



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116601339 A

(43) 申请公布日 2023.08.15

(21) 申请号 202180085179.3

(22) 申请日 2021.07.14

(30) 优先权数据

2020-214110 2020.12.23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.06.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/026414 2021.07.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/137613 JA 2022.06.30

(71) 申请人 同和金属技术有限公司

地址 日本东京都

(72) 发明人 佐藤阳介 平井悠太郎

荒井健太郎

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

G25D 5/16 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页 附图7页

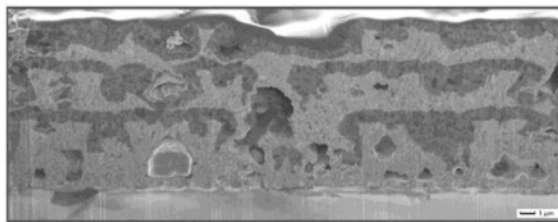
(54) 发明名称

镀Ag材、镀Ag材的制造方法、以及电子部件

(57) 摘要

提供镀Ag材及其相关技术,所述镀Ag材为在由导电性金属构成的基材上形成有镀Ag层的镀Ag材,在基材上形成有从基材侧起依次具有多孔镀Ni层和镀Ag层的2层的镀覆结构、且镀Ag材具备多个该2层的镀覆结构。

实施例 1



1. 一种镀Ag材,其为在由导电性金属构成的基材上形成有镀Ag层的镀Ag材,在所述基材上,形成有从基材侧起依次具有多孔镀Ni层和镀Ag层的2层的镀覆结构,且具备多个该2层的镀覆结构。
2. 根据权利要求1所述的镀Ag材,其中,在位于最靠近基材侧的所述2层的镀覆结构与所述基材之间进一步形成有基底镀Ni层。
3. 根据权利要求2所述的镀Ag材,其中,所述基底镀Ni层的厚度为 $0.05\sim 2\mu\text{m}$ 。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的镀Ag材,其中,在所述镀Ag材的表面形成有多个孔。
5. 根据权利要求4所述的镀Ag材,其中,所述孔的数密度为 $5000\sim 100000$ 个/ $\text{mm}^2$ 。
6. 根据权利要求4或5所述的镀Ag材,其中,所述孔的平均直径为 $1\sim 30\mu\text{m}$ 。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的镀Ag材,其中,所述多孔镀Ni层的厚度为 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ 。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的镀Ag材,其中,所述镀Ag层的厚度为 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ 。
9. 一种镀Ag材的制造方法,其为在由导电性金属构成的基材上形成有镀Ag层的镀Ag材的制造方法,在所述基材上,形成从基材侧起依次具有多孔镀Ni层和镀Ag层的2层的镀覆结构,并且形成多个该2层的镀覆结构。
10. 根据权利要求9所述的镀Ag材的制造方法,其中,在位于最靠近基材侧的所述2层的镀覆结构与所述基材之间进一步形成基底镀Ni层。
11. 根据权利要求10所述的镀Ag材的制造方法,其中,将所述基底镀Ni层的厚度设为 $0.05\sim 2\mu\text{m}$ 。
12. 根据权利要求9~11中任一项所述的镀Ag材的制造方法,其中,将所述多孔镀Ni层的厚度设为 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ 。
13. 根据权利要求9~12中任一项所述的镀Ag材的制造方法,其中,将所述镀Ag层的厚度设为 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ 。
14. 一种电子部件,其为将权利要求1~8中任一项所述的镀Ag材作为材料使用而得到的接点或端子部件。

## 镀Ag材、镀Ag材的制造方法、以及电子部件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及镀Ag材、镀Ag材的制造方法、以及电子部件。

### 背景技术

[0002] 以往,作为汽车等中使用的开关、连接器、端子等滑动接点部件等的材料,为了防止滑动过程中的加热所导致的铜、铜合金等导体坯料的氧化,使用在导体坯料上形成有镀银层的镀银(Ag)材。

[0003] 专利文献1中记载了一种镀覆品,其特征在于,其为在由导电性金属形成的基材上形成有多层镀膜的镀覆品,在基材上依次具有以Ni或Cu作为主要成分的多孔镀层和以Au或Ag作为主要成分的表面镀层,在多层镀膜的表面形成有多个孔(权利要求1)。

[0004] 并且,在专利文献1中,作为在多层镀膜的表面形成多个孔的理由公开了以下的内容([0020])。

[0005] 即,通过在多孔镀层上形成表面镀层,从而以沿多孔镀层的凹凸的方式形成表面镀层,在表面镀层上也形成孔。在多孔镀层表面的凸部容易形成表面镀层,在多孔镀层表面形成的孔的底面、侧面不易形成表面镀层。其结果,将会产生未形成表面镀层的部分、表面镀层的厚度薄的部分。由于以Au或Ag作为主要成分的表面镀层是不均匀的,因此能够防止引起电偶腐蚀的腐蚀电流的集中,反而会改善耐腐蚀性。

[0006] 专利文献2中记载了:在专利文献1中记载的镀膜的表面具有多个孔的同时在该孔中通过喷射处理填充润滑性颗粒,从而使其具备滑动性(摘要)。

[0007] 专利文献3中记载了一种连接器用电子接点材料,其耐磨耗性优异、即使重复连接器的插拔也能够长期良好地维持电连接性,所述连接器用电子接点材料具有:由金属材料形成的基材;设置于该基材上的具有多个孔的多孔金属层;及填充在该多孔金属层中的上述孔内的填充部,该填充部由硬度比构成上述多孔金属层的金属材料更低的金属材料形成(摘要、权利要求1)。

[0008] 专利文献4、5中记载了提供在形成于基材上的由镍构成的基底层表面形成由银构成的表层的、耐磨耗性优异的镀银材,且记载了为了改善该镀银材的生产率,将基材的表面粗面化,在该经粗面化的基材的表面形成由镍构成的基底层后,或者在基材上形成由镍构成的基底层并使该基底层的表面粗面化后,在该基底层的表面形成由银构成的表层(均为摘要、权利要求1)。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:W02013/094766号小册子

[0012] 专利文献2:日本特开2013-129902号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2015-59260号公报

[0014] 专利文献4:日本特开2017-14588号公报

[0015] 专利文献5:日本特开2017-14589号公报

## 发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 近些年,由于环境规定的问题,EV、PHV等电动车辆的需求日益增多。电动车辆从通电性、接触可靠性的观点出发,多使用经镀银处理的铜及铜基合金材料。

[0018] 作为这样的高压端子所要求的特性,有耐插拔性和耐磨耗性(本说明书中统称为耐磨耗性。),适宜的是具有用于耐受微滑动磨耗的性能(耐振动性)。

[0019] 本发明的课题在于提供具备优异的耐磨耗性的镀Ag材。

[0020] 用于解决问题的方案

[0021] 本发明的第1方式为一种镀Ag材,其为在由导电性金属构成的基材上形成有镀Ag层的镀Ag材,

[0022] 在所述基材上,形成有从基材侧起依次具有多孔镀Ni层和镀Ag层的2层的镀覆结构,且具备多个该2层的镀覆结构。

[0023] 本发明的第2方式为根据第1方式所述的方式,其中,

[0024] 在位于最靠近基材侧的所述2层的镀覆结构与所述基材之间进一步形成有基底镀Ni层。

[0025] 本发明的第3方式为根据第2方式所述的方式,其中,

[0026] 所述基底镀Ni层的厚度为 $0.05\sim 2\mu\text{m}$ 。

[0027] 本发明的第4方式为根据第1~第3中任一项所述的方式,其中,

[0028] 在所述镀Ag材的表面形成有多个孔。

[0029] 本发明的第5方式为根据第4方式所述的方式,其中,

[0030] 所述孔的数密度为 $5000\sim 100000$ 个/ $\text{mm}^2$ 。

[0031] 本发明的第6方式为根据第4或第5方式所述的方式,其中,

[0032] 所述孔的平均直径为 $1\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0033] 本发明的第7方式为根据第1~第6中任一项所述的方式,其中,

[0034] 所述多孔镀Ni层的厚度为 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ 。

[0035] 本发明的第8方式为根据第1~第7中任一项所述的方式,其中,

[0036] 所述镀Ag层的厚度为 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ 。

[0037] 本发明的第9方式为一种镀Ag材的制造方法,其为在由导电性金属构成的基材上形成有镀Ag层的镀Ag材的制造方法,

[0038] 在所述基材上,形成从基材侧起依次具有多孔镀Ni层和镀Ag层的2层的镀覆结构,且形成多个该2层的镀覆结构。

[0039] 本发明的第10方式为根据第9方式所述的方式,其中,

[0040] 在位于最靠近基材侧的所述2层的镀覆结构与所述基材之间进一步形成基底镀Ni层。

[0041] 本发明的第11方式为根据第10方式所述的方式,其中,

[0042] 将所述基底镀Ni层的厚度设为 $0.05\sim 2\mu\text{m}$ 。

[0043] 本发明的第12方式为根据第9~第11中任一项所述的方式,其中,

[0044] 将所述多孔镀Ni层的厚度设为 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ 。

[0045] 本发明的第13方式为根据第9~第12中任一项所述的方式,其中,

[0046] 将前述镀Ag层的厚度设为0.1~3 $\mu\text{m}$ 。

[0047] 本发明的第14方式为一种电子部件,其为将第1~第8中任一项所述的镀Ag材作为材料使用而得到的接点或端子部件。

[0048] 发明的效果

[0049] 根据本发明,可以提供具备优异的耐磨耗性的镀Ag材。

## 附图说明

[0050] 图1是实施例1的镀Ag材的表面的基于SEM(扫描电子显微镜)的二次电子图像(2000倍)。

[0051] 图2是实施例1的镀Ag材的截面的SIM(扫描离子显微镜)图像。

[0052] 图3是实施例5的镀Ag材的截面的SIM图像。

[0053] 图4是比较例2的镀Ag材的表面的基于SEM的二次电子图像(2000倍)。

[0054] 图5是比较例3的镀Ag材的表面的基于SEM的二次电子图像(2000倍)。

[0055] 图6是比较例4的镀Ag材的表面的基于SEM的二次电子图像(2000倍)。

[0056] 图7是比较例6的镀Ag材的表面的基于SEM的二次电子图像(2000倍)。

[0057] 图8是比较例7的镀Ag材的截面的SIM图像。

[0058] 图9的(a)是实施例1的镀Ag材的表面的基于EPMA(电子探针显微分析仪)的二次电子图像(2000倍)。图9的(b)是镀Ag材的表面的基于EPMA(电子探针显微分析仪)的反射电子组成图像(2000倍)。图9的(c)是镀Ag材的表面的基于EPMA(电子探针显微分析仪)并利用WDX(波长色散X射线光谱法)的Ag的特征X射线图像。图9的(d)是镀Ag材的表面的基于EPMA(电子探针显微分析仪)并利用WDX(波长色散X射线光谱法)的Ni的特征X射线图像。

