

알루미나를 충전재로 첨가한 붕규산염 유리의 소결 및 결정화 방지기구에 대한 연구

박정현 · 이상진 · 성재석
연세대학교 공과대학 세라믹공학과
(1992년 10월 13일 접수)

A Study on the Sintering and Mechanism of Crystallization Prevention of Alumina Filled Borosilicate Glass

Jeong-Hyun Park, Sang-Jin Lee and Jae-Suk Sung
Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received October 13, 1992)

요 약

붕규산염 유리에 충전재로서 알루미나를 첨가하여 제조한 저온소성 기판재료의 소결거동은 알루미나 입자의 재배열 과정과 유리의 점성유동이 주 소결 기구이며, 이것은 알루미나와 유리의 혼합량, 입자크기에 따라 큰 영향을 받는다. 약 35 vol%의 충전재를 첨가했을 때 저온소성 기판의 최적 소결온도인 900~1000°C에서 양호한 소결상태를 보였으며, 유리의 입자크기는 작을수록, 알루미나 입자크기는 제배열이 가장 활발히 일어나는 4.0 μm 정도일 때 최적의 소결상태를 나타내었다. 열처리 과정중 일어나는 유리의 결정화는 심한 열팽창 계수의 차이를 야기시켜 기판의 물성을 떨어뜨리므로 결정화를 방지하는 것이 중요하며, 결정화 방지에 영향을 미치는 기구로서 충전재로 사용한 알루미나의 Al³⁺이온이 유리내로 확산되어 들어가 주로 망목 형성제로 작용하기 때문이라 생각한다.

ABSTRACT

The predominant sintering mechanisms of low firing temperature ceramic substrate which consists of borosilicate glass containing alumina as a filler are the rearrangement of alumina particles and the viscous flow of glass powders. In this system, sintering condition depends on the volume ratio of alumina to glass and on the particle size. When the substrate contains about 35 vol% alumina filler and the average alumina particle size is 4 μm, the best firing condition is obtained at the temperature range of 900~1000°C. The extensive rearrangement behavior occurs at these conditions, and the optimum sintering condition is attained by smaller size of glass particles, too. The formation of cristobalite during sintering causes the difference of thermal expansion coefficient between the substrate and Si chip. This phenomenon degrades the capacity of Si chip. Therefore, the crystallization should be prevented. In the alumina filled borosilicate glass system, the crystallization does not occur. This effect may have some relation with aluminum ions in alumina. For aluminum ions diffuse into glass matrix during sintering, functioning as network former.

1. 서 론

최근에 반도체 분야의 기술혁신이 급속하게 이루어짐으로써 반도체 소자의 고집적화, 미세화 및 고속화가 진행됨에 따라 반도체 소자를 실장하는 회로기판도 고밀도, 다기능성을 필요로 하게 되었다. 종래의 프라스틱 기판으로는 이같은 조건을 만족할 수 없어 세라믹스를

이용한 새로운 기판이 개발되었다^{1,2)} 그러나 현재까지 세라믹스 기판재료로 널리 사용되어 온 알루미나 재료는 열방산성, 내식성, 기계적 강도, 치수 안정성 등이 우수한 반면, 1500°C 이상의 고온 열처리가 필요하고 특히, 알루미나 자체의 유전율이 높아 연산속도가 고속화된 반도체 소자에 부적합하다. 또한 고온소성을 해야 하므로 금속과의 동시소성을 위하여 도체재료도, W, Mo 등의

저항이 높은 내열성 금속을 사용해야 하며 따라서 미세배선 형성이 어렵고 금속의 산화를 방지하기 위하여 소성시 환원 분위기가 필요하다는 등의 제약조건이 있다^{3,4)}.

따라서 이러한 문제점을 해결하고 반도체 소자의 고성능화에 대응할 수 있는 기관재료로서 유전율이 낮고 열팽창 계수가 작으며 저온소성이 가능한 새로운 세라믹스 기판이 요구되고 있다^{5,6)}. 이에 대한 새로운 세라믹스 재료로서 여러가지 재료가 연구되고 있으며 특히, 유리분말에 충전제를 첨가하여 제조된 저유전율, 저온소성 기판이 주목을 받고 있다. 이것은 800~1000°C의 저온에서 소성이 가능하며, 저항이 낮은 Au, Ag, Cu, Ag-Pd 등의 도체재료와 동시소성이 가능하며, 유전율과 열팽창 계수가 낮아 고속연산 처리용 반도체소자의 실장에도 적합하다는 등의 우수한 특성을 갖기 때문에 현재 많은 연구개발이 진행되고 있고 실용화 단계까지 이르고 있다^{7,8)}.

