PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 4 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 89/12914
H01L 39/24	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Dezember 1989 (28.12.89)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE89/00350

(22) Internationales Anmeldedatum: 31. Mai 1989 (31.05.89)

(30) Prioritätsdaten:
P 38 20 809.1 20. Juni 1988 (20.06.88) DE
P 38 32 761.9 27. September 1988 (27.09.88) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-8000 München 2 (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)* : ZORN, Gerhard [DE/DE]; Leutholdstr. 4, D-8000 München 83 (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-8000 München 22 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PRODUCTION OF ORIENTED LAYERS OF THE HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR Bi-Sr and Tl-Ba-Ca-Cu OXIDE

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG ORIENTIERTER SCHICHTEN DES HOCHTEMPERATURSUPRALEITERS Bi-Sr- BZW. Tl-Ba-Ca-Cu-OXID

(57) Abstract

A process for producing an optimally crystal-oriented superconducting layer by the further heating (14) of the material of the layer (2) which has not yet been crystallised to or beyond the melting point T_S. Crystal-oriented crystallisation takes place on cooling (15) in the immediate vicinity of the melting point.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung einer optimal kristallorientierten Supraleiterschicht (2) durch weiteres Aufheizen (14) des Materials der (noch nicht kristallisierten) Schicht (2) bis auf bzw. über den Schmelzpunkt T_S. Beim Abkühlen (15) im unmittelbaren Schmelzpunktbereich setzt ein kristallorientiertes Auskristallisieren ein.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Fasso	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BG	Bulgarien	IT	Italien	SD	Sudan
BJ	Benin	JP	Japan	SE	Schweden
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

Herstellung orientierter Schichten des Hochtemperatursupraleiters Bi-Sr- bzw. Tl-Ba-Ca-Cu-Oxid

Bekannt sind aus einem Preprint, erscheint in Phys. Rev. B, drei Phasen eines keramischen Hochtemperatursupraleiters des Systems Bi_2-Sr_2-$Ca_{n-1}Cu_n$-Oxid mit n = 1, 2, 3 sowie mit Variationen der Stöchiometrie, insbesondere hinsichtlich des Verhältnisses Sr-Ca.

Bekannt sind aus Natur, Vol. 332, (1988), No. 6163, S. 420 bis 422 und aus einem Preprint mehrere Phasen eines keramischen Hochtemperatursupraleiters des Systems Tl_m-Ba_2-$Ca_{n-1}Cu_n$-Oxid mit n = 1,2,3, 4 und m = 1 oder 2 sowie mit Variationen der Stöchiometrie, insbesondere hinsichtlich des Verhältnisses Ba-Ca.

Für die technische Verwendung supraleitender Schichten ist eine Orientierung der in den Schichten enthaltenen Kristallite nach bestimmten kristallographischen Richtungen von Bedeutung. Orientierte Schichten stellen in ihren physikalischen Eigenschaften einen Schritt in Richtung Einkristall dar, zeigen also z.T. die Anisotropie des entsprechenden Einkristalls, sind aber i.a. wesentlich leichter herzustellen als Einkristalle.

Bei supraleitenden Schichten aus Y-Ba-Cu-Oxid, Bi-Sr-Ca-Cu-Oxid und Tl-Ba-Ca-Cu-Oxid versucht man durch eine Orientierung bzw. Textur der Kristallite insbesondere eine hohe kritische Stromflußdichte in der Schicht zu ermöglichen.

Die Herstellung supraleitender Schichten erfolgt gemäß dem Stand der Technik nach vielen verschiedenen Verfahren, wie z.B. durch Sputtern oder Verdampfen der den Supraleiter bildenden Elemente. Dabei erhält man eine vorgegebene Kristallstruktur des Supraleiters entweder durch ein dem Aufbringen der Schicht nachfolgendes Tempern oder durch Heizen des Substrats direkt beim Aufbringen der Schicht. Die Art, in der die Elemente bei

diesem Verfahren auf das Substrat aufgebracht werden, führt zu einer relativ homogenen Mischung der Elemente, so daß eine Durchmischung nicht notwendig ist, wie sie bei der Herstellung z.B. eingangs genannten keramischen Materials durch mehrmaliges Umsetzen und Mahlen erfolgt. Nach vorgenannten Verfahren der Schichtherstellung erzeugte Schichten weisen, abhängig vom Substrat und von eventuell vorhandenen Zwischenschichten (zur Vermeidung von Reaktionen zwischen Supraleiter und Substrat) nicht immer die gewünschte bzw. notwendige Textur auf.

