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6<br>**C01G 29/00** | **A1** | (11) 国際公開番号 | **WO98/32697** |
| | | (43) 国際公開日 | 1998年7月30日(30.07.98) |

(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00333

(22) 国際出願日 1998年1月28日(28.01.98)

(30) 優先権データ
特願平9/15148 1997年1月29日(29.01.97) JP

(71) 出願人；および
(72) 発明者
高野幹夫(TAKANO, Mikio)[JP/JP]
〒616 京都府京都市右京区太秦安井東裏町17 Kyoto, (JP)
広井善二(HIROI, Zenji)[JP/JP]
〒611 京都府宇治市五ケ庄官有地京大職員宿舎231 Kyoto, (JP)
坂東尚周(BANDO, Yoshichika)[JP/JP]
〒520-02 滋賀県大津市向陽町8-15 Shiga, (JP)
寺嶋孝仁(TERASHIMA, Takahito)[JP/JP]
〒572 大阪府寝屋川市香里南之町26-6-902 Osaka, (JP)
岸尾光二(KISHIO, Kohji)[JP/JP]
〒277 千葉県柏市新柏1-12-1-E-208 Chiba, (JP)
下山淳一(SHIMOYAMA, Junichi)[JP/JP]
〒131 東京都墨田区押上2丁目12番7-321号 Tokyo, (JP)
北澤宏一(KITAZAWA, Koichi)[JP/JP]
〒113 東京都文京区向丘1-20-6-1301 Tokyo, (JP)
高田 潤(TAKADA, Jun)[JP/JP]
〒703 岡山県岡山市清水1丁目14-10 Okayama, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
鄭 益秀(CHONG, Iksu)[KR/JP]
〒611 京都府宇治市五ケ庄雲雀島1-46 Kyoto, (JP)
(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
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)
(74) 代理人
弁理士 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.)
〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル
青山特許事務所 Osaka, (JP)

(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

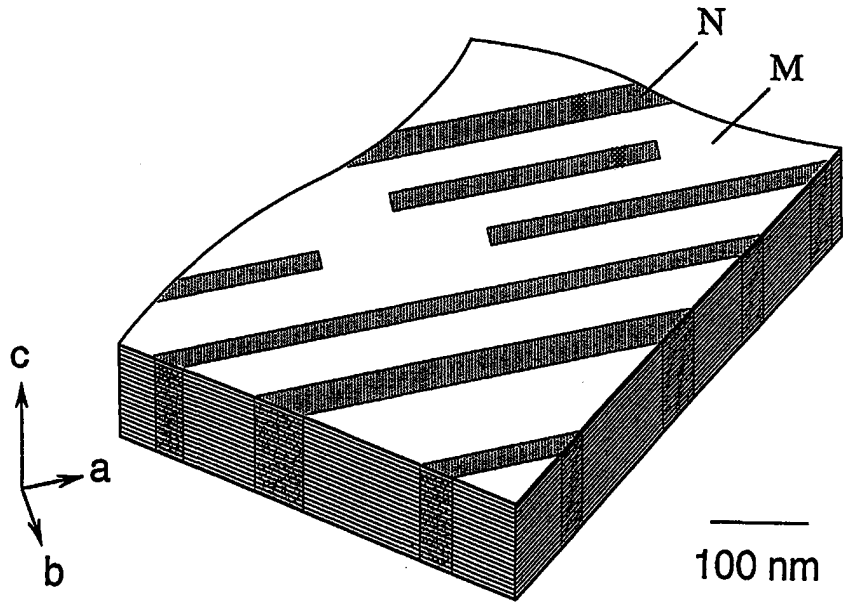
添付公開書類
国際調査報告書
請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公開される。

**(54)Title: OXIDE SUPERCONDUCTOR**

**(54)発明の名称** 酸化物超伝導体

**(57) Abstract**

An oxide superconductor comprising an oxide which contains bismuth, lead, strontium, calcium and copper as constituent metal elements, and having an inner structure in which a region having a relatively high concentration of lead and not having a long cyclic structure is included in a region containing lead with a mole ratio larger than a lead-to-bismuth mole ratio of 0.2:1 and having a relatively low concentration of lead and a long cyclic structure. This oxide superconductor has a large pinning force and a high critical current density Jc even at a high temperature and even in a high magnetic field. This oxide superconductor can be manufactured by an industrial method, and enables wire rods to be formed easily.



