



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 343 337**

51 Int. Cl.:

C23C 14/24 (2006.01)

C23C 14/26 (2006.01)

H01J 19/066 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07736686 .2**

96 Fecha de presentación : **12.03.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1996743**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.12.2008**

54 Título: **Uso de composiciones de magnesio y cobre para la evaporación de magnesio.**

30 Prioridad: **13.03.2006 IT MI06A0444**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.07.2010

73 Titular/es: **SAES GETTERS S.p.A.**
Viale Italia, 77
20020 Lainate, Milano, IT

72 Inventor/es: **Cattaneo, Lorena;**
Bonucci, Antonio;
Pirola, Simona y
Gallitognotta, Alessandro

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de composiciones de magnesio y cobre para la evaporación de magnesio.

5 La presente invención se refiere al uso de composiciones de magnesio y cobre para la evaporación de magnesio en la fabricación de pantallas orgánicas de emisión de luz (OLED).

10 El magnesio ha encontrado recientemente un nuevo sector de aplicación en la producción de pantallas OLED (pantallas orgánicas de emisión de luz) y en las denominadas "OLED de emisión superior", designadas de forma abreviada en el sector como TOLED.

15 Muy en síntesis, una pantalla OLED está constituida por una capa doble o una capa múltiple de diferentes materiales orgánicos, comprendida entre dos series de electrodos perpendiculares entre sí, estando formada una serie por cátodos y una serie por ánodos. Este ensamblaje está alojado en un recipiente cerrado herméticamente, que está provisto de, como mínimo, una cara transparente, que es la zona donde se muestra la imagen. Para una descripción en detalle de la estructura y del funcionamiento de las pantallas OLED, se puede hacer referencia, por ejemplo, a la Patente de Estados Unidos 6.013.384, mientras que para el caso específico de la configuración TOLED, se puede hacer referencia a la Patente de Estados Unidos 6.770.502.

20 En las OLED se usa magnesio en aleación con plata con el fin de producir los cátodos, dispuestos tal como se da a conocer en la Patente de Estados Unidos 6.255.774 (aunque este último se refiere a cátodos fabricados de metales alcalinos, en particular de litio) o en el artículo "Dispositivos orgánicos transparentes de emisión de luz apilados. I. Principios de diseño y electrodos compuestos transparentes" por G. Gu y otros, publicado en J. Appl. Phys. 86, 8, 4067 (1999).

25 La producción de depósitos que contienen magnesio se realiza mediante evaporación del elemento y condensación del mismo sobre las partes precisas de la OLED (en particular, en la solicitud mencionada se recurre a la evaporación conjunta de magnesio y plata).

30 La evaporación de magnesio puede realizarse a partir de fuentes de metal puro, pero ésta muestra algunas desventajas. De hecho, el magnesio metálico es bastante reactivo frente a los gases atmosféricos y a la humedad. Compuestos de posible formación tras la exposición del magnesio al aire, tales como los óxidos, los hidróxidos o los carbonatos, hacen menos reproducible la evaporación del elemento y darían como resultado la contaminación por oxígeno y carbono de los depósitos formados. En consecuencia, el uso de magnesio puro requiere un tratamiento constante en una atmósfera controlada, lo que dificulta las operaciones de transporte, almacenamiento y las preliminares al uso. Por lo tanto, es preferible no usar magnesio en su forma de metal puro, sino en forma de sus composiciones estables al aire a temperatura ambiente.

35 La publicación n° JP-47-044415 de la solicitud de Patente japonesa examinada da a conocer un sistema para la evaporación de magnesio, basado en el uso de aleaciones de magnesio y aluminio, y en particular en composiciones que contienen fases beta y gamma en el diagrama de fases Al-Mg. No obstante, la evaporación de magnesio a partir de estas aleaciones es muy sensible a las variaciones de temperatura y su velocidad es, así, difícil de controlar, en particular durante las etapas iniciales. Además, los análisis químicos realizados a películas evaporadas a partir de estas aleaciones han determinado la presencia de aluminio, aunque en pequeñas cantidades, lo que no es deseable, ya que puede modificar las características eléctricas de los cátodos.

40 La solicitud de Patente internacional WO 2005/111260 da a conocer un procedimiento para evaporar metales seleccionados entre metales alcalinos, alcalinotérreos y lantánidos. El procedimiento consiste en sintetizar un compuesto de estos metales que sea estable a temperatura ambiente, introducir polvos de este compuesto en un recipiente filiforme de metal, por ejemplo, fabricado de acero, provisto de aberturas para la evaporación del metal alcalino, alcalinotérreo o lantánido y calentar el sistema filiforme mediante flujo directo de corriente eléctrica a través del metal del recipiente. Compuestos útiles para la evaporación de magnesio mencionados en este documento son aleaciones de magnesio y aluminio, de magnesio e indio y de magnesio y plata.

45 El objetivo de la presente invención es dar a conocer composiciones para la evaporación de magnesio que dan como resultado una evaporación estable y controlada, de tal modo que se puedan emplear con características reproducibles en procedimientos industriales.

50 Este y otros objetivos se logran de acuerdo con la presente invención, que en un primer aspecto de la misma se refiere al uso, para la evaporación de magnesio, de composiciones de magnesio y cobre que contienen hasta un 43,34% en peso de magnesio y en particular a los compuestos $MgCu_2$, Mg_2Cu o combinaciones de los mismos.

