

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6532323号
(P6532323)

(45) 発行日 令和1年6月19日 (2019.6.19)

(24) 登録日 令和1年5月31日 (2019.5.31)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 5 D 5/48 (2006.01)

C 2 5 D 5/48

C 2 5 D 5/12 (2006.01)

C 2 5 D 5/12

C 2 5 D 7/00 (2006.01)

C 2 5 D 7/00

H

H O 1 H 1/04 (2006.01)

H O 1 H 1/04

E

H O 1 H 11/04 (2006.01)

H O 1 H 11/04

F

請求項の数 6 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-134388 (P2015-134388)
 (22) 出願日 平成27年7月3日 (2015.7.3)
 (65) 公開番号 特開2017-14589 (P2017-14589A)
 (43) 公開日 平成29年1月19日 (2017.1.19)
 審査請求日 平成30年5月1日 (2018.5.1)

(73) 特許権者 506365131
 DOWA メタルテック株式会社
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 (74) 代理人 100107548
 弁理士 大川 浩一
 (72) 発明者 細野 裕真
 東京都千代田区外神田4丁目14番1号
 DOWA メタルテック株式会社内
 (72) 発明者 篠原 圭介
 東京都千代田区外神田4丁目14番1号
 DOWA メタルテック株式会社内
 (72) 発明者 宮澤 寛
 東京都千代田区外神田4丁目14番1号
 DOWA メタルテック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銀めっき材およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材上にニッケルからなる下地層を形成し、この下地層の表面を粗面化することにより、
下地層の表面の粗さ曲線のスキューネス $R_s k$ を $0.1 \sim 1.0$ 、算術平均粗さ R_a を $0.05 \sim 0.2 \mu m$ 、最大高さ R_z を $0.5 \sim 1.0 \mu m$ にした後、この粗面化した下地層の表面に銀からなる表層を形成することを特徴とする、銀めっき材の製造方法。

【請求項 2】

前記粗面化が、前記基材上に形成した下地層を化学研磨液に浸漬することによって行われることを特徴とする、請求項 1 に記載の銀めっき材の製造方法。

【請求項 3】

前記基材が銅または銅合金からなることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の銀めっき材の製造方法。

【請求項 4】

基材上にニッケルからなる下地層が形成され、この下地層の表面に銀からなる表層が形成された銀めっき材において、下地層の表面の粗さ曲線のスキューネス $R_s k$ が $0.1 \sim 1.0$ 、算術平均粗さ R_a が $0.05 \sim 0.2 \mu m$ 、最大高さ R_z が $0.5 \sim 1.0 \mu m$ であることを特徴とする、銀めっき材。

【請求項 5】

前記基材が銅または銅合金からなることを特徴とする、請求項 4 に記載の銀めっき材。

【請求項 6】

10

20

請求項 4 または 5 に記載の銀めっき材を材料として用いたことを特徴とする、接点または端子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銀めっき材およびその製造方法に関し、特に、車載用や民生用の電気配線に使用されるコネクタ、スイッチ、リレーなどの接点や端子部品の材料として使用される銀めっき材およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

10

従来、コネクタやスイッチなどの接点や端子部品などの材料として、銅または銅合金やステンレス鋼などの比較的安価で耐食性や機械的特性などに優れた基材に、電気特性や半田付け性などの必要な特性に応じて、錫、銀、金などのめっきを施しためっき材が使用されている。これらのめっきと基材との間の密着性を向上させるために、これらのめっきと基材との間にニッケルからなる下地層を形成しためっき材も使用されている。

【0003】

銅または銅合金やステンレス鋼などの基材に錫めっきを施した錫めっき材は、安価であるが、高温環境下における耐食性に劣っている。また、これらの基材に金めっきを施した金めっき材は、耐食性に優れ、信頼性が高いが、コストが高くなる。一方、これらの基材に銀めっきを施した銀めっき材は、金めっき材と比べて安価であり、錫めっき材と比べて耐食性に優れている。

20

【0004】

また、コネクタやスイッチなどの接点や端子部品などの材料は、コネクタの挿抜やスイッチの摺動に伴う耐摩耗性も要求される。

【0005】

銀めっき材の耐摩耗性を向上させるために、基材の表面にNiからなる多孔質金属層を形成し、この多孔質金属層の表面にAgからなる表面被覆層を形成するとともに、多孔質金属層の細孔内にAgからなる充填部を存在させてコネクタ用電気接点材料を製造する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0006】

30

また、基材上にNiを主成分とする下地めっき層を形成し、この下地めっき層上にNiを主成分とする多孔質のめっき層を形成し、この多孔質のめっき層上にAgを主成分とする表面めっき層を形成してめっき品を製造する方法も提案されている（例えば、特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2015-59260号公報（段落番号0006、0025-0031）

