

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02802376.5

[51] Int. Cl.

H01L 51/56 (2006.01)

H05B 33/00 (2006.01)

H01J 9/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100459219C

[22] 申请日 2002.5.7 [21] 申请号 02802376.5

[30] 优先权

[32] 2001.5.15 [33] IT [31] MI2001A000995

[86] 国际申请 PCT/IT2002/000301 2002.5.7

[87] 国际公布 WO2002/093664 英 2002.11.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.13

[73] 专利权人 工程吸气公司

地址 意大利莱内特

[72] 发明人 C·波菲多 L·托亚

L·凯特尼奥

[56] 参考文献

US3578834A 1971.5.18

CN1026039C 1994.9.28

JP11-329347A 1999.11.30

US4275330A 1981.6.23

审查员 陈 彬

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 蔡胜有

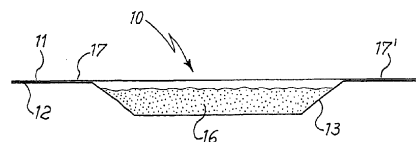
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 3 页

[54] 发明名称

铯释放器及其使用方法

[57] 摘要

描述了基于使用还原剂和铯化合物的铯释放器，其中铯化合物选自其钼酸盐、钨酸盐、铌酸盐、钽酸盐、硅酸盐和锆酸盐；此外，描述了这些释放器的某些使用方法。



1. 铯释放器(10; 30; 40), 包括一个容器, 该容器能够存放固体颗粒, 还至少要具有一部分表面(14; 32; 42)对气体铯通透, 容器中含有至少一种铯化合物与至少一种还原剂的混合物(16; 44), 其特征在于, 铯化合物选自其钼酸盐、钨酸盐、铌酸盐、钽酸盐、硅酸盐和锆酸盐, 其中该还原剂选自铝、硅、锆、钛或含有锆或钛的合金。

2. 依据权利要求1的释放器, 其中, 所述混合物包含单一的铯化合物和单一的还原剂。

3. 依据权利要求1的释放器, 其中, 还原剂是重量成份百分组成为Zr 84% - Al 16%的合金。

4. 依据权利要求1的释放器, 其中, 还原剂是重量成份百分组成为Zr 76.5% - Fe 23.5%的合金。

5. 依据权利要求1的释放器, 其中, 构成所述混合物的材料采用粉末形式。

6. 依据权利要求5的释放器, 其中, 所述粉末的颗粒尺寸小于1 mm。

7. 依据权利要求6的释放器, 其中, 所述粉末的颗粒尺寸小于500 μm 。

8. 依据权利要求7的释放器, 其中, 所述粉末的颗粒尺寸在10和125 μm 之间。

9. 依据权利要求1的释放器, 其中, 构成所述混合物的所述两材料重量比从10:1到1:10。

10. 依据权利要求1的释放器, 其中, 容器由选自金属、金属合金、石墨、氮化硼和陶瓷的材料之一制作。

11. 依据权利要求10的释放器, 其中, 所述材料选自钼、钽、钨、钢和镍-铬合金之一。

12. 依据权利要求1的释放器(10), 其中, 该容器通过连接两

金属箔片(11, 12)而形成, 第一箔片(11)在其中心区域(14)有大量的小孔(15), 第二箔片(12)在相应的中心区域有凹陷(13); 在所述凹陷中有至少一种铯化合物和至少一种还原剂的混合物(16); 所述两箔片之间的连接能使固体颗粒不逸出; 所述释放器有两个侧向的延伸部分(17, 17'), 用于通过机械方式操作, 以及连接至释放器本身的电路端子, 其中该还原剂选自铝、硅、锆、钛或含有锆或钛的合金。

13. 依据权利要求1的铯释放器(30), 其中, 该容器由带有凹陷的箔片(31)和多孔物体(32)形成; 其中, 所述凹陷中装有至少一种铯化合物和至少一种还原剂的混合物(16); 多孔物体(32)包含吸气材料或由吸气材料形成, 使用通过焊接点(34)固定在所述箔片上的保持元件(33)将所述物体保持在位于所述凹陷上的位置, 其中该还原剂选自铝、硅、锆、钛或含有锆或钛的合金。

