

(11) *Número de Publicação:* **PT 809717 E**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

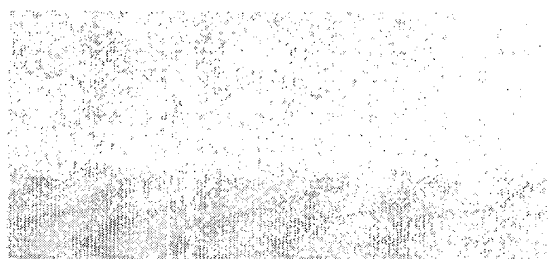
C23C014/00 A C23C014/08 B
H01J037/34 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1996.02.05	(73) Titular(es): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY 1007 MARKET STREET, WILMINGTON DELAWARE 19898 US
(30) Prioridade: 1995.02.14 US 389704	
(43) Data de publicação do pedido: 1997.12.03	(72) Inventor(es): DEAN WILLETT FACE US KIRSTEN ELIZABETH MYER US
(45) Data e BPI da concessão: 1999.12.02	(74) Mandatário(s): MARTA MARIA BURNAY DA COSTA PESSOA BOBONE RUA ALMEIDA E SOUSA 43 1350 LISBOA PT

(54) Epígrafe: COLECTOR DE GÁS PARA UM APARELHO DE PULVERIZAÇÃO FORA DE EIXO

(57) Resumo:



DESCRIÇÃO

"COLECTOR DE GÁS PARA UM APARELHO DE PULVERIZAÇÃO FORA DE EIXO"

5 ÂMBITO DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a um dispositivo aperfeiçoado, para a elaboração de camadas finas de óxido mediante deposição por pulverização, com a utilização de um colector de fluxo de gás destinado a afastar o plasma do alvo dirigindo-o para o substrato, que produz taxas de deposição
10 mais elevadas e uma taxa de deposição mais uniforme sobre uma zona mais ampla.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os Supercondutores de Alta Temperatura são de grande importância
15 tecnológica, dado que as suas temperaturas de transição podem ser mais elevadas do que a temperatura de ebulição do nitrogénio líquido. Os materiais supercondutores de alta temperatura, que são normalmente óxidos de cobre, têm sido apresentados de diversas formas, como, por exemplo, em pó, sob a forma de monocristais, etc. As camadas finas de materiais
20 supercondutores são úteis em várias aplicações, entre as quais se incluem a magnetometria e a electrónica.

Existem muitos processos para depositar uma camada fina de determinado material. Quando se trata de conseguir uma camada cuja espessura seja inferior a $1\ \mu\text{m}$, utilizam-se normalmente os métodos de
25 deposição em fase vapor. Um método deste tipo é a pulverização de magnetrão planar. Neste método, produz-se um plasma próximo à superfície de um alvo, que é um disco grande (por exemplo, com 7,5 cm de diâmetro x 0,75 cm de espessura) do material que vai ser depositado. Normalmente, utiliza-se o argon ou outro gás nobre como agente de pulverização; quando se trata de
30 pulverização reactiva, utiliza-se a pressão parcial do gás reactivo (o gás reage com o material do alvo, de modo a formar o composto que se pretende depositar). O material do alvo é polarizado de modo que os iões do plasma se acelerem na direcção do alvo. Os iões que chocam com o material do alvo, arrancam materiais da superfície, a escala atómica. Utiliza-se um campo
35 magnético, produzido por ímans permanentes situados por detrás dos alvos, com o fim de localizar e ampliar o plasma na proximidade da superfície do

alvo. O material ejectado é recolhido num "substrato", normalmente situado do lado oposto e a uma certa distância do alvo, normalmente mais além da extensão do plasma. O substrato é frequentemente aquecido, dando aos átomos adsorvidos suficiente mobilidade na superfície para que estes mesmos se
5 disponham e constituam uma rede cristalina.

A aplicação da técnica por pulverização para a deposição de camadas finas de óxido não foi fácil. O problema residia em que os iões de oxigénio (provenientes dum alvo de cerâmica ou no caso dum gás reactivo necessário à formação dos supercondutores de óxido) também são produzidos pelo plasma.
10 Os iões de oxigénio com carga negativa são afastados por aceleração do alvo polarizado negativamente e, deste modo, dirigem-se na direcção da camada em crescimento. E assim, os iões de oxigénio vão "pulverizando" a camada à medida que esta cresce (bombardeamento de iões negativos). Este fenómeno implica dois problemas associados: 1) redução considerável da velocidade
15 de crescimento da camada fina, e 2) em determinados casos, os iões de oxigénio pulverizam preferencialmente um elemento mais que outro, o que dá origem à formação de camadas que não são estequiométricas.

O método de pulverização "fora de eixo", tal como se mostra nas figura 1A e 1B foi concebido para solucionar o problema do bombardeamento de iões negativos. Como se vê na Figura 1B, o método consiste em não situar
20 o substrato 1 em frente do alvo 2, mas sim num plano ligeiramente perpendicular ao alvo (entre cerca de 70 e 90°), em frente do plasma. Tal como anteriormente se descreve, os iões de árgon bombardeiam o alvo (setas destacadas 3) produzindo um plasma. O plasma está no campo do conjunto de
25 ímans 4. Neste caso, os iões negativos não são acelerados directamente em direcção à camada em crescimento. Infelizmente, a velocidade de crescimento da camada reduz-se substancialmente, já que o "momentum" correspondente ao material ejectado directamente para fora do alvo também é mais elevado (setas finas 5). Convém notar que as setas indicam as circulações globais,
30 e não as trajectórias atómicas individuais. Assegura-se que a difusão do material ejectado siga uma direcção perpendicular. Normalmente, utiliza-se uma pressão mais elevada durante a pulverização "fora de eixo". Uma pressão mais elevada também é importante quanto à formação de muitos dos supercondutores de óxidos de cobre. Tal como normalmente se realiza, a
35 pulverização "fora de eixo" produz camadas com grande gradiente de espessura, sempre que o substrato não seja obrigado a girar durante o processo de depósito, ou sempre que não se utilizem múltiplas fontes de pulverização.

A Junção Josephson (J.J.) constitui um elemento comum a quase todos os circuitos "activos" de camadas finas supercondutoras. A Junção Josephson é um dispositivo que consiste em duas zonas de materiais supercondutores, separadas por uma zona estreita, constituída por um material não-condutor.

5 Na Junção Josephson, constituída por um supercondutor - metal normal-supercondutor (SNS), produz-se a indução da supercondutividade no metal normal, mas permite-se que uma pequena super-corrente passe através do metal, sem resistência. Quando a corrente através da Junção Josephson ultrapassa a "corrente crítica" do dispositivo, produz-se uma tensão

10 através do dispositivo. Esta não-lineariedade pode ser utilizada como comutador num circuito electrónico.

Pode fabricar-se uma Junção Josephson depositando uma camada supercondutora num degrau com arestas vivas sobre um substrato, e num ângulo que permita que o degrau faça uma sombra numa zona próxima ao

15 substrato, e de tal modo que a camada supercondutora não seja contínua em toda a zona do degrau. A necessidade de depositar a camada a partir de determinada direcção (depósito direccionado) implica o movimento giratório do substrato, durante o processo, ou a utilização de fontes múltiplas, distribuídas à volta do substrato.

20 A utilização da pulverização "fora de eixo" na elaboração de tais dispositivos apresenta-se problemática, dado que a espessura das camadas do dispositivo afectam notavelmente as características do mesmo. O colector de fluxo de gás desta invenção melhora notavelmente a uniformidade da deposição e aumenta a velocidade geral de crescimento da camada.

25 Conhece-se a utilização de colectores de fluxo de gás quando se trata de conseguir uma camada fina, como, por exemplo, na deposição por pulverização reactiva. Se a taxa de deposição por pulverização do material reagido é inferior à do material não reagido, a pressão parcial do gás reagente mantém-se baixa na superfície do alvo, para que a velocidade de

30 pulverização continue elevada e, ao mesmo tempo, a pressão parcial do gás reagente também se mantém elevada próxima ao substrato, de tal modo que o material depositado seja totalmente reagido. Neste caso, pode admitir-se o gás reactivo mediante um colector de fluxo de gás, situado o mais perto possível da camada em formação sobre o substrato, de acordo com T. Jung e

35 A. Westphal, Surface and Coatings Technology 59, 1993, págs. 171-176, ou em S. Maniv, C. Miner e D. Westwood, J. Vac. Sci. Technology, 18, Março de 1981, págs. 195-198.

De forma alternativa, a introdução do gás de pulverização não reactivo, o mais perto possível do alvo, encontra-se no produto comercial "A 300", um canhão de pulverização com injeção integral de gás, de AJA International, Caixa Postal 246, 809 Country Way, North Scituate, MA 02060.

5 Deste modo, torna-se necessária uma técnica de deposição por pulverização, capaz de atingir uma taxa de deposição elevada, que seja uniforme e sobre uma ampla zona, e que, ao mesmo tempo, seja adequada para formar camadas finas e junções de bordo em degrau. A invenção apresentada pelos agora requerentes proporciona este tipo de aparelho de deposição e
10 a sua respectiva utilização.

RESUMO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um dispositivo, destinado à deposição "fora de eixo" por pulverização de magnetron de compostos de óxidos
15 inorgânicos, que compreende um canhão de pulverização, um alvo, um substrato, sistemas para o fluxo de gás, uma câmara fechada e um colector oco de fluxo de gás situado entre o substrato e o alvo, com pelo menos uma entrada de gás, e pelo menos uma abertura para a saída de gás ao colector, sendo as aberturas para a saída de gás colocadas de tal forma que afastem
20 o fluxo de gás do alvo e o dirijam na direcção do substrato. É preferível que o colector seja colocado mais próximo do alvo do que do substrato. Este dispositivo permite a utilização duma velocidade de fluxo de gás mais elevada proporcionando um revestimento pela camada uniforme sobre amplas superfícies de substratos.

