





 12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 79104575.0


 Int. Cl.³: C 23 F 1/00

 Anmeldetag: 19.11.79


 Priorität: 22.11.78 DE 2850542

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.06.80 Patentblatt 80/12


 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT NL SE


 Anmelder: Kernforschungsanlage Jülich Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
Postfach 1913
D-5170 Jülich(DE)


 Benannte Vertragsstaaten:
CH FR GB


 Anmelder: Faul, Wolfgang
Kopernikusstrasse 20
D-5170 Jülich(DE)


 Benannte Vertragsstaaten:
BE IT NL SE AT


 Anmelder: Fürst, Leander
Gutenbergstrasse 22
D-5170 Jülich(DE)


 Benannte Vertragsstaaten:
BE IT NL SE AT


 Anmelder: Kastening, Bertel, Prof. Dr.
Lofotenstrasse 21
D-2000 Hamburg 73(DE)

 Benannte Vertragsstaaten:
BE IT NL SE AT

 Erfinder: Faul, Wolfgang
Kopernikusstrasse 20
D-5170 Jülich(DE)


 Erfinder: Fürst, Leander
Gutenbergstrasse 22
D-5170 Jülich(DE)

 Erfinder: Kastening, Bertel, Prof. Dr.
Lofotenstrasse 21
D-2000 Hamburg 73(DE)

 Vertreter: Garbeck, Hans, Dr.-Ing.
Artilleriestrasse 14
D-5170 Jülich(DE)

EP 0 011 800 A1

 Verfahren zum Ätzen von Oberflächen aus Kupfer oder Kupferlegierungen.

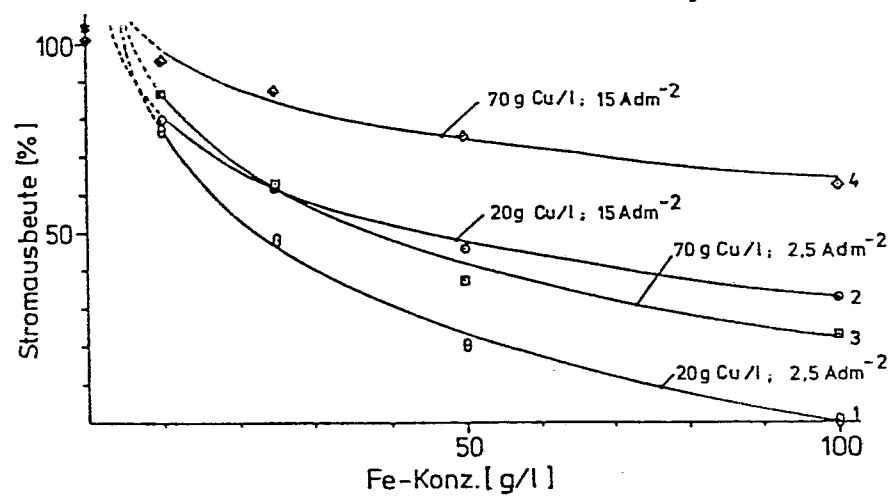
 Es wird ein Verfahren zum Ätzen von Oberflächen aus Kupfer oder Kupferlegierungen mittels einer sauren, ein Oxidationsmittel enthaltenden Ätzlösung angegeben. Die Ätzlösung durchströmt nach dem Abtragen der Kupferoberfläche zur Regeneration des Oxidationsmittels eine Elektrolysezelle (2), an deren Kathode (9) das abgeätzte Kupfer abgeschieden wird.

Zur Verhinderung der Entwicklung von Chlor an der Anode (8) der Elektrolysezelle und zur Verhinderung eines chemischen Angriffs der Apparaturteile ist die Ätzlösung Chlorionen freigehalten. Als Oxidationsmittel wird in der Ätzlösung Eisen(III)-Sulfat bis zu einer Konzentration von maxi-

mal 140 gr Fe/l Ätzlösung zugesetzt, wobei in der Ätzlösung ein Kupfergehalt von zumindest 10 gr Kupfer/l Ätzlösung eingestellt und in der Elektrolysezelle eine Stromdichte von wenigstens 2 A/dm² aufrechterhalten wird. Vorzugsweise wird der Ätzlösung eine an der Anode Eisen(III)-Sulfat bildende Eisenverbindung zugegeben. Die zugegebene Menge der Eisenverbindung ist so bemessen, daß die Ätzlösung nach Durchströmen der Elektrolysezelle zwischen 10 und 140 gr Eisen/l Ätzlösung als Eisen(III)-Sulfat enthält.

./...

Fig. 3



Verfahren zum Ätzen von Oberflächen aus
Kupfer oder Kupferlegierungen.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Ätzen von Oberflächen aus Kupfer oder Kupferlegierungen mittels einer sauren, ein Oxidationsmittel enthaltenden Ätzlösung, die nach Abtragen der Kupferoberfläche zur
5 Regeneration des Oxidationsmittels ein Anode und Kathode enthaltende Elektrolysezelle durchströmt, wobei das abgeätzte Kupfer an der Kathode abgeschieden wird.

