(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/188637 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 5/10 (2006.01) *C25D 7/00* (2006.01)
C25D 3/46 (2006.01) *H01R 13/03* (2006.01)
C25D 5/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/047637

(22) 国際出願日： 2022年12月23日(23.12.2022)

(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 2022-059229 2022年3月31日(31.03.2022) JP
特願 2022-188961 2022年11月28日(28.11.2022) JP

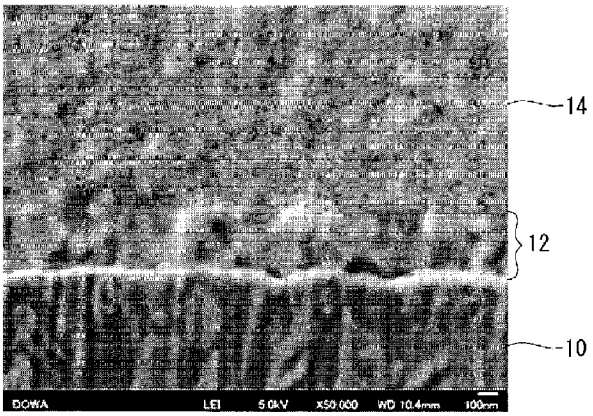
(71) 出願人：ＤＯＷＡメタルテック株式会社(**DOWA METALTECH CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田４－１４－１ Tokyo (JP).

(72) 発明者：船田 恵理(**FUNADA Eri**)；〒1010021 東京都千代田区外神田４－１４－１ ＤＯＷＡメタルテック株式会社内 Tokyo (JP). 荒井 健太郎(**ARAI Kentaro**)；〒1010021 東京都千代田区外神田４－１４－１ ＤＯＷＡメタルテック株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 陽介(**SATO Yosuke**)；〒1010021 東京都千代田区外神田４－１４－１ ＤＯＷＡメタルテック株式会社内 Tokyo (JP). 平井 悠太郎(**HIRAI Yutaro**)；〒1010021 東京都千代田区外神田４－１４－１ ＤＯＷＡメタルテック株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：大川 浩一(**OKAWA Koichi**)；〒1040032 東京都中央区八丁堀３－６－６ アド京橋ビル 大川国際特許事務所 Tokyo (JP).

(54) **Title:** SILVER-PLATED MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 銀めっき材およびその製造方法



(57) **Abstract:** The present invention provides: a silver-plated material wherein a silver plating film is not easily separated from a base plating film and exhibits excellent adhesion in a high-temperature high-humidity environment in cases where the silver plating film is formed on a base material with the base plating film being interposed therebetween; and a method for producing this silver-plated material. According to the present invention, after forming a base silver plating film (which preferably has a thickness of 0.06-15 μm) on a base material (which is preferably formed of copper or a copper alloy) with a base plating film (which is preferably formed of copper, nickel or an alloy of these metals) being interposed therebetween, a surface layer (a silver plating film containing carbon and sulfur) which is formed of silver and contains carbon and sulfur (the surface layer preferably having a thickness of 0.1-2.0 μm) is formed on the base silver plating film by performing electroplating in a silver plating solution which is composed of an aqueous solution that contains silver potassium cyanide or silver cyanide, potassium cyanide or sodium cyanide, and a benzothiazole or a derivative thereof.

WO 2023/188637 A1

［続葉有］

(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, 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).

規則4.17に規定する申立て：
一　出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て（規則4.17(ii)）
一　先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て(規則4.17(iii)）

添付公開書類：
一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：素材上に下地めっき皮膜を介して銀めっき皮膜を形成した場合に、高温高湿環境において、銀めっき皮膜が下地めっき皮膜から剥離し難く、密着性に優れた銀めっき材およびその製造方法を提供する。（好ましくは銅または銅合金からなる）素材上に（好ましくは銅、ニッケルまたはこれらの合金からなる）下地めっき皮膜を介して（好ましくは厚さ０．０６～１５μｍの）下地の銀めっき皮膜を形成した後、シアン化銀カリウムまたはシアン化銀と、シアン化カリウムまたはシアン化ナトリウムと、ベンゾチアゾール類またはその誘導体とを含む水溶液からなる銀めっき液中において電気めっきを行うことによって、下地の銀めっき皮膜上に（好ましくは厚さ０．１～２．０μｍの）炭素と硫黄を含む銀からなる表層（炭素と硫黄を含む銀めっき皮膜）を形成する。

明　細　書

発明の名称 ： 銀めっき材およびその製造方法

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] 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素材に、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。

[0003] 銅または銅合金やステンレス鋼などの素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、これらの素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、これらの素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。

[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] しかし、銀めっき材は、軟質で摩耗し易いため、接続端子などの材料として使用すると、挿抜や摺動により凝着して凝着摩耗が生じ易くなり、また、接続端子の挿入時に表面が削られて摩擦係数が高くなって挿入力が高くなるという問題がある。

[0006] このような問題を解消するため、銀めっき中にアンチモンなどの元素を含有させることにより、銀めっき材の硬度を向上させる方法が知られている（例えば、特許文献１参照）。

[0007] しかし、特許文献１の方法のように、銀めっき中にアンチモンなどの元素を含有させると、銀が合金化して硬度が向上するものの、耐摩耗性の向上は

十分ではなく、さらに耐摩耗性に優れた銀めっき材が望まれている。

[0008] このような問題を解消するため、シアン化銀カリウムまたはシアン化銀と、シアン化カリウムまたはシアン化ナトリウムと、ベンゾチアゾール類またはその誘導体とを含む水溶液からなる銀めっき液中において電気めっきを行うことによって素材上に銀からなる表層を形成して銀めっき材を製造する方法において、銀めっき液中のフリーシアンの濃度をＡ（ｇ／Ｌ）、銀めっき液中のベンゾチアゾール類またはその誘導体のベンゾチアゾール分の濃度をＢ（ｇ／Ｌ）、銀めっき液の温度をＣ（℃）、電気めっきの電流密度をＤ（Ａ／ｄｍ^2）とすると、（ＢＣ／Ａ）^{2}／Ｄが１０（℃^{2}・ｄｍ^2／Ａ）以上になるように電気めっきを行うことにより、従来よりも耐摩耗性に優れた銀めっき材を製造する方法が提案されている（例えば、特許文献２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２００９－７９２５０号公報（段落番号０００３－０００４）

特許文献2：特許第６９１６９７１号公報（段落番号００１３）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかし、特許文献２の方法により製造した銀めっき材では、素材上に下地めっき皮膜を介して銀めっき皮膜を形成すると、高温高湿環境において銀めっき皮膜が下地めっき皮膜から剥離し易いという問題がある。

[0011] そのため、特許文献２の方法により製造した耐摩耗性に優れた銀めっき材において、素材上に下地めっき皮膜を介して銀めっき皮膜を形成した場合に、高温高湿環境において、銀めっき皮膜が下地めっき皮膜から剥離し難く、密着性に優れた銀めっき材を提供することが望まれている。

[0012] したがって、本発明は、このような従来の問題点に鑑み、素材上に下地めっき皮膜を介して銀めっき皮膜を形成した場合に、高温高湿環境において、

銀めっき皮膜が下地めっき皮膜から剥離し難く、密着性に優れた銀めっき材およびそ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

[0013] 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、素材上に下地めっき皮膜を介して下地の銀めっき皮膜を形成した後、シアン化銀カリウムまたはシアン化銀と、シアン化カリウムまたはシアン化ナトリウムと、ベンゾチアゾール類またはその誘導体とを含む水溶液からなる銀めっき液中において電気めっきを行うことによって、下地の銀めっき皮膜上に炭素と硫黄を含む銀からなる表層（炭素と硫黄を含む銀めっき皮膜）を形成すれば、素材上に下地めっき皮膜を介して銀めっき皮膜を形成した場合に、高温高湿環境において、銀めっき皮膜が下地めっき皮膜から剥離し難く、密着性に優れた銀めっき材を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。

[0014] すなわち、本発明による銀めっき材の製造方法は、素材上に下地めっき皮膜を介して下地の銀めっき皮膜を形成した後、シアン化銀カリウムまたはシアン化銀と、シアン化カリウムまたはシアン化ナトリウムと、ベンゾチアゾール類またはその誘導体とを含む水溶液からなる銀めっき液中において電気めっきを行うことによって、下地の銀めっき皮膜上に炭素と硫黄を含む銀からなる表層を形成することを特徴とする。

[0015] この銀めっき材の製造方法において、下地の銀めっき皮膜の厚さが０．０６～１５μｍであるのが好ましい。また、ベンゾチアゾール類がメルカプトベンゾチアゾールであるのが好ましく、ベンゾチアゾール類の誘導体がベンゾチアゾール類のアルカリ金属塩あるのが好ましく、アルカリ金属塩がナトリウム塩であるのが好ましい。また、下地めっき皮膜が銅、ニッケルまたはこれらの合金からなるのが好ましく、素材が銅または銅合金からなるのが好ましい。