14. 依据权利要求1的铯释放器(40), 其中, 容器(41)包括具有梯形截面的延伸结构和由丝线(43)封堵的纵向切口(42), 所述丝线允许铯气体的蒸发, 又防止存在于容器中的混合物粉末(44)外溢, 所述容器在两端逐渐变细形成两个末端(45, 45'), 它们封闭上述两端并形成加热释放器的电路接触。

15. 依据前述权利要求之一的铯释放器在 OLED 型屏幕生产过程中的使用方法, 包括下述步骤, 其中, OLED 型屏幕包括第一透明载体, 第一组电极, 有机多层, 第二组电极和第二载体:

- 将铯释放器放入腔中, 该腔要有可控制的气体环境并提供有加热的装置;
- 在多层有机涂层形成后, 将得到的 OLED 屏幕中间产品置入所述腔中;
- 通过加热释放器, 引起铯气体从其中蒸发; 以及
- 进行 OLED 屏幕的后续生产步骤, 直至与其第二层载体密封。

铯释放器及其使用方法

本发明涉及铯释放器及使用铯释放器的方法。

在电子领域，铯已经使用了很长时间。特别是，这种金属以前被用作光敏表面的制造，例如图象增强器或光电倍增管。

铯的一个新的使用领域是 OLED（有机发光显示器）屏幕。

简而言之，OLED 的构成包括，第一层透明平面（玻璃或塑料的）载体；第二层载体，不一定透明，可以使用玻璃、金属或塑料制成，基本平坦且与第一层载体平行，并沿第一层的边缘固定，以形成封闭的空间；以及，在上述空间中具有成像活性的结构。活性结构依次包括：沉积于第一层载体上的第一组线性和相互平行的、透明电极；不同电致发光有机材料的多层，包括沉积在第一组电极上的至少一层电子传导材料和一层电子空穴（在本领域中也定义为“空洞”）传导材料；第二组线性和相互平行的电极，与第一组电极的取向正交并与有机材料多层的另一面接触，使后者位于两组电极之间。要获得关于 OLED 屏幕结构和操作的更详细描述，请参阅专利申请 EP-A-845924、EP-A-949696、JP-A-9078058 和专利 US 6,013,384。最近已经确认，向一层或多层的有机材料多层中掺杂微量电子-施主材料，特别是铯，能够减少屏幕工作时加在电极组的电势差，从而减少屏幕的能耗。

由于铯与大气中的气体和水份有高的反应活性，在工业上通常不作为纯金属使用，而是以其在室温下空气中稳定的化合物形式使用。

某些铯的化合物简单加热后分解出金属。这些化合物中，在专利申请 EP-A-360317 和专利 US 5,066,888 的实施例的描述中可能引用了铯的硅合金和锗合金，除此之外，在专利申请 EP-A-130803 中引用了通式为 CsC_8 的铯的石墨插层化合物。然而，这些化合物在工业水平上没有实际应用。

在工业上，通常使用重铬酸铯， $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，或更普遍的铬酸铯， Cs_2CrO_4 与一种还原剂的混合物。一般的，将这些混合物加热到 500°C 以上，经常是 550 和 650°C 之间发生反应，铬被还原到某个较低价态，进而使铯以气态释放出来。作为还原剂，一般使用铝、硅或吸气合金，例如基于含铝或一种或多种过渡组元素的钛或锆的合金。在专利 US 2,117,735 的实施例中描述了这些混合物的使用。

这些化合物通常被放入合适的释放器中，释放器要能够存放这些化合物的固体颗粒，也至少要具有一部分表面可透过铯蒸气。例如专利 US 3,578,834、US 3,579,459、US 3,598,384、US 3,636,302、US 3,663,121 和 US 4,233,936 的发明主题中有多种形式的释放器。铯释放器需要具有的更进一步的性质是，在生产中，不释放对使用铯的设备的操作有害的气体。

然而，铯的铬酸盐和重铬酸盐有一个缺点，其中含有六价的铬，接触、摄入或吸入可能造成刺激，如果长时间的暴露可能致癌。

在普通使用铯的设备（图象增强器或光电倍增管）的生产过程中，要达到高温，并且，只有使用铬酸盐和重铬酸盐才能够避免在过程的早期释放出铯。另外，在这种情况下，产量是有限的，进而使铯的使用量也是有限的。

