

사진식각 공정에 의한 유리 미세구조물 제작 기술

오재열 · 조영래 · 김희수 · 정효수

고등기술연구원 전자재료연구실

Fabrication Technology of Glass Micro-framework by Photolithographic Process

Jae-Yeol Oh, Young-Rae Cho, Heui-Soo Kim and Hyo-Soo Jeong

Electronic Materials Lab., Institute for Advanced Engineering, Yongin P.O.Box 25, Kyonggi-Do 449-020

(1998년 5월 25일 받음, 1998년 7월 24일 최종수정본 받음)

초 록 사진식각 공정으로 종횡비가 매우 큰 유리 미세구조물을 제작하였다. 미세구조물의 제작에는 압축응력에 강하고 전기적 절연체인 감광성 유리를 사용하였다. 감광성 유리는 석영기판 위에 크롬이 패터닝된 마스크를 사용하여 파장이 312nm인 자외선에 노광되었다. 500°C 이상의 열처리공정을 거친 후 초음파 분위기에서 10%의 불산용액으로 식각함으로써 유리 미세구조물을 제작하였다. 미세구조물의 최종 형상은 감광성 유리의 두께, 마스크 패턴, 자외선 노광조건 및 식각조건에 크게 의존하였으며, 종횡비가 30 이상인 스트라이프 구조의 유리 미세구조물을 제작할 수 있었다.

Abstract High aspect ratio microstructures were fabricated by photolithography. The material for the microstructure was photosensitive glass which has good mechanical and electrical insulation properties. The photosensitive glass was exposed to ultraviolet light at 312nm through a chromium mask in which the structures are drawn. After heat treatment process over 500°C, the photosensitive glass was etched in a 10% hydrofluoric acid solution with ultrasonic conditions. Final dimension of the micro-framework was greatly dependent on the thickness of photosensitive glass, mask pattern, ultraviolet light exposure and etching conditions. The maximum aspect ratio of the micro-framework obtained from this work was over 30.

1. 서 론

유리는 압축응력에 강하면서 동시에 다른 재료에 비해 가스의 발생이 적기 때문에 진공용기나 진공관련 소자의 제작에 많이 사용되고 있다. 최근에는 차세대 평판 디스플레이의 개발과 MEMS (micro electro-mechanical systems)의 구현을 위한 미세구조물의 제작과 함께 고종횡비 (high aspect ratio)를 가지는 유리 구조물의 중요성이 점점 커지고 있다.^{1~5)} 차세대 평판 디스플레이로 주목을 받고 있는 FED (field emission display), PDP (plasma display panel), VFD (vacuum fluorescent display) 등은 소자가 진공 중에서 동작되기 때문에 산입화를 위해서는 반드시 높은 수준의 진공패키징 기술이 필요하다. 진공패키징에 사용되는 스페이서는 압축응력에 강해야 하며 동시에 진공을 해치지 않아야 하기 때문에 가스의 발생이 적어야 한다. 또한 평판디스플레이 중 하나인 전계방출소자 (FED)에 사용될 스페이서는 종횡비가 4 이상으로 클수록 좋다. 이유는 시청자가 볼 수 없을 만큼 충분히 작은 크기인 50 μm 정도의 선 폭을 가지면서 높이는 200 μm 이상이 되어야 하기 때문이다. 유리는 재료의 특성상 스페이서로 사용하기에 적합하다. 그래서 최근에는 감광성 유리를 이용한 스페이서의 제작에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 감광성 유리는 일반유리

의 특성인 투명하고 압축응력에 잘 견디며 아웃가싱 (outgassing)이 적은 것은 물론이고 전기적 절연성 및 내열성이 우수하며 식각공정이 편리하여 고진공 디바이스의 부품으로 적합하다. 또한 금속코팅이 쉽고 확산접합이나 솔더링 접합이 가능하므로 헤드폰이나 복사기 헤드 혹은 AFM (atomic force microscope)의 캔틸레버 같은 미세구조물 (microstructure)의 제조분야에 이미 사용하고 있다.⁶⁾ 종래의 사진식각에서 사용하는 포토레지스트와는 달리 두꺼운 감광성 유리를 사용하여 식각을 하기 때문에, 감광성 유리는 포토레지스트에 비해서 다음과 같은 두 가지의 다른 특징을 가진다. 첫째로, 식각될 부분을 노광하기 위해 필요한 노광에너지는 포토레지스트를 노광 (ultraviolet light exposure) 하는데 필요한 에너지보다 훨씬 많은 양의 에너지가 필요하다. 둘째로, 노광된 감광성 유리는 식각 (etching)을 하기 전에 반드시 고온 열처리 (heat treatment)를 해야 한다는 것이다. 본 연구에서는 감광성 유리 (photosensitive glass)를 사용하여 종횡비가 30 이상인 3차원 미세구조물을 제작하는 방법에 대해서 연구 하였으며, 마스크 패턴의 형상과 노광조건이 최종 구조물의 형상에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

