



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 186 530**

② Número de solicitud: 200100911

⑤ Int. Cl.7: **C23C 16/40**  
C23C 16/06

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **19.04.2001**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.05.2003**

Fecha de la concesión: **24.02.2005**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.05.2005**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**01.05.2005**

⑰ Titular/es:  
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
Serrano, 117  
28006 Madrid, ES  
Universidad de Sevilla**

⑱ Inventor/es: **Barranco Quero, Ángel;  
Yubero Valencia, Francisco;  
Cotriño Bautista, José;  
Espinós Manzorro, Juan Pedro y  
Rodríguez González-Elipe, Agustín**

⑲ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Procedimiento para la preparación de capas finas porosas de óxidos inorgánicos.**

㉑ Resumen:

Procedimiento para la preparación de capas finas porosas de óxidos inorgánicos.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de capas finas de óxidos inorgánicos sobre sustratos mediante la deposición desde fase vapor asistida por plasma que se diferencia de los procedimientos habituales porque se intercalan entre las sucesivas etapas de deposición del óxido inorgánico etapas de deposición de capas orgánicas, de forma que durante la etapa de deposición de la capa inorgánica se produzca la eliminación por combustión de la parte orgánica previamente depositada. El procedimiento es de interés en el desarrollo de membranas selectivas para separación y purificación de fluidos así como para la fabricación y modificación de sensores de gases y de humedad y de componentes electrónicos.

ES 2 186 530 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCION

Procedimiento para la preparación de capas finas porosas de óxidos inorgánicos.

**Sector de la técnica**

Un primer sector de aplicación del procedimiento se enmarca, dentro de las nuevas tecnologías químicas, en el desarrollo de membranas selectivas para separación y purificación de fluidos. Otros sectores de interés se relacionan con la fabricación y modificación de sensores de gases y de humedad y tecnologías físicas de modificación de propiedades de fibras ópticas y componentes electrónicos.

**Objeto de la invención**

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de capas finas de óxidos inorgánicos sobre sustratos mediante la deposición desde fase vapor asistida por plasma que se diferencia de los procedimientos habituales porque se intercalan entre las sucesivas etapas de deposición del óxido inorgánico etapas de deposición de capas orgánicas, de forma que durante la etapa de deposición de la capa inorgánica se produzca la eliminación por combustión de la parte orgánica previamente depositada.

**Estado de la técnica**

Los métodos de deposición de láminas delgadas tipo sol/gel, utilización de materiales en forma de polvo y similares basados en métodos químicos se han usado previamente para la síntesis de capas porosas de interés como membranas, sensores, soporte de catalizadores, etc. (C. G. Gölner, M. Antonietti, *Avd. Mater.* 9 (1997) 432, S. Singh, D. Y. Sasaki, J. Cesarano III, A. J. Hurd, *Thin Solids Films*, 339 (1999) 209, A. Julbe, C. Guizard, A. Larbot, L. Cot, A. Giroir-Fendler, *J. Membrane Sci.* 77 (1993) 137, P. Piaggio, A. Bottino, G. Capanneli, E. Carosini, A. Julbe, *Langmuir* 11 (1995) 3970, H. Lao, C. Detellier, T. Matsuura, A.Y. Tremblay, *J. Mater. Sci. Lett* 13 (1994) 895, A. Sayari, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1840, M.S. Dutraive, R. Lalauze, C. Pijolat, *Sensors and Actuators B* 26/27 (1995) 38; G. Behr, W. Fliegel, *Sensors and Actuators B* 26/27 (1995) 33; W. F. Maier, I-C. Tilgner, M. Wiedom, H-Ch. Ko, *Advanced materials* 5 (1993) 726). En todos estos procesos es necesario proceder, en alguna etapa de la preparación, a calentar el material para bien activar reacciones químicas (combustión) y/o para acelerar la reestructuración y sinterización de la capa. Un método alternativo que permite trabajar o bien a temperatura ambiente o bajo calentamiento del sustrato consiste en la utilización de plasmas fríos que, mediante la descomposición de precursores metálicos volátiles, posibilitan la deposición de capas finas de óxidos o nitruros metálicos o sistemas similares (E.C. Tracy, J.A. Turner, D.K. Benson, P. Liu, J-G. Zhang, W09919534, 1999; A. Koganei, Z. Motomiya, JP9272978, 1997; M.S. Ameen, J. Hillman, US5989652, 1999; R. Avni, D. Morvan, J. Amouroux, S. Miralai, FR2729400, 1996; J.C. Alonso, S. J. Ramírez, M. García, A. Ortiz, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) 2924; M. Matsuo-ka, S-I. Tohno, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) 2427; U. Beck, D.T. Smith, G. Reiners, S.J. Dap- kunas, *Thin Sol. Films* 332 (1998) 164). Estos

