

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 082**

21 Número de solicitud: 201132112

51 Int. Cl.:

C23C 14/26 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

27.12.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.09.2013

71 Solicitantes:

**CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS,
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS
(CIEMAT) (50.0%)
Av. Complutense, 40
28040 Madrid ES y
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**TRIGO ESCALERA, Juan Francisco;
HERRERO RUEDA, José;
GUTIÉRREZ GARCÍA, M^a Teresa y
BRIONES FERNÁNDEZ POLA, Fernando**

74 Agente/Representante:

MORENO NOGALES, Ángeles

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR CALCÓGENUROS POR CO-EVAPORACIÓN FÍSICA.**

57 Resumen:

Procedimiento para depositar calcogenuros por co-evaporación física.

La invención se refiere a un procedimiento de deposición de calcogenuros con control de la presión de gas mediante activación pulsada y continua de una válvula en la fuente de gas calcógeno. Gracias a la aplicación de estos pulsos se puede controlar la presión en la cámara de manera que la estequiometría es fácilmente controlable, mientras que se puede prescindir de válvulas complicadas.

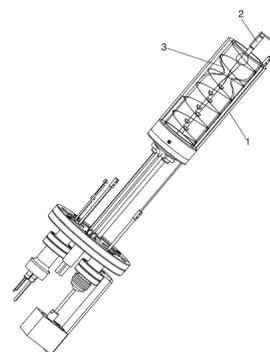


FIG. 1

ES 2 423 082 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para depositar calcogenuros por co-evaporación física.

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un procedimiento para depositar láminas delgadas de calcogenuros con calidades policristalinas y de aplicación sobre todo en la industria fotovoltaica.

10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

15 Los materiales InS, CuInS, Cu(InGa)Se, etc. depositados en láminas delgadas tienen una importancia creciente en la producción industrial de células solares. Algunas variedades de éstos, con sustitución de metales menos escasos como Sn, Al, así como variedades mediante dopaje con otros metales, se han propuesto recientemente como componentes de las llamadas células de tercera generación. En todos los casos se precisa de ellos un comportamiento eléctrico muy concreto que es muy sensible a la composición química. La preparación de estos materiales en láminas policristalinas se ha realizado por múltiples métodos, siendo el de co-evaporación térmica uno de los más usados en la industria (US2010110871). Estos materiales presentan estructuras cristalinas en las que los defectos por vacantes son intrínsecos al material y permiten variaciones importantes sobre la estequiometría. Esto es una ventaja pero necesita de un mayor control de los flujos de depósito cuando se depositan en películas delgadas por co-evaporación.

25 Hasta donde se conoce, los procesos de co-evaporación se han realizado con una atmósfera de calcógeno en exceso para asegurar la estequiometría del material en la película en crecimiento, pero este exceso tiene consecuencias perjudiciales para el funcionamiento prolongado de los equipos de depósito por sulfuración o selenización de los metales de la cámara, especialmente los elementos de Cu (refrigeración, juntas de vacío, elementos conductores...) que se reblandecen y se desprenden en láminas negras de sulfuro o seleniuro de cobre conductor, pudiéndose producir cortocircuitos en la cámara.

30 **OBJETO DE LA INVENCION**

35 La invención tiene por objeto paliar los problemas técnicos citados en el apartado anterior. Para ello, propone un procedimiento de deposición de calcogenuros en láminas delgadas sobre superficies dieléctricas en una cámara de vacío, utilizando fuentes de metal y una fuente de gas calcógeno provista de una válvula, donde el proceso se lleva a cabo activando y desactivando la válvula de manera pulsada y controlada de forma que la presión de la cámara se mantenga siempre en un rango determinado. En un ejemplo preferencial, para controlar el flujo de metal se utilizan microblanzas de cristales de cuarzo que están próximas a la superficie y se enmascaran con placas metálicas.

40 Preferentemente, la válvula se acciona mediante un actuador neumático de dos estados sin regulación intermedia.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

45 Con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña la siguiente descripción de un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo se ha representado lo siguiente:

50 Figura 1.- es una representación esquemática de una fuente de evaporación de calcógeno utilizada en el procedimiento.

Figura 2.- es un esquema del sistema de deposición que comprende la fuente anteriormente mencionada.

Figura 3.- es un diagrama de flujos del procedimiento de control de la cámara.

55 Figura 4.- es un diagrama de flujo del módulo "Filtrado de flujos" en el diagrama de la figura 3.

Figura 5.- es una gráfica que ilustra el control de la presión en la cámara de vacío mediante el procedimiento de la invención.