Table 1. Main characteristics and components of the photosensitive glass.

main characteristics		main components
Young's modulus [10^3N/mm^2]	78	SiO_2 : 75~85%
Density [g/cm^3]	2.37	Li_2O : 7~11%
Thermal expansion α_{20-300} [$10^{-6}/\text{K}$]	8.6	Al_2O_3 : 3~6%
Dielectric constant 1MHz, 20°C	6.5	Na_2O : 1~2%
		Ag_2O : 0.05~0.15%

Table 2. Line width of mask and patterned structure for stripe-shaped framework.

Mask	Patterned structure		Side Etching
	surface	middle	
50 μm (pitch 600 μm)	8 μm	30 μm	22 μm
100 μm (pitch 600 μm)	55 μm	100 μm	50 μm
150 μm (pitch 1200 μm)	97 μm	150 μm	50 μm

2. 실험 방법

2.1 유리구조물의 재료

구조물의 제작에 사용한 재료는 자외선에 노출시 영향을 받는 감광성 유리이다. 표 1은 사용한 감광성 유리의 주요 특성과 성분을 나타낸 것이다. 감광성 유리는 리튬-알루미늄 실리케이트 계열로 감광성을 가지게 하는 정제된 불순물이 미량 첨가되어 있다. 미소량의 불순물은 노광 단계와 열처리 단계에서 감광성 유리의 미세구조 변화에 매우 중요한 역할을 하며, 본 연구에서는 두께가 1000 μm 인 감광성 유리를 사용하였다.

2.2 제작공정

감광성 유리를 사용한 구조물의 제작공정은 고온열처리 공정만 제외하면 종래의 포토레지스트를 이용한 사진식각 (photolithography) 공정과 매우 유사하다. 즉 마스크 제작, 자외선 노광, 열처리, 식각의 과정을 거친다. 마스크는 석영기판 (quartz plate) 에 크롬을 원하는 형상으로 패턴닝 하여 제작되었다. 감광성 유리의 노광에는 312nm 파장의 광을 사용하였다. 이 광은 포토레지스트에 사용되는 365nm 파장 보다 큰 에너지를 갖는다. 두께가 1000 μm 인 감광성 유리는 2 J/cm²의 에너지가 필요하다. 이와 같이 큰 에너지가 필요하기 때문에 40분정도 노광시켰다. 노광시 마스크에 접촉된 감광성 유리와 광원을 일정한 방향으로 각도를 변화시킴으로써 최종 패턴된 구조물의 표면형상을 조절하려고 하였다. 대부분의 경우는 자외선의 노광방향에 대해 수직하게 감광성 유리를 설치하였으나, 2단계의 요철을 갖는 구조물을 제작하기 위해서 감광성 유리를 8° 정도 기울여서 노광 하였다. 열처리 공정은 3°C/분으로 500°C까지 승온시킨 후 1시간 유지하고, 이어서 600°C까지 승온한 후에 1시간 유지한 후 노냉시켰다. 식각은 10%의 농도를 갖는 상온의 불산수용액을 초음파 장치에 넣어서 약 50분 동안 하였다.

3. 결과 및 고찰

스트라이프 구조와 그물구조를 갖는 마스크 패턴을 사용해서 유리 미세구조물을 제작하였다. 선폭과 피치를 변수로

한 마스크 패턴을 사용해서 제작한 미세구조물에 대한 실험 결과는 다음과 같다.

