世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5
C01G 3/00, C04B 35/00

A1

(11) 国際公開番号 WO 92/17407

(43) 国際公開日 1992年10月15日(15. 10. 1992)

(21) 国際出願番号 PCT/JP92/00402
(22) 国際出願日 1992年4月1日(01. 04. 92)

(30) 優先権データ
特願平3/68627 1991年4月1日(01. 04. 91) JP

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
財団法人 国際超電導産業技術研究センター
(INTERNATIONAL SUPERCONDUCTIVITY TECHNOLOGY CENTER)〔JP/JP〕
〒105 東京都港区新橋五丁目34番3号 Tokyo, (JP)
北陸電力株式会社
(HOKURIKU ELECTRIC POWER COMPANY)〔JP/JP〕
〒930 富山県富山市牛島町15番1号 Toyama, (JP)
住友電気工業株式会社
(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.)〔JP/JP〕
〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP)
川崎重工業株式会社
(KAWASAKI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]
〒650-91 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号 Hyogo, (JP)
新日本製鐵株式会社(NIPPON STEEL CORPORATION)〔JP/JP〕
〒100-71 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者;および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)
村上雅人(MURAKAMI, Masato)〔JP/JP〕
高田 勉(TAKADA, Tsutomu)〔JP/JP〕
山口浩司(YAMAGUCHI, Koji)〔JP/JP〕
近藤章弘(KONDO, Akihiro)〔JP/JP〕
腰塚直己(KOSHIZUKA, Naoki)〔JP/JP〕
〒135 東京都江東区東雲一丁目14番3号
財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所内
Tokyo, (JP)
(74) 代理人
弁理士 青木 朗, 外(AOKI, Akira et al.)
〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル
青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)

(81) 指定国
DE(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), US.

添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : OXIDE SUPERCONDUCTOR AND PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 酸化物超電導体およびその製造方法



(57) Abstract

An oxide superconductor comprising Ln_2BaCuO_5 and PtBaCuO with a mean particle diameter of 0.1 to 10 μm finely dispersed in the crystal of $LnBa_2Cu_3O_y$, wherein Ln represents at least one rare earth element including Y; and a process for producing the same by melting a powdery raw material comprising composite oxides of Ln, Ba and Cu, rapidly cooling the melt to effect solidification, crushing the solid, adding thereto a Pt powder, molding the mixture, heating the molding into a semi-molten state, and cooling the resulting molding.

(57) 要約

$LnBa_2Cu_3O_y$（LnはYを含む希土類元素の1種類以上）の結晶中にLn_2BaCuO_5と平均粒径0.1～10μmのPtBaCuOを微細分散せしめた酸化物超電導体とLn，BaおよびCuの複合酸化物からなる原料粉を溶融、急冷凝固、粉砕し、Pt粉を混合成形した後加熱して半溶融状態にし、冷却して上記酸化物超電導体を製造する。

情報としての用途のみ
PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバードス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴー
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェコスロバキア
DE ドイツ
DK デンマーク
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GN ギニア
GB イギリス
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリー
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
PL ポーランド
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SN セネガル
SU ソヴィエト連邦
TD チャード
TG トーゴ
US 米国

明　細　書

酸化物超電導体およびその製造方法

〔技術分野〕

本発明は優れた臨界電流密度を有し、機械的特性の安定したＬｎＢａ$_2$Ｃｕ$_3$Ｏ$_y$系酸化物超電導体およびその製造方法に関するものである。

本発明において、Ｌｎとは、Ｙ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｇｄ，Ｄｙ，Ｈｏ，ＥｒおよびＹｂを指称し、以下Ｌｎはこの意味に使用する。

〔背景技術〕

Ｙ系等の酸化物超電導体は、高い臨界温度を有するため、コストの高い液体ヘリウム等を使用せず、資源的に豊富な液体窒素を利用でき、その応用範囲をおおいに拡大出来る可能性を持っている。

