

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02010/007929

発行日 平成24年1月5日(2012.1.5)

(43) 国際公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
CO1G 1/00 (2006.01)	CO1G 1/00 ZAAS	4G047
CO1G 49/10 (2006.01)	CO1G 49/10	4G048

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

出願番号 特願2010-520839 (P2010-520839)	(71) 出願人 503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2009/062500	
(22) 国際出願日 平成21年7月9日(2009.7.9)	
(31) 優先権主張番号 特願2008-184843 (P2008-184843)	(74) 代理人 100108671 弁理士 西 義之
(32) 優先日 平成20年7月16日(2008.7.16)	(72) 発明者 細野 秀雄 神奈川県大和市中央林間4-9-13-301
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 柳 博 東京都大田区北千束1-36-5北千束宿舎RB33
	(72) 発明者 神谷 利夫 神奈川県川崎市高津区溝口2-23-5モナーク溝の口111207号

最終頁に続く

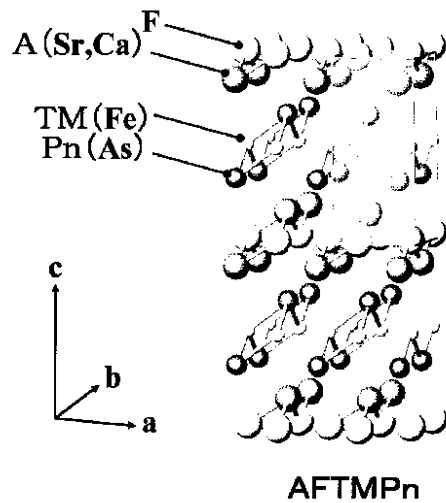
(54) 【発明の名称】 層状化合物及び超伝導体並びにそれらの製造方法

(57) 【要約】

ペロブスカイト型銅酸化物超伝導体に代わる新しい非酸化物系化合物超伝導体の提供。

化学式 $AF(TM)Pn$ (ただし、Aは、長周期型周期表の2族元素の少なくとも1種、Fは、フッ素イオン、TMは、Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Ptから選ばれる遷移金属元素の少なくとも1種、Pnは、長周期型周期表の15族元素の少なくとも1種である。)で示され、ZrCuSiAs型(空間群 $P4/nmm$)の結晶構造を有し、特定の3価の陽イオン又は2価の陰イオンをドーピングすることにより超伝導体となる層状化合物。

【図1】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学式 $AF(TM)Pn$ (ただし、A は、長周期型周期表の 2 族元素の少なくとも 1 種、F は、フッ素イオン、TM は、Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt から選ばれる遷移金属元素の少なくとも 1 種、Pn は、長周期型周期表の 15 族元素の少なくとも 1 種である。) で示され、ZrCuSiAs 型 (空間群 $P4/nmm$) の結晶構造を有し、3 価の陽イオン又は 2 価の陰イオンをドーピングすることにより超伝導体となることを特徴とする層状化合物。

【請求項 2】

A が Ca, Sr の少なくとも一種であり、TM が Ni 又は Fe であり、Pn が P, As, Sb の少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 記載の層状化合物。 10

【請求項 3】

請求項 1 記載の層状化合物に 3 価の陽イオンとして Sc, Y, La, Nd, 又は Gd イオンをドーピングしたことを特徴とする超伝導体。

【請求項 4】

請求項 1 記載の層状化合物に 2 価の陰イオンとして O, S, 又は Se イオンをドーピングしたことを特徴とする超伝導体。

【請求項 5】

原料として、A 元素の粉末、TM 元素の粉末、Pn 元素の粉末、及びこれらの元素のフッ素化合物粉末を混合し、混合粉末を不活性雰囲気又は真空中、900 ~ 1200 で焼結することを特徴とする請求項 1 に記載の層状化合物の製造方法。 20

【請求項 6】

原料として、A 元素の粉末、TM 元素の粉末、Pn 元素の粉末、これらの元素のフッ素化合物粉末、及び 3 価の陽イオンの元素粉末又は 3 価の陽イオンの元素のフッ素化合物粉末を混合し、混合粉末を不活性雰囲気又は真空中、900 ~ 1200 で焼結することを特徴とする請求項 3 に記載の超伝導体の製造方法。

