



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	102013902173878
Data Deposito	11/07/2013
Data Pubblicazione	11/01/2015

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
H	01	J		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	23	C		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
H	01	J		

Titolo

EROGATORE MIGLIORATO DI VAPORI METALLICI

EROGATORE MIGLIORATO DI VAPORI METALLICI

La presente invenzione riguarda miglioramenti negli erogatori metallici riscaldati, con particolare riferimento ad erogatori di metalli alcalini e più particolarmente a erogatori metallici di tipo filiforme.

Nella seguente e per gli scopi della presente invenzione, i termini erogatore, generatore e sorgente sono considerati equivalenti e indicano un oggetto, un sistema e un dispositivo capace di rilasciare vapori metallici.

Gli erogatori di vapori metallici secondo la presente invenzione sono in grado di migliorare il controllo sul tasso e la riproducibilità dei vapori rilasciati.

Tra l'utilizzo dei vapori metallici, i metalli alcalini giocano un ruolo sempre più critico dal momento che vengono utilizzati in vari processi manifatturieri ad alto livello che richiedono un dosaggio preciso e un controllo delle quantità rilasciate, in particolare litio e cesio sono utilizzati in campo elettronico per la produzione di superfici fotosensibili, come quelli di intensificatori di immagine o tubi foto-moltiplicatori. Un altro utilizzo importante del litio, in forma di leghe o sali, consiste nella produzione di elementi per le batterie. In aggiunta a questo, il litio è molto più impiegato nella manifattura degli OLED ("diodi organici emettitori di luce").

La maggior parte dell'attività in questo campo è dedicata all'analisi di composti idonei all'evaporazione di metalli o per l'utilizzo di additivi disposti a migliorare le loro proprietà di rilascio, tipicamente in termini di resa o temperatura di rilascio. Il brevetto US3956949 ad esempio divulga l'utilizzo di una lega metallica alcalina con oro o argento. Il brevetto europeo 0360316 divulga invece l'utilizzo di soluzioni "core-shell" per il rilascio di metalli alcalini. Il brevetto US3579459, al nome del richiedente, divulga l'utilizzo di cromati di cesio come composti di rilascio, mentre composti con minor impatto dal punto di vista ambientale rispetto a quelli che rilasciano cesio e strutture che fungano da erogatori sono descritte nel brevetto US6753648 con il nome del richiedente.

Il brevetto US4195891 al nome del richiedente, i cui insegnamenti sono inclusi nei riferimenti, divulga una struttura dispensatrice standard alcalina contenente un composto metallico alcalino mescolato con boro o silicio.

Nessuno dei riferimenti in modo specifico si focalizza sul problema di avere un profilo di temperatura uniforme sulla lunghezza dell'erogatore.

Il problema di dispensare elevate quantità di metalli alcalini e di assicurare una temperatura nell'erogatore è descritto nel brevetto US7842194, al nome della
5 richiedente, che insegna l'utilizzo di scudi termici idonei.

Esiste tuttavia un bisogno di migliorare i profili di temperatura negli erogatori filiformi di vapori metallici, che è l'oggetto della seguente invenzione, senza ricorrere all'utilizzo di elementi addizionali come scudi termici che fanno degli erogatori strutture più complesse, incrementano le loro dimensioni e i loro costi. Questo problema
10 è molto più grave inoltre considerando che, differentemente dagli erogatori ad alto caricamento descritti nel precedente brevetto US7842194, gli erogatori filiformi sono tipicamente non riutilizzabili una volta esausti.

Questo problema è risolto con la presente invenzione, che in un primo aspetto della stessa consiste in un erogatore di vapori metallici comprendente un elemento
15 filiforme contenente un materiale che dispensa un metallo, detto elemento filiforme avente un'apertura lungo almeno l'80 % della sua lunghezza, l'erogatore di vapori metallici inoltre comprende due estremità dislocate alle estremità dell'elemento filiforme, in cui l'elemento filiforme ha una resistenza elettrica R_w e in cui le due estremità hanno una resistenza elettrica complessiva R_t e un'area superficiale
20 complessiva S_t , caratterizzata dal fatto che le resistenze elettriche e le aree di superficie R_w , S_w , R_t , hanno la seguente relazione:

$$(R_t/S_t)/(R_w/S_w) < 1.4$$

e che l'area superficiale totale S_t dei terminali è uguale o più alta di 72 mm^2 .

