

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 10.05.02.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 14.11.03 Bulletin 03/46.

56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : PAPARONE MICHELLE ep. SEROLE
— FR et SEROLE BERNARD — FR.

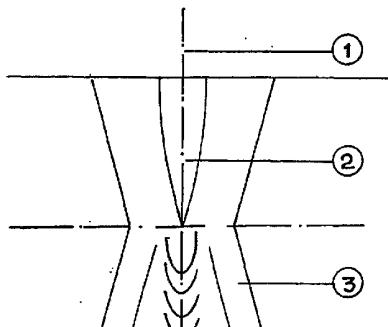
72) Inventeur(s) : PAPARONE MICHELLE ep. SEROLE
et SEROLE BERNARD.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) :

54) OXYDE MIXTE D'INDIUM ETAIN DIT ITO A GRANDE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE A NANOSTRUCTURE.

57) Oxyde mixte d'indium et d'étain à nano structure et à haute conductivité électrique. L'oxyde d'indium - étain est obtenu par réaction de synthèse utilisant l'atomisation de l'alliage liquide dans un plasma à une température très élevée. La réaction de synthèse est initiée à très haute température et elle est suivie d'un régime thermique contrôlé de façon à obtenir une structure cristalline exempte de défauts permettant une grande mobilité des charges électriques. Autres céramiques oxydes et non oxydes à nano structures.



Le domaine d'application principal de la présente invention est l'ITO ou oxyde mixte d'indium et d'étain qui est une céramique transparente et conductrice de l'électricité. Cette particularité entraîne un certain nombre d'applications par dépôt en couche mince pour l'affichage dans les écrans à cristaux liquides ou à plasma, comme blindage électromagnétique, comme chauffage ou autres, ceci le plus souvent sur verre ou plastique. Une utilisation importante est le dépôt sur verre par pulvérisation cathodique qui demande une conductivité électrique la meilleure possible suivie par une gravure. La pulvérisation cathodique enlève par bombardement ionique des morceaux de la cible plus ou moins importants qui sont déposés sur un substrat. De ce fait les caractéristiques du dépôt sur un substrat dépendent pas uniquement mais largement des caractéristiques de la cible.

L'ITO est un oxyde semi-conducteur qui a la propriété d'être transparent dans une large bande de longueurs d'onde. Sa bonne conductivité est basée sur une haute concentration de charges et une bonne mobilité. En effet la conductivité est le produit du nombre de charges par leur mobilité.

$$C = N \times M$$

L'ITO est en fait de l'oxyde d'indium In_2O_3 qui est dopé par des atomes d'étain. Certains atomes d'Indium qui appartient au 3^e groupe du tableau périodique sont remplacés par des atomes d'étain qui lui, appartient au 4^e groupe ce qui entraîne un excès d'électrons donc de charges. Les porteurs de charges sont les atomes d'étain Sn et les défauts d'oxygène. Leurs concentrations sont toutes deux du même ordre caractéristique des corps à faible résistivité soit

$$\text{Sn}^* = \text{Vo} = 3 \times 10^e 20 / \text{cm}^3 .$$

Malheureusement une faible partie de ces électrons est mobile à cause d'une structure mal adaptée. La mobilité est mesurée par effet Hall qui repose sur la déviation des lignes de courant par un champ magnétique. La mobilité est réduite par les défauts structuraux du réseau cristallin.

D'autres céramiques oxydes ou non oxydes, nitrures par exemple qui ne présentent pas l'intéressante particularité d'être transparentes peuvent être conductrices de l'électricité ou présenter d'autres caractéristiques intéressantes dans certaines conditions et ce qui va être exposé peut s'appliquer. En particulier outre la finesse et les caractéristiques liées aux nano matériaux, on sait que la conductivité thermique suit en général la conductivité électrique

Dans l'état actuel de l'art, la majorité des produits cibles de pulvérisation cathodique, pièces diverses, granulés, poudres sont actuellement faits par mélange des poudres d'oxyde d'indium et d'oxyde d'étain obtenues par voie chimique humide. Ces poudres sont mélangées dans des proportions variables, la plus utilisée est de 90 % d'oxyde d'indium et 10% d'oxyde d'étain en poids. Un mélange plus homogène est obtenu en mélangeant les hydroxydes et en les séchant après mélange.

Ensuite cette poudre est consolidée par frittage, compression isostatique à chaud communément appelée HIP, pressage à chaud ou toute autre voie similaire. On peut se reporter au diagramme objet de la figure 1 du à H.Enoki, E.Echigoya, H.Suto dans 'The intermediate compound in the $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ system', Journal of materials Science 2651991)4110-4115. On voit que les deux composants se trouvent aux deux extrémités du diagramme, les zones C1 et T de la figure 1 et que la zone souhaitée représentée par la ligne verticale en pointillés est la zone dans laquelle l'oxyde d'étain est en solution solide dans l'oxyde d'indium c'est à dire dans la zone C1 telle qu'elle est vers 1200 °c. Le diagramme ne peut être considéré comme un diagramme d'équilibre obtenu par refroidissement réversible, néanmoins on voit que le produit souhaité est obtenu par une diffusion à l'état solide qui est

difficile et demande une grande maîtrise de l'homme de l'art . La zone C1 serait composée de $(\text{In},\text{Sn})_{203}$, la zone C2 de $(\text{In}_{0,6}\text{-Sn}_{0,4})_{2\text{O}3}$.