【請求項 7】

原料として、A 元素の粉末、TM 元素の粉末、Pn 元素の粉末、これらの元素のフッ素化合物粉末を混合し、さらに、A 元素の酸化物粉末、硫化物粉末、セレン化物粉末、イオウ粉末、又はセレン粉末を追加して混合し、混合粉末を不活性雰囲気又は真空中、900 ~ 1200 で焼結することを特徴とする請求項 4 に記載の超伝導体の製造方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、遷移金属元素 (Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt の少なくとも 1 種) を骨格構造に有する層状化合物及び該化合物からなる超伝導体並びにそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高温超伝導体 (ペロブスカイト型銅酸化物) が発見されて以来、室温超伝導体を目指した材料の研究開発が活発に行われ、超伝導転移温度 (T_c) が 100 K を超える超伝導化合物が見出された。 40

【0003】

ペロブスカイト型銅酸化物の超伝導発現機構についても理解が進んでいる (例えば、非特許文献 1、2)。また、銅以外の遷移金属イオンを含む化合物、又は新規化合物として、 Sr_2RuO_4 ($T_c = 0.93 K$) (非特許文献 3)、二ホウ化マグネシウム ($T_c = 39 K$) (非特許文献 4、特許文献 1)、 $Na_{0.3}CoO_2 \cdot 1.3H_2O$ ($T_c = 5 K$) (非特許文献 5、特許文献 2, 3) などが新たに見出された。

【0004】

伝導帯バンド幅に比べて、伝導電子間の相互作用が大きな強相関電子系化合物は、d 電 50

子の数が特定の値の場合に、高い超伝導転移温度を有する超伝導体となる可能性が高いことが知られている。強相関電子系は、遷移金属イオンを骨格構造に有する層状化合物で実現されている。こうした層状化合物の多くは、電気伝導性はモット絶縁体で、電子のスピン同士には、反平行に配列しようとする、反強磁性相互作用が作用している。

【0005】

しかし、例えば、ペロブスカイト型銅酸化物である La_2CuO_4 では、 La^{3+} イオンサイトに Sr^{2+} イオンを添加した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ において、 x の値が 0.05 から 0.28 の範囲では、金属伝導を示す遍歴電子状態となり、低温で超伝導体状態が観測され、 $x = 0.15$ で最高の $T_c = 40\text{K}$ が得られている（非特許文献 6）。

【0006】

最近、本発明者らは、Fe を主成分とする新しい強電子相関化合物、 LaOFeP 及び LaOFeAs が超伝導体であることを見出し、特許出願した（特許文献 4、非特許文献 7）。強電子相関系では、 d 電子の数が特定の値のとき、金属伝導を示す遍歴電子状態となり、温度を低温にすると、ある特定温度（超伝導転移温度）以下で、超伝導状態へ転移する。さらに、この超伝導体の転移温度は伝導キャリアの数によって 5 K から 40 K まで変化する。また、Hg、 Ge_3Nb などの旧来の超伝導体が、結晶格子の熱揺らぎ（格子振動）に基づく電子対（クーパー対）が、超伝導発生機構（BCS 機構）とされているのに対して、強電子相関系での超伝導は、電子スピンの熱揺らぎに基づく電子対が、超伝導発生機構とされている。

【0007】

本発明者らは、さらに、強電子相関化合物である $\text{Ln}(\text{TM})\text{OPn}$ 化合物 [Ln は、Y 及びランタノイド元素 (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) の少なくとも一種であり、TM は、遷移金属元素 (Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt) の少なくとも一種であり、Pn は、プニコゲン元素 (N, P, As, Sb) の少なくとも一種である。] からなる超伝導体を見出し、特許出願した（特許文献 5、非特許文献 8 ~ 10）。

【0008】

また、本発明者らは、 $\text{A}(\text{TM})_2(\text{Pn})_2$ 化合物 [A は、長周期型周期表の 2 族元素の少なくとも 1 種、TM は、Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt から選ばれる遷移金属元素の少なくとも 1 種、Pn は、長周期型周期表の 15 族元素（プニコゲン元素）の少なくとも 1 種である。] で、超伝導体を見出し、特許出願した（特許文献 6、非特許文献 11）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献 1】津田惟雄、那須奎一郎、藤森敦、白鳥紀一 改訂版「電気伝導性酸化物」、pp. 350 ~ 452, 裳華房, (1993)