본 연구에서는 낮은 유전율과 열팽창 계수를 갖는 붕규산염 유리(borosilicate glass)에 충전재료로써 가장 일반적인 알루미늄을 사용한 저온소성 기판의 소결특성과 이에 크게 영향을 미치는 혼합비 및 입자크기에 따른 소결거동을 알아보고, 충전재 첨가에 따른 붕규산염 유리의 결정화 방지기구에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 붕규산염 유리의 조성표를 Table 1에 나타내었다. 본 조성의 붕규산염 유리는 파이렉스 유리의 조성에 근접한 내화학성이 뛰어난 유리로서, 기관성질에 유용한 낮은 열팽창 계수와 낮은 유전상수를 가지고 있으며, SiO₂와 B₂O₃의 조성비를 달리함으로써 이같은 성질 뿐만 아니라, 기판의 소성온도를 좌우하는 유리의 연화점까지 용도에 맞게 변화시킬 수 있다는 장점이 있어 저온소성 기판에 널리 사용되고 있다. 일반적인 유리제조 과정을 거쳐 만들어진 붕규산염 유리의 전이온도와 연화온도, 그리고 결정화 온도를 알아보기 위하여 열팽창 측정장치인 dilatometer(Netteh, 402, West Germany)와 시차 열분석 장치(Mac Science, TG-DTA 2000, Japan)를 이용하였다. 유리분말은 분쇄 후, 분급과정을 거친 다음 attrition 밀링기를 이용, 분쇄시간을 달리하여 3가지 평균입경(0.8, 7, 30 μm)을 갖는 분말을 만들었다. 충전재료는 알루미늄을 사용하였으며, 4가지 평균입경(0.4, 1.8, 4.0, 7.0 μm)의 분말을 사용하였다. 유리분말과 알루미늄의 혼합을 위하여 용매로 iso prophyll alcohol를 사용하

Table 1. Composition of Borosilicate Glass

Component	(wt%)
SiO ₂	78.5
B ₂ O ₃	13.7
Al ₂ O ₃	2.2
Na ₂ O	5.0
others	0.6

였으며, 알루미늄 분말을 이용하여 2시간 습식밀링하였다. 혼합 후 건조된 분말은 지름 20 mm인 원형몰드로 150 Kg/cm²의 일정한 압력으로 일축가압 성형하였다. 열처리하는 공기중 상압하에서 10°C/min의 승온속도로 600°C에서 1000°C까지 50°C 간격으로 열처리하였으며, 각각 최종온도에서 10분씩 유지시켰다. 소결정도를 알아보기 위하여 각각의 온도에서 수축율을 측정하였으며, 미세조직 상태를 관찰하기 위하여 시편의 한 면을 연마한 후 묽은 염산으로 에칭하여 주사전자현미경(M-600, Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 또한 열처리 후의 상변화와 결정화 상태를 알아보기 위하여 X-선 회절분석기(Rigaku, D-Max III X-ray Diffractometer, Japan)를 이용하여 상분석하였다.

3. 결과 및 고찰

충전재를 함유한 유리의 소결거동은 액상소결과 점성유동의 두가지 소결기구가 결합된 상태라 볼 수 있다. 본 실험의 경우 붕규산염 유리를 액상으로, 충전재로서 사용한 알루미늄을 고상으로 계가 이루어지며, 1000°C 미만의 열처리이므로 일반적인 액상소결에서 볼 수 있는 용해-재석출, 합체 단계는 일어나지 않고 단지 고상입자의 재배열 단계와 유리에 의한 점성유동이 소결의 주 기구라고 볼 수 있다. 이와 같은 계의 소결기구를 좀 더 자세히 살펴보면 유리의 재분배 과정, 고상입자의 재배열 과정, 점성유동의 3단계 과정으로 나누어 생각할 수 있다^{10,11)}. 유리재분배 과정은 계내의 전체 자유에너지를 줄이기 위해 고상-기상간의 계면이 줄어들면서 이에 대한 보상으로 고상-액상 계면이 늘어나게 되어 유리가 고상입자 사이로 재분배되는 과정으로 주로 기공을 통한 모세관 힘에 의해서 유리 이동이 일어나며 이것에 의해 기공의 구조가 붕괴되고, 고상입자의 재배열을 초래하게 된다

