

(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
2016年8月4日(04.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/121312 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 3/46 (2006.01) H01H 1/04 (2006.01)
C25D 5/12 (2006.01) H01R 13/03 (2006.01)
C25D 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000176
- (22) 国際出願日: 2016年1月15日(15.01.2016)
- (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 2015-016458 2015年1月30日(30.01.2015) JP
特願 2015-254654 2015年12月25日(25.12.2015) 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 4-1 4-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 貞森 俊希 (SADAMORI, Shunki); 〒1010021 東京都千代田区外神田 4-1 4-1 DOWA メタルテック株式会社内 Tokyo (JP). 宮澤 寛 (MIYAZAWA, Hiroshi); 〒1010021 東京都千代田区外神田 4-1 4-1 DOWA メタルテック株式会社内 Tokyo (JP). 尾形 雅史 (OGATA, Masafumi); 〒1010021 東京都千代田区外神田 4-1 4-1 DOWA メタルテック株式会社内 Tokyo (JP). 篠原 圭介 (SHINOHARA,

Keisuke); 〒1010021 東京都千代田区外神田 4-1 4-1 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 2-1 4-6 青柳ビル 大川国際特許事務所 Tokyo (JP).

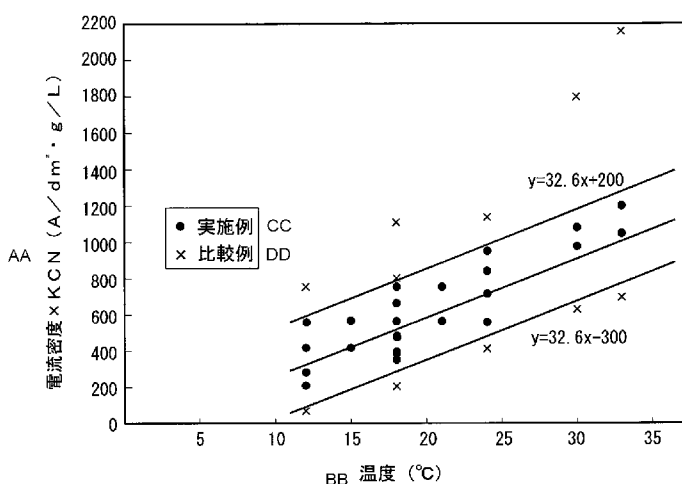
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: SILVER-PLATED MEMBER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 銀めっき材およびその製造方法



AA Current density x KCN (A/dm² · g/L)
BB Temperature (°C)
CC Example
DD Comparative example

(57) Abstract: A silver-plated member is manufactured by carrying out electroplating in a silver plating solution containing 80-110 g/L of silver, 70-160 g/L of potassium cyanide, and 55-70 mg/L of selenium, at a solution temperature of 10-35°C and a current density of 3-15 A/dm², such that $(32.6x - 300) \leq y \leq (32.6x + 200)$, where y (g · A/L · dm²) denotes the product of the current density and the potassium cyanide concentration in the silver plating solution, and x denotes the solution temperature, and forming a surface layer of silver on a material.

(57) 要約: 80~110 g/Lの銀と70~160 g/Lのシアン化カリウムと55~70 mg/Lのセレンを含む銀めっき液中において、液温10~35°C、電流密度3~15 A/dm²で、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 (g · A/L · dm²)とし、液温を x (°C)として、 $(32.6x - 300) \leq y \leq (32.6x + 200)$ になるように電気めっきを行って、素材上に銀からなる表層を形成することにより、銀めっき材を製造する。

WO 2016/121312 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 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))

規則 4.17 に規定する申立て:

添付公開書類:

— 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))

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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、銀めっき材では、再結晶により銀めっき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がある（例えば、特許文献1参照）。

[0006] このような銀めっき材の耐摩耗性を向上させるために、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2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2008-169408号公報（段落番号0006）

特許文献2：特開2009-79250号公報（段落番号0003-0004）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、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、銀の純度が低くなるため、接触抵抗が増加するという問題がある。

[0009] したがって、本発明は、このような従来の問題点に鑑み、高い硬度を維持したまま、接触抵抗の増加を防止することができる、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

[0010] 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、80～110 g/Lの銀と70～160 g/Lのシアン化カリウムと55～70 mg/Lのセレンを含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 ($\text{g} \cdot \text{A} / \text{L} \cdot \text{dm}^2$) とし、液温を x ($^{\circ}\text{C}$) とし、 $(32.6x - 300) \leq y \leq (32.6x + 200)$ になるように電気めっきを行って、素材上に銀からなる表層を形成することにより、高い硬度を維持したまま、接触抵抗の増加を防止することができる、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。

[0011] すなわち、本発明による銀めっき材の製造方法は、80～110 g/Lの銀と70～160 g/Lのシアン化カリウムと55～70 mg/Lのセレンを含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 ($\text{g} \cdot \text{A} / \text{L} \cdot \text{dm}^2$) とし、液温を x ($^{\circ}\text{C}$) とし、 $(32.6x - 300) \leq y \leq (32.6x + 200)$ になるように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することを特徴とする。

[0012] この銀めっき材の製造方法において、電気めっきが、液温10～35℃で行われるのが好ましく、電流密度3～15 A/dm²で行われるのが好ましい。また、銀めっき液が、シアン化銀カリウムと、シアン化カリウムと、セレ

ノシアン酸カリウムを含む水溶液からなるのが好ましい。さらに、素材が銅または銅合金からなるのが好ましく、素材と表層との間にニッケルからなる下地層を形成するのが好ましい。

[0013] また、本発明による銀めっき材は、素材上に銀からなる表層が形成された銀めっき材において、反射濃度が0.3以上、表層のAg純度が99.9質量%以上であり、大気中において50℃で168時間加熱する耐熱試験を行った後のビッカース硬さHvが110以上であることを特徴とする。この銀めっき材において、素材が銅または銅合金からなるのが好ましく、素材と表層との間にニッケルからなる下地層が形成されているのが好ましい。

[0014] また、本発明による接点または端子部品は、上記の銀めっき材を材料として用いたことを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、高い硬度を維持したまま、接触抵抗の増加を防止することができる、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

[0016] [図1]実施例1～21と比較例1～3および6～9の銀めっき材を製造する際の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と液温との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明による銀めっき材の製造方法の実施の形態では、80～110g/Lの銀と70～160g/Lのシアン化カリウムと55～70mg/Lのセレンを含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 ($\text{g} \cdot \text{A} / \text{L} \cdot \text{dm}^2$) とし、液温を x (°C) として、 $(32.6x - 300) \leq y \leq (32.6x + 200)$ になるように、好ましくは $(32.6x - 280) \leq y \leq (32.6x + 180)$ になるように、さらに好ましくは $(32.6x - 260) \leq y \leq (32.6x + 150)$ になるように、最も好ましくは $(32.6x - 240) \leq y \leq (32.6x + 100)$ になるように、電気めっきを行うことによって、素材上に銀からな