しかし、酸化物超電導体を実用化するためには、使用温度における臨界電流密度を高めることが重要となる。最近、ＭＰＭＧ法 (Melt-Powdering-Melt-Growth ; Proceedings of ISS 89 Springer-Verlag, 1190, 285 頁参照)(U.S.P.Appln. Ser. No.07/606207)などにより、酸化物超電導体をバルク状に成形すると共に、実用レベルの臨界電流密度が達成できるようになっており、ベアリングやフライホイールなどへの応用が検討されている。

ＭＰＭＧ法は、例えばＬｎＢａＣｕＯ系原料をＬｎの酸化物と液相の混相状態に溶融し、急冷凝固した後微細に粉砕し、この粉体を成形してからLn_2BaCuO_5（以下２１１相と言う）と液相との混相状態である半溶融状態に加熱してから所定の条件で除冷を行うものであり、これによればＬｎＢａＣｕＯ系の非超電導相である２１１相を上記系の超電導相である$LnBa_2Cu_3O_y$（以下１２３相と言う）に分散させることができ、この２１１相の存在が磁束の運動を抑制し、高磁場中でも高い臨界電流密度を得ることができるようになる。この様な非超電導相は、磁束のピン止め点と呼ばれている。

一方、磁束のピン止め点は２１１相のみに限定する必要はなく、あらゆる不均質部が働く可能性はある。ただし、この不均質部がマトリックスの超電導特性を劣化させたり、粒界などを生成して超電導電流の流れそのものを抑えてしまうのでは、逆に臨界電流密度を低下させてしまうことになる。このため、有効なピン止め点として作用できる不均質部は限定されることになる。また、この様なピン止め点は微細かつ均一に分散していることが必要である。

最近、$BsSnO_3$がマトリックスの特性を劣化せずに、しかも結晶内に微細分散しピン止め点として有効に働くことが指摘されている（Japanese Journal of Applied Physics, vol. 29, 1990. L1156参照）。

このような現状に鑑み、本発明は従来技術で得られるピン止め点をより微細に分散して更に高い臨界電流密度を有する

酸化物超電導体および、該超電導体を安定して供給できる製造方法を提供することを目的とする。

〔発明の構成〕

上記目的を達成するために、本発明は従来技術のような、１種類の磁束のピン止め点のみでは含有量を増やして効果の拡大をねらってもピン止め点が凝集粗大化してしまい、逆に効果を低下させることから複数の種類のピン止め点を生成することが有効であるとの研究成果より、白金化合物を２１１相と共に１２３相中に極めて微細に分散させて２種類のピン止め点を生成し、これにより臨界電流密度を飛躍的に向上せしめたのである。

従来、１２３相とＰｔとの反応で生成する酸化物として$Ln_2Ba_2CuPtO_6$(T. Shishido et al. Jpn, J, Appl Phgo, vol.25 (1987) P.599)や$Ln_2Ba_3Cu_2PtO_{10}$(U. Geiser et al. J. Solid State Chem. vol.73 (1988) P.243)などが報告されているが、かゝる酸化物はいずれも凝集粗大化しやすいため、微細分散が困難であると考えられていた。

しかし、本発明者らの研究では前述のＭＰＭＧ法で酸化物超電導体を製造するとき、白金粉末をＬｎＢａＣｕＯ系原料に添加すると、白金化合物の平均粒径を０．１～１０μｍ程度に微細に、かつ均一に分散せしめ得ることが判明したのである。

すなわち、ＭＰＭＧ法では前記原料を加熱して溶融（Ｌｎ

の酸化物と液相の混相）した後凝固させ、これを粉砕する工程を含んでいるが、この溶融凝固体は準安定な$BaCu_2O_3$を含む。この相は空気中の酸素と以下の反応で分離する。

$BaCu_2O_2+1/2\cdot O_2 \rightarrow BaCuO_2+1/2\,CuO$

この反応により、粉砕された粉末は更に分子レベルで微細化され、均一微細化が促進される。

この結果、これらの$BaCuO_2$およびCuOと反応して生成する白金化合物は容易に微細化されかつ均一分散するのである。このような白金化合物の微細分散化はＭＰＭＧ法を用いることによって初めて達成された。

