(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
2020年7月30日(30.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/153396 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 5/12 (2006.01) *C25D 7/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/002088

(22) 国際出願日： 2020年1月22日(22.01.2020)

(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 2019-010102 2019年1月24日(24.01.2019) JP

(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (**MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区丸の内三丁目２番３号 Tokyo (JP).

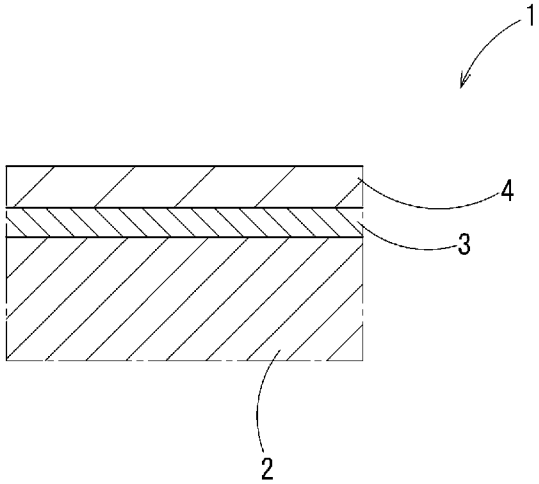
(72) 発明者: 樽谷 圭栄 (**TARUTANI, Yoshie**); 〒3110102 茨城県那珂市向山１００２－１４ 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 中矢 清隆 (**NAKAYA, Kiyotaka**); 〒3110102 茨城県那珂市向山１００２－１４ 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 青山 正和 (**AOYAMA, Masakazu**); 〒1010045 東京都千代田区神田鍛冶町３－３－９ 喜助新千代田ビル３階 青陽特許事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,

(54) **Title:** CONNECTOR TERMINAL MATERIAL AND CONNECTOR TERMINAL

(54) 発明の名称： コネクタ用端子材及びコネクタ用端子



(57) **Abstract:** Provided are: a connector terminal material which can have improved abrasion resistance and heat resistance; and a method for manufacturing a connector terminal. The connector terminal material according to the present invention comprises a base material in which at least a surface layer comprises copper or a copper alloy and a silver-nickel alloy layer which covers at least a portion of the surface of the base material and has a thickness of 0.5 to 50 μm inclusive, wherein the nickel content in the silver-nickel alloy layer is 0.05 to 2.0 at% inclusive. It is preferred that a nickel layer comprising nickel or a nickel alloy is provided between the base material and the silver-nickel alloy layer, wherein the thickness of the nickel layer is 0.5 to 5 μm inclusive.

WO 2020/153396 A1

[続葉有]

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:耐摩耗性及び耐熱性を向上できるコネクタ用端子材及びコネクタ用端子の製造方法を提供すること。本発明のコネクタ用端子材は、少なくとも表層が銅又は銅合金からなる基材と、該基材の表面の少なくとも一部を被覆する膜厚０．５μｍ以上５０μｍ以下の銀ニッケル合金層と、を備え、銀ニッケル合金層のニッケル含有量が０．０５ａｔ％以上２．０ａｔ％以下である。また、基材と銀ニッケル合金層との間には、ニッケル又はニッケル合金からなるニッケル層が設けられ、該ニッケル層の膜厚は０．５μｍ以上５μｍ以下であるとよい。

明　細　書

発明の名称 ： コネクタ用端子材及びコネクタ用端子

技術分野

[0001] 本発明は、微摺動が発生する自動車や民生機器等において電気配線の接続に使用される、有用な皮膜が設けられたコネクタ用端子材及びコネクタ用端子に関する。本願は、２０１９年１月２４日に出願された特願２０１９－０１０１０２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、自動車等の電気配線の接続に用いられる車載用コネクタが知られている。この車載用コネクタ（車載用端子）に用いられる端子対は、メス端子に設けられた接触片が、メス端子内に挿入されたオス端子に所定の接触圧を有して接触することで、電気的に接続されるように設計されている。

[0003] このようなコネクタ（端子）として、一般的に銅または銅合金板上に錫めっき処理を施し、リフロー処理を行った錫めっき付き端子が多く用いられていた。しかし、近年、自動車の高電流・高電圧化に伴い、より電流を多く流すことができる耐熱・耐摩耗性に優れた貴金属めっきを施した端子の用途が増加している。

[0004] このような耐熱性及び耐摩耗性が求められる車載用端子として、例えば、特許文献１に記載のコネクタ用銀めっき端子が知られている。このコネクタ用銀めっき端子においては、銅又は銅合金からなる母材の表面が銀めっき層により被覆されている。この銀めっき層は、下層側（母材側）に位置する第１の銀めっき層と、第１の銀めっき層の上層側に位置する第２の銀めっき層を有し、第１の銀めっき層の結晶粒径が第２の銀めっき層の結晶粒径よりも大きく形成されている。

[0005] すなわち、特許文献１の構成では、第１の銀めっき層の結晶粒径を第２の銀めっき層の結晶粒径よりも大きく形成することで、母材からＣｕ成分が第２の銀めっき層に拡散するのを抑制している。

[0006] 特許文献２には、銅又は銅合金の母材の表面の少なくとも一部に、アンチモン濃度が０．１質量％以下の銀又は銀合金からなる中間層が形成され、この中間層の上にビッカース硬度ＨＶ１４０以上の銀合金層（最表層）が形成された部材が開示されている。母材と中間層との間にはニッケル又はニッケル合金の下地層が形成されている。

[0007] すなわち、特許文献２の構成では、アンチモンを銀又は銀合金の中間層に添加することで硬度を上昇させて、銅又は銅合金の母材の耐摩耗性を向上させている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００８－１６９４０８号公報