る表層を形成する。このようにして銀めっき材を製造することにより、銀めっき材の高い硬度を維持したまま、接触抵抗の増加を防止することができる。

[0018] この銀めっき材の製造方法の実施の形態において、電気めっきが、液温 $10 \sim 35^{\circ}\text{C}$ で行われるのが好ましく（液温 $12 \sim 33^{\circ}\text{C}$ で行われるのがさらに好ましく）、電流密度 $3 \sim 15 \text{ A/dm}^2$ で行われるのが好ましい。また、銀めっき液が、シアン化銀カリウム ($\text{KAg}(\text{CN})_2$) と、シアン化カリウム (KCN) と、セレンシアン酸カリウム (KSeCN) を含む水溶液からなるのが好ましい。

[0019] また、銀めっき材のビッカース硬さ H_v が 110 以上であるのが好ましく、 120 以上であるのがさらに好ましい。また、銀めっき材を耐熱試験として 50°C で 168 時間加熱した後のビッカース硬さ H_v が 110 以上であるのが好ましく、 120 以上であるのがさらに好ましい。このようにビッカース硬さ H_v が 110 以上であれば、疵や打痕が付き難くなり、耐摩耗性に優れた銀めっき材になる。なお、耐熱試験前後のビッカース硬さ H_v は 160 程度以下でよい。

[0020] また、素材が銅または銅合金からなるのが好ましい。また、表層の厚さは、厚過ぎるとコストが高くなるだけでなく割れ易くなって銀めっき材の加工性が低下し、薄過ぎると銀めっき材の耐摩耗性が低下するため、 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ であるのがさらに好ましく、 $4 \sim 6 \mu\text{m}$ であるのが最も好ましい。

[0021] また、素材と銀からなる表層との間の密着性を向上させるために、素材と表層との間にニッケルからなる下地層を形成するのが好ましい。この下地層の厚さは、薄過ぎると素材と銀からなる表層との間の密着性を向上させるには十分でなく、厚過ぎると銀めっき材の加工性が低下するため、 $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であるのがさらに好ましい。この下地層と銀からなる表層との間の密着性を向上させるために、下地層と表層との間に銀ストライクめっきによる中間層を形成してもよい。また、

銀めっき材の接触抵抗の増加を防止するために、表層の A g 純度が 99 質量 % 以上であるのが好ましく、99.5 質量 % 以上であるのがさらに好ましい。

[0022] 上述した銀めっき材の製造方法の実施の形態により、素材上に銀からなる表層が形成された銀めっき材において、反射濃度が 0.3 以上（好ましくは 1.0 以上）、表層の A g 純度が 99.9 質量 % 以上であり、大気中において 50℃ で 168 時間加熱する耐熱試験を行った後のビッカース硬さ H v が 110 以上である銀めっき材を製造することができる。なお、反射濃度が 0.3 未満であると、銀めっき材の外観が（鏡面から白色に変わり）無光沢化して、プレス加工時などに表面に疵が付き易くなる。

実施例

[0023] 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。

[0024] [実施例 1]

まず、素材（被めっき材）として 67 mm × 50 mm × 0.3 mm の純銅からなる圧延板を用意し、この被めっき材と 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 5 V で 30 秒間電解脱脂を行い、15 秒間水洗した後、3% 硫酸中で 15 秒間酸洗し、15 秒間水洗した。

[0025] 次に、25 g/L の塩化ニッケルと 35 g/L のホウ酸と 540 g/L のスルファミン酸ニッケル四水和物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、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 500 rpm で攪拌しながら電流密度 5 A/dm² で 85 秒間電気めっき（無光沢ニッケルめっき）を行って、厚さ 1 μm の無光沢ニッケルめっき皮膜を形成した後、15 秒間水洗した。

[0026] 次に、3 g/L のシアン化銀カリウムと 90 g/L のシアン化カリウムを含む水溶液からなる銀ストライクめっき液中において、被めっき材を陰極とし、白金で被覆したチタン電極板を陽極として、スターラにより 500 rpm

mで撹拌しながら電流密度 $2 \text{ A} / \text{dm}^2$ で10秒間電気めっき（銀ストライクめっき）を行った後、15秒間水洗した。

[0027] 次に、 $148 \text{ g} / \text{L}$ のシアン化銀カリウム ($\text{KAg}(\text{CN})_2$) と、 $70 \text{ g} / \text{L}$ のシアン化カリウム (KCN) と、 $109 \text{ mg} / \text{L}$ のセレンシアン酸カリウム (KSeCN) を含む水溶液からなる銀めっき液中において、被めっき材を陰極とし、銀電極板を陽極として、スターラにより 500 rpm で撹拌しながら液温 18°C において電流密度 $5 \text{ A} / \text{dm}^2$ で銀めっき皮膜の厚さが $5 \mu\text{m}$ になるまで電気めっき（銀めっき）を行った後、15秒間水洗し、エアガンによる風圧で乾燥した。なお、使用した銀めっき液中の Ag 濃度は $80 \text{ g} / \text{L}$ 、 KCN 濃度は $70 \text{ g} / \text{L}$ 、 Se 濃度は $60 \text{ mg} / \text{L}$ であり、 KCN 濃度 $\times$ 電流密度は $350 \text{ g} \cdot \text{A} / \text{L} \cdot \text{dm}^2$ である。

[0028] このようにして得られた銀めっき材について、ビッカース硬さ H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。

[0029] 銀めっき材のビッカース硬さ H_v は、微小硬さ試験機（株式会社ミットヨ製の $\text{HM}-221$ ）を使用し、測定荷重 10 gf を10秒間加えて、 JIS Z 2244 に準じて測定した。その結果、ビッカース硬さ H_v は132であった。

[0030] 銀めっき材の銀めっき皮膜の結晶の配向を評価するために、X線回折（ XRD ）分析装置（理学電気株式会社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、 $\text{K}\beta$ フィルタ法を用いて、走査範囲 $2\theta / \theta$ 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）が最も強いX線回折ピークの面方位を銀めっき皮膜の結晶の配向の方向（優先配向面）として評価した。その結果、銀めっき皮膜の結晶が $\{111\}$ 面に配向（ $\{111\}$ 面を銀めっ

き材の表面（板面）の方向に向けるように配向）し、すなわち、銀めっき皮膜の優先配向面は $\{111\}$ 面であった。

[0031] また、銀めっき材の $\{111\}$ 面、 $\{200\}$ 面、 $\{220\}$ 面および $\{311\}$ 面のX線回折ピーク強度の補正強度の和に対する優先配向面のX線回折ピーク強度の補正強度の百分率（優先配向面のX線回折ピーク強度比）を算出したところ、55.0%であった。

[0032] また、得られたX線回折パターンから、 $\{111\}$ 面のX線回折ピークの半価幅を算出したところ、 0.259° であった。

[0033] また、得られた銀めっき材を乾燥機（アズワン社製のOF450）により大気中において 50°C で168時間（1週間）加熱する耐熱試験を行った後、上記と同様の方法により、ビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは140、優先配向面は $\{111\}$ 面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は55.8%、 $\{111\}$ 面のX線回折ピークの半価幅は 0.217° であり、耐熱試験前の $\{111\}$ 面のX線回折ピークの半価幅に対する耐熱試験後の $\{111\}$ 面のX線回折ピークの半価幅の比は0.84であった。

