

저온동시소성(LTCC)을 위한 결정화 유리(La₂O₃-B₂O₃-TiO₂계)와 BaNd₂Ti₅O₁₄ 세라믹을 이용한 마이크로파 유전체 특성

황성진 · 김유진 · 김형순[†]
순천대학교 재료·금속공학과
(2004년 5월 22일 접수; 2004년 7월 20일 승인)

Microwave Dielectric Properties of La₂O₃-B₂O₃-TiO₂ Glass-Ceramic and BaNd₂Ti₅O₁₄ Ceramic System for LTCC Application

Seong Jin Hwang, Yu Jin Kim, and Hyung Sun Kim[†]

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Sunchon National University, Sunchon 540-742, Korea
(Received May 22, 2004; Accepted July 20, 2004)

초 록

무선 이동통신 산업에서 소형화와 RF 모듈을 구현하기 위해 저온 동시 소성 세라믹(LTCC)기술이 부각되고 있다. LTCC 용 재료는 900°C 이하의 온도에서 소성이 되어야 한다. 본 연구는 BaO-Nd₂O₃-TiO₂ (BNT : 20~40 wt%) 세라믹과 La₂O₃-B₂O₃-TiO₂ (LBT : 80~60 wt%) 유리를 혼합하여 유리를 결정화시킴으로, 나타나는 부수적인 효과를 얻고자 하였다. 이에 소결 거동, 결정상 분석, 상대밀도 그리고 유전특성을 평가하였다. 80 wt% 유리의 첨가는 90%에 가까운 상대밀도를 갖는 복합체로서 15에 가까운 유전율과 10000 GHz의 품질계수와 같은 우수한 유전특성을 보였다. 이와 같은 결과는 유리 결정화를 이용하여 LTCC용 유전체에 적용될 수 있는 가능성을 부여하였다.

ABSTRACT

The LTCCs (Low-Temperature Co-fired Ceramics) are very important for electronic industry to build smaller RF modules and to fulfill the necessity for miniaturization of devices in wireless communication industry. The dielectric materials with sintering temperature $T_{\text{ sint }} < 900^{\circ}\text{C}$ are required. In this study, BaO-Nd₂O₃-TiO₂ (BNT : 20 ~ 40 wt%) for ceramic materials and La₂O₃-B₂O₃-TiO₂ (LBT : 80 ~ 60 wt%) for crystallizable glasses were used. The glass/ceramic composites were investigated for sintering behavior, phase evaluation, densities, interface reaction and microwave dielectric properties. It was found that the addition LBT glass frits significantly lowered the sintering temperature to below 900°C and the densification with increasing addition LBT glass frits developed rapidly which was meant to be namely 90% of relative density. The sintered bodies exhibited applicable dielectric properties, namely 15 for ϵ_r , 10000 GHz for Q^*f_0 . The results suggest that the composites have good potential as a new candidate for LTCC materials.

Key words : LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics), Crystallized glass, Microwave dielectric properties

1. 서 론

현재 급속도로 발전하고 있는 통신 기술에서 사용하고 있는 주파수 대역(2 GHz)은 거의 포화 상태이며, 향후 통신 서비스의 특징이 음악, 동화상 등의 멀티미디어 데이터를 기반으로 더 빠르고 많은 양의 정보를 보내고 받아야 되므로, 대역폭 확보를 위하여 사용 주파수 대역은 상승될 것이 확실시 된다.¹⁾ 이러한 이동 정보통신의 발전에 따라 부품의 고성능화, 소형화, 경량화, 저가격화 및 모듈화 추

세가 나타나고 있다. 특히, 수동소자를 하나로 모듈화 할 수 있는 수동 소자의 집적화(passive device integration) 기술에 관한 많은 연구가 되고 있는 바, 이를 구현하기 위해 여러 층의 세라믹 후막을 적층하는 저온 동시 소성 세라믹(Low-Temperature Co-fired Ceramics : 이하 LTCC) 기술이 부각되고 있으나, 아직까지 유전체의 조성 설계와 모듈 구현에 대한 공정 과정 등과 같은 많은 문제점을 가지고 있다.²⁻⁸⁾

LTCC 소재 연구는 크게 유전율이 10 이하인 안테나 또는 기관용 재료를 위한 저 유전율 LTCC 소재개발과 유전율이 11-100 정도의 모듈 타입의 중·고 유전율 소재 개발 분야로 나누어 볼 수 있다. 저 유전율 재료의 경우에는 오랜 연구역사와 발 빠른 기술적 대처로 인해 이미

