



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 361 707**

② Número de solicitud: 200931114

⑤ Int. Cl.:  
**H01L 39/24** (2006.01)  
**C23C 18/02** (2006.01)  
**C01F 17/00** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **04.12.2009**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **21.06.2011**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**21.06.2011**

⑦ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**  
**c/ Serrano, 117**  
**28006 Madrid, ES**

⑦ Inventor/es: **Ricart Miró, Susana;**  
**Puig Molina, Teresa;**  
**Pomar Barbeito, Alberto;**  
**Obradors Berenguer, Xavier;**  
**Palmer Paricio, Xavier y**  
**Palau Masoliver, Anna**

⑦ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤ Título: **Procedimiento de obtención de cintas superconductoras a partir de soluciones metalorgánicas con bajo contenido en flúor.**

⑦ Resumen:

Procedimiento de obtención de cintas superconductoras a partir de soluciones metalorgánicas con bajo contenido en flúor.

La presente invención se refiere a la obtención de una solución de precursores metalorgánicos, con un contenido máximo de flúor del 10%, utilizando como punto de partida la solución previamente descrita en la patente ES2259919 B1. Dicha modificación permite realizar el tratamiento térmico de las capas superconductoras de descomposición (pirólisis) y crecimiento cristalino en una única etapa. Además, el bajo contenido en flúor permite minimizar los riesgos de toxicidad y corrosión.

ES 2 361 707 A1

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de cintas superconductoras a partir de soluciones metalorgánicas con bajo contenido en flúor.

La presente invención se refiere a la obtención de una solución de precursores metalorgánicos, con un contenido máximo de flúor del 10%, utilizando como punto de partida la solución previamente descrita en la patente ES2259919 B1. Dicha modificación permite realizar el tratamiento térmico de las capas superconductoras de descomposición (pirólisis) y crecimiento cristalino en una única etapa. Además, el bajo contenido en flúor permite minimizar los riesgos de toxicidad y corrosión.

### Estado de la técnica anterior

Los materiales superconductores de alta temperatura tienen un gran potencial para ser usados en tecnologías muy diversas, pero para ello es un requisito indispensable desarrollar metodologías de obtención de conductores con elevadas prestaciones, en particular que puedan transportar elevadas corrientes eléctricas sin pérdidas incluso bajo campos magnéticos elevados. Los primeros conductores de alta temperatura que se desarrollaron se basaban en las fases tipo BiSr-CaCuO y a éstos se les denominó conductores de primera generación (1G). El desarrollo de estos materiales se vio profundamente revolucionado con el descubrimiento de una nueva metodología de preparación de una segunda generación (2G) de conductores, basados en materiales tipo REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (REBCO, donde RE= tierra rara o itrio), denominados conductores superconductores epitaxiales (CSE o *coated conductors*).

Durante los últimos años se han desarrollado diversas metodologías de obtención de los CSE basándose en diversas arquitecturas multicapa con un alto potencial para aplicaciones a campos y corrientes de alta intensidad y altas temperaturas. Se han seguido varias estrategias para la preparación de estos conductores 2G basadas principalmente en metodologías de deposición en vacío de capas epitaxiales en sustratos metálicos. Estos sustratos pueden tener una plantilla con óxido texturado, depositada por *Ion Beam Deposition* (IBAD) en un sustrato policristalino, o estar compuestos de capas tampón texturadas, las cuales replican la textura lograda en los sustratos vía tratamientos termomecánicos como el llamado Texturado biaxial asistido por laminado *Rolling Assisted Biaxial Texturing* (RABiTs). Otros enfoques interesantes son también aquellos donde la capa tampón texturada se logra por Oxidación Superficial Epitaxial (*Surface Oxidation Epitaxy*, SOE) o mediante depósito por evaporación inclinada (*Inclined Surface Deposition*, ISD).

Una vez obtenidos dichos sustratos texturados se lleva a cabo la deposición de óxidos epitaxiales en forma de multicapa, que actúan como tampón a la difusión atómica y la oxidación, y de la capa superconductor REBCO, en la que se transporta la corriente eléctrica. Para preparar dichas estructuras multicapa pueden utilizarse técnicas de deposición en vacío (evaporación, ablación láser, *sputtering*) o técnicas de depósito basadas en soluciones químicas metalorgánicas (CSD). Estas segundas son particularmente interesantes debido a sus posibilidades para desarrollar CSE con un bajo coste.

