

K₂O-CaO-P₂O₅계 유리-BNT(BaO-Nd₂O₃-TiO₂)계 세라믹 복합체의 소결 및 유전특성

오영석 · 이용수 · 강원호[†] · 정병해* · 김형순*

단국대학교 신소재공학과

*순천대학교 재료·금속공학과

(2003년 8월 26일 접수; 2003년 9월 18일 승인)

Sintering and Dielectric Properties of K₂O-CaO-P₂O₅ Glasses-BNT(BaO-Nd₂O₃-TiO₂) Ceramic Composites

Young Seok Oh, Yong Su Lee, Won Ho Kang,[†] Byung Hae Jung,* and Hyung Sun Kim*

Department New Materials Science and Engineering Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

*Department Materials Science and Metal. Engineering Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

(Received August 26, 2003; Accepted September 18, 2003)

초 록

본 연구에서는 모바일 폰 안테나 모듈용 유전체 재료를 개발을 위해 20~80의 유전율을 가지는 유리-세라믹스 복합체를 제조하고자 하였다. BaO-Nd₂O₃-TiO₂계 세라믹스에 K₂O-CaO-P₂O₅계 글래스 프리트의 첨가를 통해 제조된 글래스-세라믹스 복합체의 소결특성과 유전특성을 조사하였다. BaO-Nd₂O₃-TiO₂계 세라믹스에 글래스 프리트를 10~40 wt% 범위로 첨가하였고, 900~1200°C의 온도범위에서 소결하였다. 그 결과로서, K₂O-CaO-P₂O₅계 글래스 프리트의 첨가량이 증가하고, 소결 온도가 증가할수록 소결수축률과 상대밀도가 증가하였다. 또한 유전율(ϵ_r)과 품질계수($Q \times f$)는 감소하는 경향을 나타내었다.

ABSTRACT

To develop mobile phone antenna modules, glass-ceramics composites that are 20~80 dielectric constant materials which has been fabricated. The glass-ceramics composites were based in the BNT (BaO-Nd₂O₃-TiO₂), and properties-a sintering and dielectric property-were investigated in its composites according to the K₂O-CaO-P₂O₅ system glass frits. The prepared ceramics were sintered at 900~1200°C with the glass frit contents ranging from 10 to 40 wt%. The shrinkage and relative density grew into increasing glass frits and sintering temperature. Sintered composites showed the tendency that the dielectric constant (ϵ_r) and quality factor ($Q \times f$) decreased in increasing glass frits and sintering temperature.

Key words : BaO-Nd₂O₃-TiO₂, K₂O-CaO-P₂O₅ glasses, Low temperature sintering, LTCC, Dielectric

1. 서 론

현재까지의 저온 동시소성 세라믹스(LTCC, Low Temperature Cofired Ceramics) 소재는 기판의 신호 전달 속도 및 전지의 수명을 위해 낮은 유전율과 저손실이어야 하고, 저저항, 저용점 전극인 Ag, Au, Cu 등 전극의 사용을 위해 1000°C 이하에서 저온소성이 가능해야 한다.^{1,2)} 저온 동시소성 세라믹스는 크게 기판용 재료와 내장 캐패시터용 재료로 구분할 수 있는데, 기판 재료로서는 신호전달 속도를 높이기 위해 10 이하의 저유전율을 갖는 유리와 알루미늄 등의 충전제를 혼합한 복합체, 유리와 세라믹스가 열처리과정에서 반응하여 제2의 결정상을 형성하

는 계, 그리고 코디어라이트(cordierite)와 같은 결정화 유리계 등이 있다. 내장 캐패시터용 재료로서는 필터 등 다기능성 요소(component)를 구성하기 위한 다양한 유전율을 갖는 물질 즉, 기판용 재료보다 큰 10~100 정도의 유전율을 갖는 조성들로 기존의 알려진 다양한 유전율 대역의 저손실 물질과 저온소결을 위해 글래스가 첨가된 조성이 있으며, 비교적 낮은 소결온도(1100~1300°C)를 갖는 물질에 소결조제로 소량의 산화물이 첨가된 조성이 있다.^{3,4)} 최근에는 글래스나 소결조제 없이 자체적으로 900°C 미만의 저온소결이 가능한 새로운 조성들이 연구되고 있다.⁵⁾

유리-세라믹 복합체의 제조시, 붕규산염 유리(borosilicate glass)의 특성은 저온소성 기판의 물성 및 소결공정 등에 매우 많은 영향을 미친다. 이는 연구를 통해 확인된 반면,⁶⁻⁹⁾ 인산염계 유리 자체의 특성이 저온소성용 유리-세라믹 복합체에 미치는 영향에 관한 전반적인 연구는 아직까지 이루어지지 않았다. 인산염계 유리는 낮은 용융온