本発明は以上のような研究成果に基づくものであって、以下の構成を要旨とする。すなわち、本発明はＬｎ－Ｂａ－Ｃｕ－Ｏ系酸化物超電導材料の原料粉を溶融（Ｌｎの酸化物と液相の混相）し、急冷凝固した後粉砕し、この粉砕した粉末に白金粉末を混合し、成形した後、これを加熱して半溶融状態（２１１相と液相の混相）にし、次いで所定の速度で冷却することからなる。

このようにして製造した１２３相型超電導体は１２３相の結晶中に２１１相と白金化合物が微細に分散し、磁束のピン止め効果を相乗的に向上せしめている。

〔図面の簡単な説明〕

第１図（Ａ）は本発明の酸化物超電導体の金属組織を１００倍に拡大した電子顕微鏡写真である。

第１図（Ｂ）は第１図（Ａ）の金属組織を１０００倍に拡

大した電子顕微鏡写真である。

第２図はＭＰＭＧ法で製造した酸化物超電導体における白金添加量と磁気反発力との関係を示す図である。

〔発明を実施するための最良の形態〕

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳述する。

本発明の超電導体の組織をＦｉｇ．１（Ａ）（Ｂ）に示す。

１２３相である$YBa_2Cu_3O_y$相からなる酸化物超電導体中に２１１相であるY_2BaCuO_5相が微細粒を形成して分散しているとともに、白金化合物（写真中の白い部分）が平均粒径０．１～１０μｍの範囲の微細粒となって、ほゞ均一に分散している。これらは$YBa_2Cu_3O_y$相における微細な不均質部を形成しており、これにより磁束のピン止め効果を著るしく向上せしめている。

この白金化合物の組成は電子線マイクロアナライザーで分析したところ、$Pt_1Ba_{4.2\sim4.5}Cu_{2.2\sim2.4}O_y$の組成すなわち$PtBa_4Cu_2O_y$の組成をもつものと判明した。

このような超電導体を製造するに当っては、Ｌｎ－Ｂａ－Ｃｕ－Ｏ系酸化物超電導材料の原料すなわちLn_2O_3，$BaCO_3$及びＣｕＯの混合粉体をほゞ１２００～１４５０℃の温度で加熱してLn_2O_3と液相の混相の状態に溶融し、次いで１００～２０００℃／sec の冷速で冷却して凝固し、これを平均粒径０．１～１０μｍの範囲に粉砕し、これに平均粒径０．１～１０μｍの範囲のＰｔ粉末を０．２～２．０

重量％添加する。これにより２１１相を形成する前駆体と白金粉末の均一な混合が可能となる。

その後、この混合粉体を圧縮加工して所望形状のバルク型に成型し、次いでこの成形体をほぼ１０５０～１２００℃の温度で半溶融状態（２１１相と液相の混相）にした後、１０００℃近傍から０．５～１０℃／sec の冷却速度で徐冷する。

以上により、マトリックス中に２１１相と共に前記白金化合物が微細に分散した超電導体を製造することができる。

そして、Ｙ－Ｂａ－Ｃｕ－Ｏ系の超電導体では７７^{K}，１^{T}（テスラ）の磁場中で１５，０００～３５，０００Ａ／cm^{2}という高い臨界電流密度を示した。

〔実施例〕

（実施例１）

Y_2O_3，$BaCO_3$，ＣｕＯをＹ：Ｂａ：Ｃｕの比が１．２：２．１：３．１となるように混合し、空気中で９００℃×２４時間仮焼した。その後、この仮焼粉を１４００℃で２０分溶融してから室温まで冷却し、粉砕混合処理を行った。この段階で白金粉を１重量％添加した。

この混合粉を直径２cm、厚さ０．５cmのペレットに成型し、１１００℃で２０分再加熱後１０００℃まで１時間で冷却した後、９００℃まで１℃／時にて除冷（炉冷）し、その後さらに１気圧の酸素気流中で６００℃に１時間加熱してから炉冷して超電導体を製造した。