【非特許文献 2】前川禎通, 応用物理, Vol. 75, No. 1, pp. 17 - 25, (2006)

【非特許文献 3】Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, F. Lichtenberg, Nature, 372, pp. 532 - 534 (1994)

【非特許文献 4】J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Nature, 410, pp. 63 - 64, (2001)

【非特許文献 5】K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, Nature, 422, pp. 53 - 55, (2003)

【非特許文献 6】J. B. Torrance et al., Phys. Rev., B 40, pp. 8872 - 8877, (1989)

【非特許文献 7】Y. Kamihara et al., J. Am. Chem. Soc., 128 (31), pp. 10012 - 10013, (2006)

【非特許文献 8】T. Watanabe et al., Inorg. Chem., 46 (19), pp. 7719 - 7722, (2007)

10

20

30

40

50

7 2 1 , (2 0 0 7)

【非特許文献 9】Y.Kamihara et al., J. Am. Chem. Soc., 1 3 0 (1 1) , p p . 3 2 9 6 - 3 2 9 7 , (2 0 0 8)

【非特許文献 1 0】H.Takahashi et al., Nature, 4 5 3 , p p . 3 7 6 - 3 7 8 (2 0 0 8)

【非特許文献 1 1】柳 博 他、2 0 0 8 年 春 季 第 5 5 回 応 用 物 理 学 関 係 連 合 講 演 会 予 稿 集、2 8 8 頁、2 0 0 8 年 3 月 2 7 日

【特許文献】

【0 0 1 0】

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 2 1 1 9 1 6 号 公 報

【特許文献 2】特開 2 0 0 4 - 2 6 2 6 7 5 号 公 報

【特許文献 3】特開 2 0 0 5 - 3 5 0 3 3 1 号 公 報

【特許文献 4】特開 2 0 0 7 - 3 2 0 8 2 9 号 公 報

【特許文献 5】特願 2 0 0 8 - 0 3 5 9 7 7

【特許文献 6】特願 2 0 0 8 - 0 8 2 3 8 6

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 1 1】

超伝導技術の応用を飛躍的に広げるために、室温超伝導体の発見が強く望まれている。層状ペロブスカイト型銅酸化物において、転移温度が 1 0 0 K を超える高温超電導体が見出されているが、まだ、室温超伝導体は見出されていない。室温超伝導体を開発するための一つの方策は、ペロブスカイト型銅酸化物に代えて、遷移金属元素を骨格構造に有する新しい層状化合物群を見出し、電子濃度、格子定数などの物質パラメータを、転移温度の高温化を目指して最適化し、高温超電導体を実現し得る化合物組成を発見することである。

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 2】

本発明者らは、 $AF(TM)Pn$ で示される層状化合物において、超伝導体を実現した。本発明の超伝導体は、化学式 $AF(TM)Pn$ で示される非酸化物系層状化合物によって提供される。この化学式中 A は、長周期型周期表の 2 族元素の少なくとも 1 種、F は、フッ素イオン、TM は、Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt から選ばれる遷移金属元素の少なくとも 1 種、Pn は、長周期型周期表の 1 5 族元素 (プニコゲン元素 : pnictogen) の少なくとも 1 種である。

【0 0 1 3】

前記層状化合物に 3 価の陽イオンをドーピングすることにより、AF 層に電子を発生させることができ、さらに、該電子は、(TM)Pn 層に移動する。また、前記層状化合物の F サイトに 2 価の陰イオンをドーピングすることにより、ホールが発生し、該ホールは、(TM)Pn 層に移動し、該層のホール濃度を変化させる。