Das Abtragen von aus Kupfer bestehenden oder Kupfer
10 enthaltenden Oberflächenⁿ mittels einer Ätzlösung ist für die Herstellung gedruckter Schaltungen bekannt, wobei von Kunststoffplatten, die ein- oder doppelseitig kupferkaschiert sind, nach Abdecken der die Schaltung bildenden Flächen mit einer Schutzschicht
15 der übrige Teil der Kupferkaschierung abzuätzen ist. Die Ätzlösungen werden jedoch auch zur Ausbildung der Oberfläche von Druckereiwalzen eingesetzt. Um die Verfahren wirtschaftlich zu gestalten, werden die verbrauchten Ätzlösungen regeneriert und wieder aufgear-
20 beitet. Dabei wird das in der Ätzlösung enthaltene abgeätzte Kupfer zurückgewonnen.

Für eine kontinuierliche Wiederaufarbeitung der Ätzlösung sind elektrochemische Verfahren geeignet, wobei

die Ätzlösung in eine Elektrolysezelle eingeführt wird, an deren Anode das zur Ätzung dienende Oxidationsmittel regeneriert wird. Wird Eisen(III)-Chlorid als Ätzmittel verwendet, so wird das beim Ätzen gebildete Eisen(II)-Chlorid zu Eisen(III)-Chlorid oxidiert. In gleicher Weise lassen sich Ätzlösungen die Kupfer(II)-Chlorid als Oxidationsmittel enthalten, regenerieren. Das nach Abtragen der Kupferoberfläche in der Elektrolytlösung enthaltene Kupfer(I)-Chlorid wird an der Anode der Elektrolysezelle wieder in Kupfer(II)-Chlorid überführt. Nachteilig ist dabei jedoch die Chlorentwicklung an der Anode, die zu erheblicher Belastung der Umwelt und zum Verbrauch des Oxidationsmittels führt. Zur Verhinderung der Chlorentwicklung ist es aus DT-OS 2 537 537 bekannt, eine Kupferchlorid als Oxidationsmittel enthaltende Ätzlösung durch Einleiten in einen Kathodenraum einer Elektrolysezelle unter Zugabe von Salzsäure und Wasserstoffperoxid zu regenerieren, wobei der Anodenraum der Elektrolysezelle durch ein Diaphragma vom Kathodenraum getrennt ist. Der Anodenraum enthält eine Natriumhydroxidlösung. Das Natriumhydroxid dient zur Aufnahme des sich an der Anode bei der Regeneration der Ätzlösung entwickelnden Chlors. Es reagiert mit dem Natriumhydroxid unter Bildung von Natriumhypochlorit. Nachteilig ist bei diesem Verfahren der hohe Verbrauch an Chemikalien. Neben Natriumhydroxid muß auch Salzsäure

und Wasserstoffperoxid zugesetzt werden, um die Ätzbedingungen in der Ätzkammer konstant zu halten.

Nachteilig ist darüber hinaus die toxische Wirkung des im Anodenraum gebildeten Natriumhypochlorits, dessen Verarbeitung aufwendig ist.

Ein weiteres Verfahren zur Regeneration einer Kupfer(II)-Chlorid als Oxidationsmittel enthaltenden Ätzlösung in einer Elektrolysezelle wird in der DE-OS 2 650 912 beschrieben. Um die Chlorgasbildung an der Anode zu vermeiden, werden sowohl der Kupfergehalt der zu regenerierenden Ätzlösung als auch das Verhältnis von Kupfer(I)- zu Kupfer(II)-Ionen auf enge Bereiche begrenzt. Auch sind hohe Stromdichten in der Elektrolysezelle erforderlich. Neben einer aufwendigen Regelung zur Einstellung der vorgegebenen Konzentrationsgrenzen ist infolgedessen auch das Abscheiden des abgeätzten Kupfers an der Kathode der Elektrolysezelle erschwert. Es bilden sich im wesentlichen schlammige Niederschläge. Nachteilig ist bei Verwendung von Eisen(III)-Chlorid oder Kupfer(II)-Chlorid als Oxidationsmittel enthaltenden Ätzlösung darüber hinaus der durch diese Oxidationsmittel erfolgende Angriff der für den Bau der Ätzanlagen verwendeten Werkstoffe, soweit diese nicht aus säurefesten Materialien, wie beispielsweise Kunststoffen bestehen, die jedoch nicht temperaturbeständig sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum chemischen Ätzen metallischer Oberflächen anzugeben, bei