[0034] また、電気接点シミュレータ（山崎精機研究所製のCRS-1）により、銀めっき材の板面上に $R=1$ の半球形状にインデント加工した銀めっき材を荷重300gfで押し当てながら、摺動速度100mm/分で摺動距離5mmとして1回摺動させたときの接触抵抗を測定したところ、接触抵抗は $0.24\text{ m}\Omega$ と低かった。

[0035] また、銀めっき材の光沢度として、濃度計（日本電色株式会社製のデントシメーターND-1）を用いて、素材の圧延方向に対して平行に銀めっき材の反射濃度を測定したところ、1.69であり、光沢度は良好であった。

[0036] また、電気接点シミュレータ（山崎精機研究所製のCRS-1）により、銀めっき材の板面上に $R=1$ の半球形状にインデント加工した銀めっき材を荷重300gfで押し当てながら、摺動速度100mm/分で摺動距離5mmとして、往復摺動動作を50回続ける摺動試験を行った後、レーザーマイ

クロスコープ（株式会社キーエンス製のVK-9710）により、（摺動により削られた）銀めっき皮膜の摺動痕の断面プロファイルを解析して、摺動痕の幅と深さから算出した摺動痕の断面積を銀めっき皮膜の摩耗量とした。その結果、銀めっき皮膜の摩耗量は $260\mu\text{m}^2$ であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。

[0037] また、銀めっき材の銀めっき皮膜を硝酸に溶かして液体にした後、溶液の濃度を調整し、ICP発光分光分析（ICP-OES）装置（セイコーインスツル株式会社製のSPS5100）を使用してプラズマ分光分析によりAg純度を求めたところ、99.9質量%以上であった。

[0038] [実施例2]

148g/Lのシアン化銀カリウムと130g/Lのシアン化カリウムと109mg/Lのセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において電流密度 $3\text{A}/\text{dm}^2$ で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例1と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中のAg濃度は80g/L、KCN濃度は130g/L、Se濃度は60mg/Lであり、KCN濃度×電流密度は $390\text{g}\cdot\text{A}/\text{L}\cdot\text{dm}^2$ である。

[0039] 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を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは126、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は60.6%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は 0.260° であった。

[0040] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは132、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は60.7%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は 0.217° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の{111}面のX線回折ピークの半価幅の比は0.83であった。

[0041] また、実施例1と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃

度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、A g 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は0.05 mΩと低かった。また、銀めっき材の反射濃度は1.54であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は309 μm²であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、A g 純度は99.9質量%以上であった。

[0042] [実施例3]

148 g/Lのシアン化銀カリウムと160 g/Lのシアン化カリウムと109 mg/Lのセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において電流密度3 A/dm²で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例1と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中のA g 濃度は80 g/L、KCN濃度は160 g/L、Se濃度は60 mg/Lであり、KCN濃度×電流密度は480 g・A/L・dm²である。

[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を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは129、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は59.9%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.284°であった。

[0044] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは129、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は61.5%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.231°であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の{111}面のX線回折ピークの半価幅の比は0.81であった。

[0045] また、実施例1と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、A g 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は0.18 mΩと低かった。また、銀めっき材の反射濃度は1.36であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は250 μm²であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、

A g 純度は 99.9 質量%以上であった。

[0046] [実施例 4]

175 g/L のシアン化銀カリウムと 80 g/L のシアン化カリウムと 109 mg/L のセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の A g 濃度は 95 g/L、KCN 濃度は 80 g/L、Se 濃度は 60 mg/L であり、KCN 濃度×電流密度は 400 g・A/L・dm²である。

[0047] 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 を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ Hv は 131、優先配向面は {111} 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 63.7%、{111} 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.269° であった。

[0048] また、実施例 1 と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ Hv を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ Hv は 134、優先配向面は {111} 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 63.6%、{111} 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.232° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の {111} 面の X 線回折ピークの半価幅の比は 0.86 であった。

[0049] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、A g 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は 0.19 mΩ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は 1.36 であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は 309 μm² であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、A g 純度は 99.9 質量%以上であった。

[0050] [実施例 5]

203 g/L のシアン化銀カリウムと 80 g/L のシアン化カリウムと 109 mg/L のセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中にお

いて電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の Ag 濃度は 110 g/L 、 KCN 濃度は 80 g/L 、 Se 濃度は 60 mg/L であり、 KCN 濃度 $\times$ 電流密度は $400 \text{ g} \cdot \text{A/L} \cdot \text{dm}^2$ である。

[0051] 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 H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は 130、優先配向面は $\{111\}$ 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 43.6%、 $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.231° であった。

[0052] また、実施例 1 と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は 135、優先配向面は $\{111\}$ 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 40.4%、 $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.203° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅の比は 0.88 であった。

[0053] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、 Ag 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は $0.06 \text{ m}\Omega$ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は 1.56 であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は $251 \mu\text{m}^2$ であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、 Ag 純度は 99.9 質量%以上であった。

[0054] [実施例 6]

175 g/L のシアン化銀カリウムと 70 g/L のシアン化カリウムと 128 mg/L のセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温 12°C 、電流密度 4 A/dm^2 で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の Ag 濃度は 95 g/L 、 KCN 濃度は 70 g/L 、 Se 濃度は 70 mg/L であり、 KCN 濃度 $\times$ 電流密度は $280 \text{ g} \cdot \text{A/L} \cdot \text{d}$

m²である。

[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、ビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは138、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は61.7%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.264°であった。

[0056] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは145、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は64.5%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.236°であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の{111}面のX線回折ピークの半価幅の比は0.90であった。

[0057] また、実施例1と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は0.51mΩと低かった。また、銀めっき材の反射濃度は1.45であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は166μm²であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、Ag純度は99.9質量%以上であった。

[0058] [実施例7]

175g/Lのシアン化銀カリウムと70g/Lのシアン化カリウムと128mg/Lのセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温12℃、電流密度6A/dm²で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例1と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中のAg濃度は95g/L、KCN濃度は70g/L、Se濃度は70mg/Lであり、KCN濃度×電流密度は420g・A/L・dm²である。

[0059] 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を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を

評価した。その結果、ビッカース硬さHvは141、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は65.5%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.293°であった。

[0060] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは144、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は60.9%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.160°であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の{111}面のX線回折ピークの半価幅の比は0.54であった。

[0061] また、実施例1と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は0.25mΩと低かった。また、銀めっき材の反射濃度は1.68であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は169μm²であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、Ag純度は99.9質量%以上であった。

[0062] [実施例8]

175g/Lのシアン化銀カリウムと70g/Lのシアン化カリウムと128mg/Lのセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温15℃、電流密度6A/dm²で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例1と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中のAg濃度は95g/L、KCN濃度は70g/L、Se濃度は70mg/Lであり、KCN濃度×電流密度は420g・A/L・dm²である。

[0063] 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を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは146、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は61.6%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.257°であった。

