

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 632**

51 Int. Cl.:

G01K 17/00 (2006.01)

G01N 25/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2012 PCT/IB2012/053057**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2012 WO12176107**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2012 E 12741085 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 2724132**

54 Título: **Sensor de medición calorimétrica diferencial y procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:

21.06.2011 FR 1155432

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.11.2019

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)
3, rue Michel-Ange
75016 Paris, FR y
SETARAM INSTRUMENTATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GARDEN, JEAN-LUC;
MOIROUX, GAËL y
LACHKAR, PIERRE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 731 632 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

Sensor de medición calorimétrica diferencial y procedimiento de fabricación

La presente invención concierne al ámbito de la calorimetría y, más concretamente, a un sensor de medición calorimétrica diferencial y a su procedimiento de fabricación.

- 5 Se conocen ya numerosos calorímetros que tienen todos por objetivo medir las cantidades de calor implicadas en una reacción química o en una transformación de material.

En efecto, por ejemplo en una transformación física, tal como una transición de fase, se produce un intercambio de calor entre el material y el entorno exterior, cuyo sentido depende de la naturaleza endotérmica o exotérmica del proceso de transición.

- 10 En consecuencia, la medición de las cantidades de calor permite acceder a informaciones sobre el estado estructural del material. Por esta razón, los calorímetros se utilizan en numerosos ámbitos científicos, en particular la física y la química, y por tanto en la industria.

Están concernidas, especialmente la metalurgia, para el estudio de las reacciones de oxirreducción y de las transiciones térmicas, la química de los polímeros o incluso la bioquímica y la industria agroalimentaria.

- 15 En particular, en biofísica, la calorimetría es el único método que permite acceder de manera directa a datos termodinámicos (estabilidad termodinámica, energía libre, entropía, etc...).

Los calorímetros conocidos ponen en práctica diferentes métodos, especialmente la calorimetría diferencial de barrido, la calorimetría adiabática, la calorimetría isoterma o también la calorimetría de corriente alterna o calorimetría AC («Alternating Current» en la terminología inglesa).

- 20 Los principios de base subyacentes en estos métodos son idénticos (presencia de elementos termométricos, a veces uno o varios elementos de calentamiento, una o varias zonas isotermas en muy buen contacto térmico con la muestra o la referencia). Sin embargo, cada método tiene sus propias limitaciones, y un instrumento o un sensor dedicado a un método de medición difícilmente pueden ser utilizados en otro.

- 25 Por ejemplo, para aumentar la sensibilidad de un sensor, el mismo puede estar diseñado para funcionar en condiciones adiabáticas. La adiabaticidad (R) describe el grado de aislamiento térmico de la zona isoterma que contiene la muestra con respecto al exterior considerado como un baño térmico.

Si $R \gg 1$, entonces la medición calorimétrica se realiza en condiciones adiabáticas, y si $R \ll 1$, este no es el caso.

- 30 La adiabaticidad es un criterio relativo que depende de la dinámica del método de medición calorimétrico utilizado. El criterio de adiabaticidad se define por el valor tomado por la razón siguiente: $R = \tau / \Delta t_{mes}$, con $\tau = C/K$ que es la constante de tiempo térmica del calorímetro. C es la capacidad calorífica de la muestra (y la del sensor y la de la zona isoterma) y K es el coeficiente de intercambio térmico, o conductancia térmica denominada a veces «fuga térmica», que define el enlace térmico entre la muestra y el baño térmico. Δt_{mes} es la escala de tiempo experimental. Es la escala de tiempo característica en la cual se realiza la medición calorimétrica. La misma depende del método calorimétrico utilizado.

- 35 En el caso de la calorimetría AC, la noción de adiabaticidad se define con respecto a la frecuencia de la oscilación de temperatura. En este caso, $At_{mes} = 1/\omega$ donde $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular de la oscilación de temperatura.

Se hace referencia a este método especialmente en el artículo de Garden y otros «Thermodynamics of small systems by nanocalorimetry: from physical to biological nano-objects» *Thermochemica Acta*, vol. 492, 10 de agosto de 2009, páginas 16-28.

- 40 Este artículo describe un sensor de medición para un método de calorimetría AC que comprende una célula termométrica y una célula de calentamiento, destinadas a ser ensambladas, comprendiendo la célula termométrica una membrana que soporta un elemento activo. Este sensor está destinado a muestras pequeñas.

- 45 En este sensor, la fuga térmica se establece a través de la membrana. La medición podrá ser realizada en condiciones adiabáticas eligiendo una frecuencia alta de las oscilaciones de temperatura, de tal modo que incluso para un τ relativamente pequeño (C pequeño), se podrá tener $R = \omega\tau \gg 1$.

La presente solicitud de patente se interesa en la calorimetría diferencial de barrido o calorimetría DSC en la terminología inglesa (Differential Scanning Calorimetry) que ha sido utilizada para diseñar el sensor según la invención.

Esta técnica de análisis consiste en medir las diferencias de los intercambios de calor entre una muestra que haya que analizar y una referencia, siendo cocada cada una en una célula de medición.

Actualmente, las células de medición conocidas en el caso de la calorimetría DSC no están diseñadas para funcionar en condiciones adiabáticas.

5 Una medición diferencial presenta la ventaja de eliminar la mayor parte de las derivas térmicas debidas al entorno, sin añadir ruido al sistema. Así, la misma permite detectar únicamente la señal inducida por la transformación termodinámica que haya que estudiar.

De modo general, cuando existe un sensor de medición calorimétrica, cualquiera que sea el método utilizado, y se desea un funcionamiento en modo diferencial, se fabrican dos sensores lo más idénticos posible en lo que concierne a sus propiedades térmicas. Estos dos sensores son montados después en un entorno térmico común y la medición diferencial se obtiene a partir de los resultados que provienen de los dos sensores independientes.

10 En efecto, en este caso, los dos sensores conservan las mismas condiciones térmicas, a saber un mismo aislamiento térmico y una misma simetría térmica, en el elemento activo presente en el sensor.

15 A modo de ejemplo, en el ámbito de las ciencias de la vida, para estudiar la evolución termodinámica de una proteína, se realizan dos células idénticas, siendo conectadas estas células al entorno de modo térmicamente equivalente. Una de ellas es llenada con un volumen de solución tampón, que constituye la referencia, siendo la otra llenada con una solución que comprende la solución tampón y la proteína, que constituye la muestra.

20 En la práctica, las dos células se colocan en el interior de un horno cuya temperatura evoluciona de modo determinado, generalmente según rampas. Esta provocará una transformación física de la muestra y por tanto un flujo de calor intercambiado entre la muestra y el horno. Una medición diferencial entre dos células de medición permite determinar la diferencia del flujo de calor entre la muestra y la referencia y por tanto obtener directamente la señal útil generada por la proteína.

Numerosos aparatos utilizan la técnica de calorimetría diferencial de barrido en la cual está prevista una calibración previa a la medición y un barrido de un gas inerte para evitar cualquier reacción de la muestra con la atmósfera del horno.