dem eine Chlorentwicklung an der Anode in einfacher Weise verhindert wird und bei dem zugleich die Bauteile der Apparaturen auch bei höheren Temperaturen chemisch nicht mehr angegriffen werden. Auch soll das
5 Kupfer bei Regeneration der Ätzlösung in fester Form abscheidbar sein.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der oben genannten Art gemäß der Erfindung durch die im Patent-
10 anspruch 1 angegebenen Maßnahmen gelöst. Durch Verwendung einer chlorionenf freien, Eisen(III)-Sulfat enthaltenden Ätzlösung entsteht auch nach vollständiger Oxidation des in der verbrauchten Ätzlösung enthaltenden Eisen(II)-Sulfats kein Chlor an der Anode. Es wird
15 vielmehr Sauerstoff entwickelt, der in die Umgebung abgeblasen werden kann. Die erreichbare Ätzgeschwindigkeit ist abhängig vom Eisengehalt der Ätzlösung. Gemäß der Erfindung wird dieser auf maximal 140 g Eisen pro Liter Ätzlösung beschränkt, da sich gezeigt hat, daß bei Über-
20 schreiten dieser Konzentration die Ätzgeschwindigkeit wieder abnimmt. In der Elektrolysezelle wird eine Mindeststromdichte aufrechterhalten, damit ausreichende Werte bei der Ausbeute des sich an der Kathode abscheidenden Kupfers gewährleistet sind. Um die Kupferabscheidung zu
25 fördern, wird eine untere Konzentrationsgrenze für den Gehalt an Kupfer in der Ätzlösung aufrechterhalten.

In weiterer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, der Ätzlösung Eisenverbindungen
30 zuzugeben, die beim Durchströmen der Ätzlösung durch die

Elektrolysezelle an der Anode Eisen(III)-Sulfat bilden.

Geeignet sind Eisenoxid, Eisenkarbonat oder Eisenammoniumalaun. Bevorzugt wird der Ätzlösung Eisen(II)-Sulfat zugegeben.

Maßnahmen, um die Ätzgeschwindigkeit zu steigern, sind in Patentanspruch 4 angegeben. Der Ätzlösung werden elektrisch leitfähige Kohlepartikel zugegeben. Besonders geeignet sind in Patentansprüchen 4 bis 7 gekennzeichnete Kohleteilchen. Die Kohlepartikel werden in der Ätzlösung suspendiert. Bei Durchströmen der Elektrolysezelle laden sich die Kohlepartikel an der Anode auf und übertragen elektrische Ladung auf die zu bearbeitende Kupferoberfläche. Bei Berührung der Teilchen an der Kupferschicht gehen Metallionen in Lösung, so daß die Oberfläche zusätzlich zur chemischen Ätzung mit Eisen(III)-Sulfat elektrochemisch abgetragen wird. Die in Lösung gegangenen Kupferionen scheiden sich an der Kathode der Elektrolysezelle wieder ab.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht daher eine Abtragung der Kupferschichten mit einer im Kreislauf geführten Ätzlösung unter unmittelbarer Wiedergewinnung des abgeschiedenen Kupfers an der Kathode ohne die Entwicklung von Chlor.* Die Eisen(III)-Sulfat enthaltende Ätzlösung ermöglicht darüberhinaus die Verwendung von Edelstahl für den Bau der Apparate.

30

*) an der Anode der Elektrolysezelle

- Die Erfindung wird anhand einer in Figur 1 der Zeichnung schematisch dargestellten Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens näher erläutert. Ausführungsbeispiele werden nachfolgend beschrieben. Der Kupferabtrag in
- 5 Abhängigkeit vom Eisengehalt der Ätzlösung ist in Figur 2 wiedergegeben. Figur 3 zeigt die erreichte Stromausbeute in Abhängigkeit von Kupfer- und Eisengehalt in der Lösung, Figur 4 die Ladungsübertragung in der Elektrolysezelle.
- 10
- Wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, weist die Vorrichtung eine Ätzkammer 1 und eine Elektrolysezelle 2 auf, zwischen denen eine Ätzlösung 3 im Kreislauf geführt wird. In der Ätzkammer 1 wird die Ätzlösung mittels einer
- 15 Sprühdüse 4 auf die zu bearbeitende Oberfläche eines Werkstücks 5 aufgebracht. Die verbrauchte Ätzlösung fließt zum Boden der Ätzkammer 1 ab. Von dort wird sie über eine Saugleitung 6 von einer Lösungsmittelpumpe 7 abgesaugt und in die Elektrolysezelle 2 gepumpt. In der
- 20 Elektrolysezelle ist zwischen Anode 8 und Kathode 9 ein Diaphragma oder eine Ionenaustauschermembran 10 eingesetzt, die den Kathodenraum 11 der Elektrolysezelle vom Anodenraum 12 trennt. Am ^{Kathoden}Anodenraum 11 ist für die im Kathodenraum enthaltene Lösung ein Überlauf 13 vorgesehen, der
- 25 in die Ätzkammer 1 mündet. Im Ausführungsbeispiel besteht die Anode 8 aus Graphit und ist als Rohr ausgebildet, durch das die Ätzlösung hindurchfließt. Die Wandung des Graphitrohrs weist Durchbrüche 14 auf, um die Ätzlösung an das Diaphragma oder die Ionenaustauschermembran

heranzuführen und den Ionenaustausch zwischen Anodenraum 12 und Kathodenraum 14 zu ermöglichen. An der Kathode 9 scheidet sich Kupfer ab, an der Anode wird das Oxidationsmittel der Ätzlösung regeneriert. Die
5 wiederaufbereitete Ätzlösung strömt aus dem Anodenraum 12 über eine Druckleitung 15

zur Ätzkammer 1 zurück.