[0064] また、実施例 1 と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は 148、優先配向面は $\{111\}$ 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 65.0%、 $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.234° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅の比は 0.91 であった。

[0065] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は $0.55\text{ m}\Omega$ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は 1.57 であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は $318\text{ }\mu\text{m}^2$ であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、Ag 純度は 99.9 質量%以上であった。

[0066] [実施例 9]

175 g/L のシアン化銀カリウムと 95 g/L のシアン化カリウムと 100 mg/L のセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温 15°C 、電流密度 6 A/dm^2 で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の Ag 濃度は 95 g/L、KCN 濃度は 95 g/L、Se 濃度は 55 mg/L であり、KCN 濃度 $\times$ 電流密度は $570\text{ g}\cdot\text{A/L}\cdot\text{dm}^2$ である。

[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、ビッカース硬さ H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は 141、優先配向面は $\{111\}$ 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 64.4%、 $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.273° であった。

[0068] また、実施例 1 と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は 145、優先配向面は $\{111\}$ 面

、優先配向面のX線回折ピーク強度比は65.8%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.141°であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の{111}面のX線回折ピークの半価幅の比は0.52であった。

[0069] また、実施例1と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は0.39mΩと低かった。また、銀めっき材の反射濃度は1.57であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は254μm²であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、Ag純度は99.9質量%以上であった。

[0070] [実施例10]

175g/Lのシアン化銀カリウムと95g/Lのシアン化カリウムと100mg/Lのセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温18℃、電流密度6A/dm²で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例1と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中のAg濃度は95g/L、KCN濃度は95g/L、Se濃度は55mg/Lであり、KCN濃度×電流密度は570g・A/L・dm²である。

[0071] 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を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは141、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は64.4%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.239°であった。

[0072] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは145、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は65.8%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.219°であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の{111}面のX線回折ピークの半価幅の比は0.92であった。

[0073] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、A g 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は 0. 28 mΩ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は 1. 47 であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は 254 μm² であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、A g 純度は 99. 9 質量%以上であった。

[0074] [実施例 1 1]

175 g/L のシアン化銀カリウムと 70 g/L のシアン化カリウムと 128 mg/L のセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温 18℃、電流密度 7 A/dm² で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の A g 濃度は 95 g/L、KCN 濃度は 70 g/L、Se 濃度は 70 mg/L であり、KCN 濃度×電流密度は 490 g・A/L・dm² である。

[0075] 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 を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ Hv は 143、優先配向面は {111} 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 56. 9%、{111} 面の X 線回折ピークの半価幅は 0. 244° であった。

[0076] また、実施例 1 と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ Hv を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ Hv は 145、優先配向面は {111} 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 64. 8%、{111} 面の X 線回折ピークの半価幅は 0. 231° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の {111} 面の X 線回折ピークの半価幅の比は 0. 95 であった。

[0077] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、A g 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は 0. 34 mΩ と低かった。また、銀めっき材の

反射濃度は1.52であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は $306\mu\text{m}^2$ であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、Ag純度は99.9質量%以上であった。

[0078] [実施例12]

175g/Lのシアン化銀カリウムと95g/Lのシアン化カリウムと100mg/Lのセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温18℃、電流密度7A/dm²で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例1と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中のAg濃度は95g/L、KCN濃度は95g/L、Se濃度は55mg/Lであり、KCN濃度×電流密度は665g・A/L・dm²である。

[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、ビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは144、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は64.3%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.265°であった。

[0080] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは143、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は65.4%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.154°であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の{111}面のX線回折ピークの半価幅の比は0.58であった。

[0081] また、実施例1と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は0.17mΩと低かった。また、銀めっき材の反射濃度は1.65であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は $285\mu\text{m}^2$ であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、Ag純度は99.9質量%以上であった。

[0082] [実施例 1 3]

175 g/L のシアン化銀カリウムと 95 g/L のシアン化カリウムと 100 mg/L のセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温 21℃、電流密度 6 A/dm² で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の Ag 濃度は 95 g/L、KCN 濃度は 95 g/L、Se 濃度は 55 mg/L であり、KCN 濃度×電流密度は 570 g・A/L・dm² である。

[0083] 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 を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ Hv は 155、優先配向面は {111} 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 41.0%、{111} 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.219° であった。

[0084] また、実施例 1 と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ Hv を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ Hv は 146、優先配向面は {111} 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 61.8%、{111} 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.214° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の {111} 面の X 線回折ピークの半価幅の比は 0.98 であった。

[0085] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は 0.18 mΩ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は 1.37 であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は 247 μm² であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、Ag 純度は 99.9 質量% 以上であった。

[0086] [実施例 1 4]

175 g/L のシアン化銀カリウムと 95 g/L のシアン化カリウムと 100 mg/L のセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中にお

いて、液温 21°C 、電流密度 8 A/dm^2 で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の Ag 濃度は 95 g/L 、 KCN 濃度は 95 g/L 、 Se 濃度は 55 mg/L であり、 KCN 濃度 $\times$ 電流密度は $760\text{ g}\cdot\text{A/L}\cdot\text{dm}^2$ である。

[0087] 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 H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は 142 、優先配向面は $\{111\}$ 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 63.5% 、 $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.255° であった。

[0088] また、実施例 1 と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は 143 、優先配向面は $\{111\}$ 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 66.6% 、 $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.191° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅の比は 0.75 であった。

[0089] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、 Ag 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は $0.16\text{ m}\Omega$ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は 1.56 であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は $234\text{ }\mu\text{m}^2$ であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、 Ag 純度は 99.9 質量%以上であった。

[0090] [実施例 15]

175 g/L のシアン化銀カリウムと 120 g/L のシアン化カリウムと 100 mg/L のセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温 24°C 、電流密度 6 A/dm^2 で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の Ag 濃度は 95 g/L 、 KCN 濃度は 120 g/L 、

S e 濃度は 55 mg/L であり、K C N 濃度 $\times$ 電流密度は $720 \text{ g} \cdot \text{A/L} \cdot \text{dm}^2$ である。

[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、ビッカース硬さ H v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H v は 141、優先配向面は $\{111\}$ 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 57.0%、 $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.223° であった。

[0092] また、実施例 1 と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ H v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H v は 139、優先配向面は $\{111\}$ 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 65.2%、 $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.197° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅の比は 0.88 であった。

[0093] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、A g 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は $0.38 \text{ m}\Omega$ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は 1.44 であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は $350 \mu\text{m}^2$ であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、A g 純度は 99.9 質量%以上であった。

[0094] [実施例 16]

175 g/L のシアン化銀カリウムと 120 g/L のシアン化カリウムと 100 mg/L のセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温 24°C 、電流密度 7 A/dm^2 で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の A g 濃度は 95 g/L 、K C N 濃度は 120 g/L 、S e 濃度は 55 mg/L であり、K C N 濃度 $\times$ 電流密度は $840 \text{ g} \cdot \text{A/L} \cdot \text{dm}^2$ である。

[0095] 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を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは142、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は64.1%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.234°であった。

[0096] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは141、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は66.3%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.184°であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の{111}面のX線回折ピークの半価幅の比は0.79であった。