métodos suelen reconocerse bajo el nombre genérico inglés de "plasma enhanced Chemical Vapour Deposition" (PECVD). Además de para la preparación de capas de compuestos metálicos, estos procedimientos pueden también utilizarse para la preparación de capas de polímeros orgánicos (P. Giordano, R.C. Smierciak, US4784769, 1988; Y. Hayashi, US4347139, 1982; C.G. Guizard, E.H.J. Durand, I.H.Lecacheux, J.D. Martin, EP1013335, 2000; H. Nomura, US5439736, 1995; R. Nakase, EP1035569, 2000; F.U.Z. Chowdhury, A.H. Bhuiyan, *Thin Sol. Films*, 360 (2000) 69; T. Schwarz-Selinger, A. Von Keudell, W. Jacob, *J. Appl. Physics* 86 (1999) 3988; N. Tanigaki, H. Kyotani, M. Wada, A. Kaito, Y. Yoshida, E-M. Han, K. Abe, K. Yase, *Thin Sol. Films* 331 (1998) 229). El tipo de precursor volátil, el de gas del plasma y las condiciones de trabajo y el tipo de la fuente de plasma son las variables que permiten proceder a un tipo u otro de preparación. Los métodos de PECVD se han utilizado previamente para la obtención de capas porosas de óxidos inorgánicos y de materiales compuestos tipo siloxano, de interés como membranas separadoras de gases (Ch. Nelson, R. Domanik, US5002652, 1991; R. Vos, DE19603829, 1997; S. Matsuo, M. Kiuchi, M. Sekimoto, US4543266, 1985; Z. Chu, P. Gao, R. Ye, CN1185041, 1998; S. Roualdes, A. Van der Lee, R. Berjoan, j. Sánchez, J. Durand, *AIChE Journal* 45 (1999) 1566, O. Görbig, S. Nehlsen, J. Müller, *J. Memb. Sci.* 138 (1998) 115, A.S. da Silva Sobrino, G. Czremuszkina, M. Latreche, M.R. Wertheimer, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000) 149), habiéndose conseguido en este caso un cierto control sobre la estructura porosa de la capa depositada mediante el manejo de condiciones adecuadas del plasma (presión de trabajo, gas de plasma, etc.) durante el proceso de descomposición del precursor inorgánico. El método que aquí se reivindica plantea la realización de ciclos de deposición sucesivos de partes orgánicas e inorgánicas, consiguiéndose el control de la textura de la capa depositada mediante una secuencia adecuada de estos ciclos.

**Explicación de la invención**

Constituye un objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de capas finas porosas de óxidos inorgánicos sobre sustratos mediante la deposición desde fase vapor asistida por plasma que consta de las siguientes etapas:

- a) colocación del sustrato en la cámara de reacción del plasma
- b) introducción de un precursor volátil que contiene el elemento inorgánico cuyo óxido se quiere depositar
- c) alimentación con oxígeno o mezclas O<sub>2</sub>/gas inerte de la fuente de plasma en la cámara de reacción del plasma
- d) activación de la fuente de plasma en dicha cámara para hacer reaccionar el gas precursor con el plasma de oxígeno provocando la deposición de la capa de óxido inorgánico sobre el sustrato.

Entre las sucesivas etapas de deposición del óxido inorgánico se intercalan etapas de deposición de capas orgánicas, de forma que durante la etapa de deposición de la capa inorgánica se produzca la eliminación por combustión de la parte orgánica previamente depositada. La deposición de la capa orgánica consta de las siguientes etapas:

- a) introducción de un precursor volátil que contiene el compuesto orgánico que se quiere depositar
- b) alimentación con oxígeno o mezclas O<sub>2</sub>/gas inerte de la fuente de plasma en la cámara de reacción del plasma
- c) activación de la fuente de plasma en dicha cámara para hacer reaccionar el gas precursor con el plasma de oxígeno provocando la deposición de la capa del compuesto orgánico sobre el sustrato.

El sustrato puede ser cualquier material metálico, cerámico, vidrio o fibra óptica cuya forma puede ser plana, en forma de tubo o con otras geometría.

El precursor volátil puede ser cualquier compuesto de elementos metálicos de la tabla periódica que descompuesto por un plasma oxidante origine un óxido.

La fuente de plasma es un generador de microondas, un generador de radiofrecuencias o una fuente de corriente continua que se apoya mediante un campo magnético o una fuente de electrones y que puede trabajar en régimen de resonancia electrónica ciclotrónica ("electron cyclotron resonance", ECR) a una presión comprendida entre 10<sup>-2</sup> y 10<sup>-4</sup> Torr y a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura de descomposición o grafitización del compuesto orgánico o bien en régimen convencional a una presión comprendida entre 100 y 10<sup>-2</sup> Torr y a una temperatura comprendida igualmente entre la temperatura ambiente y la temperatura de descomposición o grafitización del compuesto orgánico.