【0 0 1 4】

すなわち、本発明は、(1) 化学式 $AF(TM)Pn$ (ただし、A は、長周期型周期表の 2 族元素の少なくとも 1 種、F は、フッ素イオン、TM は、Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt から選ばれる遷移金属元素の少なくとも 1 種、Pn は、長周期型周期表の 1 5 族元素の少なくとも 1 種である。) で示され、ZrCuSiAs 型 (空間群 $P4/nmm$) の結晶構造を有し、3 価の陽イオン又は 2 価の陰イオンをドーピングすることにより超伝導体となることを特徴とする層状化合物、である。

【0 0 1 5】

また、本発明は、(2) A が Ca, Sr の少なくとも一種であり、TM が Ni 又は Fe であり、Pn が P, As, Sb の少なくとも 1 種であることを特徴とする上記 (1) の層状化合物、である。

【0 0 1 6】

10

20

30

40

50

また、本発明は、(3)上記(1)の層状化合物に3価の陽イオンとしてSc, Y, La, Nd, 又はGdイオンをドーブしたことを特徴とする超伝導体、である。

【0017】

また、本発明は、(4)上記(1)の層状化合物に2価の陰イオンとしてO, S, 又はSeイオンをドーブしたことを特徴とする超伝導体、である。

【0018】

また、本発明は、(5)原料として、A元素の粉末、TM元素の粉末、Pn元素の粉末、及びこれらの元素のフッ素化合物粉末を混合し、混合粉末を不活性雰囲気又は真空中、900~1200 で焼結することを特徴とする上記(1)の層状化合物の製造方法、である。

10

【0019】

また、本発明は、(6)原料として、A元素の粉末、TM元素の粉末、Pn元素の粉末、これらの元素のフッ素化合物粉末、及び3価の陽イオンの元素粉末又は3価の陽イオンの元素のフッ素化合物粉末を混合し、混合粉末を不活性雰囲気又は真空中、900~1200 で焼結することを特徴とする上記(3)の超伝導体の製造方法、である。

【0020】

また、本発明は、(7)原料として、A元素の粉末、TM元素の粉末、Pn元素の粉末、これらの元素のフッ素化合物粉末を混合し、さらに、A元素の酸化物粉末、硫化物粉末、セレン化物粉末、イオウ粉末、又はセレン粉末を追加して混合し、混合粉末を不活性雰囲気又は真空中、900~1200 で焼結することを特徴とする上記(4)の超伝導体の製造方法、である。

20

【発明の効果】

【0021】

本発明は、公知の高温超伝導体と異なり、特定の遷移金属を含むブニクタイトからなる新しい化合物群の $T_c = 20\text{K}$ 超の第2種超伝導体を提供する。この化合物超伝導体は、原料に酸化物を含まないので、焼成雰囲気の湿度に対する許容度が大きく、また、原料を混合して該化合物を合成する際に焼成温度を低くでき、さらに、高圧合成法によらないでも該化合物を合成できるので安価に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

30

【図1】本発明の超伝導体を提供する層状化合物の結晶構造のモデル図である。

【図2】実施例1の合成例1で得られた焼結体のX線回折パターンである。

【図3】実施例1の合成例1で得られた焼結体の電気抵抗の温度変化を示すグラフである。

【図4】実施例1の合成例1で得られた焼結体の磁気帯磁率の温度変化を示すグラフである。

【図5】実施例1で得られた非ドーブ及びLaをドーブした焼結体の電気抵抗の温度変化を示すグラフである。

【図6】実施例1で得られたLaを10原子%ドーブした焼結体の磁化率の温度変化を示すグラフである。

40

【発明を実施するための形態】

【0023】

図1に、本発明の超伝導体を提供するAF(TM)Pnで示される層状化合物の結晶構造モデルを示す。AF(TM)Pnで示される化合物は、伝導層の(TM)Pn層と絶縁層のAF層とが交互に重なる構造である。AF層から(TM)Pn層に、一部電子が移動しており、AF層はプラスに、(TM)Pn層はマイナスに帯電しており、両層間はイオン結合している。(TM)Pn層は、(TM)(Pn)₄四面体が陵結合した構造であり、2次元性が強い。

