

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 546 500

②1 N° d'enregistrement national :

84 08128

⑤1 Int Cl³ : C 01 G 30/00.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24 mai 1984.

③0 Priorité : JP, 24 mai 1983, n° 89960/58.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 48 du 30 novembre 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : SUMITOMO METAL MI-
NING COMPANY LIMITED. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Hiroshi Nakahira et Shigeki Kubo.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : L. A. de Boisse.

⑤4 Procédé de production de trioxyde d'antimoine ayant une faible intensité d'émission de rayons alpha.

⑤7 L'invention se rapporte à la production de trioxyde d'anti-
imoine ayant une intensité d'émission de rayons alpha réduite.

Selon le procédé de l'invention, on ajoute au moins une
quantité équivalente d'acide chlorhydrique concentré à du
trioxyde d'antimoine contenant une substance qui émet des
rayons alpha, on les mélange par agitation et on sépare tout
résidu non dissous de façon à obtenir une solution aqueuse de
chlorure d'antimoine; on ajoute à cette solution un volume au
moins décuple d'eau et on agite à une température d'au moins
60 °C de façon à causer la précipitation du trioxyde d'anti-
imoine; on sépare par filtration le trioxyde d'antimoine préci-
pité; et on lave le trioxyde d'antimoine précipité avec au moins
10 fois son poids d'eau chaude ayant une température de
60 °C, et on sèche.

Le produit résultant est utile dans la fabrication de circuits
intégrés.

FR 2 546 500 - A1

La présente invention concerne un procédé pour la production de trioxyde d'antimoine ayant une faible intensité d'émission de rayons alpha.

Un problème récent dans un circuit hautement
5 intégré est un dommage causé au circuit intégré par les rayons alpha. Les rayons alpha émis par une matière utilisée pour emballer le circuit intégré sont la cause d'un fonctionnement defectueux. On utilise habituellement un
10 métal, des matières céramiques ou des matières plastiques comme une résine époxy pour emballer un circuit intégré. Les matières plastiques sont utilisées plus souvent pour un circuit intégré que les autres matières, car elles sont moins coûteuses.

Les matières plastiques qui sont utilisées
15 pour emballer un circuit intégré doivent être d'une combustibilité réduite. On ajoute du trioxyde d'antimoine aux matières plastiques comme agent réduisant la combustibilité. Le trioxyde d'antimoine qui est utilisé à cet effet a habituellement une intensité d'émission de rayons alpha de, par
20 exemple, 0,1 à 0,5 C (coups) par cm^2 et par heure. Dans le cas où on ajoute du trioxyde d'antimoine à des matières plastiques pour emballer un circuit hautement intégré, il est nécessaire de réduire son intensité d'émission de
25 rayons alpha à un niveau ne dépassant pas 0,1 C/ cm^2 par heure. Une réduction supplémentaire sera désirée dans l'avenir.

Le trioxyde d'antimoine a été produit jusqu'à présent en fondant et en oxydant des minerais de sulfure d'antimoine à une température de 900°C à 1000°C, comme décrit, par exemple, dans le brevet français N° 428 708 délivré le 6 Septembre 1911. Cette méthode, toutefois, n'élimine pas complètement les éléments causant une désintégration
30 alpha, comme l'uranium ou le thorium, qui existent en très petite quantité dans les minerais. Ces éléments restent responsables de l'émission de rayons alpha par le trioxyde
35 d'antimoine.

La présente invention a pour but de fournir un procédé pour produire du trioxyde d'antimoine ayant une très faible intensité d'émission de rayons alpha à partir de trioxyde d'antimoine ayant, par exemple, une intensité
5 d'émission de rayons alpha de 0,1 à 0,5 C/cm² par heure.

On atteint ce but en dissolvant du trioxyde d'antimoine ayant une intensité d'émission de rayons alpha de 0,1 C/cm² par heure ou plus dans un excès d'acide chlorhydrique concentré et en hydrolysant la solution, ou en
10 distillant la solution et en hydrolysant le distillat. Le produit hydrolysé a une très faible intensité d'émission de rayons alpha ne dépassant pas 0,01 C/cm² par heure.

