celsian, zinc aluminate, zinc silicate, calcium titanium silicate and titania appeared. And the increase of firing temperature led to transformation of hexagonal celsian to monoclinic. The only glass frit containing 15 wt% PbO had the crystal phase of solid solution of PbTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>. At the frequency of 1 MHz, the dielectric constant of glass frit crystallized was in the range of 11~16 and the dielectric loss less than 0.020. But the glass frit containing 15 wt% PbO had the dielectric constant of 17~26 and loss of 0.010~0.015 because of crystal phase of solid solution of PbTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>.

**Key words :** Glass frit, Crystallization, Dielectric constant, Dielectric loss, PbTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> solid solution, Celsian

#### 1. 서 론

급속한 이동통신의 발달로 시스템이 소형화, 경량화되고 있으며, 여기에 사용되는 수동부품들 또한 이 추세에 발맞추어 개발, 발전되고 있다. 사용 주파수 대역이 마이크로파 대역으로 옮겨가면서 고유전율, 저손실의 고효율성 유전체 재료들이 개발되었는데, 이것은 유전체 재료의 유전율을 높일수록 소자의 크기( $\propto 1/\sqrt{\epsilon}$ )를 감소시킬 수

있기 때문이다.<sup>1-6)</sup> 또한 고주파 대역에서의 손실을 낮추기 위하여 기존에 사용되었던 금속도체들을 비저항이 낮은 Ag 또는 Cu 등으로 대체하고 있다.<sup>7)</sup> 그러나 Ag와 Cu는 용융점(Ag : 961°C, Cu : 1,083°C)이 낮은 금속으로서 이들 금속도체들과 LTCC(Low-Temperature Cofired Ceramic) 기술을 이용하여 유전체 재료를 동시소성하기 위해서는 유전체 재료 또한 1,000°C 이하의 저온에서 소성이 가능해야 한다.<sup>2,4,7)</sup> 이에 대한 접근 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데,<sup>5,7)</sup> 그 중 첫 번째는 기본적인 유전특성 제어를 위한 ceramic filler와 소성온도 제어를 위한 glass frit을 혼합하여 복합체를 제조하는 것이다. 또 한가지는 glass-

<sup>†</sup>Corresponding author : kim-yongnam@hanmail.net  
Tel : 82-2-2123-2848 Fax : 82-2-2123-2848

ceramic 공정을 이용하여 열처리시 결정화하는 유리로부터 원하는 결정상을 석출시키는 방법이다. 특히 결정화 유리를 제조하는 방법은 앞의 방법에 비하여 우수한 소성 안정성과 재료 자체의 강도를 제공할 수 있다. 앞에서 제시된 방법들을 이용하면 1,000°C 이하에서 금속도체와의 동시소성이 가능해지지만 소성한 후 잔존하는 유리상 때문에 유전특성이 저하된다. 따라서 최종적으로는 유전특성을 저해하는 유리상을 최소한으로 감소시킬 필요가 있다.

본 연구는 위의 두 가지 방법을 접목시키기 위한 목적으로 시작하였다. 소성온도 제어를 위하여 첨가한 glass frit을 1,000°C 이하의 온도에서 열처리하여 결정화시킴으로써 최종적으로 잔존하게 되는 유리상을 감소시켜 유전특성의 저하를 억제하고자 하였다. 우선 유전율이 높고 손실이 낮은 결정상을 석출하는 glass frit을 개발을 목적으로 연구하였다. 기존의 연구들을 살펴보면, 모유리로부터 celsian( $BaAl_2Si_2O_8$ )계 결정을 석출시키고, celsian의 상변태 및 유전특성의 변화를 고찰하는 연구들이 몇몇 연구자들에 의하여 진행되어 왔다.<sup>8,9)</sup> 그러나 본 연구에서는 glass frit의 유전율을 높이기 위하여 유사한 조성의 유리배치에 PbO를 첨가하고, glass frit 제조시 첨가되는 PbO 함량과 소성온도의 변화가 석출되는 결정상 및 유전특성에 미치는 영향을 살펴보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1. Glass Frit 제조

0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 15.0 wt%의 PbO를 첨가한 glass batch(Table 1)를 칭량한 후, 폴리에틸렌 용기 내에서 alumina ball과 함께 24시간 동안 볼밀링하였다. 이때 용매로는 에틸알코올(Duksan Pure Chem. Co. Ltd.)을 사용하였다. Ball을 걸러낸 다음, 80°C의 건조기 내에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 분말을 Pt 도가니에 담아

1,400°C의 온도에서 2시간 동안 용융시킨 후 상온의 물에 부어 급랭하였다. 급랭시킨 glass를 600 rpm의 속도로 5시간 동안 attrition mill을 사용하여 분쇄하였다. Attrition mill에 사용한 용기는 알루미늄 재질이고, zirconia ball을 사용하였으며, 에틸알코올을 용매로 사용하였다. 분쇄한 glass frit을 200 mesh의 체로 거른 후, 80°C의 건조기 내에서 24시간 동안 건조시켰다.