60 Figura 6.- es una gráfica que muestra la variación de la presión cuando no se aplica el procedimiento de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

65 El procedimiento propuesto consiste en el control de la estequiometría del calcogenuro mediante el uso continuo y pulsado de una válvula de obturación en la fuente o célula de efusión del calcógeno para mantener controlada la

presión global de la cámara de vacío durante el depósito. El efecto puede observarse en la figura 3. A diferencia de la figura 2, mediante el procedimiento de la invención es posible controlar la presión en la cámara. En la figura 1 puede apreciarse la fuente utilizada, que es de un reducido tamaño pero de una gran capacidad de carga de material 1, lo que permite producir flujos de gran diámetro. Está provista de una válvula 2, 11 consistente en una varilla de vidrio en la que se forma un engrosamiento en su extremo. El engrosamiento es accionado contra un estrechamiento 3 en el depósito de vidrio que contiene el material a evaporar. El estrechamiento es aprovechado para aumentar la densidad del filamento calefactor que se arrolla al depósito (no mostrado en la figura) evitando la condensación del material en la válvula. El método de accionamiento utilizado es un actuador neumático 4 de dos estados sin regulación intermedia. Es un sistema que permite flujos altos en abierto, transiciones rápidas y es robusto y económico comparado con otras posibilidades como válvulas de aguja regulada mediante microposicionador.

La medida de presión se realizó con un medidor compacto de rango completo tipo pirani con cátodo frío.

La válvula se abre y se cierra en función de la presión dentro de la cámara, fijando un nivel máximo de presión para activar el cierre y uno mínimo para lanzar su apertura.

En la figura 2 se pueden apreciar los distintos componentes de la cámara 1 donde la fuente de calcógeno anteriormente descrita ocupa una posición central 4. La cámara consta de elementos de bombeo 2 para generar vacío, un sensor de presión 3, fuentes de evaporación de baja temperatura y de alta temperatura 5 para metales como Cu, In... Estas fuentes apuntan hacia el sustrato 6 que es calentado por su cara superior mediante lámparas 7. Unos monitores de flujo 8 (microbalanzas de cristal de cuarzo) se sitúan sobre las fuentes metálicas.

Las líneas discontinuas que rodean la cámara representan las relaciones entre estos elementos y los elementos externos auxiliares 12 y 13 tales como: las electrónicas de control a las que llegan diversos termopares 9; las electrónicas de potencia que alimentan los filamentos y lámparas calentadoras y los conmutadores para los actuadores neumáticos que mueven los obturadores 10 y válvula 11. Estos sistemas están coordinados por un programa informático creado específicamente para este sistema y que se ejecuta en un ordenador personal. Finalmente un sistema de refrigeración por agua 13 enfría la cámara, las fuentes de evaporación y los medidores de flujo. Los sistemas auxiliares 12 se integran en una cabina anexa a la cámara de vacío.

La figura 3 muestra un diagrama de las relaciones lógicas entre los componentes de la figura 2 durante un proceso de crecimiento de muestra. En el centro se halla el programa de rampas de temperaturas que determinará la temperatura esperada de proceso de cada fuente de evaporación y sustrato, el tiempo que durará el proceso (estimación inicial) así como las rampas de precalentamiento y enfriamiento. Los controles de potencia se realizan mediante un bucle PID por electrónicas autónomas dedicadas a cada fuente y que son leídas y/o modificadas por el programa central. Este programa lanza la señal de inicio de proceso al finalizar las rampas de precalentamiento y estabilización. En este momento se abren los obturadores preprogramados, se lanza el control de válvula por lectura de presión y opcionalmente se lanza el segundo bucle de control de temperatura de las fuentes metálicas tras la llegada de datos del módulo de filtrado de la lectura de flujos cuyo detalle se expone en la figura 4.

Este sistema de regulación es suficiente para la aplicación que se presenta. El flujo de calcógeno que sale de la fuente depende, por tanto, de la presión en la cámara y la temperatura de la fuente que se regula mediante un bucle del tipo proporcional-integral-derivativo (PID) (figura 3) entre un termopar tipo K y la alimentación del filamento.

La conexión entre las diferentes unidades del sistema se muestra en la figura 3 mientras que en la figura 4 se detalla el funcionamiento del filtrado de la medida de los flujos. El filtrado produce un retardo de unos 150 segundos en la respuesta debido a la anchura típica de los pulsos de azufre, durante los cuales el filtro rechaza las nuevas medidas y toma la última antes de la apertura de la válvula. Posteriormente los filtros matemáticos se toman con una ventana de 24 puntos (medidos cada 5 segundos). Este retraso está en consonancia con el tiempo de respuesta del primer bucle PID de temperatura T + la respuesta del flujo a los cambios de T para conseguir un control final de la temperatura suficientemente amortiguado.

