

Comparison of plasma resistance between spray coating films and bulk of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses under CF₄/O₂/Ar plasma etching

Hyein Na^{*,***}, Jewon Park^{*,***}, Jae-Hyuk Park^{**}, Dae-Gun Kim^{**}, Sung-Churl Choi^{***}
and Hyeong-Jun Kim^{*,†}

^{*}Engineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea

^{**}IONES. Co. Ltd., Anseong 17505, Korea

^{***}Division of Materials Science and Engineering Hanyang University, Seoul 04763, Korea

(Received March 6, 2020)

(Revised March 25, 2020)

(Accepted March 28, 2020)

Abstract The difference of plasma resistance between the CAS glass bulk and coating films were compared. Plasma resistance was confirmed by analyzing the etch rate and the microstructure of the surface when the CAS glass bulk and the glass coating film were etched with CF₄/O₂/Ar plasma gas. CAS glass coating film was etched up to 25 times faster than the glass bulk. A statistically high correlation between the surface roughness and the etching rate of the coating film was derived, and thus, the high surface roughness of the coating film was determined to cause rapid etching. In addition, cristobalite crystals that has a low Ca content and a high Si content, was foamed on the glass coating film. Therefore, the CAS glass coating film is considered to have low plasma resistance compared to the glass bulk.

Key words Corrosion, Sintering, CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) glass, Surface roughness

CaO-Al₂O₃-SiO₂ 계 벌크 유리 와 스프레이 코팅막의 CF₄/O₂/Ar 플라즈마 식각 시 내식성 비교

나혜인^{*,***}, 박제원^{*,***}, 박재혁^{**}, 김대근^{**}, 최성철^{***}, 김형준^{*,†}

^{*}한국세라믹기술원 엔지니어링센터, 이천, 17303

^{**}아이원스, 안성, 17505

^{***}한양대학교 신소재공학부, 서울, 04763

(2020년 3월 6일 접수)

(2020년 3월 25일 심사완료)

(2020년 3월 28일 게재확정)

요 약 본 연구에서는 CaO-Al₂O₃-SiO₂(CAS) 계 유리 벌크와 유리 분체를 알루미늄 소결체 표면에 스프레이 코팅막 적용 시 내플라즈마 특성에 대하여 비교하였다. CAS 유리 벌크와 유리 코팅막을 CF₄/O₂/Ar 플라즈마 가스에 노출시켰을 때의 식각율과 표면의 미세구조 분석을 통해 내플라즈마 특성을 확인하였다. CAS 유리 소성막은 유리 벌크와 비교하여 에칭 속도가 최대 25배 빠른 것을 확인하였다. 유리 소성막의 표면 조도 값과 식각율 간의 통계학적으로 높은 상관성을 도출하였고, 이에 따라 소성막의 높은 표면조도가 빠른 식각을 유발하는 것으로 판단하였다. 그리고 유리 소성막은 Ca 성분의 함량이 적고, Si 함량이 많은 크리스토팔라이트(cristobalite) 결정의 형성으로 인하여 Ca과 Ca 불화물에 의한 내플라즈마 효과가 감소한 것으로 판단된다. 따라서 CAS 유리 소성막은 유리 벌크에 비해 낮은 내플라즈마 특성을 갖는 것으로 판단된다.

1. 서 론

고밀도, 고해상도의 반도체 및 디스플레이 제품이 출현함에 따라 소자의 크기를 감소시키는 연구의 필요성이

더욱 커지고 있다. 이러한 고밀도 고해상도의 제품 제조 시 미세한 패턴을 구현하기 위하여 다양한 식각 방법이 적용된다[1-3]. 그 중 건식 식각 공정에서는 반응성 기체의 플라즈마 상태를 이용하여 막질을 화학적 및 물리적 반응으로 식각하여 회로를 구현한다. 이 때 식각 챔버를 이루는 세라믹 부품들의 플라즈마 식각에 대한 내구성

[†]Corresponding author

E-mail: goldbud@kicet.re.kr

부족으로 인하여 주요한 오염 입자가 발생하게 되고, 이 입자들은 반도체 회로 불량 등의 문제를 야기하는 결함의 원인으로 작용한다[4-8].