고상입자의 재배열 과정은 크게 2가지로 생각할 수 있다. 국부적인 알루미늄 응집체내로의 유리재분배에 의한 1차 재배열 과정과 이후 재배열이 이루어진 응집

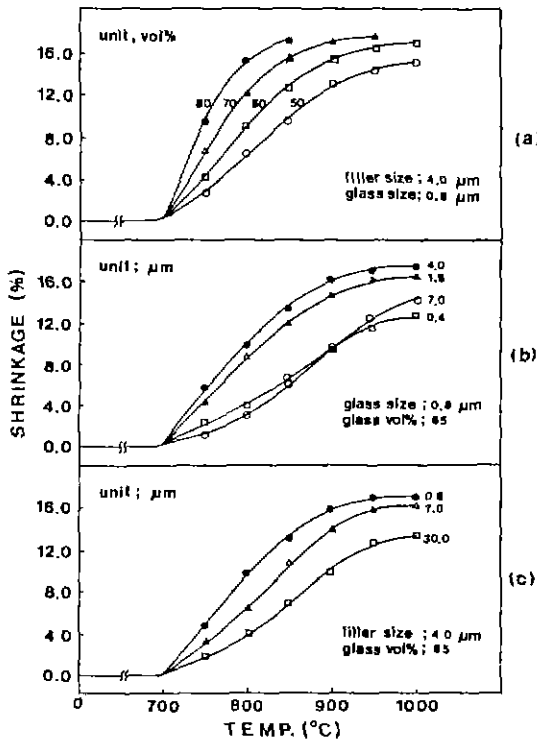


Fig. 1. Behavior of shrinkage with sintering temperature.
 (a) the effect of glass amount
 (b) the effect of alumina filler particle size
 (c) the effect of glass powder size

체간의 2차 재배열 과정으로 나누어 볼 수 있다. 2차 재배열 과정은 1차 재배열시 알루미늄이 응집체내로의 유리 이동에 따라 생기는 유리기지내의 거대 고립기공을 없애는 과정으로 좀 더 광범위한 재배열 과정이 수반된다. 마지막 단계로 최종까지 체내에 남게되는 고립기공들은 유리의 점성유동에 의해 소멸하게 된다. 이 마지막 단계에서는 유리가 특정온도에서 갖는 점성과 충전재가 분산되었을 경우 나타나는 점도화의 비인 상대 점도(relative viscosity)^{11,12}가 중요한 변수로 작용된다.

3.1. 소결거동에 관한 고찰

알루미늄과 유리의 혼합량의 변화에 따른 소결거동에 대한 결과는 Fig. 1(a)와 같다. 700°C 부터 수축이 시작되는데 측정된 유리의 전이점과 연화점이 각각 570°C, 780°C 인 것을 고려해 볼 때 전이점이 훨씬 지나서야 수축이 일어남을 알 수 있다. 유리양에 관계없이 수축이 시작되는 온도는 모두 일정하였으나, 온도 증가시 유리양이

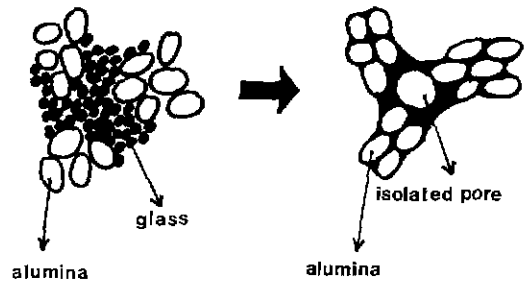


Fig. 2. Sintering behavior model at the alumina filled borosilicate glass system.