### 2.2. 성형체 제조 및 소결

앞의 과정을 통하여 제조한 glass frit 분말을 직경이 12 mm인 금속 몰드에 넣고, 2,000 psi의 압력을 가하여 pellet 형태의 성형체를 제조하였다. 이 성형체를 750~1,000°C의 온도에서 2시간 동안 열처리하였다. 이때 승온 속도는 4°C/min로 하였다.

### 2.3. 분석

소결체의 치밀화 정도를 알아보기 위하여 수축률, 밀도, 겉보기 기공률을 측정하였는데, 밀도와 기공률은 아르키메데스법을 사용하여 측정하였다. 온도에 따른 상변화와 미세구조 변화를 분석하기 위하여 XRD(Rint-2000, Rigaku, Japan)와 SEM(S-2700, Hitach, Japan)을 이용하였다. 그리고 pellet 형태의 시편 양면을 연마한 후 silver paste로 전극을 부착하여 1 MHz의 주파수 대역에서 유전

Table 2. Mixing Ration of Basic Glass Batch & PbO

| Specimen | Content of basic glass batch (wt%) | Content of PbO (wt%) |
|----------|------------------------------------|----------------------|
| 0P       | 100                                | 0                    |
| 2.5P     | 97.5                               | 2.5                  |
| 5.0P     | 95.0                               | 5.0                  |
| 7.5P     | 92.5                               | 7.5                  |
| 10P      | 90.0                               | 10.0                 |
| 15P      | 85.0                               | 15.0                 |

Table 1. Composition of Parent Glass Batch

| Materials                      | Content (wt%) |       |       |       |       |       | Powders                        | Specification                |
|--------------------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------------|------------------------------|
|                                | 0P            | 2.5P  | 5P    | 7.5P  | 10P   | 15P   |                                |                              |
| PbO                            | 0.00          | 2.50  | 5.00  | 7.50  | 10.00 | 15.00 | PbO                            | Duksan Pure Chem. Co. Ltd.   |
| SiO <sub>2</sub>               | 29.84         | 29.09 | 28.35 | 27.60 | 26.86 | 25.36 | SiO <sub>2</sub>               | Duksan Pure Chem. Co. Ltd.   |
| TiO <sub>2</sub>               | 12.79         | 12.47 | 12.15 | 11.83 | 11.51 | 10.87 | TiO <sub>2</sub>               | Dupont Co. Ltd.              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8.52          | 8.31  | 8.09  | 7.88  | 7.67  | 7.24  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | High Impurity Chem. Co. Ltd. |
| BaO                            | 14.92         | 14.55 | 14.17 | 13.80 | 13.43 | 12.68 | BaCO <sub>3</sub>              | Yakuri Pure Chem. Co. Ltd.   |
| ZnO                            | 22.00         | 21.45 | 20.90 | 20.35 | 19.80 | 18.70 | ZnO                            | Junsei Chem. Co. Ltd.        |
| CaO                            | 5.11          | 4.98  | 4.85  | 4.73  | 4.60  | 4.34  | CaCO <sub>3</sub>              | Duksan Pure Chem. Co. Ltd.   |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 4.26          | 4.15  | 4.05  | 3.94  | 3.83  | 3.62  | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | Duksan Pure Chem. Co. Ltd.   |
| MgO                            | 0.85          | 0.83  | 0.81  | 0.79  | 0.77  | 0.72  | MgO                            | Duksan Pure Chem. Co. Ltd.   |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.70          | 1.66  | 1.62  | 1.57  | 1.53  | 1.45  | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Junsei Chem. Co. Ltd.        |

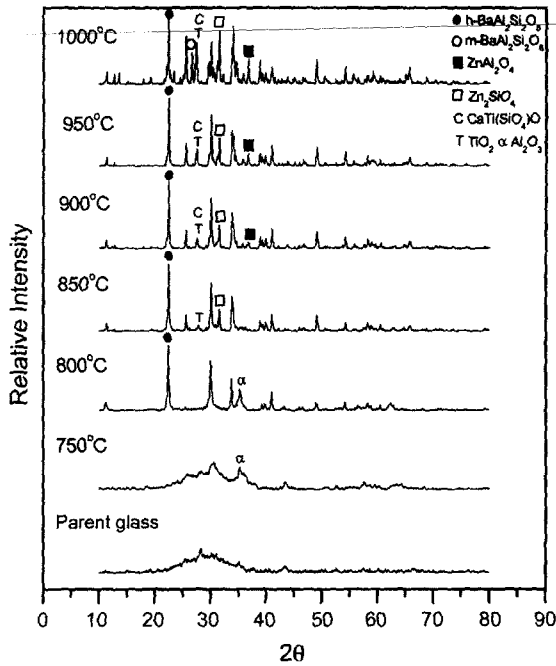


Fig. 1. XRD patterns of 0P glass frit fired at different temperatures.

