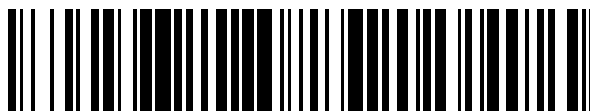


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 062**

51 Int. Cl.:
B01D 71/02 (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04788963 .9**
96 Fecha de presentación: **23.09.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1682253**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.07.2006**

54 Título: **Pila de combustible con membranas de película delgada resistente a las tensiones**

30 Prioridad:
23.09.2003 US 505547 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.09.2012

73 Titular/es:
LILLIPUTIAN SYSTEMS, INC.
3-H GILL STREET, SUITE 200
WOBURN, MA 01801, US

72 Inventor/es:
SCHAEVITZ, Samuel B.;
FRANZ, Aleksander y
BARTON, Roger W.

74 Agente/Representante:
Ponti Sales, Adelaida

ES 2 387 062 T3

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

Pila de combustible con membranas de película delgada resistente a las tensiones

Campo de la invención

5 **[0001]** La invención se refiere en general a membranas en tensión y específicamente a membranas de película delgada en tensión para las que se requiere acceso de fluido a ambos lados de la membrana.

Antecedentes

10 **[0002]** Muchas aplicaciones comerciales requieren la separación de dos fluidos, por ejemplo, gases o líquidos, mediante el uso de una membrana. La membrana se selecciona para mediar en la interacción de los dos fluidos. Por ejemplo, en un sistema de purificación de hidrógeno, la membrana puede mediar en la interacción de una corriente rica en hidrógeno a alta presión y una corriente de hidrógeno puro a baja presión. En este ejemplo, la membrana puede ser construida a partir de un material que permite la difusión de hidrógeno a una tasa superior que otros componentes de la corriente rica en hidrógeno. En otro ejemplo, una membrana en una célula de combustible puede mediar en la interacción de un fluido que contiene oxígeno con un líquido que contiene combustible. La membrana de la célula de combustible puede incluir capas múltiples que permiten que uno o más tipos de iones pasen a través de la membrana para oxidar el combustible, mientras extrae energía eléctrica a partir de esa reacción.

15 **[0003]** Para mejorar el rendimiento y disminuir el tamaño del sistema, es deseable a menudo miniaturizar sistemas que contienen membranas. Sin embargo, los materiales que pueden ser fácilmente fabricados en forma miniaturizada no siempre son compatibles con los materiales que son óptimos para la funcionalidad de la membrana. La integración de estos dos conjuntos de materiales puede resultar en tensiones considerables en la membrana. La tensión puede ser inducida, por ejemplo, por las tasas diferentes de expansión térmica de la membrana y una estructura de soporte.

20 **[0004]** Un ejemplo específico de una necesidad de miniaturización se puede encontrar en el área de las baterías y pilas de combustible. La proliferación de dispositivos electrónicos portátiles, tales como teléfonos celulares y ordenadores portátiles, ha aumentado la demanda de energía en dispositivos de almacenamiento, tales como baterías. Las pilas de combustible pueden ser utilizadas para aumentar el almacenamiento de energía disponible en comparación con las baterías. El sistema de célula de combustible, sin embargo, debe ser miniaturizado para encajar dentro de los pequeños factores de forma de baterías existentes. Un ejemplo de un tipo de célula de combustible es una celda de combustible de óxido sólido, que se sabe que tiene una alta eficiencia. Una técnica común de miniaturización emplea sustratos de silicio (Si) y tecnologías de fabricación de circuitos integrados. El silicio se expande a una velocidad de aproximadamente 4 micrómetros por metro por grado centígrado ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$). Las pilas de combustible de óxido sólido convencionales utilizan materiales que se expanden a una velocidad de aproximadamente $10\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, y operan a temperaturas de aproximadamente 800°C . La combinación de una membrana de pila de combustible de óxido sólido convencional con la fabricación de silicio convencional puede causar una falta de coincidencia de expansión significativa de aproximadamente 0.5%, lo que conduce a membranas con tensiones muy elevadas. Los factores adicionales que contribuyen a la tensión pueden incluir la tensión intrínseca de la película delgada depositada, el esfuerzo de tracción o de compresión inducidos por sinterización u otros tratamientos térmicos, y las modificaciones químicas que inducen tensiones de tracción o compresión. Unas tensiones elevadas en las membranas de película delgada pueden causar un fallo mecánico de la película o el nivel de tensión puede indeseablemente conllevar cambios indeseables en las propiedades del material.

35 **[0005]** El diseño de las membranas de pilas de combustible, tales como zirconia estabilizada con itrio (YSZ) sobre sustratos de Si, pueden requerir que una película delgada independiente YSZ se extienda sobre un diámetro de 1 milímetro (mm) a un centímetro 1 (cm).

40 **[0006]** Ambos documentos US 2003/0012994 y EP 1,261,059 describen un conjunto de pila de combustible según el preámbulo de la reivindicación 1. Unos espesores típicos ahí descritos para las membranas de pilas de combustible están en la región de 2-3 μm . Sin embargo, estas membranas tienen un tamaño del orden de milímetros. P.Brudri y otros, "Technology of integrable free-standing yttria stabilized zirconia membranes, Thin Solid Films 346" (1999) p. 251-254 describen membranas conductoras de oxígeno soportadas en YSZ de pequeño tamaño. Estas membranas pueden fallar debido a que pueden ser flexibles o propensas al pandeo. Además, las membranas YSZ también pueden fallar cuando se enfrían en el estado de tensión debido a la propagación de grietas.

50 Resumen

[0007] La presente invención proporciona un conjunto de pila de combustible caracterizada según la reivindicación 1. La invención permite la formación de membranas de película delgada en tensión sustancialmente libres de fisuras, configuradas de modo que es posible el contacto fluido en ambos lados de las membranas.

55 **[0008]** En el caso particular de una película a tracción totalmente unida a un soporte rígido, se pueden formar fracturas de los canales o grietas con un patrón similar a una red en la película. Se observa que una distancia entre

grietas adyacentes no es aleatoria, sino que más bien tiende a agruparse cerca de una separación de fisuras característica. Este fenómeno es bien conocido en el campo de la mecánica de fracturas de películas delgadas.

5 **[0009]** La reducción de las dimensiones laterales de la película a tracción por debajo de esta separación característica entre fisuras ayuda a evitar que la película se fissure. Con el fin de producir grandes áreas activas de material tensionado, se pueden formar matrices de islas de películas en tensión .

[0010] Las técnicas existentes de formación de islas no pueden ser fácilmente adaptadas a la formación de membranas a tracción, es decir, estructuras de membrana que permiten el acceso de fluido a ambos lados de una película. El requisito de contacto de fluidos significa que las membranas en tensión no pueden ser dispuestas sobre las estructuras de apoyo sólidas.

10 **[0011]** En el caso particular de una membrana comprimida, la falta de una estructura de soporte puede resultar en la expansión y deformación de la membrana. Esta deformación puede ser indeseable para diversas aplicaciones, y también puede causar grietas en la membrana.

15 **[0012]** Proporcionar una buena adhesión al sustrato de tal manera que la energía de enlace sea mayor que la energía en el material tensionado puede ayudar a evitar el fallo de compresión. Sin embargo, esta técnica existente de adhesión mejorada no puede ser fácilmente adaptada a la formación de membranas tensionadas.

20 **[0013]** Una estructura de acuerdo con la invención es una pequeña membrana a tracción que tiene sólo un ligero solapamiento con una estructura de soporte, es decir, una rejilla de soporte. Las dimensiones totales del material sometido a esfuerzos, incluyendo las áreas autoportante y unida, están diseñadas para ser lo suficientemente pequeña para que sea poco probable que la membrana se fracture en tensión. Las dimensiones permitidas para una membrana a tracción están dictadas por la separación característica de las fisuras. Los materiales en la interfase de unión, es decir, la rejilla de soporte, afectan a la separación característica de las fisuras, y por lo tanto, también afectan a las dimensiones permitidas de la membrana.

25 **[0014]** En una realización, el área activa disponible se incrementa mediante la construcción de islas dispuestas de tal manera que el espaciado entre las islas es relativamente pequeña. Esta realización puede ser denominada como "pre-fisurado" de la película debido a las similitudes entre las separaciones intencionales y las grietas las que se formarían si no fuera por la creación de las separaciones. La estructura de soporte puede ser una rejilla de soporte alineada bajo los espacios con un pequeño solapamiento con la película estresada. La estructura de soporte puede ser una rejilla de soporte alineada bajo los espacios con un pequeño solapamiento con la película estresada.

30 **[0015]** Otra estructura de acuerdo con la invención es una membrana pequeña a compresión que está unida al material de soporte. Las dimensiones permisibles de la zona exenta de la película están diseñadas de acuerdo con reglas de diseño que se presentan a continuación de modo que sea poco probable que la membrana se abombe en la compresión.

35 **[0016]** En una realización, se proporciona una rejilla de soporte a la que la membrana puede estar unida, y se proporciona un método para formar un sellado adecuado alrededor de un borde exterior de la membrana. La rejilla de soporte, incluyendo un material tal como nitruro de silicio rico en silicio, ayuda a proporcionar rigidez a la estructura de la membrana, así como a reducir la probabilidad de deformación. Una isla pequeña de material tensionado de película delgada está rígidamente unida a un material de soporte sobre un anillo alrededor cerca de un borde exterior de la isla. También pueden unirse otras áreas situadas a lo largo de la película.

40 **[0017]** En una realización, el área activa disponible se incrementa mediante la construcción de membranas a compresión dispuestas de tal manera que el espacio entre las membranas es relativamente pequeño. Las membranas adyacentes pueden formarse a partir de una sección continua de material de película delgada. Las dimensiones de la estructura de soporte están diseñadas de acuerdo con reglas de diseño que se presentan a continuación de modo que sea poco probable que la estructura de soporte se combe en la compresión.

45 **[0018]** Una tercera estructura de acuerdo con la invención combina las características de los dos estructuras anteriores para acomodar las membranas que pueden estar bajo tensión de tracción y compresión en diferentes condiciones de operación, tiempos o lugares. Esta estructura es una pequeña membrana tensionada que tiene sólo un ligero solapamiento con la estructura de soporte, es decir, una rejilla de soporte. Las dimensiones totales del material sometido a esfuerzos, incluyendo áreas autoportantes y unidas, están diseñadas para ser lo suficientemente pequeñas como para que sea poco probable que la membrana se fracture en tensión de acuerdo con las reglas de diseño de tracción que se presentan más abajo. Las dimensiones permisibles para la apertura de apoyo se basan en las dimensiones calculadas utilizando las reglas de diseño de compresión que se presentan a continuación. Los materiales en la interfase de unión, es decir, la rejilla de soporte, afectan a la separación característica de las fisuras, y por lo tanto, también afectan a las dimensiones permitidas de la membrana.

55 **[0019]** Las membranas de la invención pueden ser diseñadas para sobrevivir a ciclos térmicos repetidos. Estas membranas pueden ser, por ejemplo, membranas de pilas de combustible de sistema micro-electro-mecánico (MEMS) basadas en óxido sólido.

- 5 [0020] En un aspecto, la invención se caracteriza por una estructura que incluye un soporte que define una primera abertura, y una primera membrana de película delgada a tracción dispuesta para ocluir la primera abertura, estando en contacto la primera membrana de película delgada en tensión con al menos una primera porción del soporte. La primera membrana de película delgada a tracción incluye un material de membrana que tiene un espaciado característico de fisura mayor que la mitad de una dimensión de la primera membrana de película delgada en tensión.
- 10 [0021] Se pueden incluir una o más de las siguientes características. El soporte puede definir una segunda abertura adyacente a la primera abertura, incluyendo también la estructura una segunda membrana de película delgada a tracción dispuesta para ocluir la segunda abertura, estando la segunda membrana de película delgada a tracción en contacto al menos una segunda porción del soporte. La segunda membrana de película delgada a tracción puede incluir el material de membrana y la separación característica de las fisuras es mayor que la mitad de una dimensión de la segunda membrana de película delgada a tracción.
- 15 [0022] Una distancia entre las aberturas primera y segunda puede ser menor que la dimensión mínima de cada abertura.
- 20 [0023] La membrana puede estar dispuesta en una matriz y la matriz puede incluir una pluralidad de membranas de película delgada en tensión y aberturas. Una forma de la abertura puede ser hexagonal, cuadrada, triangular, o circular. Una parte de sección transversal del soporte puede definir una primera estantería y una extensión, y la membrana de película delgada en tensión puede contactar una parte de la primera estantería. La parte de sección transversal del soporte puede definir una segunda estantería dispuesta en paralelo con la primera estantería, y la membrana de película delgada en tensión puede contactar una parte de la segunda estantería. El espaciado de fisura característico es menor que 1 mm. La membrana de película delgada en tensión puede estar dispuesta en un sistema electroquímico, por ejemplo, una pila de combustible de óxido sólido, o en un sistema de separación de hidrógeno basado en membranas.
- 25 [0024] La membrana de película delgada en tensión puede incluir un material tal como cobre, níquel, paladio, platino, renio, carburo de silicio, nitruro de aluminio, un óxido y / o combinaciones de los mismos. El óxido puede ser, por ejemplo, un óxido de aluminio, cerio, cromo, cobalto, hafnio, hierro, lantano, magnesio, manganeso, samario, escandio, silicio, estroncio, titanio, iterbio, itrio, praseodimio circonio, y / o combinaciones de los mismos.
- 30 [0025] Según otro aspecto, la invención se refiere a la estructura que incluye un soporte que define una primera abertura que tiene una dimensión abertura mínima, y una primera membrana de película delgada en tensión de compresión dispuesta para ocluir la primera abertura, estando en contacto la primera membrana de película delgada en tensión con al menos una primera porción del soporte. La primera membrana de película delgada en tensión de compresión incluye un material de membrana, la relación de aspecto crítico para pandeo es menor que una relación de una mitad de la dimensión de la primera abertura mínima a un espesor de la membrana de película delgada en tensión, y, la relación de aspecto crítico para pandeo es menor que una relación de diez veces la dimensión mínima de la primera abertura con respecto al espesor de la membrana de película delgada en tensión.
- 35 [0026] Se pueden incluir una o más de las siguientes características. El soporte puede definir una segunda abertura adyacente a la primera abertura, y una segunda membrana de película delgada en tensión de compresión puede estar dispuesta para ocluir la segunda abertura, contactando la segunda membrana de película delgada en tensión al menos una segunda porción del soporte. La segunda membrana de película delgada en tensión de compresión puede incluir la material de membrana, en el que una relación entre la dimensión de la primera abertura con respecto al espesor de la membrana de película delgada en tensión, no es mayor que 40.
- 40 [0027] Una distancia entre las aberturas primera y segunda puede ser menor que la dimensión mínima de cada abertura.
- 45 [0028] La membrana puede estar dispuesta en una matriz, incluyendo la membrana una pluralidad de primeras membranas de película delgada en tensión y aberturas, y una relación de aspecto crítico para pandeo de la matriz es menor que la relación de una dimensión mínima de la matriz con respecto al espesor eficaz de la matriz. La relación de aspecto crítico para pandeo del material de membrana puede ser menor que 40: 1. La forma de la abertura puede ser, por ejemplo, hexagonal, cuadrada, triangular, o circular. Una parte de sección transversal del soporte puede definir una primera estantería y una extensión, y la membrana de película delgada en tensión puede contactar una parte de la primera estantería. La parte de sección transversal del soporte puede definir una segunda estantería dispuesta en paralelo con la primera estantería, y la membrana de película delgada en tensión puede contactar una parte de la segunda estantería.
- 50 [0029] El espaciado de fisura característico es menor que 1 mm. La membrana de película delgada en tensión puede estar dispuesta en un sistema electroquímico, por ejemplo, una pila de combustible de óxido sólido, o en un sistema de separación de hidrógeno basado en membranas.
- 55 [0030] La membrana de película delgada en tensión puede incluir un material tal como cobre, níquel, paladio, platino, renio, carburo de silicio, nitruro de aluminio, un óxido y / o combinaciones de los mismos. El óxido puede ser,