많은 쪽이 높은 수축율을 나타내었다. 유리양이 80 vol% 이상일 때는 유리단미를 열처리하였을 때와 마찬가지로 850°C 를 전후하여 유리의 연화에 의한 변형이 발생하였다. 또한 기계적 물성도 낮아서 기판으로 사용하기에는 부적합한 경우라 볼 수 있다. 70 vol%의 경우도 950°C 를 전후하여 시편의 모양이 변형되었다. 반대로 유리양을 적게하여 상대적으로 알루미늄이 양이 많아지면 일반적으로 crack bridging과 crack deflection 효과¹⁰ 등에 의해 기계적 물성이 향상될 것이지만 저온소성 기판 제조에 적합한 열처리 온도인 1000°C 이하에서는 수축율은 떨어져 강도발현이 나타나지 않는다. 따라서 1000°C 미만의 온도에서 최적의 수축을 보이며, 기판재료로서 필요한 강도를 보유하면서 유리의 기판재료에 유리한 성질을 최대한으로 나타내기 위하여 본 실험에서는 유리 65 vol%인 경우를 최적상태로 정하였다. 다음은 알루미늄 입자크기에 따른 소결거동을 알아보기 위하여 유리입자크기는 고정시킨 상태로 알루미늄 입자크기를 변화시키면서 실험하였으며 온도에 따른 수축율 변화를 Fig. 1(b)에 나타내었다. 이때 알루미늄 입자크기에 따른 충전상태를 알아보기 위하여 성형밀도를 측정하였으며, 알루미늄 평균 입자크기가 0.4, 1.8, 4.0, 7.0 μm일 때 각각 1.63, 1.58, 1.56, 1.40 g/cm³을 나타내었다. 수축율 변화는 알루미늄 입자크기가 4.0 μm일 때 가장 컸으며, 이보다 크거나 작은 7.0 μm, 0.4 μm일 경우는 수축율이 작음을 알 수 있다. 특히 0.4 μm의 경우는 성형밀도가 가장 높음에도 불구하고 낮은 수축율을 보였다. 이에 대한 설명을 위하여, 소결이 진행되는 모델을 Fig. 2에 나타내어 소결거동을 살펴보았다. 알루미늄 입자크기가 0.4 μm일 경우 수축율이 작은 것은 소결초기시 유리재분배 과정에서 유리에 비하여 알루미늄 입자크기가 작아 유리의 이동거리가 짧아짐으로써, 상대적으로 고상입자의 재배열에 필요한 구동력이 작아지고, 고상의 비표면적이 커서 응집체내로 더 많은 양의 유리의 이동을 일으키기 때문에

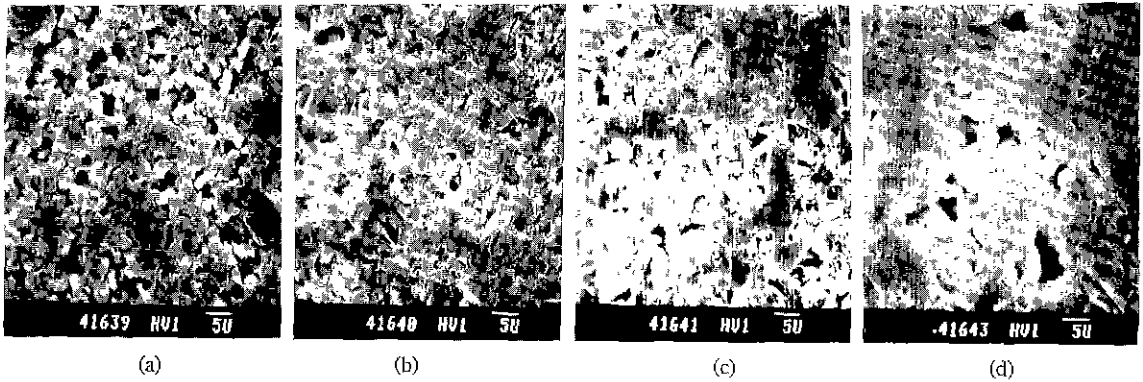


Fig. 3. SEM photographs of polishing surface of alumina filled borosilicate glass (etching condition: 10% HCl solution, 40 min at 70°C).

