

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年7月17日(17.07.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/109211 A1

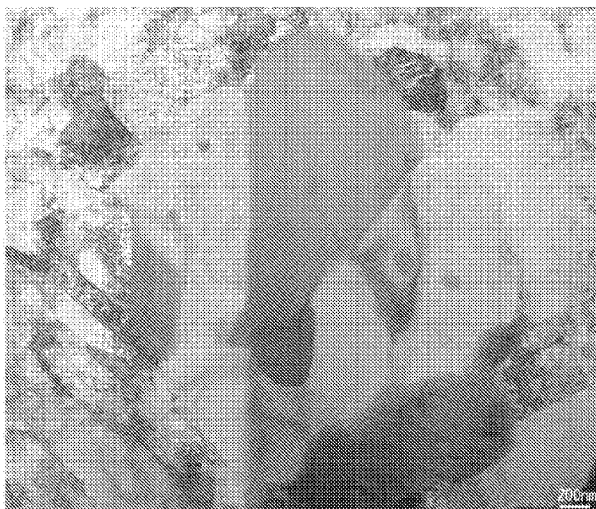
- (51) 国際特許分類:
C22C 9/00 (2006.01) H01B 5/02 (2006.01)
C22F 1/08 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
H01B 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084251
- (22) 国際出願日: 2013年12月20日(20.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-001941 2013年1月9日(09.01.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松永 裕隆(MATSUNAGA Hirotaka); 〒3640022 埼玉県北本市下石戸上1975-2 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Saitama (JP). 牧 一誠(MAKI Kazunari); 〒3640022 埼玉県北本市下石戸上1975-2 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: COPPER ALLOY FOR ELECTRONIC OR ELECTRICAL DEVICE, COMPONENT FOR ELECTRONIC OR ELECTRICAL DEVICE, AND TERMINAL

(54) 発明の名称: 電子・電気機器用銅合金、電子・電気機器用部品及び端子

[図3]



(57) Abstract: The present invention pertains to a copper alloy for an electronic or electrical device, a component for an electronic or electrical device, and a terminal. This copper alloy for an electronic or electrical device is characterized by: having a composition which contains 0.05 to 0.15 mass% of Zr, 0.001 to less than 0.08 mass% of Ca, less than 0.05 mass% of Pb, and less than 0.01 mass% of Bi with the balance consisting of Cu and unavoidable impurities; having a Zr/Ca ratio, namely [Zr content (mass%)]/[Ca content (mass%)], of 1.2 or more; comprising two-phase particles, each of which is composed of both a phase comprising Cu and Zr as main components and a phase comprising Cu and Ca as main components, and one-phase particles, each of which is composed of a phase comprising Cu and Zr as main components; and exhibiting a conductivity exceeding 88% IACS.

(57) 要約: 本発明は電子・電気機器用銅合金、電子・電気機器用部品及び端子に関し、本発明に係る電子電気機器用銅合金は、Zrの

含有量が0.05mass%以上0.15mass%以下、Caの含有量が0.001mass%以上0.08mass%未満、Pbの含有量が0.05mass%未満、Biの含有量が0.01mass%未満とされ、残部がCuおよび不可避免の不純物からなる組成を有し、Zrの含有量(mass%)とCaの含有量(mass%)との比Zr/Caが1.2以上とされており、CuとZrを主成分とする相とCuとCaを主成分とする相の2相により構成される2相粒子と、CuとZrが主成分である1相により構成される単相粒子と、を有するとともに、導電率が88%IACSを超えていることを特徴とする。

WO 2014/109211 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

電子・電気機器用銅合金、電子・電気機器用部品及び端子

技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置のコネクタや、その他の端子、電磁リレーの可動導電片、リードフレームなどの電子・電気機器用部品として使用される電子・電気機器用銅合金、それを用いた電子・電気機器用部品及び端子に関するものである。

本願は、2013年1月9日に、日本に出願された特願2013-001941号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、上述の電子・電気機器用部品においては、使用環境によって要求される特性が異なることから、それぞれの用途に応じて各種銅合金が使用されている。

ここで、コネクタ等の端子、リレー、リードフレーム等の電子・電気機器用部品は、例えば銅合金の板材に対してプレス打ち抜きを行い、さらに必要に応じて曲げ加工等が施されて製造されている。このため、上述の銅合金には、プレス打ち抜き等において、プレス金型の摩耗やバリの発生を抑制できるように、良好なせん断加工性も求められている。そこで、従来から、例えば特許文献1～3に示すように、せん断加工性を向上させた銅合金が提案されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、各種銅合金に、Pb, Bi, Ca, Sr, Ba, Teといった元素を添加することによりせん断加工性を向上させることが開示されている。

また、特許文献2には、Cu-Cr-Si-Zn-Sn系合金において、所定サイズの析出物を分散させることによりせん断加工性を向上させることが開示されている。

さらに、特許文献3には、Cu－Fe－P系合金において、Mg，Si，Cr，Ti，Zr，Al等の元素を添加し、これらの酸化物粒子を分散させることによりせん断加工性を向上させることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平10－195562号公報

特許文献2：特開2005－113180号公報

特許文献3：特開2006－200014号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、上述の電子・電気機器用部品において、特に高い導電率が要求される用途の場合には、CDA合金No. C15100（Cu－Zr系合金）が用いられている。このCu－Zr系合金は、析出硬化型の銅合金であり、90％IACS程度の高い導電率を維持したまま強度が向上されており、さらに耐熱性にも優れている。

しかしながら、Cu－Zr系合金は、高い導電率を確保するために純銅に近い組成を有しており、延性が高く、せん断加工性が良好ではなかった。詳述すると、プレス打ち抜きを行った際に、バリが発生し、寸法精度良く打ち抜きを行うことができないといった問題があった。さらに、金型の摩耗や打ち抜き屑の発生といった問題もあった。

[0006] 最近では、電子機器や電気機器等の小型化にともない、これら電子機器や電気機器等に使用されるコネクタ等の端子、リレー、リードフレーム等の電子・電気機器用部品の小型化及び薄肉化が図られている。このため、電子・電気部品を寸法精度良く成形する観点から、これら電子・電気部品を構成する材料として、さらにせん断加工性を向上させた銅合金が求められている。

[0007] ここで、特許文献1に開示されたように、Cu－Zr系合金に対して、Pb，Bi，Ca，Sr，Ba，Teといった元素を添加したのみでは、高い

導電率を維持しながら同時にせん断加工性を向上させるためには不十分であった。また、Pb、Bi、Teといった元素は、低融点金属であることから熱間加工性が大幅に劣化するおそれがあった。