[†]Corresponding author : Hyung Sun Kim
E-mail : hskim@sunchon.ac.kr
Tel : +82-61-750-3555 Fax : +82-61-750-3550

상용화를 위한 조성도 개발된 상황이다. 대체적으로 기관용 저유전을 재료를 위해 널리 사용된 조성으로는 붕·규산염 유리계에 알루미늄 필러를 일부 도입한 시스템이 주를 이루고 또한 MAS(MgO-Al₂O₃-SiO₂) 결정화 유리 조성 연구가 대표적인 예이다.²⁾ 그러나 LTCC 소재재료를 위한 연구는 아직 더 많은 연구가 필요한 실정이다.³⁻⁷⁾

고주파 대역에서 손실을 낮추기 위하여 기존에 사용되었던 금속 도체들을 비저항이 낮고 용융점이 낮은 Ag(961°C) 또는 Cu(1083°C) 등으로 대체하고 있다. 이들 낮은 용융점을 갖는 전극들과 유전체 재료를 동시소성하기 위해서는 유전체 재료 또한 Ag를 전극으로 사용하는 경우 900°C 이하의 저온에서 소성 가능해야 한다. 이를 위해 저 융점 또는 저 연화점을 갖는 다시 말해 낮은 점도 특성을 나타내는 유리분말 또는 산화물들을 세라믹 분말과 혼합하여 소성하는 시도가 주를 이루고 있다.²⁻⁶⁾

그러나 종종 일반적으로 알려진 붕·규산염 유리나 저유전을 응용을 위한 유리 조성들의 도입은 소성 후 최종적으로 잔존하는 유리상으로 인해 현저한 유전특성과 아울러 품질계수에 현저한 저하를 초래하기 쉬우므로 많은 기술적인 어려움이 따른다. 따라서 이 연구에 사용될 유리 조성은 타 유리들에 비해 상대적으로 높은 유전특성을 나타내는 란탄 계열이나 희토류 계열이 포함된 유리 조성을 채택하여 소성온도에서 결정화를 유발시킴으로써 유전을 및 품질계수의 현저한 저하를 보상할 것이다. 또한, 친환경재료 측면에서 납 유리조성에 대해서는 사용이 배제된다.⁷⁾

이 연구의 궁극적인 목표는 LTCC 기술에서 요구되는 소성온도 부근에서(900°C 이하) 결정화를 일으켜서, 부수적으로 기대되는 소성체의 여러가지 특성을 향상시키고자 한다.^{8,9)} 즉, 유리의 결정화에 따른 세라믹분말과 프리트의 계면에서의 반응 및 소성온도 증가에 따른 수축율, 밀도, 미세구조의 변화 등 체계적인 연구가 진행되었으며, 마이크로파 유전 특성(유전을, 품질계수)이 측정되었다.

2. 실험방법

2.1. 유리제조 및 특성평가

LBT(La₂O₃-B₂O₃-TiO₂) 유리를 얻기 위해 Fig. 1에서와 같이 여러조성을 택하여 La₂O₃, H₃BO₃, TiO₂(Aldrich: 99% 이상)를 사용하여 전자저울에서 칭량하였다. 칭량된 배치는 알루미늄 유발에서 10분 이상을 잘 혼합하여, 백금도가니에 부은 후, 전기로 내에 넣었다. 전기로의 온도를 1300°C에서 1시간 유지한 후 동판 위에 부어 급랭시켰다. 응력을 제거하기 위해 급랭시킨 유리를 금속 몰드(Φ 20 mm)에 넣어 유리전이점보다 10°C 높은 온도에서 1시간 유지 후 노냉하였다.