La presente invención se describirá a continuación con referencia a los dibujos, en los que:

65 - la figura 1 muestra una posible realización de un dispensador de magnesio de la presente invención;

- la figura 2 muestra, en una vista de rotura, otra posible realización de un dispensador de magnesio de la presente invención;

ES 2 343 337 T3

- la figura 3 muestra un gráfico que representa las características de evaporación del magnesio a partir de una composición para el uso según la presente invención;

5 - la figura 4 muestra un gráfico que representa las características de evaporación del magnesio a partir de una composición de la técnica anterior; y

- la figura 5 muestra gráficamente la comparación entre otros dos ensayos de evaporación de magnesio a partir de una composición para el uso según la presente invención y una composición según la técnica anterior.

10 Los presentes inventores han encontrado que las composiciones de magnesio y cobre que contienen hasta un 43,34% en peso de magnesio son particularmente adecuadas para usar en aplicaciones industriales que requieren la evaporación de magnesio, porque son estables a temperatura ambiente, no absorben cantidades importantes de gas y dan como resultado una evaporación de magnesio controlada. Además, su fabricación es sencilla, tienen buenas propiedades mecánicas y los depósitos de magnesio (o los depósitos que contienen magnesio) producidos mediante la
15 evaporación del metal a partir de estas composiciones no contienen trazas de cobre.

Las composiciones para el uso de la presente invención tienen un contenido máximo en peso de magnesio igual al 43,34%, correspondiente al compuesto Mg_2Cu . Podrían usarse composiciones más ricas en magnesio, pero estarían formadas por mezclas mecánicas de este compuesto y magnesio metálico, y este último componente daría como
20 resultado las desventajas descritas previamente para el caso de magnesio puro.

Por el contrario, la cantidad mínima de magnesio en las composiciones para el uso de la presente invención no están fijadas rígidamente por consideraciones técnicas, pero es preferible que el magnesio esté presente en cantidades no demasiado bajas, con el fin de poseer fuentes de evaporación del elemento que tengan un rendimiento y una
25 duración industrialmente útiles. Preferentemente, estas composiciones contienen, como mínimo, un 10% y, más preferentemente, como mínimo, un 16,05% en peso de magnesio. Este último porcentaje en peso corresponde al compuesto $MgCu_2$.

Las composiciones para el uso de la presente invención pueden prepararse fácilmente enfriando un líquido que
30 tenga la composición deseada. Tal como puede determinarse a partir del diagrama de fases del sistema magnesio-cobre (por ejemplo, publicado en "Constitución de aleaciones binarias", editado por M. Hansen, McGraw Hill, 1958) cuando la masa fundida tiene un porcentaje en peso en contenido de magnesio exactamente igual al 16,05% o al 43,34%, los productos de la solidificación de la masa fundida son $MgCu_2$ y Mg_2Cu , respectivamente; en el caso de que la masa fundida de partida tenga un contenido de magnesio inferior al 16,05%, el sólido resultante es una mezcla
35 mecánica de $MgCu_2$ y cobre metálico; mientras que en el caso de que la masa fundida de partida tenga un contenido en magnesio comprendido entre el 16,05% y el 43,34% en peso, el sólido resultante es una mezcla mecánica de los dos compuestos $MgCu_2$ y Mg_2Cu . De todos modos, cualquier composición resultante, tanto de un único componente o de dos, es adecuada para los propósitos de la presente invención, sin la necesidad de etapas adicionales de separación o de purificación de los componentes.

40 El lingote obtenido tras la solidificación de la masa fundida puede molerse fácilmente con el fin de obtener polvos que representan la forma física preferente para el uso de las composiciones de Mg-Cu para la fabricación de dispensadores de magnesio.

45 Los dispensadores de magnesio están comprendidos por un recipiente, que muestra, como mínimo, una parte de las paredes con aberturas o porosidades para permitir la salida de vapores de magnesio, dentro del cual está presente la composición de Mg-Cu deseada.

50 El recipiente puede estar fabricado de cualquier material y con cualquier forma compatible con la presente solicitud.

En particular, en cuanto al material del recipiente, éste debe ser químicamente inerte con respecto a la atmósfera de trabajo y a la composición de Mg-Cu a lo largo de todo el intervalo de temperaturas prescritas para su uso, en general entre temperatura ambiente y aproximadamente 1000°C. En el mismo intervalo de temperatura, el material que
55 forma el recipiente no debe someterse a alteraciones físicas sustanciales, tales como la modificación de su resistencia mecánica o su forma (aparte de expansiones térmicas), y tiene que liberar, en funcionamiento, cantidades de gases tan pequeñas como sea posible. Entre los materiales provistos de dichas características se encuentran, por ejemplo, metales o aleaciones metálicas, algunas cerámicas o grafito. Es preferente el uso de metales, debido a su capacidad para ser trabajados y conformados más fácilmente. Otra ventaja del uso de estos materiales es que el dispensador
60 puede calentarse a la temperatura de evaporación del magnesio sólo con hacer circular una corriente eléctrica por las paredes del recipiente o mediante inducción por radiofrecuencias. También es posible usar un recipiente de material compuesto, que comprende un crisol fabricado de material cerámico insertado en un calentador metálico de forma correspondiente, de tal manera que se asegure un contacto estrecho entre los dos. Metales y aleaciones preferentes para la realización del recipiente son molibdeno, tantalio, wolframio, níquel, acero y aleaciones de níquel y
65 cromo.

