

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

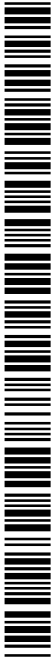


(43) 国際公開日
2003年2月6日 (06.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/010369 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C30B 29/62, 29/22 989-2201 宮城県 亘理郡 山元町山寺字浜 1 5 番 1 号 Miyagi (JP). 前田 弘 (MAEDA,Hiroshi) [JP/JP]; 〒305-0046 茨城県 つくば市 東二丁目 2 番 5 号 Ibaraki (JP). 金 相宰 (KIM,Sangjae) [KR/JP]; 〒305-0035 茨城県 つくば市 松代五丁目 1 6 番地 5 2 4 棟 1 0 2 号室 Ibaraki (JP). 長尾 雅則 (NAGAO,Masanori) [JP/JP]; 〒090-0802 北海道 北見市 田端町 3 2 番 2 4 号田端 荘 6 号室 Hokkaido (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/05715
- (22) 国際出願日: 2002年6月10日 (10.06.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-224741 2001年7月25日 (25.07.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町四丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 佐藤 充典 (SATO,Mitsunori) [JP/JP]; 〒090-0061 北海道 北見市 東陵町 1 1 1 番 2 号 東陵町住宅 1 0-3 6 Hokkaido (JP). 山下 努 (YAMASHITA,Tsutomu) [JP/JP]; 〒
- (74) 代理人: 清水 守 (SHIMIZU,Mamoru); 〒101-0053 東京都 千代田区 神田美土代町 7 番地 1 0 大園ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



(54) Title: OXIDE HIGH-CRITICAL TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR ACICULAR CRYSTAL AND ITS PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 酸化物高温超伝導体針状結晶及びその製造方法

(57) Abstract: An oxide high-critical temperature superconductor single crystal having few defects and indispensable for realizing a superconduction electronic device, namely, an oxide high-critical temperature superconductor acicular crystal which is substantial a perfect crystal. A method for producing such a single crystal is also disclosed. The acicular crystal has a Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ (Bi-2223) crystal structure. A green compact composed of an oxide having the Bi-2223 crystal structure containing TeO₂, CaO, and (SrCa)₃TeO₆ is grown by heat treatment in an oxygen atmosphere. The acicular crystal of Bi-2223 crystal structure can contribute to development of a superconductor electronic device that has theoretically been proposed recently but not yet been developed.

[続葉有]

WO 03/010369 A1



(57) 要約:

本発明は、超伝導エレクトロニクス素子を実現するために不可欠な欠陥のほとんどない酸化物高温超伝導体単結晶、すなわち完全結晶に近い酸化物高温超伝導体針状結晶及びその製造方法に関するものである。本発明の酸化物高温超伝導体針状結晶は $\text{Bi}_{2.222}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Bi}-2223$) 結晶構造の針状結晶を具備するものであり、 $\text{Bi}-2223$ 結晶構造の酸化物に対して、 TeO_2 、 CaO 、 $(\text{SrCa})_3\text{TeO}_6$ 等を含む圧粉成形体を、酸素雰囲気中にて熱処理することによって育成される。本発明の $\text{Bi}-2223$ 結晶構造の針状結晶の提供によって、現在理論的に提案されているが、未だに実現されていない超伝導エレクトロニクス素子の開発に貢献することができる。

明 細 書

酸化物高温超伝導体針状結晶及びその製造方法

技術分野

本発明は、超伝導エレクトロニクス素子を実現するために不可欠な酸化物高温超伝導体の、欠陥のほとんどない単結晶、すなわち完全結晶に近い酸化物高温超伝導体針状結晶及びその製造方法に関するものである。

背景技術

酸化物高温超伝導体の単結晶は、導電層と非導電層が交互に積層した結晶構造を持ち、各層間が固有ジョセフソン結合している。近年、この固有ジョセフソン効果を用いた単結晶スイッチング素子デバイスが提案されている。この新しい単結晶スイッチング素子は、従来のジョセフソン接合よりほぼ1/100に小型化することができ、スイッチング速度も100倍程度速く、作動周波数は、THz（テラヘルツ）の高周波が期待されている。