Dicke supraleitende Schichten können z.B. durch Siebdruckverfahren unter Verwendung einer Paste aus den Rohmaterialien oder aus einem vorreagierten Pulver und einem Bindemittel hergestellt werden. Auch hier erfolgt die Herstellung der vorgegebenen Phase in einer zusammenhängenden Schicht durch nachfolgendes Tempern. Geht man hier von einer bloßen Mischung der Rohmaterialien aus, so ist es problematisch, die notwendige Homogenität der Schicht zu erreichen. Zur Verwendung eines vorreagierten Pulvers ist dagegen das bereits erwähnte mehrmalige Umsetzen und Mahlen nötig. Es liegt in der Natur dieser Herstellungsmethode des Sinterns, daß diese Dickschichten nicht texturiert sind, da nur ein Zusammenbacken der statistisch orientierten Kristallite beim Sintern erfolgt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, die Herstellungsbedingung für Schichten mit wie oben angegebenen Zusammensetzungen supraleitenden Materials anzugeben, wobei diese Schichten reproduzierbar vorgegebene Textur und Struktur haben.

Diese Aufgabe wird mit den Maßnahmen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Der Erfindung lagen unter anderem folgende Erkenntnisse zugrunde. Mit Hilfe der Hochtemperatur-Röntgenbeugung konnte die erfindungswesentliche Feststellung gemacht werden, daß unter bestimmten, noch zu erörternden Umständen Wismut-Strontiom- bzw. Tallium 1 oder 2-Barium-Kalzium-Kupfer-Oxid direkt aus den Rohmaterialien in nur einem Arbeitsgang als

bereits praktisch perfekt orientierte Schicht hergestellt werden kann. Dabei ist ein erfindungsgemäßes Aufschmelzen der in der Rohstoffmischung der bereits aufgebrachten Schicht enthaltenen Materialien von wesentlicher Bedeutung. In dem erfindungsgemäß vorgesehenen schmelzflüssigen Zustand findet der Stofftransport der Rohmaterialien wesentlich schneller statt, als beispielsweise beim Umsetzen des keramischen Materials. Mit der Erfindung erreicht man somit eine optimale Durchmischung der Rohmaterial-Bestandteile bzw. -elemente schon nach sehr kurzer Zeit, typischerweise bereits in Sekunden bis Minuten.

Aus der erfindungsgemäß vorgesehenen Schmelze kristallisieren bei Temperaturen im Bereich der Kristallisationstemperatur plättchenförmige Kristallite der jeweils vorgegebenen supraleitenden Phase. Wie die mittels der Röntgenbeugung vorgenommene Beobachtung des Kristallisationsvorganges ergab, "schwimmen" diese bereits gebildeten einkristallinen Plättchen mit ihrer kristallographischen c-Achse senkrecht zur Oberfläche des Substrats bzw. der Schmelze ausgerichtet in der noch vorhandenen Schmelze. Dieses Verhalten wurde sogar bei einem solchen Substrat aus Zirkonoxid festgestellt, das keine besondere Oberflächenbehandlung erfahren hatte.

Beim dann weiteren Abkühlen bleibt diese erfindungsgemäß erreichte perfekte Orientierung der wachsenden Kristallite (001-Textur) erhalten.

Von Bedeutung für ein Ausbleiben einer Veränderung der ursprünglichen Einwaage bzw. Stöchiometrie, und zwar insbesondere im Zeitraum, in dem die Kristallisation aus der Schmelze abläuft, ist die Vermeidung von Reaktionen der Schmelze mit dem Material des Substrats. Diese Bedingung läßt sich hinreichend erfüllen, wenn die Bedingungen des erfindungsgemäß vorgesehenen Verfahrensschrittes, des vorübergehenden Erreichens des Schmelzzustandes für nur kurze Zeit aufrechterhalten werden. Probleme ergeben sich damit nicht, denn, wie schon oben gezeigt, erfolgt die Homogenisierung im schmelzflüssigen Zustand innerhalb kürzester Zeit.