[0016] また、本発明による銀めっき材は、素材上に下地めっき皮膜を介して下地の銀めっき皮膜が形成され、この下地の銀めっき皮膜上に、炭素と硫黄を含

む銀からなる表層が形成され、下地の銀めっき皮膜中のＡｇの原子濃度が９５ａｔ％より高く、Ｓの原子濃度が０．６ａｔ％より低く且つＡｇの原子濃度に対するＣの原子濃度の割合が３％より低く、炭素と硫黄を含む銀からなる表層中のＡｇの原子濃度が９５ａｔ％以下、Ｓの原子濃度が０．６ａｔ％以上であり且つＡｇの原子濃度に対するＣの原子濃度の割合が３％以上であることを特徴とする。この銀めっき材において、下地の銀めっき皮膜の厚さが０．０６～１５μｍであるのが好ましい。また、銀めっき材中の銀の平均結晶子径が１００ｎｍ以下であるのが好ましく、銀めっき材の表面のビッカース硬さＨＶが７０～１６０であるのが好ましい。さらに、下地めっき皮膜が銅、ニッケルまたはこれらの合金からなるのが好ましく、素材が銅または銅合金からなるのが好ましい。また、炭素と硫黄を含む銀からなる表層中のナトリウムメルカプトベンゾチアゾールのメルカプト基と五員環のＳ元素に由来するＳの原子濃度の合計が０．３ａｔ％以上であり、下地の銀めっき皮膜中のナトリウムメルカプトベンゾチアゾールのメルカプト基と五員環のＳ元素に由来するＳの原子濃度の合計が０．３ａｔ％未満であるのが好ましい。また、炭素と硫黄を含む銀からなる表層について、Ｘ線光電子分光法により測定したときに、１６１．６～１６２．９ｅＶの範囲にピークがあるスペクトルから求められるＳの原子濃度と１６３．２～１６４．５ｅＶの範囲にピークがあるスペクトルから求められるＳの原子濃度の合計が０．３ａｔ％以上であり、下地の銀めっき皮膜について、Ｘ線光電子分光法により測定したときに、１６１．６～１６２．９ｅＶの範囲にピークがあるスペクトルから求められるＳの原子濃度と１６３．２～１６４．５ｅＶの範囲にピークがあるスペクトルから求められるＳの原子濃度の合計が０．３ａｔ％未満であるのが好ましい。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、素材上に下地めっき皮膜を介して銀めっき皮膜を形成した場合に、高温高湿環境において、銀めっき皮膜が下地めっき皮膜から剥離し難く、密着性に優れた銀めっき材およびその製造方法を提供することがで

きる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施例１０の銀めっき材の断面の５万倍の走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ像）である。

[図2]比較例１の銀めっき材の断面の５万倍のＳＥＭ像である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明による銀めっき材の製造方法の実施の形態では、（好ましくは銅または銅合金からなる）素材上に（好ましくは銅、ニッケルまたはこれらの合金からなる）（好ましくは厚さ０．０１～１０μｍ、さらに好ましくは厚さ０．５～２μｍの）下地めっき皮膜を介して銀ストライクめっき皮膜を形成し、この銀ストライクめっき皮膜上に（銀ストライクめっき皮膜を含む厚さが好ましくは０．０６～１５μｍ、さらに好ましくは０．１０～１０μｍ、最も好ましくは０．１５～５μｍの）下地の銀めっき皮膜を形成した後、シアン化銀カリウムまたはシアン化銀と、シアン化カリウムまたはシアン化ナトリウムと、ベンゾチアゾール類またはその誘導体とを含む水溶液からなる銀めっき液中において電気めっきを行うことによって、下地の銀めっき皮膜上に（好ましくは厚さ０．１～５．０μｍ、さらに好ましくは０．５～３．０μｍ、最も好ましくは０．５～２．０μｍの）炭素と硫黄を含む銀からなる表層を形成する。

[0020] 下地の銀めっき皮膜は、シアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）とシアン化カリウム（ＫＣＮ）とセレンを含む水溶液からなる銀めっき液中において、電流密度１～１０Ａ／ｄｍ^{2}で１～９０秒間電気めっきを行うことによって形成することができる。

[0021] なお、ベンゾチアゾール（C_7H_5NS）は、ベンゼン骨格とチアゾール骨格を有する複素環式化合物であり、ベンゾチアゾール類は、２－メルカプトベンゾチアゾールなどのメルカプト基（－ＳＨ）を有するベンゾチアゾールであるのが好ましい。また、ベンゾチアゾール類の誘導体として、２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾー

ル（ＳＭＢＴ））、亜鉛－２－メルカプトベンゾチアゾール、５－クロロ－２－メルカプトベンゾチアゾール、６－アミノ－２－メルカプトベンゾチアゾール、６－ニトロ－２－メルカプトベンゾチアゾール、２－メルカプト－５－メトキシベンゾチアゾールなどを使用することができる。これらのベンゾチアゾール類の誘導体のうち、ベンゾチアゾール類のアルカリ金属塩であるのが好ましく、２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））などのベンゾチアゾール類のナトリウム塩であるのが好ましい。

[0022] このように（シアン系）銀めっき液中に有機添加剤として（メルカプトベンゾチアゾールなどの）ベンゾチアゾール類またはそのアルカリ金属塩（好ましくはナトリウム塩）を添加して電気めっき（銀めっき）を行うと、銀からなる表層中に有機添加剤（の少なくとも一部）を取り込んで、有機添加剤の潤滑効果により表層の摩擦係数を低下させることができると考えられる。なお、ベンゾチアゾール類としてメルカプトベンゾチアゾールを使用すれば、銀めっき材の生産効率を向上させることができる。また、銀からなる表層中に有機添加剤を取り込むことにより、銀めっき材を接続端子などの材料として使用した場合に、挿抜や摺動により凝着するのを抑制して耐摩耗性を向上させることができる。特に、上記の条件で電気めっきを行えば、従来よりも耐摩耗性に優れた銀めっき材を製造することができる。

[0023] 上記の銀めっき材の製造方法において、銀めっき液中のフリーシアンの濃度は、好ましくは３～７０ｇ／Ｌ（さらに好ましくは１０～７０ｇ／Ｌ、最も好ましくは１５～６０ｇ／Ｌ）であり、銀めっき液中のベンゾチアゾール分の濃度は、好ましくは２～１００ｇ／Ｌ（さらに好ましくは５～９０ｇ／Ｌ、さらに好ましくは８～８０ｇ／Ｌ、最も好ましくは１０～７０ｇ／Ｌ）であり、銀めっき液中の銀の濃度は、好ましくは１５～１４０ｇ／Ｌ（さらに好ましくは１５～１２５ｇ／Ｌ、最も好ましくは２０～１１０ｇ／Ｌ）である。また、銀めっき液中のシアン化銀カリウムまたはシアン化銀の濃度は、好ましくは３０～２６０ｇ／Ｌ（さらに好ましくは３０～２５ｇ／Ｌ、最

も好ましくは３５～２２０ｇ／Ｌ）であり、銀めっき液中のシアン化カリウムまたはシアン化ナトリウムの濃度は、好ましくは１０～２００ｇ／Ｌ（さらに好ましくは２０～１８５ｇ／Ｌ、さらに好ましくは３０～１６０ｇ／Ｌ、最も好ましくは４０～１１５ｇ／Ｌ）であり、銀めっき液中のベンゾチアゾール類またはそのアルカリ金属塩の濃度は、好ましくは３～１００ｇ／Ｌ（さらに好ましくは１０～９０ｇ／Ｌ、最も好ましくは１５～８０ｇ／Ｌ）である。また、電気めっき（銀めっき）は、液温１５～５０℃で行われるのが好ましく、液温１８～４７℃で行われるのがさらに好ましい。また、電気めっき（銀めっき）は、電流密度０．５～１２Ａ／ｄｍ^{2}で行われるのが好ましく、１．５～１０Ａ／ｄｍ^{2}で行われるのがさらに好ましい。なお、良好な銀めっき皮膜を形成するためには、電流密度が２Ａ／ｄｍ^{2}以上と比較的高いのが好ましく、３Ａ／ｄｍ^{2}以上であるのがさらに好ましい。

[0024] また、本発明による銀めっき材の実施の形態では、（好ましくは素材が銅または銅合金からなる）素材上に（好ましくは銅、ニッケルまたはこれらの合金からなる）（好ましくは厚さ０．０１～１０μｍ、さらに好ましくは厚さ０．５～２μｍの）下地めっき皮膜を介して銀ストライクめっき皮膜を形成し、この銀ストライクめっき皮膜上に（銀ストライクめっき皮膜を含む厚さが好ましくは０．０６～１５μｍ、さらに好ましくは０．１０～１０μｍ、最も好ましくは０．１５～５μｍの）下地の銀めっき皮膜（光沢銀めっき皮膜や無光沢銀めっき皮膜などの下地の銀めっき皮膜）が形成され、この下地の銀めっき皮膜上に、（好ましくは厚さ０．１～５．０μｍ、さらに好ましくは０．５～３．０μｍ、最も好ましくは０．５～２．０μｍの）炭素と硫黄を含む銀からなる表層が形成され、下地の銀めっき皮膜中のＡｇの原子濃度が９５ａｔ％より高く（好ましくは９７ａｔ％以上であり）、Ｓの原子濃度が０．６ａｔ％より低く（好ましくは０．５ａｔ％以下であり）且つＡｇの原子濃度に対するＣの原子濃度の割合が３％より低く（好ましくは２％以下であり）、炭素と硫黄を含む銀からなる表層中のＡｇの原子濃度が９５ａｔ％以下（好ましくは、８０ａｔ％以上、９３ａｔ％以下）、Ｓの原子濃