Als Ätzlösung wird eine wässrige, schwefelsaure, Eisen(III)-Sulfatlösung verwendet. In die im Kreislauf geführte Ätzlösung lassen sich elektrisch leitfähige Kohlepartikel in einer Konzentration im Bereich zwischen 50 und 250 g/l Ätzlösung suspendieren. Für die Kohlepartikel ist das in der Elektrolysezelle eingesetzte Diaphragma oder die Ionenaustauschermembran 10 undurchlässig. Die Kohlepartikel werden an der Anode 8 der Elektrolysezelle positiv aufgeladen und transportieren elektrische Ladung auf die zu bearbeitende Kupferoberfläche des Werkstücks 5. Neben der chemischen Ätzung wird dann Kupfer auch elektrochemisch abgetragen, wobei 15 die Kohlepartikel ihre mitgeführte Ladung abgeben.

Ausführungsbeispiel 1

In die beschriebene Vorrichtung wurden jeweils 1,4 l 20 einer 1 molaren schwefelsauren, Eisen(III)-Sulfat enthaltenden Ätzlösung eingegeben. Dabei wurde der Eisengehalt der Lösung von 5 bis auf 150 g Eisen pro Liter Ätzlösung gesteigert. Geätzt wurden aus Kupfer bestehende Werkstücke, auf die die Ätzlösung mit einer Temperatur 25 von 45 °C bei einem Druck von 1,5 bar mittels der Sprühdüse 4 aufgesprüht wurde. Der Durchsatz betrug 1,9 l/min. In der Elektrolysezelle war eine gleichbleibende Potentialdifferenz von circa +340 mV gegenüber einer Referenzelektrode aus Quecksilber/Quecksilbersulfat eingestellt. 30 Es wurde die Geschwindigkeit, mit der das Kupfer von der Werkstückoberfläche abgetragen wird, gemessen. Die er-

mittelten Werte in mg Kupfer pro Minute (mg Cu/min) sind in Figur 2 über dem Eisengehalt pro Liter Lösung (g Fe/l) aufgetragen, Kurve I.

- 5 Aus Kurve I ist ersichtlich, daß mit steigendem Eisengehalt die abgetragene Kupfermenge zunimmt, daß jedoch bei etwa 80 g Eisen pro Liter Ätzlösung ein Maximum erreicht wird. Die Abtragungsgeschwindigkeit nimmt dann mit zunehmendem Eisengehalt wieder ab. Optimale
10 Werte für das Abtragen der Kupferschichten lassen sich also bei Eisengehalten zwischen 30 bis 140 g Eisen pro Liter Ätzlösung erzielen.

Ausführungsbeispiel 2

15

- Der schwefelsauren, Eisen(III)-Sulfat enthaltenden Ätzlösung werden 15 Gew.-% Aktivkohlepulverteilchen zugesetzt. Alle übrigen Parameter werden wie im Ausführungsbeispiel 1 eingestellt. Die erzielten Ätzgeschwindig-
20 keiten sind in Figur 2, Kurve II aufgetragen.

- Wie aus Kurve II ersichtlich ist, wird die Ätzgeschwindigkeit durch Zugabe von Aktivkohlepulverteilchen erheblich erhöht. Dabei nimmt die Ätzgeschwindigkeit in gleicher Wei-
25 se, wie im ersten Ausführungsbeispiel mit wachsendem Eisengehalt in der Lösung zu. Das Optimum wird bei einem Gehalt von 120 g Eisen pro Liter Ätzlösung erreicht.

Ausführungsbeispiel 3

5 In einer schwefelsauren, Eisen(III)-Sulfat enthaltenden Ätzlösung wurden bei verschiedenen Eisengehalten in der Ätzlösung unterschiedliche Kupferkonzentrationen einge-
stellt. Es wurde die Stromausbeute bezogen auf die Ab-
scheidung von Kupfer an der Kathode bei verschiedenen
Stromdichten in der Elektrolysezelle gemessen.

10 Wie aus Figur 3 ersichtlich ist, nimmt die Stromausbeute mit steigendem Eisengehalt in der Ätzlösung, gemessen in g Fe/l, ab. Dem wirken der Kupfergehalt in der Ätz-
lösung, gemessen in g Cu/l, und die in der Elektrolyse-
zelle aufrechterhaltene Stromdichte, gemessen in A/dm^2
15 entgegen. Je höher der Kupfergehalt und je höher die Stromdichte eingestellt sind, um so höhere Stromausbeuten werden erzielt. Die in Figur 3 eingezeichneten Funk-
tionen, die die Abhängigkeit der Stromausbeute vom Eisen-
gehalt in der Ätzlösung zeigen, gelten jeweils für kon-
stante Werte Kupfergehalt und Stromdichte. Erreicht die
20 Stromausbeute den Wert 0, findet an der Kathode keine Kupferabscheidung mehr statt.