【特許文献2】国際公開2013/094766号公報（段落番号0006-0007）

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、特許文献1のコネクタ用電気接点材料では、Agからなる充填部が基材の表面に接触して配置されているため、高温環境下で使用すると、充填部のAgが基材のCuと反応して、基材とめっき層との間の密着性が悪くなるという問題がある。

【0009】

また、特許文献1および2の方法では、多孔質金属層（または多孔質のめっき層）を形成するために、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドを含むめっき浴を使用しているため、めっき後にイオン交換水で十分に洗浄し、さらにイオン交換水に浸漬して超音波

50

洗浄して、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドを十分に除去する必要がある、生産性が悪いという問題がある。また、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドを十分に除去しないと、A g からなる表面被覆層（またはA g を主成分とする表面めっき層）が剥離し易くなるという問題がある。

【0010】

したがって、本発明は、このような従来の問題点に鑑み、基材上に形成されたニッケルからなる下地層の表面に銀からなる表層が形成され、耐摩耗性に優れた銀めっき材を提供するとともに、その銀めっき材の生産性を向上させることができる、銀めっき材の製造方法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】

10

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、基材上にニッケルからなる下地層を形成し、この下地層の表面を粗面化した後、この粗面化した下地層の表面に銀からなる表層を形成することにより、基材上に形成されたニッケルからなる下地層の表面に銀からなる表層が形成され、耐摩耗性に優れた銀めっき材を高い生産性で製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明による銀めっき材の製造方法は、基材上にニッケルからなる下地層を形成し、この下地層の表面を粗面化した後、この粗面化した下地層の表面に銀からなる表層を形成することを特徴とする。

20

【0013】

この銀めっき材の製造方法において、粗面化が、基板上に形成した下地層を化学研磨液に浸漬することによって行われるのが好ましい。また、下地層の表面を粗面化することにより、下地層の表面の粗さ曲線のスキューネス $R_s k$ を 0.1 以上にするのが好ましく、算術平均粗さ R_a を 0.05 μm 以上にするのが好ましく、最大高さ R_z を 0.5 μm 以上にするのが好ましい。また、基材が銅または銅合金からなるのが好ましい。

【0014】

また、本発明による銀めっき材は、基材上にニッケルからなる下地層が形成され、この下地層の表面に銀からなる表層が形成された銀めっき材において、下地層の表面が粗面化されていることを特徴とする。

30

【0015】

この銀めっき材において、基材が下地層により密に被覆されているのが好ましい。また、下地層の表面の粗さ曲線のスキューネス $R_s k$ が 0.1 以上であるのが好ましく、算術平均粗さ R_a が 0.05 μm 以上であるのが好ましく、最大高さ R_z が 0.5 μm 以上であるのが好ましい。また、基材が銅または銅合金からなるのが好ましい。

【0016】

また、本発明による接点または端子部品は、上記の銀めっき材を材料として用いたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

40

本発明によれば、基材上に形成されたニッケルからなる下地層の表面に銀からなる表層が形成され、耐摩耗性に優れた銀めっき材を高い生産性で製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明による銀めっき材の製造方法の実施の形態では、基材上にニッケルからなる下地層を形成し、この下地層の表面を粗面化（表面に凹凸を形成）した後、この粗面化した下地層の表面に銀からなる表層を形成する。

【0019】

基材（被めっき材）は、銅または銅合金からなるのが好ましく、めっきの前処理として、基材を電解脱脂し、酸洗するのが好ましい。

50

【0020】

ニッケルからなる下地層は、ニッケルめっき浴中において電気めっき（ニッケルめっき）を行うことによって形成するのが好ましい。このニッケルからなる下地層を基材と銀からなる表層との間に形成することによって、基材と表層との間の密着性を向上させることができる。この下地層の厚さは、薄過ぎると基材と銀からなる表層との間の密着性を向上させるには十分でなく、厚過ぎると銀めっき材の加工性が低下するため、 $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であるのがさらに好ましい。この下地層と銀からなる表層との間の密着性を向上させるために、下地層と表層との間に銀ストライクめっきによる中間層を形成してもよい。

【0021】

10

銀からなる表層は、銀めっき液中において電気めっき（銀めっき）を行うことによって形成するのが好ましい。銀めっき液は、シアン化銀カリウム（ $\text{KAg}(\text{CN})_2$ ）と、シアン化カリウム（ KCN ）と、セレンシアン酸カリウム（ KSeCN ）とを含む水溶液からなるのが好ましく、炭酸カリウム（ K_2CO_3 ）を含んでもよい。銀からなる表層の厚さは、厚過ぎるとコストが高くなるだけでなく割れ易くなって銀めっき材の加工性が低下し、薄過ぎると銀めっき材の耐摩耗性が低下するため、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $2 \sim 7 \mu\text{m}$ であるのがさらに好ましく、 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ であるのが最も好ましい。

