

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-507460  
(P2005-507460A)

(43) 公表日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C22C 21/00

F I  
C 2 2 C 21/00 N

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

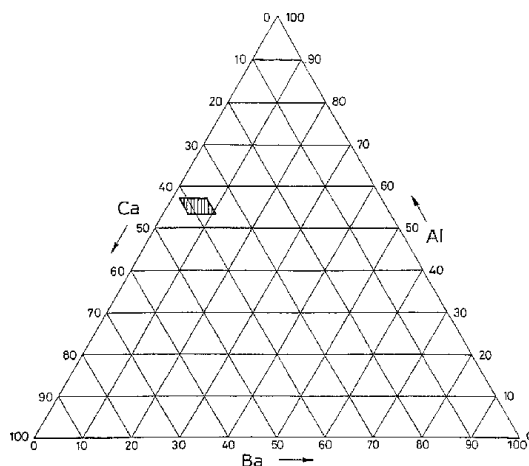
<p>(21) 出願番号 特願2003-540403 (P2003-540403)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成14年10月24日 (2002.10.24)</p> <p>(85) 翻訳文提出日 平成16年4月2日 (2004.4.2)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/IT2002/000676</p> <p>(87) 国際公開番号 W02003/038139</p> <p>(87) 国際公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)</p> <p>(31) 優先権主張番号 M12001A002273</p> <p>(32) 優先日 平成13年10月29日 (2001.10.29)</p> <p>(33) 優先権主張国 イタリア (IT)</p>	<p>(71) 出願人 500275854 サエス ゲッターズ ソチエタ ペル ア ツィオニ イタリア国, イー20020 ライナテ, ピアレ イタリア, 77</p> <p>(74) 代理人 100099759 弁理士 青木 篤</p> <p>(74) 代理人 100077517 弁理士 石田 敬</p> <p>(74) 代理人 100087413 弁理士 古賀 哲次</p> <p>(74) 代理人 100098486 弁理士 加藤 憲一</p> <p>(74) 代理人 100082898 弁理士 西山 雅也</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルシウム蒸着のためのゲッター合金およびデバイス

(57) 【要約】

本発明は、5.3重量% - 56.8重量%のアルミニウム、3.6重量% - 41.7重量%のカルシウム、および1.5重量% - 11重量%のバリウムを含むCa - Ba - Alの三元系合金を使用した、カルシウム蒸着のための蒸着可能なゲッターデバイスに関する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

53重量% - 56.8重量%のアルミニウム、36重量% - 41.7重量%のカルシウム、および1.5重量% - 11重量%のバリウムを含む、Ca - Ba - Alの三元系合金。

## 【請求項 2】

該バリウムの含有量が、2.5重量% - 5重量%である、請求項 1 に記載の合金。

## 【請求項 3】

上部で開口した金属製容器でできたカルシウム蒸着のためのゲッターデバイスであって、その中に請求項 1 に記載の合金の圧縮された粉末のパケットが存在する、ゲッターデバイス。

10

## 【請求項 4】

前記粉末が、500 μm未満の粒度を有する、請求項 3 に記載のゲッターデバイス。

## 【請求項 5】

前記粉末が、250 μm未満の粒度を有する、請求項 4 に記載のゲッターデバイス。

## 【請求項 6】

前記粉末が、45 - 150 μmの粒度を有する、請求項 4 に記載のゲッターデバイス。

## 【請求項 7】

前記粉末パケットが、ニッケル、チタンおよびそれらの混合物から選ばれる金属の粉末をさらに含む、請求項 3 に記載のゲッターデバイス。

## 【請求項 8】

前記金属粉末が、100 μm未満の粒度を有する、請求項 7 に記載のゲッターデバイス。

20

## 【請求項 9】

前記金属粉末が、20 - 70 μmの粒度を有する、請求項 8 に記載のゲッターデバイス。

## 【請求項 10】

該Ca - Ba - Al合金と該金属の重量比が、1 : 3 - 3 : 1の範囲にある、請求項 7 に記載のゲッターデバイス。

## 【請求項 11】

前記比が、1 : 1である、請求項 10 に記載のゲッターデバイス。

## 【請求項 12】

該粉末の全重量に対して5%までの量で、窒化鉄、窒化ゲルマニウムおよびそれらの混合物から選ばれる化合物をさらに含む、請求項 3 または請求項 7 に記載のゲッターデバイス。

30

## 【請求項 13】

前記粉末パケットが、2 - 8個の半径方向のくぼみを持つ自由表面を有する、請求項 3 または請求項 7 に記載のゲッターデバイス。

## 【請求項 14】

前記粉末パケットにおいて、該容器の底部に対して実質的に平行な不連続金属要素がある、請求項 3 または請求項 7 に記載のゲッターデバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

40

## 【0001】

本発明は、カルシウムを蒸着させるための合金に関する。また本発明は、減圧下で作動するシステムの内部、特に陰極管の内部でカルシウムを蒸着させるためにこれらの合金を使用するゲッターデバイスに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

多くの工業的な応用において、数年間もの間密封された空間で維持されるべき妥当な減圧度が必要とされている。それは、例えばテレビジョンセットまたはコンピュータのスクリーンとして使用されるCRT(陰極線管(Cathode Ray Tube))としてその分野で知られている陰極管の場合である。CRTでは、陰極で発散された電子の軌道がガス粒子との衝突で