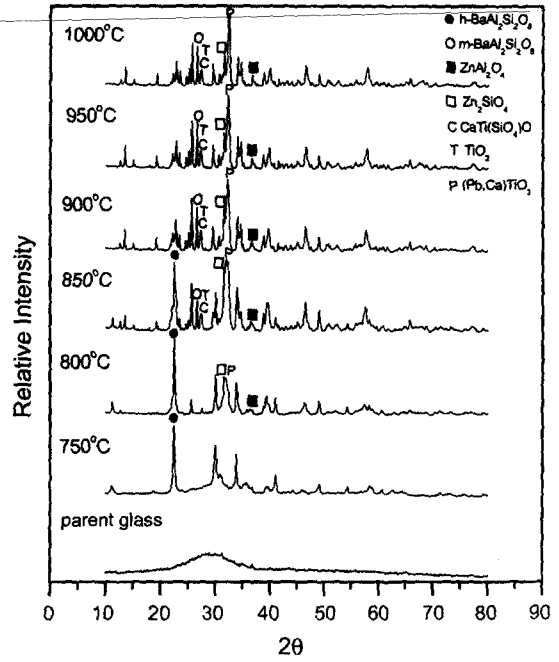


Fig. 3. XRD patterns of 15P glass frit fired at different temperatures.

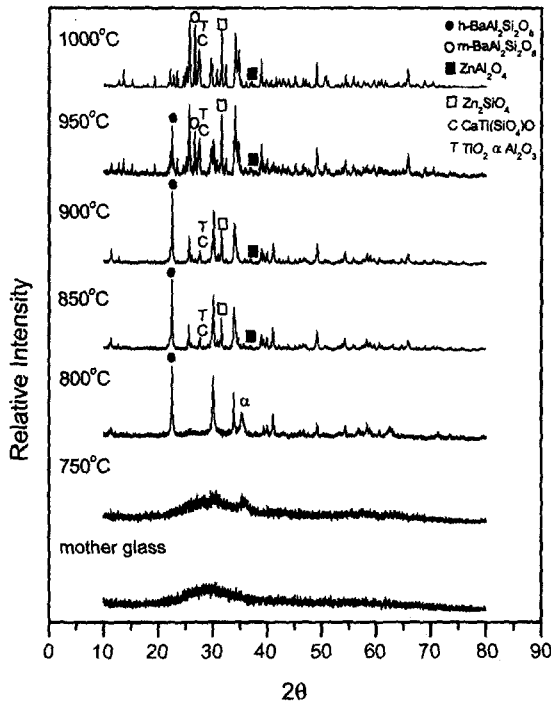


Fig. 2. XRD patterns of 2.5P glass frit fired at different temperatures.

상수와 유전손실을 측정하였는데, 측정장비로 Hewlett Packard 4194A(U.S.A) 모델의 Impedance Analyzer를 사용하였다. 유전상수는 캐패시턴스와 시편의 크기를 측정하여 다음의 식으로 계산하였다.

$$C = \epsilon \frac{A}{t}, \quad k = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}, \quad k = \frac{C \cdot t}{\epsilon_0 \cdot A}$$

(k : dielectric constant, C : capacitance, A : area of electrode, t : thickness of pellet,  $\epsilon_0$  : permittivity of vacuum)

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 결정화에 대한 소성온도의 영향

Figs. 1~3은 0P, 2.5P, 15P glass frit들을 750~1,000°C의 온도범위에서 열처리한 후 XRD를 이용하여 상변화를 분석한 결과이다. 5P, 7.5P, 10P glass frit들을 상분석해 본 결과, 존재하는 상들은 2.5P의 경우와 동일하였기 때문에 상분석 결과를 생략하였다. 그리고 관찰된 결정상들의 peak들 중 intensity가 100인 peak에만 간략히 표기를 하였다. 750°C에서 결정상에 의한 작은 peak가 관찰되는 것으로 보아 그 이하의 온도에서 이미 결정화가 시작되었다는 것을 알 수 있다. 저온에서 소성한 frit에는 주로 알루미늄과 hexagonal celsian( $BaAl_2Si_2O_8$ )의 결정상이 관찰되었다. 이것은 본 연구에서 사용한 조성의 유리와 유사한 조성의 유리를 사용한 다른 연구자들의 결과<sup>8-10)</sup>와 유사하다. 소성온도가 높아지면서 celsian은 hexagonal에서 monoclinic으로 점차 상전이가 일어났다. 일반적으로 hexagonal상은 고온상이고, monoclinic상은 저온상으로 알려져 있고, 이들 상간의 전이는 1590°C에서 아주 느리게 진행되는 것으로 보고되어 있다.<sup>9)</sup> 그

러나 hexagonal celsian은 1590°C 이하의 온도에서도 준안정 상태로 존재하는 경향이 매우 크다. Monoclinic 보다 hexagonal의 celsian이 먼저 석출되는 것은 준안정 상태이기 때문이다.<sup>10)</sup> 과거의 연구 보고에 따르면 유리로 부터 형성되는 알칼리토류 장석은 안정상보다는 준안정상이 훨씬 쉽게 핵생성이 일어난다고 한다.<sup>10)</sup> 그리고 celsian이 hexagonal에서 monoclinic으로 상전이가 시작되는 온도를 살펴보면 PbO의 첨가량이 증가할수록 상전이가 발생하는 온도가 점점 낮아지고 있다는 것을 확인할 수 있다.

