

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-197811

(P2017-197811A)

(43) 公開日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
B22F 3/11 (2006.01)	B22F	3/11	C	4K018
C22C 1/04 (2006.01)	C22C	1/04	A	5G301
B22F 7/08 (2006.01)	B22F	7/08	A	5H017
B22F 1/00 (2006.01)	B22F	1/00	C	
H01B 1/02 (2006.01)	H01B	1/02	A	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-89358 (P2016-89358)
 (22) 出願日 平成28年4月27日 (2016.4.27)

(71) 出願人 000006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100175802
 弁理士 寺本 光生
 (74) 代理人 100149548
 弁理士 松沼 泰史
 (74) 代理人 100142424
 弁理士 細川 文広
 (74) 代理人 100140774
 弁理士 大浪 一徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅多孔質体、銅多孔質複合部材、銅多孔質体の製造方法、及び、銅多孔質複合部材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 気孔率が高い場合であっても、十分な導電性及び熱伝導性を有し、導電部材及び伝熱部材として特に適した銅多孔質体、この銅多孔質体が部材本体に接合された銅多孔質複合部材、銅多孔質体の製造方法、及び、銅多孔質複合部材の製造方法を提供する。

【解決手段】 三次元網目構造の骨格部を有する銅多孔質体であって、気孔率が50%以上90%以下の範囲内とされ、4端子法によって測定された前記銅多孔質体の導電率を、前記銅多孔質体の見掛け密度比で除することによって規定される気孔率規格化導電率 σ_N が20% IACS以上とされていることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

三次元網目構造の骨格部を有する銅多孔質体であって、
気孔率が 50% 以上 90% 以下の範囲内とされ、

4 端子法によって測定された前記銅多孔質体の導電率を、前記銅多孔質体の見掛け密度比で除することによって規定される気孔率規格化導電率 κ_N が 20% IACS 以上とされていることを特徴とする銅多孔質体。

【請求項 2】

前記骨格部の表面に、酸化還元層が形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の銅多孔質体。

【請求項 3】

前記骨格部は、銅又は銅合金からなる銅粉末および銅繊維の少なくとも一方又は両方の焼結体とされていることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の銅多孔質体。

【請求項 4】

前記銅繊維は、直径 R が 0.02 mm 以上 1.0 mm 以下の範囲内とされ、長さ L と直径 R との比 L/R が 4 以上 2500 以下の範囲内とされていることを特徴とする請求項 3 に記載の銅多孔質体。

【請求項 5】

前記銅粉末および銅繊維の少なくとも一方又は両方の結合部は、互いの表面に形成された酸化還元層同士が一体に結合していることを特徴とする請求項 3 又は請求項 4 に記載の銅多孔質体。

【請求項 6】

部材本体と、請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載の銅多孔質体との接合体からなることを特徴とする銅多孔質複合部材。

【請求項 7】

前記部材本体のうち前記銅多孔質体との接合面が銅又は銅合金で構成され、前記銅多孔質体と前記部材本体との接合部が焼結層とされていることを特徴とする請求項 6 に記載の銅多孔質複合部材。

【請求項 8】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の銅多孔質体を製造する銅多孔質体の製造方法であって、
三次元網目構造の骨格部に対して、酸化雰囲気中で保持温度 500 以上 1050 以下の条件で酸化処理を行うとともに、還元雰囲気中で保持温度 500 以上 1050 以下の条件で還元処理を行うことにより、気孔率規格化導電率 κ_N を 20% IACS 以上とすることを特徴とする銅多孔質体の製造方法。

【請求項 9】

請求項 3 から請求項 5 のいずれか一項に記載の銅多孔質体を製造する銅多孔質体の製造方法であって、

前記銅粉末および前記銅繊維の少なくとも一方又は両方を、酸化雰囲気中で保持温度 500 以上 1050 以下の条件で酸化処理を行うとともに還元雰囲気中で保持温度 500 以上 1050 以下の条件で還元処理を行うことにより、前記銅粉末および前記銅繊維の少なくとも一方又は両方の焼結体からなる前記骨格部を形成するとともに、気孔率規格化導電率 κ_N を 20% IACS 以上とすることを特徴とする銅多孔質体の製造方法。

【請求項 10】

部材本体と、請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載の銅多孔質体の接合体からなる銅多孔質複合部材の製造方法であって、

請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載の銅多孔質体と、前記部材本体とを接合する接合工程を備えていることを特徴とする銅多孔質複合部材の製造方法。

【請求項 11】

前記部材本体のうち前記銅多孔質体が接合される接合面は、銅又は銅合金で構成されており、前記接合工程は、前記銅多孔質体と前記部材本体とを焼結によって接合することを

10

20

30

40

50

特徴とする請求項 10 に記載の銅多孔質複合部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅又は銅合金からなる銅多孔質体、及び、この銅多孔質体が部材本体に接合されてなる銅多孔質複合部材、銅多孔質体の製造方法、及び、銅多孔質複合部材の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

上述の銅多孔質体及び銅多孔質複合部材は、例えば各種電池における電極及び集電体、熱交換器用部材、ヒートパイプ等として使用されている。

10

例えば、特許文献 1 には三次元網目状構造体をなす金属焼結体（銅多孔質焼結体）の製造方法として、加熱により焼失する材質から成る三次元網目状構造体（例えばウレタンフォーム、ポリエチレンフォーム等連続気泡を持つ合成樹脂発泡体、天然繊維クロス、人造繊維クロス等）の骨格に粘着剤を塗布し、金属粉状物を被着した成形体を用いる方法や、加熱により焼失する材質から成り、かつ三次元網目状構造体を形成することができる材料（例えばパルプや羊毛繊維）に金属粉状物を抄き込んだシート状成形体を用いる方法等が開示されている。

また、特許文献 2 には、銅繊維を加圧下において通電加熱を行うことにより多孔質材料を得る方法が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開平 08 - 145592 号公報

【特許文献 2】特許第 3735712 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、上述の銅多孔質体においては、高い気孔率とオープンセル構造を有することと合わせて、電極及び集電体等の導電部材として用いる場合には優れた導電性が要求され、熱交換器用部材、ヒートパイプ等の伝熱部材として用いる場合には優れた熱伝導性が要求される。

30

特許文献 1 及び特許文献 2 に記載された銅多孔質体においては、導電性及び熱伝導性について考慮されておらず、特に気孔率が高い場合には、銅粉もしくは銅繊維同士の接合が不十分となり、結果として導電性及び熱伝導性が不十分となるおそれがあった。

【0005】

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、気孔率が高い場合であっても、十分な導電性及び熱伝導性を有し、導電部材及び伝熱部材として特に適した銅多孔質体、この銅多孔質体が部材本体に接合された銅多孔質複合部材、銅多孔質体の製造方法、及び、銅多孔質複合部材の製造方法を提供することを目的としている。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