por ejemplo, un óxido de aluminio, cerio, cromo, cobalto, hafnio, hierro, lantano, magnesio, manganeso, samario, escandio, silicio, estroncio, titanio, iterbio, itrio, praseodimio circonio, y / o combinaciones de los mismos.

5 **[0031]** Según otro aspecto, la invención se refiere a la estructura que incluye un soporte que define una primera abertura, y una primera membrana de película delgada en tensión que comprende una material de membrana dispuesta para ocluir la primera abertura, contactando la primera membrana de película delgada en tensión al menos una primera porción del soporte. Según una primera condición de funcionamiento, la primera membrana de película delgada en tensión está a tracción y según una segunda condición de funcionamiento, la primera membrana de película delgada en tensión está a compresión.

10 **[0032]** Según otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para formar un conjunto de pila de combustible según la reivindicación 19.

[0033] Se pueden incluir una o más de las siguientes características. Se puede proporcionar un sustrato, formar el soporte incluye formar el soporte en al menos una región de un sustrato, y la membrana de película delgada en tensión contacta tanto el soporte como el sustrato. Al menos una parte del sustrato se puede retirar. Se puede depositar un material adicional sobre la membrana de película delgada en tensión.

15 **[0034]** Formar el soporte puede incluir formar una capa de sacrificio sobre el sustrato, que define una cavidad en el sustrato y la capa de sacrificio, rellenar al menos parcialmente la cavidad con un material de soporte, y retirar al menos una parte de la capa de sacrificio para exponer al menos una parte de una superficie superior del material de soporte.

20 **[0035]** Lo anterior y otras características y ventajas de la invención, así como la invención misma, se comprenderán mejor a partir de la descripción y los dibujos que siguen.

Breve descripción de los dibujos

[0036] Las figuras 1-11 G son vistas esquemáticas en sección transversal y vistas en planta de la fabricación de una realización de la invención y vistas esquemáticas en planta de máscaras utilizadas en este;

La figura 12 es una vista esquemática en sección transversal de una realización de la invención;

25 Las figuras 13a-13b son unas vistas esquemática de una realización de la invención en uso con un sistema electroquímico y una pila de combustible de óxido sólido, y

La figura 14 es una vista esquemática de una realización de la invención en uso con un sistema de separación de hidrógeno.

30 **[0037]** Los dibujos no están necesariamente a escala, se hace énfasis en la ilustración de los principios de la invención. Las ventajas de la invención pueden entenderse mejor con referencia a la descripción tomada en conjunción con los dibujos adjuntos.

Descripción detallada

35 **[0038]** Una estructura de película delgada en tensión puede fabricarse de acuerdo con el flujo de proceso siguiente. Con referencia a la figura 1, un sustrato 10 puede incluir un material semiconductor, tal como silicio pulido por las dos caras, y puede tener un diámetro de, por ejemplo, aproximadamente 100 mm (mm) (no mostrado) y un espesor a de, por ejemplo, aproximadamente 50-500 μm . Una capa de sacrificio 20 se forma sobre el sustrato 10. La capa de sacrificio puede incluir un material dieléctrico, tal como dióxido de silicio (SiO_2). Según una realización, la capa de sacrificio 20 puede ser crecida tanto una parte delantera 12 y una parte trasera 14 del sustrato 10 mediante, por ejemplo, oxidación por vapor. La oxidación por vapor puede llevarse a cabo en, por ejemplo, en un sistema de horno disponible de Tystar Corporation, con sede en Torrance, CA, en un ambiente de vapor a 1050 $^{\circ}\text{C}$. La capa de sacrificio 20 puede tener un espesor t1 suficientemente grueso para permitir la formación subsiguiente de costillas 120 (véase, por ejemplo, la Figura 8) que tienen una altura por lo menos igual a un espesor de la membrana de película delgada en tensión 190 formada posteriormente (véase, por ejemplo, la Figura 11A). El espesor t1 de la capa de sacrificio puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 2 μm .

45 **[0039]** Haciendo referencia a las Figuras 2A-2D, se define un patrón de rejilla 30 en la capa de sacrificio 20 y el sustrato 10 mediante, por ejemplo, fotolitografía y grabado. Una capa fotosensible 40 se hace girar en, expuesta, y desarrollada a lo largo de la capa de sacrificio 20. La capa fotosensible tiene un espesor t2 que es lo suficientemente gruesa para resistir su posterior procesamiento, por ejemplo, t2 puede ser de aproximadamente 2 μm . El patrón de rejilla 30, tal como inicialmente se ha definido por la definición de un patrón en la capa fotoresistiva 40, puede incluir una abertura 45 que tiene una anchura w1 de, por ejemplo, aproximadamente 1.5 μm . La anchura w1 de la abertura 45 se selecciona de tal manera que la estructura de soporte rejilla definida posteriormente 90 (véase, por ejemplo, la Figura 11A) proporcionará rigidez suficiente sin reducir drásticamente el área activa de las membranas 190 (véase, por ejemplo, La Figura 11A).

5 **[0040]** El patrón de rejilla 30 se define mediante una máscara de rejilla 46 para hacer de patrón de la capa fotoresistente 40. La máscara de rejilla 46 incluye un patrón de rejilla de máscara 47 que define una pluralidad de células 48. El patrón de rejilla de máscara puede tener una longitud L de, por ejemplo, aproximadamente 750 μm y una altura h0, por ejemplo, de aproximadamente 750 μm . Cada celda puede tener una forma geométrica, es decir, un hexágono, con una distancia do entre lados paralelos de, por ejemplo, 10 a 40 μm , de conformidad con las reglas de diseño que se presentan a continuación. Una pluralidad de células puede formar un patrón de panel, según lo definido por el patrón de rejilla de máscara. La máscara de rejilla puede definir una matriz que tiene una altura h1 y una longitud l1 de, por ejemplo, aproximadamente 10 mm cada una.

10 **[0041]** Haciendo referencia también a la Figura 3, después de definir la capa fotoresistente 40, se retiran las porciones 50 de la capa de sacrificio 20 expuesta por las aberturas 45 en la capa fotoresistente 40, por ejemplo, por grabado en seco. El grabado en seco puede realizarse, por ejemplo, por grabado por iones reactivos (RIE) en un sistema de ataque químico, tales como el sistema AMT 8100, fabricado por Applied Materials, Santa Clara, CA, con una receta de ataque químico apropiada para la composición de la capa de sacrificio, por ejemplo, una receta de ataque químico de óxido. Este ataque químico puede ser un ataque químico anisotrópico que define una pluralidad de aberturas 60 en la capa de sacrificio 20 que tiene una anchura w2 que es aproximadamente igual a w1, por ejemplo, aproximadamente 1.5 μm .

20 **[0042]** Con referencia a la Figura 4, después del grabado a través de la capa de sacrificio 20, se realiza un ataque químico isotrópico, que se extiende en el sustrato 10 para formar una pluralidad de depresiones 70. Según una realización en la cual se forma el sustrato de Si, este ataque químico isotrópico puede ser un grabado con hexafluoruro de azufre (SF6) realizado durante 60 a 300 segundos, por ejemplo, por un sistema Multiplex, fabricado por Surface Technology Systems, Wales, United Kingdom. Esta etapa de ataque químico define unas depresiones 70 en un sustrato, donde las depresiones tienen una profundidad d1 de, por ejemplo, aproximadamente 3 - 4 μm y una anchura w3 de aproximadamente 8 μm . La profundidad d1 y la anchura w3 se seleccionan de tal manera que la rejilla de soporte 90, posteriormente formada en parte en las depresiones 70 (ver la figura 11A), proporciona un apoyo adecuado para las membranas de película delgada en tensión 190 posteriormente formadas (ver la figura 11A) sin reducir excesivamente una área activa de estas membranas 190.

30 **[0043]** Con referencia a la Figura 5, el ataque químico isotrópico en el sustrato 10 es seguido por un ataque químico anisotrópico para definir una pluralidad de extensiones 80 de las depresiones 70. Las extensiones 80 pueden ser trincheras definidas en el sustrato. Las extensiones pueden estar formadas por, por ejemplo, un ataque químico anisotrópico en un sistema tal como el sistema multiplex. En una realización en la que el sustrato 10 contiene silicio, un grabado adecuado puede ser una receta que utiliza química SF6 y octafluorociclobutano (C4F8). Un procedimiento para grabar anisotrópicamente silicio se describe en, por ejemplo, la Patente americana 5,501,893. Las extensiones 80 pueden tener cada una una profundidad d2 de, por ejemplo, aproximadamente 30 - 40 μm . La profundidad d2 de las extensiones 80 se selecciona de tal manera que el material depositado posteriormente en las extensiones 80 (véase más adelante) proporciona un apoyo suficiente, utilizando las reglas de diseño para membranas de película delgada en tensión a compresión presentadas más abajo, a la membrana de película delgada en tensión formada posteriormente, pero suficientemente superficial para que el flujo de gas en la membrana no se vea obstaculizado. Para algunas realizaciones con membranas de película delgada en tensión a tracción, la extensión puede no ser necesaria. Después de estas etapas de grabado, se elimina la capa fotoresistente 40. El sustrato 10 puede entonces ser limpiado por, por ejemplo, una limpieza RCA seguida de, por ejemplo, una etapa de oxidación de una hora a 800°C para eliminar cualquier polímero residual. El patrón de rejilla 30, inicialmente definido por fotoresistencia 40, se define ahora por las aberturas 60, las depresiones 70, y las extensiones 80.

45 **[0044]** Con referencia a la Figura 6, una rejilla de soporte 90 se define por la deposición de un material de soporte 100 que puede ser, por ejemplo, un dieléctrico tal como nitruro de silicio o silicio-rico TiO₂, sobre la capa de sacrificio 20 y en el patrón de rejilla 30, incluidas las aberturas 60, las depresiones 70 y las extensiones, 80. El material de soporte 100 puede depositarse, por ejemplo, mediante deposición de vapor químico (CVD), por ejemplo, CVD de baja presión (LPCVD) o CVD mejorada por plasma (PECVD). El material de soporte 100 puede estar en tensión baja, por ejemplo, <300 MPa, y puede tener un espesor de t3, por ejemplo, aproximadamente 2 μm . La tensión de compresión del material de soporte 100 debe ser suficientemente baja como para evitar el pandeo de acuerdo con las reglas de diseño de compresión que se presentan a continuación. La tensión de tracción está limitada por la resistencia a la tracción del material de soporte 100. La rejilla de soporte 90 puede estar formada por un material dieléctrico para evitar cortocircuitos eléctricos en la estructura final, por ejemplo, en una realización de pilas de combustible.

55 **[0045]** Con referencia a las figuras 6 y 7, una porción superior 105 de material de apoyo 100 se elimina mediante, por ejemplo, un ataque químico en seco, tal como un ataque químico con nitruro en el sistema AMT 8100. Se puede utilizar la detección de punto extremo por aclaramiento visual, con un sobregrabado de aproximadamente 5%.