El oxígeno se alimenta en una relación de al menos 4:1 con respecto al precursor volátil y de al menos 10: 1 con respecto al compuesto orgánico.

El compuesto orgánico puede ser cualquier compuesto orgánico volátil formado por carbono, hidrógeno y/o oxígeno, en particular hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos y en particular tolueno.

El procedimiento puede aplicarse a un precursor volátil de un solo metal o a precursores metálicos de dos o más metales.

Constituye otro objeto de la presente invención las capas finas porosas preparadas mediante el procedimiento descrito, así como la utilización de dichas capas finas porosas como sensores de gases (en particular depositadas sobre un sustrato de fibra óptica), como membranas separadoras de gases o como materiales de uso microelectrónico.

#### Breve descripción de la figura

Figura 1: Esquema del sistema experimental, en el cual:

1. Fuente de plasma
2. Cámara de reacción en acero inoxidable
3. Sistema de dosificación de los precursores
4. Sistema de bombeo a base de bombas turbomoleculares y rotatoria
5. Alimentación de gases para la fuente de plasma
6. Portamuestras para la colocación del sustrato

Figura 2: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las capas obtenidas en el ejemplo de realización de la invención.

Figura 3: Resultados experimentales del análisis por medio de elipsometría espectroscópica de una capa de SiO<sub>2</sub> porosa expuesta en condiciones controladas a atmósferas con distintos grados de humedad relativa desde 5 a 76 %.

#### Descripción detallada de la invención

El control preciso de la porosidad en láminas delgadas de óxidos de metales y otros materiales inorgánicos es muy importante para muchas aplicaciones de tales sistemas. Por ejemplo, el tamaño y forma de los poros es un parámetro crítico a la hora de definir la capacidad de separación de membranas inorgánicas. La propia estructura porosa, junto con el espesor de la capa, determina la sensibilidad y capacidad de respuesta de los sensores en el caso de utilizarse la tecnología de láminas delgadas para su preparación o para modificar su respuesta. Por otro lado, el hecho que el método propuesto implique procedimientos de síntesis a temperatura ambiente representa una ventaja indudable frente a los métodos químicos de síntesis en condiciones agresivas u otros que involucren calentar las piezas a elevadas temperaturas. En efecto, por las características de su utilización, las capas finas porosas han de prepararse sobre sustratos, actuando estos como elementos activos, como en el caso de los sensores, o meramente pasivos como portadores de las capas. En el primer caso es evidente la necesidad de no provocar cambios en la funcionalidad, composición y otras características de los sensores. En el segundo caso, es importante mantener temperaturas de preparación bajas, cuando los sustratos no pueden ser alterados por reacción química. Este es el caso por ejemplo en la utilización de aglomerados de fibras metálicas como sustrato para membranas filtrantes o también el caso de sustratos micro-porosos cerámicos cuando deba evitarse cualquier reacción que altere su composición.

Las características del método lo hacen apto para preparar capas de composición química variable en profundidad. Esta posibilidad puede ser de gran interés para hacer compatible químicamente una capa porosa y un sustrato determinado, evitándose problemas de delaminación. Asimismo, esta posibilidad permite paliar problemas de tensión mecánica entre materiales de distintos coeficientes de dilatación cuando el sistema

capa/substrato tenga que utilizarse a temperaturas elevadas.

Dado que se trata de un procedimiento secuencial es posible asimismo preparar capas con porosidad controlada y variable en espesor desde el interior al exterior de la misma. Esta posibilidad puede tener gran interés para limitar procesos de colmatación con cenizas o polvos o, simplemente, para mejorar la resistencia a la abrasión de la capa porosa.

El método de preparación desarrollado consiste en la deposición desde fase vapor inducida por un plasma de oxígeno. Este método se basa en la descomposición de precursores volátiles dosificados de manera controlada sobre el substrato a cubrir por la capa porosa. Un esquema del sistema experimental se presenta en la Figura 1. Se utiliza una fuente de plasma externo (1) de 16 cm de diámetro excitada por microondas, que puede funcionar en el régimen ECR a bajas presiones del orden de  $10^{-3}$  Torr y en el modo convencional a presiones de algunos Torr.