3.1 스트라이프 구조

표 2는 선폭과 피치가 서로 다른 3가지 종류의 마스크를 사용해서 제작한 감광성 유리 미세구조물의 선폭의 변화를 보인 것이다. 마스크의 선폭이 50 μm , 100 μm , 150 μm 일 때 식각된 미세구조물의 표면 (surface) 을 관찰한 결과 선폭은 각각 8 μm , 55 μm , 97 μm 으로 나타났으며, 표면에서 0.5 mm 부분인 미세구조물의 중간 (middle) 의 선폭은 각각 30 μm , 105 μm , 147 μm 으로 나타났다. 제작한 미세구조물의 표면과 중간에서 선폭의 차이가 생기는 이유는 시편을 식각액에 넣는 순간부터 시편의 양쪽 표면은 동시에 식각이 시작되지만, 중간부분은 가장 나중에 식각이 시작되기 때문에 식각액과 접촉되는 시간이 상대적으로 짧아지기 때문이다. 즉 시편의 표면부분은 노광된 부분을 따라서 시편의 두께 방향으로 빠른 식각이 일어나는 동시에 시편의 두께에 수직한 방향인 비노광된 선폭방향으로도 느린 식각이 일어난다. 표 2에서 선폭이 100 μm 과 150 μm 인 마스크를 사용해서 제작한 미세구조물의 경우 미세구조물의 중간과 표면의 선폭 차이인 측면식각 (side etching) 의량은 50 μm 이다. 이 결과로부터 노광된 부분의 식각속도가 비노광된 부분의 식각속도보다 20배 빠르다는 것을 알 수 있다. 즉 본 연구에서 사용한 식각조건에서는 노광된 부분을 두께방향으로 1000 μm 식각하는 동안 비노광된 부분은 선폭방향으로 50 μm 식각되었기 때문에 선택적 식각율은 20정도가 됨을 알 수 있다. 또한 두께가 1000 μm 인 시편을 양쪽 면에서 동시에 식각이 진행되게 하여 50분만에 완전히 식각할 수 있었기 때문에 식각속도는 1분당 10 μm 임을 알 수 있다.

표 2에서 선폭이 50 μm 인 마스크를 사용해서 제작한 미세구조물의 경우는 앞에서 설명한 선폭이 100 μm 과 150 μm 인 마스크를 사용한 경우와 선택적 식각율의 관점에서 볼 때 특이한 양상을 보이고 있다. 즉 두께가 1000 μm 인 시편을 사용한 본 연구에서 열처리한 후 선택적 식각율이 20인 식각액을 사용해 식각을 하게 되면 제작된 미세구조물의 선폭은 표면에서는 0 μm 이 되고, 중간에서는 50 μm 이 될 것으로 예상된다. 그러나 표 2에서 보면 시편의 중간에서 측정

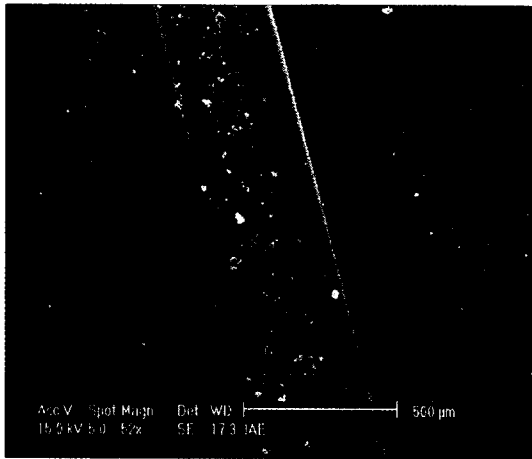


Fig. 1. Surface morphology of photosensitive glass after heat treatment.

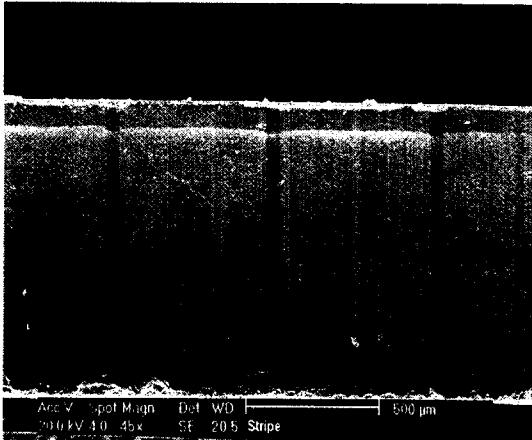


Fig. 2. Cross section view of UV exposed and non-exposed parts after heat treatment, (white color : exposed part, black color : non-exposed part).