25 Estos aparatos han aportado satisfacción durante mucho tiempo porque permiten no solamente medir la cantidad de calor absorbida o liberada en el transcurso de una transición de fase sino igualmente observar cambios de fase más complicados, como las transiciones vítreas.

Se pueden citar especialmente los calorímetros comercializados por las sociedades Setaram, Mettler Toledo, Netzsch, TA instruments o MicroCal como los más importantes, con calorímetros DSC dedicados únicamente a las ciencias de la vida en TA Instruments, Microcal o Setaram.

30 Estos últimos presentan sin embargo inconvenientes que se refieren especialmente al volumen mínimo de la muestra, necesario para realizar una medición. En efecto, aunque el volumen en la zona de medición sea solamente de algunos centenares de microlitros, el volumen mínimo es del orden del milímetro, para tener en cuenta a la vez el volumen de la célula de medición y el volumen mínimo necesario para la llegada del producto a la célula.

35 Este volumen mínimo se revela prohibitivo en el ámbito de las ciencias de la vida o en el ámbito farmacéutico, en los cuales las muestras que haya que estudiar están disponibles en muy pequeñas cantidades, especialmente debido al coste de su síntesis. Además, es preferible que la concentración de moléculas de muestra sea relativamente pequeña, de modo que se limiten los problemas de interacción bioquímica y de agregación.

40 Finalmente, con los calorímetros conocidos, la velocidad de las rampas de temperatura previstas en el interior del horno está limitada a 2°C/min, porque rampas demasiado elevadas conducirían a gradientes de temperatura en la muestra, y por tanto a mediciones poco fiables. Esto constituye un obstáculo para observar ciertos eventos cinéticos inducidos por velocidades rápidas, como las transiciones vítreas.

La sociedad Mettler Toledo ha comercializado recientemente un calorímetro de tipo DSC que puede trabajar con cantidades ínfimas de muestras y velocidades de escaneo que van hasta 10⁵ K/s, pero estos instrumentos están adaptados únicamente a mediciones en muestras sólidas.

45 Los documentos EP-1 351 052 y US-6 079 873 describen dispositivos calorimétricos obtenidos por técnicas de micro y nanofabricación que están adaptados a mediciones calorimétricas en muestras de pequeño volumen.

Sin embargo, no está disponible ninguna realización industrial de estos dispositivos.

50 Por otra parte, el dispositivo descrito en el documento EP-1 351 052 no permite poner en práctica un análisis calorimétrico diferencial de barrido. En efecto, el mismo está dedicado a la detección calorimétrica de interacciones bioquímicas o biológicas realizadas a temperatura constante.

El dispositivo descrito en el documento US-6 079 873 comprende dos plataformas suspendidas, de silicio, que sirven de soporte para la muestra y la referencia.

Este dispositivo está limitado en sus aplicaciones porque el mismo no permite la medición de muestras biológicas en solución acuosa. En efecto, el mismo no está diseñado para recibir una muestra líquida. Sería necesario que ésta presentara un volumen muy reducido. Sin embargo, en este caso, la muestra se evaporaría muy deprisa generando efectos térmicos parásitos debidos a la evaporación. Finalmente, la muestra y la referencia son colocadas en las plataformas. Se obtienen así acoplamientos térmicos demasiado débiles que provocan gradientes de temperatura que perturban la medición para rampas de temperatura elevadas, porque el calor no tiene entonces tiempo de propagarse en toda la muestra.

La invención tiene por objeto paliar estos inconvenientes proponiendo un sensor de medición calorimétrica diferencial eficiente, diseñado para volúmenes muy pequeños de muestra sólida o líquida y que funcionen con rampas de temperatura mucho mayores que los calorímetros disponibles actualmente en el mercado, al tiempo que presente una resolución del mismo orden y siendo de una fabricación simplificada.

Así pues, la invención concierne a un sensor de medición calorimétrica diferencial que comprende dos células, una célula termométrica y otra célula, comprendiendo cada célula:

- una membrana de un material de baja conductividad térmica, con una primera cara y una segunda cara, y
- medios de soporte de la membrana, de un material que presenta un elevado coeficiente de difusividad térmica, típicamente superior o igual a $1 \text{ cm}^2/\text{s}$, en contacto con la primera cara de la membrana,

comprendiendo la célula termométrica al menos dos elementos activos termométricos situados en la citada primera cara de la membrana, y estando destinadas las dos células a ser ensambladas de tal modo que las segundas caras de las membranas de las citadas células queden situadas una enfrente de la otra, una muestra y una referencia utilizadas para realizar la medición que pueden ser colocadas entre las dos membranas y directamente en contacto con las citadas segundas caras y comprendiendo al menos una de las células un medio de cierre enfrente de la primera cara de la membrana, quedando dispuesto un espacio libre entre el citado medio de cierre y la membrana para un gas, comprendiendo el medio de cierre una perforación que está en comunicación con el espacio libre y estando adaptada la altura del medio de cierre de modo que se cree una conducción térmica de valor predeterminado a través del gas entre la membrana y el medio de cierre, estando caracterizado el citado sensor de medición calorimétrica diferencial por que la otra célula es una célula de calentamiento, estando situados al menos dos elementos activos de calentamiento en la citada primera cara de la membrana de esta otra célula, de tal modo que cada uno de los citados elementos activos de calentamiento queden sensiblemente alineados con uno de los citados elementos activos termométricos de la célula termométrica, cuando las dos células están ensambladas, pudiendo quedar colocadas entonces la muestra y la referencia utilizadas para realizar la medición entre dos elementos activos de cada una de las dos células.

Así, los elementos activos no están nunca en contacto directo son una muestra utilizada para realizar la medición.

Por otra parte, todos los elementos activos son realizados en una misma membrana, lo que simplifica el procedimiento de fabricación.

Según la invención, se coloca una muestra objeto de la medición en contacto directo con las segundas caras de las membranas entre un elemento activo de calentamiento de la célula de calentamiento y un elemento activo termométrico de la célula termométrica enfrentada, mientras que se coloca una referencia entre el otro elemento activo de calentamiento de la célula de calentamiento y el otro elemento activo termométrico de la célula termométrica.

De modo general, el sensor de medición según la invención está destinado a ser colocado en el interior de un horno que permita regular la temperatura en el interior del sensor y eventualmente aplicar rampas de temperatura.

Puesto que el sensor según la invención comprende una célula de calentamiento, el horno puede ser utilizado para calentar a una temperatura constante la muestra colocada en el interior del sensor. La célula de calentamiento permite entonces aplicar casi instantáneamente rampas de temperatura a la muestra.

De manera ventajosa, la segunda cara de la membrana de al menos una célula comprende, enfrente de los citados al menos dos elementos activos, una capa de un material que presenta una alta conductividad térmica, típicamente superior a $1 \text{ Watio por centímetro y por grado kelvin (W/cm.K)}$.

Esta capa está realizada especialmente de oro y permite homogeneizar la temperatura de cada elemento activo termométrico.

De modo ventajoso, los citados medios de soporte están situados en la periferia de la membrana.

Esta disposición permite aislar térmicamente los elementos activos de cada célula con respecto a los citados medios de soporte, por medio de la membrana.