[0097] また、実施例1と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は0.31mΩと低かった。また、銀めっき材の反射濃度は1.58であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は346μm²であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、Ag純度は99.9質量%以上であった。

[0098] [実施例17]

175g/Lのシアン化銀カリウムと70g/Lのシアン化カリウムと128mg/Lのセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温12℃、電流密度3A/dm²で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例1と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中のAg濃度は95g/L、KCN濃度は70g/L、Se濃度は70mg/Lであり、KCN濃度×電流密度は210g・A/L・dm²である。

[0099] 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を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは124、優先配向面は{220}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は63.0%、{111}面のX

線回折ピークの半価幅は 0.182° であった。

[0100] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは140、優先配向面は $\{220\}$ 面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は53.6%、 $\{111\}$ 面のX線回折ピークの半価幅は 0.174° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の $\{111\}$ 面のX線回折ピークの半価幅の比は0.95であった。

[0101] また、実施例1と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は $0.43\text{ m}\Omega$ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は0.41であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は $753\text{ }\mu\text{m}^2$ であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、Ag純度は99.9質量%以上であった。

[0102] [実施例18]

175 g/Lのシアン化銀カリウムと70 g/Lのシアン化カリウムと128 mg/Lのセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温 24°C 、電流密度 8 A/dm^2 で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例1と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中のAg濃度は95 g/L、KCN濃度は70 g/L、Se濃度は70 mg/Lであり、KCN濃度×電流密度は $560\text{ g}\cdot\text{A/L}\cdot\text{dm}^2$ である。

[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を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは131、優先配向面は $\{220\}$ 面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は85.8%、 $\{111\}$ 面のX線回折ピークの半価幅は 0.196° であった。

[0104] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価

した。その結果、ビッカース硬さHvは134、優先配向面は{220}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は86.6%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.192°であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の{111}面のX線回折ピークの半価幅の比は0.98であった。

[0105] また、実施例1と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は0.27 mΩと低かった。また、銀めっき材の反射濃度は0.38であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は843 μm²であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、Ag純度は99.9質量%以上であった。

[0106] [実施例19]

175 g/Lのシアン化銀カリウムと95 g/Lのシアン化カリウムと100 mg/Lのセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温18℃、電流密度8 A/dm²で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例1と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中のAg濃度は95 g/L、KCN濃度は95 g/L、Se濃度は55 mg/Lであり、KCN濃度×電流密度は760 g·A/L·dm²である。

[0107] 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を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは142、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は64.3%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.287°であった。

[0108] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは144、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は64.2%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.099°であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の

{1 1 1} 面のX線回折ピークの半価幅の比は0.35であった。

[0109] また、実施例1と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は0.24 mΩと低かった。また、銀めっき材の反射濃度は1.61であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は498 μm²であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、Ag純度は99.9質量%以上であった。

[0110] [実施例20]

175 g/Lのシアン化銀カリウムと95 g/Lのシアン化カリウムと100 mg/Lのセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温24℃、電流密度10 A/dm²で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例1と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中のAg濃度は95 g/L、KCN濃度は95 g/L、Se濃度は55 mg/Lであり、KCN濃度×電流密度は950 g・A/L・dm²である。

[0111] 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を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは131、優先配向面は{1 1 1}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は66.5%、{1 1 1}面のX線回折ピークの半価幅は0.203°であった。

[0112] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは125、優先配向面は{1 1 1}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は62.6%、{1 1 1}面のX線回折ピークの半価幅は0.092°であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の{1 1 1}面のX線回折ピークの半価幅の比は0.46であった。

[0113] また、実施例1と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag純度を求めた。その結

果、銀めっき材の接触抵抗は $0.17\text{ m}\Omega$ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は 1.47 であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は $536\text{ }\mu\text{m}^2$ であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、 Ag 純度は 99.9 質量%以上であった。

[0114] [実施例 2 1]

175 g/L のシアン化銀カリウムと 95 g/L のシアン化カリウムと 100 mg/L のセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温 12°C 、電流密度 6 A/dm^2 で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の Ag 濃度は 95 g/L 、 KCN 濃度は 95 g/L 、 Se 濃度は 55 mg/L であり、 KCN 濃度 $\times$ 電流密度は $570\text{ g}\cdot\text{A/L}\cdot\text{dm}^2$ である。

[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 H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は 143 、優先配向面は $\{111\}$ 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 62.3% 、 $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.318° であった。

[0116] また、実施例 1 と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は 132 、優先配向面は $\{200\}$ 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 86.5% 、 $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.091° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅の比は 0.29 であった。

[0117] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、 Ag 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は $0.35\text{ m}\Omega$ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は 1.71 であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は $521\text{ }\mu\text{m}^2$ であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、

A g 純度は 99.9 質量%以上であった。

[0118] [実施例 2 2]

147 g/L のシアン化銀カリウムと 120 g/L のシアン化カリウムと 100 mg/L のセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温 30℃、電流密度 9 A/dm² で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の A g 濃度は 80 g/L、KCN 濃度は 120 g/L、Se 濃度は 55 mg/L であり、KCN 濃度×電流密度は 1080 g・A/L・dm² である。

[0119] 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 を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ Hv は 130、優先配向面は {111} 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 50.1%、{111} 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.238° であった。

[0120] また、実施例 1 と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ Hv を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ Hv は 131、優先配向面は {111} 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 48.2%、{111} 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.195° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の {111} 面の X 線回折ピークの半価幅の比は 0.82 であった。

[0121] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、A g 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は 0.32 mΩ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は 1.58 であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は 183 μm² であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、A g 純度は 99.9 質量%以上であった。

[0122] [実施例 2 3]

203 g/L のシアン化銀カリウムと 70 g/L のシアン化カリウムと 1

28 mg/L のセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温 30℃、電流密度 14 A/dm² で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の Ag 濃度は 110 g/L、KCN 濃度は 70 g/L、Se 濃度は 70 mg/L であり、KCN 濃度×電流密度は 980 g・A/L・dm² である。

[0123] 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 を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ Hv は 133、優先配向面は {111} 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 49.3%、{111} 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.249° であった。

[0124] また、実施例 1 と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ Hv を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ Hv は 139、優先配向面は {111} 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 49.2%、{111} 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.210° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の {111} 面の X 線回折ピークの半価幅の比は 0.84 であった。

[0125] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は 0.28 mΩ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は 1.66 であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は 285 μm² であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、Ag 純度は 99.9 質量% 以上であった。

[0126] [実施例 24]

147 g/L のシアン化銀カリウムと 120 g/L のシアン化カリウムと 100 mg/L のセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温 33℃、電流密度 10 A/dm² で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、

使用した銀めっき液中の Ag 濃度は 80 g/L 、 KCN 濃度は 120 g/L 、 Se 濃度は 55 mg/L であり、 KCN 濃度 $\times$ 電流密度は $1200 \text{ g} \cdot \text{A/L} \cdot \text{dm}^2$ である。

[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 H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は 130、優先配向面は $\{111\}$ 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 43.1%、 $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.235° であった。