La demostración de la posibilidad de utilizar pre-

cursores de trifluoroacetatos (TFA) para crecer el superconductor de YBCO ha sido ampliamente descrita como un paso hacia adelante muy relevante (A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman, B. W. Hussey, *Superconducting oxide films with high transition temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors*, Appl. Phys. Lett. **52**, 1988, 2077. P. C. McIntyre, M. J. Cima, and M. F. Ng, *Metalorganic deposition of high-J Ba YCu O thin films from trifluoroacetate precursors onto (100) SrTiO<sub>3</sub>*, J. Appl. Phys. **68**, 1990, 4183). Estos precursores tienen BaF<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO como productos finales después de la descomposición de los precursores metalorgánicos y evitan, por lo tanto, la formación de BaCO<sub>3</sub>, lo cual permite crecer las películas delgadas de YBCO a temperaturas más bajas. Recientemente ha sido descrita una nueva metodología para la obtención de precursores anhidros de TFA que permite obtener láminas de elevada calidad, a la vez que se reduce el tiempo requerido para el procesamiento de las láminas y se aumenta la estabilidad de la solución de los precursores, en la patente ES2259919 (B1), y en la solicitud patente Internacional WO 2006/103303.

Uno de los objetivos actuales es la mejora de los procesos desde el punto de vista medioambiental, es decir, el uso de sales precursoras y disolventes con el mínimo impacto posible, tanto desde el punto de vista toxicológico como energético. Es por ello que se han descrito sistemas en los que se ha reducido la presencia de flúor en las sales precursoras (Dawley, Clem *et al.* 2001; T. Dawley 2002; Xu, Goyal *et al.* 2004; Seleznev and Cima 2005), así como la reducción de los tiempos de tratamiento térmico utilizando aditivos de distintos tipos (T. Dawley 2002; Dawley, Clem *et al.* 2004).

### Descripción de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de materiales superconductores a través del uso de una solución de precursores metalorgánicos con un menor contenido en flúor y con aditivos orgánicos estabilizantes. El procedimiento permite obtener materiales superconductores de mayor calidad fácilmente dado que con la mejora en el tratamiento térmico para la preparación de las capas superconductoras es posible realizar la pirólisis y crecimiento cristalino en una única etapa. Además, el bajo contenido en flúor permite minimizar los riesgos de toxicidad.

Un primer aspecto de la presente invención hace referencia a un procedimiento de obtención de un material superconductor, que comprende la deposición de una solución precursora que comprende al menos una sal de una tierra rara o itrio, al menos una sal de un metal alcalinotérreo, y al menos una sal de un metal de transición, caracterizado porque la proporción en peso máxima de flúor respecto al peso total de sales precursoras es del 10%. Esto implica una reducción del contenido en flúor de un 70% respecto al contenido en flúor de una disolución estándar de las conocidas en el estado de la técnica, en la que se parte de los trifluoroacetatos de itrio, bario y cobre. El contenido mínimo de flúor es el correspondiente a la formación de fluoruro de bario para todo el bario inicial en la capa pirolizada.

En una realización preferida la concentración total de iones metálicos de la solución es entre 0,5 y 2,5 M.

Preferiblemente la sal de tierra rara comprende al menos un elemento que se selecciona entre Y, La,

Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu o cualquiera de sus combinaciones. Más preferiblemente la sal es de Y, Gd, Eu, Dy o cualquiera de sus combinaciones. El contraión de dicha sal de tierra rara o de itrio se encuentra entre los monofluorocarboxilatos, difluorocarboxilatos, trifluoroacetatos, carboxilato no fluorado o combinaciones de éstos. Aún más preferiblemente, la sal de tierra rara o de itrio es un trifluoroacetato. El metal alcalino alcalinotérreo en una realización preferida se selecciona entre Ba, Sr, Ca o cualquiera de sus combinaciones, y en una relación más preferida el metal alcalinotérreo es Ba. En una realización más preferida la sal del alcalinotérreo es un carboxilato no fluorado.

Preferiblemente la sal del metal de transición es de Cu, y más preferiblemente la sal del metal de transición es un carboxilato no fluorado.

En una realización preferida la solución comprende al menos un disolvente que se selecciona entre ácido acético, acetona, acetonitrilo, benceno, 1-butanol, 2-butanol, 2-butanona, pentanona, alcohol t-butílico, tetracloruro de carbono, clorobenceno, cloroformo, ciclohexano, 1,2-dicloroetano, dietil éter, dietilenglicol, dietilén glicol dimetil éter, 1,2-dimetoxietano, dimetiléter, dimetil-formamida, dimetilsulfóxido, dioxano, etanol, acetato de etilo, etilenglicol, glicerina, heptano, triamida, hexano, metanol, metil t-butiléter, diclorometano, N-metil-2-pirrolidina, N-metilpirrolidina, nitrometano, pentano, éter del petróleo, 1-propanol, 2-propanol, piridina, tetrahydrofurano, tolueno, trietilamina, o-xileno, m-xileno, p-xileno y cualquiera de sus combinaciones, siendo en una realización más preferida metanol, etanol, isopropanol o cualquiera de sus combinaciones, y en una realización aún más preferida etanol.

La solución preferiblemente va a comprender al menos un aditivo estabilizante constituido por cadenas carbonadas funcionalizadas con grupos alcohol, amino, éter, y carbonilo aislados o con combinaciones de los mismos o formando parte de cadenas poliméricas. Cuando es un aminoalcohol es más preferiblemente trietanolamina y cuando es una urea se usa más preferiblemente N,N-dimetilurea. Aún más preferiblemente el aditivo estabilizante se adiciona a la solución en una proporción del 2 al 20% en peso.