Preferentemente, los elementos activos de cada célula están recubiertos por una capa de material aislante eléctricamente.

La presencia de esta capa asegura igualmente una protección mecánica de los elementos activos de la célula.

Así, con el sensor de medición según la invención, los elementos activos termométricos y de calentamiento están situados en el mismo lado que los medios de soporte de la membrana, lo que aumenta su resistencia.

5 La invención concierne a un calorímetro diferencial que comprende un sensor de medición según la invención, un horno en el interior del cual se dispone el citado sensor, así como un medio de enfriamiento.

Este calorímetro comprende ventajosamente medios de alimentación de un gas a presión que están en comunicación fluidica con los espacios libres dispuestos en el interior del sensor de medición.

10 La invención concierne igualmente a un procedimiento de fabricación de un sensor de medición según la invención que consiste en realizar dos células, una célula termométrica y otra célula, comprendiendo cada célula una membrana de un material de baja conductividad térmica, comprendiendo este procedimiento una etapa (a₁) en el transcurso de la cual se realizan simultáneamente al menos dos elementos activos sobre una primera cara de la membrana de la célula termométrica, y una etapa (a₂) en la cual se fijan, sobre la primera cara de la membrana de la célula termométrica, medios de soporte que presentan un elevado coeficiente de difusividad térmica, siendo obtenida la otra célula realizando la etapa (a₂) precedente y estando destinadas las células a ser ensambladas, de tal manera que las segundas caras de las membranas respectivas de las citadas células queden situadas una enfrente de la otra,

15 Según la invención, previamente a la etapa (a₁) se realiza una etapa (a₀) en la cual se fija la membrana a un anillo de material cerámico, estando este anillo en contacto con la segunda cara de la membrana, consistiendo el procedimiento en realizar la etapa (a₂) después de la etapa (a₁), y después una etapa (a₃) en la cual se retira el anillo.

20 En un modo preferido de puesta en práctica del procedimiento, la otra célula es una célula de calentamiento que se obtiene poniendo en práctica las etapas (a₁) y (a₂) precedentes, siendo realizados al menos dos elementos activos de calentamiento en el transcurso de la etapa (a₁) y eventualmente las etapas (a₀) y (a₃).

El procedimiento según la invención comprende ventajosamente una etapa complementaria consistente en disponer, después de la etapa (a₁), una capa de resina aislante eléctricamente, de modo que recubra los elementos activos de al menos una de las dos células.

25 Por otra parte, el procedimiento comprende ventajosamente otra etapa complementaria, después de la etapa (a₁), consistente en disponer sobre la segunda cara de una membrana al menos una de las dos células, y enfrente de un elemento activo de la citada célula, una capa de un material que presente una elevada conductividad térmica.

Para la realización de la célula termométrica, la etapa (a₁) comprende, preferentemente, las etapas siguientes.

(b₁) una etapa de depósito de una capa de metal,

30 (b₂) una etapa de litografía y

(b₃) una etapa de grabado iónico.

Preferentemente, el metal depositado durante la etapa (b₁) presenta un coeficiente de temperatura elevado, típicamente superior a $2 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$.

Para la realización de una célula de calentamiento, la etapa (a₁) comprende, preferentemente, las etapas siguientes.

35 (b'₁) una etapa de depósito de una capa de metal,

(b'₂) una etapa de litografía y

(b'₃) una etapa de grabado húmedo.

40 La invención se compradera mejor y otros objetivos, ventajas y características de la misma se pondrán de manifiesto de modo más claro en la lectura de la descripción que sigue y la cual se hace en relación con los dibujos anejos, en los cuales:

- la figura 1 es una vista en perspectiva que representa esquemáticamente las dos células de un ejemplo de sensor de medición según la invención,

- la figura 2 es una vista en corte de las dos células de un sensor de medición según la invención, y

45 - las figuras 3 a 6 representan esquemáticamente las etapas de realización de una célula de un sensor según la invención. Los elementos comunes a las diferentes figuras serán designados por las mismas referencias.

La figura 1 muestra esquemáticamente y en perspectiva, una célula termométrica 1 y una célula de calentamiento 2.

Cada una de estas células comprende una membrana 10, 20.

Esta membrana es soportada por medios 11, 21. En el ejemplo ilustrado, estos medios de soporte presentan la forma de un anillo situado en la periferia de la membrana 10, 20.

En la práctica, el anillo 11, 21 está fijado a una primera cara 100, 200 de la membrana.

5 En esta misma primera cara, la membrana 10, 20 comprende dos elementos activos: los elementos termométricos 12 y 13 y los elementos de calentamiento 22 y 23.

10 La invención no está limitada al modo de realización ilustrado y los medios de soporte podrían presentar otra forma. Sin embargo, la forma anular ilustrada en la figura 1 permite obtener una simetría térmica. En cualquier caso, la forma retenida debe permitir aislar térmicamente los elementos activos de los medios de soporte. Por otra parte, los elementos activos termométricos deben estar aislados térmicamente uno de otro, como los elementos de calentamiento.

Como aparece en la descripción posterior del procedimiento de realización, los elementos activos termométricos y los elementos activos de calentamiento son resistencias metálicas litografiadas en capas delgadas, las cuales permiten una respuesta térmica muy rápida.

15 Todos estos elementos son realizados simultáneamente por las mismas etapas de fabricación, lo que simplifica la fabricación del sensor.

Esto se hace fácil por las técnicas de microfabricación que son utilizadas para realizar las células y que se describen en lo que sigue de la descripción. Un sensor según la invención con un número considerable de elementos activos permitiría mediciones calorimétricas en paralelo en un número elevado de muestras. Esto es interesante en el ámbito de la biología, en particular en el ámbito del diseño de medicamentos.

20 El hecho de colocar dos elementos activos sobre una misma membrana presenta a priori inconvenientes.

Como se verá en lo que sigue de la descripción, los eventuales problemas térmicos planteados por la presencia de varios elementos activos sobre una misma membrana son regulados gracias a un funcionamiento específico del sensor.

25 Las referencias 18 y 28 designan hilos de contacto, que permiten unir los elementos activos de cada célula a los contactos (no ilustrados en la figura 1).

Otras características de sensor según la invención se van a describir ahora en referencia a la figura 2.

Esta figura ilustra las dos células 1 y 2 del sensor en su posición respectiva, antes de su ensamblaje, siendo realizado este ensamblaje según las flechas F.

30 Con respecto a la figura 1, la célula termométrica 1 ha sido volteada de tal manera que las segundas caras 101 y 201 de las membranas 10 y 20 son las que están situadas directamente una enfrente de la otra.

Por otra parte, sobre los medios de soporte 11, 21 de cada célula, están dispuestos medios de cierre 14, 24 (no ilustrados en la figura 1).

35 La figura 2 muestra un modo preferido de realización de un sensor según la invención, en el cual los elementos activos 12, 13 y 22, 23 de cada célula 1, 2 están recubiertos por una capa de resina 15, 25. Esta capa de resina no está ilustrada en la figura 1.

La figura 2 muestra que las dimensiones de los medios de cierre 14, 24 y de la capa de resina 15, 25 son elegidas de tal modo que quede un espacio libre 16, 26 entre la capa de resina 15, 25 y los medios de cierre 14, 24. El interés de este espacio será explicado en lo que sigue de la descripción.