【0024】

また、(TM)の3d電子は遍歴性が大きく、自由イオンに比べて、磁気モーメントが

50

著しく減少している。2次元性が強いこと及び磁気モーメントが減少していることは、超伝導発現に有利に作用する。AF層にフッ素イオンが含まれているために、化学当量比組成を作りやすい。また、Aは、2価の金属(陽)イオンであるので、Aの一部を La^{3+} など3価の陽イオンで置換することで、容易に電子を発生させることができる。また、FサイトにO, S, 又はSeイオン等の2価の陰イオンをドーブすることで、容易にホールを発生させることができる。

【0025】

化学式 $AF(TM)Pn$ で示される化合物の長周期型周期表の2族元素のAとしては、Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Raが挙げられる。Ca, Sr及びそれらの混晶は、両金属の電気陰性度の差から電子を発生することができ、また、全組成領域で混晶を形成する点で好ましい。TMは、Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Ptの遷移金属元素の少なくとも1種であり、これらの遷移金属は、d電子数が偶数で、磁気モーメントをほぼ零にできるという共通の特徴を有しているが、Fe, Niは、主量子数が、最小(3)であり、電子の有効質量が大きくならない点で好ましい。

10

【0026】

Pnは、長周期型周期表の15族元素、すなわち、N, P, As, Sb, Biから選ばれる少なくとも1種であり、これらの元素はプニコゲン元素と言われる。化学式 $AF(TM)Pn$ で示される化合物の具体例としては、 $SrFFeAs$, $CaFFeAs$, $(SrCa)FFeAs$ 等が挙げられる。

20

【0027】

また、化学式 $AF(TM)Pn$ で示される化合物のA金属サイトに3価の陽イオンをドーブすることにより、AF層に電子が発生し、該電子が(TM)Pn層に移動する。(TM)Pn層の電子濃度が閾値を超えると超伝導状態が発生する。超伝導状態が出現する3価陽イオンの濃度は、A金属に対して8~30原子%程度、好ましくは10~20原子%程度であり、15原子%程度で超伝導転移温度(T_c)が最も高い温度となる。

30

【0028】

3価の陽イオンとしては、長周期型周期表の3族元素のSc, Y及びランタノイド(原子番号57~71)元素イオンが挙げられる。ランタノイド元素の中でも、La, Nd, GdはA金属イオンとイオン半径が近い点で好ましい。具体的化合物として、例えば、 $SrFFeAs:La$, $SrFFeAs:Nd$, $(SrCa)FFeAs:Gd$, $Sr(FO)FeAs$ 等が挙げられる。さらに、3価の陽イオンとして、長周期型周期表の13族元素のB, Al, Ga, In, Tl元素イオンも使用できる。

40

【0029】

逆に、Fイオンを2価の陰イオンで置換した場合、例えば、 $Sr(FO)FeAs$ 等では、ホールが発生し、該ホールは、(TM)Pn層に移動する。(TM)Pn層のホール濃度が閾値を超えると超伝導状態が発生する。超伝導状態が出現する2価の陰イオンの濃度は、A金属に対して5~40原子%程度、好ましくは10~30原子%程度であり、20原子%程度で超伝導転移温度(T_c)が最も高い温度となる。

【0030】

また、本発明の層状化合物は、原料として、A元素の粉末、TM元素の粉末、Pn元素の粉末、及びこれらの元素のフッ素化合物粉末、好ましくは無機フッ化物粉末を混合し、混合粉末を不活性雰囲気又は真空中で加熱焼結して $AF(TM)Pn$ の多結晶焼結体を合成することにより製造できる。例えば、 $SrFFeAs$ の合成では、Sr, Fe, As, SrF_2 の各粉末をSr:F:Fe:Asの原子比が1:1:1:1となるように乾式混合し、混合物を不活性雰囲気又は真空中、900~1200で、24~48時間程度加熱して焼結する。原料及び焼成雰囲気中に水分が含まれていると異相が多くなるので、水分は可能な限り除去することが必要である。焼結により密度80%程度の焼結体が得られる。焼結体中には、50 μ m角程度の薄片単結晶が多く含まれている。