Preferibilmente l'area superficiale totale S_t dei terminali on è più alta di 10 cm^2 , e
25 anche più preferibilmente uguale a o minore di 5 cm^2 .

Per ragioni di chiarezza, l'espressione area superficiale S_t delle estremità indica la totale area superficiale radiante delle estremità comprendenti entrambe le aree di superficie superiore e inferiore delle facce delle estremità stesse, anche tenendo conto che l'area superficiale delle porzioni di connessione attraverso cui i terminali sono
30 fissati all'elemento filiforme.

L'invenzione sarà descritta con l'aiuto delle seguenti figure dove:

- La figura 1 è una vista dall'alto di un erogatore metallico semi-assemblato in accordo con l'arte nota,

- Le figure 2A-2E mostrano una vista dall'alto delle estremità dell'erogatore metallico modificato secondo la presente invenzione,

5 • La figura 3 mostra una vista dall'alto dell'erogatore metallico secondo la presente invenzione con un'indicazione di 5 punti di temperatura campionati.

Nelle figure vengono rappresentati solo gli elementi strettamente necessari per illustrare l'invenzione. Tuttavia le dimensioni e i valori dimensionali in alcuni casi sono stati modificati in modo da migliorare la leggibilità delle figure.

10 Un elemento filiforme secondo la presente invenzione è un elemento che presenta un'apertura di dispensazione, tipicamente nella forma di una fessura che scorre lungo una porzione significativa della sua lunghezza, che risulta uguale o più alta dell'80%. L'elemento filiforme è definito come avente un rapporto tra lunghezza e larghezza di almeno 10. Tipicamente questo rapporto non è più alto di 1000. Questa variabilità del
15 rapporto è dovuta al fatto che gli erogatori di metalli secondo la presente invenzione potrebbero essere utilizzati in processi differenti. Dove sono richiesti strati sottili o drogaggi a basse concentrazioni, c'è bisogno che vengano generate basse quantità di vapori metallici, mentre quando sono necessarie deposizioni di vapori metallici su strati più spessi, vengono richiesti erogatori filiformi più grandi (quindi più lunghi).

20 La larghezza della fessura è tipicamente compresa tra 0.03 e 0.4 mm.

Lo scopo dei terminali disposti alle estremità dell'elemento filiforme è quello di permettere l'allestimento e la tenuta dell'erogatore di vapori metallici, allo stesso modo in cui avviene con l'effetto Joule dal passaggio di corrente. Le estremità dell'erogatore metallico hanno quindi anche la funzione di terminali di corrente in un circuito elettrico.

25 Gli inventori hanno trovato che per mezzo di una corretta relazione tra l'area superficiale e la resistività dell'elemento filiforme e l'area superficiale e la resistività dei terminali è possibile migliorare il profilo di temperatura lungo l'erogatore, in modo da raggiungere un più uniforme e controllato rilascio di vapori metallici oltre a un migliore sfruttamento del presente materiale all'interno dell'elemento filiforme dell'erogatore. I
30 profili di temperatura uniforme migliorano la resa complessiva del rilascio del materiale metallico.

In particolare è importante avere una relazione definita tra le caratteristiche dei terminali in termini di rapporto R_t/St tra la loro resistenza elettrica complessiva e l'area superficiale e quelli dell'elemento filiforme in termini di rapporto R_w/S_w tra la sua resistenza elettrica e l'area superficiale. Suddetti rapporti devono soddisfare i seguenti rapporti:

$$(R_t/St)/(R_w/S_w) < 1.4$$

E più preferibilmente

$$(R_t/St)/(R_w/S_w) < 1.2$$

Un erogatore metallico standard, con particolare riferimento ad erogatori di vapori metallici conosciuti nello stato dell'arte ha un rapporto $(R_t/St)/(R_w/S_w)$ di 1,55.