このような課題を解決して、前記目的を達成するために、本発明の銅多孔質体は、三次元網目構造の骨格部を有する銅多孔質体であって、気孔率が 50% 以上 90% 以下の範囲内とされ、4 端子法によって測定された前記銅多孔質体の導電率を、前記銅多孔質体の見掛け密度比で除することによって規定される気孔率規格化導電率 σ_N が 20% IACS 以上とされていることを特徴としている。

【0007】

この構成の銅多孔質体によれば、気孔率が 50% 以上 90% 以下の範囲内と高い場合でも、4 端子法によって測定された前記銅多孔質体の導電率を前記銅多孔質体の見掛け密度

50

比で除することによって規定される気孔率規格化導電率 N が 20% IACS 以上とされているので、導電性に優れており、導電部材に特に適している。また、熱伝導は、電気伝導と同様に自由電子が担うことから、導電性が確保されると同時に熱伝導性も確保されることになる。よって、本発明の銅多孔質体は、熱伝導性にも優れ、伝熱部材に特に適している。

【0008】

ここで、本発明の銅多孔質体においては、前記骨格部の表面に、酸化還元層が形成されていることが好ましい。

この場合、前記骨格部の表面に酸化還元層が形成されているので、表面に凹凸が形成されて比表面積が大きくなり、例えば多孔体骨格表面を介した熱交換効率等の各種特性を大幅に向上させることが可能となる。また、酸化還元処理を行うことで、気孔率規格化導電率 N をさらに向上させることができる。

【0009】

また、本発明の銅多孔質体においては、前記骨格部は、銅又は銅合金からなる銅粉末および銅繊維の少なくとも一方又は両方の焼結体とされていてもよい。

この場合、銅又は銅合金からなる銅粉末および銅繊維の充填率を調整することで、気孔率 50% 以上 90% 以下の範囲内の銅多孔質体を得ることができる。

【0010】

さらに、本発明の銅多孔質体においては、前記銅繊維は、直径 R が 0.02 mm 以上 1.0 mm 以下の範囲内とされ、長さ L と直径 R との比 L/R が 4 以上 2500 以下の範囲内とされていることが好ましい。

この場合、銅繊維の直径 R が 0.02 mm 以上 1.0 mm 以下の範囲内とされ、長さ L と直径 R との比 L/R が 4 以上 2500 以下の範囲内とされているので、銅繊維同士の間には十分な空隙が確保されるとともに、焼結時における収縮率を抑えることができ、気孔率を高くすることが可能となり、さらに寸法精度に優れている。

【0011】

また、本発明の銅多孔質体においては、前記銅粉末および銅繊維の少なくとも一方又は両方の結合部は、互いの表面に形成された酸化還元層同士が一体に結合していることが好ましい。

この場合、前記銅粉末および銅繊維の少なくとも一方又は両方の結合部において酸化還元層同士が一体に結合していることから、結合強度に優れている。また、銅繊維及び銅粉末同士が強固に結合することになり、導電性、熱伝導性も向上させることができる。

【0012】

本発明の銅多孔質複合部材は、部材本体と、上述の銅多孔質体との接合体からなることを特徴としている。

この構成の銅多孔質複合部材によれば、導電性及び熱伝導性に優れた銅多孔質体と部材本体との接合体とされていることから、銅多孔質複合部材として、優れた導電性及び熱伝導性を発揮することができる。

【0013】

ここで、本発明の銅多孔質複合部材においては、前記部材本体のうち前記銅多孔質体との接合面が銅又は銅合金で構成され、前記銅多孔質体と前記部材本体との接合部が焼結層とされていることが好ましい。

この場合、前記銅多孔質体と前記部材本体との接合部が焼結層とされているので、前記銅多孔質体と前記部材本体とが強固に接合されることになり、銅多孔質複合部材として優れた強度、導電性及び熱伝導性等を得ることができる。

【0014】

また、本発明の銅多孔質体の製造方法は、上述の銅多孔質体を製造する銅多孔質体の製造方法であって、三次元網目構造の骨格部に対して、酸化雰囲気中で保持温度 500 以上 1050 以下の条件で酸化処理を行うとともに、還元雰囲気中で保持温度 500 以上 1050 以下の条件で還元処理を行うことにより、気孔率規格化導電率 N を 20% I A

10

20

30

40

50

CS以上とすることを特徴としている。

【0015】

この構成の銅多孔質体の製造方法によれば、三次元網目構造の骨格部に対して、上述の条件で酸化処理及び還元処理を行うことで、導電性を向上させて、気孔率規格化導電率 N を20% IACS以上とすることができる。

【0016】

また、本発明の銅多孔質体の製造方法は、上述の銅多孔質体を製造する銅多孔質体の製造方法であって、前記銅粉末および前記銅繊維の少なくとも一方又は両方を、酸化雰囲気保持温度500以上1050以下の条件で酸化処理を行うとともに還元雰囲気で保持温度500以上1050以下の条件で還元処理を行うことにより、前記銅粉末および前記銅繊維の少なくとも一方又は両方の焼結体からなる前記骨格部を形成するとともに、気孔率規格化導電率 N を20% IACS以上とすることを特徴としている。

10

【0017】

この構成の銅多孔質体の製造方法によれば、前記銅粉末および前記銅繊維の少なくとも一方又は両方を、上述の条件で酸化処理及び還元処理を行うことで、前記銅粉末および前記銅繊維の少なくとも一方又は両方の焼結体からなる前記骨格部を形成することができ、焼結体からなる銅多孔質体を得ることができる。また、導電性を向上させて、気孔率規格化導電率 N を20% IACS以上とすることができる。

【0018】

本発明の銅多孔質複合部材の製造方法は、部材本体と銅多孔質体との接合体からなる銅多孔質複合部材を製造する銅多孔質複合部材の製造方法であって、上述の銅多孔質体の製造方法によって製造された銅多孔質体と、前記部材本体とを接合する接合工程を備えていることを特徴とする。

20

【0019】

この構成の銅多孔質複合部材の製造方法によれば、上述の銅多孔質体の製造方法によって製造された銅多孔質体を備えることになり、導電性及び熱伝導性に優れた銅多孔質複合部材を製造することが可能となる。なお、部材本体としては、例えば、板、棒、管等が挙げられる。

【0020】

ここで、本発明の銅多孔質複合部材の製造方法においては、前記部材本体のうち前記銅多孔質体が接合される接合面は、銅又は銅合金で構成されており、前記銅多孔質体と前記部材本体とを焼結によって接合することが好ましい。

30

この場合、前記部材本体と前記銅多孔質体とを焼結によって一体化することができ、特性の安定性に優れた銅多孔質複合部材を製造することが可能となる。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、気孔率が高い場合であっても、十分な導電性及び熱伝導性を有し、導電部材及び伝熱部材として特に適した銅多孔質体、この銅多孔質体が部材本体に接合された銅多孔質複合部材、銅多孔質体の製造方法、及び、銅多孔質複合部材の製造方法を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明の第一の実施形態である銅多孔質体の拡大模式図である。

