

## A study of sintering behavior of spray coating in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate

Hyein Na<sup>\*,\*\*\*</sup>, Jewon Park<sup>\*,\*\*\*</sup>, Jae-Hyuk Park<sup>\*\*</sup>, Dae-Gun Kim<sup>\*\*</sup>, Sung-Churl Choi<sup>\*\*\*</sup> and Hyeong-Jun Kim<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Engineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea

<sup>\*\*</sup>IONES. Co. Ltd., Anseong 17505, Korea

<sup>\*\*\*</sup>Division of Materials Science and Engineering Hanyang University, Seoul 04763, Korea

(Received October 28, 2019)

(Revised November 19, 2019)

(Accepted November 20, 2019)

**Abstract** Two types of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CAS) glass powder applied spray coating on the surface of sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were researched for sintering behavior; (1) Si-rich, glass containing high content SiO<sub>2</sub>, (2) Ca-rich, containing high content CaO. Foaming of bubbles remaining inside the Ca-rich glass was produced at a viscosity of approximately 10<sup>7</sup>~10<sup>9</sup> poise, resulting in decreasing shrinkage (interfering with sintering) and increasing surface roughness. In case of Si-rich glass, there was no serious foaming bubbles phenomenon like Ca-rich below 1000°C, however cristobalite crystals with low density occurred at 1200°C and then produced re-foaming of bubbles, resulting in abnormal sintering behavior. These phenomenon is considered to be a decrease in viscosity due to an increase in the Ca content of the glass according to the formation of low-density cristobalite crystals. Therefore, in case of CAS glass, it is necessary to consider the increase of surface roughness and the sintering interference because of foaming bubbles phenomenon at low temperature sintering. Especially, when containing high SiO<sub>2</sub> content, abnormal foaming phenomenon due to crystallization at high temperature should be predicted.

**Key words** CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CAS) glass, Spray coating, Sintering behavior

## CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 계 유리 스프레이 코팅막의 소성 거동에 대한 연구

나혜인<sup>\*,\*\*\*</sup>, 박제원<sup>\*,\*\*\*</sup>, 박재혁<sup>\*\*</sup>, 김대근<sup>\*\*</sup>, 최성철<sup>\*\*\*</sup>, 김형준<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 17303

<sup>\*\*</sup>아이원스, 안성, 17505

<sup>\*\*\*</sup>한양대학교 신소재공학과, 서울, 04763

(2019년 10월 28일 접수)

(2019년 11월 19일 심사완료)

(2019년 11월 20일 게재확정)

**요약** 본 연구에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체 표면에 두 종류의 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(CAS) 계 유리 분말을 스프레이 코팅(spray coating) 후 소성 거동에 대하여 연구하였다; (1) Si-rich, SiO<sub>2</sub> 함량이 높은 유리, (2) Ca-rich, CaO 함량이 높은 유리. Ca-rich 유리는 점도가 약 10<sup>7</sup>~10<sup>9</sup> poise일 때 유리 내부에 잔존하는 기포들의 심한 발포 현상이 일어났고 이에 따라 소결 방해에 따른 수축율이 감소하였으며 조도는 증가하였다. 반면, Si-rich 유리의 경우, 1000°C 이하에서는 Ca-rich와 같은 심각한 발포 현상은 없었으나, 1200°C에서 밀도가 낮은 크리스토팔라이트(cristobalite) 결정 발생과 함께 기포의 재발포 현상이 일어나 수축율이 감소하였으며 조도가 증가하는 이상 소성 거동을 보였다. 이는 저밀도 크리스토팔라이트 결정 생성으로 인한 유리질의 칼슘 함량 증가에 의한 점도 감소로 생각된다. 따라서 CAS계 유리의 경우 저온 소성에서는 발포 현상에 의한 표면 조도 상승과 소결 방해를 고려해야 하며, 특히 SiO<sub>2</sub> 함량이 높을 경우, 고온에서 결정화에 의한 이상 발포 현상도 생각해야 한다.

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: goldbud@kicet.re.kr

## 1. 서 론

최근 반도체는 7 nm, 디스플레이는 8 K급 표현으로 고밀도 및 고해상도 제품이 출현 하고 있다. 이런 고밀도 및 고해상도 제품 생산 시 공정에서 발생하는 오염은 민감한 불량 원인이 된다. 반도체의 핵심 공정인 패딩 공정, 즉 드라이 에칭 공정은 플라즈마 에칭 가스를 사용하기 때문에 주요 오염 발생 공정으로 알려져 있다. 드라이 에칭 챔버를 구성하는 세라믹 소재들의 플라즈마에 대한 내구성 부족이 오염의 원인 중 하나이다[1,2].

Choi 등은 이트륨(Yttrium)을 함유한 유리가 CF<sub>4</sub>와 Ar 플라즈마 가스에 대한 내구성이 있음을 밝힌 바 있다[2,3]. 또한 Choi와 Na 등은 희토류 원소인 이트륨이 없는 알칼리토류 알루미늄 실리케이트 계 유리가 플라즈마 가스에 대한 내구성이 보다 높다는 것을 확인하였다[4,5]. 이러한 유리들의 내플라즈마 특성은 유리와 반응 가스 사이에서 형성된 할로겐화물의 비등점 또는 승화점이 높은 것과 관련된다는 것을 밝혔다. 이와 같은 유리를 내플라즈마 유리라 칭하였다.

내플라즈마 유리를 반도체나 디스플레이 공정에 직접 적용할 수도 있으며, 또한 공정용 세라믹 소재의 표면을 개선할 수 있을 것으로 기대하고 있다[6-8]. 이번 논문은 내플라즈마 유리를 알루미늄 등에 코팅 후 소결 시 발생하는 현상과 그 원인에 대해 우선 보고하고자 한다. 이후 유리 소성 후 얻어지는 내플라즈마 유리 및 결정화 코팅 간의 내플라즈마 특성에 대해서도 보고하고자 한다.

## 2. 실험 방법

이 연구에서는 이전 연구에서[5] 내플라즈마 특성이 우수했던 calcium alumino-silicate(CAS) 유리 2종을 선택하였으며, Table 1에 유리 조성의 특성에 대하여 나타

내었다. Ca-rich 유리는 48CaO-9.1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-42.9SiO<sub>2</sub>(mol.%), Si-rich 유리는 26.2CaO-14Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-59.8SiO<sub>2</sub>(mol.%)의 조성을 갖는다. 유리 전이 온도(T<sub>g</sub>), 연화점(T<sub>dsp</sub>) 및 열팽창 계수(Coefficient of thermal expansion, CTE)는 열기계 분석기(Q 400EM, TA Instruments, USA)로 측정하였다. 유리의 반구 온도(Half sphere temperature)는 고온현미경(HSM 1400\*5008, Misura, Italy)으로 측정하였다. 유리의 결정화 온도는 시차열분석법(Differential thermal analysis)(Simultaneous, TA Instruments, USA)으로 확인하였다.