[0128] また、実施例 1 と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は 129、優先配向面は $\{111\}$ 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 45.4%、 $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.196° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅の比は 0.84 であった。

[0129] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、 Ag 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は $0.27 \text{ m}\Omega$ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は 1.40 であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は $258 \mu\text{m}^2$ であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、 Ag 純度は 99.9 質量%以上であった。

[0130] [実施例 25]

203 g/L のシアン化銀カリウムと 70 g/L のシアン化カリウムと 128 mg/L のセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温 33°C 、電流密度 15 A/dm^2 で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の Ag 濃度は 110 g/L 、 KCN 濃度は 70 g/L 、 Se 濃度は 70 mg/L であり、 KCN 濃度 $\times$ 電流密度は $1050 \text{ g} \cdot \text{A/L} \cdot \text{dm}^2$ である。

[0131] 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を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは123、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は56.8%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.239°であった。

[0132] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは127、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は59.9%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.227°であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の{111}面のX線回折ピークの半価幅の比は0.95であった。

[0133] また、実施例1と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は0.28mΩと低かった。また、銀めっき材の反射濃度は1.66であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は298μm²であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、Ag純度は99.9質量%以上であった。

[0134] [比較例1]

148g/Lのシアン化銀カリウムと70g/Lのシアン化カリウムと109mg/Lのセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において電流密度3A/dm²で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例1と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中のAg濃度は80g/L、KCN濃度は70g/L、Se濃度は60mg/Lであり、KCN濃度×電流密度は210g・A/L・dm²である。

[0135] 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を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは112、優先配向面は{220}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は32.9%、{111}面のX

線回折ピークの半価幅は 0.133° であった。

[0136] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは108、優先配向面は $\{220\}$ 面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は36.4%、 $\{111\}$ 面のX線回折ピークの半価幅は 0.131° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の $\{111\}$ 面のX線回折ピークの半価幅の比は0.98であった。

[0137] また、実施例1と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は $0.14\text{ m}\Omega$ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は0.07であり、光沢度は良好でなかった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は $969\text{ }\mu\text{m}^2$ であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好でなかった。また、Ag純度は99.9質量%以上であった。

[0138] [比較例2]

148g/Lのシアン化銀カリウムと160g/Lのシアン化カリウムと109mg/Lのセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例1と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中のAg濃度は80g/L、KCN濃度は160g/L、Se濃度は60mg/Lであり、KCN濃度×電流密度は $800\text{ g}\cdot\text{A}/\text{L}\cdot\text{dm}^2$ である。

[0139] 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を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは124、優先配向面は $\{111\}$ 面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は56.0%、 $\{111\}$ 面のX線回折ピークの半価幅は 0.345° であった。

[0140] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは95、優先配向面は $\{111\}$ 面、

優先配向面のX線回折ピーク強度比は75.3%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.091°であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の{111}面のX線回折ピークの半価幅の比は0.26であった。

[0141] また、実施例1と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は0.44 mΩと低かった。また、銀めっき材の反射濃度は1.58であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は524 μm²であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、Ag純度は99.9質量%以上であった。

[0142] [比較例3]

148 g/Lのシアン化銀カリウムと160 g/Lのシアン化カリウムと109 mg/Lのセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において電流密度7 A/dm²で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例1と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中のAg濃度は80 g/L、KCN濃度は160 g/L、Se濃度は60 mg/Lであり、KCN濃度×電流密度は1120 g·A/L·dm²である。

[0143] 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を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは120、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は55.2%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.365°であった。

[0144] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは104、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は84.2%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.090°であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の{111}面のX線回折ピークの半価幅の比は0.25であった。

[0145] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、A g 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は 0. 19 mΩ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は 1. 65 であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は 393 μm² であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、A g 純度は 99. 9 質量%以上であった。

[0146] [比較例 4]

138 g/L のシアン化銀カリウムと 140 g/L のシアン化カリウムと 11 mg/L のセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の A g 濃度は 75 g/L、KCN 濃度は 140 g/L、Se 濃度は 6 mg/L であり、KCN 濃度×電流密度は 700 g・A/L・dm² である。

[0147] 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 を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ Hv は 131、優先配向面は {111} 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 82. 7%、{111} 面の X 線回折ピークの半価幅は 0. 265° であった。

[0148] また、実施例 1 と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ Hv を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ Hv は 84、優先配向面は {200} 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 77. 3%、{111} 面の X 線回折ピークの半価幅は 0. 081° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の {111} 面の X 線回折ピークの半価幅の比は 0. 31 であった。

[0149] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、A g 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は 0. 12 mΩ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は 1. 63 であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の

摩耗量は $602 \mu\text{m}^2$ であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、 Ag 純度は 99.9 質量%以上であった。

[0150] [比較例 5]

55 g/L のシアン化銀カリウムと 150 g/L のシアン化カリウムと 3 mg/L の二酸化セレンと 1794 mg/L の三酸化アンチモンを含む水溶液からなる銀めっき液中において、液温 15°C 、電流密度 3 A/dm^2 で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の Ag 濃度は 30 g/L 、 KCN 濃度は 150 g/L 、 Se 濃度は 2 mg/L 、 Sb 濃度は 750 mg/L であり、 KCN 濃度 $\times$ 電流密度は $450 \text{ g} \cdot \text{A/L} \cdot \text{dm}^2$ である。

[0151] 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 H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は 161 、優先配向面は $\{200\}$ 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 66.3% 、 $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.375° であった。

[0152] また、実施例 1 と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は 166 、優先配向面は $\{200\}$ 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 68.6% 、 $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.350° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅の比は 0.93 であった。

[0153] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、 Ag 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は $10.56 \text{ m}\Omega$ と高かった。また、銀めっき材の反射濃度は 1.81 であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は $165 \mu\text{m}^2$ であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、 Ag 純度は 98.4 質量%であった。

[0154] [比較例 6]

175 g/Lのシアン化銀カリウムと70 g/Lのシアン化カリウムと128 mg/Lのセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温12℃、電流密度1 A/dm²で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例1と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中のAg濃度は95 g/L、KCN濃度は70 g/L、Se濃度は70 mg/Lであり、KCN濃度×電流密度は70 g・A/L・dm²である。

[0155] 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を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは121、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は36.2%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.128°であった。

[0156] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは117、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は32.2%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.122°であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の{111}面のX線回折ピークの半価幅の比は0.95であった。

[0157] また、実施例1と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は0.19 mΩと低かった。また、銀めっき材の反射濃度は0.07であり、光沢度は良好でなかった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は898 μm²であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好でなかった。また、Ag純度は99.9質量%以上であった。

[0158] [比較例7]

175 g/Lのシアン化銀カリウムと95 g/Lのシアン化カリウムと100 mg/Lのセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温12℃、電流密度8 A/dm²で電気めっき（銀めっき）を行った

以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の Ag 濃度は 95 g/L 、 KCN 濃度は 95 g/L 、 Se 濃度は 55 mg/L であり、 KCN 濃度 $\times$ 電流密度は $760 \text{ g} \cdot \text{A/L} \cdot \text{dm}^2$ である。

