



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :  C01B 21/072, H01L 23/15, C03C 11/00, C22C 32/00		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 96/15982</b>
			(43) Date de publication internationale: 30 mai 1996 (30.05.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01515		(74) Mandataire: AHNER, Francis; Cabinet Regimbeau, 26, avenue Kléber, F-75116 Paris (FR).	
(22) Date de dépôt international: 17 novembre 1995 (17.11.95)		(81) Etats désignés: US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Données relatives à la priorité: 94/13843 18 novembre 1994 (18.11.94) FR		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>	
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): CERNIX [FR/FR]; 6, rue Bobby-Lapointe, F-35235 Thorigne-Fouillard (FR).		(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ): DUCEL-VIOT, Bénédicte [FR/FR]; La Ménardière, F-53320 Beaulieu (FR). GARNIER, Corinne [FR/FR]; La Buzardiére, F-35340 Liffre (FR). LAURENT, Yves [FR/FR]; Les Landes de Billi, F-35235 Thorigne-Fouillard (FR). RAZAFIND-RAKOTO, John [FR/FR]; 6, rue Bobby-Lapointe, F-35235 Thorigne-Fouillard (FR). VERDIER, Patrick [FR/FR]; La Perlais, F-35690 Acigne (FR). BENITEZ JIMENEZ, José Jesús [ES/ES]; Plaza des Utrera, 2, 1º Izquierda, E-41700 Dos Hernanas (ES). CENTENO GALLEGOS, Michel Anguel [ES/ES]; Avenida El Greco, 6, 1º 1d, E-41700 Sevilla (ES). ODRIozola GORDON, José Antonio [ES/ES]; Cardinal Spinola, 7, E-41002 Sevilla (ES).	

(54) Title: ALUMINIUM NITRIDE GRANULES

(54) Titre: GRANULES DE NITRURE D'ALUMINIUM

## (57) Abstract

A method for preparing partially or completely nitrided aluminium granules that are shelf-stable and coated with a passivating layer of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ), wherein aluminium powder mixed with a suitable amount of powdered  $\text{CaCO}_3$  is reacted with nitrogen under continuous stirring by heating the reaction medium to a suitable temperature.

## (57) Abrégé

La présente invention concerne un procédé de préparation de granulés d'aluminium nitruré, totalement ou en partie, stables au stockage, enrobés par une couche passivante de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), caractérisé en ce que l'on fait réagir sous agitation continue de la poudre d'aluminium mélangée avec une quantité appropriée de  $\text{CaCO}_3$  pulvérulent avec de l'azote, en chauffant le milieu réactionnel à une température appropriée.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

1  
GRANULES DE NITRURE D'ALUMINIUM

La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de granulés d'aluminium partiellement ou totalement nitruré, les granulés ainsi obtenus et leur utilisation.

Le nitrure d'aluminium est un matériau bien connu, très avantageux 5 notamment pour son utilisation dans la fabrication de substrats pour circuits intégrés, en électronique ou encore pour la fabrication de divers matériaux expansés, notamment de mousse de verre.

Déferréents procédés de préparation de nitrure d'aluminium ont été décrits dans l'état de la technique, comme par exemple la nitruration directe de  $Al_2O_3$  par 10 l'ammoniac à 1300°C décrite dans FR-A-2 571 041 (CNRS).

D'autres procédés de préparation et les dispositifs tubulaires pour leur 15 mise en œuvre sont notamment décrits dans les demandes de brevet FR-A-2 681 590 et FR-A-2 594 109, dans lesquels la réaction de nitruration est effectuée en présence d'un agent d'activation, en particulier un composé lithié. Toutefois, les produits pulvérulents obtenus par un tel procédé nécessitent des précautions particulières pour 20 leur stockage et leur utilisation, sous gaz inerte, puisque le nitrure d'aluminium aura tendance à s'hydrolyser sous atmosphère ambiante en présence de  $H_2O$ , libérant de l'ammoniac.

