

Low Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of $\text{Ca}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ Ceramics

Young-Gyu Lee,* Hyo Tae Kim,[†] Joong-Hee Nam, Jong-hee Kim, and Ungyu Paik*

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received November 1, 2005; Accepted November 25, 2005)

$\text{Ca}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ 세라믹스의 저온소결 및 마이크로파 유전특성

이영규* · 김효태[†] · 남중희 · 김종희 · 백운규*

요업기술원 시스템모듈사업단

*한양대학교 세라믹공학과

(2005년 11월 1일 접수; 2005년 11월 25일 승인)

ABSTRACT

The microwave dielectric properties and low temperature sintering of $\text{Ca}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ system were investigated at the sintering temperature 1,200~1,350°C. The density and quality factors ($Q \times f$) increased while dielectric constants slightly decreased with the decrease of Ti. The dielectric constant, quality factor, and temperature coefficient of resonance frequency (τ_f) were 64, 17,000 GHz, and -9.1 ppm/°C respectively, when $\text{CaTi}_{1/2}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ ceramics were sintered at 1,300°C for 4 h. $2\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ was added to $\text{CaTi}_{1/2}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ to decrease the sintering temperature for LTCC application. The microwave dielectric properties of the samples sintered at 925°C for 2 h with the addition of 6 wt% $2\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ were $\epsilon_r = 48.7$, $Q \times f = 8,460$ GHz, and $\tau_f = +5.6$ ppm/°C. Compatibility test of the composition with silver electrode shows no reaction with silver electrode, implying the feasibility as a high-K LTCC material.

Key words : LTCC, $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Ni}, \text{Nb})\text{O}_3$, Microwave, Dielectric properties, $2\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

1. 서 론

최근 이동통신 및 위성통신 등과 같은 마이크로파 통신의 수요가 급증함에 따라 전자부품의 소형화, 고성능화, SMD(Surface Mounted Devices)화 등이 요구되고 있다. 마이크로파 유전체가 이용되는 이동통신용 부품으로는 듀플렉서, 대역통과 필터, 다층 VCO(Voltage Controlled Oscillator), 안테나, 그리고 고주파 적층 세라믹 콘덴서 및 적층 인덕터가 주류를 이루고 있으며,^{1,2)} 이들 소자의 응용 및 개발에 대한 연구도 활발히 전개되고 있다. 최근에는 이러한 마이크로파 부품의 집적화 요구에 부응하기 위하여 기판의 집적화와 수동부품의 모듈화를 동시에 구현할 수 있는 저온 동시소성 세라믹(LTCC; Low Temperature Co-fired Ceramic) 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{3,4)} LTCC는 적층 세라믹 기술로서 2차원 평면상에 제작되어온 소자를 다층의 세라믹층을 적층하여 3차원적으

로 제작함과 동시에 세라믹과 Ag, $\text{Cu}^{5-7)}$ 등의 전극과 같이 동시소성(900°C 이하)이 가능한 것을 말한다. 최근에는 공진기(resonator) 개념을 이용하는 능동 소자를 LTCC 구조 안에 구현하려는 연구들이 진행되고 있다. LTCC의 응용을 위해 유전체 세라믹의 온도를 낮추기 위한 방법으로는 대체적으로 결정화 유리, 결정화 유리와 세라믹 필러의 복합체, 그리고 고유전율 및 저손실의 특성을 갖는 재료에서 용점 유리를 첨가하여 액상 소결을 유도하는 방법 등이 있다.⁸⁾ 본 연구에서는 저온소결을 하기위해 저 용점 조성인 $2\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가제로 채택하여 실험을 하였다.⁹⁾

페로브스카이트는 CaTiO_3 의 광물 명으로 그 일반식은 ABO_3 로서, Ca^{2+} 이온과 O^{2-} 이온이 입방최밀 충진을 이루고 산소 육면체의 중심에 Ti^{4+} 이온이 위치하는 구조이다. 이중 A자리 및 B자리 양이온이 하나 이상의 원자로 되어 있을 때, 이를 복합 페로브스카이트(complex perovskite)라고 하며, 유전특성 및 이온전도성 등의 성질이 뛰어나 그동안 전자 재료 및 응용소자에 많이 연구되어왔다.^{10,11)} Galasso는 복합 페로브스카이트 화합물의 구조에 대해서 크게 $\text{A}^{2+}(\text{B}'_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ 3가지의 대표적인 화합물로 구분 지었다.^{12,13)} 본 연구에

[†]Corresponding author : Hyo Tae Kim

E-mail : hytek@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2445 Fax : +82-2-3282-7759