[0159] 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 H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は 138、優先配向面は $\{111\}$ 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 50.4%、 $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.342° であった。

[0160] また、実施例 1 と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は 95、優先配向面は $\{200\}$ 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 64.3%、 $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.092° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅の比は 0.27 であった。

[0161] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、 Ag 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は $0.25 \text{ m}\Omega$ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は 0.6 であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は $527 \mu\text{m}^2$ であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、 Ag 純度は 99.9 質量%以上であった。

[0162] [比較例 8]

175 g/L のシアン化銀カリウムと 70 g/L のシアン化カリウムと 128 mg/L のセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温 24°C 、電流密度 6 A/dm^2 で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の Ag 濃度は 95 g/L 、 KCN 濃度は 70 g/L 、 Se 濃度は 70 mg/L であり、 KCN 濃度 $\times$ 電流密度は $420 \text{ g} \cdot \text{A/L} \cdot \text{dm}^2$

m^2 である。

[0163] 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 H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は120、優先配向面は $\{220\}$ 面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は32.5%、 $\{111\}$ 面のX線回折ピークの半価幅は 0.131° であった。

[0164] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は109、優先配向面は $\{220\}$ 面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は33.1%、 $\{111\}$ 面のX線回折ピークの半価幅は 0.126° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の $\{111\}$ 面のX線回折ピークの半価幅の比は0.96であった。

[0165] また、実施例1と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は $0.25\text{ m}\Omega$ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度0.09であり、光沢度は良好でなかった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は $970\text{ }\mu\text{m}^2$ であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好でなかった。また、Ag純度は99.9質量%以上であった。

[0166] [比較例9]

175 g/Lのシアン化銀カリウムと95 g/Lのシアン化カリウムと100 mg/Lのセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温 24°C 、電流密度 12 A/dm^2 で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例1と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中のAg濃度は95 g/L、KCN濃度は95 g/L、Se濃度は55 mg/Lであり、KCN濃度×電流密度は $1140\text{ g}\cdot\text{A/L}\cdot\text{dm}^2$ である。

[0167] 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 H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を

評価した。その結果、ビッカース硬さHvは135、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は65.0%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.294°であった。

[0168] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは106、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は64.9%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.090°であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の{111}面のX線回折ピークの半価幅の比は0.31であった。

[0169] また、実施例1と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は0.45mΩと低かった。また、銀めっき材の反射濃度は1.58であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は446μm²であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、Ag純度は99.9質量%以上であった。

[0170] [比較例10]

147g/Lのシアン化銀カリウムと120g/Lのシアン化カリウムと100mg/Lのセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温30℃、電流密度15A/dm²で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例1と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中のAg濃度は80g/L、KCN濃度は120g/L、Se濃度は55mg/Lであり、KCN濃度×電流密度は1800g・A/L・dm²である。

[0171] 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を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは127、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は60.9%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.308°であった。

[0172] また、実施例 1 と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は 95、優先配向面は $\{111\}$ 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 63.5%、 $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.086° であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅の比は 0.28 であった。

[0173] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は $0.21\text{ m}\Omega$ と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は 1.80 であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は $450\text{ }\mu\text{m}^2$ であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、Ag 純度は 99.9 質量%以上であった。

[0174] [比較例 11]

203 g/L のシアン化銀カリウムと 70 g/L のシアン化カリウムと 128 mg/L のセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温 30°C 、電流密度 9 A/dm^2 で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の Ag 濃度は 110 g/L、KCN 濃度は 70 g/L、Se 濃度は 70 mg/L であり、KCN 濃度 $\times$ 電流密度は $630\text{ g}\cdot\text{A/L}\cdot\text{dm}^2$ である。

[0175] 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 H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は 118、優先配向面は $\{220\}$ 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 63.2%、 $\{111\}$ 面の X 線回折ピークの半価幅は 0.157° であった。

[0176] また、実施例 1 と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ H_v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H_v は 113、優先配向面は $\{220\}$ 面

、優先配向面のX線回折ピーク強度比は55.9%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.140°であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の{111}面のX線回折ピークの半価幅の比は0.89であった。

[0177] また、実施例1と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、Ag純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は0.31mΩと低かった。また、銀めっき材の反射濃度は0.23であり、光沢度は良好でなかった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は845μm²であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、Ag純度は99.9質量%以上であった。

[0178] [比較例12]

147g/Lのシアン化銀カリウムと120g/Lのシアン化カリウムと100mg/Lのセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温33℃、電流密度18A/dm²で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例1と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中のAg濃度は80g/L、KCN濃度は120g/L、Se濃度は55mg/Lであり、KCN濃度×電流密度は2160g・A/L・dm²である。

[0179] 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を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは131、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は54.6%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.336°であった。

[0180] また、実施例1と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さHvを測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さHvは107、優先配向面は{111}面、優先配向面のX線回折ピーク強度比は48.4%、{111}面のX線回折ピークの半価幅は0.089°であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の{111}面のX線回折ピークの半価幅の比は0.27であった。

[0181] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、A g 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は 0. 3 0 m Ω と低かった。また、銀めっき材の反射濃度は 1. 8 2 であり、光沢度は良好であった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は 5 5 0 μ m² であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好であった。また、A g 純度は 9 9. 9 質量%以上であった。

[0182] [比較例 1 3]

2 0 3 g / L のシアン化銀カリウムと 7 0 g / L のシアン化カリウムと 1 2 8 m g / L のセレンシアン酸カリウムの水溶液からなる銀めっき液中において、液温 3 3 $^{\circ}$ C、電流密度 1 0 A / d m² で電気めっき（銀めっき）を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材を作製した。なお、使用した銀めっき液中の A g 濃度は 1 1 0 g / L、K C N 濃度は 7 0 g / L、S e 濃度は 7 0 m g / L であり、K C N 濃度 $\times$ 電流密度は 7 0 0 g $\cdot$ A / L $\cdot$ d m² である。

[0183] 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 H v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H v は 1 1 0、優先配向面は { 2 2 0 } 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 3 7. 2 %、{ 1 1 1 } 面の X 線回折ピークの半価幅は 0. 1 3 9 $^{\circ}$ であった。

[0184] また、実施例 1 と同様の方法により、耐熱試験を行った後、銀めっき材のビッカース硬さ H v を測定するとともに、銀めっき皮膜の結晶の配向を評価した。その結果、ビッカース硬さ H v は 1 1 0、優先配向面は { 2 2 0 } 面、優先配向面の X 線回折ピーク強度比は 3 7. 2 %、{ 1 1 1 } 面の X 線回折ピークの半価幅は 0. 1 2 5 $^{\circ}$ であり、耐熱試験前に対する耐熱試験後の { 1 1 1 } 面の X 線回折ピークの半価幅の比は 0. 9 0 であった。

[0185] また、実施例 1 と同様の方法により、銀めっき材の接触抵抗および反射濃度と銀めっき皮膜の摩耗量を測定するとともに、A g 純度を求めた。その結果、銀めっき材の接触抵抗は 0. 2 7 m Ω と低かった。また、銀めっき材の