また、特許文献2に開示された方法は、Cu-Cr-Si-Zn-Sn系合金に関するものであり、そのまま合金系が異なるCu-Zr系合金に適用しても、せん断加工性を向上させることはできなかった。

さらに、特許文献3に開示されたように、酸化物粒子を分散させることによりせん断加工性を向上させることが考えられるが、粗大な酸化物粒子が巻き込まれた場合には、その後の加工で断線や割れ等の不良となるおそれがあった。

このように、従来は、上述のCu-Zr系合金において、熱間加工性や冷間加工性、導電率を維持したまま、せん断加工性を向上させることができなかった。

[0008] 本発明は、以上のような事情を背景としてなされたものであって、特に高い導電率を有するとともにせん断加工性に優れ、コネクタ等の端子やリレー等の電子電気部品に適したCu-Zr系合金からなる電子・電気機器用銅合金、及び、この電子・電気機器用銅合金からなる電子・電気機器用部品及び端子を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0009] この課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、Cu-Zr系合金に少量のCaを添加するとともに製造条件を適正化することにより、Cu、Zr、Caからなる2相粒子を母相中に分散させ、これによって、高い導電率を維持したまま、せん断加工性を大幅に向上させることが可能であるとの知見を得た。

[0010] 本発明は、かかる知見に基づいてなされたものであって、本発明の電子・電気機器用銅合金は、Zrの含有量が0.05mass%以上0.15mass%以下、Caの含有量が0.001mass%以上0.08mass%未満、Pbの含有量が0.05mass%未満、Biの含有量が0.01m

mass%未満とされ、残部がCuおよび不可避免の不純物からなる組成を有し、Zrの含有量(mass%)とCaの含有量(mass%)との比Zr/Caが1.2以上とされており、CuとZrを主成分とする相とCuとCaを主成分とする相の2相により構成される2相粒子と、CuとZrが主成分である1相により構成される单相粒子と、を有するとともに、導電率が88% IACSを超えていることを特徴としている。

[0011] 上述の構成の電子・電気機器用銅合金によれば、CuとZrを主成分とする相とCuとCaを主成分とする相の2相により構成される2相粒子を有しているので、プレス打ち抜き等に代表されるせん断加工を実施した際に、この2相粒子が破壊の起点となり、せん断加工性が大幅に向上することになる。

また、CuとZrが主成分である1相により構成される单相粒子が析出しているので、析出硬化によって強度の向上を図ることができ、せん断加工性も向上させることが可能となる。

[0012] ここで、Zrの含有量が0.05mass%以上とされているので、上述の2相粒子及び单相粒子を十分に分散させることができ、せん断加工性の向上及び強度の向上を図ることができる。一方、Zrの含有量が0.15mass%以下とされているので、導電率が低下してしまうことを抑制することができるとともに、Zrの溶体化を確実に行うことで析出物を均一に分散させることができる。なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、Zrの含有量を0.06mass%以上0.14mass%以下の範囲内とすることが好ましい。

[0013] また、Caの含有量が0.001mass%以上とされているので、上述の2相粒子を確実に分散させることができ、せん断加工性の向上を図ることができる。一方、Caの含有量が0.08mass%未満とされているので、加工性を確保することができ、鋳造後の熱間加工および冷間加工における断線や割れ等の欠陥の発生を抑制できる。なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、Caの含有量を0.002mass%以上0.03m

a s s %以下の範囲内とすることが好ましい。

[0014] さらに、Z rの含有量 (m a s s %) とC aの含有量 (m a s s %) との比Z r / C aが1. 2以上とされているので、C uとZ rを主成分とする相とC uとC aを主成分とする相の2相により構成される2相粒子のみでなく、C uとZ rが主成分である1相により構成される単相粒子を確実に分散させることができる。

[0015] また、P bの含有量が0. 05 m a s s % (500 p p m) 未満およびB iの含有量が0. 01 m a s s % (100 p p m) 未満とされているので、低融点金属であるP bおよびB iの偏析による粒界強度の低下を抑制でき、熱間加工性を向上させることができる。

なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、P b、B iの含有量を0. 001 m a s s % (10 p p m) 以下、さらには0. 0005 m a s s % (5 p p m) 以下とすることが好ましい。

[0016] さらに、導電率が88% I A C Sを超えているので、上述の単相粒子が母相中に十分に析出していることになり、強度を確実に向上させることが可能となる。また、特に高い導電率が要求される電子・電気用部品の素材として使用することができる。なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、導電率を89% I A C S以上、さらには90% I A C S以上とすることが好ましい。

[0017] ここで、本発明の電子・電気機器用銅合金においては、前記2相粒子は、 Cu_5Zr または $Cu_{51}Zr_{14}$ の結晶構造を有する金属間化合物からなる相と、 Cu_5Ca の結晶構造を有する金属間化合物からなる相と、で構成されていることが好ましい。

この場合、鑄造工程において、C uの母相中に前記2相粒子が晶出し、この2相粒子がその後の加工工程を経てもC u中に残存するので、せん断加工性を確実に向上させることが可能となる。

[0018] また、本発明の電子・電気機器用銅合金においては、Sの含有量が0. 0005 m a s s %以下、Oの含有量が0. 0003 m a s s %以下とされて

いることが好ましい。

Sは、Zr、Caと反応して硫化物を形成し、Oは、Zr、Caと反応して酸化物を形成するため、Zr、Caが消費されてしまう。よって、S、Oの含有量を上述のように規定することにより、2相粒子および単相粒子を形成するために必要なZr、Caを確保でき、確実にせん断加工性の向上および強度の向上を図ることができる。

[0019] 本発明の電子・電気機器用部品及び端子は、上述の電子・電気機器用銅合金からなることを特徴としている。

この構成の電子・電気機器用部品（例えば、コネクタ等の端子、リレー、リードフレーム）、特にコネクタ等の端子は、導電率、強度、せん断加工性に優れているので、寸法精度に優れ、小型化及び薄肉化しても優れた特性を発揮することができる。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、特に高い導電率を有するとともにせん断加工性に優れ、コネクタ等の端子やリレー等の電子電気部品に適したCu-Zr系合金からなる電子・電気機器用銅合金、及び、この電子・電気機器用銅合金からなる電子・電気機器用部品及び端子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の一実施形態である電子・電気機器用銅合金の工程例を示すフローチャートである。

[図2]実施例におけるせん断加工性を評価する破断面割合の説明図である。

[図3]本発明例4における2相粒子のTEM観察写真である。

[図4A]本発明例4における単相粒子のTEM観察写真である。

[図4B]本発明例4における単相粒子のEDX分析結果である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下に、本発明の一実施形態である電子・電気機器用銅合金について説明する。