特許文献2：特開２００９－７９２５０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献１の構成では、母材の表面を被覆する銀めっき層は、加熱によって銀の結晶径が大きくなって硬度が低下するので、高温環境下での耐摩耗性が低下する。この耐摩耗性の低下を補うため、銀めっき層の膜厚を厚くすることが考えられるが、コスト面での問題がある。

[0010] 一方、特許文献２の構成では、中間層に含まれるアンチモンが加熱によって最表層の表面に濃化した後、酸化して接触抵抗が増大する。また、ニッケルまたはニッケル合金からなる下地層を用いていた場合、加熱によって下地層（ニッケルまたはニッケル合金）と中間層（銀または銀合金）との間にニッケル酸化物が生成され、このニッケル酸化物が原因となり中間層が剥離する問題がある。

[0011] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、耐摩耗性及び耐熱性を向上できるコネクタ用端子材及びコネクタ用端子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明のコネクタ用端子材は、少なくとも表層が銅又は銅合金からなる基材と、該基材の表面の少なくとも一部を被覆する膜厚０．５μｍ以上５０μｍ以下、ニッケル含有量０．０５ａｔ％以上２．０ａｔ％以下の銀ニッケル合金層と、を備える。

[0013] 本発明では、基材の最表面に形成された銀ニッケル合金層がニッケルを含んでいるので、基材の最表面の硬度を高め、耐摩耗性を向上できる。銀とニッケルとの間には金属間化合物が生成されないので、銀ニッケル合金層の硬度が高くなりすぎることを抑制できる。また、ニッケルはアンチモンに比べて融点が高いので、耐熱性を向上でき、加熱によって硬度が低下することを抑制できる。

[0014] 銀とニッケルとの原子半径差は、銀とアンチモンとの原子半径差に比べて大きいため、銀ニッケル合金層内におけるニッケル含有量を０．０５ａｔ％以上２．０ａｔ％以下として、銀とニッケルとを僅かに共析させるだけで硬度を確実に上昇させることができる。

[0015] 銀ニッケル合金層のニッケル含有量が、０．０５ａｔ％未満であると、耐熱性及び耐摩耗性が低下し、２．０ａｔ％を超えると銀ニッケル合金層が硬くなりすぎて、プレス加工等により割れが生じる。また、接触抵抗も高くなる。

[0016] このコネクタ用端子材をコネクタ用端子として用いる場合、該端子の接点部分の表面が銀ニッケル合金層であることにより、凝着摩耗の発生を抑制でき、耐摩耗性を向上できる。

[0017] 銀ニッケル合金層の膜厚が０．５μｍ未満であると、耐熱性及び耐摩耗性を向上できず、５０μｍを超えると、銀ニッケル合金層が厚すぎてプレス加工等により割れが生じる。

[0018] 本発明のコネクタ用端子材の好ましい態様としては、前記基材と前記銀ニッケル合金層との間には、ニッケル又はニッケル合金からなるニッケル層が設けられ、該ニッケル層の膜厚は０．５μｍ以上５μｍ以下であるとよい。

[0019] 上記態様では、銀ニッケル合金層がニッケル層上に形成されているので、銀ニッケル合金層が基材から剥離することを抑制できる。なお、ニッケル層の膜厚が０．５μｍ未満であると、高温環境下では銅又は銅合金からなる基材からＣｕ成分が銀ニッケル合金層内に拡散して銀ニッケル合金層の抵抗値が大きくなり、耐熱性が低下する可能性がある。一方、ニッケル層の膜厚が５μｍを超えると、プレス加工時等に割れが発生する可能性がある。

[0020] 本発明のコネクタ用端子は、上記コネクタ用端子材からなるコネクタ用端子であって、接点部分の表面に前記銀ニッケル合金層が位置している。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、コネクタ用端子材及びコネクタ用端子の耐摩耗性及び耐熱性を向上できる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の実施形態に係るコネクタ用端子材を模式的に示す断面図である。

[図2]実施例における加熱前のコネクタ用端子材の断面のＳＩＭ（Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｉｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ）像である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施形態について図面を用いて説明する。

[0024] ［コネクタ用端子材の構成］

本実施形態のコネクタ用端子材１は、図１に断面を模式的に示したように、少なくとも表層が銅又は銅合金からなる板状の基材２と、基材２の上面全域を被覆するニッケル又はニッケル合金からなるニッケル層３と、ニッケル層３の上面全域を被覆する銀ニッケル合金層４と、を備えている。基材２は、表層が銅または銅合金からなるものであれば、特に、その組成が限定されるものではない。

[0025] 本実施形態では、図１に示すように、基材２は銅又は銅合金からなる板材により構成されているが、母材の表面に銅めっき処理又は銅合金めっき処理が施されためっき材により構成されてもよい。この場合、母材としては、無

酸素銅（Ｃ１０２００）やＣｕ－Ｍｇ系銅合金（Ｃ１８６６５）等の金属を適用できる。

[0026] ニッケル層３は、基材２上にニッケル又はニッケル合金めっきを施すことにより形成される。ニッケル層３は、基材２のＣｕ成分がニッケル層３上を被覆する銀ニッケル合金層４へ拡散するのを抑制する機能を有する。ニッケル層３の厚さ（膜厚）は、０．５μｍ以上５μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは０．５μｍ以上２μｍ以下であるとよい。