度が０．６ａｔ％以上（好ましくは、０．７ａｔ％以上、５ａｔ％以下）であり且つＡｇの原子濃度に対するＣの原子濃度の割合が３％以上（好ましくは、５％以上、２０％以下）である。また、銀めっき材中の銀の平均結晶子径が１００ｎｍ以下であるのが好ましく、銀めっき材の表面のビッカース硬さＨＶが７０～１６０であるのが好ましい。また、炭素と硫黄を含む銀からなる表層中のナトリウムメルカプトベンゾチアゾールのメルカプト基と五員環のＳ元素に由来するＳの原子濃度の合計が０．３ａｔ％以上であるのが好ましく、０．４ａｔ％以上であるのがさらに好ましく、下地の銀めっき皮膜中のナトリウムメルカプトベンゾチアゾールのメルカプト基と五員環のＳ元素に由来するＳの原子濃度の合計が０．３ａｔ％未満であるのが好ましく、０．２ａｔ％以下であるのがさらに好ましい。また、炭素と硫黄を含む銀からなる表層について、Ｘ線光電子分光法により測定したときに、１６１．６～１６２．９ｅＶの範囲にピークがあるスペクトルから求められるＳの原子濃度と１６３．２～１６４．５ｅＶの範囲にピークがあるスペクトルから求められるＳの原子濃度の合計が０．３ａｔ％以上であるのが好ましく、０．４ａｔ％以上であるのがさらに好ましく、下地の銀めっき皮膜について、Ｘ線光電子分光法により測定したときに、１６１．６～１６２．９ｅＶの範囲にピークがあるスペクトルから求められるＳの原子濃度と１６３．２～１６４．５ｅＶの範囲にピークがあるスペクトルから求められるＳの原子濃度の合計が０．３ａｔ％未満であるのが好ましく、０．２ａｔ％以下であるのがさらに好ましい。

実施例

[0025] 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。

[0026] ［実施例１］

まず、基材（被めっき材）として６７ｍｍ×５０ｍｍ ×０．３ｍｍの無酸素銅（Ｃ１０２０ １／２Ｈ）からなる圧延板を用意し、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秒間酸洗を行い、水洗した。

[0027] 次に、５４０ｇ／Ｌのスルファミン酸ニッケル四水和物と２５ｇ／Ｌの塩化ニッケルと３５ｇ／Ｌのホウ酸を含む水溶液からなる無光沢ニッケルめっき液中において、前処理を行った被めっき材を陰極とし、ニッケル電極板を陽極として、スターラにより５００ｒｐｍで撹拌しながら液温５０℃において電流密度７Ａ／ｄｍ^{2}で７０秒間電気めっき（無光沢ニッケルめっき）を行って、下地めっき皮膜として無光沢ニッケルめっき皮膜を形成した。この下地めっき皮膜の中央部の厚さを蛍光Ｘ線膜厚計（株式会社日立ハイテクサイエンス製のＳＦＴ－１１０Ａ）により測定したところ、１μｍであった。

[0028] 次に、３ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と９０ｇ／Ｌのシアン化カリウム（ＫＣＮ）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、下地めっき皮膜を形成した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５００ｒｐｍで撹拌しながら室温（２５℃）において電流密度２．０Ａ／ｄｍ^{2}で１０秒間電気めっきを行って、厚さ０．０１μｍ程度の銀ストライクめっき皮膜を形成した後、水洗して銀ストライクめっき液を十分に洗い流した。

[0029] 次に、１７５ｇ／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）とセレノシアン酸カリウムを含む水溶液からなる銀めっき液（セレン濃度３７ｍｇ／Ｌ）中において、銀ストライクめっき皮膜を形成した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５００ｒｐｍで撹拌しながら液温１８℃において電流密度２．３Ａ／ｄｍ^{2}で３秒間電気めっき（銀めっき）を行って下地の銀めっき皮膜を形成した。この下地の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（銀ストライクめっき皮膜を含む下地の銀めっき皮膜の中央部の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、０．０６μｍであった。

[0030] 次に、１７５ｇ／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３０ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチア

ゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度３８ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度２１ｇ／Ｌ）中において、下地の銀めっき皮膜を形成した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５００ｒｐｍで撹拌しながら液温３５℃において電流密度７Ａ／ｄｍ^{2}で１８秒間電気めっき（銀めっき）を行って銀めっき皮膜を形成した。この銀めっき皮膜の中央部の厚さを上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．０６μｍであった。なお、フリーシアン濃度とベンゾチアゾール分の濃度は、それぞれフリーシアン濃度＝ＫＣＮ濃度×（ＣＮの分子量２６．０２／ＫＣＮの分子量６５．１２）と、ベンゾチアゾール分の濃度＝ＳＭＢＴ濃度×（ベンゾチアゾール（C_7H_5NS）の分子量１３５．１９／ＳＭＢＴの分子量１８９．２３）により算出した。

[0031] このようにして得られた銀めっき材の表面（上の３カ所）のビッカース硬さＨＶを、微小硬さ試験機（株式会社ミツトヨ製のＨＭ－２２１）を使用して、測定荷重１０ｇｆを１０秒間加えて、ＪＩＳ　Ｚ２２４４に準じて測定したところ、平均１３９．２であった。

[0032] また、上記の銀めっき材を２枚用意し、一方をインデント加工（内側Ｒ＝１．５ｍｍ）して圧子として使用し、他方を平板状の評価試料として使用し、精密摺動試験装置（株式会社山崎精機研究所製のＣＲＳ－Ｇ２０５０－ＤＷＡ）により、評価試料に圧子を一定の荷重（５Ｎ）で押し当てながら、素材が露出するまで往復摺動動作（摺動距離５ｍｍ、摺動速度１．６７ｍｍ／ｓ）を継続し、マイクロスコープ（株式会社キーエンス製のＶＨＸ－１０００）により銀めっき材の摺動痕の中心部を倍率１００倍で観察して、銀めっき材の摩耗状態を確認する摩耗試験を行うことにより、耐摩耗性の評価を行った。その結果、４００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れていることがわかった。

[0033] また、上記の銀めっき材を２枚用意し、一方をインデント加工（内側Ｒ＝１．５ｍｍ）して圧子として使用し、他方を平板状の評価試料として使用し

、精密摺動試験装置（株式会社山崎精機研究所製のＣＲＳ－Ｇ２０５０－ＤＷＡ）により、評価試料に圧子を一定の荷重（５Ｎ）で押し当てながら、摺動動作（摺動距離５ｍｍ、摺動速度１．６７ｍｍ／ｓ）を行い、この摺動動作中に水平方向にかかる力を測定してその最大値Ｆを求め、平板状試験片とインデント付き試験片との間の動摩擦係数（μ）をμ＝Ｆ／Ｎから算出したところ、動摩擦係数の最大値は０．３９であった。

[0034] また、この銀めっき材の表面の（１１１）面、（２００）面、（２２０）面および（３１１）面の各々の結晶面に垂直方向の結晶子径を、ＸＲＤ分析装置（株式会社リガク製の全自動多目的水平型Ｘ線回折装置Ｓｍａｒｔ　Ｌａｂ）によって得られたＸ線回折パターン（ＸＲＤパターン）の結晶面のピーク（３８°付近に現れる（１１１）ピークと４４°付近に現れる（２００）ピークと６４°付近に現れる（２２０）ピークと７７°付近に現れる（３１１）ピーク）の各々のピークの半価幅からシェラー（Ｓｃｈｅｒｒｅｒ）の式を用いてそれぞれ算出し、各結晶面の配向比率による重みづけをして、各結晶面の結晶子径の加重平均により平均結晶子径を算出した。その結果、銀めっき材中の銀の平均結晶子径は１６１．６オングストローム（１６．１６ｎｍ）であった。なお、上記の配向比率として、Ｘ線回折（ＸＲＤ）分析装置（株式会社リガク製の全自動多目的水平型Ｘ線回折装置Ｓｍａｒｔ　Ｌａｂ）により、Ｃｕ管球、Ｋβフィルタ法を用いて、走査範囲２θ／θを走査して、得られたＸ線回折パターンから、銀めっき皮膜の（１１１）面、（２００）面、（２２０）面および（３１１）面の各々のＸ線回折ピーク強度（Ｘ線回折ピークの強度）をＪＣＰＤＳカードＮｏ．４０７８３に記載された各々の相対強度比（粉末測定時の相対強度比）（（１１１）：（２００）：（２２０）：（３１１）＝１００：４０：２５：２６）で割ることにより補正して得られた値（補正強度）を使用した。

[0035] また、得られた銀めっき材を３５０℃で１分間加熱した後に、銀めっき材の表面に粘着テープ（ニチバン株式会社製のセロハンテープ）を貼り付けて、ＪＩＳ　Ｈ８５０４に準じてクロスカットテープピーリングテストを行い

、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、剥離はなく、密着性が良好であった。

[0036] また、得られた銀めっき材を３５０℃で１分間加熱した後に、１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、剥離はなく、密着性が良好であった。

[0037] また、上記の銀めっき材を２枚用意し、これらの銀めっき材を温度８５℃、湿度８５％に設定した恒温恒湿器（株式会社いすゞ製作所製のＴＰＡＶ－４８－２０）に入れてそれぞれ２４０時間後と５００時間後に、試料片の表面に粘着テープ（ニチバン株式会社製のセロハンテープ）を貼り付けて、ＪＩＳ Ｈ８５０４に準じてクロスカットテープピーリングテストを行い、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、２４０時間後では、剥離はなく、密着性が良好であったが、５００時間後では、粘着テープを貼り付けた銀めっき皮膜の表面の面積に対して１０面積％より広い面積で剥離した。