La forma del recipiente puede ser cualquiera de las conocidas de las Patentes de Estados Unidos 3.578.834; 3.579.459; 3.598.384; 3.636.302; 3.663.121 y 4.233.936 o de la solicitud de Patente internacional WO 02/093664.

Están también disponibles comercialmente recipientes de diversas formas y materiales, por ejemplo de la empresa austriaca Plansee SE de Rette (Austria), de la empresa estadounidense Midwest Tungsten Service de Willowbrook, Illinois (EEUU) o de la empresa R. D. Mathis Company de Long Beach, California (EEUU).

5 Una forma preferente de dispensadores se representa en la figura 1. El dispensador (10) está comprendido por un recipiente, dentro del cual está presente la composición de la presente invención. El recipiente se forma uniendo una pieza superior (11) y una pieza inferior (12). Las dos piezas están fabricadas, preferentemente, de metal, y están unidas entre sí, por ejemplo, mediante una soldadura por puntos. La pieza inferior está provista de una cavidad en la zona central (obtenida, por ejemplo, mediante prensado en frío), dentro de la cual se dispone una composición de la presente invención, mientras que la pieza superior está provista de una pluralidad de aberturas (13), (13'), ... para la descarga de los vapores de magnesio. En el dibujo, la zona rectangular delimitada por la línea discontinua corresponde a la cavidad de la pieza (12). La mezcla de la presente invención puede estar presente en la cavidad de la pieza (12) en forma de polvos, tal como se muestra en el dibujo, en el que la composición se ilustra como elemento (14). Alternativamente es posible, partiendo de los polvos, moldear pastillas y llenar la cavidad con las mismas. El dispensador (10) está provisto de dos extremos extendidos (15) y (15'), que están adaptados, en particular, para la conexión a terminales de energía eléctrica para calentar el dispensador mediante flujo directo de corriente.

Otra realización preferente de dispensador de magnesio, en particular para su uso cuando se desea que el dispensador sea capaz de liberar grandes cantidades de metal, se da a conocer en la solicitud de Patente internacional WO 2006/057021, en nombre del presente solicitante. Este dispensador se muestra en una vista en rotura en la figura 2 y está constituido por un recipiente y una cubierta protectora, coaxial, y tiene una forma cilíndrica. El dispensador (20) está constituido por un recipiente (21) y una cubierta protectora (22). El recipiente (21) está provisto de aberturas (23) (el dispensador del dibujo tienen tres aberturas, una de las cuales está oculta tras la cubierta protectora -22-, pero el recipiente podría estar provisto de una, dos o más de tres aberturas). La cubierta protectora (22) está provista de aberturas (24) (sólo se muestra una) en correspondencia con las aberturas (23) del recipiente. En el dibujo, las aberturas (23) y (24) están ilustradas como si tuvieran una forma circular, pero podrían tener también otras formas, por ejemplo, de ranuras alargadas. Dentro del recipiente, se proporciona la composición (25) de magnesio y cobre, que se muestra en forma de polvos sueltos (pero que podría estar en forma de pastillas). El recipiente (21) está cerrado en los extremos por paredes laterales (26) que pueden estar soldadas a la pared cilíndrica principal, o estar en forma de "tapas" insertadas en dicha pared cilíndrica. Sobre estas paredes laterales (26), se proporcionan generalmente elementos (27) (ilustrados en el dibujo como simples protuberancias de la pared) para conectar los terminales de suministro de energía eléctrica (no se muestran). El recipiente (21) y la cubierta protectora (22) se mantienen a la distancia deseada por medio de espaciadores de aislamiento térmico (28), generalmente de cerámica, por ejemplo tres por cada extremo del sistema y dispuestos en una simetría axial a 120° entre sí (en la figura 2 sólo se muestra uno de estos espaciadores). Finalmente, la cubierta protectora, a su vez, puede tener, o estar conectada a, paredes laterales (no se muestran en el dibujo), que no están en contacto con el recipiente, elementos (27) o vías de paso eléctricas (tampoco se muestran), pero que se sitúan tan cerca como sea posible a éstos: estas paredes laterales tienen la finalidad de evitar la pérdida de cantidades significativas de vapores de magnesio por los lados del dispensador, pero al mismo tiempo no deben estar en contacto con (y menos fijadas a) el recipiente interior o las vías de paso eléctricas, con el fin de permitir libertad de movimiento mutuo de estas últimas partes por posibles expansiones térmicas.

Los polvos de la composición de Mg-Cu, tanto si se usan en forma suelta o en forma de pastillas, tienen generalmente un tamaño de grano inferior a 1 mm y preferentemente inferior a 500 μm . De forma incluso más preferente, el tamaño de grano está comprendido entre aproximadamente 10 y 128 μm . Los polvos que tienen un tamaño de grano inferior a 10 μm son, generalmente, difíciles de tratar durante la fabricación y de mantener dentro del dispensador.