유리 조성물은 SiO<sub>2</sub>(99.9%, Kojundo, Japan), Al(OH)<sub>3</sub>(99.9%, Kojundo, Japan), CaCO<sub>3</sub>(99.9%, Kojundo, Japan)의 시약을 사용하였고, 100 g 단위로 측정된 분말을 3D 믹서(3차원 혼합기, 고려기연, 대한민국)에서 3시간 동안 혼합하였다. 혼합물을 백금 도가니에 넣고 1600°C에서 2시간 용융 후, 용융물을 롤 크러싱(roll crushing)하여 급랭하였다.

유리 스프레이 코팅을 위한 유리 프리트(frit) 제조를 위하여 지르코니아질 용기와 지름 5, 10 mm의 볼로 72 시간 볼밀하여 분말 입도의 d<sub>50</sub>이 1~2 μm인 유리 분말을 제조하였다. 코팅에 적합한 페이스트를 제조하기 위하여 유리 분말과 비히클을 1:2 무게비로 혼합하였다. 비히클은 a-Terpineol을 용매로, 에틸셀룰로즈(STD45)을 바인더로 사용하였고 무게비는 99:1였다.

CAS 유리 스프레이 코팅은 분사 거리 20 cm, 분사 시간 60초였으며 피분사물은 25 × 25 × 0.65(mm)의 알루미늄 기판이었다. 건조막 두께를 측정하기 위하여 알루미늄 기판 중앙에 1 mm 폭의 테이프로 마스킹을 하였다. 코팅 후 60°C 오븐에서 6시간 건조 후 마스킹테이프를 제거하고 건조막 단차를 3D 레이저 현미경(OLS40-SU, OLYMPUS, Japan)로 측정하여 건조 후 두께를 얻었다.

Glass 코팅체는 400°C에서 2시간 동안 탈바인딩 하였으며, 800~1400°C 온도범위에서 0, 1, 2, 4시간씩 소성되었다. 이 때 승온 속도는 10°C/min으로 하였다. 소성 후 코팅막의 표면 조도는 조도계(SJ-410, Mitutoyo, Japan)로 측정하였다.

CAS 유리의 소성 시 발생하는 결정의 특성을 파악하기 위하여 고온XRD(Dmax-2500, Rigaku, Japan) 분석을 하였다. 승온 속도는 10°C/min였으며, 상온과 900~1200°C(5 steps) 온도범위에서 100°C씩 30분의 시간 간격을 주어 분석하였다.

소성된 코팅막의 표면과 단면의 미세구조를 분석은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)(JSM-6701F, JEOL, Japan)으로 하였다. 시편의 소결 전, 후 코팅막의 두께 변화를 3D 레이저 현미경과 SEM을 통해 측정하여 수축율을 계산하였다.

Table 1  
Glass compositions and Thermal properties of Ca-rich and Si-rich

CAS Glass	Thermal properties	
	3 Ca-rich	12 Si-rich
SiO <sub>2</sub> (mol.%)	42.9	59.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol.%)	9.1	14
CaO (mol.%)	48	26.2
NBO/O (%)	36	14
CTE (α <sub>100-300</sub> )	9.5	6.1
T <sub>g</sub> (°C) : 10 <sup>13</sup> poise	800	827
T <sub>dsp</sub> (°C) : 10 <sup>11</sup> poise	827	864
Half sphere temp (°C) : 10 <sup>3</sup> poise	1030	1400↑

3. 결 과

Ca-rich 유리는 Si-rich 구성에 비하여 유리 망목 수식체(glass network modifier)인 CaO 함량이 많기 때문에 열팽창계수가 높고 유리 전이 온도가 상대적으로 낮다. 이는 유리 소결 시 소결 온도에서도 차이를 나타내게 하였다[9,10].

Figure 1은 유리 코팅막 두께의 소성 온도와 시간 변화에 따른 변화를 소성 수축율((건조두께-소성두께)/건조두께)로 보여준다. Figure 1(a)는 Ca-Rich 유리에 대한 것으로, 800°C에서는 4시간이 지나도 수축은 40% 정도 밖에 일어나지 않았다. 850°C에서는 소성 시간이 길어질수록 막의 수축이 발생하다가(수축율 상승) 4시간이 되면 두께가 다시 증가하였다(수축율 감소). 900°C에서는 1시간만에 수축율이 감소(두께 증가)하다가 2시간 이상 이 되면 수축율이 커졌다(두께 감소). 1100°C 이상에서는 1시간 이후 소성 수축율이 정체하였다.

Figure 1(b)는 Si-Rich 유리의 소성 수축 거동을 보여준다. Ca-Rich의 850°C 경우와 유사하게 900°C에서 2시간 후에 수축율이 낮아진다(두께 증가). 1000°C 이상의 온도에서는 소성 2시간 후 에는 수축율 증가가 멈췄다.

Figure 2는 유리 코팅막의 소성 온도와 시간 변화에

따른 표면 조도의 변화를 보여 준다. Ca-rich 유리의 조도는 800~850°C에서 소결 시에 표면의 조도가 낮아지다 900°C에서 급격하게 높아졌다. 1000°C 이후에는 조도는 점차 낮아지는 경향을 보인다(Fig. 2(a)). Si-rich 유리는 800~900°C에서 표면 조도가 증가하였다가 소성 온도가 높아지면 점진적으로 낮아진다. 그러나 1200°C에서 표면 조도 상승하다 감소하였다(Fig. 2(b)).

Figure 3과 4는 Ca-rich 유리 코팅막의 소성 온도와 시간에 따라 변화하는 표면과 단면의 미세구조이다. Figure 3은 Ca-rich 유리 코팅막의 소성 후 표면 미세구조에 대한 것으로 800~850°C에서 소결 시간에 따라 입자와 입자 사이의 치밀화가 일어난다. 그러나 850°C에서 유리질을 형성하지만 소결 시간이 4시간이 되면 유리 내부의 기포가 표면에 발포 흔적이 관찰되었다. 900°C에서는 유리 표면의 발포 흔적은 매우 명확해지고 4시간이 되면 기포 흔적이 사라진다. 1000~1100°C 유리 유동이 관찰되며 1200, 1300°C 표면에서 침상 모양의 결정이 관찰되었

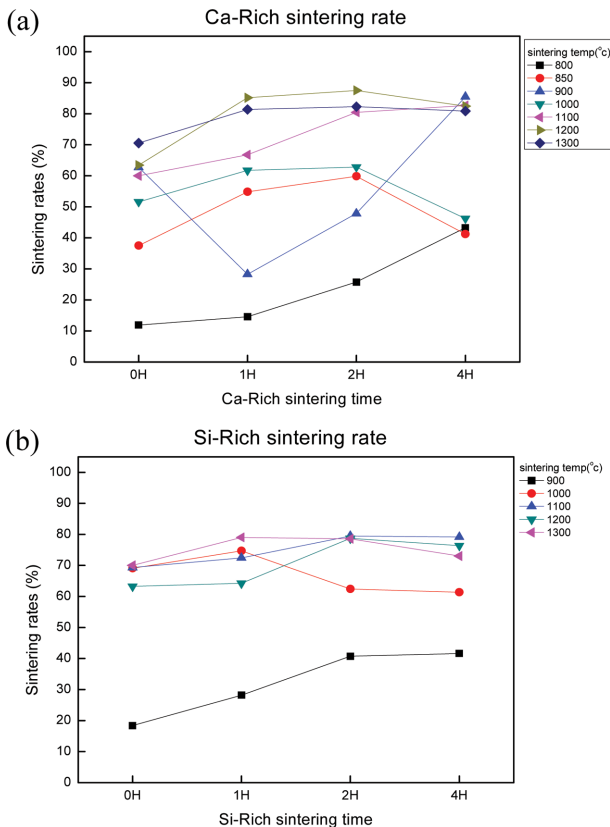


Fig. 1. Shrinkage rate of (a) Ca-rich and (b) Si-rich glass coatings according to sintering time (%).

