(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 667 200 A1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **95101419.0**

(22) Anmeldetag: **02.02.95**

(51) Int. Cl.[6]: **B22F 9/22**, B22F 9/16, C22B 34/00, C22B 5/00, C22B 34/12, C22B 34/24, C22B 34/36

(30) Priorität: **15.02.94 DE 4404747**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **16.08.95 Patentblatt 95/33**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **AT DE FR GB LU SE**

(71) Anmelder: **H.C. Starck GmbH & Co. KG**
Im Schleeke 78-91
D-38642 Goslar (DE)

(72) Erfinder: **Schloh, Dr. Martin**
Morgengraben 4
D-51061 Köln (DE)

(74) Vertreter: **Steiling, Lothar, Dr. et al**
Bayer AG
Konzernzentrale RP
Patente Konzern
D-51368 Leverkusen (DE)

(54) **Herstellung von Reinstmetallpulver aus Metallalkoxiden.**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Metallpulver, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung durch Reaktion einer oder mehreren flüchtigen Alkoxidverbindungen mit einem Reduktionsgas erfolgt.

EP 0 667 200 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Metallpulver.

Die Mikrofabrikation von hochintegrierten elektronischen Bauteilen stellt immer höhere Anforderungen an die Reinheit der Interconnectmetalle, wie z.B. Titan, Niob, Tantal, Molybdän oder Wolfram. Insbesondere die radioaktiven Elemente Thorium und Uran können als α-Strahler folgenschwere Fehler in hochintegrierten Speicherchips verursachen.

In Semiconductor Materials and Process Technology Handbook for Very Large Scale Integration (VLSI) and Ultra large Scale Integration (ULSI), Gary E. McGuire, Editor, Noyes Publications, Seiten 575-609 und in Silicon Processing for the VLSI Era, Lattice Press, Seiten 384-406 wird ein Überblick über die konventionellen Anforderungen bezüglich elektrischer Leitfähigkeit und Temperaturbeständigkeit der Interconnectmetalle gegeben. Da sich mit zunehmender Integrationsdichte nicht nur die Anzahl der benötigten Verbindungen, sondern auch die durchschnittliche Länge der Interconnects zwischen den aktiven Schaltelementen erhöht, werden immer höhere Reinheitsanforderungen an die Interconnectmetalle, die zumeist durch Sputtern oder Verdampfung aufgetragen werden, gestellt.

Nach N.N. Greenwood und A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, 1984, Seite 1113 ist zur Herstellung von hochreinem Titan der Prozeß nach van Arkel und de Boer bekannt. In diesem Verfahren wird das zu reinigende Rohtitan zusammen mit Jod in einem evakuierten Gefäß auf ~500 °C erwärmt, wobei sich gasförmiges Titanjodid bildet, welches sich wiederum an einem elektrisch auf ~1200 °C beheizten Wolframdraht an einer anderen Stelle in der Apparatur zu hochreinem Titan zersetzt. Ein Nachteil des Verfahrens liegt darin, daß nur geringe Mengen auf diese Weise hergestellt werden können und eine Reihe weiterer Elemente wie z.B. Zirkonium, Hafnium und vor allem auch Thorium gleichfalls überführt werden können.

Nach dem in der Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 22, Third Edition, Seiten 541-564 beschriebenen Stand der Technik zur Herstellung von Tantalmetall kommen als alternative Verfahren zur Reinmetallherstellung die Reinigung durch fraktionierte Kristallisation und die Reinigung durch Flüssigphasenextraktion in Frage. Das Prinzip der Flüssigphasenextraktion beruht auf die unterschiedliche Löslichkeit der Metallfluoride in einem Zwei-Phasen-System aus verdünnter Säure und einer organischen Phase, z.B. Methylisobutylketon. In US-A 3 117 833 wird die Trennung von Tantal und Niob auf diesem Wege beschrieben.

Eine Trennung und Reinigung der gewünschten Metallspezies kann auch über Ionenaustauscherharze erfolgen, wie in Metallurgy of the Rarer Metals, Volume 6, Tantalum and Niobium, Seite 129-133 beschrieben.

Eine destillative Trennung über die Metallhalogenide, z.B. Wolframhexafluorid, ist prinzipiell auch möglich. Diese Methode ist Gegenstand der JP-A 02 30,706. Wolframhexafluorid wird mit Wasserstoff bei 650-1400 °C zu Wolframpulver reduziert, das sich zur Herstellung von Sputtering Targets eignet. Nachteil dieses Verfahrens ist, daß bei der Reduktion mit Wasserstoff große Menge Fluorwasserstoff anfallen.