相反的，OLED 生产过程的温度比较低，可以预见到，对于这种屏幕，大规模生产为每年千万件。在这种生产规模下，与铯的运输和使用相关的安全问题越发的突出。在 OLED 的生产过程中，不使用 Cs_2CrO_4 或 $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 气化铯就成为可能和十分需要的。

本发明的目的是提供特别适合于 OLED 屏幕生产的铯释放器，其中铯不以铬盐的形式存在。

这个发明更进一步的目的是提供在 OLED 屏幕生产中铯释放器的使用方法。

本发明实现了上述目的，对于第一个方面，发明所涉及的铯释放器由一个容器构成，该容器能够存放固体颗粒，还至少要具有一部分表面对蒸气铯通透，容器中含有至少一种铯化合物与至少一种还原剂

的混合物，其特征在于，铯化合物选自其钼酸盐、钨酸盐、铌酸盐、钽酸盐、硅酸盐和锆酸盐。

下面参照附图说明本发明，其中：

- 图 1 从透视图的视角，表示了依据本发明的第一种可能的铯释放器；
- 图 2 为与图 1 相同的释放器的沿线 II-II' 的截面图；
- 图 3 为依据本发明的另一种可能的铯释放器的部分切除的透视图；
- 图 4 表示依据本发明的再一种可能的释放器的正视图；以及
- 图 5 表示图 4 中释放器沿线 V-V' 的截面图。

本发明人发现由一种或多种还原剂与一种或多种选自钼酸铯， Cs_2MoO_4 ，钨酸铯， Cs_2WO_4 ，铌酸铯， CsNbO_3 ，钽酸铯， CsTaO_3 ，硅酸铯， Cs_2SiO_3 和锆酸铯， Cs_2ZrO_3 的化合物的混合物适合 OLED 的生产过程，因为，与相应的铬酸盐相比，它们能够在更低温度使铯气化，并且实际上不释放对 OLED 有潜在危害的主要含有水蒸气的气体。特别是，铯从这些混合物中释放的气化温度一般低于 450°C ：在 OLED 的纯化腔中，能够容易的在铯释放器局部达到该温度。

本发明中用于释放器的混合物可能含有不止一种铯化合物和不止一种的还原剂或化合物，但通常每类中只使用单一的组份。

作为还原剂，可以使用用于基于铬酸盐的释放器的已知成份的一种，例如铝、硅、锆或钛，或含有锆或钛的合金，例如重量成份百分比为 Zr 84%- Al 16% 的合金，本申请人生产并出售该样品，其商品名为 St 101[®]，或合金重量成份百分比为 Zr 76.5%- Fe 23.5% 的合金，本申请人生产并出售该样品，商品名为 St 198[®]。

为了提高铯化合物和还原剂的接触，优选的使用粉末形式。混合物两种成份的颗粒大小一般小于 1 mm，较好的是小于 $500\ \mu\text{m}$ ；颗粒大小最好在大约 10 和 $125\ \mu\text{m}$ 之间。颗粒小于 $10\ \mu\text{m}$ 的粉末一般难于在生产中处理，以及在容器中保存；进一步，对于还原剂，过细的粉末可能引起燃烧，导致产生生产车间的安全问题。相反的，使用大于

上述尺寸的粉末，混合成份的接触不好，导致铯的释放反应速度减慢。

铯化合物和还原剂的重量比能够在大限度内变化。所述比例的优选值为 10:1 和 1:10 之间。使用相对于还原剂的远远过量的铯化合物并不能带来实际的好处；相反的，在还原剂是吸气合金的多数情况下，例如名为 St 101[®] 的合金，混合物中过量的还原剂可能变得有用，因为没有参加与铯化合物反应的部分能够对反应中自由释放的气体起吸附作用。