本実施形態である電子・電気機器用銅合金は、Zrの含有量が0.05m

mass%以上0.15mass%以下、Caの含有量が0.001mass%以上0.08mass%未満、Pbの含有量が0.05mass%未満、Biの含有量が0.01mass%未満とされ、残部がCuおよび不可避免的不純物からなる組成を有し、Zrの含有量(mass%)とCaの含有量(mass%)との比 Zr/Ca が1.2以上とされている。さらに、本実施形態では、Sの含有量が0.0005mass%以下、Oの含有量が0.0003mass%以下に規制されている。また、本実施形態である電子・電気機器用銅合金においては、導電率が88%IACSを超えるように構成されている。

[0023] そして、本実施形態である電子・電気機器用銅合金においては、CuとZrが主成分である1相により構成される单相粒子と、CuとZrを主成分とする相とCuとCaを主成分とする相の2相により構成される2相粒子と、を有している。なお、この单相粒子及び2相粒子における「主成分」とは、含有量が最大の成分及び二番目に多い成分を指す。例えば、单相粒子を構成する1相においては、CuとZrとが最大または二番目に多い成分となっている。

ここで、本実施形態においては、上述の2相粒子は、 Cu_5Zr または $Cu_{51}Zr_{14}$ の結晶構造を有する金属間化合物からなる相と、 Cu_5Ca の結晶構造を有する金属間化合物からなる相と、で構成されている。

以下に、これらの元素の含有量、導電率および組織を、前述のように規定した理由について説明する。

[0024] (Zr : 0.05mass%以上0.15mass%以下)

Zrは、Cuと結合して上述の单相粒子を形成してCu母相中に析出し、強度を向上させる作用効果を有する元素である。また、CaとともにCu中に添加されることにより、上述の2相粒子を形成し、せん断加工性を向上させる作用効果を有する元素である。

ここで、Zrの含有量が0.05mass%未満では、その作用効果を十分に奏功せしめることができない。一方、Zrの含有量が0.15mass

%を超えると、導電率が大幅に低下してしまうおそれがある。

このような理由から、Zrの含有量を0.05mass%以上0.15mass%以下に設定している。なお、Zrは活性元素であることから、酸化物や硫化物等となって介在物として巻き込まれ、その後の加工時に断線や割れ等の欠陥が発生するおそれがある。このような欠陥を防止する観点から、Zrの含有量を0.06mass%以上0.14mass%以下の範囲内とすることが好ましい。

[0025] (Ca : 0.001mass%以上0.08mass%未満)

Caは、ZrとともにCu中に添加されることにより、上述の2相粒子を形成し、せん断加工性を向上させる作用効果を有する元素である。

ここで、Caの含有量が0.001mass%未満では、その作用効果を十分に奏功せしめることができない。一方、Caの含有量が0.08mass%以上では、鋳造後の熱間および冷間加工において、断線や割れが生じるおそれがある。

このような理由から、Caの含有量を0.001mass%以上0.08mass%未満に設定している。なお、2相粒子を確実に分散させるとともに、鋳造後の加工性を確保するためには、Caの含有量を0.002mass%以上0.03mass%以下の範囲内とすることが好ましい。

[0026] (Zr/Ca : 1.2以上)

上述のように、ZrとCaをCu中に添加することにより2相粒子が形成されることになるため、Caと比較してZrの含有量が少ないと、CuとZrを主成分とする单相粒子が形成されなくなり、析出硬化による強度向上を図れなくなるおそれがある。

このような理由から、本実施形態では、Zrの含有量(mass%)とCaの含有量(mass%)との比Zr/Caを1.2以上に設定している。

[0027] (Pb : 0.05mass%未満/Bi : 0.01mass%未満)

PbおよびBiは、低融点金属として粒界等に偏析し、熱間加工性を大幅に劣化させる元素である。

そこで、本実施形態では、Pbの含有量を0.05mass%未満、Biの含有量を0.01mass%未満に規制することにより、熱間加工性を確保している。なお、熱間加工性の劣化を確実に防止するためには、Pb、Biの含有量を0.001mass%以下、さらには0.0005mass%以下とすることが好ましい。

[0028] (S:0.0005mass%未満/O:0.0003mass%未満)

Sは、ZrおよびCaと反応して硫化物を形成する元素である。また、Oは、ZrおよびCaと反応して酸化物を形成する元素である。よって、S、Oが多く存在すると、ZrおよびCaが、硫化物および酸化物として消費されてしまうことから、上述の2相粒子、単相粒子が不足し、せん断加工性の向上および強度の向上を図ることができなくなるおそれがある。

そこで、本実施形態では、Sの含有量を0.0005mass%未満、Oの含有量を0.0003mass%未満に規制している。

[0029] また、不可避不純物としては、例えばMg, Sn, Fe, Co, Al, Ag, Mn, B, P, Sr, Ba, Sc, Y, 希土類元素, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Ru, Os, Se, Te, Rh, Ir, Pd, Pt, Au, Zn, Cd, Ga, In, Li, Si, Ge, As, Sb, Ti, Tl, C, Ni, Be, N, H, Hg等が挙げられる。これらの不可避不純物は、総量で0.3mass%以下であることが望ましい。

[0030] (2相粒子)

2相粒子は、後述する鑄造工程S02において、Cuの母相中に晶出した粒子である。

この2相粒子は、CuとZrを主成分とする相とCuとCaを主成分とする相の2相により構成されており、本実施形態では、Cu₅ZrまたはCu₅₁Zr₁₄の結晶構造を有する金属間化合物からなる相と、Cu₅Caの結晶構造を有する金属間化合物からなる相とで構成されている。

この2相粒子は、せん断加工時に破壊の起点となることから、せん断加工性を向上させる作用を有する。

[0031] (单相粒子)

单相粒子は、CuとZrを主成分とする金属間化合物で構成されている。
单相粒子は、Cuの母相中に固溶したZrが析出したものであり、析出硬化により、高い導電率を維持しつつ、強度を向上させる作用を有する。

[0032] (導電率：88% IACS以上)

ZrがCuの母相中に固溶している場合には、導電率が大幅に低下することになる。そこで、本実施形態では、導電率が88% IACSを超えるように構成しているので、上述の单相粒子が十分に析出していることになり、確実に強度の向上を図ることができる。

なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、導電率を89% IACS以上、さらには90% IACS以上とすることが好ましい。

[0033] 次に、このような構成とされた本実施形態である電子機器用銅合金の製造方法について、図1に示すフロー図を参照して説明する。

[0034] (溶解工程S01)