現在、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 針状結晶を用いて作製したサブミクロン結晶素子において、電子対が1個ずつ通過する超伝導単電子トンネル現象が起こることが明らかにされている。この現象を起こすには、液体ヘリウム温度（4.2 K）で作動する必要があるが、結晶のユニットセルの積層数を1000程度にすると、液体窒素温度（77 K）で作動する超伝導単電子対素子の実現できるものと予想されている。

これらの素子の実現には、無欠陥もしくは欠陥の極めて少ない単結晶が要求される。現在のところ、Bi系酸化物超伝導体の針状結晶が最も性能が良いと言われている。この酸化物超伝導体には、超伝導臨界温度が約85 Kの $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ （Bi-2212）の結晶構造と、超伝導臨界温度が約110 Kの $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ （Bi-2223）結晶構造の2種類の結晶構造がある。開発・研究には、育成が実現しているBi-2212結晶構造の針状結晶が使用されている。本発明者らは、Bi-2212結晶構造の針状結晶を

育成するための仕込み組成に、その融点を低くする元素を含有する圧粉成形体から、急冷、非晶質化を経ることなく、極めて結晶性の良いBi-2212結晶構造の針状結晶を育成することに成功し、既に特許出願をした（特願2001-38170）。

超伝導臨界温度が85KのBi-2212結晶構造より、超伝導臨界温度が110Kと液体窒素温度77Kよりはるかに高いBi-2223結晶構造の針状結晶は、実用の観点から極めて有利である。しかし、これまでに育成されている針状結晶はBi-2212結晶構造のみであり、Bi-2223結晶構造の針状結晶の育成には成功していない。

発明の開示

上述したように、酸化物高温超伝導体Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀（Bi-2223）結晶構造の欠陥のない針状結晶の製造方法を確立し、高品位針状結晶を作製することは未だ実現されていない。

そこで、Bi-2223結晶構造の欠陥のない針状結晶の製造方法を確立し、高品位針状結晶を作製して、現在理論的に提案されているが未だ実現していない超伝導エレクトロニクス素子実用化への道を拓くことが課題である。

本発明は、上記状況に鑑み、超伝導デバイス素子の実現に不可欠な、欠陥の極めて少ない酸化物高温超伝導体Bi-2223結晶構造の酸化物高温超伝導体針状結晶及びその製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、上記目的を達成するために、

〔1〕酸化物高温超伝導体針状結晶において、Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀結晶構造の酸化物1モルに対して、TeO₂を0.2～0.8モル含有する圧粉成形体を、5～100%酸素雰囲気中にて、840～890℃で熱処理し、前記成形体から育成されるBi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀結晶構造の針状結晶を具備する。

〔2〕Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀結晶構造の針状結晶の製造方法において、Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀結晶構造の酸化物1モルに対して、TeO₂を0.2～0.8モル含有する圧粉成形体を、5～100%酸素雰囲気中にて、840

～890℃で熱処理し、前記成形体から $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の針状結晶を育成することを特徴とする。

〔3〕酸化物高温超伝導体針状結晶において、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の酸化物1モルに対して TeO_2 を0.2～0.8モル、 CaO を0.1～2.0モル複合含有する圧粉成形体を、5～100%酸素雰囲気中にて、840～890℃で熱処理し、前記成形体から育成される $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の針状結晶を具備する。

〔4〕 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の針状結晶の製造方法において、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の酸化物1モルに対して TeO_2 を0.2～0.8モル、 CaO を0.1～2.0モル複合含有する圧粉成形体を、5～100%酸素雰囲気中にて、840～890℃で熱処理し、前記成形体から $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の針状結晶を育成することを特徴とする。

