

(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
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

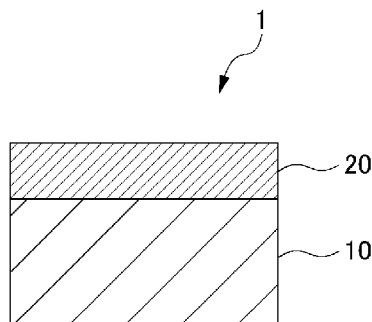
WO 2023/189417 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 7/00 (2006.01) C25D 5/48 (2006.01)
C22C 5/06 (2006.01) H01R 13/03 (2006.01)
C25D 5/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/009298
- (22) 国際出願日: 2023年3月10日(10.03.2023)
- (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 2022-055024 2022年3月30日(30.03.2022) JP
- (71) 出願人: 古河電気工業株式会社(FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 Tokyo (JP). 古河 A S 株式会社(FURUKAWA AUTOMOTIVE SYSTEMS INC.) [JP/JP]; 〒5220242 滋賀県犬上郡甲良町尼子1000番地 Shiga (JP).
- (72) 発明者: 鳥居 義胤(TORII Yoshitane); 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 北河 秀一(KITAGAWA Shuichi); 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 葛原 颯己(KUZUHARA Soki); 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 来間 清志, 外(KURUMA Kiyoshi et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(54) Title: ELECTRIC CONTACT MATERIAL, AND CONTACT, TERMINAL, AND CONNECTOR USING ELECTRIC CONTACT MATERIAL

(54) 発明の名称: 電気接点材料、ならびにこれを用いた接点、端子およびコネクタ

[図1]



(57) Abstract: An electric contact material comprising: a conductive base material; and a silver-containing layer that contains silver and that is provided to at least a portion of the surface of the conductive base material, wherein, in a cross section of the electric contact material, the average KAM value of the silver-containing layer is 0.20-2.00°.

(57) 要約: 電気接点材料は、導電性基材と、前記導電性基材の表面の少なくとも一部に設けられる銀を含む銀含有層とを備え、前記電気接点材料の断面において、前記銀含有層の平均KAM値は0.20°以上2.00°以下である。

WO 2023/189417 A1

明 細 書

発明の名称：

電気接点材料、ならびにこれを用いた接点、端子およびコネクタ

技術分野

[0001] 本開示は、電気接点材料、ならびにこれを用いた接点、端子およびコネクタに関する。

背景技術

[0002] 近年、自動車では、省燃費化を達成するために、車両駆動方式の電動化が進行している。車両駆動方式の電動化に伴い、電池 - インバータ - モータ間の電線の通電量が飛躍的に増加する一方で、接点やコネクタの通電時の発熱が問題となる。そのため、接点やコネクタには導電率の高い純銅や希薄銅合金、コルソン合金の表面に対してニッケルの下地めっきを施し、さらに下地めっきの上に銀または銀合金のめっきを施した材料が使用されている。しかしながら、銀は凝着摩耗しやすい金属種であることから、銀めっきは摺動時に削れやすい。そのため、銀めっきの摩耗によって、銀めっき材の接触抵抗が上昇してしまうという欠点があった。

[0003] このような欠点に対して、例えば特許文献1には、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、銀めっき層が、下層側の第1銀めっき層と、第1銀めっき層の上層側の第2銀めっき層とからなり、第1銀めっき層の結晶粒径が第2銀めっき層の結晶粒径よりも大きい、コネクタ用銀めっき端子が記載されている。特許文献1では、銀めっき材について、再結晶により銀めっき層の結晶粒径が増大し易く、この結晶粒径の増大により硬度が低くなって、耐摩耗性が低下するという問題に対して、耐摩耗性の良い材料として銀めっき層の結晶粒径の大きさを規定している。しかしながら、結晶粒径の大きさは、めっき層の厚さに依存する。そのため、特許文献1で良好な耐摩耗性を得るためには、銀めっき層の厚さの制約がある。

[0004] また、特許文献2には、所定濃度の銀とシアン化カリウムとセレンとを含ま

む銀めっき液中において、銀めっき液中のシアン化カリウムの濃度と電流密度の積を y 、液温を x として、 y および x を所定関係になるように電気めっきを行うことによって、素材である基材上に純度 99.9 質量%以上の銀めっき皮膜を形成する、銀めっき材の製造方法が記載されている。特許文献 2 は、銀めっき皮膜中にセレンなどの元素を含有させることにより、高い硬度を維持したまま接触抵抗の増加を抑制した銀めっき材の製造方法を例示しており、銀めっき材表面のビッカース硬さを耐摩耗性の根拠としている。このように、特許文献 2 では、基材の特性に依存する銀めっき材のビッカース硬さを耐摩耗性の評価に用いている。しかしながら、本来は、基材特性の影響を受けにくいめっき皮膜自体の耐摩耗性を評価する必要がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2008-169408 号公報

特許文献2：特許第 6611602 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示の目的は、基材特性の影響を受けにくい優れた耐摩耗性を有する電気接点材料、ならびにこれを用いた接点、端子およびコネクタを提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] [1] 導電性基材と、前記導電性基材の表面の少なくとも一部に設けられる銀を含む銀含有層とを備える電気接点材料であって、前記電気接点材料の断面において、前記銀含有層の平均 KAM 値は 0.20° 以上 2.00° 以下である、電気接点材料。

