

저온소성 기판과 Cu와의 동시소성에 미치는 CuO의 첨가효과

박정현 · 이상진

연세대학교 공과대학 세라믹공학과

(1994년 1월 11일 접수)

The Influence of CuO on Bonding Behaviors of Low-Firing-Substrate and Cu Conductor

Jeong-Hyun Park and Sang-Jin Lee

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received January 11, 1994)

요 약

유리와 세라믹스 층전재로 이루어진 저온소성 기판과 전도성이 뛰어난 Cu를 동시에 소성하여 이를간의 접합거동을 고찰하였다. 이때 분위기를 공기-수소-질소로 변화시켜가며 열처리 하였으며, 분위기 변화에 따라 발생하는 접합거동 및 금속 전도체의 저항변화를 최적화하기 위하여 Cu페이스트 내에 CuO를 첨가하였다. 제조 공정시 첨가된 유기물의 원활한 탈지온도는 공기 분위기하에서 약 550°C 였으며, 이후 산화된 Cu를 환원시키기 위한 최적조건은 수소 분위기하에서 약 400°C, 30분 유지함으로서 얻을 수 있었다. 이후 질소 분위기하에서 900°C, 10분 소결하여 접합시켰다. Cu와 CuO의 혼합비는 60 : 40~30 : 70 wt% 사이에서 양호한 저항치와 접합강도를 보였다. 접합거동의 경우, 금속과 세라믹스 계면에서의 금속 확산층에 의하여 접합이 이루어졌으며, 접합강도 값은 동시소성 시 수축율 및 열팽창 계수의 차이에 따른 계면에서의 응력발생에 의하여 크게 영향을 받았다.

ABSTRACT

A new process which co-fires the low-firing-substrate and copper conductor was studied to achieve good bond strength and low sheet resistance of conductor. Cupric oxide is used as the precursor of conductive material in the new method and the firing atmosphere of the new process is changed sequentially in air -H₂-N₂. The addition of cupric oxide and variations of firing atmosphere permitted complete binder-burnout in comparison with the conventional method and contributed to the improvement of resistance and bonding behaviors. The optimum conditions of this experiment to obtain the satisfactory resistance and bond strength are as follows (binder-burnout temperature in air; 550°C, reducing temperature in H₂; 400°C for 30 min, ratio of copper and cupric oxide; 60:40~30:70 wt%). The bonding mechanism between the substrate and metal was explained by metal diffusion layer in the interface and the bond strength mainly depended on the stress caused by the difference of shrinkage and thermal expansion coefficient between the substrate and metal.

1. 서 론

최근 들어 반도체 소자의 고집적화, 미세화, 고속화의 추세에 따라 반도체 소자를 실장하는 회로기판도 고밀도, 다기능성을 요하게 되었다. 이에 따라 기판으로서 우수한 성질을 갖는 새로운 세라믹 기판이 개발되고 있으며, 그 중 하나로서 유리와 세라믹을 복합화한 저온소성 기판이 대두되고 있다^{1~3)}. 이것은 종래의 알루미나 기판에 비

하여 기판의 물성으로서 유리한 낮은 열팽창 계수와 유전상수를 보유하고 있어 고속연산 처리용 반도체 소자의 실장에 적합하며, 또한 1000°C 미만의 낮은 온도에서 소성이 가능하기 때문에 회로 전도체로서 우수한 Cu와의 동시소성에 적합하다는 장점이 있다. Cu는 금속 회로 전도체로 사용하는 타 금속에 비하여 전기 저항성이 낮고 높은 흐름(migration) 저항성을 갖기 때문에 미세 배선에 매우 유리하며, 납땜(solderability) 성질이 우수

하고 값이 싸다는 장점 등이 있다. 이 같은 장점을 갖는 저온소성 기판과 Cu를 동시에 소결과 접합을 동시에 만족시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다⁴⁻⁶⁾. 그러나 소성온도가 낮고, 금속의 산화방지를 위하여 비산화 분위기하에서 열처리 하여야 하므로 유기물의 탈지현상이 원활히 이루어지지 않는 문제가 발생하게 된다. 또한 유리의 연화에 의한 친유탄소의 trap현상도 일어나게 된다. 이 같은 불완전한 유기물의 분해에 의하여 금속의 저항이 높아지고, 접합강도도 현저히 감소하는 결과가 나타나게 된다^{7,8)}.

본 실험에서는 이 같은 문제를 해결하기 위하여 종래의 질소 분위기하에서 장시간 열처리 해 오던 방법에서 탈피하여 1차적으로 공기 분위기하에서 열처리하고 다시 환원 분위기를 거쳐 소결시키는 방법을 택하였다. 이때 Cu 페이스트내에 CuO를 첨가하여 산화, 환원시 일어나는 급격한 물리적 변화에 대응하고, 이에 따른 저항 및 접합거동의 변화를 고찰하여 보았다.