50

曲げられるのを防ぐために、減圧が必要とされる。CRTは、製造工程中に機械的ポンプによって減圧され、密閉して封じられる。しかしながら、主に管内部の構成部材からのガスの放出のために、管内の減圧は時間と共に減少する傾向にある。それ故、そのガス分子を捕獲して、陰極管を作動させるために必要な減圧度を保持することができるようなゲッター材料を管内に使用することが必要である。この目的のために、バリウムが、陰極管の内壁面に備えられた薄いフィルムで通常使用される。どの製造操作をも困難なものにするこの金属の高い反応性のために、バリウムは、空気中で安定な化合物である  $BaAl_4$  の形で使用される。その化合物を陰極管の内部に導入するために、蓋のない金属製の容器でできた、内部に  $BaAl_4$  粉末とニッケル粉末の圧縮された混合物（約 1 : 1 の重量比）が収められている、所謂「蒸着可能なゲッター」（evaporable getter）デバイスが使用されている。このタイプのデバイスは、例えば米国特許第 2,842,640 号、第 2,907,451 号、第 3,033,354 号、第 3,225,911 号、第 3,381,805 号、第 3,719,433 号、第 4,134,041 号、第 4,486,686 号、第 4,504,765 号、第 4,642,516 号および第 4,961,040 号明細書に開示されている。

#### 【0003】

これらのデバイスは、密封する前に陰極管の内部に組み込まれ、次いでバリウムの蒸発を生じさせるために高周波で外部から加熱される。それから、バリウムの蒸気は内壁で凝縮し、かくしてガスを収着するのに活性なフィルムが形成される。ニッケルは、高周波加熱で必要とされるエネルギーを減少させる機能を有し、それらの混合物の温度が約 850 に達したときに、次のような発熱反応が生ずる。



#### 【0004】

この反応で生じた熱は、その系の温度を、バリウムを蒸発させるのに必要な約 1200 まで高める。これらのデバイスは、その分野で「発熱的」（exothermal）と定義付けられる。

#### 【0005】

しかしながら、バリウムの使用には、いくらかの欠点がある。

#### 【0006】

まずはじめに、全ての重金属のように、バリウムは毒性のある元素であり、その使用が、化合物  $BaAl_4$  の全製造工程で、加えて CRT の寿命の最終段階でそれを廃棄する際に、その元素の環境への散乱による環境上の問題を避けるために、特別な予防策を強いることになる。

#### 【0007】

さらに、陰極管内部では、受像管の内部で像を形成するために使用される高エネルギーの電子ビームで打たれる面にもバリウムが存在し、これらの条件下で、バリウム、および結果的に受像管のスクリーンが、良く知られたように健康上害になる X 線（たとえ少量であろうとも）を発散する。

#### 【0008】

バリウムの使用によって引き起こされる問題を避けるために、国際特許出願の国際公開第 01/01436 号は、カルシウムをガス収着要素として、および化合物  $CaAl_2$  をカルシウム蒸発のために用いられるべき先駆物質として使用することを提案している。化合物  $CaAl_2$  は、好ましくはチタン粉末と混合して使用される。

#### 【0009】

カルシウムをベースとした蒸着可能なゲッターデバイスの使用は、CRT 製造の過程でいくつかの利点を有する。すなわち、たとえ管製造のある工程中に生じる酸化雰囲気下で比較的高温（約 450 ）での処理の後であっても、カルシウムの蒸発は、バリウムほど激烈ではなく制御がより容易である。

#### 【0010】

しかしながら、かかる国際特許出願に記載されたカルシウムをベースとしたデバイスは、

その製造中に化合物  $\text{CaAl}_2$  が  $\text{BaAl}_4$  の場合より多くの水素を蓄積すると言う問題を有している。その化合物に含まれた水素は、その金属が蒸発する間に放出されて、この操作に負の作用を及ぼす。さらに、水素は、これらの金属フィルムの表面で炭素原子と反応して、同じフィルムには再吸収されにくく、また部分的にしか再吸収されないメタンを主として形成し得ることが、その分野で知られている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、類似の知られたデバイスに関する問題を有さない、カルシウム蒸着のためのゲッターデバイスを提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

これらの目的は、本発明に従って、53重量% - 56.8重量%のアルミニウム、36重量% - 41.7重量%のカルシウムおよび1.5重量% - 11重量%のバリウムを含む  $\text{Ca-Ba-Al}$  の三元系合金、およびこれらの合金を含むデバイスによって達成される。

【0013】

発明者らは、化合物  $\text{CaAl}_2$  においてカルシウム原子の少量部分をバリウム原子で置換することによって、カルシウム蒸発過程における水素放出の問題を無視できるまでに減少させることが可能であることを見出した。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0014】

本発明の合金は、アルミニウム53重量% - 56.8重量%、カルシウム36重量% - 41.7重量%およびバリウム1.5重量% - 11重量%の範囲で変化する組成を有する  $\text{Ca-Ba-Al}$  の三元系合金である。これらの組成は、図1の三元系ダイアグラムにおいて、線が引かれた領域内になる。この領域は、図1aに表される平行四辺形の形を有し、その中には実施例で作製されて試験されたいくつかの組成も示されている。バリウムが1.5重量%未満では、化合物  $\text{CaAl}_2$  に対して放出される水素の量の顕著な減少が見られない。バリウムが11重量%より高い場合には、水素放出のさらなる減少が見られない。より高濃度のバリウムを含む  $\text{Ca-Ba-Al}$  合金は良好に使用され得るかも知れないが、それは潜在的に毒性のある元素の量を増す不利な点を有し、その不利な点は水素放出に関する利点で相殺され得ない。この範囲内において、バリウムの含有量が2.5重量% - 5重量%の合金が好ましい。