저온 열처리시 석출되었던 알루미늄은 850°C 이상의 온도에서는 관찰되지 않았고, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaTi(SiO<sub>4</sub>)O 등의 상들이 석출되었다. 본 연구의 glass frit로부터 석출된 이들 대부분의 결정들은 비슷한 조성의 다른 연구에서는 보고되지 않은 결정상들이었다. 특히 주목할 점은 15 wt%의 PbO가 첨가된 15P glass frit의 결정화 결과이다. 다른 조성의 frit들과는 달리 PbTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> 고용체의 결정상이 800°C에서부터 관찰되었다. 이 조성 부근에서 PbO의 첨가량과 PbO/CaO 비율 등의 변화에 의한 결정상 및 물성변화에 의한 연구를 진행할 필요가 있다고 생각된다.

3.2. 치밀화 및 미세구조에 대한 소성온도의 영향

Figs. 4~6은 소성온도와 PbO 함량 변화에 따른 수축률, 겉보기 기공률 및 밀도 변화를 나타낸 그래프이다. 이 데

이터들 모두 소성된 시편들의 치밀화 경향을 보여주고 있다. PbO의 함량이 0 wt%, 2.5 wt%인 frit의 경우는 다른 조성의 frit들과는 소성온도에 따른 치밀화 경향이 다르

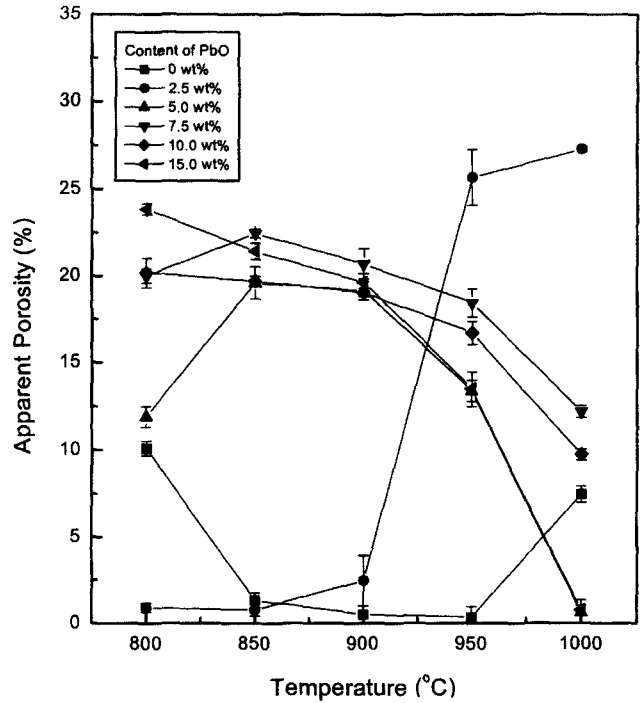


Fig. 5. Changes of apparent porosity as a function of sintering temperature and PbO content.

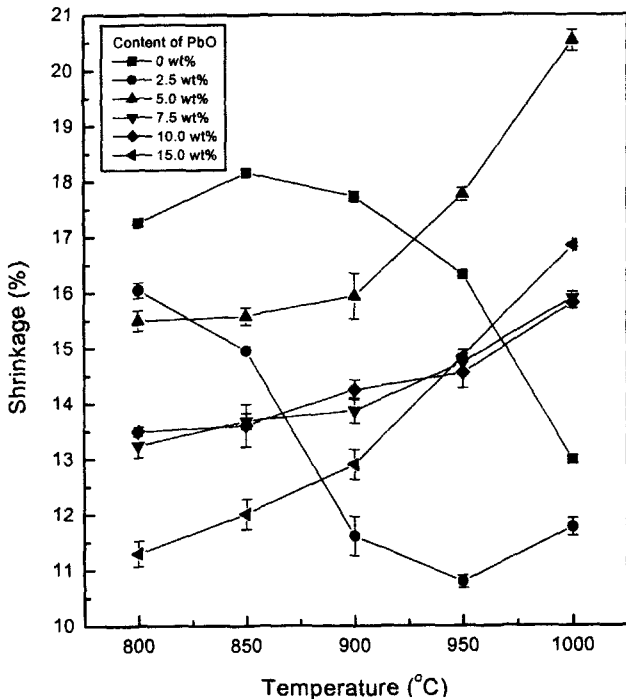


Fig. 4. Changes of shrinkage as a function of sintering temperature and PbO content.

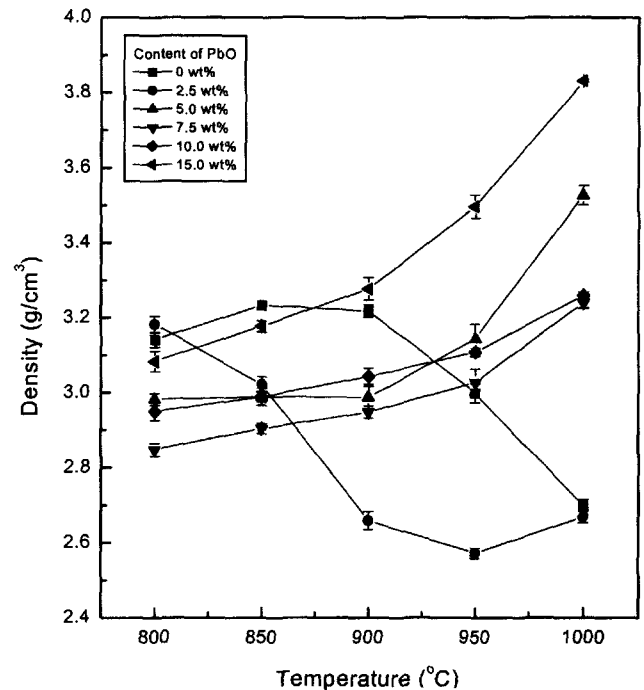


Fig. 6. Changes of density as a function of sintering temperature and PbO content.