Selon l'invention, du trioxyde d'antimoine contenant une substance émettant des rayons alpha est dis-
15 sous dans au moins une quantité équivalente d'acide chlorhydrique concentré et de préférence on utilise environ un litre d'acide chlorhydrique concentré (35 % en poids) pour dissoudre 300 à 400 g de trioxyde d'antimoine. La quantité d'acide chlorhydrique à utiliser est déterminée de
20 façon à permettre la préparation d'une solution contenant au moins 100 g d'acide chlorhydrique par litre. On peut utiliser, par exemple, un agitateur à hélice quand on dissout le trioxyde d'antimoine, et la solution est séparée, par exemple par décantation, de tout résidu non dissous.
25 On ajoute à la solution une quantité d'eau suffisante pour hydrolyser le trioxyde d'antimoine présent. Le produit hydrolysé est séparé par filtration et recueilli après séchage au four, tandis que le filtrat est transféré pour mise au rebut après neutralisation au moyen de chaux par
30 exemple.

La solution aqueuse de chlorure d'antimoine ainsi obtenue est hydrolysée directement ou après raffinage par distillation. Cela s'effectue en ajoutant un volume d'eau d'au moins 10 ou de préférence au moins 15 fois le
35 volume de la solution et, si la solution est raffinée par distillation, en ajoutant un poids d'eau chaude d'au moins

20 fois ou de préférence 25 à 30 fois le poids de la solution. On agite la solution pendant environ une heure à une température d'au moins 60°C, ou de préférence au moins 90°C, de façon que le trioxyde d'antimoine soit précipité. Le précipité est séparé par filtration de préférence après avoir
5 été lavé au moins deux fois par agitation avec un poids d'eau au moins décuple à une température d'au moins 60°C. Le produit séparé est séché sous vide à une température de 60°C à 80°C ou séché à une température d'environ 100°C.

10 L'eau et l'acide chlorhydrique sont éliminés d'abord de la solution de chlorure d'antimoine par distillation à une température de 100 à 110°C, tandis qu'on n'obtient guère de chlorure d'antimoine au début de la distillation. A mesure que l'eau et l'acide chlorhydrique sont
15 chassés par distillation. La concentration de chlorure d'antimoine s'élève progressivement et la température des phases liquide et gazeuse monte à un niveau de 200 à 230°C qui est proche de la température à laquelle la volatilisation du chlorure d'antimoine se produit sous la pression
20 atmosphérique. Cette température ne présente aucune chute appréciable aussi longtemps que la phase liquide existe. Le comportement que présente la solution de chlorure d'antimoine durant sa distillation, comme décrit ci-dessus, semble montrer que pour que l'on obtienne un chlorure d'antimoine d'une haute pureté, il est préférable de recueillir
25 le distillat qui est obtenu à une température aussi élevée que possible. Cela, toutefois, correspond à un rendement peu élevé et à un inconvénient économique. On a donc effectué des recherches poussées, et les résultats de ces recherches
30 indiquent que le recueil du distillat obtenu à une température pas au-dessous de 135 °C permet de satisfaire aux deux exigences d'un rendement raisonnablement élevé et d'une réduction de la quantité de rayons alpha émis par le chlorure d'antimoine. La séparation entre le chlorure d'antimoine et tout autre produit de distillation est facile
35 à effectuer si on remplace le récipient de recueil par un autre pour recueillir le chlorure d'antimoine. Il est pré-

férable que le récipient dans lequel le chlorure d'antimoine est recueilli soit chauffé de façon que le produit recueilli ne puisse pas se solidifier. Si nécessaire, on ajoute une petite quantité d'eau au distillat de façon
5 à obtenir une solution aqueuse de chlorure d'antimoine.