60 **[0046]** Haciendo referencia a las figuras 7 y 8, la eliminación de la porción superior 105 de material de soporte 100 expone una parte 110 de la capa de sacrificio 20. La capa de sacrificio puede ser eliminada selectivamente, por ejemplo, mediante un ataque químico húmedo. Por ejemplo, en una realización en la que la capa de sacrificio incluye óxido, puede ser eliminada por un ataque químico óxido tal como un ataque óxido tamponado (BOE) que

- 5 incluye el ácido fluorhídrico, fluoruro de amoníaco y agua. La eliminación de la capa de sacrificio puede ser seguida por una etapa de limpieza, tal como una etapa de limpieza SC-1 (NH₄OH:H₂O₂), o una limpieza RCA seguida de una oxidación húmeda durante una hora a 800 °C. La eliminación de la capa de sacrificio 20 expone una porción de la rejilla de soporte 90. Esta porción expuesta incluye una nervadura 120 que ha sido formada por la deposición de material de soporte 100 en la abertura 60 en la capa de sacrificio 20. Las nervaduras 120 definen generalmente el mismo patrón que había sido originalmente definido por la máscara 47, por ejemplo, una pluralidad de hexágonos. Las nervaduras tienen una altura h₂ aproximadamente igual a un espesor inicial t₂ de la capa de sacrificio, por ejemplo, aproximadamente 2 µm. La porción expuesta de la rejilla de soporte 90 forma una estantería 125.
- 10 **[0047]** Con referencia a la figura 9, una capa de película delgada en tensión 130 se forma sobre las nervaduras 120, las porciones expuestas de lado frontal 12 del sustrato 10, y la rejilla de soporte 90, específicamente en las depresiones 70 llenas de material de soporte 100. La capa de película delgada tensionada puede ser, por ejemplo, depositada, tal como mediante evaporación por haz de electrones. La capa de película delgada tensionada puede incluir una material de membrana que funciona como un material de electrolito, por ejemplo, YSZ, o puede incluir un material de membrana que funciona como un electrodo, como por ejemplo, un compuesto de zirconia estabilizado con níquel / itrio. YSZ es un material particularmente adecuado para su uso como electrolito en una pila de combustible de óxido sólido, ya que es un material selectivamente permeable a los iones de oxígeno a diferentes presiones parciales de oxígeno. En resumen, algunos materiales que pueden utilizarse como un material de membrana para formar la capa de película delgada en tensión incluyen cobre, níquel, paladio, platino, renio, carburo de silicio, nitruro de aluminio, un óxido tal como un óxido de aluminio, cerio, cromo, cobalto, hafnio, hierro, lantano, magnesio, manganeso, samario, escandio, silicio, estroncio, titanio, iterbio, itrio, praseodimio circonio, y / o combinaciones de los mismos. La capa de película delgada tensionada 130 puede tener un espesor t₄ de, por ejemplo, aproximadamente 2 µm.
- 15 **[0048]** El depósito de la película delgada tensionada 130 sobre las nervaduras 120 puede resultar en una formación de discontinuidades intencionales 135 en la capa de película delgada tensionada 130 cerca de las nervaduras 120. Estas discontinuidades intencionales pueden ser definidas mediante el control de la etapa de cobertura de la capa de película delgada tensionada sobre las nervaduras. Más específicamente, el revestimiento no conforme por la capa de película delgada tensionada 130 conduce a la formación de discontinuidades. Las discontinuidades intencionales alivian la tensión en la capa de película delgada tensionada, ayudando así a evitar la formación de grietas involuntarias.
- 20 **[0049]** Haciendo referencia a las figuras 10A y 10B, se define un patrón fotorresistente de liberación 140 sobre la parte trasera 14 del sustrato 10. Tal como se define por una máscara de liberación 150, el patrón fotorresistente de liberación 140 puede incluir un troquel 160 que tiene una longitud l₂ y una altura h₂ de, por ejemplo, aproximadamente 10 mm cada uno. Una porción central de la matriz puede definir un cuadrado 165 que tiene lados con una longitud de l₃, por ejemplo, aproximadamente 1,2 mm. Mediante el uso de máscara 150, se modela fotorresistente sobre la cara posterior del sustrato 14 de tal manera que la fotorresistencia 140 define un cuadrado abierto 170 opuesto a la rejilla de soporte 90.
- 25 **[0050]** Después de la definición del patrón fotorresistente de liberación, se retiran las porciones expuestas de material de soporte 100 y la capa de sacrificio 20. Ambos capas 100,20 pueden ser eliminadas por, por ejemplo, un ataque químico en seco en un sistema AMT 8100 de Applied Materials.
- 30 **[0051]** Con referencia a las figuras 11A y 11B, las porciones expuestas del sustrato 10 se retiran, por ejemplo, mediante un ataque químico húmedo. En una realización en la que el sustrato incluye sílice, un ataque químico húmedo adecuado puede ser un ataque químico con hidróxido de potasio (KOH). Esta composición graba silicio selectivamente a lo largo de ciertos planos, lo que resulta en un marco 200 con una forma de base cuadrada, de pirámide truncada, es decir, una abertura 201 creada por este ataque químico será más amplia en una porción inferior 202 en la parte trasera 14 del sustrato 10 y más estrecha en una porción superior 204 próxima a la rejilla de soporte 90. Por ejemplo, si cada uno de los lados de la abertura 170 definida por una máscara de liberación 150 tiene una longitud l₃ de, por ejemplo, aproximadamente 1.2 mm, la abertura cercana de la rejilla de soporte 90 tendrá una longitud l₄ de, por ejemplo, aproximadamente 500 µm. El marco 200 está hecho del mismo material que el sustrato 10, por ejemplo, silicio, e incluye paredes de marco 205 que tienen un espesor t₀ de, por ejemplo, aproximadamente 500 µm.
- 35 **[0052]** Haciendo referencia a las figuras 11A -11F, un resultado de las etapas de tratamiento descritas anteriormente es una estructura de membrana de película delgada tensionada compuesta 175 que tiene una rejilla de soporte 90 que define una pluralidad de aberturas 180. Cada una de las aberturas 180 puede tener una forma hexagonal, cuadrada, triangular, o circular. Una distancia d₂₀ entre las aberturas adyacentes primera y segunda 180a, 180b puede ser inferior a una dimensión mínima d₃₀ de cada abertura.
- 40 **[0053]** La capa de película delgada tensionada 130 define una pluralidad de membranas de película delgada en tensión 190, por ejemplo, capas de electrolito, dispuestas para ocluir las aberturas 180. La pluralidad de membranas de película delgada en tensión 190 puede incluir al menos una primera membrana de película delgada a tracción 190a y una segunda membrana de película delgada a tracción 190b, dispuestas para ocluir una primera abertura 180a y una segunda abertura 180b, respectivamente. Como alternativa, la pluralidad de membranas de película
- 45
- 50
- 55
- 60

delgada en tensión 190 puede incluir al menos una primera membrana de película delgada en tensión a compresión 190a y una segunda membrana de película delgada en tensión a compresión 190b, dispuestas para ocluir una primera abertura 180a y una segunda abertura 180b, respectivamente. Las membranas de película delgada en tensión (también llamadas "tejas") contactan al menos cada una una parte de la rejilla de soporte 90. La primera membrana de película delgada en tensión a tracción o a compresión puede contactar al menos una primera porción 195a del soporte y la segunda membrana de película delgada en tensión a compresión o a tracción puede contactar al menos una segunda porción 195b del soporte. La porción de la rejilla de soporte 90 en contacto con la membrana de película delgada en tensión puede ser al menos una parte de estantería 125.

[0054] La separación crítica de las fisuras y la relación de aspecto crítico para el pandeo son los valores geométricos para los que la probabilidad de fallo a través de grietas o pandeo es aproximadamente igual a la probabilidad de no formación de grietas o pandeo. En muchas aplicaciones prácticas, es deseable tener una probabilidad muy alta de no fallar. En estos casos, puede ser beneficioso añadir un factor de seguridad a la geometría. Por ejemplo, la dimensión de la membrana de película delgada en tensión puede ser hasta dos veces el espaciado crítico de fisura. En el caso de las películas a compresión, la relación de la dimensión abertura con el espesor de la membrana de película delgada en tensión puede ser no mayor que 40.

[0055] Estas consideraciones pueden ser tenidas en cuenta en la determinación de materiales y geometrías de membrana. En algunas realizaciones, cada membrana de película delgada a tracción incluye un material de membrana que tiene un espaciado de fisura característico que es mayor que una mitad de una dimensión mínima de la membrana. La dimensión mínima de la membrana está determinada por una distancia mínima entre dos lados de una forma definida por la membrana. Por ejemplo, cada membrana de película delgada en tensión puede tener la forma de un hexágono, que tiene una dimensión mínima igual a una distancia d_0 entre lados paralelos de, por ejemplo, aproximadamente 20 μm , tal como se definen por las células 48 de máscara de rejilla 46 (ver las figura 2B y 2C). Más discusión sobre separación de las fisuras característica se proporciona a continuación en la discusión de las reglas de diseño. La dimensión máxima de la membrana puede ser también menor que la longitud crítica de pandeo.

[0056] Más discusión sobre las reglas de diseño para la prevención de pandeo se proporciona a continuación bajo el encabezado de la sección "Introducción a las reglas de diseño para la tensión de compresión."

[0057] En algunas realizaciones, la membrana de película delgada en tensión puede estar a tracción en una primera condición de funcionamiento y en una segunda condición de funcionamiento, la primera membrana de película delgada en tensión puede estar a compresión.

[0058] Haciendo referencia a las figuras 11B y 11G, la estructura de membrana de película delgada en tensión 175 compuesta puede estar formada repetidamente a través del sustrato 10, creando así una matriz de membranas de película delgada en tensión que consiste en dos estructuras de celdas incrustadas que se repiten, es decir una estructura de celdas menor de membranas de película delgada en tensión compuestas 175 que incluyen las membranas de película delgada en tensión 190 dispuestas sobre la rejilla de soporte 90 y una estructura de celdas mayor 220 que incluye las membranas de película delgada en tensión compuestas 175 dispuestas en el marco 200.

[0059] La rejilla de soporte discutida más arriba resulta en un soporte que tiene una forma de "+". En una realización alternativa, se pueden omitir las nervaduras de la estructura de membranas de película delgada en tensión compuesta extendiendo la eliminación de la porción superior 105 de material de apoyo 100 de tal manera que también se elimina la nervadura. En esta realización, por lo tanto, la rejilla de soporte puede tener una forma de "T".

[0060] Será evidente para los expertos en la técnica que la rejilla de soporte puede tener una variedad de formas de sección transversal. La rejilla proporciona preferiblemente una superficie para la fijación de la membrana de película delgada en tensión. Con referencia a la Figura 12, una parte de sección transversal del rejilla de soporte 90 puede definir una primera estantería 300 y una extensión 310, y la membrana de película delgada en tensión a tracción o compresión 190 puede contactar una parte 300a de la primera estantería. La parte de sección transversal del soporte también puede definir una segunda estantería 320 dispuesta en paralelo con la primera estantería, y la membrana de película delgada en tensión pueden contactar una parte 320a de la segunda estantería. En algunas realizaciones, por ejemplo aquellas con películas a compresión, la rejilla tiene preferentemente dimensiones suficientes para proporcionar rigidez a la membrana de acuerdo con las reglas de diseño de compresión que se proporcionan a continuación. Se ha comprobado que una rejilla más profunda proporciona una mayor rigidez que una rejilla más amplia. En una realización preferida para membranas de película delgada en tensión a compresión, la relación entre la profundidad y la anchura de la reja es mayor que 10. En algunas realizaciones, por ejemplo aquellas con película a tracción, la rejilla puede no proporcionar rigidez considerable suficiente. Por ejemplo, la rejilla puede ser una película plana y delgada que se extiende desde una membrana de película delgada en tensión a una membrana de película delgada en tensión adyacente. En otras realizaciones, en particular con membranas a compresión, las discontinuidades en las membranas pueden no ser necesarias y una sola membrana puede ocluir más de una abertura, por ejemplo, dos o más aberturas pueden ser ocluidas por una sola membrana.

[0061] En algunas realizaciones de la invención, la rejilla comprende un dieléctrico. Por ejemplo, en una realización de pilas de combustible, la rejilla puede seleccionarse para ser no conductora para evitar el cortocircuito entre ánodo

y cátodo. En algunas realizaciones de la invención, la rejilla comprende una barrera de difusión. Por ejemplo, en una realización de purificación de hidrógeno, la rejilla se puede seleccionar de un material con un bajo coeficiente de difusión para los gases.

5 **[0062]** Haciendo referencia a las figuras 13a y 13b, en uso, la membrana de película delgada tensionada 190 puede estar dispuesta en un sistema electroquímico 400. Un sistema electroquímico incluye al menos un primer electrodo 410, un segundo electrodo 420 y un electrolito 430 dispuestos de modo que el paso de corriente entre los electrodos provoca una reacción química. El electrolito puede estar definido por la membrana de película delgada en tensión 190. La interacción de las especies químicas con los electrodos también genera una tensión entre los electrodos. Se pueden utilizar sistemas electroquímicos, por ejemplo, para generar energía, tales como en una pila de combustible.

10 En otras aplicaciones, se pueden utilizar sistemas electroquímicos para detectar la presencia o concentración de especies químicas distintas. La presente invención es particularmente útil para sistemas electroquímicos en los que los electrodos primero 410 y segundo 420 están en comunicación tanto con el electrolito 430 y un primer fluido 440 y segundo fluido 450 respectivamente, y es deseable para mantener la separación del fluido primero y segundo.

15 **[0063]** La membrana de película delgada en tensión puede estar dispuesta en una pila de combustible de óxido sólido. Con referencia a la figura 13b, el primer fluido 440 puede ser un combustible y el segundo fluido 450 puede ser un oxidante. El primer electrodo 410 puede ser un ánodo, el segundo electrodo 420 puede ser un cátodo, y el electrolito 430 puede ser un electrolito de pila de combustible de óxido sólido definido por una membrana de película delgada en tensión 190.