Le taux de nitruration de l'aluminium dépend de différents paramètres tels 25 que le temps de réaction (temps de contact entre la poudre d'aluminium à nitrure et l'agent de nitruration) ou encore sa température, l'homme du métier sachant parfaitement définir lesdits paramètres pour obtenir une nitruration complète de l'aluminium, ou simplement partielle.

Toutefois, jusqu'à présent la nitruration partielle de l'aluminium n'était pas 30 particulièrement recherchée, compte tenu du fait que l'on obtenait un mélange  $Al_2O_3/AlN$  par les procédés usuels de nitruration de l'aluminium, aucun de ces procédés ne permettant de ce fait d'obtenir un mélange  $Al/AlN$  comprenant jusqu'à 40% en poids d' $AlN$  particulièrement intéressant pour la fabrication de composites de type "cermets"  $Al-AlN$  de densités voisines de 3. Du fait de leurs faibles densités et de 35 leurs caractéristiques physico-chimiques supérieures à celle de l'aluminium métallique, ces cermets peuvent trouver des applications dans un grand nombre de domaines.

La présente invention concerne donc un nouveau procédé de préparation de granulés d'aluminium nitruré, totalement ou en partie, stables au stockage, qui peuvent être maintenus sous atmosphère normale sans être hydrolysés et dégager de l'ammoniac, les granulés obtenus par le procédé étant enrobés par une couche passivante de carbonate de calcium ( $CaCO_3$ ).

Le procédé selon l'invention permet ainsi d'obtenir des granulés d'un mélange d'aluminium et de nitre d'aluminium comprenant jusqu'à 40% en poids de nitre d'aluminium qui permet de fabriquer des cermets que l'on ne saurait obtenir par un autre procédé.

5 Le procédé selon l'invention consiste à faire réagir, sous agitation continue de la poudre d'aluminium en mélange avec une quantité appropriée de  $\text{CaCO}_3$  pulvérulent, avec de l'azote en chauffant le milieu réactionnel à une température appropriée.

10 Par quantité appropriée de  $\text{CaCO}_3$ , on entend la quantité nécessaire à l'obtention d'une couche au moins mono-moléculaire continue de composé passivant autour des granulés d'aluminium nitruré obtenus par le procédé selon l'invention.

D'une manière avantageuse, le mélange pulvérulent comprend entre 1 et 5% en poids de  $\text{CaCO}_3$ , plus avantageusement environ 1,5% en poids de  $\text{CaCO}_3$ .

15 La température appropriée est celle des techniques usuelles de préparation d'AIN par réaction d'aluminium et d'azote particulier décrites dans FR-A-2 681 590. Elle est comprise entre 600°C et 1200°C, avantageusement inférieure à 1000°C, encore plus avantageusement voisine de 900°C.

20 De préférence, la poudre d'aluminium utilisée dans le procédé selon l'invention a une granulométrie moyenne comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 0,5 et 60  $\mu\text{m}$ .

25 Lorsque l'on utilise une poudre d'aluminium de granulométrie moyenne comprise entre 0,5 et 10  $\mu\text{m}$ , on obtient des résultats parfaitement satisfaisants, les granulés de nitre d'aluminium obtenus étant particulièrement adaptés pour des applications électroniques, voire aussi comme agent d'expansion dans la fabrication d'aluminosilicates expansés. Pour d'autres applications, imposant par exemple des conditions de frittage particulières, il peut être avantageux d'avoir recours à des granulométries plus élevées.

30 En particulier, pour l'obtention d'aluminium partiellement nitruré, et plus particulièrement pour l'obtention de "cermets", on emploiera avantageusement une poudre d'aluminium dont le diamètre moyen est compris entre 50 et 60  $\mu\text{m}$ .

35 Selon un premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'agitation continue du mélange réactionnel se fait au moyen d'un four tournant.

Selon un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'agitation continue se fait au moyen d'un réacteur à lit balayé ou d'un réacteur à lit fluidisé.