この超電導体の組織を１００倍および１０００倍に拡大し

た電子顕微鏡写真（第１図（Ａ）および（Ｂ））で示す。第１図（Ｂ）の白金化合物ＰｔＢａＣｕＯの任意の５個所（Ａ，Ｂ，Ｃ，Ｄ，Ｅ）の組成を電子線マイクロアナライザーで分析したところ第１表に示すように上記組織は$PtBa_4Cu_2O_y$の組織をもつことが判明した。

第１表

		wt%	Atom	組　成
A	Y	0.000	0.0000	$Pt_1Ba_{4.4}Cu_{2.3}O_y$
	Ba	52.132	31.4720	
	Cu	12.495	16.2825	
	O	9.706	45.0639	
	Pt	16.918	7.1618	
	Total	90.312	100.0000	
B	Y	0.000	0.0000	$Pt_1Ba_{4.3}Cu_{2.3}O_y$
	Ba	52.448	30.0037	
	Cu	12.917	15.9697	
	O	9.586	47.0790	
	Pt	17.252	6.9476	
	Total	92.205	100.0000	
C	Y	0.000	0.0000	$Pt_1Ba_{4.4}Cu_{2.4}O_y$
	Ba	52.264	30.7253	
	Cu	13.176	16.7404	
	O	9.040	45.6197	
	Pt	16.706	6.9140	
	Total	91.186	100.0000	
D	Y	0.000	0.0000	$Pt_1Ba_{4.2}Cu_{2.2}O_y$
	Ba	51.807	29.6861	
	Cu	12.782	15.8289	
	O	9.635	47.3895	
	Pt	17.590	7.0954	
	Total	91.814	100.0000	
E	Y	0.000	0.0000	$Pt_1Ba_{4.5}Cu_{2.4}O_y$
	Ba	51.876	31.1278	
	Cu	12.811	16.6134	
	O	8.809	45.3714	
	Pt	16.305	6.8874	
	Total	99.802	100.0000	

比較のために、白金無添加の材料について同様の処理を行って超電導体を製造した。

本発明の方法で得られた超電導体の臨界電流密度を77K，1Tの磁場中で測定したところ、200000A／cm^2 という高い値を得た。
一方、白金無添加の材料は同条件での磁場中で8000A／cm^2 の臨界電流密度を示したに過ぎなかった。

（実施例2）

実施例1と同様の粉砕混合粉を製造し、これに白金粉の添加量を0～2重量%の間で各種変えて添加した。その後、直径2cm、高さ0．5cmのペレットに成型し、実施例1と同条件で処理した。このペレットを液体窒素で冷却しながら、直径2．5cm、厚さ2cm、表面磁場4000G（ガウス）の磁石を用いて高さ1mmでの磁気反発力を測定したところ、第2図に示したように白金添加量によって向上し、1%添加でピークの値を示した。しかし2%を超えるとそれ程効果はみとめられなくなった。

（実施例3）

実施例1における原料Y_2O_3 の代わりに、Ho_2O_3，Dy_2O_3，Eu_2O_3，Sm_2O_3，Yb_2O_3 を用い、実施例1と同様の処理を行って超電導体を製造した。これらの超電導体の臨界電流密度を測定した。測定方法は実施例1と同様である。結果を第2表に示した。この表に示すようにいずれも白金添加効果が顕著に見られた。

第２表

試　　料	臨界電流密度（Ａ／cm^2）
ＹＢａＣｕＯ	２００００
ＨｏＢａＣｕＯ	１８０００
ＤｙＢａＣｕＯ	１７５００
ＥｕＢａＣｕＯ	１６０００
ＳｍＢａＣｕＯ	１６５００
ＹｂＢａＣｕＯ	１６０００
＊ＹＢａＣｕＯ	１００００

＊白金添加なし

（実施例４）

$Y_{1.5}Ba_{2.25}Cu_{3.25}O_7$ 組成の材料を１４００℃で２０分加熱後、鋼板上に注いで冷却し、その後、ボールミルを用いて平均粒径約５μｍに粉砕し、次いでPtO_2粉末を５重量％添加し、自動化された乳鉢において約１時間混練した。比較材として白金粉無添加の材料を用いた。これらの粉体をそれぞれ直径２cm、高さ２mmのペレットに成型し、１１００℃で２０分加熱後、１０００℃まで約１時間で冷却し、その後８５０℃まで１℃／ｈの速度で除冷した後、室温に取出し冷却した。

