



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 212**

51 Int. Cl.:
H01L 31/0224 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08157959 .1**

96 Fecha de presentación : **10.06.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2133921**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2009**

54 Título: **Procedimiento para preparar un electrodo transparente estable.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.06.2011

73 Titular/es:
**Institut de Ciències Fotòniques, Fundació Privada
Parc Mediterrani de la Tecnologia
Avda. del Canal Olímpic, s/n
08860 Castelldefels, Barcelona, ES
Institutió Catalana de Recerca i Estudis Avançats**

72 Inventor/es: **Pruneri, Valerio y
Martínez Montblanch, Luis**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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

Procedimiento para preparar un electrodo transparente estable

Campo de la invención

La presente invención se refiere a electrodos de metal ópticamente transparentes y eléctricamente conductores basados en películas metálicas ultrafinas (UTMF) para aplicaciones optoelectrónicas.

Antecedentes de la invención

Los electrodos transparentes, es decir películas que pueden conducir electricidad y al mismo tiempo transmitir luz, son de crucial importancia para muchos dispositivos ópticos, tales como células fotovoltaicas [Claes G. Granqvist "Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review" *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 1529-1598], diodos orgánicos de emisión de luz [Ullrich Mitschke y Peter Bäuerle, "The electroluminescence of organic materials" *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 1471], moduladores electroópticos integrados [CM Lee y col., "Minimizing DC drift in LiNbO3 waveguide devices", *Applied Physics Lett.* 47, 211 (1985)], visualizaciones por láser [C.A. Smith "A review of liquid crystal display technologies, electronic interconnection and failure analysis Circuit" *World Volume 34 Número 1* 2008 35-41], fotodetectores, etc. [Yu-Zung Chiou y Jing-Jou TANG "GaN Photodetectors with Transparent Indium Tin Oxide Electrodes" *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 43, N.º: 7A, 2004, páginas 4146-4149]. Desde un punto de vista de aplicación, además de gran transparencia óptica en el intervalo de longitud de onda de interés y conductividad eléctrica adecuada, los electrodos transparentes deberían poseer otras características clave, tales como procesamiento fácil (por ejemplo posibilidad de deposición a gran escala), compatibilidad con otros materiales que forman el mismo dispositivo (por ejemplo capas activas), estabilidad frente a temperatura, estrés químico y mecánico, y bajo coste.

Hasta el momento, los electrodos transparentes se han fabricado principalmente usando Óxidos Conductores Transparentes (TCO), es decir semiconductores de banda ancha con dopaje pesado. Entre ellos, Óxido de Estaño Indio (ITO) es el más ampliamente usado. A pesar de que poseen gran conductividad eléctrica y transparencia óptica del visible al infrarrojo, los TCO presentan varias desventajas tales como la necesidad de temperatura elevada (varios cientos de °C) después los tratamientos de deposición para mejorar principalmente sus propiedades eléctricas, su fuerte dependencia eléctrica y óptica en el control del dopaje y sus estructuras multicomponentes que pueden conducir a incompatibilidades con algunos materiales activos. Además no son transparentes en el intervalo de UV como se muestra en la Fig. 1, lo que podría ser relevante para varias aplicaciones. A menudo, tal como en el caso del ITO, están hechos de elementos (In) que no están fácilmente disponibles en grandes cantidades y son por eso caros.

De acuerdo con ello, se está investigando para proporcionar un tipo diferente de electrodo transparente que supere las desventajas anteriormente mencionadas.

Por ejemplo R. B. Pode, y col. ("Transparent conducting metal electrode for top emission organic light-emitting devices: Ca-Ag double layer", *Appl. Phys. Lett.* 84, 4614 (2004), DOI: 10.1063/1.1756674) proponen un electrodo de metal ultrafino compuesto hecho de calcio y plata. Dado que el Ca es extremadamente sensible a la humedad y el oxígeno atmosféricos, el metal después se protegió con una capa de Ag. De hecho en esa referencia se dice que también se ha probado una estructura de doble capa de Ca-Al con el fin de alcanzar estabilidad pero la capa de Al parece ser incapaz de proteger la capa de Ca de la oxidación.