[2] 前記電気接点材料の断面において、前記銀含有層における 1.00° 以上の KAM 値の割合は 20% 以上である、上記 [1] に記載の電気接点材料。

[3] 前記銀含有層は、純銀層である、上記[1]または[2]に記載の電気接点材料。

[4] 前記銀含有層の平均厚さは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下である、上記[1]～[3]のいずれか1つに記載の電気接点材料。

[5] 前記導電性基材と前記銀含有層との間に、ニッケルまたはニッケル合金からなる中間層をさらに備える、上記[1]～[4]のいずれか1つに記載の電気接点材料。

[6] 前記中間層の平均厚さは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $3.00\mu\text{m}$ 以下である、上記[5]に記載の電気接点材料。

[7] 上記[1]～[6]のいずれか1つに記載の電気接点材料を用いて作製された接点。

[8] 上記[1]～[6]のいずれか1つに記載の電気接点材料を用いて作製された端子。

[9] 上記[1]～[6]のいずれか1つに記載の電気接点材料を用いて作製されたコネクタ。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、基材特性の影響を受けにくい優れた耐摩耗性を有する電気接点材料、ならびにこれを用いた接点、端子およびコネクタを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、実施形態の電気接点材料の一例を示す断面図である。

[図2]図2は、実施形態の電気接点材料の他の例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、実施形態に基づき詳細に説明する。

[0011] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、導電性基材の表面の少なくとも一部に設けられる銀含有層中の歪量に着目し、銀含有層のKAM値を制御することによって、電気接点材料の耐摩耗性が導電性基材の特性に依存せずに優れていることを見出し、かかる知見に基づき本開示を完成させるに至った。

- [0012] 実施形態の電気接点材料は、導電性基材と、前記導電性基材の表面の少なくとも一部に設けられる銀を含む銀含有層とを備え、前記電気接点材料の断面において、前記銀含有層の平均KAM値は 0.20° 以上 2.00° 以下である。
- [0013] 図1は、実施形態の電気接点材料の一例を示す断面図である。図1に示すように、電気接点材料1は、導電性基材10と銀含有層20とを備える。
- [0014] 電気接点材料1を構成する導電性基材10は、導電性を有し、圧延加工で得られる圧延材である。導電性基材10の圧延加工性および電気接点材料1の高導電性などの観点から、導電性基材10は、純銅および銅合金を含む銅系材料、または純鉄および鉄合金を含む鉄系材料から構成されることが好ましい。そのなかでも、Cu-Zn系、Cu-Ni-Si系、Cu-Sn-Ni系、Cu-Cr-Mg系、Cu-Ni-Si-Zn-Sn-Mg系の銅合金であることが好ましい。
- [0015] 導電性基材10の電気伝導率は、好ましくは60% IACS以上、より好ましくは80% IACS以上である。導電性基材10の電気伝導率が60% IACS以上であると、電気接点材料1は良好な導電性を有する。
- [0016] 導電性基材10の形状は、電気接点材料1の用途に応じて適宜選択してもよいが、条状、板状、棒状または線状であることが好ましい。
- [0017] 電気接点材料1を構成する銀含有層20は、導電性基材10の表面の少なくとも一部に設けられ、銀を含有する。導電性基材10の表面を覆う銀含有層20は、純銀または銀合金からなり、好ましくは純銀からなる、すなわち、銀含有層20は純銀層であることが好ましい。電気接点材料1が優れた耐摩耗性を有し、電気接点材料1の耐摩耗性が導電性基材10の特性の影響を受けにくい観点から、銀含有層20はめっきで形成される、すなわち銀含有層20はめっき皮膜であることが好ましい。
- [0018] 図1に示す電気接点材料1の断面において、銀含有層20の平均KAM値は 0.20° 以上 2.00° 以下である。電気接点材料1の断面とは、導電性基材10の圧延方向に平行な断面である。

[0019] 電気接点材料1の断面における銀含有層20の平均KAM値が0.20°以上であると、銀含有層20中に残存する歪量を高く維持でき、硬度が高くなるため、耐摩耗性を向上できる。また、銀含有層20の平均KAM値が2.00°以下であると、銀含有層20中の歪量が過剰になることによる、曲げ加工性の低下を抑制できる。このような観点から、電気接点材料1の断面における銀含有層20の平均KAM値について、下限値は、0.20°以上、好ましくは0.50°以上であり、上限値は、2.00°以下、好ましくは1.00°以下である。

[0020] また、電気接点材料1の断面において、銀含有層20における1.00°以上のKAM値の割合（以下、単に1.00°以上のKAM値の割合ともいう）は、20%以上であることが好ましく、25%以上であることがより好ましい。銀含有層20における1.00°以上のKAM値の割合が20%以上であると、銀含有層20中の歪量の増加により、耐摩耗性をさらに向上できる。

[0021] また、電気接点材料1の断面において、銀含有層20における1.00°以上のKAM値の割合は、50%以下であることが好ましい。銀含有層20における1.00°以上のKAM値の割合が50%以下であると、銀含有層20中の歪量が過剰になることによる、曲げ加工性の低下を抑制できる。

[0022] 測定点*i*におけるKAM (Kernel Average Misorientation) 値は、ある測定点*i*と測定点*i*に隣接する測定点*j*との方位差の平均値であり、銀含有層20内の歪量を反映した値である。KAM値は以下の式(1)で表すことができる。

