改良型 TFA-MOD 法を用いた YBCO 線材の高特性化

徳永義孝¹ 松田潤子¹ 寺西 亮¹ 富士 広¹
本庄哲吏¹ 和泉輝郎¹ 塩原 融¹ 矢島明政²

¹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線材研究開発部

²旭電化工業株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 9 (2004), pp. 742-747
Special Issue on Superconducting Materials Science and Technology
© 2004 The Japan Institute of Metals

High Performance of YBCO Coated Conductors Using Advanced TFA-MOD Method

Yoshitaka Tokunaga¹, Junko Matsuda¹, Ryo Teranishi¹, Hiroshi Fuji¹,
Tetsuji Honjo¹, Teruo Izumi¹, Yuh Shiohara¹ and Akimasa Yajima²

¹Division of Superconducting Tape and Wire, ISTEC-Superconductivity Research Laboratory, Tokyo 135-0062

²Asahi Denka Kogyo Co. Ltd., Tokyo 116-8553

In order to shorten the calcination time in the metal-organic deposition (MOD) process using metal trifluoroacetate (TFA), a new combination of starting materials was developed using F-free salt of Cu and TFA salts of Y and Ba as called “New solution”. Moreover, a new process temperature profile for this solution was developed as an advanced TFA-MOD process where the high heating rate was achieved. Consequently, the overall transport I_c value of 210 A and the J_c value of 1.5 MA/cm² (77 K, Self field) similar to I_c and J_c values using TFA for all salts were obtained. In order to obtain higher J_c performance, the effects of process parameters such as degree of in-plane alignment $\Delta\phi$ of the buffer layer and P_{H_2O} in the annealing process for the J_c characteristics were investigated. As a result, a YBCO film with 1.48 μ m in thickness was fabricated on a CeO₂/IBAD-Gd₂Zr₂O₇ layer buffered Hastelloy substrate with $\Delta\phi = 4.7^\circ$. The overall I_c value of 292 A (77 K Self-field) corresponding to the J_c value of 2.0 MA/cm² was achieved. Moreover, the overall J_c value of 2.1 MA/cm² (77 K Self-field) for the YBCO film with 1.2 μ m thickness was achieved by annealing under the P_{H_2O} value of 13.5 vol% on a similar metal substrate even with $\Delta\phi \sim 7^\circ$.

(Received March 26, 2004; Accepted June 25, 2004)

Keywords: $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, metalorganic deposition, trifluoroacetate, critical current density, fluorine free (F-free) salt

1. はじめに

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) 超電導テープ線材の作製における成膜方法として、トリフルオロ酢酸 (TFA) 塩を用いた MOD (Metal Organic Deposition) 法は非真空プロセスで高い臨界電流密度 (J_c) が得られることから、低コスト線材プロセスとして注目されている。このプロセスは MIT の研究グループの報告¹⁾によると、まず、Y, Ba, Cu それぞれの TFA 塩をメタノール溶媒に溶かした原料溶液 (全 TFA 溶液) を配向した基板上に塗布し、第一段階の熱処理として水蒸気を含んだ酸素雰囲気下において 400°C 以下で仮焼を行うことにより、擬アモルファスの前駆体膜を得る。そして、第二段階の熱処理として水蒸気を含んだ低酸素分圧雰囲気下で 750~800°C 程度で本焼を行うことにより、YBCO を結晶化させるプロセスである。ここで大きな問題点として、最高温度 400°C まで昇温させる仮焼プロファイルにおいて、200~250°C の間を 0.05°C/min の低昇温速度を用いている点が挙げられる。このプロファイルを用いた 1 回塗布当たりの仮焼の所要時間は約 21 時間である。さらに、YBCO テープ線材の実用化には臨界電流 (I_c) の向上が不可欠であり、そのた