2. 실험방법

본 실험의 개략도를 Fig 1에 나타내었다. 저온소성 기판에 사용된 유리는 붕규신염 유리이며, 이것의 조성 및 전이온도와 연화온도를 Table 1에 나타내었다⁹⁾. Attrition 밀링기를 이용하여 약 1.2 μm의 평균입경을 갖도록 유리분말을 제조한 후 평균입경 4.0 μm의 알루미나 분말 (A-42-2, Showa Denko, Tokyo, Japan)을 충전제로서 35 vol% 첨가하여 일반적인 테이프 케스팅 공정에 의하여

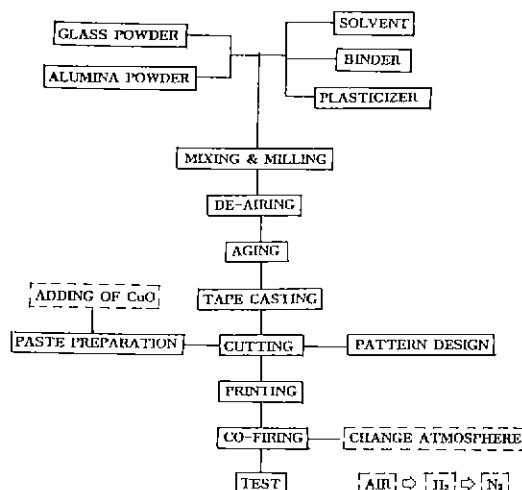


Fig. 1. Co-firing flow chart of low firing substrate and Cu conductor.

성형체(green sheet)를 제조하였다^{10,11)}. Cu 페이스트는 평균입경 8 μm의 Cu분말에 힘가제로서 terpineol과 에틸셀룰로오즈를 첨가하여 three-roll mixer를 사용하여 제조하였다¹²⁾. 프린팅시 사용된 스크린은 50 μm의 두께에 270 mesh의 간격을 갖는 실크 스크린을 이용하였다. 전도체의 sheet 저항은 4 probe 방법을 사용하여 측정하였고, 금속 전도층의 두께는 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다. 접합강도의 측정은 기판상에 지름 3 mm로 디자인 된 Cu금속에 리드선을 납땜(Pb : Sn = 6 : 4)한 후 기판을 고정하고, 리드선에 수직으로 인장력을 가하여 측정하였다. Camber 측정용 시편은 금속 페이스트가 프린팅 된 성형체를 가로, 세로 각각 2 cm 크기로 절단하여 제조하였으며, 열처리 후 시편의 대각선 길이와 gross camber값을 측정하여 Fig. 5의식에 의하여 normalized camber값을 구하였다. 유기물의 열분해 거동은 시차 열분석 장치를 이용하여 알아보았으며, 미세조직과 상분석 및 원소분석을 위하여 각각 SEM과 XRD 및 EPMA를 사용하여 분석하였다.

Fig. 1에서 전선으로 나타낸 부분이 일반적인 금속-세라믹 동시소성 실험방법 외에 본 실험에서 실시된 추가된 공정이다 볼 수 있다. CuO 분말의 경우 3 μm의 평균입경을 갖는 분말을 사용하였으며, wt%를 변화시켜가며 Cu와 혼합하였다. 동시소성시 분위기 변화는 종래의 질소, 혹은 습한 질소분위기에서, 공기-수소-질소 분위기로 변화를 주어 실시하였다. Table 2에 동시소성시 각 분위기 변화에 따른 기능을 나타내었다. 먼저 공기 분위기하에서 1차 열처리하여 완전히 유기물을 분해시킨

Table 1. Composition of Borosilicate Glass*

Component	Content (wt%)
SiO ₂	78.5
B ₂ O ₃	13.7
Al ₂ O ₃	2.2
Na ₂ O	5.0
others(Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, MgO)	0.6

*Transition Temp.; 570°C

Softening Temp.; 780°C

Table 2. Atmospheric Profiles of New Co-Firing Process and Function of Each Atmosphere

firing step	atmosphere	function
1st firing	air	binder-burnout
2nd firing	H ₂	reduction
	N ₂	sintering