[0038] また、上記の銀めっき材を２枚用意し、これらの銀めっき材を温度８５℃、湿度８５％に設定した恒温恒湿器に入れてそれぞれ２４０時間と５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、曲げた部分（山折り部と谷折り部）の銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、２４０時間後では、剥離はなく、密着性が良好であったが、５００時間後では、剥離があった。

[0039] ［実施例２］

下地の銀めっき皮膜を形成する際の電流密度を２．８Ａ／ｄｍ^2、電気めっき時間を５秒間とした以外は、実施例１と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の下地の銀めっき皮膜の中央部の厚さを上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、０．１μｍであった。

[0040] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、ビッカース硬さＨＶを測定し、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、ビッカース硬さＨＶは平均１３６．１であった。また、４

００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．４４であった。さらに、平均結晶子径は１３０．６オングストローム（１３．０６ｎｍ）であった。

[0041] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0042] ［実施例３］

下地の銀めっき皮膜を形成する際の電流密度を７Ａ／ｄｍ^2、電気めっき時間を４秒間とした以外は、実施例１と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の下地の銀めっき皮膜の中央部の厚さを上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、０．２μｍであった。

[0043] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、ビッカース硬さＨＶを測定し、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、ビッカース硬さＨＶは平均１３２．１であった。また、４００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．４６であった。さらに、平均結晶子径は１１８．８オングストローム（１１．８８ｎｍ）であった。

[0044] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0045] ［実施例４］

下地の銀めっき皮膜を形成する際の電流密度を７Ａ／ｄｍ^2、電気めっき時

間を９秒間とした以外は、実施例１と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の下地の銀めっき皮膜の中央部の厚さを上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、０．５μｍであった。

[0046] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、ビッカース硬さＨＶを測定し、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、ビッカース硬さＨＶは平均１３２．４であった。また、２００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．３４であった。さらに、平均結晶子径は１３３．７オングストローム（１３．３７ｎｍ）であった。

[0047] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0048] ［実施例５］

下地の銀めっき皮膜を形成する際の電流密度を７Ａ／ｄｍ^2、電気めっき時間を１８秒間とした以外は、実施例１と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の下地の銀めっき皮膜の中央部の厚さを上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．０μｍであった。

[0049] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、ビッカース硬さＨＶを測定し、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、ビッカース硬さＨＶは平均１２４．１であった。また、３００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．４２であった。さらに、平均結晶子径は５２８．１オングストローム（５２．８１ｎｍ）であった。

[0050] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後

、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0051] ［実施例６］

表面の銀めっき皮膜を形成する際に使用した銀めっき液として、１７５ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と５０ｇ／Ｌのシアン化カリウム（ＫＣＮ）と３０ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度２０ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度２１ｇ／Ｌ）を使用した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（下地と表層の銀めっき皮膜の中央部の合計の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．２μｍであった。

[0052] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、４００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．３６であった。また、平均結晶子径は１３９．５オングストローム（１３．９５ｎｍ）であった。

[0053] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0054] ［実施例７］

表面の銀めっき皮膜を形成する際に使用した銀めっき液として、１７５ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と６０ｇ／Ｌのシアン化カリ

ウム（ＫＣＮ）と３０ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度２４ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度２１ｇ／Ｌ）を使用した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（下地と表層の銀めっき皮膜の中央部の合計の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．２μｍであった。

[0055] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、５００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．３８であった。また、平均結晶子径は１２８．９オングストローム（１２．８９ｎｍ）であった。

[0056] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0057] ［実施例８］

表面の銀めっき皮膜を形成する際に使用した銀めっき液として、１７５ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と７０ｇ／Ｌのシアン化カリウム（ＫＣＮ）と３０ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度２８ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度２１ｇ／Ｌ）を使用した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（下地と表層の銀めっき皮膜の中央部の合計の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．２μｍであった。

[0058] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、２００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．３７であった。また、平均結晶子径は１２９．７オングストローム（１２．９７ｎｍ）であった。

[0059] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0060] ［実施例９］

表面の銀めっき皮膜を形成する際に使用した銀めっき液として、１７５ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と８０ｇ／Ｌのシアン化カリウム（ＫＣＮ）と３０ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度３２ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度２１ｇ／Ｌ）を使用した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（下地と表層の銀めっき皮膜の中央部の合計の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．２μｍであった。

[0061] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、３００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．４０であった。また、平均結晶子径は１３２．６オングストローム（１３．２６ｎｍ）であった。

[0062] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後

、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0063] ［実施例１０］

表面の銀めっき皮膜を形成する際に使用した銀めっき液として、１７５ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と９０ｇ／Ｌのシアン化カリウム（ＫＣＮ）と３０ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度３６ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度２１ｇ／Ｌ）を使用した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（下地と表層の銀めっき皮膜の中央部の合計の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．２μｍであった。

[0064] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、５００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．４３であった。また、平均結晶子径は１３５．０オングストローム（１３．５０ｎｍ）であった。

[0065] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0066] ［実施例１１］

表面の銀めっき皮膜を形成する際に使用した銀めっき液として、１７５ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と１００ｇ／Ｌのシアン化カ

リウム（ＫＣＮ）と３０ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度４０ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度２１ｇ／Ｌ）を使用した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（下地と表層の銀めっき皮膜の中央部の合計の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．２μｍであった。

[0067] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、３００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．３９であった。また、平均結晶子径は１３４．０オングストローム（１３．４０ｎｍ）であった。

[0068] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0069] ［実施例１２］

表面の銀めっき皮膜を形成する際に使用した銀めっき液として、１７５ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と１１０ｇ／Ｌのシアン化カリウム（ＫＣＮ）と３０ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度４４ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度２１ｇ／Ｌ）を使用した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（下地と表層の銀めっき皮膜の中央部の合計の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．２μｍであった。

[0070] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、４００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．４２であった。また、平均結晶子径は１４８．７オングストローム（１４．８７ｎｍ）であった。

[0071] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0072] ［実施例１３］

表面の銀めっき皮膜を形成する際に使用した銀めっき液として、１７５ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と１２０ｇ／Ｌのシアン化カリウム（ＫＣＮ）と３０ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度４８ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度２１ｇ／Ｌ）を使用した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（下地と表層の銀めっき皮膜の中央部の合計の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．２μｍであった。

[0073] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、４００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．４１であった。また、平均結晶子径は１４２．３オングストローム（１４．２３ｎｍ）であった。

[0074] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後

、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、湿度８５％に設定した恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0075] ［実施例１４］

表面の銀めっき皮膜を形成する際に使用した銀めっき液として、１７５ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と１３０ｇ／Ｌのシアン化カリウム（ＫＣＮ）と３０ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度５２ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度２１ｇ／Ｌ）を使用した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（下地と表層の銀めっき皮膜の中央部の合計の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．２μｍであった。

[0076] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、３００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．４６であった。また、平均結晶子径は１４１．０オングストローム（１４．１０ｎｍ）であった。

[0077] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0078] ［実施例１５］

表面の銀めっき皮膜を形成する際に使用した銀めっき液として、１７５ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と９０ｇ／Ｌのシアン化カリ

ウム（ＫＣＮ）と２０ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度３６ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度１４ｇ／Ｌ）を使用した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（下地と表層の銀めっき皮膜の中央部の合計の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．２μｍであった。

[0079] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、１００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．５２であった。また、平均結晶子径は１３５．７オングストローム（１３．５７ｎｍ）であった。

[0080] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0081] ［実施例１６］

表面の銀めっき皮膜を形成する際に使用した銀めっき液として、１７５ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と９０ｇ／Ｌのシアン化カリウム（ＫＣＮ）と２５ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度３６ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度１８ｇ／Ｌ）を使用した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（下地と表層の銀めっき皮膜の中央部の合計の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．２μｍであった。

[0082] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、４００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．４９であった。また、平均結晶子径は１３４．０オングストローム（１３．４０ｎｍ）であった。

[0083] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0084] ［実施例１７］

表面の銀めっき皮膜を形成する際に使用した銀めっき液として、１７５ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と９０ｇ／Ｌのシアン化カリウム（ＫＣＮ）と３５ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度３６ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度２５ｇ／Ｌ）を使用した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（下地と表層の銀めっき皮膜の中央部の合計の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．２μｍであった。

[0085] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、５００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．４０であった。また、平均結晶子径は１１５．３オングストローム（１１．５３ｎｍ）であった。

[0086] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後

、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0087] ［実施例１８］

表面の銀めっき皮膜を形成する際に使用した銀めっき液として、１７５ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と９０ｇ／Ｌのシアン化カリウム（ＫＣＮ）と４０ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度３６ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度２９ｇ／Ｌ）を使用した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（下地と表層の銀めっき皮膜の中央部の合計の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．２μｍであった。

[0088] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、７００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．４２であった。また、平均結晶子径は１０２．１オングストローム（１０．２１ｎｍ）であった。

[0089] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0090] ［実施例１９］

表面の銀めっき皮膜を形成する際に使用した銀めっき液として、１７５ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と９０ｇ／Ｌのシアン化カリ

ウム（ＫＣＮ）と５０ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度３６ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度３６ｇ／Ｌ）を使用した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（下地と表層の銀めっき皮膜の中央部の合計の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．２μｍであった。

[0091] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、１０００回以上の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．５２であった。また、平均結晶子径は１０９．９オングストローム（１０．９９ｎｍ）であった。