40 Finalmente, las referencias 17, 27 designan los contactos a los cuales están unidos los hilos 18, 28. Estos son accesibles a través de agujeros transversales 110, 210 dispuestos en los medios de soporte 11, 21.

Las membranas 10, 20 están realizadas en un material de baja conductividad térmica, inferior a 10 mW/cm.K.

Las mismas pueden estar realizadas típicamente en Kapton®, comercializado por la sociedad DuPont. Este material presenta una conductividad térmica λ de 1,2 mW/cm.K y un calor específico de 1,13 J/gK.

45 El Kapton® presenta la ventaja de ser estable en una amplia gama de temperatura (de -269°C a 400°C) y de presentar una gran inercia química.

Se puede utilizar otra poliamida, tal como la comercializada con la denominación Upilex® por la sociedad Ube Industries, la cual presenta una conductividad térmica de 3 mW/cm.K.

Esta membrana presenta un grosor micrométrico comprendido típicamente entre 10 μm y 100 μm . En esta gama de valores, la membrana es suficientemente resistente, al tiempo que sigue siendo poco conductora y presentando una capacidad calorífica adaptada a la medición de muestras de pequeño volumen.

5 Así, la membrana permite asegurar un buen aislamiento térmico al tiempo que presenta una resistencia mecánica suficiente.

La membrana podría ser realizada igualmente de vidrio, su conductividad térmica sería entonces de aproximadamente 10 mW/cm.K.

Por otra parte, los medios de soporte 11, 21 están realizados en un material que presenta un elevado coeficiente de difusividad térmica, típicamente superior a 1 W/cm.K.

10 El material que será utilizado preferentemente es el cobre porque éste presenta una conductividad térmica muy buena (aproximadamente 4 W/cm.K), al tiempo que tiene un coste de fabricación razonable.

Los medios de cierre 14, 24 pueden ser realizados igualmente de cobre.

Por otra parte, los medios de cierre 14, 24 comprenden cada uno una perforación que no está ilustrada en la figura 2, estando esta perforación en comunicación con cada uno de los espacios 16, 26.

15 Estas perforaciones permitirán, durante la utilización de sensor según la invención, inyectar un gas, especialmente nitrógeno, a presión atmosférica, en los espacios 16 y 26.

La presencia de este gas a presión ejercerá una fuerza sobre las caras de las membranas con las cuales está en contacto, lo que asegurará un buen contacto térmico entre las dos membranas 10 y 20, cogiendo estas en sándwich la muestra o la referencia, cuando las dos células sean ensambladas.

20 Esto permitirá contener la muestra y la referencia dispuestas entre las dos membranas.

En el ejemplo ilustrado en la figura 2, la altura de los dos medios de cierre 14 y 24 es diferente. En la práctica, la altura del medio de cierre 14 de la célula termométrica está adaptada de modo que se cree una conductividad térmica de valor predeterminado, a través del gas entre la membrana 10 y el medio de cierre 14. Esto es lo que determinará la constante de tiempo térmica de la medición. La altura del medio de cierre 24 de la célula de calentamiento 2 está adaptada de modo que se cree una conducción térmica de valor despreciable a través del gas entre la membrana 20 y el medio de cierre 24.

25 En la práctica, el medio de cierre 24 podría ser omitido en la medida en que la presión del gas situado en el lado de la segunda cara 200 no impida realizar un buen contacto entre las dos membranas.

30 Además, en el ejemplo descrito, la célula termométrica comprende un medio de cierre 14 gracias al cual la fuga térmica se establece por el gas presente en el espacio 16.

Sin embargo, la célula de calentamiento 2 podría ser diseñada igualmente para desempeñar esta función gracias al medio de cierre 24 y al espacio 26.

Asimismo, las dos células podrían estar diseñadas de manera simétrica, siendo entonces la fuga térmica equivalente a nivel de cada célula.

35 Los medios de cierre 14, 24 ilustrados en la figura 2 podrían ser omitidos. En este caso, el calor del horno sería transmitido directamente a la muestra y a la referencia, colocadas entre las dos membranas del sensor, a través de las membranas.

40 Cuando al menos uno de los dos esté presente, la conducción térmica entre el entorno exterior, típicamente un horno, por una parte y la muestra y la referencia por otra, se efectúa por intermedio de al menos uno de estos medios y del gas presente en uno de los espacios 16, 26 y no a través de las membranas. Esto resulta del hecho de que la conductancia térmica a través del gas es mucho mayor que la realizada a través de la membrana en un material de baja conductividad térmica.

45 Se puede observar todavía que, gracias a los medios de cierre y al gas, la constante de tiempo del sensor puede ser regulada modificando la presión del gas o el volumen de los espacios 16, 26, es decir la distancia entre los medios de cierre de la membrana 10, 20. Esta puede ser regulada igualmente eligiendo de modo apropiado la naturaleza del gas, teniendo cada gas una conductividad térmica diferente.

Esto permite hacer funcionar el sensor en condiciones adiabáticas, en función del valor de la rampa de temperatura.

50 Así, el gas a presión tiene dos funciones: por una parte, contener la muestra y la referencia entre las dos membranas y por tanto asegurar un acoplamiento térmico importante y por otra, facilitar la conducción del calor desde el entorno exterior al sensor, hacia la muestra y la referencia. La conducción térmica es realizada a través del gas, incluso si éste

no está a presión. La conducción solo se produciría en caso de vacío secundario, con presiones del orden de 10^{-5} mbar o 10^{-6} mbar.

5 Así, con el sensor según la invención, el enlace térmico entre la muestra y el baño térmico es realizado por intermedio de gas situado detrás de la membrana. Esto distingue este sensor de los sensores conocidos que funcionan según un método de calorimetría AC. En efecto, cuando estos sensores comprenden una membrana que soporta un elemento activo, el enlace térmico entre la muestra y el baño térmico se establece a través de esta membrana.

Gracias al funcionamiento del sensor, ya no se presentan los eventuales problemas térmicos ligados a la presencia de varios elementos activos sobre una misma membrana. En efecto, la membrana ya no interviene en el establecimiento del enlace térmico entre por una parte la muestra y la referencia y por otra el exterior del sensor.

10 Además, con el sensor según la invención, se evitan los gradientes de temperatura en la muestra y la referencia. Por el contrario, cuando los gradientes de temperatura se hacen a través de una membrana, ésta los impone a la muestra y la referencia.

15 La figura 2 ilustra, enfrente de cada uno de los elementos activos 12 y 13 de la célula termométrica, una capa 121 y 131. Esta capa está realizada en un material que presenta una elevada conductividad térmica, típicamente superior a 1 W/cm.K .

El material utilizado es típicamente oro.

Estas dos capas 121 y 131 están situadas sobre la cara 101 de la membrana 10, o sea sobre la cara opuesta a la cara 100 que recibe los elementos activos 12 y 13.