On ajoute une grande quantité d'eau ou d'eau chaude à la solution aqueuse de trioxyde d'antimoine ou à la solution aqueuse obtenue par sa distillation, et on agite l'ensemble à une température de préférence d'au moins
10 90°C, comme spécifié ci-dessus. Cela assure la réaction d'hydrolyse du chlorure d'antimoine sans intervention d'acide chlorhydrique utilisé en excès, et ainsi la production de trioxyde d'antimoine d'une haute pureté. Il est préférable de distiller la solution aqueuse de chlorure
15 d'antimoine avant son hydrolyse de façon à en éliminer les impuretés presque complètement. La solution aqueuse obtenue comme sous-produit et contenant de l'acide chlorhydrique peut être utilisée comme acide chlorhydrique dilué et, si elle est concentrée, peut être réutilisée dans le procédé de
20 la présente invention.

Le trioxyde d'antimoine précité est lavé environ deux fois avec un poids d'eau au moins décuple à une température d'au moins 60°C, comme spécifié ci-dessus. Cela assure l'élimination complète de l'acide chlorhydrique du précipité.
25 La pâte contenant le précipité forme un gâteau lors de la filtration par un filtre-presse ordinaire ou un filtre à vide. Si ce gâteau est séché à 100°C, ou de préférence sous vide à une température de 60 à 80°C, il donne des particules relativement grossières ayant une grosseur moyenne de particules de 3 à 5 micromètres comme déterminé par tamisage
30 au moyen d'un appareil de la Fisher Company, E.U.A., et une intensité d'émission de rayons alpha ne dépassant pas 0,01 C/cm² par heure. Non seulement la distillation de la solution de chlorure d'antimoine contribue à une réduction
35 supplémentaire de l'intensité d'émission de rayons alpha par le trioxyde d'antimoine, mais encore elle assure la production.....

d'un trioxyde d'antimoine qui est supérieur à d'autres points de vue également. Il ne contient pas plus de 1 ppm d'impuretés, telles que l'arsenic, le plomb et l'acide chlorhydrique soluble. Sa dissolution dans l'éthylène-
5 glycol laisse seulement une trace de matière non-dissoute. Sa solution aqueuse a une conductivité électrique ne dépassant pas 20 μ mhos/cm².

Ainsi qu'il est évident d'après la description précédente, le procédé de la présente invention permet la production efficace de trioxyde d'antimoine ayant
10 une très faible intensité d'émission de rayons alpha qui est au moins un dixième de celle de tout produit classique, un bon ton de couleur et une grosse taille moyenne des particules. Le procédé de la présente invention peut être
15 utilisé pour produire du trioxyde d'antimoine de bonne qualité à partir d'une solution de chlorure d'antimoine obtenue en dissolvant Sb₂O₄, Sb₂O₅ ou de l'antimoine métallique dans de l'acide chlorhydrique concentré ou du chlore gazeux. L'utilisation de ces matières n'est, toutefois, pas
20 recommandée, parce qu'elles sont coûteuses, ou compliquent le procédé.

L'invention va maintenant être décrite plus particulièrement avec référence à quelques exemples.

Exemple 1

25 Dans un récipient à réaction ayant une capacité de six litres, on a chargé 2 kg de trioxyde d'antimoine ayant une pureté de 99,6 % en poids et une intensité d'émission de rayons alpha de 0,35 C/cm² par heure, et on y a ajouté
30 5,5 litres d'acide chlorhydrique concentré à 35 % en poids de qualité spéciale. On a agité le contenu pendant 30 minutes à une température ambiante ordinaire de façon à préparer une solution de trioxyde d'antimoine. La matière non-dissoute a été éliminée au moyen d'un filtre de verre pour donner
35 6,16 litres d'une solution aqueuse de chlorure d'antimoine.

Ensuite, on a placé 370 ml de la solution dans un bécher de 5 litres et on y a ajouté 5 litres d'eau

distillée. Le bécher a été chauffé et maintenu à une température de 95 à 98 °C pendant une heure, tandis que son contenu était agité par un agitateur à hélice. Ensuite, on a laissé refroidir la solution à la température ambiante et elle a été soumise à une filtration sous vide à travers du papier-filtre pour former un gâteau. On a remis le gâteau dans le bécher de 5 litres et on y a ajouté 5 litres d'eau distillée. Le bécher a été maintenu à une température de 95 à 98°C pendant 30 minutes, tandis que son contenu était agité par l'agitateur, et la solution a été soumise à une filtration sous vide. On a répété deux fois ces opérations. Le gâteau résultant a été séché à 70°C dans une étuve à vide pendant 24 heures pour donner 110,1 g de tri-oxyde d'antimoine. Ce produit avait une intensité d'émission de rayons alpha de 0,008 C/cm² par heure comme déterminé par un compteur à scintillations et une grosseur moyenne de particules de 3,75 micromètres comme déterminé par un appareil de classement par tamisage de la Fischer Company. Le rendement en produit était de 92,0 %.