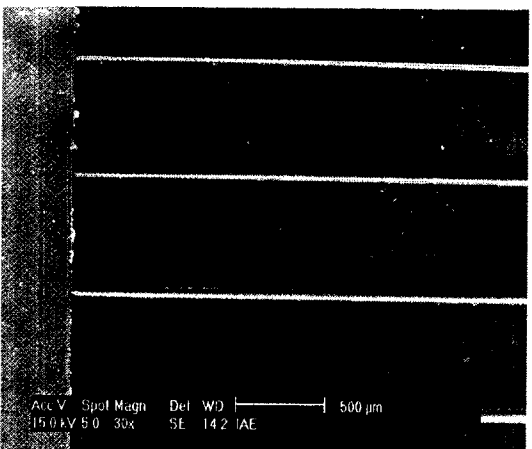


Fig. 3. Photo of stripe-shaped framework, (line width : 30 μm , pitch : 600 μm).

된 선폭은 30 μm 으로 예상보다 작게 나타났다. 먼저 표면에서 측정된 선폭이 0 μm 이 아니고 8 μm 으로 나타난 이유는

본 연구의 경우 표면선폭의 측정은 최종적으로 제작된 미세구조물의 표면에서 선폭을 측정하였기 때문이다. 따라서 여기서 측정된 표면선폭은 두께가 1000 μm 인 시편의 표면에서 측정된 것이 아니라, 식각공정시 원래의 표면은 식각되어 없어지고 난후 새롭게 생긴 표면에서 측정된 선폭을 의미한다. 시편의 중간에서 측정된 미세구조물의 선폭이 50 μm 이 아니고 이보다 작은 30 μm 으로 나타난 이유는 본 연구에서 사용한 식각액의 양이 모자라서 생긴 현상으로 보인다. 농도가 10%인 불산을 식각액으로 사용할 때 곧 바로 사용하면 불산의 농도는 10%로 유지되지만, 선폭이 50 μm 인 마스크를 사용해서 열처리한 시편을 일단 식각하게 되면 식각액의 농도는 식각시 생긴 반응생성물에 의해서 변하게 된다. 본 연구의 경우 사용한 식각액을 별도의 처리 없이 계속적으로 사용하였기 때문에 나중에 식각시킨 선폭이 100 μm , 150 μm 인 마스크를 사용한 경우 식각액의 농도변화로 인해 식각율이 낮게 나타났을 것으로 생각된다. 이렇게 볼 때 10%의 농도를 갖는 신선한 불산을 식각액으로 사용하면 식각율이 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ 보다 크게 됨을 알 수 있다. 따라서 표 2에서 선폭이 50 μm 인 마스크를 사용하여 제작한 미세구조물에서 중간부분의 선폭이 50 μm 보다 작은 30 μm 으로 나타난 이유는 너무 오랫동안 과도식각(over etching)을 하였기 때문에 생긴 것으로 판단된다.

그림 1은 열처리공정을 마친 후의 감광성 유리표면의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 노광된 부분은 검정색으로 변화하였고 노광되지 않은 부분(가운데 위에서 아래로 뻗은 350 μm 폭의 밴드모양)은 본래의 색깔인 투명한 유리색 그대로를 유지한다. 그림 2는 열처리 공정을 마친 후 감광성 유리의 단면을 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 단면 사진에서 흰색과 검은색의 반복적인 패턴을 관찰할 수 있으며, 폭이 좁고 검은색 부분은 자외선 노광시 마스크에 가려져 노광이 되지 않은 부분이다. 열처리 공정후 노광된 부분과 노광되지 않은 부분의 색깔이 서로 다른 이유는 자외선 노광을 받지 않은 부분은 원래의 상태로 비정질인데 비해서, 자외선에 노광된 부분은 열처리 공정시 결정화되었기 때문이며, 식각공정시 결정화된 부분은 비정질 부분에 비해서 20배 이상 빨리 식각 된다는 연구보고도 있다.¹⁾ 사진의 단면부분에서 식각공정시 식각이 되지 않고 최종적으로 남아 있을 구조물의 선폭부분은 자외선 노광이 안된 비정질 부분이다. 그림 3은 선폭이 50 μm 이고 피치가 600 μm 인 마스크 패턴을 사용하여 제작한 미세구조물의 사진이다. 그림 3과 표 2에서 보듯이 미세구조물 표면에서의 선폭은 8 μm 였으며, 중간에서의 선폭은 30 μm 인 미세구조물을 성공적으로 제작할 수 있었으며, 이때 미세구조물의 선폭에 대한 두께의 비율인 중횡비는 약 33이다.