Opcionalmente se pueden incluir condiciones de control y señal de fin de proceso basadas en cálculos más complejos sobre los datos de flujo filtrados, basados en recalibraciones realizadas con datos de composición y grosor de muestras previas.

La presencia de otras fuentes de calor recomiendan el uso de refrigeración y aislamiento térmico para conseguir el control de la temperatura. La válvula por sí sola no proporciona un control total del flujo de evaporación pero es suficiente para producir una variación en la presión parcial de calcógeno en la cámara de vacío de al menos un orden de magnitud como se aprecia en la Fig. 5.

Ejemplos

Depósitos de Sulfuro de Indio

- 5 Se presentan láminas (Tabla I) de grosores entre 65-120nm crecidas con (muestras 600 a 900) y sin control por válvula del flujo de azufre (muestras 100 a 500) sobre sustratos de vidrio de unos 10cm².

Tabla I .- Etiquetas de las muestras de sulfuro de indio y sus condiciones de preparación.

| Muestra | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| T Subs. (°C) | 300 | 300 | 300 | 300 | 250 | 250 | 300 | 300 | 350 |
| <T> In (°C) | 654.0 | 692.8 | 792.5 | 791.3 | 799.0 | 754.5 | 743.9 | 748.2 | 749.5 |
| T S (inicial) (°C) | 154 | 42 | 130 | 110 | 128 | 140 | 147 | 146 | 146 |
| <P> (mbar) | 9.5E-05 | 8.4E-06 | 2.6E-05 | 1.1E-05 | 2.4E-05 | 3.7E-05 | 5.2E-05 | 6.0E-05 | 5.5E-05 |
| Grosor (X ₃₃) (nm) | 27 | 19 | 120 | 111 | 122 | 82 | 65 | 117 | 68 |
| Vel. de crec. (Å/s) | 0.45 | 0.50 | 1.00 | 0.93 | 1.02 | 0.68 | 0.54 | 0.54 | 0.59 |

- 10 De dichas muestras se midieron: la presión de la cámara, la temperatura de la fuente de In, el grosor final por perfilometría, la composición S/In reflejada en %at. de S mediante análisis en energía de la fluorescencia por cañón de electrones (EDX) realizadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) y espectroscopía de fotoelectrones (XPS), el comportamiento óptico mediante medidas de reflectancia (R) y transmitancia (T), información estructural a través de difracción de RayosX (XRD).

- 15 La medida de las temperaturas de la fuente de In y los grosores finales de las películas permitieron un calibrado de velocidades de crecimiento promedio frente a temperatura promedio. De la función obtenida se extrapolaron velocidades de crecimiento instantáneos que se asociaron con el flujo de In bajo la hipótesis de que las variaciones en composición de S tendrán menor influencia en el grosor de la película. Las temperaturas de los sustratos se dieron en el rango 250°C-350°C. La presión de la cámara de vacío durante el crecimiento varió entre 3·10⁻⁵mbar=3·10⁻³Pa y 10⁻⁴mbar=0.01Pa. La velocidad de crecimiento varió entre 0.5 y 1 Å/s correspondiendo a temperaturas de la fuente de In entre 650 y 800°C

- 25 En estos rangos se obtuvieron películas cuyo contenido en S atómico varió entre 53 y 62%. Las muestras con control por válvula y con los valores promedio óptimos dieron todas composiciones entre 58-60%, siendo 60% el valor estequiométrico del compuesto. Las muestras que no fueron producidas mediante el procedimiento de la invención resultaron ser muy inhomogéneas, como pudo comprobarse mediante medidas ópticas y de difracción de rayos X, mientras que las muestras crecidas mediante control de S por la válvula fueron más homogéneas. La inhomogeneidad fue muy patente en la muestra 500 donde, además de no utilizar control por válvula, la temperatura del sustrato se limitó a 250°C. Si se quiere elevar dicha temperatura para mejorar la cristalinidad de la película, será necesario elevar también el flujo de S a fin de mantener la estequiometría, debido a la mayor reevaporación de S en la superficie de la muestra en crecimiento, dado que las velocidades de crecimiento son ya muy lentas como para disminuir el flujo de In. En conclusión, mediante el procedimiento de la invención se consiguen láminas de una gran
- 30 homogeneidad. Además de las variaciones de temperatura de la fuente de In y presión de azufre, la temperatura del sustrato se limitó a 250°C. Para conseguir la composición de azufre deseada se precisa aumentar la presión de azufre (pues las velocidades de crecimiento son ya muy lentas), pero al subir la temperatura de la fuente de S, la presión de azufre en la cámara se vuelve incontrolable tendiendo a aumentar al final del proceso. Es en ésta circunstancia cuando el control mediante pulsos de la válvula de azufre produce los resultados óptimos de
- 35 composición y homogeneidad, preservando al mismo tiempo el material a depositar y la durabilidad de los elementos de la cámara de preparación.