[†]Corresponding author : Won Ho Kang

E-mail : whkang@eku.edu

Tel : +82-41-550-3532 Fax : +82-41-550-3530

도, 전이온도(T_g), 연화온도(T_s) 및 높은 열팽창계수(α)를 갖고, 규산염이나 붕산염 유리에 비해 높은 전기 전도도, 자외선 투과와 같은 유용한 특성을 많이 가짐으로 해서 glass-metal sealing applications, thick film paste, solid state batteries 등 많은 응용분야에 대한 관심이 고조되고 있으나¹⁰⁻¹²⁾ 규산염, 붕산염 유리에 비해 화학적 내구성이 낮고, 흡습성이 강해 그 용도가 상당히 제한적이다. 따라서 최근까지 PbO, ZnO, Al₂O₃, Fe₂O₃ 등과 같은 금속산화물을 이용하여 화학적 내구성을 향상시키려는 연구가 주를 이루어 왔다.¹³⁻¹⁶⁾

큰 연구에서는 인산염(K₂O-CaO-P₂O₅)계 유리를 대상으로 하여 P₂O₅가 안정한 유리형성조건을 만족하는 조성을 선정하여 유리를 제조하였다. 제조된 유리에 대해 P₂O₅ 함량 변화에 따른 유리-세라믹 복합체의 혼합비 및 소결 온도 등을 변화시켜 실험함으로써 glass frit의 특성이 저온소성용 유리-세라믹 복합체에 미치는 영향을 규명하고자 하였다. 또한 전도도가 높고, 저융점인 Ag, Cu 등의 나장전극과 900°C에서 동시 소성할 수 있고, 20~80의 중유전율을 갖는 유리-세라믹 복합체를 제조하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 K₂O-CaO-P₂O₅계 유리의 안정한 유리형성 영역을 윤영진¹⁷⁾은 보고한 바 있다. Fig. 1에서는 K₂O-CaO-P₂O₅계의 유리화 영역 중에서 K₂O와 CaO의 mol

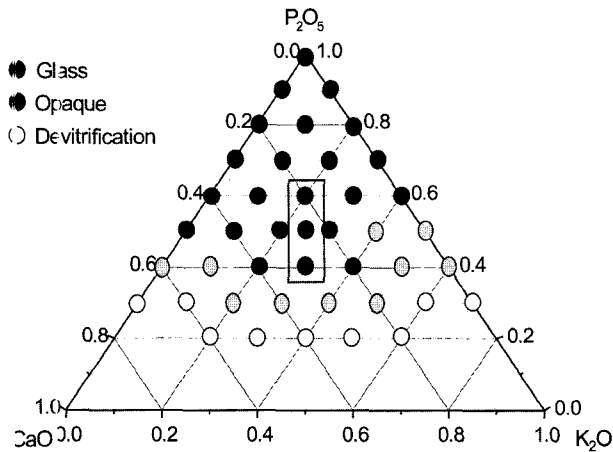


Fig. 1. Glass formation region in ternary K₂O-CaO-P₂O₅ glass system.

Table 1. Chemical Composition of K₂O-CaO-P₂O₅ Glasses (mol%)

Samples	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅
KCP4	30	30	40
KCP5	25	25	50
KCP6	20	20	60

ratio를 1:1로 한 후, 40~60 mol% P₂O₅을 첨가량 범위로 선정하여 나타내었다. Table 1에 제시된 조성은 extra pure급 시약인 CaCO₃(Yakuri Pure Chemicals Co., 99.0%), H₃PO₄(Daejung Chemicals & Metals Co., 85%), K₂CO₃(Junsei Chemical Co., 99.5%)를 출발원료로 사용하여 유리 배치로 조합한 후 배치를 증류수와 함께 균질한 슬러리를 얻기 위하여 교반기를 이용하여 혼합하였다. 얻어진 슬러리를 충분히 건조시킨 후 백금 도가니에 넣어 전기로에서 조성에 따라 1300°C에서 용융하였다. 끓어 넘치는 것을 막기 위하여 400°C에서 30분간 유지하였으며, 800°C에서 60분간 하소를 실시하였다. 용융까지의 승온속도는 10°C/min로 선정하였으며, 용융물은 미리 가열된 흑연판 위에 부어 유리를 제조하였다. 제조된 유리시편은 ϕ 5 mm×17 mm의 원기둥형으로 열분석용 시편을 제조하였으며, 제조된 시편은 DTA-TMA(Rigaku, TMA 8140)를 이용하여 유리전이점(T_g), 연화점(T_s) 및 열팽창계수(α)를 측정하였다. 이렇게 제조된 유리는 마노유발을 이용한 조분쇄, 24시간의 습식 볼밀링 및 어트리션 밀링을 통하여 평균입도가 0.8~1.0 μ m의 유리분말을 제조하였다. 단, KCP6 조성의 경우는 인산염계 유리의 낮은 화학적 내구성에 의하여 유리분말을 제조하는데 어려움이 있어 열분석까지만 실시하였다.