（５７）要約

ビスマス、鉛、ストロンチウム、カルシウム及び銅を構成金属元素として含む酸化物からなり、鉛対ビスマスのモル比が０．２：１よりも鉛が多く、かつ相対的に鉛濃度が低く長周期構造を有する領域中に、相対的に鉛濃度が高く長周期構造を有しない領域が含まれている内部構造をもつ酸化物超伝導体。この酸化物超伝導体は、ピン止め力が強く、高温、高磁界中でも高い臨界電流密度Ｊｃを有し、工業的な方法で製造することができ、線材を容易に形成できる。

ＰＣＴに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
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
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー共和国
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL アイスラエル
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギス
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオーネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィェトナム
YU ユーゴースラヴィア
ZW ジンバブエ

# 明　細　書

## 酸化物超伝導体

技術分野

本発明は、新しい酸化物超伝導体に関し、更に詳しくは、ビスマス、鉛、ストロンチウム、カルシウム及び銅を構成金属元素として含む酸化物からなり、磁界中での臨界電流特性に優れる酸化物超伝導体に関する。

本発明による新しい酸化物超伝導体は、マグネット、ケーブル、各種デバイスなどに、幅広く応用することができる。

背景技術

これまでに非常に多くの酸化物高温超伝導化合物が発見されているが、全て銅－酸素面から成る超伝導層と非超伝導層とが交互に積層した構造を持ち、これを反映して電気的磁気的性質は大きな異方性を示す。結晶系は正方晶系または斜方晶系で、銅－酸素面がａｂ面であり、この方向には大きな超伝導電流を流すことができ、逆にｃ軸方向にはほとんど超伝導電流を流せない。

長大な酸化物高温超伝導材料は多結晶により構成されるが、このとき大きな超伝導電流を流すためには、結晶のａｂ面を揃える、つまり結晶を配向させて、それらのａｂ面に平行に電流を通じることが必要である。ビスマス系超伝導体は結晶成長速度の異方性が極めて大きな物質で、超伝導電流が流れやすい結晶のａｂ面が広い薄板状に成長するので、機械的結晶配向、または融液からの結晶成長の際の表面・界面のエネルギーによる結晶配向が容易である。ビスマス系超伝導体のなかで、材料開発が進められているのは、臨界温度（Ｔｃ）が高いＢｉ２２１２相及びＢｉ２２２３相であり、前者はビスマス：ストロンチウム：カルシウム：銅の比が約２：２：１：２、後者は同比が約２：２：２：３である。後者については、結晶の生成の

促進と構造の安定化のためビスマスの１０～２０原子％が鉛で置換されている。

これらのビスマス系超伝導物質を用いた線材開発は、酸化物高温超伝導体材料のなかでも最も進んでおり、これは結晶の配向が容易であることによる。Ｂｉ２２１２相については、テープ状の金属基体上または金属シース内での溶融凝固プロセスにより数十～数百μｍの厚みをもつ平板状結晶が緻密かつ配向した組織を持つ線材が開発され、Ｂｉ２２２３相については、冷間加工時に機械的な配向を施したテープ状金属シース線材が開発されている。

これら線材の磁場不存在での臨界電流密度（Ｊｃ）は、液体窒素温度（７７Ｋ）で数万Ａ／$cm^2$、３０Ｋ以下の低温では数十万Ａ／$cm^2$であり、これらの値は数メートル以上の長さを持つ酸化物高温超伝導材料の中では最高水準にあり、実用レベルに達している。現在、これらの線材を用いた電流リード、超伝導ケーブル、２０Ｋ以下で運転可能な超伝導マグネット機器などが開発され、実用され始めている。

強電応用の観点からの超伝導材料の特徴は、大電流を無損失かつ高電流密度で流せること、これに関連して数テスラ以上の強磁場を発生できることである。従来の（古典的）金属系超伝導材料ではＴｃが低いため、高価かつ資源的に貴重な液体ヘリウムによる冷却が不可欠であった。しかしながら、酸化物高温超伝導体材料の場合には液体窒素、冷凍機などによる安価かつ簡便な冷却による応用が考えられ、これにより超伝導機器が広範に普及することが期待されている。さらに、無磁場下でのケーブル等の用途よりも、磁場下または磁場を発生する分野の方が応用用途が多いと考えられている。

上述のように、ビスマス系超伝導体は結晶成長速度の異方性が大きく配

向組織が最も容易に得られるため、材料化が最も進んでいる物質であり、これを用いて高温、磁界中での応用が展開できれば超伝導市場の大幅な拡大が可能である。ところが、ビスマス系超伝導体は酸化物超伝導体のなかでも、電気的磁気的な異方性が極めて大きい、つまり超伝導層間の結合が極めて弱い代表的な物質である。このため、結晶のｃ軸に平行な磁場下では、超伝導体内で磁束がピン止めされにくく、わずかな電流でも磁束が動いて有限の抵抗が生じてしまう。低温では熱揺動の影響が小さくピン止めが有効に働くので高磁界下でも十分高いＪｃ（臨界電流密度）を持つが、３０Ｋ以上の高温では磁束が非常に動きやすくなり、磁界中でＪｃが急激に低下する。このためビスマス系超伝導材料は、液体窒素温度など高温においては、非常に低い磁場下でしか実用に十分なＪｃを示さない。例えばＢｉ２２１２相線材の場合、液体窒素温度においてｃ軸に平行な磁界下で、Ｊｃがゼロになる磁場（不可逆磁場）はわずか０．０２テスラである。また、よりピン止め力が強い他の酸化物超伝導物質では結晶の配向制御が難しく、長尺かつ高Ｊｃの材料は開発されていない。