서는 $A^{2+}(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ 의 구조를 가지는 복합 페로브스카이트형의 금속산화물 마이크로파 유전체 조성을 선택하였다. 이러한 재료들 중 Ba-계($A=Ba$)나 Sr-계($A=Sr$) 조성에 대한 연구는 많이 진행되어 왔으나 Ca-계($A=Ca$) 마이크로파 유전체에 대한 연구는 아직 미흡한 상태이다.¹⁴⁾ 따라서 본 실험은 아직 연구가 적은 Ca-계 조성 선택하였고, 양(positive)의 공진주파수의 온도계수를 가지는 $CaTiO_3$ ($\epsilon_r=169$, $Q \times f=3,600$ GHz, $\tau_f=+800$ ppm/°C)¹⁵⁾와 음(negative)의 공진주파수의 온도계수를 가지는 $Ca(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ($\epsilon_r=26$, $Q \times f=11,000$ GHz, $\tau_f=-78$ ppm/°C)¹⁴⁾를 혼합하여 고용체를 합성하여 마이크로파 유전특성을 조사하였다. 그리고 이 조성계에서 가장 유전특성이 양호한 조성(고온소성)을 기본 조성으로 선택하여, 저온 소결체로서 $2Li_2O-B_2O_3$ 를 첨가하여 마이크로파 유전특성, 미세구조 분석, 소결거동 및 Ag 전극과의 반응성을 연구하여 LTCC로의 적용 가능성을 검토하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 출발 물질로 고순도의 $CaCO_3$ (High Purity Chemetals Co., Ltd., Japan, >99.0%), TiO_2 (>99.9%), NiO (>99.9%), Nb_2O_5 (>99.9%)를 사용하여 고상법으로 합성하였다. $Ca[Ti_{1-x}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_x]O_3$ (이하 CTNN)을 조성별($0 \leq x \leq 1$) 칭량하여 에탄올을 용매로 하고 nylon jar에 지름이 각각 10 mm, 5 mm 및 3 mm인 지르코니아 볼을 배합하여 24시간 동안 습식 혼합한 후 건조하였다. 건조한 분말은 $10^\circ C/min$ 의 승온 속도로 $1,150^\circ C$ 에서 4시간 동안 하소한 다음 24시간 동안 2차 milling한 후 건조하였다. 분쇄 및 건조한 하소분말은 지름이 10 mm인 몰드를 사용하여 $1,000$ kg/cm² 압력을 가해 시편을 성형하였다.

성형한 시편은 $1,200 \sim 1,350^\circ C$ 의 온도 범위에서 4시간 동안 대기중에서 소결 하였으며, 본 연구의 실험과정을 Fig. 1에 나타내었다. 하소 후의 상합성 및 2차상 생성여부를 확인하기 위해 X-선 회절 분석기(X-ray powder diffractometer M03XHF22, Mac Sci. Co. Ltd., Japan, Cu-K α radiation)를 이용하여 40 kV-30 mA로 $2\theta = 20 - 60^\circ$ 구간에서 $5^\circ/min$ 의 속도로 측정하였다. 소결 시편의 밀도는 Water Immersion법(ASM C373-72)¹⁶⁾을 이용하여 측정하였다. 미세구조 분석을 위해 소결된 시편을 SiC 연마지(#600, #1000, #1500, #2000)로 순차적으로 연마한 다음 $1,150 \sim 1,300^\circ C$ 범위에서 15분간 thermal etching을 하였다. 소결된 시편의 미세구조는 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy; JSM-6700F, Jeol, Tokyo, Japan)과 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy; Model 7421, Oxford Instruments, Bucks, U.K.)를 이용하여 미세구조 및 상분석을 하였다. 유전체 공진기의 마이크로파 유전특성은 Network Analyzer(Model 8720ES, Agilent Technologies, Palo Alto,

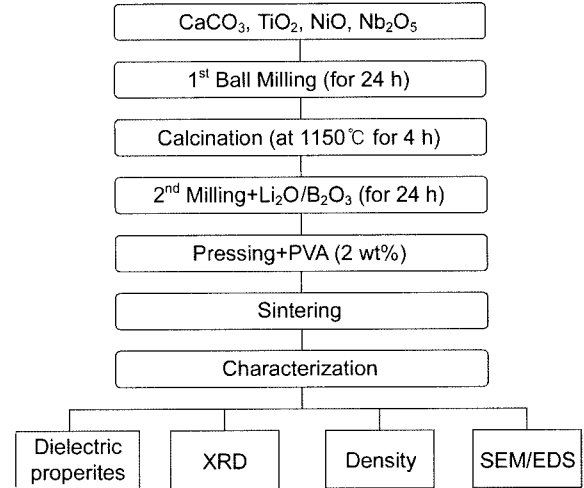


Fig. 1. Schematic diagram of sample preparation and analysis.

USA)를 사용하여 Hakki-Coleman¹⁷⁾이 제시한 평행 도체 관법(dielectric post-resonator technique)으로 유전율(ϵ_r)과 품질계수($Q \times f$)를 측정 하고, 캐비티법(resonant cavity method)¹⁸⁾으로 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 $25 \sim 80^\circ C$ 온도 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X-선 회절 분석

혼합 건조한 $Ca[Ti_{1-x}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_x]O_3$ (CTNN) 조성의 혼합분말을 $1,150^\circ C$ 에서 4시간 하소한 분말의 Ti^{4+} 의 치환량($0 \leq x \leq 1$)에 따른 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. $CaTiO_3$ 는 orthorhombic 구조(space group Pbnm, $a \approx b \approx \sqrt{2}a_p$, $c \approx a_p$ and $Z=4$)이며, $Ca(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 는 Ca