Los ciclos de deposición del material orgánico se realizan en las condiciones de alta presión, utilizando tolueno como precursor orgánico y oxígeno como gas que alimenta la fuente de plasma. Este proceso constituye uno de los puntos novedosos del procedimiento ya que generalmente no se consigue la formación de capas poliméricas orgánicas utilizando plasmas de oxígeno; en esas condiciones se suele producir la eliminación de la capa orgánica formada. La potencia de microondas utilizada es del orden de 700 w, estando los flujos de oxígeno en la fuente y de tolueno sobre el substrato en una relación de al menos diez a uno. Valores típicos de flujos de oxígeno utilizados están en el orden de 50 sccm. Para alcanzar las presiones de trabajo necesarias puede ser necesario disminuir la capacidad de bombeo del sistema por estrangulamiento del mismo.

Cambiando el modo de trabajo del sistema, la capa orgánica se quema a temperatura ambiente por mediación del plasma de oxígeno mientras que se deposita simultáneamente el óxido inorgánico de que se trate. En ese momento se sustituye el tolueno por un precursor volátil del metal a depositar y el modo de trabajo del plasma se establece dentro de las condiciones ECR a baja presión. Las presiones de trabajo en este caso son del orden de  $1 \cdot 10^{-2}$  Torr, siendo la relación de flujos entre el oxígeno que alimenta la fuente y el precursor metálico volátil de al menos 4. El proceso de generación de poros es el resultado de la evolución de los productos de combustión de la parte orgánica previamente depositada ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) y de la deposición simultánea del componente inorgánico.

Se logra controlar la estructura porosa de la capa regulando el número de ciclos y el tiempo de deposición de las capas orgánica e inorgánica dentro de cada ciclo. Un volumen de poro mayor se consigue aumentando el espesor relativo de la capa orgánica y disminuyendo el tiempo de deposición de la capa de óxido en cada ciclo.

Variando convenientemente el tiempo de los ciclos de deposición de las capas orgánica e inorgánica se podrían preparar mediante la metodología propuesta capas de porosidad variable

en profundidad. Asimismo, combinando precursores inorgánicos de distintos elementos químicos es posible controlar la composición química de la capa en profundidad y/o preparar capas de óxidos mixtos. En este último caso se dosificarían en la cámara de plasma simultáneamente dos o más precursores inorgánicos.

#### Ejemplo de realización de la invención

Un ejemplo de aplicación del procedimiento lo constituye la preparación de capas porosas de  $\text{SiO}_2$ . Como precursor volátil de Si se ha utilizado  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ , siendo el flujo de este compuesto de 5 centímetros cúbicos en condiciones standard por minuto (sccm) cuando se procede a la deposición de la parte inorgánica. Las condiciones de trabajo ECR se consiguieron con una potencia de microondas de 400 w, y un flujo de oxígeno de alimentación de la fuente de 20 sccm. Con las condiciones de bombeo utilizadas, estos valores de flujo daban como resultado una presión en la cámara de plasma de  $1 \cdot 10^{-2}$  Torr. Para la obtención del depósito orgánico se utilizó un flujo de tolueno de 5 sccm y uno de oxígeno de 50 sccm. Tras estrangular el sistema de bombeo se obtuvo una presión de trabajo dentro de la cámara de plasma de 1.5 Torr. Un ejemplo de ciclos utilizados para controlar la porosidad de la capa consistió en los siguientes protocolos:

Protocolo a) 1.-  $\text{SiO}_2$  75 nm 2.- Polímero 10 nm  
3.-  $\text{SiO}_2$  150 nm 4.- Polímero 10 nm 5.-  $\text{SiO}_2$  375 nm

Protocolo b) 1.-  $\text{SiO}_2$  75 nm 2.- Polímero 20 nm  
3.-  $\text{SiO}_2$  150 nm 4.- Polímero 20 nm 5.-  $\text{SiO}_2$  375 nm

Protocolo c) 1.-  $\text{SiO}_2$  75 nm 2.- Polímero 200 nm  
3.-  $\text{SiO}_2$  150 nm 4.- Polímero 200 nm 5.-  $\text{SiO}_2$  375 nm.

En la Figura 2 se muestran una serie de imágenes de microscopía SEM de las capas obtenidas según los tres protocolos anteriores. Puede observarse claramente que la porosidad aumenta del protocolo a) al c), en el sentido en que aumenta el tiempo de deposición de la capa o capas orgánicas. La caracterización de estas capas por métodos de adsorción (método BET) muestra que tienen superficies específicas mayores de  $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y una estructura de poros bien definida.

#### Ejemplo de utilización como sensores ópticos

Gracias a la microestructura porosa las capas de  $\text{SiO}_2$  pueden utilizarse como sensores ópticos de gases. Una aplicación típica es la de su uso como sensor de humedad. En la Figura 3 se muestran los resultados experimentales del análisis por medio de elipsometría espectroscópica de una capa de  $\text{SiO}_2$  porosa expuesta en condiciones controladas a atmósferas con distintos grados de humedad relativa desde 5 a 76%. Los parámetros ópticos  $\tan \Psi$  y  $\cos \Delta$  varían significativamente y de forma reversible con el grado de humedad, pudiéndose establecer una correlación directa entre las características ópticas de la capa y el grado de humedad ambiente. La evolución observada tiene su origen en la adsorción reversible de vapor de agua en la estructura porosa de la capa.

