



NUMERO DE PUBLICATION : 1003005A6

NUMERO DE DEPOT : 8900309

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C01B C07F

Date de délivrance : 22 Octobre 1991

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 21 Mars 1989 à 11h00
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY & Cie S.A.
rue du Prince Albert 33, 1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : HERMANS Jean-Pierre, SOLVAY & CIE - Département Prop.
Indus., Rue de Ransbeek, 310 - B-1120 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE FABRICATION D'UNE POUDRE DE NITRURE METALLIQUE ET POUDRES DE NITRURES METALLIQUES OBTENUES PAR CE PROCEDE.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 22 Octobre 1991
PAR DELEGATION SPECIALE :

M. L. NUYTS L.
Directeur.

Procédé de fabrication d'une poudre de
nitrures métalliques et poudres de nitrures
métalliques obtenues par ce procédé

L'invention a pour objet un procédé pour la fabrication de poudres de nitrures métalliques.

Les poudres formées de cristaux de nitrures métalliques trouvent des applications dans divers domaines de la technique, notamment dans la fabrication des matériaux réfractaires, dans
5 l'industrie des céramiques ainsi que pour la fabrication de composants électroniques. En particulier, les remarquables propriétés électriques et thermiques du nitrures d'aluminium et du nitrures de bore destinent naturellement ces produits à la fabri-
10 cation des circuits électriques miniaturisés. Ces applications industrielles des nitrures métalliques requièrent toutefois des produits de très grande pureté, afin d'éviter que leurs propriétés intrinsèques soient affectées par la présence d'impu-
15 retés. Elles requièrent par ailleurs des poudres finement divisées, formées de cristaux réguliers de dimensions inférieures au micron et se prêtant bien aux techniques de mise en forme et de frittage.

Pour fabriquer des nitrures métalliques à l'état de poudres, on prépare généralement un produit précurseur incluant un composé
20 métallique et un composé carboazoté et on soumet ensuite ce produit précurseur à un traitement thermique approprié pour faire réagir le composé métallique et le composé carboazoté au sein du précurseur. Ainsi, conformément au procédé décrit dans le document GB-A-874165, on mélange de l'acide borique et de la
25 mélamine et on chauffe le mélange précurseur ainsi obtenu, sous une atmosphère exempte d'oxygène. Dans les procédés décrits dans les documents US-A-3141737 (NORTON COMPANY) et JP-A-49/45479 (DENKI KAKAGU KOGYO), on mélange de l'aluminium métallique et de la cyanamide ou un dérivé de la cyanamide et le précurseur résultant du mélange est ensuite chauffé sous une atmosphère d'azote
30

ou d'ammoniac. Selon le document JP-A-61/31357 (BRIDGESTONE K.K.), on prépare un précurseur solide en dispersant un composé métallique dans une résine liquide que l'on polymérise ensuite et on soumet le précurseur à une calcination sous une atmosphère
5 d'azote.

Ces procédés connus permettent difficilement d'obtenir des nitrures métalliques de grande pureté. Cette difficulté paraît liée à la difficulté de réaliser un précurseur à l'état d'une poudre d'homogénéité suffisante.

10 L'invention remédie à cet inconvénient des procédés connus, en fournissant un procédé nouveau, qui conduit aisément à l'obtention de poudres homogènes de nitrures métalliques de grande pureté.

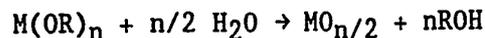
L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication
15 d'une poudre de nitrure métallique, selon lequel on chauffe, en atmosphère non oxydante, une poudre d'un précurseur comprenant un composé métallique et un composé carboazoté; selon l'invention, on met en oeuvre un précurseur obtenu en hydrolysant un alcoolate métallique au moyen d'une solution aqueuse du composé carboazoté.

20 Dans le procédé selon l'invention, le composé carboazoté est par définition un composé associant du carbone et de l'azote, soluble dans l'eau et susceptible d'être décomposé par chauffage à haute température. On recommande les composés carboazotés qui ne contiennent pas d'atomes d'oxygène. Les composés carboazotés
25 contenant exclusivement du carbone, de l'hydrogène et de l'azote sont préférés, tels que la cyanamide, la dicyandiamide et la tricyantriamide (ou mélamine).

L'alcoolate métallique est tout composé dans lequel un métal est relié par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, à un groupe-
30 ment hydrocarboné tel qu'un groupement aromatique ou un groupement aliphatique linéaire ou cyclique, saturé ou insaturé, non substitué ou substitué partiellement ou totalement. Les alcoolates métalliques à groupements aliphatiques sont spécialement recommandés; ceux à groupements aliphatiques saturés, non
35 substitués sont préférés, tels que, par exemple, les groupements méthyl, éthyl, n-propyl isopropyl, n-butyl et isobutyl.