ビスマス系超伝導材料のピン止め特性を改善するために多くの試みが行なわれているが、最も有効に作用する重イオンや中性子の照射による人工欠陥の導入は工業的な手法ではなく、またＴｉ，Ｚｒ，Ｈｆなどを結晶中に混入する方法では実用に十分なレベルまで特性は改善されていない。

ビスマス系超伝導材料の磁場下でのＪｃ特性を改善するには、有効なピン止め中心を導入する必要があるが、実用的という点で化学的または機械的な手法が望ましい。ピン止め中心になるものとして、非超伝導析出物、構造欠陥、結晶粒界などが挙げられる。ビスマス系では結晶が薄板状であるため、意図的に不純物を添加し常伝導析出物を結晶内部に導入することが難しく、一方、結晶粒界は弱いピン止め中心にしかならない。

イットリウム系またはランタン系超伝導体では、酸素欠陥の周辺の超伝導性が弱く、ある程度以上の磁場下で超伝導が壊れることを利用して、ピン止め力が改善されている。しかし、ビスマス系では酸素量の制御により異方的な電気的磁気的特性はやや改善されるが、本質的なピン止め力は改善されない。

発明の開示

本発明者らは、ビスマス系超伝導体のＢｉ２２１２相において、ビスマスの一部を鉛で置換したとき、鉛とビスマスのモル比が０．２：１以上の鉛濃度の高い組成において、結晶全体にわたって鉛濃度の高い領域と低い領域とが生成して、板状または柱状の内部構造を生成することを発見した。

すなわち、第１の要旨において本発明は、ビスマス、鉛、ストロンチウム、カルシウム及び銅を構成金属元素として含む酸化物で、鉛対ビスマスのモル比が０．２：１よりも鉛が多い、好ましくは０．２：１～０．７：１であり、高い不可逆磁場及び臨界電流密度をもつことを特徴とする酸化物超伝導体を提供する。

第２の要旨において本発明は、ビスマス、鉛、ストロンチウム、カルシウム及び銅を構成金属元素として含む酸化物からなり、ｂ軸方向に少なくとも３０Å、好ましくは３０～８０Åの周期をもつ長周期構造を有する領域Ｍと、長周期構造を有しない領域Ｎからなる分域構造をもつことを特徴とする酸化物超伝導体を提供する。

第２の発明の酸化物超伝導体は、好ましくは、

（Ａ）約５０～１０００Åの厚さをもち、かつ相対的に鉛濃度の高い板状結晶領域Ｎと、約１００～２０００Åの厚さをもち、かつ相対的に鉛濃度の低い板状結晶領域Ｍとが、結晶のｂ軸方向、またはｂ軸からａ軸に向かって傾いた方向（例えば、ｂ軸から０～６０°傾斜した方向）に沿って

交互に積み重なった層状内部構造をもつ、

（B）約１００～２０００Åの直径をもち、かつ相対的に鉛濃度の高い円柱または楕円柱状の結晶領域が、約１００～２０００Åの間隔を保ちながら、相対的に低い鉛濃度をもつ母体結晶領域Mの中に存在する柱状内部構造をもつ、

または

（C）上記層状内部構造（A）と上記柱状内部構造（B）とを共にもつ。

いずれの場合にも、領域Nの鉛濃度は、領域Mの鉛濃度よりも高い。

図面の簡単な説明

図１は、本発明の酸化物超伝導体の一例の結晶構造の模式的な部分拡大図である。

図２は、本発明の酸化物超伝導体の別の例の結晶構造の模式的な部分拡大図である。

図３は、実施例１で得られた酸化物超伝導体の結晶構造の高分解能電子顕微鏡写真である。

図４は、実施例２で得られた酸化物超伝導体の結晶構造の高分解能電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

本発明の酸化物超伝導体では、（ビスマス＋鉛）：ストロンチウム：カルシウム：銅の比が、2:2:1:2またはその近傍にある。例えば、好ましい元素組成は、式：

式：$Bi_xPb_ySr_pCa_qCu_2O_\delta$

（式中、ｘ、ｙ、ｐおよびｑは、それぞれ正の数である。ただし、ｘとｙの和は１．８～２．５、好ましくは１．８～２．２、特に２であり、ｙ：ｘの比は少なくとも０．２：１、好ましくは０．２：１～０．７：１であ