La reducción de la cantidad de flúor presente en el proceso estándar trae como consecuencia la disminución de gases tóxicos y corrosivos, con lo que facilita la aplicación industrial del proceso.

La presencia de aditivos en la solución inicial hace a la cinta superconductora menos sensible frente a condiciones ambientales como la humedad. En consecuencia, es estable en tiempos largos de almacenamiento, y los requerimientos ambientales para su deposición disminuyen respecto a las condiciones usuales descritas.

El procedimiento de la presente invención está caracterizado porque preferiblemente comprende la descomposición y crecimiento cristalino del producto depositado. Dicho tratamiento térmico se va a efectuar en una única etapa, más preferiblemente a una temperatura entre 70 y 900°C. Y aún más preferiblemente dicho tratamiento se caracteriza por llevarse a cabo en un horno en atmósfera controlada y comprende: un primer calentamiento que se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno, con una presión de vapor de agua entre 7 y 100 mbar y una presión de oxígeno entre 0,1 y 1 mbar, hasta una temperatura entre 750 y 820°C; y un

segundo calentamiento a una temperatura entre 300 y 500°C a una presión de oxígeno de 1 bar durante un periodo de tiempo inferior a 8 h, seguido de un enfriamiento hasta temperatura ambiente.

5 El procedimiento tiene lugar en una sola rampa de temperatura de 5 a 100°C/min hasta la temperatura de 750 a 820°C.

De este modo, la descomposición o pirólisis de las sales metalorgánicas de partida y el crecimiento posterior de la estructura cristalina que da lugar a la capa superconductora tienen lugar en una sola etapa. Ello conlleva una simplificación global del proceso y una disminución de los tiempos de tratamiento para su posible aplicación a gran escala.

15 El material superconductor va a tener preferiblemente una composición  $AA'_2Cu_3O_{7-x}$ , donde A es una tierra rara o Y (itrio), A' es un alcalino térreo y x está entre 0 y 1, donde más preferiblemente A se selecciona entre Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu o cualquiera de sus combinaciones, siendo aún más preferiblemente a itrio. Por otra parte, A' se selecciona más preferiblemente entre Ba, Sr, Ca y cualquiera de sus combinaciones, siendo aún más preferiblemente A' bario.

20 Preferiblemente el material superconductor tiene fórmula una fórmula  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , donde x está entre 0 y 1.

La solución en una realización preferida se deposita sobre un sustrato monocristalino o con textura biaxial, y en una realización más preferida el sustrato se selecciona entre: una sal u óxido de una tierra rara; una sal u óxido de un alcalino térreo; una sal u óxido de un metal de transición, y cualquiera de sus combinaciones; y en una realización aún más preferida el sustrato se selecciona de una lista que comprende monocristales de  $SrTiO_3$ ,  $LaAlO_3$ , circonita, circonita estabilizada (YSZ), MgO, óxidos de tierras raras y cintas metálicas biaxialmente texturadas.

30 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un material superconductor obtenible según el procedimiento descrito anteriormente en la presente invención.

Preferiblemente el material superconductor va a tener la fórmula  $YBa_2Cu_3O_7$ . Dicho material está caracterizado por poseer más preferiblemente una corriente crítica entre 2 y 4 MA/cm<sup>2</sup> a 77 K y en ausencia de campo magnético externo, esto es, con el campo magnético producido por la propia muestra o autocampo.

50 En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a una solución que comprende al menos una sal de una tierra rara o de itrio, al menos una sal de un metal alcalinotérreo, y al menos una sal de un metal de transición, con un contenido en flúor en la solución de dichas sales menor del 10% en peso.

55 En una realización preferida dichas sales comprenden además un aditivo estabilizante como los descritos anteriormente.

60 Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al uso de la solución para la obtención de un material superconductor.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y

dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

### Descripción de las figuras

Fig. 1. Tratamientos térmicos de las soluciones anhidras estándar.

Fig. 2. Tratamientos térmicos de la solución modificada con bajo contenido en flúor.

Fig. 3. Imagen de SEM de una capa de YBCO crecida a partir de la solución modificada con bajo contenido en flúor.

### Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la especificidad y efectividad del procedimiento para la obtención de materiales superconductores a través del uso de una solución de precursores metalorgánicos con un menor contenido en flúor.

#### Ejemplo I

Se preparó una solución de 50 ml de trifluoroacetato de Y, 2,4-pentadionato de Ba y acetato de Cu con una concentración total de metales de 1,5 M (relación Y:Ba:Cu de 1:2:3). Para ello se pesaron 5,35 g ( $1,25 \times 10^{-2}$  moles) de Y(TFA)<sub>3</sub>, 10,59 g ( $2,5 \times 10^{-2}$  moles) de Ba(acac)<sub>2</sub> y 6,81 g ( $1,75 \times 10^{-2}$  moles) de Cu (AcO)<sub>2</sub> previamente secados durante 16 horas en una estufa de vacío a 70°C. Las sales se disolvieron en 20 ml de metanol y sobre la mezcla se adicionaron 10 mL ( $7,5 \times 10^{-2}$  moles) de trietanolamina (TEA) ajustándose el volumen final a 50 mL con metanol.