まず、銅原料を溶解して得られた銅溶湯に、Zr、Caを添加して成分調整を行い、銅合金溶湯を製出する。なお、Zr、Caの添加には、Zr単体およびCa単体やCu-Zr母合金およびCu-Ca母合金等を用いることができる。また、ZrおよびCaを含む原料を銅原料とともに溶解してもよい。また、本合金のリサイクル材およびスクラップ材を用いてもよい。

銅溶湯は、純度が99.99質量%以上とされたいわゆる4NCuとすることが好ましい。また、溶解工程では、活性元素であるZrおよびCaの酸化等を抑制するために、真空炉、あるいは、不活性ガス雰囲気または還元性雰囲気とされた雰囲気炉を用いることが好ましい。

[0035] (鑄造工程S02)

そして、成分調整された銅合金溶湯を鑄型に注入して鑄塊を製出する。なお、量産を考慮した場合には、連続鑄造法または半連続鑄造法を用いることが好ましい。

ここで、本実施形態では、凝固時の冷却速度を5℃/sec未満に、好ま

しくは0. 1℃／sec以上5℃／sec未満の範囲内に設定している。

この鑄造工程S02により、CuとZrを主成分とする相とCuとCaを主成分とする相の2相により構成される2相粒子が、Cuの母相中に晶出することになる。

[0036] (熱処理工程S03)

次に、得られた鑄塊の均質化および溶体化のために熱処理を行う。鑄塊を800℃以上1080℃以下にまで加熱する熱処理を行うことで、鑄塊内において、Zrを均質に拡散させたり、Zrを母相中に固溶させたりするのである。この熱処理工程S03は、非酸化性または還元性雰囲気中で実施することが好ましい。

加熱後の冷却方法は、特に限定しないが、水焼入など冷却速度が200℃／min以上となる方法を採用することが好ましい。

なお、この熱処理工程S03においては、鑄造工程S02で晶出した2相粒子は、固溶したり拡散したりせずに、そのまま維持される。

[0037] (熱間圧延工程S04)

次に、粗加工の効率化と組織の均一化のために熱間圧延を実施する。加工方法は特に限定されないが、最終形状が板、条の場合は圧延を採用することが好ましい。線や棒の場合には押出や溝圧延、バルク形状の場合には鍛造やプレスを採用することが好ましい。熱間加工時の温度も特に限定されないが、500℃以上1050℃以下の範囲内とすることが好ましい。

なお、熱間圧延後の冷却方法は、特に限定しないが、水焼入など冷却速度が200℃／min以上となる方法を採用することが好ましい。

[0038] また、熱間圧延の後、溶体化の徹底、再結晶組織化または加工性向上のための軟化を目的として中間加工、中間熱処理を加えてもよい。この中間加工工程における温度条件は特に限定はないが、冷間または温間加工となる－200℃から200℃の範囲内とすることが好ましい。また、加工率は、最終形状に近似するように適宜選択されることになるが、最終形状を得るまでの中間熱処理工程の回数を減らすためには、20%以上とすることが好ましい。

。また、加工率を30%以上とすることがより好ましい。塑性加工方法は特に限定されないが、例えば圧延、線引き、押出、溝圧延、鍛造、プレス等を採用することができる。

中間熱処理の方法は特に限定はないが、好ましくは500℃以上1050℃以下の条件で、非酸化雰囲気または還元性雰囲気中で熱処理を行うことが好ましい。この中間加工、中間熱処理工程は繰り返し行ってもよい。

[0039] (仕上加工工程S05)

次に、上記の工程を施した材料を必要に応じて切断するとともに、表面に形成された酸化膜等を除去するために必要に応じて表面研削を行う。そして、所定の加工率で冷間加工を実施する。なお、この仕上加工工程S05における温度条件は特に限定はないが、-200℃から200℃の範囲内とすることが好ましい。また、加工率は、最終形状に近似するように適宜選択されることになるが、加工硬化によって強度を向上させるためには、加工率を30%以上とすることが好ましく、さらなる強度の向上を図る場合には、加工率を50%以上とすることがより好ましい。加工方法は特に限定されないが、最終形状が板、条の場合は圧延を採用することが好ましい。線や棒の場合には押出や溝圧延、バルク形状の場合には鍛造やプレスを採用することが好ましい。

[0040] (時効熱処理工程S06)

次に、仕上加工工程S05によって得られた仕上加工材に対して、強度、導電率の上昇のために、時効熱処理を実施する。この時効熱処理工程S06により、CuとZrが主成分である1相により構成される单相粒子が析出することになる。

ここで熱処理温度は特に限定しないが、最適なサイズの单相粒子を均一に分散析出させるために、250℃以上600℃以下の範囲内とすることが好ましい。

上述の仕上加工工程S05と時効熱処理工程S06とを、繰り返し実施してもよい。また強度向上のため、10%から70%の加工率で冷間圧延を加

えてもよい。さらに、調質や耐応力緩和特性、残留ひずみの除去のために熱処理を行ってもよい。なお、熱処理後の冷却方法は、特に限定しないが、水焼入など冷却速度が $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上となる方法を採用することが好ましい。

[0041] 以上のようにして、CuとZrを主成分とする相とCuとCaを主成分とする相の2相により構成される2相粒子と、CuとZrが主成分である1相により構成される単相粒子と、を有する電気・電子機器用銅合金が製出されることになる。

そして、本実施形態である電気・電子機器用銅合金を素材として、打ち抜き加工や曲げ加工等を施すことにより、例えばコネクタ等の端子、リレー、リードフレームといった電子・電気機器用部品が成形される。

[0042] 以上のような構成とされた本実施形態である電気・電子機器用銅合金によれば、CuとZrを主成分とする相とCuとCaを主成分とする相の2相により構成される2相粒子がCuの母相中に晶出しているので、プレス打ち抜き等のせん断加工を実施した際に、この2相粒子が破壊の起点となり、せん断加工性が大幅に向上することになる。よって、プレス打ち抜き等によって小型の電子・電気機器用部品を寸法精度良く成型することが可能となる。

[0043] また、CuとZrが主成分である1相により構成される単相粒子がCuの母相中に析出しているので、導電率および強度の向上を図ることができる。また、せん断加工性も併せて向上させることができる。

本実施形態では、導電率が $88\% \text{ IACS}$ を超えるように構成されているので、上述の単相粒子がCuの母相中に十分に析出していることになり、強度を確実に向上させることが可能となる。

[0044] さらに、本実施形態では、Zrの含有量が $0.05 \text{ mass}\%$ 以上 $0.15 \text{ mass}\%$ 以下の範囲内に設定されているので、上述の2相粒子及び単相粒子を十分に分散させてせん断加工性の向上及び強度の向上を図ることができるとともに、導電率の低下を抑えることができる。よって、高電率、強度、せん断加工性に優れた電気・電子機器用銅合金を得ることができる。