이상의 결과로부터 제작한 미세구조물의 피치는 마스크 패턴에 의해 결정되지만 미세구조물의 표면과 중간에서의 선폭은 노광량, 식각액의 청결도 및 선택적 식각율에 크게 의존함을 확인하였다.

3.2 그물구조

스트라이프 구조물에 비해서 압축응력에 더욱 잘 견디는

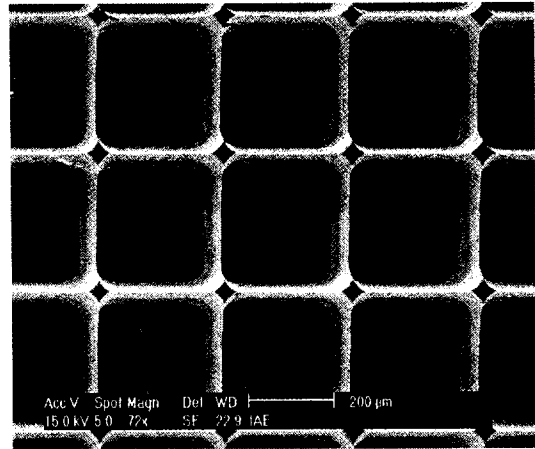
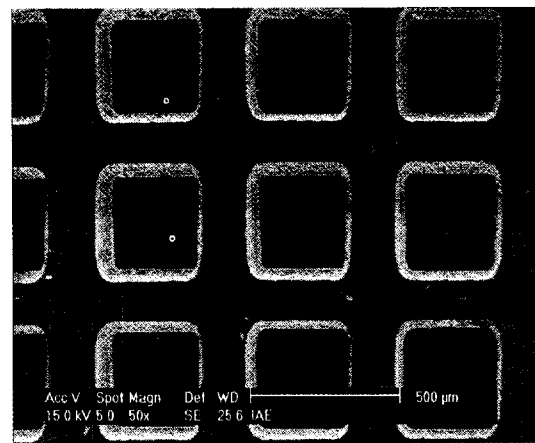
Table 3. Line width of mask and patterned structure for net-shaped framework.

Mask	Patterned structure		Side Etching
	surface	middle	
100 μm (pitch 300 μm)	35 μm	100 μm	65 μm
200 μm (pitch 5200 μm)	150 μm	200 μm	50 μm
240 μm (pitch 500 μm)	170 μm	240 μm	70 μm

구조물을 제작하기 위한 방법으로 그물구조를 갖는 미세구조물을 제작하였다. 표 3은 마스크의 선폭과 피치를 변수로 하여 수직방향으로 자외선 노광을 하였을 때 제작된 감광성 유리 구조물의 선폭과 피치를 나타낸 것이다. 선폭이 200 μm 이고 피치가 5200 μm 인 경우는 측면식각이 50 μm 으로 예측한 양만큼 일어났지만, 선폭이 500 μm 이하인 100 μm 선폭에 피치가 300 μm 인 경우와 240 μm 의 선폭에 피치가 500 μm 인 그물구조를 제작한 경우는 과도한 측면식각이 일어났다. 선폭이 500 μm 이하인 그물구조에서 과도한 측면식각이 일어난 이유는 그물구조의 피치 변화에 따라 계면(식각액과 식각될 감광성 유리가 인접한 경계) 부분에서 식각액의 확산저동이 서로 다르게 일어나기 때문이다. 즉 식각이 일정한 속도로 진행되기 위해서는 신선한 식각액이 계속적으로 식각할 감광성유리의 계면으로 공급되어야 한다. 그런데 피치가 500 μm 이고 마스크의 선폭이 240 μm 인 경우는 식각이 진행됨에 따라 $260 \times 260 \mu\text{m}^2$ 인 홈이 생성되어 계속적으로 깊어진다. 식각된 홈의 면적이 작을수록 확산에 의해서 먼저 식각된 이 홈으로 식각액이 침투되기가 어렵기 때문에 피치가 작을수록 노광된 부분의 식각속도가 줄어든다. 따라서 동일한 두께를 갖는 감광성유리를 노광시켜 식각하는데 걸리는 시간은 그물구조의 피치가 작을수록 길어진다. 결론적으로 피치가 작을수록 식각시간이 길어지기 때문에 측면식각이 과다하게 된다고 생각된다.