[0027] ニッケル層３の厚さが０．５μｍ未満であると、高温環境下では銅又は銅合金からなる基材２からＣｕ成分が銀ニッケル合金層４内に拡散して、銀ニッケル合金層４の接触抵抗値が大きくなり、耐熱性が低下する可能性がある。一方、ニッケル層３の厚さが５μｍを超えると、曲げ加工時に割れが発生する可能性がある。ニッケル層３は、ニッケル又はニッケル合金からなるものであれば、特に、その組成が限定されるものではない。

[0028] 銀ニッケル合金層４は、ニッケル層３上に銀ストライクめっき処理が施された後、その上面に銀ニッケル合金めっき処理を施すことにより形成される。銀ニッケル合金層４は、ニッケル層３上でコネクタ用端子材１の最表面に形成される。銀ニッケル合金層４は、銀とニッケルとの合金により構成されている。銀とニッケルとの間には金属間化合物が生成されないので、コネクタ用端子材１の最表面の硬度が高くなりすぎることを抑制している。

[0029] 銀ニッケル合金層４のニッケル含有量は、０．０５ａｔ％以上２．０ａｔ％以下であり、より好ましくは０．１ａｔ％以上１．０ａｔ％以下であるとよい。銀ニッケル合金層４は、ニッケル含有量が０．０５ａｔ％未満であると銀ニッケル合金層４の硬さが低下するため、耐摩耗性が低下し、ニッケル含有量が２．０ａｔ％を超えると銀ニッケル合金層４が硬くなりすぎて、プレス加工等により割れが生じる。

[0030] ニッケルは銀よりも電気伝導率が悪いので、銀ニッケル合金層４はニッケル含有量が２．０ａｔ％を超えると接触抵抗が高くなる。上記範囲のニッケルを含むことにより、銀ニッケル合金層４の硬度を高め、耐摩耗性を向上さ

せる。具体的には、銀ニッケル合金層４のビッカース硬さは１５０ＨＶ～２５０ＨＶの範囲内となる。

[0031] 銀ニッケル合金層４の膜厚は、０．５μｍ以上５０μｍ以下に設定され、より好ましくは、１μｍ以上１０μｍ以下であるとよい。銀ニッケル合金層４は、膜厚が０．５μｍ未満であると耐熱性及び耐摩耗性を向上できず、膜厚が５０μｍを超えると銀ニッケル合金層４が厚すぎて、プレス加工等により割れが生じる。

[0032] 次に、このコネクタ用端子材１の製造方法について説明する。コネクタ用端子材１の製造方法は、基材２となる少なくとも表層が銅又は銅合金からなる板材を洗浄する前処理工程と、ニッケル層３を基材２に形成するニッケル層形成工程と、ニッケル層３上に銀ストライクめっき処理を施して銀ストライクめっき層を形成する銀ストライクめっき工程と、銀ストライクめっき層の上に銀ニッケル合金めっき処理を施して銀ニッケル合金層を形成する銀ニッケル合金層形成工程と、を備える。

[0033] ［前処理工程］

まず、基材２として少なくとも表層が銅又は銅合金からなる板材を用意し、この板材に脱脂、酸洗等をすることによって表面を清浄する前処理を行う。

[0034] ［ニッケル層形成工程］

基材２の表面の少なくとも一部に対して、ニッケルめっき処理又はニッケル合金めっき処理を施して、ニッケル層３を基材２上に形成する。ニッケル層３は例えば、スルファミン酸ニッケル３００ｇ／Ｌ、塩化ニッケル３０ｇ／Ｌ、ホウ酸３０ｇ／Ｌからなるニッケルめっき浴を用いて、浴温４５℃、電流密度３Ａ／ｄｍ^{2}の条件下でニッケルめっき処理を施して形成される。

[0035] ニッケル層３を形成するニッケルめっき処理は、緻密なニッケル主体の膜が得られるものであれば特に限定されず、公知のワット浴を用いて電気めっきにより形成してもよい。基材２の表面に直接銀ニッケル合金層４を形成する場合には、ニッケル層形成工程は実行しない。

[0036] ［銀ストライクめっき工程］

ニッケル層３に対して５～１０質量％の水酸化カリウム水溶液を用いて活性化処理を行った後、ニッケル層３上に銀ストライクめっき処理を施し、銀ストライクめっき層を形成する。この銀ストライクめっき処理は、ニッケル層３上に形成される銀ニッケル合金層４とニッケル層３との密着性を高めるために実行される。

[0037] 銀ストライクめっき処理を施すためのめっき浴の組成は、特に限定されないが、例えば、シアン化銀（ＡｇＣＮ）１ｇ／Ｌ～５ｇ／Ｌ、シアン化カリウム（ＫＣＮ）８０ｇ／Ｌ～１２０ｇ／Ｌからなる。この銀めっき浴に対してアノードとしてステンレス鋼（ＳＵＳ３１６）を用いて、浴温２５℃、電流密度１Ａ／ｄｍ^{2}の条件下で銀めっき処理を３０秒程度施すことにより銀ストライクめっき層が形成される。

[0038] ［銀ニッケル合金層形成工程］

銀ストライクめっき層上に銀ニッケル合金めっき処理を施して、銀ニッケル合金層４を形成する。銀ニッケル合金層４を形成するためのめっき浴の組成は、例えば、シアン化銀（ＡｇＣＮ）３０ｇ／Ｌ～５０ｇ／Ｌ、シアン化カリウム（ＫＣＮ）１００ｇ／Ｌ～１５０ｇ／Ｌ、炭酸カリウム（K_2CO_3）１５ｇ／Ｌ～４０ｇ／Ｌ、テトラシアノニッケル（ＩＩ）酸カリウム一水和物（$K_2[Ni(CN)_4]\cdot H_2O$）８０ｇ／Ｌ～１５０ｇ／Ｌ、銀めっき層を平滑に析出させるための添加剤からなる。この添加剤は、アンチモンを含まないものであればよく、一般的な添加剤で構わない。