めには高い臨界電流密度 (J_c) を維持した厚膜化が必要である。厚膜の作製に対しては塗布・仮焼を数回繰り返した後、本焼を行うマルチコーティング法を採用しており²⁾、仮焼を繰り返す必要があることから、長尺線材の作製にはこの仮焼時の低昇温速度が生産性の低下につながり懸念されている。我々はこれまでに仮焼の所要時間の短縮による高速成膜を指向し、全 TFA 溶液を用いた成膜時に単純に高速昇温することを検討したが、HF ガスの突沸による膜の飛散が生じ、高い特性が得られない事を確認した。一般的な F を含まない MOD 原料では高速昇温が可能であることとの比較により飛散の原因を F の存在に起因するものと推察し、全 TFA 溶液に代わる原料溶液の開発を試みた。ここで YBCO 生成反応においては、 H_2O が BaF_2 と反応することにより、YBCO と HF とが生成する反応として、全体では次式の反応式となることが報告されている^{3,4)}。

そこで原料の開発には、まず結晶化熱処理を行う本焼において式 (1) に示す従来の反応系を維持すること、次に F の総量を削減することによって仮焼時の HF ガスの発生を抑制すること、に主眼をおいた。そこで原料溶液のうち最もカチオ

ン比で多い Cu 塩について F を含まない有機酸塩 (F-free 塩) を適用し, Y, Ba についてはそれぞれ TFA 塩を用いた原料溶液 (新原料溶液) を開発した⁵⁾. また新原料溶液を用いた熱処理条件の検討により, 高速昇温で仮焼を行っても高い膜質を維持することに成功し, 改良型 TFA-MOD 法とした. 本方法で昇温速度を $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ として仮焼した場合, MIT の研究グループによる温度プロファイルに比べて仮焼の所要時間を約 17% に短縮できることになる. さらに本方法による厚膜高 J_c 化の検討として CeO_2/IBAD (Ion Beam Assisted Deposition)- $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GZO)/ハステロイ金属基板上にマルチコーティングを行い, 膜厚 $1.4\text{ }\mu\text{m}$ の YBCO 膜において $I_c=210\text{ A}$ (77 K, Self field) が得られ, 従来の TFA-MOD 法とほぼ同等の特性が得られることを確認した⁵⁾. さらに改良型 TFA-MOD 法を用いて高特性化を行うためにはプロセス因子が臨界電流密度 (J_c) 等の基本特性に与える影響を把握していく必要がある. そこで本稿では基本検討の第一歩として, プロセス因子に, 今回使用した CeO_2/IBAD -GZO/ハステロイ金属基板の品質, 本焼条件を対象にして J_c 特性に与える影響について調査した.

2. 実験方法

2.1 中間層品質の J_c に与える影響

基板には IBAD-GZO/ハステロイ基板 (IBAD 基板) 上に PLD 法により $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 厚の CeO_2 中間層を形成した幅 10 mm の基板を用いた. ここでは中間層の品質として, 面内配向性を示す X 線回折による CeO_2 (111) 面の正極図測定でのピーク半値幅 $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ を対象とし, $4.7\sim 10^{\circ}$ の異なる $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ をもつ基板に対して J_c に与える影響を調査した. これらの基板に塗布する原料溶液には, Y, Ba については TFA 塩を用い, Cu については F-free 塩としてナフテン酸塩を用いて各塩の金属モル比を $1:2:3$ の比率とした新原料溶液を使用し, 全金属イオン濃度で 1.2 mol/L になるように調整した. 10 mm 幅の金属基板をこの溶液にディップコーティングして塗布した後, 水蒸気分圧 ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) を $2.0\text{ vol}\%$ に調整した酸素雰囲気下において $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 500°C まで仮焼した後, 再度塗布・仮焼を数回繰り返すマルチコーティングにより Y-Ba-Cu 前駆体膜を得た. これらの前駆体膜を水蒸気分圧 ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) を $6.3\text{ vol}\%$, 酸素分圧 (P_{O_2}) を $0.1\text{ vol}\%$ に調整したガスを $1\text{ L}/\text{min}$ の流量で導入した雰囲気において 760°C に $320\sim 400$ 分間保持してそれぞれ本焼を行い, 膜厚 $1.35\sim 1.48\text{ }\mu\text{m}$ の YBCO 膜を得た. 得られた YBCO 膜についてはいずれも 77 K 中で直流四端子法 (電圧基準: $1\text{ }\mu\text{V}/\text{cm}$) により 10 mm 幅での I_c 値を測定した.