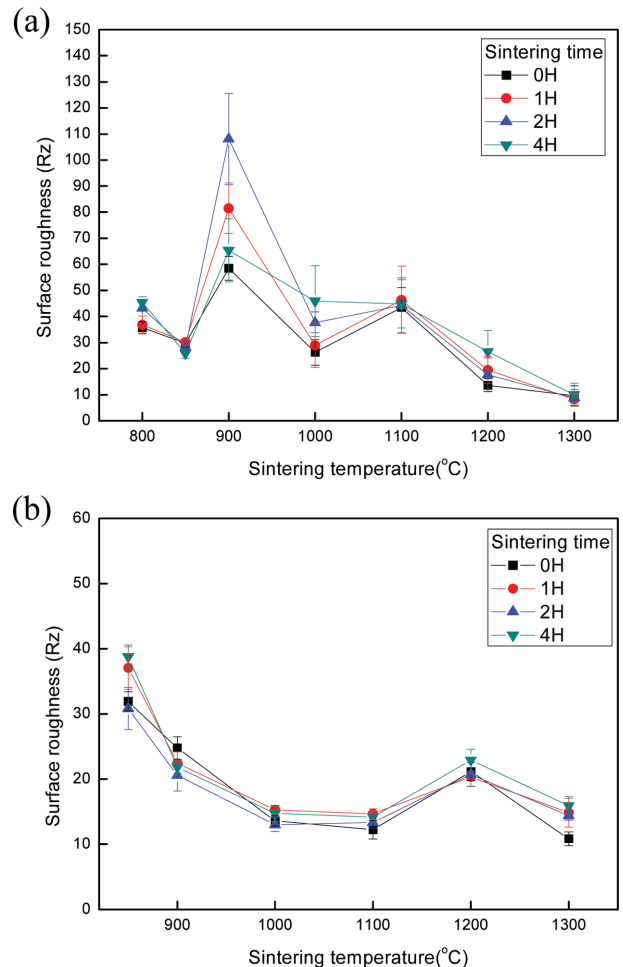


Fig. 2. Surface Roughness of glass coating according to sintering temperature and time (a) Variation of Non-isothermal surface roughness of Ca-rich glass coating, (b) Variation of Non-isothermal surface roughness of Si-rich glass coating.

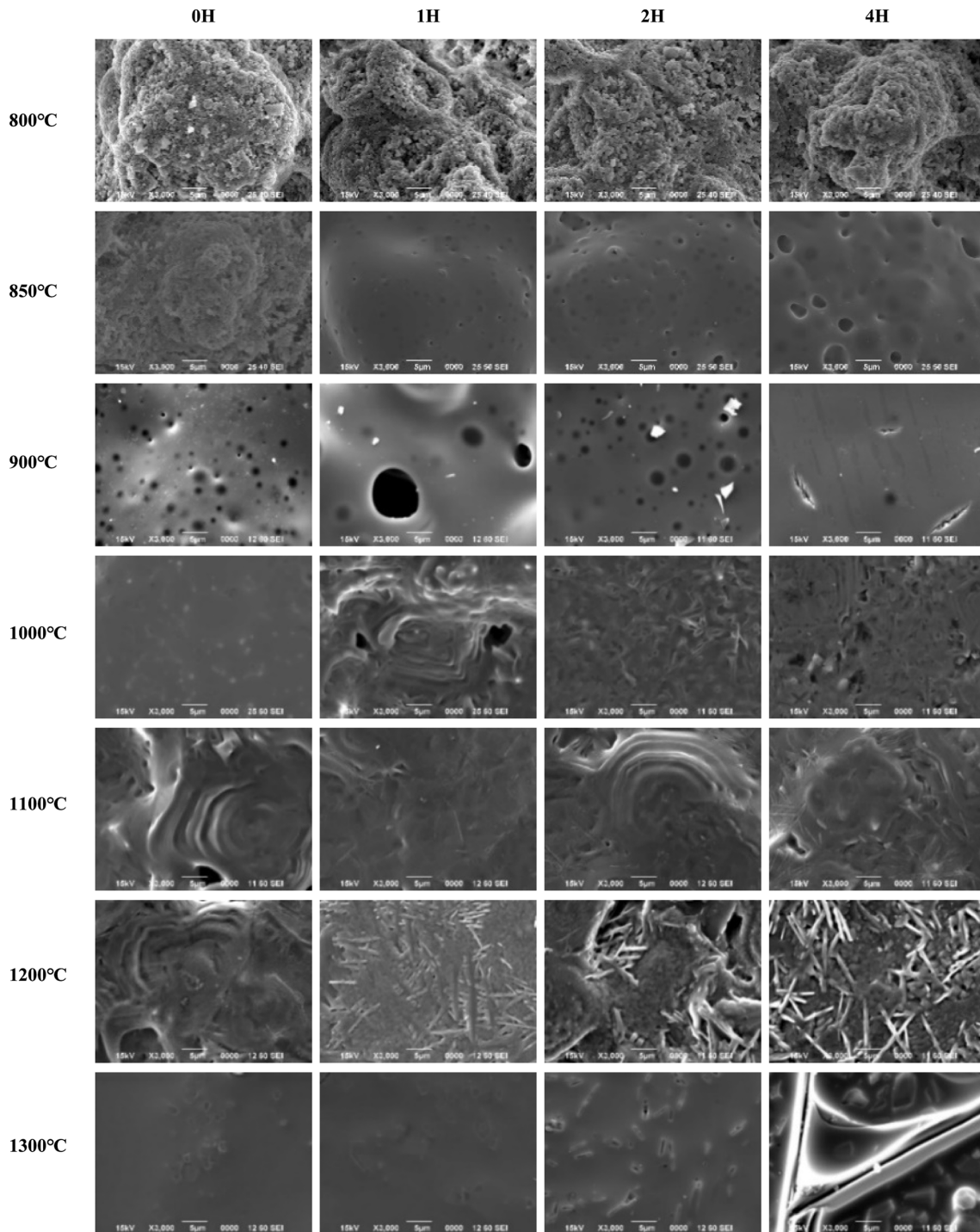


Fig. 3. Surface microstructure of Ca-rich glass coating according to sintering temperature and time (SEI x3000).