【図2】図1に示す銅多孔質体の製造方法の一例を示すフロー図である。

【図3】図1に示す銅多孔質体を製造する製造工程を示す説明図である。

【図4】本発明の第二の実施形態である銅多孔質複合部材の外観説明図である。

【図5】図4に示す銅多孔質複合部材の製造方法の一例を示すフロー図である。

【図6】本発明の他の実施形態である銅多孔質複合部材の外観図である。

【図7】本発明の他の実施形態である銅多孔質複合部材の外観図である。

【図8】本発明の他の実施形態である銅多孔質複合部材の外観図である。

50

【図 9】本発明の他の実施形態である銅多孔質複合部材の外観図である。

【図 10】本発明の他の実施形態である銅多孔質複合部材の外観図である。

【図 11】本発明の他の実施形態である銅多孔質複合部材の外観図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下に、本発明の実施形態である銅多孔質体、銅多孔質複合部材、銅多孔質体の製造方法、及び、銅多孔質複合部材の製造方法について、添付した図面を参照して説明する。

【0024】

(第一の実施形態)

まず、本発明の第一の実施形態である銅多孔質体 10 について、図 1 から図 3 を参照して説明する。

本実施形態である銅多孔質体 10 は、図 1 に示すように、複数の銅繊維 11 が焼結された骨格部 12 を有している。

【0025】

ここで、銅繊維 11 は、銅又は銅合金からなり、直径 R が 0.02 mm 以上、1.0 mm 以下の範囲内とされ、長さ L と直径 R との比 L/R が 4 以上、2500 以下の範囲内とされている。本実施形態では、銅繊維 11 は、例えば C1020 (無酸素銅) で構成されている。

なお、本実施形態では、銅繊維 11 には、ねじりや曲げ等の形状付与が施されている。また、本実施形態である銅多孔質体 10 においては、その見掛け密度比 D_A が銅繊維 11 の真密度 D_T の 0.50 以下とされている。銅繊維 11 の形状については、前記見掛け密度比 D_A が銅繊維 11 の真密度 D_T の 0.50 以下となる限りにおいて、直線状、曲線状など任意であるが、銅繊維 11 の少なくとも一部に、ねじり加工や曲げ加工等により所定の形状付与加工をされたものを用いると、繊維同士の間空隙形状を立体的かつ等方的に形成させることができ、その結果、銅多孔質体 10 の伝熱特性及び導電性等の各種特性の等方性向上に繋がる。

【0026】

なお、銅繊維 11 は、引き抜き法、コイル切削法、ワイヤ切削法、溶融紡糸法などにより、所定の円換算径 R に調整され、これをさらに所定の L/R を満たすように長さを調整して切断することにより、製造される。

ここで、円換算径 R とは、各繊維の断面積 A を元に算出される値であり、断面形状に関わらず真円であると仮定し、以下の式により定義されるものである。

$$R = (A / \pi)^{1/2} \times 2$$

【0027】

また、本実施形態である銅多孔質体 10 においては、骨格部 12 (銅繊維 11) の表面に酸化還元層が形成されており、銅繊維 11、11 同士の結合部においては、互いの表面に形成された酸化還元層同士が一体に結合している。

なお、この酸化還元層は、ポーラスな構造とされており、骨格部 12 (銅繊維 11) の表面に微細な凹凸を生じさせている。これにより、銅多孔質体 10 全体の比表面積が 0.01 m²/g 以上とされている。

【0028】

そして、本実施形態である銅多孔質体 10 においては、気孔率 P が 50% 以上 90% 以下の範囲内とされ、4 端子法によって測定された銅多孔質体 10 の導電率 ρ_p を、銅多孔質体 10 の見掛け密度比 D_A で除することによって規定される気孔率規格化導電率 ρ_N (% IACS) が 20% IACS 以上とされている。なお、気孔率規格化導電率 ρ_N は、見掛け密度比 D_A 、気孔率 P は、それぞれ以下の式で算出される。

$$\rho_N = \rho_p \times (1 / D_A)$$

$$D_A = m / (V \times D_T)$$

$$P (\%) = (1 - (m / (V \times D_T))) \times 100$$

ここで、m: 銅多孔質体 10 の質量 (g)、V: 銅多孔質体 10 の体積 (cm³)、D

10

20

30

40

50

τ : 銅多孔質体 10 を構成する銅繊維 11 の真密度 (g / cm^3)

【 0 0 2 9 】

次に、本実施形態である銅多孔質体 10 の製造方法について、図 2 のフロー図及び図 3 の工程図等を参照して説明する。

まず、図 3 に示すように、銅繊維 11 を、散布機 31 からステンレス製容器 32 内に向けて散布して嵩充填し、銅繊維 11 を積層する (銅繊維積層工程 S 0 1) 。

ここで、この銅繊維積層工程 S 0 1 では、充填後の嵩密度 D_p が銅繊維 11 の真密度 D_τ の 50 % 以下となるように複数の銅繊維 11 を積層配置する。なお、本実施形態では、銅繊維 11 にねじり加工や曲げ加工等の形状付与加工が施されているので、積層時に銅繊維 11 同士の間立体的かつ等方的な空隙が確保されることになる。

10

【 0 0 3 0 】

次に、ステンレス製容器 32 内に嵩充填された銅繊維 11 を酸化還元処理する (酸化還元処理工程 S 0 2) 。

この酸化還元処理工程 S 0 2 においては、図 2 及び図 3 に示すように、銅繊維 11 の酸化処理を行う酸化処理工程 S 2 1 と、酸化処理された銅繊維 11 を還元して焼結する還元処理工程 S 2 2 と、を備えている。

【 0 0 3 1 】

本実施形態では、図 3 に示すように、銅繊維 11 が充填されたステンレス製容器 32 を加熱炉 33 内に装入し、酸化雰囲気中で加熱して銅繊維 11 を酸化処理する (酸化処理工程 S 2 1) 。この酸化処理工程 S 2 1 により、銅繊維 11 の表面に、例えば厚さ $1 \mu m$ 以上、 $100 \mu m$ 以下の酸化物層が形成される。

20

本実施形態における酸化処理工程 S 2 1 の条件は、保持温度が 500 以上、 1050 以下、保持時間が 5 分以上、 300 分以下の範囲内とされている。

【 0 0 3 2 】

ここで、酸化処理工程 S 2 1 における保持温度が 500 未満の場合には、銅繊維 11 の表面に酸化物層が十分に形成されないおそれがある。一方、酸化処理工程 S 2 1 における保持温度が 1050 を超える場合には、銅繊維 11 の内部にまで酸化が進行してしまうおそれがある。