25 Além disso, a presente invenção também inclui o uso do dispositivo de deposição "fora de eixo" por pulverização de magnetron planar. O dispositivo revela-se especialmente útil na deposição por pulverização de camadas finas de compostos supercondutores.

30 SUCINTA DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A figura 1A representa um desenho esquemático do aparelho de pulverização de magnetron planar "fora de eixo", tal como habitualmente se efectua.

A figura 1B representa um desenho esquemático do processo de
35 pulverização utilizando o aparelho da figura 1A.

A figura 2 representa um desenho esquemático dum processo de pulverização de magnetão planar "fora de eixo" utilizando o aparelho da invenção.

5 A figura 3 representa uma projecção horizontal do aparelho da invenção em forma de anel.

A figura 4 representa uma projecção horizontal duma configuração alternativa do aparelho da invenção em forma de anel.

A figura 5 representa um desenho esquemático de corte transversal duma Junção Josephson SNS de bordo em degrau.

10 A figura 6 representa um desenho esquemático de corte transversal duma Junção Josephson SNS aperfeiçoada, de bordo e em degrau, que incorpora uma capa isoladora entre o supercondutor e o metal normal.

15 A figura 7 representa uma projecção horizontal duma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, em que x tem o valor de 0 a 0,5, que está realizada mediante pulverização de magnetão planar "fora de eixo", utilizando o dispositivo da invenção. Os números representam a taxa de deposição de camadas (em nanómetros por minuto), em diversos pontos da amostra.

20 A figura 8 representa uma projecção horizontal duma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, em que x tem o valor de 0 a 0,5, que está realizada mediante pulverização de magnetão planar "fora de eixo", tal como habitualmente se efectua. Os números representam a taxa de deposição de camadas (em nanómetros por minuto), em diversos pontos da amostra.

25 A figura 9 representa uma projecção horizontal duma amostra de CeO_2 , que está realizada mediante pulverização de magnetão planar "fora de eixo" utilizando o dispositivo da invenção. Os números representam a taxa de deposição de camadas (em nanómetros por minuto), em diversos pontos da amostra.

30 A figura 10 representa uma projecção horizontal duma amostra de CeO_2 , que está realizada mediante pulverização por magnetão planar "fora de eixo", tal como habitualmente se efectua. Os números representam a taxa de deposição (em nanómetros por minuto) em diversos pontos da amostra.

35 A figura 11 representa a característica de corrente-tensão duma JJ SNS de bordo em degrau, com a largura de $8\ \mu\text{m}$ que tem a estrutura representada na Figura 5, e efectuada mediante pulverização por magnetão planar "fora de eixo", utilizando o dispositivo da invenção. A corrente que

passa através do dispositivo em μA está traçada em função da tensão em μV através do dispositivo.

DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DA INVENÇÃO

5 A presente invenção compreende um dispositivo aperfeiçoado para a deposição por pulverização de magnetrão "fora de eixo" de compostos de óxidos inorgânicos, sob a forma de camadas finas. O dispositivo da presente invenção consta de um canhão de pulverização com uma blindagem de espaço escuro, dum alvo e de sistemas para o fluxo de gás, para a deposição de
10 camadas finas duma espessura máxima de $10 \mu m$ sobre um substrato, estando todo o conjunto dentro duma câmara capaz de suportar o vácuo. Normalmente, utiliza-se uma bomba para efectuar o vácuo. Tal como mostra a figura 1A, colocam-se, por meios mecânicos, um ou mais canhões de pulverização de magnetrão B, dentro da câmara, com as ligações eléctricas e as ligações de
15 água apropriadas (com o fim de proporcionar arrefecimento). Um alvo A está instalado na superfície frontal do canhão B. A blindagem de espaço escuro G do canhão adapta-se por cima do alvo, cobrindo as arestas, mas deixando exposta a maior parte da superfície do alvo. O substrato C situa-se, em relação aos alvos dos canhões, tal como está representado. O substrato C
20 pode fazer-se girar, caso se deseje, utilizando o mecanismo D. O gás entra na câmara através da abertura E. Mediante a bomba de vácuo F consegue-se criar o vácuo dentro da câmara.

Em especial, o dispositivo da presente invenção compreende um
25 colector oco de fluxo de gás situado entre o substrato e o alvo. O colector de fluxo de gás tem pelo menos uma entrada de gás, ligada a uma fonte de gás regulável, situada no exterior e independente da câmara, e pelo menos uma, mas preferivelmente várias, aberturas para saída de gás. Estas aberturas para saída de gás estão situadas de modo a dirigir o fluxo de gás através do colector e longe do alvo e na direcção do substrato.

30 A figura 2 mostra uma representação do dispositivo da presente invenção. O colector de fluxo de gás 21 (representado em corte transversal) situa-se em frente da blindagem de espaço escuro 22 dum canhão de pulverização (que só se vê parcialmente), utilizado na pulverização de magnetrão planar "fora de eixo". Os iões de árgon bombardeiam o alvo 25,
35 na direcção indicada pelas setas destacadas 29, causando a ejeção de material do alvo 25 e produzindo um plasma de material pulverizado. O "momentum" do plasma é dirigido pelo fluxo de gás. O fluxo de gás, indicado

pelas setas tracejadas 23, transporta o material pulverizado, setas 24, para cima e para fora do alvo 25, em direcção ao substrato 26.

O colector de fluxo de gás tem um colector oco, com uma entrada única 27 ou entradas múltiplas na parte inferior do colector, e também um certo
5 número de pequenas aberturas de saída (28) no colector. Neste caso emprega-se o termo "aberturas" com o significado de orifícios de saída, ou perfurações, com qualquer forma geométrica, como, por exemplo, círculos, rectângulos ou formas oblongas. A distribuição e os ângulos destas aberturas foram determinadas de modo empírico, com o fim de proporcionar
10 uma maior uniformidade na deposição de camadas. É preferível que o colector esteja situado mais perto do alvo do que do substrato sobre o qual o composto se vai depositar. A melhor posição para o colector é uma posição adjacente a, e em contacto com a blindagem de espaço escuro do canhão de pulverização, à volta da abertura através da qual o alvo está exposto, como
15 se mostra na figura 2.

O colector está situado de modo que o seu plano, paralelo à sua circunferência, seja paralelo à superfície do alvo. As aberturas de saída no colector devem estar localizadas do lado oposto do alvo. O substrato coloca-se de tal modo que a sua superfície forme um ângulo de cerca de 45
20 a cerca de 90 graus com a superfície do alvo, e que a distância entre o substrato e a zona mais próxima do alvo em exposição seja de cerca de 1 cm a cerca de 50 cm, numa direcção perpendicular à superfície do substrato, e a distância existente entre o alvo e a aresta mais próxima do substrato seja de cerca de 1 cm a cerca de 50 cm, numa direcção perpendicular à
25 superfície do alvo. É preferível que a superfície do substrato forme um ângulo de cerca de 70 a cerca de 90 graus com a superfície do alvo, e que a distância entre o substrato e a zona mais próxima do alvo em exposição seja de cerca de 1 a cerca de 25 cm, numa direcção perpendicular à superfície do substrato, e a distância existente entre o alvo e a aresta
30 mais próxima do substrato seja de cerca de 1 a cerca de 25 cm, numa direcção perpendicular à superfície do alvo. É melhor ainda que estas distâncias estejam compreendidas entre cerca de 1,5 cm e cerca de 3,5 cm.

O colector pode ser fabricado em qualquer material que, essencialmente, não se deteriore às temperaturas necessárias para a
35 deposição, nem se degrade em presença do oxigénio. Os materiais preferíveis são o cobre e o aço inoxidável. A temperatura do substrato pode atingir 1300 K, em função do material a depositar.

Os parâmetros óptimos para o colector de fluxo de gás, tais como o número e o tamanho das aberturas e o diâmetro interno do sistema de tubos, dependem da pressão existente na câmara durante a deposição e da velocidade do fluxo de gás. Os parâmetros que se dão, posteriormente, correspondem a um colector de fluxo de gás, utilizado para depositar material a pressões existentes na câmara, dentro do nível típico da pulverização "fora de eixo", entre 100-200 militorr (13,3 a 26,6 Pa). Para que se possa utilizar eficazmente este colector a pressões mais baixas, a velocidade do gás que sai das aberturas será mais elevada, e vice-versa.

5

10 Pode-se aumentar a velocidade do gás que passa pelas aberturas, reduzindo o tamanho destas, e/ou reduzindo o número de aberturas para um fluxo de gás determinado. De modo alternativo, para uma determinada configuração de aberturas, poderia aumentar-se a velocidade do gás, aumentando o nível do fluxo de gás, com tanto que este fluxo não seja limitado pelo diâmetro

15

interno do colector de fluxo de gás, ou pelo sistema de tubos relacionado com o fornecimento de gás para o colector. Sempre que a presente invenção não esteja limitada pela teoria, julga-se que a velocidade mínima operativa do fluxo de gás é superior à difusividade dividida pela distância máxima existente entre o alvo e o substrato. Difusividade = $(1/3)\bar{c}l$, em que $\bar{c}$ é a velocidade média das moléculas de gás, e l é a trajectória livre média sob pressão de funcionamento.

20

Normalmente, o corte transversal interno do colector de fluxo de gás tem entre cerca de $0,11 \text{ cm}^2$ e cerca de $1,3 \text{ cm}^2$, preferivelmente entre cerca de $0,14 \text{ cm}^2$ e cerca de $0,22 \text{ cm}^2$. O corte transversal não necessita

25

ser circular, e a sua forma pode variar. Normalmente, o colector de fluxo de gás terá entre 10 e 20 aberturas de saída circulares, com diâmetros entre cerca de 1,0 e cerca de 1,6 mm, o que dá origem a uma zona de corte transversal de abertura total aproximadamente igual à zona de corte transversal da parte interna do colector oco.

30 O formato geral do colector pode variar em função da forma do canhão de pulverização ou do alvo. Por exemplo, o colector pode ser circular, rectangular, ter a forma de dois cilindros paralelos, ou outras formas. É preferível que a forma do colector seja adequada à forma do alvo utilizado. No caso dum canhão com alvo circular, é preferível um anel de fluxo de gás

35

circular (anular). É preferível que o diâmetro interno do colector seja aproximadamente o mesmo da abertura da blindagem de espaço escuro do canhão de pulverização.