Choi 등은 이트륨(Yttrium)을 함유한 유리가 CF₄와 Ar 플라즈마 가스에 대한 내구성이 있음을 밝힌 바 있다[6]. 또한 Choi와 Na 등은 희토류 원소인 이트륨이 없는 RO-Al₂O₃-SiO₂ 계(RO: Alkaline earth oxide) 유리가 플라즈마 가스에 대한 내구성이 보다 높다는 것을 확인하였다[7,8]. 이러한 유리들의 내플라즈마 특성은 유리와 반응가스 사이에서 형성된 불화물, 할로겐화물의 비등점 또는 승화점이 높은 것과 관련된다는 것을 밝혔다. 본 연구진은 선행연구에서[8] 확인된 CAS계 내플라즈마 유리를 소결 알루미늄 표면에 스프레이 코팅하였고, CAS 유리 소성막에서 점성 소결 뿐만 아니라 결정화가 수반되는 소결 거동을 관찰하였다[9].

본 연구에서는 내플라즈마 벌크 유리와 코팅 적용된 유리 소성막의 특성을 비교하고, 코팅 소결체의 표면 특성과 플라즈마 내구성에 대한 상관관계에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

이 연구에서는 이전 연구에서[8] 내플라즈마 특성이 우수했던 CaO-Al₂O₃-SiO₂(CAS) 유리 중 한 조성을 선택하였으며, Table 1에 유리 조성의 특성에 대하여 나타내었다. 유리 전이 온도(T_g), 연화점(T_{dsp}) 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(Simultaneous, TA Instruments, USA)으로 확인하였다.

유리 조성물은 SiO₂(99.9 %, Kojundo, Japan), Al(OH)₃(99.9 %, Kojundo, Japan), CaCO₃(99.9 %, Kojundo, Japan)의 시약을 사용하였고, 100 g 단위로 측정된 분말을 3D 믹서(3차원 혼합기, 고려기연, Korea)에서 3시간 동안 혼합하였다. 혼합물을 백금 도가니에 넣고 1600°C에서 2시간 용융 후, 흑연 몰드에 부어 냉각하였다. 냉각된 유리를 $T_g + 50^\circ\text{C}$ 의 온도에서 3시간 동안 서냉하였다. 또한 유리 스프레이 코팅을 위한 유리 프리트(frit) 제조를

Table 2
Plasma etching conditions

Etching condition	
Parameters	Condition
RF power (W)	600
RF power, bias (W)	200
CF ₄ (SCCM)	30
Ar (SCCM)	10
O ₂ (SCCM)	5
Pressure (mTorr)	30
Time (min)	60

위하여 유리 용융물을 롤 크러싱(roll crushing)하여 급랭하였다. 급랭된 유리를 지르코니아질 용기와 지름 5, 10 mm의 볼로 72시간 밀링하여 분말 입도의 (d_{50})이 1~2 μm 인 유리 분말을 제조하였다.

스프레이 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 $25 \times 25 \times 0.65(\text{mm})$ 의 알루미늄 기판이었다. 건조막 두께를 측정하기 위하여 알루미늄 기판 중앙에 1 mm 폭의 테이프로 마스킹 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.

유리 코팅체는 400°C에서 2시간 동안 탈바인딩 하였으며, 850~1300°C 온도범위에서 0, 1, 2, 4 시간씩 소성되었다. 이 때 승온 속도는 10°C/min으로 하였다. 소성 후 코팅막의 표면 조도는 조도계(SJ-410, Mitutoyo, Japan)로 측정하였다.

내플라즈마 에칭 시험용 CAS 유리와 표준 물질인 다결정 알루미늄 소결체와 단결정 사파이어 표면은 경면 연마하였다. CAS 유리 코팅 소성체와 연마된 샘플은 5 개 층의 캡톤 테이프를 통해서 1 mm 정도의 너비를 남기고 마스킹 되었다. 플라즈마 건식 식각 테스트는 에칭 장치(Multiplex ICP, Surface Tech Sys, USA)를 사용하였다. 플라즈마 에칭 조건은 Table 2에 나타내었다. 내플라즈마 특성을 분석하기 위해 α -step(surfcorder ET

Table 1
Glass compositions and thermal properties of CAS glass

CAS glass	SiO ₂ (mol.%)	Al ₂ O ₃ (mol.%)	CaO (mol.%)	NBO/O (%)	CTE ($\alpha_{100-300}$)	T_g	T_{dsp}	Half sphere temp.
						10 ¹³ poise	10 ¹¹ poise	10 ³ poise
Composition/ Thermal properties	59.8	14	26.2	14	6.1	827°C	864°C	1400°C ↑

3000, Kosaka Lab., Japan)를 사용하여 식각된 깊이를 측정하여 식각율을 산출하였다. 표준 물질과 CAS 유리, 소성막들의 예칭 전과 후 표면 미세구조를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)(JSM-6701F, JEOL, Japan)으로 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이전 실험 결과 및 고찰 요약[9]

본 논문의 이해를 돕고자 선행 연구[9]인 CAS 유리 분체의 스프레이 코팅 후 소결 거동에 대해 요약하여 설명하면 다음과 같다.