Esta solución se depositó por una técnica de *spin coating* en un sustrato monocristalino de LaAlO<sub>3</sub> de dimensiones 5x5 mm, grosor 0,5 mm y orientación (100). A continuación se realizó el tratamiento térmico para conseguir la formación de la fase YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Se trabajó con un horno al que se le aplicó una subida rápida de temperatura (25°C/min) hasta llegar a temperaturas en el rango 790-815°C. Dicha temperatura se mantuvo durante 180 minutos (los 30 últimos minutos en seco) y luego se aplicó una rampa descendente a una velocidad de 2,5°C/min hasta la temperatura ambiente. En este caso se utilizó una presión de 0,2 mbar de O<sub>2</sub> y 7 mbar de presión de agua. El flujo del gas fue el permitido por el controlador másico de flujo utilizado (Bronkhorst High-Tech) para realizar la mezcla, con un rango de 0,012 a 0,6 l/min para el N<sub>2</sub> y de entre 0,006 y 0,03 l/min para el O<sub>2</sub>. Sin sacar la muestra del horno, se realizó la oxigenación de dicha muestra utilizando la misma atmósfera seca. Se subió a 450°C, se cambió el gas portador por O<sub>2</sub> seco a 1 bar de presión y se mantuvo a esta temperatura por un tiempo de 90 minutos. A conti-

nuación se realizó una rampa descendente a 300°C/h hasta temperatura ambiente. La capa resultante es de aproximadamente 275 nm de espesor.

La caracterización de la muestra se realizó mediante difracción de rayos X, imágenes de SEM, y mediciones de la corriente crítica a 77 K y autocampo ( $J_c = 3,6 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup>). Como valores de referencia, se caracterizó la dependencia de la corriente crítica en función del campo magnético aplicado perpendicular al sustrato a 65 K. Se encontró que  $J_c = 0,45 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup> a 65 K y H=1 T.

#### Ejemplo II

En un vial con tapón tipo septum se pesaron 6,60 g de N,N-dimetilurea ( $7,5 \times 10^{-2}$  moles) y sobre ellos se adicionaron 20 ml de la solución metanólica de YBCO preparada como en el ejemplo I, se agitó la mezcla a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro de 0,45 μm. La mezcla así preparada se conservó en atmósfera de Ar.

A partir de esta solución de sales de Y, Ba y Cu, que contenía un 20% de N,N-dimetilurea se realizó su depósito en un sustrato de LAO en las mismas condiciones que las indicadas en el Ejemplo I. Con la muestra depositada se realizó el tratamiento térmico descrito en el Ejemplo I para conseguir la formación de la fase de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. La capa resultante es de 200 nm de espesor. La muestra se caracterizó por microscopía electrónica de barrido y por difracción de rayos X (Fig. 3).

#### Ejemplo III

El mismo procedimiento descrito en el Ejemplo I donde se usa como disolvente etanol.

A partir de esta solución de sales de Y, Ba y Cu, que contenía un 20% de TEA se realizó su depósito en un sustrato de LAO en las mismas condiciones que las indicadas en el Ejemplo I. Con la muestra depositada se realizó el tratamiento térmico descrito en el Ejemplo I para conseguir la formación de la fase de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. La capa resultante es de 200 nm de espesor. La muestra se caracterizó por microscopía electrónica de barrido y por difracción de rayos X (Fig. 3).

#### Ejemplo IV

El mismo procedimiento descrito en el Ejemplo II donde se usa como disolvente etanol.

A partir de esta solución de sales de Y, Ba y Cu, que contenía un 20% de TEA se realizó su depósito en un sustrato de LAO en las mismas condiciones que las indicadas en el Ejemplo I. Con la muestra depositada se realizó el tratamiento térmico descrito en el Ejemplo I para conseguir la formación de la fase de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. La capa resultante es de 200 nm de espesor. La muestra se caracterizó por microscopía electrónica de barrido y por difracción de rayos X (Fig. 3).