混合物能够以自由粉末形式使用，或者可以制成相同成份的小球；使用小球好处是，能够进一步提高混合物组分之间的接触，并使容器的填充操作简单易行。

容器能够使用各种适应特定的应用的材料和形状制作。

特别考虑到材料，在使用中能预见的温度范围内，一般为室温到大约 450℃，材料必须对工作气体和铯释放用混合物呈化学惰性；在相同的温度范围内，制作容器的材料必须不会发生明显的物理变化，例如改变其力阻或形状，还必须具有尽可能小的气体释放值。具有这种性质的材料例如金属，金属合金，陶瓷，石墨和氮化硼，BN。优选的使用金属，因为金属更容易加工和成型。使用金属、石墨和 BN 的进一步的好处是，通过简单的将电流通入容器壁，能够将释放器加热到铯的气化温度。制造容器优选的金属和合金是钼、钽、钨、镍、钢和镍-铬合金。

容器的形状可以是先前专利 US 3,578,834, US 3,579,459, US 3,598,384, US3,636,302, US 3,663,121 和 US 4,233,936 中的任何一种已知的形状。多种形状和材料的容器均有售，例如奥地利的公司 Plansee 或美国的公司 Midwest Tungsten Service。

使用本发明中混合物的一种可能的释放器，分别从透视图和截面图的视角表示于图 1 和 2；特别是图 2，表示了图 1 中沿线 II-II' 的释放器截面图。释放器 10 由 11 和 12 两个金属箔片构成。凹陷 13 位于箔片 12 的中间部分，比如通过冷加工箔片制得。在箔片 11 的

中心区域 14（图 1 中虚线包围的区域）是一组小通孔 15。在组装后的释放器中，区域 14 对应凹陷 13；后者包含混合物 16，由依据发明的至少一种铯化合物和至少一种还原剂组成。在凹陷 13 之外，箔片 11 和 12 能够相互固定，无论使用什么方式，要确保粉末的密封；例如，通过将一个箔片向另一个箔片弯折形成“舌头”的方式能够达到机械固定，或者，通过连续焊接或点焊固定，或综合使用上述方法。最后，释放器 10 具有两个平行的突出部分 17 和 17'，用于在生产线上通过机械的方式搬运，以及与电路端子连接以进行加热。

在图 3 中，显示了被部分去除的根据本发明的另外一种可能的释放器 30。在本例中，混合物 16 的容器由箔片 31（例如金属）构成，类似于图 1 和 2 中的箔片 12；然而，容器对铯蒸汽通透的表面部分由多孔物体 32 构成，多孔物体 32 包含或由吸气材料形成。物体 32 能够通过多种方法保持其位置；只举一例，在图 3 中显示出，固定元件 33 通过焊点 34 与箔片 31 固定；物体 32 可以通过任何其它固定元件保持在需要的位置，固定元件可以用任何合适的方法与箔片 31 固定。物体 32 可能只由烧结的吸气材料构成；例如，依据本申请人的专利 EP-B-719609 中描述的方法，能够获得这种吸气物体。或者，物体 32 可以由按多种方法沉积在支撑开放结构上的吸气材料构成，例如有合适大小的网眼的丝网；在本申请人的专利 US 4,146,497 中有对类似的开放结构描述；或者，将吸气颗粒通过电泳技术沉积在丝网上而制得，例如专利 US 4,628,198 中所描述。使用这种结构，吸气物体 32 起到了双重的效果，即为铯蒸汽提供通道，又保持了混合物 16 的颗粒，同时，避免了使用释放器的处理腔中的气氛被诸如水蒸气、二氧化碳等气体污染，其中该混合物成份能释放这些出气体。

最后，图 4 和 5 表示使用本发明混合物的再一种释放器的可能形式，可在需要释放少量铯的情况下使用；这个释放器的结构如专利 US 3,598,384 中所描述。图 4 从正视图的角度表示了释放器，

图 5 是沿图 4 中线 V-V' 的截面图。释放器 40 由容器 41 构成，其中容器为梯形截面的延伸结构并纵向切口 42，切口被丝线 43 封堵，该丝线允许铯的蒸发同时防止粉末混合物 44 溢出；容器 41 在两端逐渐变细至两个末端 45, 45'，它们实现了封闭上述两端和作为组合体加热的电路端子的双重功能。