열적 특성분석을 위해 프리트의 크기를 (d₅₀: 1.5, 6, 45 μm,

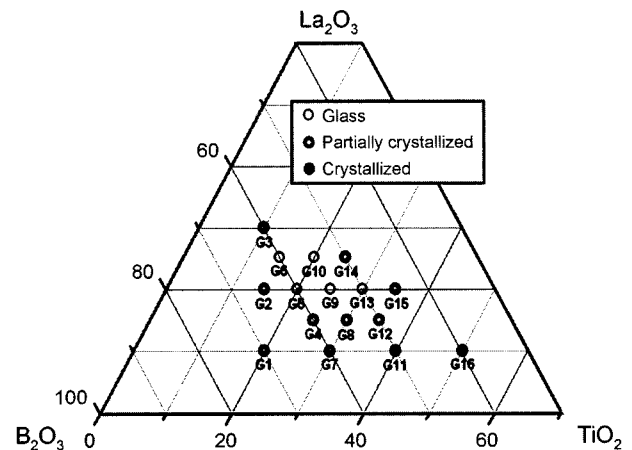


Fig. 1. Chemical compositions of La₂O₃-B₂O₃-TiO₂ glass system (mol%).

bulk)로 하여 시차열분석 장치(DTA: Differential Thermal Analysis 1600, USA)를 이용하여 10°C/min 승온 속도로 1200°C까지의 범위에서 유리전이점(T_g)과 결정화 시작점(T_c)을 측정하였다. 또한 유리의 연화점(T_s: Littleton softening point)을 측정하기 위해 비스코미터(Viscometer)를 이용하여 10°C/min 승온속도로 측정하였다. 유리봉은 가로 23.5 cm, 직경 0.06 cm의 유리섬유 형태로 가공하였다.¹⁰⁾

2.2. 유리-세라믹 복합체 제조 및 특성평가

LBT 유리조성 중 20La₂O₃·60B₂O₃·20TiO₂(G5, in mol%)를 택하여 조분쇄 후, 밀링기(Planetary Mill, pulverisette5, Fritsch, Germany)을 통해 프리트를 d₅₀이 1.5 μm로 하였다. 또한 세라믹 분말의 선택에서 유전체 재료들 중 BaO-Ln₂O₃(희토류 원소)-TiO₂ 계열과 같은 유전율(ε=70~90), 품질계수(Q·f=6000 Ghz), 온도계수(τ_f=-100 ppm/°C)의 유전특성을 가지고 있는 세라믹 중 비교적 높은 온도 특성을 보상해 주기 위해 BaO 대신에 Bi₂O₃가 일부 치환된 상용 분말(d₅₀: 2.9 μm, MBRT-90, Fuji Titanium Industry Co. Ltd.)을 사용하였다.¹¹⁾ 언급한 상용 분말의 주 조성은 BaO-Nd₂O₃-TiO₂이며, 이하 BNT 세라믹이라 명명하였다. 프리트와 세라믹 분말의 혼합비를 각각 80~60 wt%와 20~40 wt%로 하여 지르코니아 볼과 알코올을 넣어서 볼 밀로 24시간 혼합하였다. 완전 건조된 혼합분말은 금속 몰드(Φ 15 × 8 mm)에 넣고 유압 프레스기로 일축 압축한 뒤 CIP(Cold Isostatic Pressing Method)로 200 MPa 완전 압축한 다음 750~850°C의 온도까지 분당 10°C로 1시간동안 소성하였다.

혼합된 분말은 시차열분석 장치를 이용하여 10°C/min 승온 속도로 1200°C까지의 범위에서 결정화 시작점(T_c)을 측정하였다. 밀도는 아르키메데스 방법을 이용하여 측정하였고, dilatometer(Netzch Instruments, Model DIL402 PC, Germany)로 수축율을 측정하였다. 유전을 및 품질계수는 Network analyzer(8720Es, Agilent, USA)로 측정하였고 유

Table 1. DTA Results of LBT Glass Frits (G5, d₅₀=1.5, 6, 45 μm, Bulk)

| 20La ₂ O ₃ - 60B ₂ O ₃ - 20TiO ₂ glass | | | | | |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| d ₅₀ (μm) | T _g (°C) | T _s (°C) | T _c (°C) | T _p (°C) | T _m (°C) |
| 1.5 | | | 778 | 798 | |
| 6 | 657 | 722 | 785 | 809 | 1043 |
| 45 | | | 801 | 815 | |
| Bulk | | | 835 | 899 | |

*T_g: Glass transition temperature, T_s: Littleton softening temperature, T_c: Onset point of crystallization, T_p: Peak crystallization temperature, T_m: Melting temperature

리와 소성체의 미세구조를 관찰하기 위해 SEM(FEG-SEM, S-4300SE, HITACHI, Japan)을 측정하였으며, 시편의 결정상분석은 XRD(X-Ray Diffractometer, Philips, X'PERT)로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LBT(La₂O₃-B₂O₃-TiO₂) 유리의 소성거동