También se realizó un tratamiento de recocido sobre películas metálicas policristalinas de Pt para inducir un cambio estructural y promover una (111) textura [Sabrina Conoci, Salvatore Petralia, Paolo Samorì, Francisco M. Raymo, Di Santo Bella, y Salvatore Sortino "Optically Transparent, Ultrathin Pt Films as Versatile Metal Substrates for Molecular Optoelectronics" *Advanced Functional Materials* Volumen 16, Número 11, Páginas 1425-1432]. Como consecuencia las películas metálicas incrementan su conductividad eléctrica mientras que la transparencia óptica no cambia significativamente. No se recoge la formación de óxido, probablemente debido a la naturaleza noble del metal.

Las publicaciones "Optimized thickness of superconducting aluminum electrodes for measurement of spin polarization with MgO tunnel barriers", Yang Hyun -soo y col., "The influence of nano-oxide layers on magnetostriction of sensing layer in bottom spin valves", Quiu J y col. y el documento US 2003/057594 dan a conocer ejemplos de procedimientos de recocido.

Se ha llevado a cabo la oxidación de capas de metal finas de Ru e Ir a temperaturas altas para producir películas finas estables de óxido de rutenio (RuO₂) y óxido de iridio (IrO₂) [Jong Kyu Kim y Jong-Lam Lee "GaN MSM Ultraviolet Photodetectors with Transparent and Thermally Stable RuO₂ and IrO₂ Schottky Contacts" *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (3) G190-G195 (2004)]. Los óxidos metálicos conductores con estructura de rutilo resultantes son electrodos transparentes atractivos para fotodetectores y superan las limitaciones de los electrodos metálicos para uniones Schottky.

Una posible alternativa son las Películas de Metal Ultrafinas (UTMF) [S. Giurgola, P. Vergani, V. Pruneri "Ultra thin metal films as an alternative to TCOs for optoelectronic applications", *Nuovo Cimento B* 121, 887-897 (2006); S. Giurgola, A. Rodriguez, L. Martinez, P. Vergani, F. Lucchi, S. Benchabane, V. Pruneri, "Ultra thin nickel transparent

electrodos "J. Mater. Sci: Mater Electron. (2007) [Online publicación].], es decir películas metálicas con un espesor en el intervalo de 2-20 nm. No obstante, dada su naturaleza metálica, las UTMF pueden degradarse fácilmente por oxidación, cambiando así sus propiedades eléctricas y ópticas. En particular éste es el caso, para las capas de metales no nobles, tales como Cr, Ni, Ti y Al.

- 5 Para evitar problemas de oxidación y estabilidad, se han usado como electrodos transparentes metales nobles ultrafinos, tales como oro, platino y paladio pero esta es una alternativa cara. Además para algunas aplicaciones uno tiene que buscar el metal que proporciona los parámetros óptimos, por ejemplo funcionalidad o adhesión a sustratos - específicos. Es entonces en algunos casos obligatorio usar metales no nobles.

- 10 Así sigue existiendo la necesidad de proporcionar un procedimiento alternativo para preparar electrodos con gran transparencia óptica en el intervalo de longitudes de onda de interés y conductividad eléctrica adecuada y que muestren estabilidad frente a temperatura, estrés químico y mecánico, superando así algunas de las desventajas anteriormente mencionadas.

- 15 La solución proporcionada por la presente invención es un procedimiento que realmente aprovecha el proceso de oxidación para hacer a las UTMF estables frente al estrés ambiental. El procedimiento consiste en un tratamiento térmico en atmósfera ambiental, opcionalmente en combinación con un tratamiento con O₂ para crear una capa protectora de óxido sobre la superficie de las UTMF con espesor controlado. El procedimiento conduce a un incremento de la resistividad eléctrica y transparencia óptica y evita la oxidación adicional de la película metálica bajo la capa protectora de óxido.

Breve descripción de las figuras

- 20 **La Fig. 1** Comparación de la transmitancia ultravioleta entre ITO y UTMF.

La Fig. 2 muestra la variación de la resistividad eléctrica de una película de metal ultrafina de 3,4 y 5,0 nanómetros de espesor como una función del procedimiento de la invención que comprende diferentes etapas llevadas a cabo secuencialmente en la misma muestra de película de metal ultrafina.