A figura 3 representa um colector, com configuração de anel. O anel 31 contém uma entrada de gás 32 e dois grupo de aberturas de saída 33 e 34. No grupo 33, as aberturas situam-se aproximadamente na perpendicular do plano do colector, um plano do colector paralelo à circunferência do colector, num ângulo entre cerca de 80 e cerca de 110 graus em relação ao plano, sendo preferível que seja de cerca de 90 graus em relação ao plano do colector. As aberturas do grupo 34 encontram-se a uma distância razoável das aberturas do grupo 33, e estão entre cerca de 30 e cerca de 60 graus em relação ao plano do colector, preferivelmente a cerca de 45 graus em relação ao plano do colector, e que apontem na direcção do centro do anel. As aberturas do primeiro grupo, grupo 33, situam-se à volta de um ponto do anel que é o mais próximo do substrato e as aberturas do segundo grupo, grupo 34, situam-se à volta de um ponto do anel, que é o mais distante do substrato. No dispositivo representado na figura 3, as aberturas de saída individuais dentro de cada grupo distam, entre si, entre cerca de 0,9 e cerca de 1,1 cm. A forma da secção inferior (35) do anel não é relevante, e poderá ser escolhida em função da facilidade de fabrico.

A figura 4A mostra uma geometria alternativa do anel, que poderá ser fabricado de aço inoxidável. Este anel tem 40 aberturas enroscadas (41), uniformemente distribuídas à volta duma das superfícies do anel. As aberturas tanto poderão ser retiradas com uma chave de parafusos, como adaptadas com boquilhas 42, como mostra a figura 4B. As boquilhas com tubos forrados de aço inoxidável e de paredes estreitas (de diversos diâmetros), 43, permitem dobrar-se na direcção adequada, e/ou ser cortadas em outras mais pequenas.

É recomendável que o gás circule de forma simétrica em ambos os lados do anel. A configuração das aberturas tem importância, no que se refere à uniformidade da deposição. Um anel que apenas tenha aberturas ao longo da base (a 45°) produz uma maior deposição perto do canhão. Um anel com aberturas mais pequenas (de brocas 60 e 61) ao longo da sua parte superior, produz uma camada com zonas mais finas, precisamente em frente de cada uma das aberturas (como se o fluxo de gás fosse demasiado elevado e afastasse o material dessas zonas). Estas observações incluem-se nas condições de deposição, que se descrevem nos Exemplos. Além disso, o colector de fluxo de gás, quanto ao tamanho, ao número e à posição das aberturas, pode ser optimizado para obter diversas velocidades de fluxo de gás, pressões e posições do substrato. Uma das vantagens do anel, que se mostra na figura

4A, consiste em que possui a flexibilidade necessária para conseguir tal optimização.

É recomendável que o fluxo de gás circule de forma simétrica através do colector. É preferível que esta simetria se verifique à volta dum plano, sendo o mencionado plano definido por uma primeira linha perpendicular em relação a uma superfície do alvo no centro do alvo, e uma segunda linha perpendicular à superfície do substrato e no centro da área sobre a qual ocorra a deposição, estipulando-se que estas duas linhas se intersectem.

Os gases adequados para serem utilizados incluem o oxigénio e os gases nobres, utilizados como os agentes de pulverização, tais como o Ar, o Ne, o Kr ou o Xe. É preferível utilizar na presente invenção uma mistura de árgon e oxigénio. Como anteriormente se observou, a velocidade de fluxo de gás mais eficaz depende da pressão existente na câmara e do número e tamanho das aberturas de saída. Uma velocidade mínima de fluxo de gás de cerca de 200 centímetros cúbicos padrão por minuto é adequada. Mas são preferíveis velocidades de fluxo de gás mais elevadas, tais como as que estão entre cerca de 450 e cerca de 650 centímetros cúbicos padrão por minuto.

O dispositivo da presente invenção proporciona os meios para obter uma combinação de uma elevada taxa de deposição por pulverização e uma deposição uniforme de composto. O aumento da velocidade de pulverização é de 2 a 4 vezes superior à que pode ser obtida com o mesmo dispositivo, sem o aperfeiçoamento que constitui o colector da presente invenção. As técnicas anteriores para a deposição direccionada (por exemplo, sem utilizar os canhões múltiplos ou a rotação do substrato) conseguiram obter uma deposição uniforme sobre substratos de até 7,5 cm de diâmetro, mediante a utilização de altas pressões e taxas de deposição baixas. Quando se conseguiram obter taxas elevadas a uniformidade foi prejudicada. A presente invenção proporciona uma técnica para conseguir obter uma deposição direccionada que tem, tanto uma taxa de deposição por pulverização elevada como também uma espessura uniforme do composto depositado (camada fina), e que também é útil na preparação de Junções Josephson.

A figura 5 mostra uma Junção Josephson (JJ). Pode fabricar-se uma J.J. depositando uma camada supercondutora 51 sobre um degrau de aresta viva 52 num substrato 53, que, de forma opcional, poderá estar revestido duma capa tampão 54 e a seguir, deposita-se uma camada normal metálica 55 sobre a camada supercondutora. O supercondutor deverá depositar-se num

ângulo de modo que o degrau faça sombra sobre uma zona próxima a este e que a camada supercondutora não seja contínua sobre o degrau. O metal normal deve ser depositado de tal forma que preencha o espaço existente entre as duas zonas supercondutoras. A necessidade de depositar a camada a partir
5 de determinada direcção (deposição direccionada) implica a rotação do substrato durante a deposição ou a utilização de fontes múltiplas, distribuídas à volta do substrato.

A figura 6 mostra uma estrutura J.J. aperfeiçoada, que consiste em ter-se agregado uma capa isoladora 61 entre a camada supercondutora 62 e
10 o metal normal 63, em todas as zonas do dispositivo, excepto na própria junção 64, na qual o supercondutor e o metal normal deverão estar em contacto eléctrico, e também nas pastilhas de contacto do dispositivo. Com esta capa isoladora suplementar, a corrente eléctrica que passa através do dispositivo fica limitada na capa supercondutora, excepto na junção, ao
15 contrário do que mostra a figura 5, na qual a corrente pode passar pelo metal normal, sobre uma ampla zona. Considerando que todo o resto é igual, o dispositivo da figura 6 terá uma resistência superior ao da figura 5 e, portanto, poderá produzir uma maior tensão de comutação. O dispositivo da presente invenção é adequado para ser utilizado na preparação de qualquer
20 tipo de J.J.

Os compostos adequados para a deposição, segundo a presente invenção, são compostos de óxido inorgânicos. Os óxidos preferíveis são os de um elemento a seleccionar entre os do grupo de Tl (por exemplo, Tl_2O , Tl_2O_3 , Tl_3O_4 , etc.), Pb (por exemplo, PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 , Pb_2O , Pb_2O_3 , etc.), Hg (por
25 exemplo, Hg_2O , H_2O_2 , HgO , etc.), As (por exemplo, As_2O_3 , As_2O_5 , As_2O_4 , etc.), Cs (por exemplo, Cs_2O , Cs_2O_3 , Cs_2O_2 , CsO_2 , CsO_3 , etc.), P (por exemplo, P_2O_5 , P_2O_3 , etc.), Li (por exemplo, Li_2O , etc.), K (por exemplo, K_2O , KO , KO_2 , etc.), Rb (por exemplo, Rb_2O_3 , RbO , Rb_2O , RbO_2 , etc.), Se (por exemplo, SeO_2 , SeO_3 , etc.), Na (por exemplo, Na_2O , NaO_2 , Na_2O_2 , etc.), S
30 (por exemplo, SO_2 , SO , SO_4 , SO_3 , etc.), Ga (por exemplo, Ga_2O , Ga_2O_3 , etc.); Be (por exemplo, BeO , B_2O_3 , etc.), Mg (por exemplo, MgO , etc.), Al (por exemplo, Al_2O_3 , etc.), Si (por exemplo, SiO_2 , SiO , etc.), Ca (por exemplo, CaO , etc.), Sc (por exemplo, Sc_2O_3 , etc.), Ti (por exemplo, TiO_2 , Ti_2O_3 , etc.), V (por exemplo, V_2O_5 , VO , VO_2 , etc.), Cr (por exemplo, CrO_2 , CrO_2 ,
35 Cr_2O_3 , etc.), Mn (por exemplo, MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 , etc.), Fe (por exemplo, FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , etc.), Co (por exemplo, CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , etc.), Ni (por exemplo, NiO , Ni_2O_3 , etc.), Cu (por exemplo, CuO , CuO_2 , Cu_2O , Cu_4O_3 , etc.), Sr (por exemplo, SrO , SrO_2 , etc.), Y (por exemplo, Y_2O_3 ,

etc.), Zr (por exemplo, ZrO_2 , etc.), Nb (por exemplo, Nb_2O_5 , NbO , Nb_2O_3 , NbO_2 , etc.), Mo (por exemplo, MoO_3 , MoO_2 , Mo_2O_3 , Mo_2O_5 , etc.), Ru (por exemplo, RuO_2 , Ru_2 , Ru_2O_3 , etc.), Pd (por exemplo, PdO , PdO_2 , etc.), Ag (por exemplo, Ag_2O , Ag_2O_3 , Ag_3O_4 , etc.), Cd (por exemplo, CdO , CdO_2 , etc.), In (por exemplo, InO , In_2O_3 , In_2O , etc.), Sn (por exemplo, SnO , SnO_2 , Sn_3O_4 , Sn_2O_3 , etc.), Sb (por exemplo, Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , Sb_2O_3 , etc.), Ba (por exemplo, BaO , BaO_2 , etc.), La (por exemplo, La_2O_3 , etc.), Ce (por exemplo, CeO_2 , etc.), Pr (por exemplo, Pr_2O_3 , PrO_2 , etc.), Nd (por exemplo, Nd_2O_3 , etc.), Sm (por exemplo, Sm_2O_3 , etc.), Eu (por exemplo, Eu_2O_3 , etc.), Gd (por exemplo, Gd_2O_3 , etc.), Tb (por exemplo, Tb_2O_3 , Tb_4O_7 , etc.), Dy (por exemplo, Dy_2O_3 , etc.), Ho (por exemplo, Ho_2O_3 , etc.), Er (por exemplo, Er_2O_3 , etc.), Tm (por exemplo, Tm_2O_3 , etc.), Yb (por exemplo, Yb_2O_3 , etc.), Lu (por exemplo, Lu_2O_3 , etc.), Hf (HfO_2 , etc.), Ta (por exemplo, Ta_2O_5 , etc.), W (por exemplo, WO_3 , WO_2 , W_2O_5 , etc.), Re (por exemplo, ReO_2 , Re_2O_7 , ReO_3 , etc.), Os (por exemplo, OsO_2 , etc.), Ir (por exemplo, IrO_2 , Ir_2O_3 , etc.), e U (por exemplo, UO_2 , etc.). Sabe-se que os óxidos anteriormente mencionados podem conter uma determinada parte de óxidos mistos, mas, no entanto, ainda se incluem no âmbito dos materiais úteis para o funcionamento desta invenção.