란탄계열이나 희토류계열이 포함된 유리 조성인 LBT계는 좁은 유리생성 영역을 가진다(Fig. 1). 따라서 20La₂O₃-60B₂O₃-20TiO₂ (G5, in mol%) 조성을 택하여 분말의 크기에 따른 유리전이점(T_g)과 결정화온도를 Table 1에 나타내었다. 유리전이점(T_g=657°C)의 변화는 없으며 결정화 온도(T_c, T_p)는 벌크의 경우와 비교할때 상대적으로 낮아지는 것을 알 수 있다. 이것은 결정성장이 표면에서 내부로 진행됨을 시사하며 이와 같은 결정화 퍼크의 움직임은 전형적인 표면결정을 나타낸다.

또한 유리의 연화점(T_s, η=10^{7.6} dPas)은 722°C로 나타났으며 열분석 결과를 바탕으로 유리의 거동을 관찰하였다(Fig. 2). 유리의 점성유동이 충분치 않은 온도(730°C)에서는 미세한 유리분말입자들을 제외하고는 아직 점성유동이 일어나지 않은 유리 입자들(>45 μm)이 보이며 유리의 T_s를 완전히 넘어선 온도(750°C)에서는 유리 입자들의 유동이 발생했음을 알 수 있다. 그러나 결정화 시작온도

(T_c=778°C) 이후에서는 유리입자들이 표면 결정화의 빠른 진행으로 인하여 불균일한 형태의 기공들이 조직 내에 많이 분포함을 알 수 있다. 결정화온도에 이르면 프릿 주위가 표면결정의 핵으로 작용하여 결정성장이 일어나며, 이로 인해 불규칙 비원형의 기공들이 많이 생성된다.¹²⁾

3.2. 결정화유리(LBT)/BNT계 세라믹 복합체

수축율은 Fig. 3에서 보여 주듯이, 순수한 BNT 세라믹

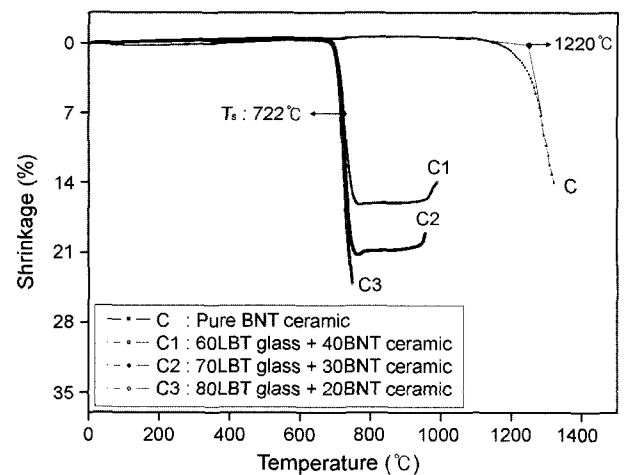


Fig. 3. Shrinkage of the ceramic and glass/ceramic (heating rate : 10°C/min).

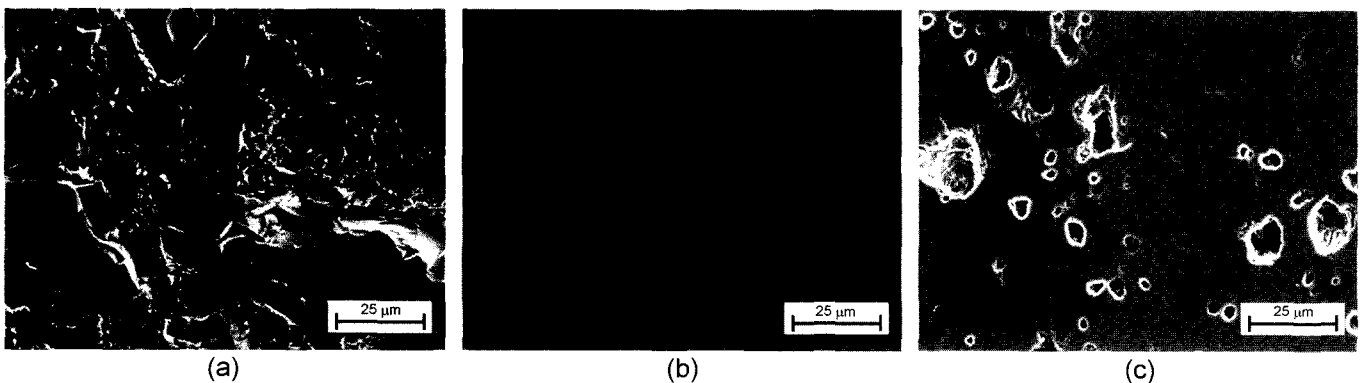


Fig. 2. SEM images of LBT glass (G5) frits, sintering at different temperatures: (a) 730°C, (b) 750°C, and (c) 800°C.