Aufgabe dieser Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Metallpulver zur Verfügung zu stellen, welches einfach und kostengünstig durchgeführt werden kann. Diese Aufgabe wird gelöst durch Umsetzung von flüchtigen, also sublimierbaren oder destillierbaren, Metallalkoxiden mit einem Reaktionsgas.

Dieses Verfahren ist Gegenstand dieser Erfindung.

Die Metallalkoxidverbindungen, die erfindungsgemäß zum Einsatz kommen haben die allgemeine Formel $M(OR)_x$, wobei M ein Metall aus den Gruppe 3-14 (nach IUPAC 1985), R ein Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest und $M(OR)_x$ eine sublimierbare bzw. destillierbare Verbindung ist. In der nachfolgenden Tabelle werden einige erfindungsgemäß in Frage kommende Alkoxidverbindungen beispielhaft aufgeführt.

Metallalkoxid	Siedepunkt
Aluminiumisopropylat	128 °C/5 mbar
Chrom(IV)tert.-butylat	66 °C/3,6 mbar
Galliumethylat	185 °C/0,7 mbar
Niobmethylat	153 °C/0,13 mbar
Niobethylat	156 °C/0,07 mbar
Tantalmethylat	130 °C/0,3 mbar
Tantalethylat	146 °C/0,2 mbar
Titanethylat	104 °C/1,3 mbar
Wolframmethylat	90 °C/0,5 mbar

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Chrom-tert.butoxid, Niobmethoxid, Niobethoxid, Tantalmethoxid, Tantalethoxid, Wolframmethoxid und Wolframethoxid

Das Reaktionsgas bei der erfindungsgemäßen Reaktion ist bevorzugt Wasserstoff. Das Reaktionsgas kann auch mit einem inerten Trägergas, insbesondere Argon verdünnt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 400 °C und 1400 °C durchgeführt. Die besonders bevorzugte Reaktionstemperatur liegt zwischen 600 °C und 1200 °C.

Zur Herstellung hochreiner Metallpulver ist es zweckmäßig das Metallalkoxid durch Destillation bzw. Sublimation in einer PVDF Apparatur zu reinigen und anschließend im Wasserstoffstrom zu reduzieren. Auf diese Weise können auch die Verunreinigungen, die durch die Handhabung in Glasapparaturen auftreten, wie z.B. Aluminium, Calcium, Magnesium und Silizium auf unter 0,5 ppm geführt werden.

Zur Herstellung der Metallalkoxide ist zu beachten, daß die herkömmlichen Verfahren der Alkoxidsynthese aus Metallchlorid und Alkohol in Gegenwart einer Base, wie sie z.B. für die Herstellung von Tantalalkoxiden in J. Chem. Soc. 1955, Seite 726-728 beschrieben wird, immer zu chlorid-haltigen Verbindungen führt. Andere Alkoxide wie z.B. die Wolframalkoxide sind auf diesem Syntheseweg gar nicht zugänglich.

Nach Z. Anorg. Chem. 1932, 206, 423 ist das herkömmliche Verfahren zur Alkoxidsynthese aus Metallchlorid und Alkohol in Anwesenheit von Ammoniak ungeeignet für Wolfram(VI)-alkoxide, denn WCl_6 reagiert direkt mit Ammoniak zu einem Wolfrannitrid.

Nach Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1982, 94, 146-147 wird WF_6 in einer Gleichgewichtsreaktion mit flüchtigem $Si(OCH_3)_4$ als Ligandenüberträger zu $W(OCH_3)_6$ umgesetzt. Die vollständige Methoxylierung gelingt aber nur durch Behandlung des noch teilweise fluorierten Produkts mit einer methanolischer $NaOCH_3$ Lösung.

Aus Inorg. Chem. 1977, 16, 1794-1801 ist bekannt, daß Wolfram(VI)-alkoxide aus der Reaktion von Wolfram(VI)-hexakis(dimethylamid) und dem entsprechenden Alkohol hergestellt werden können. Allerdings ist die Synthese der Wolframamidverbindung nach Inorg. Chem. 1977, 16, 1791-1794 sehr aufwendig und scheidet daher für ein großtechnisches Verfahren aus.