L'hydrolyse des alcoolates métalliques est une technique bien connue pour la production de poudres d'oxydes métalliques hydratés (Better Ceramics Through Chemistry - Materials Research Society Symposia Proceedings - Vol. 32 - 1984 - Elsevier Science Publishing Co., Inc. - BRUCE FEGLEY et al. : "Synthesis, 5 characterization and processing of monosized ceramic powders", pages 187 à 197; brevet US-A-4543341).

Dans le procédé selon l'invention, l'hydrolyse de l'alcoolate métallique a pour fonction de décomposer celui-ci en 10 formant un oxyde ou hydroxyde métallique, généralement hydraté, qui précipite. Elle est réalisée en mélangeant l'alcoolate métallique avec la solution aqueuse du composé carboazoté de manière que, dans le précurseur, celui-ci soit intimement mélangé à l'oxyde ou hydroxyde métallique qui a précipité. La quantité 15 d'eau mise en oeuvre avec la solution aqueuse du composé carboazoté doit être au moins égale à la quantité stoechiométrique correspondant à la formation théorique d'oxyde métallique selon l'équation :



20 dans laquelle M et R désignent respectivement un métal et un groupement hydrocarboné et n désigne la valence du métal M dans l'alcoolate $M(OR)_n$. On préfère mettre en oeuvre une quantité d'eau pour laquelle le rapport molaire $H_2O/M(OR)_n$ est au moins égal et de préférence supérieur à la valence n du métal. Le choix 25 de la concentration de la solution aqueuse en composé carboazoté est défini par la nécessité de réaliser dans le précurseur des teneurs relatives en oxyde métallique et en composé carboazoté, qui soient compatibles avec le nitrure métallique à fabriquer. Il va dès lors dépendre de divers paramètres tels que le nitrure 30 métallique à fabriquer, le composé carboazoté sélectionné et sa solubilité dans l'eau, l'excès éventuel d'eau à la réaction d'hydrolyse.

L'hydrolyse peut être effectuée dans l'air ambiant. Toutefois, pour éviter une décomposition incontrôlée de l'alcoolate 35 métallique, il est souhaitable que l'hydrolyse soit exécutée sous une atmosphère gazeuse exempte d'humidité. L'air sec, déshydraté,

l'azote et l'argon sont des exemples d'atmosphères utilisables dans le procédé selon l'invention. En principe, la température et la pression ne sont pas critiques. En général, dans la majorité des cas, on peut travailler à la température ambiante et la
5 pression atmosphérique normale.

Dans l'exécution du procédé selon l'invention, l'hydrolyse est réglée pour précipiter l'oxyde ou hydroxyde métallique hydraté à l'état d'une poudre, sans former de gel. Pour atteindre cet objectif, il est recommandé de mélanger l'alcoolate métallique et la solution aqueuse du composé carboazoté, de manière
10 que le mélange résultant soit homogène le plus rapidement possible, avant que débute la nucléation. A cet effet, dans une forme d'exécution préférée du procédé selon l'invention, l'alcoolate métallique est mis en oeuvre à l'état d'une solution organique. Le cas échéant, il convient que le solvant organique
15 de l'alcoolate soit exempt d'eau. Les alcools et leurs dérivés conviennent bien, notamment le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol et l'isobutanol. Le taux de dilution optimum de l'alcoolate métallique dans le solvant organique dépend de divers facteurs, notamment de l'alcoolate mis
20 en oeuvre et de la température de travail; il doit être déterminé dans chaque cas particulier par un travail de routine au laboratoire. Pour mélanger la solution organique de l'alcoolate métallique et la solution aqueuse du composé carboazoté, on peut
25 opérer de la manière décrite dans la demande de brevet britannique GB-A-2168334.

A l'issue de la réaction d'hydrolyse, on recueille une poudre de fines particules d'oxyde ou hydroxyde métallique hydraté amorphe et du composé carboazoté. La poudre contient
30 généralement aussi des résidus organiques, dans le cas où l'alcoolate métallique a été mis en oeuvre à l'état d'une solution organique.

La poudre recueillie à l'issue de l'hydrolyse constitue le précurseur du nitrure métallique à fabriquer. Elle est soumise à
35 un traitement thermique approprié en atmosphère non oxydante, au cours duquel l'oxyde métallique réagit avec le composé

carboazoté, en formant du nitrure métallique qui cristallise et que l'on recueille et un résidu gazeux qui est évacué. Les conditions du traitement thermique dépendent du nitrure métallique que l'on cherche à fabriquer et doivent être déterminées dans chaque cas particulier par un travail de routine au laboratoire. En pratique, il doit être réglé pour cristalliser le nitrure métallique, en évitant toutefois un frittage de la poudre. A titre d'exemple, dans le cas du nitrure d'aluminium, on peut l'exécuter à une température comprise entre 1000 et 1500°C. Le traitement thermique est de préférence réalisé sous une atmosphère d'azote ou d'ammoniac. Préalablement au traitement thermique, la poudre du précurseur peut éventuellement être soumise à un séchage, dans le but d'évacuer l'eau et le solvant organique qui l'imprègnent. Le cas échéant, le séchage doit être opéré en atmosphère contrôlée, exempte d'oxygène. En pratique, il est opéré sous atmosphère inerte (par exemple sous azote ou argon), à une température inférieure à 200°C, de préférence n'excédant pas 100°C.