[0092] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0093] ［実施例２０］

表面の銀めっき皮膜を形成する際に使用した銀めっき液として、１７５ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と９０ｇ／Ｌのシアン化カリウム（ＫＣＮ）と６０ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度３６ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度４３ｇ／Ｌ）を使用した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（下地と表層の銀めっき皮膜の中央部の合計の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．２μｍであった。

[0094] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、１０００回以上の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．５４であった。また、平均結晶子径は１２６．６オングストローム（１２．６６ｎｍ）であった。

[0095] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0096] ［実施例２１］

表面の銀めっき皮膜を形成する際に使用した銀めっき液として、１７５ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と９０ｇ／Ｌのシアン化カリウム（ＫＣＮ）と７０ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度３６ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度５０ｇ／Ｌ）を使用した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（下地と表層の銀めっき皮膜の中央部の合計の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．２μｍであった。

[0097] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、１０００回以上の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．５７であった。また、平均結晶子径は１２８．１オングストローム（１２．８１ｎｍ）であった。

[0098] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後

、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0099] ［実施例２２］

下地の銀めっき皮膜を形成する際の電流密度を７Ａ／ｄｍ^2、電気めっき時間を３６秒間とした以外は、実施例１と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の下地の銀めっき皮膜の中央部の厚さを上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、２μｍであった。

[0100] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、ビッカース硬さＨＶを測定し、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、ビッカース硬さＨＶは平均１１２．３であった。また、２００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．５０であった。さらに、平均結晶子径は５８４．１オングストローム（５８．４１ｎｍ）であった。

[0101] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0102] ［実施例２３］

下地の銀めっき皮膜を形成する際の電流密度を７Ａ／ｄｍ^2、電気めっき時間を９０秒間とした以外は、実施例１と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の下地の銀めっき皮膜の中央部の厚さを上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、５μｍであった。

[0103] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、ビッカース硬さＨＶを測定し、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出

した。その結果、ビッカース硬さＨＶは平均９６．８であった。また、４００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．５２であった。さらに、平均結晶子径は６１１．９オングストローム（６１．１９ｎｍ）であった。

[0104] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0105] ［実施例２４］

下地の銀めっき皮膜を形成する際の電流密度を７Ａ／ｄｍ^2、電気めっき時間を１８０秒間とした以外は、実施例１と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の下地の銀めっき皮膜の中央部の厚さを上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１０μｍであった。

[0106] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、ビッカース硬さＨＶを測定し、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、ビッカース硬さＨＶは平均９２．０であった。また、４００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．５０であった。さらに、平均結晶子径は６２５．１オングストローム（６２．５１ｎｍ）であった。

[0107] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0108] ［比較例１］

下地の銀めっき皮膜を形成しなかった以外は、実施例１と同様の方法により、銀めっき材を得た。

[0109] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、ビッカース硬さＨＶを測定し、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、ビッカース硬さＨＶは平均１３９．４であった。また、４００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．４１であった。さらに、平均結晶子径は１４６．３オングストローム（１４．６３ｎｍ）であった。

[0110] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後では、いずれも剥離はなく、密着性が良好であった。また、恒温恒湿器に入れて２４０時間後では、銀ストライクめっき皮膜の表面の面積に対して５面積％より広い面積で剥離し、恒温恒湿器に入れて５００時間後では、銀ストライクめっき皮膜の表面の面積に対して１０面積％より広い面積で剥離して、密着性が良好でなかった。さらに、恒温恒湿器に入れて２４０時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも、銀めっき皮膜の剥離があり、密着性が良好でなかった。

[0111] ［比較例２］

下地の銀めっき皮膜を形成せず、１７５ｇ／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６９ｍｇ／Ｌのセレン（Ｓｅ）を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度３８ｇ／Ｌ、セレン濃度６９ｍｇ／Ｌ）中において、銀ストライクめっき皮膜を形成した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５００ｒｐｍで撹拌しながら液温１８℃において電流密度５Ａ／dm^2で１２０秒間電気めっき（銀めっき）を行って銀めっき皮膜を形成した以外は、実施例１と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀め

っき皮膜の中央部の厚さを上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、５μｍであった。

[0112] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、ビッカース硬さＨＶを測定し、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、ビッカース硬さＨＶは平均１３２．０であった。また、８０回の往復摺動動作後に素材が露出したことが確認され、耐摩耗性が良好でなく、動摩擦係数の最大値は１．７１であった。さらに、平均結晶子径は２７８．０オングストローム（２７．８０ｎｍ）であった。

[0113] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0114] ［実施例２５］

表面の銀めっき皮膜を形成する際に使用した銀めっき液として、１３８ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と８０ｇ／Ｌのシアン化カリウム（ＫＣＮ）と３２ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度７５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度３２ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度２３ｇ／Ｌ）を使用した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（下地と表層の銀めっき皮膜の中央部の合計の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．２μｍであった。

[0115] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、ビッカース硬さＨＶを測定し、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、ビッカース硬さＨＶは平均１２２．６であった。また、４００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗

性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．４１であった。また、平均結晶子径は１１６．０オングストローム（１１．６０ｎｍ）であった。

[0116] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0117] ［実施例２６］

表面の銀めっき皮膜を形成する際に使用した銀めっき液として、２４０ｇ／Ｌのシアン化銀カリウム（ＫＡｇ（ＣＮ）$_2$）と１００ｇ／Ｌのシアン化カリウム（ＫＣＮ）と２８ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度１３０ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度４０ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度２０ｇ／Ｌ）を使用した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき材の銀めっき皮膜の中央部の厚さ（下地と表層の銀めっき皮膜の中央部の合計の厚さ）を上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、１．２μｍであった。

[0118] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、ビッカース硬さＨＶを測定し、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、ビッカース硬さＨＶは平均１２５．６であった。また、３００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．４８であった。また、平均結晶子径は１３２．５オングストローム（１３．２５ｎｍ）であった。

[0119] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８

０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0120] ［実施例２７］

１７５ｇ／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３０ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度３８ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度２１ｇ／Ｌ）中において、下地の銀めっき皮膜を形成した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５００ｒｐｍで撹拌しながら液温３５℃において電流密度７Ａ／ｄｍ^{2}で５４秒間電気めっき（銀めっき）を行って銀めっき皮膜を形成した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき皮膜の中央部の厚さを上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、３．２９μｍであった。

[0121] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、ビッカース硬さＨＶを測定し、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、ビッカース硬さＨＶは平均１０４．３であった。また、７００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．３５であった。また、平均結晶子径は８７．１オングストローム（８．７１ｎｍ）であった。

[0122] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0123] ［実施例２８］

１７５ｇ／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３０ｇ／Ｌの２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウム（ナトリウムメルカプトベンゾチアゾール（ＳＭＢＴ））を含む水溶液からなる銀めっき液（銀濃度９５ｇ／Ｌ、フリーシアン濃度３８ｇ／Ｌ、ベンゾチアゾール分（ＢＴ）の濃度２１ｇ／Ｌ）中において、下地の銀めっき皮膜を形成した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５００ｒｐｍで撹拌しながら液温３５℃において電流密度７Ａ／ｄｍ^{2}で９０秒間電気めっき（銀めっき）を行って銀めっき皮膜を形成した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この銀めっき皮膜の中央部の厚さを上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、５．３４μｍであった。

[0124] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、ビッカース硬さＨＶを測定し、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、ビッカース硬さＨＶは平均９２．４であった。また、１０００回以上の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．３５であった。また、平均結晶子径は９０．３９オングストローム（９．０３９ｎｍ）であった。

[0125] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0126] ［実施例２９］

５４０ｇ／Ｌのスルファミン酸ニッケル四水和物と２５ｇ／Ｌの塩化ニッケルと３５ｇ／Ｌのホウ酸を含む水溶液からなる無光沢ニッケルめっき液中において、前処理を行った被めっき材を陰極とし、ニッケル電極板を陽極として、スターラにより５００ｒｐｍで撹拌しながら液温５０℃において電流密度７Ａ／ｄｍ^{2}で７秒間電気めっき（無光沢ニッケルめっき）を行って、下

地めっき皮膜として無光沢ニッケルめっき皮膜を形成した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この下地めっき皮膜の中央部の厚さを上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、０．１μｍであった。

[0127] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、ビッカース硬さＨＶを測定し、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、ビッカース硬さＨＶは平均１０１．８であった。また、１００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．３９であった。また、平均結晶子径は１０２．５３オングストローム（１０．２５３ｎｍ）であった。

[0128] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0129] ［実施例３０］

５４０ｇ／Ｌのスルファミン酸ニッケル四水和物と２５ｇ／Ｌの塩化ニッケルと３５ｇ／Ｌのホウ酸を含む水溶液からなる無光沢ニッケルめっき液中において、前処理を行った被めっき材を陰極とし、ニッケル電極板を陽極として、スターラにより５００ｒｐｍで撹拌しながら液温５０℃において電流密度７Ａ／ｄｍ^{2}で１４秒間電気めっき（無光沢ニッケルめっき）を行って、下地めっき皮膜として無光沢ニッケルめっき皮膜を形成した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この下地めっき皮膜の中央部の厚さを上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、０．２μｍであった。

[0130] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、ビッカース硬さＨＶを測定し、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、ビッカース硬さＨＶは平均１０２．３であった。また、１００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗

性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．４８であった。また、平均結晶子径は１０６．７９オングストローム（１０．６７９ｎｍ）であった。