Pour une composition de 90/10 représentée par la ligne pointillée de la figure 1 , on remarque une précipitation d'oxyde d'étain SnO_2 , lente à basse température et qui devient forte au dessus de $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Le procédé selon le brevet F-94874 fournit une poudre d'ITO tout à fait différente. Le procédé de fabrication fait l'objet du brevet F-94874 . Le résultat c'est à dire les caractéristiques de la poudre obtenue sont détaillés dans le brevet EP 0 879 791 B1 .

L'alliage métallique est fondu dans la proportion permettant après oxydation d'obtenir la valeur en oxyde désirée par exemple 89,69 % en poids d'indium et 10,31 % d'étain qui vont donner 36 at% d'indium, 4 at% d'étain et 60 at% d'oxygène soit 90 / 10 poids % d'oxyde d'indium / oxyde d'étain . Le liquide est parfaitement homogène, il défile sous la forme d'un jet calibré de quelques mm de diamètre dans un plasma préférentiellement d'oxygène pur . La réaction d'oxydation démarre à très haute température dans des conditions d'enthalpie très élevée . L'oxydation s'opère sur l'alliage atomisé très finement divisé. En effet le plasma est constitué des particules O_2 , O_2^+ , O^+ , In^+ , Sn^+ et Sn^+ dans des proportions difficiles à évaluer dépendant de l'enthalpie . L'oxyde est un oxyde mixte c'est à dire que le réseau cristallin a une structure triplement périodique incluant régulièrement les atomes d'indium, d'étain et d'oxygène dans des positions proches de celles prédites par la loi de Morse qui définit l'équilibre entre le potentiel d'attraction et le potentiel de répulsion de deux atomes . La vitesse d'éjection de la tuyère plasma est supersonique . D'autre part la vitesse de refroidissement naturelle hors réaction exothermique est de $10\text{ e}4\text{ }^\circ\text{K}/\text{seconde}$. La vitesse de réaction demande en conséquence environ 2 à 3 secondes pour une oxydation complète .

Le temps alloué à la réaction peut être trop faible pour deux raisons . La première est une trempe pendant le vol si le bilan thermique de la réaction dans un grain est négatif c'est à dire si la chaleur de combustion ne compense pas le refroidissement . La seconde est le contact avec un corps solide à savoir principalement les parois de la chambre . Dans les deux cas et même si la poudre continue à brûler dans des agglomérats, la structure théorique n'est pas obtenue . Les grains ont un diamètre moyen de 1 à $20\text{ }\mu\text{m}$. Toutefois, ils s'agglomèrent facilement entre eux au moindre contact .

La consolidation de la poudre en pièce massive, le plus souvent actuellement destinées à la production de cibles de pulvérisation cathodique se fait par une combinaison classique de pressage à froid et frittage ou de pressage à chaud unidirectionnel ou isostatique (HIP) . Dans tous les cas la température de chauffage est supérieure à $900\text{ }^\circ\text{C}$. Le brevet DE 44 27 060 C1 revendique une température supérieure à $800\text{ }^\circ\text{C}$ pour des poudres de $2\text{ }\mu\text{m}$ et $20\text{ }\mu\text{m}$.

D'autre part, le brevet US 5,580,641 décrit l'utilisation de l'implantation ionique d'ion O^+ pour réduire le nombre des charges . A l'inverse 'Studies of H_2^+ implantation into indium tin oxide films ' dans Nuclear instrumentation instrumentation methods " Bvol. 37.38.p.732 (1989) expose l'implantation d'ion hydrogène . L'implantation ionique est bien connue .

Le procédé selon l'invention part du principe que le plasma donne seul la possibilité de parler de diagramme . Le procédé par mélange même bon , c'est à dire fait au niveau des hydroxydes , n'entre pas dans le cadre du diagramme .

Le procédé par plasma d'oxygène amorce la réaction à une température qui est de l'ordre de $10.000\text{ }^\circ\text{C}$. La figure 2 montre la température du plasma en fonction de l'enthalpie du système . La réaction d'oxydation est alors instantanée et exothermique . Par contre la tuyère qui assure l'écoulement et l'atomisation enveloppe le plasma d'un jet froid . Le tableau suivant montre les caractéristiques du jet pour une tuyère standard . Ces valeurs ont

été vérifiées expérimentalement .