[0023] [数1]

$$KAM = \frac{\sum_{j=1}^n \alpha_{ij}}{n} \quad (1)$$

[0024] α_{ij} : 測定点*i*と測定点*j*の間の結晶方位差

n : 測定点*i*に隣接する測定点*j*の数

- [0025] KAM値は、視野内全ての測定点について算出され、それらの平均値をその視野の代表値としており、歪の大きい箇所、結晶粒界の近傍で大きくなる傾向がある。
- [0026] KAM値は、高分解能走査型分析電子顕微鏡（日本電子株式会社製、JSM-7001FA）に付属するEBSD検出器（TSLソリューションズ製、OIM5.0 HIKARI）を用いて連続して測定した結晶方位データから解析ソフト（TSLソリューションズ製、OIM Analysis）を用いて算出した結晶方位解析データから得ることができる。測定対象は、導電性基材10の圧延方向に平行な電気接点材料1の断面をクロスセクションポリッシャー（日本電子製）で鏡面仕上げされた表面における銀含有層20の表面であり、測定倍率は30000倍である。測定間隔50nm以下のステップで測定し、解析ソフトにより解析されたCI値が0.1以下である測定点を除外し（ノイズ除去）、隣接するピクセル間の方位差が5.0°以上である境界を結晶粒界とみなし、KAM値を得る。この測定を複数回（同一サンプルで異なる複数の測定領域）行い、その平均値を算出して、平均KAM値を得ることができる。また、KAM値から、1.0°以上のKAM値の割合を得ることができる。このように、平均KAM値は、倍率30000倍で測定した銀含有層の測定領域におけるKAM値の平均値であり、1.0°以上のKAM値の割合は、倍率30000倍で測定した銀含有層の測定領域のKAM値に対する1.0°以上のKAM値の割合である。
- [0027] また、銀含有層20は、Sn、Zn、In、Ni、Cu、Se、SbおよびCoからなる群より選択される1種以上の元素（以下、第2元素ともいう）を含んでもよい。銀含有層20中に第2元素を共存させることで、摺動性を向上できる。そのなかでも、電気接点材料1の電気接続性を向上する観点から、銀含有層20は、Sn、Zn、In、Ni、Cu、Se、SbおよびCoからなる群より選択される1種以上の元素を合計で15.0at%未満含むことが好ましい。また、第2元素の添加による効率的な摺動性の向上および材料コスト抑制の観点から、銀含有層20は、Sn、Zn、In、Ni

、Cu、Se、SbおよびCoからなる群より選択される1種以上の元素を合計で0.1at%以上含むことが好ましい。

[0028] 銀含有層20の平均厚さの下限值は、好ましくは0.5 μ m以上、より好ましくは2.0 μ m以上、さらに好ましくは3.0 μ m以上である。銀含有層20の平均厚さの上限値は、好ましくは5.0 μ m以下である。銀含有層20の平均厚さの下限值が0.5 μ m以上であると、優れた電気接点材料1の耐摩耗性を長期間に亘って維持できる。銀含有層20の平均厚さの上限値が5.0 μ m以下であると、材料コストを抑制できる。

[0029] 図2は、実施形態の電気接点材料の他の例を示す断面図である。図2に示す電気接点材料2において、中間層30の構成が追加されること以外は、図1に示す電気接点材料1の構成と基本的に同じである。

[0030] 図2に示すように、電気接点材料2は、導電性基材10と銀含有層20との間に、ニッケルまたはニッケル合金からなる中間層30をさらに備える。導電性基材10の表面と銀含有層20との間に中間層30が設けられると、導電性基材10を構成する元素の銀含有層20への熱拡散の抑制、および導電性基材10と銀含有層20との密着性を向上できる。

[0031] 上記の熱拡散の抑制および密着性をさらに向上する観点から、中間層30は、純ニッケル、またはNi-P系のニッケル合金であることが好ましい。

[0032] 中間層30の平均厚さの下限值は、好ましくは0.01 μ m以上、より好ましくは0.10 μ m以上、さらに好ましくは0.30 μ m以上である。中間層30の平均厚さの上限値は、好ましくは3.00 μ m以下、より好ましくは2.00 μ m以下、さらに好ましくは1.00 μ m以下である。中間層30の平均厚さの下限值が0.01 μ m未満であると、上記の熱拡散の抑制および密着性の向上を達成できない。中間層30の平均厚さの上限値が3.00 μ m超であると、曲げ加工性が悪化する。電気接点材料を端子で使用する場合、 $R/t \geq 1$ の曲げ加工性が要求される。

[0033] また、上記の電気接点材料1、2は、表層である銀含有層20の直下に、不図示の銅層をさらに備えてもよい。不図示の銅層は、純銅または銅合金か

ら構成される。導電性基材10の厚さに比べて、不図示の銅層の厚さは大幅に小さい。電気接点材料1、2が銀含有層20の直下に不図示の銅層をさらに備えると、密着性および曲げ加工性を向上できる。

[0034] 上記のように、電気接点材料1、2は、導電性基材10の特性の影響を受けにくい優れた耐摩耗性を有するため、電気接点材料1、2は、接点、端子、コネクタに好適に用いることができる。こうした接点は、電気接点材料1、2を用いて作製された接点であり、端子は、電気接点材料1、2を用いて作製された端子であり、コネクタは、電気接点材料1、2を用いて作製されたコネクタである。

[0035] 次に、電気接点材料1、2の製造方法について説明する。

[0036] まず、導電性を有する基材の表面の少なくとも一部に、めっき法などによって銀含有層を形成する。続いて、銀含有層を表面に備える基材を圧延加工する。こうして、電気接点材料1を製造できる。