분말의 소성 시작 온도는 1220°C에서 수축이 시작되며, 60 wt% LBT 유리 프리트와 40 wt% BNT 세라믹 분말을 혼합한 분말은 LBT 유리연화점 722°C의 직전부터 수축이 시작됨을 알 수 있다. 3.1절에서 논의된 바와 같이 유리 점성 유동이 일어나면서 세라믹분말 사이로 침투하여, 유리가 소결조제의 역할을 수행함으로써 수축 시작온도를 현저히 낮춘 것이다. 일반적으로 치밀화는 성형체로부터 수분의 1~2%, 유리의 11~12% 그리고 세라믹의 5~6%의 수축율을 가지며 최종의 소결체를 얻는다.¹³⁾ 그러므로 프리트량이 많아질수록 수축율이 커진다. 보다 높은 온도에서 수축율이 감소되는 것은 완전한 결정화로 인해 결정상이 팽창한 것으로 판단된다. 결론적으로 유리연화점에서 소결체의 치밀화 현상이 현저하게 나타나며 완전한 결정상이 생긴 후의 높은 온도에서는 열팽창으로 소결체가 팽창한다.

소성온도에 따른 상대밀도를 계산한 결과로 Fig. 4의 80/20, 70/30 두 경우에서 상대밀도가 90% 정도 밖에 되지 않은 이유는 소결진행 중 프리트와 세라믹의 반응에 의한 결정상과 유리에서 표면결정화가 동시 일어나면서 생성되는 기공과 생성된 결정상의 팽창이 진행되어 이상적

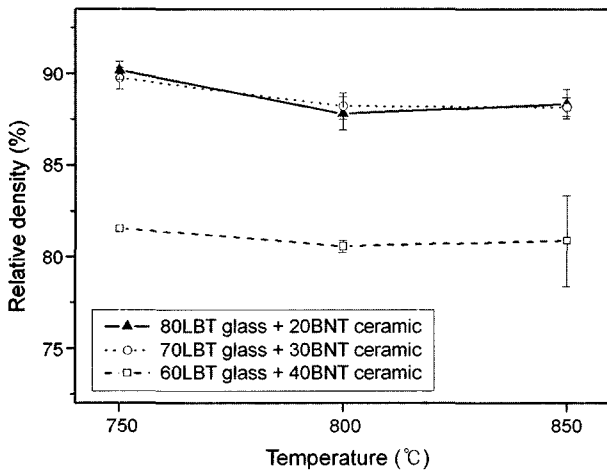


Fig. 4. Relative density of glass/ceramic (LBT glass + BNT ceramic).

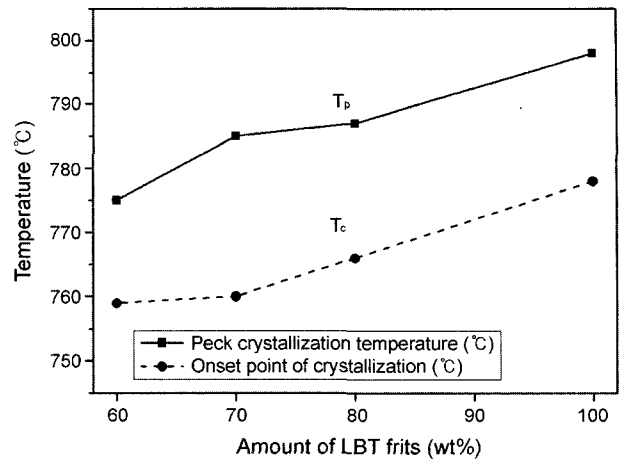


Fig. 5. T_c and T_p from results of DTA in the mixture powder (80 ~ 60 wt% glass frits and 40 ~ 20 wt% ceramic) and the pure glass.

인 소결이 진행되지 못한 것으로 판단된다. 또한 70 wt% 이상의 프리트량은 90%의 상대밀도를 가지며, 프리트량이 60 wt%일때 치밀화가 되지 못한 것은 많은 세라믹 함유량 때문이며, 열분석에 의해 보다 자세히 설명 될 수 있다.