Os compostos preferíveis e mais adequados para a deposição utilizados nesta invenção são os compostos supercondutores. Os diversos tipos de supercondutores incluem as seguintes categorias: $REBaCuO$ ($RE=Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$), $TlBaCaCuO$, $TlPbSrCaCuO$, $BiSrCaCuO$, $HgBaCaCuO$, $LaSrCuO$, $LaBaCuO$, $BaBiPbO$, e o $BaKBiO$, sabendo-se que as categorias mencionadas incluem compostos nos quais existem quantidades limitadas de substituições de elementos, que não modificam substancialmente a natureza dos compostos. Nos compostos que são, particularmente, adequados para serem utilizados neste caso incluem-se: o $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x=0$ a $0,5$; $RE=Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$);

$TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$, em que $n=1, 2, 3$ ou 4 ;

$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$, em que $n=1, 2, 3$ ou 4 ;

$Tl_{0,5}Pb_{0,5}Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$, em que $n=1, 2$ ou 3 , e

$HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$, em que $n=1, 2, 3$.

Os substratos adequados para ser utilizados na presente invenção incluem o silício, o zircônio estabilizado por ítrio, o $GaAs$, o $LiNbO_3$, o Al_2O_3 , o $NdGaO_3$, o MgO , o $SrTiO_3$, o $LaAlO_3$, o vidro e outros. São apropriados para a sua utilização aqui os substratos com mais de 1 cm

quadrado, preferivelmente com mais de 2 cm quadrados. O termo "substrato", tal como aqui se emprega, inclui os substratos com uma capa interposta entre o substrato e o óxido depositado. Um exemplo desta capa é a capa tampão.

5 O dispositivo da presente invenção pode ser utilizado para depositar sequencialmente diversos compostos. Por exemplo, prefere-se muito especialmente a deposição de óxido de cério como primeira camada, e um composto supercondutor, como segunda capa, sobre o óxido de cério. Alternativamente, uma primeira capa, como seja o óxido de cério, pode ser
10 depositada mediante técnicas convencionais, e o composto supercondutor ser depositado com a utilização do dispositivo da presente invenção.

O dispositivo da presente invenção é útil para a deposição de camadas finas de compostos de óxidos inorgânicos. As camadas podem ser supercondutoras, semicondutoras, condutoras, isoladoras, ferroeléctricas,
15 ou ainda camadas para revestimentos ópticos, ou revestimentos resistentes ao uso. As camadas supercondutoras utilizam-se como componentes de dispositivos de microondas ou de ondas milimétricas, destinados à electrónica e às comunicações. Exemplos destes dispositivos incluem as linhas de retardo, os filtros, os deslocadores de fase e as Junções
20 Josephson.

EXEMPLO 1

Colocou-se um substrato de silício de três polegadas (7,62 cm) de diâmetro (Virginia Semiconductor, 1501, Powhatan St., Fredericksburg, VA
25 22401), com a superfície polida para baixo, num anel de aço inoxidável, com quatro pequenas garras na base, para suportar a placa. Suspenderam-se o anel de metal e o substrato de silício da parte superior duma câmara de vácuo (L560 Deposition System, de Leybold Technologies, Inc., 120 Post Road, Enfield, CT), de forma que o substrato estivesse virado para a base
30 da câmara.

Colocou-se um canhão de pulverização de magnetron planar, com três polegadas de diâmetro (7,62 cm) (Leybold Technologies Inc., 120 Post Road, Enfield, CT) de tal modo que a parte superior da sua blindagem de espaço escuro se afastasse cerca de 0,5 cm, horizontalmente, e 1 cm verticalmente
35 em relação à aresta mais próxima da placa de silício, e que o plano do alvo formasse um ângulo de 75° com a superfície do substrato. O alvo era de cerâmica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, com 7,34 cm de diâmetro x 0,48 cm de espessura, unido

a uma copela de Cu (SSC Inc., 18916 North Creek Parkway, Suite 110, Bothell, Wa 98011).

Um sistema de tubo de "refrigeração" de Cu maleável com 6,35 mm de diâmetro externo, com uma espessura de paredes de 0,76 mm (Mueller Brass Co., Fulton, MS) dobrou-se dentro dum anel de fluxo de gás da forma que se mostra na figura 3. A secção superior 31 do "anel" tinha cerca de 7,06 cm de diâmetro interno, apenas um pouco maior que a abertura da blindagem de espaço escuro, através da qual o alvo estava exposto. Dado que o anel de fluxo de gás tinha sido elaborado manualmente, a sua forma não era um círculo perfeito. A função da secção inferior do anel era simplesmente a de proporcionar a circulação simétrica do fluxo de gás para ambos lados do anel. A estrutura completou-se com um adaptador 32 Swagelok "com 1/4 de polegada (0,64 cm), Tee" (Swagelok Co., Solon, OH 44139).

Perfuraram-se vários orifícios com uma broca 54 (com o diâmetro de 1,30 mm), na superfície do anel. Na parte superior do anel, e orientados da esquerda para a direita, situaram-se 5 orifícios, a uma distância aproximada de 1,1 cm entre si, e virados directamente para fora, com um ângulo de cerca de 90° em relação ao plano do anel 33.

A cada lado das secções inferiores, situaram-se outros 5 orifícios, a uma distância aproximada de 0,9 cm entre si, distribuídos desde uma zona próxima à base do anel até à metade do lado 34. Os orifícios tinham sido perfurados de tal modo que estavam orientados em direcção ao centro do anel e virados para fora, num ângulo de cerca de 45° (em relação com o plano do anel). O anel de cobre estava unido à blindagem de espaço escuro, de tal modo que ficava em posição horizontal contra esta, com os orifícios do lado oposto do alvo, como mostra a figura 2.

Primeiro, submeteu-se a câmara a vácuo, por meio duma bomba criogénica, a aproximadamente 1×10^{-5} torr ($1,33 \times 10^{-3}$ Pa) (On Board System de CTI Cryogenics, 9 Hampshire Street, Mansfield, MA 02048). Admitiram-se na câmara fluxos de gás de Ar a 280 sccm (centímetros cúbicos padrão por minuto) e de O₂ a 280 sccm através dos reguladores de fluxo de massa MKS (MKS, 6 Shattuck Road, Andover, MA 01810) e do anel de fluxo de gás. Utilizou-se uma válvula de estrangulação regulável, com o fim de manter a pressão a 150 militorr (19,95 Pa).

Primeiro, fez-se uma "pulverização prévia" do alvo, para eliminar a contaminação da sua superfície. O canhão de pulverização era alimentado com corrente continua 50 W através duma fonte de alimentação (modelo RFX-600,

Advanced Energy Industries Inc., 1600 Prospect Parkway, Fort Collins, CO 80525), que produzia uma auto-polarização de - 72 V (com rede de adaptação RF, e sintonizador ATX-600, Advanced Energy Industries, Inc.) e funcionou durante alguns minutos. Depois, aplicou-se a energia de corrente contínua de 75 W ao canhão de pulverização mediante uma segunda fonte de alimentação (modelo MDX-500, Advanced Energy Industries, Inc.). Fez-se girar lateralmente um obturador situado por debaixo da placa de silício e a deposição desenrolou-se durante 120 minutos.

Depois da deposição, retirou-se da câmara a placa de silício enviou-se à Universidade de Arizona (por cortesia do Professor John Leavitt, do Departamento de Física, Tuscon, AZ 85721), para uma análise de composição mediante retrodifusão Rutherford (RBS). Na figura 7 mostra-se a taxa de deposição, medida em diferentes posições sobre o substrato, em nanómetros por minuto (a zona plana situava-se o mais perto possível do canhão de pulverização). A figura 8 mostra a taxa de deposição no caso do crescimento duma amostra em condições similares, mas com uma velocidade de fluxo de gás mais normal, 85 sccm tanto para Ar como para O_2 , e com a entrada do gás através da base da câmara (não havia anel de fluxo de gás). Esta deposição decorreu durante 240 minutos, para que os níveis das espessuras da camada e, portanto também, o erro em relação às taxas, pudessem ser comparados (aproximadamente 2%). Convém notar que há um factor de diferença superior a 4 entre a taxa de deposição próxima do canhão e longe deste para a deposição sem o anel de fluxo de gás (figura 8). Com o anel, esta diferença é inferior a um factor de dois, e a taxa de deposição global (média dos cinco pontos dados) é superior ao dobro (figura 7).

EXEMPLO 2

Tal como no Exemplo 1, colocou-se um substrato de silício de três polegadas de diâmetro (7.62 cm) na câmara de deposição. Colocou-se um canhão de pulverização de magnetron planar (Leybold Technologies Inc.), com o diâmetro de três polegadas (7.62 cm), de tal modo que a parte superior da sua blindagem de espaço escuro estava afastada a uma distância de cerca de 2 cm horizontalmente, e de 1.5 cm verticalmente, da aresta mais próxima à placa de silício, e que o plano do alvo formava um ângulo de 72° com a superfície do substrato. O alvo era um alvo de cerâmica CeO_2 de 7.37 cm de diâmetro x 3.18 cm, unido a uma copela de Cu (Superconductive Components, Inc., 1145 Chesapeake Avenue, Columbus, OH 43212).