Depósito de CuInS₂

- 45 El crecimiento de láminas de calcogenuros de tres o más compuestos, además del control de la proporción metal-calcógeno, presenta la dificultad del control de la composición entre los metales. Se utilizaron microblanzas de cristales de cuarzo como monitores de flujo, para lo que se situó la cabeza del monitor próxima a la muestra, interceptando el flujo de material a depositar pero sin sombrear la muestra. La posición óptima es resultado de compromiso de varios parámetros: una posición muy alejada de la fuente de evaporación debilita la señal y aumenta el ruido, a la vez que se hace más sensible a flujos de otras fuentes. Si la posición es muy próxima, pero fuera del ángulo sólido que marca la posición de la muestra, la medida es más sensible a cambios en el perfil de flujo del material evaporado, a la vez que se acorta la vida útil del sensor por acumulo de material. El procedimiento de la invención optimiza la posición, aproximando los sensores a la muestra y apantallando con pequeñas chapas metálicas los flujos de las otras fuentes metálicas. Dado el tipo de flujo más turbulento del gas calcógeno que tiende

5 a expandirse por toda la cámara antes de depositarse o ser bombeado, a diferencia del flujo metálico que produce sombras definidas en las paredes de la cámara por su carácter lineal, los pulsos de flujo o subidas de presión parcial de S son detectados por los sensores de flujo, a pesar de los apantallamientos laterales. Para usar la información de estos sensores es necesario eliminar los pulsos relacionados con la apertura de la válvula de S dada su magnitud superior a los flujos de interés, para lo que se utilizó un procedimiento como el de la figura 4 donde se anula la lectura durante la apertura de la válvula y al resultado se le añade un fuerte suavizado matemático de la señal.

Depósito de CuInS_2 dopado con Ti:

10 El mismo procedimiento del ejemplo anterior al que se le añade una fuente metálica 5 y un medidor de flujo 8 adicionales (figura 2), se ha utilizado para producir láminas de CuInS_2 dopadas con titanio. Se han depositado por el presente método láminas con altos niveles de dopante (1-6% atómico de Ti) según medidas realizadas por EDX, aunque el análisis de la imagen microscópica de SEM permite verificar la presencia de afloramientos superficiales consistentes en sulfuro de cobre. Medidas más precisas sobre estos afloramientos sugieren la no incorporación del Ti a esta fase.

15
20 Gracias al procedimiento se facilita la producción masiva de películas sin necesidad de usar fuentes de evaporación complejas y costosas como las que se usan en equipos de epitaxia molecular. El procedimiento de la invención mejora además la activación térmica, al estar retenido el gas en la zona central de la fuente (rodeada por el calefactor) antes de la apertura de la válvula.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento de deposición de calcogenuros en láminas delgadas sobre superficies dieléctricas (6) en una cámara de vacío (1), utilizando fuentes de metal y una fuente de gas calcógeno provista de una válvula (2,11), caracterizado porque el proceso se lleva a cabo activando y desactivando la válvula de manera pulsada y controlada de forma que la presión de la cámara se mantenga siempre en un rango determinado.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque para controlar el flujo de metal se utilizan microbalanzas (8) de cristales de cuarzo.
3. Procedimiento según la reivindicación 2 caracterizado porque para controlar el flujo de metal se utilizan microbalanzas próximas a la superficie, que se enmascaran con placas metálicas.
- 15 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la válvula se acciona mediante un actuador neumático de dos estados sin regulación intermedia.
- 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2-4 caracterizado porque el control de flujo de metal se realiza anulando las lecturas correspondientes al período de tiempo en el que la válvula está abierta.