Ausführungsbeispiel 4

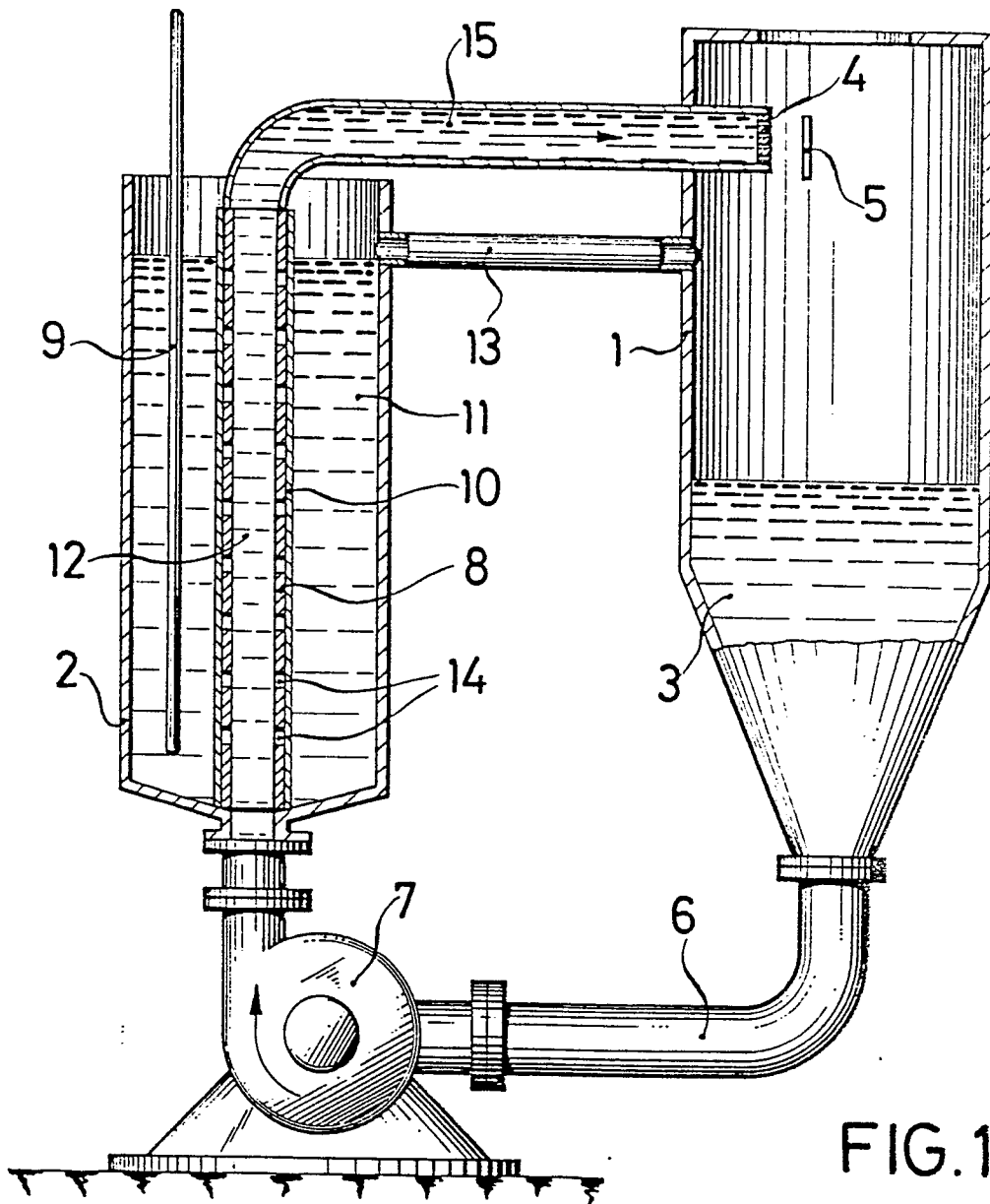
25 In einer schwefelsauren, Eisen(III)-Sulfat enthaltenden Ätzlösung mit einer Konzentration entsprechend 10 g Fe/l wurden 15 Gew.-% Aktivkohlepulver suspendiert. An der

- Anode der Elektrolysezelle wurde eine Potentialdifferenz von + 0,6 V gegenüber einer Referenzelektrode aus Quecksilber/Quecksilbersulfat eingestellt. Es wurde die Ladungsübertragung zwischen ANode der Elektrolysezelle und Ätzlösung in Abhängigkeit vom gesondert gemessenen Potential der Ätzlösung ermittelt. Das Ergebnis ist aus Figur 4 ersichtlich. Zum Vergleich sind im Diagramm auch die erreichbare Ladungsübertragung für Ätzlösungen eingetragen, die entweder nur Eisen(III)-Sulfat als Oxidationsmittel oder nur Aktivkohlepulverteilchen enthalten. Im Diagramm ist die Ladungsübertragung i in Ampere (A) auf der Ordinate, das Potential der Ätzlösung E_s in Volt (V) auf der Abszisse aufgetragen.
- 15 Kurve I im Diagramm zeigt die Ladungsübertragung für eine schwefelsaure, jedoch eisenfreie Ätzlösung, die in suspendierter Form 15 Gew.-% Aktivkohlepulver enthält. Kurve II zeigt die Ladungsübertragung für eine schwefelsaure Ätzlösung mit Eisen(III)-Sulfat in einer Konzentration entsprechend 10 g Fe/l Ätzlösung. Die Ladungsübertragung für die Ätzlösung mit 15 Gew.-% suspendiertem Aktivkohlepulver und Eisen(III)-Sulfat in einer Konzentration entsprechend 10 g Fe/l zeigt schließlich Kurve III. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, daß mit einer schwefelsauren, Eisen(III)-Sulfat enthaltenden Ätzlösung, in der Aktivkohlepulverteilchen suspendiert sind, überraschend hohe Werte für die Ladungsübertragung in der Elektrolysezelle erreicht werden.
- 20
25