Dans les deux cas, on introduit le mélange pulvérulent d'aluminium et de carbonate de calcium dans le four, sous une atmosphère d'azote qui est introduite à contre courant du mélange pulvérulent.

D'une manière avantageuse, l'azote est introduit à une vitesse spatiale horaire, quotient du débit gazeux traversant le réacteur par la section de passage dudit réacteur, comprise entre 6.000 et 15.000 m. h<sup>-1</sup>.

L'homme du métier saura bien entendu adapter les paramètres du procédé selon l'invention pour obtenir une nitruration complète ou partielle de l'aluminium, l'essentiel étant de s'assurer que la poudre d'aluminium mise à réagir en mélange avec de la poudre de CaCO<sub>3</sub> est bien maintenue sous agitation.

Les phénomènes physico-chimiques qui conduisent à la formation des granulés selon l'invention, plutôt qu'à une poudre telle qu'obtenue par le procédé sans agitation tel que décrit par exemple dans FR-A-2 681 590, ne sont pas encore bien compris.

Il apparaît, par analyse thermique différentielle, que la réaction est très exothermique. En effet on a pu observer une augmentation en température de 50°C au-dessus de la température programmée pour une prise d'essais de 10 à 20 mg, et on a émis l'hypothèse qu'il s'agissait d'une réaction auto-entretenue, la température de flamme au moment de la nitruration étant d'environ 4000°K.

Il semblerait que l'agitation du mélange réactionnel fasse s'entrechoquer les grains de poudre d'aluminium entraînant localement une augmentation de température des grains au cours de la nitruration et un préserrage de l'AIN ainsi obtenu, c'est-à-dire son agglomération pour former des granulés d'un diamètre moyen compris entre 5 et 40 mm, très supérieur à celui des grains de la poudre d'aluminium mise à réagir.

Les granulés obtenus par le procédé ci-dessus, présentent des propriétés particulièrement intéressantes, tant pour des granulés essentiellement constitués par de l'AIN (aluminium totalement nitruré) que pour de l'aluminium partiellement nitruré, en particulier les granulés pour "cermets" comprenant jusqu'à 40% en poids de nitrure d'aluminium.

La présente invention concerne donc également de nouveaux granulés d'aluminium nitruré, totalement ou en partie, constitués par un noyau en aluminium nitruré, totalement ou en partie, et enrobés d'une couche passivante d'un composé passivant approprié, en particulier de carbonate de calcium.

Les granulés selon l'invention présentent de préférence un diamètre moyen compris entre 5 et 40 mm.

Par diamètre moyen, on entend la dimension des mailles d'un tamis dans lesquelles s'écouleraient par gravité les granulés selon l'invention.

La couche passivante du composé passivant est au moins mono-moléculaire, continue, c'est-à-dire, pour le carbonate de calcium, une épaisseur moyenne d'au moins 10 Angström.

5 Bien entendu, la couche passivante peut avoir une épaisseur supérieure à celle d'une couche mono-moléculaire.

Toutefois, d'une manière particulièrement avantageuse, la couche passivante sera essentiellement mono-moléculaire, c'est-à-dire présentant la quantité 10 minimum de composé passivant approprié permettant de créer une couche continue autour du noyau d'aluminium nitruré assurant sa passivation sans dénaturer pour autant les propriétés physico-chimiques de ce produit.

15 Le rapport pondéral noyau d'aluminium nitruré/CaCO<sub>3</sub> sera avantageusement compris entre 20:1 et 100:1, avantageusement supérieur ou égal à 50:1.

Lorsque l'on prépare des "cermets" d'Al-AlN, les granulés selon l'invention contiennent jusqu'à 40% en poids de nitride d'aluminium, calculé sur le poids total du noyau.

20 D'une manière avantageuse, ils comprennent entre 5 et 30% en poids de nitride d'aluminium.

D'autres caractéristiques des granulés et du procédé selon l'invention apparaîtront à la lumière des exemples ci-après.