[0037] また、導電性を有する基材の表面の少なくとも一部に、めっき法などによって中間層を形成する。続いて、中間層の上に、めっき法などによって銀含有層を形成する。続いて、中間層および銀含有層を備える基材を圧延加工する。こうして、電気接点材料2を製造できる。

[0038] 銀含有層のめっき条件について、電流密度を 15 A/dm^2 以上 30 A/dm^2 以下、浴温（液温）を $25\text{ }^\circ\text{C}$ 以上にして、核生成を優先することで、異なる結晶方位の結晶粒が数多く成長し、結晶方位の差が大きくなることから、銀含有層の内部応力をさらに高めることができる。上記の範囲で電流密度及び温度を制御することにより、銀含有層内におけるKAM値を制御することで、平均KAM値を 0.20° 以上 2.00° 以下に制御できる。温度が $25\text{ }^\circ\text{C}$ 以上であっても、電流密度が 15 A/dm^2 未満であると、結晶粒は粗大となり、異なる結晶方位の結晶粒が少なくなり、銀含有層内の平均KAM値が小さくなることで、平均KAM値が 0.20° 未満になる。また、温度が $25\text{ }^\circ\text{C}$ 以上であっても、電流密度が 30 A/dm^2 超であると、微細化した結晶が過剰になることで、異なる結晶方位の結晶粒が多くなり、平均KAM値

が増加し、 2.00° より大きくなり、表面硬度が高すぎることで、曲げ加工性が劣る。

[0039] また、圧延加工の加工率は、5%以上15%以下である。加工率が5%以上であると、銀含有層中の歪量を増加して、耐摩耗性を向上できる。加工率が15%以下であると、銀含有層中の歪量が過剰になることによる、曲げ加工性の低下を抑制できる。圧延加工の加工率は、圧延加工前の試料の断面積と圧延加工後の試料の断面積との差を圧延加工前の試料の断面積で割った百分率である。上記の範囲で圧延加工の加工率を制御することにより、銀含有層内におけるKAM値を制御することで、 1.00° 以上のKAM値の割合を20%以上に制御できる。圧延加工率が5%未満もしくは圧延加工を行わないと、粒界における歪量が小さく、KAM値が 1.00° 以上の測定点が少なくなり、銀含有層内における 1.00° 以上のKAM値の割合が小さくなることで、 1.00° 以上のKAM値の割合が20%未満となる。

[0040] また、銀含有層を形成した後であって圧延加工を行う前に、 300°C 以上 600°C 以下、5秒以上60秒以内の熱処理を実施してもよい。この熱処理によって、めっきによって導入された歪を均一化できる。

[0041] また、第2元素を含む銀含有層20を備える電気接点材料1、2を製造する場合、上記のように、銀成分および第2元素成分を含むめっき浴を用いためっき法などによって、第2元素を含む銀含有層を直接形成してもよい。また、別の形成方法として、めっき法などによって、銀含有層と第2元素層とを交互に成膜した後、加熱処理を行うことで、第2元素を含む銀含有層を形成してもよい。この場合の圧延加工の加工率は、上記と同様の観点から、5%以上15%以下であることが好ましい。

[0042] 以上説明した実施形態によれば、導電性基材の表面に設けられる銀含有層中の歪量に着目し、銀含有層のKAM値を制御することによって、基材特性の影響を受けにくい優れた耐摩耗性を有する電気接点材料を得ることができる。

[0043] 以上、実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定される

ものではなく、本開示の概念および特許請求の範囲に含まれるあらゆる態様を含み、本開示の範囲内で種々に改変することができる。

実施例

[0044] 次に、実施例および比較例について説明するが、本開示はこれら実施例に限定されるものではない。

[0045] (実施例 1～5)

基材（古河電工製、EFTEC-550T、80% IACS）について、電解脱脂を行った後、酸洗浄を行った。その後、浴温 25℃ のアルカリシアン銀浴（シアン化銀 50 g/L、シアン化カリウム 100 g/L）にて銀含有層をめっき法（電流密度 15～30 A/dm²）で基材表面に形成し、続いて表 1 に示す加工率の圧延加工を行うことによって、表 1 に示す銀含有層（純銀層）を備える電気接点材料を製造した。

[0046] (実施例 6～10)

基材（古河電工製、EFTEC-550T、80% IACS）について、電解脱脂を行った後、酸洗浄を行った。その後、浴温 55℃ のニッケルめっき浴（硫酸ニッケル 6 水和物 500 g/L、塩化ニッケル 30 g/L、ホウ酸 30 g/L）にて中間層をめっき法（電流密度 15 A/dm²）で基材表面に形成し、続いて浴温 25℃ のアルカリシアン銀浴（シアン化銀 50 g/L、シアン化カリウム 100 g/L）にて銀含有層をめっき法（電流密度 15～30 A/dm²）で中間層表面に形成し、続いて表 1 に示す加工率の圧延加工を行うことによって、表 1 に示す銀含有層（純銀層）および中間層（純ニッケル層）を備える電気接点材料を製造した。

[0047] (比較例 1～3)

基材（古河電工製、EFTEC-550T、80% IACS）について、電解脱脂を行った後、酸洗浄を行った。その後、浴温 55℃ のニッケルめっき浴（硫酸ニッケル 6 水和物 500 g/L、塩化ニッケル 30 g/L、ホウ酸 30 g/L）にて中間層をめっき法（電流密度 15 A/dm²）で基材表面に形成し、続いて浴温 25℃ のアルカリシアン銀浴（シアン化銀 50 g/L、シ