이에 프리트와 세라믹을 혼합한 분말을 열분석하여 결정화시작온도 및 결정화온도를 프리트량에 따라 나타내었다 (Fig. 5). 이와 같이 혼합분말에서 발열반응이 시작하는 온도, 즉 결정화 온도(T_c)는 프리트량이 많을수록 증가하는 경향을 보였다. 이것은 세라믹이 결정화 조제의 역할을 수행하여, 유리의 결정화를 촉진시킨 것으로 판단된다. 열분석 결과에서 발열반응 즉 결정화 온도는 수축율과 상대밀도와 밀접한 관계가 있으며, 이미 언급한 것과 같이 결정화의 시작은 소결체의 치밀화를 억제한다는 것을 알 수 있다. 60/40과 70/30의 경우는 80/20에 비교하여 보다 낮은 온도에서 결정화가 일어나서 충분한 소결체의 치밀화를 이루지 못하였다. 이러한 미세조직은 최종적으로 평가될 유전특성에서 큰 유전손실을 가져오게 될 것으로 판단하여, 80/20의 재료만을 평가하였다.¹⁴⁾

결정상분석은 유리로부터 결정상과 세라믹의 결정상 그리고 80LBT/20BNT 복합체의 결정상을 온도변화에 따라

Table 2. Crystal Phases of Glass/Ceramic Composites, Glass and Ceramic at Each Temperature

| Crystal phases (JCPDS card number) | 20La ₂ O ₃ · 60B ₂ O ₃ · 20TiO ₂ (80 wt%) LBT glass frit + BaO · Nd ₂ O ₃ · 5TiO ₂ (20 wt%) BNT ceramic | | | 20La ₂ O ₃ · 60B ₂ O ₃ · 20TiO ₂ LBT glass | BaO · Nd ₂ O ₃ · 5TiO ₂ BNT ceramic |
|--|---|-------|-------|---|--|
| | 750°C | 800°C | 850°C | 800~890°C | Temp. ^R -1350°C |
| BaNd ₂ TiO ₅ O ₁₄ (33-0166) | | | | | ● |
| LaB ₃ O ₆ (73-1150) | ● | ● | ● | ● | |
| LaBO ₃ (76-1389) | | ⊙ | ⊙ | | |
| TiO ₂ (76-0319) | | ○ | ○ | | |
| Unknown phase | ⊙ | | | | |

● : Major crystal phase, ⊙ : Intermediate crystal phase, ○ : Minor crystal phase

Table 2에 나타내었다. 유리는 800°C부터 890°C까지 단일 상인 LaB₃O₆(ICDD # : 73-1150) 결정상이 나타났으며, 상용세라믹인 BNT계 세라믹 역시 단일상인 BaNd₂Ti₅O₁₄(ICDD # : 33-0166) 결정상으로 측정하였다. 그러나 유리/세라믹 복합체는 온도에 따라 결정상의 변화를 보였으며, 750°C에서는 유리의 결정상, 유리와 세라믹의 반응으로 나타난 결정상으로 판단되는 알 수 없는 결정상이 나타났다. 그러나 예상한 세라믹의 결정상은 나타나지 않았으며, 이는 많은 유리량으로 인해 결정상의 피크가 유리의 결정상과 겹쳐서 나타나지 않은 것으로 판단된다. 보다 높은 온도(800, 850°C)에서는 주 결정상인 LaB₃O₆로 나타났으며, 새로운 결정상인 LaBO₃(ICDD # : 76-1389)와 TiO₂(ICDD # : 76-0319)의 rutile 타입으로 나타났다. 이와 같은 새로운 결정상은 유리의 조성에서 유리가 결정화를 일으켜서 나타난 것으로 판단된다. 결정상 구조를 살펴보면, 세라믹, 유리의 결정상 구조는 각각 사방정(Orthorhombic)과 단사정(Monoclinic)으로 나타났으며, 새로운 결정상(LaBO₃와 TiO₂)의 구조는 각각 사방정(Orthorhombic)와 정방정(Tetragonal)로 나타났다.