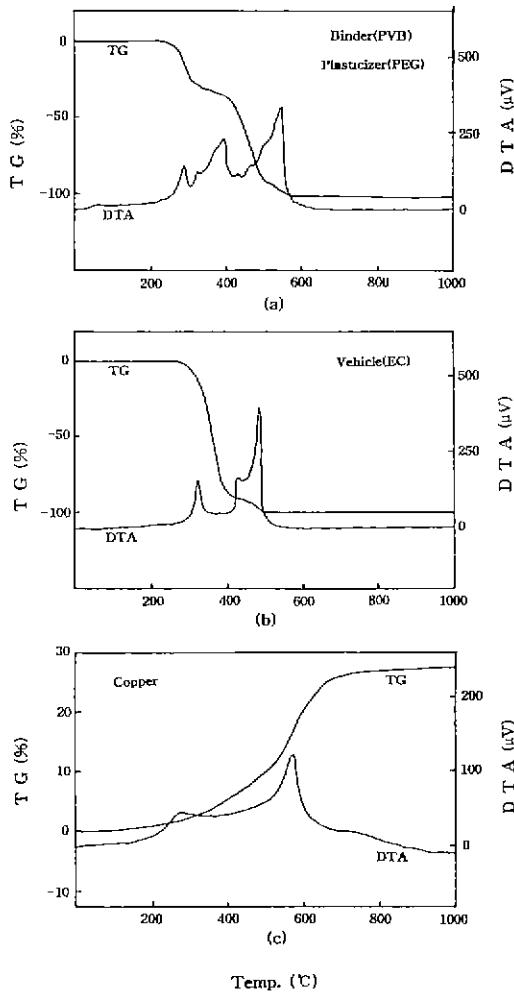


Fig. 2. Thermal analysis of binder, plasticizer and copper.

- (a) polyvinyl butyral and polyethylene glycol
- (b) ethyl cellulose
- (c) copper

후에 2차 열처리로서 산화된 Cu를 수소 분위기하에서 환원시키고, 이후 질소 분위기에서 소결시키는 공정을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

분위기 변화에 따른 열처리시 각 분위기하에서의 최적온도와 시간을 구하는 것이 중요한 변수라 볼 수 있다. 따라서 먼저 유기물 분해를 위한 공기중 열처리 조건을 설정하기 위해 본 실험에 사용된 각 유기물의 공기중 TG, DTA 분석실험을 하였다. 세라믹 sheet 성형체에

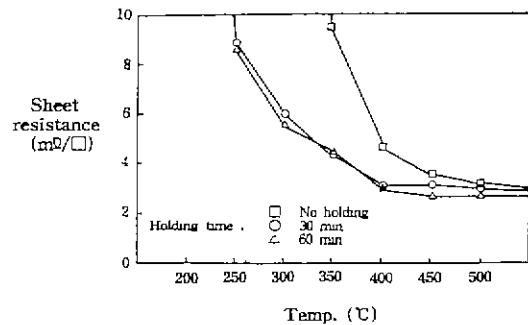


Fig. 3. Sheet resistance of Cu at various reducing temperature.

포함되어 있는 유기물인 폴리비닐 부티랄(PVB : polyvinyl butyral)과 폴리에틸렌 글리콜(PEG : poly-ethylene glycol)의 열분석 결과와 금속 페이스트에 사용된 에틸 셀룰로오스(EC : ethyl-cellulose)의 결과를 Fig. 2(a), (b)에 나타내었다. PVB와 PEG의 경우 약 250°C 부터 분해가 시작되어 PEG에 이은 PVB의 2단계 분해과정을 거쳐 약 560°C 근처에서 분해가 거의 완료되었다^[13]. EC의 경우는 약 500°C 부근에서 분해가 완료되었다. 이상과 같은 결과에서 볼 때 560°C 까지 열처리 시 모든 유기물이 분해된다고 볼 수 있다. 그러나 유기물의 분해와 동시에 일어나는 Cu의 산화문제도 고려해야 하며, Cu의 공기중 산화거동 결과를 Fig. 2(c)에 나타내었다. 약 530°C 이상부터 급격한 산화에 의한 무게 증가가 일어남을 알 수 있다. 본 실험의 경우 공기중 열처리시 최대한의 유기물 분해를 시킴과 동시에 Cu의 산화를 최소한으로 줄이는 것이 목적이므로 공기중 열처리 시의 최적온도를 550°C로 정하였다. 이때 승온속도는 5°C/min였으며, 유지시간은 10분으로 하였다. 공기중 열처리 조건을 예측한 후 산화된 Cu를 환원시키기 위한 수소 분위기하에서의 열처리 실험을 하였다. 공기중 550°C 열처리 후 수소 분위기 하에서 온도와 유지시간을 변화시켜가며 열처리하고 이후 질소 분위기하에서 900°C 10분 동안 소결시켜^[9] 각각의 sheet 저항치 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 각 온도에서 유지시간을 변화시킨 결과 30분과 1시간의 경우 별 차이가 없었으나 유지시간을 주지 않을 경우와는 차이를 보았다. 또한 30분이상 유지할 경우 400°C 이후부터는 sheet 저항이 거의 일정함을 알 수 있다. 이상과 같은 결과에서 충분한 환원 조건은 수소 분위기하에서 400°C, 유지시간 30분으로 예측할 수 있으며, 이때의 승온속도는 5°C/min으로 하였다. Fig. 4에 종합적인 실험결과를 나타내었다. 공기 분위기와 수소분위기하에서의 열처리온도를 변화시켜가며 최종소결을 질소분위기