アン化カリウム100g/L)にて銀含有層をめっき法(電流密度15A/dm²未満または電流密度30A/dm²より大きい)で中間層表面に形成し、続いて表1に示す加工率の圧延加工を行うことによって、表1に示す銀含有層(純銀層)および中間層(純ニッケル層)を備える電気接点材料を製造した。なお、比較例3は圧延加工を行わなかった。

[0048] (実施例11~13)

基材(古河電工製、EFTEC-550T、80%IACS)について、電解脱脂を行った後、酸洗浄を行った。その後、浴温55℃のニッケルーリンの電解浴(硫酸ニッケル6水和物500g/L、塩化ニッケル6水和物30g/L、ホウ酸30g/L、亜リン酸16g/L)にて中間層をめっき法(電流密度10A/dm²)で基材表面に形成し、続いて浴温25℃のアルカリシアン銀浴(シアン化銀50~100g/L、シアン化カリウム100~200g/L、三塩化インジウム15g/L)にて第2元素を含む銀含有層をめっき法(電流密度15~30A/dm²)で中間層表面に形成し、続いて表1に示す加工率の圧延加工を行うことによって、表1に示す銀含有層(銀合金層)および中間層(ニッケル合金層)を備える電気接点材料を製造した。

[0049] (実施例14~34)

基材(古河電工製、EFTEC-550T、80%IACS)について、電解脱脂を行った後、酸洗浄を行った。その後、浴温55℃のニッケルめっき浴(硫酸ニッケル6水和物500g/L、塩化ニッケル30g/L、ホウ酸30g/L)にて中間層をめっき法(電流密度15A/dm²)で基材表面に形成し、続いて浴温25℃のアルカリシアン銀浴(シアン化銀50~100g/L、シアン化カリウム100~200g/L、塩化亜鉛10g/L(実施例14~16)、塩化ニッケル10g/L(実施例17~22)、塩化銅2水和物12g/L(実施例20~22)、セレンシアン酸カリウム2.2mg/L(実施例23~25)、三塩化アンチモン12g/L(実施例26~28)、塩化コバルト10g/L(実施例29~31)、塩化錫(II)2水和物15g/L(実施例32~34))にて第2元素を含む銀含有層をめっき法(電流

密度 $15 \sim 30 \text{ A/dm}^2$) で中間層表面に形成し、続いて表 1 に示す加工率の圧延加工を行うことによって、表 1 に示す銀含有層 (銀合金層) および中間層 (純ニッケル層) を備える電気接点材料を製造した。

[0050] (比較例 4 ~ 9)

基材 (古河電工製、EFTEC-550T、80% IACS) について、電解脱脂を行った後、酸洗浄を行った。その後、浴温 55°C のニッケルめっき浴 (硫酸ニッケル 6 水和物 500 g/L 、塩化ニッケル 30 g/L 、ホウ酸 30 g/L) にて中間層をめっき法 (電流密度 15 A/dm^2) で基材表面に形成し、続いて浴温 25°C のアルカリシアン銀浴 (シアン化銀 $50 \sim 100 \text{ g/L}$ 、シアン化カリウム $100 \sim 200 \text{ g/L}$ 、塩化錫 (II) 2 水和物 15 g/L) にて第 2 元素を含む銀含有層をめっき法 (電流密度 15 A/dm^2 未満または電流密度 30 A/dm^2 より大きい) で中間層表面に形成し、続いて表 1 に示す加工率の圧延加工を行うことによって、表 1 に示す銀含有層 (銀合金層) および中間層 (純ニッケル層) を備える電気接点材料を製造した。なお、比較例 8 は中間層を形成しなかった。

[0051] [測定および評価]

上記実施例および比較例で得られた電気接点材料について、下記の測定および評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0052] [1] 平均 KAM 値および 1.00° 以上の KAM 値の割合

KAM 値は、高分解能走査型分析電子顕微鏡 (日本電子株式会社製、JSM-7001FA) に付属する EBSD 検出器 (TSL ソリューションズ製、OIM5.0 HIKARI) を用いて連続して測定した結晶方位データから解析ソフト (TSL ソリューションズ製、OIM Analysis) を用いて算出した結晶方位解析データから得た。

[0053] クロスセクションポリッシャー (日本電子製) を用いて、測定対象として、導電性基材の圧延方向に平行な電気接点材料の断面を鏡面仕上げされた表面における銀含有層表面を得た。測定倍率は、 30000 倍とした。測定間隔 50 nm 以下のステップで測定し、解析ソフトにより解析された CI 値が

0.1以下である測定点を除外し、隣接するピクセル間の方位差が 5.00° 以上である境界を結晶粒界とみなし、KAM値を得た。この測定を5回（同一サンプルで異なる5箇所の測定領域）行い、その平均値を算出して、銀含有層の平均KAM値を得た。また、KAM値から、銀含有層における 1.00° 以上のKAM値の割合を算出した。

[0054] [2] 動摩擦係数

電気接点材料に対して張り出し加工を行い、張り出し加工部の曲率半径が5mmである張り出し加工材を得た。張り出し加工材の銀含有層側の表面に対して、摩擦摩耗試験機トライボギア（表面性測定機TYPE：14FW、新東科学株式会社製）を用いて、接触荷重5N、摺動距離5mm、摺動速度 $100\text{mm}/\text{min}$ で15回往復摺動を行った。15回目の摺動時の数値を動摩擦係数とした。動摩擦係数について、以下のランク付けをした。