2.2 本焼時の水蒸気分圧の影響

ここでは本焼の水蒸気分圧 ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) を対象として J_c に与える影響を調査した. 基板には前項で使用したものと同一構造をもつ 10 mm 幅の複合基板で, 最上層である CeO_2 層の $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ は約 7° の基板を用意した. この基板上に 2.1 項で調整した新原料溶液をディップコーティングすることにより塗布を行い, 昇温速度を 2 および $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 500°C までそれぞ

れ仮焼を行った後, 再度塗布・仮焼を繰り返すマルチコーティングにより熱処理を行って 2 種類の仮焼膜を得た. これらの仮焼膜をそれぞれ 2.5 cm 長に切断した後, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を $2.1\sim 13.5\text{ vol}\%$ と設定し, P_{O_2} を $0.1\text{ vol}\%$ に調整したガスを $1\text{ L}/\text{min}$ の流量で導入した雰囲気において 760°C に $180\sim 560$ 分間保持して本焼を行い, 膜厚約 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ の YBCO 膜を得た. I_c 値については 77 K 中で直流四端子法 (電圧基準 $1\text{ }\mu\text{V}/\text{cm}$) により測定した. また得られた YBCO 膜については透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscopy) を用いて断面観察を行った.

3. 実験結果および考察

3.1 中間層品質の J_c に与える影響

2.1 で得られた膜厚 $1.35\sim 1.48\text{ }\mu\text{m}$ の YBCO 膜について I_c の測定結果から算出した J_c 値を, すでに報告されている, PLD 法で成膜した YBCO 膜 (膜厚: 約 $0.4\text{ }\mu\text{m}$) での $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ 値に対するマイクロブリッジで測定した J_c 値の依存性⁶⁾ を示すグラフ上にプロットした結果を Fig. 1 に示す. 特に $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ が 4.7° の基板上に成膜した $1.48\text{ }\mu\text{m}$ の YBCO 膜で, J_c は $2.0\text{ MA}/\text{cm}^2$ に達した. このとき $I_c=292\text{ A}$ (77 K , Self-field) である⁵⁾. Fig. 1 の結果から, $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ 値が小さい, つまり中間層の結晶面内配向性が高いほど J_c が向上する傾向を示している. また, マイクロブリッジによる J_c 測定結果は PLD 法で成膜した YBCO 膜であり, PLD 法と改良型 TFA-MOD 法とで製法の違いによらず同様の傾向を示すことが確認できた. 以上のことから, 本方法を用いて $\Delta\phi_{\text{CeO}_2}$ 値が小さい, 面内配向性に優れた中間層基板上に成膜することにより, 高 J_c 特性を有する YBCO 厚膜が得られることが確認できた.

3.2 本焼時の水蒸気分圧が J_c に与える影響

2.2 項で得られた YBCO 膜それぞれについて測定した I_c 値から換算した J_c 値の本焼時 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 依存性を Fig. 2 に示す. 今回行った実験の範囲で全ての本焼時 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ において, 仮焼

Fig. 1 The dependence of J_c on $\Delta\phi$ of the CeO_2/IBAD -GZO/Hastelloy substrates.

時の昇温速度が $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の方が高い J_c 値が得られている. 改良型 TFA-MOD 法では仮焼時の低昇温速度を適用させた場合, HF ガスの急激な発生が緩和され, LaAlO_3 単結晶 (LAO) 基板上に成膜した YBCO 膜について J_c が向上する傾向が得られており⁷⁾, 金属基板上でも同様の仮焼状態が得られたと考えられる. また, 仮焼時の昇温速度が 2 および $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ いずれの場合についても本焼時 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ が高くなるに従って J_c 値が向上した. 特に本焼時 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ が $13.5 \text{ vol}\%$ の場合, 仮焼時の昇温速度が 2 および $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ のとき, $I_c = 251 \text{ A}$, $J_c = 2.1 \text{ MA}/\text{cm}^2$; $I_c = 160 \text{ A}$, $J_c = 1.4 \text{ MA}/\text{cm}^2$ がそれぞれ得られている (77 K , Self-field). 今回の結果から, 仮焼時の昇温速度にかかわらず, 本焼時に高 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ とすることでも J_c が向上していることがわかる. そこで本焼時 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ の変化が J_c に与える影響を調べるため, 今回は昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で仮焼を行った試料に対して TEM による断面観察を行った⁸⁾. Fig. 3(a) と (b) に本焼時 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を $2.1 \text{ vol}\%$ および $4.2 \text{ vol}\%$ としして作製した YBCO 膜の断面 TEM 観察写真をそれぞれ示