Al fine di ottenere un erogatore in accordo con la presente invenzione c'è bisogno che vengano fatte alcune modifiche rispetto ad un erogatore standard. A questo punto la soluzione preferita da immaginare è l'alterazione del membro R_t/St del rapporto, dal momento che è più facile attuarlo sui terminali dell'erogatore piuttosto che modificare una caratteristica costitutiva dell'elemento filiforme, che è il caso dell'erogatore per il materiale metallico che deve essere vaporizzato.

Sebbene sia in linea di principio possibile realizzare un erogatore secondo la presente invenzione modificando il valore della resistenza R_w del materiale del quale è fatto l'erogatore filiforme, ad esempio utilizzando un materiale con una più bassa resistenza o utilizzando un elemento filiforme con una parete più sottile, questo non è preferito dal momento in cui qualsiasi variazione ha bisogno di essere bilanciata attentamente, ad esempio un decremento eccessivo nello spessore della parete dell'elemento filiforme potrebbe rendere la sua struttura più fragile e difficoltosa da maneggiare.

Riguardo alla variazione del rapporto R_t/St , ad esempio quando si agisce sulle caratteristiche dei terminali, questo potrebbe essere raggiunto da uno o più modi seguenti:

- R1 Scegliendo un materiale con una resistività più alta,
- R2 rivestire i terminali per incrementare la loro resistività,
- R3 Incrementare lo spessore dei terminali,
- S1 Diminuire l'area superficiale dei terminali agendo sulla loro larghezza

e/o lunghezza,

S2 Diminuire l'area superficiale dei terminali eliminando una o più porzioni di un terminale standard, ad esempio utilizzando terminali la cui parte non è rettangolare. In questo caso i tagli non vengono fatti sulle porzioni dei terminali connettendoli all'elemento filiforme.

La soluzione S2 è la preferita, poiché permette una integrazione più facile dell'erogatore metallico in accordo con l'invenzione nei dispositivi e apparati già esistenti, senza che venga richiesta alcuna modifica.

Una tipica larghezza standard di un terminale (w in fig.1) è 2,7 mm, ed è fortemente correlato alle dimensioni della sezione trasversale dell'erogatore filiforme tramite il processo di produzione; una tipica lunghezza standard di un terminale (l in fig.1) è 9,5 mm, idoneo per la maggior parte delle comuni tecnologie di connessioni elettriche. Allo scopo di diminuire la superficie del terminale è preferibile eliminare una porzione dell'area compresa tra 5% e 90%.

La figura 1 mostra una visuale dall'alto dell'erogatore di vapori metallici semi-assemblato secondo l'arte nota, dove un terminale 100 è montato sulla porzione finale sinistra dell'elemento filiforme 11. Il terminale 100 comprende una porzione principale 101 avente una larghezza w e una lunghezza l e un tratto di connessione 102, che ha lo scopo di permettere l'inserimento e il fissaggio dell'elemento filiforme 11 per mezzo di un punto di saldatura 12. La porzione di connessione potrebbe essere definita come parte del terminale la cui larghezza varia da una dimensione w ad una dimensione leggermente più ampia della larghezza dell'elemento filiforme.

I terminali modificati prodotti secondo la presente invenzione sono mostrati nelle figure da 2A a 2E. In ciascuna di queste figure una o più parti della porzione principale 111; 121; 131 ; 141; 151; dei terminali 110; 120; 130; 140; 150 sono stati eliminati. L'area superficiale della porzione principale del terminale dopo il taglio è quindi ridotto rispetto all'area superficiale del terminale standard. Nelle figure da 2A a 2E il taglio delle porzioni 112; 122, 122'; 132, 132'; 142, 142'; 152, 152' sono mostrate attraverso le parti tratteggiate in nero. Le porzioni di connessione dei terminali 110; 120; 130; 140; 150 sono indicate dai numeri di riferimento 113; 123; 133; 143; 153.