20 **[0064]** Con referencia a la figura 14, como alternativa, la membrana de película delgada en tensión 190 puede estar dispuesta en un sistema de hidrógeno basado en membranas de separación 500. Un sistema de hidrógeno basado en la membrana de separación puede incluir al menos un primer fluido 510, la membrana 190, y un segundo fluido 520, con la membrana separando los líquidos primero y segundo. El primer fluido 510 puede incluir hidrógeno y al menos un diluyente primero, con una primera relación entre una concentración de hidrógeno y una concentración de diluyente primero. La membrana 190 puede incluir un material seleccionado para ser más permeable al hidrógeno que al diluyente primero. Esta permeabilidad selectiva permite que el segundo fluido 520 tenga una segunda relación entre el hidrógeno y el primer diluyente que es superior a la primera relación. En algunos casos de membranas con selectividad muy alta, la segunda relación puede acercarse al infinito. En algunas aplicaciones, se añade un segundo diluyente al segundo fluido para transportar hidrógeno fuera de la membrana.

25

Reglas de diseño

30 **[0065]** En varias realizaciones, una estructura compuesta de membrana de película delgada en tensión puede ser sometida a una serie de tensiones durante el funcionamiento. Por ejemplo, si la tensión está causada, en parte, por falta de coincidencia de expansión térmica entre membranas de película delgada en tensión y una rejilla de soporte o entre una matriz compuesta de membrana de película delgada en tensión y el marco, la tensión variará con la temperatura.

35 **[0066]** Se proporciona un diseño para una estructura compuesta de membrana de película delgada en tensión, de tal manera que la estructura es estable durante todo el rango de tensión potencial. Generalmente, es suficiente diseñar la estructura para que sea robusta en los extremos del rango de tensiones. En realizaciones con tensión basada en expansión térmica no coincidente, los extremos suelen producirse a las temperaturas de operación más altas y más bajas. Un objeto de esta invención es producir una membrana que sea robusta tanto en compresión como en tensión.

40

[0067] Una estructura compuesta de membrana de película delgada en tensión bajo tensión excesiva puede fallar, por ejemplo, deformarse (es decir, pandearse) o fisurarse. El fallo puede producirse por compresión a través de grietas que se forman como resultado del pandeo de la membrana, por ejemplo, en el caso de una membrana YSZ sobre silicio, a temperaturas más altas. El fallo también puede producirse por la formación de grietas de tracción. El fallo también puede producirse por la formación de grietas de tracción. En una realización con membranas YSZ de película delgada en tensión y un marco de silicio, el fallo por deformación a compresión a alta temperatura por lo general puede ser inicialmente más probable que el fallo por fisura a tracción. En esta realización, sin embargo, el agrietamiento por tensión a temperaturas más bajas puede ser más probable después de muchas horas de funcionamiento del dispositivo a causa de la relajación de la tensión a temperaturas elevadas.

45

50 **[0068]** La estructura compuesta de membrana de película delgada en tensión tiene dos características que pueden aumentar la robustez de una membrana de película delgada en tensión, tal como una membrana YSZ, a tracción y a compresión. Las realizaciones que incluyen al menos una de las nervaduras (también llamadas "carriles" o "crestas") y discontinuidades de película pueden actuar como juntas de alivio de tensión, reduciendo por lo tanto la probabilidad de que se formen nuevas grietas y se evite la propagación de grietas desde una membrana de película delgada en tensión a una membrana de película delgada en tensión adyacente. Cualquier grieta que se forme, por lo tanto, queda aislada en una membrana de película delgada en tensión individual, y se impide que cause el fallo de una estructura compuesta de membrana de película delgada en tensión. La rejilla de soporte imparte rigidez a la estructura compuesta de membrana de película delgada en tensión. Esta rigidez adicional puede, en algunas

55

realizaciones, prevenir o reducir la deformación de membranas de película delgada en tensión y las estructuras compuestas de membrana de película delgada en tensión bajo tensión de compresión.

5 [0069] En algunas realizaciones, especialmente con membranas de película delgada en tensión a compresión, las discontinuidades de película pueden no ser necesarias para reducir el riesgo de grietas: Una sola membrana puede, por tanto, ocluir más de una abertura, por ejemplo, dos o más aberturas pueden ser ocluidas por una sola membrana.

10 [0070] Las estructuras compuestas de membrana de película delgada en tensión verdaderamente robustas se pueden lograr mediante la aplicación de un conjunto de reglas de diseño geométricas destinadas a evitar la ocurrencia de deformación y agrietamiento. Estas normas de diseño aplicables a diversas geometrías, se han desarrollado sobre la base de una síntesis de los conocimientos adquiridos experimentalmente a partir de una estructura compuesta de membrana de película delgada en tensión que tiene nervios, una rejilla de soporte, y una pluralidad de membranas de película delgada en tensión.

15 [0071] Estas reglas de diseño son útiles para producir membranas más robustas, por ejemplo membranas que son más capaces de tolerar ciclos térmicos, que las membranas producidas sin tomar en consideración las relaciones aquí descritas.

20 [0072] En realizaciones con membranas que tienen tasa de expansión térmica diferente de la del soporte, los ciclos térmicos de las membranas de película delgada en tensión pueden someter las membranas a estados alternos de compresión y tracción. Por ejemplo, en una realización en la que un sustrato se hace de Si y las membranas de película delgada en tensión están hechas de YSZ, los coeficientes de expansión térmica (CET) difieren significativamente: el CTE del YSZ es de aproximadamente $10 \mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$, mientras que los de Si y nitruro de silicio rico en Si es de aproximadamente $4 \mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$. Puesto que el coeficiente de expansión térmica YSZ es casi tres veces mayor que el de Si y nitruro de silicio rico en Si, una membrana caliente YSZ se expande contra la tensión de su rejilla de soporte relativamente fija y el marco de Si y se encuentra en un estado de compresión. A la inversa, una membrana que ha sido enfriada a partir de un estado relajado a su temperatura operativa se tensiona por la rejilla de soporte y el marco de soporte de Si a un estado de tracción.

25 [0073] La diferencia entre la tensión a temperatura ambiente (30 C) y a la temperatura de operación de 800 C puede expresarse como:

$$\text{Stress} = E(\alpha_x (T_2 - T_1) - \alpha_y (T_2 - T_1)) \quad (0)$$

$$= E (\alpha_{\text{YSZ}}(800-30) - \alpha_{\text{Si}} (800-30))$$

$$\approx 1200 \text{ megapascals (MPa)}$$

30

Donde:

E = módulo de Young de la membrana,

A = coeficiente de expansión térmica, y

35 T = temperatura.

[0074] En una realización, la estructura compuesta de membrana de película delgada en tensión puede soportar un cambio de 2000 MPa en el estado de tensión de la membrana de película delgada en tensión sin fallos. En algunas realizaciones, la estructura compuesta de membrana de película delgada en tensión puede soportar tensiones de tracción de hasta 800 MPa. En otras realizaciones, la estructura compuesta de membrana permanece libre de arqueado cuando se encuentra en un estado de compresión tan alto como 1200 MPa.

40 [0075] Tal como se ha descrito más arriba, la estructura de membrana de película delgada en tensión puede incluir al menos dos estructuras compuestas de celdas que se repiten incrustadas para proporcionar una rigidez adecuada a la membrana de película delgada en tensión. Las dos estructuras incrustadas pueden ser construidas con diferentes escalas de longitud, con diferentes materiales y espesores de material, que se definen en sucesivas etapas de fabricación.

45

5 **[0076]** La distancia de repetición o el diámetro de la menor de las dos redes pueden ser de sólo 10 a 40 μm , con una unidad más pequeña repetida siendo una "celda". La celda puede tener una forma hexagonal e incluye una placa de película delgada independiente YSZ o " baldosa "(también llamada " membrana de película delgada en tensión ") junto con su marco mecánico o rejilla de soporte. Las películas delgadas de YSZ tienen típicamente un espesor de 0,25 a 2 μm . Es una estructura de soporte mecánico que sostiene las baldosas de YSZ. La pared de la celda, es decir, una porción de la rejilla de soporte, puede estar formada por un dieléctrico tal como nitruro de silicio y rico en silicio y puede tener una anchura de 1-3 μm y una profundidad de 30-150 μm . La rejilla de soporte también puede incluir una estantería que puede tener una anchura de 1-5 μm . La matriz de nitruro de silicio y rico en silicio puede formar una estructura de panal abierto plana, con un lado, es decir, una parte superior, de cada celda sellada con la película delgada YSZ.

10 **[0077]** La estructura compuesta de membrana de película delgada en tensión puede ser una matriz de celdas empaquetada en dos dimensiones de membranas de película delgada en tensión Es la unidad más pequeña de repetición de una estructura mayor, es decir, una matriz compuesta de membrana de película delgada en tensión. La matriz de membrana de película delgada en tensión compuesta puede tener un diámetro de, por ejemplo, 5-100 mm. Cada elemento de la matriz compuesta de membrana de película delgada en tensión incluye su propia membrana de película delgada en tensión compuesta más una estructura mecánica que interviene adicional –el marco de "pared de membrana ". En una realización, el marco puede estar compuesto de silicio con un espesor de 50 a 500 μm . Las paredes más gruesas de marco se definen en una etapa de procesamiento, por ejemplo, una etapa de ataque químico, separada de la formación de las celdas y las paredes de celda, es decir, las membranas y la rejilla de soporte.

15 **[0078]** Se presentan dos metodologías para determinar ventajosas relaciones dimensionales entre el espesor del material de baldosa de membrana de película delgada en tensión, por ejemplo, YSZ, el espesor y la profundidad de la pared de celda, por ejemplo, nitruro de silicio rico en silicio, el diámetro de una celda, el espesor y la profundidad de la pared de membrana, y el diámetro de la membrana compuesta. El primer conjunto de relaciones se aplica a realizaciones que experimentan tensiones significativas de tracción. El segundo conjunto de relaciones se aplica a realizaciones que experimentan importantes esfuerzos de compresión. La aplicación de las relaciones aplicables a los casos de compresión, tracción, o de compresión y tracción a la vez significativas permite la formación de membranas de película delgada en tensión y matrices de membrana de película delgada en tensión compuestas sustancialmente libres de pandeo y fisura.

20 *Introducción a las reglas de diseño para tensión de tracción*

25 **[0079]** Una dimensión máxima a membrana de película delgada a tracción que puede tener sin fisurarse está determinada por el espaciado de fisura característico de la película. Una película delgada en tensión a tracción se define aquí como una película que desarrollará fisuras espontáneamente cuando las dimensiones laterales sean suficientemente anchas. La aparición de grietas depende, por ejemplo, el estado de tensión interna de la película, el espesor de la película, la rugosidad de cada superficie de la película, la adherencia de la película al sustrato, la composición, y la frecuencia y carácter de defectos en la película.

30 **[0080]** Cuando se forma una grieta en una película delgada en tensión a tracción, la tensión local en la película se alivia parcialmente, lo que reduce la probabilidad de que se forme una grieta adicional cerca de la primera grieta. El efecto combinado de la tendencia global hacia el agrietamiento y el alivio de tensión local resultante de una grieta en general hace que la distancia entre las grietas sustancialmente paralelas se agrupe en torno a una separación típica de las fisuras, con alguna dispersión en torno al espaciado de grieta característico debido a procesos aleatorios. Esta formación de grietas tiene el aspecto de un lecho de lago seco y agrietado con tamaños relativamente uniformes de zonas no agrietadas.

35 **[0081]** En algunas realizaciones, la separación de las fisuras característica puede ser anisótropo, con una frecuencia más alta en ciertas direcciones de craqueo que en otras. Una técnica para cuantificar la separación característica direccional de grieta es tal como sigue:

(A) obtener una micrografía de la película mediante, por ejemplo, un microscopio óptico de campo oscuro.

(B) Seleccionar una región de muestreo suficientemente grande para ser representativa de la película. La región puede extenderse por lo menos 10 espaciados de grieta en cada dirección, y preferentemente al menos 100 espaciados de grieta.

(C) Si hay una grieta en la región de muestreo que no termina en otra fisura, es decir, que tiene un extremo libre, con una punta, extender la grieta hasta que se cruza con otra grieta.

(D) Buscar el centro de gravedad de cada isla de película. Una isla se define como una zona de la película que está rodeada de grietas y fisuras (y fisuras extendidas en C), y que no contiene ninguna grieta. Para encontrar el centro de gravedad, una técnica es bisecar cada isla con una línea recta de manera que las mismas zonas a cada lado de la línea. Repetir la bisección con una línea perpendicular. La intersección de las dos líneas de bisección es el centro de gravedad de la isla.

(E) Etiquetar cada isla con un sistema de coordenadas uniforme de modo que pueda ser mantenida la orientación absoluta de las islas. Seccionar la micrografía a lo largo de todas las grietas de modo que las islas puedan ser desplazadas de forma independiente. Superponer todas las islas de la película alineadas con el centro de gravedad de cada película, mientras se mantiene la orientación absoluta de cada isla.

5 (F) En cada dirección, se puede encontrar la separación de las fisuras característica por el promedio del diámetro de las islas a lo largo del eje seleccionado. La desviación estándar también se puede encontrar a lo largo del eje.

[0082] Preferentemente, el diámetro de la isla, por ejemplo, una membrana de película delgada en tensión, es menor que dos veces el espaciado de fisura en todas las direcciones. Más preferentemente, el diámetro de la celda es menor que la mitad de la separación de las fisuras en todas las direcciones.

10 [0083] Las dimensiones de la membrana de película delgada a tracción están definidas por los bordes de la membrana. Los bordes pueden ser definidos por cualquier falta de uniformidad intencional en la membrana que evite o reduzca sustancialmente la transferencia de la tensión en toda la región de no-uniformidad. Más preferentemente, los bordes están definidos por una discontinuidad en el material de la membrana de película delgada en tensión. Como alternativa, el borde puede ser una junta de liberación de tensiones o una forma de inducción de grietas.