Fig. 2 The dependence of J_c on $P_{\text{H}_2\text{O}}$ of the annealing process.

Fig. 3 Cross-sectional TEM images of YBCO films crystallized in (a) $2.1 \text{ vol}\%$ and (b) $4.2 \text{ vol}\%$ of $P_{\text{H}_2\text{O}}$, respectively.

す. これらの写真で明るい領域は YBCO 膜中に存在するポアであり, この部分を白枠の点線で示している. Fig. 3(a) に示すように $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2.1 \text{ vol}\%$ で本焼した膜全体には明らかに大きなポアがみられた. これに対し, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.2 \text{ vol}\%$ で本焼した膜では大きなポアはほとんどみられておらず, 小さなポアが分散している. Fig. 4(a) と (b) には $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.2 \text{ vol}\%$ で本焼した YBCO 膜の明視野と暗視野での断面観察結果をそれぞれ示す. 明視野 (Fig. 4(a)) ではサイズの小さいポアならびに $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ や CuO のような非超電導部分が観察された. 暗視野 (Fig. 4(b)) ではほぼ同じ明るさで連続する YBCO 相が観察されており, この約 $1 \mu\text{m}$ の大きさの領域において面内配向が良好であることを示している.

Fig. 5(a) と (b) には $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2.1 \text{ vol}\%$ で本焼した YBCO 膜の断面写真を示す. Fig. 5(a) に示すように, ポアのサイズは $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.2 \text{ vol}\%$ で本焼した試料の場合 (Fig. 4(a)) よりも大きい. 加えて YBCO 領域の間に微結晶相を含むアモルファス層がみられた. この写真で EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 分析を行った結果を Fig. 5(c) に示す. アモルファス層 (Fig. 5(b) の A 部分) の化学的組成は YBCO (Fig. 5(b) の B 部分) とは異なっており, Cu の濃度が YBCO 相よりも低いことが明らかとなった. またアモルファス層上にある YBCO 領域の c 軸の傾きは 2° 以下であることがいくつかの部分で観察された. また, このようなアモルファス層は高 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ の下で本焼した試料では見られていない. これらの結果から, 低 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 下で本焼した膜において高 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ の場合に比べて大きなポアや非超電導相結晶が存在することがわかった. これらのポアや非超電導相結晶によって電流パスの面積が減少する. また, 端部から中心部までクラックを施した YBCO 膜について, クラック端部の YBCO 部分で電界集中が生じることが実験的に確認されている⁹⁾ ことから, 今回みられたポアの周囲においても同様の現象が生じると考えると, 通電面積の減少分以上に特性を低下させてしまう可能性も考えられる. 従って大きなポアの形成を避けることは高い特性を得るためにも重要である.

そこでこれらのポアや非超電導相結晶の形成における本焼時 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ の影響を調べるため, 本焼中に急冷し, 焼成を中断した試料を作製した. Fig. 6 に $P_{\text{H}_2\text{O}} = 13.5 \text{ vol}\%$ の下で 760°C に 20 分間保持した後, 本焼を中断した試料の断面を示す. 高 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ の条件では YBCO の成長速度が速いため, CeO_2 中間層の表面は c 軸成長した YBCO 相で完全に覆われている. $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ や CuO のような多くの未反応の非超電導部分がみられるが, そのサイズは小さい. また特筆すべきことは断面全体でポアが見られていないことである. このことから, 膜中のポアは発生した HF ガスが捕捉されることによって生じるのではなく, 式 (1) に示した本焼において YBCO 相結晶が成長する途中で生じることが示唆される. また Fig. 7 に $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2.1 \text{ vol}\%$ の下で 760°C に 60 分間保持した後, 本焼を中断した試料の断面を示す. この試料では高 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ の場合と同様にポアは観察されなかった. ところが YBCO 相結晶が多くの非超電導相, 特に Y-Ba-O-F の領域を捉えてオーバークロスしている様子が観察され, 特にそのサイズが高 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ で本焼した試料に比して大きいとの特徴