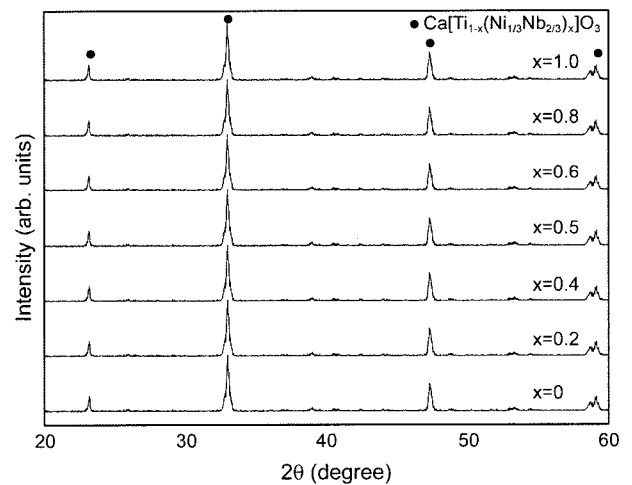


Fig. 2. XRD patterns of $Ca[Ti_{1-x}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_x]O_3$ powders calcined at $1,150^\circ C$ for 4 h as a function of x .

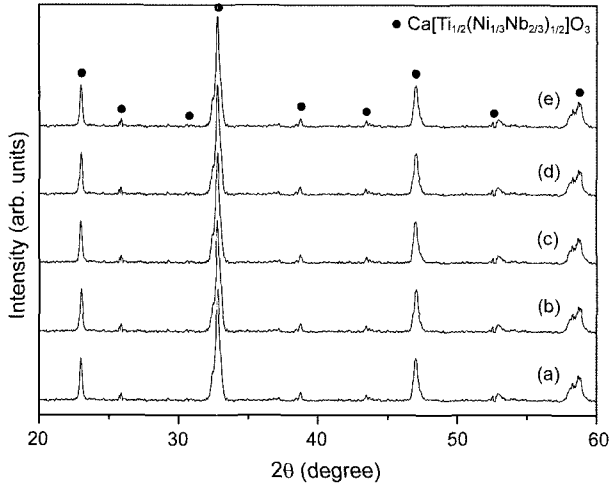


Fig. 3. XRD patterns of Ca[Ti_{1/2}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{1/2}]O₃ ceramics sintered at 925°C with various amount of 2Li₂O-B₂O₃; (a) 2 wt%, (b) 4 wt%, (c) 6 wt%, (d) 8 wt%, and (e) 10 wt%.

(Fe_{1/3}Nb_{2/3})O₃와 같은 구조(space group P2₁/n, $a \approx b \approx \sqrt{2}a_p$, $c \approx a_p$, $\beta \neq 90^\circ$ and $Z=4$)를 가지는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 그림에서 보듯이 본 실험의 조성범위에서 이들 두 조성간의 복합물은 orthorhombic 구조의 단일상의 고용체를 형성함을 알 수 있다. Fig. 3은 이로써 얻어진 CTNN 조성에서 $x=0.5$ 인 조성(이하 0.5CTNN)에 소결제로서 2Li₂O-B₂O₃(이하 2LB)를 2~10 wt% 첨가하여 925°C에서 2시간 소결한 시편의 X선 회절 분석 결과이다. 이 결과를 통해 2LB 소결제의 첨가량이 늘어도 X-ray intensity에는 큰 영향이 없었고, 이차상도 발생하지 않았다. Fig. 4는 2LB의 양이 6 wt%일 때의 소결 온도에 따른 XRD data로서 875~950°C 범위에서는 0.5CTNN상이 안정함을 알 수 있다. 따라서 첨가한 2LB는 기지상인 0.5CTNN의 상안정성에

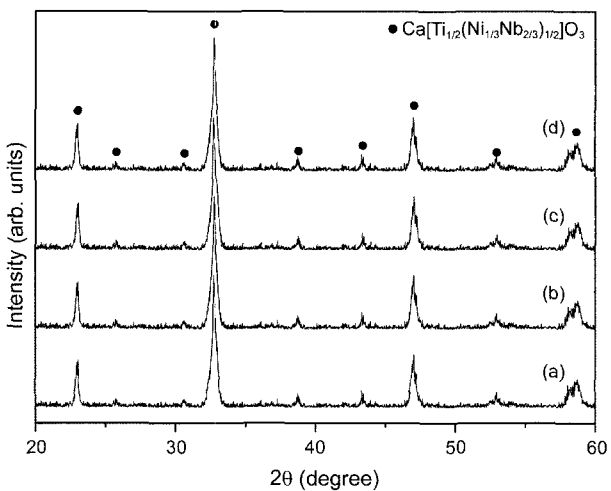


Fig. 4. XRD patterns of Ca[Ti_{1/2}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{1/2}]O₃ ceramics with 2Li₂O-B₂O₃(6 wt%) sintered at various temperatures; (a) 875°C, (b) 900°C, (c) 925°C, and (d) 950°C for 2 h.

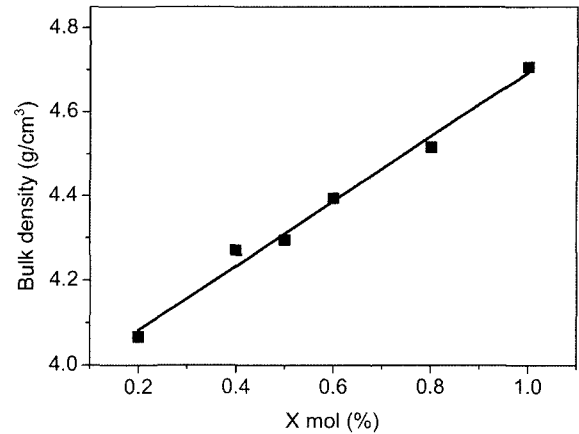


Fig. 5. Ca[Ti_{1-x}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_x]O₃ ($0 < x \leq 1$) ceramics sintered at 1,300°C for 4 h.

