


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C23C 18/18	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 88/ 03962 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Juni 1988 (02.06.88)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP87/00720 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. November 1987 (20.11.87) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 36 39 642.7 (32) Prioritätsdatum: 20. November 1986 (20.11.86) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LICENTIA PATENT-VERWALTUNGS-GMBH [DE/DE]; Theodor-Stern-Kai 1, D-6000 Frankfurt 70 (DE). SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Müllerstraße 170-178, D-1000 Berlin 65 (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BOGENSCHÜTZ, August, Friedrich [DE/DE]; Beethovenstraße 10, D-7931 Oberdischingen (DE). OSTWALD, Robert [DE/DE]; Hasensteige 8, D-7900 Ulm (DE).		(74) Anwalt: AMERSBACH, Werner; Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH, Theodor-Stern-Kai 1, D-6000 Frankfurt 70 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR THE CHEMICAL TREATMENT OF CERAMIC PARTS AND SUBSEQUENT METALLIZATION (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR CHEMISCHEN BEHANDLUNG VON KERAMIKKÖRPERN MIT NACHFOLGENDER METALLISIERUNG (57) Abstract Process for the pre-treatment of ceramic parts, particularly of aluminium nitride parts, for the purpose of secure metallization. The pre-treatment consists of the removal of the inert surface of the ceramic bodies, and the defined roughening of said bodies by means of chemical corrosive action in a specially formulated alkali-hydroxide electrolyte. Aluminium nitride parts thus pre-treated can be securely metallized, in particular by means of hydro-chemistry. (57) Zusammenfassung Vorbehandlungsverfahren für Keramikkörper, insbesondere aus Aluminiumnitrid zwecks hafter Metallisierung. Das Vorbehandlungsverfahren besteht in einer Entfernung der inerten Oberfläche sowie einer definierten Aufrauung der Keramikkörper durch einen chemischen Ätzprozeß in einer Alkalihydroxidschmelze spezieller Zusammensetzung. Dis sol-chermaßen vorbehandelten Aluminiumnitrideile können vorzugsweise naßchemisch sehr hafter metallisiert werden.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

Beschreibung

"Verfahren zur chemischen Behandlung
von Keramikkörpern mit nachfolgender Metallisierung"

Zusatz zu DBP. ... (Patentanmeldung P 35 23 958.1)

- 05 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemischen Behandlung von Keramikkörpern mit nachfolgender Metallisierung nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1

Ein derartiges Verfahren ist bekannt aus dem Hauptpatent
10 DBP (deutsche Patentanmeldung P 35 23 958.1). Das dort beschriebene Verfahren ist insbesondere zur haftfesten Metallisierung von plattenförmigen Keramikkörpern geeignet, die als Substrate für gedruckte Schaltungen in der Elektrotechnik verwendet werden. Bei einem derartigen
15 Anwendungsfall ist es besonders wichtig, daß die Keramikkörper in genau gleichbleibender Weise zunächst vorbehandelt werden, so daß insbe-

...

sondere die sogenannte Brennhaut entfernt wird und eine genau definierte Aufrauung der Oberfläche erfolgt. Dieses erfolgt mit Hilfe einer Alkalihydroxidschmelze, der insbesondere eine genau definierte Wassermenge zugesetzt
05 wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine weitere Ausbildung der Erfindung gemäß dem Hauptpatent anzugeben.

10 Diese Aufgabe wird gelöst durch die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 angegebenen Merkmale.

Zweckmäßige Ausgestaltungen sind den Unteransprüchen entnehmbar.

15

Die Erfindung geht aus von der Erkenntnis, daß eine entscheidende Voraussetzung für eine gleichmäßige und zuverlässig hohe Belegungsdichte von katalytischen Keimen sowie eine gleichmäßig hohe Haftfestigkeit der stromlos-chemisch
20 abgeschiedenen Kupferschicht darin besteht, eine bezüglich Reinigung, Benetzbarkeit und aufrauhenden Ätzangriff der Keramikoberfläche reproduzierbare Vorbehandlung zu erreichen, was in bekannten Verfahren unberücksichtigt ist.