다. 또한 소성막은 1300°C 이상에서는 재용융하였다.

Figure 4는 Ca-rich 유리 코팅막의 소결 온도와 시간에 따른 단면 미세구조이다. 850~900°C에서 유리 내부의 잔류하는 기포가 점점 커졌다[11,12]. 900°C에서는 코팅막이 급격히 부풀었으며 큰 기공이 분출한 흔적을 볼 수 있다. 또한, 1000~1100°C에서는 유리가 유동하며 표면에 레벨링 현상이 일어나며, 표면에서 결정 발생과

잔류한 기포가 관찰된다. 1300°C에서는 재용융이 일어나는 것을 확인할 수 있다.

Figure 5와 6은 Si-rich 유리 코팅막의 소성 온도와 시간에 따라 변화하는 표면과 단면의 미세구조이다. Figure 5는 Si-rich 유리 코팅막의 소성 후 표면 미세구조에 대한 것으로 850°C에서 유리 코팅막의 소결이 완전히 이루어지지 못하였다. 900°C에서는 소결 시간에 따라 유리

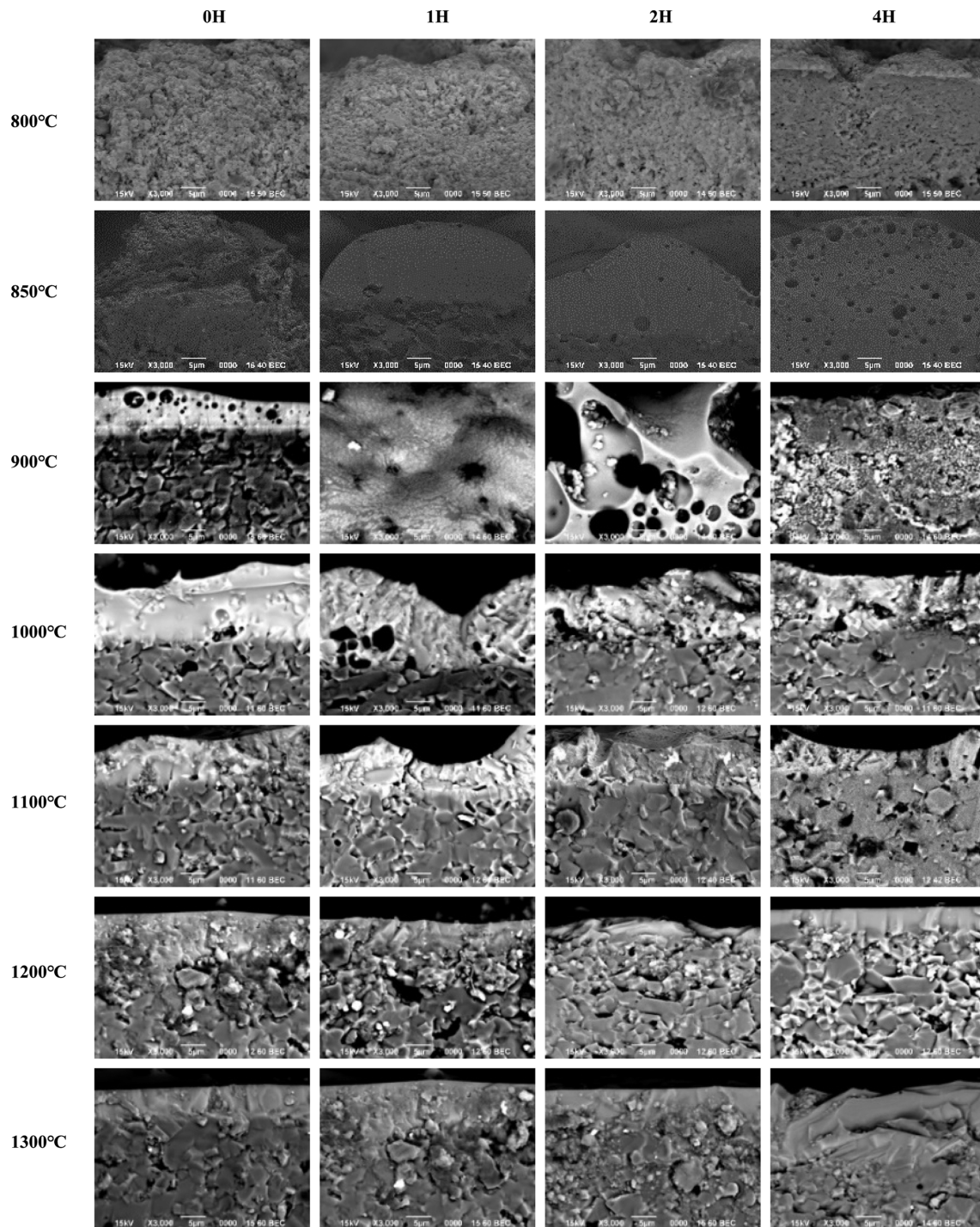


Fig. 4. Cross section microstructure of Ca-rich glass coating according to sintering temperature and time (BEI x3000).

입자 사이의 치밀화가 일어난다. 1000°C에서는 표면 기포 발생 흔적이 관찰되며 시간이 지남에 따라 결정이 발생하였다. 1200°C에서는 표면에서 가장 뚜렷한 침상 모양의 결정을 발생하였다[11,12]. 침상 결정은 1300°C 이상에서는 재용융하였다.

Figure 6에서 Si-rich 유리 코팅막은 Ca-rich 조성과는 달리 과도한 기포 팽창 현상이 없었다. 그러나 1200°C에

서 기포 크기가 다시 커지는 현상을 관찰하였다. 1300°C에서 재용융 현상이 일어나는 것을 관찰할 수 있다.