り、ｐとｑの和は２．５～３．５、好ましくは３であり、ｐ：ｑの比は好ましくは２：１である。δは７～９の数、好ましくは７．５～８．５である。）

で示すことができる。

図１および図２は、本発明の酸化物超伝導体の一例の結晶構造の模式的な部分拡大図である。図１および図２では、鉛濃度が高い領域Ｎを灰色の領域として示している。このような内部構造は、透過型電子顕微鏡で明瞭に観察することができる。（後記実施例並びに図３及び４参照。）

図１に示す鉛濃度が高い領域Ｎおよびび低い領域Ｍは、いずれもそれらの面の鉛直方向がｂ軸に平行であるか、またはｂ軸からａ軸に向かって０～６０°傾斜している。それらのｂ軸方向の厚さは、それぞれ約５０～１０００Å及び約１００～２０００Åである。

図２に示す鉛濃度が高い領域Ｎは、ａｂ面にほぼ垂直な方向に伸びる柱状ないし楕円柱状構造をもち、その直径は約１００～２０００Åである。

これらの分域構造は、ａｂ面に垂直な、またはａｂ面からいくらか傾斜した界面をもつので、ｃ軸に平行な磁場に対して有効なピン止め中心となり、高温、高磁場下でも高いＪｃを発現する。

３０Ｋ以上の高温では、本発明の酸化物超伝導体は、従来のビスマス系超伝導体の数倍～数十倍のＪｃ、及び不可逆磁場を有することが確認されている。特に液体窒素温度（７７Ｋ）でも、不可逆磁場は最高０．１テスラに達し、これは、発生磁界ができるだけａｂ面に平行になるように設計された（ｃ軸方向の磁界成分はコイル端部が最大で中心磁界の数％）数テスラ級の液体窒素冷却超伝導マグネットが作製可能であることを意味する。

本発明の酸化物超伝導体は、鉛対ビスマスのモル比が本発明の規定範囲となるように原料の量を調整する以外は、従来のビスマス系酸化物超伝導

体の製法と実質的に同じ製法で調製することができる。

鉛置換は、通常の熱処理プロセスで実施できる化学的な手法であるので、従来の線材作成プロセスに容易に適用することができる。これにより、高温、高磁界下で優れた特性を示す材料や、超伝導機器が得られる。

本発明により提供された新しいビスマス系酸化物超伝導体は、全体として高濃度の鉛を含み、その濃度が局所的に変化し、鉛濃度が高い領域と低い領域との界面が有効なピン止め中心になるため、高温、高磁界中でも高いＪｃを有する。

実施例

実施例１

酸化ビスマス、酸化鉛、炭酸ストロンチウム、炭酸カルシウム及び酸化銅をビスマス：鉛：ストロンチウム：カルシウム：銅のモル比が１．６：０．６:2:1:2のモル比（鉛：ビスマス＝０．３７５：１）になるように秤取し、混合後、空気中８２０℃で４８時間焼成した。得られた焼結体粉末を６㎜φの円柱状にプレス成型し、これを赤外集光炉を用いた浮遊溶融帯移動法により単結晶とした。得られた結晶を劈開、切断して、１㎜×１㎜×０．０５㎜の３個の小片を得た。それらを試料Ａ、Ｂ及びＣとする。

試料Ａは酸素１気圧、及び試料Ｂは酸素０．０００１気圧のもとで、それぞれ石英管に封入し、試料Ａは４００℃で４８時間、及び試料Ｂは６００℃で２４時間保持した後、急冷した。試料Ｃについてはアニールを行なわなかった。

帯磁率の温度変化から求めた試料の臨界温度は、Ａ、Ｂ及びＣそれぞれについて、６７Ｋ、８３Ｋ及び８７Ｋであった。

４０Ｋの温度及びｃ軸に平行な０．１テスラの磁界下において、試料Ａ、Ｂ及びＣのＪｃを磁化法により調べたところ、それぞれ８万Ａ／$cm^2$、７万

A／cm²及び７万A／cm²であった。

また液体窒素温度（７７K）における試料B及びCの不可逆磁場は、それぞれ０．１テスラ及び０．０５テスラであった。

試料を透過型電子顕微鏡で観察したところ、試料A、B及びCは全て、図３に示したような鉛が高濃度で長周期構造を有しない領域（図３中、縞が見えない帯状の領域N）と、鉛が低濃度で長周期構造を有する領域（図３中、縞が見える帯状の領域M）がb軸方向に交互に積層した構造を有していた。なお、図３は、試料Cの透過型電子顕微鏡写真である。