- 25 **La Fig. 3** muestra la transmitancia óptica de una película ultrafina de níquel de 3,4 nanómetros antes y después del procedimiento de la invención (H1 a H5 según se definen en la Fig. 2).

Descripción de la invención

Un aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un electrodo transparente que comprende las siguientes etapas:

- a) deposición de la película de metal ultrafina sobre un sustrato;
- 30 b) tratamiento térmico de dicha película de metal ultrafina, en presencia de O₂; y
- c) obtención de este modo de una capa protectora de óxido en la parte superior de la película de metal ultrafina.

A este procedimiento, en lo sucesivo el procedimiento de la invención, se hará referencia también en la descripción como procedimiento de pasivación.

- 35 En el contexto de la presente invención la expresión película metálica ultrafina estable se refiere a una película metálica ultrafina (UTMF) que no presenta cambios en la resistividad eléctrica en el aire a temperatura ambiente durante al menos un mes, ni después del tratamiento térmico a 90°C durante 2,5 horas en aire.

- La etapa a) del procedimiento de la invención se puede llevar a cabo de acuerdo con cualquier procedimiento convencional. En una realización particular, la etapa a) se lleva a cabo mediante deposición por bombardeo iónico en el vacío [S. Giurgola, P. Vergani, V. Pruneri "ultra thin metal films as an alternative to TCOs for optoelectronic applications", Nuovo Cimento B 121, 887-897 (2006); S. Giurgola, A. Rodriguez, L. Martinez, P. Vergani, F. Lucchi, S. Benchabane, V. Pruneri, "Ultra thin nickel transparent electrodes" J. Mater. Sci: Mater. Electron. (2007) [Online publicación] Hipervínculo a DOI 10.1007/s10854-007-9519-7.]
- 40

- Esta etapa puede llevarse a cabo en una máquina de bombardeo iónico convencional (Cámara Dual Ketnosistec DC). En una realización particular, la etapa a) se lleva a cabo a temperatura ambiente y en atmósfera de Ar pura (1,066 pascals (8 mTorr)) y 200 w de potencia de corriente continua (DC).
- 45

La rugosidad de la superficie de partida del sustrato debería ser preferentemente inferior al grosor de la película, de lo contrario dicha película podría ser discontinua y, por tanto, no conductora.

Generalmente la película de metal ultrafina depositada en la etapa a) presenta un espesor comprendido entre 3 y 20 nm.

- 50 En principio puede usarse cualquier metal para preparar la película de metal fina, pero en la práctica algunos de

ellos no se oxidarían eficientemente (p. ej., los metales nobles) o no serían protegidos por la capa de óxido. Por lo que a modo de ejemplo los siguientes metales, entre otros, pueden mencionarse níquel, cromo, aluminio, titanio, y sus mezclas. En una realización particular se usa Ni.

5 La capa fina se deposita sobre un sustrato siendo dicho sustrato un sustrato dieléctrico, tal como vidrio, un semiconductor, o un cristal inorgánico o material plástico. Ejemplos de ellos son sílice (SiO_2), borosilicatos (BK_7), silicio (Si), niobato de litio (LiNbO_3), o tereftalato de polietileno (PRT), entre otros, adecuados para poner la invención en práctica. Nótese que sustrato se refiere al material sobre el que se deposita la UTMF. Puede ser parte de la estructura de un dispositivo, por ejemplo una capa activa semiconductor o orgánica.

10 De acuerdo con el procedimiento de la invención, la capa protectora de óxido en la parte superior de la película de metal fina presenta típicamente un espesor de entre 0,1 y 4 nm.

La etapa b) del procedimiento de la invención, se lleva a cabo a una temperatura usualmente comprendida entre 50°C y 200°C , con una duración típica de unos pocos minutos (por ejemplo 2 minutos o más) a 10 horas, dependiendo de temperatura y el ambiente de oxígeno.

15 De acuerdo con una realización particular, para determinados cortes cristalinos de LiNbO_3 o cualquier otro cristal piroeléctrico, el calentamiento y enfriamiento de la muestra se llevan a cabo preferentemente lentamente durante el procedimiento de la invención para formar la capa protectora, de forma que se evita la formación de cargas piroeléctricas que podrían conducir al daño o incluso a la rotura del sustrato.