#### 4. 고 찰

이상과 같이 두가지 유리 분체의 스프레이 코팅 후 소

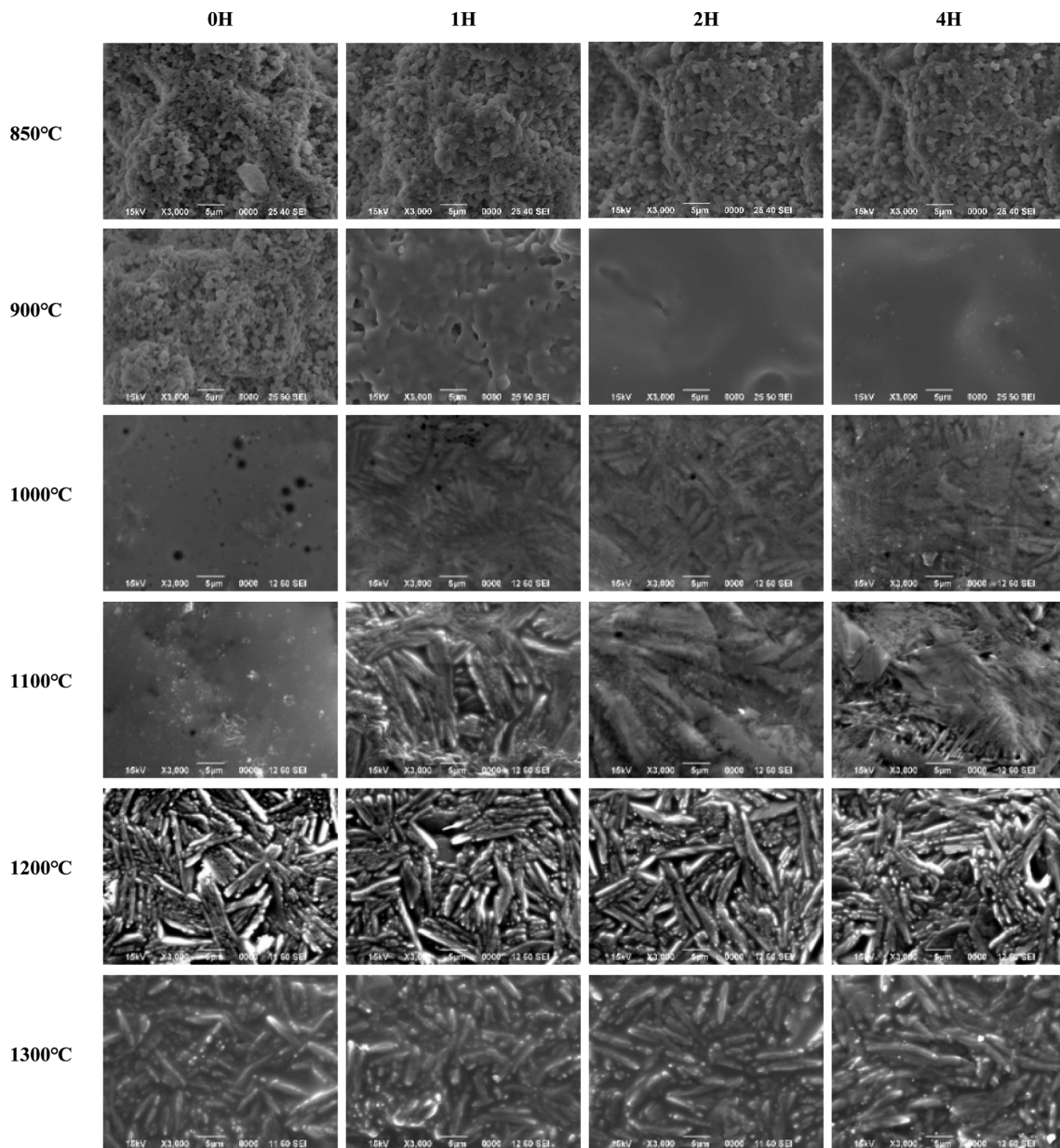


Fig. 5. Surface microstructure of Si-rich glass coating according to sintering temperature and time (SEI x3000).

성 시 수축율, 조도와 미세구조 변화를 확인하였다. 일반적인 유리 소성 시 적용되는 수축율은 변형된 Frenkel's equation(식 1)을 이용하여 나타낼 수 있다. 이 식은 결정상 발생이 점도를 증가시킨다고 가정할 때, 겉보기 점도를 증가시킨다는 가정하에 수축율이 제안되었다[13-15].

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\sigma}{8R\eta(1 + b(P_0)^n)} t(1 - x_s(t)) \quad (1)$$

여기서,  $\Delta L/L_0$ 은 수축율,  $\sigma$ 은 표면장력,  $t$ 는 시간,  $x_s(t)$ 은 결정으로 덮여 있는 표면 분율을 나타낸다. 겉보기 점도:  $\eta_a$ 는 식 2에 따라 나타내어진다. P는 형성된 결정상의 백분율이고, b 및 n은 각각 0.025 및 1보다 높

은 상수이다. 이 식에 근거하면 결정상이 많이 발생될수록 점도가 높아져 수축율이 줄어들며 소결이 방해된다[13-16].

$$\eta_a = \eta(1 + bP)^n \quad (2)$$

Ca-rich와 Si-rich 유리 조성은 발포 시 부풀어오르는 현상의 유무에 따라 수축율의 증감에 차이가 있지만, Ca-rich와 Si-rich 소성막은 결정상이 발생하는 온도 대역인 1100~1300°C에서 0~1시간에서는 치밀화에 의한 수축율의 증가를 보이다가 결정 발생이 심화되는 2시간 이후에 수축율이 감소하는 경향을 보여주었다. 이는 식 1에 따라 결정상이 많이 발생될수록 점도가 높아져 점성