[0059] 图10的(a)是对实施例1的镀Ag材进行耐磨耗性试验后的表面的基于EPMA(电子探针显微分析仪)的二次电子图像(2000倍)。图10的(b)是耐磨耗性试验后的镀Ag材的表面的基于EPMA(电子探针显微分析仪)的反射电子组成图像(2000倍)。图10的(c)是耐磨耗性试验后的镀Ag材的表面的基于EPMA(电子探针显微分析仪)并利用WDX(波长色散X射线光谱法)的Ag的特征X射线图像。图10的(d)是耐磨耗性试验后的镀Ag材的表面的基于EPMA(电子探针显微分析仪)并利用WDX(波长色散X射线光谱法)的Ni的特征X射线图像。

[0060] 图11是说明镀覆膜厚的计算方法的图。

## 具体实施方式

[0061] 以下对本实施方式进行说明。本说明书中的“~”是指规定的数值以上且规定的数值以下。

[0062] <镀Ag材>

[0063] 本实施方式的镀Ag材的特征在于,其为在由导电性金属形成的基材上形成有镀Ag层的镀Ag材,在前述基材上,形成有从基材侧(下侧)起依次具有多孔镀Ni(镍)层和镀Ag(银)层的2层的镀覆结构,且具备多个该2层的镀覆结构。

[0064] 前述基材只要由导电性金属形成就没有限定,可以为铜或铜合金。

[0065] 多孔镀Ni层如其名称所示为多孔的镀层。

[0066] 多孔镀Ni层为可以利用例如公知的多孔镀Ni液和电镀方法制作的由三维结构形

成的多孔性的镀Ni覆膜,是从其表面观察时的孔直径大致为 $1\mu\text{m}$ 左右至数 $10\mu\text{m}$ 的孔的、具有高比表面积的层。

[0067] 多孔镀Ni层是以Ni作为主要成分的镀层,在发挥本发明的效果的范围内也可以含有P、B、Co、Fe、Cr、Cu、Zn等其他元素。以下,镀Ni层、镀Ag层分别是指以Ni、Ag为主要成分。

[0068] Ni在多孔镀Ni层中的具体含量例如为90质量%以上,优选为95质量%以上、进一步可以设为99质量%以上。

[0069] 前述多孔镀Ni层的厚度优选为 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ 。若为该厚度,则能够在适宜设定孔的数密度、孔的平均直径的基础上对镀Ni层进行多孔化。多孔镀Ni层的厚度更优选为 $0.3\sim 2\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $0.8\mu\text{m}$ 以上。

[0070] 镀Ag层可以为在实施冲击镀Ag后实施镀Ag(正式镀覆)而得到的镀Ag覆膜。并且是以Ag为主要成分的镀层。在发挥本发明的效果的范围内,镀Ag层中可以含有其他元素,例如C、N、S、Se、Sb、Co、Cu、Au、In、P、Zn、Sn、Pd、Bi等。需要说明的是,方便起见,为了在本说明书中区分冲击镀Ag及在其上形成的镀Ag层,有时将在冲击镀Ag层上形成的镀Ag层表示为正式镀Ag层。

[0071] Ag在镀Ag层中的具体的含量例如为90质量%以上,优选为95质量%以上,进而,从导电性的观点出发,也可以为99质量%以上。

[0072] 优选在镀Ag材的表面形成有多个孔。即,优选在多个镀Ag层的最表面侧(露出面)观察到多个孔。另外,也可以在构成镀Ag材的镀Ag层的任意上侧表面观察到多个孔。认为镀Ag层的孔是出于以下理由而被观察到的:在其下形成的多孔镀Ni层的表面被镀Ag层覆盖,镀Ag层未覆盖至完全填埋该多孔镀Ni层的孔部分,因此被观察到。

[0073] 形成有从基材侧起依次具有多孔镀Ni层和镀Ag层(交替重叠)的2层的镀覆结构、且具备多个该2层的镀覆结构的情况可以通过用电子显微镜观察截面加以确认。例如,图2是用SIM(扫描离子显微镜)观察本发明(实施例1)的镀Ag材的截面而得到的SIM图像(扫描离子显微镜图像)。由图2可以确认到:形成有依次具有多孔镀Ni层和镀Ag层的2层的镀覆结构,且该2层的镀覆结构具备多个(图2中为3个)。2层的镀覆结构更优选具备3个以上。多孔镀Ni层是浅灰色的层,镀Ag层为深灰色。在多孔镀Ni层上观察到凸凹(孔部),其表面形成有镀Ag。

[0074] 另外,对镀Ag材的表面的孔的数密度和孔的尺寸进行评价。使用KEYENCE CORPORATION制的激光显微镜VK-X150,使用物镜 $\times 100$ 实施形状测定,使用多文件解析应用程序,实施体积/面积测定,将解析范围设为 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 。以检测到的面积最大的高度作为基准(高度0)(以解析应用程序算出),将从该基准的高度起沿镀Ag层的深度方向上于 $0.5\mu\text{m}$ 的距离(位置)未检测到物体(镀覆表面)的部分视为孔(多孔部),测量其个数和面积。由此算出每单位面积的孔的数密度和孔的平均直径。需要说明的是,从测量对象中排除孔的直径低于 $1\mu\text{m}$ 者。

[0075] 另外,在构成镀Ag材的最外表层以外的镀Ag层的上侧(镀Ag材的表面侧)的面形成有多个孔(凹凸),在该镀Ag层的上侧的面形成有多孔镀Ni层。

[0076] 镀Ag材的表面的前述孔的数密度优选为 $5000\sim 100000$ 个/ $\text{mm}^2$ 。

[0077] 前述孔的平均直径优选为 $1\sim 30\mu\text{m}$ ,更优选为 $2\sim 20\mu\text{m}$ 。

[0078] 前述镀Ag层的厚度优选为 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.2\sim 2\mu\text{m}$ 。若为该厚度,则能够在适

宜设定孔的数密度、孔的平均直径的基础上在镀Ag层上形成多个孔。比 $3\mu\text{m}$ 厚时,有由于多孔镀Ni层的表面的孔被镀Ag层填埋等而无法在表面充分地形成多个孔的担心。但是,上述数值范围为一例,最终只要镀Ag层的厚度为会在镀Ag层的上侧的面形成多个孔的厚度即可。更优选构成镀Ag材的任意的镀Ag层的厚度均为会在镀Ag层的上侧的面形成多个孔的厚度,具体而言,更优选为 $0.2\sim 2\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上。

[0079] 本实施方式中,具备多个将多孔镀Ni层及在其正上方形成的镀Ag层作为一组的2层的镀覆结构。通过该构成,本实施方式的镀Ag材具有优异的耐磨耗性,适宜的是具有优异的耐振动性。

[0080] 优选在位于最靠近基材侧的前述2层的镀覆结构与前述基材之间进一步形成有基底镀Ni层。特别优选在基材正上方形成基底镀Ni层,在基底镀Ni层的正上方形成多孔镀Ni层。

[0081] 通过形成基底镀Ni层,从而在例如镀Ag材被加热的情况下,能够防止作为基材的成分的Cu、Fe等元素扩散至镀Ag层,能够抑制基材与多孔镀Ni层的密合性的劣化等特性的降低。

[0082] 只要能够在基材(或在基材上形成有某些层时的该层)与多孔镀Ni层之间确保良好的密合性,则对基底镀Ni层没有限定。从良好的密合性、弯曲加工性的观点出发,基底镀Ni层的厚度优选为 $0.05\sim 2\mu\text{m}$ 。

[0083] <镀Ag材的制造方法>

[0084] 作为本实施方式的镀Ag材的制造方法,其特征在于,其为在由导电性金属形成的基材上形成有镀Ag层的镀Ag材的制造方法,在所述基材上,形成从基材侧起依次具有多孔镀Ni层和镀Ag层的2层的镀覆结构,并且形成多个该2层的镀覆结构。以下没有记载的内容与<镀Ag材>的项目中记载的内容相同。

[0085] (工序1:前处理工序)

[0086] 作为前处理,优选对基材进行电解脱脂和酸洗。例如,优选将基材作为阴极、将另行准备的SUS板作为阳极进行电解脱脂,去除基材上的有机物。然后,优选通过包含硫酸等酸的水溶液对基材进行酸洗。

[0087] (工序2:基底镀Ni层形成工序)

[0088] 接着,优选形成基底镀Ni层。对形成基底镀Ni层时的镀浴的构成(组成)和镀覆条件没有限定,可以使用后述的实施例的项目中所列举的镀浴(氨基磺酸浴;包含氨基磺酸镍和硼酸、氯化镍等)和镀覆条件。作为其他镀浴,可列举出瓦特浴(包含硫酸镍和氯化镍、硼酸等)、全氯化物浴(包含氯化镍和硼酸等)。

[0089] 该基底镀Ni液中的Ni浓度优选为 $5\sim 200\text{g/L}$ ,进一步优选为 $10\sim 180\text{g/L}$ ,最优选为 $20\sim 150\text{g/L}$ ,优选使用这样的镀液进行电镀。

[0090] 形成基底镀Ni层时的镀液的液温优选为 $10\sim 70^\circ\text{C}$ 、进一步优选为 $25\sim 55^\circ\text{C}$ 。电流密度优选为 $15\text{A/dm}^2$ 以下,更优选为 $10\text{A/dm}^2$ 以下、进一步优选为 $0.5\sim 7\text{A/dm}^2$ 。