15 [0084] La invención preferentemente separa cada isla de tal manera para reducir la frecuencia de formación de grietas en cada isla y para reducir la frecuencia de la propagación de grietas entre las islas adyacentes.

20 [0085] Una estructura de acuerdo con la invención incluye islas de membranas de película delgada en tensión que son discontinuas. La distancia entre islas adyacentes se selecciona de tal manera que las islas no entran en contacto durante al menos una parte del tiempo durante la operación. El espacio entre las islas adyacentes se puede formar en algunas realizaciones por fotodefinción y ataque químico. En otra realización, el espacio se puede llenar con otro material, por ejemplo nitruro de silicio de baja tensión. En otra realización, el espacio puede estar formado mediante la inclusión de un carril sobre la rejilla de soporte y eliminando la etapa de cobertura durante la deposición del material de película delgada en tensión, dando como resultado una película discontinua sobre el carril.

25 [0086] Otra estructura de acuerdo con la invención incluye un conjunto de liberación de tensiones entre las islas adyacentes. En una realización, la junta puede tener forma de "U" de tal manera que los brazos de la "U" pueden moverse juntos o separados para aliviar la tensión. En otra realización, la articulación estar formado a partir de un material que no sea un material de película delgada en tensión.

30 [0087] Una tercera estructura de acuerdo con la invención incluye una característica diseñada para hacer que la película delgada en tensión se agriete en una ubicación controlada. En una realización, la película se puede depositar continuamente sobre una característica de escalón. Las grietas se formarán preferentemente en paralelo con la etapa y dentro de una distancia desde la etapa aproximadamente igual al espesor de película.

[0088] Preferentemente, la membrana de película delgada en tensión compuesta incluye a la estructura que separa cada isla para reducir la frecuencia de formación de grietas en cada isla y para reducir la frecuencia de la propagación de grietas entre las islas adyacentes.

35 [0089] *Introducción a las reglas de diseño para la tensión de compresión.*

40 [0090] Una dimensión máxima que una membrana de película delgada en tensión puede tener sin pandeo puede ser determinada mediante la aplicación de una fórmula de Euler para el pandeo de placas delgadas (véase la ecuación 1 más adelante). Esta ecuación ofrece una relación entre el espesor de la membrana de película delgada en tensión (t), una longitud de la membrana de película delgada en tensión (L en el ejemplo de una celda cuadrada), y máxima tensión de compresión tolerable (σ). Esta norma tiene por objeto garantizar que las membranas de película delgada en tensión permanecen libre de arco, es decir, sin pandeo.

45 [0091] Según una realización, una membrana de película delgada en tensión tiene una forma cuadrada, soportada sólo por sus bordes. Aquí una relación de aspecto crítico para pandeo, es decir, una relación entre longitud y espesor mínima que puede tolerarse antes de que ocurra el pandeo, puede ser calculada mediante la aplicación de una fórmula de Euler, por ejemplo, la ecuación 1:

$$\frac{L}{t} = \sqrt{\frac{\pi^2 E}{3(1-\nu^2)\sigma}} \quad (1)$$

Donde

L = longitud del cuadrado,

t = Espesor de la película,

ν = relación de Poisson de la película,

σ = Tensión de compresión en la película, y

E = módulo de Young de la película:

5 Esta fórmula es relativamente conservadora por el hecho de que las baldosas y las membranas están con frecuencia, al menos parcialmente, sujetas por sus bordes. La relación de aspecto crítico será mayor para bordes fijados, por lo que esta relación de L / T puede ser considerada como un límite inferior.

[0092] En esta fórmula de Euler se supone una forma cuadrada. La relación de aspecto crítico para hexágonos y otras formas varía algo, pero se espera que esté dentro del 30% de este valor.

10 **[0093]** Se puede simplificar la regla para evitar el pandeo, una relación entre diámetro y espesor de membrana de película delgada debería ser generalmente no mayor que 20. Este valor se basa en los supuestos de que las películas más tensionadas tienen una tensión interna de <1 GPa, la mayoría de módulos de Young de películas frágiles son de aproximadamente 150 GPa, y la mayoría de relaciones de Poisson son de aproximadamente 0.25. En algunos casos la relación puede ser tan grande como 40.

15 **[0094]** En el caso de una membrana de película delgada en tensión compuesta, una dimensión máxima también puede ser determinada por una fórmula de Euler para el pandeo de una placa compuesta delgada. Se puede utilizar la ecuación 1 de más abajo, con las variables eficaces para la estructura considerada. La ecuación proporciona una relación entre la rigidez a la flexión de la membrana (el espesor o la rigidez efectiva de los materiales de las celdas, es decir, las paredes y baldosas), el diámetro de la membrana, y el máximo esfuerzo de compresión tolerable. Con esta regla se pretende garantizar que la membrana de película delgada en tensión compuesta no se pandeará. El espesor y módulo de membrana efectivos se determinan, principalmente, por las dimensiones de las paredes de celda de nitruro de silicio ricas en silicio. Los tres factores que determinan la relación de los parámetros de los materiales componentes y el espesor de la membrana efectiva y el módulo son la anchura rejilla de soporte, la profundidad del soporte de rejilla, y el diámetro de la celda.

20

25 **[0095]** Las rejillas de apoyo de las celdas pueden ser diseñadas con una altura particular o topografía (por ejemplo, con nervaduras) para romper la continuidad plana de la membrana de película delgada en tensión. El propósito de la nervadura es crear una discontinuidad en la capa de película delgada tensionada que permite alguna relajación de tensión del material tensionado de película delgada y actúa como un punto de terminación para las grietas no deseados en el material de película delgada en tensión. Esta altura se selecciona para que sea similar al espesor de la película, por ejemplo, 2 μm .

30 **[0096]** En el caso de una matriz de membrana de película delgada en tensión a compresión las dimensiones del marco, por ejemplo, las paredes de silicio, se pueden establecer por otra aplicación de una fórmula de Euler. De nuevo, se aplica una ecuación 1, con una provisión para la forma de cada membrana compuesta. Esta ecuación proporciona una relación entre la rigidez a la flexión del de l Matriz completa de membrana de película delgada en tensión compuesta (el espesor efectivo de toda la membrana, rejilla, y materiales del marco), el diámetro de la matriz compuesta completa de película delgada en tensión, y la máxima tensión de compresión tolerable. Con esta regla se pretende garantizar que la matriz de membrana de película delgada en tensión compuesta no se arqueará, es decir, no se pandeará. Para asegurar rendimientos relativamente altos, esta relación de aspecto puede ser menor que 2 veces la dimensión mínima de la primera abertura con respecto al espesor de la membrana. El espesor de matriz y el módulo efectivos se determinan principalmente por las dimensiones de las paredes de la membrana. Los tres factores que determinan la relación de los parámetros de materiales de componentes y el espesor de matriz y módulo efectivos son la anchura de pared de la membrana, el espesor de la membrana de la pared, y el diámetro de la membrana.

35

40

[0097] Para aplicar la ecuación 1 para una membrana de película delgada en tensión YSZ, se pueden utilizar los siguientes valores aproximados:

45 E = 160 GPa

ν = 0.23

σ = 1 GPa

[0098] Utilizando la ecuación anterior 1, la relación de aspecto crítico que se puede utilizar, es decir, la relación entre longitud máxima y espesor antes de que ocurra el pandeo es:

50 $L/t = 23.6$

Por lo tanto, en una realización en la que el espesor de la membrana de película delgada en tensión es 2 μm , se pueden construir baldosas con una máxima anchura de 47 μm sin pandeo.

- 5 **[0099]** Para la membrana de película delgada en tensión compuesta (varias baldosas), el cálculo de las dimensiones máximas posibles antes de la ocurrencia de fallo es más difícil porque la membrana ya no es un trozo de material sólido. Los parámetros de los materiales reales en la Ecuación 1 deben ser sustituidos con parámetros eficaces que incluyen los efectos de los parámetros de geometría, tensión y materiales de los componentes de la membrana de película delgada en tensión compuesta. Por ejemplo, el módulo de Young efectivo para un panel hexagonal es:

$$E^* = E \cdot 2.3 \left(\frac{w}{a} \right)^3 \quad (2)$$

donde

w = Anchura de las paredes

a = Longitud de cada pared Ver Cellular Solids por L.J. Gibson y M.F. Ashby (Segunda Edición, 1997).

- 10 **[0100]** El esfuerzo de compresión efectiva también se reducirá por el espesor de la membrana:

$$\sigma^* = \sigma \frac{b}{t} \quad (3)$$

donde

b = Espesor de la YSZ

t = Espesor del panel

- 15 Esta fórmula es relativamente conservadora, ya que no incluye ninguna contribución a la fuerza de la membrana mente a la parte superior de la membrana, que tiende a provocar el pandeo.

[0101] Una membrana de forma hexagonal característica tiene las siguientes propiedades:

E = 160 GPa

$\nu = 0.25$

- 20 $\sigma = 1$ GPa

t = 40 μm

w = 1.5 μm

b = 2 μm

a = 20 $\mu\text{m} / \sqrt{12} = 5.8 \mu\text{m}$

- 25 Este factor convierte el diámetro de un hexágono en la longitud de un lado)

$\rightarrow \sigma^* = 50$ MPa

$\rightarrow E^* = 6.45$ GPa

[0102] Mediante la sustitución de las cantidades con asterisco en la Ecuación 1, se obtiene

$\rightarrow L/t = 21.3$

- 30 $\rightarrow L = 0.85$ mm

[0103] Nota: Otras geometrías de panel, por ejemplo, celdas triangulares, pueden tener de módulos de Young eficaces muy diferentes. Como ejemplo, la ecuación para los módulos de Young efectivos para celdas triangulares es:

$$E^* = E \cdot 1.15 \left(\frac{w}{a} \right) \quad (4)$$

Ver Cellular Solids. Para una membrana YSZ, $E^* = 52$ GPa, y $L/t = 68$, lo cual da una dimensión máxima de $L = 3.4$ mm en una realización con una celda triangular.

5 **[0104]** A pesar de la posibilidad proporcionada por una forma triangular de tener una dimensión máxima mayor antes de la aparición de pandeo, en comparación con una forma hexagonal, las membranas de película delgada de forma hexagonal en tensión pueden ser preferibles. Estas últimas proporcionan una mayor proporción de área activa de la zona de rejilla de soporte que la proporcionada por estructuras alveolares con celdas triangulares.

10 **[0105]** Se observa que fabricación de membranas de película delgada en tensión de conformidad con los procedimientos descritos anteriormente se ha traducido en aumentos de rendimiento de aproximadamente el 80% para las membranas sometidas a ciclos térmicos de hasta 800 C.

15 **[0106]** A lo largo de la descripción, cuando las composiciones se describen como teniendo, incluyendo, o que comprende los componentes específicos, o donde los procesos se describen como teniendo, incluyendo, o que comprenden las etapas específicas del proceso, se contempla que las composiciones de la presente invención también consisten esencialmente en los componentes citados, y que los procesos de la presente invención también consisten esencialmente en, o consistir en, las citadas etapas de procesamiento.

[0107] Se debe entender que el orden de las etapas u orden para realizar ciertas acciones es irrelevante siempre que la invención se pueda llevar a cabo. Además, dos o más etapas o acciones pueden llevarse a cabo simultáneamente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Conjunto de pila de combustible que comprende: electrodos primero y segundo (410,420), y un conjunto de membrana al menos parcialmente dispuesto entre los electrodos primero y segundo, en el que el conjunto de membrana tiene un soporte (90) que define una abertura (180); y una membrana de película delgada en tensión (190) que ocluye la abertura y acoplada al soporte (90) y que tiene una forma, **caracterizado por el hecho de que** la membrana tiene un espesor de entre 0.25µm y 2µm y **por el hecho de que** la forma tiene una dimensión máxima menor que aproximadamente 40 veces el espesor de la membrana para evitar que se deforme bajo tensión de compresión o menor que dos veces el espaciado de fisura característica de la membrana determinado tal como se describe desde la página 18 línea 20 hasta la página 19 línea 13 de la descripción para evitar que se fisure bajo tensión de tracción.
- 10 2. El conjunto de pila de combustible según la reivindicación 1, en el que el soporte define una pluralidad de aberturas, y que además comprende: una pluralidad de membranas de película delgada en tensión que ocluyen unas respectivas de las aberturas, en el que la pluralidad de membranas de película delgada en tensión tienen dimensiones máximas respectivas menores que aproximadamente 80 micras.
- 15 3. El conjunto de pila de combustible según la reivindicación 1 en el que la dimensión máxima es menor que 40 micras.
- 20 4. El conjunto de pila de combustible según la reivindicación 1, en el que el soporte define una segunda abertura adyacente a la primera abertura, y el conjunto de membrana tiene una segunda membrana de película delgada en tensión y que ocluye la segunda abertura, en el que la dimensión máxima de una forma definida por la segunda membrana de película delgada es menor que aproximadamente 80 micras.
- 25 5. El conjunto de pila de combustible según la reivindicación 1 en el que el soporte define aberturas primera y segunda adyacentes, una primera membrana de película delgada en tensión (190a) ocluye la primera abertura, y una segunda membrana de película delgada (190b) ocluye la segunda abertura, y en el que una distancia entre las membranas primera y segunda de película delgada en tensión es menor que aproximadamente 80 micras.
- 30 6. El conjunto de pila de combustible según la reivindicación 5, en el que la distancia entre las membranas primera y segunda de película delgada en tensión es menor que 40 micras.
- 35 7. El conjunto de pila de combustible según la reivindicación 1 o 5, que comprende una estructura de membrana de película delgada compuesta que incluye una red de membranas de película delgada en tensión que ocluyen aberturas respectivas del soporte, y paredes de marco (205) para soportar la estructura de membrana de película delgada compuesta.
- 40 8. El conjunto de pila de combustible según la reivindicación 7, en el que las paredes de marco forman una reja para separar múltiples estructuras de membrana de película delgada compuestas.
- 45 9. El conjunto de pila de combustible según la reivindicación 5, en el que la distancia entre las aberturas primera y segunda es menor que dicha dimensión máxima.
- 50 10. El conjunto de pila de combustible según la reivindicación 1 o 5, en el que una forma de la o cada abertura se selecciona del grupo que consiste en hexagonal, cuadrada, triangular, y circular.
11. El conjunto de pila de combustible según la reivindicación 1 o 5, en el que una forma de la o cada membrana de película delgada en tensión es una de entre un hexágono, un cuadrado, un triángulo, y un círculo.
12. El conjunto de pila de combustible según la reivindicación 5, en el que una parte de sección transversal del soporte define una primera estantería (300) y una extensión (310), y la primera membrana de película delgada en tensión está en contacto con una parte de la primera estantería.
13. El conjunto de pila de combustible según la reivindicación 12, en el que la parte de sección transversal del soporte define a segunda estantería (320) dispuesta en paralelo con la primera estantería, y la segunda membrana de película delgada en tensión está en contacto con una parte de la segunda estantería.
14. El conjunto de pila de combustible según la reivindicación 1 o 5, en el que la o cada membrana de película delgada en tensión está dispuesta en una pila de combustible de óxido sólido.
15. El conjunto de pila de combustible según la reivindicación 1 o 5, en el que la o cada membrana de película delgada en tensión comprende un material que se selecciona del grupo que consiste en cobre, níquel, paladio, platino, renio, carburo de sílice, nitruro de aluminio, un óxido, y combinaciones de estos.
16. El conjunto de pila de combustible según la reivindicación 15, en el que el material es un óxido, y el óxido se selecciona del grupo que consiste en óxido de aluminio, cerio, cromo, cobalto, hafnio, hierro, lantano, magnesio, manganeso, samario, escandio, silicio, estroncio, titanio, iterbio, itrio, praseodimio, zirconio y combinaciones de estos.