Valeurs	Alimentation	Sortie
Pression en Bars	7	0,95
Température en °K.	293	165
5 Nb de Mach	0	1,96
Vitesse en m/s	0	483

Le jet de métal liquide coule à une vitesse de 3 m/ seconde environ dans un ajuttage de 2,5 mm sous une charge de 500 mm.

Le plasma est aspiré à une vitesse sonique mais inférieure à celle du gaz tuyère .

10 Etant donné la finesse des composants du plasma, par définition, le mélange peut être calculé en milieu homogène .

La figure 3 montre le spectre de température obtenu par le calcul en vérifié expérimentalement par laser . Le jet d'alliage liquide à 670 °K par exemple est représenté par 1 ; le dard plasma à 10.000 °K par 2 ; l'oxygène à Mach 1,96 et 165 °K par 3 . La

15 zone 4 est celle dans laquelle on peut considérer qu'on est en milieu homogène et où le refroidissement obéit à une loi cubique .

Le procédé selon l'invention consiste à donner aux particules d'ITO en formation une

20 distance de vol libre correspondant au temps nécessaire à la réaction complète puis d'en contrôler le refroidissement . Le calcul et l'expérimentation ont montré que la vitesse d'éjection de la tuyère étant de 480 m/seconde environ et la loi des vitesses étant une

fonction cubique c'est à dire une puissance 1/3 de la distance , une distance de vol libre minimum nécessaire est de l'ordre de 5 mètres . Dans le domaine de vol où le plasma est

25 déterminant, c'est à dire au dessus de 1000 °c, la réaction doit être complète. Donc ce domaine ou distance de vol doit être assez étendu, de l'ordre de 2 ou 3 mètres . Ensuite, la structure obtenue doit être conservée pour éviter les précipitations en particulier d'oxyde

d'étain . On obtient alors une poudre à nano grains . Leur diamètre moyen est inférieur à 1/100 µm . Il se mesure en fait en dizaines d' Angströms . La poudre obtenue a une surface

30 spécifique extrêmement élevée . La figure 4 montre l' évolution de la surface spécifique d'une poudre sphéroïdale en fonction de la granulométrie .

En conséquence l'énergie de surface de la poudre est très fortement supérieure à celle de la

35 poudre issue du procédé précédent. La surface de la nano poudre est très supérieure et son énergie de surface est proportionnelle .

D'autre part, le point caractéristique de l'état de la poudre se trouve sur le diagramme sur l'abscisse 10 % et en ordonnée à une température très élevée , donc très en haut et en

40 dehors de l'épure . L'analyse montre que l'étain est en solution solide donc avec un structure correspondant à la zone C1 . Le diagramme étant un diagramme d'équilibre, on voit que les atomes sont très loin de leur état d'énergie minimum qu'ils doivent rejoindre en raison du théorème du flux maximum .

Enfin la poudre ayant refroidi naturellement jusqu'à réaction complète puis rapidement et

45 étant toujours à l'état de nano poudre, il n'y a pas d'obstacles au déplacement des particules dans le réseau .

On notera que la nano poudre n'est pas amorphe .

L'état de nano poudre correspond dans la pratique à l'absence de grains de poudre identifiables . L'examen au microscope électronique à balayage montre toujours des grains

plus fins aussi longtemps qu'on augmente le grossissement et quel que soit celui ci.

Il en résulte l'absence de défauts dans la structure. On tient pour avéré que les défauts sont à l'origine de la faible mobilité électrique . Le fait que la conductibilité électrique des dépôts en pulvérisation cathodique soient améliorée par le recuit et le fait que l'implantation ionique a le plus souvent réduit la conductibilité proportionnellement au nombre de défauts

qu' elle a crée le montre suffisamment . Les défauts les plus nocifs sont constitués par les joints de grains de poudre . Les joints constituent une solution de continuité dans le réseau , des orientations différentes et toutes les impuretés que la surface chaude a collectées dans l'atmosphère ou par contact. Au cours de la solidification les impuretés comme le carbone

5 sont souvent repoussées du cœur vers la périphérie . L'absence de grains mesurables et l'absence de tout contact élimine le défaut . L'utilisation d'oxygène ou de gaz purs élimine le captage d'impuretés en vol.

Les défauts microscopiques sont liés à la différence entre la vitesse de refroidissement et celle qui permettrait au réseau cristallin de s'établir. C'est à dire le temps et les conditions

10 thermodynamiques nécessaire à chaque atome pour rejoindre sa place .

Les défauts sont de trois natures . Les défauts dans la position des atomes sont souvent désignés sous le nom de défauts thermodynamiques car leur présence dans les cristaux est Liées à des températures élevées . Ce sont les défauts de Schottky quand un atome est expulsé de son site d'équilibre et les défauts de Frenkel dans lesquels un petit cation quitte

15 aussi sa position d'équilibre pour passer en position interstitielle . Les défauts de Frenkel et de Shottky font l'objet de la figure 5 . Les défauts dans la nature des atomes sont structuraux

dans le cas de l'ITO car l'étain doit être en solution solide dans l'oxyde d'indium . L'atome étranger soit se substitue à un atome du cristal soit occupe un espace interstitiel . Le tableau

20 ci dessous donne les rayons métalliques et ioniques des trois éléments concernés .