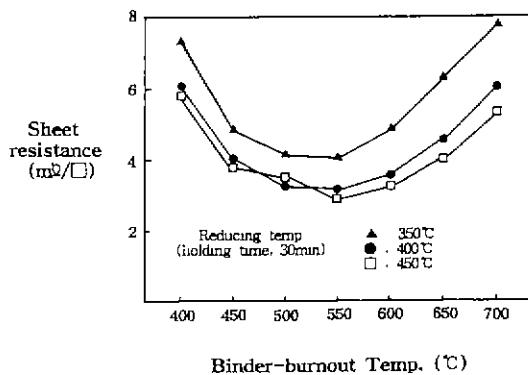


Fig. 4. Sheet resistance of Cu at various binder-burnout and reducing temperature.

하에서 행한 결과 예측했던대로 550°C 공기 분위기 열처리 후 400°C 환원 분위기 열처리시 양호한 sheet 저항치를 보였다. 유기물 분해온도가 550°C 이상인 경우, sheet 저항이 증가하는 원인은 Cu 금속이 산화와 동시에 소결이 진행되어 구조가 치밀해지면서 다음 공정인 환원과정에서 금속내로의 원활한 수소가스의 유입이 어려워 Cu로의 환원이 완전히 못해 일어나는 결과라고 생각된다. 또한 이것은 금속 출발입자의 크기를 좌우하는 요소가 될 수 있으며, 최종 소결결과에도 영향을 미치는 인자가 될 것으로 생각된다.

공기 분위기 및 환원 분위기에서의 최적의 열처리 조건을 정한후 Cu 페이스트내에 CuO를 첨가하여 camber, sheet 저항 및 접합거동의 변화를 살펴보았다. Cu와 CuO의 혼합비를 변화시켜가며 살펴본 camber 측정치를 Fig. 5에 나타내었다. camber는 기판의 흐름 정도를 나타내는 것으로서 저온소성기판과 Cu와의 동시소성시 이들간의 수축율 및 열팽창계수의 차이에 따른 계면에서의 응력변화를 반영하는 데이터라 볼 수 있다^{14,15)}. Cu만의 경우, 프린팅된 금속표면 방향이 위로 불록해지는 경향의 camber 측정치를 보였으며 CuO첨가에 따라 이 같은 경향이 점점 완화됨을 볼 수 있다. 이 같은 결과의 주요인은 Cu의 경우, 공기 분위기 열처리시 산화에 의한 부피팽창과 환원 및 소결과정시 일어난 수축과의 균형이 기판의 수축율에 비하여 작은값을 갖기 때문에 이로 인하여 기판에는 인장응력이, 금속쪽에는 압축응력이 각각 작용하여 이같은 흐름 현상이 나타난다고 생각된다. CuO를 첨가함에 따라 공기 분위기 열처리시 금속의 부피팽창을 완화시키고 소결후 최종적인 수축정도가 기판의 수축율과 거의 일치함을 보여 camber 측정치가 0에 접근함을 볼 수 있다. CuO만의 경우는 Cu의 경우와

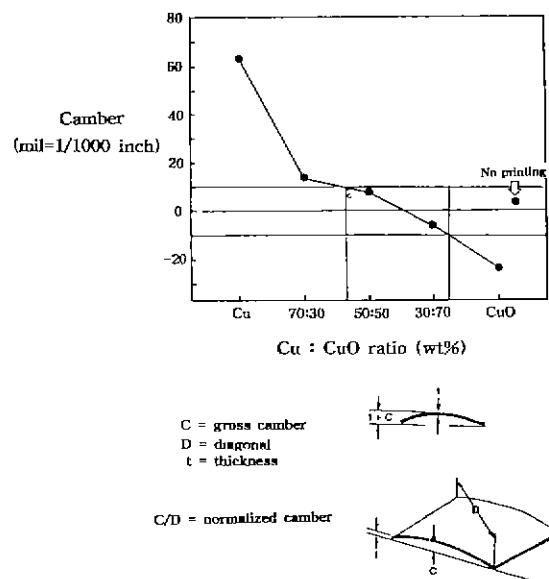


Fig. 5. Camber data at various Cu/CuO ratio.