20 Sin embargo, la invención no está limitada a este modo de realización y estas capas de material de elevada conductividad térmica podrían igualmente estar previstas sobre la cara 201 de la membrana 20, enfrente de los elementos activos 22 y 23. Tales capas podrían igualmente estar previstas sobre las dos caras 101, 201 de las membranas 10 y 20.

El sensor según la invención se utiliza del modo siguiente:

25 Se coloca una muestra 3 sobre el elemento 121 de la célula termométrica 1, mientras que se coloca una referencia 4 sobre el elemento 131 de la célula 1.

Las dos células son ensambladas después desplazando por ejemplo la célula 2 según las flechas F y después fijándolas conjuntamente cuando la membrana 20 entre en contacto con los elementos 121 y 131.

30 Así, la muestra y la referencia están en contacto con las segundas caras 101 y 201 de las membranas 10 y 20. Por el contrario, los elementos activos de cada célula no están nunca en contacto con la muestra o la referencia, puesto que están separados de ellas por una membrana 10, 20. Esta última les protege de cualquier contacto con un líquido (o un sólido) a pesar de su pequeño grosor.

35 Por otra parte, la membrana 10, 20 aísla térmicamente la muestra o la referencia de los medios de soporte 11, 21 e igualmente la muestra de la referencia, lo que contribuye a aumentar la resolución del sensor. Por el contrario, un elemento termométrico 12, 13 está en buen contacto térmico con el elemento de calentamiento correspondiente 22, 23. En la medida en que el material constitutivo de las membranas presente una baja conductividad térmica, no es necesario estructurarles para hacerles más aislantes y su resistencia mecánica se encuentra reforzada. El grosor de las membranas es así mayor que el de las plataformas descritas en el documento US-6 079 873.

40 En las figuras 1 y 2, se ha representado un sensor que comprende una célula termométrica 1 y una célula de calentamiento 2. Sin embargo, el sensor podría funcionar sin que la célula 2 comprenda elementos activos de calentamiento. En este caso, el calentamiento de la muestra y de la referencia, si la misma está prevista, será asegurado por el horno en el interior del cual está destinado a ser colocado el sensor. Cuando el calentamiento está asegurado por el horno solo, la temperatura de la muestra y de la referencia sigue la rampa de temperatura aplicada por el horno con un cierto retardo. Por el contrario, cuando el calentamiento está asegurado a la vez por el horno y por la célula de calentamiento, la temperatura de la muestra y de la referencia sigue casi instantáneamente la rampa de temperatura aplicada por el horno. Esto permite aplicar rampas de temperatura mucho más rápidas.

Se van a describir ahora las etapas de realización de una célula termométrica de un sensor según la invención en referencia a las figuras 3 a 6. Las mismas corresponden a un modo preferido del procedimiento de fabricación de un sensor según la invención.

La figura 3 ilustra la membrana 10 de la célula termométrica.

50 En la práctica, esta membrana se obtiene por un recorte con troquel en una hoja de poliamida, especialmente una hoja de Kapton®.

Como está ilustrado en la figura 1, esta membrana 10 es de forma circular. Se podría elegir cualquier otra forma, presentando la forma circular la ventaja de una simetría térmica.

5 La referencia 11' designa un anillo de material cerámico. De modo más general, el anillo puede ser realizado en cualquier material mecanizable y que presente un coeficiente de dilatación térmica muy pequeño, típicamente inferior a $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$.

Este anillo puede ser realizado especialmente de Macor®, el cual es una cerámica comercializada por la sociedad Corning Incorporated.

10 Este material puede ser utilizado a alta temperatura. El mismo presenta una conductividad térmica media ($\lambda = 1,46 \text{ W/cm}^{\circ}\text{C}$) y una baja difusividad térmica ($a = 7,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$). Presenta igualmente un bajo coeficiente de expansión térmica ($114 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ de 20°C a 600°C) lo que le permite permanecer rígido y no deformarse a alta temperatura. Finalmente, el mismo presenta una gran inercia química. Este por tanto no interfiere con las etapas de microfabricación que son puestas en práctica, especialmente para realizar los elementos activos de las células.

La membrana 10 está destinada a ser pegada al anillo de cerámica 11'.

15 Sobre la primera cara 100 de la membrana 10 se realizan después los elementos activos 12 y 13 de la célula termométrica, ilustrados en la figura 4.

Estos elementos activos se obtienen gracias a las etapas siguientes que utilizan técnicas de microelectrónica.

En primer lugar se depositará una capa de metal sobre la membrana 10.

A modo de ejemplo, el material utilizado es platino, que es depositado por pulverización con magnetrón.

20 Podrían ser utilizados otros materiales. De modo general, para esta aplicación conviene un metal estable químicamente y que presente un coeficiente de temperatura elevado.

De modo preferido, se deposita una capa denominada de agarre sobre la membrana 10, antes del depósito del platino. Esta capa de agarre puede estar constituida especialmente por una aleación de tungsteno y de titanio. El cromo es también perfectamente adecuado.

25 El grosor de la capa de platino es típicamente de $0,36 \mu\text{m}$, mientras que el de la capa de agarre es típicamente de $0,01 \mu\text{m}$.

El platino en capa delgada presenta un coeficiente de temperatura bastante elevado ($\alpha = 2 \text{ a } 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$), lo que le confiere una gran sensibilidad térmica. Por esta razón, este metal se utiliza muy frecuentemente durante la elaboración de termómetros. Además, su gran inercia química le confiere una estabilidad en el tiempo muy grande incluso a temperaturas elevadas, lo que no es el caso de los termopares en general.

30 La etapa siguiente es una etapa de litografía que permite obtener, sobre la capa de platino, el motivo deseado. Éste es protegido por el depósito de una capa de resina, que a continuación es endurecida.

La última etapa es una etapa de grabado iónico, gracias a la cual se elimina la capa metálica de la superficie de la membrana, en las zonas no recubiertas por el motivo.

35 Así, el procedimiento según la invención permite realizar los elementos activos poniendo en práctica una misma etapa de depósito de capa delgada, una misma etapa de microfotolitografía y una misma etapa de grabado. Estos por tanto son realizados simultáneamente.

El procedimiento de realización se simplifica por tanto considerablemente, con respecto a un procedimiento consistente en realizar dos sensores independientes que comprendan cada uno un elemento activo.

40 Además, siendo obtenidos los elementos activos simultáneamente por las mismas etapas de fabricación, estos por tanto presentan características eléctricas casi idénticas. Esta identidad es esencial en una medición diferencial.

Preferentemente, los elementos termométricos 12 y 13 presentan la forma de un disco y están situados en la parte central de la membrana 10.

45 Se prefiere la forma de un disco porque esta asegura una simetría térmica. Sin embargo, podrían considerarse otras formas. Por otra parte, estando situados en la parte central de la membrana, los elementos 12 y 13 están aislados sensiblemente de modo idéntico con respecto al anillo 11.

Los elementos termométricos obtenidos presentan una capacidad calorífica muy pequeña, la cual es de $0,652 \text{ mJ/K}$.

En el transcurso de esta etapa de litografía, se realizan igualmente los contactos 17 y los hilos de contacto 18. Interviene posteriormente una etapa de soldadura para asegurar el contacto eléctrico entre los hilos y los contactos.