## 25 EXAMPLE 1 : Préparation de granulés d'AlN stabilisés

L'aluminium utilisé est un aluminium du commerce qui se présente sous une forme lamellaire, d'une densité apparente de 0,5 et d'une surface spécifique, mesurée au BET, de 4,95 m<sup>2</sup>/g.

30 Le carbonate de calcium est aussi un carbonate du commerce dont la densité apparente est de 2,7.

10 kg de poudre d'aluminium et 150 gr de carbonate de calcium sont mélangés pendant une heure dans un mélangeur industriel rotatif en V, le mélange ainsi obtenu est ensuite versé dans la trémie d'alimentation d'un four tournant.

35 Le four tournant comprend un réacteur rotatif parfaitement étanche, différentes zones de chaleur, une trémie d'alimentation, un bac de récupération et un circuit d'alimentation en gaz.

Dans cet exemple, le réacteur tourne à une vitesse de 3 tours par minute, avec une température de travail de 880°C. Son angle d'inclinaison est d'environ 2°. Le temps de passage de la poudre dans le réacteur dépend de cette inclinaison.

10 L'alimentation du réacteur en poudre se fait en sens contraire de l'arrivée d'azote. Le débit d'azote sera choisi pour atteindre une vitesse spatiale horaire de l'ordre de 9.000 m.h<sup>-1</sup>. L'alimentation en poudre est réglée à une vitesse de distribution de 20 g/mn.

15 Le niture d'aluminium est récupéré sous forme de granulats gris-blanc de tailles moyennes de l'ordre du centimètre.

10

#### EXAMPLE 2 : Etude de stabilité de l'AIN stabilisé

##### a/ Spectroscopic

15

20 Les granulés selon l'invention obtenus en exemple 1 ci-après (AIN-gris) ont été comparés à de l'AIN "Stark" du Commerce (ci-après AIN-S), à de l'AIN préparé en faisant réagir de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de l'ammoniac (ci-après AIN-blanc), et à de l'AIN obtenu selon le procédé décrit dans la demande de brevet FR-A-2 681 590 (ci-après AIN-FR).

25 La composition des différents produits a été étudiée par spectroscopic IR en réflectance diffuse à transformée de FOURIER (DRIFTS).

30 L'ensemble des échantillons analysés présentant une bande importante à 1000 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la liaison AIN.

25

35 Par contre, les spectres des échantillons AIN-S, AIN-blanc et AIN-FR présentent chacun les bandes caractéristiques des fonctions NH et OH entre 3000 et 4000 cm<sup>-1</sup>, alors que le spcctre de l'échantillon AIN-gris selon l'invention est plat à ces mêmes nombres d'ondes.

30

40 La présence des bandes OH et NH pour les spectres des échantillons AIN-S, AIN-blanc et AIN-FR, est caractéristique d'une hydrolyse de l'AIN sous atmosphère ambiante qui entraîne la formation de Al(OH)<sub>3</sub> et de NH<sub>3</sub>.

45 L'absence de ces bandes pour le spectre de l'AIN-gris selon l'invention montre bien l'absence d'hydrolyse, compte tenu de la présence d'une couche protectrice passivante de CaCO<sub>3</sub>.

35

**b/ Test olfactif**

5 Un autre moyen de vérifier la stabilité des granulés selon l'invention consiste simplement à constater la présence ou l'absence de l'odeur caractéristique de l'ammoniac.

Dans les échantillons AIN-S, AIN-blanc et AIN-FR, laissés à l'air ambiant, on observe rapidement le dégagement d'une odeur caractéristique de la présence d'ammoniac.

10 Par contre, pour les échantillons d'AIN-gris selon l'invention, on n'observe pas de dégagement d'odeur d'ammoniac, ce qui vient confirmer la stabilité améliorée du produit selon l'invention, comparée à celle des échantillons de l'état de la technique.

15 **EXEMPLE 3: Préparation de granulés stabilisés pour la fabrication de "cermets" (Al/AIN)**

20 L'aluminium utilisé est un aluminium du commerce qui se présente sous forme de poudre de grains sphériques d'une densité apparente de 0,8 et d'une surface spécifique mesurée au BET de 0,27 m<sup>2</sup>/g.