对于第二方面，发明涉及在 OLED 类屏幕生产中使用上述释放器的方法。

OLED 结构（上文已简述）的制备，是通过微电子工业典型技术的方法，包括预先安放第一层透明载体，再在其上按顺序沉积各种构造层。电极一般是按照诸如屏幕打印的技术进行沉积；有机材料层一般通过蒸发的方式获得，或者通过被称作“旋转涂布”的技术获得，该沉积技术包括载体上的一滴液体材料和载体的快速转动。

对于所用的有机材料，尤其是第二组电极（一般由诸如钼的金属制成）对大气中物质极其敏感，特别是水蒸气，至少这些层的排布步骤和其后续步骤必须在合适的腔中，真空和惰性气体环境下进行。本发明的铯释放器尤其适用于在腔内进行这些处理过程中将所述元素导入活性结构。

特别的，本发明的方法包含以下步骤：

- 将铯释放器放入腔中，该腔要有可控制的气体环境并提供加热的方式；
- 在多层有机涂层形成后，将得到的 OLED 屏幕中间产品置入所述腔中；
- 通过加热释放器，引起铯气体从其中蒸发；以及
- 进行 OLED 屏幕的后续生产步骤，直至其与第二载体的密封。

考虑到本发明的目的，不要求这些步骤按照上述顺序进行；此外，铯蒸发操作可以在不同的 OLED 生产阶段完成。本发明使用方法可能的变化将在下面详述。

具有可控制气体的腔可以是某种已经准备进行其他 OLED 生产过

程步骤的腔，或者是一个铯蒸发操作专用的腔。这个腔必须提供加热释放器的方式，可以是辐射式（红外线灯）；或者，对于使用金属或石墨容器的导体类释放器，可以是感应式的；或者通过为释放器预置可加热的载体，能够选择直接通入电流的方式进行加热；或者，如果是采用石墨、氮化硼和金属（例如前面参照图 1 和 2 描述的类型）的容器，通过直接在容器壁通入电流来加热释放器；对于后一种情况，通过具有与容器连接的适当端子的装置，腔内的加热方式将简单的采用电加热。

在如果铯蒸发腔中还进行其他过程的操作，释放器将蒸发阶段之前放入，并在合适的时间热激活。如果相反的，腔是铯蒸发专用的，在已经存在释放器的腔中放入 OLED 的中间产品进行生产。铯便会通过加热从释放器中蒸发出来，依据其中所用特定的铯化合物，采用先前指定的方法加热到温度 250 和 450℃ 之间。

铯的蒸发能够在多个 OLED 中间产品阶段实施。例如，OLED 的生产可能包括以下主要操作：

- 第一层透明载体上第一组电极的制备；
- 第一组电极上有机多层的制备；
- 向有机多层上蒸发铯；
- 有机多层上第二组电极的制备；
- 其他可能的操作，以及沿第一层和第二载体边缘的密封。

作为另一种可选方案，铯蒸发操作能够在第二组电极制备之后接着进行。

与本发明的某些铯化合物相关的下述实施例将进一步说明这个发明，除了现有技术中铬酸盐的比较例之外，特别是钼酸盐和钨酸盐的实施例。

实施例 1

制备铯释放器，使用钼酸盐， Cs_2MoO_4 ，作为上述元素的化合物。

释放器是在参照图 4 和 5 中的规格描述的类型。容器，丝线和

端子以镍-铬合金制造。装有混合物的部分，其截面为 1 mm X 1.5 mm，长度为 25 mm。该容器中所装混合物为，按重量，一份的钼酸铯粉末和按重量，5 份的名为 St 101[®] 的合金；粉末的颗粒大小在 10 和 125 μm 之间。容器的线性装料大约是每厘米 40 mg 混合物。

如此制作的释放器为实施例 1。

实施例 2

按照实施例 1 中描述的铯释放器制作，但是，使用钨酸盐， Cs_2WO_4 ，作为铯化合物。此释放器为实施例 2。

(比较) 实施例 3

按照实施例 1 中描述的铯释放器制作，使用铬酸盐， Cs_2CrO_4 ，作为铯化合物作比较例。此释放器为实施例 3。

实施例 4

本实施例涉及先前实施例中制作的释放器的铯蒸发试验。

将实施例 1-3 装入腔中，腔与电路回路相连由电流发生器供电，然后抽真空。电流按照 0.1A/min 的斜率增大。样品的温度通过焊在容器外壁上的热电偶测量。使用安装在蒸发槽附近的三极管传感器，记录产生铯蒸发开始时的电流。蒸发开始的温度值列于下表中。