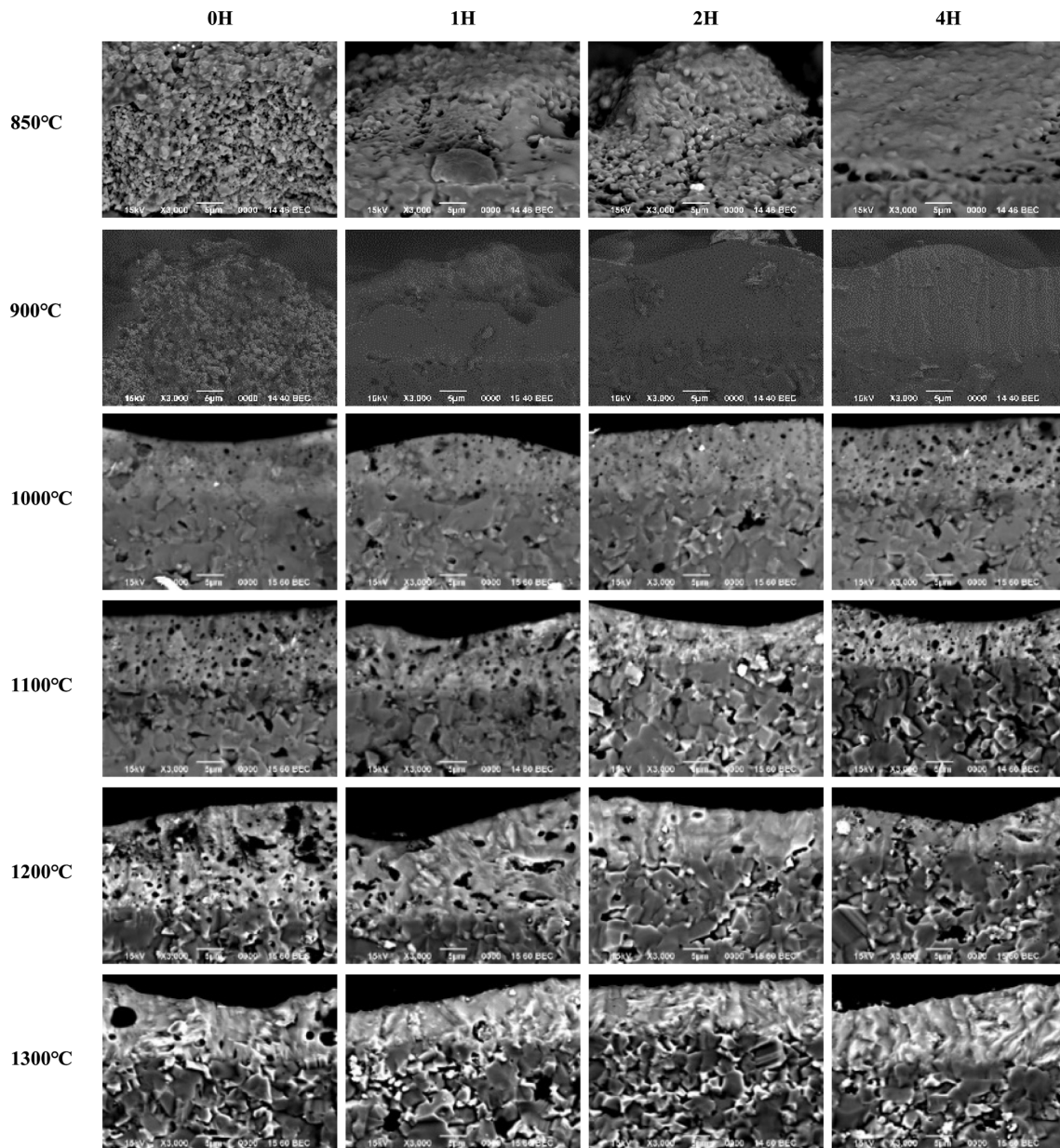


Fig. 6. Cross section microstructure of Si-rich glass coating according to sintering temperature and time (BEI x3000).

거동이 느려져 수축율이 줄어들게 되며 소결을 방해하는 것으로 판단된다.

그러나 소성 수축 시 기포의 생성 발포로 인한 조도와 수축율의 이상 거동이 발생한다. 발포의 원인은 건조막 강도를 위해 첨가된 에틸셀룰로즈 바인더의 불완전 연소에 의한 것으로 추정된다. 300~450°C에서 탈바인딩이 충분히 될 것으로 예상했으나 밀폐된 소성로 내부 분위기 때문에 탈바인딩이 충분히 일어나지 못해 소성 후 막에 탄소가 잔존하였던 것으로 생각된다. 따라서 일반적으로 유리 분체 소성에 적용하는 Frenkel's equation은 발포가 발생할 경우 적용하기 어려울 것으로 판단된다. 발포 현상은 코팅막의 유리 점도가  $T_{dsp}$  보다 높은 온도 범위인

약  $10^7 \sim 10^9$  poise일 때 가장 심하게 관찰되었다.

Ca-rich와 Si-rich의 경우 이 점도에서 온도가 서로 상이하 며 Ca-rich는 심한 발포가 있었으나(수축율 감소) Si-rich는 900°C 범위에서 과도한 발포가 나타나지 않았다. 그러나 Si-rich의 경우 1200°C 부근에서 기포 크기가 다시 커지고(수축율 증가 후 감소) 조도도 높아지는 현상이 나타난다.

이 현상은 2가지 관점에서 생각할 수 있다. 첫 번째는 소성 온도가 증가함에 따른 점도의 감소가 그 하나이다. 점도가 감소하며 유리 내부의 잔류 기포의 발포 현상으로 인하여 부피가 증가하기 때문이다. 두 번째는 결정 발생으로 인한 유리 점도의 이상변화이다. 이는 식 1과

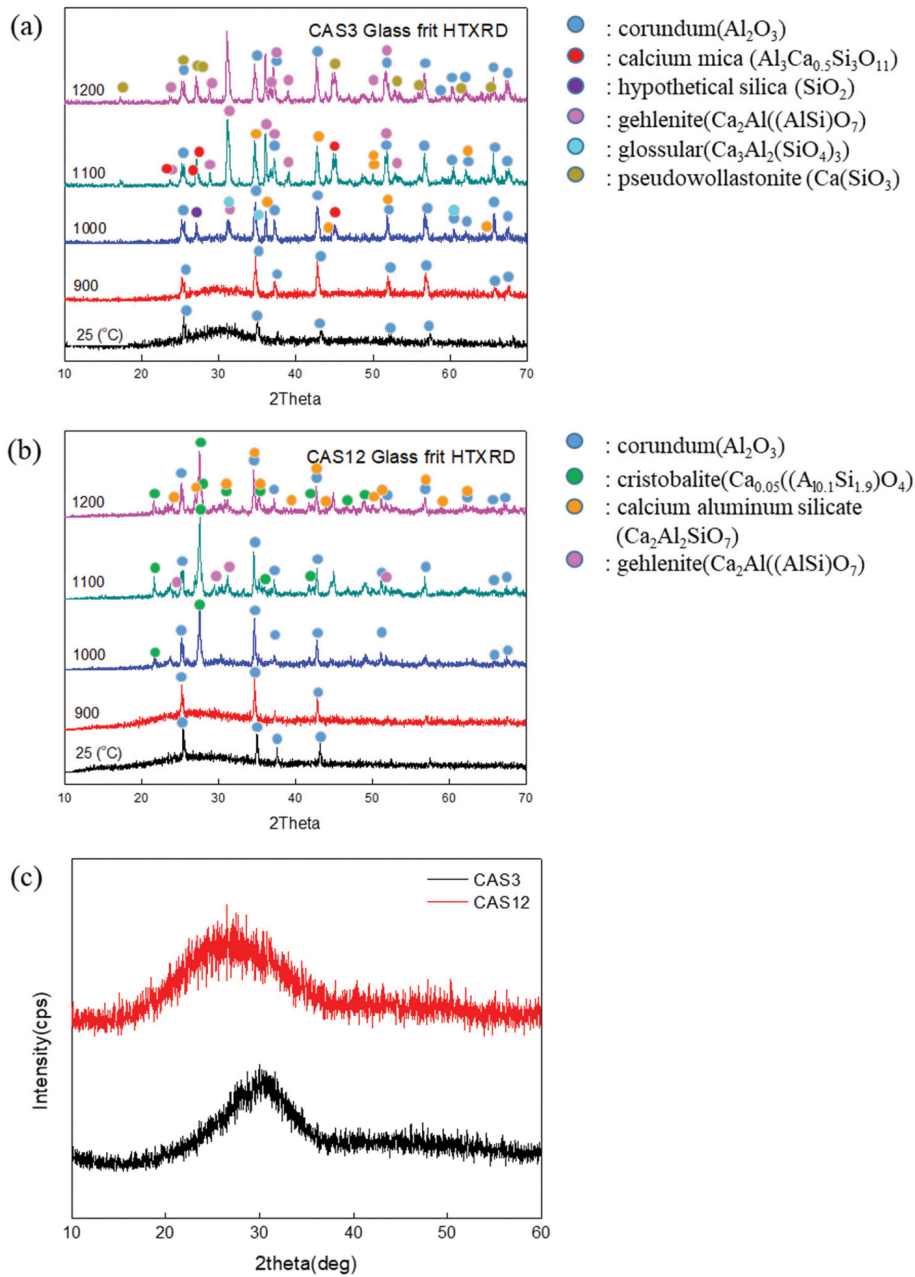


Fig. 7. (a) HTXRD patterns of Ca-rich glass frit, (b) HTXRD patterns of Si-rich glass frit, (c) XRD patterns of Ca-rich, Si-rich glass.