実施例２

酸化ビスマス、酸化鉛、炭酸ストロンチウム、炭酸カルシウム及び酸化銅をビスマス：鉛：ストロンチウム：カルシウム：銅のモル比が１．５：０．７:2:1:2のモル比（銅：ビスマス＝０．４６７：１）になるように秤取し、混合後、空気中８２０℃で４８時間焼成した。得られた焼結体粉末を６mmφの円柱状にプレス成型し、これを赤外集光炉を用いた浮遊溶融帯移動法により単結晶とした。得られた結晶を劈開、切断して、１mm×１mm×０．０５mmの小片を得た。

帯磁率の温度変化から求めた試料の臨界温度は、８５Kであった。

３０Kの温度及びc軸に平行な０．１テスラの磁場下において、試料のJcを磁化法により調べたところ、２０万A／cm²であった。

試料を透過型電子顕微鏡で観察したところ、図４に示したように、鉛が低濃度で長周期構造を有する領域（図４中、縞が見える領域M）中に、鉛が高濃度で長周期構造を有しない領域（図４中、縞が見えない領域N）がab面に垂直に成長した構造を有していた。

比較例１

酸化ビスマス、酸化鉛、炭酸ストロンチウム、炭酸カルシウム、酸化銅

をビスマス、鉛、ストロンチウム、カルシウム、銅が（２．２－ｚ）：ｚ：２：１：２（ｚ＝０、０．２）のモル比になるように秤取し、混合後、空気中８２０℃で４８時間焼成した。それぞれの組成について、得られた焼結体粉末を６㎜φの円柱状にプレス成型し、これを赤外集光炉を用い浮遊溶融帯移動法により単結晶とした。得られた結晶を劈開、切断し、各組成について、それぞれれ１㎜×１㎜×０．０５㎜の３個の小片を得た。

各組成の２片についてそれぞれ、酸素１気圧もとで石英管に封入し、４００℃で４８時間保持した（熱処理ａ）後、または酸素０．０００１気圧のもとで石英管に封入し、６００℃で２４時間保持した（熱処理ｂ）後、急冷した。残りの各１片についてはアニールを行なわなかった。

ｚ＝０の試料の臨界温度は、熱処理ａ及びｂの後でそれぞれ７２Ｋ及び８７Ｋであり、アニールを行なわなかった試料では８２Ｋであった。４０Ｋ及びｃ軸に平行な０．１テスラの磁場下において熱処理ａに付した試料のＪｃを磁化法により調べたところ、１５００Ａ／$cm^2$であったが、熱処理ｂに付した試料及びアニールを行なわなかった試料では、４０Ｋ及び０．１テスラの磁場下でＪｃはゼロであった。

ｚ＝０．２の試料の臨界温度は、熱処理ａ及びｂの後でそれぞれ７３Ｋ及び８８Ｋであり、アニールを行なわなかった試料では８２Ｋであった。４０Ｋ及びｃ軸に平行な０．１テスラの磁場下において熱処理ａに付した試料のＪｃを磁化法により調べたところ１６００Ａ／$cm^2$であったが、熱処理ｂに付した試料とアニールを行わなかった試料では４０Ｋ及び０．１テスラの磁場下でＪｃはゼロであった。

透過型電子顕微鏡で微細組織を観察したところ、z＝０及び０．２の試料は全体に均一な周期を持つ長周期構造を有していた。

## 請　求　の　範　囲

1．ビスマス、鉛、ストロンチウム、カルシウム及び銅を構成金属元素として含む酸化物からなり、鉛対ビスマスのモル比が0．2:1よりも鉛が多いことを特徴とする酸化物超伝導体。

2．式：$Bi_xPb_ySr_pCa_qCu_2O_\delta$

（式中、x、y、pおよびqは、それぞれ正の数である。ただし、xとyの和は1．8～2．5であり、y：xの比は0．2：1～0．7：1であり、pとqの和は2．5～3．5である。δは7～9の数である。）

で示される組成比を有する請求項1に記載の酸化物超伝導体。

3．ビスマス、鉛、ストロンチウム、カルシウム及び銅を構成金属元素として含む酸化物からなり、b軸方向に少なくとも30Åの周期をもつ長周期構造を有する領域Mと、長周期構造を有しない領域Nからなる分域構造をもつ請求項1に記載の酸化物超伝導体。

4．長周期構造を有しない領域Nの鉛含有量は、長周期構造を有する領域Mの鉛含有量よりも多い請求項3に記載の酸化物超伝導体。

5．50～1000Åの厚さをもち、かつ相対的に鉛濃度の高い板状結晶領域Nと、100～2000Åの厚さをもち、かつ相対的に鉛濃度の低い板状結晶領域Mとが、結晶のb軸方向、またはb軸からa軸に向かって傾いた方向に沿って交互に積み重なった層状内部構造をもつことを特徴とする請求項3に記載の酸化物超伝導体。