[0039] この銀めっき浴に対してアノードとして純銀板を用いて、浴温２５℃、電流密度４Ａ／ｄｍ^2～１０Ａ／ｄｍ^{2}の条件下で銀ニッケル合金めっき処理を０．１分～２３分程度施すことにより、膜厚０．５μｍ以上５０μｍ以下の銀ニッケル合金層４が形成される。

[0040] 電流密度が４Ａ／ｄｍ^{2}未満であるとニッケルの共析が妨げられ、電流密度が１５Ａ／ｄｍ^{2}を超えると銀ニッケル合金層４の外観が損なわれる。銀ニッケル合金層４を形成するためのめっき浴は、シアン浴であり、かつ添加剤に

アンチモンが含まれていなければよく、その組成は特に限定されない。

[0041] このようにして基材２の表面にニッケル層３及び銀ニッケル合金層４が形成されたコネクタ用端子材１が形成される。そして、コネクタ用端子材１に対してプレス加工等を施すことにより、接点部分に銀ニッケル合金層４が位置するコネクタ用端子が形成される。

[0042] 本実施形態のコネクタ用端子材１は、基材２の最表面に形成された銀ニッケル合金層４がニッケルを含んでいるので、基材２の最表面の硬度を高め、耐摩耗性を向上できる。銀とニッケルとの間には金属間化合物が生成されないので、基材２の最表面の硬度が高くなりすぎることを抑制できる。ニッケルはアンチモンに比べて融点が高いので、耐熱性を向上でき、硬度が低下することを抑制できる。

[0043] 銀とニッケルとの原子半径差は、銀とアンチモンとの原子半径差に比べて大きいため、銀ニッケル合金層４内におけるニッケル含有量を０．０５ａｔ％以上２．０ａｔ％以下と、僅かに共析させるだけで硬度を確実に上昇させることができる。銀ニッケル合金層４がニッケル層３上に形成されているので、銀ニッケル合金層４が基材から剥離することを抑制できる。

[0044] その他、細部構成は実施形態の構成のものに限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。例えば、上記実施形態では基材２と銀ニッケル合金層４との間にニッケル層３が設けられているが、これに限らず、ニッケル層３は含まれていなくてもよい。すなわち、基材２上に直接銀ニッケル合金層４が形成されてもよく、この場合、ニッケル層形成工程を行わなくてもよい。

[0045] また、上記実施形態では基材２の上面全域にニッケル層３及び銀ニッケル合金層４が形成されているが、これに限らず、例えば、基材２の上面の一部にニッケル層３及び銀ニッケル合金層４が形成されていてもよいし、ニッケル層３の上面の一部に銀ニッケル合金層４が形成されていてもよい。

実施例

[0046] ［第１実験例］

実施例１～５及び比較例１～５の各試料を以下の方法により製造した。実施例１～５については、銅合金板からなる厚さ０．３ｍｍの基材を用意し、この基材に脱脂、酸洗等をすることによって表面を清浄した（前処理工程）。その後、基材の表面の一部に対してニッケルめっき処理を施して（ニッケル層形成工程）、表１に示す厚さのニッケル層を基材に形成した。

[0047] そして、５質量％の水酸化カリウム水溶液を用いてニッケル層の表面を清浄化する活性化処理を行った。この活性化処理後に、ニッケル層に被覆された基材に対して、銀ストライクめっき処理を施し（銀ストライクめっき工程）、銀ストライクめっき層を形成した。

[0048] そして、表１に示す膜厚の銀ニッケル合金めっき層が得られるようにめっき時間を調整して、銀ストライクめっき層上に銀ニッケル合金めっき処理を施して銀ニッケル合金層を形成し（銀ニッケル合金層形成工程）、実施例１～５の各試料を得た。

[0049] 各めっきの条件は以下のとおりとした。

[0050] ＜ニッケルめっき処理条件＞

・めっき浴組成

スルファミン酸ニッケル３００ｇ／Ｌ

塩化ニッケル３０ｇ／Ｌ

ホウ酸３０ｇ／Ｌ

・浴温４５℃

・電流密度３Ａ／ｄｍ^2

[0051] ＜銀ストライクめっき処理条件＞

・めっき浴組成

シアン化銀２ｇ／Ｌ

シアン化カリウム１００ｇ／Ｌ

・アノード

ＳＵＳ３１６

・浴温２５℃

・電流密度１Ａ／ｄｍ^2

[0052] ＜銀ニッケル合金めっき処理条件＞

・めっき浴組成

シアン化銀３５ｇ／Ｌ

シアン化カリウム１２０ｇ／Ｌ

炭酸カリウム３５ｇ／Ｌ

テトラシアノニッケル（ＩＩ）酸カリウム一水和物１３０ｇ／Ｌ

添加剤５ｍｌ／Ｌ

・アノード

純銀板

・浴温２５℃

[0053] 比較例１～３については、上記実施例１～５と同様の方法により、表１に示す膜厚のニッケル層及び銀ニッケル合金層を有する各試料を形成した。

[0054] 比較例４については、実施例１～５と同様に基材の表面にニッケルめっき処理及び銀ストライクめっき処理を実施後、銀ニッケル合金めっき処理は行わず、光沢銀めっき処理を実行した。光沢銀めっき処理は、アンチモンを含有するめっき浴（ＡｇＣＮ：５５ｇ／Ｌ，ＮａＣＮ：１２０ｇ／Ｌ，Na_2CO_3：１５ｇ／Ｌ，ニッシンブライトＮ（日進化成株式会社製）：４０ｍｌ／Ｌ）を用いて、浴温２５℃、電流密度１Ａ／ｄｍ^{2}とし、アノードとして純銀板を用いて行い、銀合金層（ＡｇＳｂ層）を形成して試料を得た。