La presente invención se ilustrará a continuación mediante los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

50 Se prepara una composición para el uso de acuerdo con la presente invención introduciendo una mezcla que comprende 19,8 g de virutas de magnesio y 30,2 g de cobre en polvo en un crisol de alúmina, insertando el crisol en un horno de inducción en atmósfera de argón a 600 hectopascales (hPa), calentando el horno hasta que se produce el fundido de la mezcla (la masa fundida resultante se observa a través de una ventana del horno), manteniendo el horno a esta temperatura durante 5 minutos, dejando enfriar la masa fundida hasta temperatura ambiente y, finalmente, moliendo el lingote obtenido en un molino de tipo compresor. El polvo obtenido de esta manera se criba, recuperando la fracción que tiene un tamaño de grano inferior a 128 μm . El contenido en magnesio de este polvo es igual al 39,6% en peso. Se introducen 15,8 g de polvo de esta fracción en un dispensador del tipo mostrado en la figura 2, constituido por un recipiente que tiene un diámetro externo de 28,4 mm, una longitud de 10 cm y dos agujeros circulares (aberturas -23- en la figura 2) y de una cubierta protectora que tiene un diámetro interno de 36 mm y una longitud de 10 cm. Tanto del recipiente como la cubierta protectora están fabricados de acero AISI 304 L. El dispensador dispuesto de esta forma se inserta en una cámara de ensayo hermética, provista de vías de paso para el suministro eléctrico del dispensador (por medio de contactos tales como los -27- de la figura 2, localizados sobre el recipiente -21-) y con una abertura para la conexión a un sistema de vacío. Dentro de la cámara se proporciona también un portamuestras, localizado por encima del dispensador de magnesio a una distancia de 36 cm y cerca del portamuestras una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM), la cual, como se sabe, se usa en la técnica con el fin de medir la velocidad de crecimiento de películas delgadas, aprovechando la variación de la frecuencia de vibración del cristal en función del peso del material depositado sobre el mismo. La QCM se conecta al sistema de suministro de energía del dispensador mediante un

ES 2 343 337 T3

ordenador, con el fin de ajustar automáticamente la corriente suministrada al sistema y, de este modo, su temperatura, dependiendo de la velocidad de deposición deseada de magnesio.

Sobre el portamuestras se fija un cristal de cuarzo que tiene una forma cuadrada con una superficie de aproximadamente 30 cm², orientado de forma que una cara del mismo se encuentra dispuesta directamente por encima del dispensador y perpendicular a la dirección de unión de este último con el cristal. Se hace el vacío en la cámara, y cuando la presión alcanza el valor de 10⁻⁶ hPa, se inicia el ensayo de evaporación de magnesio calentando el recipiente por medio del paso de corriente y ajustando el ordenador de modo tal que se controle el sistema de suministro de energía, con el fin de tener una velocidad de crecimiento del depósito de magnesio igual a 0,3 Å por segundo (Å/s). El ensayo se interrumpe después de 25 horas.

Los resultados de este ensayo se muestran en la figura 3. En particular, la curva DR1 se refiere a la velocidad de crecimiento del depósito de magnesio medida en Å/s (la escala se establece en el eje vertical de la izquierda del dibujo), mientras que la curva C1 se refiere a la tendencia del valor de la corriente durante el ensayo, medido en amperios (la escala se establece en el eje vertical de la derecha del dibujo).

Al terminar el ensayo, el depósito formado sobre el cristal se somete a análisis químico por ICP, que muestra sólo la presencia de magnesio.

Ejemplo 2

(Comparativo)

Se repite el ensayo del ejemplo 1, pero fundiendo, en este caso, una mezcla formada por 41,3 g de virutas de magnesio y 32,4 g de polvo de aluminio, obteniendo, después de moler, un polvo con una composición porcentual en peso del 56,04% de magnesio y el 43,96% de aluminio. El dispensador se carga con 9,06 g de este polvo.

Este dispensador se introduce en la cámara usada en el ejemplo 1, con la misma instalación experimental, pero en este caso no es posible tener un control totalmente automático del ensayo sobre la base de una corriente de retroalimentación controlada por la velocidad de crecimiento del depósito, debido a las discontinuidades y los saltos frecuentes de esta velocidad. En consecuencia, el ensayo de evaporación se realiza ajustando manualmente la corriente de alimentación. También en este caso, el ensayo se interrumpe después de 25 horas. Los resultados del ensayo de evaporación se muestran en la figura 4. La curva DR2 representa la velocidad de deposición de magnesio, mientras que la curva C2 representa la tendencia de la corriente durante el ensayo.

Al finalizar el ensayo, el depósito formado sobre el cristal se somete a análisis químico por ICP, que muestra que el depósito de magnesio contiene un 0,2% en peso de aluminio.

Ejemplo 3

Se realiza otro ensayo de evaporación de magnesio a partir de una composición para el uso de acuerdo con la presente invención. En este caso se emplea un crisol abierto en su parte superior fabricado de nitrato de boro (crisol de número de serie C5 insertado en un calentador de serie CH12 de la empresa R. D. Mathis Company), que contiene 9 g de los mismos polvos de composición de Mg-Cu que se emplean en el ejemplo 1. El ensayo se realiza en la misma cámara que el ensayo 1. La velocidad de evaporación de magnesio se muestra en la figura 5 como la curva DR3 (la curva C3 muestra la tendencia de la corriente durante el ensayo).

Ejemplo 4

(Comparativo)

Se repite el ensayo del ejemplo 3, pero usando 9 g de los mismos polvos de la composición de Mg-Cu tal como se usa en el ejemplo 2. La velocidad de evaporación de magnesio se muestra en la figura 5, como la curva DR4 (la curva C4 muestra la tendencia de la corriente durante el ensayo). Tampoco es posible, en este caso, tener un control totalmente automático del ensayo sobre la base de la corriente de retroalimentación controlada por la velocidad de crecimiento del depósito, debido a las discontinuidades y los saltos frecuentes de esta velocidad, y el ensayo de evaporación se realiza ajustando manualmente la corriente de alimentación, interrumpiéndolo después de 30 horas.