En el caso concreto de la Figura 3 las condiciones de preparación de la capa cuyo comportamiento se refleja son:

- capa polimérica: espesor 5 nm

5

- capa SiO<sub>2</sub>: espesor 150 nm

- capa polimérica: espesor 5 nm

- capa SiO<sub>2</sub>: espesor 300 nm

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de capas finas porosas de óxidos inorgánicos sobre sustratos mediante la deposición desde fase vapor asistida por plasma que consta de las siguientes etapas:

- a) colocación del sustrato en la cámara de reacción del plasma
- b) introducción de un precursor volátil que contiene el elemento inorgánico cuyo óxido se quiere depositar
- c) alimentación con oxígeno o mezclas O<sub>2</sub>/gas inerte de la fuente de plasma en la cámara de reacción del plasma
- e) activación de la fuente de plasma en dicha cámara para hacer reaccionar el gas precursor con el plasma de oxígeno provocando la deposición de la capa de óxido inorgánico sobre el sustrato

y **caracterizado** porque se intercalan entre las sucesivas etapas de deposición del óxido inorgánico etapas de deposición de capas orgánicas, de forma que durante la etapa de deposición de la capa inorgánica se produzca la eliminación por combustión de la parte orgánica previamente depositada.

2. Procedimiento para la preparación de capas finas porosas de óxidos inorgánicos sobre sustratos mediante la deposición desde fase vapor asistida por plasma según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la deposición de la capa orgánica consta de las siguientes etapas:

- a) introducción de un precursor volátil que contiene el compuesto orgánico que se quiere depositar
- b) alimentación con oxígeno o mezclas O<sub>2</sub>/gas inerte de la fuente de plasma en la cámara de reacción del plasma
- c) activación de la fuente de plasma en dicha cámara para hacer reaccionar el gas precursor con el plasma de oxígeno provocando la deposición de la capa del compuesto orgánico sobre el sustrato.

3. Procedimiento para la preparación de capas finas porosas de óxidos inorgánicos sobre sustratos mediante la deposición desde fase vapor asistida por plasma según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque el sustrato puede ser cualquier material metálico, cerámico, vidrio o fibra óptica cuya forma puede ser plana, en forma de tubo o con otras geometrías.

4. Procedimiento para la preparación de capas finas porosas de óxidos inorgánicos sobre sustratos mediante la deposición desde fase vapor asistida por plasma según las reivindicaciones 1-3, **caracterizado** porque el precursor volátil es cualquier compuesto de elementos metálicos de la tabla periódica que descompuesto por un plasma oxidante origina un óxido.

5. Procedimiento para la preparación de capas finas porosas de óxidos inorgánicos sobre sustratos mediante la deposición desde fase vapor asistida por plasma según las reivindicaciones 1-4, **caracterizado** porque la fuente de plasma es un generador de microondas, un generador de radiofrecuencias o una fuente de corriente continua.

6. Procedimiento para la preparación de capas finas porosas de óxidos inorgánicos sobre sustratos mediante la deposición desde fase vapor asistida por plasma según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la fuente de plasma se apoya mediante un campo magnético o una fuente de electrones.

7. Procedimiento para la preparación de capas finas porosas de óxidos inorgánicos sobre sustratos mediante la deposición desde fase vapor asistida por plasma según las reivindicaciones 5 y 6, **caracterizado** porque la fuente de plasma trabaja en régimen de resonancia electrónica ciclotrónica ("electron cyclotron resonance", ECR) a una presión comprendida entre 10<sup>-2</sup> y 10<sup>-4</sup> Torr y a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura de descomposición o grafitización del compuesto orgánico.

8. Procedimiento para la preparación de capas finas porosas de óxidos inorgánicos sobre sustratos mediante la deposición desde fase vapor asistida por plasma según las reivindicaciones 5 y 6, **caracterizado** porque la fuente de plasma trabaja en régimen convencional a una presión comprendida entre 100 y 10<sup>-2</sup> Torr y a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura de descomposición o grafitización del compuesto orgánico.

9. Procedimiento para la preparación de capas finas porosas de óxidos inorgánicos sobre sustratos mediante la deposición desde fase vapor asistida por plasma según las reivindicaciones 1-8, **caracterizado** porque el oxígeno se alimenta en una relación de al menos 4: 1 con respecto al precursor volátil.