20 La temperatura máxima alcanzada durante el tratamiento está limitada a valores dentro de los que se evite la posible alteración y el daño del sustrato, en particular considerando también el ambiente de oxígeno en el que el tratamiento tiene lugar. Estos valores limitados se pueden determinar fácilmente por la persona experta.

En otra realización particular de la invención la etapa b) comprende un tratamiento con O_2 , que puede llevarse a cabo de acuerdo con diferentes procedimientos alternativos.

Así, en una realización particular, el tratamiento con O_2 se lleva a cabo en atmósfera estándar (aproximadamente el 20% oxígeno). En este caso la temperatura normalmente está comprendida entre 70°C y 200°C .

25 En otra realización particular, el tratamiento con O_2 se lleva a cabo con un flujo continuo de oxígeno de 10 a 30 sccm ("centímetros cúbicos por minuto en condiciones estándar"). En este caso se usa O_2 no ionizado de energía cinética típicamente en el intervalo entre 100 y 200 eV y a una temperatura comprendida, generalmente, entre 50°C y 120°C .

30 En una realización particular adicional el tratamiento con O_2 se lleva a cabo en una atmósfera enriquecida en oxígeno, por ejemplo típicamente en presencia de $> 70\%$ de oxígeno y a una temperatura comprendida entre 60°C y 150°C .

La UTMF oxidada obtenida de acuerdo con el procedimiento de la invención es estable y muestra mayor resistividad eléctrica y transparencia óptica incrementada desde el UV (350 nm al menos) al infrarrojo (3000 nm al menos) cuando se compara con la situación medida justo después de la deposición del metal.

35 De acuerdo con una realización particular de la invención, el tratamiento térmico de la etapa b) comprende las etapas H1 a H5 según se define en la Figura 2. La Figura 2 muestra la variación de la resistividad después de cada una de las etapas referidas como H1, H2, H3, H4 y H5 y se da con respecto a la etapa anterior. Para H1 la variación de la resistividad se da con respecto a la resistividad de la película depositada, mantenida a temperatura ambiente en atmósfera ambiente durante 12 días.

40 Así, los autores de la presente invención han mostrado que después de la aplicación del procedimiento de la invención a una UTMF depositada en un sustrato, la resistividad eléctrica de películas con un espesor igual o mayor de 3 nm no cambia significativamente para temperaturas de recocido iguales o inferiores a 90°C . En el caso de espesor de película igual o mayor de 5 nm, la resistividad eléctrica no cambia significativamente para temperaturas incluso más altas ya después de la etapa H1.

45 Como consecuencia de aplicar el procedimiento de la invención a una UTMF, tiene lugar la oxidación parcial de la película metálica. Esto se confirmó mediante técnicas elementales de análisis como por ejemplo en análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX): los espectros de respuesta de muestras tratadas muestran la presencia de oxígeno además de la del elemento metálico. La relación de concentración de Ni y O_2 depende del espesor de la película y de los compuestos de óxido formados. La oxidación también se confirma indirectamente por un cambio en el espesor de la película, dado que el espesor de la película aumenta debido a la formación de un compuesto óxido sobre la parte superior de la película. Esta capa oxidada reduce el espesor efectivo del metal, pero, al mismo tiempo, contribuye a hacer la película estable actuando como una capa de protección y evitando la oxidación adicional de la película.

50 Como resultado del procedimiento de pasivación, la resistividad eléctrica de la UTMF protegida así obtenida es más alta que la de la película depositada originalmente. Al mismo tiempo, la transmitancia de la película es también mayor para todas las longitudes de onda medidas, de infrarrojo a ultravioleta. En este sentido las medidas de transmitancia

óptica tanto de las películas al ser depositadas como de las películas después del tratamiento se muestran en la figura 3. Éstas se obtuvieron usando un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 950.