[0045] また、Caの含有量が0.001mass%以上0.08mass%未満の範囲内に設定されているので、上述の2相粒子を確実に分散させることができ、せん断加工性の向上を図ることができるとともに、熱間加工性および冷間加工性を確保することができる。

さらに、Zrの含有量(mass%)とCaの含有量(mass%)との比Zr/Caが1.2以上とされているので、2相粒子のみでなく、CuとZrを主成分とする单相粒子を確実に析出させることができ、強度の向上を図ることができる。

[0046] また、Pbの含有量が0.05mass%未満およびBiの含有量が0.01mass%未満とされているので、熱間加工性を確保することができる。

さらに、Sの含有量が0.0005mass%以下、Oの含有量が0.0003mass%以下とされているので、ZrおよびCaが、硫化物および酸化物として消費されてしまうことを抑制でき、上述の2相粒子及び单相粒子を十分に分散させることができる。

[0047] また、本実施形態においては、鑄造工程S02において、凝固時の冷却速度を5℃/sec未満に、好ましくは0.1℃/sec以上5℃/sec未満の範囲内に設定しているので、上述の2相粒子をCuの母相中に確実に晶出させることができ、せん断加工性を向上させることができる。

さらに、本実施形態においては、時効熱処理工程S06において、250℃以上600℃以下で時効熱処理を行うので、微細な单相粒子を均一に分散析出させることができ、強度の向上を図ることができる。

[0048] 以上、本発明の実施形態である電気・電子機器用銅合金について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、上述の実施形態では、電気・電子機器用銅合金の製造方法の一例について説明したが、製造方法は本実施形態に限定されることはなく、既存の製造方法を適宜選択して製造してもよい。

実施例

[0049] 以下に、本発明の効果を確認すべく行った確認実験の結果について説明する。

純度 99.99 質量%以上の無酸素銅 (ASTM B152 C10100) からなる銅原料を準備し、これを高純度グラファイト坩堝内に装入して、Ar ガス雰囲気とされた雰囲気炉内において高周波溶解した。得られた銅溶湯内に、各種添加元素を添加して表 1 に示す成分組成に調製し、断熱材 (イソウル) 鑄型に注湯して鑄塊を製出した。なお、凝固時の冷却速度を $1^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ とした。また、鑄塊の大きさは、厚さ約 20 mm × 幅約 20 mm × 長さ約 100 ~ 120 mm とした。

[0050] 得られた鑄塊に対して、Ar ガス雰囲気中において、均質化と溶体化のために表 2 に記載の温度条件で 4 時間の加熱を行う加熱工程を実施し、その後、水焼き入れを実施した。

熱処理後の鑄塊を切断するとともに、酸化被膜を除去するために表面研削を実施した。

[0051] その後、表 2 に記載された温度、加工率にて熱間圧延を行い、水焼き入れを実施した後、表 2 に記載された条件にて冷間圧延を実施し、厚さ約 0.5 mm × 幅約 20 mm の条材を製出した。

そして、得られた条材に対して、表 2 に記載された温度にて、所定の導電率となる時間まで時効熱処理を実施し、特性評価用条材を作成した。

[0052] (加工性評価)

加工性の評価として、前述の熱間圧延、冷間圧延時における耳割れの有無を観察した。

目視で耳割れが全くあるいはほとんど認められなかったものを「A」、長さ 1 mm 未満の小さな耳割れが発生したものを「B」、長さ 1 mm 以上 3 mm 未満の耳割れが発生したものを「C」、長さ 3 mm 以上の大きな耳割れが発生したものを「D」とした。耳割れの長さが 1 mm 以上 3 mm 未満である「C」は実用上問題がないと判断した。

なお、耳割れの長さとは、圧延材の幅方向端部から幅方向中央部に向かう耳割れの長さのことである。評価結果を表3に示す。

[0053] (機械的特性)

特性評価用条材からJIS Z 2201:1998(現在のJIS Z 2241:2011に対応し、JIS Z 2241:2011はISO 6892-1:2009に基づく)に規定される13B号試験片を採取し、JIS Z 2241:2011により引張強さを測定した。

なお、試験片は、引張試験の引張方向が特性評価用条材の圧延方向に対して平行になるように採取した。評価結果を表3に示す。

[0054] (導電率)

特性評価用条材から幅10mm×長さ60mmの試験片を採取し、4端子法によって電気抵抗を求めた。また、マイクロメータを用いて試験片の寸法測定を行い、試験片の体積を算出した。そして、測定した電気抵抗値と体積とから、導電率を算出した。なお、試験片は、その長手方向が特性評価用条材の圧延方向に対して平行になるように採取した。評価結果を表3に示す。

[0055] (せん断加工性)

特性評価用条材から金型で角孔(8mm×8mm)を多数打抜いて、図2に示される破断面割合(打ち抜きされた部分の板厚に対する破断面の割合)及びかえり高さの測定により評価を行った。打ち抜きの切口面においては、破断面とせん断面とが存在しており、せん断面の割合が少なく破断面の割合が多いほど、せん断加工性に優れることになる。

金型のクリアランスは0.02mmとし、50spm(stroke per minute)の打ち抜き速度により打ち抜きを行った。破断面割合、かえり高さの測定は穴抜き側の切口面を観察し、各測定箇所10点の平均を評価した。評価結果を表3に示す。

[0056] (粒子観察)

2相粒子の生成状態を確認するため、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用い、1000倍の視野(約20000 μm^2 /視野)で観察を行

った。

次に、2相粒子の密度（個／ μm^2 ）を調査するために、粒子の生成状態が特異ではない1000倍の視野の視野（約20000 μm^2 ／視野）を選び、その領域で、2000倍で連続した10視野（約5000 μm^2 ／視野）の撮影を行った。粒径については、長径（途中で粒界に接しない条件で粒内に最も長く引ける直線の長さ）と短径（長径と直角に交わる方向で、途中で粒界に接しない条件で最も長く引ける直線の長さ）の平均値とした。そして、粒径0.1 μm 以上の2相粒子の密度（個／ μm^2 ）を求めた。評価結果を表3に示す。

[0057] また、2相粒子の各相の結晶構造を確認するため、透過型電子顕微鏡（TEM：日立製作所製、HF-2000）を用いて粒子観察を実施し、EDX（エネルギー分散型X線分光法）分析及び電子線回折分析を実施した。本発明例4の観察結果を図3に示す。