Discusión de los resultados

Tal como muestran las curvas DR1 en la figura 3 y DR3 en la figura 5, después de un momento transitorio inicial de aproximadamente una hora, necesario para el sistema con el fin de alcanzar las condiciones de operación estables, se permite que una composición de magnesio y cobre tenga una evaporación controlada a una velocidad constante, posibilitando así el control automático de la evaporación a una velocidad de crecimiento constante del depósito de

ES 2 343 337 T3

magnesio. Además, el ejemplo 1 muestra que el depósito de magnesio resultante está exento de impurezas. Recíprocamente, las curvas DR2 de la figura 4 y DR4 de la figura 5 muestran que, en caso de una composición de magnesio y aluminio de la técnica anterior, las características de evaporación están menos controladas, no permitiendo, así, la automatización del procedimiento en función de una velocidad de crecimiento predefinida del depósito de metal. El ejemplo 2 muestra también que el mismo depósito es menos puro, conteniendo trazas de aluminio.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Uso de composiciones de magnesio y cobre para la evaporación de magnesio en la fabricación de pantallas orgánicas de emisión de luz (OLED), en el que dichas composiciones contienen hasta un 43,34% en peso de magnesio.

2. Uso de composiciones, según la reivindicación 1, que contienen, como mínimo, un 10% en peso de magnesio.

3. Uso, según la reivindicación 2, del compuesto Mg_2Cu .

10 4. Uso, según la reivindicación 2, del compuesto $MgCu_2$.

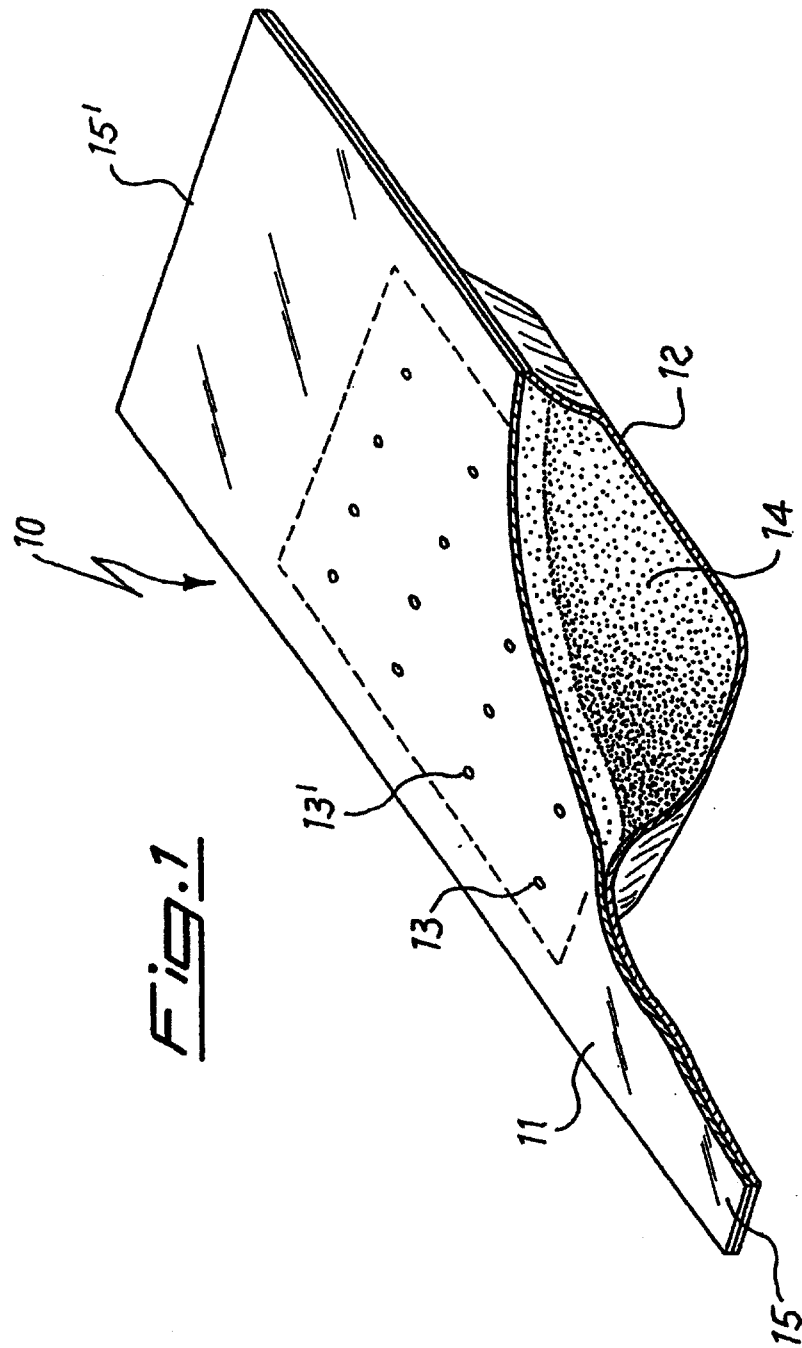
5. Uso de una de las composiciones o compuestos de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha composición está en forma de polvos.