[0091] (工序3:多孔镀Ni层形成工序)

[0092] 优选在基底镀Ni层的正上方形成多孔镀Ni层。对形成多孔镀Ni层时的镀浴(液)的构成(组成)和镀覆条件没有限定,在含有Ni离子的镀浴中实施镀覆,形成以Ni作为主要成分的多孔镀层即可。

[0093] 具体而言,可示例出:在含有Ni离子且添加有具有疏水性基团的水溶性的季铵盐的镀浴中进行电镀的方法等。前述季铵盐可以添加至公知的Ni电镀浴中。

[0094] 作为公知的电镀浴,例如可以示例出瓦特浴、氨基磺酸Ni浴、有机酸Ni浴等。

[0095] 该多孔镀Ni液中的Ni浓度优选为5~200g/L,进一步优选为10~180g/L,最优选为20~150g/L。

[0096] 形成多孔镀Ni层时的镀液的液温优选为10~70℃、进一步优选为25~55℃。电流密度优选为15A/dm<sup>2</sup>以下,更优选为10A/dm<sup>2</sup>以下、进一步优选为0.5~7A/dm<sup>2</sup>。

[0097] (工序4:冲击镀Ag层形成工序)

[0098] 优选在多孔镀Ni层的正上方形成冲击镀Ag层。对形成冲击镀Ag层时的镀浴的构成和镀覆条件没有限定,可以应用公知的镀浴、镀覆条件。另外,可以使用后述的实施例的项目中所列举的镀浴和镀覆条件。

[0099] 该冲击镀Ag液中的Ag浓度优选为0.01~15g/L,进一步优选为0.1~10g/L,最优选为0.2~5g/L。另外,优选通过电镀进行冲击镀Ag。

[0100] 形成冲击镀Ag层时的镀液的液温优选为10~60℃、进一步优选为15~55℃。电流密度优选为8A/dm<sup>2</sup>以下,更优选为5A/dm<sup>2</sup>以下、进一步优选为0.2~3A/dm<sup>2</sup>。

[0101] (工序5:正式镀Ag层形成工序)

[0102] 优选在冲击镀Ag层的正上方形成正式镀Ag层。形成正式镀Ag层时的镀浴的构成和镀覆条件没有限定,可以使用后述实施例的项目中所列举的镀浴和镀覆条件。正式镀Ag层的厚度设定为会在正式镀Ag层形成多个孔的厚度即可,优选通过电镀形成。

[0103] 该正式镀Ag液中的Ag浓度优选为5~200g/L,进一步优选为20~180g/L,最优选为50~150g/L。

[0104] 形成正式镀Ag层时的镀液的液温优选为10~60℃、进一步优选为15~55℃。电流密度优选为15A/dm<sup>2</sup>以下,更优选为10A/dm<sup>2</sup>以下、进一步优选为0.5~7A/dm<sup>2</sup>。

[0105] 对于冲击镀Ag层和在冲击镀Ag层上形成的正式镀Ag层,例如即使用显微镜观察镀Ag材的截面,冲击镀Ag层的厚度也非常薄,在组成上也难以通过Ag加以区分,因此视为1层的镀Ag层。

[0106] 接着,重复(工序3)~(工序5)的组合。于是,形成期望个数(多个)的2层的镀覆结构。然后,适宜进行水洗,得到镀Ag材。

[0107] 若将本实施方式的镀Ag材用作材料制作开关、连接器、接点或端子部件之类的电子部件,则可以得到耐磨耗性和耐振动性优异的电子部件。

[0108] 本发明的保护范围不限于上述的实施方式,也包括在能导出通过发明的技术特征、其组合而得到的特定的效果的范围内进行了各种变更、改进的方式。

[0109] 实施例

[0110] 接着,示出实施例对本发明进行具体的说明。本发明不限于以下的实施例。需要说明的是,以下未记载的内容与本实施方式中说明的内容相同。

[0111] [实施例1](工序1:前处理(电解脱脂和酸洗))

[0112] 首先,作为基材准备67mm×50mm×0.3mm的纯铜金属板(C1020),将该基材和另行准备的SUS板放入碱脱脂液中,将基材作为阴极、将SUS板作为阳极,以电压5V进行30秒电解脱脂。然后,在3%硫酸水溶液中对基材进行15秒酸洗。各操作之间实施了15秒的水洗。

[0113] (工序2:基底镀Ni层的形成)

[0114] 接着,准备由包含540g/L的氨基磺酸镍四水合物、25g/L的氯化镍和35g/L的硼酸的水溶液形成的镀液(浴)。接着,在该镀液中,将基材作为阴极、将另行准备的SK(含硫)镍电极板作为阳极,一边通过磁力搅拌器以500rpm进行搅拌,一边以电流密度 $7\text{A}/\text{dm}^2$ 、液温 $50^\circ\text{C}$ 进行电镀,在基材的正上方形成了厚度 $0.2\mu\text{m}$ 的基底镀Ni层。

[0115] (工序3:多孔镀Ni层的形成)

[0116] 接着,准备由如下水溶液形成的镀液,所述水溶液包含540g/L的氨基磺酸镍四水合物、25g/L的氯化镍、35g/L的硼酸、和作为可以得到多孔性结构的镍镀膜的镍镀覆用添加剂的10mL/L的TOP POROUS NICKEL RSN(奥野制药工业株式会社制)。镀液的总量设为1L。

[0117] 接着,在该镀覆中,将形成了基底镀Ni层的基材(以下,中间物称为“被镀覆材料”)作为阴极、将SK镍电极板作为阳极,一边通过磁力搅拌器以500rpm进行搅拌,一边以形成相当于厚度 $1\mu\text{m}$ (设定值)的非多孔的镀Ni层的体积的Ni的方式以电流密度 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 、液温 $50^\circ\text{C}$ 进行500秒电镀,在基底镀Ni层的正上方形成多孔镀Ni层。将此时的多孔镀Ni层的厚度(上述设定值)记载于后述的表1。

[0118] 对于形成多孔镀Ni层后的坯料,使用荧光X射线膜厚计(Hitachi High-Tech Science Corporation制FT-110A),以准直器直径 $\phi 0.2\text{mm}$ 、测定时间10秒测定样品的中央部的镀Ni层的厚度,结果为 $1.2\mu\text{m}$ ,确认形成了如设定值那样的膜厚。需要说明的是,根据荧光X射线膜厚计的测定原理,可认为基底镀Ni层与多孔镀Ni层的厚度总和作为镀Ni层的厚度被测定。

[0119] (工序4:冲击镀Ag层的形成)

[0120] 接着,准备由包含3g/L的氰化银钾和90g/L的氰化钾的水溶液形成的镀液。接着,在该镀液中,将被镀覆材料作为阴极、将用铂覆盖的钛电极板作为阳极,一边通过磁力搅拌器以500rpm进行搅拌,一边以液温 $25^\circ\text{C}$ 、表中记载的电流密度进行10秒电镀,然后进行15秒水洗。

[0121] (工序5:正式镀Ag层的形成)

[0122] 接着,准备由包含175g/L的氰化银钾、95g/L的氰化钾和6mg/L的硒的水溶液形成的镀银浴。该镀浴中,将被镀覆材料作为阴极、将纯度99.99%以上的银电极板作为阳极,一边通过磁力搅拌器以500rpm进行搅拌,一边以形成厚度 $1\mu\text{m}$ (设定值)的镀Ag层的方式以电流密度 $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ 、液温 $18^\circ\text{C}$ 进行240秒电镀,在冲击镀Ag层的正上方形成正式镀Ag层。表1的镀Ag层的厚度为冲击镀Ag层与正式镀Ag层的总厚度(上述设定值)。在形成正式镀Ag层后,进行15秒水洗。

[0123] 对于形成镀Ag层后的坯料,使用荧光X射线膜厚计(Hitachi High-Tech Science Corporation制FT-110A),以准直器直径 $\phi 0.2\text{mm}$ 、测定时间10秒测定样品的中央部的镀Ag层的厚度,结果为 $1\mu\text{m}$ ,确认形成了如设定值那样的膜厚。

[0124] 接着,重复2次(工序3)~(工序5)(的组合),制作了包括基底镀Ni层在内由总计7层的镀层构成的镀Ag材(冲击镀Ag层与正式镀Ag层一起计数为一个层)。

[0125] (镀覆膜厚)

[0126] 对于制作的镀Ag材的各层的镀覆的膜厚,使用俄歇电子能谱装置(日本电子株式会社制的俄歇微探针JAMP-7800),在加速电压 $10\text{kV}$ 、照射电流 $1 \times 10^{-7}\text{A}$ 、光束直径 $100\mu\text{m}$   $\phi$ 的

条件下,通过Ar溅射(加速电压3kV、发射电流25mA)边沿深度方向对镀Ag材的表面进行蚀刻边测定Ag和Ni,根据Ag和Ni的深度方向曲线计算出镀覆厚度。测定数据步长间隔在0~300秒之间为0.5分钟、在300~600秒之间为1分钟、在600秒以上为2分钟。

[0127] 将测定例示于图11。以下对镀覆膜厚的计算方法进行说明。

[0128] 在图11的横轴为溅射时间、纵轴为浓度(原子百分率)的Ag和Ni的各自的深度方向曲线(深度剖面)中,对于测定数据,计算出10个区间的移动平均并制作移动平均线。

[0129] 在各自的移动平均线中绘制极大值和极小值(未图示)(Ag的移动平均线的极大值为2个、极小值为2个、Ni的移动平均线的极大值为3个、极小值为2个,但不包括最外表面),进而将Ag和Ni的各自的移动平均线的相邻的(浓度的)极大值与极小值之和除以2而得到的值作为中间值,在该极大值和极小值之间的线段上绘制中间值作为中间点(图中用白圈表示)。

[0130] 需要说明的是,在Ag的深度方向的曲线的移动平均线中,关于比最靠近表面的极小值的溅射时间更小的一侧(最外表面侧)的中间点,将同绘制在溅射时间更大一侧且与该极小值相邻的中间点相同的浓度绘制在(该极小值与最外表面之间的)移动平均线上作为中间点。