Come già spiegato per gli scopi della presente invenzione è importante che l'area

superficiale delle porzioni eliminate è compreso tra 5% e 90% dell'area superficiale della porzione principale dei terminali in modo da ottenere la condizione desiderata sul parametro St. Come precedentemente specificato l'area superficiale St corrisponde alla complessiva area superficiale radiante di entrambi i terminali, cioè due volte l'area
5 superficiale delle parti delle facce più basse e più alte delle porzioni principali dei terminali rimanenti dopo le operazioni di taglio. Le aree di superficie delle porzioni di connessione dei terminali non vengono considerate in questo calcolo. I materiali idonei per la produzione dell'elemento filiforme e dei terminali dell'erogatore sono, per esempio, leghe a base di nickel o piatti metallici a base di nickel, tra cui i preferiti sono
10 leghe Ni-Cr e Ni-Fe, Fe-Cr come l'unica vendita con il marchio di lega FeCr, oltre a acciai come AISI 304L e AISI 316L. I materiali utilizzati per la produzione di terminali e dell'elemento filiforme potrebbero essere gli stessi o differenti. Una volta che i materiali e i parametri geometrici dei terminali e dell'elemento filiforme sono stati scelti da una persona prontamente esperta nel settore in modo da ottenere l'intervallo richiesto
15 per il rapporto $(R_t/St)/(R_w/S_w)$.

Gli erogatori secondo la seguente invenzione sono preferibilmente scaldati facendo circolare la corrente attraverso i terminali di connessione ad una temperatura compresa tra 300 °C e 900 °C. La corrente è di solito compresa tra 2 e 10 A.

Per quanto concerne i materiali adatti per dispensare vapori metallici, potrebbe
20 essere utilizzata qualsiasi lega o miscela capace di dispensare a temperature al di sopra di 300 °C, e preferibilmente comprese tra 350 e 900 °C. La soglia di temperatura di 300 °C assicura che il metallo contenuto nell'elemento filiforme non viene dispensato durante le fasi indesiderate di produzione, che potrebbe portare a perdite di materiale nella forma di vapori metallici, anche conducendo potenzialmente a problemi di
25 sicurezza, mentre la soglia più alta di 900°C assicura una buona resa senza ricorrere ad eccessivo riscaldamento, che potrebbe altrimenti richiedere una più alta quantità di corrente allo stesso modo causare un incremento nel rilascio di gas attraverso la parte metallica della struttura dell'erogatore.

In caso di metalli alcalini, come cesio o litio, è preferito l'utilizzo di molibdato,
30 tungstato, niobato, tantalato, silicato e zirconato insieme con un agente riducente. Queste soluzioni sono descritte nei brevetti precedentemente citati US6753648 e

US7625505 i cui insegnamenti sono qui inclusi nei riferimenti. Altri sali adatti e utilizzabili sono titanato, cromato, permanganato. Come divulgato in questi brevetti la soluzione preferita è mescolare con un sale del metallo del composto da rilasciare un elemento riducente avente anche una funzione di “getter” (quindi una funzione di
5 assorbimento di gas indesiderati).

Materiali “getter” adatti sono ad esempio titanio, zirconio e leghe comprendenti titanio e/o zirconio e uno o più elementi di transizione, dove il titanio e/o lo zirconio rappresentano almeno il 20% in peso di queste leghe.

Tipicamente, i materiali che rilasciano metalli sono in forma di polveri. Quando le
10 polveri di differenti materiali sono presenti all’interno dell’elemento filiforme, come nel caso di un sale di un metallo alcalino insieme ad un materiale “getter”, queste polveri sono di solito mescolate insieme e hanno una controllata dimensione dei grani, ad esempio più bassa di 1000 μm . La dimensione dei grani delle polveri è solitamente determinata da un’operazione di setacciatura.