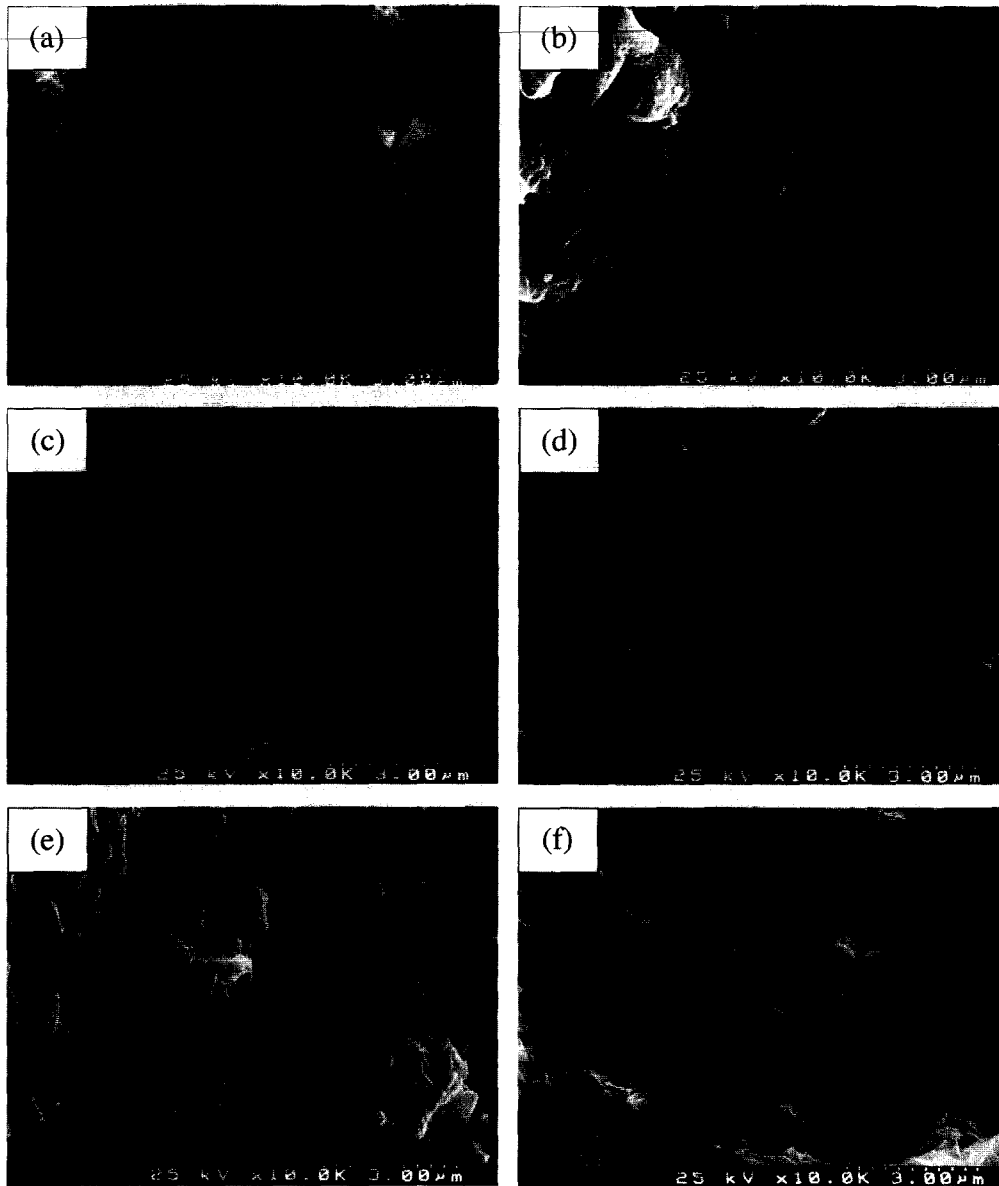


Fig. 7. SEM photographs of the fractured and chemically etched surface of 0P specimen, sintered at different temperature; (a) 750°C, (b) 800°C, (c) 850°C, (d) 900°C, (e) 950°C and (f) 1,000°C.