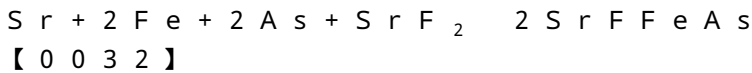
50

【0031】

焼結は、比較的低温で仮焼成し、温度を上げて焼結すると異相を少なくすることができ

50

る点で好ましい。また、超伝導性のある完全な $AF(TM)Pn$ の相にするためには、焼結体を一度粉碎して粉末にし、これを再度焼結すると単一相を得ることができる点で好ましい。焼結反応式は、下記のように示される。



本発明の層状化合物に3価陽イオンをドーブするには、3価の陽イオンの元素の金属粉末又は3価の陽イオンの元素のフッ化物、例えば、 LaF_3 、をA金属に対して3価陽イオンのLaが8~30原子%程度となるように原料粉末に追加し、混合して上記と同じ加熱反応プロセスを行なえばよい。

【0033】

本発明の層状化合物に2価の陰イオンをドーブするには、A元素の酸化物粉末、硫化物粉末、セレン化物粉末等の2価陰イオンとA金属との化合物、又はイオウ粉末、又はセレン粉末等の2価の陰イオンの粉末を原料粉末に追加し、混合して上記と同じ加熱反応プロセスを行なえばよい。例えば、A金属がCaの場合、 CaO 、 CaS 、又は $CaSe$ 粉末を、Ca金属に対して2価陰イオンのO、S、又はSeが5~40原子%程度となるように原料粉末に追加する。

【実施例1】

【0034】

次に、実施例により、本発明を詳細に説明する。

< SrFFeAsの合成例1 >

Sr (粒径10~500 μm)、Fe (粒径1~100 μm)、As (粒径1~100 μm)、 SrF_2 (粒径1~100 μm)の各粉末をSr:F:Fe:Asの原子比が1:1:1:1となるように酸素濃度0.1ppm未満、湿度0.01%程度のグローブボックス中で乳鉢を用いて乾式混合した。約1gの混合物を真空中、400で12時間仮焼し、次いで、1000で12時間加熱して焼結した。焼結体を粉碎して粒径5~100 μm の粉末とし、得られた粉末を封管し、真空中、1000で12時間焼結した。

【0035】

得られた焼結体は、図2に示すX線回折(XRD)パターンから、SrFFeAsであることが示された。図3に、上記で得られたSrFFeAsの電気抵抗を、銀ペーストで電極を形成し、四端子法により、2Kから300Kの範囲で測定した結果を示す。また、図4に、磁気帯磁率の温度変化を示す。170K付近に電気抵抗の低下が見られるが超伝導状態が確認できない。

【0036】

< LaドーブSrFFeAsの合成 >

Laを上記合成例1の原料混合粉末に対して、La金属粉末(粒径10~500 μm)を、Sr金属に対して5原子%、10原子%、20原子%ドーブした3種類の混合粉末を作成し、上記合成例1と同じ条件で焼成し、3種類のSrFFeAs:La焼結体を合成した。

【0037】

図5に、上記で得られたLaドーブSrFFeAs焼結体の電気抵抗を、銀ペーストで電極を形成し、四端子法により、2Kから300Kの範囲で測定した結果を示す。Laを10原子%及び20原子%含む試料では、30K付近で、急激な電気抵抗の低下が確認できた。また、図6に、Laを10原子%ドーブしたSrFFeAs焼結体の磁化率の温度変化を示す。この焼結体は、超伝導転移温度が約30Kであることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0038】

本発明の非酸化物系層状化合物は、従来の酸化物超伝導体とは異なり、原料に酸化物を含まないために、焼成雰囲気湿度に対して強く、かつ焼成温度が低いために製造が容易な $T_c = 20K$ 超の第2種超伝導体を提供することができる。この超伝導体は、循環型冷