以上のことから、本実施形態においては、酸化処理工程 S 2 1 における保持温度を 500 以上、 1050 以下に設定している。なお、銅繊維 11 の表面に酸化物層を確実に形成するためには、酸化処理工程 S 2 1 における保持温度の下限を 600 以上、保持温度の上限を 1000 以下、とすることが好ましい。

30

【 0 0 3 3 】

また、酸化処理工程 S 2 1 における保持時間が 5 分未満の場合には、銅繊維 11 の表面に酸化物層が十分に形成されないおそれがある。一方、酸化処理工程 S 2 1 における保持時間が 300 分を超える場合には、銅繊維 11 の内部にまで酸化が進行してしまうおそれがある。

以上のことから、本実施形態においては、酸化処理工程 S 2 1 における保持時間を 5 分以上、 300 分以下の範囲内に設定している。なお、銅繊維 11 の表面に酸化物層を確実に形成するためには、酸化処理工程 S 2 1 における保持時間の下限を 10 分以上とすることが好ましい。また、銅繊維 11 の内部にまで酸化することを確実に抑制するためには、酸化処理工程 S 2 1 における保持時間の上限を 100 分以下とすることが好ましい。

40

【 0 0 3 4 】

次に、本実施形態では、図 3 に示すように、酸化処理工程 S 2 1 を実施した後、銅繊維 11 が充填されたステンレス製容器 32 を加熱炉 34 内に装入し、還元雰囲気中で加熱して、酸化された銅繊維 11 を還元処理して酸化還元層を形成するとともに、銅繊維 11 同士を結合して骨格部 12 を形成する (還元処理工程 S 2 2) 。

本実施形態における還元処理工程 S 2 2 の条件は、雰囲気がアルゴンと水素の混合ガス雰囲気、保持温度が 500 以上、 1050 以下、保持時間が 5 分以上、 300 分以下の範囲内とされている。

50

【 0 0 3 5 】

ここで、還元処理工程 S 2 2 における保持温度が 5 0 0 未満の場合には、銅繊維 1 1 の表面に形成された酸化物層を十分に還元できないおそれがある。一方、還元処理工程 S 2 2 における保持温度が 1 0 5 0 を超える場合には、銅の融点近傍にまで加熱されることになり、強度及び気孔率の低下がおこるおそれがある。

以上のことから、本実施形態においては、還元処理工程 S 2 2 における保持温度を 5 0 0 以上、1 0 5 0 以下に設定している。なお、銅繊維 1 1 の表面に形成された酸化物層を確実に還元するためには、還元処理工程 S 2 2 における保持温度の下限を 6 0 0 以上とすることが好ましい。また、強度及び気孔率の低下を確実に抑制するためには、還元処理工程 S 2 2 における保持温度の上限を 1 0 0 0 以下とすることが好ましい。

10

【 0 0 3 6 】

また、還元処理工程 S 2 2 における保持時間が 5 分未満の場合には、銅繊維 1 1 の表面に形成された酸化物層を十分に還元できないおそれがあるとともに、焼結が不十分となるおそれがある。一方、還元処理工程 S 2 2 における保持時間が 3 0 0 分を超える場合には、焼結による熱収縮が大きくなるとともに強度が低下するおそれがある。

以上のことから、本実施形態においては、還元処理工程 S 2 2 における保持時間を 5 分以上、3 0 0 分以下の範囲内に設定している。なお、銅繊維 1 1 の表面に形成された酸化物層を確実に還元するとともに焼結を十分に進行させるためには、還元処理工程 S 2 2 における保持温度の下限を 1 0 分以上とすることが好ましい。また、焼結による熱収縮や強度低下を確実に抑制するためには、還元処理工程 S 2 2 における保持時間の上限を 1 0 0 分以下とすることが好ましい。

20

【 0 0 3 7 】

この酸化処理工程 S 2 1 及び還元処理工程 S 2 2 により、銅繊維 1 1 (骨格部 1 2) の表面には、酸化還元層が形成され、特有の微細多孔構造を有する凹凸が生じることになる。すなわち、酸化還元層 1 2 はポーラスな構造とされており、銅繊維 1 1 の表面に微細な凹凸を生じさせているのである。これにより、銅多孔質体 2 0 全体の比表面積が $0.01 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上とされている。

また、酸化処理工程 S 2 1 によって銅繊維 1 1 の表面に酸化物層が形成され、この酸化物層によって複数の銅繊維 1 1 同士が架橋される。その後、還元処理工程 S 2 2 を行うことで、銅繊維 1 1 の表面に形成された酸化物層が還元されて上述の酸化還元層が形成されるとともに、この酸化還元層同士が結合することにより、銅繊維 1 1 同士が焼結されて骨格部 1 2 が形成される。

30

【 0 0 3 8 】

上述の製造方法により、銅繊維 1 1、1 1 同士が焼結されて骨格部 1 2 が形成されるとともに、骨格部 1 2 (銅繊維 1 1) の表面に酸化還元層が形成される。さらに、上述の気孔率規格化導電率 σ_N が 2 0 % I A C S 以上となる。これにより、本実施形態である銅多孔質体 1 0 が製造される。

【 0 0 3 9 】

以上のような構成とされた本実施形態である銅多孔質体 1 0 によれば、気孔率 P が 5 0 % 以上 9 0 % 以下の範囲内と高く、かつ、気孔率規格化導電率 σ_N が 2 0 % I A C S 以上とされているので、導電性及び熱伝導性に優れており、導電部材及び伝熱部材として優れた特性を有する。

40

【 0 0 4 0 】

また、本実施形態である銅多孔質体 1 0 によれば、骨格部 1 2 の表面に酸化還元層が形成されているので、表面に特有の微細多孔構造を有する凹凸が形成されることで比表面積が大きくなり、例えば多孔体骨格表面を介した熱交換効率等の各種特性を大幅に向上させることが可能となる。また、酸化還元処理を行うことで、気孔率規格化導電率 σ_N をさらに向上させることができる。

さらに、本実施形態では、銅繊維 1 1 同士の結合部において、互いの表面に形成された酸化還元層同士が一体に結合しているため、結合強度に優れている。

50

【0041】

また、本実施形態である銅多孔質体10によれば、直径Rが0.02mm以上、1.0mm以下の範囲内とされ、長さLと直径Rとの比L/Rが4以上、2500以下の範囲内とされた銅繊維11が焼結されることで骨格部12が形成されているので、銅繊維11同士の間には十分な空隙が確保されるとともに、焼結時における収縮率を抑えることができ、気孔率が高く、かつ寸法精度に優れている。

【0042】

また、本実施形態においては、直径Rが0.02mm以上、1.0mm以下の範囲内とされ、長さLと直径Rとの比L/Rが4以上、2500以下の範囲内とされた銅繊維11を、嵩密度 D_p が銅繊維11の真密度 D_T の50%以下となるように積層配置する銅繊維積層工程S01を備えているので、銅繊維11同士の間の空隙を確保することができ、収縮を抑えることが可能となる。これにより、気孔率が高く寸法精度に優れた銅多孔質体10を製造することができる。