[0131] 另外,在Ag的深度方向的曲线的移动平均线中,关于比最靠近基材的极大值的溅射时间更大的一侧(基材侧)的中间点,将同绘制在溅射时间更小的一侧且与该极大值相邻的中间点相同的浓度绘制在(该极大值与最外表面之间的)移动平均线上作为中间点。

[0132] 在Ni的深度方向的曲线的移动平均线中,关于比最靠近表面的极大值的溅射时间更小的一侧(最外表面侧)的中间点,将同绘制在与该极大值相邻的溅射时间更大一侧的中间点相同的浓度绘制在(该极大值与最外表面之间的)移动平均线上作为中间点。

[0133] 在Ni的深度方向的曲线的移动平均线中,关于比最靠近基材的极大值的溅射时间更大一侧(基材侧)的中间点,将同绘制在与该极大值相邻的溅射时间更小一侧的中间点相同的浓度绘制在(该极大值与基材侧之间的)移动平均线上作为中间点。

[0134] 然后,在Ag和Ni的各自的移动平均线中,将相邻的该中间点彼此用线连接,测定在该线的上侧出现极大值的区间的横轴方向的长度(溅射时间),通过 $\text{SiO}_2$ 的蚀刻速率(蚀刻速度20nm/分钟)将该长度换算为厚度,作为镀Ag层和镀Ni层的各自的镀覆膜厚。

[0135] 需要说明的是,对于最外表面的镀Ag层(图中用7层表示),根据最外表面(溅射时间为零)与距离最外表面最近的中间点为止的横轴的长度(时间),用上述的蚀刻速率进行换算而求出镀Ag层的厚度。

[0136] 本发明的权利要求中规定的镀覆的厚度利用这样的方法进行计算。

[0137] 其结果,从镀Ag材的表面侧起依次如下:镀Ag层(7层)的厚度为 $0.611\mu\text{m}$ 、多孔镀Ni层(6层)的厚度为 $1.148\mu\text{m}$ 、镀Ag层(5层)的厚度为 $0.739\mu\text{m}$ 、多孔镀Ni层(4层)的厚度为 $1.453\mu\text{m}$ 、镀Ag层(3层)的厚度为 $0.69\mu\text{m}$ 、多孔镀Ni层(2层)的厚度为 $1.099\mu\text{m}$ 。

[0138] (镀Ag材的耐磨耗性)

[0139] 为了评价所制作的镀银材的耐磨耗性,使用株式会社山崎精机研究所制的精密滑动试验机CRS-G2050-DWA型,将镀银材的一个加工成内径 $R=1.5\text{mm}$ 的压花状(半球面状),使其以载荷5N接触另一个(相同平板状的)镀银材的板面上之后,以滑动速度 $1.67\text{mm/秒}$ 、滑动距离 $5\text{mm}$ 进行往复滑动,测定直至铜基体露出为止的次数。其中,在接触电阻超过 $1\text{m}\Omega$ 的情

况下,将此时间点视为NG。

[0140] 其结果,实施例1的镀Ag材即使在滑动次数1000次后铜基体也未露出,接触电阻也低于 $1\text{m}\Omega$ ,耐磨耗性优异。

[0141] (镀Ag材的耐振动性(微滑动磨耗性))

[0142] 为了评价所制作的镀银材的耐磨耗性,使用株式会社山崎精机研究所制的精密滑动试验机CRS-G2050-DWA型,将镀银材的一个加工成内径 $R=1.5\text{mm}$ 的压花状(半球面状),使其以载荷 $5\text{N}$ 接触另一个(相同平板状的)镀银材的板面上之后,以滑动速度 $0.2\text{mm/秒}$ 、滑动距离 $0.1\text{mm}$ 进行往复滑动,测定直至接触电阻变为 $1\text{m}\Omega$ 以上为止的次数。

[0143] 其结果,实施例1的镀Ag材即使在滑动次数50000次后接触电阻也低于 $1\text{m}\Omega$ ,耐振动性优异。

[0144] (镀Ag材的表面的孔的数密度、平均直径)

[0145] 对于在镀Ag材的表面观察到的孔,对数密度和平均直径进行了评价。

[0146] 使用KEYENCE CORPORATION制的激光显微镜VK-X150,使用物镜 $\times 100$ 实施形状测定,使用多文件解析应用程序,实施体积/面积,采用解析范围 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 。

[0147] 在解析范围内,将所检测到的面积最大的高度作为表面(用解析应用程序算出),将从该表面延深度方向在 $0.5\mu\text{m}$ 的距离(位置)未检测到物体(镀覆表面)的部分视为孔(多孔部),测量孔的个数和面积。根据测量的孔的个数和孔的面积计算出孔的平均面积,计算出与该孔的平均面积相同面积的圆的直径作为孔的平均直径。另外,根据测量结果计算出每单位面积的孔的数密度。

[0148] 其结果,孔的数密度为 $9300\text{个}/\text{mm}^2$ 、孔的平均直径为 $16.3\mu\text{m}$ 。

[0149] 各例中的镀Ag材的结构、评价结果等记载于以下的表1。

[0150] [表1]

[0151]

	镀覆结构								电流密度			最外表面的孔		评价		
	1层 (基材侧)	2层	3层	4层	5层	6层	7层	8层	9层	PNi	冲击镀 Ag	Ag	孔 数密度 (个/mm <sup>2</sup> )	孔的尺寸 平均直径 (μm)	耐磨耗性	耐振动性
实施例1	Ni 0.2μm	PNi 1μm	Ag 1μm	PNi 1μm	Ag 1μm	PNi 1μm	Ag 1μm			1A/dm <sup>2</sup>	1A/dm <sup>2</sup>	0.5A/dm <sup>2</sup>	9,300	16.3	1000次以上	50000次以上
实施例2	Ni 0.2μm	PNi 1μm	Ag 1μm	PNi 1μm	Ag 1μm	PNi 1μm	Ag 1μm			1A/dm <sup>2</sup>	1A/dm <sup>2</sup>	5A/dm <sup>2</sup>	10,800	16.2	1000次以上	50000次以上
实施例3	Ni 0.2μm	PNi 1μm	Ag 1μm	PNi 1μm	Ag 1μm	PNi 1μm	Ag 1μm			1A/dm <sup>2</sup>	1A/dm <sup>2</sup>	5A/dm <sup>2</sup>	25,500	7.1	1000次以上	13000次以上
实施例4	Ni 0.2μm	PNi 1μm	Ag 1μm	PNi 1μm	Ag 1μm	PNi 1μm	Ag 1μm	PNi 1μm		1A/dm <sup>2</sup>	1A/dm <sup>2</sup>	5A/dm <sup>2</sup>	23,100	7.7	1000次以上	50000次以上
实施例5	Ni 0.2μm	PNi 0.5μm	Ag 0.5μm	PNi 0.5μm	Ag 0.5μm	PNi 0.5μm	Ag 0.5μm			1A/dm <sup>2</sup>	1A/dm <sup>2</sup>	5A/dm <sup>2</sup>	43,400	4.9	400次以上	20000次以上
实施例6	Ni 0.2μm	PNi 0.5μm	Ag 0.5μm	PNi 0.5μm	Ag 0.5μm	PNi 0.5μm	Ag 0.5μm	PNi 0.5μm		1A/dm <sup>2</sup>	1A/dm <sup>2</sup>	5A/dm <sup>2</sup>	38,800	4.5	800次以上	50000次以上
实施例7	Ni 0.2μm	PNi 0.5μm	Ag 0.5μm	PNi 0.5μm	Ag 0.5μm					1A/dm <sup>2</sup>	1A/dm <sup>2</sup>	5A/dm <sup>2</sup>	36,600	6.0	150次以上	10000次以上
比较例1	Ni 0.2μm	PNi 1μm	Ag 1μm							1A/dm <sup>2</sup>	1A/dm <sup>2</sup>	5A/dm <sup>2</sup>	18,800	9.0	低于100次	低于5000次
比较例2	Ni 0.2μm	PNi 1μm	Ag 3μm							1A/dm <sup>2</sup>	1A/dm <sup>2</sup>	0.5A/dm <sup>2</sup>	12,400	9.4	低于100次	低于2000次
比较例3	Ni 0.2μm	PNi 1μm	Ag 5μm							1A/dm <sup>2</sup>	1A/dm <sup>2</sup>	0.5A/dm <sup>2</sup>	0	—	低于100次	低于5000次
比较例4	Ni 0.2μm	PNi 1μm	Ag 5μm							3A/dm <sup>2</sup>	2A/dm <sup>2</sup>	0.5A/dm <sup>2</sup>	0	—	低于100次	—
比较例5	Ni 0.2μm	PNi 1μm	Ag 5μm							5A/dm <sup>2</sup>	2A/dm <sup>2</sup>	0.5A/dm <sup>2</sup>	0	—	低于100次	—
比较例6	Ni 0.2μm	PNi 3μm	Ag 3μm							1A/dm <sup>2</sup>	1A/dm <sup>2</sup>	0.5A/dm <sup>2</sup>	4,600	31.2	低于100次	低于3000次
比较例7	Ni 1μm	Ag 1μm	Ni 1μm	Ag 1μm	Ni 1μm	Ag 1μm				—	2A/dm <sup>2</sup>	0.5A/dm <sup>2</sup>	0	—	低于100次	低于5000次
比较例8	Ni 1μm	Ag 5μm								—	2A/dm <sup>2</sup>	5A/dm <sup>2</sup>	0	—	低于100次	低于5000次

\* 镀覆结构中的数值是指各层的膜厚的设定值。  
\* PNi是指多孔镀Ni层。

[0152] [实施例2]