CAS 유리 코팅막은 850~900°C에서 탈바인딩 부족에

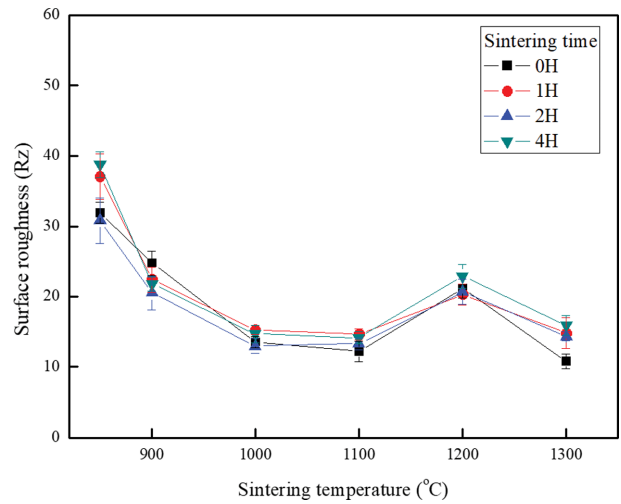


Fig. 1. Surface roughness of glass coating films according to sintering temperature and time.

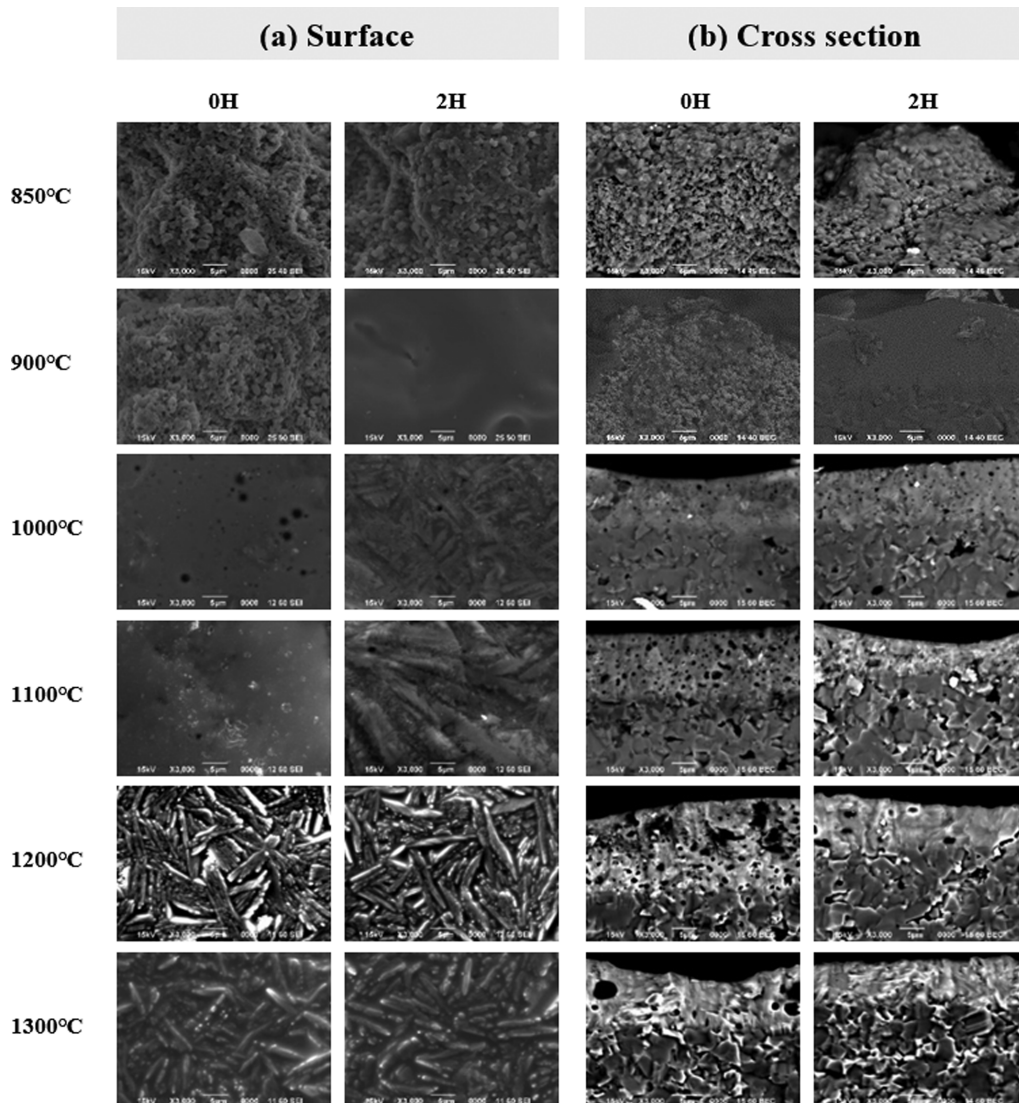


Fig. 2. (a) Surface microstructure (SEI $\times 3000$) and (b) cross section microstructure (BEI $\times 3000$) of CAS glass coating films according to sintering temperature and time (0, 2 h).