En vista de lo expuesto anteriormente se puede ver que el procedimiento de la presente invención presenta la importante ventaja de proporcionar electrodos conductores estables y transparentes que encuentran muchas aplicaciones debido a su procedimiento de fabricación sencillo y de bajo coste y a sus características técnicas intrínsecas. En este sentido es sabido que en dispositivos tales como células fotovoltaicas, emisores de luz orgánicos, moduladores electroópticos integrados, láseres y fotodetectores, electrodos conductores transparentes son elementos clave, y se combinan con otros materiales. La estabilidad de los electrodos obtenidos de acuerdo con el procedimiento de la invención es de suma importancia para mantener el funcionamiento de los dispositivos a lo largo del tiempo, en particular, en condiciones exigentes y con cambios en el ambiente. Además dado que durante el procedimiento de fabricación, después de que el electrodo conductor transparente se deposita, su procesamiento posterior (por ejemplo aquellos requeridos para completar la estructura del dispositivo) pueden alterar significativamente las propiedades de los electrodos, los electrodos estables preparados de acuerdo con el procedimiento de la presente invención son también muy interesantes desde este punto de vista.

Lo anterior es ilustrativo de la presente invención. Esta invención, sin embargo, no se limita a las siguientes realizaciones precisas descritas en el presente documento, pero abarca todas las modificaciones equivalentes dentro del alcance de las reivindicaciones que siguen.

Ejemplos

Ejemplo 1: Procedimiento, Ni-UTMF obtenida y su caracterización

Una película metálica ultrafina de níquel de 3,4 nanómetros de espesor se depositó sobre un sustrato BK7 pulido por ambas caras utilizando un sistema de bombardeo iónico de corriente continua ATC ORION 3 HV. El procedimiento de bombardeo iónico se llevó a cabo a temperatura ambiente en una atmósfera de argón (Ar) pura. La presión de argón se fijó a 1,066 pascales (8 mTorr) y se usó un campo eléctrico de 200 W de corriente continua de potencia.

La resistividad eléctrica de la película a temperatura ambiente se midió justo después de la deposición y doce días después de que la película se depositó, manteniéndose siempre en atmósfera ambiental. Se usó una sonda Cascade Microtech 44/7S de cuatro puntas y un multímetro Keithley 2001 midiendo la resistencia de la lámina. La resistencia de la lámina (R_s), es decir la resistencia de una lámina cuadrada de la capa, se mide en Ω /y está relacionada con la resistividad eléctrica (ρ) medida en $\Omega \cdot m$ a través de la relación: $R_s = \rho/t$ siendo t el espesor de la capa en m. La resistividad de la capa se obtuvo así como la relación entre la resistencia de la lámina y el espesor de la película. La resistividad durante este periodo de 12 días aumentó significativamente (aproximadamente un aumento del 60%), mostrando que la película de metal ultrafina no es estable si no se lleva a cabo ningún tratamiento adicional una vez se deposita el níquel.

Doce días después de deposición, habiendo mantenido la película a temperatura ambiente en atmósfera ambiental, se aplicó un primer tratamiento térmico, H1 (90°C durante 2,5 h) en atmósfera ambiental dentro de un horno de Selecta Hightemp 2001406. La temperatura se midió usando un termómetro Fluke 52 II. Después de este tratamiento inicial la película mostró un cambio en la resistividad (aproximadamente un incremento del 30%). Se aplicaron después tratamientos adicionales, H2 a H4, a la película (Fig. 2). La resistividad eléctrica no permaneció constante y aumentó después de cada tratamiento térmico.

Una etapa final (H5) se llevó a cabo probando si la película de metal ultrafina obtenida después de H1, H2, H3 y H4 era estable o no, de acuerdo con la definición de estable mencionada en lo que antecede. Después de H5, como se puede observar en la figura 2, el cambio en la resistividad eléctrica es insignificante (aproximadamente el 2%) y por lo tanto la película de metal ultrafina después de que el tratamiento térmico se realizara se consideró estable.

Ejemplo 2: Procedimiento, Ni-UTMF obtenida y su caracterización

El procedimiento de la invención comprendió depositar sobre un sustrato una película metálica ultrafina de níquel de 6 nanómetros de espesor. La película se generó sobre un sustrato BK7 pulido por ambas caras utilizando un sistema de bombardeo iónico con corriente continua ATC ORION 3 HV. El procedimiento de bombardeo iónico se llevó a cabo a temperatura ambiente en una atmósfera de argón (Ar) pura. La presión de argón se fijó a 1,066 pascales (8 mTorr) y se usó un campo eléctrico de 200 W de corriente continua de potencia.

La resistividad eléctrica y la transmitancia óptica de la película se midieron entonces como se describe en el ejemplo anterior.