Nachfolgend wird ein Ausführungsbeispiel zur Erfindung mit seinen Varianten beschrieben. Dieses Verfahren umfaßt die folgenden Verfahrensschritte:

1. Eine der Stöchiometrie entsprechend vorgegebene Mischung entweder der Rohmaterialien oder der Bestandteilselemente wird auf ein zur Beschichtung vorgesehenes Substrat aufgebracht. Dies erfolgt z.B. durch Siebdrucken oder durch Aufschlämmen der Karbonate, Oxyde und dgl.. Für das Aufbringen kann auch von vorreagiertem Pulver ausgegangen werden. Für dünne Schichten wendet man zweckmäßigerweise Sputtern oder Verdampfen der Bestandteile bzw. Elemente an.

2. Das Substrat wird auf Kristallisationstemperaturen der vorgegebenen Phase aufgeheizt. Das Aufheizen kann z.B. nach dem Stand der Technik mittels Beheizung erfolgen oder es kann auch Energie-, insbesondere Laser-Bestrahlung hierfür vorgesehen sein. Bei Bi-Sr-Ca-Cu-Oxyd bzw. bei Tl-Ba-Ca-Cu-Oxid liegen solche Temperaturen je nach der gewünschten Phase bzw. Struktur in einem Temperaturbereich T_1, der vorzugsweise zwischen 860 und 910^{o} C liegt. Es ist dies der Hauptbereich des bekannten und zu einem Anteil des auch bei der Erfindung vorgesehenen Kristallisationsprozesses.

3. Als erfindungsgemäßer Schritt wird mittels eines Lichtblitzes (rapid optical annealing), mittels Anwendung von Laserstrahlung, mittels wie bei dem oben angegebenem indirekten Heizen des Materials der Schicht oder dgl., diese Schicht weiter bzw. zusätzlich auf Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur T_S aufgeheizt. Bei dieser erfindungsgemäßen Maßnahme kann gemäß einer Variante die Schmelztemperatur des Materials der Schicht sogar für beschränkte Zeit wesentlich (T_{max}) überschritten werden. An sich kann dieses erfindungsgemäß vorgesehene zusätzliche Aufheizen auch langzeitig z.B. länger als für Sekunden bzw. Minuten ausgeführt werden, (vor allem von Bedeutung bei indirektem Heizen) nämlich dann, wenn eine Reaktion der Schmelze mit dem Substrat ausgeschlossen ist. Man wird möglichst kurzzeitiges weiteres

bzw. zusätzliches Aufheizen bevorzugen.

Dieses gegenüber dem Stand der Technik vorgesehene weitere zusätzliche Aufheizen kann auch Bestandteil, d.h. die Endphase, eines einheitlichen Aufheizvorganges sein, der dann, abweichend vom Stand der Technik, erfindungsgemäß bis zur Schmelztemperatur T_S der Schicht oder noch etwas höher geführt wird.

4. Nach diesem gegenüber dem Stand der Technik zusätzlichen Aufheizen läßt man das Substrat auf die in Punkt 2 angegebene Kristallisationstemperatur abkühlen. Es kann von wesentlichem Vorteil sein, eine Haltezeit von 0,5 bis 3 min bei Erreichen der oberen Kristallisationstemperatur einzuhalten. Entsprechend üblichem Kristallwachsen ist unter Kristallisationstemperatur ein Temperaturbereich T_1 zu verstehen, in dem einerseits bereits Kristallisation erfolgt, andererseits aber die Temperatur noch hoch genug ist, daß sauberes Kristallwachstum abläuft.

Der an sich nach dem Stand der Technik ablaufende Verfahrensschritt dieses Punktes 4 unterscheidet sich aber erfindungsgemäß in den Details des Kristallwachstums. Erfindungsgemäß geht hier das Kristallwachstum von im Verfahrensschritt 3 erzeugten zahlreichen, bereits perfekt orientierten Keimkristallen aus, so daß das insgesamte Kristallwachstum hohe Perfektion der Ausrichtung aufweist. Dies bei der Erfindung selbst dann, wenn im Verfahrensschritt des Punktes 4 weniger sorgfältig gearbeitet werden sollte, als dies für Verfahren nach dem Stand der Technik üblich und vorgeschrieben ist.