반대로 금속표면이 오목해지는 경향을 나타내었다. 이것은 CuO의 산화에 의한 부피팽창이 거의 없고 단지 환원과 소결과정시 수축만이 수반되어 결국 기판의 수축율보다 큰 수축율을 보이기 때문으로 생각된다. 금속이 프린팅되지 않은 저온소성기판만의 소결시 약 5~6 mil 정도의 camber값을 나타내었고, 일반적인 상업용 96% 알루미나기판의 경우 약 2~4 mil 정도의 수치를 보이는 것¹⁴⁾을 감안해 볼 때 본실험의 경우 Cu와 CuO의 혼합비율이 약 60:40~30:70 wt% 정도일 때가 적절한 상태임을 알 수 있다. 각 혼합비에 따른 sheet저항치와 접합강도값을 Fig. 6에 나타내었다. 접합강도값은 camber의 절대치와 거의 일치하여 camber의 절대값이 작을수록 강도가 증가함을 볼 수 있었다. 즉 접합강도값은 camber의 절대치, 즉 기판과 금속계면간의 응력차의 크기에 어느 정도 비례한다고 볼 수 있다. 또한 기판과 Cu금속의 열팽창계수가 각각 $5.8 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 와 $17 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 인 것을 감안해 볼때 냉각시 열팽창계수의 차이에 의한 계면에서의 응력발생도 어느 정도 영향을 미치리라 생각된다. sheet저항의 경우는 거의 변화가 없으나 CuO만의 경우 저항치가 증가함을 보였다. 이것은 CuO의 경우 Cu보다 작은 입자크기를 갖는 분말을 사용하여 비표면적이 클 뿐 아니라, Cu와 같이 표면의 산화후 환원이 아닌 화학적인 공정에 의해 제조된 분말이므로 본실험의 환원조건인 400°C 30분으로는 완전한 환원이 일어나지 않아 생기는 결과로 추측된다.

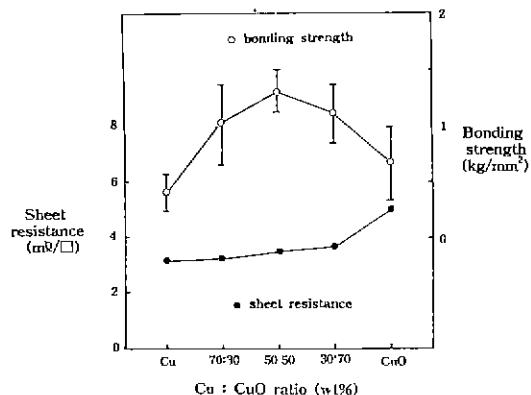


Fig. 6. Adhesion strength and sheet resistance at various Cu/CuO ratio.

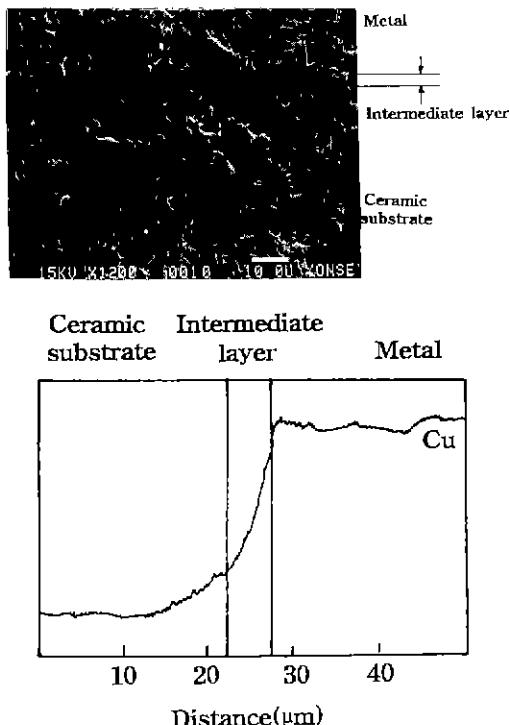


Fig. 7. SEM micrograph and microprobe analysis of polishingk surface in metal-ceramic interface (Cu:CuO=40:60 wt%).