Dans une forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention, l'alcoolate métallique est mis en oeuvre à l'état dissous dans un solvant organique et, à l'issue de l'hydrolyse, on soumet le milieu réactionnel à une évaporation pour évacuer le solvant organique, avant de recueillir la poudre. Cette forme de réalisation du procédé selon l'invention assure un rendement optimum en réactifs mis en oeuvre, en assurant une précipitation du composé carboazoté dissous dans le solvant organique à l'issue de l'hydrolyse.

Dans une autre forme de réalisation, qui est préférée, l'alcoolate métallique est également mis en oeuvre à l'état dissous dans un solvant organique et on sélectionne celui-ci et le composé carboazoté pour que ce dernier soit insoluble dans le solvant organique. Cette forme de réalisation de l'invention réalise une coprécipitation de l'oxyde ou hydroxyde métallique hydraté et du composé carboazoté au cours de l'hydrolyse. Elle présente ainsi l'avantage d'améliorer l'homogénéité du précurseur et, par voie de conséquence, elle améliore la pureté du nitrure métallique et sa morphologie cristalline.

Le procédé selon l'invention s'applique à la fabrication de tous les nitrures métalliques. Il est spécialement adapté à la production de poudres de nitrures métalliques, destinées à la mise en oeuvre de matériaux céramiques qui, par définition, sont des matériaux inorganiques non métalliques, dont la mise en oeuvre au départ d'une poudre requiert des traitements à haute température, tels que des traitements de fusion ou de frittage (P. William Lee - "Ceramics" - 1961 - Reinhold Publishing Corp. - page 1; Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology - Third edition - Volume 5 - 1979, John Wiley & Sons, USA - pages 234 à 236 : "Ceramics, scope"). Le procédé selon l'invention s'applique par exemple à la production du nitrure de silicium, du nitrure de bore, du nitrure d'aluminium, du nitrure de vanadium, du nitrure de niobium, du nitrure de tantale, du nitrure de titane, du nitrure de zirconium. Il trouve un débouché intéressant pour la fabrication de nitrures métalliques de très grande pureté, destinés à l'industrie électronique tels que, par exemple, le nitrure d'aluminium, le nitrure de silicium et le nitrure de bore.

L'invention concerne dès lors également des poudres de nitrures métalliques, en particulier des poudres de nitrure d'aluminium, de bore ou de silicium de très grande pureté, caractérisées par une teneur supérieure à 90 % en poids de nitrure métallique.

Les exemples dont la description suit servent à illustrer l'invention.

Première série d'essais (essais conformes à l'invention)

Les exemples 1 à 3 dont la description suit ont trait à des essais conformes au procédé selon l'invention.

Exemple 1

On a d'abord préparé séparément :

- une solution de butylate d'aluminium dans du 2-méthoxyéthanol, contenant 1,9 mole de butylate d'aluminium par litre;
- une solution aqueuse de dicyandiamide, contenant 1,5 mole de dicyandiamide par litre.

Dans une chambre de réaction maintenue sous atmosphère

d'azote, on a mélangé la solution de butylate d'aluminium et la solution aqueuse de dicyandiamide, dans des proportions réglées pour qu'il y corresponde un rapport molaire $C_2H_4N_4$: Al égal à 1,52. Le mélange a été réalisé de la manière exposée dans le document GB-A-2168334. A l'issue de la réaction d'hydrolyse, on a soumis le mélange réactionnel à une évaporation et on a recueilli la poudre formée d'un précipité amorphe d'oxyde d'aluminium hydraté et de dicyandiamide. On a placé la poudre dans un creuset en graphite et on l'a chauffée dans un four à 1400°C, sous atmosphère d'azote pendant six heures. La poudre recueillie à l'issue du chauffage s'est révélée contenir 91,1 % en poids de nitrure d'aluminium, le solde (8,9 %) étant constitué par de l'alumine, du carbone et de l'oxynitrure d'aluminium.