La película pasa por un tratamiento térmico a aproximadamente 120°C y se somete a un flujo continuo neutro (no ionizado) de oxígeno de aproximadamente 20 sccm con una energía cinética de aproximadamente 130 eV. Después de aproximadamente 10 minutos, a partir de medidas de resistividad eléctrica y cambios en el espesor, se encontró que el espesor de óxido formado era de aproximadamente 2,5 nm.

La Ni-UTMF así obtenida era estable.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un electrodo transparente estable que comprende las siguientes etapas:
 - a) deposición de la película de metal ultrafina sobre un sustrato;
 - b) tratamiento térmico de dicha película de metal ultrafina, en presencia de O₂; y
 - 5 c) obtención de este modo de una capa protectora de óxido en la parte superior de la película de metal ultrafina.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la película de metal ultrafina depositada en la etapa a) presenta un espesor comprendido entre 3 y 20 nanómetros.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el metal de la película de metal ultrafina se selecciona de níquel, cromo, aluminio, titanio y sus mezclas.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sustrato es un sustrato dieléctrico, seleccionado de vidrio, un semiconductor, un material orgánico y un cristal inorgánico.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho sustrato se selecciona de sílice (SiO₂), borosilicatos (BK₇), silicio (Si), tereftalato de polietileno (PRT) y niobato de litio (LiNbO₃).
- 15 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa protectora de óxido presenta un espesor de entre 0,1 y 4 nanómetros.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 50°C y 200°C.
- 20 8. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 5, en el que la etapa b) se lleva a cabo durante un tiempo comprendido entre 2 minutos y 10 horas.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa b) comprende un tratamiento con O₂, que se lleva a cabo en atmósfera estándar a una temperatura comprendida entre 70 y 200°C.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa b) comprende un tratamiento con O₂, que se lleva a cabo con un flujo de oxígeno continuo de 10 a 30 centímetros cúbicos por minuto en condiciones estándar de O₂ no ionizado de energía cinética en el intervalo de 100 a 200 eV a una temperatura entre 50°C y 120°C.
- 25 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa b) comprende un tratamiento con O₂, que se lleva a cabo en una atmósfera enriquecida en oxígeno que presenta un contenido de más del 70% de oxígeno en un intervalo de temperatura entre 60 y 150°C.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el tratamiento térmico de la etapa b) comprende las siguientes etapas: H1 2,5 horas a 90°C;
 - H2 2,5 horas a 105°C;
 - H3 2,5 horas a 115°C;
 - H4 2,5 horas a 145°C; y
 - H5 2,5 horas a 90°C.
- 30 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa b) se lleva a cabo a 120°C, durante 10 minutos y en presencia de un flujo continuo neutro de oxígeno de 20 sccm con energía cinética de 130 eV.
- 35