30

【0015】

化合物  $\text{CaAl}_2$  に関して、アルミニウムの重量%が一定のまま、バリウムの重量%が高まるように、カルシウムの重量%のみが対応して低下するような合金を製造することが可能である。しかしながら、好ましくは、バリウムの重量%が高まるように、アルミニウムの含有量も下げられる。

【0016】

本発明の合金は、化学量論的な比率で成分金属を溶融することによって、簡単に製造される。その溶融は、好ましくは、例えば窒素のような不活性雰囲気下で、例えば誘導炉のようないかなるタイプの炉でも実施され得る。

40

【0017】

工業的な応用で、本発明の合金は、金属、一般的には鋼鉄製の容器でできた蒸着可能なゲッターデバイスに使用され得る。その容器は、上部で開口しており、一般的には短い円筒状（より小さいデバイスの場合）、または実質上矩形断面を持つ環状溝の形を有している。その容器の形状は、前記した米国特許に記載されるような、類似の知られたデバイスで使用される容器の形と実質上同様であり得る。

【0018】

これらのデバイスは、所謂「吸熱」(endothermic)タイプであり得るが、その場合には、カルシウムの蒸発に必要な熱の全体が、通常誘導加熱により外部から供給されるべきで

50

ある。このタイプのデバイスは、本発明の化合物のみを含む。しかしながら、好ましくは、本発明の合金は別にして、バリウム蒸着のためのデバイスについて前記したように、ニッケル、チタンまたはこれら2種の金属の粉末の混合系を含む「発熱」(exothermic)タイプのデバイスが使用され、中でもチタンの使用が好ましい。

【0019】

これらのデバイス内において、Ca-Ba-Alの合金は、好ましくは粉末の形で、通常約500 $\mu$ m未満の粒度で、好ましくは250 $\mu$ m未満の粒度で、さらに好ましくは約45-150 $\mu$ mの粒度で使用される。

【0020】

発熱デバイスの場合に、好ましくはニッケルまたはチタンが、約100 $\mu$ m未満の粒度、さらに好ましくは約20-70 $\mu$ mの粒度の粉末形状で使用される。 10

【0021】

発熱デバイスにおけるCa-Ba-Al合金とニッケルまたはチタンの間の重量比は、広い範囲で変化し得る。この比は、約1:3-3:1であり得て、好ましくは約1:1である。

【0022】

また本発明のデバイスにおいて、その性能を改良するために、バリウム蒸着ゲッターに関する先行技術の教示によることも可能である。

【0023】

例えば、そのデバイスは、約5重量%(粉末の混合物に対して)までの含有量で、窒化鉄、窒化ゲルマニウムおよびそれらの混合物から選ばれる化合物を含み得る。これらのデバイスでは、カルシウムの蒸発直前に窒素が放出され、それがより均一な厚さを持つより拡散した金属フィルムを得ることを可能にする。窒素含有デバイスの例が、米国特許第3,389,288号および第3,669,567号明細書に報告されている。 20

【0024】

発熱デバイスおよび吸熱デバイスの両方において、容器内の粉末パケットの自由表面が、そのパケットにおける外周での熱の伝導を適度にして、カルシウム蒸発中に生じる可能性のある固体粒子の放出の問題を減少させるために、半径方向のくぼみ(2-8個、通常4個)を有し得る。この問題、およびその半径方向のくぼみによるその解決に関する更に詳細な説明のためには、米国特許5,118,988号明細書が参照されるべきである。 30

【0025】

最後に、米国特許第3,558,962号明細書および欧州特許出願公開第853328号明細書に記載されるように、粉末パケットの誘導加熱の均一性を改良するために、容器の底部に実質上平行に不連続金属要素をそのパケットに追加することが可能である。

【実施例】

【0026】

本発明は、次の実施例によってさらに説明される。これらの非限定の実施例は、本発明を如何に実施すべきかを当業者に教示する目的で、および本発明実現のための最良と見なされる態様を示すために、いくつかの実施態様を示す。

【0027】

実施例1(比較例)

チップ状のカルシウム42.6gとドロップ状のアルミニウム57.4gを耐熱ルツボ(アルミニウムとマグネシウムの混合酸化物製)中で溶融することによって、100gの化合物CaAl<sub>2</sub>が調整される。図1aの三元系ダイアグラムの一部において、この組成が塗りつぶしなしの円で示されている。その溶融は、窒素下の誘導炉中で実施される。溶融生成物を固化した後、そのインゴットが粉碎され、その粉末が篩いにかけて、45-150 $\mu$ mの粒度の部分が回収される。この粉末の49.5gが、平均粒度40 $\mu$ mのチタン粉末50.5gと混合される。20mmの外側直径および6mmの溝幅を持つ環状溝として形作られた鋼鉄製容器を1個毎に使用して、この混合物で、カルシウム蒸着のための5個のデバイスが準備される。成形されたパンチで約6500Kg/cm<sup>2</sup>の圧力でそ 40 50