[0055] 比較例５については、実施例１～５と同様に基材の表面にニッケルめっき処理及び銀ストライクめっき処理を実施後、銀ニッケル合金めっき処理は行わず、銀めっき処理を行って試料を得た。銀めっき処理は、シアン化銀４０ｇ／Ｌ、シアン化カリウム１２０ｇ／Ｌ、炭酸カリウム１５ｇ／Ｌ、添加剤ＡｇＯ－５６（アトテックジャパン社製）４ｍｌ／Ｌのめっき浴を用いて、浴温２５℃、電流密度１Ａ／ｄｍ^{2}の条件下で、アノードとして純銀板を用いて行い、膜厚３μｍの銀層を形成した。すなわち、比較例５の試料は、最表面が銀層により形成された。

[0056] そして、これらの実施例１～５及び比較例１～５の各試料について、各種評価を行った。

[0057] ［ニッケル層及び銀ニッケル合金層の膜厚（μｍ）の測定］

ニッケル層及び銀ニッケル合金層の各膜厚は、セイコーインスツル株式会社製の集束イオンビーム装置：ＦＩＢ（型番：ＳＭＩ３０５０ＴＢ）を用いて断面加工を行い、傾斜角６０°の断面ＳＩＭ（Ｓｃａｎｎｉｎｇ Ｉｏｎ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｙ）像における任意の３箇所の膜厚を測長し、その平均を求めた後、実際の長さに変換した。

[0058] ［ニッケル含有量（ａｔ％）の測定］

銀ニッケル合金層のニッケル含有量は、日本電子株式会社製の電子線マイクロアナライザー：ＥＰＭＡ（型番ＪＸＡ－８５３０Ｆ）を用いて、加速電圧１０ｋＶ、ビーム径φ３０μｍとし、各試料の表面の任意の３箇所を測定し、その平均を求めた。

[0059] ［ビッカース硬さ（加熱前後）］

各試料ついて１５０℃で２４０時間の加熱前後に、マイクロビッカース硬さ試験機ＨＭマイナス２００（株式会社ミツトヨ製）を用いて、荷重０．００５Ｎの条件下で１０回ずつビッカース硬さを測定し、その平均を求めた。

[0060] ［硬さ低下量］

硬さ低下量は、上記ビッカース硬さの測定によって得られた加熱前のビッカース硬さの値から１５０℃で加熱後のビッカース硬さの値を引くことにより算出した。

[0061] ［接触抵抗（ｍΩ）］

上記加熱前後の各試料から６０ｍｍ×１０ｍｍの平板を切り出してオス端子の代用試験片を形成し、同じ平板に曲率半径１．０ｍｍの凸加工を行ってメス端子の代用試験片を形成した。ブルカー・エイエックスエス株式会社の摩擦摩耗試験機（ＵＭＴ－Ｔｒｉｂｏｌａｂ）を用い、水平に設置したオス端子試験片にメス端子試験片の凸面を接触させ、オス端子試験片を荷重負荷速度１／１５Ｎ／ｓｅｃで、０Ｎから２Ｎまで荷重をかけた時の接触抵抗値

を測定した。

[0062] ［耐熱剥離］

耐熱剥離試験は、大気加熱炉にて１７５℃で１０００時間加熱後、ＪＩＳ（日本工業規格）Ｋ５６００－５－６に記載のクロスカット法にて試験を行い、皮膜が剥がれなかったものを「Ａ」、１マスでも剥がれたものを「Ｂ」とした。

[0063] [表1]

	No.	ニッケル層 膜厚 [μm]	銀ニッケル合金層 膜厚 [μm]	銀ニッケル合金層 ニッケル含有量 [at.%]	銀ニッケル合金めっき処理 電流密度[A/dm^2]
実施例	1	3.0	0.5	0.8	7
	2	3.0	3.0	1.6	10
	3	1.0	5.0	0.5	6
	4	1.0	10.0	1.2	9
	5	0.5	20.0	0.4	4
比較例	1	0.5	0.2	1.3	11
	2	3.0	1.0	2.5	16
	3	1.0	5.0	0.01	2
	4	3.0	—	—	—
	5	3.0	—	—	—

[0064]

[表2]

No.		ビッカース硬さ [HV]			接触抵抗 [mΩ]		耐熱剥離
		加熱前	加熱後	低下量	加熱前	加熱後	
実施例	1	231	219	12	0.7	1.9	A
	2	244	231	13	0.5	1.2	A
	3	220	218	2	0.4	0.6	A
	4	241	225	16	0.5	0.6	A
	5	215	208	7	0.3	0.5	A
比較例	1	231	212	19	0.9	2.5	A
	2	248	236	12	0.6	3.4	A
	3	112	90	22	0.3	0.40	B
	4	195	141	54	0.8	>20	B
	5	109	75	34	0.2	0.30	B

[0065] 表１及び表２に示すように、実施例１～５では、基材の最表面に形成された銀ニッケル合金層の膜厚が０．５μｍ以上５０μｍ以下であり、銀ニッケル合金層のニッケル含有量が０．０５ａｔ％以上２ａｔ％以下であった。このため、加熱前のビッカース硬さが２１５ＨＶ以上であり、加熱後の低下量も１６ＨＶ以下と小さく、加熱後のビッカース硬さが２０８ＨＶ以上であったため、実施例１～５では耐摩耗性が高いことが示された。