O anel de cobre do fluxo de gás, do Exemplo 1, uniu-se à blindagem de espaço escuro, de tal modo que ficava em posição horizontal contra esta, com os orifícios do lado oposto do alvo.

Primeiro, submeteu-se a câmara a vácuo, a aproximadamente 1×10^{-5} torr (1.33 $\times 10^{-3}$ Pa), por meio duma bomba criogénica (On board System de CTI Cryogenics). Admitiram-se na câmara fluxos de gás de Ar a 280 sccm (centímetros cúbicos padrão por minuto) e de O_2 a 280 sccm através dos reguladores de fluxo de massa MKS e do anel de fluxo de gás. Utilizou-se uma válvula de estrangulação regulável, com o fim de manter a pressão a 150 militorr (19,95 Pa).

Primeiro, fez-se uma "pulverização prévia" do alvo para eliminar a contaminação da sua superfície. O canhão de pulverização foi alimentado por uma corrente contínua de 100 W através de uma fonte de alimentação (modelo RFX-600, Advanced Energy Industries, Inc.), que produzia uma auto-polarização de - 228 V (com rede de adaptação RF e sintonizador ATX-600, Advanced Energy Industries, Inc.) e funcionou durante 30 minutos, durante os quais a auto-polarização diminuiu a - 203 V. Fez-se girar lateralmente o obturador situado por debaixo da placa de silício e a deposição desenrolou-se durante 180 minutos.

Após a deposição, retirou-se da câmara a placa de silício e enviou-se à Universidade de Arizona (por cortesia do Professor Larry McIntyre, do Departamento de Física, Tuscon, AZ 85721) para uma análise de composição mediante retrodifusão de Rutherford (RBS). Na figura 9 pode ver-se a taxa de deposição da camada medida em diferentes posições sobre o substrato, em nanómetros por minuto (a zona plana situou-se o mais perto possível do canhão de pulverização). A figura 10 mostra a taxa de deposição da camada duma amostra que cresceu nas mesmas condições, mas com a admissão de gás através da parte inferior da câmara (não existe anel de fluxo de gás). O processo de deposição decorreu durante 300 minutos, de modo que as espessuras da camada e, portanto também, o erro nas taxas pudessem ser comparados (aproximadamente 6%). Convém notar que há um factor de diferença superior a 2,5 entre a taxa de deposição nas proximidades do canhão e longe deste sem o anel de fluxo de gás (figura 10). Com o anel, esta diferença é inferior a um factor de 1,4 e a taxa global de deposição (a média dos cinco pontos dados) é quase o dobro (figura 9).

EXEMPLO 3

Fabricaram-se Junções Josephson SNS de bordo em degrau (figura 5), em múltiplas posições, ao longo dum substrato com 5 cm de diâmetro, mediante o seguinte processo.

- 5 Primeiro, revestiu-se duma camada de titânio com a espessura de 120 nanómetros um substrato de zircónio estabilizado por ítrio (YSZ) com 5,08 cm de diâmetro (Zirmat, N. Billerica, MA 01862). Revestiu-se a amostra, por rotação, dum revestimento fotoprotector positivo AZ 5206, de $0,5\ \mu\text{m}$ (Hoechst Celanese Corp., 70 Meister Avenue, Somerville, NJ 08876), a 4.000
- 10 rotações por minuto (rpm), e durante 30 segundos. A protecção foi endurecida ao ar a 90°C durante 25 minutos. As zonas da protecção que tinham quer ser retiradas foram expostas a raios ultravioleta, com uma intensidade de cerca de $100\ \text{mJ}/\text{cm}^2$. A amostra foi submergida num revelador AZ 422MIF (Hoechst Celanese Corp.) durante 60 segundos, com o fim de
- 15 retirar a fotoprotecção que tinha estado exposta ao raios ultravioleta. As zonas expostas da camada de Ti foram então gravadas mediante gravura iónica reactiva (RIE). O sistema de RIE (C71/3MT de Cooke Vacuum Products, 13 Meritt Street, Norwalk, CT 06854) era um reactor convencional de placas paralelas de 13,56 MHz, com a alimentação aplicada no eléctrodo inferior
- 20 (modo RIE). A amostra foi gravada, a uma auto-polarização de corrente contínua de -50 V, uma temperatura do substrato de 30°C , um fluxo de gás de SF_6 de 5 sccm e uma pressão de 60 militorr ($7,98\ \text{Pa}$). Manteve-se constante a pressão da câmara, durante todo o ciclo de gravura, mediante modificação da velocidade da bomba com uma válvula de estrangulação
- 25 automática. Estas condições de gravura proporcionaram um perfil anisotrópico de gravura, com paredes laterais extremamente suaves. A restante fotoprotecção que cobria a camada de Ti foi retirada com acetona.

- O motivo incluía sete dados e dois quadrados de ensaio. Cada uma das zonas do dado estava dividida por um degrau central; um dos lados era
- 30 baixo, e outro, alto. O motivo foi transferido para o substrato YSZ mediante erosão de feixes iónicos de Ar^+ convencional através da cobertura de Ti. O sistema de erosão iónica (Millartron, de Commonwealth Scientific Cop., 500 Pendleton Street, Alexandria, VA 22314) funcionava mediante fluxos de gás de O_2 a 6 sccm e de Ar a 6 sccm, dando origem a uma pressão
- 35 de aproximadamente 2×10^{-4} torr ($2,66 \times 10^{-2}\ \text{Pa}$). O feixe de iões 400 eV incidia sobre a amostra arrefecida mediante água, num ângulo de 45° e durante 18 minutos e 20 segundos. A seguir retirou-se a cobertura de Ti

restante, mediante RIE com SF_6 . A profundidade dos degraus erodidos no YSZ era de 120 nanómetros.

Após ter sido lavado com acetona e álcool isopropílico, e exposto a um processo de limpeza mediante RIE com O_2 durante 10 minutos, o substrato
5 YSZ foi colocado, com o motivo para baixo, num anel de aço inoxidável, com quatro garras pequenas na parte inferior, para suportar a placa. O anel de metal e o substrato YSZ suspenderam-se da parte superior da câmara de vácuo (L560 Deposition System de Leybold Technologies, Inc.).

A câmara estava equipada com dois canhões de pulverização de
10 magnetrão planar, com três polegadas de diâmetro (7,62 cm) e uma fonte de evaporação por feixes de electrões (todos estes elementos de Leybold Technologies, Inc., 120 Post Road, Enfield, CT). O "canhão de CeO_2 " colocou-se tal como no Exemplo 2, e estava equipado com o mesmo alvo de CeO_2 tal como no Exemplo 2. Colocou-se o "canhão de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, em que x
15 tem um valor entre 0 e 0,5", tal como no Exemplo 1, e equipou-se com o mesmo alvo de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, em que x tem um valor entre 0 e 0,5, tal como no Exemplo 1. Os dois canhões de pulverização colocaram-se, aproximadamente, a 90° um do outro no plano do substrato. A fonte de evaporação por feixes de electrões foi colocada na base da câmara, com um desvio de 24 cm para
20 baixo e 10 cm na horizontal em relação ao centro do substrato. O material da fonte de feixes de electrões estava formado por grãos de ouro com uma pureza de 99,99% (Materials Research Corporation, Orangeburg, N.Y.).

O anel de cobre para o fluxo de gás, do Exemplo 1, uniu-se à blindagem de espaço escuro do "canhão de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, em que x tem um valor
25 entre 0 e 0,5", de tal forma que se apoiava horizontalmente contra a blindagem de espaço escuro, com os orifícios orientados do lado oposto do alvo. Não se uniu nenhum anel de fluxo de gás à blindagem de espaço escuro do "canhão de CeO_2 ".

Primeiro submeteu-se a câmara a vácuo a, aproximadamente, 4×10^{-5} torr
30 ($5,32 \times 10^{-3}$ Pa), mediante uma bomba criogénica (On Board System de CTI Cryogenics). Admitiram-se na câmara fluxos de gás de Ar a 280 sccm (centímetros cúbicos padrão por minuto), e de O_2 a 280 sccm através dos reguladores de fluxo de massa MKS e do anel de fluxo de gás do "canhão de $\text{YBaCu}_3\text{O}_{7-x}$, em que x tem o valor entre 0 e 0,5". Utilizou-se uma válvula de
35 estrangulação regulável, com o fim de manter a pressão a 150 militorr (19,95 Pa).

Abriu-se um obturador em frente do "canhão de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, em que x tem um valor entre 0 e 0,5" (e também em frente do anel de fluxo de gás), e o alvo foi previamente pulverizado para eliminar a contaminação da sua superfície. O canhão de pulverização foi alimentado com corrente contínua de 50 W duma fonte de alimentação (modelo RFX-600, Advanced Energy Industries, Inc.), produzindo uma auto-polarização de -78 V (com rede de adaptação RF e um sintonizador ATX-600, de Advanced Energy Industries, Inc.) e funcionou durante dez minutos. Fechou-se então o obturador situado em frente do canhão de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, em que x tem o valor entre 0 e 0,5. Depois, abriu-se um obturador em frente do "canhão de CeO_2 " e o alvo foi previamente pulverizado para eliminar a contaminação da sua superfície. O canhão de pulverização foi alimentado com corrente contínua de 100 W duma fonte de alimentação (modelo RFX-600, Advanced Energy Industries, Inc.), produzindo uma auto-polarização de -143 V (rede de adaptação RF e um sintonizador ATX-600, Advanced Energy Industries, Inc.) e funcionou durante dez minutos. Fechou-se então o obturador em frente do "canhão de CeO_2 ".