유리-세라믹 복합체 제조를 위한 세라믹으로는 BNT(BaO-Nd₂O₃-TiO₂)계 상용분말(MBRT-90, Fuji Titanium Industry Co., Ltd.)을 사용하였으며, BNT계 세라믹에 제조한 인산염(K₂O-CaO-P₂O₅)계 유리 분말을 각각 다른 첨가량으로 혼합하였다. 성형성을 부여하기 위해 결합제로 10 wt%의 PVA(Poly-Vinyl Alcohol) 수용액을 1 wt% 첨가한 후, 폴리에틸렌 용기내에 분말과 에탄올을 용매로 넣은 후 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 습식 볼밀 혼합하였다. 혼합된 분말은 100°C의 건조기에서 충분히 건조한 다음, #100 mesh 표준체로 체가름을 통해 조립화한 후, 지름 15 mm ϕ 인 원형몰드로 1000 kg/cm²의 압력으로 일축가압 성형하였다. 시편의 소결은 실리콘니트 전기로에서 상온부터 소결온도(900~1200°C, 100°C 간격)까지 5°C/min의 속도로 승온하여 2시간동안 유지한 후 상온까지 로냉하였다. 이렇게 제조된 글래스-세라믹 복합체의 소결밀도는 Archimedes법을 이용하여 측정하였고, 글래스-세라믹 복합체의 상대밀도는 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$D = (W_1 + W_2) / (W_1/D_1 + W_2/D_2) \tag{1}$$

여기서, W₁과 W₂는 각각 복합체에서의 BNT계 세라믹과 유리의 무게비이며, D₁과 D₂는 각각 BNT계 세라믹과 유리의 밀도이다. 또한, micrometer를 이용하여 원통형태 시편의 지름과 높이를 성형체 및 소결체 시편에 대해 지름방향의 수축률 값을 X-Y수축률, 두께방향의 수축률 값을 Z수축률로 하여 방향에 따른 수축률 값을 구하였다.

유리-세라믹 복합체의 상을 분석하고자 시편은 분말시료로 하여 X-선 회절분석을 실시하였다. X-선 회절분석기(Shimadzu Co., XD-D1)의 측정조건은 가속전압 30 KV, Cu target, $2\theta=10\sim60$ deg., Scanning speed=4 deg/min로 하였다. 소결체의 입자형태와 기공분포 및 소결정도를 관찰하고자 열 에칭한 후, 주사전자현미경(SEM: JSM-5200, JEOL, Japan)을 이용하여 실시하였다. 유전특성은 Hakki-Coleman 방법과 금속 공진기 방법¹⁸⁾에 의해 network analyser(HP 8753E U.S.A)를 이용하여 마이크로파(0.8 GHz~2 GHz)범위에서 유전율(ϵ_r)과 유전손실($\tan \delta$) 품질계수($Q \times f$) 값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

K_2O 와 CaO 의 mol ratio를 1:1로 하여 40~60 mol%의 유리화 영역에 있는 P_2O_5 조성에 대하여 제조한 모유리에 대한 유리 전이온도와 연화점 및 열팽창계수를 Fig. 2에 나타내었다. P_2O_5 의 함량이 증가할수록 유리 전이온도 및 연화온도는 저온부로 이동하며, 열팽창계수는 감소하였다. 이는 윤영진¹⁷⁾ 등이 보고한 바 있는 인산염계 유리의 망목수식 산화물의 양에 따라 인산염계 유리 망목의 골격을 형성하는 P-O-P 결합력의 세기와 polymeric chain structure 때문이라고 사료되며, 차후에 보다 정확한 해석을 위해 ternary phosphate glass 구조의 추가분석이 필요

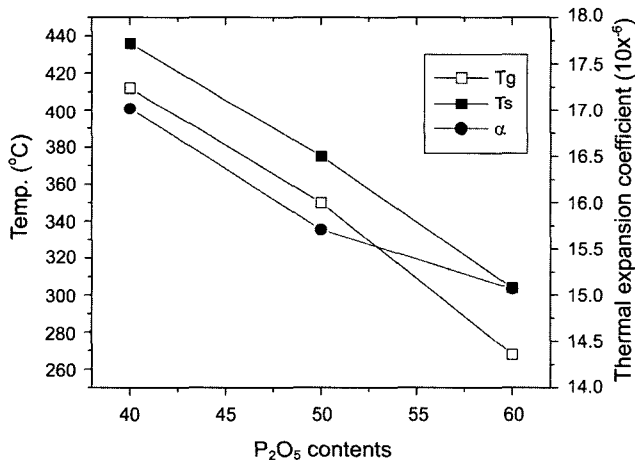


Fig. 2. Thermal properties (T_g , T_s , and CTE) as a function of P_2O_5 (mol%).

Table 2. Composition and Properties of MBRT-90

Chemical formula	BaTiO ₃ +Nd ₂ (TiO ₃) ₃ +Bi ₂ (TiO ₃) ₃	
	BaTiO ₃	25 wt%
	Nd ₂ (TiO ₃) ₃	59 wt%
Ingredients-typical values	Bi ₂ (TiO ₃) ₃	15 wt%
	MnO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂	max. 1 wt%
	H ₂ O	max. 0.2 wt%