5. Vorzugsweise nach kurzer Haltezeit im Bereich der Kristallisationstemperaturen T_1 wird das Substrat mit der entsprechend der Erfindung hochqualitativen Kristallorientierung auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Erfindung läßt sich insbesondere auch dazu verwenden, in

der Schicht aus dem an sich supraleitenden Material Leiterbahnen mit der erfindungsgemäß optimalen Kristallorientierung zu erzeugen. Diese Leiterbahnen haben dann die eigentliche supraleitende Eigenschaft. Die Leiterbahnen werden z.B. in der Weise hergestellt, daß nur in den diesen Leiterbahnen entsprechenden Flächenanteilen der Schicht die erfindungsgemäß zu erzielende optimale Kristallorientierung erreicht ist, nämlich indem man die Schicht nur in diesen Flächenanteilen mit dem zusätzlichen Aufheizen beaufschlagt. Voteilhafter ist es aber, das Aufheizen gemäß den Verfahrensschritten 2 und 3 auf die Flächenanteile der Leiterbahnen zu begrenzen. Damit entstehen ebenfalls die supraleitenden Bahnen mit optimaler Kristallorientierung. Zusätzlich bietet sich hier aber die Möglichkeit, restliche, für die Leiterbahnen und dgl. nicht benötigte Anteile der Schicht, z.B. durch Abwachsen, wieder zu entfernen.

Weitere Erläuterungen gehen aus den nachfolgend beschriebenen Figuren hervor.

Die Figur 1 zeigt in einer perspektivischen Ansicht mit 1 bezeichnet ein Substrat, auf dem sich eine Schicht 2 aus dem Wismut-Strontium- bzw. Tallium-Barium-Kalzium-Kupfer-Oxid befindet. Mit 3 ist eine Heizung für das Substrat 1 bezeichnet. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird mittels dieser Heizung 3 die Schicht 2 auf Temperaturen des mit T_1 bezeichneten Temperaturbereichs aufgeheizt, wobei diese Temperaturen im Temperaturbereich T_1 der Kristallisation des Materials der Schicht 2 liegen. Mit 4 ist dann Strahlung von Lichtblitzen oder eines Lasers bezeichnet. Diese Strahlung 4 dient zum erfindungsgemäßen zusätzlichen weiteren Aufheizen auf Temperaturen, die wenigstens den Schmelzpunkt T_S erreichen, insbesondere aber übersteigen. Mit 40 ist ein gemäß der obenerwähnten Anwendung erzeugtes Leiterbahnstück in der Schicht 2 bezeichnet.

Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann das Aufheizen wenigstens im wesentlichen auch allein durch die Energiestrahlung 4 erfolgen.

Figur 2 zeigt ein Temperatur-(T)-Zeit-(t)-Diagramm. Die gestrichelt eingetragenen Kurvenzüge 11 und 12 sind Aufheizung und Abkühlung nach dem Stand der Technik mit 13 ist die Kristallisation nach dem Stand der Technik bezeichnet. Die Kristallisation erfolgt in dem mit T_1 bezeichneten Temperaturbereich.

Mit der ausgezogenen Kurve 14 ist auf die erfindungsgemäß vorgesehene zusätzliche Aufheizung auf dem Stand der Technik gegenüber höhere Temperaturen bis wenigstens zum Schmelzpunkt T_S oder bis zu noch höhereren Temperaturen T_{max} oberhalb des Schmelzpunktes hingewiesen. Das Aufheizen gemäß den Anteilen 11 und 14 kann auch erfindungsgemäß ein einziger durchlaufender Aufheizprozeß, z.B. allein mittels Laserstrahlung, sein.