Depois, abriu-se o obturador situado em frente do alvo. Utilizaram-se duas lâmpadas halogénicas de quartzo (1500 W, Ushio America Inc., 60 Walnut Avenue, Clark, NJ 07066), para que aquecessem de forma radiançe o substrato YSZ (segundo o método de pedido de patente de Dupont CR-8928-B). As temperaturas registadas neste exemplo foram indicadas mediante um par termoeléctrico, do tipo K, situado nas proximidades das lâmpadas de quartzo de aquecimento, mas sem estar em contacto com estas.

A temperatura elevou-se a 800°C , a uma velocidade de $15^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Quando a temperatura atingiu os 800°C , abriu-se o obturador situado em frente do canhão de CeO_2 . Abriu-se a válvula de estrangulação para diminuir a pressão na câmara até 108 militorr (14,36 Pa). O canhão de CeO_2 funcionou em RF a 100 W (-154 V de auto-polarização), durante 60 minutos. Fez-se girar o substrato durante a deposição de óxido de cério.

Depois da deposição de CeO_2 , a temperatura elevou-se a 890°C , a uma velocidade de $15^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Enquanto se procedia a ajustar a temperatura, fechou-se o obturador de CeO_2 , e abriu-se o obturador de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, em que o valor de x está entre 0 e 0,5. Voltou a ajustar-se a válvula de estrangulação de modo a que a pressão na câmara fosse de 150 militorr (19,95 Pa). Parou-se a rotação do substrato, e alinhou-se o substrato de modo que o lado alto do degrau em cada um dos dados estivesse mais próximo do canhão de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, em que o valor de x está entre 0 e 0,5; por

exemplo, o degrau estava do lado oposto da fonte de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, em que o valor de x está entre 0 e 0,5. Devido a que era difícil ver o motivo no substrato, a placa sofreu um alinhamento deficiente de aproximadamente 10° .

Uma vez que a temperatura atingiu 890°C , iniciou-se a deposição de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, em que o valor de x está entre 0 e 0,5. Alimentou-se o canhão de pulverização com setenta e cinco W de energia de corrente contínua mediante uma segunda fonte de alimentação (modelo MDX-500, Advanced Energy Industries, Inc.), produzindo uma auto-polarização de -140 V e uma corrente de $0,547\text{ A}$. A deposição desenrolou-se durante 102 minutos.

Finalizada a deposição de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, em que o valor x está entre 0 e 0,5, pararam-se os fluxos de gás, fechou-se a válvula de entrada à bomba criogénica e fez-se que a câmara atingisse uma pressão de 200 torr ($2,66 \times 10^4\text{ Pa}$) com oxigénio (durante um período de 2 minutos). A temperatura diminuiu então até 150°C , à velocidade de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Nesse momento desligaram-se os sistemas de aquecimento e a câmara esvaziou-se. Utilizou-se a fonte de feixes de electrões para evaporar uma capa de ouro, com a espessura de 200 nanómetros. Finalizada a deposição de ouro, a temperatura era de aproximadamente 90°C . A câmara voltou-se a encher de oxigénio e deixou-se arrefecer.

Retirou-se então a placa da câmara de deposição e foi modelada por meio de um processo convencional de fotolitografia a dois níveis e por uma erosão por feixes iónicos de Ar^+ . O processo de dois níveis começou com o revestimento da placa com polimetilmetacrilato (PMMA) convencional, de peso molecular 496 k KTI numa proporção de 9% de matéria sólida (OCG Microelectronic Materials Inc., 3 Garret Mountain Plaza, W. Paterson, NJ 07424). A espessura da camada aderida era de aproximadamente $1,2\text{ }\mu\text{m}$. O PMMA foi endurecido a 170°C , durante 30 minutos, num forno submetido a vácuo. Depois revestiu-se o PMMA com uma protecção positiva AZ5214, até atingir a espessura de $1,4\text{ }\mu\text{m}$. A protecção foi endurecida ao ar a 90°C durante 25 minutos. As zonas da protecção que iam ser retiradas foram expostas à luz ultravioleta a uma intensidade de cerca de $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$. A amostra foi então submergida num agente revelador AZ 422MIF (Hoechst Celanese Corporation), durante 150 segundos, de modo a retirar o fotoprotector exposto à luz ultravioleta. A amostra foi então exposta a um plasma de oxigénio de baixa intensidade (operação de "limpeza"). Expôs-se o polimetilmetacrilato em zonas abertas (nas quais se tinha retirado a protecção 5214) utilizando uma fonte de UV profunda (220-260 nanómetros), a uma intensidade de $10\text{ J}/\text{cm}^2$. O polimetilmetacrilato exposto foi revelado em tolueno durante 4 minutos.

Utilizou-se uma erosão por feixes de iões de Ar^+ , incidindo em ângulo oblíquo (75°), para transferir o motivo para as capas de ouro de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, em que o valor de x está entre 0 e 0,5. Foram utilizadas duas medições de resistividade pontuais, com o fim de determinar quando a capa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, em que o valor de x está entre 0 e 0,5, tinha sido totalmente retirada e, portanto, os dispositivos estavam isolados.

O fotoprotector e o polimetilmetacrilato foram retirados mediante um tratamento com plasma de oxigénio de 3 minutos, num sistema plasma YES CV-100 (Yield Engineering Systems, 2119 Oakland Road, San José, CA 95131). O sistema plasma era um cilindro convencional de gravação de 2,45 GHz, funcionando a uma energia de 500 W e à pressão de 1,2 torr (160 Pa), e com uma temperatura de substrato de 150°C .

A placa foi então revestida de polimetilmetacrilato e revestimento fotoprotector positivo, tal como anteriormente, excepto que, a protecção era Shipley 1400-37 (Shipley Company Inc., 500 Nickerson Road, Marlboro, MA 01752) e que ambos materiais foram pulverizados a 2.000 rpm. A placa foi então cortada em forma de dados e os revestimentos retirados com acetona e álcool isopropílico.

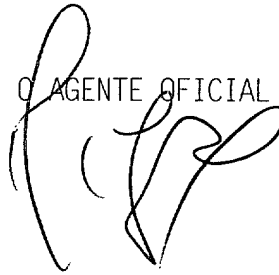
Os dados individuais foram montados numa sonda de ensaio e mediram-se as propriedades eléctricas a 5 K. O $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, em que o valor de x está entre 0 e 0,5 era supercondutor: as linhas de ensaio situadas nas duas metades, tanto na superior como na inferior, do dado #3,3 tinham correntes críticas de 15 mA e 11 mA, respectivamente. A figura 11 mostra a característica corrente-tensão não linear duma Junção SNS, com a largura de $8\text{ }\mu\text{m}$, proveniente do mesmo dado.

A corrente em μA está traçada em função da tensão em μV . O produto $I_c R_n$ para este dispositivo é de cerca de $11\text{ }\mu\text{V}$.

EXEMPLO 4

Fabrica-se uma Junção Josephson SNS de bordo em degrau aperfeiçoada em múltiplas posições, ao longo dum substrato de 5 cm de diâmetro, mediante um processo similar ao do Exemplo 3, agregando-se um anel de fluxo de gás, instalado sobre o canhão de CeO_2 , e a deposição duma camada suplementar de CeO_2 , entre o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, em que o valor de x está entre 0 e 0,5, e as capas de ouro, tal como se vê na figura 6. O anel de fluxo de gás permite a deposição uniforme e direccionada de CeO_2 necessário para formar a estrutura da figura 6 em zonas amplas.

Lisboa, 25 JAN. 2000

O AGENTE OFICIAL


Dr.ª MARTA BOBONE
Agente Oficial da Propriedade Industrial
Rua Almeida e Sousa, 43 - 1350 LISBOA