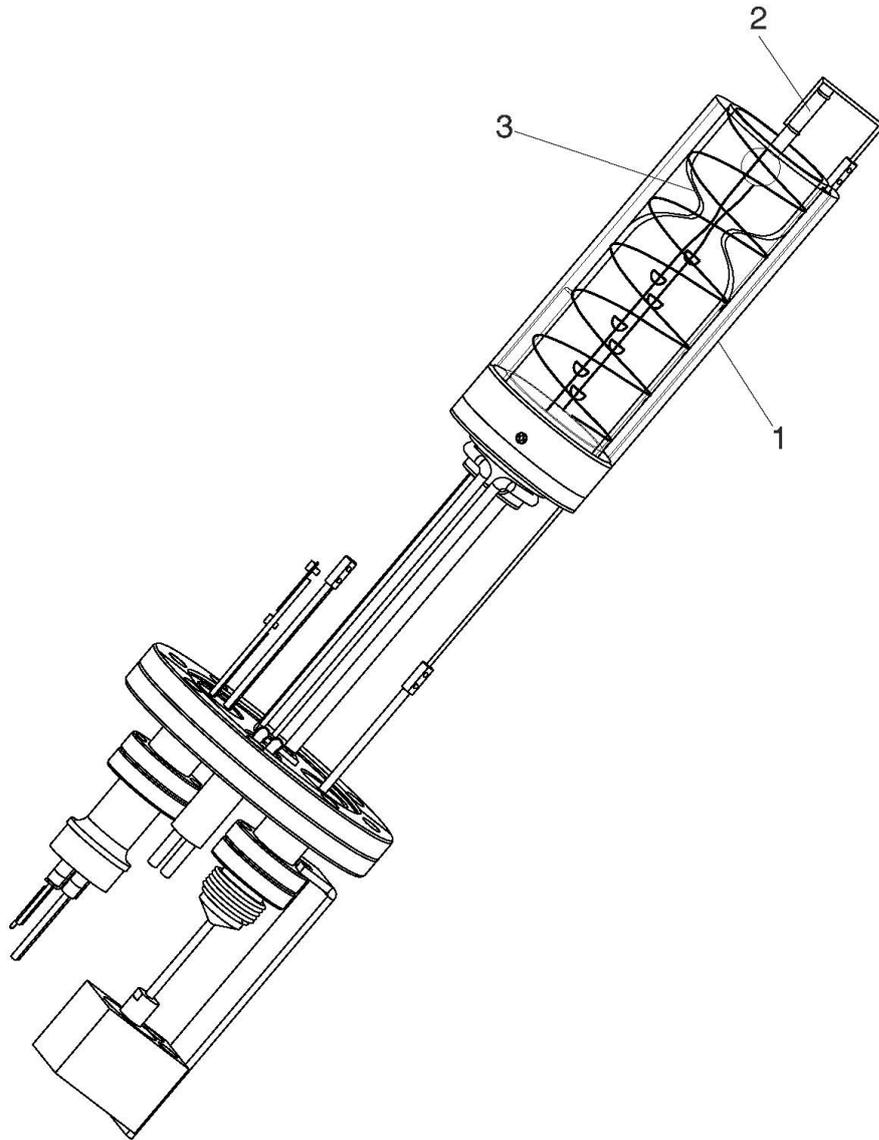


FIG. 1

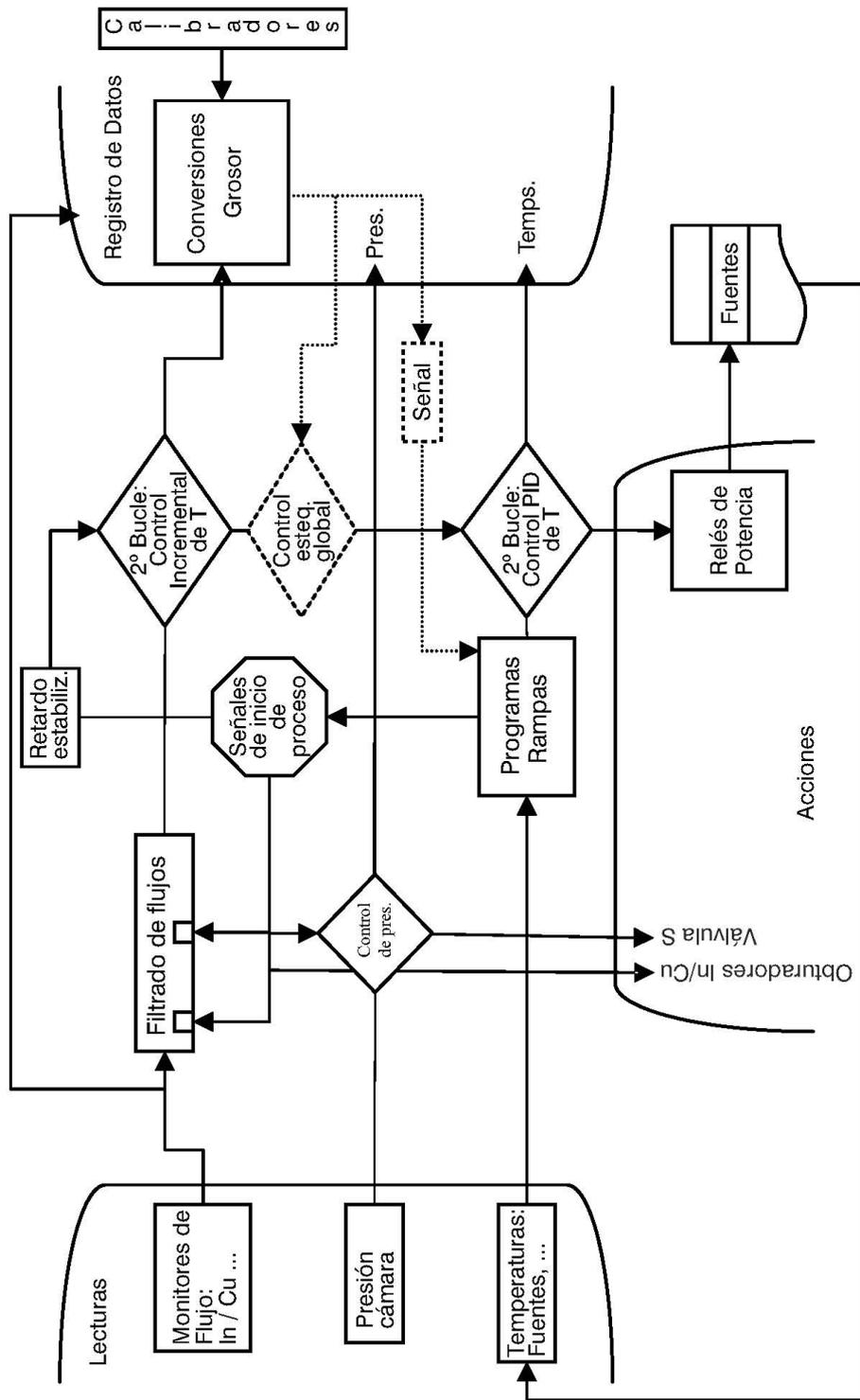