[0131] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0132] ［実施例３１］

５４０ｇ／Ｌのスルファミン酸ニッケル四水和物と２５ｇ／Ｌの塩化ニッケルと３５ｇ／Ｌのホウ酸を含む水溶液からなる無光沢ニッケルめっき液中において、前処理を行った被めっき材を陰極とし、ニッケル電極板を陽極として、スターラにより５００ｒｐｍで撹拌しながら液温５０℃において電流密度７Ａ／ｄｍ^{2}で２１０秒間電気めっき（無光沢ニッケルめっき）を行って、下地めっき皮膜として無光沢ニッケルめっき皮膜を形成した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この下地めっき皮膜の中央部の厚さを上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、３μｍであった。

[0133] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、３００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．５１であった。また、平均結晶子径は１５７．６２オングストローム（１５．７６２ｎｍ）であった。

[0134] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0135] ［実施例３２］

５４０ｇ／Ｌのスルファミン酸ニッケル四水和物と２５ｇ／Ｌの塩化ニッケルと３５ｇ／Ｌのホウ酸を含む水溶液からなる無光沢ニッケルめっき液中において、前処理を行った被めっき材を陰極とし、ニッケル電極板を陽極として、スターラにより５００ｒｐｍで撹拌しながら液温５０℃において電流密度７Ａ／ｄｍ^{2}で３５０秒間電気めっき（無光沢ニッケルめっき）を行って、下地めっき皮膜として無光沢ニッケルめっき皮膜を形成した以外は、実施例３と同様の方法により、銀めっき材を得た。この下地めっき皮膜の中央部の厚さを上記の蛍光Ｘ線膜厚計により測定したところ、５μｍであった。

[0136] このようにして得られた銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、耐摩耗性の評価を行い、結晶子径を算出した。その結果、７００回の往復摺動動作後にも素材が露出しなかったことが確認され、耐摩耗性に優れており、動摩擦係数の最大値は０．４３であった。また、平均結晶子径は１７５．１５オングストローム（１７．５１５ｎｍ）であった。

[0137] 上記の銀めっき材について、実施例１と同様の方法により、銀めっき皮膜の剥離の有無を目視によって評価したところ、３５０℃で１分間加熱した後、３５０℃で１分間加熱した後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後、恒温恒湿器に入れて５００時間後、恒温恒湿器に入れて５００時間後に１８０°密着曲げを行って曲げ戻した後のいずれも剥離はなく、密着性が良好であった。

[0138] これらの実施例および比較例で得られた銀めっき材の製造条件および特性を表１～表４に示す。

[0139]

[表1]

	下地のニッケルめっき皮膜の厚さ（μm）	下地の銀めっき皮膜の厚さ（μm）	表層の銀めっき皮膜					表層の銀めっき皮膜の厚さ（μm）
			銀めっき液		めっき条件			
			フリーシアン（g/L）	BT（g/L）	液温（℃）	電流密度（A/dm^2）	時間（秒）	
実施例1	1	0.06	38	21	35	7	18	1
実施例2	1	0.1	38	21	35	7	18	1
実施例3	1	0.2	38	21	35	7	18	1
実施例4	1	0.5	38	21	35	7	18	1
実施例5	1	1.0	38	21	35	7	18	1
実施例6	1	0.2	20	21	35	7	18	1
実施例7	1	0.2	24	21	35	7	18	1
実施例8	1	0.2	28	21	35	7	18	1
実施例9	1	0.2	32	21	35	7	18	1
実施例10	1	0.2	36	21	35	7	18	1
実施例11	1	0.2	40	21	35	7	18	1
実施例12	1	0.2	44	21	35	7	18	1
実施例13	1	0.2	48	21	35	7	18	1
実施例14	1	0.2	52	21	35	7	18	1
実施例15	1	0.2	36	14	35	7	18	1
実施例16	1	0.2	36	18	35	7	18	1
実施例17	1	0.2	36	25	35	7	18	1
実施例18	1	0.2	36	29	35	7	18	1
実施例19	1	0.2	36	36	35	7	18	1
実施例20	1	0.2	36	43	35	7	18	1
実施例21	1	0.2	36	50	35	7	18	1
実施例22	1	2	38	21	35	7	18	1
実施例23	1	5	38	21	35	7	18	1
実施例24	1	10	38	21	35	7	18	1
比較例1	1	0	38	21	35	7	18	1
比較例2	1	0	38	-	18	5	120	5

[0140]

[表2]

	ビッカース硬さＨＶ	耐久回数(回)	動摩擦係数	平均結晶子径（ｎｍ）
実施例１	139.2	400	0.39	16.16
実施例２	136.1	400	0.44	13.06
実施例３	132.1	400	0.46	11.88
実施例４	132.4	200	0.34	13.37
実施例５	124.1	300	0.42	52.81
実施例６	－	400	0.36	13.95
実施例７	－	500	0.38	12.89
実施例８	－	200	0.37	12.97
実施例９	－	300	0.40	13.26
実施例 10	－	500	0.43	13.50
実施例 11	－	300	0.39	13.40
実施例 12	－	400	0.42	14.87
実施例 13	－	400	0.41	14.23
実施例 14	－	300	0.46	14.10
実施例 15	－	100	0.52	13.57
実施例 16	－	400	0.49	13.40
実施例 17	－	500	0.40	11.53
実施例 18	－	700	0.42	10.21
実施例 19	－	1000 以上	0.52	10.99
実施例 20	－	1000 以上	0.54	12.66
実施例 21	－	1000 以上	0.57	12.81
実施例 22	112.3	200	0.50	58.41
実施例 23	96.8	400	0.52	61.19
実施例 24	92.0	400	0.50	62.51
比較例１	139.4	400	0.41	14.63
比較例２	132.0	80	1.71	27.80

[0141]

[表3]

	下地のニッケルめっき皮膜の厚さ（μm）	下地の銀めっき皮膜の厚さ（μm）	表層の銀めっき皮膜					表層の銀めっき皮膜の厚さ（μm）
			銀めっき液		めっき条件			
			フリーシアン（g/L）	BT（g/L）	液温（℃）	電流密度（A/dm²）	時間（秒）	
実施例25	1	0.2	32	23	35	7	18	1
実施例26	1	0.2	40	20	35	7	18	1
実施例27	1	0.2	38	21	35	7	54	3
実施例28	1	0.2	38	21	35	7	90	5
実施例29	0.1	0.2	38	21	35	7	18	1
実施例30	0.2	0.2	38	21	35	7	18	1
実施例31	3	0.2	38	21	35	7	18	1
実施例32	5	0.2	38	21	35	7	18	1

[0142] [表4]

	ビッカース硬さHV	耐久回数（回）	動摩擦係数	平均結晶子径（nm）
実施例25	122.6	400	0.41	11.60
実施例26	125.6	300	0.48	13.25
実施例27	104.3	700	0.35	8.71
実施例28	92.4	1000以上	0.35	9.04
実施例29	101.8	100	0.39	10.25
実施例30	102.3	100	0.48	10.28
実施例31	-	300	0.51	15.76
実施例32	-	700	0.43	17.52

[0143] また、実施例１０、１５、２１および比較例１、２で得られた銀めっき材の断面を走査電子顕微鏡で観察した。なお、実施例１０および比較例１で得られた銀めっき材の断面の５万倍の走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ像）をそれぞれ図１および図２に示す。その結果、実施例１０、１５および２１で得られた銀めっき材では、基材の表面に下地めっき皮膜（無光沢ニッケルめっき皮膜）１０が形成され、この下地めっき皮膜１０上に下地の銀めっき皮膜１

２が形成され、この下地の銀めっき皮膜１２上に炭素（Ｃ）と硫黄（Ｓ）を含む銀からなる表層（炭素と硫黄を含む銀めっき皮膜）１４が形成されていることが確認された。一方、比較例１で得られた銀めっき材では、基材の表面に下地めっき皮膜（無光沢ニッケルめっき皮膜）１０が形成され、この下地めっき皮膜１０上に炭素（Ｃ）と硫黄（Ｓ）を含む銀からなる表層（炭素と硫黄を含む銀めっき皮膜）１４が形成されていることが確認された。なお、比較例２で得られた銀めっき材では、比較例１で得られた銀めっき材の炭素（Ｃ）と硫黄（Ｓ）を含む銀からなる表層（炭素と硫黄を含む銀めっき皮膜）１４の代わりに、微量のセレン（Ｓｅ）を含む銀からなる表層（微量のセレンを含む銀めっき皮膜）が形成されていた。

[0144] また、実施例１０、１５、２１、２５および２６で得られた銀めっき材について、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）による測定を行って、（最表面から深さ方向に沿って組成分析した結果を示す）深さ方向プロファイルを得た。

[0145] その結果、炭素と硫黄を含む銀からなる表層１４の厚さ方向中央部では、Ａｇの原子濃度はいずれも９５ａｔ％以下（実施例１０では８９．３ａｔ％、実施例１５では９２．７ａｔ％、実施例２１では８３．６ａｔ％、実施例２５では８５．０ａｔ％、実施例２６では９２．６ａｔ％）であり、Ｓの原子濃度はいずれも０．６ａｔ％以上（実施例１０では１．３ａｔ％、実施例１５では０．８ａｔ％、実施例２１では２．５ａｔ％、実施例２５では１．８ａｔ％、実施例２６では１．０ａｔ％）であり、Ａｇの原子濃度に対するＣの原子濃度の割合はいずれも３％以上（実施例１０では９．７％、実施例１５では６．３％、実施例２１では１４．１％、施例２５では１３．９％、実施例２６では６．４％）であった。なお、いずれもＳｅは検出されなかった（Ｓｅの原子濃度は０．０１４ａｔ％（０．０１質量％）より低かった）。