영향을 주지 않으면서 소결온도를 내릴 수 있는 소결제임을 알 수 있다.

3.2. 소결 및 유전특성

1,300°C에서 4시간 소결한 CTNN 세라믹스의 bulk density를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 Ti⁴⁺의 양이 감소할수록 밀도가 증가 하는 것을 알 수가 있다. 소결된 CTNN 세라믹스의 미세조직을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었으며, $x=0.8$ 조성까지는 CNN의 고용량(x)에 따라 입경이 다소 증가하였으나, $x=1$ 일 때 즉, CNN 조성에서는 가장 작은 입경의 미세구조를 보였다.

마이크로파 유전특성을 측정하기 위해 CTNN 세라믹스 분말로 실린더형 공진기(resonator)를 성형(aspect ratio $t/D \approx 0.45$)하여 1,300°C에서 4시간 소결한 시편의 마이크로파 유전특성을 Figs. 7-9에 나타내었다. Ti⁴⁺의 양이 감소할수록 유전율이 크게 줄어든 것을 볼 수가 있다. 이는 높은 유전율을 가지고 있는 CaTiO₃($\epsilon_r=169$)와 상대적으로 낮은 유전율을 가지고 있는 Ca(Ni_{1/3}Nb_{2/3})($\epsilon_r=26$)가 혼합 고용체를 형성함에 따른 현상으로 보여진다(Fig. 7). Fig. 8에서 보듯이 x 값이 증가함에 따라 품질계수가 증가하는 것으로 나타났다. 소결시편의 품질계수는 소결밀도, 입계, 불순물, 이차상 또는 석출물과 같은 외인적 요인과 결정구조의 변화에 따른 내인적 요인이 있는데, 후자의 경우 양이온의 규칙화, 결정구조와 이온결합에너지 등에 영향을 받는다. Sagala 등은 마이크로파 영역에서의 유전손실을 B-site의 규칙구조로부터 계산하였으며, 이들은 규칙구조가 불규칙 구조보다 격자에너지가 낮으며 또한 유전손실도 낮아지는 것으로 보고하였다.¹⁹⁾ 또한 공진 주파수 온도계수(τ_f)를 보면(Fig. 9), Ti⁴⁺의 양이 감소할수록 낮아지는 것을 볼 수가 있는데 이는 유전율에서 설명한 바와 같이 높은 온도계수를 가지는 CaTiO₃(+800 ppm/°C)와

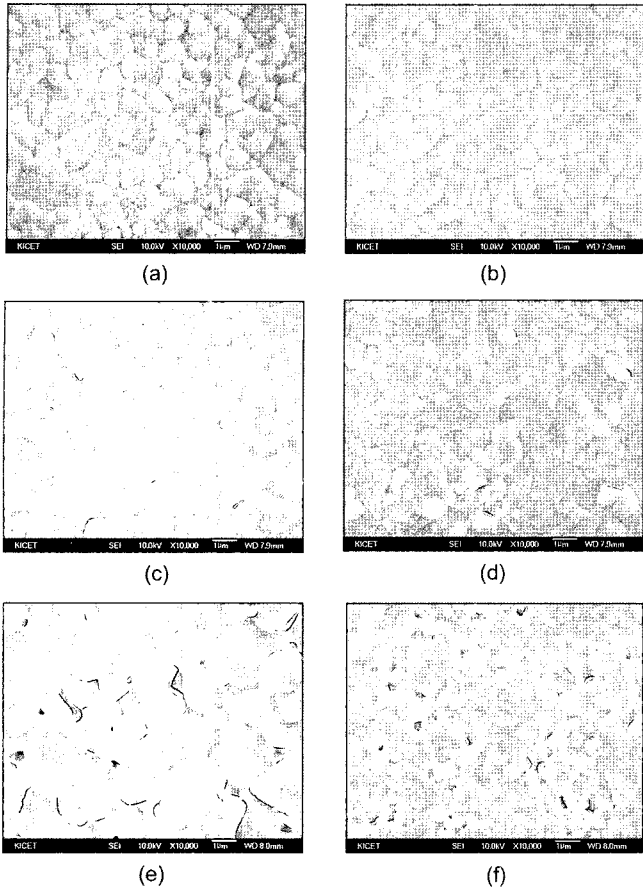


Fig. 6. SEM images of $\text{Ca}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ ceramics sintered at $1,300^\circ\text{C}$ for 4 h; (a) $x=0.2$, (b) $x=0.4$, (c) $x=0.5$, (d) $x=0.6$, (e) $x=0.8$, and (f) $x=1.0$.

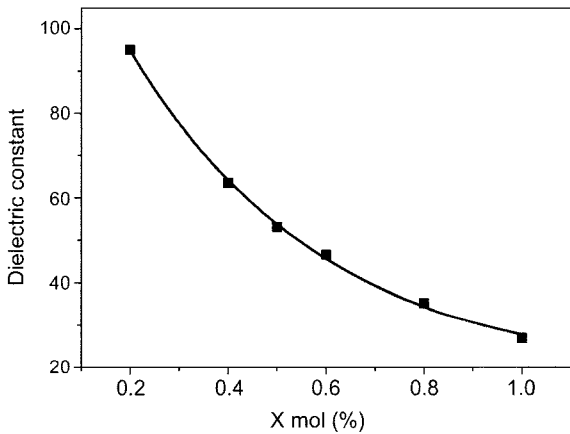


Fig. 7. Dielectric constants of $\text{Ca}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ ceramics sintered at $1,300^\circ\text{C}$ for 4 h.