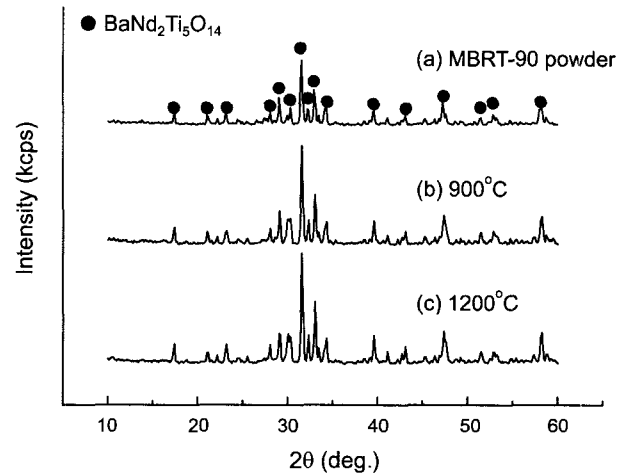


Fig. 3. XRD patterns of MBRT-90 (a) powder and MBRT-90 sintered at (b) 900°C, and (c) 1200°C.

하다.

BNT계 세라믹 재료로 사용한 상용분말인 MBRT-90의 화학물 형태와 무게비를 Table 2에 나타내었다. MBRT-90의 무게비를 몰비로 환산하면 BaO:Nd₂O₃:TiO₂가 약 1:1:4.5가 되며, Fig. 3에는 MBRT-90 powder를 900°C와 1200°C의 온도범위에서 열처리하여 X-선 회절 분석 결과로, MBRT-90은 소결온도에 관계없이 BaNd₂Ti₅O₁₄의 단일상을 확인할 수 있었다. Takahashi¹⁹⁾ 등은 BNT계의 상관계를 조사하였는데, 그 결과 조성범위에서 존재하는 안정한 조성이 1:1:4이며 1:1:5는 단일상이 아니라 1:1:4와 이차상의 혼합상이라 보고하였고, BaNd₂Ti₄O₁₂는 BaNd₂Ti₅O₁₄와 동일한 결정구조(isostructure) 즉, orthorhombic임을 보고한 바 있다. 또한, 첨가되어 있는 Bi는 1:1:4상의 격자 내에 모두 치환된 것으로 알려져 있다.^{20,21)}

Fig. 4(a) KCP4와 (b) KCP5 글래스 프리트를 10~40 wt% 범위로 첨가하면서 900~1200°C 범위에서 2시간동안 소결한 글래스-세라믹스 복합체의 상대밀도 변화량을 나타내었다. KCP4와 KCP5의 글래스 프리트의 첨가량 증가 및 소결온도의 증가에 따라 상대밀도도 증가하는 경향을 알 수 있었다. KCP4 글래스 프리트를 10 wt%와 20 wt%를 첨가한 경우에는 1100~1200°C 부근에서 상대밀도의 급격한 증가를 확인할 수 있었으며, 글래스 프리트의 첨가량이 30 wt% 이상에서는 1000~1100°C 부근에서 상대밀도의 증가가 급격함을 보였다. KCP5 글래스 프리트의 첨가량을 20~40 wt%으로 변화시켰을 때, 1000~1100°C 부근에서 상대밀도가 급격히 증가함을 알 수 있었다.

글래스-세라믹 복합체 시편(KCP4와 KCP5)의 평면방향 및 두께방향의 선수축률 변화량을 나타내었다(Figs. 5, 6). KCP4와 KCP5의 글래스 프리트 모두 상대밀도 변화와 마찬가지로 소결온도의 증가 및 글래스 프리트 첨가량의 증가에 따라 X-Y 방향 및 Z 방향 모두 증가하는 경향을 나

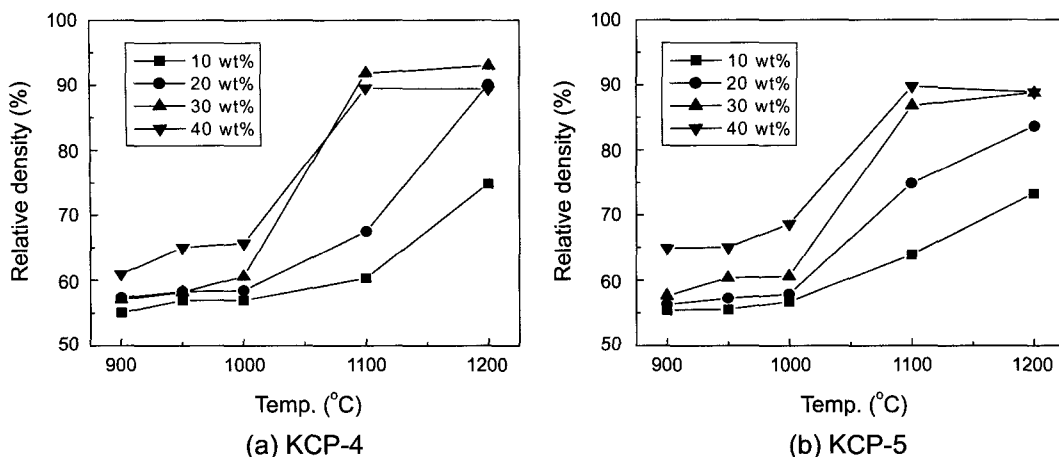


Fig. 4. Relative densities of BNT ceramics with different K₂O-CaO-P₂O₅ glasses content sintered at various temperature : (a) KCP4 and (b) KCP5.