Am besten geeignet zur Herstellung von Wolframalkoxiden insbesondere, aber auch der Alkoxide anderer Metalle aus den Gruppen 3 bis 14 (nach IUPAC 1985) sind, nach unseren Erfahrungen, elektrochemische Verfahren nach US-A 3,730,857 und Journal of General Chemistry of the USSR (Übersetzung von Zhurnal Obshchei Khimii) 1985, 55, 2130-2131. In diesen Verfahren wird eine Anode aus Wolfram durch anodische Oxidation in einer alkoholischen Elektrolytlösung gemäß Reaktionsgleichung (1) aufgelöst.

$$W + 6\ ROH \rightarrow W(OR)_6 + 3\ H_2 \qquad (1)$$

Geeignete Reaktoren zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können Öfen mit einstellbarer Atmosphäre oder auch Gasphasenreaktoren sein. Da die erfindungsgemäßen Metallalkoxidverbindungen alle in einfacher Weise in Gasphase zu bringen sind, ist auch ein Gasphasenreaktor nach DE-A 4 214 720 geeignet. Die Wahl des Reaktors wird bestimmt durch die jeweils gestellten Anforderungen bezüglich Feinteiligkeit und Teilchengrößenverteilung des Metallpulvers.

Die vorliegende Erfindung soll im folgenden anhand einiger Beispiele näher erläutert werden, ohne Einschränkungen für naheliegende Variationen der Prozeßführung. Zunächst wird die Synthese einiger Wolframalkoxide, die sich zur Durchführung der vorliegenden Erfindung eignen, beschrieben (Vorversuch 1

und 2).

Vorversuch 1

Elektrochemische Herstellung von Wolfram(VI)methoxid

Eine 0,5 molare Lösung von LiCl in Methanol wurde unter Argon Schutzgas in einem Planschliffreaktionsgefäß elektrolysiert, das mit einer Stahlkathode, einer Anode aus Wolfram und einem Rückflußkühler versehen war. Es wurde mit Gleichstrom und einer Stromdichte von 200 mA/cm^2 elektrolysiert. Die Elektrolytlösung färbte sich gelborange und begann kurz nach Beginn der Elektrolyse zu sieden.

Nach der Elektrolyse wurde das überschüssige Methanol bei Raumtemperatur im Vakuum abgezogen. Der trockene Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, kurz unter Rückfluß zum Sieden gebracht, und über eine Umkehrfritte vom nicht gelösten Anteil getrennt. Das Filtrat wird destilliert. Nach Entfernung des Hexans, siedet $W(OCH_3)_6$ bei ~90 °C/0,5 mbar. Die Verbindung ist farblos und erstarrt bei 50 °C. Elementanalyse: W, gefunden 48.3%, berechnet 49,7%; C, gefunden 19,6%, berechnet 19,5%; H, gefunden 4,7%, berechnet 4,9%; Cl gefunden 22 ppm.

Vorversuch 2

Elektrochemische Herstellung von Tantalmethoxid

Eine Lösung von 50 g NH_4Cl in 2000 ml Methanol wurde unter Argon Schutzgas in einem Planschliffreaktionsgefäß elektrolysiert, das mit einer Stahlkathode, einer Anode aus Tantal und einem Rückflußkühler versehen war. Es wurde mit Gleichstrom und einer Stromdichte von 200 mA/cm^2 elektrolysiert. Die Elektrolytlösung färbte sich gelblich und begann kurz nach Beginn der Elektrolyse zu sieden.

Nach der Elektrolyse wurde das überschüssige Methanol bei Raumtemperatur im Vakuum abgezogen. Der trockene Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, kurz unter Rückfluß zum Sieden gebracht, und über eine Umkehrfritte vom nicht gelösten Anteil getrennt. Das Filtrat wird destilliert. Nach Entfernung des Hexans, siedet $Ta(OCH_3)_5$ bei ~130 °C und 0.3 mbar in Vakuum. Die Verbindung ist farblos und erstarrt bei ~50 °C. Elementanalyse: Ta, gefunden 50,2%, berechnet 53,8%; C, gefunden 17,9%, berechnet 17,9%; H, gefunden 4,6%, berechnet 4,5%; Cl gefunden 19 ppm.

Beispiel 1

Herstellung von Wolframpulver

Elektrochemisch hergestelltes Wolframmethoxid wird durch Sublimation in einer Glasapparatur gereinigt und anschließend in einem Rohrofen bei 1000 °C mit Wasserstoff umgesetzt, Gleichung (2).

$$W(OCH_3)_6 + 3\ H_2 \rightarrow W + 6\ CH_3OH \qquad (2)$$

Das Wolframmetallpulver wurde mit GDMS (glow-discharge mass spectroscopy) auf Verunreinigungen analysiert.