- (a) filler size; 4.0 μm glass size; 0.8 μm at 800°C for 10 min
- (b) filler size; 4.0 μm glass size; 0.8 μm at 800°C for 10 min
- (c) filler size; 4.0 μm glass size; 7 μm at 800°C for 10 min
- (d) filler size; 4.0 μm glass size; 30 μm at 800°C for 10 min

유리내의 고립기공이 상대적으로 커져서 2차 재배열 과정에 지장을 초래한다고 생각된다. 2차 재배열의 구동력을 식으로 표현하면 다음과 같다¹³⁾.

$$F = F_1 - F_2 = 2\pi\gamma R \sin(\phi + \theta) - 2\pi\gamma R^2 r^{-1} \sin\phi$$

이때 γ = 유리의 표면장력

R = 1차 재배열 후의 알루미나 응집체의 반경

θ = 젖음각(wetting angle)

ρ = 유리내 고립기공의 반경

ϕ = 고상, 액상, 기상 상호간의 기하학적인 인자

여기서 F_1 은 고상입자를 유리로 끌어당기는 힘이고 F_2 는 고상입자를 기공으로 끌어당기는 힘이며, 이들간의 차가 0과 같거나 작을경우 알루미나 응집체가 기공쪽으로 이동하여 2차 재배열이 일어난다. 이와같은 조건을 만족하기 위해서는 F_2 항이 커야하며, 따라서 고립기공의 반경(r)이 알루미나 응집체의 반경(R)보다 작을수록 2차 재배열의 구동력이 커짐을 알 수 있다.

이와 같은 이론을 적용시, 알루미나 입자가 작을 경우 앞서 설명과 같이 고립기공이 커짐으로 2차 재배열에 지장을 초래하게 된다고 본다. 또한 소결말기 단계에서는 유리의 상대점도가 높아져서 점성유동에도 좋지않은 영향을 끼치게 된다고 본다. 유리의 상대점도는 일반적으로 충전재 입자크기가 작거나, 충전재 양이 많아지면 증가하게 된다¹⁴⁾. 알루미나 입자가 7.0 μm인 경우도 역시 수축율이 작은 결과를 보였다. 이것은 소결초기에 알루미나 입자가 클에 의하여 상대적으로 국부적인 응집이 적게 일어나서 재배열을 일으킨 구동력이 존재하지 않게

되며, 응집이 일어난 부분에도 기공의 반경이 커서 유리재분배를 위한 구동력이 작아 고상입자 응집체내에 많은 기공을 남기기 때문이라 본다. 그러나 2차 재배열 과정에서는 작은 알루미나 입자의 경우와는 달리 유리내의 고립기공이 상대적으로 작아서 수축이 활발히 일어나며, 또한 유리의 상대점도가 다른 경우에 비하여 작아져서 점성유동에 의해 소결의 촉진효과가 나타나고 있다. 이상과 같은 실험을 통하여 살펴본 결과 유리입자가 0.8 μm 정도일 경우 충전재의 입자크기는 약 4.0 μm 정도일 때가 최적의 소결상태를 보임을 알 수 있다. 이것은 이같은 조건하에서 고상입자 재배열이 가장 오랜 시간 광범위하게 일어났음을 의미한다. Fig. 3(a)와 (b)에는 800°C, 900°C 일 때 저온소성 기간의 미세조직 사진을 나타내었다. 800°C의 경우 아직 입자 재배열, 특히 2차 재배열이 일어나지 않아 많은 기공을 포함하고 있으며, 900°C의 경우는 재배열 단계가 끝나고 작은 잔유기공만이 존재함을 알 수 있다.

다음에는 유리입자크기에 따른 소결거동을 알아보기 위하여 알루미나 입자를 4.0 μm로 고정시킨 상태에서 유리입자크기를 변화시키면서 온도에 따른 소결거동을 알아보았다. 실험결과를 Fig. 1(c)에 나타내었으며, 미세조직 사진을 Fig. 3(b), (c), (d)에 나타내었다. 유리입자가 클경우 분말의 혼합상태가 불균일하여 큰 유리입자가 불규칙하게 모여 있는 영역이 나타나며, 이로 인하여 유리재분배 및 고상입자의 재배열이 원활하지 않아서 국부적으로 큰 기공을 남기고 있음을 볼 수 있다. 따라서 유리경우는 충전재의 경우와는 달리 입자크기를 작게할