〔5〕酸化物高温超伝導体針状結晶において、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の酸化物1モルに対して、 $(\text{SrCa})_3\text{TeO}_6$ 結晶構造の酸化物を0.2～0.8モル含有する圧粉成形体を、5～100%酸素雰囲気中にて、840～890℃で熱処理し、前記成形体から育成される $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の針状結晶を具備する。

〔6〕 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の針状結晶の製造方法において、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の酸化物1モルに対して、 $(\text{SrCa})_3\text{TeO}_6$ 結晶構造の酸化物を0.2～0.8モル含有する圧粉成形体を、5～100%酸素雰囲気中にて、840～890℃で熱処理し、前記成形体から $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の針状結晶を育成することを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Bi}-2223$)結晶構造の粉末に TeO_2 、 CaO などの粉末を含有させた圧粉成形体を酸素分圧を変えた雰囲気中で熱処理し、成形体から直接 $\text{Bi}-2223$ 結晶構造の針状結晶を作製することに成功した。

これまでの針状結晶の育成は、多相の仮焼粉末を用いて行われていた。そのた

めBi-2223結晶構造の針状結晶の育成は不可能であった。

本発明は、あらかじめBi-2223結晶構造の単相粉末を特殊な方法で作製し、針状結晶の成長を可能にするTeO₂の粉末、TeO₂とCaOの粉末、あるいは(SrCa)₃TeO₆の粉末をその単相粉末に含有させた圧粉成形体から直接Bi-2223構造の針状結晶を育成するものである。この製造方法と、これによって育成された針状結晶は全く新しいもので、これにより超伝導臨界温度が110Kの針状結晶が実現できた。

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

(1) Bi-2223結晶構造の単相化の効果

超伝導臨界温度が、20K以下のBi-2201、85K近傍のBi-2212、110K近傍のBi-2223結晶構造の針状結晶の育成の研究過程で、針状結晶の結晶構造は、圧粉成形体すなわち母相の結晶構造に支配されることを見いだした。欠陥のない単相のBi-2223結晶構造の針状結晶は、単相のBi-2223結晶構造の母相圧粉成形体からの育成が不可欠である。

(2) TeO₂の含有とTeO₂とCaOの複合含有の効果

針状結晶は、酸化物高温超伝導体と仕込み組成の母相との融点の差が大きいほど成長が促進される。そこで、母相の融点を低くするTeO₂を仕込み組成に含有させることが極めて有効である。Bi-2223結晶構造の針状結晶は、Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀の酸化物1モルに対して、TeO₂の含有量が0.2~0.8モルの場合において成長し、0.5モル近傍でその効果が最も大きい。ここで、育成した針状結晶には、Teが含まれていない。

さらに、針状結晶は、TeO₂とCaOの複合含有によって、より母相の融点が低くなり、成長が促進される。そこで、TeO₂の含有、TeO₂とCaOの複合含有ともに、母相には、(SrCa)₃TeO₆結晶構造が生成されている。

(3) (SrCa)₃TeO₆含有の効果

Bi-2223結晶構造の針状結晶の育成には、母相にそれを成長させるための拡散の駆動力が必要である。母相に含有される(SrCa)₃TeO₆がこの駆動力の役割を果たしている。Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀結晶構造の酸化物1モルに対して(SrCa)₃TeO₆結晶構造の酸化物が0.2~0.8モル

含有する圧粉成形体において針状結晶が成長し、0.5モル近傍でその効果が最も大きい。

(4) 熱処理の温度と雰囲気の効果

針状結晶の育成には、熱処理の温度と雰囲気の最適化が必要である。Bi-2223結晶構造の針状結晶は、熱処理の温度840~890℃、雰囲気の酸素割合5~100%において成長する。その最適条件は、熱処理の温度860℃、雰囲気の酸素割合10%である。

[実施例]