の粉末を圧縮して、個々の容器に 1 g の混合物が充填される。

【0028】

#### 実施例 2 (比較例)

実施例 1 と同様の手順で、Ca が 42.3 重量%、Ba が 0.5 重量%、Al が 57.2 重量% の組成を有する三元系合金 100 g が調整される。図 1 a の三元系ダイアグラムの一部において、この組成は塗りつぶしなしの円に対応している。そのインゴットが粉碎されて、45 - 150  $\mu\text{m}$  の粒度の部分が回収される。そのようにして得られた粉末 45 g が、平均粒度 40  $\mu\text{m}$  のチタン粉末 55 g と混合される。この混合物で、カルシウム蒸着のための 5 個のデバイスが準備される。

【0029】

#### 実施例 3

実施例 2 の手順に従い、ただし Ca が 41.7 重量%、Ba が 1.5 重量%、Al が 56.8 重量% の組成を有する合金を使用して、カルシウム蒸着のための 5 個のゲッターデバイスが準備される。この組成は、図 1 a において塗りつぶした四角形で示される点 A に対応している。

【0030】

#### 実施例 4

実施例 2 の手順に従い、ただし Ca が 41.1 重量%、Ba が 2.5 重量%、Al が 56.4 重量% の組成を有する合金を使用して、カルシウム蒸着のための 5 個のゲッターデバイスが準備される。この組成は、図 1 a において塗りつぶした四角形で示される点 B に対応している。

【0031】

#### 実施例 5

実施例 2 の手順に従い、ただし Ca が 39.5 重量%、Ba が 5 重量%、Al が 55.5 重量% の組成を有する合金を使用して、カルシウム蒸着のための 5 個のゲッターデバイスが準備される。この組成は、図 1 a において塗りつぶした四角形で示される点 C に対応している。

【0032】

#### 実施例 6

実施例 2 の手順に従い、ただし Ca が 36 重量%、Ba が 11 重量%、Al が 53 重量% の組成を有する合金を使用して、カルシウム蒸着のための 5 個のゲッターデバイスが準備される。この組成は、図 1 a において塗りつぶした四角形で示される点 D に対応している。

【0033】

#### 実施例 7

実施例 1 から実施例 6 の各々において作製されたそれぞれ 5 個のカルシウム蒸着のためのゲッターデバイス (全 30 個のデバイス) に、蒸着試験がなされる。そのサンプルは、1 個毎に、6 リッターの容積を有するガラスフラスコに入れられて、フラスコ内が減圧 ( $10^{-8}$  mbar ( $10^{-6}$  Pa) の圧力) され、そのゲッターデバイスが高周波による誘導で外側から加熱される。そのフラスコは、その間のフラスコ内での水素圧力の変化を記録する質量分析計に連結される。この圧力は、蒸発に対応して最大値を有し、次いでフラスコの内壁に生じたカルシウムフィルムによる再吸収のために減少する。蒸着可能なゲッターの分野における通常の手順に沿って、水素圧力の測定は蒸着の 15 分後に行われた。各組成について実施された 5 回の試験結果の平均がとられる。そのようにして得られた平均値が、図 2 の片対数グラフに示される。ここでは、蒸着 15 分後の水素圧力の値 (mbar) の常用対数が、サンプルにおけるバリウムの重量% の相関関係として報告されている。比較例に対応する値が塗りつぶしなしの円で示されており、本発明の 4 つの実施例に対応する値が塗りつぶした四角形で示されている。

【0034】

図 2 の考察から言えるように、本発明の合金を使用して製造されるデバイスは、カルシウ

10

20

30

40

50

ムの蒸着後の短い時間で、約  $1.0 \times 10^{-5}$  mbar以下の低い水素放出を示し、テレビジョンセットおよびコンピュータのスクリーン用のCRT製造で期待される応用に適合したものである。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明による合金の可能な組成が示された三元系ダイアグラムである。

【図1a】図1の三元系ダイアグラムにおける関連部分の拡大を示すものである。

【図2】デバイスの製造に使用される合金に存在するバリウム量の相関関係として、比較例のデバイスと本発明のデバイスによって放出される水素の量の変化を示すものである。

10

【図2】

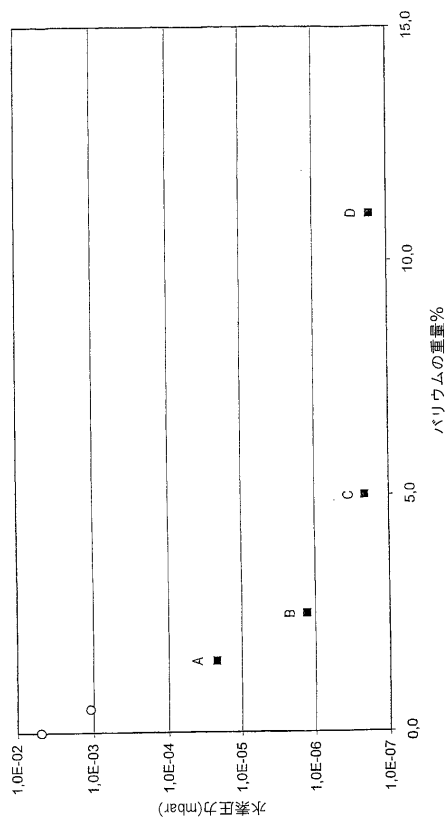


Fig. 2

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
8 May 2003 (08.05.2003)

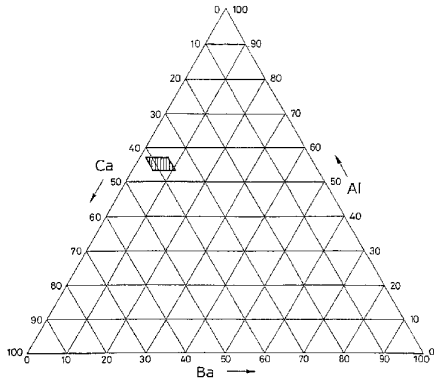
PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/038139 A1