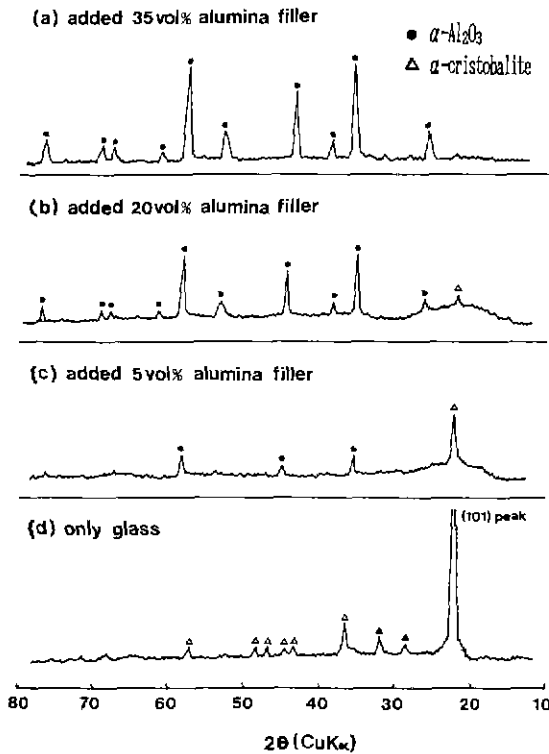


Fig. 4. XRD patterns of alumina filled borosilicate glass at 900°C.

수록 소결에 도움이 된다고 생각된다.

3.2. 결정화 방지기구에 관한 고찰

알루미나를 충전제로 첨가한 붕규산염 유리의 소결 후 최종상을 알아보기 위하여 XRD를 이용, 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 알루미나를 35 vol% 첨가시 최종상은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 피크만이 나타났다. 그러나 알루미나 양이 20 vol%일 때부터 $\alpha\text{-cristobalite}$ 상이 조금씩 나타나기 시작하여, 5 vol%일 때는 좀 더 증가된 피크를 볼 수 있다. 순수 붕규산염 유리만을 열처리했을 때는 DTA 분석결과 나타난 결정화 온도인 820°C 부근에서 결정화가 일어나 $\alpha\text{-cristobalite}$ 가 생성되었다. 이처럼 유리의 결정화가 일어날 경우 $\alpha\text{-cristobalite}$ 는 100~200°C 사이에서 상전이에 의한 밀도의 변화를 보이며, 이때 급격한 열팽창이 일어나기 때문에 유리와의 열팽창 계수의 차이가 심하여 열이 많이 발생하는 고속연산용 고집적 회로 기판으로서 치명적인 결점을 갖게 된다¹⁶⁾. 또한 이러한 열팽창 계수의 차이에 의하여 기계적 물성의 저하를 가져오며 유리소결에도 지장을 초래한다. 따라서 결정화를 막는 일이 무엇보다도 중요하다고 볼 수 있다.

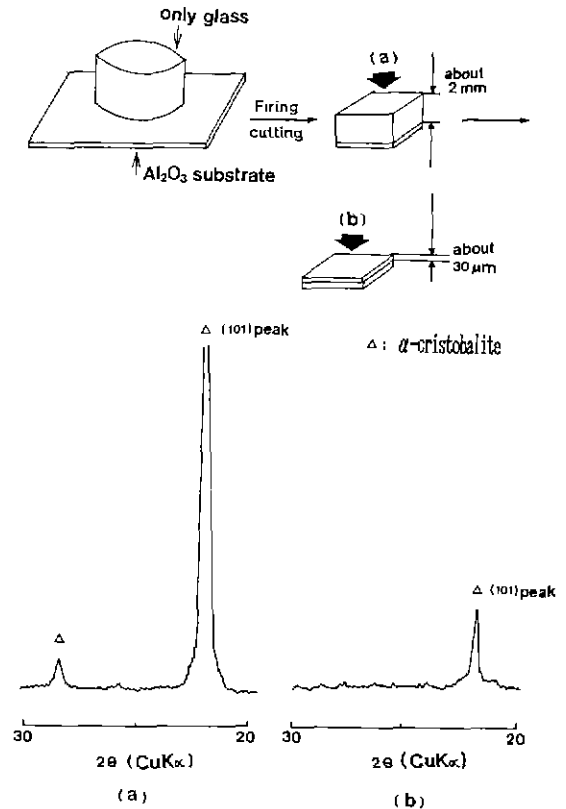


Fig. 5. XRD patterns of borosilicate glass at each part.