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de un material superconductor, que comprende la deposición de una solución precursora que comprende al menos una sal de una tierra rara o itrio, al menos una sal de un metal alcalinotérreo y al menos una sal de un metal de transición, **caracterizada** porque la proporción máxima de flúor es del 10% en peso respecto a la suma de sales precursoras.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la concentración total de iones metálicos de la solución es entre 0,5 y 2,5 M.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la sal de tierra rara comprende al menos un elemento que se selecciona entre Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu o cualquiera de sus combinaciones.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, donde la sal es de Y, Gd, Eu, Dy o cualquiera de sus combinaciones.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, donde la sal de la tierra rara o de itrio se selecciona entre monofluorocarboxilato, difluorocarboxilato, trifluoroacetato, carboxilato no fluorado o combinaciones de los mismos.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde la sal de tierra rara o de itrio es trifluoroacetato.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el metal alcalinotérreo se selecciona entre Ba, Sr, Ca y cualquiera de sus combinaciones.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, donde el metal alcalinotérreo es Ba.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, donde la sal del metal alcalinotérreo es un carboxilato no fluorado.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el metal de transición es Cu.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde la sal del metal de transición es un carboxilato no fluorado.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde la solución comprende al menos un disolvente que se selecciona entre ácido acético, acetona, acetonitrilo, benceno, 1-butanol, 2-butanol, 2-butanona, pentanona, alcohol t-butílico, tetracloruro de carbono, clorobenceno, cloroformo, ciclohexano, 1,2-dicloroetano, dietil éter, dietilenglicol, dietilén glicol dimetil éter, 1,2-dimetoxietano, dimetiléter, dimetil-formamida, dimetilsulfóxido, dioxano, etanol, acetato de etilo, etilenglicol, glicerina, heptano, triamida, hexano, metanol, metil t-butiléter, diclorometano, N-metil-2-pirrolidinona, N-metilpirrolidina, nitrometano, pentano, éter del petróleo, 1-propanol, 2-propanol, piridina, tetrahidrofurano, tolueno, trietilamina, o-xileno, m-xileno, p-xileno y cualquiera de sus combinaciones.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde la solución comprende al menos un disolvente que se selecciona entre metanol, etanol, isopropanol y cualquiera de sus combinaciones.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, donde el disolvente es etanol.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde la solución comprende al menos un aditivo estabilizante constituido por cade-

nas carbonadas funcionalizadas con grupos alcohol, amino, éter, y carbonilo aislados o con combinaciones de los mismos o formando parte de cadenas poliméricas.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, donde el aditivo se selecciona de la lista que comprende aminoalcoholes, aminoácidos, ureas o cualquiera de sus combinaciones.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, donde el aminoalcohol es trietanolamina.

18. Procedimiento según la reivindicación 16, donde la urea es N,N-dimetilurea.

19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, donde el aditivo estabilizante se añade a la solución en una proporción del 2 al 20% en peso.

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque comprende la descomposición y crecimiento cristalino del producto depositado.

21. Procedimiento según la reivindicación 20, donde la descomposición y crecimiento cristalino tienen lugar entre 70 y 900°C.

22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 ó 21, caracterizado porque la descomposición y el crecimiento cristalino se lleva a cabo en un horno en atmósfera controlada y comprende: un primer calentamiento que se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno, con una presión de vapor de agua entre 7 y 100 mbar y una presión de oxígeno entre 0,1 y 1 mbar, hasta una temperatura entre 750 y 820°C; y un segundo calentamiento a una temperatura entre 300 y 500°C a una presión de oxígeno de 1 bar durante un periodo de tiempo inferior a 8 h, seguido de un enfriamiento hasta temperatura ambiente.

23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, donde el material superconductor tiene una composición  $AA'_2Cu_3O_{7-x}$ , donde A es una tierra rara o Y, A' es un alcalino térreo y x está entre 0 y 1.

24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, donde A se selecciona entre Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu y cualquiera de sus combinaciones.

25. Procedimiento según la reivindicación 24, donde A es Y.

26. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25, donde A' se selecciona entre Ba, Sr, Ca y cualquiera de sus combinaciones.

27. Procedimiento según la reivindicación 26, donde A' es Ba.

28. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 27, donde el material superconductor tiene una fórmula  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , y x está entre 0 y 1.

29. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, donde la solución se deposita sobre un sustrato monocristalino o con textura biaxial.

30. Procedimiento según la reivindicación 29, donde el sustrato se selecciona entre: una sal u óxido de una tierra rara; una sal u óxido de un alcalino térreo; una sal u óxido de un metal de transición; y cualquiera de sus combinaciones.

31. Procedimiento según la reivindicación 30, donde el sustrato se selecciona de una lista que comprende monocristales de  $SrTiO_3$ ,  $LaAlO_3$ , circona, circona estabilizada (YSZ), MgO, óxidos de tierras raras y cintas metálicas biaxialmente texturadas.

32. Un material superconductor obtenible como se

describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31.

33. Una solución que comprende al menos una sal de una tierra rara o de itrio, al menos una sal de un metal alcalinotérreo, al menos una sal de un metal de transición, con un contenido en flúor en dichas sales menor del 10%.

34. Una solución según la reivindicación 33, donde además comprende un aditivo estabilizante.

35. Uso de la solución según cualquiera de las rei-

vindicaciones 1 a 34 para la obtención de un material superconductor.

36. Un material superconductor de fórmula  $YBa_2Cu_3O_7$  obtenible como se describe en cualquier de las reivindicaciones 1 a 35.