[0055] ◎：動摩擦係数が0.4未満

○：動摩擦係数が0.4以上0.6未満

×：動摩擦係数が0.6以上

[0056] [3] 耐摩耗性

電気接点材料の銀含有層側の表面に対して、摩擦摩耗試験機トライボギア（表面性測定機TYPE：14FW、新東科学株式会社製）を用いて、接触荷重4N、摺動距離50mm、摺動速度 $100\text{mm}/\text{min}$ で50回往復摺動を行った。レーザー粗さ計により、銀含有層の厚さに対する基準面（往復摺動していない面）からの深さの比を測定した。耐摩耗性について、以下のランク付けをした。

[0057] ◎：銀含有層の厚さに対する基準面からの深さの比が $1/10$ 未満

○：銀含有層の厚さに対する基準面からの深さの比が $1/10$ 以上 $1/5$ 未満

×：銀含有層の厚さに対する基準面からの深さの比が $1/5$ 以上

[0058] [4] 接触抵抗値

電気接点材料の銀含有層側の表面に対して、電気接点シミュレータ（株式

会社山崎精機研究所製)を用いて、通電電流値20mA、荷重1Nで、接触抵抗値を10回測定し、得られた測定値を平均した値を電気接点材料の接触抵抗値とした。接触抵抗値について、以下のランク付けをした。

- [0059] ◎：接触抵抗値が0.5mΩ未満
○：接触抵抗値が0.5mΩ以上1.0mΩ未満
×：接触抵抗値が1.0mΩ以上

[0060] [5] 耐熱性

大気雰囲気下において、電気接点材料を150℃で1000時間加熱した。加熱後、電気接点材料の銀含有層側の表面に対して、電気接点シミュレータ(株式会社山崎精機研究所製)を用いて、通電電流値20mA、荷重1Nで、接触抵抗値を10回測定し、得られた測定値を平均した値を電気接点材料の接触抵抗値とした。耐熱性について、以下のランク付けをした。

- [0061] ◎：加熱後の接触抵抗値が1.0mΩ未満
○：加熱後の接触抵抗値が1.0mΩ以上5.0mΩ未満
×：加熱後の接触抵抗値が5.0mΩ以上

[0062] [6] 曲げ加工性

日本伸銅協会技術標準JCSA-T307:2007の試験方法に準拠し、試験片の長手方向が圧延方向と平行になるように、電気接点材料から幅10mm×長さ30mmの試験片を5つ(n=5)採取し、各試験片について、曲げ角度が90度、R/t=0.5で曲げ試験を行い、割れの有無を判定した。

- [0063] ○：5つの試験片について、割れ無し
×：1つ以上の試験片について、割れ有り

[0064]

[表1]

	平均K A M値 (°)	K A M値の 割合 (%)	第2元素	第2元素の 合計濃度 (at%)	銀含有層の 平均厚さ (μm)	中間層	中間層の 平均厚さ (μm)	圧延加工の 加工率 (%)	銀含有層のめっき 時の電流密度 (A/dm^2)
実施例1	0.20	15	-	-	10.0	-	-	5	15
実施例2	2.00	15	-	-	0.5	-	-	5	20
実施例3	0.20	20	-	-	10.0	-	-	10	15
実施例4	2.00	20	-	-	0.5	-	-	10	20
実施例5	2.00	50	-	-	10.0	-	-	15	30
実施例6	0.20	15	-	-	5.0	Ni	0.50	5	15
実施例7	2.00	15	-	-	0.5	Ni	0.05	5	20
実施例8	0.20	20	-	-	5.0	Ni	0.50	10	15
実施例9	2.00	20	-	-	0.5	Ni	0.05	10	20
実施例10	2.00	50	-	-	10.0	Ni	0.05	15	30
実施例11	0.50	20	In	10.0	3.0	Ni-P	1.00	10	15
実施例12	1.00	20	In	10.0	3.0	Ni-P	1.00	10	20
実施例13	2.00	20	In	10.0	3.0	Ni-P	1.00	10	30
実施例14	0.50	20	Zn	10.0	3.0	Ni	1.00	10	15
実施例15	1.00	20	Zn	10.0	3.0	Ni	1.00	10	20
実施例16	2.00	20	Zn	10.0	3.0	Ni	1.00	10	30
実施例17	0.20	20	Ni	0.5	3.0	Ni	1.00	10	15
実施例18	1.00	20	Ni	0.5	3.0	Ni	1.00	10	20
実施例19	2.00	20	Ni	0.5	3.0	Ni	1.00	10	30
実施例20	0.20	20	Cu, Ni	0.5	3.0	Ni	1.00	10	15
実施例21	1.00	20	Cu, Ni	0.5	3.0	Ni	1.00	10	20
実施例22	2.00	20	Cu, Ni	0.5	3.0	Ni	1.00	10	30
実施例23	0.20	20	Se	0.5	3.0	Ni	1.00	10	15
実施例24	1.00	20	Se	0.5	3.0	Ni	1.00	10	20
実施例25	2.00	20	Se	0.5	3.0	Ni	1.00	10	30
実施例26	0.20	20	Sb	0.5	3.0	Ni	1.00	10	15
実施例27	1.00	20	Sb	0.5	3.0	Ni	1.00	10	20
実施例28	2.00	20	Sb	0.5	3.0	Ni	1.00	10	30
実施例29	0.20	20	Co	0.5	3.0	Ni	1.00	10	15
実施例30	1.00	20	Co	0.5	3.0	Ni	1.00	10	20
実施例31	2.00	20	Co	0.5	3.0	Ni	1.00	10	30
実施例32	0.20	20	Sn	0.5	3.0	Ni	1.00	10	15
実施例33	1.00	20	Sn	0.5	3.0	Ni	1.00	10	20
実施例34	2.00	20	Sn	0.5	3.0	Ni	1.00	10	30
比較例1	0.18	20	-	-	3.0	Ni	0.50	5	3
比較例2	3.00	20	-	-	3.0	Ni	0.50	15	40
比較例3	0.18	15	-	-	3.0	Ni	0.50	-	3
比較例4	0.18	20	Sn	20.0	3.0	Ni	0.50	5	3
比較例5	3.00	20	Sn	20.0	3.0	Ni	0.50	15	40
比較例6	0.18	20	Sn	10.0	0.1	Ni	0.50	5	3
比較例7	3.00	20	Sn	10.0	0.1	Ni	0.50	15	40
比較例8	0.18	20	Sn	10.0	3.0	-	-	5	3
比較例9	3.00	20	Sn	10.0	3.0	Ni	5.00	15	40