본 실험에서 최적의 소결상태를 보인 알루미나 35 vol% 첨가시 유리의 결정화는 일어나지 않았다. 이같은 결정화 방지현상을 고찰하기 위하여 소결된 99% 이상의 고순도 알루미나 기판에 가압성형한 붕규산염 유리를 올려 놓은 후 결정화 온도 부분에서 30분 유지 후 900°C 까지 열처리한 후 기판과 유리의 계면으로부터 유리쪽으로 거리를 달리하여 유리의 결정화 정도를 알아보았다. 기판으로부터 멀리 떨어진 유리의 결정화 정도는 Fig. 5(A)에 나타낸 것과 같이 확실한 cristobalite의 피크를 보이거나 약 30 μm 정도 떨어진 부분의 경우는 Fig. 5(B)와 같이 상당한 피크의 감소를 보이고 있다. 이같은 현상을 좀 더 자세히 고찰하기 위하여 Fig. 6에 결정화 정도를 보여주는 SEM 사진을 나타내었다. 기판으로부터 멀리 떨어진 부분의 SEM 사진 Fig. 6(A)에서 나타난 원형의 결정상은 EDS와 XRD 결과 cristobalite 결정상으로서 유리기지 전반에 걸쳐 존재함을 알 수 있다. 그러나 알루미나 기판과 유리의 계면을 보면 Fig. 6(B)에서 보듯이 알루미나 기판의 계면으로부터 약 20~30 μm 정도의 거리에는 cristobalite 결정상이 보이지 않고 있다. 또한

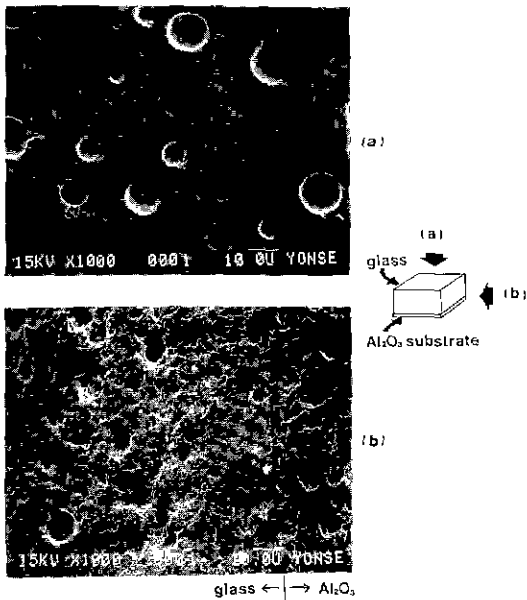


Fig. 6. SEM photographs of polishing surface of borosilicate glass at each part.

Y. Imanaka 등의 실험¹⁶⁾에서는 붕규산염 유리내에 여러 종류의 충전제를 넣어 본 결과 Al을 함유한 Al_2O_3 , AlN, mullite와 같은 충전제 첨가시 결정화가 방지되는 결과를 나타내었다. 이같은 현상으로부터 유리의 결정화 방지 기구는 알루미나로부터 알루미늄 이온이 유리내로 확산되어 들어가기 때문이라 생각된다. 확산된 알루미늄 이온의 유리내 거동을 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. 즉 본 실험에 사용된 붕규산염 유리와 충전제를 첨가한 유리의 수분 침식 저항성을 측정하기 위하여 열처리하지 않은 유리단면과 Fig. 4의 (a) 시편을 물속에서 80시간 끓인 후 무게변화를 비교하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 내수성 측정결과 충전제를 첨가한 유리의 경우는 거의 무게변화가 없음을 알 수 있는데, 이는 무게의 감소를 보인 유리단면에 비해 유리의 구조가 강화되었음을 의미한다¹⁷⁾. 즉 알루미나 충전제로부터의 알루미늄 이온이 유리내로 녹아 들어가 주로 망목형성제 역할을 함으로써 유리의 구조를 강화시켜 결정화가 방지되어 진다고 추측된다. 이같은 현상을 규명하기 위하여 유리구조의 변화를 라만 분광기 혹은 NMR 분석기기 등을 이용하여 고찰할 필요가 있다고 생각되며, 이외에도 다른 결정화 방지기구가 영향을 미칠 수 있으므로 이에 대한 고찰이 좀 더 이루어져야 할 것이다.