- (51) International Patent Classification: C22C 1/04, I1013 7/18
- (21) International Application Number: PCT/IT02/00676
- (22) International Filing Date: 24 October 2002 (24.10.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: MI2001A002273 29 October 2001 (29.10.2001) IT
- (71) Applicant: SAES GETTERS S.P.A. [IT/IT]; Viale Italia, 77, I-20020 Lainate (IT).
- (72) Inventors: CARRETTI, Corrado; Via Luigi Zojin, 15, I-20153 Milano (IT). TOIA, Luca; Via della Fontana, 14/A, I-21040 Carnago (IT).
- (74) Agents: ADORNO, Silvano; Società Italiana Brevetti S.p.A., Via Carducci, 8, I-20123 Milano et al. (IT).
- (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:  
— with international search report  
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

[Continued on next page]

(54) Title: GETTER ALLOYS AND DEVICES FOR EVAPORATING CALCIUM



WO 03/038139 A1

(57) Abstract: There are described evaporable getter devices for evaporating calcium, based on use of Ca-Ba-Al ternary alloys containing from 53% to 56.8% by weight of aluminium, from 36% to 41.7% by weight of calcium and from 1.5% to 11% by weight of barium.

**WO 03/038139 A1** 

---

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

"GETTER ALLOYS AND DEVICES FOR EVAPORATING CALCIUM"

The present invention relates to alloys for evaporating calcium and to getter devices which make use of these alloys to evaporate calcium inside systems working under vacuum, in particular cathodic tubes.

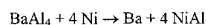
A number of industrial applications require a suitable vacuum degree to be kept in a sealed space for a period of several years. It is for example the case of the cathodic tubes, also known in the field as CRTs (from Cathode Ray Tubes), that are used as screens of television sets or computers. In CRTs vacuum is required to avoid the path of electrons emitted by a cathode being deflected through a collision with gas particles. CRTs are evacuated during the manufacturing step through mechanical pumps and then hermetically sealed; a vacuum in the tube tends however to decrease during time, mainly because of the degassing from internal components of the tube. It is therefore necessary to use inside the tube a getter material capable of capturing the gaseous molecules thus keeping the vacuum degree necessary for the cathodic tube to work. To this purpose barium is usually used in the form of a thin film deposited on inner walls of the cathodic tube. Because of the high reactivity of this metal, which would make every manufacturing operation troublesome, barium is used in the form of the air stable compound  $BaAl_4$ . To introduce the compound inside the cathodic tube there are utilized the so called "evaporable getter" devices, formed of an open metallic container, inside which there is a compressed mixture of  $BaAl_4$  and nickel powders (in a weight ratio of about 1:1); devices of this type are disclosed for example in patents US 2,842,640, 2,907,451, 3,033,354, 3,225,911, 3,381,805, 3,719,433, 4,134,041, 4,486,686, 4,504,765, 4,642,516 and 4,961,040.

These devices are introduced inside the cathodic tube before sealing it, and then are heated from outside through radio frequencies to cause the evaporation of barium, which then condenses on the internal walls thus forming the film active in sorbing gases. Nickel has the function of reducing the energy required at radio-frequency heating: when the temperature of the mixture reaches about 850 °C, the following exothermal reaction takes place:

WO 03/038139

PCT/IT02/00676

- 2 -



The heat generated by this reaction raises the temperature of the system up to about 1200 °C, necessary to have barium evaporation; these devices are defined "exothermal" in the field.

5 The use of barium, however, has some drawbacks.

First of all, like all heavy metals, it is a toxic element, so that the use thereof imposes special precautions in every manufacturing step of the compound  $\text{BaAl}_4$ , as well as in disposing the CRTs at the end of their life in order to avoid ecological problems due to dispersion of the element in the environment.

10 Furthermore, inside the cathodic tubes, barium is present also in areas hit by highly energetic electron beams used to generate the image inside the kinescope; in these conditions barium, and consequently the screen of the kinescope, emit X rays (even though in small quantities) that are notoriously harmful to health.

15 In order to avoid the problems caused by the use of barium, the international patent application WO 01/01436 proposes using calcium as a gas sorbing element, and the compound  $\text{CaAl}_2$  as a precursor to be utilized for evaporating calcium. The compound  $\text{CaAl}_2$  is preferably used in mixture with titanium powders.

20 The use of calcium-based evaporable getter devices has also some advantages during the manufacture of CRTs, in that the evaporation of calcium is less violent and more easily controllable with respect to barium, even after the treatments at relatively high temperatures (about 450 °C) in oxidizing atmosphere which occur during some manufacturing steps of the tubes.

25 The calcium based devices of the mentioned international patent application have however the problem that the compound  $\text{CaAl}_2$  accumulates, during its manufacture, more hydrogen than in the case of  $\text{BaAl}_4$ . The hydrogen contained in the compound is released during the evaporation of the metal, and it can negatively interfere with this operation; furthermore, it is known in the field that hydrogen can react with carbon atoms on the surface of these metallic films thus forming mainly methane, which is reabsorbed only with difficulty and partially by

30 the same film.

The object of the present invention is to provide getter devices for

WO 03/038139

PCT/IT02/00676

- 3 -

evaporating calcium which do not have the problems of analogous known devices.