37. El material superconductor según la reivindicación 36 caracterizado por poseer una densidad de corriente crítica entre 2 y 4 MA/cm<sup>2</sup> a 77 K y auto-campo.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

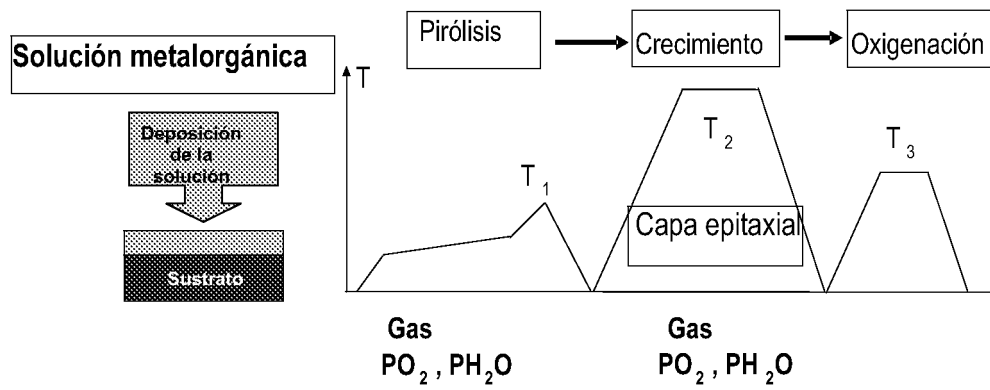


Fig. 1

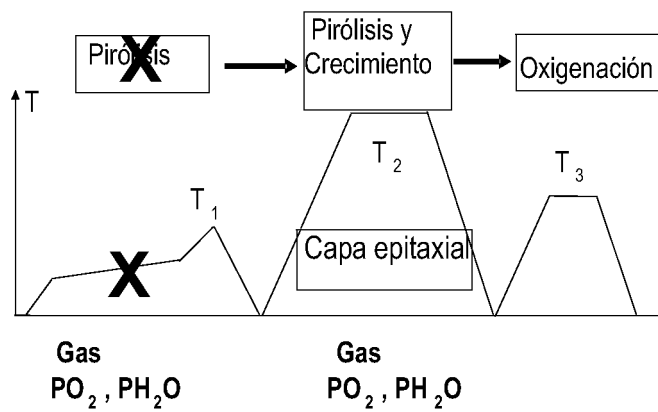


Fig. 2

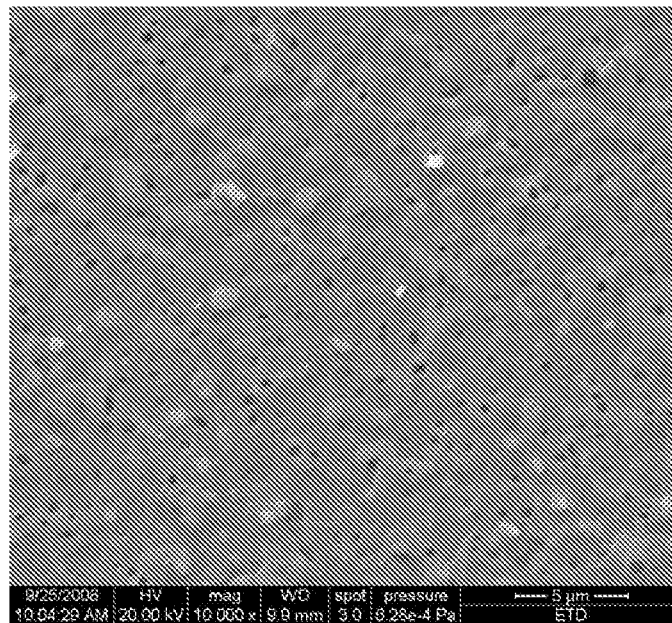


Fig. 3





OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud:200931114

②② Fecha de presentación de la solicitud: 04.12.2009

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ZHAO H. ET AL. PHYSICA C. VOL.386, PP 348-352. 15/04/2003	1-15, 19-21, 23-37
X	YAO H. ET AL. PHYSICA C. VOL.392-396, PP 941-945. 01/10/2003	1-15, 19-21, 23-37
A	SIEGAL ET AL. PHYSICA C. VOL. 399, NO. 3-4, PP 143-150. 01/12/2003	1-37
A	XU Y ET AL. PHYSICA C. VOL. 421, NO.1-4, PP 67-72. 01/05/2005	1-37

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  
29.11.2010

Examinador  
J. Peces Aguado

Página  
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**H01L39/24**(2006.01)

**C23C18/02**(2006.01)

**C01F17/00**(2006.01)

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

H01L, C23C, C01F

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.11.2010

#### Declaración

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 12-14, 16-19, 22	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-11, 15, 20, 21, 23-37	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 16-18, 22	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-15, 19-21, 23-37	<b>NO</b>

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	(ZHAO H. ET AL. PHYSICA C. VOL.386, PP 348-352)	15.04.2003
D02	(YAO H. ET AL. PHYSICA C. VOL.392-396, PP 941-945)	01.10.2003
D03	(SIEGAL ET AL. PHYSICA C. VOL. 399, NO. 3-4, PP 143-150)	01.12.2003
D04	(XU Y ET AL. PHYSICA C. VOL. 421, NO.1-4, PP 67-72)	01.05.2005

**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**

La invención de la solicitud se refiere a un procedimiento de obtención de un material superconductor mediante la deposición de una disolución precursora de sales que contienen los elementos concretos que formarán el óxido semiconductor. caracterizada porque el conjunto de sales tiene como máximo un 10% de flúor.