10

【0043】

ここで、銅繊維11の直径Rが0.02mm未満の場合には、銅繊維11同士の接合面積が小さく、焼結強度が不足するおそれがある。一方、銅繊維11の直径Rが1.0mmを超える場合には、銅繊維11同士が接触する接点の数が不足し、やはり、焼結強度が不足するおそれがある。

以上のことから、本実施形態では、銅繊維11の直径Rを0.02mm以上、1.0mm以下の範囲内に設定している。なお、さらなる強度向上を図る場合には、銅繊維11の直径Rの下限を0.05mm以上とすることが好ましく、銅繊維11の直径Rの上限を0.5mm以下とすることが好ましい。

20

【0044】

また、銅繊維11の長さLと直径Rとの比L/Rが4未満の場合には、積層配置したときに嵩密度 D_p を銅繊維11の真密度 D_T の50%以下とすることが難しく、気孔率Pの高い銅多孔質体10を得ることが困難となるおそれがある。一方、銅繊維11の長さLと直径Rとの比L/Rが2500を超える場合には、銅繊維11を均一に分散させることができなくなり、均一な気孔率を有する銅多孔質体10を得ることが困難となるおそれがある。

以上のことから、本実施形態では、銅繊維11の長さLと直径Rとの比L/Rを4以上、2500以下の範囲内に設定している。なお、さらなる気孔率の向上を図る場合には、銅繊維11の長さLと直径Rとの比L/Rの下限を10以上とすることが好ましい。また、確実に気孔率Pが均一な銅多孔質体10を得るためには、銅繊維11の長さLと直径Rとの比L/R上限を500以下とすることが好ましい。

30

【0045】

また、本実施形態である銅多孔質体の製造方法によれば、銅繊維11を酸化させる酸化処理工程S21と、酸化された銅繊維11を還元する還元処理工程S22と、を備えているので、銅繊維11(骨格部12)の表面に酸化還元層を形成することができる。また、これら酸化処理工程S21及び還元処理工程S22により、気孔率規格化導電率 σ_N を20%IACS以上とすることができる。

40

【0046】

(第二の実施形態)

次に、本発明の第二の実施形態である銅多孔質複合部材100について、添付した図面を参照して説明する。

図4に、本実施形態である銅多孔質複合部材100を示す。この銅多孔質複合部材100は、銅又は銅合金からなる銅板120(部材本体)と、この銅板120の表面に接合された銅多孔質体110と、を備えている。

【0047】

ここで、本実施形態に係る銅多孔質体110は、第一の実施形態と同様に、複数の銅繊維が焼結されて骨格部が形成されたものである。ここで、銅繊維は、銅又は銅合金からな

50

り、直径Rが0.02mm以上、1.0mm以下の範囲内とされ、長さLと直径Rとの比L/Rが4以上、2500以下の範囲内とされている。本実施形態では、銅繊維は、例えばC1020（無酸素銅）で構成されている。

なお、本実施形態では、銅繊維には、ねじりや曲げ等の形状付与が施されている。また、本実施形態である銅多孔質体110においては、その見掛け密度比 D_A が銅繊維の真密度 D_T の51%以下とされている。

【0048】

さらに、本実施形態においては、銅多孔質体110を構成する銅繊維（骨格部）及び銅板120の表面に、後述するように酸化還元処理（酸化処理及び還元処理）を行うことにより酸化還元層が形成されており、これにより、銅繊維（骨格部）及び銅板120の表面に微細な凹凸が生じている。本実施形態では、銅多孔質体110全体の比表面積が $0.01\text{m}^2/\text{g}$ 以上とされている。

また、銅多孔質体110を構成する銅繊維と銅板120の表面との結合部においては、銅繊維の表面に形成された酸化還元層と銅板の表面に形成された酸化還元層とが一体に結合している。

【0049】

そして、本実施形態に係る銅多孔質体110においては、気孔率Pが50%以上90%以下の範囲内とされ、4端子法によって測定された銅多孔質体110の導電率 ρ を、銅多孔質体110の見掛け密度比 D_A で除することによって規定される気孔率規格化導電率 ρ_N が20%IACS以上とされている。

【0050】

次に、本実施形態である銅多孔質複合部材100を製造する方法について、図5のフロー図を参照して説明する。

まず、部材本体である銅板120を準備する（銅板配置工程S100）。次に、この銅板120の表面に銅繊維を分散させて積層配置する（銅繊維積層工程S101）。ここで、この銅繊維積層工程S101では、高密度 D_p が銅繊維の真密度 D_T の50%以下となるように複数の銅繊維を積層配置する。

【0051】

次に、銅板120の表面に積層配置された銅繊維同士を焼結して銅多孔質体110を成形するとともに銅多孔質体110と銅板120とを結合する（焼結工程S102及び接合工程S103）。この焼結工程S102及び接合工程S103においては、図5に示すように、銅繊維及び銅板120の酸化処理を行う酸化処理工程S121と、酸化処理された銅繊維及び銅板120を還元して焼結する還元処理工程S122と、を備えている。

【0052】

本実施形態では、銅繊維が積層配置された銅板120を加熱炉内に装入し、酸化雰囲気中で加熱して銅繊維を酸化処理する（酸化処理工程S121）。この酸化処理工程S121により、銅繊維及び銅板120の表面に、例えば厚さ $1\mu\text{m}$ 以上、 $100\mu\text{m}$ 以下の酸化物層が形成される。

ここで、本実施形態における酸化処理工程S121の条件は、保持温度が500以上、1050以下、望ましくは600以上、1000以下、保持時間が5分以上、300分以下、望ましくは10分以上、100分以下の範囲内とされている。

【0053】

次に、本実施形態では、酸化処理工程S121を実施した後、銅繊維が積層配置された銅板120を焼成炉内に装入し、還元雰囲気中で加熱して、酸化された銅繊維及び銅板120を還元処理し、銅繊維同士を結合するとともに銅繊維と銅板120とを結合する（還元処理工程S122）。

ここで、本実施形態における還元処理工程S122の条件は、雰囲気が窒素と水素の混合ガス雰囲気、保持温度が500以上、1050以下、望ましくは600以上、1000以下、保持時間が5分以上、300分以下、望ましくは10分以上、100分以下の範囲内とされている。

10

20

30

40

50

【0054】

この酸化処理工程S121及び還元処理工程S122により、銅繊維（骨格部）及び銅板120の表面に酸化還元層が形成され、微細な凹凸が生じることになる。

また、酸化処理工程S121によって銅繊維（骨格部）及び銅板120の表面に酸化物層が形成され、この酸化物層によって複数の銅繊維同士及び銅板120が架橋される。その後、還元処理工程S122を行うことで、銅繊維（骨格部）及び銅板120の表面に形成された酸化物層が還元され、酸化還元層を介して銅繊維同士が焼結されて骨格部が形成されるとともに銅多孔質体110と銅板120とが結合される。さらに、銅多孔質体110の気孔率規格化導電率 κ_N が20% IACS以上となる。