These objects are achieved according to the present invention through ternary alloys Ca-Ba-Al containing between 53% and 56.8% by weight of aluminum, between 36% and 41.7% by weight of calcium and between 1.5% and 11% by weight of barium and through devices containing these alloys.

The invention will be described below with reference to the drawings, in which:

- figure 1 shows a ternary diagram wherein the possible compositions of the alloys according to the present invention are illustrated;
- figure 1a shows an enlargement of the diagram of figure 1, in its relevant part;
- figure 2 shows the progress of the amount of hydrogen released by comparative devices and by the inventive devices as a function of the quantity of barium present in the alloy utilized in preparing the device.

The inventors have found that by substituting in compound  $\text{CaAl}_2$  a small fraction of calcium atoms with barium atoms it is possible to reduce, until it becomes negligible, the problem of the hydrogen release during the calcium evaporation step.

The alloys of the invention are ternary alloys Ca-Ba-Al with a content varying between 53% and 56.8% by weight of aluminum, between 36% and 41.7% by weight of calcium and between 1.5% and 11% by weight of barium. These compositions fall within the dashed area of the ternary diagram of figure 1; this area having the form of a parallelogram is shown in figure 1a, wherein some compositions produced and tested in the examples are also indicated. At barium weight percentages lower than 1.5% there is not seen a noteworthy reduction of the released hydrogen amount with respect to compound  $\text{CaAl}_2$ . At barium weight percentages higher than 11% there is not seen a further reduction of hydrogen emission; Ca-Ba-Al alloys with a higher barium percentage could well be utilized, but they would have the drawback of increasing the amount of a potentially toxic element, not compensated by advantages regarding hydrogen emission. Within this range, alloys with a content of barium included between 2.5% and 5% by

WO 03/038139

PCT/IT02/00676

- 4 -

weight, are preferred.

With reference to compound  $\text{CaAl}_2$ , it is possible to produce alloys wherein as the barium percentage by weight increases, only the calcium percentage correspondingly decreases, while the aluminum percentage remains constant; preferably however also the aluminum content is decreased as the barium percentage increases.

The alloys of the invention are simply prepared by smelting the component metals in a stoichiometric ratio. The melting can be carried out in a furnace of any type, for example an induction one, and preferably under an inert atmosphere, for example nitrogen.

In industrial applications, the alloys of the invention can be utilized in evaporable getter devices, formed of a container made up of metal, generally steel. The container is open on the upper part and has generally the shape of a short cylinder (in the case of the smaller devices) or of an annular channel with an essentially rectangular cross-section. The shape of the container can be essentially the same as the shape of containers utilized for analogous known devices, as described in US patents mentioned before.

These devices can be of the so-called "endothermic" type, wherein the whole heat necessary for the calcium evaporation is to be provided from outside, generally through induction heating; devices of this type contain only a compound of the invention. Preferably however devices of "exothermic" type are used, as described previously with reference to devices for evaporating barium, containing, apart from an alloy of the invention, nickel, titanium, or mixtures of powders of these two metals; the use of titanium is preferred.

Inside these devices the alloy Ca-Ba-Al is preferably used in the form of powders, generally with a granulometry lower than about  $500 \mu\text{m}$ , preferably lower than  $250 \mu\text{m}$ , and still more preferably included between about  $45$  and  $150 \mu\text{m}$ .

In the case of exothermic devices, nickel or titanium are preferably utilized in the form of powders having a granulometry lower than about  $100 \mu\text{m}$  and still more preferably included between about  $20$  and  $70 \mu\text{m}$ .

WO 03/038139

PCT/IT02/00676

- 5 -

The weight ratio between the alloy Ca-Ba-Al and Ni or Ti in exothermic devices can vary within a wide range: this ratio can be included between about 1:3 and 3:1 and is preferably about 1:1.

Also in the devices of the invention it is possible to have recourse to the teachings of the prior art, concerning barium evaporable getters, to improve the performances.

For example, the device can contain percentages up to about 5% by weight (on the mixture of powders) of a compound chosen among iron nitride, germanium nitride or mixtures thereof; in these devices nitrogen is released just before the evaporation of calcium, which allows to obtain a more diffused metal film having a more homogeneous thickness. Examples of nitrogen containing devices are reported in patents US 3,389,288 and 3,669,567.

The free surface of the packet of powders in the container, both in the case of endothermic and exothermic devices, can have radial depressions (from 2 to 8, normally 4) to moderate the transfer of heat in the circular sense in the packet, thus reducing the problem of a possible expulsion of solid particles during calcium evaporation. For a more detailed explanation of this problem, and of the solution provided by the radial depressions, it is to be referred to patent US 5,118,988.

Finally, in order to improve the homogeneity of the inductive heating of the packet of powders, it is possible to add in the packet a discontinuous metallic element, essentially parallel to the bottom of the container, as described in patent US 3,558,962 and in European patent application EP-A-853328.

The invention will be further explained by the following examples. These non-limiting examples illustrate some embodiments aiming at teaching to those skilled in the art how to put the invention into practice and to represent the best regarded mode to realize the invention.