O	In	Sn
1,32	1,66	1,58
-2	+3	+4
	0,92	0,74

Cela pourrait faire supposer que l'atome d'étain peut aussi occuper une position

25 interstitielle .

Les défauts de désordre et les dislocations se produisent lors du refroidissement . Ils sont inévitables surtout quand on a des atomes interstitiels mais un refroidissement lent et contrôlé peut les limiter . Les trois principaux types cités font l'objet de la figure 6 .

Il résulte du principe précédemment exposé que la réaction d'oxydation démarre spontanément à cause de l'enthalpie très élevée et de l'état de plasma. La vitesse de réaction

30 est aussi élevée. La réaction d'oxydation totale peut être achevée en 5 secondes par exemple alors que de la poudre d'ITO sous stoechiométrique peut bruler à l'air pendant 20 minutes . De ce fait, la réaction peut être arrêtée en cours à un degré d'oxydation de 50, 60, 90 % par trempe à une distance donnée. Ensuite, la vitesse de refroidissement peut et doit être contrôlée pour l'obtention d'un réseau cristallin exempt de défauts dans la mesure du

35 possible . Le dit refroidissement intempestif peut venir soit d'un bilan thermique négatif soit d'un contact avec les parois de la cuve . Le premier peut être ajusté par préchauffage ou au contraire refroidissement du gaz tuyère . Le deuxième par la maîtrise du trajet des gaz dans la cuve . Une forme et des dimensions adéquates associées à l'injection décentrée sont

40 suffisantes . Il est à noter à contrario que l'obtention d'oxydes sous stoechiométriques souvent utiles pour leur conductivité peut être obtenue économiquement par trempe par gaz ou autre moyen mécanique à une distance précise . Pour refroidir brutalement le jet à partir du point où il atteint une température précise, il a été placé une sonde définissant la distance correspondante et là il a été procédé à une injection de gaz froid agissant par conduction et dilution. Rappelons que l'air à 20°C détendu de 5 Bars à 1 Bar est éjecté à - 88 °c et

45 l'argon à - 120°C.

La poudre d'ITO 90/10 mentionnée ci-dessus à été obtenue par le procédé suivant l'invention. Ses caractéristiques sont les suivantes .

Granulométrie

nano structure inférieure à 0,10 µm .

Densité naturelle	0,69 g / cm ²
Densité relative	Environ 10 % .
Conductivité électrique tassée	10-2 Ohm . cm ou mieux .

5 La poudre est lourde et ne vole pas. Son taux de compression est extrêmement élevé. Un compact est obtenu à faible pression de quelques kg/cm² .

10 Pour consolider la dite poudre , on peut utiliser deux familles de procédés bien connus de l' homme de l'art . Les fabrications utilisant des variantes du procédé classique compactage-frittage, à savoir un pressage à la température ambiante suivi d'un chauffage long à haute température seront modifiées comme suit. La pression de compactage faible donnera une densité et une tenue plus élevés ou à pression égale, on obtiendra une densité plus élevée pouvant dépasser 80 % de la densité théorique . Ensuite, la température pourra être abaissée de la version actuelle de 800 °c au minimum à 600 ou 650 °c .

15 Les fabrications utilisant des variantes des procédés de pressage à chaud verront leurs températures abaissées de la même manière. Ces pressages à chaud peuvent se faire par presse hydraulique ou mécanique, compression isostatique à chaud couramment appelée HIP ou similaires. Si ces pressages sont précédés par un compactage à froid isostatique ou non, les pressions-densités seront améliorées comme dans le cas du compactage-frittage énoncé plus haut .

20 Le procédé a été essayé et qualifié pour l'oxydation du bismuth, du zinc, du silicium et autres dans les conditions décrites ci dessus. Le principal intérêt réside dans quatre directions d'abord le faible coût par rapport aux procédés classiques surtout du à l'économie d'énergie, celle ci venant en quasi totalité de la réaction elle même ; de l'absence de pollution et rejets ; de la nanostructure donnant une efficacité ou une finesse supérieures et de la possibilité de sous stoechiométrie contrôlée. De plus, le rendement est très proche

25 de 100 % car toute la poudre est directement utilisable sans tri, broyage ...
Pour appliquer le procédé conforme à l'invention, on procédera ainsi .On pèse une charge d'indium et d'étain dans les proportions calculées, pour après réaction obtenir la proportion désirée d'oxydes . On la fond et on la fait couler dans le plasma d'air ou d'oxygène sous la forme d'un filet newtonien. Le plasma alors composé de molécules et d'atomes O₂ +, O+, O₂, O, In, In+ , Sn , Sn+ et d'électrons est aspiré par une tuyère supersonique . A la

30 différence du procédé de base déjà cité, la distance de vol libre est très grande. Pour de l'ITO elle est de l'ordre de 5 mètres .
La poudre est collectée à froid et mise en container. Le container est scellé sous vide. Il est ensuite soumis à un pressage à chaud ou à un pressage à froid suivi d'un frittage . Le pressage peut être unidirectionnel sur une presse ou isostatique dans une enceinte HIP. Du fait que la poudre a été utilisée à l'état de nano poudre, elle doit être traitée à une température de l'ordre de 650 °c au lieu de 900 à 1150 selon les procédés cités .