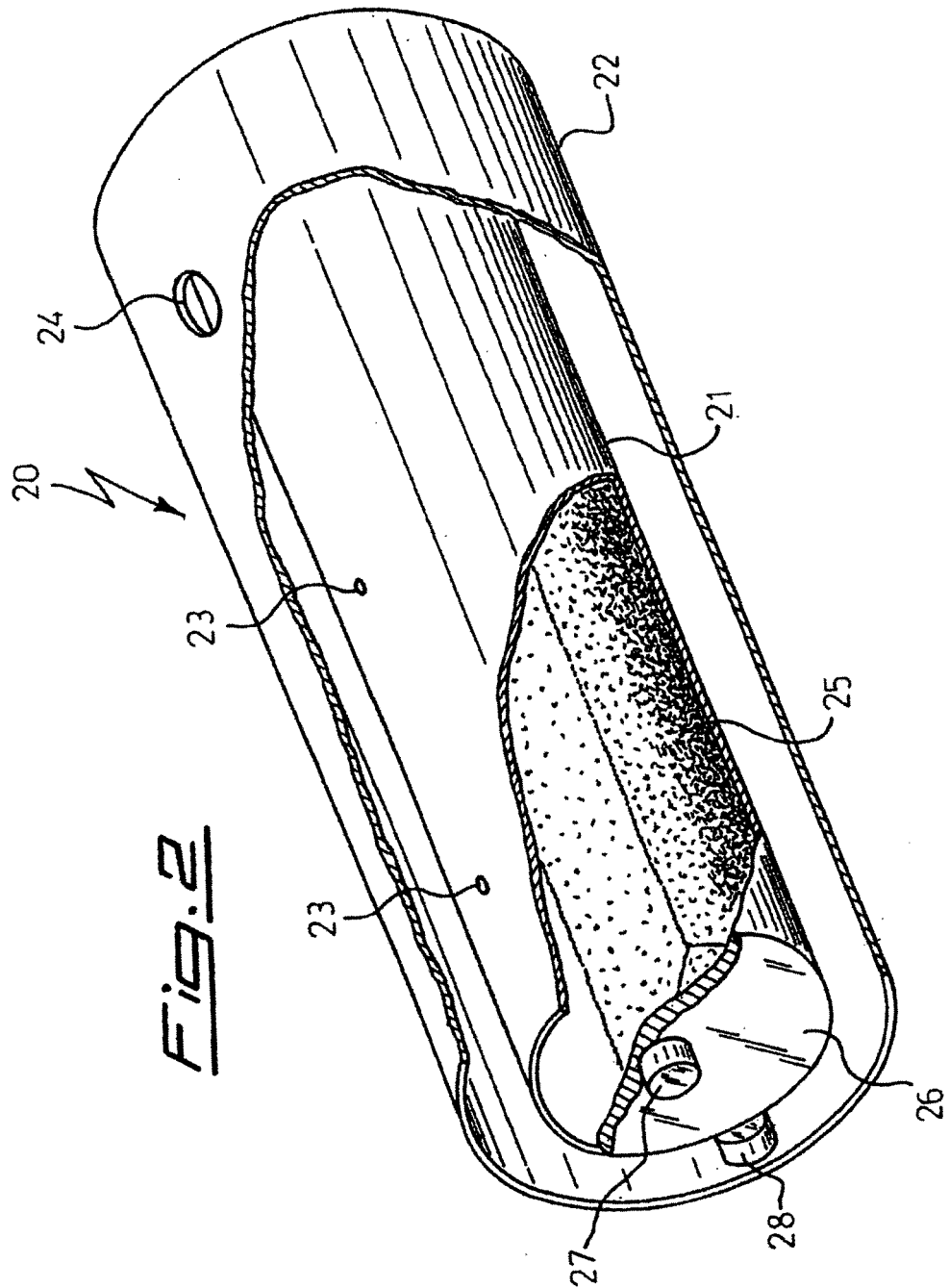
15 6. Uso, según la reivindicación 5, en el que dichos polvos están en forma de pastillas.

7. Uso, según la reivindicación 5, en el que dichos polvos tienen un tamaño de grano inferior a 1 mm.

20 8. Uso, según la reivindicación 7, en el que dichos polvos tienen un tamaño de grano inferior a $500\ \mu m$.

9. Uso, según la reivindicación 8, en el que dichos polvos tienen un tamaño de grano comprendido entre 10 y $128\ \mu m$.