의한 불완전한 소결을 보이며 높은 표면 조도를 나타냈다. 1000°C 이상의 온도에선 표면에서 viscous 소결과 결정화가 발생하며 비교적 낮은 표면 조도를 나타내었다. 유리 소성막 표면 조도는 소성 온도가 증가할수록 전반적으로 감소하는 경향을 보였다. 유리 소성막은 1200°C에서 유리 내부의 기포의 크기가 다시 커지며 팽창하였고 이와 더불어 조도가 증가하였다(Fig. 1, 2)[9].

CAS 유리 코팅막의 소성 중 팽창은 두번 있었는데, 첫 번째는 유리 연화점 근처에서 binder의 불완전 연소에 따른 잔탄에 의한 팽창이었다. 두 번째는 결정화 온도 부근인 1100°C에서 크리스토팔라이트 발생과 나머지 유리의 점도 감소에 의한 잔류 기포 팽창이었다. CAS 유리 소성막은 저온 발포와 고온 결정화로 소성막의 조도 변화가 유발됨을 확인하였다.

정리하면 CAS 유리 코팅막은 소성 온도 상승에 따라 (1) 표면 치밀화, (2) 내부 잔류 가스 발포, (3) 표면 붕괴, (4) 연화, (5) 결정화, (5-1) 잔류유리층의 저 점도화, (6) 액상온도 이상에서 결정 재용융 되고 조도는 낮아졌다(Fig. 1, 2)[10-20].

3.2. 결과 및 고찰

Figure 3은 표준 물질인 쿼츠, 다결정 알루미늄 산화물, 사파이어와 CAS 유리 벌크와 유리 코팅막들에 대한 식각율을 보여준다. 쿼츠, 다결정 알루미늄 산화물과 사파이어 각각 식각율이 86.55, 37.61, 10.12 nm/min이다. 참고 물질의 식각율이 CAS 유리 벌크에 비해 상대적으로 높다. 유리 벌크는 9.68 nm/min로 낮은 식각율을 보인다. 반면 CAS 소성막들의 식각율은 71.53~249.92 nm/min으로 유리 벌크 보다 비교적 더 빠르게 식각되는 것을 알 수 있다. CAS 소성막들은 소성 온도 대역이 증가할수록 식각율이 감소하는 경향을 보이나, 1100~1200°C 소성 온도 대역에서는 식각율이 높아지는 것을 확인할

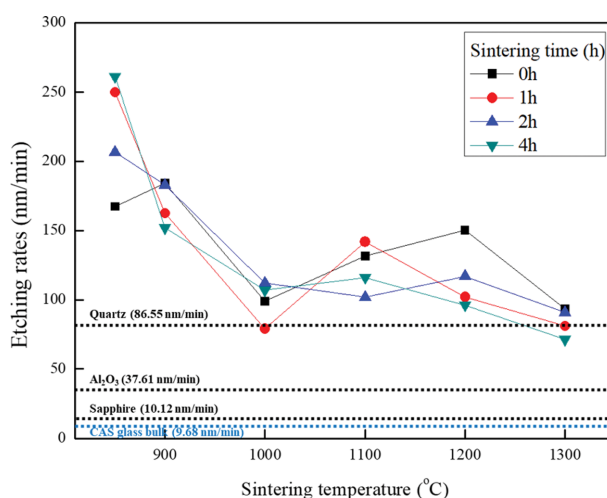


Fig. 3. Etch rates of the references (CAS glass bulk, sapphire, Al₂O₃, and quartz) and the CAS coating films according to sintering temperatures and time.

수 있다(Fig. 3).