**EXAMPLE 1 (COMPARATIVE)**

100 g of compound  $\text{CaAl}_2$  are prepared by smelting in a refractory crucible (made of mixed oxides of aluminum and magnesium) 42.6 g of calcium in the form of chips and 57.4 g of aluminum in the form of drops. In the portion of the

WO 03/038139

PCT/IT02/00676

- 6 -

ternary diagram of figure 1a, this composition is represented by an empty circle. The melting is carried out in an induction furnace under nitrogen. After the solidification of the melt product, the ingot is ground and the powders are sifted, recovering the fraction with granulometry included between 45 and 150  $\mu\text{m}$ . 49.5 g of this powder are mixed with 50.5 g of titanium powder having a mean granulometry of 40  $\mu\text{m}$ . With this mixture five devices for evaporating calcium are prepared, by using for each one a steel container shaped as an annular channel, with outer diameter of 20 mm and channel width of 6 mm; each container is filled up with 1 g of mixture, compressing the powders with a shaped punch to which a pressure of about 6500  $\text{Kg/cm}^2$  is applied.

**EXAMPLE 2 (COMPARATIVE)**

According to the same procedure of example 1, 100 g of a ternary alloy with a per cent composition by weight Ca 42.3% - Ba 0.5% - Al 57.2%; this composition corresponds to an empty circle in the portion of the ternary diagram of figure 1a. The ingot is ground recovering the fraction having a granulometry included between 45 and 150  $\mu\text{m}$ ; 45 g of powder so obtained are mixed with 55 g of titanium powder having a mean granulometry of 40  $\mu\text{m}$ , and with this mixture five devices for evaporating calcium are prepared.

**EXAMPLE 3**

Five getter devices for evaporating calcium are manufactured following the procedure of example 2, by using however an alloy with a per cent composition by weight Ca 41.7% - Ba 1.5% - Al 56.8%. This composition corresponds to point A, represented with a filled square, in figure 1a.

**EXAMPLE 4**

Five getter devices for evaporating calcium are manufactured following the procedure of example 2, by using however an alloy with a per cent composition by weight Ca 41.1% - Ba 2.5% - Al 56.4%. This composition corresponds to point B, represented with a filled square, in figure 1a.

**EXAMPLE 5**

Five getter devices for evaporating calcium are manufactured following the procedure of example 2, by using however an alloy with a per cent composition

WO 03/038139

PCT/IT02/00676

- 7 -

by weight Ca 39.5% - Ba 5% - Al 55.5%. This composition corresponds to point C, represented by a filled square, in figure 1a.

**EXAMPLE 6**

Five getter devices for evaporating calcium are manufactured following the procedure of example 2, by using however an alloy with a per cent composition by weight Ca 36% - Ba 11% - Al 53%. This composition corresponds to point D, represented with a filled square, in figure 1a.

**EXAMPLE 7**

The series of five evaporable getter devices produced in each of the examples from 1 to 6 (totally 30 devices) are subjected to evaporation tests. The samples are introduced one at a time in a glass flask with a volume of 6 l, vacuum is made in the flask (pressure lower than  $10^{-8}$  mbar) and the getter device is heated from outside by induction through radio-frequency. The flask is connected to a mass spectrometer, which records the development of the hydrogen pressure in the flask during time. This pressure has a maximum value corresponding to the evaporation and then decreases due to the reabsorption by the calcium film produced on the inner walls of the flask. According to an usual procedure in the field of evaporable getters, the evaluation of the hydrogen pressure is effected 15 minutes after the evaporation. It is made an average of the results from the five tests carried out for each composition. The average values so obtained are shown in the semilogarithmic graph of figure 2, wherein the common logarithm of the hydrogen pressure value (in mbar) 15 minutes after the evaporation is reported as a function of the percentage by weight of barium in the sample; the values corresponding to the comparative samples are represented with an empty circle and the values corresponding to the four samples of the invention with a filled square.

As it is noted from the examination of figure 2, devices prepared with alloys of the invention present, short after the evaporation of calcium, a low hydrogen release of about  $10^{-5}$  mbar or less, that is compatible with the expected application in the manufacturing of CRTs for television sets and computer screens.

WO 03/038139

PCT/IT02/00676

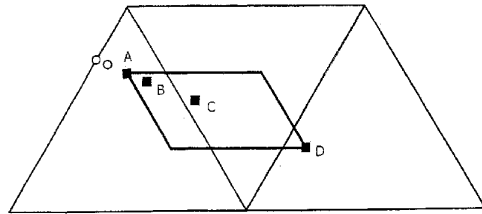
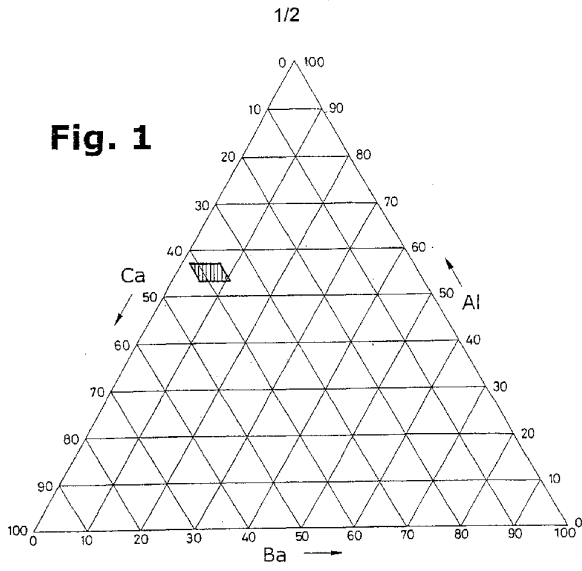
- 8 -