[0146] 一方、下地の銀めっき皮膜１２の厚さ方向中央部では、Ａｇの原子濃度はいずれも９５ａｔ％より高く（実施例１０では９８．５ａｔ％、実施例１５では９７．３ａｔ％、実施例２１では９８．５ａｔ％、実施例２５では９７

．１ａｔ％、実施例２６では９８．４ａｔ％）、Ｓの原子濃度はいずれも０．６ａｔ％より低く（実施例１０では０．５ａｔ％、実施例１５では０．３ａｔ％、実施例２１では０．２ａｔ％、実施例２５では０．２ａｔ％、実施例２６では０．２ａｔ％）、Ａｇの原子濃度に対するＣの原子濃度の割合はいずれも３％より低かった（実施例１０では０．４％、実施例１５では１．３％、実施例２１では０．６％、実施例２５では１．２％、実施例２６では０．８％）。なお、いずれもＳｅは検出されなかった（Ｓｅの原子濃度は０．０１４ａｔ％（０．０１質量％）より低かった）。

[0147] また、比較例１および２で得られた銀めっき材について、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）による測定を行って、（最表面から深さ方向に沿って組成分析した結果を示す）深さ方向プロファイルを得たところ、銀からなる表層１４の厚さ方向中央部では、Ａｇの原子濃度は、比較例１では９０．２ａｔ％、比較例２では９９．６ａｔ％であり、Ｓの原子濃度は、比較例１では１．２ａｔ％、比較例２では０．０ａｔ％であり、Ａｇの原子濃度に対するＣの原子濃度の割合は、比較例１では８．８％、比較例２では０．３％であった。

[0148] なお、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）による測定では、Ｘ線光電子分光分析装置（アルバック・ファイ株式会社製のＰＨＩ５０００　ＶｅｒｓａＰｒｏｂｅＩＩＩ）により、指定元素としてＣ、Ｏ、Ｓ、Ａｇ、Ｋ、Ｎｉ、Ｎの濃度を分析して、銀めっき材の構造を調べた。また、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）による測定は、Ｘ線の照射条件として、到達真空度を10^{-7}Ｐａ、励起源を単色化ＡｌＫα、出力を２５Ｗ、加速電圧を１５ｋＶ、ビームサイズを１００μｍΦ、入射角を９０ｄｅｇとし、電子中和銃によりエミッション電流２０μＡ、バイアス電圧１．０Ｖ、加速電圧３０．０Ｖで電子線を照射するとともにアルゴン銃によりイオン種をAr^{+}として加速電圧０．１１ｋＶ、エミッション電流７ｍＡでアルゴンイオンを照射しながら、光電子取り出し角を４５ｄｅｇ、積算回数を５回、積分時間を４０ｍｓ（２０ｍｓ×２）、パスエネルギーを１４０ｅＶ、測定エネルギー間隔を０．２５ｅＶ／ｓｔｅｐとして行った。

[0149] また、深さ方向プロファイルは、アルゴンイオン銃によりイオン種をAr^+、加速電圧を４ｋＶ、エミッション電流を２０ｍＡ、掃引領域を２．７ｍｍ×２．７ｍｍとしてイオンスパッタリングを行って、（深さ方向の分析のための）表面エッチングを行い、この表面エッチングとＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）による測定を交互に繰り返すことによって得た。

[0150] なお、深さ方向プロファイルでは、Ａｇの３ｄ軌道の結合エネルギー（Ａｇ３ｄ）のピークが３６２．０～３８２．０ｅＶ、Ｃの１ｓ軌道の結合エネルギー（Ｃ１ｓ）のピークが２７８．０～３０８．０ｅＶ、Ｓの２ｐ軌道の結合エネルギー（Ｓ２ｐ）のピークが１５６～１７０ｅＶにあり、これらのピークからＡｇとＣとＳの原子濃度を求めた。

[0151] また、実施例２５および実施例２６で得られた銀めっき材のＳの結合状態を調べるために、Ｃについて積算回数を１０回、積分時間を８０ｍｓ（２０ｍｓ×４）、パスエネルギーを６９ｅＶ、測定エネルギー間隔を０．１２５０ｅＶ／ｓｔｅｐとし、Ｓについて測定範囲を１５５．０～１７５．０ｅＶ、積算回数を１５回、積分時間を８０ｍｓ（２０ｍｓ×４）、パスエネルギーを６９ｅＶ、測定エネルギー間隔を０．１２５０ｅＶ／ｓｔｅｐとした以外は、上記と同様のＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）による測定を行った。

[0152] その結果、実施例２５および実施例２６で得られた銀めっき材では、Ｓの２ｐ軌道の結合エネルギー（Ｓ２ｐ）のピークが１６０．４～１６１．４ｅＶと１６１．６～１６２．９ｅＶと１６３．２～１６４．５ｅＶの３つの範囲で認められた。なお、ＳＭＢＴを含む銀めっき層について、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）による測定を行うと、Ｓの２ｐ軌道の結合エネルギー（Ｓ２ｐ）のピークが上記の３つの範囲で認められるので、実施例２５および２６で得られた銀めっき材について、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）による測定における１６１．６～１６２．９ｅＶの範囲にあるピークは、ＳＭＢＴのメルカプト基のＳ原子由来のピークであると考えられ、１６３．２～１６４．５ｅＶの範囲にあるピークは、ＳＭＢＴの五員環のＳ元素由来のピークであると考えられ、１６０．４～１６１．４ｅＶの範囲にあるピークは、上記以外

のＳ原子由来のピークであると考えられる。

[0153] また、炭素と硫黄を含む銀からなる表層１４の厚さ方向中央部において、実施例２５で得られた銀めっき材では、ＳＭＢＴのメルカプト基のＳ原子由来のＳの原子濃度は０．４ａｔ％、ＳＭＢＴの五員環のＳ原子由来のＳの原子濃度は０．６ａｔ％、ＳＭＢＴのメルカプト基のＳ原子由来のＳとＳＭＢＴの五員環のＳ原子由来のＳの原子濃度の合計は１．０ａｔ％、それ以外のＳの原子濃度は０．８ａｔ％であり、実施例２６で得られた銀めっき材では、ＳＭＢＴのメルカプト基のＳ原子由来のＳの原子濃度は０．３ａｔ％、ＳＭＢＴの五員環のＳ原子由来のＳの原子濃度は０．２ａｔ％、ＳＭＢＴのメルカプト基のＳ原子由来のＳとＳＭＢＴの五員環のＳ原子由来のＳの原子濃度の合計は０．５ａｔ％、それ以外のＳの原子濃度は０．５ａｔ％であり、実施例２５および実施例２６で得られた銀めっき材の炭素と硫黄を含む銀からなる表層１４では、ＳＭＢＴのメルカプト基のＳ原子由来のＳとＳＭＢＴの五員環のＳ原子由来のＳの原子濃度の合計は０．３ａｔ％以上であり、炭素と硫黄を含む銀からなる表層１４にＳＭＢＴ由来のＳが存在することが確認された。

[0154] 一方、下地の銀めっき皮膜１２の厚さ方向中央部において、実施例２５で得られた銀めっき材では、ＳＭＢＴのメルカプト基のＳ原子由来のＳの原子濃度は０．０ａｔ％、ＳＭＢＴの五員環のＳ原子由来のＳの原子濃度は０．１ａｔ％、ＳＭＢＴのメルカプト基のＳ原子由来のＳとＳＭＢＴの五員環のＳ原子由来のＳの原子濃度の合計は０．１ａｔ％、それ以外のＳの原子濃度は０．１ａｔ％であり、実施例２６で得られた銀めっき材では、ＳＭＢＴのメルカプト基のＳ原子由来のＳの原子濃度は０．０ａｔ％、ＳＭＢＴの五員環のＳ原子由来のＳの原子濃度は０．１ａｔ％、ＳＭＢＴのメルカプト基のＳ原子由来のＳとＳＭＢＴの五員環のＳ原子由来のＳの原子濃度の合計は０．１ａｔ％、それ以外のＳの原子濃度は０．１ａｔ％であり、実施例２５および実施例２６で得られた銀めっき材の下地の銀めっき皮膜１２では、ＳＭＢＴのメルカプト基のＳ原子由来のＳとＳＭＢＴの五員環のＳ原子由来のＳ

の原子濃度の合計は０．３ａｔ％未満であり、分析限界に近い誤差レベルの値であった。

[0155] また、実施例３、２９および３０で得られた銀めっき材について、曲げ半径Ｒ＝３ｍｍとして９０°に折り曲げた状態で、銀めっき皮膜の割れを光学顕微鏡によって観察したところ、実施例３の銀めっき材では、実用上は問題がない程度の小さいひびが観察され、実施例２９および実施例３０の銀めっき材では、ひびがさらに少なくなっていた。これらの実施例から、銀めっき材に厳しい曲げ加工を行う場合には、下地のニッケル皮膜の厚さが０．０５～１．５μｍ程度であるのが好ましいことがわかる。