Le diamètre moyen des sphères est de 50 à 60 µm. Le carbonate est aussi un carbonate du commerce dont la densité apparente est de 2,7.

25 10 kg de poudre d'aluminium et 300 g de CaCO<sub>3</sub> sont mélangés pendant une heure dans un mélangeur industriel, le mélange ainsi obtenu est ensuite versé dans la trémie d'alimentation d'un four tournant.

L'alimentation en poudre dans le réacteur se fait en sens contraire de l'arrivée d'azote. Le débit d'azote sera choisi pour atteindre une vitesse spatiale horaire de l'ordre de 12000 mh-1.

30 Le temps de passage de la poudre dans le réacteur conditionne le pourcentage d'azote souhaité. Le temps de passage est déterminé par la vitesse de rotation du réacteur ainsi que de l'inclinaison de celui-ci. La température de travail est de 850°C.

35 Les granulés obtenus ont une composition en nitride d'aluminium comprise entre 0 et 40% en masse. Ils peuvent être avantageusement utilisés pour la fabrication de "cermets" qui sont des composites céramique-métal. Du fait des densités respectives des deux constituants d<sub>Al</sub>=2,70 et d<sub>AIN</sub>=3,26. Ces composites possèdent, selon leur composition, des densités voisines de 3. La présence de nitride

d'aluminium réparti de façon homogène dans l'aluminium permet d'améliorer de façon significative ses propriétés physiques, mécaniques et chimiques. Les cermets ainsi préparés peuvent trouver des applications en aéronautiques, en aérospatiale, en microélectronique comme par exemple la fabrication de boîtiers de grande dimension, 5 et de faible masse et dans tout autre domaine nécessitant de bonne propriétés mécaniques associées à une faible densité.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de granulés d'aluminium nitruré, totalement ou en partie, stables au stockage, enrobés par une couche passivante de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), caractérisé en ce que l'on fait réagir sous agitation continue de la poudre d'aluminium mélangée avec une quantité appropriée de  $\text{CaCO}_3$  pulvérulent avec de l'azote, en chauffant le milieu réactionnel à une température appropriée.  
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange pulvérulent comprend entre 1 et 5% en poids de  $\text{CaCO}_3$ , avantageusement 1,5% en poids.  
10
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la température appropriée est comprise entre 600°C et 1200°C, avantageusement inférieure à 1000°C, encore plus avantageusement voisine de 900°C.  
15
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la poudre d'aluminium a une granulométrie moyenne comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$ , de préférence comprise entre 0,5 et 60  $\mu\text{m}$ .  
20
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agitation continue du mélange réactionnel se fait au moyen d'un four tournant, d'un réacteur à lit fluidisé ou d'un réacteur à lit balayé.  
25
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'atmosphère d'azote est introduite à contre-courant du mélange pulvérulent, avantageusement à une vitesse spatiale horaire comprise entre 6.000 et 15.000  $\text{m. h}^{-1}$ .  
30
7. Granulés d'aluminium nitruré, totalement ou en partie, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par le procédé selon l'une des revendications 1 à 6.  
25
8. Granulés d'aluminium nitruré, totalement ou en partie, caractérisés en ce qu'il sont constitués par un noyau en aluminium nitruré, totalement ou en partie, enrobé par une couche passivante de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ).  
30
9. Granulés selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'ils présentent un diamètre moyen compris entre 5 et 40 mm.  
35
10. Granulés selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisés en ce que la couche passivante est au moins mono-moléculaire et continue.  
11. Granulés selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisés en ce que la couche passivante est essentiellement mono-moléculaire.  
12. Granulés selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisés en ce que le rapport pondéral noyau d'aluminium nitruré  $\text{CaCO}_3$  est compris entre 20:1 et 100:1, avantageusement supérieur ou égal à 50:1.