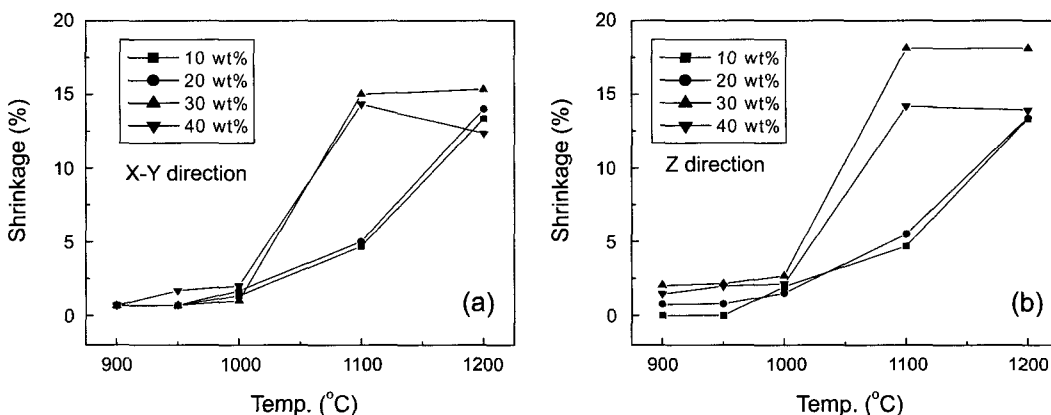


Fig. 5. Shrinkages of BNT ceramics with different KCP4 glass content sintered at various temperature : (a) in X-Y direction and (b) in Z direction.

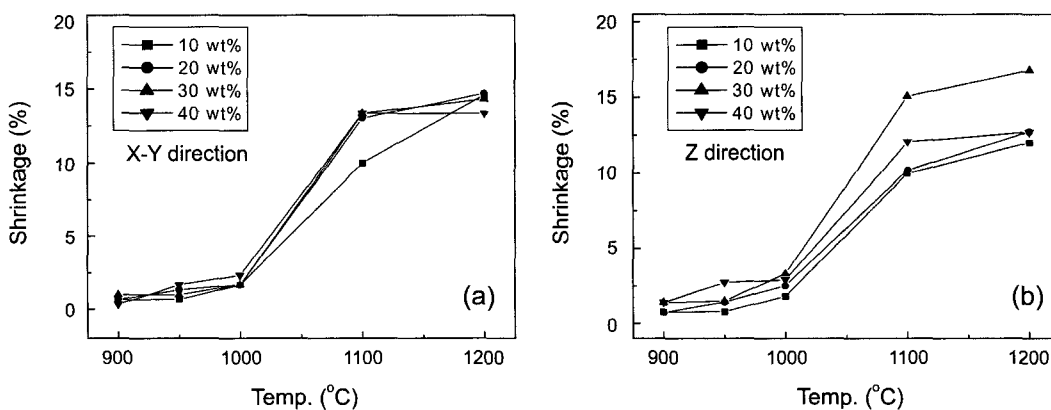


Fig. 6. Shrinkages of BNT ceramics with different KCP5 glass content sintered at various temperature : (a) in X-Y direction and (b) in Z direction.

터내고 있다. KCP4 글래스 프리트를 10 wt%와 20 wt%를 첨가한 경우에는 1100~1200°C 부근에서 소결수축률이 급격히 증가하였고, 글래스 프리트의 첨가량이 30 wt% 이상에서는 1000~1100°C 부근에서 소결수축률의 증가가

급격함을 확인할 수 있었다. KCP5 글래스 프리트의 첨가량을 10~40 wt%으로 변화시켰을 때, 1000~1100°C 부근에서 소결수축률이 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러나, KCP4와 KCP5 글래스 프리트의 첨가량이 40 wt%,

1200°C 부근에서는 상대밀도와 수축률이 감소하는데, 이는 상변화 등과 같은 다른 요인에 의한 영향으로 사료된다.²²⁾

Fig. 7에서는 900°C에서 소결한 MBRT-90 powder, 그리고 KCP4와 KCP5의 유리 프릿의 첨가량을 10~40 wt%로 첨가하여 900°C에서 2시간동안 소결한 글래스-세라믹스 복합체의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. BNT계 세라믹스는 BaNd₂Ti₅O₁₄의 단일상이었으나 K₂O-CaO-P₂O₅계 글래스 프릿이 첨가됨에 따라서 BaNd₂Ti₅O₁₄의 주 피크가 감소하였고 새로운 회절 패턴 즉, 새로운 상이 생성된 것을 볼 수 있다. 이 새로운 회절 패턴은 JCPDS No. 22-