Mit 15 ist der Temperaturabfall von der Temperatur T_{max} bzw. der Temperatur T_S bis in den Bereich der Temperaturen T_1 bezeichnet. Während dieses Temperaturabfalls erfolgt das erfindungsgemäße erste Auskristallisieren mit der der Erfindung gemäßen Orientierung der gerade gebildeten Kristallite in der ansonsten noch im wesentlichen schmelzflüssigen Schicht 2. Der als Weiterbildung der Erfindung vorgesehene flache Temperaturabfall 16 im Bereich der Kristallisationstemperaturen T_1 begünstigt das vollständige Auskristallisieren der dann erfindungsgemäß optimal kristallorientierten Schicht 2. Mit 17 ist der Abkühlungsprozeß bezeichnet, der der bekannten Abkühlung 12 entspricht.

Wie aus der Figur 2 ersichtlich, setzt die Erfindung beim Zeitpunkt t = a ein, nämlich wo erfindungsgemäß entgegen der Praxis des Standes der Technik noch weiteres Aufheizen bis zum Schmelzpunkt T_S oder vorzugsweise bis über den Schmelzpunkt durchgeführt wird.

1 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kristall-orientierten supraleitenden Schichten aus Hochtemperatur-Supraleitermaterial des Systems $(X)\text{-}Ca_{n-1}Cu_nO_y$ mit $(X) = Bi_2Sr_2$ und $n = 1, 2, 3$ oder mit $(X) = Tl_mBa_2$ und $n = 1, 2, 3, 4$ und $m = 1$ oder 2 und Variationen der Stöchiometrie, wobei zunächst auf einem Substrat (1) im Ergebnis eine Schicht aus dem vorgegebenen Material erzeugt wird und diese Schicht (2) auf entsprechend der vorgegebenen Phase innerhalb eines Bereiches liegenden Kristalltemperaturen bis zur erfolgten Kristallisation der Schicht gehalten und schließlich wieder abgekühlt wird, gekennzeichnet dadurch, daß zumindest Anteile (40) dieser Schicht (2) zusätzlich vorübergehend bis in die Schmelzphase gebracht (14,15) werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Aufheizen bis in die Schmelzphase ein einziger durchlaufender Aufheizprozeß ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Schmelzphase mittels Aufheizen durch Lichtblitze (4) erreicht wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Schmelzphase mittels Aufheizen durch Laserstrahlung (4) erreicht wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Schmelzphase mittels Aufheizen durch indirekte Heizwärme (3) erreicht wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,
daß nach dem Wiederabkühlen dieser zusätzlichen Aufheizung in die Schmelzphase eine Haltezeit (16) von 0,5 bis 3 min für das Kristallisieren der Schicht eingelegt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,
daß eine Kristallisationstemperatur (T_1) in einem Bereich bei Temperaturen zwischen 860 und 910° C gewählt wird.

8. Anwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7, zur Herstellung von Leiterbahnen (40) oder dergl. in einer wie angegebenen Schicht (2), wobei die Aufheizung (14) bis in die Schmelzphase (T_S) nur in den vorgegebenen Leiterbahnen entsprechenden Flächenanteilen der Schicht vorgenommen wird.

9. Anwendung nach Anspruch 8,
g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,
daß nur die Flächenanteile (40) der Leiterbahnen und dergl. der Schicht (2) aufgeheizt werden.

10. Anwendung nach Anspruch 8 oder 9,
g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,
daß für Leiterbahnen oder dergl. nicht erforderliches Material der Schicht (2) wieder entfernt wird.

11. Anwendung nach Anspruch 10,
g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,
daß das Entfernen durch Abwaschen erfolgt.