Tabelle 1

Analyse des Wolframmetallpulvers, Werte in ppm.									
Al	1	B	<0,05	Ba	0,09	Bi	<0,02	Ca	0,34
Cd	<0,05	Co	0,08	Cr	0,26	Cu	0,06	Fe	0,31
K	<0,05	Mg	5	Mn	0,015	Mo	6	Na	0,2
Ni	0,12	P	0,19	Pb	0,03	Sb	<0,05	Si	9
Sn	<0,05	Sr	<0,02	Th	<0,0005	Ti	0,48	U	<0,0005
V	<0,02	Zn	<0,02	Zr	<0,05				

Beispiel 2

Herstellung von Tantalpulver

Elektrochemisch hergestelltes Tantalmethoxid wird durch Destillation bei 130 °C im Vakuum (0,3 mbar) in einer Glasapparatur gereinigt und anschließend in einem Rohrofen bei 1000 °C mit Wasserstoff umgesetzt, Gleichung (3).

$$Ta(OCH_3)_5 + 2\tfrac{1}{2}\ H_2 \rightarrow Ta + 5\ CH_3OH \qquad (3)$$

Das Tantalmetallpulver wurde mit GDMS (glow-discharge mass spectroscopy) auf Verunreinigungen analysiert.

Tabelle 2

Analyse des Tantalmetallpulvers, Werte in ppm.									
Al	0,5	B	<0,05	Ba	0,09	Bi	<0,02	Ca	0,4
Cd	<0,05	Co	0,05	Cr	0,04	Cu	0,06	Fe	0,2
K	<0,05	Mg	3	Mn	0,015	Mo	0,9	Na	0,4
Nb	8	Ni	0,15	P	0,1	Pb	0,03	Sb	<0,05
Si	7	Sn	<0,05	Sr	<0,02	Th	<0,0005	Ti	0,6
U	<0,0005	V	<0,02	Zn	<0,02	Zr	<0,05		

Beispiel 3

Herstellung von Titanpulver

Elektrochemisch hergestelltes Titanethoxid wird durch Destillation bei 104 °C im Vakuum (0,3 mbar) in einer Glasapparatur gereinigt und anschließend in einem Rohrofen bei 1000 °C mit Wasserstoff umgesetzt, Gleichung (4).

$$Ti(OC_2H_5)_4 + 2\ H_2 \rightarrow Ti + 4\ CH_3OH \qquad (4)$$

Das Titanmetallpulver wurde mit GDMS (glow-discharge mass sprectroscopy) auf Verunreinigungen analysiert.

Tabelle 3

Analyse des Titanmetallpulvers, Werte in ppm.									
Al	2	B	<0,05	Ba	0,5	Bi	<0,02	Ca	0,2
Cd	<0,05	Co	0,25	Cr	0,15	Cu	0,06	Fe	0,4
K	<0,05	Mg	3	Mn	0,01	Mo	0,4	Na	0,3
Nb	0,25	Ni	0,15	P	0,2	Pb	0,02	Sb	<0,05
Si	6,5	Sn	<0,05	Sr	<0,02	Th	<0,000 5	U	<0,0005
V	<0,02	Zn	<0,02	Zr	6				

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochreinem Metallpulver, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung durch Reaktion einer oder mehreren flüchtigen Alkoxidverbindungen mit einem Reduktionsgas erfolgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsgas Wasserstoff eingesetzt wird.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsgas mit einem inerten Trägergas aus der Gruppe der Edelgase verdünnt ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägergas Argon ist.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansrüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallalkoxid ein Alkoxid eines Elementes der Gruppe 3 bis 14 des Periodensystems der Elemente ist.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoxidverbindungen bevorzugt Methoxide sind.