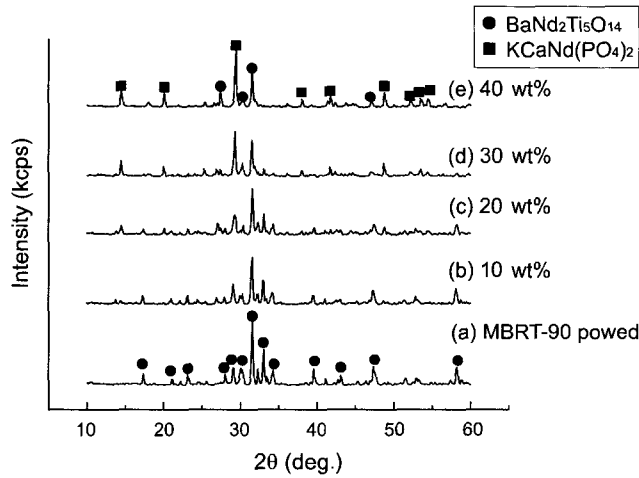


Fig. 7. XRD patterns of BNT ceramics with different K₂O-CaO-P₂O₅ glass content sintered at 900°C : (a) BNT ceramics sintered at 900°C, samples with (b) 10 wt%, (c) 20 wt%, (d) 30 wt%, and (e) 40 wt%.

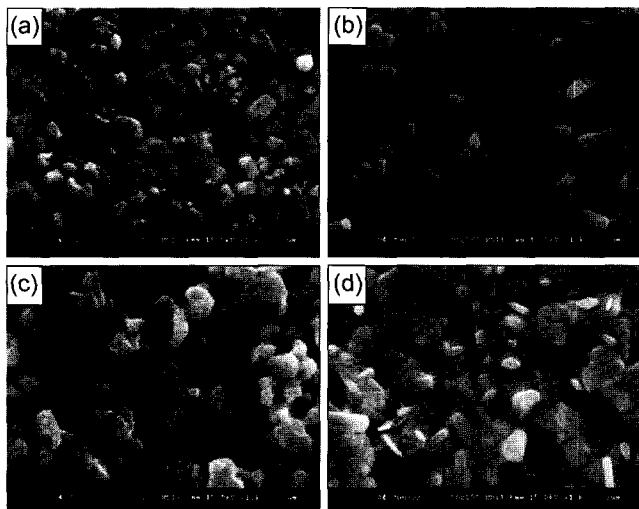


Fig. 8. SEM images of MBRT-90 sintered at 1100°C with different K₂O-CaO-P₂O₅ glasses content : (a) 10 wt% KCP4 glass, (b) 30 wt% KCP4 glass, (c) 10 wt% KCP5 glass, and (d) 30 wt% KCP5 glass.

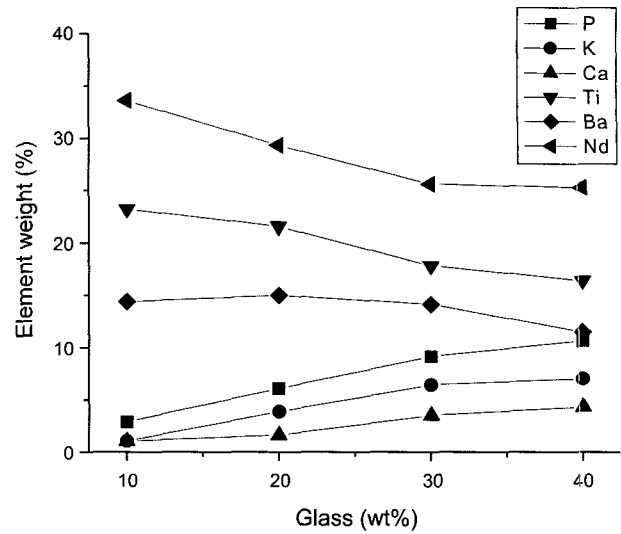


Fig. 9. EDS analysis of BNT ceramics sintered at 1100°C with different K₂O-CaO-P₂O₅ glasses contents.

0805의 회절 패턴과 일치하며, hexagonal system을 갖는 KCaNd(PO₄)₂으로 존재함을 알 수 있다.

Fig. 8(a)와 (c)에서는 상대밀도와 소결수축률의 급격한 변화를 보였던 1100°C에서 BNT계 세라믹스에 각각 KCP4와 KCP5 글래스 프릿의 첨가량을 10 wt% 첨가하여 소결한 글래스-세라믹 복합체에 대해 미세구조를 관찰한 SEM 사진을 보여주고 있다. 또한 (b)와 (d)에는 각각 KCP4와 KCP5 글래스 프릿을 30 wt%로 첨가하여 1100°C에서 소결한 글래스-세라믹 복합체의 미세구조를 관찰한 것이다. 주결정상이 단일상(BaNd₂Ti₅O₁₄)으로 존재하던 BNT계 세라믹스에 KCP4와 KCP5 글래스 프릿을 30 wt%를 첨가하므로써 주상형 모양의 KCaNd(PO₄)₂이 생성되어 BaNd₂Ti₅O₁₄와 더불어 공존하면서 기공의 크기는 증가하였으나, 기공율은 오히려 감소하였다. Fig. 9에는 EDS (Hitachi, S-4300)을 이용하여 BNT계 세라믹스에 K₂O-CaO-P₂O₅계 글래스 프릿을 10~40 wt% 범위로 첨가하였을 때, 주요 원소의 wt%를 나타낸 것이다. 글래스 프릿의 첨가량이 많아질수록 Ba, Nd, Ti 원소의 wt%는 점점 감소하는 반면에 K, Ca, P 원소는 증가함을 확인하였다.