以上のような製造方法によって、本実施形態である銅多孔質複合部材100が製造される。

10

【0055】

以上のような構成とされた本実施形態である銅多孔質複合部材100によれば、銅多孔質体110の気孔率規格化導電率 κ_N が20% IACS以上とされているので、導電性及び熱伝導性に優れており、この銅多孔質複合部材100全体の導電性及び熱伝導性を向上させることができる。

【0056】

さらに、本実施形態においては、銅多孔質体110を構成する銅繊維及び銅板120の表面に酸化還元層が形成され、銅多孔質体110全体の比表面積が $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とされ、気孔率Pが50%以上90%以下の範囲内とされており、熱交換効率や保水性等の各種特性を大幅に向上させることが可能となる。

20

【0057】

また、本実施形態においては、銅多孔質体110を構成する銅繊維と銅板120の表面との結合部においては、銅繊維の表面に形成された酸化還元層と銅板120の表面に形成された酸化還元層とが一体に結合しているので、銅多孔質体110と銅板120とが強固に接合されることになり、接合界面の強度、導電性及び熱伝導性に優れている。

【0058】

本実施形態である銅多孔質複合部材100の製造方法によれば、銅及び銅合金からなる銅板120の表面に銅繊維を積層配置し、焼結工程S102及び接合工程S103を同時に実施しているので、製造プロセスを簡略化することが可能となる。

30

また、酸化処理工程S121及び還元処理工程S122を実施することにより、気孔率規格化導電率 κ_N を20% IACS以上とすることができる。

【0059】

以上、本発明の実施形態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、図3に示す製造設備を用いて、銅多孔質体を製造するものとして説明したが、これに限定されることはなく、他の製造設備を用いて銅多孔質体を製造してもよい。

【0060】

酸化処理工程S21、S121の雰囲気については、所定温度で銅もしくは銅合金が酸化する酸化雰囲気であればよく、具体的には、大気中に限らず、不活性ガス（例えば、窒素）に0.5vol%以上の酸素を含有する雰囲気であればよい。また、還元処理工程S22、S122の雰囲気についても、所定温度で銅酸化物が金属銅に還元もしくは酸化銅が分解する還元性雰囲気であればよく、具体的には、数vol%以上の水素を含有する窒素水素混合ガス、アルゴン水素混合ガス、純水素ガス、もしくは工業的によく用いられるアンモニア分解ガス、プロパン分解ガスなども好適に用いることができる。

40

【0061】

さらに、本実施形態においては、銅繊維を焼結することで銅多孔質体の骨格部を形成するものとして説明したが、これに限定されることはなく、例えば繊維不織布や金属フィルター等の銅多孔質体を準備し、この銅多孔質体に対して、酸化雰囲気で保持温度500以上1050以下の条件で酸化処理を行うとともに、還元雰囲気で保持温度500以

50

上1050以下の条件で還元処理を行うことにより、気孔率規格化導電率 κ_N を20% IACS以上としてもよい。

【0062】

さらに、本実施形態では、骨格部の表面に酸化還元層を形成したものとして説明したが、これに限定されることはなく、酸化還元層が十分に形成されていなくてもよく、気孔率規格化導電率 κ_N が20% IACS以上とされていればよい。

【0063】

また、本実施形態においては、無酸素銅(JIS C1020)やりん脱酸銅(JIS C1201、C1220)やタフピッチ銅(JIS C1100)などからなる銅繊維を用いるものとして説明したが、これに限定されることはなく、銅繊維11の材質としては、他のCr銅(C18200)やCr-Zr銅(C18150)などの高導電性の銅合金を用いてもよい。

【0064】

また、第二の実施形態では、図4に示す構造の銅多孔質複合部材を例に挙げて説明したが、これに限定されることはなく、図6から図11に示すような構造の銅多孔質複合部材であってもよい。

さらに、第二の実施形態では、銅多孔質体と部材本体の接合部に酸化還元層からなる焼結層が形成されている接合方法を望ましい方法として例示したが、これに限定されることはなく、各種溶接法(レーザー溶接法、抵抗溶接法)や低温で溶融するろう材を用いたろう付け法による接合方法でも、銅多孔質体の気孔率規格化導電率 κ_N が20% IACS以上とされていればよい。

【0065】

例えば、図6に示すように、銅多孔質体210の中に、部材本体として複数の銅管220が挿入された構造の銅多孔質複合部材200であってもよい。

あるいは、図7に示すように、銅多孔質体310の中に、部材本体としてU字状に湾曲された銅管320が挿入された構造の銅多孔質複合部材300であってもよい。

【0066】

さらに、図8に示すように、部材本体である銅管420の内周面に銅多孔質体410を接合した構造の銅多孔質複合部材400であってもよい。

また、図9に示すように、部材本体である銅管520の外周面に銅多孔質体510を接合した構造の銅多孔質複合部材500であってもよい。

【0067】

さらに、図10に示すように、部材本体である銅管620の内周面及び外周面に銅多孔質体610を接合した構造の銅多孔質複合部材600であってもよい。

また、図11に示すように、部材本体である銅板720の両面に銅多孔質体710を接合した構造の銅多孔質複合部材700であってもよい。

【実施例】

【0068】

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。

【0069】

(実施例1)

表1に示す材質及び製造方法によって製造された各種多孔質体を準備した。まず、熱処理前の気孔率と気孔率規格化導電率を測定した。その後、表1に記載した条件で酸化処理及び還元処理を行い、酸化処理及び還元処理後の気孔率と気孔率規格化導電率を測定した。なお、気孔率、及び、気孔率規格化導電率は、以下のようにして測定した。評価結果を表1に示す。

【0070】

(気孔率)

精密天秤を用いて水中法により真密度 D_T (g/cm^3)を測定し、以下の式で気孔率 P を算出した。なお、銅多孔質体の質量を m (g)、銅多孔質体の体積を V (cm^3)と

10

20

30

40

50

した。

$$\text{気孔率 } P (\%) = (1 - (m / (V \times D_T))) \times 100$$

【 0 0 7 1 】

(気孔率規格化導電率)