다. 이 두 조성들은 소성온도가 높아짐에 따라 대체적으로 수축률이 감소하고, 기공률이 높아짐으로서 밀도가 낮아지고 있다. 이것은 온도가 상승함에 따라 유리상으로부터 결정화된 결정들이 성장하면서 부피팽창이 발생하였기 때문이라고 생각된다. 이와 유사한 경향성은 다른 연구자의 결과에서도 살펴볼 수 있다.<sup>7)</sup> 유리상이 결정화되면 구조가 치밀해져서 밀도가 증가하지만, 이 효과보다는 결정성장에 의한 부피팽창의 효과가 지배적이어서 밀도가 감소한 것이다. 그러나 나머지 frit들은 소성온도가 높아지면서 수축률이 증가하고 기공률은 감소하여 소결체가 더욱 치밀해졌다. 열처리시 소결에 의하여 결정성장에

의한 부피팽창을 훨씬 증가하는 치밀화가 발생하였기 때문이다.

소성온도에 따른 미세구조 변화를 Figs. 7~8에 나타내었다. 소성온도가 낮은 경우는 부정형의 유리입자들이 점성유동에 의하여 서로 엉겨붙어 있고, 기공들이 부분적으로 분포하는 미세구조를 나타내고 있다. 소성온도가 높아지면서 점점 각진 형상의 결정들이 전체적으로 분포하고 있음을 확인할 수 있다. 그리고 0P frit의 Fig. 7과 15P frit의 Fig. 8을 비교해 보면 15wt%의 PbO를 첨가한 15P frit의 미세구조에서 결정성장과 치밀화가 더 진행되었다는 것을 알 수 있다.

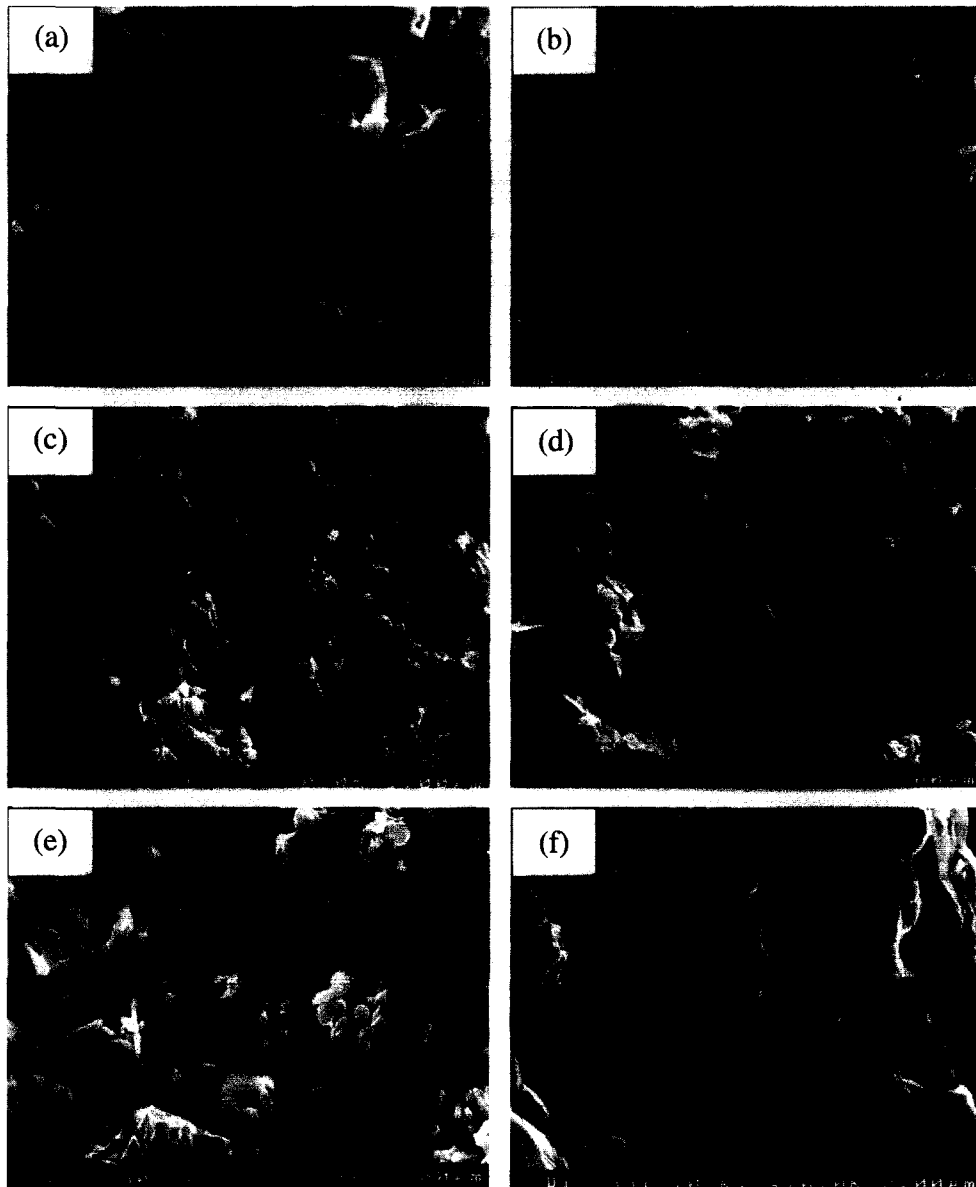


Fig. 8. SEM photographs of the fractured and chemically etched surface of 15P specimen, sintered at different temperature; (a) 750°C, (b) 800°C, (c) 850°C, (d) 900°C, (e) 950°C and (f) 1,000°C.