10. Procedimiento para la preparación de capas finas porosas de óxidos inorgánicos sobre sustratos mediante la deposición desde fase vapor asistida por plasma según las reivindicaciones 1-9, **caracterizado** porque el oxígeno se alimenta en una relación de al menos 10: 1 con respecto al compuesto orgánico.

11. Procedimiento para la preparación de capas finas porosas de óxidos inorgánicos sobre sustratos mediante la deposición desde fase vapor asistida por plasma según las reivindicaciones 1-10, **caracterizado** porque el compuesto orgánico es cualquier compuesto orgánico volátil formado por carbono, hidrógeno y/o oxígeno, en particular hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos.

12. Procedimiento para la preparación de capas finas porosas de óxidos inorgánicos sobre sustratos mediante la deposición desde fase vapor asistida por plasma según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el compuesto orgánico es tolueno.

13. Procedimiento para la preparación de capas finas porosas de óxidos inorgánicos sobre

substratos mediante la deposición desde fase vapor asistida por plasma según las reivindicaciones 1-12, **caracterizado** porque el procedimiento se aplica a un precursor volátil de un solo metal.

14. Procedimiento para la preparación de capas finas porosas de óxidos inorgánicos sobre substratos mediante la deposición desde fase vapor asistida por plasma según las reivindicaciones 1-12, **caracterizado** porque se el procedimiento se aplica a precursores metálicos de dos o más metales.

15. Capas finas porosas de óxidos inorgánicos

preparadas mediante un procedimiento según las reivindicaciones 1-14.

16. Utilización de las capas finas porosas de óxidos inorgánicos según la reivindicación 15 como sensores de gases, en particular depositadas sobre un sustrato de fibra óptica.

17. Utilización de las capas finas porosas de óxidos inorgánicos según la reivindicación 15 como membranas separadoras de gases.

18. Utilización de las capas finas porosas de óxidos inorgánicos según la reivindicación 15 como materiales de uso microelectrónico.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