幅 30 mm × 長さ 200 mm × 厚さ 5 mm の板状に切り出したサンプルを用いて、J I S C 2 5 2 5 に準拠し、日置電機社製マイクロオームハイテスター 3 2 2 7 を用いて、電圧端子間隔 150 mm、測定電流 0.5 A の条件にて 4 端子法により導電率 P (% I A C S) を測定した。そして、以下の式により、気孔率規格化導電率 N を算出した。

$$\text{気孔率規格化導電率 } N (\% \text{ I A C S }) = P \times (1 / D_A)$$

【 0 0 7 2 】

【表 1】

	処理前 銅多孔質体			酸化処理工程			還元処理工程			処理後 銅多孔質体			
	材質	製造方法	気孔率 (%)	気孔率規格化導電率 (%IACS)	雰囲気	温度 (°C)	時間 (min)	雰囲気	温度 (°C)	時間 (min)	気孔率 (%)	気孔率規格化導電率 (%IACS)	
本発明例	1	C1100	不織布	55	17.5	大気	500	60	N ₂ -10%H ₂	1050	10	51	24.6
	2	C1100	発泡法	85	16.3	N ₂ -1%O ₂	700	120	N ₂ -10%H ₂	500	90	77	26.3
	3	C1100	スペーサ法	70	19.1	大気	900	30	H ₂	700	30	63	30.0
	4	C1100	精密鑄造法	85	18.8	大気	1050	10	H ₂	900	60	81	29.1
比較例	1	C1100	発泡法	85	16.3	大気	450	60	N ₂ -10%H ₂	600	120	83	17.9
	2	C1100	スペーサ法	70	19.1	N ₂ -10%O ₂	700	30	H ₂	450	60	69	18.8

10

20

30

40

【0073】

本発明で規定した条件で酸化処理及び還元処理を実施した本発明例 1 - 4 においては、いずれも気孔率 P が 50% 以上 90% 以下の範囲内とされ、気孔率規格化導電率が 20%

50

IACSを超えていた。

これに対して、酸化処理の温度条件が低い比較例1及び、還元処理の温度条件が低い比較例2においては、酸化処理及び還元処理後においても十分に導電率が向上しておらず、気孔率規格化導電率_Nが20% IACS未滿となった。

【0074】

(実施例2)

表2に示す銅粉末を用いて、表2に示す条件で酸化還元処理を行い、銅多孔質体を製造した。得られた銅多孔質体について、気孔率と気孔率規格化導電率を測定した。なお、気孔率、及び、気孔率規格化導電率は、実施例1と同様の方法により測定した。評価結果を表2に示す。

【0075】

【表2】

	銅原料(粉末)		酸化処理工程			還元処理工程			銅多孔質体		
	材質	平均粒径 (mm)	雰囲気	温度 (°C)	時間 (min)	雰囲気	温度 (°C)	時間 (min)	気孔率 (%)	気孔率 規格化導電率 (%IACS)	
11	C1020	0.07	大気	1050	30	H ₂	600	90	70	24.5	
12	C1100	0.06	N ₂ -10%O ₂	500	60	H ₂	800	30	53	30.3	
13	C1201	0.07	N ₂ -1%O ₂	700	10	N ₂ -10%H ₂	1050	10	61	28.2	
14	C1220	0.06	大気	900	90	N ₂ -10%H ₂	500	60	51	29.2	
11	C1201	0.07	大気	450	60	N ₂ -10%H ₂	600	120	74	19.7	
12	C1100	0.06	大気	700	30	H ₂	450	120	62	11.5	
		本発明例			比較例						

【0076】

10

20

30

40

50

本発明で規定した条件で酸化処理及び還元処理を実施した本発明例 11 - 14 においては、いずれも気孔率 P が 50 % 以上 90 % 以下の範囲内とされ、気孔率規格化導電率が 20 % IACS を超えていた。

これに対して、酸化処理の温度条件が低い比較例 11 及び、還元処理の温度条件が低い比較例 12 においては、気孔率規格化導電率 σ_N が 20 % IACS 未満となった。

【0077】

(実施例 3)

表 3 に示す銅繊維を用いて、表 3 に示す条件で酸化還元処理を行い、銅多孔質体を製造した。なお、銅繊維の繊維径 R 及び繊維長さ L は、以下の方法で測定した。

【0078】

(繊維径 R)

繊維径 R は、マルバーン社製粒子解析装置「Morphologi G3」を用いて、JIS Z 8827 - 1 に基づいて、画像解析により算出された円相当径 (Heywood 径) $R = (A / \pi)^{1/2} \times 2$ の平均値を用いた。

【0079】

(繊維長さ L)

銅繊維の繊維長さ L は、マルバーン社製粒子解析装置「Morphologi G3」を用いて、画像解析により算出された単純平均値を用いた。

【0080】

得られた銅多孔質体について、気孔率と気孔率規格化導電率を測定した。なお、気孔率、及び、気孔率規格化導電率は、実施例 1 と同様の方法により測定した。評価結果を表 3 に示す。

【0081】

10

20

【表 3】

	銅原料（繊維）			酸化処理工程			還元処理工程			銅多孔質体	
	材質	直径 R (mm)	長さ L と の比 L/R	雰囲気	温度 (°C)	時間 (min)	雰囲気	温度 (°C)	時間 (min)	気孔率 (%)	気孔率規格化導電率 (%IACS)
21	C1020	0.10	30	大気	1000	30	N ₂ -10%H ₂	550	120	77	28.1
22	C1020	0.10	30	N ₂ -10%O ₂	550	150	AXガス	900	60	71	24.3
23	C1100	0.03	1000	大気	900	10	H ₂	1050	10	87	27.3
24	C1201	1.00	5	大気	1050	60	H ₂	700	30	53	31.2
25	C1220	0.30	100	N ₂ -1%O ₂	600	90	N ₂ -10%H ₂	800	60	79	25.9
26	C1220	0.30	100	大気	850	120	RXガス	1000	90	83	26.5
21	C1220	0.30	100	大気	450	60	N ₂ -10%H ₂	600	120	85	18.1
22	C1020	0.10	30	N ₂ -10%O ₂	700	30	H ₂	450	120	84	12.5
本発明例											
比較例											

10

20

30

40

【0082】

本発明で規定した条件で酸化処理及び還元処理を実施した本発明例 21 - 26 においては、いずれも気孔率 P が 50% 以上 90% 以下の範囲内とされ、気孔率規格化導電率が 20% IACS を超えていた。

これに対して、酸化処理の温度条件が低い比較例 21 及び、還元処理の温度条件が低い比較例 22 においては、気孔率規格化導電率 N が 20% IACS 未満となった。