25 Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Die Erfindung beruht darauf, daß insbesondere die sogenannte "glasartige Brennhaut", welche die meisten Keramik-
30 Qualitäten chemisch inert macht, reproduzierbar entfernt wird. Nach diesem Verfahren werden die Keramikoberflächen

...

nicht nur gereinigt, sondern vielmehr durch einen Abtragungsprozeß chemischer Art aktiviert, damit chemische Bindungen zu den Oberflächen freigelegter Keramikristalle erfolgen können. Dieser Abtragungsprozeß darf die Oberflächen aber weder zu stark aufrauen, noch das Materialgefüge lockern, da anderenfalls die erforderlichen mechanischen Verankerungen zu leicht ausbrechen. Ein chemischer Ätzprozeß, durch den primär die "glasartige Brennhaut" entfernt wird, ist daher am geeignetsten. Für das in der Elektronik am meisten angewandte Keramik-Substratmaterial Aluminiumoxid sind aus der Literatur (vgl. z.B. R. Bock: Aufschlußmethoden der anorganischen und organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1972) eine Reihe von Ätzmitteln bekannt, so z.B. Phosphor-, Schwefel-, Salpeter- und Flußsäure oder Ammoniumhydrogenfluorid sowie auch Natronlauge oder eine Natriumhydroxid-Schmelze. Die Säuren erweisen sich aber in der Regel als zu wenig wirksam, während die Alkalien erst bei sehr hoher Temperatur, dann aber bereits zu stark oder ungleichmäßig, die Keramikoberfläche angreifen. Wird das z.B. aus der DE-OS 31 50399 bekannte Verfahren einer Tauchbeschichtung mit Natronlauge angewandt, so muß eine derart hergestellte Schicht erst eingetrocknet werden, wobei die Gefahr der Karbonatisierung besteht, und dann bei sehr hoher Temperatur (ca. 500°C) gebrannt werden, wobei die geringen Alkalihydroxidmengen sich ungleichmäßig verteilen und schnell mit der Unterlage abreagieren, so daß kein weiterer Ätzangriff erfolgen kann. Auch bei dem Verfahren einer Tauchbehandlung in einer Schmelze von Natriumhydroxid kann selbst bei über dem Schmelzpunkt von NaOH ($F_p = 318^\circ\text{C}$) liegenden Temperaturen kein wesentlich stärkerer Ätzangriff erfolgen.

...

Es wurde gefunden, daß sich der Ätzangriff der NaOH-KOH-Schmelze bereits durch einen relativ geringen Wassergehalt beträchtlich steigern läßt. Es wurde außerdem gefunden, daß sich durch den gesteigerten Ätzangriff die Oberfläche
05 auch von Aluminiumnitrid-Keramik viel stärker und vor allem gleichmäßiger aufrauen läßt und durch den dadurch erhöhten Anteil der mechanischen Verankerungen bei Metallisierungen eine erhebliche Steigerung der Haftfestigkeit eintritt.

10

Eine mit einigen Prozenten Wasser angesetzte und frisch angewandte NaOH-Schmelze bewirkt zwar recht gute Aufrauungen, ist aber in ihrer Wirkung sehr schwer zu reproduzieren. Ein konstanter und zugleich höherer Wassergehalt
15 der NaOH-Schmelze ist dagegen durch eine Gasatmosphäre mit einem bestimmten Wasserdampfpartialdruck (wie in der P 3523 961.1 beschrieben) über der Schmelze zu erzielen. Wird mit dieser Atmosphäre zugleich dafür gesorgt, daß kein Kohlendioxid zur Schmelze gelangen kann, so wird auch
20 deren Karbonatisierung wirksam verhindert. Das Verfahren läßt sich ebenso gut auch mit den übrigen Alkalihydroxiden wie z.B. LiOH und KOH oder Mischungen aus diesen durchführen. Das Verfahren ist nicht auf oxidische Keramiken beschränkt sondern auch auf andere Keramikarten wie z.B.
25 Aluminiumnitrid, Siliciumnitrid oder Siliciumcarbid anwendbar.

Ein Schutz empfindlicher Keramikteile vor dem Zerspringen durch Temperaturschock bedingte Spannungen sowie eine
30 weitere Steigerung der Ätzrate bzw. der Reproduzierbarkeit gelingt durch eine Vorwärmung der Keramikkörper vorzugsweise in der Schutzgasatmosphäre.

...