40 Le procédé selon l'invention a été appliqué à d'autres matériaux dans les mêmes conditions . Citons l'oxyde de bismuth , d'étain et l'oxyde de zinc atomisés directement dans un plasma d'oxygène .

Le procédé a été utilisé pour la fabrication industrielle d'alumine de qualité particulière et de nitrure d'aluminium, ce dernier en plasma d'azote . L'oxyde sous stoechiométrique de silicium SiO a été obtenu en réduisant la distance de vol libre .

Un exemple d'application industrielle est le suivant .

45 Une charge de 70 kg d'alliage d'indium et d'étain dans les proportions de 89,69 poids % / 10,39 sont fondus à 400 °c. Le liquide coule par une busette en céramique calibrée en un filet newtonien de 2,5 mm de diamètre. Il passe dans un plasma d'oxygène pur et il est aspiré par une tuyère supersonique . La chambre en acier inoxydable a une forme et un diamètre convenables pour ne pas interférer avec le trajet de la poudre. La distance de vol

libre est de 5 mètres . La tuyère est placée de telle sorte que la poudre décrit une trajet en haricot avant d'être aspirée hors de la cuve . La poudre est recueillie dans un filtre absolu.

Son diamètre moyen n'est pas mesurable et, en microscopie électronique apparaît comme de l'ordre de quelques dizaines d'Angströms .

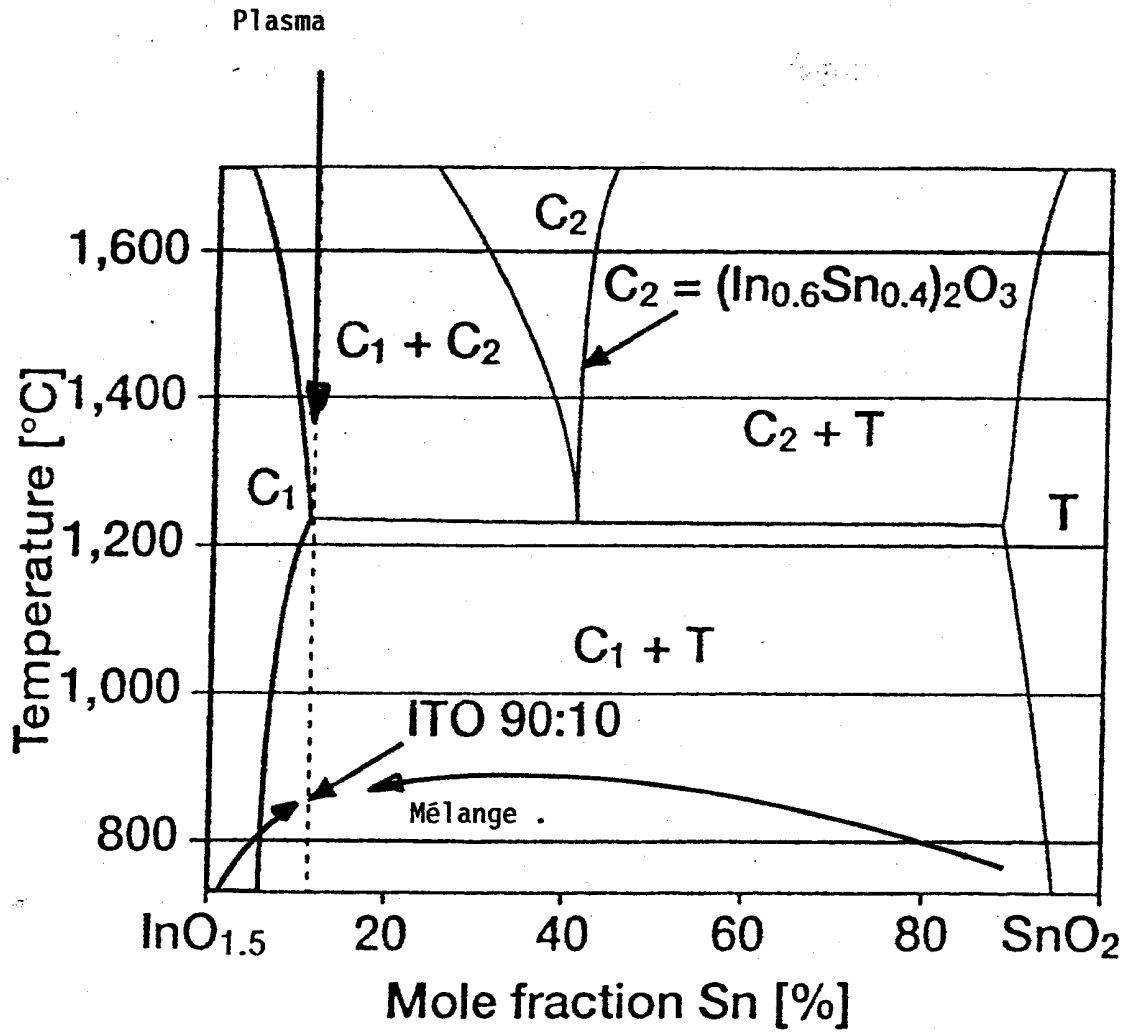
- 5 La poudre est placée dans un container qui est mis sous vide et scellé. Le dit container est placé dans une enceinte de compression isostatique à chaud qui le soumet à un cycle de 650 °c sous 1400 bars pendant un palier de 2 heures .