FIG. 3

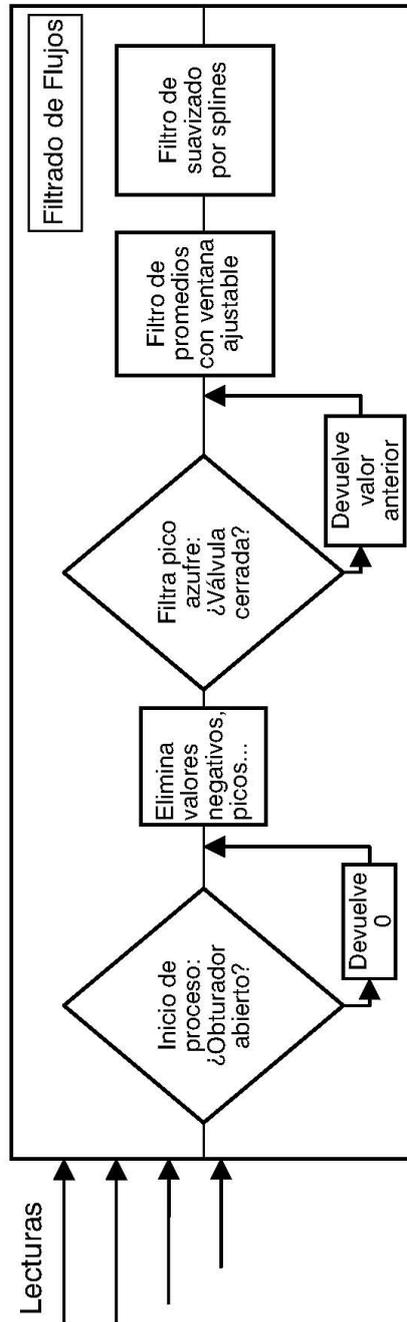