【0022】

下地層の表面の粗面化は、例えば、基材上に形成した下地層を化学研磨液に浸漬してエッチングすることによって行うことができる。このようにニッケルからなる下地層の表面を粗面化（表面に凹凸を形成）すれば、硬度が比較的低い銀からなる表層が摺動により摩耗しても、硬度が高く摺動により摩耗し難いニッケルからなる下地層の表面の凹部内の銀からなる表層が接点になって低い接触抵抗を維持するとともに、潤滑材の役割を果たして良好な摺動性を維持することができる。

20

【0023】

この下地層の表面の粗面化により、下地層の表面の粗さ曲線のスキューネス $R_s k$ を 0.1 以上にするのが好ましく、 $0.1 \sim 1.0$ にするのがさらに好ましい。また、下地層の表面の粗面化により、下地層の表面の算術平均粗さ R_a を $0.05 \mu\text{m}$ 以上にするのが好ましく、 $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ にするのがさらに好ましい。さらに、下地層の表面の粗面化により、下地層の表面の最大高さ R_z を $0.5 \mu\text{m}$ 以上にするのが好ましく、 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ にするのがさらに好ましい。下地層の表面の最大高さ R_z を $0.5 \mu\text{m}$ より小さいと、下地層の表面の凹部内の銀の量が少なくなって、潤滑剤の役割を果たさなくなる。

30

【0024】

なお、ニッケルからなる下地層および銀からなる表層の形成を電気めっきによって行うとともに、下地層の表面の粗面化を化学研磨液への浸漬によって行えば、これらの処理をインラインで行うことができ、銀めっき材の生産性が高くなる。

【0025】

上述した銀めっき材の製造方法の実施の形態により、銅または銅合金からなる基材上にニッケルからなる下地層が形成されて、基材が下地層により密に被覆され、この下地層の表面が粗面化されて、（基材が圧延板の場合、圧延板の圧延方向に平行な方向と垂直な方向のいずれでも）下地層の表面の粗さ曲線のスキューネス $R_s k$ が 0.1 以上、算術平均粗さ R_a が $0.05 \mu\text{m}$ 以上、最大高さ R_z が $0.5 \mu\text{m}$ 以上になり、この粗面化された下地層の表面に銀からなる表層が形成された銀めっき材を製造することができる。

40

【実施例】

【0026】

以下、本発明による銀めっき材およびその製造方法の実施例について詳細に説明する。

【0027】

[実施例1]

まず、基材（被めっき材）として $67 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ の純銅からなる圧

50

延板を用意し、この被めっき材の前処理として、被めっき材とSUS板をアルカリ脱脂液に入れ、被めっき材を陰極とし、SUS板を陽極として、電圧5Vで30秒間電解脱脂を行い、水洗した後、3%硫酸中で15秒間酸洗した。

【0028】

次に、20g/Lの塩化ニッケルと35g/Lのホウ酸と350g/Lのスルファミン酸カリウムを含む水溶液からなるニッケルめっき浴中において、前処理を行った被めっき材を陰極とし、SKニッケル電極板を陽極として、スターラにより400rpmで攪拌しながら液温を50℃において電流密度7.8A/dm²でニッケル膜厚が1μmになるまで電気めっき（ニッケルめっき）を行った。

【0029】

次に、表面にニッケル皮膜が形成された被めっき材をニッケルエッチング用化学研磨液（メック株式会社製のG-071）に浸漬することにより、ニッケルめっき皮膜の表面を化学研磨して粗面化した。なお、ニッケルめっき皮膜の表面の表面粗さについて、表面粗さ形状測定機（株式会社東京精密製のサーフコム1500DX3/SD3）による測定結果から、JIS B0601（2001年）に基づいて表面粗さを表すパラメータである算術平均粗さRa、最大高さRz粗さ曲線のスキューネスRskを算出した。その結果、3枚の被めっき材についてのそれぞれの平均値は、圧延板の圧延方向に平行な方向の算術平均粗さRaが0.13μm、圧延方向に垂直な方向の算術平均粗さRaが0.14μm、圧延方向に平行な方向の最大高さRzが0.84μm、圧延方向に垂直な方向の最大高さRzが0.87μmであり、圧延方向に平行な方向の粗さ曲線のスキューネスRskが0.692、圧延方向に垂直な方向の粗さ曲線のスキューネスRskが0.576であった。