[0066] 実施例１～５では、接触抵抗値が加熱前後のいずれの場合においても最大で１．９ｍΩ以下と小さく、耐熱性が高いことが示された。さらに、実施例１～５では、耐熱剥離試験の結果が「Ａ」であり、ニッケル層から銀ニッケル合金層が剥離することがなかった。

[0067] 図２は、加熱前の実施例３の試料のＳＩＭ像であって、基材（銅合金層）上のニッケル層上に銀ニッケル合金層が形成されていることがわかる。

[0068] 比較例１では、銀ニッケル合金層の膜厚が０．２μｍと小さいため、加熱後の接触抵抗値が２．５ｍΩとなり、耐熱性が低いことが示された。比較例２では、銀ニッケル合金層のニッケル含有量が２．５ａｔ％と高かったため、加熱後の接触抵抗値が３．４ｍΩとなり、耐熱性が低いことが示された。

[0069] 比較例３では、銀ニッケル合金層のニッケル含有量が０．０１ａｔ％と低かったため、加熱前のビッカース硬さが１１２ＨＶと低く、加熱後の硬さ低下量も２２ＨＶと大きくなり、かつ、耐熱剥離試験の評価も「Ｂ」であり、耐摩耗性及び耐剥離性が低いことが示された。

[0070] 比較例４では、アンチモンが添加されためっき浴を用いた光沢銀めっき処理を行ったことにより、最表層がアンチモンを含有する銀合金層（ＡｇＳｂ）により構成されているため、加熱前のビッカース硬さが１９５ＨＶと高いものの、加熱後の硬さ低下量が５４ＨＶと大きく、加熱後の接触抵抗も２０ｍΩを超えており、耐熱剥離試験の結果も「Ｂ」となり、耐摩耗性、耐熱性及び耐剥離性が低いことが示された。

[0071] 最後に銀めっき処理を施した比較例５では、最表層が銀層により構成されているため、加熱前後のビッカース硬さがいずれも１０９ＨＶ以下であり、硬さ低下量も３４ＨＶと大きく、耐熱剥離試験の結果も「Ｂ」であり、耐摩耗性及び耐剥離性が低いことが示された。

[0072] ［第２実験例］

実施例６～８及び比較例６～８の各試料を以下の方法により製造した。実施例６～８については、銅合金板からなる厚さ０．３ｍｍの基材を用意し、この基材に脱脂、酸洗等をすることによって表面を清浄（前処理工程）した後、基材の表面の一部に対して、銀ストライクめっき処理を施し（銀ストライクめっき工程）、銀ストライクめっき層を形成した。

[0073] そして、銀ストライクめっき層上に、表３の銀ニッケル合金層の膜厚となるようにめっき時間を調整して、銀ニッケル合金めっき処理を施し（銀ニッケル合金層形成工程）、銀ニッケル合金層を形成して、実施例６～８の試料とした。すなわち、実施例６～８の試料では、基材上に直接銀ニッケル合金層を形成した。なお、銀ストライクめっき浴及び銀ニッケル合金めっき浴の組成等については、上記第１実験と同様のものを用いた。

[0074] 比較例６については、上記実施例６～８と同様に基材の表面に銀ストライクめっき処理を実施した後（銀ストライクめっき工程）、表３の銀ニッケル

合金層の膜厚となるようにめっき時間を調整して、銀ニッケル合金めっき処理を施し（銀ニッケル合金層形成工程）、銀ニッケル合金層を形成した。

[0075] 比較例７については、実施例６～８および比較例６と同様に基材の表面に銀ストライクめっき処理を実施した後、銀ニッケル合金めっき処理は施さず、光沢銀めっき処理を実行し、銀合金層（ＡｇＳｂ層）を形成して、比較例６の試料を得た。光沢銀めっき処理には、アンチモンを含有するめっき浴（ＡｇＣＮ：５５ｇ／Ｌ，ＮａＣＮ：１２０ｇ／Ｌ，Na_2CO_3：１５ｇ／Ｌ，ニッシンブライトＮ（日進化成株式会社製）：４０ｍｌ／Ｌ）を用いて、浴温２５℃、電流密度１Ａ／ｄｍ^{2}とし、アノードとして純銀板を用いた。

[0076] 比較例８については、実施例６～８および比較例６，７と同様に基材の表面に銀ストライクめっき処理を実施後、銀ニッケル合金めっき処理は施さず、銀めっき処理を施し、膜厚３μｍの銀層を形成した。銀めっき処理は、シアン化銀４０ｇ／Ｌ、シアン化カリウム１２０ｇ／Ｌ、炭酸カリウム１５ｇ／Ｌ、添加剤ＡｇＯ－５６（アトテックジャパン社製）４ｍｌ／Ｌのめっき浴を用いて、浴温２５℃、電流密度１Ａ／ｄｍ^{2}の条件下で、アノードとして純銀板を用いて行、った。すなわち、比較例８の試料は、最表面が銀層により形成されたものとした。そして、これらの実施例６～８及び比較例６～８について、各種評価を行った。

[0077] [表3]

No.		銀ニッケル合金層 膜厚 [μm]	銀ニッケル合金層 ニッケル含有量 [at.%]	銀ニッケル合金めっき処理 電流密度[A/dm^2]
実施例	6	3.0	1.6	10
	7	5.0	0.5	6
	8	5.0	1.2	9
比較例	6	0.3	1.2	10
	7	—	—	—
	8	—	—	—

[0078]

[表4]