Cs 化合物	蒸发开始温度 (°C)
Cs_2MoO_4 (本发明)	295
Cs_2WO_4 (本发明)	250
Cs_2CrO_4 (比较)	625

基于测试结果，明显得出，使用本发明化合物的混合物能够，在相对于铬酸铯更低的电流、温度条件下，释放出铯蒸汽。

图1

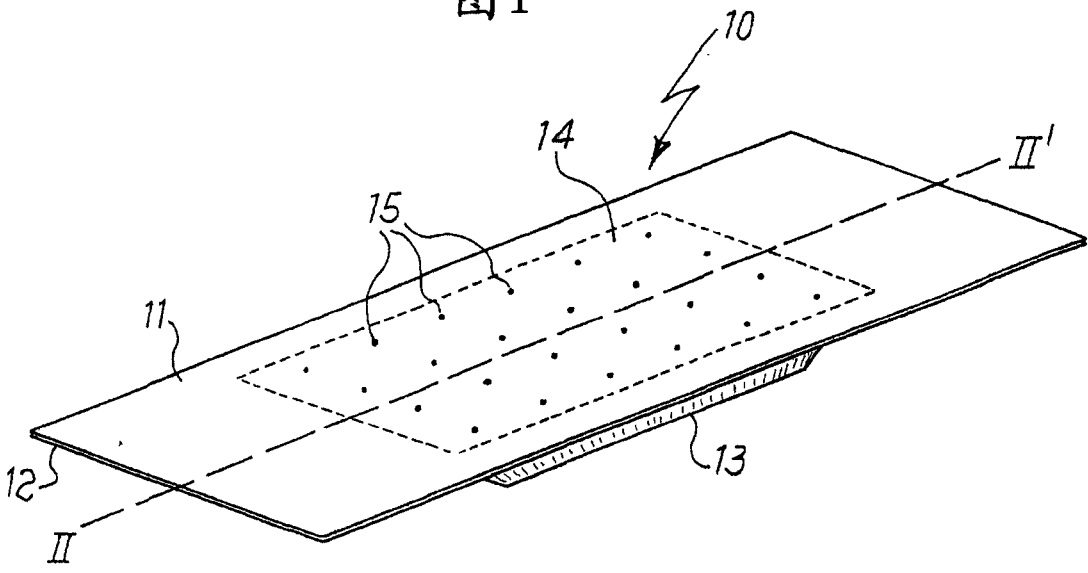
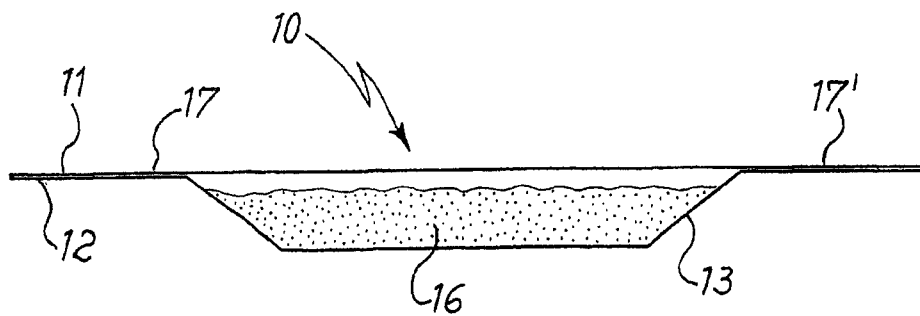