13. Granulés selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisés en ce qu'ils contiennent jusqu'à 40% en poids de nitrure d'aluminium, calculé sur le poids total du noyau.
14. Granulés selon la revendication 13, caractérisés en ce qu'ils 5 comprennent entre 5 et 30% en poids de nitrure d'aluminium.
15. Utilisation de granulés selon l'une des revendications 7 à 14, pour la fabrication de substrats de circuits intégrés.
16. Utilisation de granulés selon l'une des revendications 7 à 14, pour la fabrication de matériaux expansés.
- 10 17. Utilisation de granulés selon l'une des revendications 7 à 14 pour la fabrication de cermets.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 95/01515

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C01B21/072 H01L23/15 C03C11/00 C22C32/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C01B C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 681 590 (FRANCE TELECOM) 26 March 1993 cited in the application see claims 13,16; example 31 ---	1-4,7-15
A	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, vol. 8, no. 3, 1989 LONDON (GB), pages 303-304, I. KIMURA ET AL. 'Synthesis of fine AlN powder by a floating nitridation technique using an N <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> gas mixture.' ---	5,6 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* 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 when the document is taken alone

\*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.

\*&\* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 March 1996	22. 03. 96

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zalm, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 95/01515

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 12,  19 September 1988  Columbus, Ohio, US;  abstract no. 97632n, 'Continuous  synthesis of fine aluminium nitride powder  by floating nitridation and its  properties.'  page 282;  see abstract  &amp; NIPPON SERAMIKKUSU KYOKAI GAKUJUTSU  RONBUNSHI,  vol. 96, no. 7,  pages 731-735,</p> <p>---</p>	5,6
A	<p>EP,A,0 571 251 (INSTITUT FRANCAIS DU  PETROLE) 24 November 1993  see the whole document</p> <p>---</p>	5,6
A	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 8750  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class E37, AN 352544  MURATA MFG 'Non-oxidised metal powder  production.'  &amp; JP,A,62 256 702 (MURATA MFG) , 9  November 1987  see abstract</p> <p>-----</p>	5,6

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
**PCT/FR 95/01515**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2681590	26-03-93	WO-A- 9306042	01-04-93
EP-A-0571251	24-11-93	FR-A- 2691377	26-11-93

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No  
PCT/FR 95/01515

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C01B21/072 H01L23/15 C03C11/00 C22C32/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C01B C22C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR,A,2 681 590 (FRANCE TELECOMM) 26 Mars 1993 cité dans la demande voir revendications 13,16; exemple 31 ---	1-4,7-15
A	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, vol. 8, no. 3, 1989 LONDON (GB), pages 303-304, I. KIMURA ET AL. 'Synthesis of fine AlN powder by a floating nitridation technique using an N <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> gas mixture.' ---	5,6 -/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- 'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- 'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- 'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- 'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- 'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- 'T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- 'X' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- 'Y' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- '&' document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  14 Mars 1996	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  22. 03. 96
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  Zalm, W

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dossier Internationale No

PCT/FR 95/01515

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 12,  19 Septembre 1988  Columbus, Ohio, US;  abstract no. 97632n, 'Continuous  synthesis of fine aluminium nitride powder  by floating nitridation and its  properties.'  page 282;  voir abrégé  &amp; NIPPON SERAMIKKUSU KYOKAI GAKUJUTSU  RONBUNSHI,  vol. 96, no. 7,  pages 731-735,</p> <p>---</p> <p>EP,A,0 571 251 (INSTITUT FRANCAIS DU  PETROLE) 24 Novembre 1993  voir le document en entier</p> <p>---</p> <p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 8750  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class E37, AN 352544  MURATA MFG 'Non-oxidised metal powder  production.'  &amp; JP,A,62 256 702 (MURATA MFG) , 9  Novembre 1987  voir abrégé</p> <p>-----</p>	5,6
A		5,6
A		5,6

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs à...nombres de familles de brevets

Document brevet cité Internationale No

PCT/FR 95/01515

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2681590	26-03-93	WO-A- 9306042	01-04-93
EP-A-0571251	24-11-93	FR-A- 2691377	26-11-93