電子線回折の結果、2相粒子が、主成分を Cu_5Zr （空間群F-43m（216））または $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ （空間群P6/m（175））とする金属間化合物の相と、主成分を Cu_5Ca （空間群P6/mmm（191））とする金属間化合物の相と、で構成されていることを確認した。

[0058] さらに、単相粒子の生成状態を確認するため、TEMおよびEDX分析装置（Kevex製、EDX分析装置Sigma）を用いて粒子観察を実施した。750,000倍（観察視野面積は約 $2 \times 10^4 \text{nm}^2$ ）で1nm以上50nm以下の粒径の単相粒子の観察を実施した。さらに、EDX（エネルギー分散型X線分光法）分析により、単相粒子の組成を分析した。本発明例4の観察結果を図4A及び図4Bに示す。

EDX分析の結果から、Cuの母相中に分散析出された単相粒子は、CuとZrによる粒子であることを確認した。

なお、図4A及び図4Bでの分析点1がCuとZrが主成分である1相により構成される単相粒子である。一方、分析点2は、本発明例4の電子・電気機器銅合金の母相を分析している。

[0059] [表1]

		合金成分組成							
		Zr mass%	Ca mass%	Zr/Ca	Pb mass ppm	Bi mass ppm	S mass ppm	O mass ppm	Cu
本発明例	1	0.053	0.0021	25.2	3.2	3.8	2	1	残
	2	0.098	0.0033	29.7	2.6	2.5	3	2	残
	3	0.146	0.0033	44.2	0.7	0.6	4	1	残
	4	0.103	0.0220	4.7	2.1	2.1	1	2	残
	5	0.143	0.0221	6.5	0.9	3.1	3	2	残
	6	0.106	0.0764	1.4	0.8	3.4	2	1	残
	7	0.143	0.0765	1.9	0.5	3.9	2	1	残
	8	0.052	0.0026	20.0	0.6	0.9	3	1	残
	9	0.051	0.0010	51.0	3.2	0.6	10	2	残
	10	0.053	0.0010	53.0	2.9	1.5	3	6	残
比較例	1	0.005	0.0211	0.2	0.8	0.7	4	2	残
	2	0.821	0.0231	35.6	1.2	2.7	3	1	残
	3	0.104	0.0002	520.0	1.3	3.6	2	1	残
	4	0.143	0.5110	0.3	0.6	1.2	1	2	残
	5	0.056	0.0030	18.7	990	0.9	2	2	残
	6	0.062	0.0034	18.2	4.2	950	2	2	残
	7	0.057	0.0024	23.8	3.3	1.2	3	1	残

[0060]

[表2]

		工程					
		熱処理	熱間加工			仕上加工	時効熱処理
		温度 (°C)	加工率 (%)	開始温度 (°C)	終了温度 (°C)	加工率 (%)	温度 (°C)
本 発 明 例	1	960	60	900	700	94	400
	2	960	60	900	700	94	400
	3	960	60	900	700	94	400
	4	960	60	900	700	94	400
	5	960	60	900	700	94	400
	6	960	60	900	700	94	400
	7	960	60	900	700	94	400
	8	960	60	900	700	94	400
	9	960	60	900	700	94	400
	10	960	60	900	700	94	400
比 較 例	1	960	60	900	700	94	400
	2	960	60	900	700	94	—
	3	960	60	900	700	94	400
	4	960	60	900	700	94	—
	5	960	60	900	700	—	—
	6	960	60	900	700	—	—
	7	960	60	900	700	94	400

[0061]

[表3]

		評価							
		熱間 加工 耳割れ	冷間 加工 耳割れ	導電率 (IACS%)	单相粒子 の有無	粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の 2相粒子 (個/ $10000\mu\text{m}^2$)	引張 強さ (MPa)	せん断加工性	
								破断面 割合 (%)	かえり 高さ (μm)
本発明例	1	A	B	96.4	有	3	422	26	6
	2	A	B	93.1	有	4	460	32	7
	3	A	B	91.2	有	5	455	32	6
	4	A	B	90.8	有	3	465	30	6
	5	A	B	90.9	有	6	465	39	4
	6	A	C	90.6	有	4	432	41	3
	7	B	C	90.5	有	6	468	52	4
	8	A	B	88.3	有	2	432	21	8
	9	B	A	92.1	有	2	401	19	9
	10	A	A	91.8	有	3	405	18	9
比較例	1	A	A	96.2	無	0	200	3	15
	2	B	D	—	—	—	—	—	—
	3	B	A	92.8	有	0	452	5	16
	4	B	D	—	—	—	—	—	—
	5	D	—	—	—	—	—	—	—
	6	D	—	—	—	—	—	—	—
	7	A	A	84.4	有	2	290	9	12

[0062] Zrの含有量が本発明の範囲よりも低い比較例1においては、粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の2相粒子がほとんど存在しておらず、破断面割合が低く、かつ、かえり高さも高くなっており、せん断加工性に劣ることが確認された。また、強度も不十分であった。

Caの含有量が本発明の範囲よりも低い比較例3においては、粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の2相粒子がほとんど存在しておらず、破断面割合が低く、かつ、かえり高さも高くなっており、せん断加工性に劣ることが確認された。

また、Zr、Caの含有量が本発明の範囲よりも高い比較例2、4においては、冷間圧延時に大きな耳割れが発生したため、加工が困難となったため作製を中止した。冷間加工性に劣ることが確認された。

[0063] Pb、Biの含有量が本発明の範囲よりも高い比較例5、6においては、熱間加工中に割れが発生し、加工が困難となったため作製を中止した。

導電率が本発明の範囲よりも低い比較例7においては、強度が不十分であった。

[0064] これに対して、本発明例1～10においては、熱間加工、冷間加工の際、いずれも3mm以上の大きな耳割れは発生しておらず、熱間加工性、冷間加工性が確保されている。また、いずれも粒径0.1μm以上の2相粒子が存在しており、破断面割合が高く、かつ、かえり高さも低くなっており、せん断加工性が向上していることが確認された。

[0065] 以上のことから、CuとZrを主成分とする相とCuとCaを主成分とする相の2相により構成される2相粒子と、CuとZrが主成分である1相により構成される单相粒子と、を有する本発明例によれば、高強度、高導電性、優れたせん断加工性を有し、電子電気部品に適した電子機器用銅合金を提供することができることが確認された。