15 **Esempio 1**

Vengono prodotti una serie di erogatori di vapori metallici, ciascuno dei quali comprendente un elemento filiforme che contiene una miscela di cromato di cesio e un “getter” ST101 con un rapporto in peso 1:5. L’elemento filiforme ha una lunghezza di 2,5 cm e comprende una fessura la cui larghezza è 1,13 mm e la cui lunghezza è 2,5 cm.
20 I terminali sono prodotti in Ni-Cr in tutti i campioni di erogatori e hanno uno spessore di 0,0095 mm. L’area superficiale St dei terminali è variata in accordo con i valori mostrati nella tabella 1, dove l’ultima colonna mostra i rapporti $(R_t/St)/(R_w/S_w)$.

L’area superficiale delle porzioni di connessione dei terminali è invece costante e uguale a 28,7 mm^2 , poiché, come spiegato sopra, non vengono eseguite operazioni di
25 taglio su di esso.

Nella tabella 1 C1 indica un erogatore metallico in accordo con l’arte nota e quindi avente un valore $(R_t/St)/(R_w/S_w)$ fuori dallo scopo della presente invenzione, mentre i campioni da 1 a 3 sono prodotti in accordo con la presente invenzione, e quindi i loro terminali hanno una ridotta area superficiale rispetto ai terminali di C1, che
30 assicurano che $(R_t/St)/(R_w/S_w)$ è uguale o più basso di 1.4. I terminali del campione 3 sono caratterizzati da una lunghezza e larghezza ridotta rispetto ad un terminale

standard, mentre i terminali dei campioni 1 e 2 sono caratterizzati dai tagli come mostrato nella figura 2C.

Tabella 1

Campione ID	Area di superficie ridotta St (mm²) Area 101	Caratteristiche del terminale	(Rt/St)/(Rw/Sw)
S1	22.3	Tipologia 2C (soluzione A2)	1.17
S2	21.95	Tipologia 2C (soluzione A2)	0.78
S3	19.5	Lunghezza e larghezza ridotte (soluzione A1)	1.16
C1 (comparativo)	24.84	piatto	1.56

5

Esempio 2

Gli erogatori di vapori metallici descritti nell'esempio 1 sono poi alimentati con una corrente di 4,5 A per 200 secondi, e la temperatura nelle sezioni differenti è misurata in accordo con lo schema mostrato nella figura 3, che mostra un erogatore metallico 330 in accordo con la presente invenzione contenente un elemento filiforme 31 avente un'apertura per il rilascio di vapore o una fessura 33, e avente i terminali 330, 330' della tipologia mostrata in figura 2C. La figura 3 mostra un totale di cinque punti/sezioni T1, T2, T3, T4, T5 dove la temperatura è misurata, in particolare ai terminali (punti T1, T5) alle porzioni dell'elemento filiforme in prossimità dei terminali (punti T2, T4) e alla porzione centrale dell'elemento filiforme (punto T5). Questo criterio di misurazione è applicato a tutti gli erogatori di vapori metallici prodotti in accordo a quanto descritto nell'esempio 1. I risultati delle misure sono mostrati nella tabella 2:

10

15

Tabella 2

Campione ID	T1	T2	T3	T4	T5	ΔT_{max}
S1	644	635	637	633	645	12
S2	664	660	661	660	663	4
S3	645	636	633	635	646	13
C1 (comparativo)	595	625	631	627	616	36

5 Sulla base del gruppo di risultati mostrati nella tabella 2, è possibile osservare che gli erogatori di vapori metallici secondo la presente invenzione mostrano un miglioramento nell'uniformità della temperatura sulla loro lunghezza, dando origine ad un processo di evaporazione più controllato e ad un maggiore sfruttamento di rilascio del composto metallico, apportando vantaggi in termini di costi, in aggiunta ad un processo di produzione più compatibile dal punto di vista ambientale, in particolare nel caso di sorgenti con metalli alcalini.