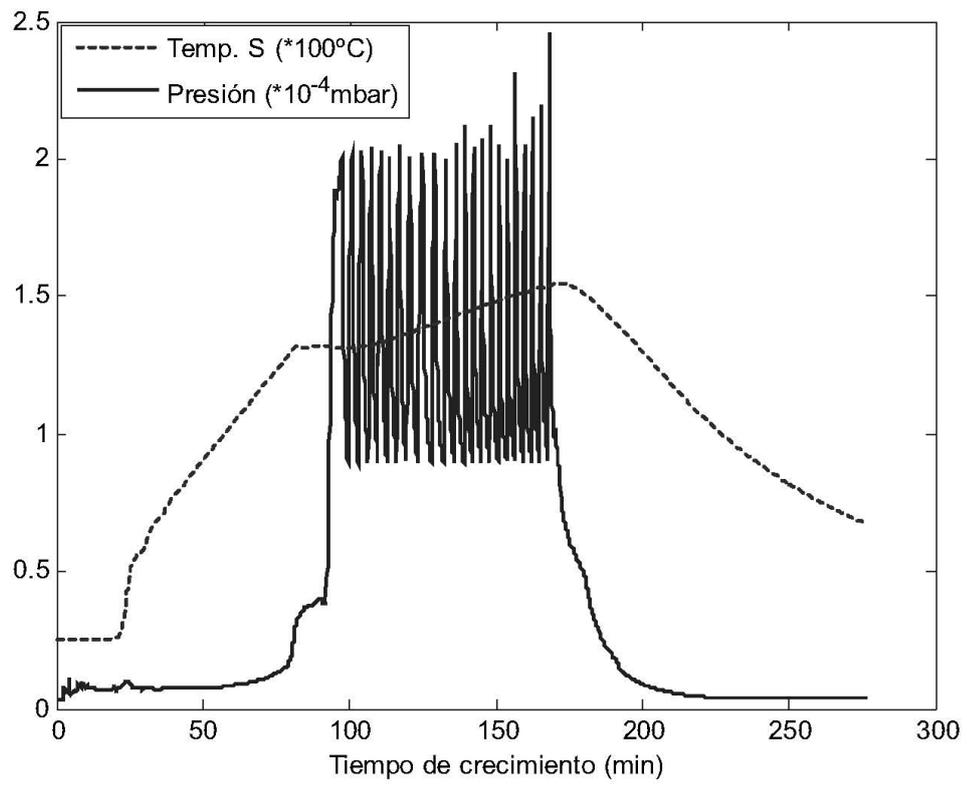
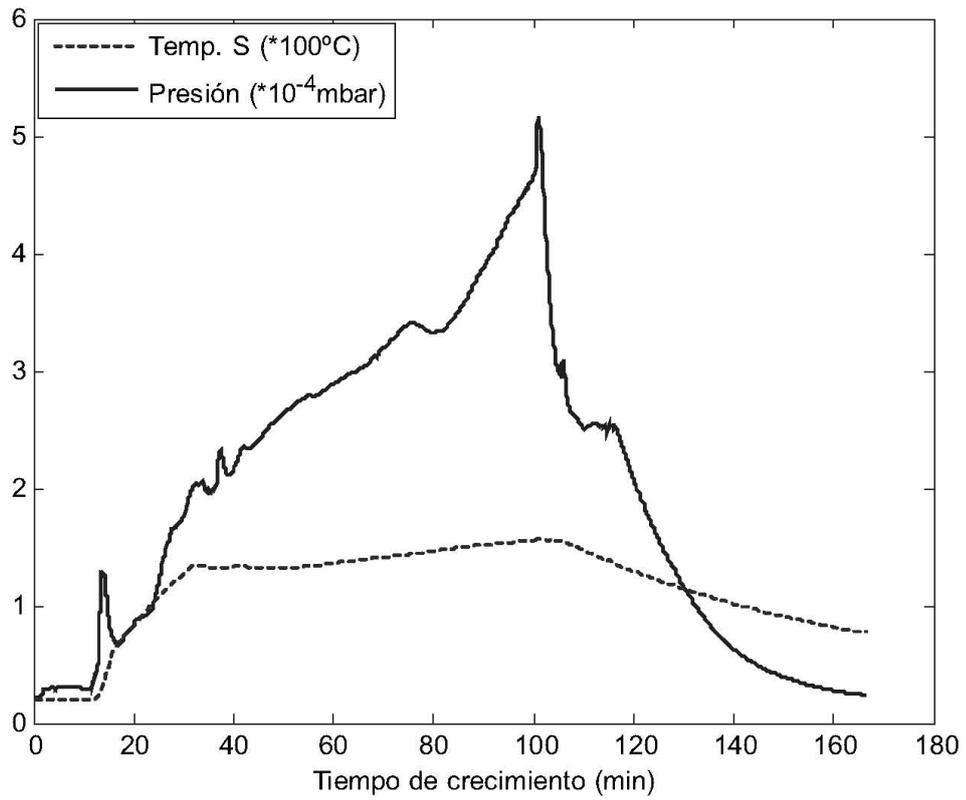