Los dos elementos termométricos pueden ser montados según un esquema de tipo puente de Wheatstone para obtener directamente la temperatura diferencial entre la muestra y la referencia.

La etapa siguiente del procedimiento consiste en depositar una capa de resina sobre el conjunto de la primera cara 100 de la membrana 10, con excepción de las zonas de la membrana que soportan los contactos 17.

- 5 Esta capa de resina 15 permite aislar eléctricamente los elementos termométricos 12 y 13 y asegurar una protección mecánica.

Esta resina puede ser especialmente una poliamida fotosensible que se endurece después de una etapa de recocido. A modo de ejemplo, se puede citar la poliamida PoliFuji 2210 A®, comercializada por la sociedad Fujifilm.

Al final de las etapas que acaban de describirse, se obtiene el producto ilustrado en la figura 4.

- 10 La figura 5 ilustra otra etapa, en la cual son realizados, en la segunda cara 101 de la membrana 10, elementos que permiten homogeneizar la temperatura de cada elemento termométrico 12 y 13. Estos elementos 121, 131 se denominarán, en lo que sigue de la descripción, elementos isotermos.

Estos elementos isotermos se obtienen colocando una máscara sobre la segunda cara 101 y depositando después, especialmente por pulverización con magnetrón, una capa metálica.

- 15 Preferentemente, antes de la capa de metal se depositará una capa de un material de agarre, por ejemplo de WTi.

La máscara permite realizar los dos elementos isotermos 121, 131 enfrente de los dos elementos termométricos 12 y 13.

El metal utilizado es, preferentemente, oro. El grosor del material de agarre es típicamente de 0,01 μm y el de la capa de oro de 0,5 μm . El producto obtenido entonces está ilustrado en la figura 5.

- 20 Así, todas las etapas de fabricación de los elementos constitutivos del sensor son realizadas mientras que la membrana está fijada a un anillo de cerámica.

Debido a su pequeño coeficiente de extensión térmica, este anillo 11' permanece rígido y no se deforma a alta temperatura. En consecuencia, la membrana 10 no experimentará tensión de estiramiento en el transcurso de las diferentes etapas que se acaban de describir en relación con las figuras 3 a 5.

- 25 Este no sería el caso si la membrana 10 fuera fijada directamente al anillo de cobre 11.

La figura 6 ilustra la última etapa del procedimiento, en la cual el anillo de cobre 11 es pegado a la primera cara 100 de la membrana 10.

El anillo 11' puede entonces ser eliminado.

Al final de esta etapa, se obtiene la célula termométrica 1, ilustrada en las figuras 1 y 2.

- 30 Así, la utilización, en el transcurso del procedimiento de realización, de un anillo de cerámica, permite realizar sin ninguna limitación los elementos termométricos 12 y 13. Además, después de la fijación del anillo de cobre, estos elementos quedarán protegidos, no solamente por la presencia de la capa de resina 15, sino igualmente por el propio anillo 11.

- 35 Las etapas de realización de una célula de calentamiento según la invención son muy similares a las etapas de realización de una célula termométrica que acaban de describirse.

La descripción será simplificada en lo que concierne a una célula de calentamiento, solo se pondrán en evidencia las diferencias con respecto al procedimiento descrito anteriormente.

Así, sobre la primera cara 200 de la membrana 20 se depositará una capa de metal, especialmente por pulverización con magnetrón.

- 40 El metal depositado es, preferentemente, una aleación de cobre y de níquel. Con una proporción de 80% de cobre y de 20% de níquel, esta aleación presenta un coeficiente de temperatura bastante pequeño (algunos centenares de ppm por grado), lo que le hace un material adecuado para un calentamiento.

Este metal puede ser depositado directamente sobre la primera cara 200 de la membrana 20.

Los elementos activos de calentamiento 22 y 23 son obtenidos igualmente por un proceso de microfotolitografía.

- 45 Sin embargo, la última etapa que consiste en eliminar la parte de la capa metálica que no pertenece al motivo es realizada por grabado húmedo, es decir un grabado obtenido efectuando un ataque químico en solución acuosa.

Esta aleación presenta la ventaja de tener una resistividad que varía poco en función de la temperatura y su coeficiente de temperatura vale aproximadamente $1,2 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ de la temperatura ambiente a 100°C . En consecuencia, una corriente de amplitud constante será convertida en potencia calorífica casi constante, en grandes intervalos de temperatura.

- 5 En este ejemplo de realización, la capacidad calorífica de los elementos activos de calentamiento 22 y 23 es de 0,648 mJ/K.

Cuando la célula 2 asociada a la célula termométrica 1 no comprende elemento de calentamiento, su realización se simplifica considerablemente. En efecto, la misma es obtenida fijando, sobre la primera cara 200 de la membrana, los medios de soporte 21.

- 10 Se constata así que la capacidad calorífica de la membrana, de los elementos termométricos y de los elementos de calentamiento es muy pequeña, lo que favorece la difusión y a conductividad térmica. Así, es posible reducir el tamaño de las muestras al tiempo que se tiene una buena resolución. Además, en la medida en que el tamaño de las muestras es del orden del microlitro, las rampas de temperatura pueden ser importantes y llegar hasta un centenar de grados por minuto, sin que aparezcan gradientes de temperatura.

- 15 Por otra parte, conviene observar que la sensibilidad de la medición obtenida depende no solamente del coeficiente de temperatura de los elementos termométricos sino igualmente del coeficiente de temperatura de su polarización (tensión o corriente). La sensibilidad del sensor puede ser adaptada por tanto a la fisicoquímica de la muestra, lo que le confiere otra ventaja con respecto a los sensores existentes.

- 20 A modo de ejemplo, la sensibilidad de la medición puede ser adaptada haciendo variar la polarización de los termómetros. Para transiciones que haya que detectar importantes, se elegirá una menor sensibilidad, mientras que para eventos térmicos muy finos que haya que detectar, se elegirá una sensibilidad mayor polarizando más intensamente el termómetro. Naturalmente en este caso, la potencia generada por el o los termómetros será mayor y la diferencia de temperatura entre las zonas sensibles y el soporte será mayor. Así, cuando los termómetros están montados según un esquema de tipo puente de Wheatstone, una elevada polarización del puente de Wheatstone, da una alta sensibilidad en voltios por grado.

Por el contrario, en el caso de las termopilas (sensores pasivos), la sensibilidad depende únicamente del número de pares utilizado y una vez que el sensor es realizado ya no se puede elegir la sensibilidad.

Finalmente, la utilización de un anillo de material cerámico durante las etapas de microfabricación de los elementos activos de calentamiento, permite proteger la membrana 20 de cualquier tensión.

- 30 El sensor que se acaba de describir puede ser utilizado en un calorímetro diferencial, en asociación con un horno en el interior del cual está colocado un sensor.

Los ensayos efectuados muestran que el sensor según la invención permite obtener velocidades de rampa de temperatura comprendidas en $0,001^\circ\text{C}/\text{min}$ y $100^\circ\text{C}/\text{min}$, en una gama de temperaturas comprendida entre -20°C y 170°C .