[0065]

[表2]

	動摩擦係数	耐摩耗性	接触抵抗値	耐熱性	曲げ加工性
実施例1	○	○	◎	○	○
実施例2	◎	○	◎	○	○
実施例3	○	◎	◎	○	○
実施例4	◎	◎	◎	○	○
実施例5	◎	◎	◎	○	○
実施例6	○	○	◎	○	○
実施例7	◎	○	◎	○	○
実施例8	○	◎	◎	○	○
実施例9	◎	◎	◎	○	○
実施例10	◎	◎	◎	○	○
実施例11	○	○	◎	○	○
実施例12	○	○	◎	○	○
実施例13	○	○	◎	○	○
実施例14	○	○	○	○	○
実施例15	○	○	○	○	○
実施例16	○	○	○	○	○
実施例17	◎	◎	○	◎	○
実施例18	◎	◎	○	◎	○
実施例19	◎	◎	○	◎	○
実施例20	◎	◎	○	○	○
実施例21	◎	◎	○	○	○
実施例22	◎	◎	○	○	○
実施例23	◎	◎	○	○	○
実施例24	◎	◎	○	○	○
実施例25	◎	◎	○	○	○
実施例26	◎	◎	○	○	○
実施例27	◎	◎	○	○	○
実施例28	◎	◎	○	○	○
実施例29	◎	◎	○	○	○
実施例30	◎	◎	○	○	○
実施例31	◎	◎	○	○	○
実施例32	◎	◎	○	○	○
実施例33	◎	◎	○	○	○
実施例34	◎	◎	○	○	○
比較例1	×	×	○	○	○
比較例2	○	×	○	○	×
比較例3	×	×	○	○	○
比較例4	×	×	×	○	○
比較例5	○	×	×	○	×
比較例6	×	×	×	×	○
比較例7	○	×	×	×	×
比較例8	×	×	○	×	○
比較例9	○	×	○	○	×

[0066] 表1～2に示すように、実施例1～34では、銀含有層の平均KAM値が 0.20° 以上 2.00° 以下であったため、電気接点材料の耐摩耗性は、導電性基材の特性の影響を受けず、良好であった。一方、比較例1～9では、銀含有層の平均KAM値が 0.20° 以上 2.00° 以下の範囲外であったため、電気接点材料の耐摩耗性が劣っていた。