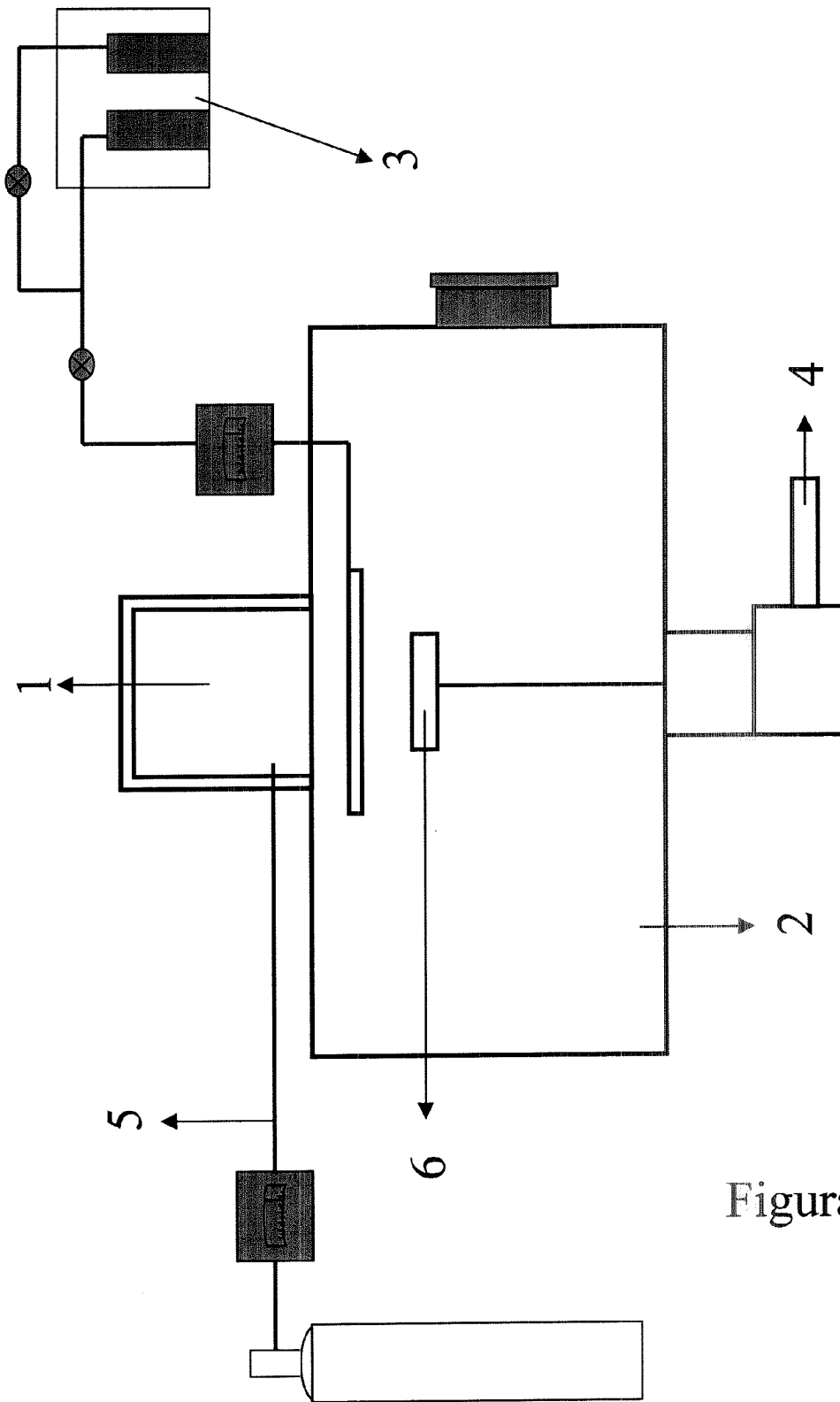


Figura 1



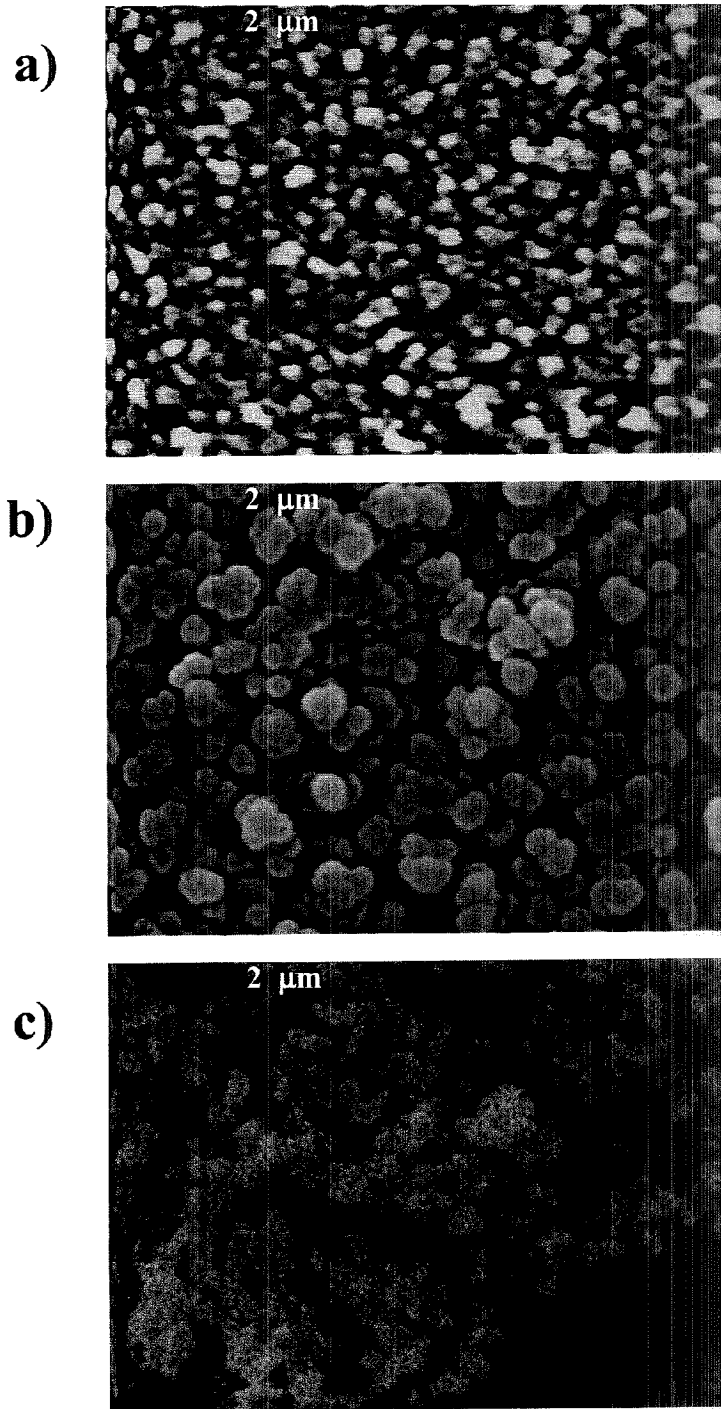


Figura 2

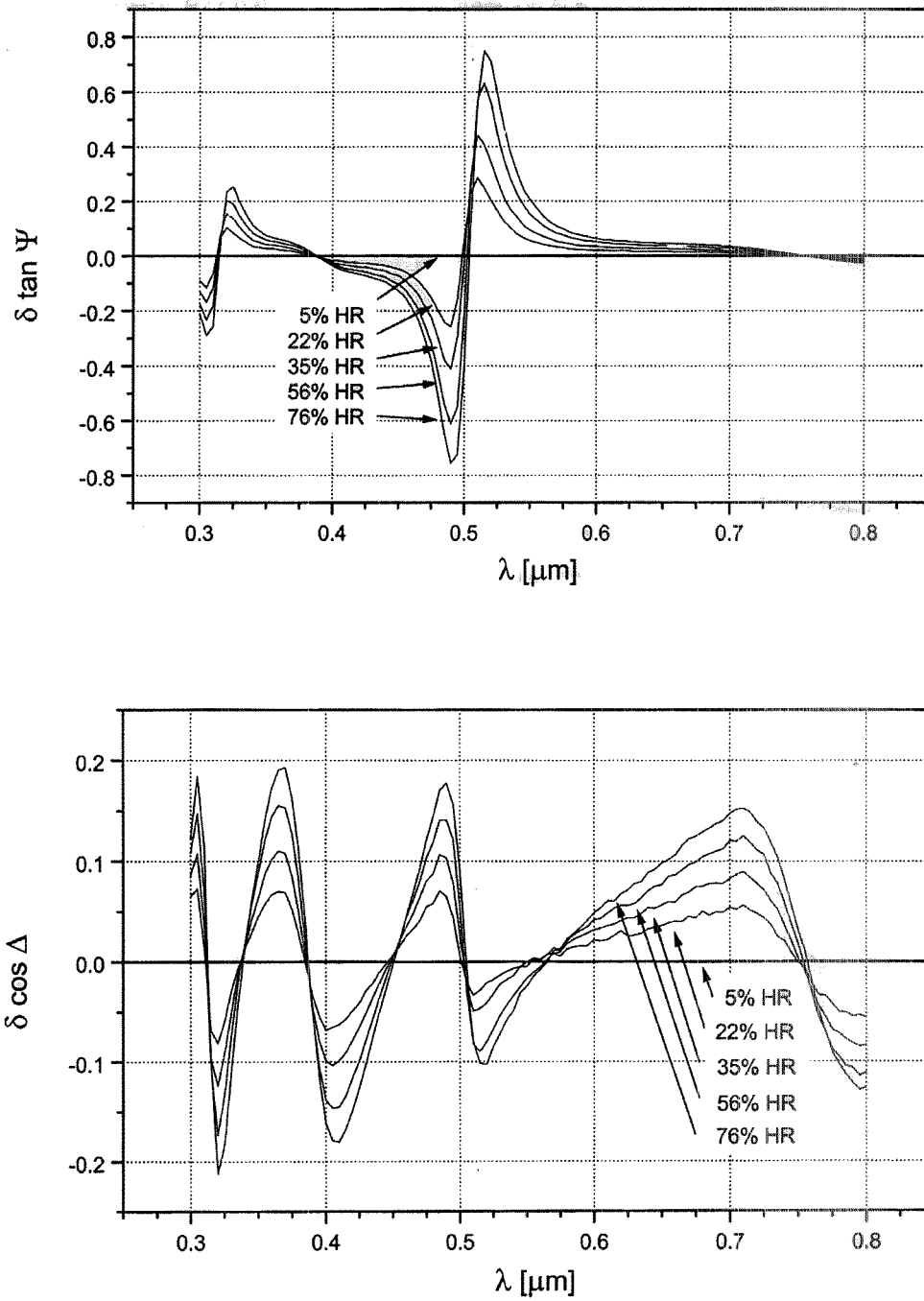


Figura 3



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 186 530

② Nº de solicitud: 200100911

③ Fecha de presentación de la solicitud: **19.04.2001**

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C23C 16/40, 16/06

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 9957330 A (DESU, SESHU B.; SENKEVICH, JOHN J) 11.11.1999, todo el documento.	1-6,8,11, 13-15,18
E	EP 1119035 A (APPLIED MATERIALS, INC) 25.07.2001, páginas 2-7.	1-6,8,11, 13,15,18
A	US 6054188 A (TROP SHA, YELENA G.; MARTIN, DAVID A.; MAR, KEVIN D.; GRAPER, JANE C.; GHANDHI, JAMSHED B.) 25.04.2000, todo el documento.	1-6,8,11, 13,18
A	EP 619380 A (CE.TE.V. CENTRO TECNOLOGIE DEL VUOTO) 12.10.1994, todo el documento.	1,6,11,13, 18
A	EP 962549 A (FELTS, JOHN T.) 08.12.1999, todo el documento.	1-6,8,11, 14,15

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

27.03.2003

Examinador

Mª J. de Concepción Sánchez

Página

1/1