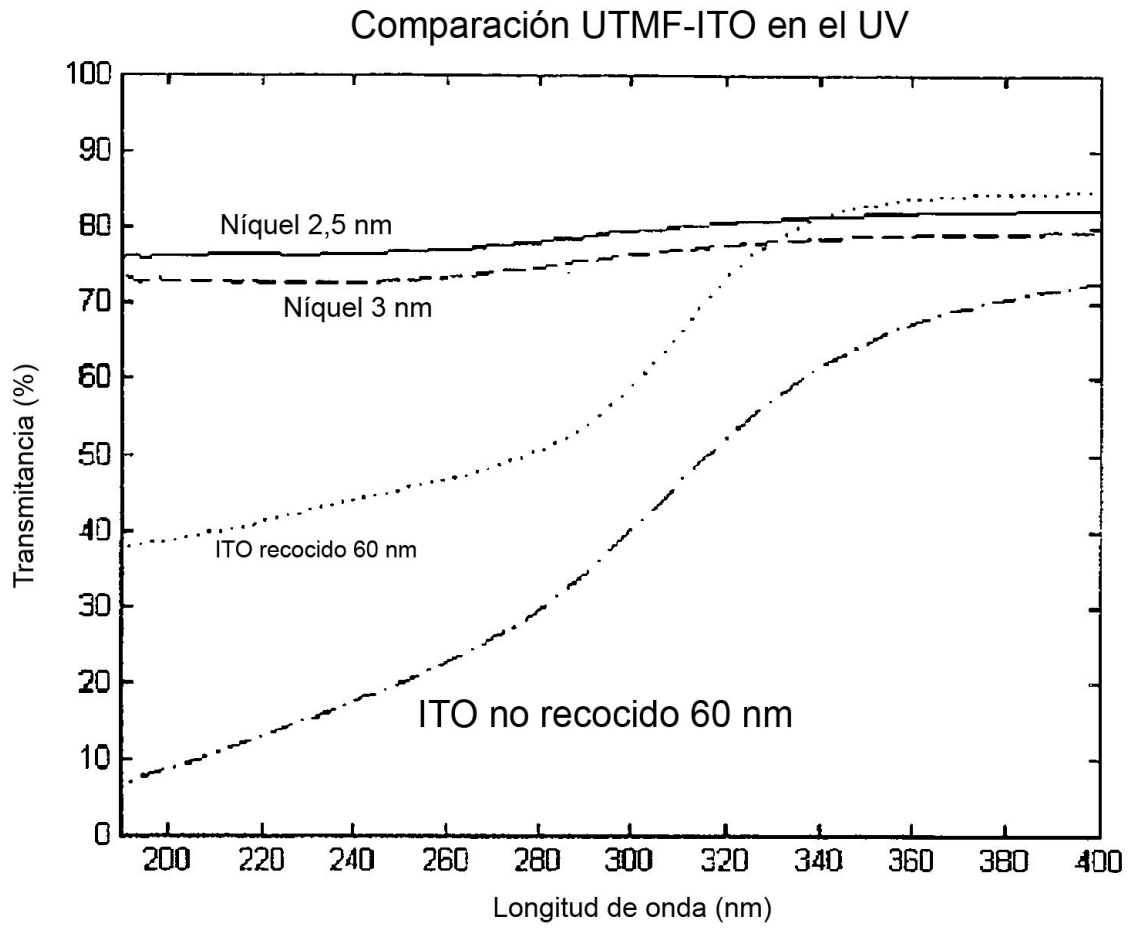


Figura 1

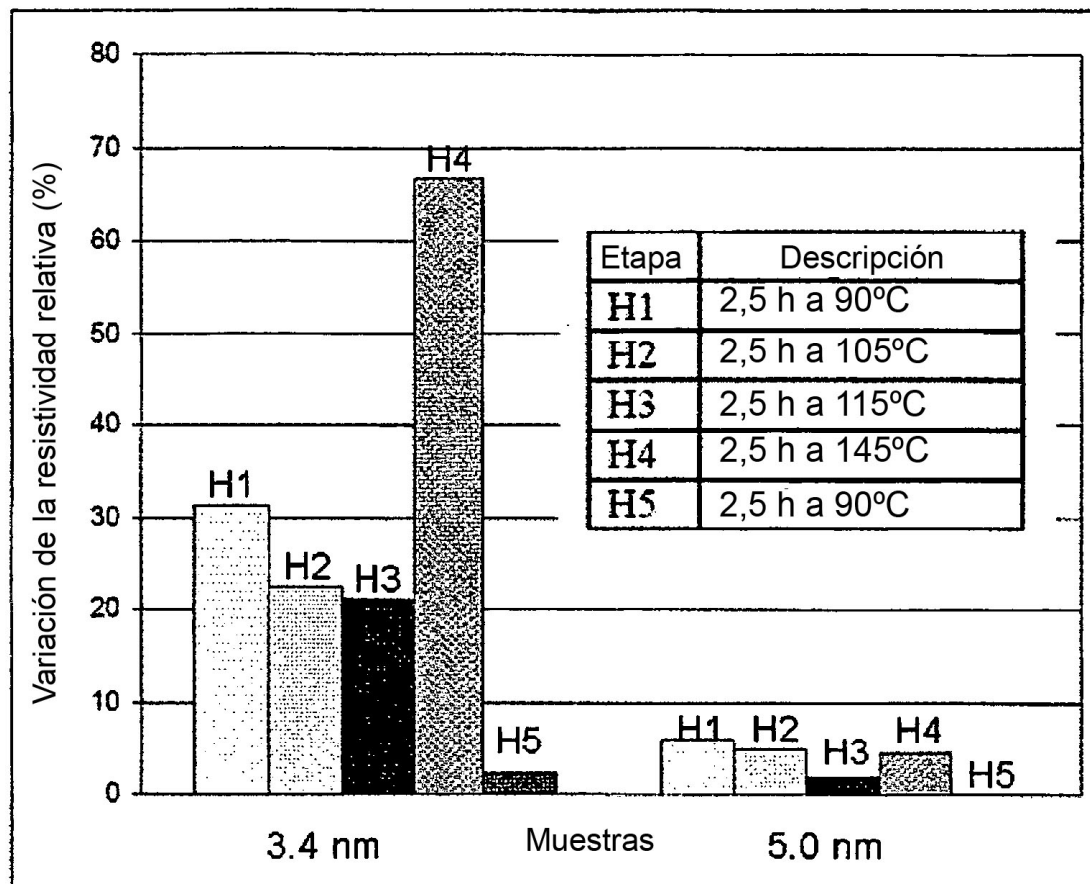