6．100～2000Åの直径をもち、かつ相対的に鉛濃度の高い円柱または楕円柱状の結晶領域が、100～2000Åの間隔を保ちながら、相対的に低い鉛濃度をもつ母体結晶領域Mの中に存在する柱状内部構造をもつ請求項3に記載の酸化物超伝導体。

7．請求項4に記載の層状内部構造と請求項5に記載の柱状内部構造と

を共にもつ請求項３に記載の酸化物超伝導体。

FIG. 1

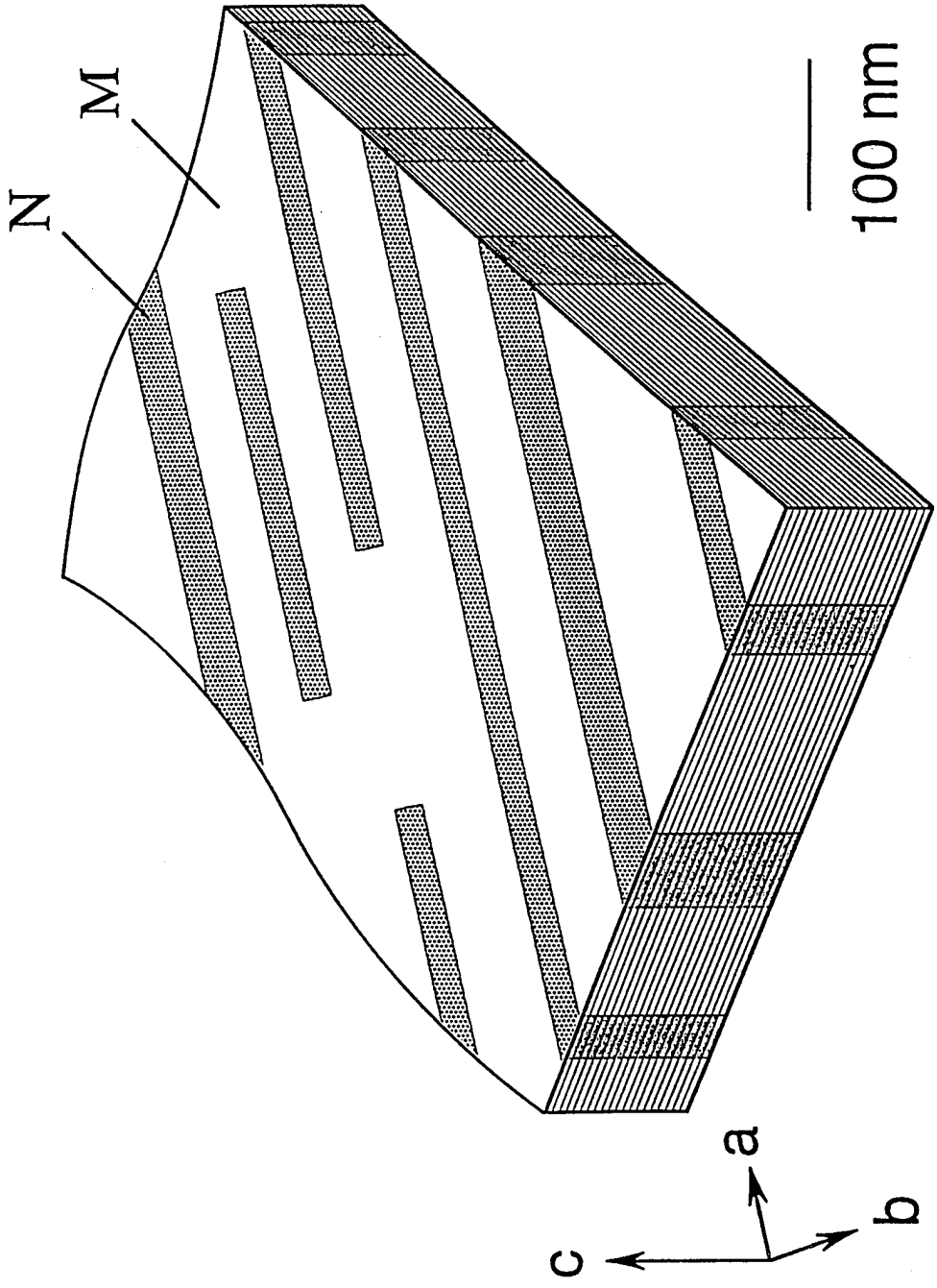


FIG. 2

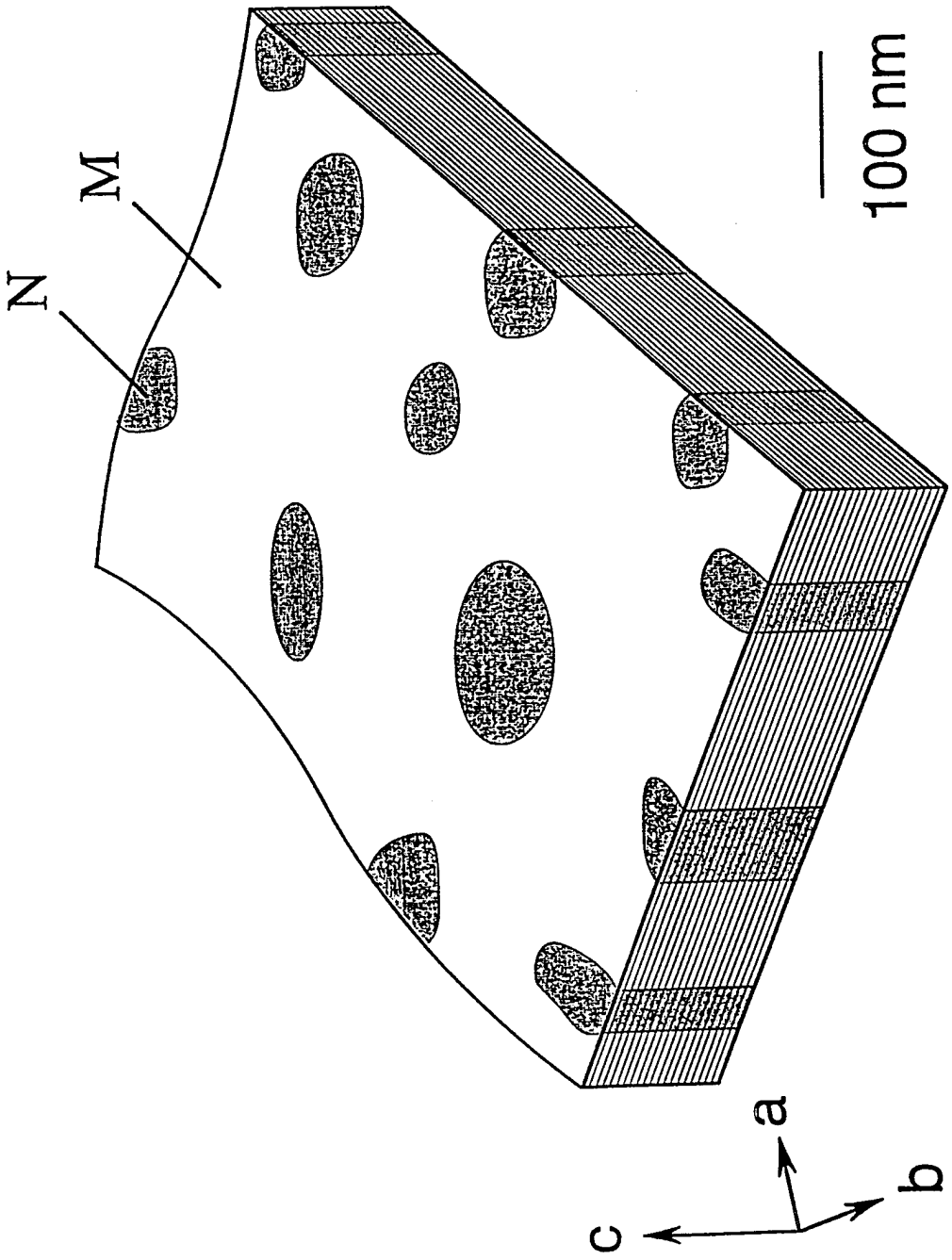


FIG. 3

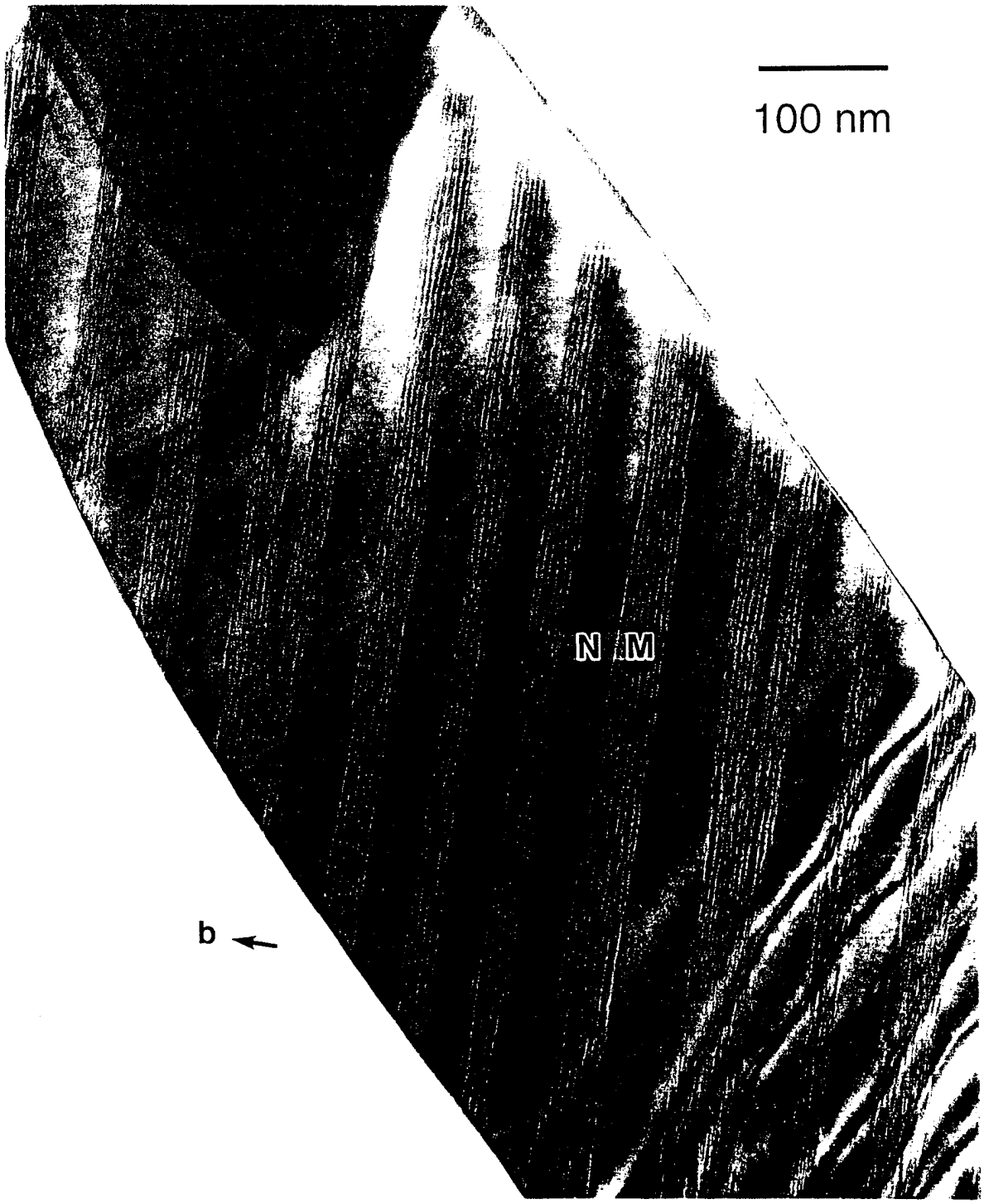


FIG. 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/00333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[6] C01G29/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[6] C01G29/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP, 7-172834, A (International Superconductivity Technology Center), July 11, 1995 (11. 07. 95), Claims ; Par. No. [0013] & EP, 536730, A1 | 1-7 |
| Y | JP, 7-141940, A (Ken Masumoto), June 2, 1995 (02. 06. 95), Claims (Family: none) | 1-7 |