낮은 온도계수를 가지는 $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($-78 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$)의 혼합에 따른 고용체 효과로 보이며, 일반적으로 ABO_3 형의 페롭스카이트 화합물에서 온도계수는 B자리(B-site) 이온의 치환에 따른 tolerance factor(t)의 변화로 결정구조 내

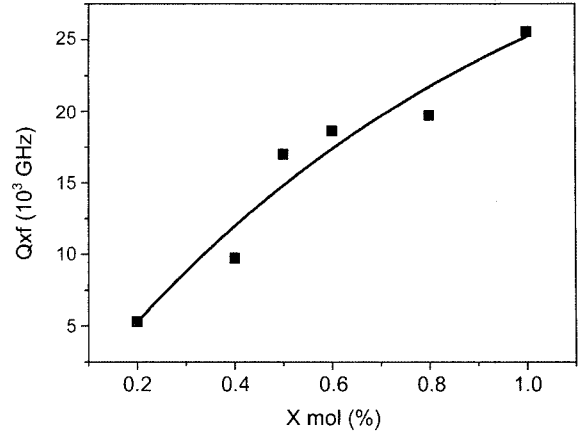


Fig. 8. $Q \times f$ value of $\text{Ca}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ ceramics sintered at $1,300^\circ\text{C}$ for 4 h.

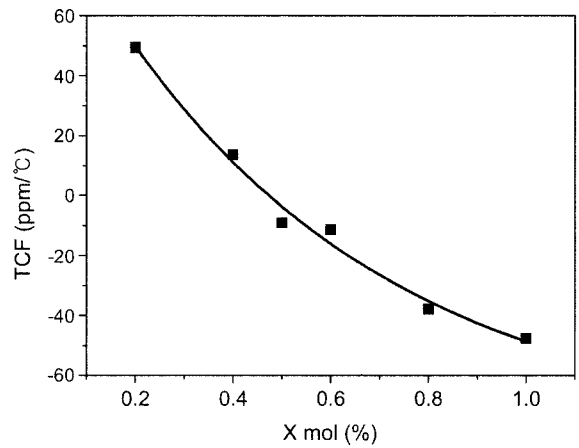


Fig. 9. TCF value of $\text{Ca}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ ceramics sintered at 1300°C for 4 h.

에서 산소팔면체(oxygen octahedral)의 tilting에 영향을 주어 변하는 것으로 보고 되고 있다.²⁰⁾ 본 연구에서는 $x=0.5$ 일 때 τ_f 가 0에 가까운 값을 얻을 수 있었다.

한편 저온 동시소성 세라믹스(LTCC) 로의 응용을 위해 0.5CTNN 세라믹스에 소결제로서 $2\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (2LB)를 2~10 wt% 첨가하여 소결 특성과 미세구조 결과를 Figs. 10 과 11에 나타내었다. Fig. 10은 $875\sim 950^\circ\text{C}$ 에서 소성한 0.5CTNN-2LB 조성의 bulk density를 나타낸 것이다. 소결제인 2LB의 첨가량과 소결온도가 증가 할수록 소결밀도가 증가하였으며, 첨가량이 6 wt%일 때 900°C 이상에서 소결밀도의 포화현상을 보였다(Fig. 10). Fig. 11은 0.5CTNN-2LB 세라믹스 925°C 에서 2시간 소결한 시편의 미세구조를 SEM으로 관찰한 것이다. 2LB의 양이 증가함에 따라 미세구조가 다소 치밀해 지는 것으로 관찰되나 급격한 미세구조의 변화는 보이지 않았다. 다만, 첨가제가 늘어날수록 약간의 액상으로 보이는 morphology를 관찰할 수 있었다. 0.5CTNN-2LB 조성의 마이크로파 유전특성을

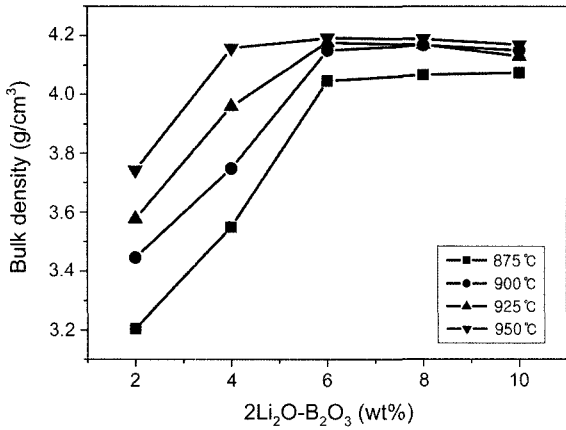


Fig. 10. Bulk densities of Ca[Ti_{1/2}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{1/2}]O₃ ceramics sintered at different temperatures with various amount of 2Li₂O-B₂O₃.