【0030】

次に、3g/Lのシアン化銀カリウムと90g/Lのシアン化カリウムを含む水溶液からなる銀ストライクめっき液中において、被めっき材を陰極とし、白金で被覆したチタン電極板を陽極として、スターラにより400rpmで攪拌しながら室温において電流密度2.5A/dm²で10秒間電気めっき（銀ストライクめっき）を行った。

【0031】

次に、95g/Lのシアン化銀カリウム（KAg(CN)₂）と、95g/Lのシアン化カリウム（KCN）と、55mg/Lのセレンシアン酸カリウム（KSeCN）とを含む水溶液からなる銀めっき液中において、被めっき材を陰極とし、銀電極板を陽極として、スターラにより400rpmで攪拌しながら液温18℃において電流密度5.0A/dm²で銀めっき皮膜の厚さが3μmになるまで電気めっき（銀めっき）を行って、銀めっき材を作製した。

【0032】

[実施例2]

表面にニッケル皮膜が形成された被めっき材をニッケルエッチング用化学研磨液に浸漬する時間を短くした以外は、実施例1と同様の方法により、銀めっき材を作製した。

【0033】

なお、表面を化学研磨して粗面化した後のニッケルめっき皮膜の表面の表面粗さについて、実施例1と同様の方法により、算術平均粗さRa、最大高さRz、粗さ曲線のスキューネスRskを算出した。その結果、3枚の被めっき材についてのそれぞれの平均値は、圧延板の圧延方向に平行な方向の算術平均粗さRaが0.09μm、圧延方向に垂直な方向の算術平均粗さRaが0.09μm、圧延方向に平行な方向の最大高さRzが0.65μm、圧延方向に垂直な方向の最大高さRzが0.62μmであり、圧延方向に平行な方向の粗さ曲線のスキューネスRskが0.236、圧延方向に垂直な方向の粗さ曲線のスキューネスRskが0.259であった。

【0034】

[比較例]

ニッケルめっき皮膜の表面を化学研磨しなかった以外は、実施例1と同様の方法により

10

20

30

40

50

、銀めっき材を作製した。

【 0 0 3 5 】

なお、ニッケルめっき皮膜の表面の表面粗さについて、実施例 1 と同様の方法により、算術平均粗さ R_a 、最大高さ R_z 、粗さ曲線のスキューネス R_{sk} を算出した。その結果、圧延板の圧延方向に平行な方向の算術平均粗さ R_a が $0.03 \mu m$ 、圧延方向に垂直な方向の算術平均粗さ R_a が $0.03 \mu m$ 、圧延方向に平行な方向の最大高さ R_z が $0.29 \mu m$ 、圧延方向に垂直な方向の最大高さ R_z が $0.34 \mu m$ であり、圧延方向に平行な方向の粗さ曲線のスキューネス R_{sk} が -0.406 、圧延方向に垂直な方向の粗さ曲線のスキューネス R_{sk} が -1.398 であった。

【 0 0 3 6 】

また、実施例 1、実施例 2 および比較例で作製した銀めっき材の耐摩耗性を評価するために、これらの銀めっき材の一つを $R = 1 (mm)$ の半球形状にインデント加工した銀めっき材を、他の銀めっき材の板面上に荷重 $300 gf$ で押し当てながら、摺動速度 $100 mm / 分$ で摺動距離 $5 mm$ として 50 回摺動させた後、顕微鏡（キーエンス社製のデジタルマイクロスコープ $VHX - 1000$ ）によって、銀めっき材の板面の摩耗痕を観察した。その結果、比較例で作製した銀めっき材をインデント加工した銀めっき材を実施例 1 および実施例 2 の銀めっき材の板面上で摺動させたときに、実施例 1 および実施例 2 の銀めっき材の基材の露出はなく、銀めっき材の耐摩耗性は良好であったが、実施例 1 および実施例 2 で作製した銀めっき材をインデント加工した銀めっき材をそれぞれ比較例の銀めっき材の板面上で摺動させたときに、比較例の銀めっき材の基材の露出があった。これらの結果から、実施例 1 および実施例 2 の銀めっき材は、比較例の銀めっき材に比べて、耐摩耗性に優れていることがわかる。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 R 13/03 (2006.01) H 0 1 R 13/03 D

審査官 印出 亮太

(56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 1 3 7 2 4 4 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 1 8 7 3 0 3 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 0 4 2 3 9 1 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 2 0 9 3 9 1 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 2 2 4 4 7 9 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 0 9 9 5 4 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 2 5 D 5 / 0 0
C 2 5 D 7 / 0 0
H 0 1 H 1 / 0 0
H 0 1 H 1 1 / 0 0