(1) Bi-2223結晶構造の単相化の効果

Bi-2223仕込み組成の粉末を、化学的共沈法によって作製した。その圧粉成形体を20%O₂中にて、845℃~850℃で100h熱処理して、Bi-2223結晶構造の単相ペレットを得た。このペレットを加水分解しないように無水アルコール中で粉碎をボールミルで行い、Bi-2223結晶構造の単相粉末を作製した。ここで、Bi-2223構造の単相化には、Biの一部をPbで置換した(BiPb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀とすることが必要である。

すでに知られているように、その仕込み組成は、詳しくは、Bi_{1.6-1.8}Pb_{0.3-0.4}Sr_{1.9}Ca_{2.1}Cu_{3.0}O_xである。

一方、同じ仕込み組成であるがBi-2212結晶構造にCa₂CuO₃, Ca₂PbO₄などが含まれる多相の仮焼粉末を用意した。これらの粉末にBi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀結晶構造の酸化物1モルに対してTeO₂を0.5モル、CaOを1.0モル複合含有させた混合粉末を820℃で10h仮焼した後、圧粉成形体、直径φ15mm、厚さ2mmを作製した。

この圧粉成形体を10%酸素雰囲気中にて、860℃で100h熱処理し、成形体から針状結晶を育成した。表1に、圧粉成形体、すなわち、母相の結晶構造と針状結晶の結晶構造について示す。

表1

	母相の結晶構造	針状結晶の結晶構造
Bi-2223 仕込み組成仮焼粉末	Bi-2212+Ca ₂ CuO ₃ +Ca ₂ PbO ₄ 等 (TeO ₂ +CaO)	Bi-2212
Bi-2223 結晶構造粉末	Bi-2223 (TeO ₂ +CaO)	Bi-2223

Bi-2212結晶構造の母相からは、Bi-2212結晶構造の針状結晶が、Bi-2223結晶構造の母相からは、Bi-2223結晶構造の針状結晶が成長する。すなわち、針状結晶の結晶構造は、母相内超伝導体の結晶構造に支配される。単相のBi-2223結晶構造の針状結晶は、Bi-2223結晶構造の母相圧粉成形体からのみで育成が可能である。

(2) TeO₂の含有とTeO₂とCaOの複合含有の効果

Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀結晶構造の酸化物にTeO₂の含有、TeO₂とCaOの複合含有において、その含有量を変えた混合粉末を820℃で10h仮焼した後、直径φ15mm、厚さ2mmの圧粉成形体を作製した。この圧粉成形体を10%酸素雰囲気中にて、860℃で100h熱処理し、成形体から針状結晶を育成した。表2にTeO₂の含有量とTeO₂とCaOの複合含有量を変化させたときのBi-2223結晶構造の針状結晶の長さについて示す。

表2

TeO ₂ (mol)	CaO(mol)	針状結晶の長さ(mm)
0	0	0
0.2	0	1~2
0.5	0	6~8
0.8	0	1~3
0.5	0.1	6~9
0.5	0.5	7~10
0.5	1.0	9~12
0.5	1.5	8~10
0.5	2.0	3~5

Bi-2223結晶構造の針状結晶は、Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀の酸化物1モルに対してTeO₂の含有量が0.2~0.8モルの場合において成長し、0.5モル近傍でその効果が最も大きく、長さ6~8mmに成長する。さらに、最も効果的であった0.5モルのTeO₂とCaOとの複合含有については、CaOの含有量が0.1~2.0モルの複合含有の場合において成長し、Ca1.0モル近傍でその効果が最も大きく、長さ9~12mmに成長する。針状結晶はTeO₂とCaOの複合含有によって、より成長が促進される。

また、Teを含有しない成形体では、針状結晶の成長が観察されなかった。育成した針状結晶には、Teが含まれていない。

さらに、 TeO_2 の含有、 TeO_2 と CaO の複合含有ともに、母相には $(\text{SrCa})_3\text{TeO}_6$ 結晶構造が生成されている。