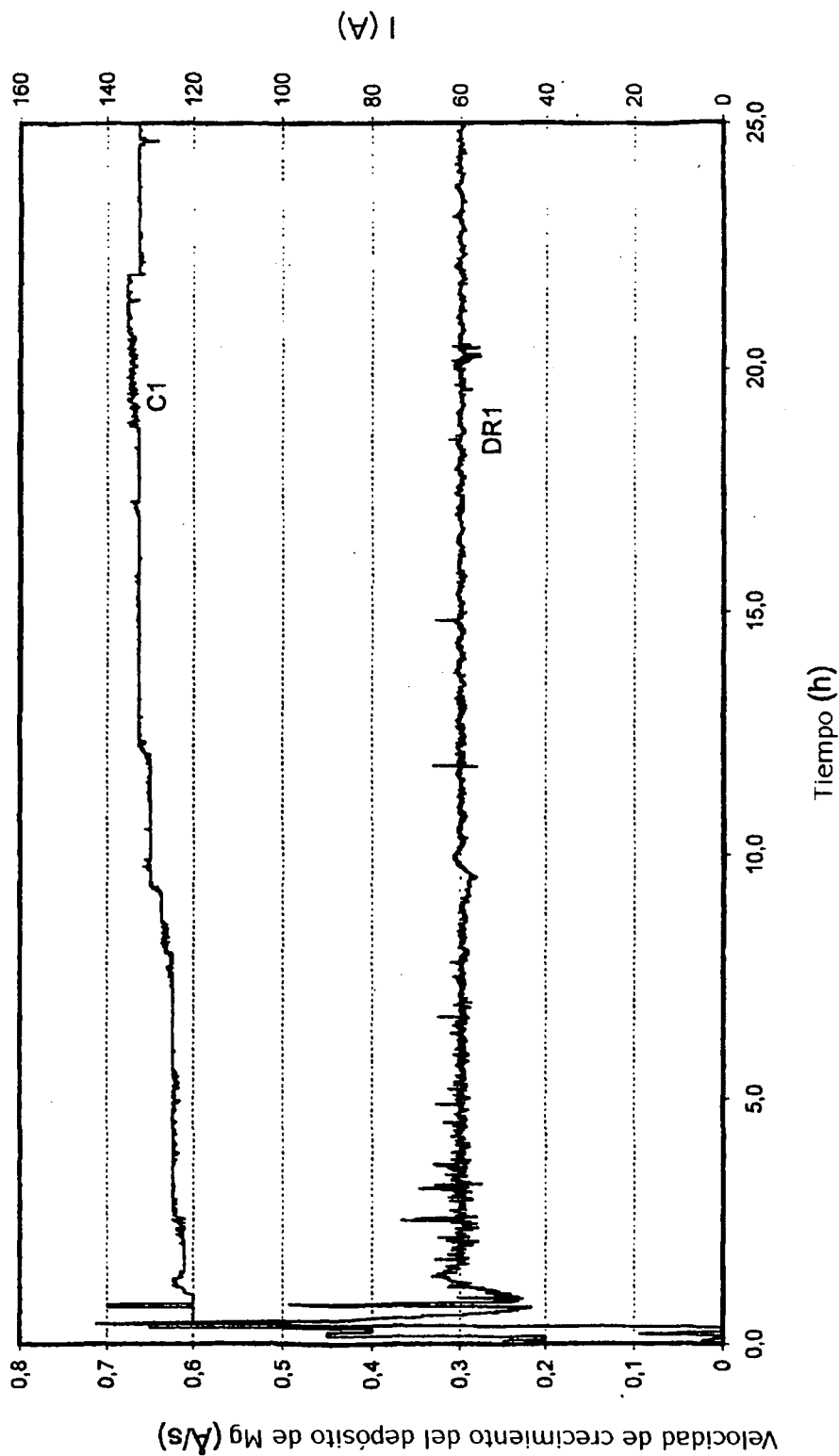


Fig. 3

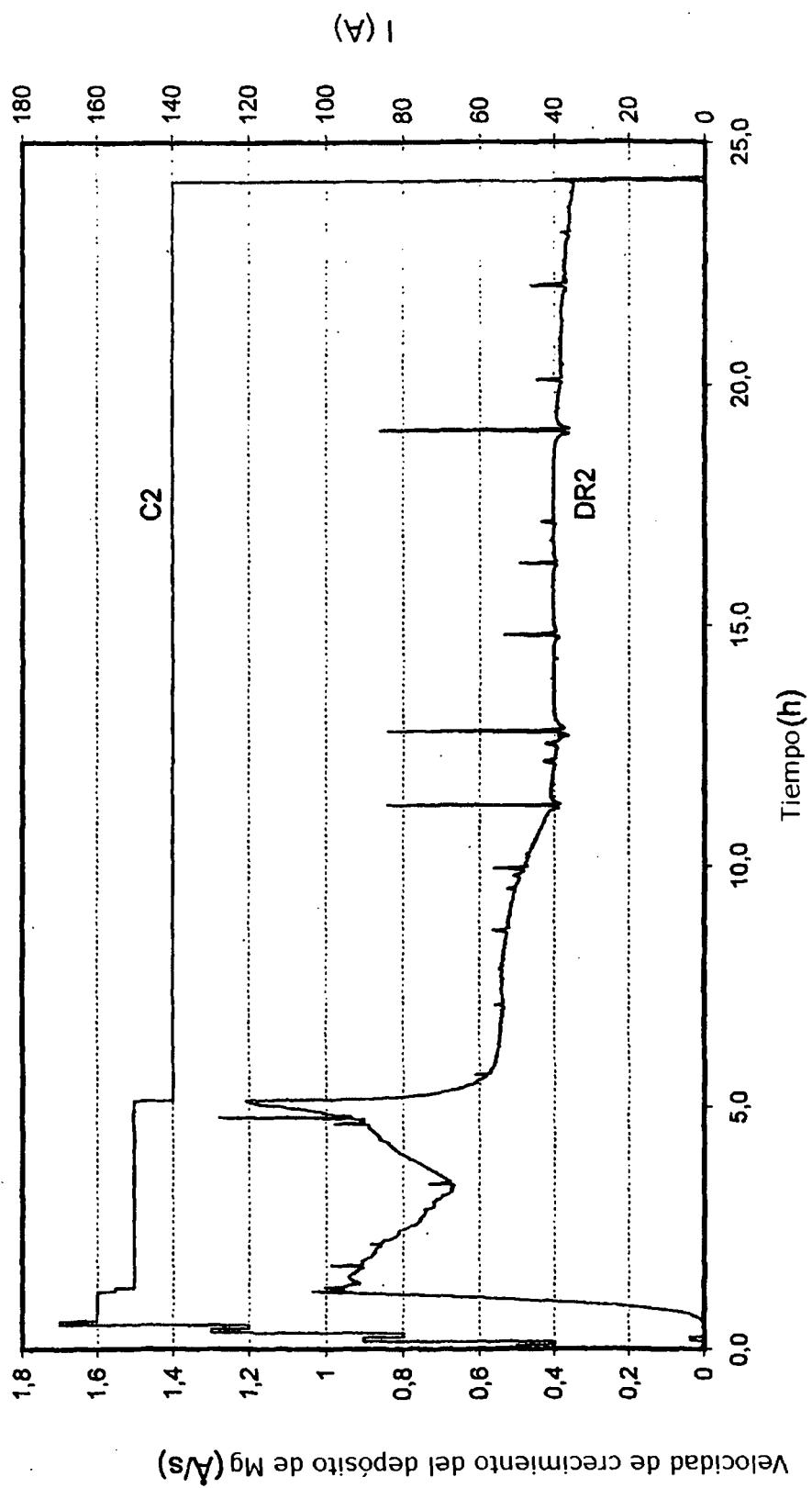