Fig. 4 Cross-sectional TEM images of YBCO films crystallized in 4.2 vol% of P_{H_2O} .
(a) bright field (b) dark field.

がみられる．ここで，上述の観察結果を基にポアの発生メカニズムについて考察する．本焼を中断した膜では本焼時 P_{H_2O} の高低にかかわらず，ポアは認められなかった．ところが，本焼が完全に終了した膜では明らかにポアが観察された．低 P_{H_2O} の条件で本焼を行った膜では大きなポアが見られたのに対し，高 P_{H_2O} の場合には小さなポアであった．また，低 P_{H_2O} の場合，YBCO 層の中に取り込まれた非超電導相が本焼を中断した膜に観察された．しかしながらその相の総量は本焼が完全に終了した膜において著しく減少している．さらに YBCO 相結晶の体積は Y-Ba-O-F, $Y_2Cu_2O_5$, BaF_2 , CuO といった相から成る前駆体の体積の合計よりも小さく，YBCO 相が形成されることで体積が約 20% 収縮することが推定されている．Fig. 8 はポアが発生する様子を図示したものである．低 P_{H_2O} の条件で本焼を行った場合，YBCO の成長速度が遅いため，YBCO 相結晶が成長する間に成長界面の前方に存在する非超電導相が拡大・凝集することが考えられる．その結果，高 P_{H_2O} の場合に比べて大きくなった非超電導相がオーバーグロスした YBCO 層内に取り込まれ，これが大きなポアの発生原因になると考えられる．一方，高 P_{H_2O} の条件で本焼を行った場合，YBCO の成長速度が速く，非超電導相が拡大・凝集する前に YBCO 層

に取り込まれるために発生したポアが小さいものであったと考えられる．すると，本焼中にポアが発生するメカニズムは次のように考えられる．

- 1) YBCO が成長する初期にオーバーグロスして未反応相を取り込む．
- 2) その後，YBCO 膜に取り込まれた未反応の結晶相やアモルファス相が互いに反応して YBCO 相となり，体積収縮が起こる．
- 3) 体積が変化することによってできるスペースがポアになる．

以上のメカニズムから，結果的に YBCO の成長速度を制御することによって取り込まれるポアや非超電導相のサイズが調整され，YBCO 厚膜の高 I_c 化が実現できていると考えられる．

4. ま と め

本稿では改良型 TFA-MOD 法を用いた高特性化について，金属基板上的中間層 CeO_2 の $\Delta\phi_{CeO_2}$ および本焼時 P_{H_2O} を対象として検討を行った．その結果， CeO_2 /IBAD-GZO/ハステロイ金属基板上に成膜した YBCO 膜について，特に

Fig. 5 Cross-sectional TEM images of YBCO films crystallized in 2.1 vol% of P_{H_2O} .

(a) and (b) show that the size of the pores is much larger than that in the sample annealed in higher P_{H_2O} . (c) shows a result of EDS analysis measured at points A and B shown in (b).

Fig. 6 Cross-sectional TEM image of YBCO films prepared by rapidly cooling after keeping for 20 minutes at 760°C in 13.5 vol% of P_{H_2O} .

$\Delta\phi_{CeO_2} = 4.7^\circ$ の基板を使用することによって $I_c = 292$ A, $J_c = 2.0$ MA/cm² (77 K, Self-field) の高 I_c 特性を得ることができた。また、本焼時 P_{H_2O} を 2.1 ~ 13.5 vol% の範囲として $\Delta\phi_{CeO_2} \sim 7^\circ$ である金属基板上に成膜した YBCO 膜について

Fig. 7 Cross-sectional TEM image of YBCO films prepared by rapidly cooling after keeping for 60 minutes at 760°C in 2.1 vol% of P_{H_2O} .