[0153] 在实施例2中,作为多孔镀Ni时的镀Ni液的组成,使用由包含540g/L的氨基磺酸镍

四水合物、25g/L的氯化镍、35g/L的硼酸、和作为可以得到多孔性结构的镍镀膜的镍镀覆用添加剂的8mL/L的TOP POROUS NICKEL RSN(奥野制药工业株式会社制)的水溶液形成的镀液,作为正式镀Ag时的镀Ag液的组成,准备由包含175g/L的氰化银钾、95g/L的氰化钾和55mg/L的硒的水溶液形成的镀液,在形成正式镀Ag层的工序中,将被镀覆材作为阴极、将纯度99.99质量%以上的银电极板作为阳极,一边利用搅拌器以500rpm进行搅拌,一边以形成厚度1 $\mu$ m的镀Ag层的方式将电流密度设为5A/dm<sup>2</sup>、液温设为18℃进行24秒电镀,形成正式镀Ag层,除此以外利用与实施例1同样的方法制作了镀Ag材。

[0154] 对于该镀Ag材,利用与实施例同样的方法测定各镀覆厚度并进行计算,结果从镀Ag材的表面侧起依次如下:镀Ag层(7层)的厚度为0.613 $\mu$ m、多孔镀Ni层(6层)的厚度为0.998 $\mu$ m、镀Ag层(5层)的厚度为0.825 $\mu$ m、多孔镀Ni层(4层)的厚度为1.384 $\mu$ m、镀Ag层(3层)的厚度为0.637 $\mu$ m、多孔镀Ni层(2层)的厚度为1.415 $\mu$ m。

[0155] 对于该镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐磨耗性,结果即使在滑动次数1000次后也没有铜基体的露出,接触电阻也低于1m $\Omega$ ,耐磨耗性优异。

[0156] 另外,对于镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐振动性,结果即使在50000次滑动后接触电阻也低于1m $\Omega$ ,耐振动性优异。

[0157] 另外,利用与实施例1同样的方法评价了镀Ag材的表面的孔的数密度和孔的平均直径,结果分别为10800个/mm<sup>2</sup>、16.2 $\mu$ m。

[0158] [实施例3]

[0159] 重复1次(工序3)~(工序5)(的组合),设为总计5层,除此以外利用与实施例2同样的方法制作了镀Ag材。

[0160] 对于该镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐磨耗性,结果即使在滑动次数1000次后也没有铜基体的露出,接触电阻也低于1m $\Omega$ ,耐磨耗性优异。

[0161] 另外,对于镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐振动性,结果即使在13000次滑动后接触电阻也低于1m $\Omega$ ,耐振动性优异。(20000次滑动后的接触电阻超过了1m $\Omega$ 。)

[0162] 另外,利用与实施例1同样的方法评价了镀Ag材的表面的孔的数密度和孔的平均直径,结果分别为25500个/mm<sup>2</sup>、7.1 $\mu$ m。

[0163] [实施例4]

[0164] 重复3次(工序3)~(工序5)(的组合),设为总计9层,除此以外利用与实施例2同样的方法制作了镀Ag材。

[0165] 对于该镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐磨耗性,结果即使在滑动次数1000次后也没有铜基体的露出,接触电阻也低于1m $\Omega$ ,耐磨耗性优异。

[0166] 另外,利用与实施例1同样的方法评价了耐振动性,结果即使在50000次滑动后接触电阻也低于1m $\Omega$ ,耐振动性优异。

[0167] 另外,利用与实施例1同样的方法评价了镀Ag材的表面的孔的数密度和孔的平均直径,结果分别为23100个/mm<sup>2</sup>、7.7 $\mu$ m。

[0168] [实施例5]

[0169] 将多孔镀Ni的电镀的时间设为250秒、将正式镀Ag的电镀的时间设为12秒,除此以外利用与实施例2同样的方法制作了镀Ag材。

[0170] 对于该镀Ag材,利用与实施例同样的方法测定各镀覆厚度并进行计算,结果从镀

Ag材的表面侧起依次如下：镀Ag层(7层)的厚度为0.439 $\mu\text{m}$ 、多孔镀Ni层(6层)的厚度为0.425 $\mu\text{m}$ 、镀Ag层(5层)的厚度为0.463 $\mu\text{m}$ 、多孔镀Ni层(4层)的厚度为0.561 $\mu\text{m}$ 、镀Ag层(3层)的厚度为0.386 $\mu\text{m}$ 、多孔镀Ni层(2层)的厚度为0.439 $\mu\text{m}$ 。

[0171] 对于该镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐磨耗性,结果即使在滑动次数400次后也没有铜基体的露出,接触电阻也低于1m $\Omega$ ,耐磨耗性优异。

[0172] 另外,对于镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐振动性,结果20000次滑动后接触电阻也低于1m $\Omega$ ,耐振动性优异。(30000次滑动后的接触电阻超过了1m $\Omega$ 。)

[0173] 另外,利用与实施例1同样的方法评价了镀Ag材的表面的孔的数密度和孔的平均直径,结果分别为43400个/ $\text{mm}^2$ 、4.9 $\mu\text{m}$ 。

[0174] [实施例6]

[0175] 将多孔镀Ni的电镀的时间设为250秒、将正式镀Ag的电镀的时间设为12秒,除此以外利用与实施例4同样的方法制作了镀Ag材。

[0176] 对于该镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐磨耗性,结果即使在滑动次数800次后也没有铜基体的露出,接触电阻也低于1m $\Omega$ ,耐磨耗性优异。

[0177] 另外,对于镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐振动性,结果即使在50000次滑动后接触电阻也低于1m $\Omega$ ,耐振动性优异。

[0178] 另外,利用与实施例1同样的方法评价了镀Ag材的表面的孔的数密度和孔的平均直径,结果分别为38800个/ $\text{mm}^2$ 、4.5 $\mu\text{m}$ 。

[0179] [实施例7]

[0180] 将多孔镀Ni的电镀的时间设为250秒、将正式镀Ag的电镀的时间设为12秒,除此以外利用与实施例3同样的方法制作了镀Ag材。

[0181] 对于该镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐磨耗性,结果即使在滑动次数150次后也没有铜基体的露出,接触电阻也低于1m $\Omega$ ,耐磨耗性优异。

[0182] 另外,对于镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐振动性,结果即使在10000次滑动后接触电阻也低于1m $\Omega$ ,耐振动性优异。(15000次滑动后的接触电阻超过了1m $\Omega$ 。)

[0183] 另外,利用与实施例1同样的方法评价了镀Ag材的表面的孔的数密度和孔的平均直径,结果分别为36600个/ $\text{mm}^2$ 、6.0 $\mu\text{m}$ 。

[0184] [比较例1]

[0185] 比较例1将2层的镀覆结构设为仅1个(未重复(工序3)~(工序5),总计3层),除此以外利用与实施例2同样的方法制作了镀Ag材。

[0186] 对于该镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐磨耗性,结果在滑动次数100次后有铜基体的露出,耐磨耗性不充分。

[0187] 另外,对于镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐振动性,结果在5000次滑动后接触电阻超过1m $\Omega$ ,耐振动性不充分。

[0188] 另外,利用与实施例1同样的方法评价了镀Ag材的表面的孔的数密度和孔的平均直径,结果分别为18800个/ $\text{mm}^2$ 、9.0 $\mu\text{m}$ 。

[0189] [比较例2]

[0190] 将2层的镀覆结构设为仅1个(未重复(工序3)~(工序5),总计3层),将正式镀Ag的电镀的时间设为720秒,除此以外利用与实施例1同样的方法制作了镀Ag材。

[0191] 对于该镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐磨耗性,结果在滑动次数100次后有铜基体的露出,耐磨耗性不充分。

[0192] 另外,对于镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐振动性,结果在2000次滑动后接触电阻超过 $1\text{m}\Omega$ ,耐振动性不充分。

[0193] 另外,利用与实施例1同样的方法评价了镀Ag材的表面的孔的数密度和孔的平均直径,结果分别为 $12400\text{个}/\text{mm}^2$ 、 $9.4\mu\text{m}$ 。

[0194] [比较例3]

[0195] 将2层的镀覆结构设为仅1个(未重复(工序3)~(工序5),总计3层),将正式镀Ag的电镀时间设为1200秒,除此以外利用与实施例1同样的方法制作了镀Ag材。

[0196] 对于该镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐磨耗性,结果在滑动次数100次后有铜基体的露出,耐磨耗性不充分。

[0197] 另外,对于镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐振动性,结果在5000次滑动后接触电阻超过 $1\text{m}\Omega$ ,耐振动性不充分。

[0198] 另外,利用与实施例1同样的方法评价了镀Ag材的表面的孔的数密度,结果未确认到孔( $0\text{个}/\text{mm}^2$ )。

[0199] [比较例4]

[0200] 将多孔镀Ni形成时的电流密度设为 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 、将电镀时间设为165秒,将冲击镀Ag形成时的电流密度设为 $2\text{A}/\text{dm}^2$ ,将2层的镀覆结构设为仅1个(未重复(工序3)~(工序5),总计3层),将正式镀Ag的电镀时间设为1200秒,除此以外利用与实施例1同样的方法制作了镀Ag材。

[0201] 对于该镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐磨耗性,结果在滑动次数100次后有铜基体的露出,耐磨耗性不充分。

[0202] 另外,利用与实施例1同样的方法评价了镀Ag材的表面的孔的数密度,结果未确认到孔( $0\text{个}/\text{mm}^2$ )。

[0203] [比较例5]

[0204] 将多孔镀Ni形成时的电流密度设为 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 、将电镀时间设为100秒,除此以外利用与比较例4同样的方法制作了镀Ag材。

[0205] 对于该镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐磨耗性,结果在滑动次数100次后有铜基体的露出,耐磨耗性不充分。

[0206] 另外,利用与实施例1同样的方法评价了镀Ag材的表面的孔的数密度,结果未确认到孔( $0\text{个}/\text{mm}^2$ )。

[0207] [比较例6]

[0208] 将2层的镀覆结构设为仅1个(未重复(工序3)~(工序5),总计3层),将多孔镀Ni的电镀时间设为1500秒、将正式镀Ag的电镀时间设为720秒,除此以外利用与实施例1同样的方法制作了镀Ag材。

[0209] 对于该镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐磨耗性,结果在滑动次数100次后接触电阻超过 $1\text{m}\Omega$ ,耐磨耗性不充分。