D01 (Zhao H. et al. PHYSICA C (Abril 2003) Vol.386, pp 348-352) propone un procedimiento en el que se deposita por spin coating una solución análoga a la de la referencia anterior para a continuación proceder a una calcinación a 400°C en atmósfera de nitrógeno húmeda con un 2% de oxígeno durante 3h. Posteriormente se realiza un calentamiento en el nitrógeno húmedo y sólo 200ppm de oxígeno hasta los 780°C a 20°C/min y desde ahí, a 3°C/min hasta los 800°C durante 70 min, y dejando una atmósfera seca al final del calentamiento. Se enfría hasta 450°C cambiando a oxígeno puro durante la rampa de enfriamiento, manteniendo los 450°C durante 60 min. antes de enfriar totalmente.

D02 (Yao H. et al. PHYSICA C (Oct.2003) Vol.392-396, pp 941-945) propone una preparación vía sol-gel de soluciones precursoras de YBCO libres de flúor en las que disuelven cantidades estequiométricas de trimetilacetato de ytrio, trimetilacetato de cobre e hidróxido de bario en un disolvente en el que se mezclan ácido propiónico y una amina. La dilución se hace con xilenos de alcoholes para obtener la viscosidad deseada de cara a una etapa de impregnación de sustrato mediante spin coating seguida de un secado a 200-250°C durante unos minutos. Estas etapas de deposición y secado se repetirán hasta conseguir una capa del espesor deseado. Una vez conseguido se realiza un calentamiento a 750-810°C en atmósfera controlada seguido de un recocido en presencia de oxígeno a 450° durante 1h.

D03 (Siegal et al. PHYSICA C (Dic. 2003) Vol. 399, No. 3-4, pp 143-150) propone una preparación de YBCO partiendo de la disolución de acetatos de Y, Cu y Ba en ácido trifluoroacético y diluido en 2-propanol y dietanolamina. La deposición se realiza mediante spin o dip coating sobre diversos sustratos para realizar una pirólisis al aire a unos 325°C en 30 segundos. A continuación se le somete a un calentamiento en diversas etapas en un horno con tubo de cuarzo a 825°C por el que fluye una atmósfera seca de nitrógeno con 0.1% de oxígeno. Al alcanzar el sustrato los 500°C se añade un 80% de humedad relativa burbujeando los gases por agua desionizada. La temperatura del sustrato seguirá subiendo hasta la temperatura final que se mantendrá durante 30 min. Posteriormente se reducirá la temperatura hasta 525°C, temperatura a la que se pasará a un 100% de oxígeno y que se mantendrá durante 30 min. para pasar a un rápido enfriamiento.

D04 (Xu Y et al. PHYSICA C (Mayo 2005). Vol. 421, No.1-4, pp 67-72) propone una solución precursora que resulta de unir dos disoluciones, una de trimetilacetato de ytrio y trimetilacetato de cobre en ácido propiónico que se neutraliza con una amina, y otra de trifluoroacetato de bario en metanol. La unión de ambas disoluciones se concentra y se filtra para impregnar el sustrato mediante spin coating. El sustrato impregnado se somete a un calentamiento en oxígeno húmedo durante 3h a 400°C y a una conversión final en atmósfera húmeda a 735°C durante 2-3h con 180ppm de O<sub>2</sub> y el resto Ar hasta 1 atm.

La reivindicación 1 de la solicitud se refiere a la deposición de un conjunto sales precursoras de tierra rara o itrio, de metal alcalinotérreo y de metal de transición con menos de un 10% en peso de flúor está netamente anticipada por las secciones experimentales de D01 y D02 pues éstos proponen que las los precursores estén libres de flúor y también proponen la presencia de itrio, un metal alcalinotérreo y un metal de transición.

La reivindicación 2 recoge una concentración total de iones metálicos de 0,5 a 2,5 M está anticipada por D01 y D02 en su extremo inferior y es una concentración habitual a la vista de D03 y D04. Por otro lado, según se desprende de la descripción, no está justificada la preferencia por ese rango de concentración, con lo que se deduce que esta reivindicación no es sino una selección arbitraria de rango y, en consecuencia, no contiene características técnicas que en unión con la reivindicación de la que depende le confiera novedad y actividad inventiva. Por otro lado, la descripción tampoco concreta cuáles son los iones metálicos y si el itrio o tierra rara también merece tal consideración, y tampoco si el mol se refiere al óxido que finalmente se obtiene de la solución, que es lo habitual en la literatura del campo técnico.