No.		ビッカース硬さ [HV]			接触抵抗 [mΩ]		耐熱剥離
		加熱前	加熱後	低下量	加熱前	加熱後	
実施例	6	244	231	13	0.5	1.8	A
	7	222	218	4	0.4	1.3	A
	8	240	224	16	0.5	1.2	A
比較例	6	240	222	18	0.6	4.5	A
	7	193	139	54	0.8	>20	A
	8	110	74	36	0.2	0.70	A

[0079] 表３及び表４に示すように、実施例６～８では、基材の最表面に形成された銀ニッケル合金層の膜厚が３～５μｍであり、銀ニッケル合金層のニッケル含有量が０．５～１．６ａｔ％であったため、加熱前のビッカース硬さが２２２ＨＶ以上であり、加熱後の硬さ低下量も１６ＨＶ以下と小さく加熱後のビッカース硬さが２１８ＨＶ以上であったため、耐摩耗性が高いことが示された。

[0080] 実施例６～８では、加熱前後のいずれの場合においても、基材と銀ニッケル合金層との間にニッケル層が設けられている場合に比べて接触抵抗値が大きいものの、最大で１．８ｍΩ以下と小さく、耐熱性が高いことが示された。さらに、実施例６～８では、銀ニッケル合金層が基材に直接形成されているため剥離することがなく、耐熱剥離試験の結果も「Ａ」であった。

[0081] 一方、比較例６では、銀ニッケル合金層の膜厚が０．３μｍと小さいため、加熱後の接触抵抗値が４．５ｍΩとなり、耐熱性が低いことが示された。比較例７では、最表層がアンチモンを含有する銀合金層（ＡｇＳｂ）により構成されているため、加熱前のビッカース硬さが１９３ＨＶと高いものの、加熱後の硬さ低下量が５４ＨＶと大きく、加熱後の接触抵抗も２０ｍΩを超えており、耐摩耗性及び耐熱性が低いことが示された。

[0082] 比較例８では、最表層が銀層により構成されているため、加熱前後のビッカース硬さがいずれも１１０ＨＶ以下であり、硬さ低下量も３６ＨＶと大き

く耐摩耗性が低いことが示された。なお、比較例６～８においても、銀合金層及び銀層のそれぞれが基材に直接形成されているので、耐熱剥離試験の結果はいずれも「Ａ」であった。

[0083] ［第３実験例］

実施例９，１０の各試料は、実施例１～５と同様の方法により作成したが、実施例１～５よりもニッケル層の膜厚を小さくした。

[0084] [表5]

No.		ニッケル層 膜厚 [μm]	銀ニッケル合金層 膜厚 [μm]	銀ニッケル合金層 ニッケル含有量 [at.%]	銀ニッケル合金めっき処理 電流密度[A/dm^2]
実施例	9	0.1	5.0	0.5	6
	10	0.3	5.0	0.5	6

[0085] [表6]

No.		ビッカース硬さ [HV] 加熱前	加熱後	低下量	接触抵抗 [mΩ] 加熱前	加熱後	耐熱剥離
実施例	9	220	218	2	0.4	1.2	A
	10	220	218	2	0.4	1.0	A

[0086] 表５及び表６に示すように、ニッケル層の膜厚が小さい実施例９，１０では、同じ銀ニッケル合金層の膜厚及びニッケル含有量を有する実施例３と比較すると加熱後の接触抵抗値が大きいものの、加熱前後において十分な硬度が得られた。

産業上の利用可能性

[0087] コネクタ用端子材及びコネクタ用端子の耐摩耗性及び耐熱性を向上できる。

符号の説明

[0088] １ コネクタ用端子材

２ 基材

３ ニッケル層

４　銀ニッケル合金層

請求の範囲

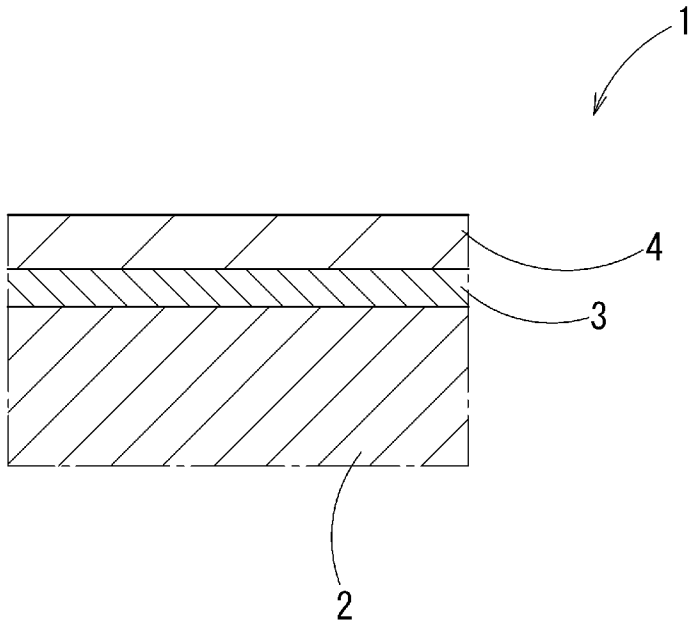
[請求項1] 少なくとも表層が銅又は銅合金からなる基材と、

前記基材の表面の少なくとも一部を被覆する、膜厚０．５μｍ以上５０μｍ以下、ニッケル含有量が０．０５ａｔ％以上２．０ａｔ％以下の銀ニッケル合金層と、を備えることを特徴とするコネクタ用端子材。