最後に１気圧の酸素雰囲気中において４００℃で１２５hrの熱処理を行った。処理されたペレットから長さ１．５cm、

断面が１×１mm^2の棒状試料を切出した。このとき、結晶のａｂ方向を長軸に平行とした。

これらの試料を用いて通電法により試料の長軸に沿って、すなわち結晶のａｂ方向に平行に電流を流し、臨界電流密度を測定したところ、７７^K，１^T（磁場は結晶のｃ軸に平行）の条件で、

白金添加材－３５０００Ａ／cm^2

白金無添加材－１５０００Ａ／cm^2

の臨界電流密度が得られた。

白金添加材の白金化合物は平均粒径が約１μｍ程度であって、ほゞ全域に亘り均一に分散していた。

〔産業上の利用可能性〕

本発明は上述したとおり臨界電流密度の高い酸化物超電導体を安定して得ることができると共に所望形状のバルク材を形成できるため、各分野での応用が可能であり、特にベアリングやフライホイール等の実用化が可能となる。

請求の範囲

1. 酸化物超電導相である$LnBa_2Cu_3O_y$（Lnは Y，Sm，Eu，Gd，Dy，Ho，Er、およびErのグループから選ばれた少くとも1種の元素）の結晶中に211相であるLn_2BaCuO_5と平均粒径0．1～10μmのPt，BaおよびCuの複合酸化物が微細に分散してなる酸化物超電導体。

2. Y，Sm，Eu，Gd，Dy，Ho，ErおよびYbのグループから選ばれた少くとも1種の元素（以下Lnと称す）、BaおよびCuの複合酸化物の粉末を混合して混合粉末をつくり、該混合粉末を加熱溶融し、急冷凝固した後微細に粉砕し、この粉砕微粉に白金粉末を混合して成形体を形成し、しかる後該成形体を加熱して半溶融状態にし、その後冷却することにより、$LnBa_2Cu_3O_y$からなる酸化物超電導体の結晶中に211相であるLn_2BaCuO_5と白金化合物を微細に分散せしめることを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

3. 白金化合物が平均粒径0．1～10μmをもつPt，Ba及びCuの複合酸化物である請求の範囲2記載の方法。

4. 白金粉末の添加濃度が0．2～2．0重量%である請求の範囲2記載の方法。

5. 前記複合酸化物の急冷凝固後の粉砕微粉末の平均粒径が0．1～10μmである請求の範囲2記載の方法。

6. 前記成形体を半溶融状態にした後0．5～10℃／sec

の冷却速度で冷却する請求の範囲２記載の方法。

7. Ｙ，ＢａおよびＣｕの複合酸化物の混合粉末を１３００～１４５０℃の温度範囲に加熱し、Y_2O_3と液相の混相状態にした後急冷して凝固材料を得、該凝固材料を粉砕して平均粒径０．１～１０μｍの粉末を得、該粉末に白金粉末を０．２～２．０重量％添加混合し、成形して成形体を得、該成形体を１０５０～１２００℃の温度範囲に加熱し、半溶融状態にして２１１相と液相の混相状態とし、該成形体を０．５～１０℃／sec の冷却速度で冷却することによりＬｎ$Ba_2Cu_3O_y$の結晶中に２１１相と白金化合物を分散せしめたことを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

Fig.1(A)



Fig.1(B)