접합의 상태를 알아보기 위하여, Fig. 7에 Cu와 CuO의 비가 40:60 wt%인 시편을 택하여 계면의 미세구조를 나타내었다. 계면사이에 약 2~3 μm의 두께에 걸쳐 새로운 중간층이 존재하고 있음을 알 수 있다. 중간층의 접합에 대한 영향을 알아보기 위하여 중간층을 중심으로

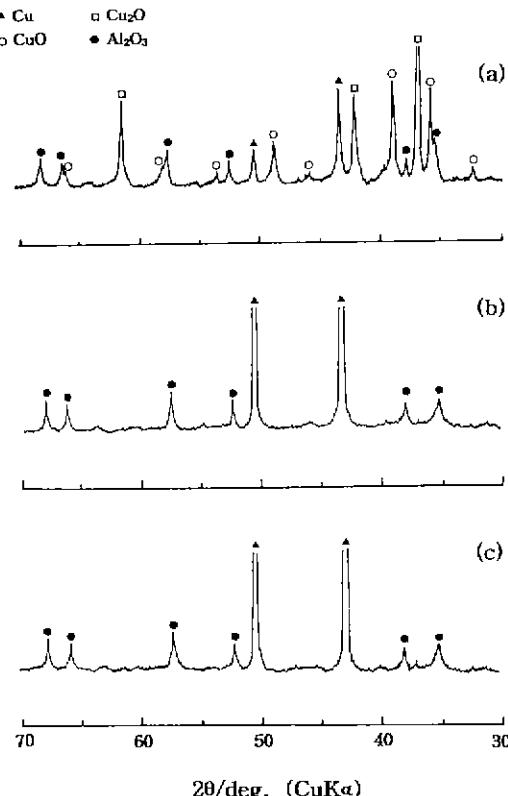


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of mixture compound of Cu, CuO, and substrate composition.
 (a) after binder burn out process
 (b) after reducing process
 (c) after sintering process

계면의 EPMA에 의한 Cu의 line profile 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 중간층에 Cu가 비교적 얕은 범위에 걸쳐 존재함을 알 수 있다. 따라서 중간층은 금속과 기판성분간의 반응에 의한 반응층, 혹은 금속의 확산층 두 가지 경우로 생각해 볼 수 있다. 반응층일 경우 반응 생성물을 알아보기 위하여 계면의 상태와 비슷한 조건이 되도록 혼합물을 만들어 열처리 후 생성된 상을 고찰하여 보았다. 실험에 사용된 세라믹 기판의 조성에 Cu와 CuO를 40:60의 무게비로 혼합한 금속분말을 50 wt% 첨가하여 혼합 후, 본 실험에서 행한 열처리와 동일하게 열처리한 후 각각의 생성된 상을 Fig. 8에 나타내었다. 반응에 의해 새로이 생성된 상은 존재치 않음을 알 수 있다. 따라서 중간층은 반응층이 아닌 Cu금속의 확산 즉 열처리 시 세라믹 기판쪽으로 Cu 산화물 혹은 Cu 상태로의 확산이 일어나 생성된 층으로 생각된다. 이 같은 확산층이 접합에 영향을 미친다고 볼 때 Fig. 6의 접합