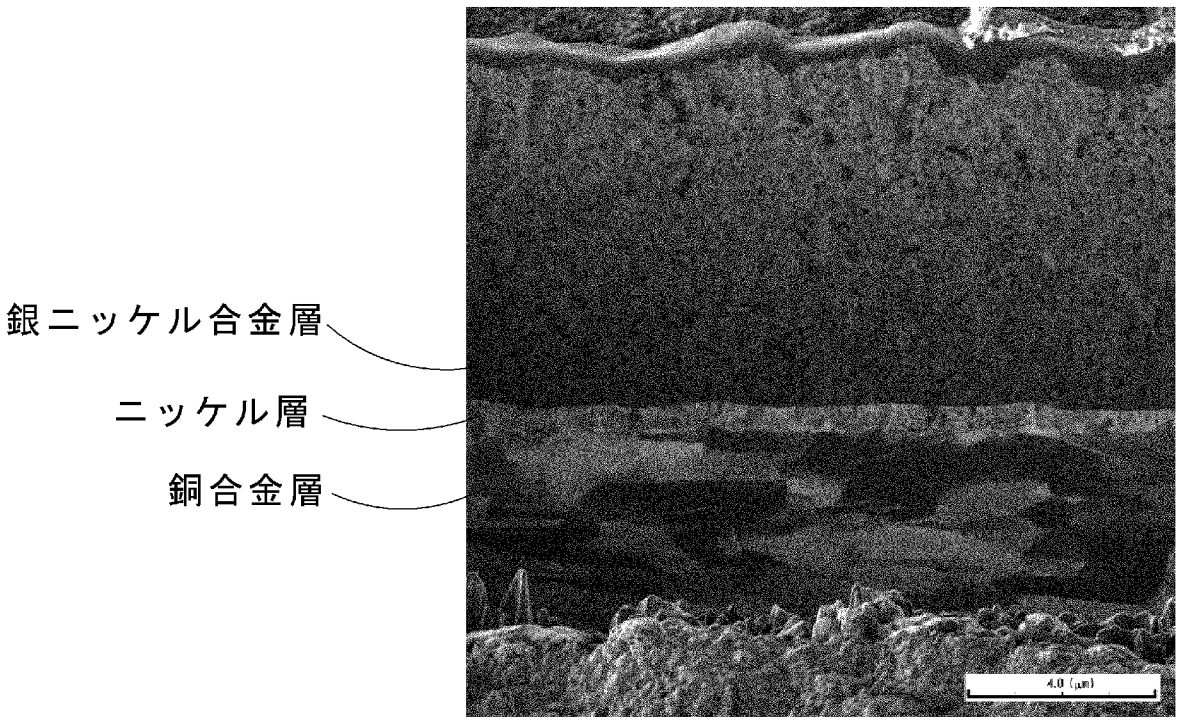
[請求項2] 前記基材と前記銀ニッケル合金層との間に設けられ、ニッケル又はニッケル合金からなり、膜厚が０．５μｍ以上５．０μｍ以下であるニッケル層をさらに備えることを特徴とする請求項１に記載のコネクタ用端子材。

[請求項3] 請求項１又は２に記載のコネクタ用端子材からなるコネクタ用端子であって、接点部分の表面に前記銀ニッケル合金層が位置していることを特徴とするコネクタ用端子。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/002088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C25D5/12(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i
FI: C25D5/12, C25D7/00H

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. C25D5/12, C25D7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
X	JP 2001-3194 A (NIPPON MINING & METALS CO., LTD.) 09.01.2001 (2001-01-09), paragraph [0001], examples	1-3
A	JP 2018-199839 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 20.12.2018 (2018-12-20), claims, paragraph [0023], examples	1-3
A	WO 2016/157713 A1 (ORIENTAL ELECTRO PLATING CORPORATION) 06.10.2016 (2016-10-06), claims, paragraph [0001]	1-3
A	JP 2013-189680 A (DOWA METALTECH KK) 26.09.2013 (2013-09-26), claims	1-3
A	JP 2009-79250 A (DOWA METALTECH KK) 16.04.2009 (2009-04-16), claims	1-3

☐ 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	Date of mailing of the international search report
27.02.2020	10.03.2020

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/002088

JP 2001-3194 A	09.01.2001	(Family: none)
JP 2018-199839 A	20.12.2018	(Family: none)
WO 2016/157713 A1	06.10.2016	(Family: none)
JP 2013-189680 A	26.09.2013	(Family: none)
JP 2009-79250 A	16.04.2009	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/002088

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
C25D 5/12(2006.01)i; C25D 7/00(2006.01)i
FI: C25D5/12; C25D7/00 H

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））
C25D5/12; C25D7/00

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　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０２０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
X	JP 2001-3194 A (日鉱金属株式会社) 09.01.2001 (2001-01-09) ［０００１］、［実施例］	1-3
A	JP 2018-199839 A (トヨタ自動車株式会社) 20.12.2018 (2018-12-20) [特許請求の範囲]、［００２３］、[実施例]	1-3
A	WO 2016/157713 A1 (オリエンタル鍍金株式会社) 06.10.2016 (2016-10-06) [特許請求の範囲]、［０００１］	1-3
A	JP 2013-189680 A (ＤＯＷＡメタルテック株式会社) 26.09.2013 (2013-09-26) [特許請求の範囲]	1-3
A	JP 2009-79250 A (ＤＯＷＡメタルテック株式会社) 16.04.2009 (2009-04-16) [特許請求の範囲]	1-3

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
27.02.2020	10.03.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
萩原　周治 4E 1147
電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/002088

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2001-3194 A	09.01.2001	（ファミリーなし）	
JP 2018-199839 A	20.12.2018	（ファミリーなし）	
WO 2016/157713 A1	06.10.2016	（ファミリーなし）	
JP 2013-189680 A	26.09.2013	（ファミリーなし）	
JP 2009-79250 A	16.04.2009	（ファミリーなし）	