Die Erfindung soll anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert werden:

1. Ausführungsbeispiel:

- 05 Keramiksubstrate aus Aluminiumnitrid (98% Al N) mit den Abmessungen 25 x 25 x 1mm³ werden über einer Schmelze aus 41 Gew.% NaOH und 59 Gew.% KOH (Eutektikum) bei 200° C für 15min vorgewärmt und anschließend für 10 min in diese getaucht. Nach dem Herausziehen und Abkühlen werden die
- 10 Substrate in einer 5%igen Natronlauge bei Ultraschallanregung nachbehandelt und anschließend in demineralisiertem Wasser gründlich gespült. Die mittlere Rauhtiefe der Keramikoberfläche hatte dadurch von ursprünglich 0,6 µm auf ca. 1.0µm zugenommen.

15

- Zwecks anschließender stromlos chemischer Metallisierung werden die Substrate nacheinander in eine Zinn(II)-chlorid-Lösung, in Wasser und in eine Palladiumchlorid-Lösung getaucht sowie abschließend in Wasser gespült, um in
- 20 bekannter Weise mit katalytischen Keimen belegt zu werden. Es erfolgt dann die stromlos-chemische Abscheidung einer ungefähr 0,3 µm dicken Kupfer-Basissschicht aus einem derzeit handelsüblichen chemischen Kupfer-Formaldehyd-Bad sowie nach der Spülung die Verstärkung der Kupferschicht
- 25 auf ca. 15µm in einem derzeit handelsüblichen galvanischen Kupfersulfat-Bad.

- Zur Haftfestigkeitsprüfung werden an einer Keramikprobe fotoätztechnisch 1mm breite Streifen präpariert, und mit
- 30 einer Zugprüfmaschine wird die Kraft zum senkrechten Abschälen dieser Streifen gemessen. Es wird dabei eine

...

Schälkraft von ungefähr 0,7 N/mm festgestellt. Ohne Vorbehandlung in der KOH-NaOH-Schmelze ist die Haftung der Kupferschicht ungleichmäßig und weist allenfalls eine Schälkraft von 0,1 N/mm auf.

05

2. Ausführungsbeispiel:

Aluminiumnitrid-Keramiksубstrate, wie in Beispiel 1, werden nach einer Vorwärmung auf 300°C 10min lang in eine Natriumhydroxid-Schmelze getaucht, über welche zuvor 2
10 Std. lang ein Stickstoff-Wasserdampfstrom geleitet wurde. Die Temperatur der Schmelze betrug 320°C. Die Keramikproben hatten nach der Spülung und Trocknung eine mittlere Rauigkeit von ungefähr 1,5 µm. Nach der Bekeimung dieser Proben wurde mit ungefähr 0,1 µm Nickel-Phosphor aus einem
15 derzeit handelsüblichen Nickel-Hypophosphit-Bad vormetallisiert und nach der Spülung in einem Kupfersulfatbad auf ungefähr 15 µm Schichtdicke mit Kupfer galvanisch verstärkt. Nach der fotoätztechnischen Herstellung von 1mm breiten Schälstreifen wurden Schälkräfte von 1,0 N/mm
20 gemessen.

25

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur chemischen Behandlung von Keramikkörpern mit nachfolgender Metallisierung, insbesondere in einer Alkalihydroxidschmelze behandelte Keramikplatten, auf denen durch mindestens eine nachfolgende Metallisierung
- 05 mindestens eine elektrische Schaltung erzeugt wird, bei welchem Verfahren
- die Keramikkörper zunächst vorgewärmt werden,
 - die vorgewärmten Keramikkörper mit einer zusatzhaltigen Alkalihydroxidschmelze behandelt werden während
 - 10 einer Zeit, die in einem Zeitbereich von 1s bis 10h vorzugsweise 1 bis 30 min liegt,
 - die Behandlung in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird,
 - die Keramikkörper anschließend einer thermischen
 - 15 sowie chemischen Nachbehandlung unterzogen werden und

...

- daran anschließend die Metallisierung erfolgt,
nach DBP.(deutsche Patentanmeldung P 35 23 958.1),
dadurch gekennzeichnet,
- daß mindestens einer der Keramikkörper aus Nitrid-
05 haltigem Material besteht,
- daß die Alkalihydroxidschmelze aus einer NaOH-KOH-
Mischung gebildet wird und
- daß die Alkalihydroxidschmelze einen Wassergehalt von
10 0,01 bis 10 Gew.% hat.

2. Verfahren zur chemischen Behandlung von Keramikkörpern
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens
einer der Keramikkörper aus Aluminiumnitrid-haltigem
Material besteht.