KCP4와 KCP5의 글래스 프릿 첨가량에 따라 1100°C에서 소결한 글래스-세라믹 복합체의 유전율(ϵ_r)과 유전손실($\tan \delta$) 그리고 Quality Factor($Q \times f$)의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. KCP4, KCP5의 글래스 프릿 첨가량이 증가할수록 유전율은 감소하였으며, 유전손실은 증가하였다. 또한, 품질계수($Q \times f$)는 감소하는 경향을 보였다. K₂O-CaO-P₂O₅계 글래스 프릿을 30 wt% 이상 첨가시 유전율이 둔감하는 이유는 X-선 회절 분석 결과에서 확인된 KCaNd(PO₄)₂의 생성에 의한 영향으로 사료된다. 신동순²⁰⁾ 등은

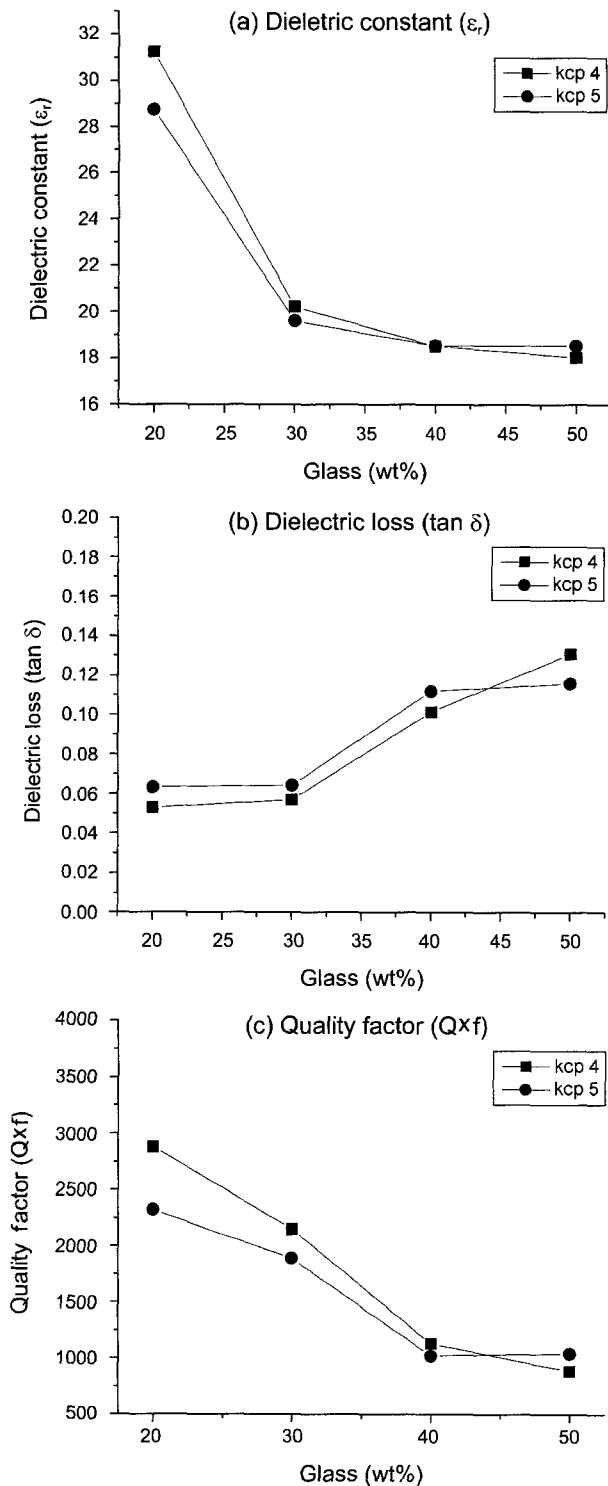


Fig. 10. Microwave properties of BNT ceramics sintered at 1100°C with different K₂O-CaO-P₂O₅ glasses contents.

BNT계 세라믹스($\epsilon_r=90$, $Q \times f=6000$)에 lithium borosilicate 기 유리를 첨가하여 유전특성을 조사하였는데, Li_{0.3125}Nd_{0.5625}TiO₃(LNT)상이 출현하기 전까지 유전율과 품질계수가 감소하는 추세는 거의 일치하는 결과이다.