FIG. 1A

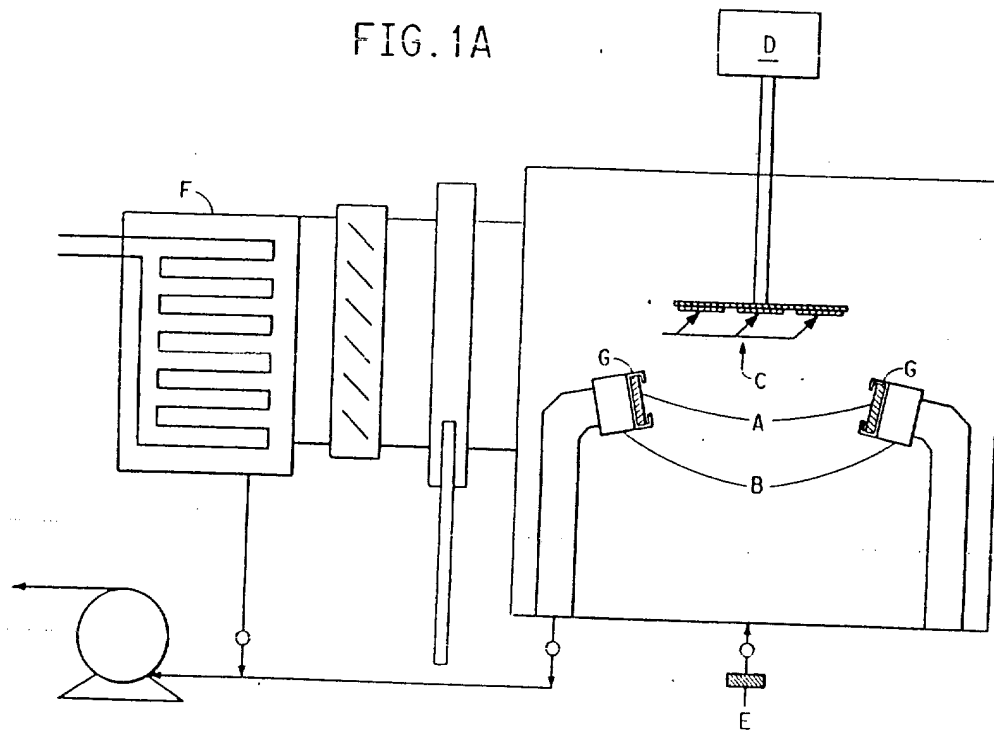


FIG. 1B

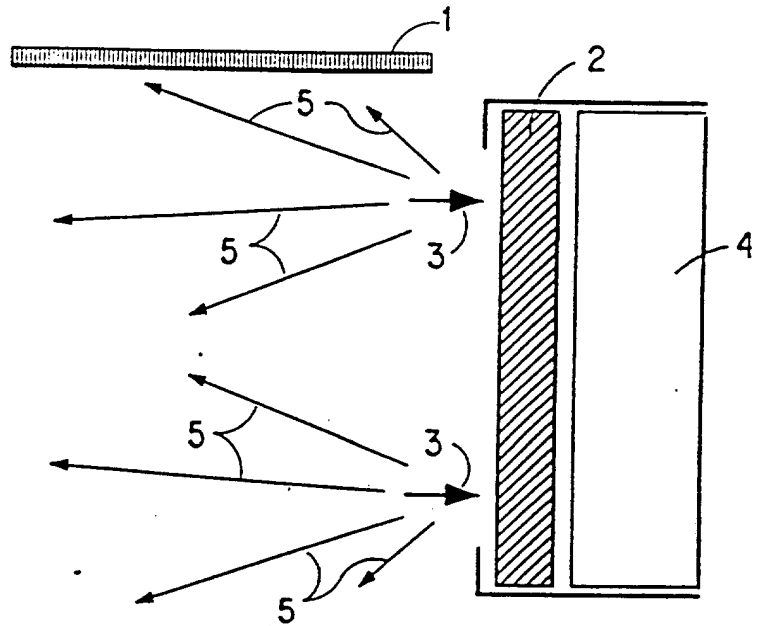
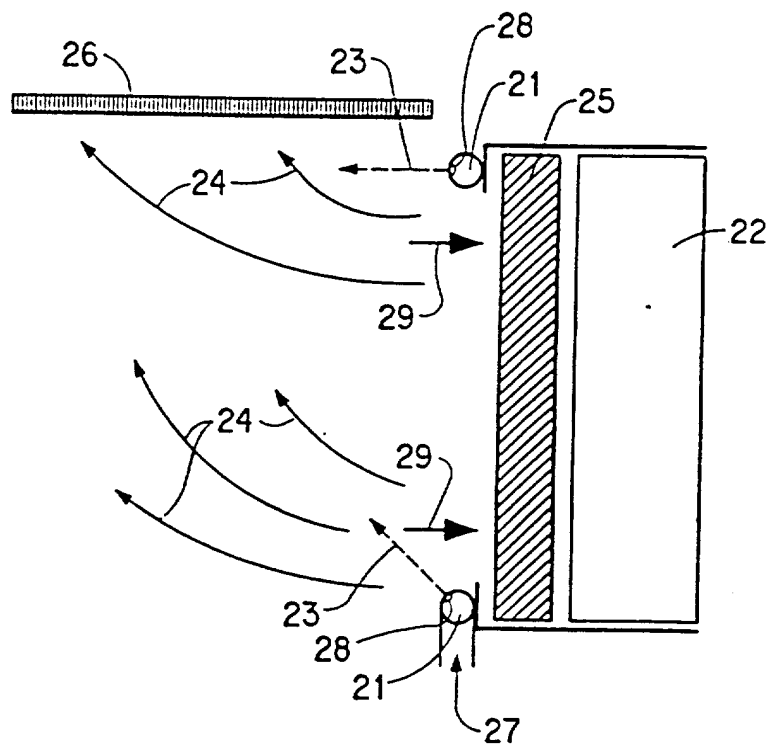


FIG. 2



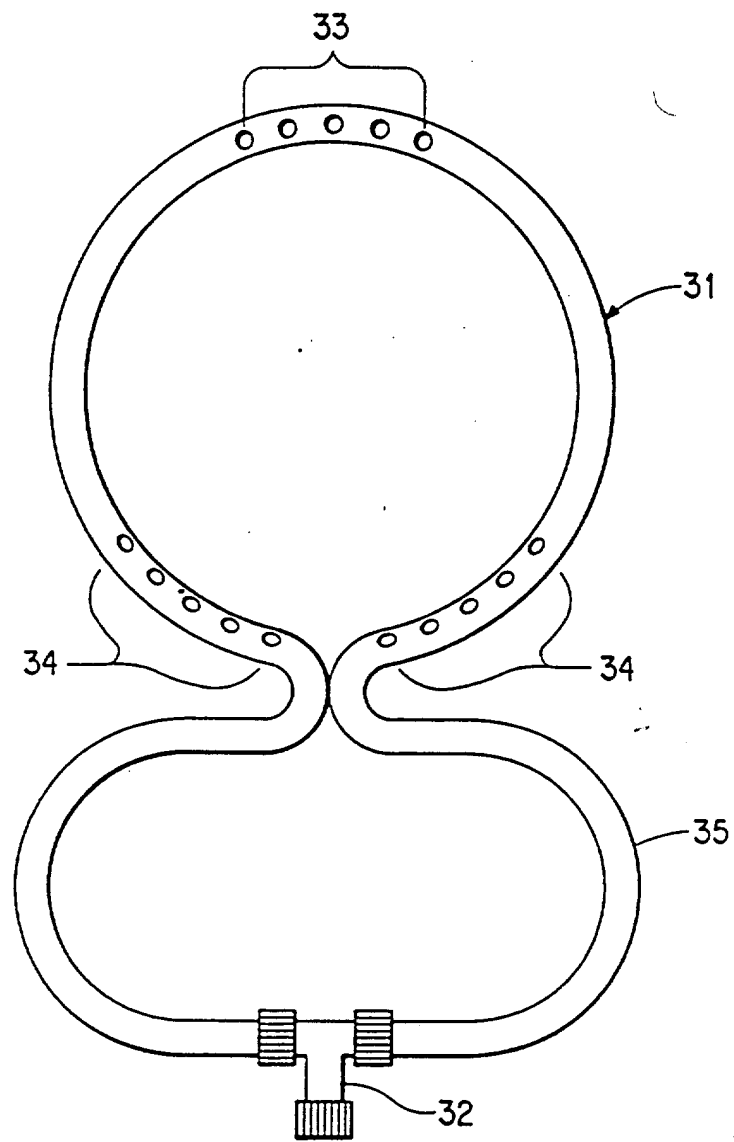


FIG.3

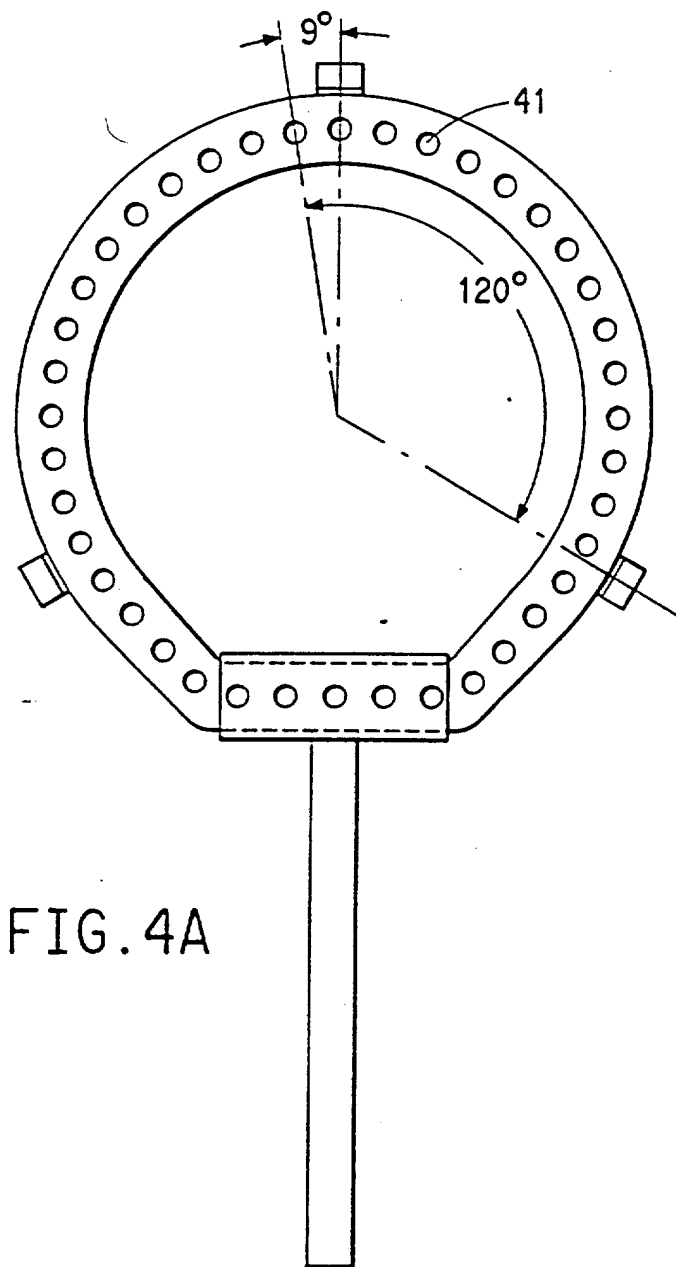
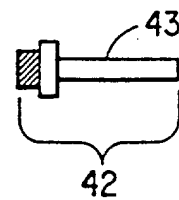