1/1

FIG 1

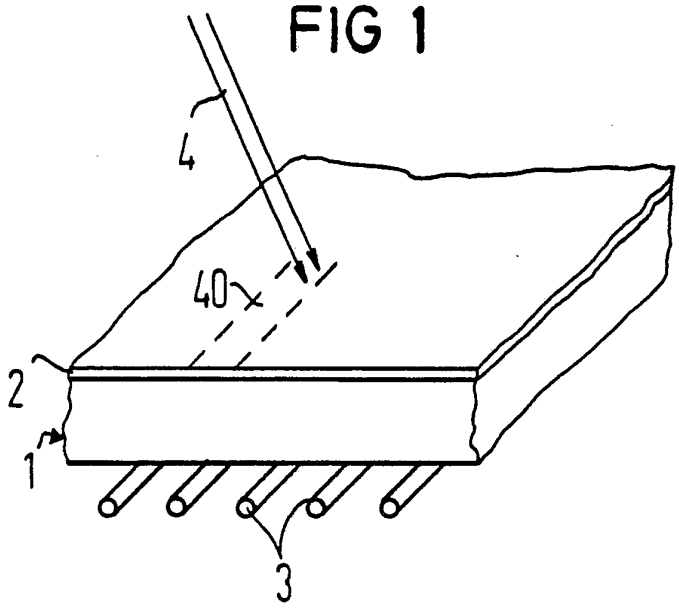
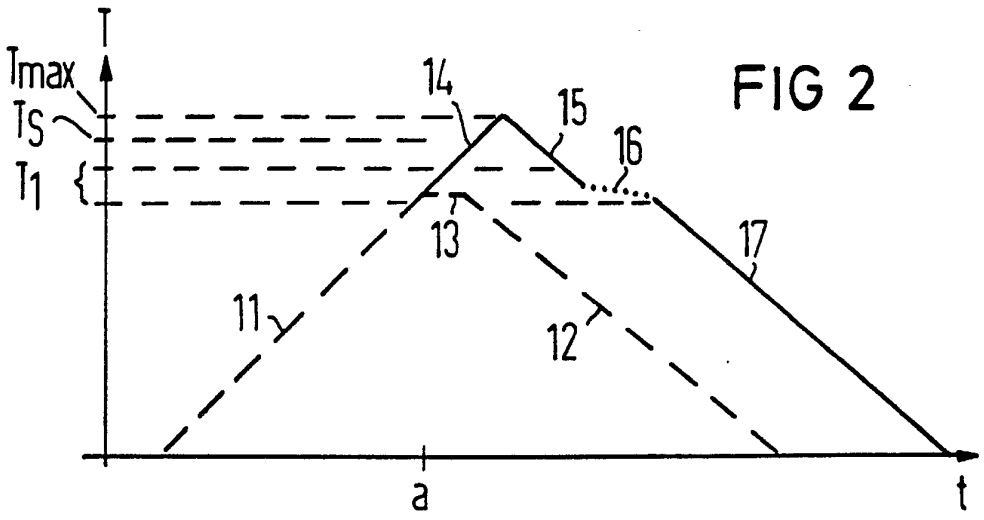


FIG 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 89/00350

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl^4 H 01 L 39/24

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl^4	H 01 L 39

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
X	Applied Physics Letters, volume 52, No. 21, 23 May 1988, Am.Inst. of Physics, (New York, US) C.E. Rice et al.:"Preparation of superconducting thin films of calcium strontium bismuth copper oxides by coevaporation"; pages 1828-1830 see page 1828, paragraph 1,4; page 1828, paragraph 6	1,2
A	--	8-11
X	Japanese Journal of Applied Physics, volume 27, No. 2, February 1988, Part 2, (New York, US), N. Aizaki et al.:"$YBa_2Cu_3O_y$ superconducting thin film obtained by laser annealing", pages L231-233, see page L231, abstract; figure 1; paragraph 4	1,3-6
	---------	

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
21 August 1989 (21.08.89)	15 September 1989 (15.09.89)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
EUROPEAN PATENT OFFICE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 89/00350

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[6]

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int. Cl 4. H 01 L 39/24

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff[7]

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int. Cl.4	H 01 L 39

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen[8]

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN[9]

Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
X	Applied Physics Letters, Band 52, Nr. 21, 23. Mai 1988, Am. Inst. of Physics, (New York, US) C.E. Rice et al.: "Preparation of superconducting thin films of calcium strontium bismuth copper oxides by coevaporation" Seiten 1828-1830, siehe Seite 1828, Abschnitt 1,4; Seite 1828, Abschnitt 6	1,2
A	--	8-11
X	Japanese Journal of Applied Physics, Band 27, Nr. 2, Februar 1988, Part 2, (New York, US), N. Aizaki et al.: "$YBa_2Cu_3O_Y$ superconducting thin film obtained by laser annealing", Seiten L231-233, siehe Seite L231, Zusammenfassung; Figur 1; Abschnitt 4	1,3-6
	----------	

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen[10]:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. August 1989	15 SEP 1989
Internationale Recherchenbehörde: Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten: T.K. WILLIS