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Ätzen von Oberflächen aus Kupfer
oder Kupferlegierungen mittels einer sauren, ein
Oxidationsmittel enthaltenden Ätzlösung, die nach
Abtragen der Kupferoberfläche zur Regeneration des
5 Oxidationsmittels eine Anode und Kathode enthaltende
Elektrolysezelle durchströmt, wobei das abgeätzte
Kupfer an der Kathode abgeschieden wird, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß
die Ätzlösung Chlorionen frei gehalten ist und als
10 Oxidationsmittel Eisen(III)-Sulfat bis zu einer
Konzentration von maximal 140 gFe/l Ätzlösung ent-
hält, wobei in der Ätzlösung ein Kupfergehalt von zu-
mindest 10 g Kupfer pro Liter Ätzlösung eingestellt
und in der Elektrolysezelle eine Stromdichte von
15 wenigstens 2 A/dm² aufrechterhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß der Ätzlösung vor
Eintritt in den Anodenraum eine solche Menge einer
20 an der Anode Eisen(III)-Sulfat bildenden Eisenver-
bindung zugegeben wird, daß die Ätzlösung nach Durch-
strömen der Elektrolysezelle zwischen 10 und 140 g
Eisen pro Liter als Eisen(III)-Sulfat enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß der Ätzlösung
Eisen(II)-Sulfat zugegeben wird.
- 5 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß in der Ätzlösung
zur Übertragung elektrischer Ladung auf die zu ätzen-
de Kupferoberfläche dienende, elektrisch leitfähige
Kohlepartikel suspendiert sind, die zeitweilig an
10 der Anode der Elektrolysezelle aufgeladen werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß in der Ätzlösung
Grafit- oder Aktivkohlepulver suspendiert wird.
- 15 6. Verfahren nach Anspruch 5, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß je Liter Ätzlösung
zwischen 50 und 250 g Grafit- oder Aktivkohlepulver
suspendiert werden.
- 20 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß Aktivkohlepulver
suspendiert wird, das zuvor in Vakuum, inerte oder
reduzierende Atmosphäre bei einer Temperatur zwischen
25 900 und 1200 °C über eine Stunde lang geglüht wurde.