표준 물질인 쿼츠, 다결정 알루미늄 산화물, 사파이어의 플라즈마 식각 전 후 미세구조 변화를 비교하였다(Fig. 4). 식각 후 쿼츠의 표면에서 기공이 커지고 깊게 패이는 등의 많은 침식이 관찰되었다. 이러한 침식은 CF₄ 플라즈마 식각 시 이온 충격(ion bombardment)에 의한 것으로 생각된다. Choi의 연구에서도 제시하였듯이 쿼츠 표면의 과도한 식각은 CF₄ 플라즈마의 반응 시에 생성되는 불화물인 SiF₄의 비등점이 -86°C로 매우 낮을 뿐 아니라 SiF₄의 바인딩(Binding)에너지가 낮아 Ar 이온의 충격에 의해서 표면에서 빠르게 휘발되기 때문으로 생각된다[6,7]. 이에 따라 국부적인 식각이 일어나 깊은 침식이 발생한 것으로 판단된다. 다결정 Al₂O₃의 경우 식각 후 표면에 다량의 침식이 생겼고 기공의 노출이 명확해졌다. 이러한 침식은 CF₄ 플라즈마 식각 시 결정립계에 이온 충격의 영향이 집중되며 생긴 것으로 생각된

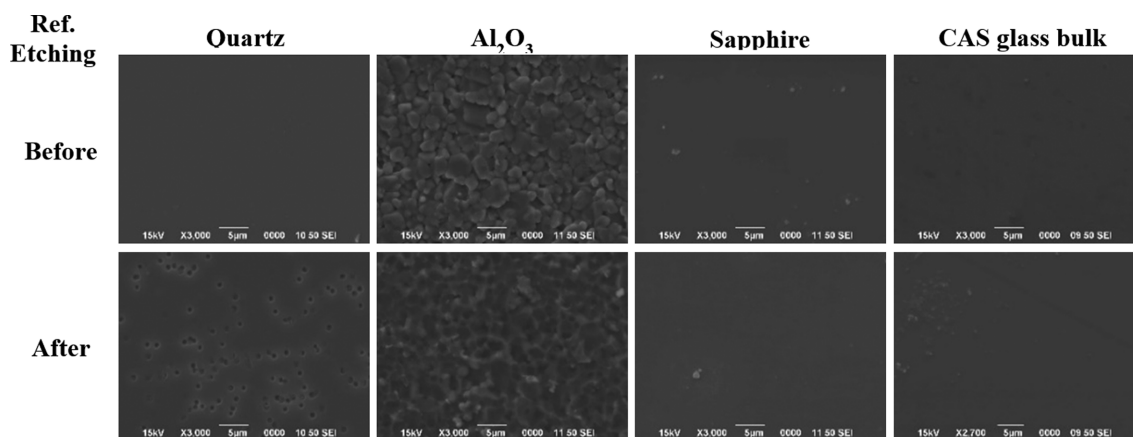


Fig. 4. Surface microstructure of reference samples, CAS glass bulk (SEI ×3000).