(3) $(\text{SrCa})_3\text{TeO}_6$ 含有の効果

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の酸化物に $(\text{SrCa})_3\text{TeO}_6$ の含有において、その含有量を変えた混合粉末を 820°C で 10h 仮焼した後、圧粉成形体、直径 $\phi 15\text{mm}$ 、厚さ 2mm を作製した。この圧粉成形体を 10% 酸素雰囲気中にて、 870°C で 100h 熱処理し、成形体から針状結晶を育成した。表 3 に $(\text{SrCa})_3\text{TeO}_6$ の含有量を変化させたときの $\text{Bi}-2223$ 結晶構造の針状結晶の長さについて示す。

表 3

$(\text{SrCa})_3\text{TeO}_6(\text{mol})$	針状結晶の長さ(mm)
0.2	1~2
0.5	5~7
0.8	1~2

$\text{Bi}-2223$ 結晶構造の針状結晶は、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ の酸化物 1 モルに対して $(\text{SrCa})_3\text{TeO}_6$ の含有量が $0.2\sim 0.8$ モルの場合において成長し、 0.5 モル近傍でその効果が最も大きく、長さ $5\sim 7\text{mm}$ に成長する。なお、育成した針状結晶には Te が含まれていない。

(4) 熱処理の温度と雰囲気の効果

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の酸化物 1 モルに対して、 TeO_2 を 0.5 モル、 CaO を 1.0 モル複合含有させた混合粉末を、 820°C で 10h 仮焼した後、直径 $\phi 15\text{mm}$ 、厚さ 2mm の圧粉成形体を作製した。この圧粉成形体を温度と雰囲気の酸素割合を変えて 100h 熱処理し、成形体から針状結晶を育成した。ここで、酸素割合は、アルゴンとの混合によって制御した。表 4 に熱処理の温度と雰囲気の酸素割合を変化させたときの $\text{Bi}-2223$ 結晶構造の針状結晶の長さについて示す。

表 4

熱処理温度 (°C)	酸素割合 (%)	針状結晶の長さ(mm)
840	10	1~2
860	10	9~12
880	10	6~8
890	10	2~3
860	5	4~6
860	20	7~9
860	100	2~4

Bi-2223 結晶構造の針状結晶は、雰囲気酸素割合 10% のとき、熱処理温度 840~890°C において成長し、860°C で長さ 9~12 mm に成長する。さらに、成長の最も良かった熱処理温度 860°C のとき、針状結晶は、雰囲気酸素割合 5~100% において成長し、10% で長さ 9~12 mm に成長する。熱処理の最適条件は、温度 860°C、雰囲気酸素割合 10% である。

育成された針状結晶は、X線回折法、電子線マイクロアナライザー、エネルギー分散分光計で調べた。針状結晶は、全て Bi-2223 相の単結晶で母相の融点を低くする元素 Te が含有していなかった。

なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。

以上、詳細に説明したように、本発明によれば、以下のような効果を奏することができる。

(A) Bi-2223 結晶構造の、欠陥のない針状結晶の製造方法を確立し、高品位針状結晶を育成することができる。

(B) その Bi-2223 結晶構造の針状結晶の提供によって、現在理論的に提案されているが、未だ実現されていない超伝導エレクトロニクス素子の開発に貢献することができる。すなわち、これまで不可能な領域であった高周波・高速スイッチング素子が実現され、特に、情報関連技術に大きな影響をもたらすことができる。