- 5 **17.** Procedimiento para formar un conjunto de pila de combustible que comprende las etapas consistentes en: formar un soporte que define una abertura; formar una membrana de película delgada en tensión material que tiene un espesor de entre $0.25\mu\text{m}$ y $2\mu\text{m}$ y acoplada al soporte y que tiene una forma para ocluir la abertura, y disponer la membrana de película delgada en tensión al menos parcialmente entre dos electrodos, en el que una dimensión máxima de la forma es menor que aproximadamente 40 veces el espesor de la membrana para evitar que se deforme bajo tensión de compresión o menor que dos veces el espaciado de fisura característica de la membrana determinado tal como se describe desde la página 18 línea 20 hasta la página 19 línea 13 de la descripción para evitar que se fisure bajo tensión de tracción.
- 10 **18.** El procedimiento según la reivindicación 17, que además comprende: suministrar un sustrato, en el que la formación del soporte comprende formar el soporte en al menos una región del sustrato; y retirar al menos una parte del sustrato.
- 15 **19.** El procedimiento según la reivindicación 17, en el que la formación de un soporte que define una abertura incluye: definir unas aberturas primera y segunda, comprendiendo además el procedimiento las etapas consistentes en; formar una primera membrana de película delgada en tensión para ocluir la primera abertura, y formar una segunda membrana de película delgada en tensión para ocluir la segunda abertura, en el que una distancia entre las membranas primera y segunda de película delgada en tensión es menor que aproximadamente 80 micras.
- 20 **20.** El procedimiento según la reivindicación 19, que además comprende suministrar un sustrato, en el que la formación del soporte incluye formar el soporte en al menos una región del sustrato; y retirar al menos una parte del sustrato.
- 20 **21.** El procedimiento según la reivindicación 18 o 20, que además comprende la etapa de: depositar un material adicional sobre la membrana de película delgada.
- 25 **22.** El procedimiento según la reivindicación 18 o 20, en el que la formación del soporte comprende las etapas de: formar una capa de sacrificio sobre el sustrato; definir una cavidad en el sustrato y la capa de sacrificio; rellenar al menos parcialmente la cavidad con un material de soporte; y retirar al menos una parte de la capa de sacrificio para exponer al menos una parte de una superficie superior del material de soporte.