10

20

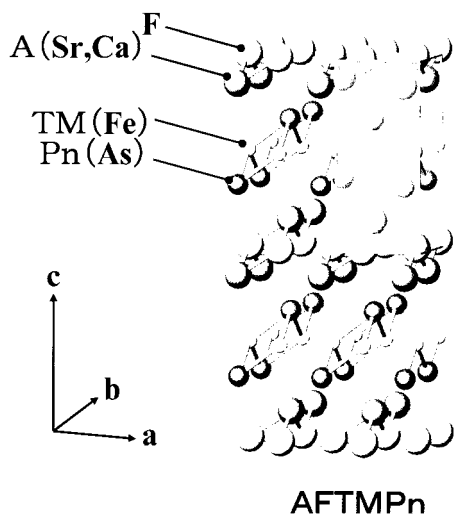
30

40

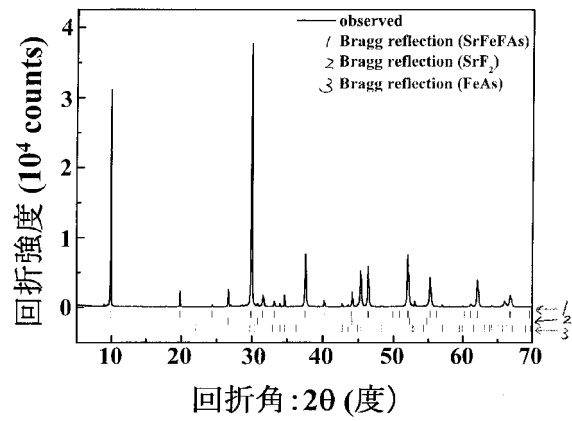
50

凍機と組み合わせて、小型モータ線材、NMR CT用磁石などへの用途がある。

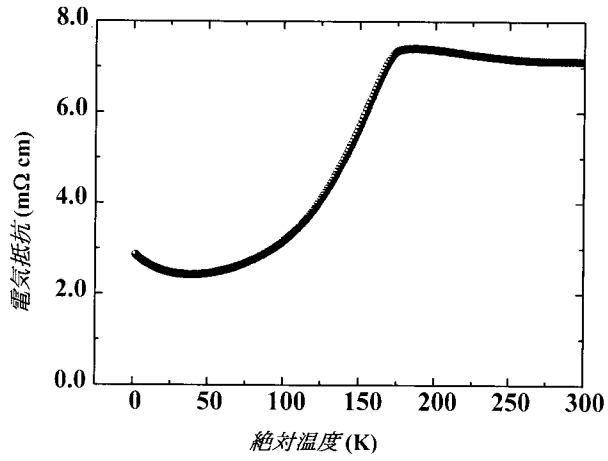
【 図 1 】



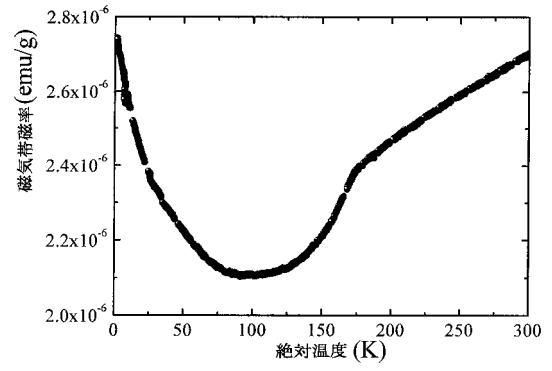
【 図 2 】



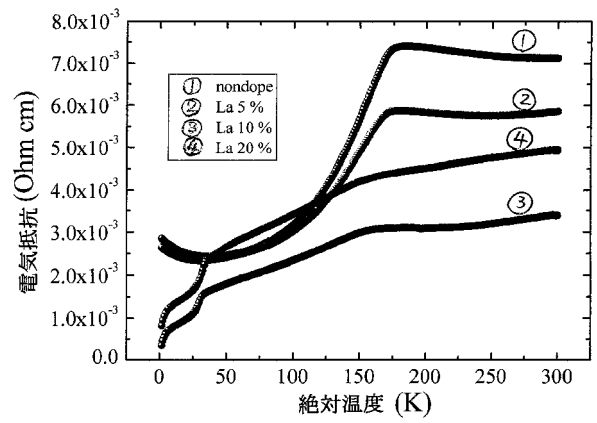
【 図 3 】



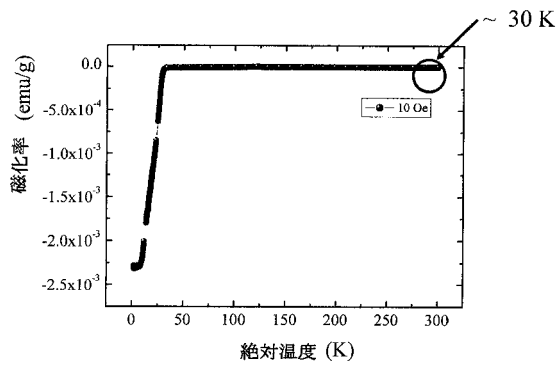
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2009/062500
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01G1/00(2006.01)i, C01G49/10(2006.01)n, H01B13/00(2006.01)n 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) C01G1/00, C01G49/10, H01B13/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009 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.
A	JP 2007-320829 A (Japan Science and Technology Agency), 13 December, 2007 (13.12.07), Claims; examples (Family: none)	1-7
A	WO 2006/098432 A1 (Japan Science and Technology Agency), 21 September, 2006 (21.09.06), Claims; examples & US 2009/0042058 A1 & EP 1868215 A1	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 application or patent 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 11 September, 2009 (11.09.09)		Date of mailing of the international search report 29 September, 2009 (29.09.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/062500

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	MATSUISHI, S. et al., Cobal-Substitution-Induced Superconductivity in a New Compound with ZrCuSiAs-Type Structure, SrFeAsF, J. Phys. Soc. Jpn., 2008.11, Vol.77, No.11, p.113709-1~113709-3	1, 2, 5, 6 3, 4, 7
P,X P,A	MATSUISHI, S. et al., Superconductivity Induced by Co-Doping in Quaternary Fluoroarsenide CaFeAsF, J. Am. Chem. Soc., 2008.12.08, Vol.130, No.44, p.14428-14429	1, 2, 5, 6 3, 4, 7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2009/062500									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01G1/00(2006.01)i, C01G49/10(2006.01)n, H01B13/00(2006.01)n											