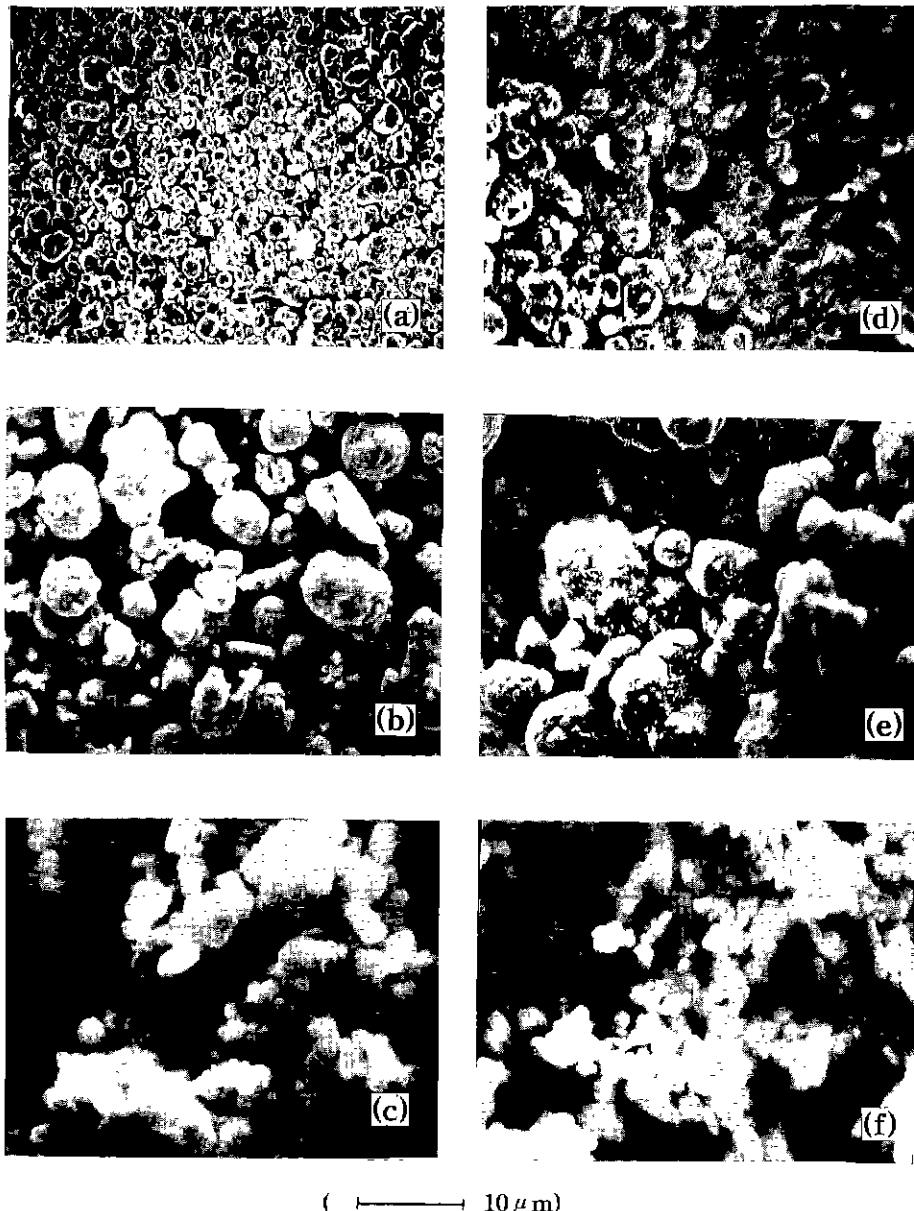


Fig. 9. SEM photographs of Cu and CuO powders.

- (a) Cu powder before firing (av.p; 2 μm) (b) Cu powder before firing (av.p; 8 μm)
- (c) CuO powder before firing (av.p; 3 μm) (d) Cu powder (av.p; 2 μm) fired at 550°C in air
- (e) Cu powder (av.p; 8 μm) fired at 550°C in air (f) CuO powder (av.p; 3 μm) fired at 550°C in air

강도의 거동을 살펴보면 Cu와 CuO의 비에 따라 강도 값이 변화됨을 알 수 있다. 즉 확산층에 의하여 접합이 이루어짐과 동시에, 접합강도값은 camber 실험치와 일치하는 경향을 보이고 있다. 이것은 금속과 세라믹스의

열처리시 이들간의 수축율 및 열팽창계수의 차이에 의한 계면에서의 응력이 접합강도의 발현에 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 이 같은 현상은 금속 페이스 트내에 접합의 강화를 위한 프레트를 첨가하지 않았으

므로, 확산층에 의한 접합만으로는 열처리시 계면에서 발생되는 응력의 영향을 배제하지 못하기 때문이라 생각된다.

접합거동 및 금속의 저항에 영향을 미치는 금속입자 크기의 영향 또한 중요한 변수이므로 각 입자크기에 대한 산화 및 환원 그리고 소결성 여부 실험을 실시하였다. Fig. 9에 각 금속분말의 공기중 열처리 후 미세구조 변화를 나타내었다. 공기분위기 열처리시 Cu분말과 CuO 분말의 소결성 여부를 관찰해 본 결과 Cu의 경우 어느 정도 소결이 이루어졌음을 알 수 있다. 이것은 Cu가 산화되면서 부피팽창과 더불어 산화막을 통한 물질이동에 의해 나타나는 현상이라 생각된다. 이 같은 현상은 출발입자 크기가 작은 경우 그 정도가 더욱 심화되었음을 알 수 있다. 반면에 CuO의 경우는 공기중 열처리 전파 후에 있어서 입자의 크기에 거의 변화가 일어나지 않았음을 알 수 있다. 본 실험의 경우 공기 분위기 열처리시 금속분말의 소결을 최소로 하고 수소 분위기하에서는 최대의 환원효과 및 질소 분위기하에서는 소결이 원활히 일어나도록 금속분말의 양 및 입자크기를 조절하여야 하므로, 이 경우 Cu분말의 크기는 공기 분위기 열처리시 소결되어 환원에 지장을 초래하지 않도록하기 위하여 입자 크기가 너무 작은 것은 피하여야 바람직하며 반면에 CuO의 경우는 공기분위기 열처리시 별다른 영향을 받지 않으므로, 질소 분위기하에서 원활한 소결을 위해서 입자크기가 작을수록 바람직할 것이라고 예상되었다. 따라서 본 실험의 경우 평균입경이 각각 8 μm인 Cu분말과 3 μm인 CuO분말을 택하여 실험하였다. 1 μm 이하의 CuO분말을 사용할 경우는 환원공정시 과다한 부피수축 및 불완전한 환원에 의하여 금속의 저항과 접합거동에 악 영향을 미칠 것으로 판단되었다. 그러나 금속분말의 소결 및 접합거동의 향상을 위하여 금속 페이스트내에 프리트를 첨가하여 실험을 계속 실행할 예정이므로 출발 금속분말의 입자크기에 대한 연구는 좀 더 진행되어져야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

저온 소성 기판과 Cu를 동시소성 함에 있어서 분위기 조절과 CuO를 첨가함으로써 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 가장 양호한 저항치와 접합강도를 얻기 위한 최적의 유기를 탈지 온도는 공기 분위기하에서 약 550°C였으며, 최적의 Cu 환원 온도는 수소 분위기하에서 약 400°C, 30분이었다.