産業上の利用可能性

本発明は、完全結晶に近い酸化物高温超伝導体針状結晶及びその製造方法に係

り、特に、THz帯高周波超伝導デバイスとして好適である。

請求の範囲

1. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の酸化物1モルに対して、 TeO_2 を0.2～0.8モル含有する圧粉成形体を、5～100%酸素雰囲気中にて、840～890℃で熱処理し、前記成形体から育成される $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の針状結晶を具備する酸化物高温超伝導体針状結晶。
2. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の酸化物1モルに対して、 TeO_2 を0.2～0.8モル含有する圧粉成形体を、5～100%酸素雰囲気中にて、840～890℃で熱処理し、前記成形体から $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の針状結晶を育成することを特徴とする酸化物高温超伝導体針状結晶の製造方法。
3. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の酸化物1モルに対して TeO_2 を0.2～0.8モル、 CaO を0.1～2.0モル複合含有する圧粉成形体を、5～100%酸素雰囲気中にて、840～890℃で熱処理し、前記成形体から育成される $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の針状結晶を具備する酸化物高温超伝導体針状結晶。
4. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の酸化物1モルに対して TeO_2 を0.2～0.8モル、 CaO を0.1～2.0モル複合含有する圧粉成形体を、5～100%酸素雰囲気中にて、840～890℃で熱処理し、前記成形体から $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の針状結晶を育成することを特徴とする酸化物高温超伝導体針状結晶の製造方法。
5. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の酸化物1モルに対して、 $(\text{SrCa})_3\text{TeO}_6$ 結晶構造の酸化物を0.2～0.8モル含有する圧粉成形体を、5～100%酸素雰囲気中にて、840～890℃で熱処理し、前記成形体から育成される $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の針状結晶を具備する酸化物高温超伝導体針状結晶。
6. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の酸化物1モルに対して、 $(\text{SrCa})_3\text{TeO}_6$ 結晶構造の酸化物を0.2～0.8モル含有する圧粉成形体を、5～100%酸素雰囲気中にて、840～890℃で熱処理し、前記成形体から

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 結晶構造の針状結晶を育成することを特徴とする
酸化物高温超伝導体針状結晶の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05715

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C30B29/62, C30B29/22		
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 ⁷ C30B1/00-35/00		
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 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS ONLINE, WPI, JICST FILE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Ichiro MATSUBARA et al., Growth of superconducting whiskers in the Bi system. Journal of Crystal Growth. 01 March, 1993 (01.03.93), Vol.128, Nos. 1 to 4, part 2, pages 719 to 724 abstract; page 722, right column, line 11 to page 724, left column, line 16	1, 3, 5 2, 4, 6
X A	JP 4-65395 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 02 March, 1992 (02.03.92), Claims 1 to 2 (Family: none)	1, 3, 5 2, 4, 6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* "A" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date 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) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" "X" "Y" "&"
Date of the actual completion of the international search 04 July, 2002 (04.07.02)		Date of mailing of the international search report 23 July, 2002 (23.07.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05715

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Ichiro MATSUBARA et al., Preparation and critical current density of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ superconducting whiskers. Applied Physics Letters. 03 December, 1990 (03.12.90), Vol.57, No.23, pages 2490 to 2491 abstract; page 2490, left column, lines 26 to 41	1,3,5 2,4,6
A	JP 11-92143 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 06 April, 1999 (06.04.99), (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl. 7 C30B29/62, C30B29/22

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. 7 C30B1/00-35/00

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 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002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)
 CAS ONLINE, WPI, JICST科学技術文献ファイル

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 A	Ichiro MATSUBARA et al. Growth of superconducting whiskers in the Bi system. Journal of Crystal Growth. 1 March 1993, Vol. 128, Nos. 1-4, Part2, pp. 719-724 abstract, 第722頁右欄第11行-第724頁左欄第16行	1, 3, 5 2, 4, 6
X A	JP 4-65395 A (工業技術院長) 1992. 03. 02 請求項1-2 (ファミリーなし)	1, 3, 5 2, 4, 6

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、一般的な技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、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
 04. 07. 02

国際調査報告の発送日
 23.07.02

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 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)
 平塚 政宏



4G 2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 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 A	Ichiro MATSUBARA et al. Preparation and critical current density of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ superconducting whiskers. Applied Physics Letters. 3 December 1990, Vol.57, No.23, pp.2490-2491 abstract, 第2490頁左欄26-41行	1, 3, 5 2, 4, 6
A	JP 11-92143 A (工業技術院長) 1999.04.06 (ファミリーなし)	1-6