| Y | JP, 8-225327, A (Hitachi, Ltd.), September 3, 1996 (03. 09. 96), Claims (Family: none) | 1-7 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"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 when the document is taken alone
"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

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| April 28, 1998 (28. 04. 98) | May 19, 1998 (19. 05. 98) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９８／００３３３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ[6]　Ｃ０１Ｇ２９／００

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ[6]　Ｃ０１Ｇ２９／００

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２６－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－１９９８年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－１９９８年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－１９９８年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| Ｘ | ＪＰ，７－１７２８３４，Ａ（財団法人国際超伝導産業技術センター）１１．７月．１９９５（１１．０７．９５）特許請求の範囲，【００１３】＆ＥＰ，５３６７３０，Ａ１ | １－７ |
| Ｙ | ＪＰ，７－１４１９４０，Ａ（増本健）２．６月．１９９５（０２．０６．９５）特許請求の範囲（ファミリーなし） | １－７ |
| Ｙ | ＪＰ，８－２２５３２７，Ａ（株式会社日立製作所）３．９月．１９９６（０３．０９．９６）特許請求の範囲（ファミリーなし） | １－７ |

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　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文献

| | |
|---|---|
| 国際調査を完了した日　２８．０４．９８ | 国際調査報告の発送日　19.05.98 |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>東京都千代田区霞が関三丁目４番３号 | 特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　９１５７<br>前田　仁志　印<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１８ |