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoxidverbindung Wolframmethoxid und/oder Tantalmethoxid sind.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 400 °C und 1400 °C, besonders bevorzugt zwischen 600 °C und 1200 °C, durchgeführt werden.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 95101419.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int Cl.6)
A	US - A - 4 582 696 (CROSBIE) * Anspruch 1; Beispiel 1 * --	1	B 22 F 9/22 B 22 F 9/16 C 22 B 34/00 C 22 B 5/00
A	EP - A - 0 197 271 (KABUSHIKI) * Anspruch 1 * --	1,2	C 22 B 34/12 C 22 B 34/24 C 22 B 34/36
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, M Field, Band 14, Nr. 177, 9. April 1990 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT Seite 124 M 960; & JP-A-02 030 706 (CENTRAL GLASS CO) --	1,2	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 98, Nr. 26, 27. Juni 1983 Columbus, Ohio, USA NGK INSULATORS, LTD. "High--purity aluminium silicate powder" Seite 311, Spalte 2, Nr. 220 771r; & JP-A-57 175 724 (JPN. KOKAI TOKKYO KOHO) --	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl6) B 22 F 9/00 C 22 B 5/00 C 22 B 34/00
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 112, Nr. 2, 8. Januar 1990 Columbus, Ohio, USA H. OONO et al. "Preparation of silica-alumina powder for ceramics" Seite 222, Spalte 1, Nr. 11 077n; & JP-A-01 197 311 (JPN. KOKAI TOKKYO KOHO) --	1	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
WIEN	21-03-1995	HAMMER

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPA Form 1503 03.82

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.6)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 76, Nr. 16, 17. April 1972 Columbus, Ohio, USA M. KIYOMOTO "Pure molybdenum microparticles" Seite 219, Spalte 1, Nr. 88 962t; & JP-A-71 012 898 --	1,2,4	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 112, Nr. 26, 25. Juni 1990 Columbus, Ohio, USA M. UDA "Production of ultrafine metal powders by arc plasma" Seite 232, Spalte 1, Nr. 239 106g; & Nisshin Seiko Giho 1989, 91, 90-9 (Japan) --	1,2,4	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 113, Nr. 26, 24. Dezember 1990 Columbus, Ohio, USA T. ISHIBASHI et al. "Manufacture of tungsten powders" Seite 274, Spalte 1, Nr. 235 978r; & JP-A-02 008 304 (JPN. KOKAI TOKKYO KOHO) --	1,2,4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.6)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 94, Nr. 20, 18. Mai 1981 Columbus, Ohio, USA P. DUGLEUX et al. "Preparation of metal powders of Groups VI and VIII (iron, cobalt, nickel) by the vapor phase reduction of their chlorides pure or in binary mixtures"	1	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
WIEN	21-03-1995	HAMMER

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPA Form 1503 03.82

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 95101419.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int Cl6)
	Seite 224, Spalte 2, Nr. 160 376w; & J. Powder Bulk Solids Technol. 1979, 3(3), 15-20 (Eng)		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 96, Nr. 16, 19. April 1982 Columbus, Ohio, USA G.S. BURKHANOV et al. "Analysis of raw material for the production of highly pure molybdenum and Mo alloys, free from interstitial impurities" Seite 266, Spalte 1, Nr. 126 905z; & Redk. Met. Splavy Monokrist. Strukt., (Mater. Vses. Soveshch. Monokrist. Tugoplavkikh Redk. Met.), 9th 1978 (Pub. 1981), 25-30 (Russ)	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 106, Nr. 18, 4. Mai 1987 Columbus, Ohio, USA H. ENDO et al. "Manufacture of high-purity molybdenum and tungsten powder" Seite 202, Spalte 2, Nr. 141 584n; & JP-A-61 201 707 (JPN. KOKAI TOKKYO KOHO)	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int Cl6)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 111, Nr. 6, 7. August 1989 Columbus, Ohio, USA H. IZAWA et al. "Highly pure tantalum or niobium	1	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
WIEN	21-03-1995	HAMMER

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPA Form 1503 03 82

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 95101419.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int Cl6)
	powder preparation" Seite 183, Spalte 1, Nr. 42 324z; & JP-A-01 073 009 (JPN. KOKAI TOKKYO KOHO) --		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 112, Nr. 18, 30. April 1990 Columbus, Ohio, USA K. SASAI "High-purity chromium by reduction of oxide powder with hydrogen" Seite 256, Spalte 2, Nr. 162 546r; & JP-A-01 168 827 (JPN. KOKAI TOKKYO KOHO) --	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 105, Nr. 22, 1. Dezember 1986 Columbus, Ohio, USA H. YAMAMOTO "New tungsten powder of high purity" Seite 247, Spalte 1, Nr. 195 052k; & Nippon Tungsten Rev. 1986, 19, 40 (Eng). --	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl6)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 85, Nr. 19, 8. November 1976 Columbus, Ohio, USA M.H. CHISHOLM et al. "New metallo-organic compounds of molybdenum and tungsten" Seite 538, Spalte 1, Nr. 143 242w; & Proc. Int. Conf. Coord. Chem., 16th 1974, 2,1b,2 pp. (Eng) ----	1	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
WIEN	21-03-1995	HAMMER

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPA Form 1503 03 82