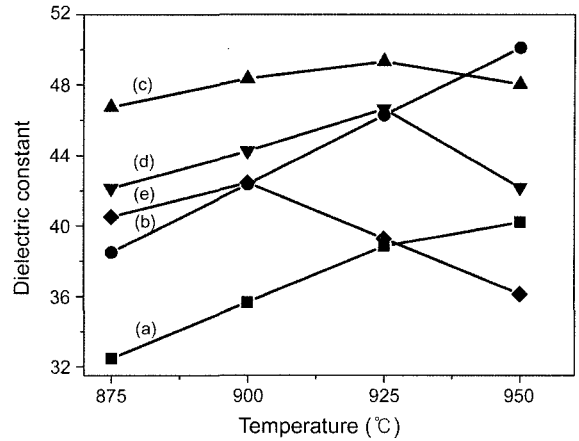


Fig. 12. Dielectric constants(K) of Ca[Ti_{1/2}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{1/2}]O₃ ceramics with various amount of 2Li₂O-B₂O₃; (a) 2 wt%, (b) 4 wt%, (c) 6 wt%, (d) 8 wt%, and (e) 10 wt%.

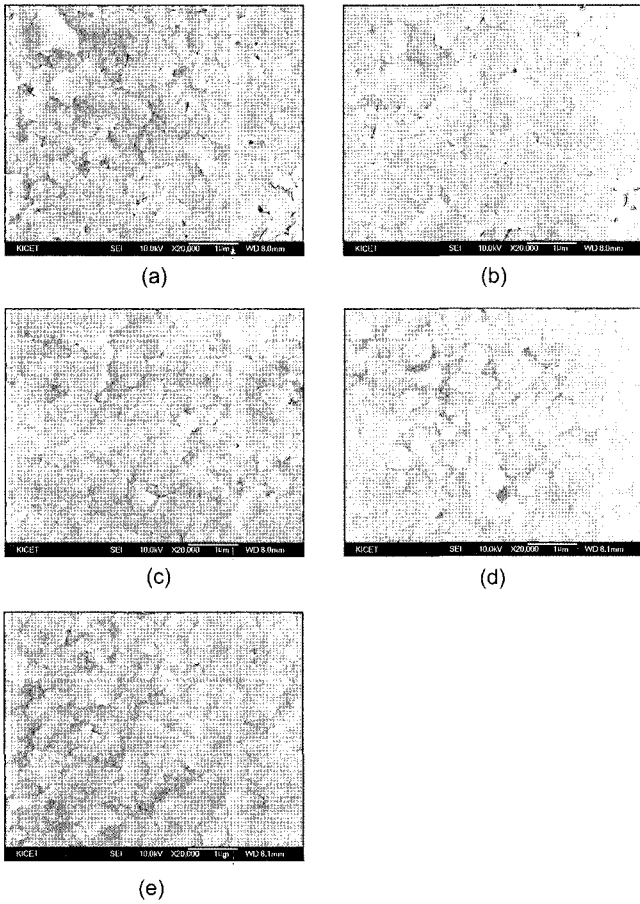


Fig. 11. SEM images of Ca[Ti_{1/2}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{1/2}]O₃ ceramics sintered at 925°C for 2 h with various amount of 2Li₂O-B₂O₃; (a) 2 wt%, (b) 4 wt%, (c) 6 wt%, (d) 8 wt%, and (e) 10 wt%.

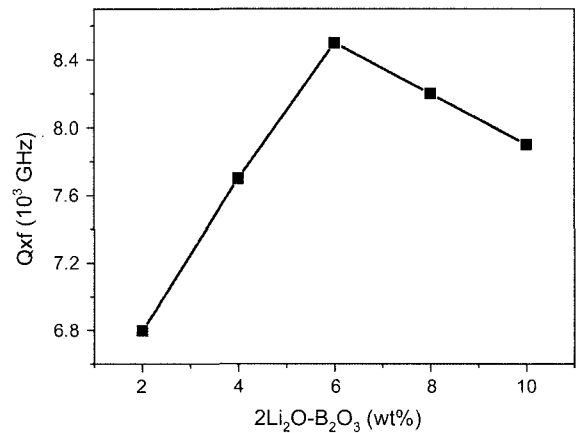


Fig. 13. Qxf value of Ca[Ti_{1/2}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{1/2}]O₃ ceramics sintered at 925°C for 2 h with the addition of 2Li₂O-B₂O₃.

로파의 유전율을 나타낸 것이다. 소결온도 925°C에서 소결제인 2LB를 6 wt% 첨가 했을 때 유전율뿐만 아니라 품질계수도 우수한 값을 얻을 수 있었다(Fig. 13). 이와 같이 유전율과 품질계수가 향상되는 이유는 낮은 공융점 (eutectic point)을 가지는 2LB가 액상을 형성함으로써 결정립계에 액상으로 존재하여 치밀화를 증진시키기 때문이라고 생각된다. 그러나 2LB를 6 wt% 이상 첨가시 품질계수는 오히려 감소하였으며, 이는 비정질인 액상의 양이 증가함에 따른 유전손실값의 증가에 주로 기인하는 것으로 보인다. 공진주파수 온도계수(Fig. 14)는 2LB의 첨가량이 증가할수록 양의 값으로 다소 증가하는 것을 볼 수 있다. 여기서 2LB에 따라 온도계수가 증가하는 이유는 첨가제인 2LB가 양의 온도계수를 가지고 있어 첨가제가 늘어가면서 증가된 것으로 판단된다. 일반적으로 대부분의 비정질 유리의 경우 온도상승에 따라 이온의 분극성 변화는 미소하지만 양이온의 이동도가 커지므로 유전상수가