그림 4는 선폭의 종횡비가 약 33인 그물구조 미세구조물로 선폭이 100 μm 에 피치가 300 μm 인, 즉 식각이 될 구멍의 크기가 $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ 인 패턴을 갖는 마스크를 사용해서 제작한 감광성 유리 구조물의 사진이다. 그림에서 시편의 표면에서 관찰된 식각된 사각홈의 면적은 마스크의 사각홈의 면적인 $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ 보다 크게 나타남을 볼 수 있다. 두께가 1000 μm 인 시편을 양면에서 500 μm 씩 식각하면 사각홈이 완성된다. 양면에서 각각 500 μm 씩 식각되는 동안 선택적 식각율이 20인 경우 측면식각은 25 μm 씩 진행되어 사각홈이 형성된다. 따라서 이론적으로는 사각홈의 면적이 중앙에서는 $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ 이지만 양면으로 갈수록 커져서 $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ 이 된다. 그런데 그림 4의 경우는 사각홈의 면적이 $265 \times 265 \mu\text{m}^2$ 인데 이것은 약간의 과도식각이 일어났음을 의미한다.

그림 5와 그림 6은 피치가 500 μm 이며 자외선에 노광될 구멍 크기가 $260 \times 260 \mu\text{m}^2$ 인 마스크를 사용하여 수직방향으로 노광해 제작한 구조물의 사진들이다. 그림 5는 자외선 광원쪽의 사진이며, 그림 6은 동일한 미세구조물에서 광원의 반대쪽 부분의 사진이다. 자외선 노광시 광원 쪽과 반대 쪽에서 식각된 구멍의 크기가 $320 \times 320 \mu\text{m}^2$ 와 330×330

Fig. 4. Photo of net-shaped framework, (line width : 35 μm , pitch : 300 μm).Fig. 5. Front side view of the hole pattern, (hole : $320 \times 320 \mu\text{m}^2$, pitch : 500 μm).

μm^2 으로 매우 비슷함을 알 수 있다. 이는 선택적 식각율이 20이고, 두께가 1000 μm 인 감광성 유리를 패턴의 크기가 $260 \times 260 \mu\text{m}^2$ 인 마스크를 사용해서 사진식각 공정을 할 때 이론적으로 계산한 식각된 구멍의 크기인 $310 \times 310 \mu\text{m}^2$ 과 거의 일치한다.

그림 7은 노광시 자외선의 진행방향에 수직하게 감광성 유리를 설치하는 앞서 방법과는 달리, 감광성 유리를 앞, 뒤로 8° 비스듬하게 10분간 번갈아 노광을 한 후, 이어서 좌, 우로 8° 기울여서 각각 10분간 노광시켜 제작한 구조물의 주사진자현미경 사진이다. 노광시 자외선의 진행방향에 수직하게 감광성 유리를 설치하여 제작한 미세구조물인 그림 4와 비교해 볼 때, 일정한 각도를 주고 노광한 그림 7은

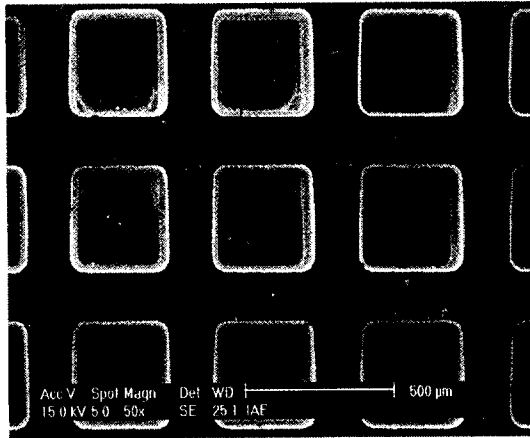


Fig. 6. Back side view of the hole pattern, (hole : $330 \times 330 \mu\text{m}^2$, pitch : $500 \mu\text{m}$).

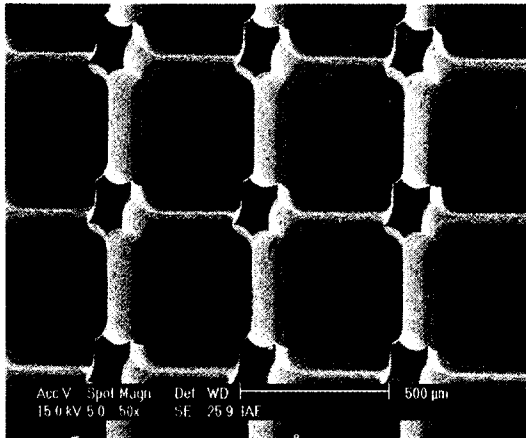


Fig. 7. Photo of net-shaped framework which has surface step of about $50 \mu\text{m}$, (angle of UV exposure : 8° , line width : $70 \mu\text{m}$, pitch : $500 \mu\text{m}$).