[0210] 另外,对于该镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐振动性,结果在3000次滑动后接触电阻超过 $1\text{m}\Omega$ ,耐振动性不充分。

[0211] 另外,利用与实施例1同样的方法评价了镀Ag材的表面的孔的数密度和孔的平均直径,结果分别为4600个/mm<sup>2</sup>、31.2μm。

[0212] [比较例7]

[0213] 在比较例7中,未设置基底镀Ni,在前述实施例1的工序3的镀Ni液中未添加添加剂(TOP POROUS NICKEL RSN)地(即未设置多孔镀Ni层地)形成厚度1μm的镀Ni层,将冲击镀Ag的电流密度设为2A/dm<sup>2</sup>,除此以外利用与实施例1同样的方法制作了镀Ag材。

[0214] 对于该镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐磨耗性,结果在滑动次数100次后有铜基体的露出,耐磨耗性不充分。

[0215] 另外,对于该镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐振动性,结果在5000次滑动后接触电阻超过1mΩ,耐振动性不充分。

[0216] 另外,利用与实施例1同样的方法评价了镀Ag材的表面的孔的数密度,结果未确认到孔(0个/mm<sup>2</sup>)。

[0217] [比较例8]

[0218] 在比较例8中,未设置基底镀Ni层,在前述实施例1的工序3的镀Ni液中未添加添加剂(TOP POROUS NICKEL RSN)地(即未设置多孔镀Ni层地)形成厚度1μm的镀Ni层,在此基础上将冲击镀Ag的电流密度设为2A/dm<sup>2</sup>、将正式镀Ag的时间设为120秒,仅形成1层厚度5μm的镀Ag层,除此以外利用与实施例2同样的方法制作了镀Ag材。

[0219] 对于该镀Ag材,利用与实施例1同样的方法评价了耐磨耗性,结果在滑动次数100次后有铜基体的露出,耐磨耗性不充分。

[0220] 另外,利用与实施例1同样的方法评价了耐振动性,结果在5000次滑动后接触电阻超过1mΩ,耐振动性不充分。

[0221] 另外,利用与实施例1同样的方法评价了镀Ag材的表面的孔的数密度,结果未确认到孔(0个/mm<sup>2</sup>)。

[0222] 图1是实施例1的镀Ag材的表面的基于SEM(扫描电子显微镜)的二次电子图像(2000倍)。

[0223] 图2是实施例1的镀Ag材的截面的SIM(扫描离子显微镜)图像。

[0224] 图3是实施例5的镀Ag材的截面的SIM图像。

[0225] 图4是比较例2的镀Ag材的表面的基于SEM的二次电子图像(2000倍)。

[0226] 图5是比较例3的镀Ag材的表面的基于SEM的二次电子图像(2000倍)。

[0227] 图6是比较例4的镀Ag材的表面的基于SEM的二次电子图像(2000倍)。

[0228] 图7是比较例6的镀Ag材的表面的基于SEM的二次电子图像(2000倍)。

[0229] 图8是比较例7的镀Ag材的截面的SIM图像。

[0230] 图9的(a)是实施例1的镀Ag材的表面的基于EPMA(电子探针显微分析仪)的二次电子图像(2000倍)。

[0231] 图9的(b)是镀Ag材的表面的基于EPMA(电子探针显微分析仪)的反射电子组成图像(2000倍)。

[0232] 图9的(c)是镀Ag材的表面的基于EPMA(电子探针显微分析仪)并利用WDX(波长色散X射线光谱法)的Ag的特征X射线图像。

[0233] 图9的(d)是镀Ag材的表面的基于EPMA(电子探针显微分析仪)并利用WDX(波长色

散X射线光谱法)的Ni的特征X射线图像。

[0234] 图10的(a)是针对实施例1的镀Ag材进行耐磨耗性试验后的表面的基于EPMA(电子探针显微分析仪)的二次电子图像(2000倍)。

[0235] 图10的(b)是耐磨耗性试验后的镀Ag材的表面的基于EPMA(电子探针显微分析仪)的反射电子组成图像(2000倍)。

[0236] 图10的(c)是耐磨耗性试验后的镀Ag材的表面的基于EPMA(电子探针显微分析仪)并利用WDX(波长色散X射线光谱法)的Ag的特征X射线图像。

[0237] 图10的(d)是耐磨耗性试验后的镀Ag材的表面的基于EPMA(电子探针显微分析仪)并利用WDX(波长色散X射线光谱法)的Ni的特征X射线图像。

[0238] 如图1所示,实施例1中,在镀Ag材的表面形成了多个孔。

[0239] 如图2所示,在实施例1中可以确认到:形成了依次具有多孔镀Ni层和镀Ag层的2层的镀覆结构,且具备3组该2层的镀覆结构。另外,在镀Ag材的最外表面侧以外的多孔镀Ni层的表面也可以确认到多个孔,可以确认到设置在各多孔镀Ni层的正上方的各镀Ag层进入该孔的状态。示出实施例5的镀Ag材的截面的SIM图像的图3中也可以确认到该状态。

[0240] 如图9的(c)所示,图9的(b)的图像的白色部分可以确认到Ag。另一方面,如图9的(d)所示,在图9的(b)的图像的黑色部分(即在镀Ag层上形成的孔)观察到了Ni。

[0241] 如进行了镀Ag材的耐磨耗性的试验后的图10的(c)所示,可知图10的(b)的图像的白色部分可确认到Ag,残留有镀Ag。另一方面,如图10的(d)所示,在图10的(b)的图像的黑色部分,可观察到与图9的(d)相比呈网状的Ni浓度高的部分。可认为通过滑动试验使表面柔软的一部分镀Ag层被削掉,多孔镀Ni层的一部分露出而观察到这样的网状。