符号の説明

[0156] １０ 下地めっき皮膜

１２ 下地の銀めっき皮膜

１４ 銀からなる表層（銀めっき皮膜）

請求の範囲

[請求項1] 素材上に下地めっき皮膜を介して下地の銀めっき皮膜を形成した後、シアン化銀カリウムまたはシアン化銀と、シアン化カリウムまたはシアン化ナトリウムと、ベンゾチアゾール類またはその誘導体とを含む水溶液からなる銀めっき液中において電気めっきを行うことによって、下地の銀めっき皮膜上に炭素と硫黄を含む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] 前記下地の銀めっき皮膜の厚さが０．０６～１５μｍであ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] 前記ベンゾチアゾール類がメルカプトベンゾチアゾールであ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4] 前記ベンゾチアゾール類の誘導体が前記ベンゾチアゾール類のアルカリ金属塩あ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5] 前記アルカリ金属塩がナトリウム塩であることを特徴とする、請求項４に記載の銀めっき材の製造方法。

[請求項6] 前記下地めっき皮膜が銅、ニッケルまたはこれらの合金からな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7] 前記素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に記載の銀めっき材の製造方法。

[請求項8] 素材上に下地めっき皮膜を介して下地の銀めっき皮膜が形成され、この下地の銀めっき皮膜上に、炭素と硫黄を含む銀からなる表層が形成され、下地の銀めっき皮膜中のＡｇの原子濃度が９５ａｔ％より高く、Ｓの原子濃度が０．６ａｔ％より低く且つＡｇの原子濃度に対するＣの原子濃度の割合が３％より低く、炭素と硫黄を含む銀からなる表層中のＡｇの原子濃度が９５ａｔ％以下、Ｓの原子濃度が０．６ａｔ％以上であり且つＡｇの原子濃度に対するＣの原子濃度の割合が３％以上であることを特徴とする、銀めっき材。

[請求項9] 前記下地の銀めっき皮膜の厚さが０．０６～１５μｍであることを特徴とする、請求項８に記載の銀めっき材。

[請求項10] 前記銀めっき材中の銀の平均結晶子径が１００ｎｍ以下であることを特徴とする、請求項８に記載の銀めっき材。

[請求項11] 前記銀めっき材の表面のビッカース硬さＨＶが７０～１６０であることを特徴とする、請求項８に記載の銀めっき材。

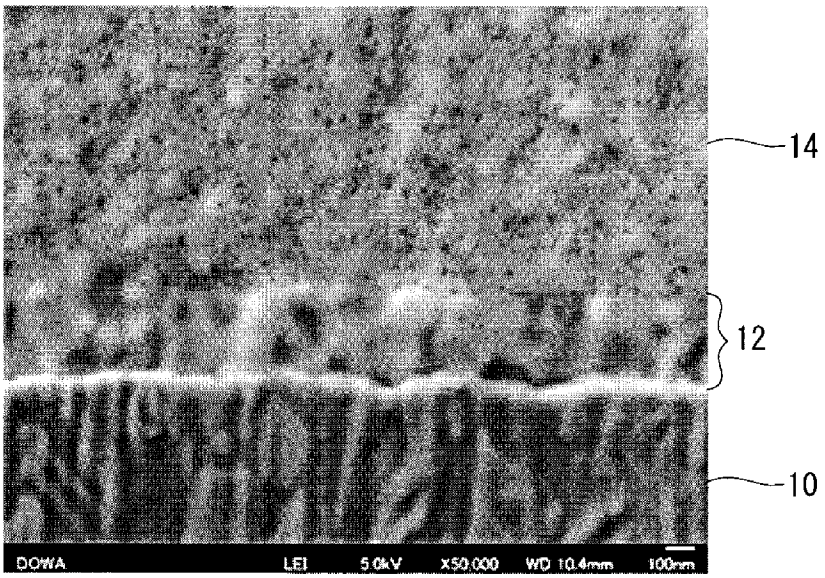
[請求項12] 前記下地めっき皮膜が銅、ニッケルまたはこれらの合金からなることを特徴とする、請求項８に記載の銀めっき材。

[請求項13] 前記素材が銅または銅合金からなることを特徴とする、請求項８に記載の銀めっき材。

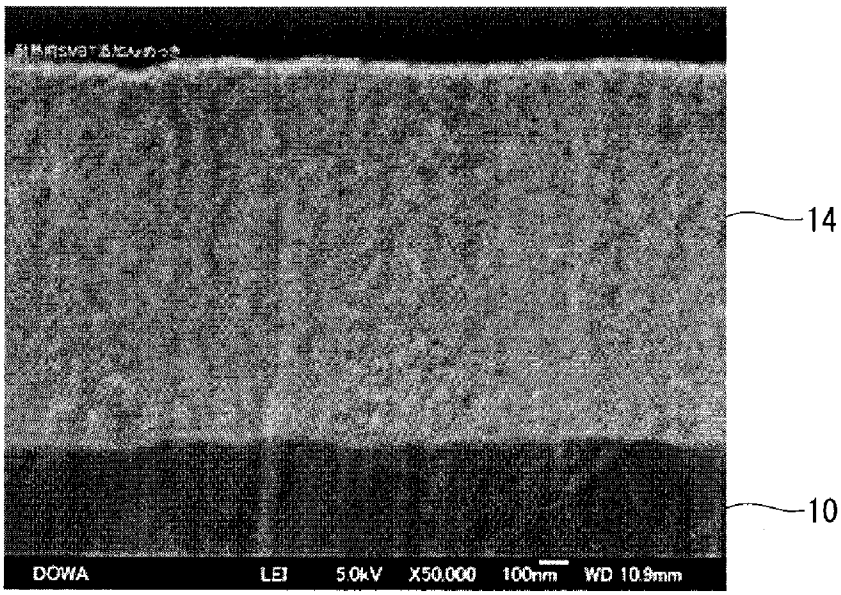
[請求項14] 前記炭素と硫黄を含む銀からなる表層中のナトリウムメルカプトベンゾチアゾールのメルカプト基と五員環のＳ元素に由来するＳの原子濃度の合計が０．３ａｔ％以上であり、前記下地の銀めっき皮膜中のナトリウムメルカプトベンゾチアゾールのメルカプト基と五員環のＳ元素に由来するＳの原子濃度の合計が０．３ａｔ％未満であることを特徴とする、請求項８に記載の銀めっき材。

[請求項15] 前記炭素と硫黄を含む銀からなる表層について、Ｘ線光電子分光法により測定したときに、１６１．６～１６２．９ｅＶの範囲にピークがあるスペクトルから求められるＳの原子濃度と１６３．２～１６４．５ｅＶの範囲にピークがあるスペクトルから求められるＳの原子濃度の合計が０．３ａｔ％以上であり、前記下地の銀めっき皮膜について、Ｘ線光電子分光法により測定したときに、１６１．６～１６２．９ｅＶの範囲にピークがあるスペクトルから求められるＳの原子濃度と１６３．２～１６４．５ｅＶの範囲にピークがあるスペクトルから求められるＳの原子濃度の合計が０．３ａｔ％未満であることを特徴とする、請求項８に記載の銀めっき材。

[図1]


14
12
10
DOWA LEI 5.0kV X50,000 WD 10.4mm 100nm

[図2]


14
10
DOWA LEI 5.0kV X50,000 100nm WD 10.9mm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/047637

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D 5/10(2006.01)i; ***C25D 3/46***(2006.01)i; ***C25D 5/12***(2006.01)i; ***C25D 7/00***(2006.01)i; ***H01R 13/03***(2006.01)i
FI: C25D5/10; C25D3/46; C25D5/12; C25D7/00 H; H01R13/03 D

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)

C25D5/10; C25D3/46; C25D5/12; C25D7/00; 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.
X	JP 6916971 B1 (DOWA METALTECH KK) 11 August 2021 (2021-08-11) claims, paragraphs [0014]-[0034]	1, 3-8, 10-15
A		2, 9
A	JP 1-156495 A (SOCIETE NATIONALE D'ETUDE ET DE CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION, "S. N. E. C. M. A.") 20 June 1989 (1989-06-20) entire text	1-15

☐ 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
07 February 2023	**21 February 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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/047637

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 6916971 B1	11 August 2021	WO 2022/059237 A1 claims, paragraphs [0014]-[0034] JP 2022-48959 A JP 2022-48977 A JP 2022-159396 A	
JP 1-156495 A	20 June 1989	US 4886585 A entire text EP 315523 A1 FR 2622901 A1 CA 1327955 C	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/047637

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C25D 5/10(2006.01)i; C25D 3/46(2006.01)i; C25D 5/12(2006.01)i; C25D 7/00(2006.01)i;
H01R 13/03(2006.01)i
FI: C25D5/10; C25D3/46; C25D5/12; C25D7/00 H; H01R13/03 D

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））

C25D5/10; C25D3/46; C25D5/12; C25D7/00; 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
X	JP 6916971 B1 (ＤＯＷＡメタルテック株式会社) 11.08.2021 (2021-08-11) 特許請求の範囲，段落0014-0034	1,3-8,10-15
A		2,9
A	JP 1-156495 A (ソシエテ・ナショナル・デテユード・エ・ドウ・コンストリユクシオン・ドウ・モトール・ダヴイアシオン、“エス．エヌ．ウ．セ．エム．アー．”) 20.06.1989 (1989-06-20) 全文	1-15

☐ 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
07.02.2023	21.02.2023

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）
岡田　隆介 4E 3442

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/JP2022/047637

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 6916971 B1	11.08.2021	WO 2022/059237 A1 特許請求の範囲，段落 0014-0034 JP 2022-48959 A JP 2022-48977 A JP 2022-159396 A	
JP 1-156495 A	20.06.1989	US 4886585 A 全文 EP 315523 A1 FR 2622901 A1 CA 1327955 C	