표면의 요철 정도가 매우 크다는 것을 알 수 있다. 즉 식각이 되지 않고 남아 있는 부분인 그물구조의 선폭이 교차하는 부분(5각형의 검은 부분)에 비해서 주변의 선폭부분이 식각되어 $50 \mu\text{m}$ 이상의 표면요철을 갖는 구조를 갖는다. 이상의 결과로부터 노광시 감광성 유리를 8° 보다 더 큰 각도로 기울여서 노광을 하게 되면 더욱 큰 표면요철을 갖는 감광성 유리의 미세구조물을 제작할 수 있음을 알 수 있다. 표면에 큰 요철을 갖는 그물형 유리 미세구조물은 기계적으로 안정하고 식각된 구멍과 구멍 사이의 가스 이동이 자유롭기 때문에 평판 디스플레이용 스페이서로 사용하기에 적합하다.

4. 결 론

주파장이 312 nm 인 자외선과 석영기판에 크롬 패터닝한

마스크를 사용하여 두께가 $1000 \mu\text{m}$ 이고 크기가 5인치인 감광성 유리의 구조물을 제작하는 연구를 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 미세구조물의 형태는 스트라이프 구조와 그물구조였는데 각 형태마다 마스크의 선폭과 피치를 변수로 하여 제작하였다. 선폭이 $50 \mu\text{m}$ 인 스트라이프 구조물의 경우 중간에서 선폭이 $30 \mu\text{m}$ 정도이고 종횡비가 33인 미세구조물을 제작할 수 있었다. 또한 선폭이 $100 \mu\text{m}$ 이고 피치가 $300 \mu\text{m}$ 인 그물형 마스크 패턴을 사용해서 선폭이 $35 \mu\text{m}$ 이고 피치가 $365 \mu\text{m}$ 인 그물형 미세구조물을 제작할 수 있었다.

2) 종횡비가 최고 33인 3차원 스트라이프 구조물을 제작할 수 있었다. 최종 식각된 구조물의 선폭은 식각할 감광성 유리의 두께, 사용하는 마스크의 선폭에 크게 영향을 받으며 노광조건 및 식각액의 농도에 따라 영향을 받는다. 노광조건 중에서 노광방향을 변화시킴으로써 그물구조의 표면에 요철의 높이가 $50 \mu\text{m}$ 이상인 미세구조물을 제작할 수 있었다.

3) 식각될 사각홀의 크기가 $260 \times 260 \mu\text{m}^2$ 인 마스크를 사용하여 제작한 미세 구조물에서 광원 쪽과 광원의 반대쪽에서 식각된 구멍의 크기는 $320 \times 320 \mu\text{m}^2$ 내지 $330 \times 330 \mu\text{m}^2$ 로 거의 같았다. 이는 선택적 식각율을 20으로 두고 계산한 크기인 $310 \times 310 \mu\text{m}^2$ 과 잘 일치한다.

4) 노광시 자외선의 진행방향에 대해서 감광성 유리를 약 8° 비스듬히 경사지게 노광한 결과 표면요철이 $50 \mu\text{m}$ 정도인 그물구조의 미세구조물을 제작할 수 있었다. 표면요철의 크기는 노광각도에 의존하며 표면요철을 갖는 유리 미세구조물은 평판표시소자의 스페이서로 사용하기에 적합하다.

참 고 문 헌

1. T. R. Dietrich, M. Abraham, J. Diebel, M. Lacher, and A. Ruf, J. Micromech. Microeng., **3**, 187 (1993)
2. T. R. Dietrich, W. Ehefeld, M. Kraemer and B. Speit, J. Microelectronic Engineering, **30**, 497 (1996)
3. K. Schmidt, Dissertation in Technical University of Ilmenau, 1994
4. M. Garcia, R. Pepi, United States Patent, No. 5,547,483
5. R. Horne, M. Van Andel, G. Van Veen, United States Patent, No. 5,413,513
6. D. Huelsenberg, R. Brunsch, K. Schmidt, F. Reinhold, Silikattechnik, **41**, 187 (1990)