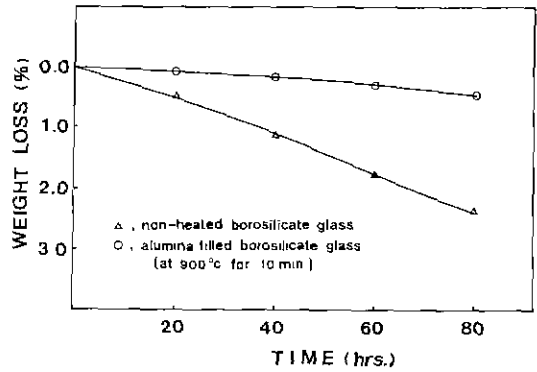


Fig. 7. Results of water-erosion test.

4. 결 론

붕규산염 유리에 알루미나를 충전제로 첨가한 저온 소성 기관용 재료의 소결 및 결정화 거동을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 주 소결기구는 800~900°C 사이에 일어나는 알루미나 입자의 재배열 과정이며, 이것은 알루미나와 유리의 혼합비, 입자크기에 따라 큰 영향을 받는다.
2. 알루미나 35 vol%일 때, 최적의 소결상태를 보였으며, 유리입자는 작을수록, 알루미나 입자는 약 4.0 μm일 때 재배열 과정이 가장 활발하였다.
3. 알루미나를 충전제로 첨가시, 유리의 결정화 억제 기구는 알루미나의 Al³⁺이온이 유리내로 확산되어, 주로 망목형성제로 작용하였기 때문이라 생각된다.

REFERENCES

1. H. Emura, K. Onituka and H. Maruyama, *Advances in Ceramics*, Vol. 26, pp. 3-16, The Am. Ceram. Soc. Inc., Ohio, 1989.
2. B. Schwartz, *Electronic Ceramics*, pp. 1-44, Marcel Dekker Inc., New York, 1987
3. D.L. Wilcox, "Ceramics for Packaging Part 1, 2," *Solid State Tech.*, **40-60**, January (1971).
4. A.G. Pincus and S.H. Chang, "Reminiscence about Metallized Ceramics and Their Use in Seals," *Am Ceram Soc Bull.*, **56(4)**, 433-436 (1977).
5. B. Schwartz, "Microelectronics Packaging: II," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **63(4)**, 577-581 (1984)
6. ニューケラスシリ-ズ編輯委員會, *セラミック基板とその應用*, pp. 58-65, 學研社, 東京 1988.
7. K. Niwa, Y. Imanaka, N. Kamehara and S. Aoki, *Advances in Ceramics* Vol. 26, pp 95-102, 323-337, The

- Am. Ceram. Soc. Inc., Ohio 1989.
8. Y. Shimano, K. Utsumi, M. Suzuki, H. Takamizawa, and T. Watari, "Low Firing Temperature Multilayer Glass-Ceramic Substrate," *IEEE Transk. Components Hybrids Manuf. Tech.*, Vol. 6, 382-388 (1983).
 9. R.M. German, *Liquid Phase Sintering*, Plenum Press, New York, 1985.
 10. K.G. Ewsuk, L.W. Harrison and F.J. Walczak, *Ceramic Transaction Vol. 1*, pp. 969-977, The Am. Ceram. Soc. Inc., Ohio, 1988.
 11. K.G. Ewsuk, *Ceramic Transaction Vol. 15*, pp. 279-295, The Am. Ceram. Soc. Inc., Ohio, 1989.
 12. V. Smolej, S. Pejovnik and W.A. Kaysser, "Rearrangement during Liquid Phase Sintering of Large Particles," *Powder Metallurgy Internat.*, 14(1), 34-36 (1982).
 13. K.G. Ewsuk, *Ceramic Transaction Vol. 19*, pp. 125-135, The Am. Ceram. Soc. Inc., Ohio, 1989.
 14. R.F. Fedors, "Relationship Between Viscosity and Concentration for Newtonian Suspension," *J. Colloid and Interface Sci.*, 46(3), 545-547 (1974).
 15. J.N. Auburn and R.A. Haber, *Ceramic Transaction Vol. 19*, pp. 789-795, The Am. Ceram. Soc., Inc., Ohio, 1989.
 16. Y. Imanaka, S. Aoki, N. Kmebara and K. Niwa, "Crystallization of Low Temperature Fired Glass/Ceramic Composite," *Yogyo-Kyokai-Shi*, 95(11), 77-79 (1987).
 17. W. Vogel, *Chemistry of Glass*, The Am. Ceram. Soc. Inc., Ohio, 1985.