Après démoulage, la pièce est solide et facilement usinable. Sa densité est supérieure à 99 %.

- 10 Un deuxième exemple d'application industrielle est le suivant . Une charge de 500 kg de bismuth est placée dans un creuset. Etant donné la tendance à l'oxydation du bismuth liquide il est préférable de protéger la surface. Comme le bismuth se dilate au refroidissement mais n'attaque pas l'acier, le creuset est en acier . Quand le métal atteint 150 °c au dessus de sa température de fusion, la quenouille est relevée. Le plasma s'amorce aussitôt que le jet fait électrode .
- 15 Pour un jet de 2,5 mm de diamètre et une charge de 500 mm, le débit horaire est de 540 kg / heure . La poudre a été recueillie comme précédemment . La même fabrication avec du zinc dans les mêmes conditions donne un débit horaire de 395 kg / heure. La même fabrication avec de l'antimoine donne une production de 366 kg / heure . Le silicium par contre a été introduit dans le plasma sous
- 20 forme d'un filet de poudre alimenté par un distributeur à vis sans fin .

Revendications .

1. Procédé d'obtention d'une poudre d'oxyde métallique ou d'oxyde semi-conducteur caractérisé en ce qu'il consiste en une oxydation directe du métal ou du semi-conducteur dans un plasma d'oxygène , la durée de vol des particules d'oxyde en formation étant suffisante pour que la réaction d'oxydation soit complète et sans contact mécanique avant refroidissement complet ; l'oxydation étant suivie d'un refroidissement contrôlé.
2. Procédé selon la revendication N° 1 caractérisé en ce qu' il comporte une étape de consolidation par frittage ou autre procédé de compression à chaud à une température comprise entre 600 et 800 °c .
3. Poudre d'oxyde obtenue par le procédé selon la revendication N° 1 caractérisée en ce que c'est une nanopoudre ayant une granulométrie inférieure à 1/100 µm .
4. Pièce consolidée obtenue par le procédé selon la revendication N° 2 caractérisée en ce qu'elle présente une densité de 99 % ou plus .
5. Utilisation du procédé selon la revendication N° 1 pour l'obtention d'une nano poudre d'oxyde mixte indium-étain dit ITO .
6. Utilisation du procédé selon la revendication N° 1 utilisé pour l'obtention d'une poudre d'oxyde de bismuth .
7. Utilisation du procédé selon la revendication 1 pour l'obtention d'un poudre d'oxyde de zinc .
8. Utilisation du procédé selon la revendication N° 1 pour l'obtention d'une poudre de nitrure d'aluminium dans un plasma d'azote .
9. Utilisation du procédé selon la revendication N° 1 pour l'obtention d'une poudre d'oxyde de silicium sous stoechiométrique .
10. Utilisation du procédé selon la revendication N° 1 pour l'obtention d'une poudre d'oxyde d'antimoine .



$\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$

Pseudo diagramme .