Fig. 4

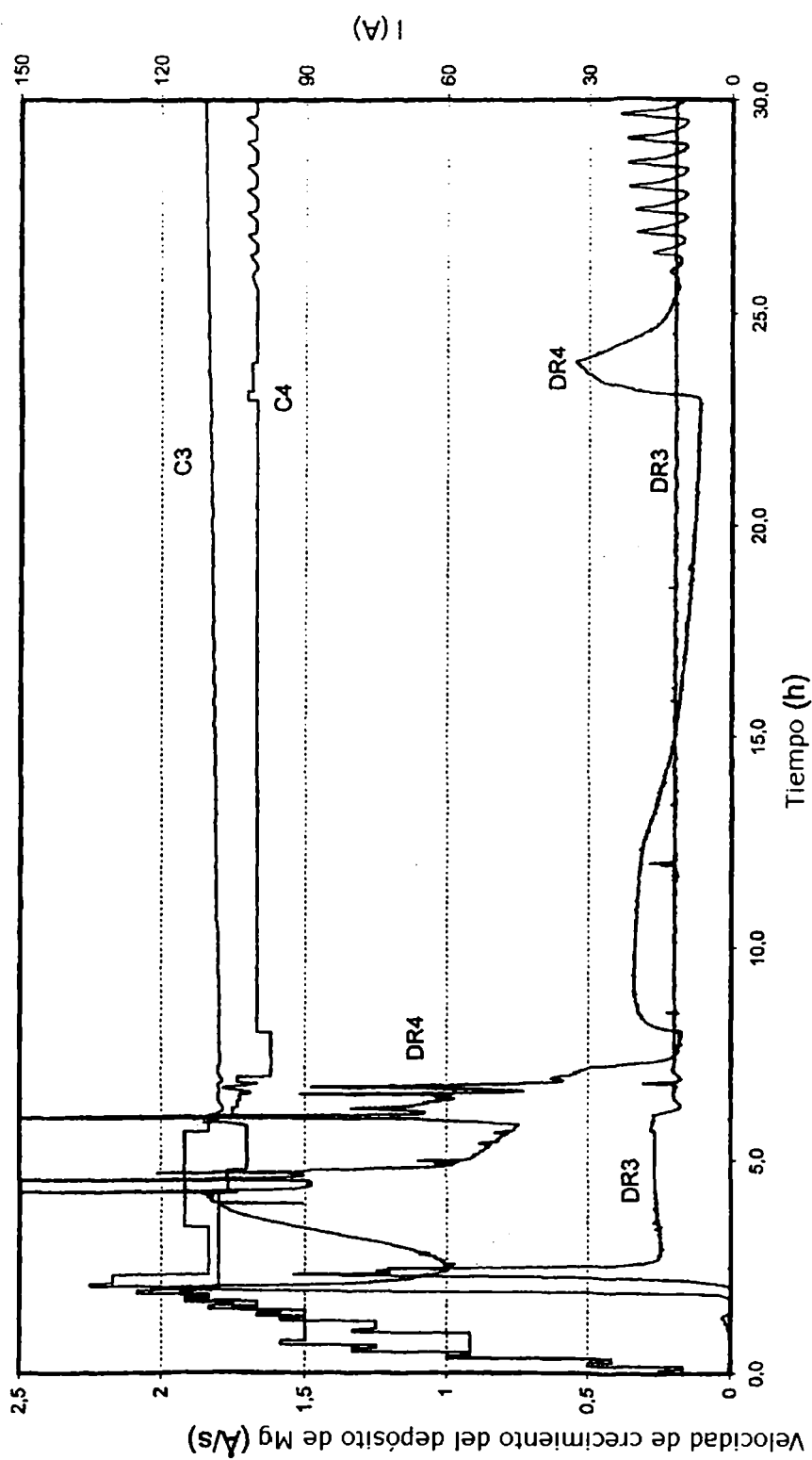


Fig. 5