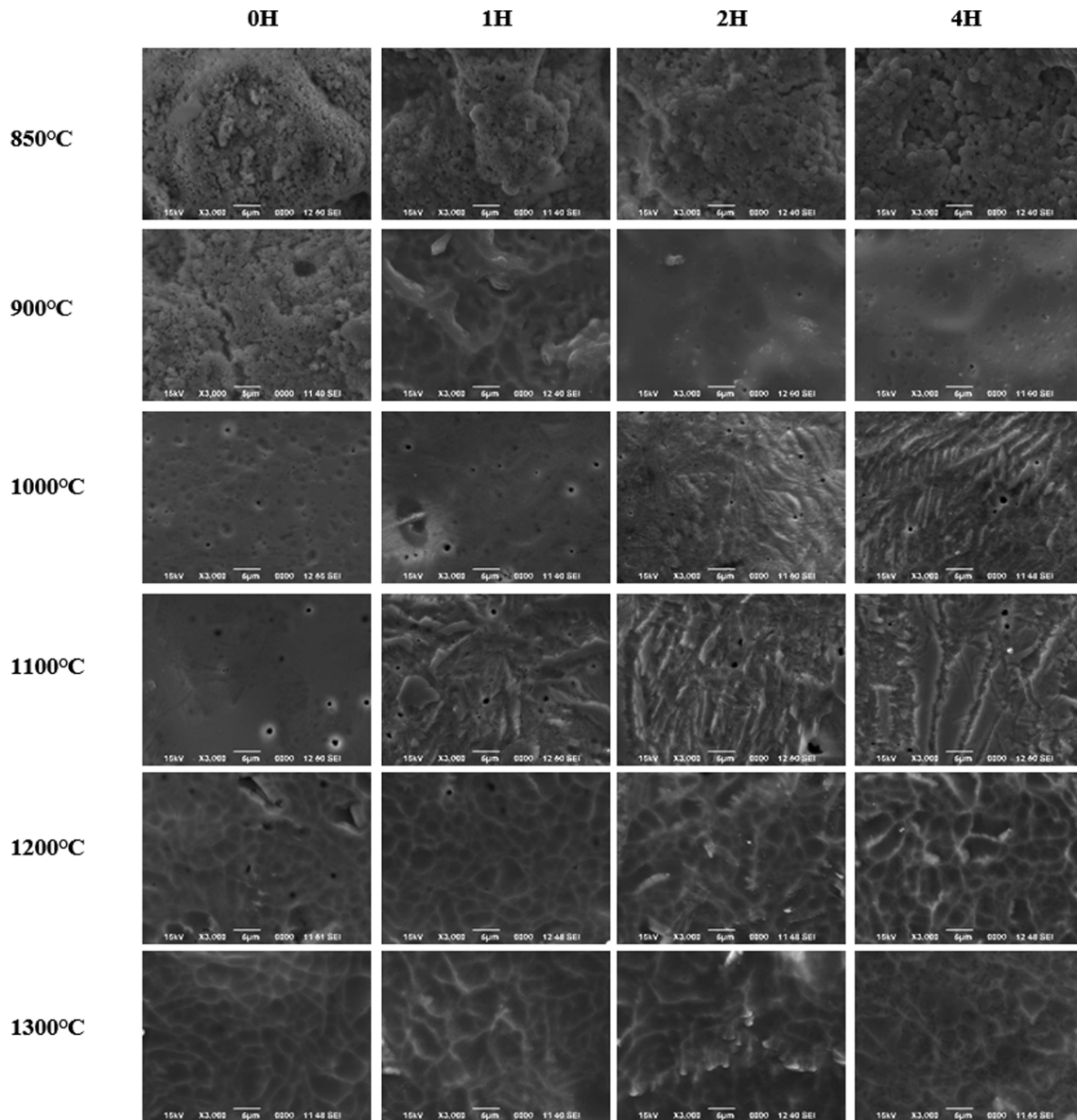


Fig. 5. Surface microstructure of etched CAS glass coating according to sintering temperature and time (SEI $\times 3000$).

다. 반면 사파이어의 경우 식각 전 후 비슷한 표면을 갖는다. 사파이어는 결정립계가 없는 단결정이기 때문에 다결정 Al_2O_3 보다 비교적 낮은 식각율을 갖는 것으로 판단된다. CAS 유리 벌크와 소성막의 플라즈마 식각 전 후 미세구조 변화를 비교하였다. Figure 4에서 CAS 유리의 에칭 후 표면이 깨끗한 이유는 CF_4 플라즈마와 반응시에 생성되는 CaF_2 와 AlF_3 등의 비등점이 각각 2533°C 와 1275°C 로 높으며, Ca의 유리 내 결합력이 높기 때문인 것으로 추정하고 있다[7]. 이 때문에 식각 후에도 불화물이 표면에 남아 내플라즈마 특성에 기인하고 있는 것으로 판단한다[6,7].

Figure 3, 5에서 보면 CAS 소성막은 유리 벌크 보다 빠르게 식각 되었으며, 식각 후 표면 미세구조에서 많은

침식의 흔적을 나타내었다. $850\sim 900^\circ\text{C}$ 에서 소성막 표면은 식각에 의하여 유리 내부에 잔존하는 기포가 명확해지고 침식되었다. 또한 1000°C 이상의 온도에서 표면은 결정 중심으로 식각이 이루어져 결정 흔적이 사라지고 표면에 dimpling이 형성되었다. 한편, $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 소성 온도 대역에서 결정 발생이 가장 뚜렷하며, 소성막의 표면에서 주로 Ca 성분의 함량이 적고, Si 함량이 많은 크리스토팔라이트 결정이 형성되었다[16,18,20]. CF_4 플라즈마 식각 시 SiO_2 성분은 매우 낮은 내플라즈마 특성을 보이기 때문에 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 에서의 소성막은 높은 침식 속도를 보인다고 생각된다. SiO_2 성분은 매우 낮은 내플라즈마 특성을 보이기 때문에 CF_4 플라즈마 식각에 높은 침식 속도를 나타낸 것으로 생각된다(Fig. 2)[7].

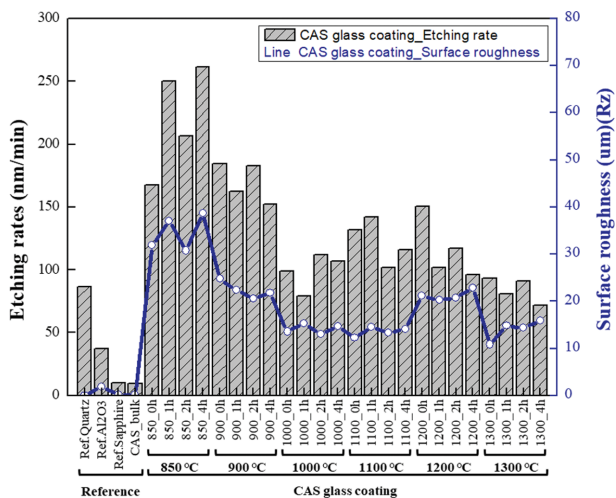


Fig. 6. Etching rate and surface roughness of reference, CAS glass and coating film according to sintering temperature and time.