[0242] 如表1所示,各实施例中耐磨耗性及耐振动性均良好,但各比较例中均未得到如各实施例那样的耐磨耗性及耐振动性。

[0243] 需要说明的是,实施例、比较例的镀Ni层、多孔镀Ni层的Ni纯度均为99质量%以上,冲击镀Ag层、正式镀Ag层的Ag纯度均为99质量%以上。

# 实施例 1

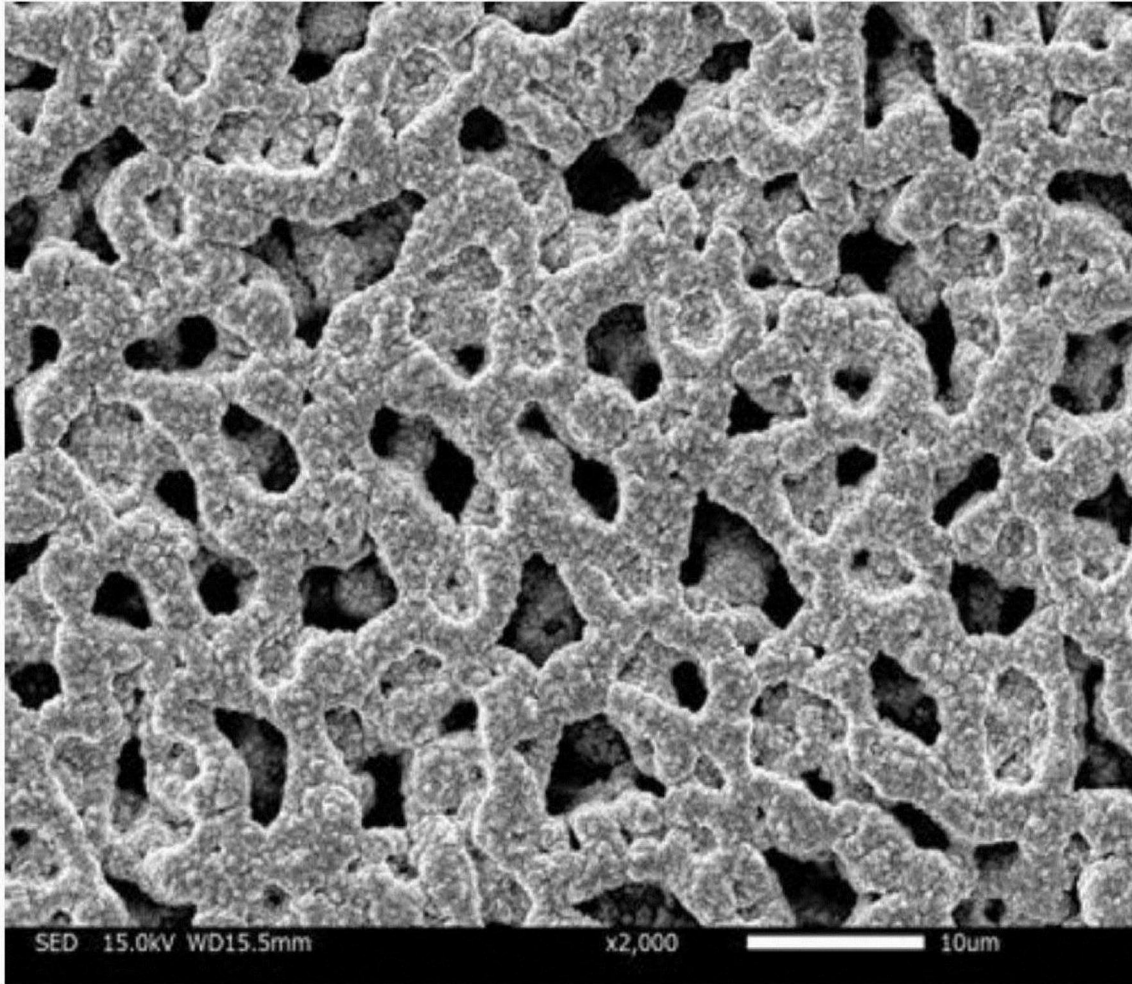


图1

# 实施例 1

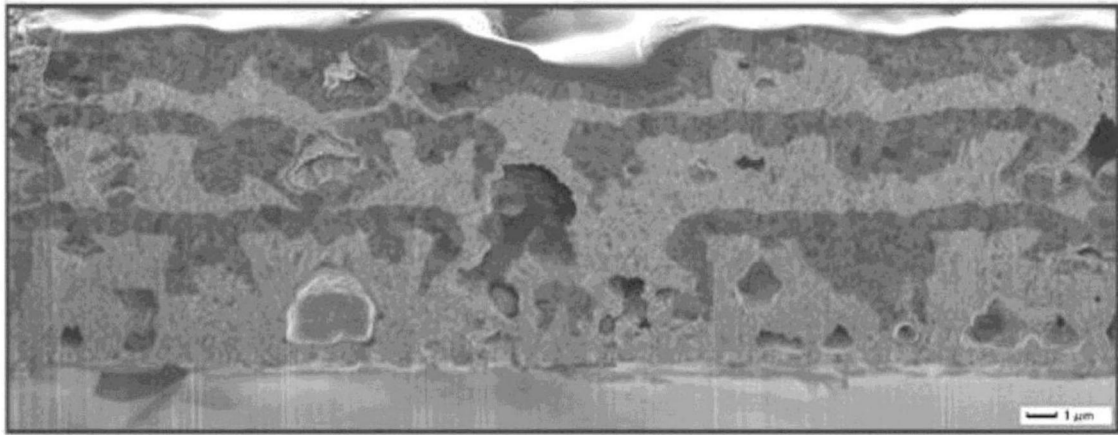


图2

# 实施例 5

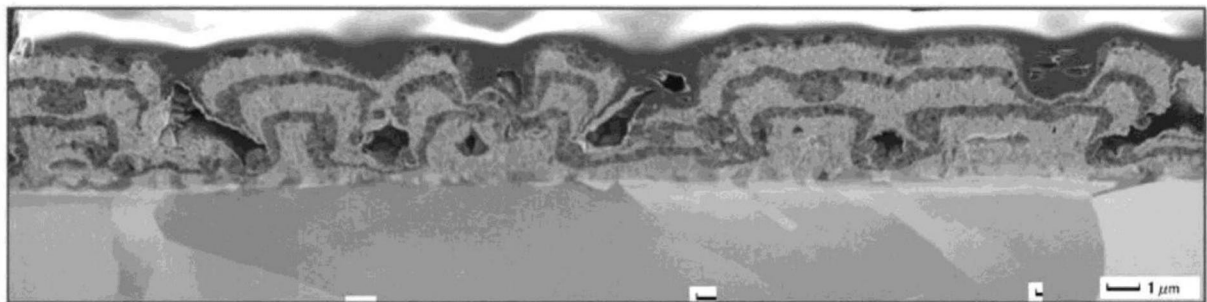


图3

## 比较例 2

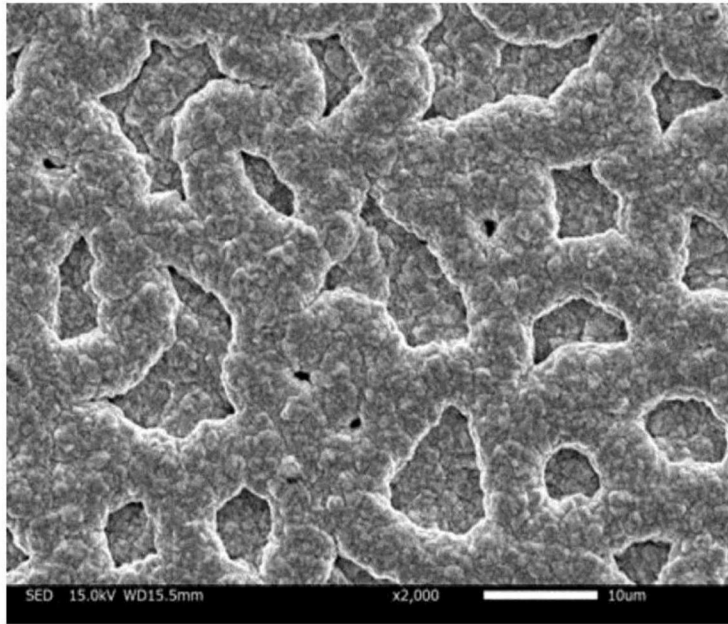


图4