Las reivindicaciones 3 y 4 relativas a las tierras raras que, junto con el itrio, en forma de sales que se aplican en el procedimiento de la invención están anticipadas por las secciones experimentales de D01 y D02.

Las reivindicaciones 5 y 6 donde se recogen los posibles aniones de la sal de la tierra rara o itrio están anticipadas por secciones experimentales de D01 y D02.

Las reivindicaciones 7 a 11 relativas a las sales de metal de transición tanto para los cationes como para los aniones están también recogidas por las secciones experimentales de D01 y D02.

Las reivindicaciones 12 a 14 relativas al disolvente utilizado en el procedimiento carecen de actividad inventiva ya que proponen disolventes utilizados comúnmente en química y que el experto en la técnica tendría en cuenta a la hora de elegir un disolvente. Por añadidura, la descripción no refiere particulares ventajas derivadas de la utilización de estos disolventes.

En las divulgaciones de D01 y D02 se recoge la incorporación de una amina como agente estabilizante de la solución lo que es suficiente para anticipar la reivindicación 15. No así las reivindicaciones 16 a 18 relativas a opciones más concretas del aditivo estabilizante. Y aunque la descripción no aporta luz sobre el porqué de la elección de dichos aditivos frente a otros posibles, tampoco el experto en el campo los tendría por elección habitual como estabilizantes de soluciones de sales en disolventes orgánicos.

La reivindicación 19 referente a la proporción de aditivo empleado recoge unos márgenes muy amplios de los que en la descripción no se especifica ventaja asociada alguna y, por dichas circunstancias, se considera que carece de actividad inventiva.

Las reivindicaciones 20 y 21 referentes a la descomposición y crecimiento cristalino del producto depositado y de las condiciones para dicha operación, están claramente anticipadas por D01 y D02. Otras divulgaciones del estado de la técnica, como D03, D04 recogen operaciones similares.

Sin embargo, no están recogidas en el estado de la técnica las etapas del procedimiento de la reivindicación 22 en la que se establecen las condiciones de tiempo, temperatura, presión y composición de la atmósfera en las que se lleva a cabo el procedimiento. Con lo que la reivindicación 22 tiene novedad y actividad inventiva.

Las reivindicaciones 23 a 27 relativas a las opciones de la composición del material superconductor producido en función de las sales precursoras seleccionadas están recogidas en las secciones experimentales de D01 y D02.

La reivindicación 28 es una reivindicación de resultado puesto que no da a conocer las condiciones que se aplican en el procedimiento para obtener dicha composición, sino el resultado que se ha de obtener del procedimiento. En consecuencia carece de características técnicas que en unión de las reivindicaciones de las que depende le confieran novedad y actividad inventiva.

Las reivindicaciones 29 a 31 de procedimiento están anticipadas por las secciones experimentales de D01 y D02.

Las reivindicaciones 32 del producto obtenido y 33 de la solución precursora utilizada en el procedimiento, están también anticipadas por las secciones experimentales de D01 y D02.

La reivindicación 34 está anticipada por las secciones experimentales de D01 y D02 donde se recurre a aminas como compuesto estabilizante. En particular, Zhao cita expresamente que la amina mejoró la solubilidad de las sales, y que la solución resultó ser estable en contacto con el aire durante un periodo de almacenamiento de dos años.

La reivindicación 35 referente al uso de una solución precursora está también anticipada por D01 y D02.

Las reivindicación 36 referente al material superconductor obtenido está asimismo anticipada por las secciones experimentales de D01 y D02.

La reivindicación 37 referente a las propiedades del material superconductor es una reivindicación de resultado puesto que no da a conocer las condiciones que se aplican en el procedimiento para obtener un material superconductor con las referidas propiedades, sino las propiedades que se obtienen. En consecuencia, esta reivindicación carece de características técnicas que, en unión de las reivindicaciones de las que depende le confieran novedad y actividad inventiva.

En consecuencia, por los razonamientos antes mencionados, D01 y D02 anticipan las reivindicaciones 1 a 11, 15, 20, 21 y 23 a 37 (1-11, 15, 20, 21, 23-37) carecen de novedad y actividad inventiva según los artículos 6 y 8 de la Ley de Patentes.

También por los anteriores razonamientos, las reivindicaciones 12 a 14 y 19 tienen novedad pero carecen de actividad inventiva según el artículo 8 de la Ley de Patentes.

Las reivindicaciones 16 a 18 relativas a los aditivos estabilizantes utilizados en la preparación de la solución precursora y la reivindicación 22 relativa a las etapas de procedimiento de fabricación del material superconductor no están anticipadas por los citados documentos y en consecuencia tienen novedad y actividad inventiva según los artículos 6 y 8 de la Ley de Patentes.