2에서와 같은 식에 의하여 결정 생성이 많아지면 점도가 상승하게 되는 일반적인 유리 소결의 관점과는 다르다. Si-rich 유리는 무언가 다른 현상이 있음을 예상할 수 있었다. Figure 7은 Ca-rich, Si-rich 유리 프리트의 고온 XRD 분석 결과이다. Figure 7(a)에서 Ca-rich의 경우 고온으로 갈수록, 겔레나이트(gehlenite)( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ ), 세도-올라스토나이트(pseudo-wollastonite)( $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$ )와 같은 칼슘 성분 함량이 큰 결정들을 주로 형성한다. 반면 Fig. 7(b)에서 Si-rich의 경우 고온으로 갈수록, 크리스토파라이트(cristobalite)( $\text{Ca}_{0.05}((\text{A}_{10.1}\text{Si}_{1.9})\text{O}_4)$ )와 같은 칼슘 성분의 함량이 적은 결정을 주로 형성한다[17-21].

생성되는 결정상의 kinetic한 부분에 대해서는 Appendix에 별도 설명하였다. Si-rich의 소성막에서는 1200°C 이상에서 칼슘 함량이 적은 결정이 주로 발생하기 때문에 유리질에는 망목수식체인 칼슘 함량이 높을 것으로 추측된다. 이 때문에 고온에서 소성막의 점도가 낮아지며 유리 내부의 기포가 다시 커져 부피가 증가하고 조도가 높아진 것으로 판단된다. 이와 더불어 생성된 결정의 밀도에 있어서도 조도의 변화여 영향을 준 것으로 생각된다. Ca-rich와 Si-rich 유리의 Bulk density는 각각 2.89, 2.64 g/cc이다. Ca-rich에서 주로 발생하는 결정인 겔레나이트, 세도-올라스토나이트들의 Bulk density는 각각 2.98, 2.90

g/cm<sup>3</sup>이며 Si-rich에서 주로 발생하는 크리스토팔라이트의 경우 밀도가 2.33 g/cm<sup>3</sup>이다[17-21]. Ca-rich와는 다르게 Si-rich에서는 소성 시 유리질보다 작은 밀도의 결정이 형성한다. 즉 유리질보다 밀도가 낮은(부피가 큰) 결정이 발생하기 때문에 부피 변화에 의한 조도의 변화가 발생했을 것으로도 예상된다. 이를 통하여 Fig. 2(b)에서 확인한 바와 같이 Si-rich 소성막에서 결정의 발생이 가장 뚜렷한 1200°C 온도대역에서의 조도 상승은 칼슘의 함량이 적은 결정의 발생으로 인한 소성막의 고온점도 감소와 유리질 대비 밀도가 작은 결정의 발생에 따른 부피의 증가 때문으로 생각한다.

이를 정리하면 각각의 조성에 따라 온도 대역의 차이가 존재하지만 (1) 표면 치밀화, (2) 내부 잔류 가스 발포, (3) 표면 붕괴, (4) 연화, (5) 결정화, (5-1) 결정화에 따른 재발포(Si-rich), (6) 재용융 순으로 현상이 일어나며 생성되는 결정상의 밀도에 따라 결정화 시 유리 소성막의 밀도 변화가 발생하며 소결이 일어난다.

## 5. 결 론

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기반에 CAS 계 유리의 스프레이 코팅 시 소결 과정 중 발생하는 표면 변화와 그 원인에 대해 연구하였다.

Ca-rich, Si-rich 유리 코팅막은 소성 중 부풀어오르며 수축을 감소(소결 방해), 조도 증가 등의 표면 특성이 일어났고 이상 소성 거동을 보였다.

1) Ca-rich 소성막은 점도가 T<sub>dsp</sub> 보다 높은 온도 범위인 약 10<sup>7</sup>~10<sup>9</sup> poise일 때 유리 내부에 잔존하는 기포들의 심한 발포 현상이 일어났다. 이 현상은 소성 시 binder가 충분히 탈바인딩 되지 않아 불완전 연소로 있었던 것으로 판단된다.

2) Si-rich 소성막은 1200°C에서 기포의 크기가 다시 커지며 수축율이 감소하고 (소결 방해), 조도가 증가하였다. Si-rich 유리가 소성 시 크리스토팔라이트와 같은 칼슘 함량이 적고 유리질 대비 낮은 밀도의 결정을 발생하였고 이에 따라 소성막의 점도는 오히려 감소한 것으로 생각된다. 즉, 1200°C에서 Si-rich 소성막의 조도 상승은 소성막의 점도가 낮아짐에 따라 유리 내부 기포가 커지며 부풀어지는 것과 밀도가 낮은(부피가 큰) 결정의 형성에 의한 것으로 판단된다.

Ca-rich, Si-rich 유리 소성막에서의 발포와 결정화 시 발생하는 결정의 특성에 따라 소결이 방해를 받는다. 따라서 CAS계 유리의 스프레이 코팅 시 결정화없이 유리질을 형성하기 위해서는 1) 소성 시 가스 분위기를 제어한 충분한 탈바인딩 과정과 2) T<sub>dsp</sub> 온도에서 약 50°C 이상의 저온 대역의 소성이 효과적일 것으로 제안한다.

## Appendix

Ca-rich, Si-rich 유리들의 Non-isothermal crystallization kinetics을 파악하여 결정 성장 거동을 확인하였다. Ca-rich, Si-rich glasses frit의 T<sub>g</sub>-DTA을 통한 승온 속도별 열분석의 결과를 Table 2에 나타내었다. 식 3에 나타낸 Kissinger equation을 변형한  $\ln(T_p^2/\alpha) - (1000/T_p)$  그래프의 fitted line에서 slope와 intercept를 구하였고 이를 통해 activation energy(E<sub>c</sub>)와 pre-exponential factor(v)을 계산하여 Table 3에 나타내었다.