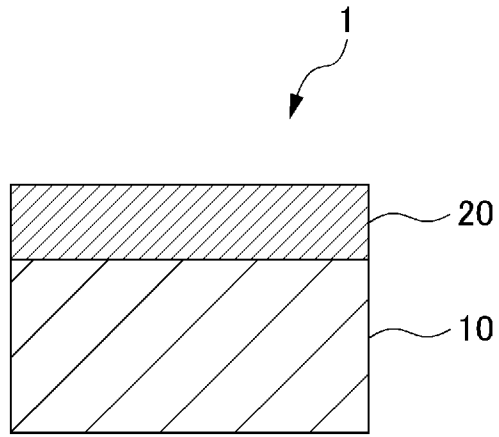
符号の説明

- [0067] 1、2 電気接点材料
- 10 導電性基材
 - 20 銀含有層
 - 30 中間層

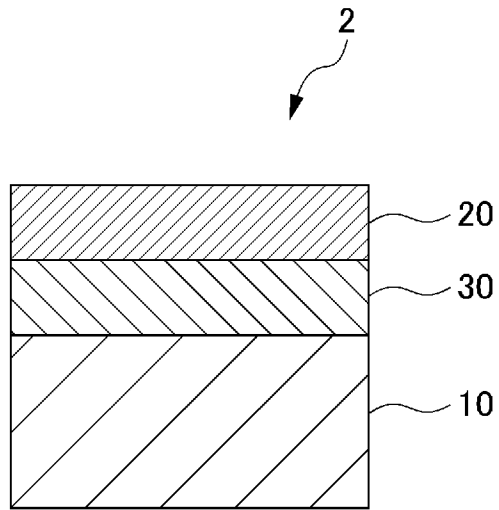
請求の範囲

- [請求項1] 導電性基材と、
前記導電性基材の表面の少なくとも一部に設けられる銀を含む銀含有層と
を備える電気接点材料であって、
前記電気接点材料の断面において、前記銀含有層の平均KAM値は 0.20° 以上 2.00° 以下である、電気接点材料。
- [請求項2] 前記電気接点材料の断面において、前記銀含有層における 1.00° 以上のKAM値の割合は20%以上である、請求項1に記載の電気接点材料。
- [請求項3] 前記銀含有層は、純銀層である、請求項1または2に記載の電気接点材料。
- [請求項4] 前記銀含有層の平均厚さは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の電気接点材料。
- [請求項5] 前記導電性基材と前記銀含有層との間に、ニッケルまたはニッケル合金からなる中間層をさらに備える、請求項1～4のいずれか1項に記載の電気接点材料。
- [請求項6] 前記中間層の平均厚さは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $3.00\mu\text{m}$ 以下である、請求項5に記載の電気接点材料。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の電気接点材料を用いて作製された接点。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の電気接点材料を用いて作製された端子。
- [請求項9] 請求項1～6のいずれか1項に記載の電気接点材料を用いて作製されたコネクタ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/009298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C25D 7/00</i> (2006.01)i; <i>C22C 5/06</i> (2006.01)i; <i>C25D 5/12</i> (2006.01)i; <i>C25D 5/48</i> (2006.01)i; <i>H01R 13/03</i> (2006.01)i FI: C25D7/00 H; C22C5/06 C; C25D5/12; H01R13/03 D; C25D5/48		
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) C25D7/00; C22C5/06; C25D5/12; C25D5/48; H01R13/03		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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 2021-17646 A (SHIN ETSU RIKEN SILCOAT FACTORY CO LTD) 15 February 2021 (2021-02-15) claims	1-9
A	JP 2020-41210 A (SHIN ETSU RIKEN SILCOAT FACTORY CO LTD) 19 March 2020 (2020-03-19) claims	1-9
A	JP 52-4436 A (NAGAYASU, Kichisuke) 13 January 1977 (1977-01-13) claims	1-9
A	JP 49-20127 B1 (SHIRUBENIA:KK) 22 May 1974 (1974-05-22) claims	1-9
A	JP 2020-26566 A (SHIN ETSU RIKEN SILCOAT FACTORY CO LTD) 20 February 2020 (2020-02-20) claims	1-9
A	JP 5-2940 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 08 January 1993 (1993-01-08) paragraph [0012]	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 28 April 2023		Date of mailing of the international search report 16 May 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/009298

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 50-117646 A (MITANI SHINDO CO., LTD.) 13 September 1975 (1975-09-13) claims	1-9
A	JP 63-72895 A (NIPPON MINING CO LTD) 02 April 1988 (1988-04-02) claims	1-9
A	JP 2015-030892 A (SH COPPER PRODUCTS CORP) 16 February 2015 (2015-02-16) claims	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/009298

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-17646 A	15 February 2021	(Family: none)	
JP 2020-41210 A	19 March 2020	(Family: none)	
JP 52-4436 A	13 January 1977	(Family: none)	
JP 49-20127 B1	22 May 1974	(Family: none)	
JP 2020-26566 A	20 February 2020	(Family: none)	
JP 5-2940 A	08 January 1993	(Family: none)	
JP 50-117646 A	13 September 1975	(Family: none)	
JP 63-72895 A	02 April 1988	(Family: none)	
JP 2015-030892 A	16 February 2015	CN 104339751 A KR 10-2015-0016885 A TW 201506209 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25D 7/00(2006.01)i; C22C 5/06(2006.01)i; C25D 5/12(2006.01)i; C25D 5/48(2006.01)i; H01R 13/03(2006.01)i FI: C25D7/00 H; C22C5/06 C; C25D5/12; H01R13/03 D; C25D5/48		
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）） C25D7/00; C22C5/06; C25D5/12; C25D5/48; H01R13/03 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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 2021-17646 A（信越理研シルコート工場株式会社）15.02.2021（2021-02-15） 特許請求の範囲	1-9
A	JP 2020-41210 A（信越理研シルコート工場株式会社）19.03.2020（2020-03-19） 特許請求の範囲	1-9
A	JP 52-4436 A（永安 吉助）13.01.1977（1977-01-13） 特許請求の範囲	1-9
A	JP 49-20127 B1（株式会社シルベニア）22.05.1974（1974-05-22） 特許請求の範囲	1-9
A	JP 2020-26566 A（信越理研シルコート工場株式会社）20.02.2020（2020-02-20） 特許請求の範囲	1-9
A	JP 5-2940 A（古河電気工業株式会社）08.01.1993（1993-01-08） 段落0012	1-9
A	JP 50-117646 A（三谷伸銅株式会社）13.09.1975（1975-09-13） 特許請求の範囲	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	28.04.2023	国際調査報告の発送日 16.05.2023
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） ▲辻▼ 弘輔 4E 3239 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 63-72895 A (日鉱金属株式会社) 02.04.1988 (1988 - 04 - 02) 特許請求の範囲	1-9
A	JP 2015-030892 A (株式会社 S H カッパー プロダクツ) 16.02.2015 (2015 - 02 - 16) 特許請求の範囲	1-9

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/JP2023/009298

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-17646 A	15.02.2021	(ファミリーなし)	
JP 2020-41210 A	19.03.2020	(ファミリーなし)	
JP 52-4436 A	13.01.1977	(ファミリーなし)	
JP 49-20127 B1	22.05.1974	(ファミリーなし)	
JP 2020-26566 A	20.02.2020	(ファミリーなし)	
JP 5-2940 A	08.01.1993	(ファミリーなし)	
JP 50-117646 A	13.09.1975	(ファミリーなし)	
JP 63-72895 A	02.04.1988	(ファミリーなし)	
JP 2015-030892 A	16.02.2015	CN 104339751 A	
		KR 10-2015-0016885 A	
		TW 201506209 A	