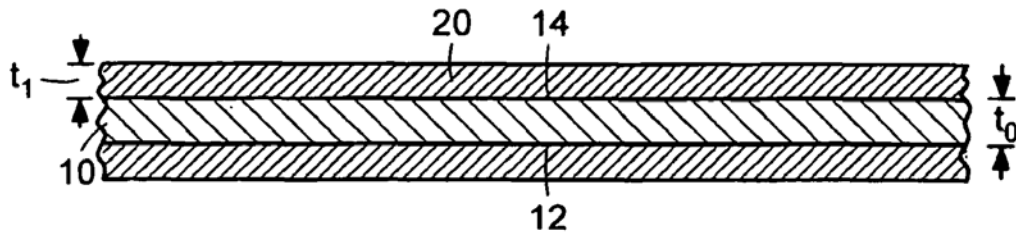


FIG. 1

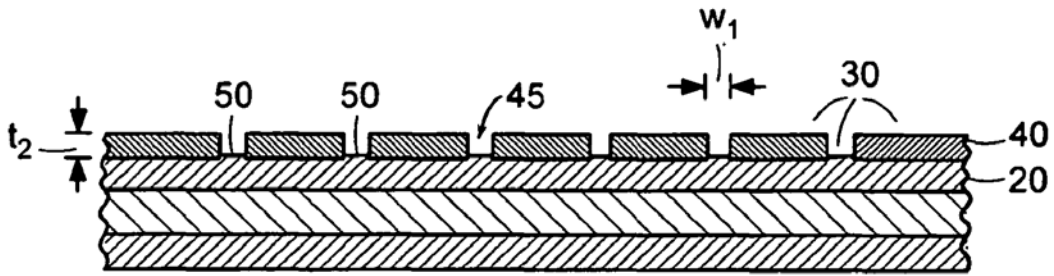


FIG. 2A

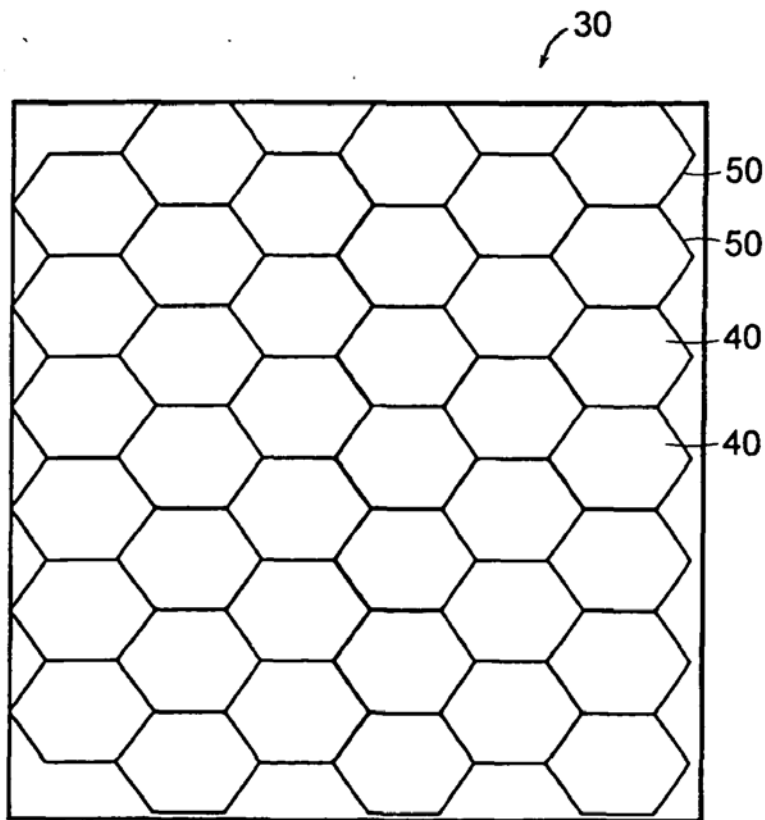


FIG. 2B

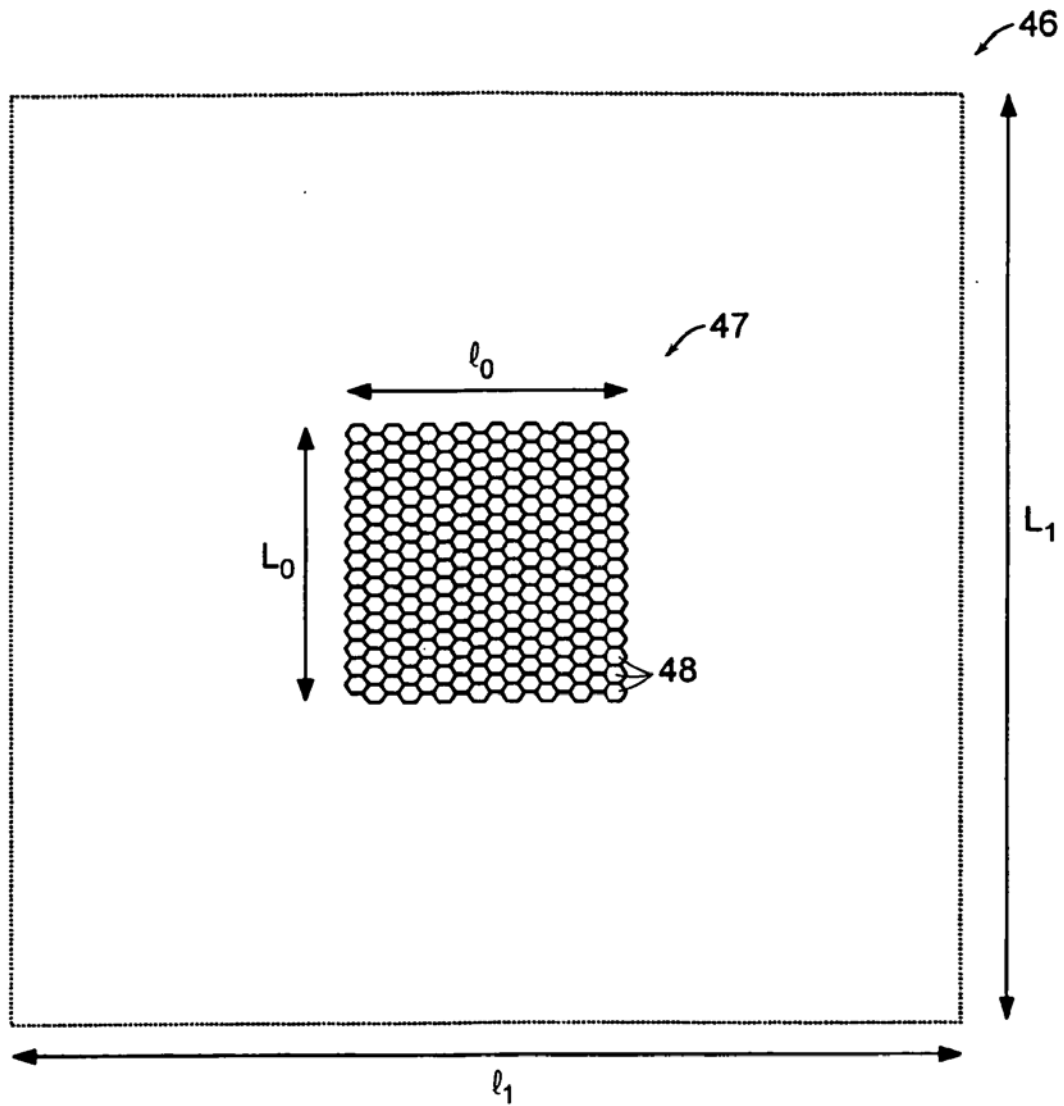


FIG. 2C

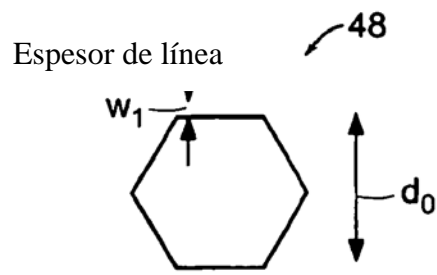


FIG. 2D

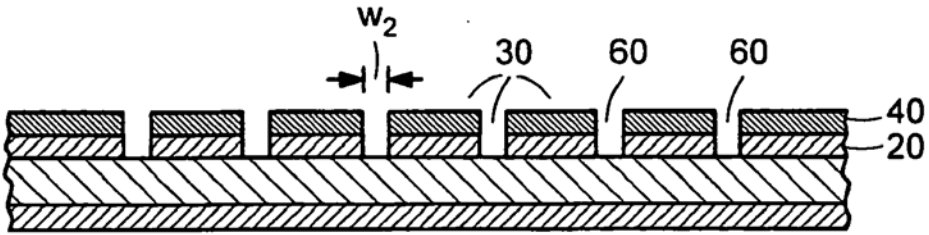


FIG. 3

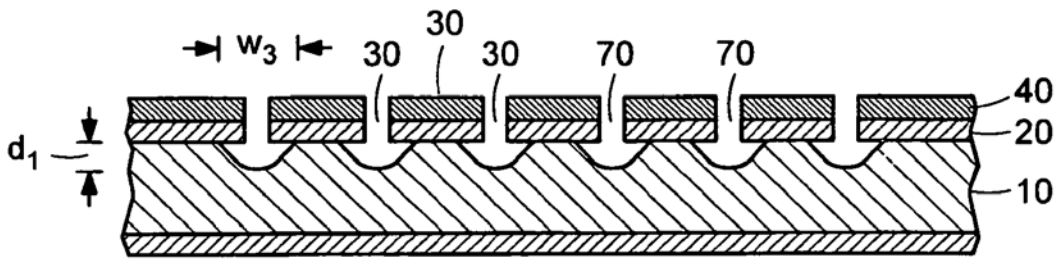


FIG. 4

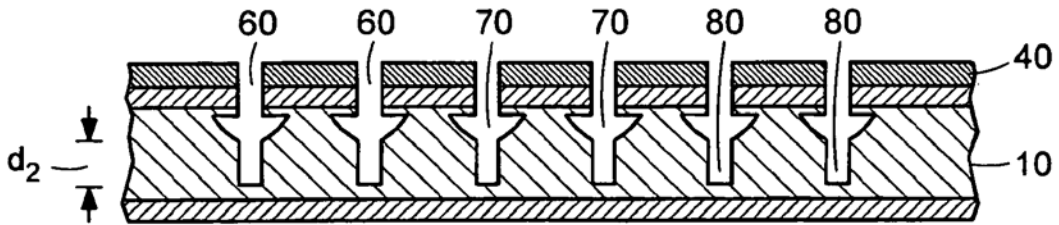


FIG. 5

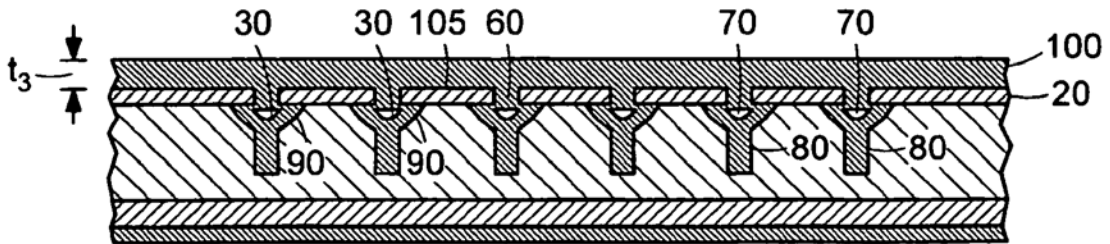


FIG. 6

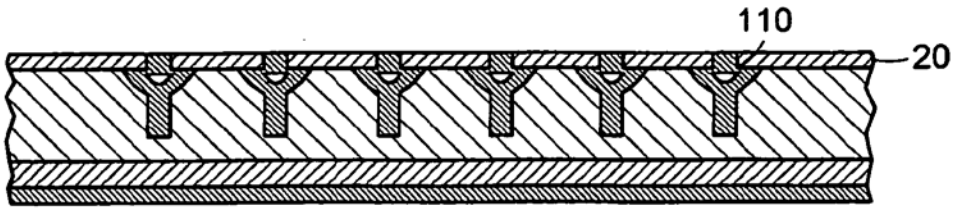


FIG. 7

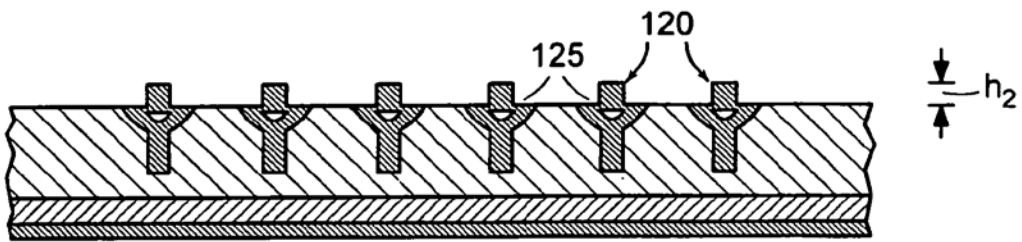


FIG. 8