## CLAIMS

1. Ca-Ba-Al ternary alloys containing between 53% and 56.8% by weight of aluminum, between 36% and 41.7% by weight of calcium and between 1.5% and 11% by weight of barium.
2. Alloys according to claim 1, wherein the barium content is included between 2.5% and 5% by weight.
3. A getter device for evaporating calcium formed of a metallic container open at the upper part, wherein a packet of compressed powders of an alloy of claim 1 is present.
4. Getter device according to claim 3, wherein said powders have a granulometry lower than 500  $\mu\text{m}$ .
5. Getter device according to claim 4, wherein said powders have a granulometry lower than 250  $\mu\text{m}$ .
6. Getter device according to claim 4, wherein said powders have a granulometry included between 45 and 150  $\mu\text{m}$ .
7. Getter device according to claim 3, wherein said packet of powders further contains powders of a metal chosen among nickel and titanium or a mixture thereof.
8. Getter device according to claim 7, wherein said metal powders have a granulometry lower than 100  $\mu\text{m}$ .
9. Getter device according to claim 8, wherein said metal powders have a granulometry included between 20 and 70  $\mu\text{m}$ .
10. Getter device according to claim 7, wherein the weight ratio between the Ca-Ba-Al alloy and the metal is included between 1:3 and 3:1.
11. Getter device according to claim 10, wherein said ratio is about 1:1.
12. Getter device according to claim 3 or 7, further containing a compound chosen among iron nitride, germanium nitride or mixtures thereof in a quantity up to 5% with respect to the total weight of the powders.
13. Getter device according to claim 3 or 7, wherein said packet of powders has a free surface having from two to eight radial depressions.
14. Getter device according to claim 3 or 7, wherein in said packet of powders there is a discontinuous metallic element, essentially parallel to the bottom of the container.

WO 03/038139

PCT/IT02/00676



**Fig. 1 a**

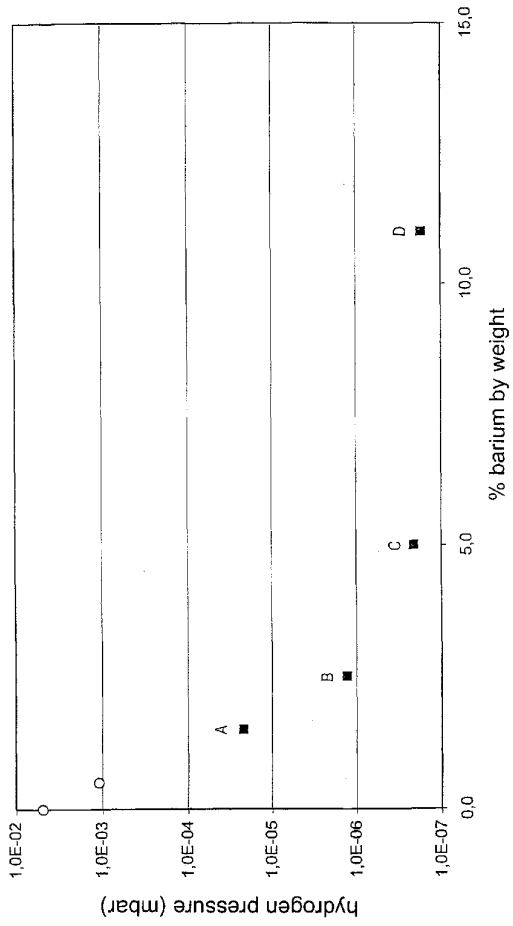


Fig. 2

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Application No. PCT/JP 02/00676
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C22C1/04 H01J7/18  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C22C H01J  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 312 607 A (SCHIABEL ANTONIO ET AL) 17 May 1994 (1994-05-17) claims 1,3,4; example 8 ---	1
A	WO 01 01436 A (GETTERS SPA ;TOIA LUCA (IT); BOFFITO CLAUDIO (IT); CARRETTI CORRAD) 4 January 2001 (2001-01-04) cited in the application claim 1 ---	1
A	TURNBULL J C: "BARIUM, STRONTIUM, AND CALCIUM AS GETTERS IN ELECTRON TUBES" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY, NEW YORK, NY, US, vol. 14, no. 1, December 1977 (1977-12), pages 636-639, XP000937555 ISSN: 0022-5355 abstract -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *I* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 January 2003		Date of mailing of the international search report 26/02/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patenlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Alvazzi Delfrate, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International Application No.  
PCT/JP 02/00676

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5312607	A	17-05-1994	IT 1246784 B 26-11-1994
			DE 69203651 D1 31-08-1995
			DE 69203651 T2 21-12-1995
			EP 0514348 A1 19-11-1992
			JP 2631055 B2 16-07-1997
			JP 5146672 A 15-06-1993
WO 0101436	A	04-01-2001	IT MI991409 A1 27-12-2000
			AU 5844400 A 31-01-2001
			BR 0011948 A 12-03-2002
			CN 1357155 T 03-07-2002
			CZ 20014647 A3 17-04-2002
			EP 1192635 A1 03-04-2002
			HU 0201867 A2 28-09-2002
			WO 0101436 A1 04-01-2001
			TW 464912 B 21-11-2001

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 カレッティ, コラード

イタリア国, イ - 2 0 1 5 3 ミラノ, ピア ルイージ ツォイア, 1 5

(72) 発明者 トイア, ルカ

イタリア国, イ - 2 1 0 4 0 カルナゴ, ピア デラ フォンタナ, 1 4 / ア