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. C01G1/00, C01G49/10, H01B13/00											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2009年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2009年	日本国実用新案登録公報	1996-2009年	日本国登録実用新案公報	1994-2009年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2009年										
日本国実用新案登録公報	1996-2009年										
日本国登録実用新案公報	1994-2009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 請求項の番号									
A	JP 2007-320829 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2007.12.13, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7									
A	WO 2006/098432 A1 (独立行政法人科学技術振興機構) 2006.09.21, 特許請求の範囲、実施例 & US 2009/0042058 A1 & EP 1868215 A1	1-7									
P, X P, A	MATSUISHI, S. et al., Cobal-Substitution-Induced Superconductivity in a New Compound with ZrCuSiAs-Type Structure, SrFeAsF, J. Phys. Soc. Jpn., 2008, 11, Vol. 77, No. 11, p. 113709-1~113709-3	1, 2, 5, 6 3, 4, 7									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 11.09.2009		国際調査報告の発送日 29.09.2009									
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) 佐藤 健史	4G 4034								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3416								

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2009/062500

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 請求項の番号
P, X P, A	MATSUISHI, S. et al., Superconductivity Induced by Co-Doping in Quaternary Fluoroarsenide CaFeAsF, J. Am. Chem. Soc., 2008. 12. 08, Vol. 130, No. 44, p. 14428~14429	1, 2, 5, 6 3, 4, 7

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 松石 聡

東京都墨田区立花 4 - 3 7 - 4

(72) 発明者 金 聖雄

神奈川県大和市中央林間 3 - 1 7 - 7 - 1 0 6

(72) 発明者 尹 錫奎

神奈川県大和市中央林間 3 - 1 7 - 7 - 1 0 2

(72) 発明者 平松 秀典

神奈川県横浜市緑区長津田町 5 - 6 - 1 6 グランセラ 4 0 3

(72) 発明者 平野 正浩

東京都世田谷区松原 5 - 5 - 6

(72) 発明者 野村 尚利

東京都国立市北 2 - 2 - 1 エクセル国立グレイスコート 1 1 8

(72) 発明者 神原 陽一

東京都町田市成瀬台 2 - 2 1 - 1 8

Fターム(参考) 4G047 JC16 KA18 KB02 KB05 KB13 KB17

4G048 AA06 AB01 AC04 AD03 AE06

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。