FIG. 4

**FIG. 5**

**FIG. 6**



②① N.º solicitud: 201132112

②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.12.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C23C14/26** (2006.01)
H01L31/18 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| X | WU, Y.L., et al., On the growth of CuIn ₂ thin films by three-source evaporation, Thin Solid Films, 1989, Vol. 168, págs. 113-122. Apartados: "System design and testing", "Film Growth" y "Conclusions". | 1 |
| A | BOLLERO, A., et al., Growth of Cu-rich/poor CuInS ₂ thin films by the sequential modulated flux deposition technique, Mater. Res.Soc.Symp.Proc., 2009, Vol. 1165, págs. 47-52. Apartado "Experimental details". | 1-5 |
| A | BOLLERO, A., et al., Simplified modulated evaporation process for the production of CuInS ₂ films with reduced substrate temperatures, Thin Solid Films, 2009, Vol. 517, págs. 2167-2170. Apartado "Experimental details". | 1-5 |
| A | GUILLEN, C., et al., Structure, morphology and optical properties of CuInS ₂ thin films prepared by modulated flux deposition, Thin Solid Films, 2005, Vols. 480-481, págs. 19-23. Apartado "Experimental details". | 1-5 |
| A | SCHEER, R., et al., Electrical properties of coevaporated CuInS ₂ thin films, Solar Energy Materials and Solar Cells, 1997, Vol. 49, págs. 423-430. Apartado "Experimental". | 1-5 |

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
11.03.2013

Examinador
M. M. García Poza

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C23C, H01L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 11.03.2013

Declaración

| | | |
|---|----------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones 2-5 | SI |
| | Reivindicaciones 1 | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones 2-5 | SI |
| | Reivindicaciones 1 | NO |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|--|-------------------|
| D01 | WU, Y.L., et al., On the growth of CuInS ₂ thin films by three-source evaporation, Thin Solid Films, 1989, Vol. 168, págs. 113-122. | |
| D02 | BOLLERO, A., et al., Growth of Cu-rich/poorCuInS ₂ thin films by the sequential modulated flux deposition technique, Mater. Res.Soc.Symp.Proc., 2009, Vol. 1165, págs. 47-52. | |
| D03 | BOLLERO, A., et al., Simplified modulated evaporation process for the production of CuInS ₂ films with reduced substrate temperatures, Thin Solid Films, 2009, Vol. 517, págs. 2167-2170. | |
| D04 | GUILLEN, C., et al., Structure, morphology and optical properties of CuInS ₂ thin films prepared by modulated flux deposition, Thin Solid Films, 2005, Vols. 480-481, págs. 19-23. | |
| D05 | SCHEER, R., et al., Electrical properties of coevaporated CuInS ₂ thin films, Solar Energy Materials and Solar Cells, 1997, Vol. 49, págs. 423-430. | |

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para depositar láminas delgadas de calcogenuros por co-evaporación física.

El documento D01 divulga un procedimiento de deposición de láminas delgadas de CuInS₂ por co-evaporación física utilizando tres evaporadores distintos. Se indica que el procedimiento se debe llevar a cabo en una cámara con ultra-vacío, utilizando fuentes metálicas, para el caso del cobre y del indio, y utilizado una fuente gaseosa de H₂S equipada con un controlador de flujo másico para mejorar la deposición del azufre, ya que es un factor crítico en el control de la estequiometría. Además, divulga que debe haber un control de realimentación del flujo, que este caso se llevaría a cabo mediante espectroscopia de emisión de electrones o espectroscopia de masas (apartados: "System design and testing", "Film Growth" y "Conclusions").

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el documento D01, se considera que el objeto de la invención, tal y como se recoge en la reivindicación 1 carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Los documentos D02 a D05 divulgan procedimientos de deposición de láminas delgadas de CuInS₂ por co-evaporación física utilizando tres evaporadores distintos, en los que se modula el flujo entrante mediante el control de la temperatura del evaporador, a diferencia del procedimiento reivindicado donde el flujo de azufre se regula mediante una válvula (véanse D02: apartado "Experimental details"; D03: apartado "Experimental details"; D04: apartado "Experimental details"; D05: apartado "Experimental").

Con respecto a las reivindicaciones 2 y 3, ninguno de los documentos citados recoge un método de control basado en microbalanzas de cristales de cuarzo, ni sería obvio para el experto en la materia utilizar este método en lugar de los ya divulgados. Por lo tanto, se considera que el procedimiento recogido en dichas reivindicaciones presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Con respecto a las reivindicaciones 4 y 5, el controlador de flujo másico divulgado en D01 tiene estado abierto y cerrado con regulación intermedia, por lo que difiere de la válvula reivindicada. No sería obvio para el experto en la materia la sustitución del controlador divulgado por la válvula de dos estados para solucionar el mismo problema técnico. Por lo tanto, se considera que el procedimiento recogido en dichas reivindicaciones presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).