유리/세라믹 복합체 중 상대밀도가 90% 정도의 소성체, 즉 LBT 유리가 80 wt% 첨가된 복합체를 택하여, 미세구조를 SEM을 통해 관찰하였다(Fig. 6). 미세구조를 통해 기공도를 단위면적당 분포로 하여 측정한 결과로서 소결 온도 750°C에서는 기공도가 4%이며, 기공 형태와 크기는 구형에 가까우며, 크기는 3 μm 이하로 측정되었다. 이것은 유리 점성유동으로 인해 생긴 것으로 프릿 중 크기가 큰 유리가 점성거동을 급격히 일어나면서 생긴 것으로 판

단된다. 또한 보다 높은 온도(800, 850°C)에서는 기공도는 5%이며, 기공 형태와 크기는 소결의 진행과 함께 새로운 결정상의 석출로 인해 생긴 것으로 형태가 아주 다양하며 크기 역시 750°C에서의 크기보다 줄어들어 들어가는 경향을 보였다.

80LBT/20BNT의 조성으로 각 소성온도에 따라 결정상과 마이크로파 유전특성을 나타낸 Table 3의 결과는 post-resonator method(BS-EN-61338-1-3)으로 측정한 공진 주파수와 유전체 시편의 지름과 두께로부터 계산한 것이다.¹⁵⁾ 유전율과 품질계수의 상승은 결정상과 치밀화의 영향으로 판단되며, 소성온도가 750°C의 복합체의 경우 상대밀도가(800, 850°C)의 소성온도에서의 복합체 보다 높지만 유전율과 품질계수가 낮은 이유는 유리의 결정상이 지배적이며, 기공의 크기가 커기 때문이라고 판단된다. 즉 소성온도가 800, 850°C에서의 유리/세라믹 복합체에서 새로운 결정상 출현과 기공의 크기가 보다 작아져서 유전율과 품질계수가 향상된 것이다.

4. 결 론

LBT(20La₂O₃-60B₂O₃-20TiO₂) 유리의 점성 거동을 토대로 1220°C에서 소결이 시작되는 BNT계 세라믹을 유리 프릿의 첨가에 의해 722°C 직전의 온도에서 소결이 진행되며, 낮은 소성 온도(T_{sint} < 900°C)에서 상대밀도가 거의 90%인 소결체를 얻었다. 또한 이 소결체로부터 유전율이 15, 품질 계수가 약 10000 GHz인 유전특성을 보였다. 이것은 LBT계 결정화 유리를 LTCC에 응용할 수 있는 가

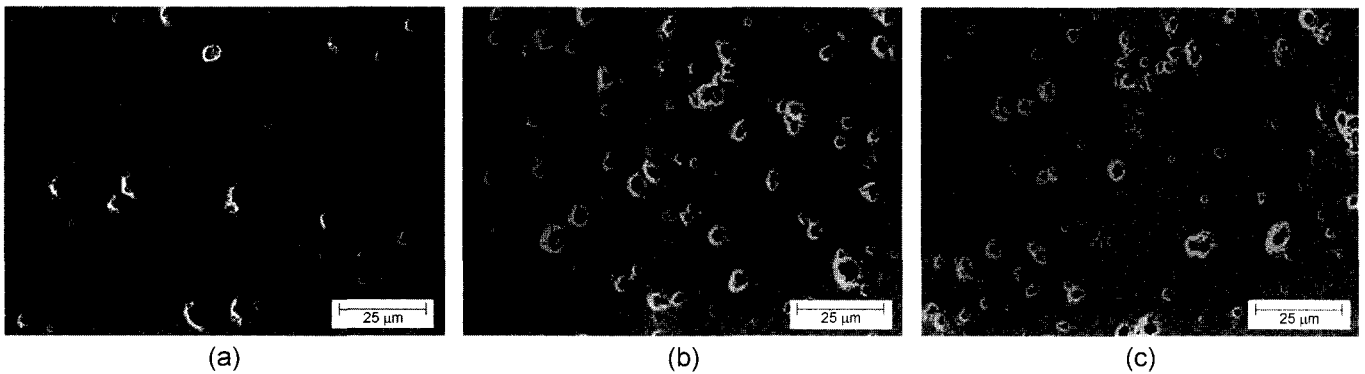


Fig. 6. SEM morphology of 80LBT glass/20BNT ceramic composites as a function of firing temperature : (a) 750°C, (b) 800°C, and (c) 850°C.