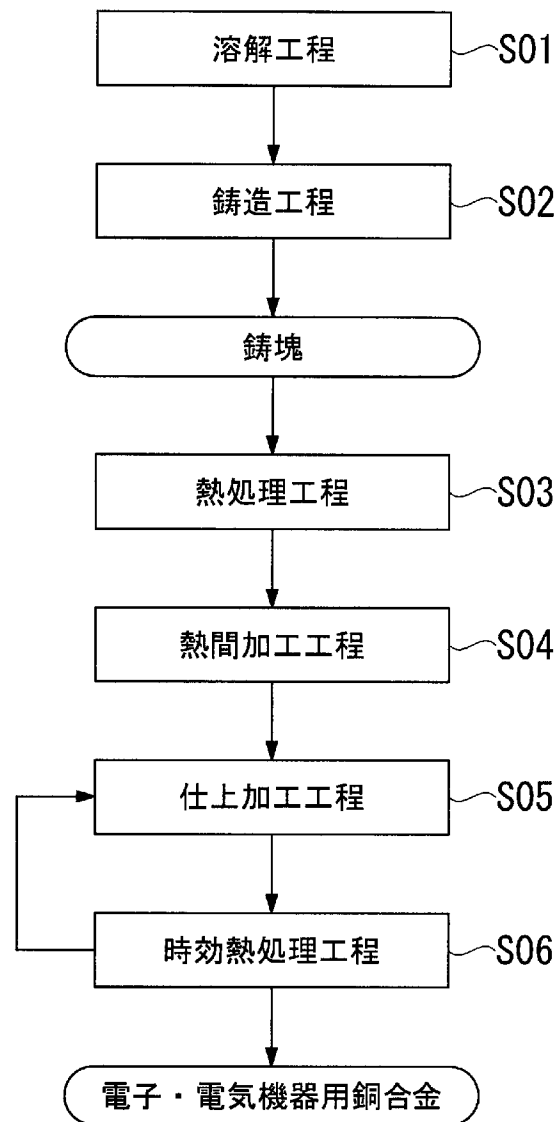
産業上の利用可能性

[0066] 本発明の電子・電気機器用銅合金は、優れた導電率、強度、せん断加工性を有するので、寸法精度に優れ、且つ小型化及び薄肉化しても優れた特性を発揮する電子・電気機器用部品及び端子を提供できる。また、本発明の電子・電気機器用部品及び端子によれば、電子・電気機器を小型化、軽量化できる。

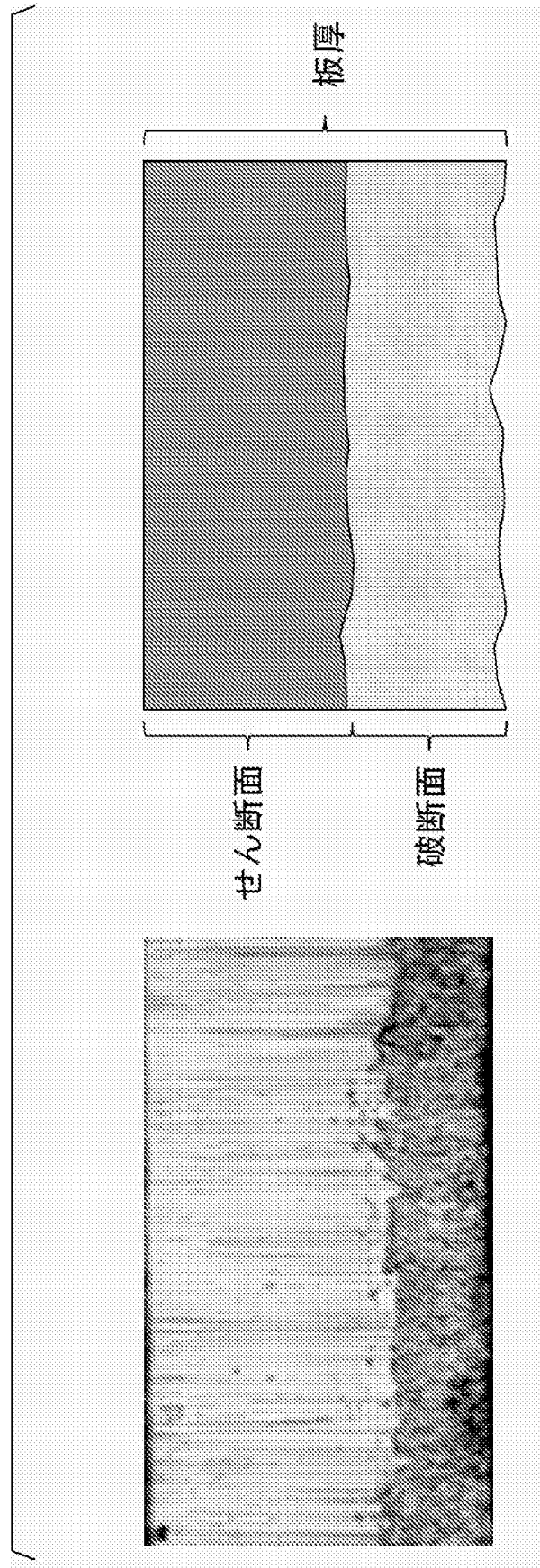
請求の範囲

- [請求項1] Zrの含有量が0.05mass%以上0.15mass%以下、
Caの含有量が0.001mass%以上0.08mass%未満、
Pbの含有量が0.05mass%未満、Biの含有量が0.01mass%未満とされ、残部がCuおよび不可避免の不純物からなる組成を有し、
 Zrの含有量(mass%)とCaの含有量(mass%)との比Zr/Caが1.2以上とされており、
 CuとZrを主成分とする相とCuとCaを主成分とする相の2相により構成される2相粒子と、CuとZrが主成分である1相により構成される単相粒子と、を有するとともに、
 導電率が88%IACSを超えていることを特徴とする電子・電気機器用銅合金。
- [請求項2] 請求項1に記載の電子・電気機器用銅合金において、
 前記2相粒子は、Cu₅ZrまたはCu₅₁Zr₁₄の結晶構造を有する金属間化合物からなる相と、Cu₅Caの結晶構造を有する金属間化合物からなる相と、で構成されていることを特徴とする電子・電気機器用銅合金。
- [請求項3] 請求項1または請求項2に記載の電子・電気機器用銅合金において、
 、
 Sの含有量が0.0005mass%以下、Oの含有量が0.0003mass%以下とされていることを特徴とする電子・電気機器用銅合金。
- [請求項4] 請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の電子機器用銅合金からなること特徴とする電子・電気機器用部品。
- [請求項5] 請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の電子機器用銅合金からなること特徴とする端子。

[図1]