RIVENDICAZIONI

1. Erogatore di vapori metallici (30) comprendente un elemento filiforme (31) contenente un materiale che rilascia un metallo, detto elemento filiforme (31) avente un'apertura (33) su almeno l'80% della sua lunghezza, l'erogatore (30) inoltre comprende due terminali (110; 120; 130; 140; 150; 330; 330') disposti alle estremità dell'elemento filiforme (31), dove detto elemento filiforme (31) ha una resistenza elettrica R_w e un'area superficiale S_w e dove i suddetti due terminali (110; 120; 130; 140; 150; 330; 330') hanno una resistenza elettrica R_t e un'area superficiale S_t , caratterizzati dalla seguente relazione tra le resistenze elettriche e le aree superficiali R_w , S_w , R_t , S_t dell'elemento filiforme e dei terminali:

$$(R_t/S_t)/(R_w/S_w) < 1.4$$

e nella quale l'area totale della superficie dei terminali S_t è uguale o maggiore di 72 mm^2 .

2. Erogatore di vapori metallici (30) secondo la rivendicazione 1, in cui la relazione tra le resistenze elettriche e le aree di superficie R_w , S_w , R_t , S_t dell'elemento filiforme e dei terminali è $(R_t/S_t)/(R_w/S_w) < 1.2$.

3. Erogatore di vapori metallici (30) secondo ciascuna delle precedenti rivendicazioni, in cui l'area totale della superficie dei terminali è uguale a o minore di 5 cm^2 .

4. Erogatore di vapori metallici (30) secondo ciascuna delle precedenti rivendicazioni, in cui detto elemento filiforme (31) ha un rapporto larghezza-lunghezza compreso tra 10 e 1000.

5. Erogatore di vapori metallici (30) secondo ciascuna delle precedenti rivendicazioni, in cui l'apertura (33) formata nell'elemento filiforme (31) ha una larghezza compresa tra 0,03 e 0,4 mm.

6. Erogatore di vapori metallici (30) secondo ciascuna delle precedenti rivendicazioni, in cui i terminali (110; 120; 130; 140; 150; 330; 330') hanno una porzione principale (111; 121; 131; 141; 151) dove sono ricavate una o più porzioni tagliate (112; 122; 122'; 132; 132'; 142; 142'; 152; 152').

7. Erogatore di vapori metallici (30) secondo la rivendicazione 6, in cui

dette porzioni (112; 122; 122'; 132; 132'; 142; 142'; 152; 152') hanno un'area superficiale compresa tra 5% e 90% dell'area superficiale delle porzioni principali (111; 121; 131; 141; 151) dei terminali.

5 8. Erogatore di vapori metallici (30) secondo ciascuna delle precedenti rivendicazioni, in cui i terminali (110; 120; 130; 140; 150; 330; 330') sono prodotti con leghe di nickel, piatti metallici di nickel, acciai.

9. Erogatore di vapori metallici (30) secondo ciascuna delle precedenti rivendicazioni, in cui detto metallo è un metallo alcalino, preferibilmente scelto tra litio e cesio.

10 10. Erogatore di vapori metallici (30) secondo la rivendicazione 9, comprendente inoltre almeno uno dei metalli alcalini come molibdato, tungstato, niobato, tantalato, silicato, zirconato, cromato, permanganato, titanato insieme con altri agenti riducenti.

15 11. Erogatore di vapori metallici (30) secondo la rivendicazione 10, in cui detto agente riducente comprende uno o più di titanio, zirconio, e leghe comprendenti titanio e/o zirconio e uno o più elementi di transizione, con il titanio e/o zirconio che siano almeno il 20% del peso totale di dette leghe.

12. Erogatore di vapori metallici (30) secondo ciascuna delle precedenti rivendicazioni, in cui il materiale di rilascio è in forma di polveri.

20 13. Erogatore di vapori metallici (30) secondo la rivendicazione 12, in cui dette polveri hanno una dimensione dei grani uguale a o minore di 1000 µm.