4. 결 론

K₂O-CaO-P₂O₅계 유리 제조시 K₂O와 CaO의 mol ratio를 1:1로 고정시킨 후, P₂O₅의 함량을 40~60 mol% 증가시킴에 따라 유리전이온도와 연화온도 및 열팽창계수는 감소하였다. BNT계 세라믹스로 사용된 MBRT-90 분말은 몰비가 BaO · Nd₂O₃ · 4.5TiO₂로 orthorhombic 구조를 갖는 BaNd₂Ti₅O₁₄의 단일상임을 확인하였다. 글래스 프릿의 첨가량이 증가할수록, 소결온도가 고온일수록 소결수축율과 상대밀도는 증가하였다. KCP4와 KCP5 유리 프릿의 첨가량이 30 wt% 이상으로 증가할 경우 BNT계 세라믹스에서의 주결정상인 BaNd₂Ti₅O₁₄의 감소와, 주상형 모양의 KCaNd(PO₄)₂이 생성되어 BaNd₂Ti₅O₁₄와 더불어 존재하는 것을 관찰하였다. BNT계 세라믹스에 KCP계 글래스 프릿을 첨가함으로써 유전율(ϵ_r)은 감소하였고, 유전손실($\tan \delta$)은 증가하였으며, 품질계수($Q \times f$)는 감소하는 경향을 보였다.

감사의 글

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

REFERENCES

1. J. H. Park and J. K. Park, "LTCC Materials & its Processing Technology," *Ceramist*, **4** [4] 41-8 (2001).
2. D. W. Kim and K. S. Hong, "A Technical Trend of Low Temperature Cofired Ceramics Materials," *Ceramist*, **6** [1] 21-5 (2003).
3. J. H. Jean and S. C. Lin, "Low-fire Processing of ZnO₂-SnO₂-TiO₂ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [6] 1417-22 (2000).
4. D. W. Kim, K. H. Ko, and K. S. Hong, "Influence of Copper (II) Oxide additions to Zinc Niobate Microwave Ceramics on Sintering Temperature and Dielectric Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [6] 1286-90 (2001).
5. M. Udovic, M. Valant, and D. Suvorov, "Dielectric Characterization of Ceramics from the TiO₂-TeO₂ System," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** [10-11] 1735-38 (2001).
6. N. Kamehara, K. Niwa, and K. Murakawa, "Packaging Material for High Speed Computer," *Proc. Int. Microelectron. Conf.*, 388-93 (1982).
7. K. Niwa, *et al.*, "Multilayer Ceramic Circuit Board with a Copper Conductor," *Adv. Ceram. Mater.*, **2** [4] 832-35 (1987).
8. H. Jantunen, *et al.*, "Compositions of MgTiO₃-CaTiO₃ Ceramics with Two Borosilicate Glasses for LTCC Technology," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** [14-15] 2331-36 (2002).
9. D. H. Park, Y. C. Kim, and W. H. Kang, "Manufacture and Characterization of Glass Ceramics of B₂O₃-PbO-SiO₂-Al₂O₃ System for IC Substrate," *J. Ishm-korea the Micro*

- electronics Soc.*, **4** [2] 55-61 (1997).
10. J. Koo, B. Bae, and H. Na, "Raman Spectroscopy of Copper Phosphate Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, **212** [2,3] 173-79 (1997).
 11. Y. M. Moustafa and K. E. Egili, "Infrared Spectra of Sodium Phosphate Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, **240** [1-3] 144-53 (1998).
 12. J. J. Liang, R. T. Cygan, and T. M. Alam, "Molecular Dynamics Simulation of the Structure and Properties of Lithium Phosphate Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, **263 & 264** 167-79 (2000).
 13. M. R. Reidmeyer and D. E. Day, "Phosphorus Oxynitride Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, **181** [3] 201-14 (1995).
 14. H. S. Liu, T. S. Chin, and S. W. Yung, "FTIR and XPS Studies of Low-melting PbO-ZnO-P₂O₅ Glasses," *Mat. Chem. and Phys.*, **50** [1] 1-10 (1997).
 15. S. T. Reis, M. Karabulut, and D. E. Day, "Chemical Durability and Structure of Zinc-iron Phosphate Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, **292** [1-3] 150-57 (2001).
 16. J. H. Park, *et al.*, "The Influence of PbO Content on the Crystallisation Characteristics and Dielectric Properties of Glass Frit for LTCC," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [5] 438-45 (2002).
 17. Y. J. Yoon, T. M. Yoon, Y. S. Lee, and W. H. Kang, "A Study of Structure and Thermal Properties of K₂OCaOP₂O₅ Glasses," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [2] 194-98 (2002).
 18. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," *IRE Trans. Microwave Theory and Techniques*, **MTT-8** 402-10 (1960).
 19. J. Takahashi, T. Ikegami, and K. Kageyama, "Occurrence of Dielectric 1 : 1 : 4 Compound in the Ternary System BaO-Ln₂O₃-TiO₂[Ln=La, Nd, and Sm]," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [8] 1873-79 (1991).
 20. 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-Nd₂O₃-TiO₂ Microwave Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [1] 98-103 (2003).
 21. D. S. Shin, *et al.*, "Sintering and Dielectric Properties of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ Microwave Ceramics for LTCC RF Module," *J. Microelectronics & Packaging Soc.*, **10** [1] 5763 (2003).
 22. J. R. Yoon, H. Y. Lee, and S. W. Lee, "The Microwave Dielectric Properties of BaO-(Nd,Bi)₂O₃-TiO₂ Microwave Ceramics for Multilayer Dielectric Filter," *Institute of Electrical & Electronics Engineers Korea Council*, **11** [11] 947-51 (1998).