Figs. 12-14에 나타내었다. Fig. 12는 0.5CTNN에 2LB를 첨가한 조성분말을 875~950°C에서 소결한 시편의 마이크

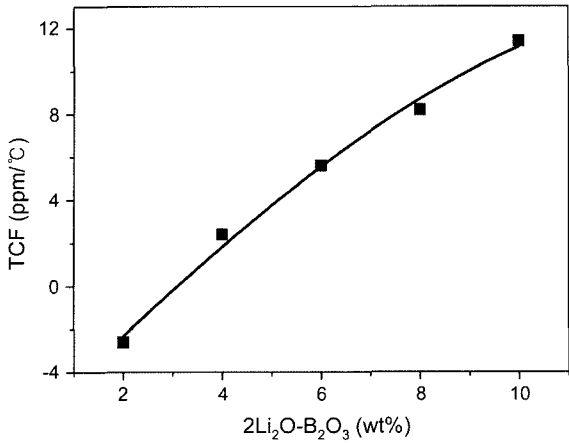


Fig. 14. TCF value of Ca[Ti_{1/2}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{1/2}]O₃ ceramics sintered at 925°C for 2 h with various amount of 2Li₂O-B₂O₃.

변하게 되는 것으로 알려져 있다.²¹⁾ LTCC 소자용 유전체로의 응용성을 타진하기 위해 Ag 전극과 0.5CTNN-2LB 세라믹스와의 호환성(compatibility)을 확인하고자 0.5CTNN-2LB (6 wt%) 세라믹스에 Ag-paste로 전극을 인쇄한 후, 925°C에서 2시간 동안 소결 하였다. Ag 전극의 계면 확산 여부를 알아보기 위해 EDS를 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 15에 나타내었다. EDS 분석결과 시편과 Ag와의 계면에서의 Ag-원소 profile은 잘 구분되고 세라믹 내부로의 확산 구배(slope)는 뚜렷이 관찰되지 않으므로 925°C에서

동시 소결 시 확산이 거의 일어나지 않았음을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 복합 페로브스카이트 구조를 가지는 Ca[Ti_{1-x}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_x]O₃ 세라믹스의 Ti⁴⁺ 치환량(0 < x ≤ 1)에 따른 유전특성을 조사하였다. 그리고 LTCC 소재로의 응용을 위해 소결제로서 2Li₂O-B₂O₃를 첨가하고 그 첨가량에 따른 저온 소결성, 미세구조 및 유전특성의 변화에 관해 고찰하였다.

1. Ca[Ti_{1/2}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{1/2}]O₃ 세라믹스를 1,300°C에서 소결 하였을 때 유전율(ε_r)은 64, 품질계수(Q×f)는 17,000 GHz, 공진주파수 온도계수(τ_f)=-9.1 ppm/°C의 마이크로파 유전 특성을 나타내었다.
2. Ca[Ti_{1/2}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{1/2}]O₃ 세라믹스에 첨가제인 2Li₂O-B₂O₃를 6 wt% 넣었을 때, 소결 온도를 1300°C에서 925°C로 낮출 수 있었으며, 이 때의 마이크로파 유전특성은 유전율(ε_r) 48.7, 품질계수(Q×f) 8,460 GHz, 그리고 공진주파수의 온도계수(τ_f)가 +5.6 ppm/°C을 얻었다.
3. 2Li₂O-B₂O₃가 6 wt% 첨가된 Ca[Ti_{1/2}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{1/2}]O₃과 Ag 전극의 계면 확산 여부를 알아보기 위해 925°C에서 동시 소결하여 SEM-EDS로 계면에서의 원소 profile을 분석한 결과 확산이 관찰되지 않았다.