FIGURE 1 / 6

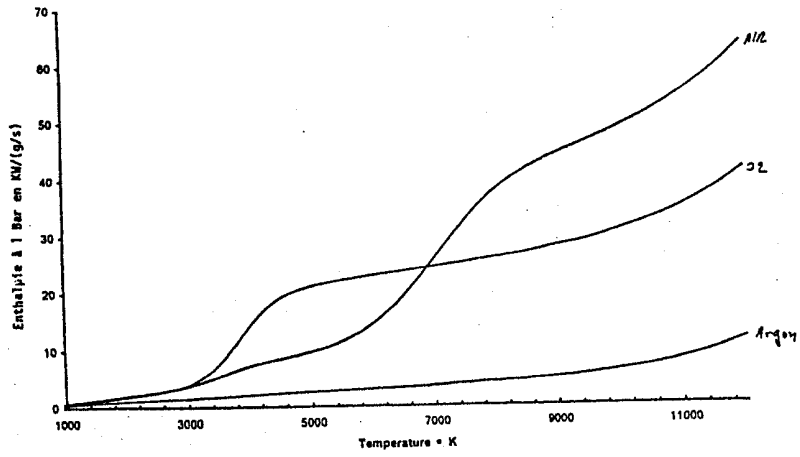


FIGURE 2 / 6

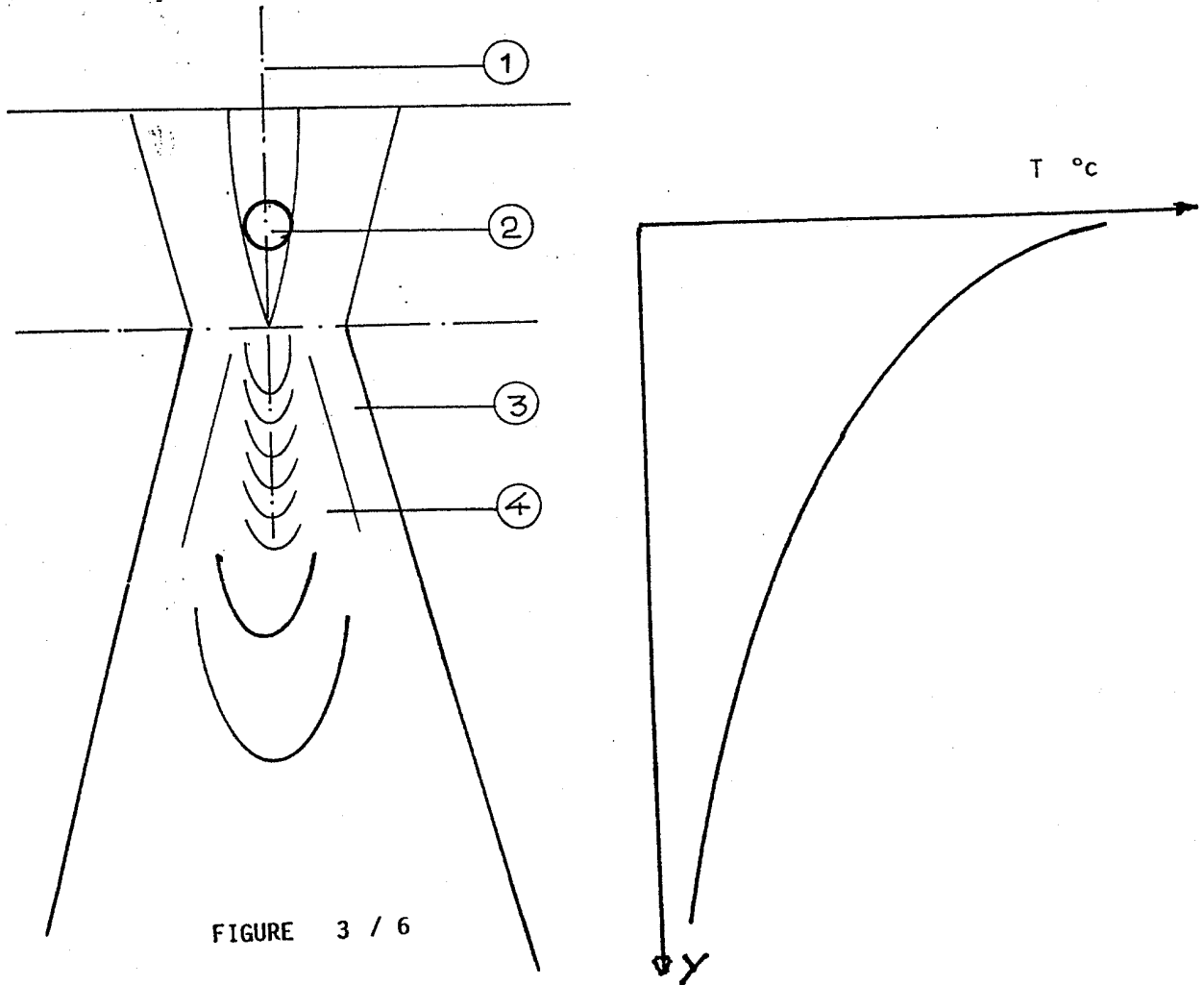


FIGURE 3 / 6

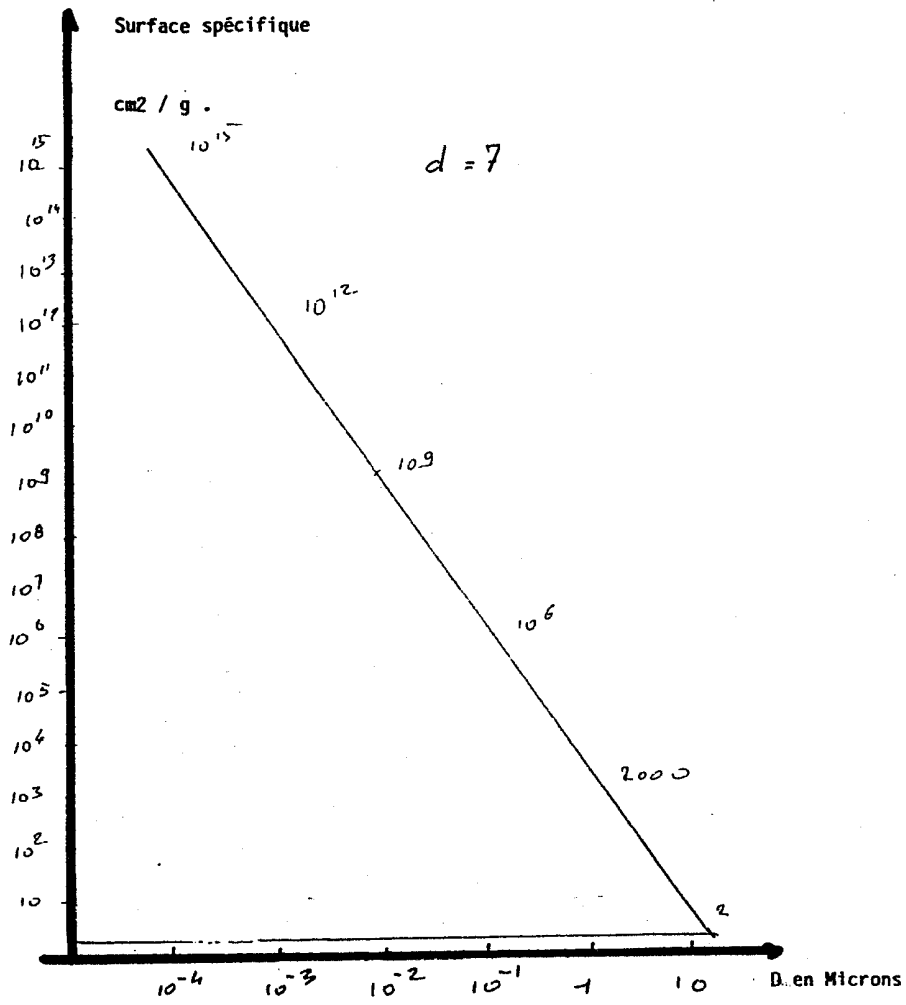
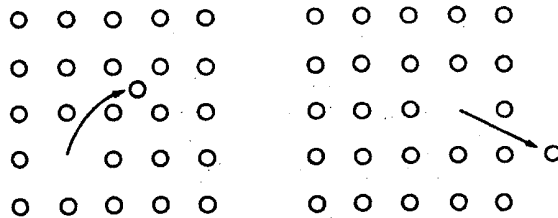


FIGURE 4 / 6

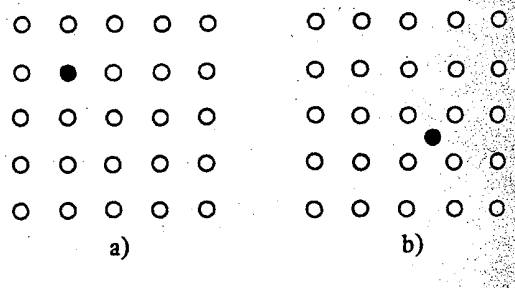


Défauts de

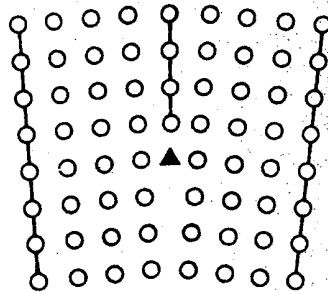
Frenkel

Schottky

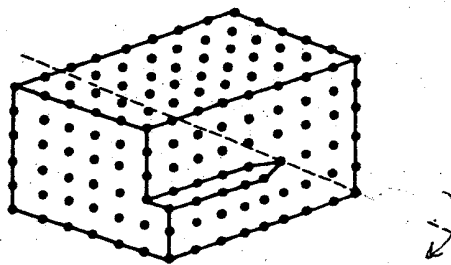
FIGURE 5 / 6



Un atome étranger se substitue à un autre
ou occupe un interstice



Dislocation en coin. La ligne de dislocation est
perpendiculaire au plan du dessin



Dislocation en vis

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 4 689 075 A (OHNO SATORU ET AL) 25 août 1987 (1987-08-25) * revendications; figure 4; exemple 2 *	1,3	C01B13/32 C01G19/02 C01G15/00
D,X	US 6 030 507 A (SCHOELZ FRIEDHOLD ET AL) 29 février 2000 (2000-02-29) * le document en entier *	1-5	
X	US 4 889 665 A (OHNO SATORU ET AL) 26 décembre 1989 (1989-12-26) * colonne 2, ligne 35 - colonne 3, ligne 4; revendications *	1,7-9	
A	US 5 876 683 A (CHEN YIJIA ET AL) 2 mars 1999 (1999-03-02)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			H01B C01B C01G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 février 2003		Zalm, W	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	