图2



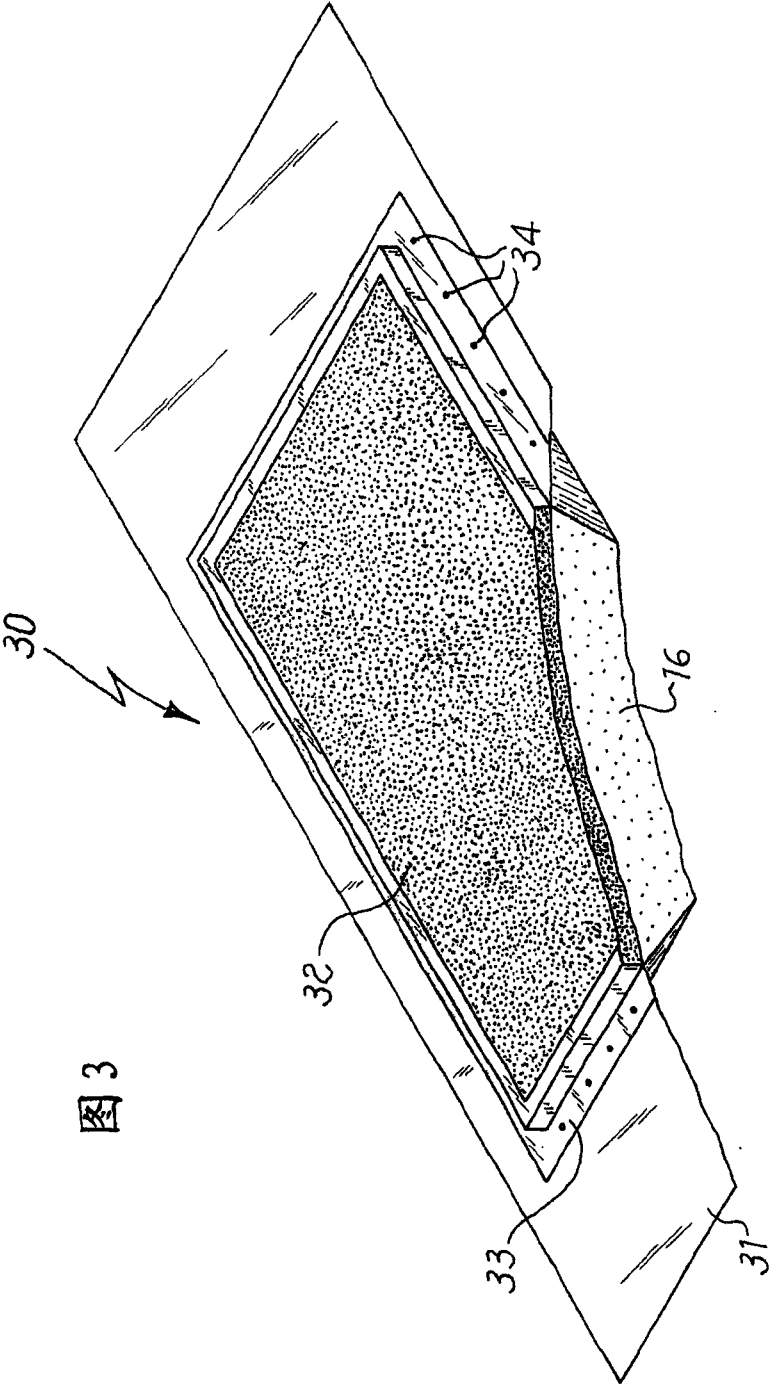


图 3

图4

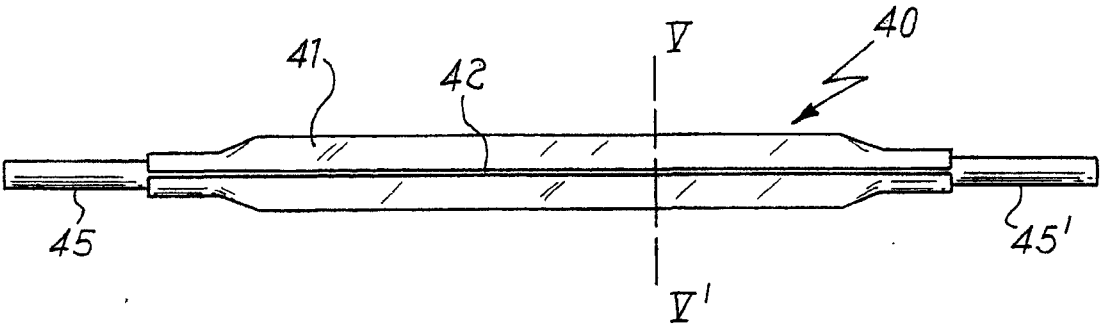


图5