### 3.3. 유전특성에 대한 소성온도의 영향

Figs. 9~10에 각각 소성온도와 frit 내의 PbO 함량 변화에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 나타내었다. 유전상수의 변화를 살펴보면 Fig. 6의 소성온도 변화에 따른 치밀화 변화와 거의 같은 경향을 나타낸다. 치밀화가 잘 이루어져 기공률이 감소할수록 유전상수가 높아졌다. PbO 함량이 15 wt%인 glass frit을 제외한 모든 frit들의 유전상수는 11~16 사이에서 변화하였고, 유전손실은 거의 0.020 미만이었다. 그러나 PbO 함량이 15 wt%인 frit의 유전상수는 소성온도가 증가함에 따라 17에서 26까지 증가하였다. 그리고 유전손실이 0.010~0.015로서 다른 조성들과 비교하여 대체적으로 높은 편이기는 하였지

만, 소성온도에 따라 크게 변하지 않는 안정적인 특성을 나타내었다. 이 조성만이 다른 조성의 frit들과는 달리 훨씬 높은 유전상수를 나타내게 된 것은 결정화된 후 이 조성의 frit에만 존재하는  $PbTiO_3$ - $CaTiO_3$  고용체에 의한 것으로 판단된다. Fig. 3에서 살펴본 바와 같이 오직 이 조성의 frit에만 결정상으로  $PbTiO_3$ - $CaTiO_3$  고용체가 존재하는데, 이 결정상에 의하여 다른 조성들보다 우수한 유전특성을 나타내게 된 것이다. 몇몇의 연구자들<sup>11-14)</sup>에 의한  $PbTiO_3$ - $CaTiO_3$  고용체의 강유전성(ferroelectric)과 초전성(pyroelectric)에 대한 연구가 있었다. 특히, Kim 등<sup>13)</sup>의 연구결과에서는 10 kHz의 주파수 대역에서 149의 유전상수와 0.085의 유전손실을 나타내었다.  $PbTiO_3$

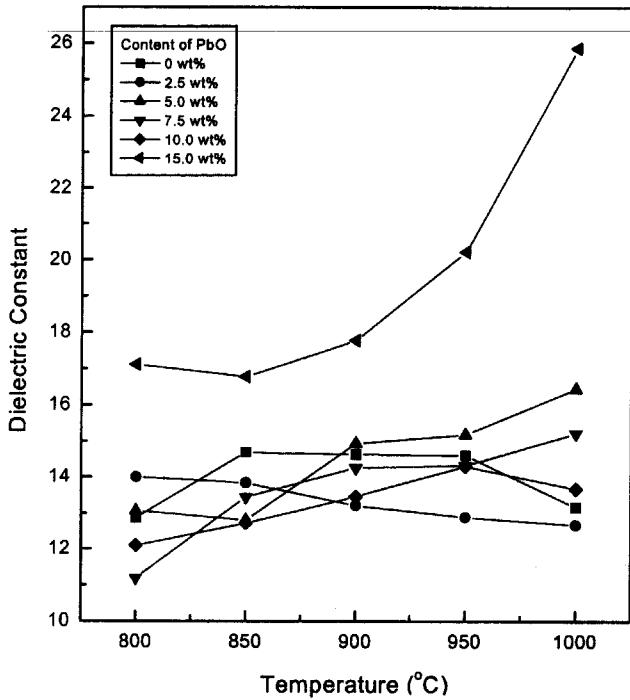


Fig. 9. Changes of dielectric constant as a function of sintering temperature and PbO content.

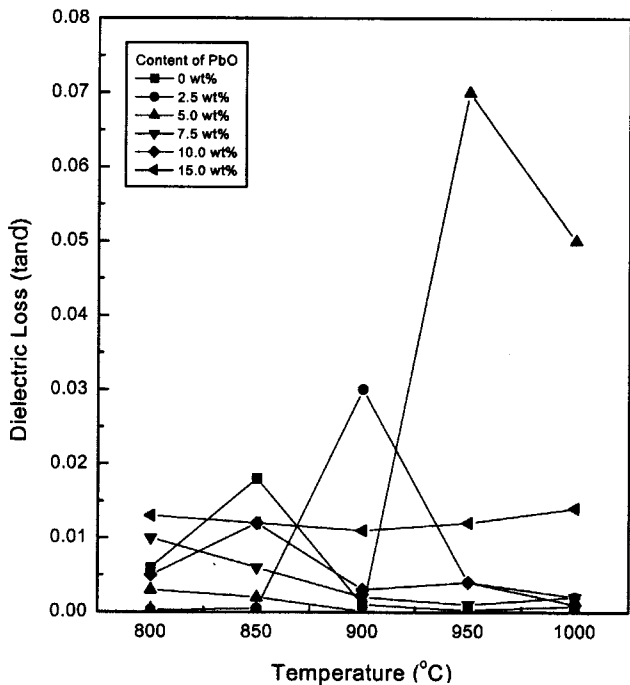


Fig. 10. Changes of dielectric loss as a function of sintering temperature and PbO content.