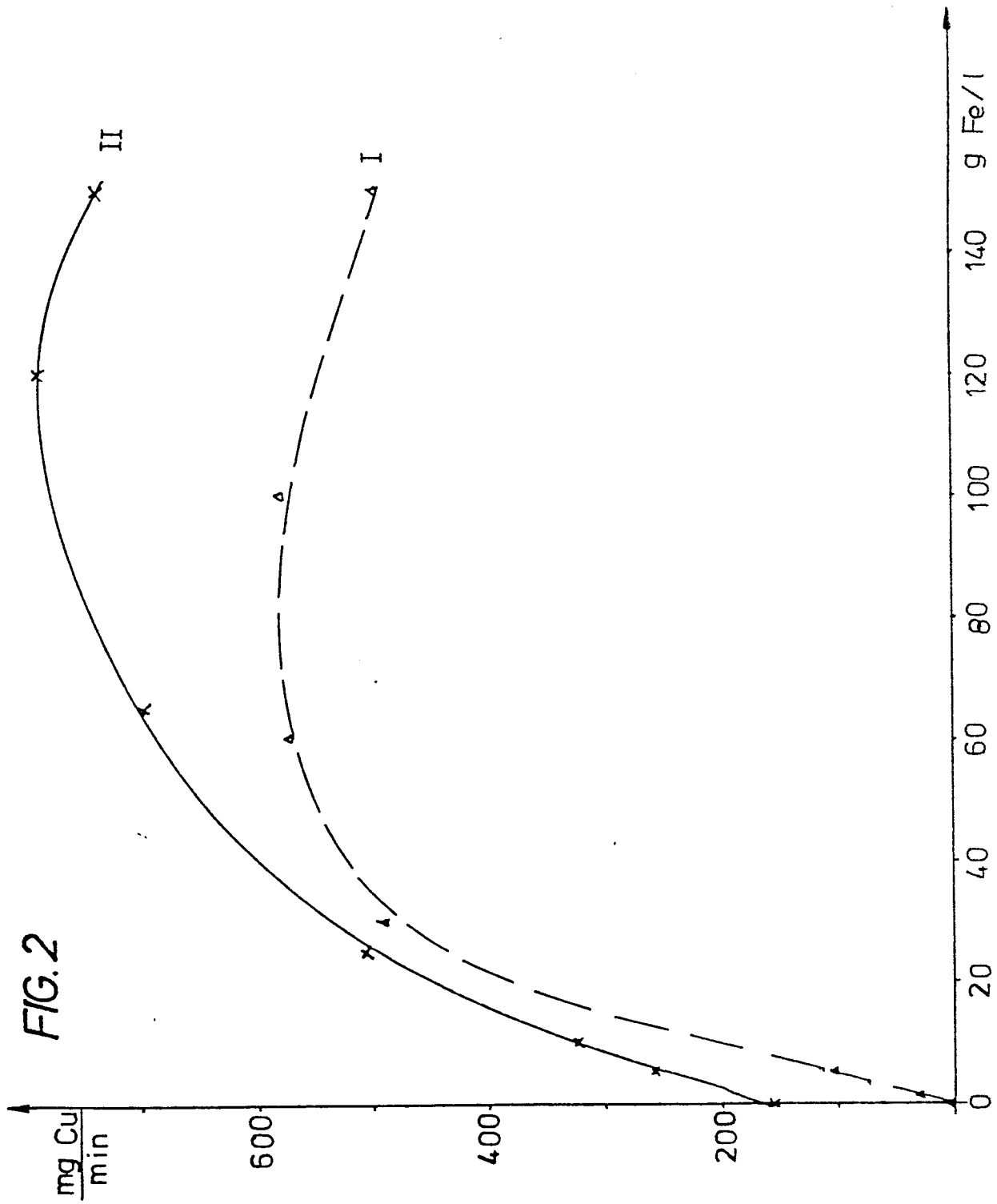


Fig. 3

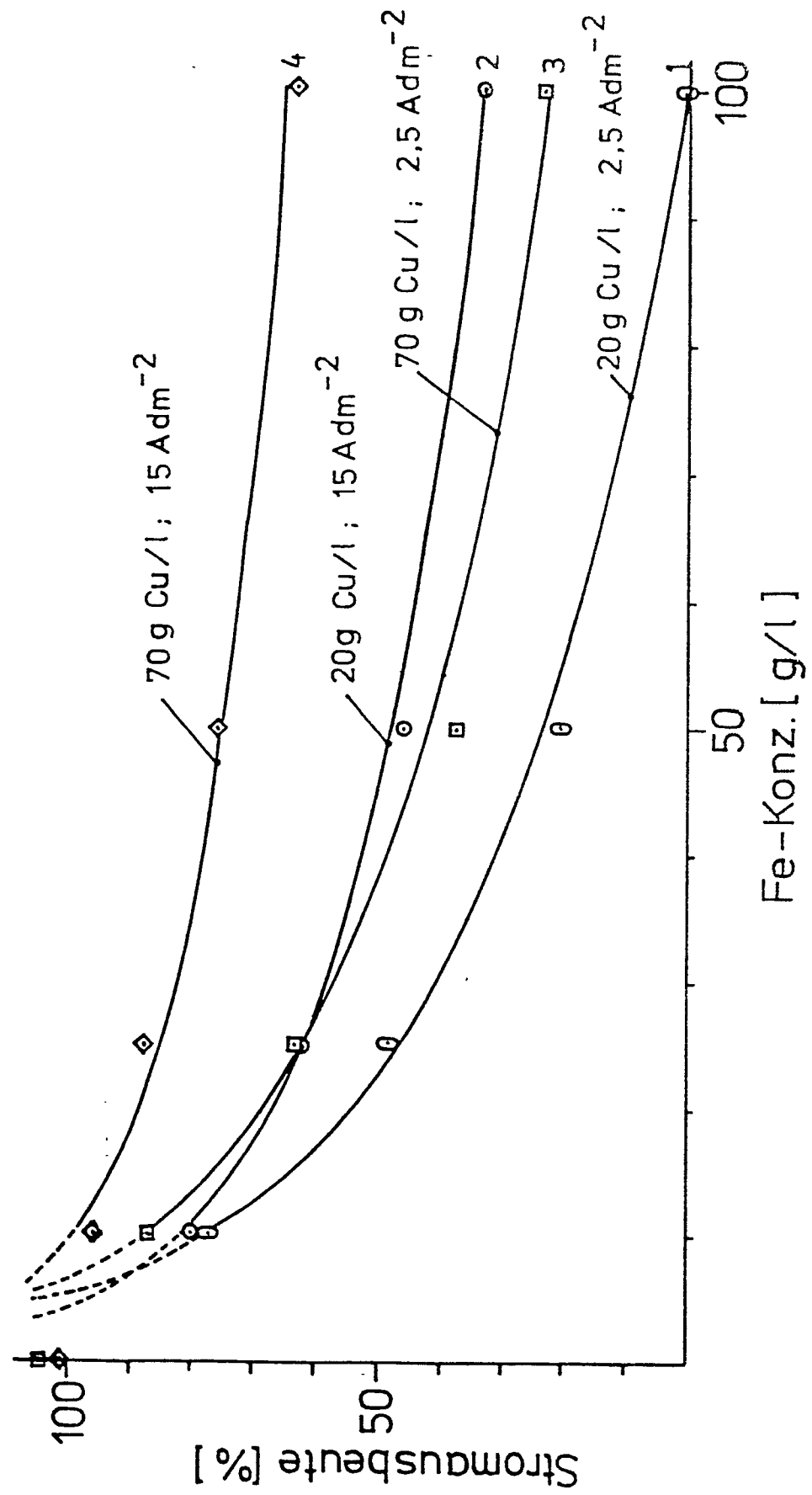
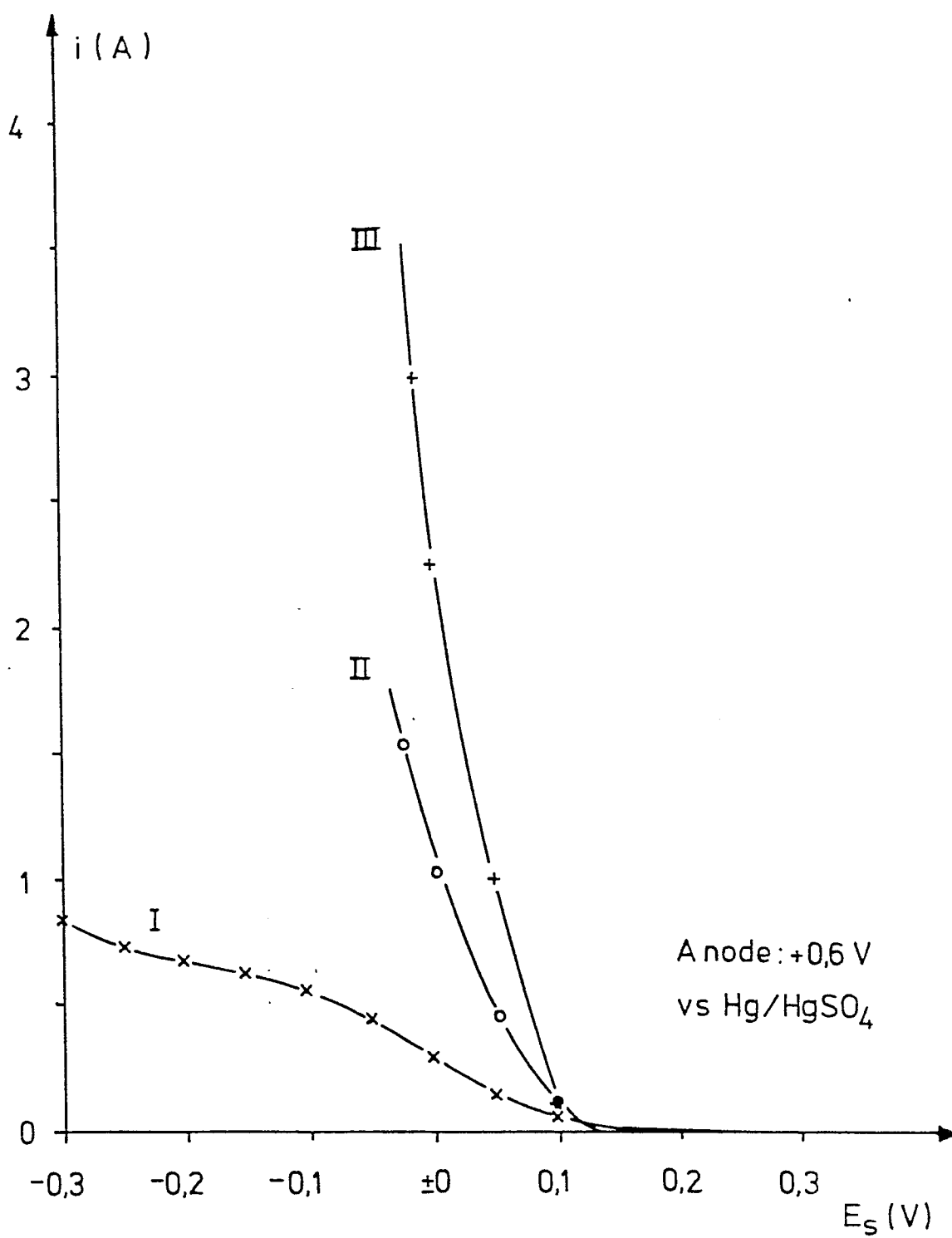


Fig. 4





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0011800
Nummer der Anmeldung
EP 79 10 4575

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	DE - A - 2 641 905 (V.I. KUTSHERENKO)		C 23 F 1/00
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 82, 1975, Zusammenfassung Nr. 49269b, Seite 415, Columbus, Ohio, US, & SU - A - 438 729 (V.A. RYABIN et al.)(05.08.1974) * Zusammenfassung *		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 87, 1977, Zusammenfassung Nr. 42938p, Seite 228, Columbus, Ohio, US, V.P. STEPANOVA: "Improvement in the composition of a solution used for etching gravure printing forms" & Poligr.Prom-st.,Ref.Inf. 1976, (12), 45-6 * Zusammenfassung *		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) C 23 F 1/00 C 25 F 1/02
A	US - A - 3 033 793 (J.W. BRADLEY)		
			KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 06-03-1980	Prüfer TORFS