2. Cu와 CuO의 비는 약 60 : 40 ~ 30 : 70 wt% 사이

에서 양호한 저항치와 접합강도를 보였다.

3. 접합거동의 경우 계면에서의 Cu확산층이 형성되어 접합이 이루어 졌으며, 강도값은 camber 실험치와 일치하여 금속, 세라믹 계면에서의 응력이 접합강도의 발현에 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. H. Emura, K. Onituka and H. Maruyama, "Multilayered Ceramic Substrates with Low Dielectric Constant"; pp. 375-385 in Advances in Ceramics, Vol. 26, Edited by M.F. Yan, K. Niwa, H.M. O'Bryan, Jr., and W.S. Young, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989.
2. B. Schwartz, "Ceramic Packaging of Integrated Circuits"; pp. 1-44 in Electronic Ceramics, Edited by L. M. Levinson, Marcel Dekker, Inc., NY, 1987.
3. J.U. Knickerbocker, "Overview of the Glass-Ceramic /Copper Substrate-A High-performance Multilayer Package for the 1990s," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**(9), 1393-1401 (1992).
4. ニューケラスシリーズ編集委員會, セラミック基板とその應用, pp. 58-65. 學獻社, 東京 1988.
5. K. Niwa, Y. Imanaka, N. Kamehara and S. Aoki, "Low-k and Low-T Sintering Materials for Multilayer Circuit Boards"; pp. 323-337 in Advances in Ceramics, Vol. 26, Edited by M.F. Yan, K. Niwa, H.M. O'Bryan, Jr., and W. S. Young, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989.
6. Y. Shimano, K. Utsumi, M. Suzuki, H. Takamizawa, and T. Watari, "Low Firing Temperature Multilayer Glass-Ceramic Substrate," *IEEE Trans. Components Hybrids Manuf. Tech.*, **6**, 382-388 (1983).
7. K. Niwa, N. Kamehara, H. Yokoyama, K. Yokouchi, and K. Kurihara, "Multilayer Ceramic Circuit Board with Copper Conductor"; pp. 41-48 in Advances in Ceramics, Vol. 19, Edited by J.B. Blum and W.R. Cannon, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1986.
8. T. Ishida, S.I. Nakatani, T. Nishimura, and S. Yuhaku, "A New Processing Technique for Multilayered Ceramic Substrates with Copper Conductors"; pp. 467-479 in Advances in Ceramics, Vol. 26, Edited by M.F. Yan, K. Niwa, H.M. O'Bryan, Jr., and W.S. Young, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989.
9. 박정현, 이상진, 성재석, "알루미나를 충전제로 첨가한 봉규산염 유리의 소결 및 결정화 방지기구에 대한 연구," 한국요업학회, **29**(12), 956-962 (1992).
10. 박정현, 이성진, "텅스텐-알루미나 접합거동에 미치는 산소분압의 영향," 한국요업학회, **27**(6), 755-762 (1990).

11. D.J. Shanefield and R.E. Mistler, "Fine Grained Alumina Substrates; I, the Manufacturing Process," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **53**(5), 416-420 (1974).
12. J.R. Larry, R.M. Rosenberg, and R.O. Uhler, "Thick Film Technology: An Introduction to the Material," *IEEE Trans. Comp. Hybrids, Manuf. Tech.*, **3**(2), 211-225 (1980).
13. W.K. Shih, M.D. Sacks, G.W. Scheiffele, Y.N. Sun, and J.W. Williams, "Pyrolysis of Poly(Vinyl Butyral) Binder; I. Degradation Mechanisms"; pp. 549-558 in Ceramic Transactions, Vol. 1, Edited by G.L. Messing, E.R. Fuller, Jr., and H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
14. JJ. Licari, and L.R. Enlow, "Hybrid Microcircuit Technology Handbook," pp. 25-43, Noyes Pub., NJ, 1988.
15. G. Leitner, H. Balke, F. Schuster, I. Storbeck, and M. Wolf, "In Situ Investigation of Distortion of Multi-layer Structures at Elevated Temperatures," *J. Thermal Anal.*, **33**, 871-874 (1988).