- 15 3. Verfahren zur chemischen Behandlung von Keramikkörpern
nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß die Alkalihydroxidschmelze aus einer eutektischen
NaOH-KOH-Mischung (41Gew.% NaOH) gebildet wird.

- 20 4. Verfahren zur chemischen Behandlung von Keramikkörpern
nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Alkalihydroxidschmelze einen Wasserge-
halt von vorzugsweise 1Gew.% hat.

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 87/00720

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁴ : C 23 C 18/18		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁴ :	C 23 C; C 04 B	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	EP, A, 0128476 (KOLLMORGEN TECHNOLOGIES) 19 December 1984, see page 9, lines 31-32 -.-	1, 2, 3, 4
X	EP, A, 0133201 (KOLLMORGEN TECHNOLOGIES) 20 February 1985, see page 9, lines 31-32 -----	1, 2, 3, 4
¹⁰ Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "G" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
10 February 1988 (10.02.88)	17 March 1988 (17.03.88)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 8700720

SA 19497

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 04/03/88
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0128476	19-12-84	GB-A, B 2141740	03-01-85
		GB-A, B 2141741	03-01-85
		DE-A- 3421988	13-12-84
		DE-A- 3421989	13-12-84
		AU-A- 2922084	13-12-84
		AU-A- 2922184	13-12-84
		EP-A- 0133201	20-02-85
		JP-A- 60016885	28-01-85
		JP-A- 60016886	28-01-85
		US-A- 4574094	04-03-86
		US-A- 4604299	05-08-86
		CA-A- 1217686	07-02-87
		CA-A- 1226847	15-09-87
		AU-B- 567169	12-11-87
		US-A- 4666744	19-05-87
		US-A- 4701352	20-10-87
EP-A- 0133201	20-02-85	EP-A- 0128476	19-12-84
		GB-A, B 2141740	03-01-85
		GB-A, B 2141741	03-01-85
		DE-A- 3421988	13-12-84
		DE-A- 3421989	13-12-84
		AU-A- 2922084	13-12-84
		AU-A- 2922184	13-12-84
		JP-A- 60016885	28-01-85
		JP-A- 60016886	28-01-85
		US-A- 4574094	04-03-86
		US-A- 4604299	05-08-86
		CA-A- 1217686	07-02-87
		CA-A- 1226847	15-09-87
		AU-B- 567169	12-11-87

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 87/00720

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. 4 C 23 C 18/18		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. 4	C 23 C; C 04 B.	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP, A, 0128476 (KOLLMORGEN TECHNOLOGIES) 19. Dezember 1984, siehe Seite 9, Zeilen 31-32	1, 2, 3, 4
--		
X	EP, A, 0133201 (KOLLMORGEN TECHNOLOGIES) 20. Februar 1985, siehe Seite 9, Zeilen 31-32	1, 2, 3, 4

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. Februar 1988		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 17 MAR 1988
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten P.C.G. VAN DER PUTTEN

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 8700720
SA 19497

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 04/03/88
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0128476	19-12-84	GB-A, B 2141740	03-01-85
		GB-A, B 2141741	03-01-85
		DE-A- 3421988	13-12-84
		DE-A- 3421989	13-12-84
		AU-A- 2922084	13-12-84
		AU-A- 2922184	13-12-84
		EP-A- 0133201	20-02-85
		JP-A- 60016885	28-01-85
		JP-A- 60016886	28-01-85
		US-A- 4574094	04-03-86
		US-A- 4604299	05-08-86
		CA-A- 1217686	07-02-87
		CA-A- 1226847	15-09-87
		AU-B- 567169	12-11-87
		US-A- 4666744	19-05-87
		US-A- 4701352	20-10-87
EP-A- 0133201	20-02-85	EP-A- 0128476	19-12-84
		GB-A, B 2141740	03-01-85
		GB-A, B 2141741	03-01-85
		DE-A- 3421988	13-12-84
		DE-A- 3421989	13-12-84
		AU-A- 2922084	13-12-84
		AU-A- 2922184	13-12-84
		JP-A- 60016885	28-01-85
		JP-A- 60016886	28-01-85
		US-A- 4574094	04-03-86
		US-A- 4604299	05-08-86
		CA-A- 1217686	07-02-87
		CA-A- 1226847	15-09-87
		AU-B- 567169	12-11-87