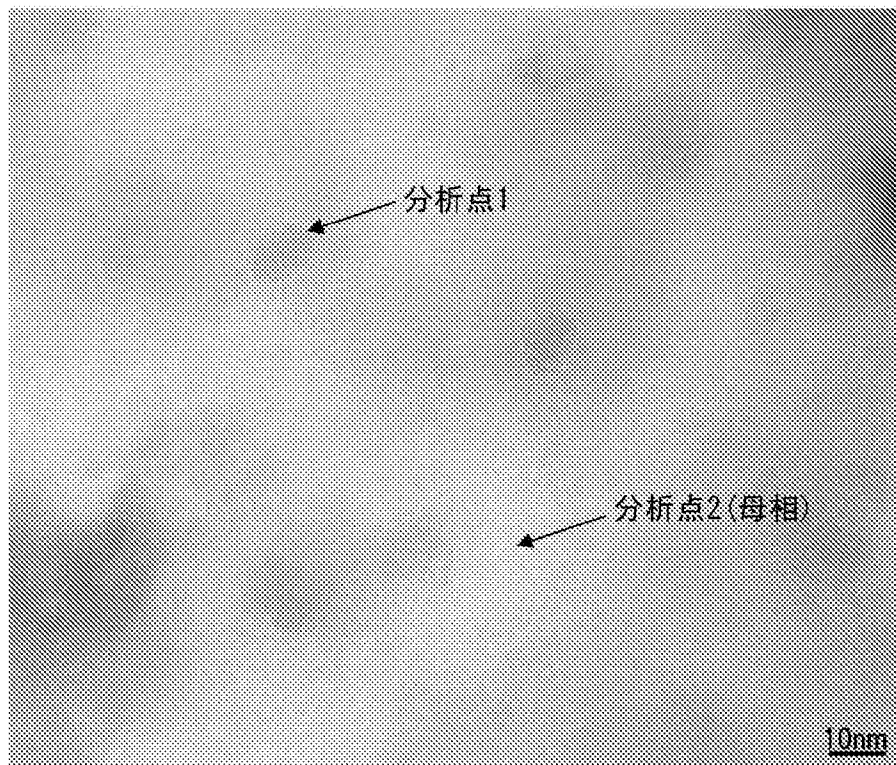
[図2]



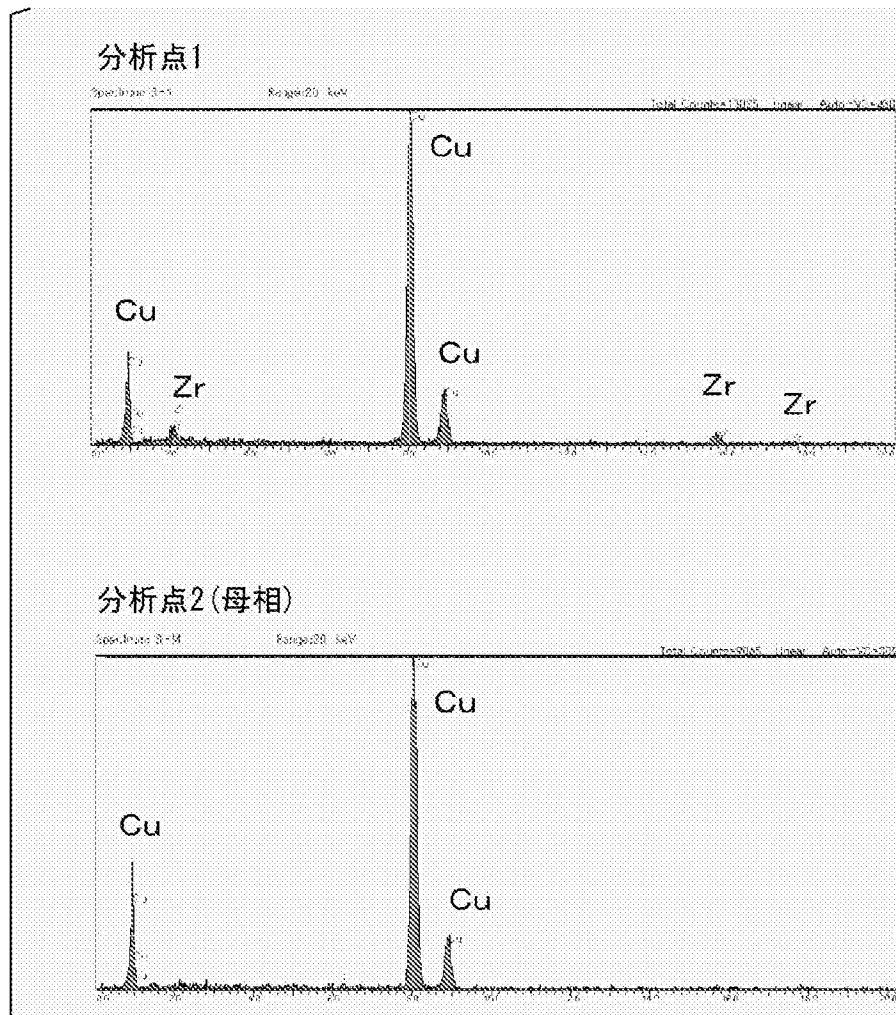
[図3]



[図4A]



[図4B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/00(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, H01B1/02(2006.01)i, H01B5/02(2006.01)i, C22F1/00(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)

C22C9/00, C22F1/08, H01B1/02, H01B5/02, C22F1/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 10-195562 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 28 July 1998 (28.07.1998), claim 3; paragraphs [0039], [0051] to [0055] (Family: none)	1-5
A	JP 2007-126687 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 24 May 2007 (24.05.2007), claim 1; paragraphs [0011] to [0013], [0018] to [0026] (Family: none)	1-5



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 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
21 February, 2014 (21.02.14)

Date of mailing of the international search report
04 March, 2014 (04.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084251

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-058029 A (Mitsubishi Shindoh Co., Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), claim 1; paragraphs [0002] to [0006], [0020] to [0022] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C9/00(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, H01B1/02(2006.01)i, H01B5/02(2006.01)i, C22F1/00(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（I P C））

Int.Cl. C22C9/00, C22F1/08, H01B1/02, H01B5/02, C22F1/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 10-195562 A（古河電気工業株式会社）1998.07.28, 請求項3、段落【0039】、【0051】－【0055】 （ファミリーなし）	1-5
A	JP 2007-126687 A（日鉱金属株式会社）2007.05.24, 請求項1、段落【0011】－【0013】、【0018】－ 【0026】（ファミリーなし）	1-5

☒ 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」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

2 1 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

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）

川村 裕二

4 K

3 3 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

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
A	JP 2011-058029 A (三菱伸銅株式会社) 2011. 03. 24, 請求項 1、段落【0002】－【0006】、【0020】－ 【0022】 (ファミリーなし)	1-5