따라서 CAS 유리 소성막은 유리 벌크에 비해 낮은 내플라즈마 특성을 갖는 것으로 판단된다.

Figure 6에서 CAS 유리 소성막의 표면 조도와 식각율은 850~900°C 온도대역에서 각각 가장 큰 값을 보이며, 또한 1200°C에서는 값이 증가하다 감소하며 비슷한 경향을 나타낸다. 소성막의 표면 조도 증가가 식각을 가속화하며 내플라즈마 특성에 영향을 주는 것으로 추정된다.

CAS 유리 소성막의 조도와 CF₄ 플라즈마 에칭 후 식각율 간의 상관관계에 대해서 통계적 분석을 행하였다. 상관관계는 minitab의 적합 선 평가를 통하여 분석되었다. Figure 7에서 유리 코팅막의 조도와 식각율의 선형 적합 선은 R²(수정) = 78.6 %의 값을 나타낸다. 적합 선은 높은 R² 값을 갖으며, 이에 따라 X, Y 데이터가 선

형 그래프에 잘 적합되는 것을 알 수 있다. 결과적으로, CAS 유리 소성막의 조도와 식각율은 통계학적으로 상관성이 높은 것으로 판단된다.

4. 결 론

CAS 유리 벌크와 스프레이 코팅한 소성막의 내플라즈마 특성을 비교해보았다. CAS 유리 분체를 점성 소결에 의해 소결이 되었을 때 유리 벌크 시료와 같은 내플라즈마 특성이 발현될 것으로 기대하였으나, CAS 유리 벌크와 비교하여 소성막은 에칭속도가 최대 25배 빠르며 내플라즈마 특성이 떨어지는 것을 확인하였고 그 이유는 다음과 같다.

1) CAS 유리 소성막의 표면 조도 값과 식각율 간에는 통계학적으로 높은 상관성을 나타내며 소성막의 높은 표면조도가 빠른 식각을 유발하는 것으로 확인되었다.

2) 또한, CAS계 유리 코팅막은 조도가 낮은 고온 소성 일지라도, Ca 성분의 함량이 적고, Si 함량이 많은 크리스토팔라이트 결정의 형성으로 인하여 Ca과 Ca 불화물에 의한 내플라즈마 효과가 감소한 것으로 판단된다.

따라서 CAS 소성막이 벌크와 같은 내플라즈마 특성을 발현시키기 위해선 조도가 낮은 표면을 형성과 SiO₂ 성분이 높은 결정이 생성을 억제하기 위한 을 위한 추가 연구가 필요할 것으로 생각한다.

감사의 글

이 연구는 중소기업청(SMBA)이 후원하는 월드클래스

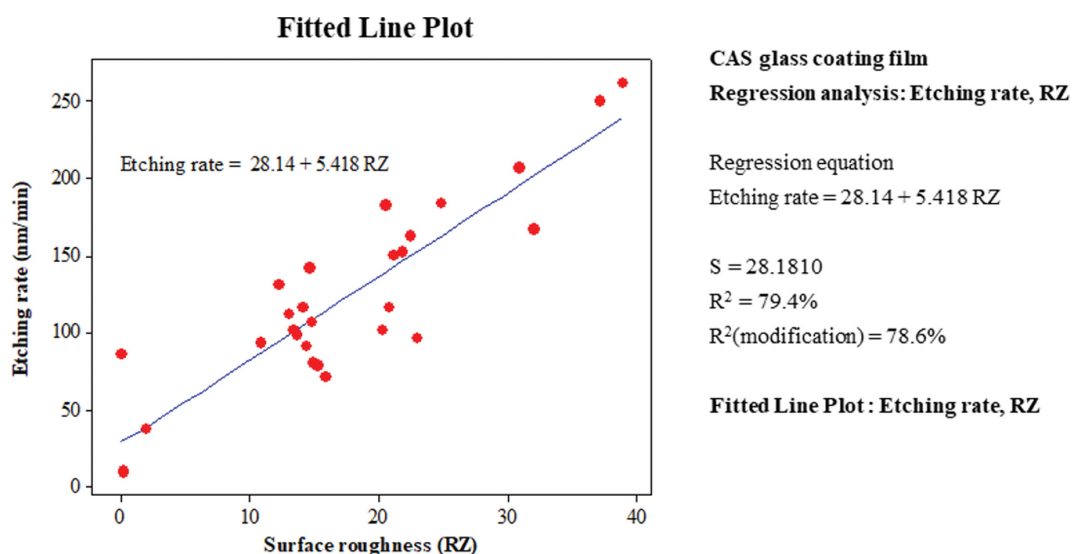


Fig. 7. Correlation between etching rate and surface roughness of CAS glass coating film.