또한, 식 4에 나타낸 Augis Bennett equation에 단일 DTA 실험값을 적용시켜 Avrami n 값을 도출하였다. 이 실험의 결과로 승온 속도별 Ca-rich frit n의 값은 0.76~0.74, Si-rich frit의 n의 값은 0.85~1.11이 도출되었다(Table 3). Figure 3, 5에서 확인한 바와 마찬가지로 Ca-rich, Si-rich 조성 모두 일차원적인 결정 성장을 하며, 표면결정화가 일어난다[22-24].

$$\ln\left[\frac{T_p}{\alpha}\right] = \frac{E_c}{RT_p} + \ln\left[\frac{E_c}{R}\right] - \ln v : \text{Kissinger equation (3)}$$

α: 승온 속도(K/s), R: 기체 상수(8.314 J/mol\*K)

T<sub>R</sub>: 결정화 피크 온도(K)

E<sub>c</sub>: 결정화 발생시 활성화 에너지(J/mol)

E<sub>c</sub>:  $\ln(T_p^2/\alpha) - (1000/T_p)$

v: Pre-exponential factor

Table 2

Crystallization peak temperatures (T<sub>p</sub>) of the Ca-rich and Si-rich glasses at different heating rates (°C)

CAS glass	Ca-rich	Si-rich
Heating rates (°C/min)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)
5	1043.98	1015.16
10	1066.54	1036.47
15	1084.99	1050.75
20	1095.57	1060.18

Table 3

Calculated activation energy, pre-exponential factor and Avrami parameters n values of the Ca-rich and Si-rich glass from Kissinger and Augis Bennett equation

CAS glass	Heating rates (°C/min)	E <sub>c</sub> (kJ/mol)	ln v	v (min <sup>-1</sup> )	n
Ca-rich	5	374.665	28.10731	9.66052E+13	0.73
	10				0.68
	15				0.66
	20				0.74
Si-rich	5	416.035	326.8624	1.12662E+16	1.11
	10				0.85
	15				0.99
	20				1.00

$$\text{Avrami } n = 2.5 \frac{RT_p^2}{\Delta T E_C} : \text{Augis Bennett equation (4)}$$

$\Delta T$ : Full width half maximum 반가폭( $T_{FWHM}$ )

$n = 1$ , 1차원적인 결정 성장,  $n = 2$ , 2차원적인 결정 성장,  $0 < n < 3$ , 표면 결정화

## 감사의 글

이 연구는 중소기업청(SMBA)이 후원하는 월드클래스 300 프로젝트 연구개발(R&D) 지원사업에서 지원되었다 [프로젝트 이름: 반도체디스플레이 제조 장비용 600phi 이상의 입체 형상 부품 및 6세대 이상의 초대면적 부품에 대한 플라즈마 내식성의 표면처리기술 개발].

## References

- [ 1 ] S.J. Park, J.K. Lee, Y.S. Oh, S. Kim, H. Kim and S. Lee, "The effects of water addition on the color and crystalline phase of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings fabricated by plasma suspension spray", J. Korean Ceram. Soc. 53 (2016) 641.
- [ 2 ] J.K. Lee, S.J. Park, S. Kim, H. Kim and S.M. Lee, "Fragmentation behavior of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspension in axially fed suspension plasma spray", Surf. Coat. Technol. 309 (2017) 456.
- [ 3 ] J.H. Choi, H. Na, J. Park and H.J. Kim, "Plasma corrosion resistance of aluminosilicate glasses containing Ca, Y and B under fluorocarbon plasma with Ar<sup>+</sup>", J. Non-Cryst. Solids 521 (2019) 119498.
- [ 4 ] J.H. Choi, H.B. Park, H. Na and H.J. Kim, "Plasma corrosion resistance of RO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (R: Alkaline Earth) under Fluorocarbon Plasma with Ar<sup>+</sup>: II. Plasma Resistant Glass", Corros. Sci. 146 (2019) 247.
- [ 5 ] H. Na, J. Park, S.C. Choi and H.J. Kim, "The effect of composition of plasma resistance of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses under Fluorocarbon Plasma with Ar<sup>+</sup>", Appl. Surf. Sci. 476 (2019) 663.
- [ 6 ] H.J. Kim, Korean Intellectual Property office, No.10-1581666, "Recycling method of ceramic member using glass hard coating agent composition for recycling ceramic member" (2015).
- [ 7 ] H.J. Kim, Korean Intellectual Property office, No.10-1965223, "Regeneration method of ceramic member for recycle" (2019).
- [ 8 ] H.J. Kim, Korean Intellectual Property office, No.10-1988223, "Regeneration method of ceramic member for recycle using amorphous hard coating composition for recycling ceramic member" (2019).
- [ 9 ] Satsuka, Sumio, Sakaino, Teruo, Takahashi, Katsuaki, "Glass handbook (ガラスハンドブック)", ed. 3 (Asakura Shoten, Tokyo, 1975) p. 888.
- [10] Y. Masayuki, "For the first time to make glass (はじめてガラスを作る人のために)", Ceramics Basic Lecture/ Tokyo Institute of Technology School of Engineering, Department of Inorganic Materials Engineering, ed. 4 (Uchida Old Crane Field, Tokyo, 1991).
- [11] G.H. Hwang, H.J. Jeon and Y.S. Kim, "Physical properties of barrier ribs of plasma display panels: 1, Formation of pores during sintering of lead borosilicate glass frits", J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 2956.
- [12] K.H. Jun, "Study on the bloating mechanism for Artificial Lightweight Aggregate of surface reforming", Department of Material Science & Engineering Graduate School Kyonggi University (2012).
- [13] A. Karamanov and M. Pelino, "Sinter-crystallisation in the diopside-albite system Part I. Formation of induced crystallisation porosity", J. Eu. Ceram. Soc. 26 (2006) 2511.
- [14] E.D. Zanotto and A. Galhardi, "Experimental test of the general theory of transformation kinetics: Homogeneous nucleation in a Na<sub>2</sub>O-2CaO-3SiO<sub>2</sub> glass", J. Non-Cryst. Solids 104 (1988) 73.
- [15] M.O. Prado and E.D. Zanotto, "Glass sintering with concurrent crystallization", C. R. Chimie 5 (2002) 773.
- [16] E.M. Rabinovich, "Preparation of glass by sintering", J. Mate. Sci. 20 (1985) 4259.
- [17] Y.A. Malinovskii and Z.V. Panina, "X-ray study of chromium- and boron-doped synthetic Ga<sub>2</sub>Al(AlSi)O<sub>7</sub> gehlenites", Crystallography Reports 41 (1996) 222.
- [18] Y.V. Seryotkin, E.V. Sokol and S.N. Kokh, "Natural pseudowollastonite: Crystal structure, associated minerals and geological context", Lithos 134-135 (2012) 75.
- [19] C.A. Geiger and T. Armbruster, "Mn<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> spessartine and Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> grossular garnet: Structural dynamic and thermodynamic properties", American Mineralogist 82 (1997) 740.
- [20] J.B. Parise, A.Y. Haeri, D.J. Weidner, J.D. Jorgensen and M.A. Saltzberg, "Pressure-induced phase transition and pressure dependence of crystal structure in low ( $\alpha$ ) and Ca/Al-doped cristobalite", J. Appl. Phys. 75 (1994) 1361.
- [21] S.H. Abd El Rahim, A.A. Melegy and E.M.A. Hamzawy, "Wollastonite-pseudowollastonite from silica fume, limestone and glass cullet composite", Inter Ceram (2017) p. 232.
- [22] F. Pei, "Influence of low magnesia content on the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics: Its crystallization behavior, microstructure and physical properties", Ceram. Inter. 44 (2018) 20132.
- [23] Z.Y. Merkit, H.O. Toplan and N. Toplan, "The crystallization kinetics of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CAS) glass-ceramics system produced from pumice and marble dust", J. Ther. Anal. Calori. 134 (2018) 807.
- [24] M.S. Bapna and H.J. Mueller, "Study of devitrification of Dicer@ glass", Biomaterials 17 (1996) 2045.