와  $\text{CaTiO}_3$ 는 모두 페로브스카이트 구조로서 유전율이 높은 재료들이기 때문에 다른 조성들에 비하여 더 높은 유전상수를 나타낸 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구는 높은 유전상수의 glass frit 제조를 목적으로 PbO 함량과 소성온도를 변화시키면서 결정화 특성 및 유전 특성을 고찰하였고, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Frit으로부터 석출된 주된 결정상은 celsian이었고, 소성온도가 높아지면 hexagonal로부터 monoclinic으로 상전이하였다. 그 이외에  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$  등의 결정상들이 함께 석출되었다. 특히 15 wt%의 PbO를 함유한 frit에서는 다량의  $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$  결정상이 석출되었음을 확인할 수 있었다.

2. PbO 함량이 0, 2.5 wt%인 frit은 소성온도가 높아질수록 결정성장에 의한 부피팽창으로 치밀화가 억제되었지만, 그 이상의 PbO를 함유한 frit들은 소성온도의 증가와 함께 치밀화도 증가하는 경향을 나타내었다.

3. 유전상수는 11~16 사이였고, 유전손실은 0.020 미만이었다. 그러나 PbO의 함량이 15 wt%인 frit은  $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$  결정의 석출로 인해서 유전상수는 17~26, 유전손실은 0.010~0.015로서 다른 조성들에 비하여 우수한 특성을 나타내었다.

#### REFERENCES

1. Y. J. Wu and X. M. Chen, "Bismuth/Samarium Cosubstituted  $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  Microwave Dielectric Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [7] 1837-39 (2000).
2. C. L. Huang, M. H. Weng and G. M. Shan, "Effect of  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{CuO}$  Additives on Sintering Behavior and Microwave Dielectric Properties of  $\text{BiNbO}_4$  Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **35** 5443-47 (2000).
3. C. L. Huang, J. T. Tsai and J. L. Li, "Microwave Dielectric Properties of  $(1-x)\text{CaO}-x\text{BaO}-\text{Li}_2\text{O}-(1-y)\text{Sm}_2\text{O}_3-y\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  Ceramics System," *J. Mater. Sci.*, **35** [19] 4901-05 (2000).
4. H. Jantunen, R. Rautioaho, A. Uusimaki and S. Leppavuori, "Preparing Low-loss Low-temperature Cofired Ceramic Material without Glass Addition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [11] 2855-57 (2000).
5. K. Tsuzuku, S. Taruta, N. Takusagawa and H. Kishi, "Dielectric Properties of Sintered Materials Prepared from Glass-ZrO<sub>2</sub>-SrTiO<sub>3</sub> Mixtures," *J. Mater. Sci.*, **11** 419-24 (2000).
6. K. S. Hong, "Theory and Application of Microwave Dielectrics(in Kor.)," *Ceramist*, **3** [2] 18-24 (2000).
7. K. D. Koo and K. H. Auh, "A Study on the Glass Fabrication and Sintering Behaviour of Glass/Ceramics for  $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{RO}(\text{RO} : \text{BaO}, \text{CaO}, \text{SrO})$  System(in Kor.)," *Kor. Assoc. Crystal Growth*, **8** [4] 626-33 (1998).
8. K. Tuzuku, H. Kishi, S. Taruta and N. Takusagawa, "Crystalline Phases and Dielectric Properties of Crystallized Glasses in the System  $(\text{Ca,Sr,Ba})\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ ," *The Kor. J. Ceram.*, **5** [2] 189-94 (1999).
9. H. S. Lee, M. M. Son and H. C. Park, "Properties of Mul-

- tilayer Glass-ceramic Dielectrics(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [9] 981-88 (1994).
10. H. S. Lee, M. M. Son and H. C. Park, "Development and Electrical Properties of Glass-ceramic Dielectrics for Multilayer Capacitors with Silver Internal Electrode(in Kor.)," *J. Kor. Inst. Elec. & Elec. Mater. Eng.*, **12** [2] 118-23 (1999).
  11. E. Yamaka, H. Watanabe, H. Kimura, H. Kanaya and H. Ohkuma, "Structural, Ferroelectric and Pyroelectric Properties of Highly c-axis Oriented  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$  Thin Film Grown by Radio-frequency Magnetron Sputtering," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6** [5] 2921-28 (1988).
  12. J. de Frutos and B. Jimenez, "Pure and Calcium-modified Lead Titanate Ceramics for Pyroelectric Sensors," *Sensors and Actuators A*, **32** 393-95 (1992).
  13. H. K. Kim, S. T. Chung and J. H. Lee, "Ferroelectric Properties of  $(\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{TiO}_3$  Thin Films by Sol-gel Processing (in Kor.)," *J. Kor. Inst. Elec. and Elec. Mater. Eng.*, **11** [2] 138-45 (1998).
  14. H. K. Kim, S. T. Chung and J. H. Lee, "Pyroelectric Properties of Ca-modified Lead Titanate Thin Films by Sol-gel Processing(in Kor.)," *J. Kor. Inst. Elec. and Elec. Mater. Eng.*, **12** [10] 896-902 (1999).