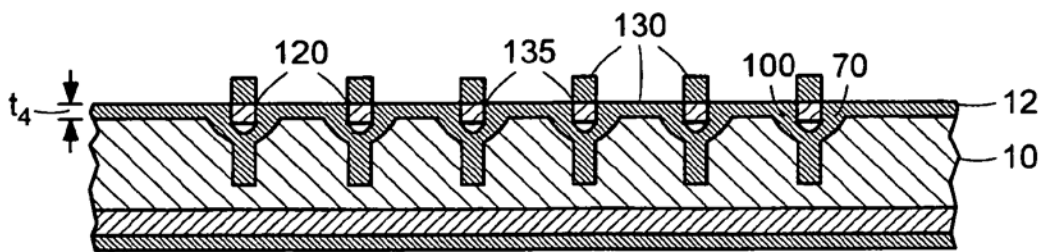


FIG. 9

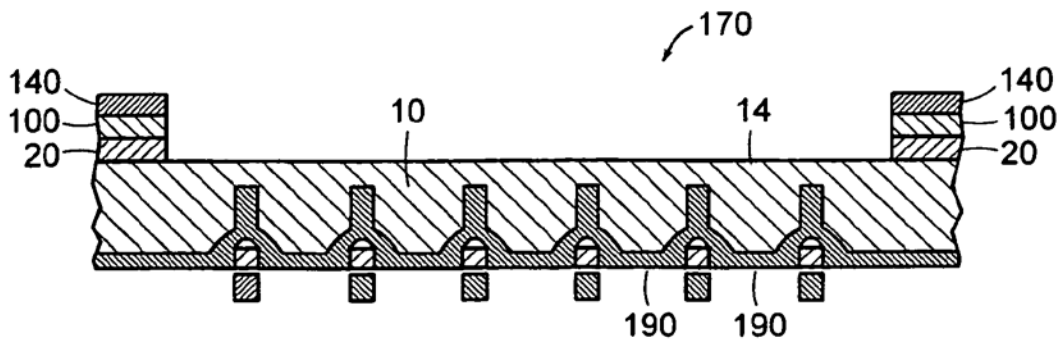


FIG. 10A

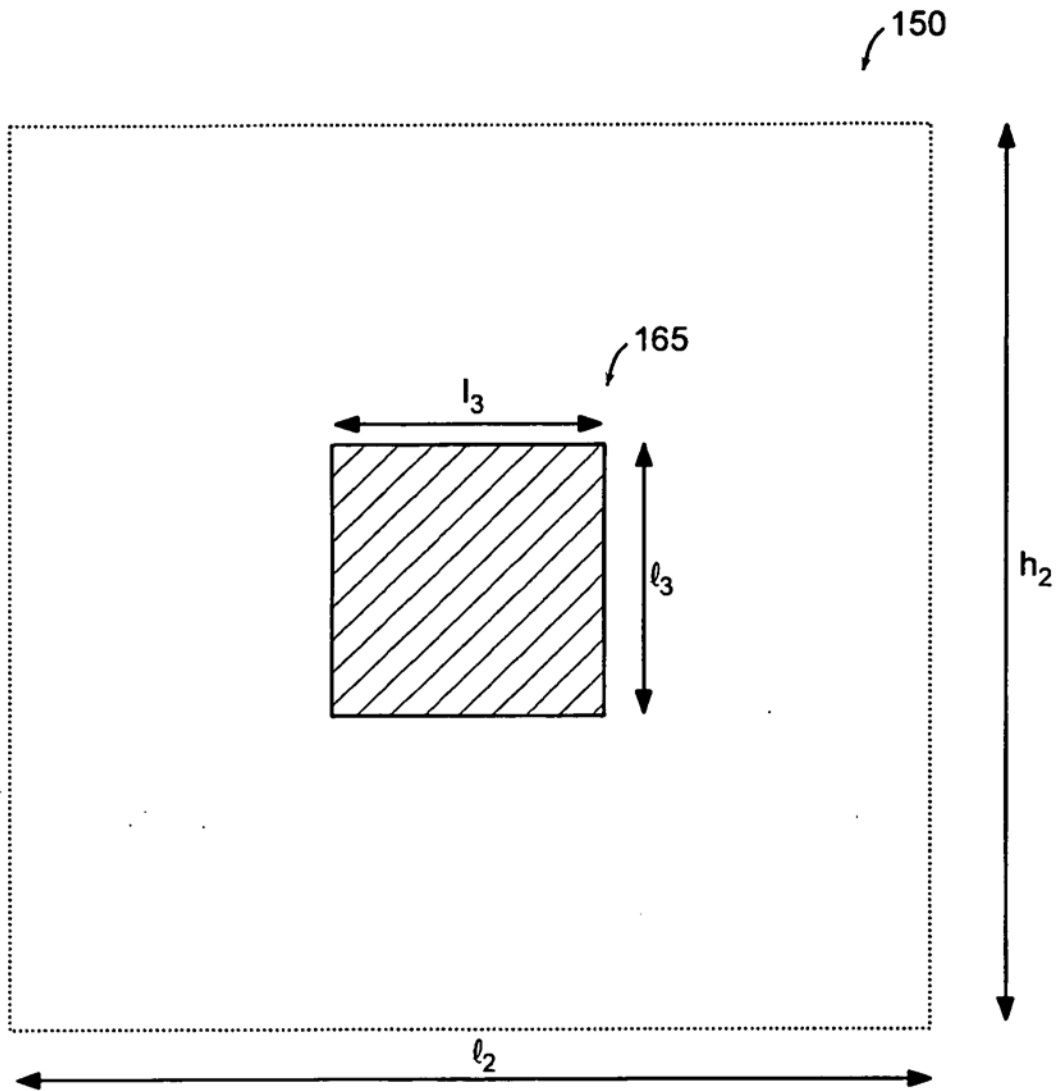


FIG. 10B

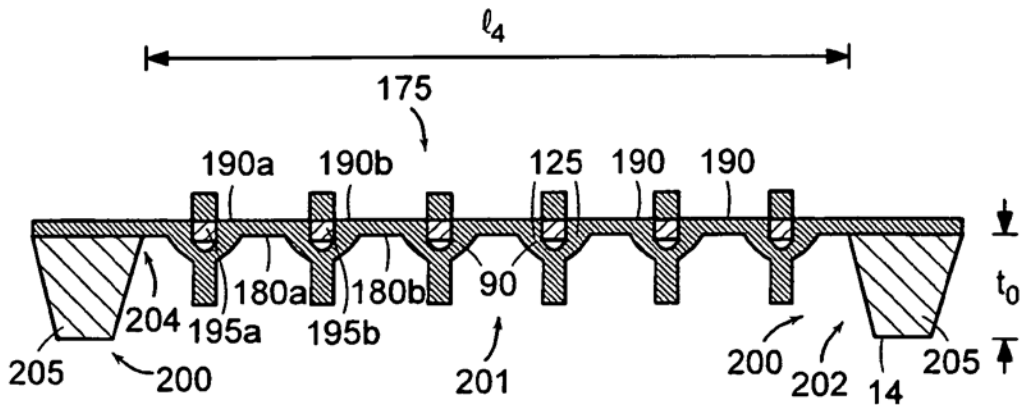


FIG. 11A

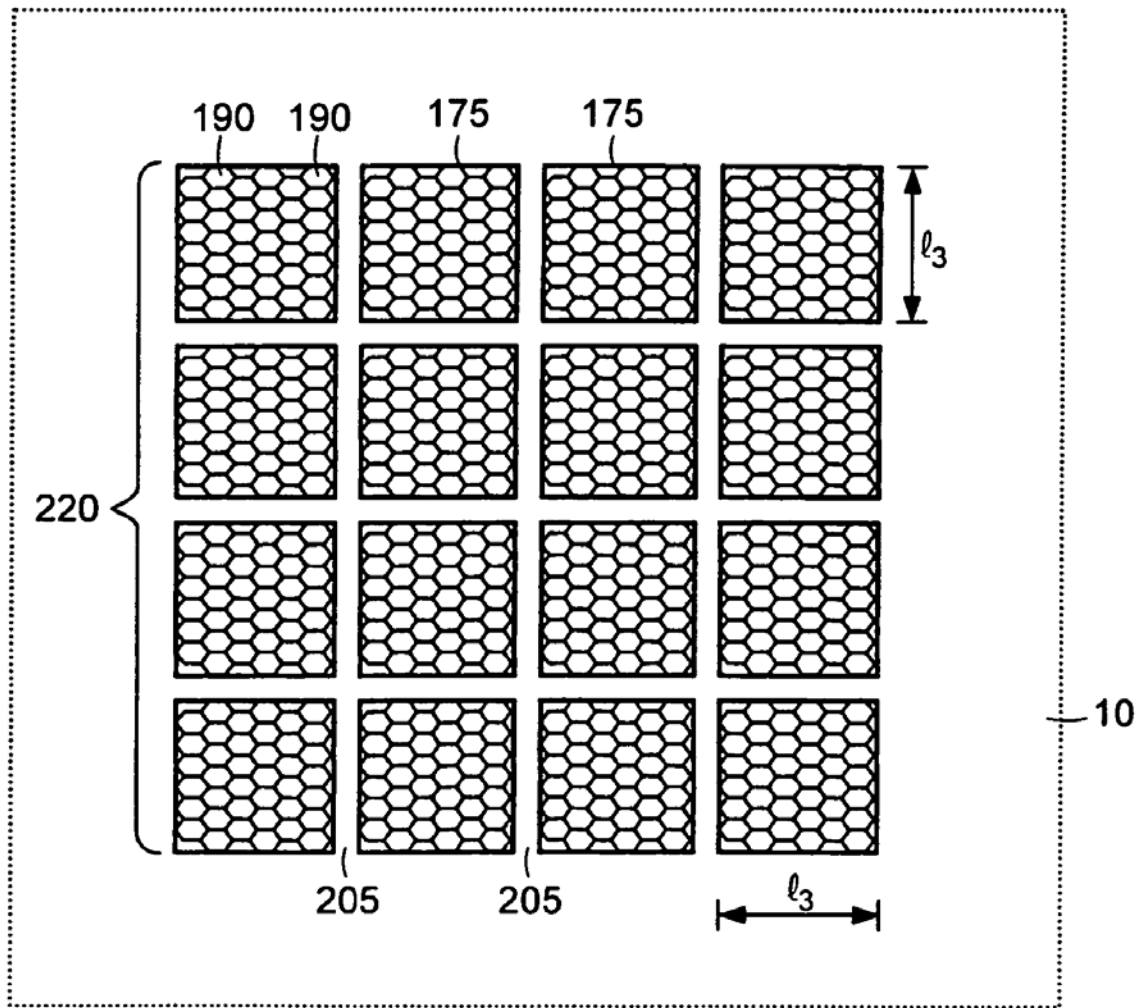


FIG. 11B

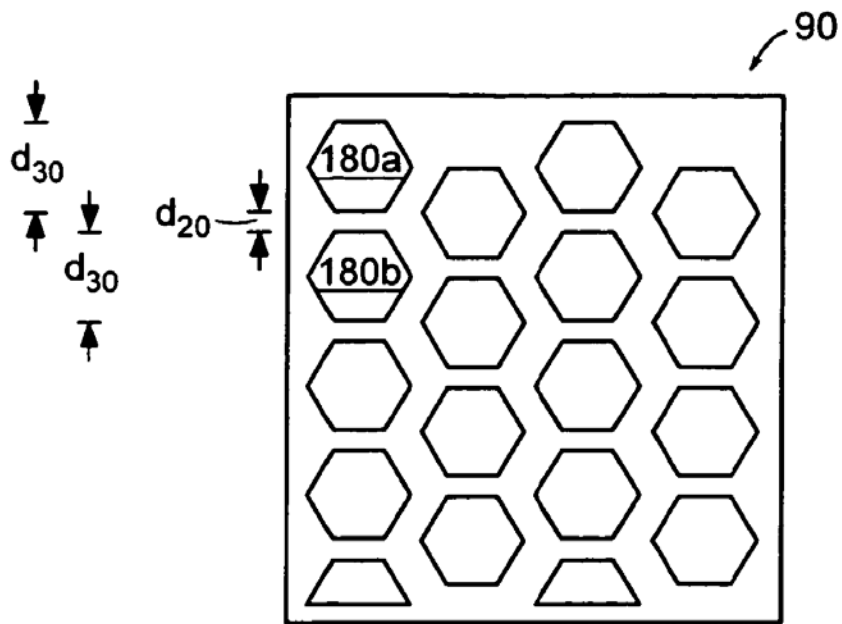


FIG. 11C

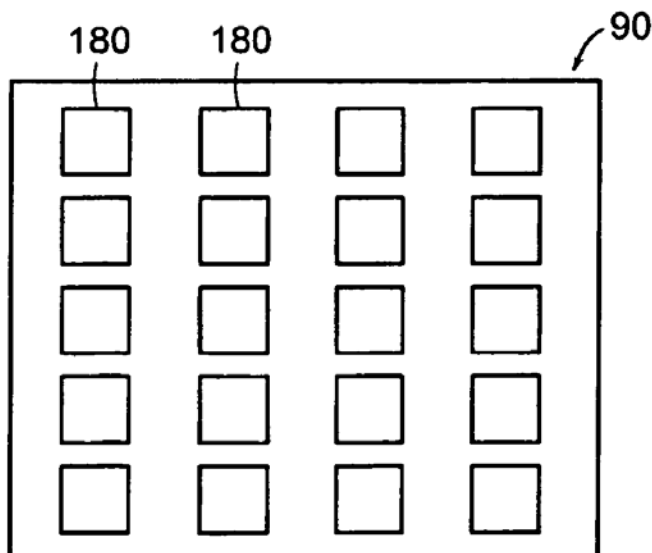


FIG. 11D

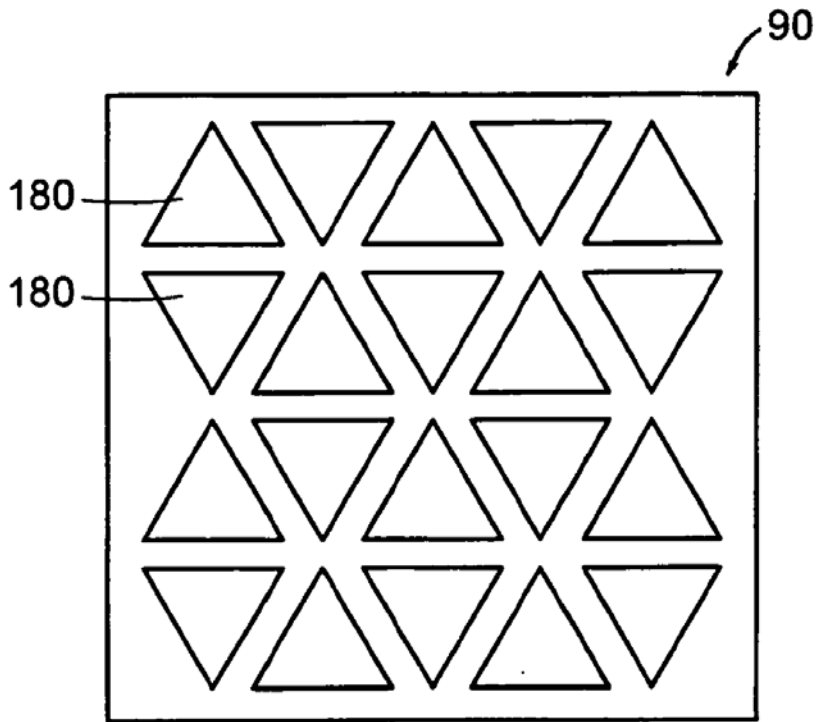


FIG. 11E

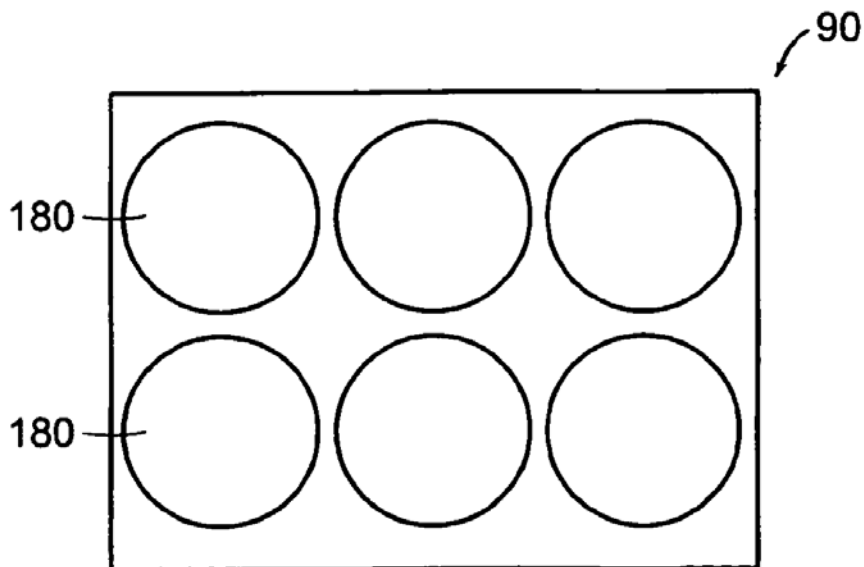


FIG. 11F

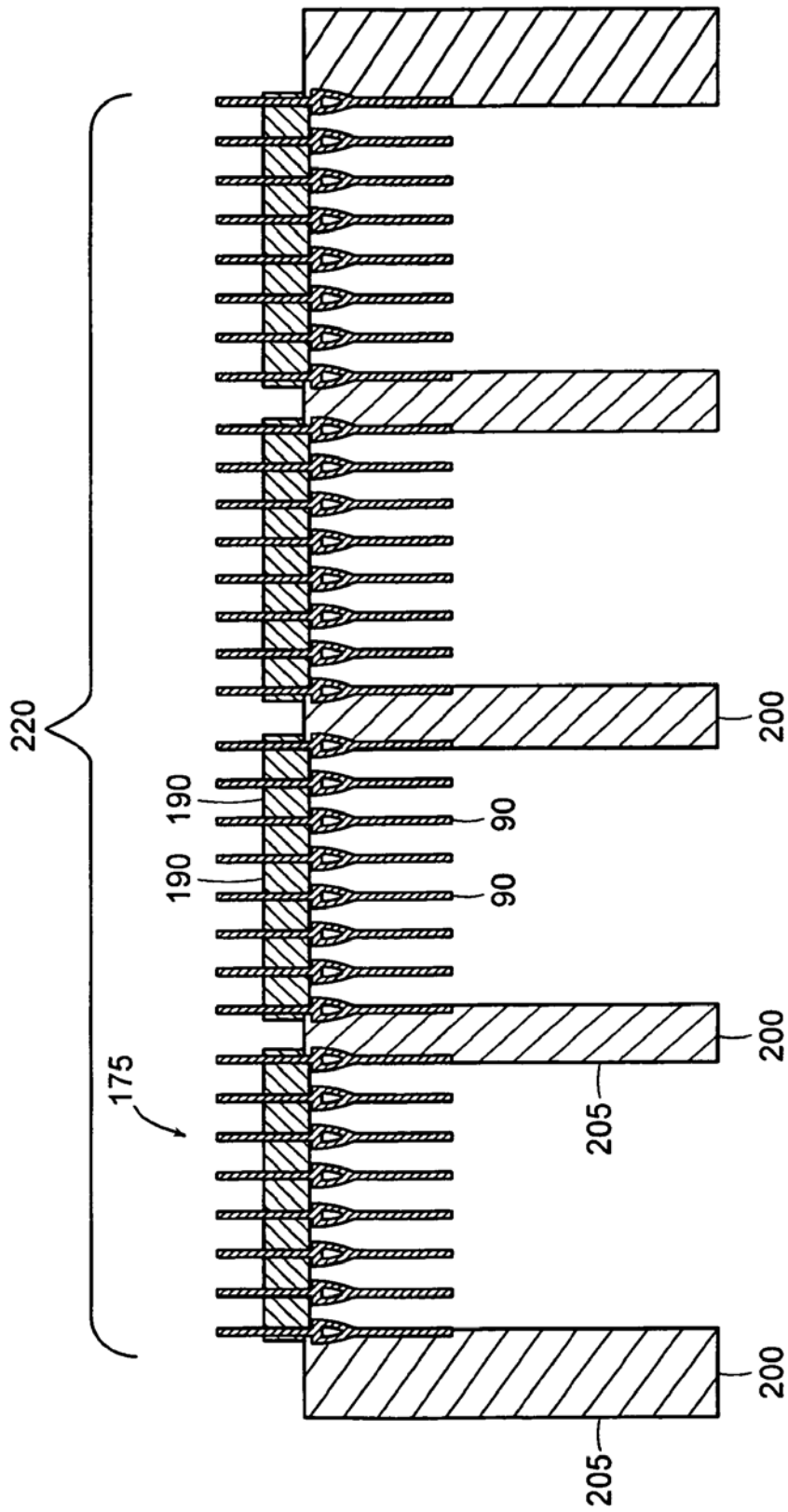


FIG. 11G

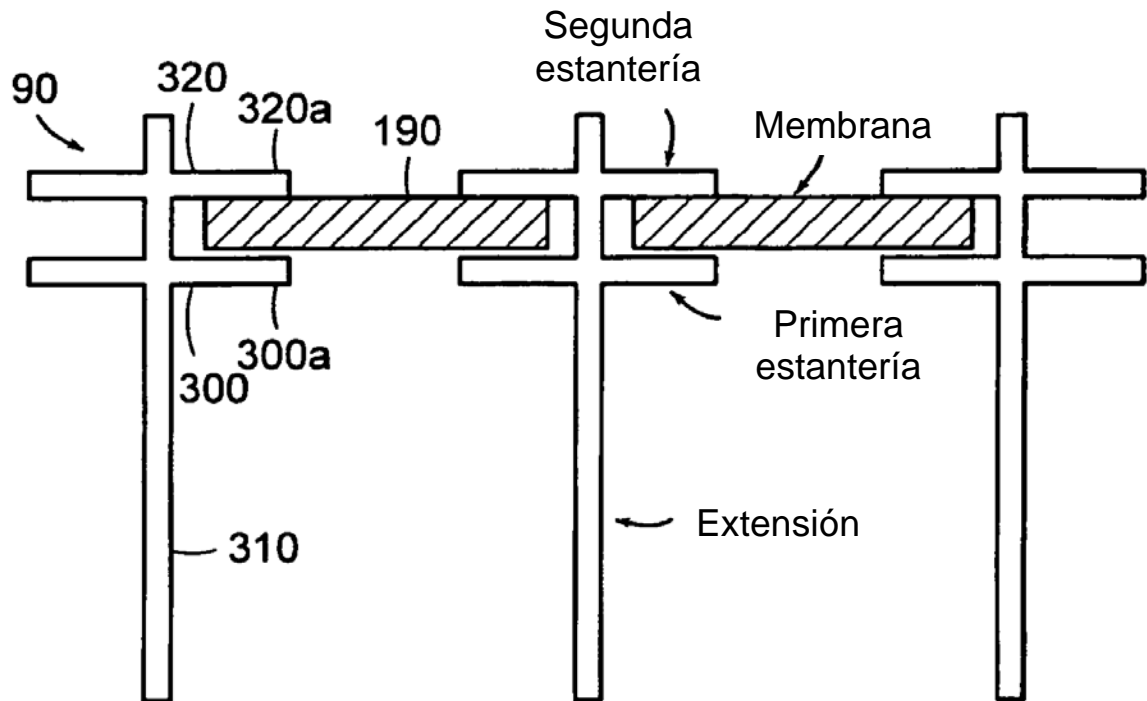


FIG. 12