- 35 Por otra parte, el volumen de la muestra o de la referencia está comprendido entre 0,001 ml y 0,01 ml.

Los ensayos muestran igualmente que el sensor según la invención presenta una mayor sensibilidad en potencia que los calorímetros conocidos.

Estos ensayos consisten en colocar una muestra idéntica entre las dos membranas del sensor y entre los dos pares de elementos activos, siendo la temperatura de 30°C .

- 40 Cada célula de calentamiento es alimentada durante 2 minutos, siendo disipados tres valores diferentes de potencia térmica (0,01 mW, 0,3 mW y 1 mW), correspondientes a energías disipadas de 1,2 mJ; 36 mJ y 120 mJ.

La tensión de salida del puente es medida a nivel de los elementos termométricos, se trata de una medición diferencial. Los resultados obtenidos conducen a una sensibilidad en potencia del sensor de aproximadamente $2,5 \text{ mV}/\text{mW}$, mientras que los sensores conocido presentan una sensibilidad del orden de $100 \mu\text{V}/\text{mW}$.

- 45 Los signos de referencia insertados después de las características técnicas que figuran en las reivindicaciones tienen el único objetivo de facilitar la comprensión de estas últimas y no pueden limitar su alcance.

REIVINDICACIONES

1. Sensor de medición calorimétrica diferencial que comprende dos células, una célula termométrica (1) y otra célula (2), comprendiendo cada célula:

- una membrana (10, 20) de un material de baja conductividad térmica, con una primera cara y una segunda cara, y
- medios de soporte (11, 21) de la membrana, de un material que presenta un elevado coeficiente de difusividad térmica, en contacto con la primera cara (100, 200) de la membrana,

comprendiendo la célula termométrica (1) al menos dos elementos activos termométricos (12, 13) situados en la citada primera cara (100) de la membrana (10) y estando destinadas las dos células (1, 2) a ser ensambladas de tal modo que las segundas caras (101, 201) de las membranas de las citadas células queden situadas una enfrente de la otra, una muestra y una referencia utilizadas para realizar la medición que pueden ser colocadas entre las dos membranas y directamente en contacto con las citadas segundas caras (101, 201) y

comprendiendo al menos una de las células un medio de cierre (14, 24) enfrente de la primera cara de la membrana (10, 20), quedando dispuesto un espacio libre (16, 26) entre el citado medio de cierre y la membrana para un gas, comprendiendo el medio de cierre una perforación que está en comunicación con el espacio libre y estando adaptada la altura del medio de cierre de modo que se cree una conducción térmica de valor predeterminado a través del gas entre la membrana y el medio de cierre,

estando caracterizado el citado sensor de medición calorimétrica diferencial por que la otra célula (2) es una célula de calentamiento, estando situados al menos dos elementos activos de calentamiento (22, 23) sobre la citada primera cara (200) de la membrana (20) de esta otra célula, de tal modo que cada uno de los citados elementos activos de calentamiento quedan sensiblemente alineados con uno de los citados termométricos (12, 13) de la célula termométrica (1), cuando las dos células son ensambladas, pudiendo quedar colocadas entonces la muestra y la referencia utilizadas para realizar la medición entre dos elementos activos de cada una de las dos células.

2. Sensor según la reivindicación 1, en el cual la segunda cara (101, 201) de la membrana (10, 20) de al menos una célula comprende, enfrente de los citados al menos dos elementos activos (12, 13; 22, 23), una capa (121, 131) de un material que presenta una elevada conductividad térmica.

3. Sensor según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el cual los citados medios de soporte (11, 21) serán situados en la periferia de la membrana (10, 20).

4. Sensor según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual los elementos activos (12, 13; 22, 23) de cada célula (1, 2) están recubiertos por una capa (15, 25) de material aislante eléctricamente.

5. Calorímetro diferencial que comprende un sensor de medición según una de las reivindicaciones 1 a 4, comprendiendo el citado calorímetro un horno en el interior del cual está dispuesto el citado sensor así como un medio de enfriamiento.

6. Procedimiento de fabricación de un sensor de medición según una de las reivindicaciones 1 a 4, que consiste en realizar dos células, una célula termométrica y otra célula, comprendiendo cada célula una membrana (10, 20) de un material de baja conductividad térmica,

comprendiendo este procedimiento una etapa (a_1) en el transcurso de la cual se realizan simultáneamente al menos dos elementos activos (12, 13) sobre una primera cara (100, 200) de la membrana (10, 20) de la célula termométrica, y una etapa (a_2) en la cual se fijan, sobre la primera cara (100, 200) de la membrana de la célula termométrica, medios de soporte (11, 21) que presentan un elevado coeficiente de difusividad térmica,

siendo obtenida la otra célula realizando la etapa (a_2) precedente y estando destinadas las células a ser ensambladas, de tal manera que las segundas caras de las membranas respectivas de las citadas células queden situadas una enfrente de la otra,

estando caracterizado el citado procedimiento por que previamente a la etapa (a_1) se realiza una etapa (a_0) en la cual la membrana se fija a un anillo (11') de material cerámico, estando este anillo en contacto con la segunda cara (101) de la membrana, consistiendo el procedimiento en realizar la etapa (a_2) después de la etapa (a_1) y después una etapa (a_3) en la cual se retirará el anillo (11').

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el cual la otra célula que es una célula de calentamiento (2) se obtiene poniendo en práctica las etapas (a_1) y (a_2) precedentes, siendo realizados al menos dos elementos activos de calentamiento en el transcurso de la etapa (a_1), y eventualmente las etapas (a_0) y (a_3).

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 o 7 que comprende una etapa complementaria, consistente en depositar, después de la etapa (a_1), una capa (15, 25) de resina aislante eléctricamente, de modo que recubran los elementos activos de al menos una de las dos células (1, 2).

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8 que comprende otra etapa complementaria, después de la etapa (a₁), consistente en depositar sobre la segunda cara (101, 201) de una membrana (10, 20) de al menos una de las dos células (1, 2), y enfrente de un elemento activo correspondiente (12, 13; 22, 23), una capa (121, 131) que presenta una elevada conductividad térmica.

5 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 9 en el cual, para la realización de la célula termométrica (1), la etapa (a₁) comprende las etapas siguientes:

(b₁) una etapa de depósito de una capa de metal,

(b₂) una etapa de litografía, y

(b₃) una etapa de grabado iónico.

10 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 9, en el cual, para la realización de una célula de calentamiento, la etapa (a₁) comprende las etapas siguientes:

(b'₁) una etapa de depósito de una capa de metal,

(b'₂) una etapa de litografía, y

(b'₃) una etapa de grabado húmedo.