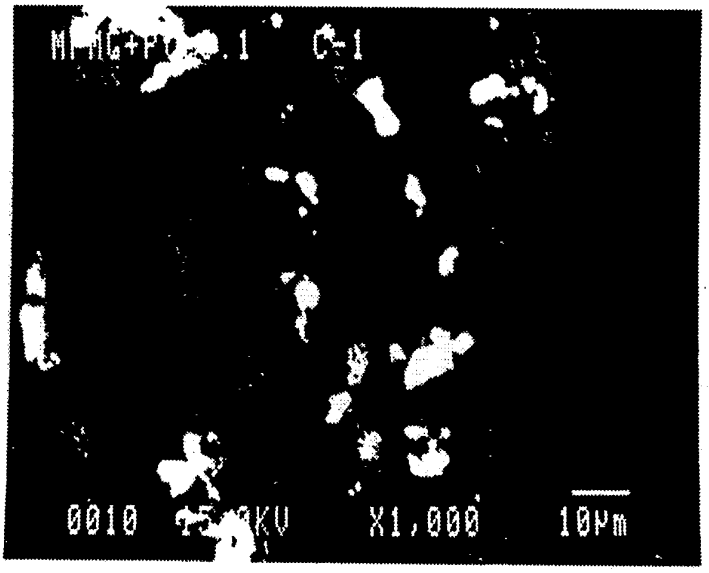
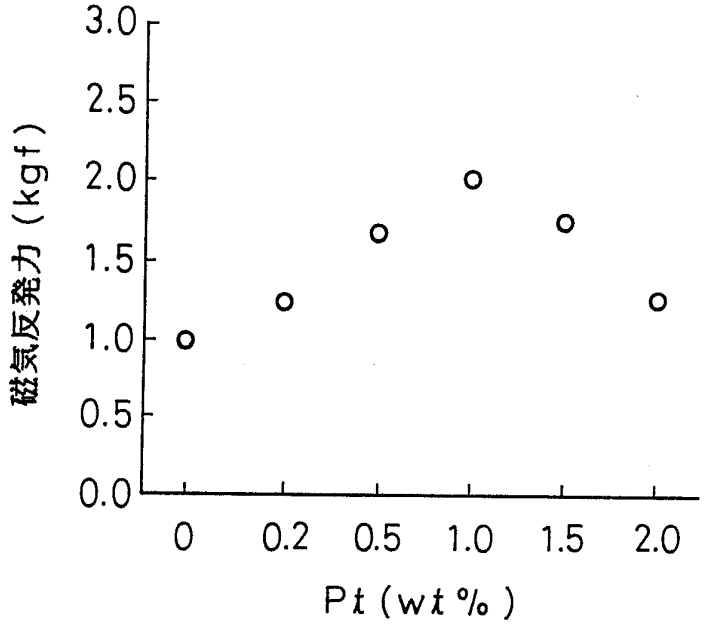


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/00402

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[5] C01G3/00, C04B35/00

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
IPC	C01G3/00, C04B35/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1991
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1991

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]
A	JP, A, 2-153803 (Nippon Steel Corp.), June 13, 1990 (13. 06. 90), Lower left column, page 1 to lower left column, page 2 & WO, A, 8912028 & EP, A, 374263	1-7
A	JP, A, 64-28219 (Toshiba Corp.), January 30, 1989 (30. 01. 89), Claim, purpose of invention, example 1 (Family: none)	1-7

* 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
June 19, 1992 (19. 06. 92)	July 7, 1992 (07. 07. 92)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
Japanese Patent Office	

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 92/ 00402

Ⅰ. 発明の属する分野の分類

国際特許分類 (IPC)

Int. Cl⁵

C01G3/00, C04B35/00

Ⅱ. 国際調査を行った分野

調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料

分類体系	分類記号
IPC	C01G3/00, C04B35/00

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

日本国実用新案公報　1926－1991年

日本国公開実用新案公報　1971－1991年

Ⅲ. 関連する技術に関する文献

引用文献のカテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 2－153803（新日本製鐵株式会社）, 13. 6月. 1990（13. 06. 90）, 第1頁左下欄－第2頁左下欄 &WO, A, 8912028&EP, A, 374263	1－7
A	JP, A, 64－28219（株式会社 東 芝）, 30. 1月. 1989（30. 01. 89）, 特許請求の範囲, 発明の目的の欄, 実施例1 （ファミリーなし）	1－7

※引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリーの文献

Ⅳ. 認　　証

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
19. 06. 92	07.07.92

国際調査機関	権限のある職員
日本国特許庁（ISA/JP）	4G 7202 特許庁審査官 雨宮弘治 ㊞