FIG. 4B



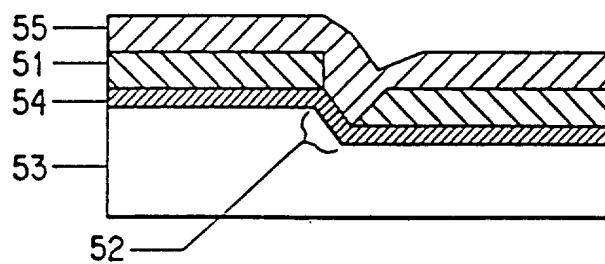


FIG.5

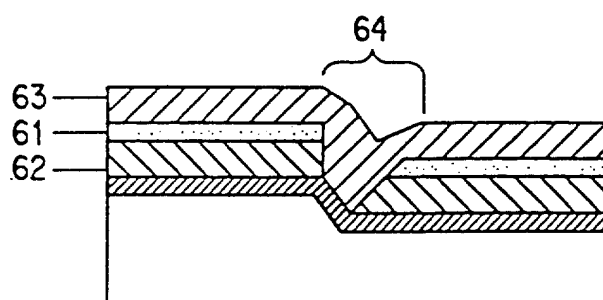


FIG.6

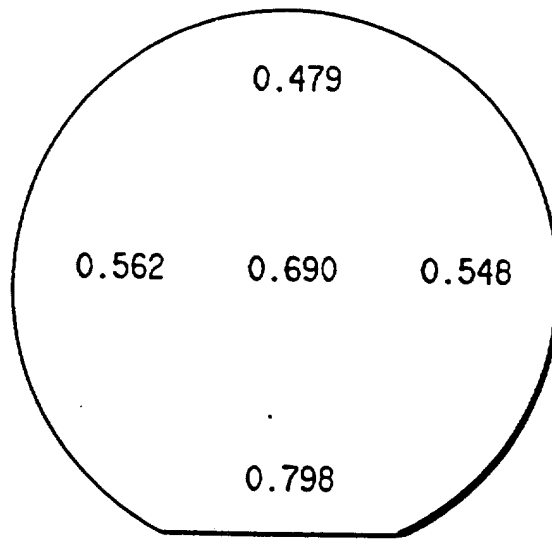


FIG.7

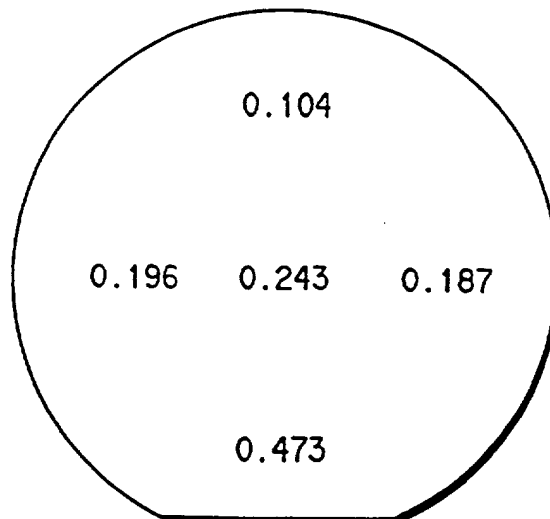


FIG.8

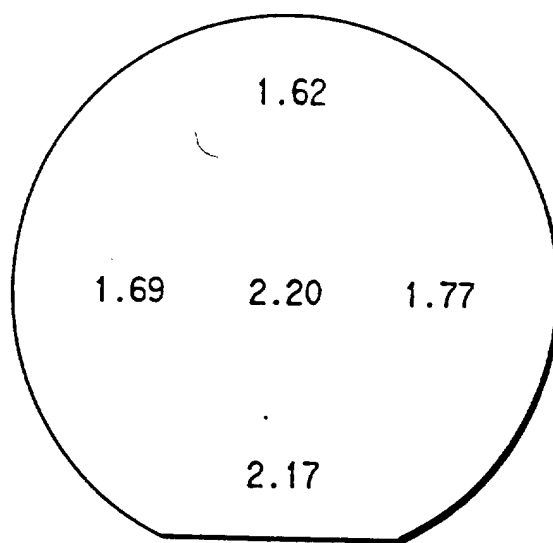


FIG.9

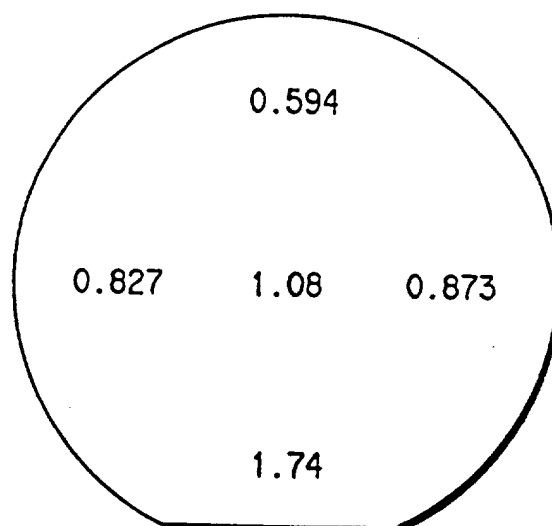


FIG.10

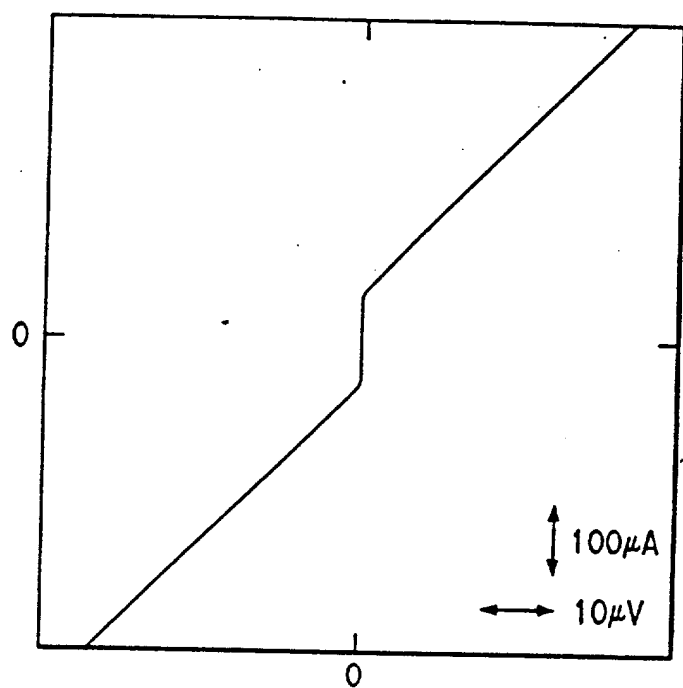


FIG.11

REIVINDICAÇÕES

1. Um dispositivo para a deposição mediante pulverização de magnetração fora de eixo, de óxidos inorgânicos, que compreende um canhão de pulverização, alvo, substrato, sistemas de fluxo de gás, câmara fechada e um colector de gás oco situado entre o substrato e o alvo, tendo o mencionado colector, pelo menos uma entrada de gás e, pelo menos, uma abertura de saída no colector, estando a mencionada abertura de saída situada de tal modo que afasta o fluxo de gás do objectivo e o dirige na direcção do substrato.
2. O dispositivo da reivindicação 1 em que o colector está situado mais próximo do alvo do que do substrato no qual o composto será depositado.
3. O dispositivo da reivindicação 2 em que o colector está situado em posição adjacente e em contacto com a blindagem de espaço escuro do canhão de pulverização e à volta da abertura através da qual o alvo está exposto, de tal modo que o plano do colector fique paralelo à superfície do alvo.
4. O dispositivo da reivindicação 1 em que as aberturas de saída estão situadas sobre a superfície do colector e do lado oposto do alvo.
5. O dispositivo da reivindicação 4 que, além do mais, inclui parafusos ou boquilhas flexíveis adaptadas, pelo menos, a uma abertura de saída, para bloquear, respectivamente, o fluxo de gás ou para dirigir o fluxo de gás.
6. O dispositivo da reivindicação 4 em que as aberturas de saída do colector estão situadas em dois grupos, de tal modo que as aberturas do primeiro grupo estão situadas na superfície do colector, entre cerca de 80 a cerca de 110 graus em relação ao plano do colector, e que as aberturas do segundo grupo estão situadas sobre a superfície do colector, entre cerca de 30 a cerca de 60 graus em relação ao plano do colector, estando o primeiro grupo de aberturas mencionado separado do segundo grupo de aberturas mencionado por uma distancia razoável.
7. O dispositivo da reivindicação 6 em que o primeiro grupo de aberturas está situado a cerca de 90 graus em relação ao plano do colector, e o segundo grupo de aberturas está situado a cerca de 45 graus em relação ao plano do colector.
8. O dispositivo da reivindicação 1 em que o colector tem a forma dum anel oco.

9. O dispositivo da reivindicação 6 em que o colector tem a forma dum anel oco e em que as aberturas do primeiro grupo se centram à volta de um ponto no anel que é o mais próximo ao centro de uma zona sobre a qual ocorrerá a deposição, e as aberturas do segundo grupo ficam centradas à volta de um ponto no anel que é o mais afastado do centro de uma zona na qual ocorrerá a deposição.
10. O dispositivo da reivindicação 1 em que se assegura a circulação de um fluxo de gás através de todo o colector de forma simétrica à volta de um plano, sendo o mencionado plano definido por uma primeira linha perpendicular à superfície do alvo, no centro do alvo, e por uma segunda linha, perpendicular a uma superfície do substrato, e no centro duma zona sobre a qual ocorrerá a deposição, sempre que essas duas linhas se intersectem.
11. O dispositivo da reivindicação 10 em que as aberturas estão situadas de forma simétrica à volta do mencionado plano.
12. Utilização do aparelho da reivindicação 1 em que o composto é um composto supercondutor, seleccionado entre os do grupo que consiste em $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, em que o valor de x está entre 0 e 0,5, e RE é Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ou Lu; $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ em que n é 1, 2, 3 ou 4; $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ em que n é 1, 2, 3 ou 4; $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ em que n é 1, 2, ou 3 e $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ em que n é 1, 2 ou 3.
13. Utilização, de acordo com a reivindicação 12, em que um composto supercondutor se deposita sobre óxido de cério.
14. Utilização, de acordo com a reivindicação 12, em que diversos compostos se depositam sequencialmente.
15. Utilização, de acordo com a reivindicação 12, em que o óxido de cério se deposita como uma primeira capa e um composto supercondutor se deposita como uma segunda capa.
16. Utilização do aparelho da reivindicação 1, para formar junções de bordo em degrau mediante deposição por pulverização.
17. Utilização, de acordo com a reivindicação 16, em que o substrato é superior a 1 cm quadrado.