## 比较例 3

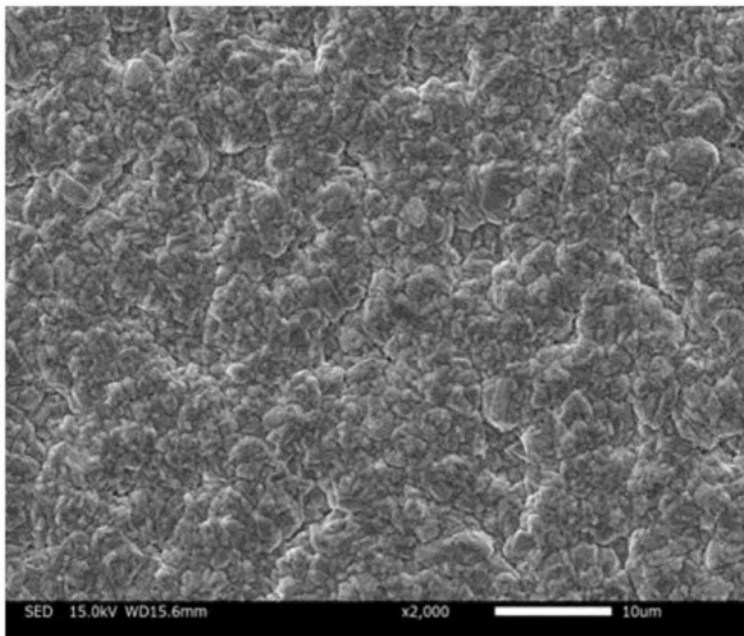


图5

# 比较例 4

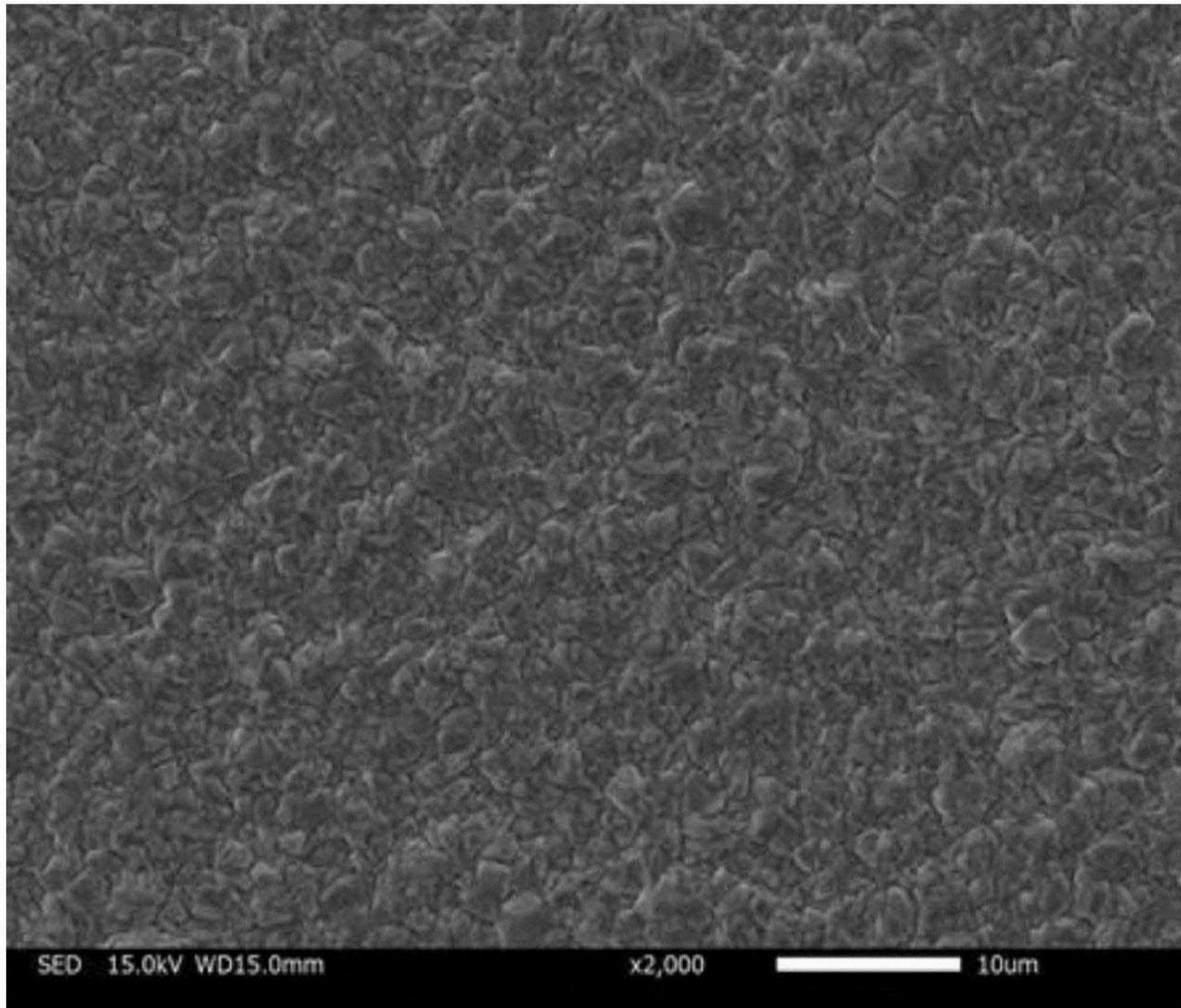


图6

# 比较例 6

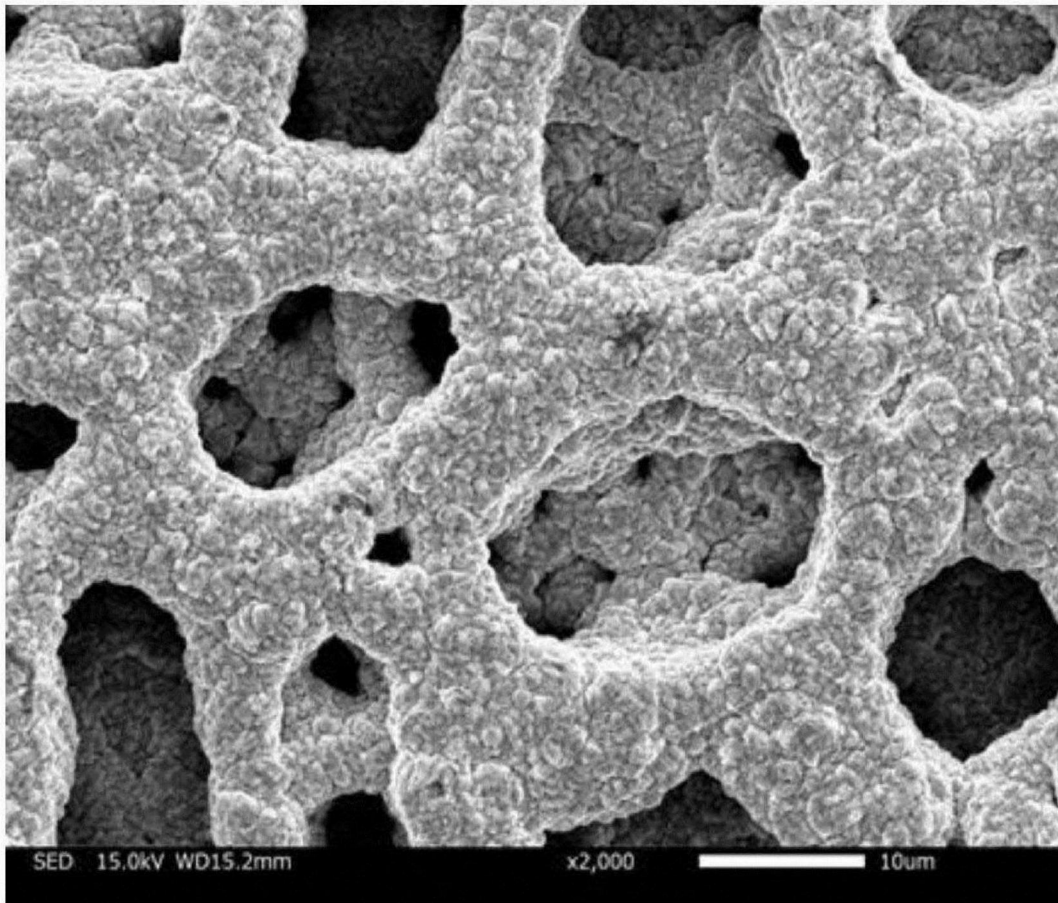


图7

# 比较例 7

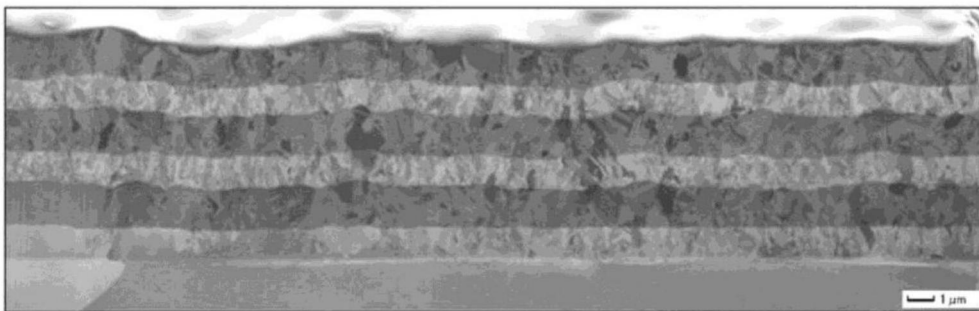


图8

# 实施例 1

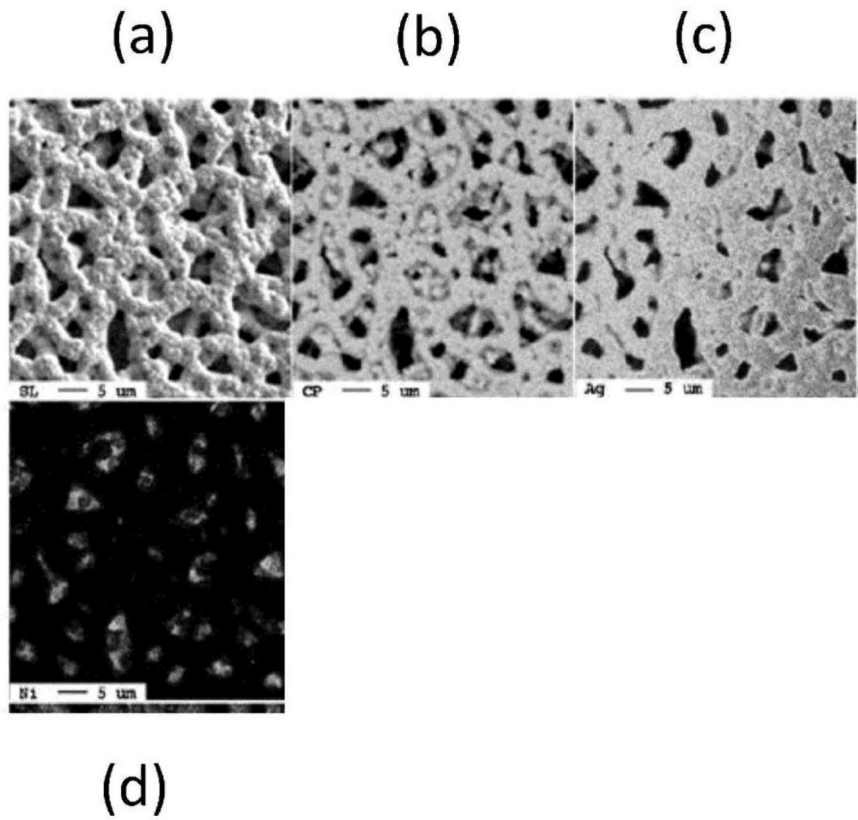


图9

# 实施例 1

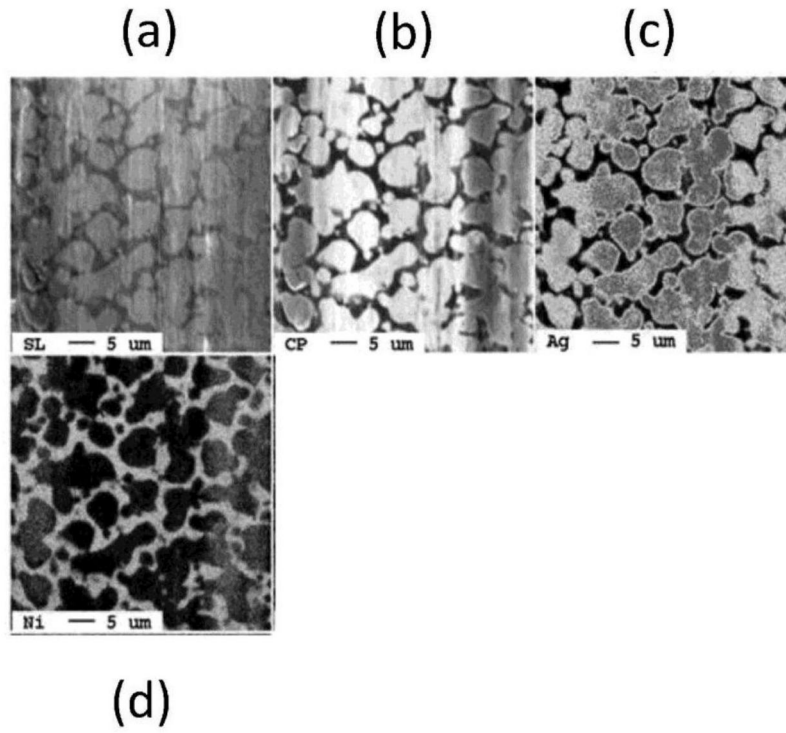


图10

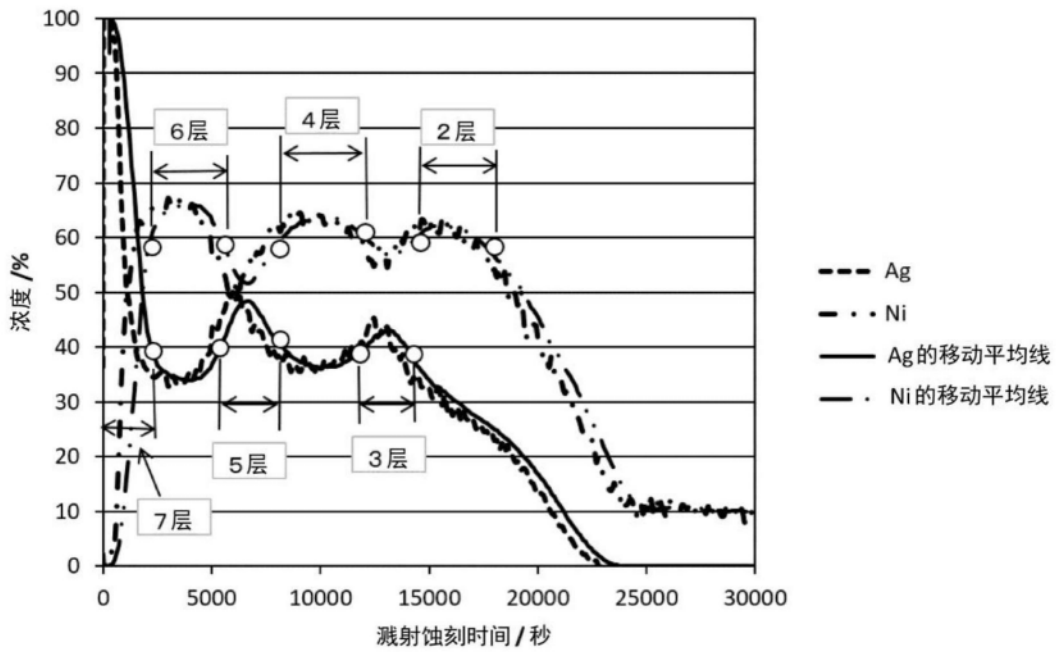


图11