300 프로젝트 연구개발(R&D) 지원사업에서 지원되었다. [프로젝트 번호: S2520985, 프로젝트 이름: 반도체디스플레이 제조 장비용 600phi 이상의 입체 형상 부품 및 6세대 이상의 초대면적 부품에 대한 플라즈마 내식성의 표면처리기술 개발].

References

- [1] T. Nam, H. Lee, T. Choi, S. Seo, C.M. Yoon, Y. Choi, H. Jeong, H.K. Lingam, V.R. Chitturi, A. Korolev, J.H. Ahn and H. Kim, "Low-temperature, high-growth-rate ALD of SiO_2 using aminodisilane precursor", *Appl. Surf. Sci.* 485 (2019) 381.
- [2] R. Pierron, S. Lecler, J. Zelgowski, P. Pfeiffer and F. Mermet, "Etching of semiconductors and metals by the Photonic Jet with shaped optical fiber tips", *Appl. Surf. Sci.* 418 (2017) 452.
- [3] K.C. Yang, Y.J. Shin, H.W. Tak, W. Lee, S.B. Lee and G.Y. Yeom, "Effects of superimposed dual-frequency (13.56/2 MHz) inductively coupled plasma source on the uniformity of Ar/CF_4 plasma", *Vacuum* 168 (2019) 108802.
- [4] 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_2O_3 coatings fabricated by plasma suspension spray", *J. Korean Ceram. Soc.* 53 (2016) 641.
- [5] J.K. Lee, S.J. Park, S. Kim, H. Kim and S.M. Lee, "Fragmentation behavior of Y_2O_3 suspension in axially fed suspension plasma spray", *Surf. Coat. Technol.* 309 (2017) 456.
- [6] 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^+ ", *J. Non-Cryst. Solids* 521 (2019) 119498.
- [7] J.H. Choi, H.B. Park, H. Na and H.J. Kim, "Plasma corrosion resistance of $\text{RO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (R: Alkaline Earth) under fluorocarbon plasma with Ar^+ : II. Plasma resistant glass", *Corros. Sci.* 146 (2019) 247.
- [8] H. Na, J. Park, S.C. Choi and H.J. Kim, "The Effect of composition of Plasma Resistance of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses under Fluorocarbon Plasma with Ar^+ ", *Appl. Surf. Sci.* 476 (2019) 663.
- [9] H. Na, J. Park, S.C. Choi and H.J. Kim, "A study of sintering behavior of spray coating in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses on Al_2O_3 substrate", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 29 (2019) 298.
- [10] S. Satsuka, T. Sakaino and K. Takahashi, "Glass handbook", ed. 3 (Asakura Shoten, Tokyo, 1975) p. 888.
- [11] Y. Masayuki, "For the first time to make glass", *Ceramics Basic Lecture/Tokyo Institute of Technology School of Engineering, Department of Inorganic Materials Engineering*, ed. 4 (Uchida Old Crane Field, Tokyo, 1991).
- [12] 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.
- [13] 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).
- [14] 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.
- [15] E.D. Zanotto and A. Galhardi, "Experimental test of the general theory of transformation kinetics: Homogeneous nucleation in a $\text{Na}_2\text{O-2CaO-3SiO}_2$ glass", *J. Non-Cryst. Solids* 104 (1988) 73.
- [16] M.O. Prado and E.D. Zanotto, "Glass sintering with concurrent crystallization", *C. R. Chimie* 5 (2002) 773.
- [17] E.M. Rabinovich, "Preparation of glass by sintering", *J. Mate. Sci.* 20 (1985) 4259.
- [18] 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 (α) and Ca/Al-doped cristobalite", *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 1361.
- [19] S.H. Abd E Rahim, A.A. Melegry and E.M.A. Hamzawy, "Wollastonite-pseudowollastonite from silica fume, limestone and glass cullet composite", *Inter Ceram* (2017) 232.
- [20] F. Pei, "Influence of low magnesia content on the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics: Its crystallization behavior, microstructure and physical properties", *Ceram. Inter.* 44 (2018) 20132.