Exemple 2

On a répété l'essai de l'exemple 1, dans les conditions suivantes :

- la solution de butylate d'aluminium et la solution aqueuse de dicyandiamide ont été mises en oeuvre dans des proportions réglées pour réaliser un rapport molaire $C_2H_4N_4$: Al égal à 3;
- le traitement thermique a été effectué dans un creuset en graphite, à 1400°C, sous atmosphère d'azote, pendant 6 heures.

La poudre recueillie à l'issue du traitement thermique s'est révélée contenir 99,7 % en poids de nitrure d'aluminium.

Exemple 3

On a répété l'essai de l'exemple 1, dans les conditions suivantes :

- la solution de butylate d'aluminium et la solution aqueuse de dicyandiamide ont été mises en oeuvre dans des proportions réglées pour réaliser un rapport molaire $C_2H_4N_4$: Al égal à 3;
- le traitement thermique a été effectué dans un creuset en alumine, à 1400°C, sous une atmosphère formée d'un mélange d'azote et d'ammoniac, pendant 2 heures.

La poudre recueillie à l'issue du traitement thermique s'est révélée contenir 96,5 % en poids de nitrure d'aluminium.

Seconde série d'essais (essais de référence)

Les exemples 4 à 6 dont la description suit concernent des

essais de référence ne mettant pas en oeuvre le procédé selon l'invention.

Exemple 4

On a mélangé mécaniquement 1,9868 g d'une poudre d'hydroxyde d'aluminium et 6,0280 g d'une poudre de dicyandiamide, de manière à obtenir un mélange homogène. La poudre homogène résultant du mélange a été placée dans un creuset en graphite et chauffée à 1400°C pendant deux heures, sous atmosphère d'azote. A l'issue du chauffage, on a recueilli une poudre contenant à peine 37 % en poids de nitrure d'aluminium, le solde étant constitué d'oxy-nitrure d'aluminium (41 %) et d'alumine (22 %).

Exemple 5

On a dispersé une poudre d'hydroxyde d'aluminium dans une solution aqueuse de dicyandiamide et on a soumis la dispersion aqueuse résultante à un séchage pour recueillir une poudre mixte constituant le précurseur. La poudre du précurseur s'est révélé contenir 1,9645 g d'hydroxyde d'aluminium et 6,0211 g de dicyandiamide. On l'a placée dans un creuset en alumine et soumise à un chauffage à 1400°C pendant deux heures sous atmosphère d'azote. La poudre recueillie à l'issue du chauffage s'est révélé contenir 36,7 % en poids de nitrure d'aluminium, le solde étant constitué d'oxynitrure d'aluminium (44,3 %) et d'alumine (19 %).

Exemple 6

On a répété l'essai décrit à l'exemple 5, dans les conditions suivantes :

- les proportions de la poudre d'hydroxyde d'aluminium et de la solution de dicyandiamide ont été réglées pour que la poudre du précurseur contienne 2,061 g d'hydroxyde d'aluminium et 5,911 g de dicyandiamide;
- le chauffage a été effectué dans un creuset en graphite, à 1400°C, pendant deux heures, sous atmosphère d'azote. La poudre recueillie à l'issue du chauffage s'est révélé contenir 43 % en poids de nitrure d'aluminium, le solde étant constitué d'oxy-nitrure d'aluminium (41,4 %) et d'alumine (15,6 %).

Une comparaison des exemples 1, 2 et 3 (conformes à l'invention) avec les exemples 4, 5 et 6 (exemples de référence)

08900309

- 9 -

font apparaître le progrès incontestable apporté par l'invention pour ce qui concerne la pureté des poudres de nitrure d'aluminium.

RE V E N D I C A T I O N S

- 1 - Procédé de fabrication d'une poudre de nitrure métallique, selon lequel on chauffe, en atmosphère non oxydante, une poudre d'un précurseur comprenant un composé métallique et un composé carboazoté, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre un précurseur obtenu en hydrolysant un alcoolate métallique au moyen d'une solution aqueuse du composé carboazoté.
- 5
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on sélectionne le composé carboazoté parmi la cyanamide et les dérivés non oxygénés de la cyanamide.
- 10
- 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé carboazoté est la dicyandiamide.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'alcoolate métallique est mis en oeuvre à l'état dissous dans un solvant organique.
- 15
- 5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le solvant organique est un alcool.
- 6 - Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce qu'on sélectionne un solvant organique dans lequel le composé carboazoté est insoluble.
- 20
- 7 - Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce qu'on soumet le milieu réactionnel résultant de l'hydrolyse à une évaporation pour précipiter le précurseur.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on chauffe le précurseur dans une atmosphère d'azote ou d'ammoniac.
- 25
- 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'alcoolate métallique est un alcoolate d'aluminium, de bore ou de silicium.

08900309

- 11 -

10 - Poudres de nitrures métalliques obtenues au moyen du
procédé selon l'invention, présentant une teneur en nitrure
métallique supérieure à 90 % en poids.