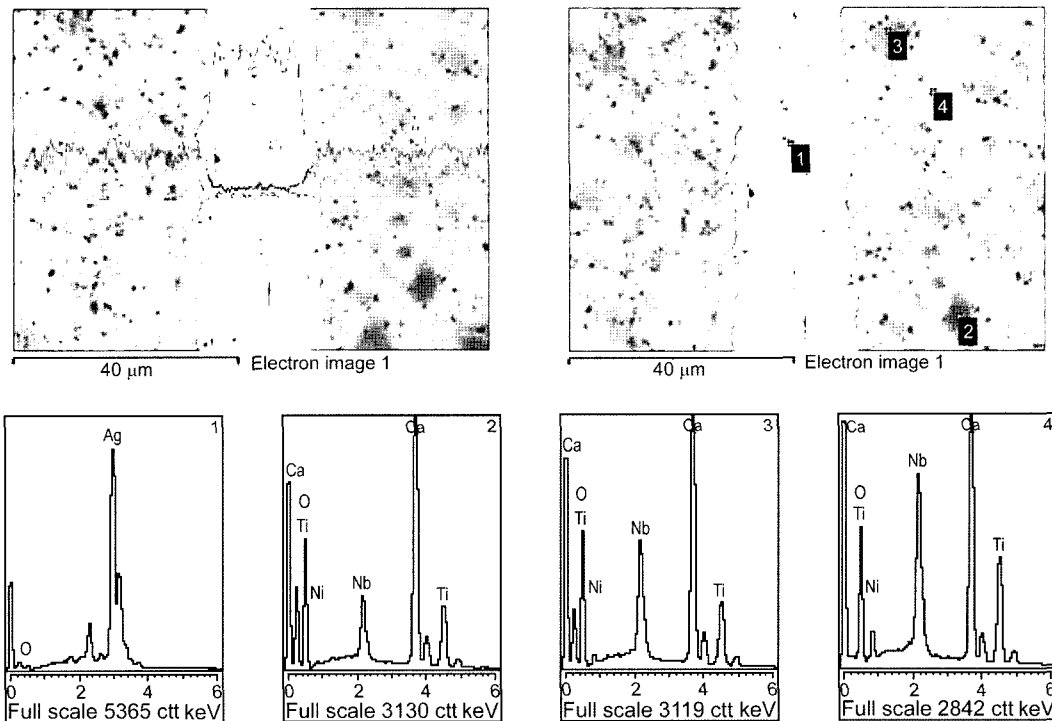


Fig. 15. Backscattered-electron image and EDS spectra of Ca[Ti_{1/2}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{1/2}]O₃ ceramics with the addition of 2Li₂O-B₂O₃(6 wt%) co-fired with Ag electrode at 925°C for 2 h.

Acknowledgment

본 연구는 “LTCC 소자의 집적화를 위한 재료 및 특성 평가기술연구” 사업으로 과학기술부 국제공동연구사업의 연구비에 의해 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A. Okaya, “The Rutile Microwave Resonators,” *Proc. IRE*, **48** 1921-23 (1960).
2. S. B. Cohn, “Microwave Band Pass Filters Containing High-Q Dielectric Resonators,” *IEEE Trans, Microwave Theory & Tech.*, **16** [4] 218-20 (1968).
3. R. R. Tummala, “Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [5] 895-908 (1991).
4. S. D. Park, H. G. Kang, Y. H. Park, and J. D. Mun, “LTCC and LTCC-M Technologies for Multichip Module,” *J. Microelectronic & Packaging Soc.*, **6** [3] 25-35 (1999).
5. J. H. Jean and C. R. Chang, “Camber Development During Cofiring Ag-Based Low-Dielectric-Constant Ceramic Package,” *J. Mater. Res.*, **12** [10] 2743-50 (1997).
6. M. Valant and D. Suvorov, “Chemical Compatibility between Silver Electrodes and Low-Firing Binary-Oxide Compounds: Conceptual Study,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [11] 2721-29 (2000).
7. Y. Wang, G. Zhang, and J. Ma, “Research of LTCC/Cu, Ag Multilayer Substrate in Microelectronic Packaging,” *Mater. Sci. Eng.*, **B94** 48-53 (2002).
8. H. Mandai and S. Okubo, “Low-Temperature Firable Dielectric Ceramic Materials,” *Ceram. Trans.*, **32** 91 (1993).
9. K. H. Yoon, M. S. Park, J. Y. Cho, and E. S. Kim, “Effect of B₂O₃-Li₂O on Microwave Dielectric Properties of (Ca_{0.75}Sm_{0.4}Li_{0.25})TiO₃ Ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** 2423-27 (2003).
10. H. Tamura, “Improved High-q Dielectric Resonator with Complex Perovskite Structure,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** cC-59-C-61 (1984).
11. S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda, and H. Ouchi, “Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [6] 421-23 (1983).
12. E. J. Fresia, L. Katz, and R. Ward, “Cation Substitution in Perovskite-Like Phases,” *J. Am. Chem. Soc.*, **81** 4783-85 (1959).
13. I. M. Reaney, J. Petzelt, V. V. Voitsekhovskii, F. Chu, and N. Setter, “B-Site Ordered and Infrared Reflectivity in A(B'B'')O₃ Complex Perovskite Ceramics,” *J. Appl. Phys.*, **76** [4] 2086-92 (1994).
14. R. C. Kell, A. C. Greenham, and G. C. Olds, “High-Permittivity Temperature Stable Ceramics with Low Microwave Loss,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** [7] 352-54 (1973).
15. H. Kagata and J. Kato, “Dielectric Properties of Ca-Base Complex Perovskite at Microwave Frequencies,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** 9B 5463-65 (1994).
16. ASTM C 373-88, “Standard Test Methods for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products,” p. 1-2 (Reapproved 1999).
17. B. W. Hakki and P. D. Coleman, “A Dielectric Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range,” *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, **8** 402-10 (1960).
18. T. Nishikawa, K. Wakino, H. Tanaka, and Y. Ishikawa, “Precise Measurement Method for Temperature Coefficient of Microwave Dielectric Resonator Material,” *IEEE MTT-S Digest.*, 277-80 (1987).
19. D. A. Sagala and S. Nambu, “Microscopic Calculation of Dielectric Loss at Microwave Frequencies for Complex Perovskites Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [9] 2573-75 (1992).
20. E. L. Colla, I. M. Reany, and N. Setter, “Effect of Structural Changes in Complex Perovskites on the Temperature Coefficient of the Relative Permittivity,” *J. Appl. Phys.*, **74** [5] 3414-25 (1993).
21. H. Scholze, *Glass Engineering*, Translated by J. H. Lee in Korean Version, Bando Publishing. Co., 263-66 (1989).