15

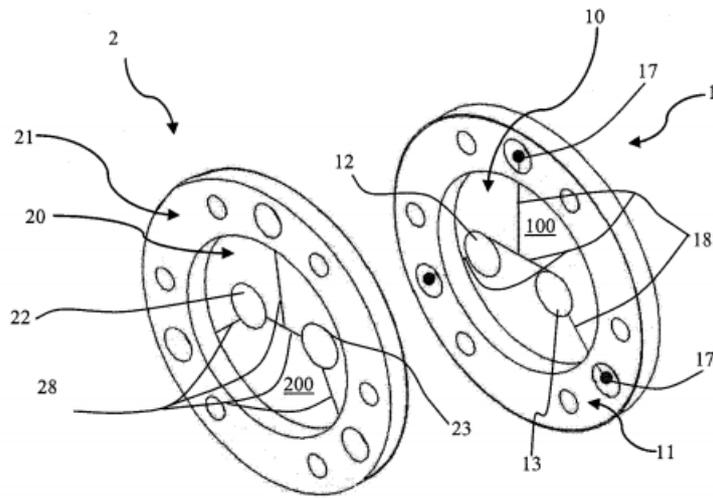


Figura 1

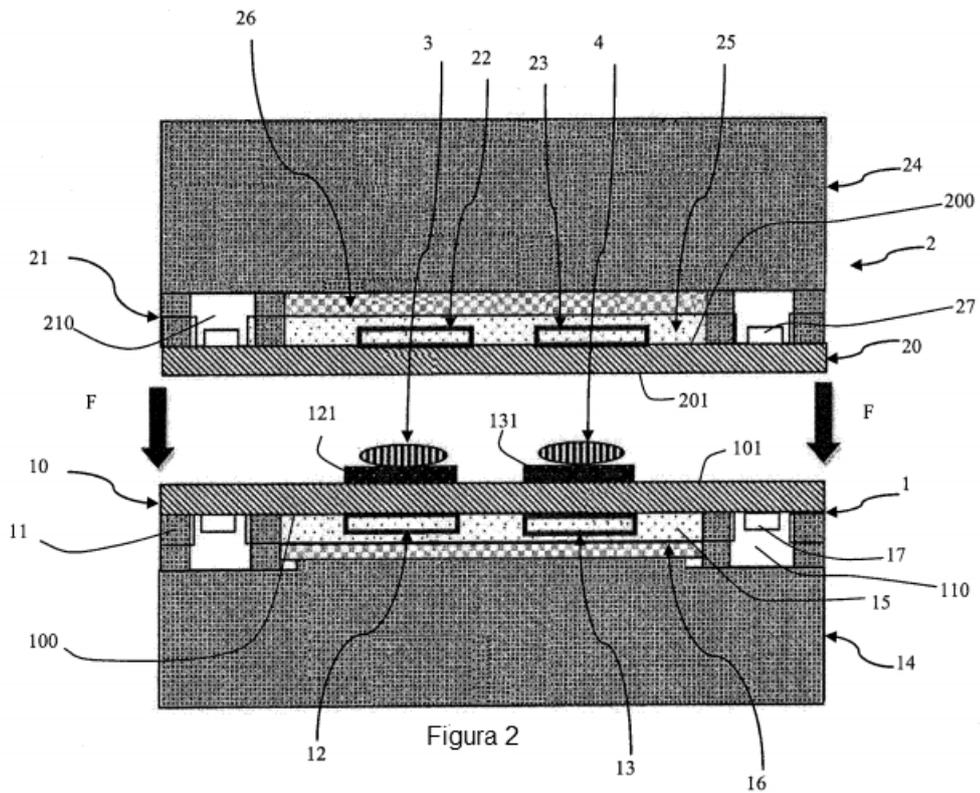


Figura 2

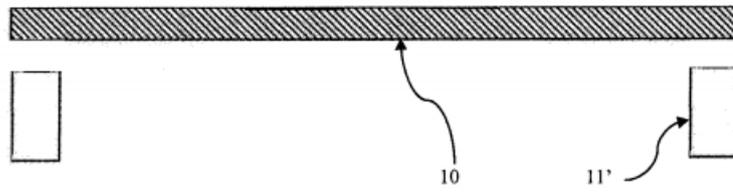


Figura 3

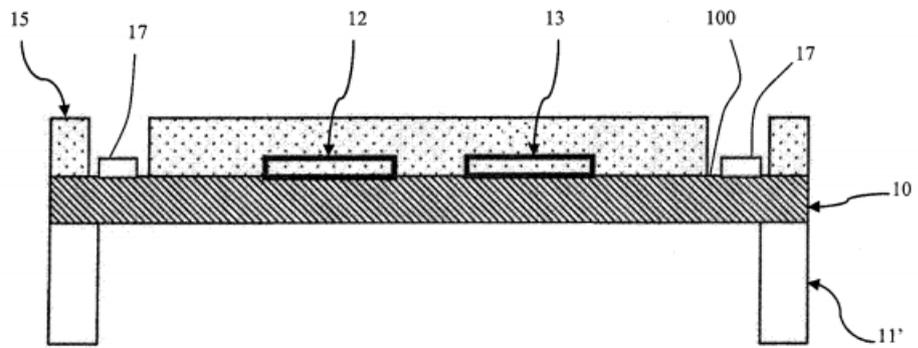


Figura 4

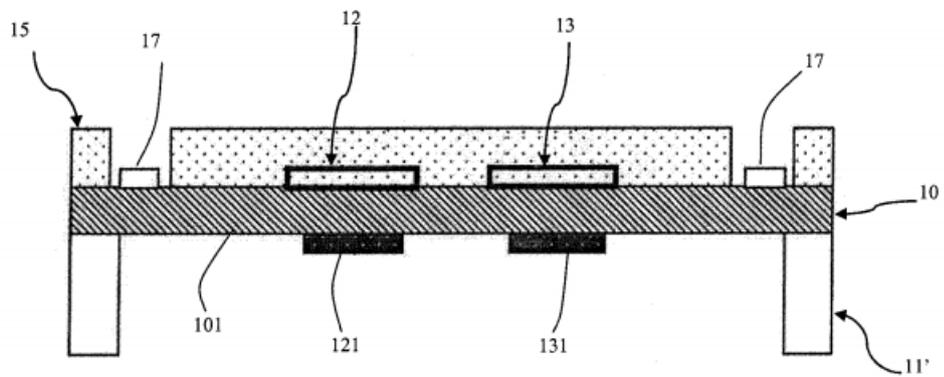


Figura 5

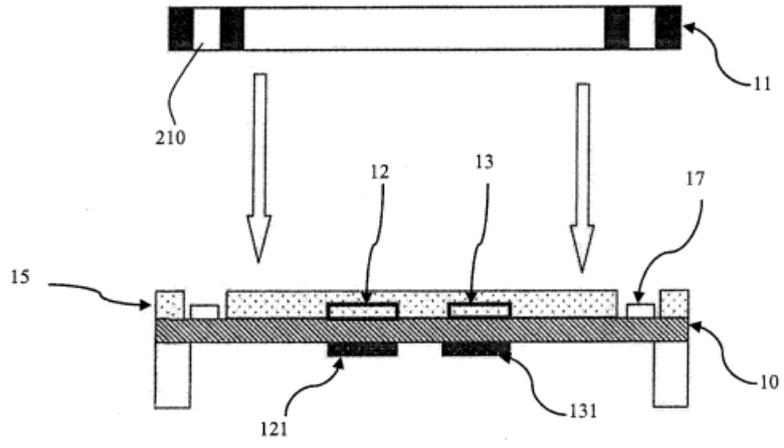


Figura 6