Exemple 2

Dans un ballon à distillation de 5 litres équipé d'un condenseur, on a chargé 3,08 litres de la solution de chlorure d'antimoine obtenue dans l'exemple 1. Cette solution a été distillée à une température réglée par une chemise chauffante de 700 watts. Après une période de deux heures et dix minutes à partir du début de la distillation, la température de la phase gazeuse, qui avait été comprise entre 105 °C et 110°C, a commencé à s'élever rapidement. Quand elle a atteint 135°C, le récipient de recueil du distillat a été remplacé par un récipient pour recueil du chlorure d'antimoine. La température de la phase gazeuse est montée à 210°C et on a continué la distillation pendant 1,5 heure à une température de 210 à 212°C de façon à permettre une évaporation à siccité du ballon. Durant la distillation à une température peu élevée, le distillat était refroidi avec de l'eau pour le recueil d'acide chlorhydrique et d'eau, tandis que le distillat obtenu par distillation à

une température élevée n'était pas refroidi, mais on maintenait sur son passage une température de 75 à 80 °C pour empêcher une solidification du distillat.

- On a laissé refroidir le produit de la distillation à température élevée pour obtenir 1,47 kg du distillat. Ce dernier a été fondu dans un bain chaud et, dans un bécher de 5 litres, on a chargé 200 g du distillat fondu et 5 litres d'eau distillée. On a répété ensuite les modes opératoires de l'exemple 1 pour obtenir 122,4 g de trioxyde d'antimoine sec. Il présentait une intensité d'émission de rayons alpha de 0,005 C/cm² par heure, ne contenait pas plus de 1 ppm de l'une quelconque des impuretés arsenic, plomb ou chlore soluble, et avait une grosseur moyenne de particules de 4,3 micromètres comme déterminé par l'appareil de classement par tamisage déjà mentionné. La quantité du produit correspondait à un rendement de 90,0 % et comme le trioxyde d'antimoine existant dans le résidu non-dissous provenant de la première étape du procédé avait été recueilli séparément, la production correspondait à un rendement total de pratiquement 100 %.

REVENDICATIONS

1. Un procédé pour la production de trioxyde d'antimoine ayant une faible intensité d'émission de rayons alpha, selon lequel :

5 on ajoute au moins une quantité équivalente d'acide chlorhydrique concentré à du trioxyde d'antimoine contenant une substance qui émet des rayons alpha, on les mélange par agitation et on sépare tout résidu non-dissous de façon à obtenir une solution aqueuse de chlorure d'anti-

10 moine ; on ajoute à cette solution un volume au moins décuple d'eau et on l'agite à une température d'au moins 60°C de façon à causer la précipitation de trioxyde d'anti-

15 moine précipité ; et

on lave le trioxyde d'antimoine précipité avec au moins 10 fois son poids d'eau chaude ayant une température de 60°C, et on le sèche.

2. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'en outre on distille le chlorure d'antimoine à une température d'au moins 135°C, et on ajoute au distillat résultant au moins 20 fois son volume d'eau.

3. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute l'acide chlorhydrique concentré en une quantité qui permet à la solution de contenir au

25 moins 100 g d'acide chlorhydrique libre par litre.

4. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute à la solution au moins 15 fois son volume d'eau.

30 5. Un procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on ajoute au distillat 25 à 30 fois son volume d'eau.

6. Un procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on effectue la précipitation par agitation pendant une heure à une température d'au moins 90°C.

35 7. un procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le séchage est effectué à une

température de 100°C.

8. Un procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le séchage est effectué sous vide à une température de 60 à 80°C.

5 9. Un procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le lavage est répété deux fois.