Table 3. Microwave Properties of LBT Glass/BNT Ceramic Composites at Different Sintering Temperatures

| Composites | Temperature (°C) (Crystal phases) | f ₀ (GHz) | Loss (GHz) | BW (MHz) | ε _r | Q*f ₀ (GHz) |
|--|---|-------------------------|---------------|-------------|----------------|---------------------------|
| 20La ₂ O ₃ · 60B ₂ O ₃ · 20TiO ₂ (80 wt%) | 750°C (LaB ₃ O ₆ + unknown) | 7.8 | 33 | 10.8 | 13.5 | 6146 |
| LBT glass frits | 800°C (LaB ₃ O ₆ + LaBO ₃ + TiO ₂) | 7.5 | 24.03 | 7.3 | 14.5 | 9118 |
| + BaNd ₂ Ti ₅ O ₁₄ (20 wt%) BNT ceramic | 850°C (LaB ₃ O ₆ + LaBO ₃ + TiO ₂) | 7.5 | 23.98 | 6.8 | 14.2 | 9852 |

능성을 제시하였으며, 저온동시소성(LTCC) 기술에 적용될 수 있는 하나의 조성물로 제안될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2002-000-00260-0)지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. R. R. Tummala, "Ceramic and Glass-Ceramic Packing in the 1990s," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [5] 895-908 (1991).
2. C. T. Dervos, E. F. Thirios, J. Novacovich, P. Vassiliou, and P. Skafidas, "Permittivity Properties of Thermally Treated TiO_2 ," *Mater. Lett.*, **58** 1502-07 (2004).
3. D. W. Kim, D. G. Lee, and K. S. Hong, "Low-Temperature Firing and Microwave Dielectric Properties of $BaTi_4O_9$ with Zn-B-O Glass System," *Mater. Res. Bull.*, **36** 585-95 (2001).
4. C. C. Cheng, T. E. Hsieh, and I. N. Lin, "Microwave Dielectric Properties of Glass-Ceramic Composites for Low Temperature Co-Firable Ceramics," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **23** 2553-58 (2003).
5. S. H. Yoon, D. W. Kim, S. Y. Cho, and K. S. Hong, "Phase Analysis and Microwave Dielectric Properties of LTCC TiO_2 with Glass System," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **23** 2549-22 (2003).
6. P. Liu, E. S. Kim, S. G. Kang, and H. S. Jang, "Microwave Dielectric Properties of $Ca[(Li_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_{3x}]O_{3-\delta}$ Ceramics with B_2O_3 ," *Mater. Chem. Phys.*, **79** 270-72 (2003).
7. O. Dernovsek, A. Naeini, G. Preu, W. Wersing, M. Eberstein, and W. A. Schiller, "LTCC Glass-Ceramic Composites for Microwave Application," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **21** 1693-97 (2001).
8. Q. H. Yang, E. S. Kim, Y. J. Kim, and P. K. Kim, "Effect of $PbOB_2O_3V_2O_5$ Glass on the Microwave Dielectric Properties of $(Pb, Ca, La)(Fe, Nb)O_3$ Ceramics," *Mater. Chem. Phys.*, **79** 236-38 (2003).
9. B. H. Jung, S. J. Hwang, and H. S. Kim, "Application of $La_2O_3-B_2O_3-TiO_2$ Glass-Ceramic for Low Temperature Co-Fired Ceramic (LTCC) Materials," *Mater. Sci. Forum*, **449-452** 729-32 (2004).
10. Korean Industrial Standard (KS), "Method of Test for Softening Point of Glass(in Kor.)," L 2504 (1996).
11. D. S. Shin, Y. J. Choi, J. H. Park, S. Nahm, and J. G. Park, "The Effect of Glass Addition on the Sintering and Dielectric Properties of $BaO-Nd_2O_3-TiO_2$ Microwave Ceramics(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [1] 98-103 (2003).
12. R. W. Rice, "Porosity of Ceramic," pp. 10-23, Marcel Dekker, Inc., 1998.
13. J. E. Fenstemacher, "Dimensional Control of Dry-Pressed Electrical Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **48** [8] 775-80 (1969).
14. M. Valant and D. Suvorov, "Microstructural Phenomena in Low-Firing Ceramics," *Mater. Chem. Phys.*, **79** 104-10 (2003).
15. "Waveguide Type Dielectric Resonators-Part 1-3 : General Information and Test Conditions-Measurement Method of Complex Relative Permittivity for Dielectric Resonator Materials at Microwave Frequency," BSI (British Standards Institution) : BS EN 61338-1-3 (2000).