【0083】

以上のことから、本発明例によれば、気孔率が高い場合であっても、十分な導電性及び

50

熱伝導性を有し、導電部材及び伝熱部材として特に適した銅多孔質体を提供可能であることが確認された。

【符号の説明】

【0084】

- 10、110 銅多孔質体
- 11 銅繊維
- 12 骨格部
- 100 銅多孔質複合部材
- 120 銅板（部材本体）

【図1】

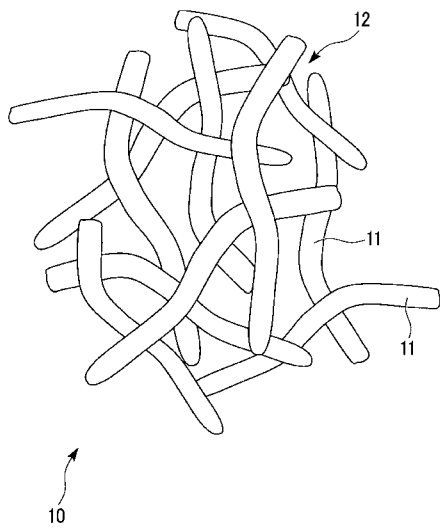


図1

【図2】

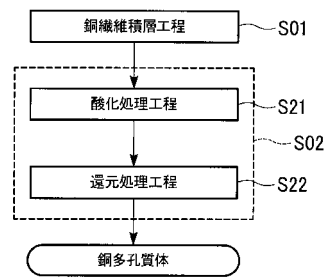
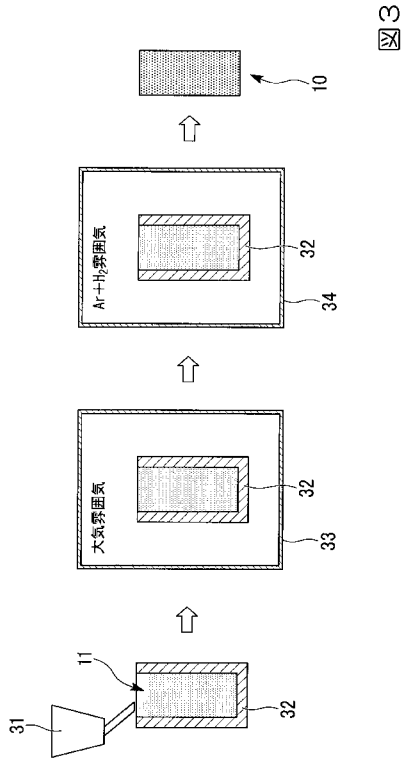
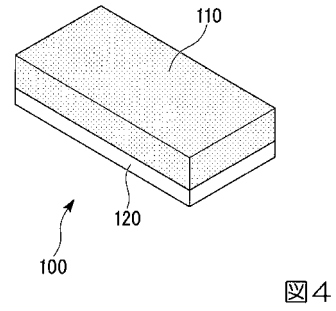


図2

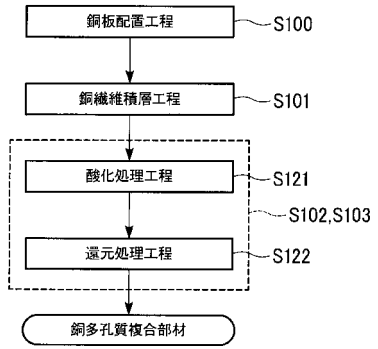
【 図 3 】



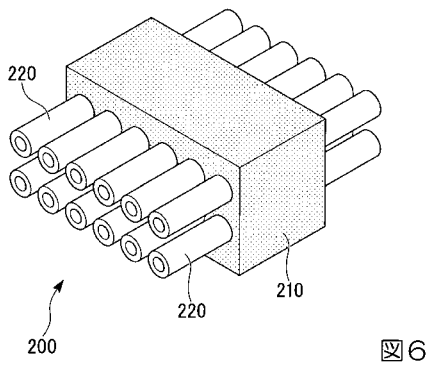
【 図 4 】



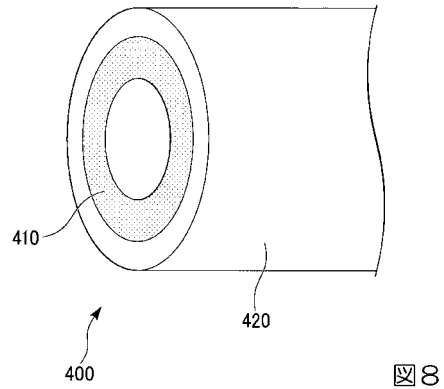
【 図 5 】



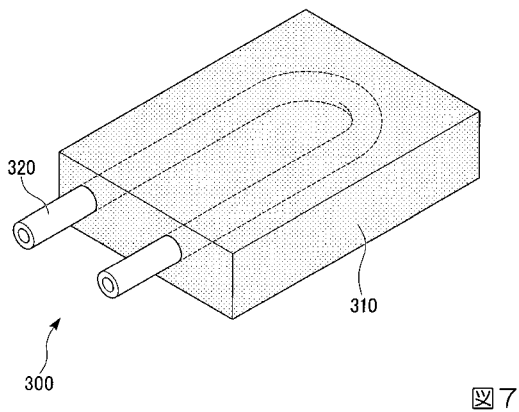
【 図 6 】



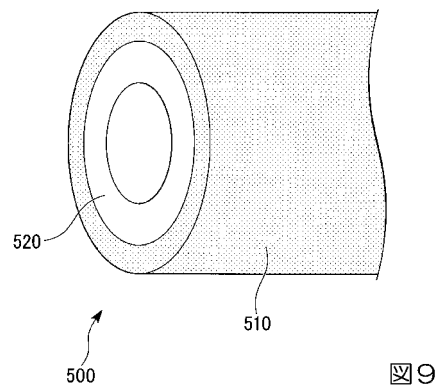
【 図 8 】



【 図 7 】



【 図 9 】



【 図 1 0 】

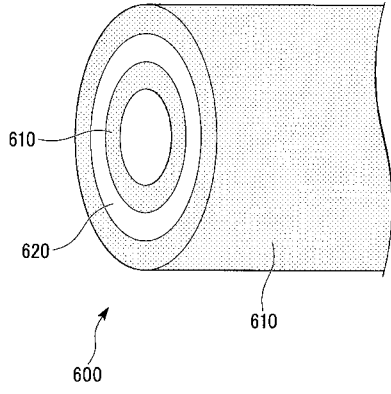


図 1 0

【 図 1 1 】

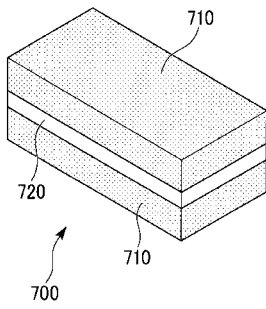


図 1 1

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)	
H 0 1 B 13/00 (2006.01)	H 0 1 B	13/00	Z	
H 0 1 M 4/66 (2006.01)	H 0 1 M	4/66	A	
H 0 1 M 4/80 (2006.01)	H 0 1 M	4/80	B	

(72)発明者 加藤 純
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

(72)発明者 喜多 晃一
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

(72)発明者 幸 俊彦
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

Fターム(参考) 4K018 AA03 BA02 BB02 BB04 BB05 CA44 DA14 DA21 DA31 GA06
JA22 KA22 KA23 KA35 KA38
5G301 AA08 AB20 AD10
5H017 BB04 BB16 BB17 CC27 EE01 EE09 HH01 HH02 HH03 HH05
HH08 HH10