仮焼時の昇温速度が 2 および 5°C/min いずれの場合についても高 P_{H_2O} になるほど J_c 値が向上することがわかった。特に、昇温速度 2°C/min で仮焼を行った後、本焼を $P_{H_2O} = 13.5$ vol% の下で行った場合、 $I_c = 251$ A, $J_c = 2.1$ MA/cm² (77 K, Self-field) が得られ、中間層 CeO_2 が $\Delta\phi_{CeO_2} \sim 7^\circ$ 程度であっても、本焼条件を適正化することによって $\Delta\phi_{CeO_2} = 4.7^\circ$ の基板を使用した場合に匹敵する高 J_c 特性が得られることが確認できた。これらの YBCO 膜に対して TEM によ

Fig. 8 Schematic images for pore formation in the film.

る断面観察を行った結果、低 P_{H_2O} で本焼を行った場合、非常に大きなポアがみられた一方で、高 P_{H_2O} の場合は小さなポアが分散している様子がみられた。低 P_{H_2O} ではこの大きなポアがあるために電流パス面積の低下につながり、 $I_c(J_c)$ が低下したと考えられる。またポアの周囲で電界集中が生じ

ると考えると、通電面積の減少分以上に特性を低下させてしまう可能性も考えられる。さらに本焼中に急冷した試料を観察したところ、ポアが観察されなかっただけでなく、特に低 P_{H_2O} において YBCO 層に取り込まれた未反応の非超電導相の存在が観察された。一方、本焼が完全に終了した膜については YBCO 層に取り込まれた Y-Ba-O-F, $Y_2Cu_2O_5$, BaF_2 , CuO 相等から YBCO に結晶化する際、体積収縮が生じることによってポアが発生することが判明した。結果的に高 P_{H_2O} で本焼を行うことによって YBCO の成長を速くし、YBCO 層に取り込まれるポアや非超電導相のサイズを小さくすることができたため、高 I_c が得られたと考えられる。

本研究は、超電導応用基盤技術研究開発業務の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により実施したものである。

文 献

- 1) P. C. McIntyre, M. J. Cima, J. A. Smith, Jr. R. B. Hallock, M. P. Siegal and J. M. Phillips: J. Appl. Phys. **71**(1992) 1868-1877.
- 2) H. Fuji, T. Honjo, Y. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiohara, R. Teranishi, M. Yoshimura, Y. Iijima and T. Saitoh: Physica C **378-381**(2002) 1013-1016.
- 3) J. A. Smith, M. J. Cima and N. Sonnenberg: IEEE Trans. Appl. Supercond. **9**(1999) 1531-1534.
- 4) T. Honjo, H. Fuji, Y. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiohara, J. Shibata, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, R. Teranishi and M. Yoshimura: J. Japan Inst. Metals **66**(2002) 151-154.
- 5) Y. Tokunaga, H. Fuji, R. Teranishi, J. Matsuda, S. Asada, T. Honjo, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Goto and A. Yajima: Proc. of EUCAS2003 (to be published).
- 6) T. Muroga, T. Watanabe, S. Miyata, H. Iwai, Y. Yamada, Y. Shiohara, T. Kato, Y. Sugawara and T. Hirayama: Ext. Abst. of International Workshop on Coated Conductors for Applications (CCA2003), Orta S. Giulio, Italy (2003).
- 7) Y. Tokunaga, R. Teranishi, H. Fuji, J. Matsuda, T. Honjo, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Yamada, T. Goto, A. Yoshinaka and A. Yajima: Abstract of CSJ Conference **69**(2003) 13.
- 8) J. S. Matsuda, Y. Tokunaga, R. Teranishi, H. Fuji, A. Kaneko, S. Asada, T. Honjo, A. Yajima, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Izumi and Y. Shiohara: Physica C (to be published).
- 9) T. Kiss, M. Yasunaga, H. Tokutomi, M. Inoue and M. Takeo: Abstract of CSJ Conference **69**(2003) 5.