Figura 2

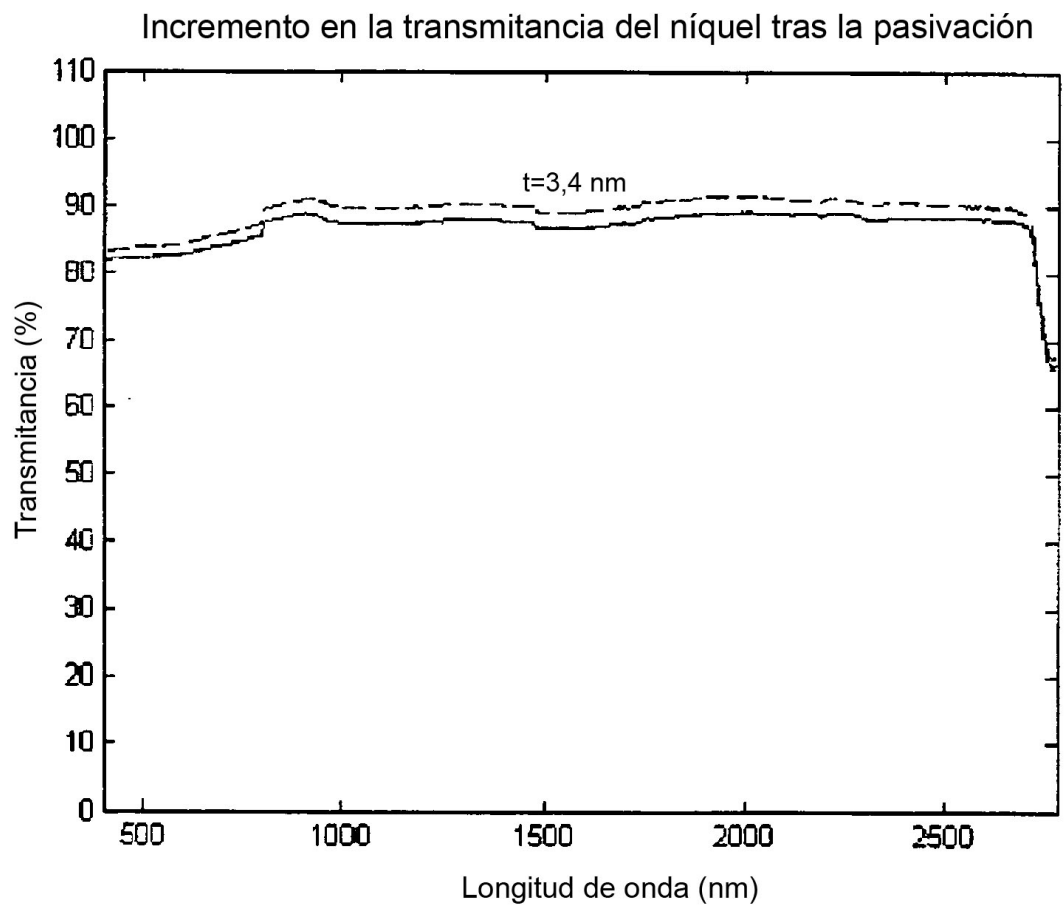


Figura 3