反射濃度は0.11であり、光沢度は良好でなかった。また、銀めっき皮膜の摩耗量は $975\mu\text{m}^2$ であり、銀めっき材の耐摩耗性は良好でなかった。また、Ag純度は99.9質量%以上であった。

[0186] これらの実施例および比較例の銀めっき材の製造条件および特性を表1～表6に示す。

[0187] [表1]

	Ag 濃度 (g/L)	KCN 濃度 (g/L)	Se 濃度 (mg/L)	Sb 濃度 (mg/L)	めっき 浴温 (°C)	電流密度 (A/dm ²)	KCN 濃度 × 電流密度
実施例 1	80	70	60	—	18	5	350
実施例 2	80	130	60	—	18	3	390
実施例 3	80	160	60	—	18	3	480
実施例 4	95	80	60	—	18	5	400
実施例 5	110	80	60	—	18	5	400
実施例 6	95	70	70	—	12	4	280
実施例 7	95	70	70	—	12	6	420
実施例 8	95	70	70	—	15	6	420
実施例 9	95	95	55	—	15	6	570
実施例 10	95	95	55	—	18	6	570
実施例 11	95	70	70	—	18	7	490
実施例 12	95	95	55	—	18	7	665
実施例 13	95	95	55	—	21	6	570
実施例 14	95	95	55	—	21	8	760
実施例 15	95	120	55	—	24	6	720
実施例 16	95	120	55	—	24	7	840
実施例 17	95	70	70	—	12	3	210
実施例 18	95	70	70	—	24	8	560
実施例 19	95	95	55	—	18	8	760
実施例 20	95	95	55	—	24	10	950
実施例 21	95	95	55	—	12	6	570
実施例 22	80	120	55	—	30	9	1080
実施例 23	110	70	70	—	30	14	980
実施例 24	80	120	55	—	33	10	1200
実施例 25	110	70	70	—	33	15	1050

[0188]

[表2]

	Ag 濃度 (g/L)	KCN 濃度 (g/L)	Se 濃度 (mg/L)	Sb 濃度 (mg/L)	めっき 浴温 (°C)	電流密度 (A/dm ²)	KCN 濃度 × 電流密度
比較例 1	80	70	60	—	18	3	210
比較例 2	80	160	60	—	18	5	800
比較例 3	80	160	60	—	18	7	1120
比較例 4	75	140	6	—	18	5	700
比較例 5	30	150	2	750	15	3	450
比較例 6	95	70	70	—	12	1	70
比較例 7	95	95	55	—	12	8	760
比較例 8	95	70	70	—	24	6	420
比較例 9	95	95	55	—	24	12	1140
比較例 1 0	80	120	55	—	30	15	1800
比較例 1 1	110	70	70	—	30	9	630
比較例 1 2	80	120	55	—	33	18	2160
比較例 1 3	110	70	70	—	33	10	700

[0189]

[表3]

	耐熱試験前				耐熱試験後				半価幅 の比
	硬度 (Hv)	優先 配向面	優先 配向面の ピーク 強度比 (%)	{111} 面の ピーク 半価幅 (deg)	硬度 (Hv)	優先 配向面	優先 配向面の ピーク 強度比 (%)	{111} 面の ピーク 半価幅 (deg)	
実施例 1	132	{111}	55.0	0.259	140	{111}	55.8	0.217	0.84
実施例 2	126	{111}	60.6	0.260	132	{111}	60.7	0.217	0.83
実施例 3	129	{111}	59.9	0.284	129	{111}	61.5	0.231	0.81
実施例 4	131	{111}	63.7	0.269	134	{111}	63.6	0.232	0.86
実施例 5	130	{111}	43.6	0.231	135	{111}	40.4	0.203	0.88
実施例 6	138	{111}	61.7	0.264	145	{111}	64.5	0.236	0.90
実施例 7	141	{111}	65.5	0.293	144	{111}	60.9	0.160	0.54
実施例 8	146	{111}	61.6	0.257	148	{111}	65.0	0.234	0.91
実施例 9	141	{111}	64.4	0.273	145	{111}	65.8	0.141	0.52
実施例 10	141	{111}	64.4	0.239	145	{111}	65.8	0.219	0.92
実施例 11	143	{111}	56.9	0.244	145	{111}	64.8	0.231	0.95
実施例 12	144	{111}	64.3	0.265	143	{111}	65.4	0.154	0.58
実施例 13	155	{111}	41.0	0.219	146	{111}	61.8	0.214	0.98
実施例 14	142	{111}	63.5	0.255	143	{111}	66.6	0.191	0.75
実施例 15	141	{111}	57.0	0.223	139	{111}	65.2	0.197	0.88
実施例 16	142	{111}	64.1	0.234	141	{111}	66.3	0.184	0.79
実施例 17	124	{220}	63.0	0.182	140	{220}	53.6	0.174	0.95
実施例 18	131	{220}	85.8	0.196	134	{220}	86.6	0.192	0.98
実施例 19	142	{111}	64.3	0.287	144	{111}	64.2	0.099	0.35
実施例 20	131	{111}	66.5	0.203	125	{111}	62.6	0.092	0.46
実施例 21	143	{111}	62.3	0.318	132	{200}	86.5	0.091	0.29
実施例 22	130	{111}	50.1	0.238	131	{111}	48.2	0.195	0.82
実施例 23	133	{111}	49.3	0.249	139	{111}	49.2	0.210	0.84
実施例 24	130	{111}	43.1	0.235	129	{111}	45.4	0.196	0.84
実施例 25	123	{111}	56.8	0.239	127	{111}	59.9	0.227	0.95

[0190]

[表4]

	耐熱試験前				耐熱試験後				半価幅 の比
	硬度 (Hv)	優先 配向面	優先 配向面の ピーク 強度比 (%)	{111} 面の ピーク 半価幅 (deg)	硬度 (Hv)	優先 配向面	優先 配向面の ピーク 強度比 (%)	{111} 面の ピーク 半価幅 (deg)	
比較例 1	112	{220}	32.9	0.133	108	{220}	36.4	0.131	0.98
比較例 2	124	{111}	56.0	0.345	95	{111}	75.3	0.091	0.26
比較例 3	120	{111}	55.2	0.365	104	{111}	84.2	0.090	0.25
比較例 4	131	{111}	82.7	0.265	84	{200}	77.3	0.081	0.31
比較例 5	161	{200}	66.3	0.375	166	{200}	68.6	0.350	0.93
比較例 6	121	{111}	36.2	0.128	117	{111}	32.2	0.122	0.95
比較例 7	138	{111}	50.4	0.342	95	{200}	64.3	0.092	0.27
比較例 8	120	{220}	32.5	0.131	109	{220}	33.1	0.126	0.96
比較例 9	135	{111}	65.0	0.294	106	{111}	64.9	0.090	0.31
比較例 10	127	{111}	60.9	0.308	95	{111}	63.5	0.086	0.28
比較例 11	118	{220}	63.2	0.157	113	{220}	55.9	0.140	0.89
比較例 12	131	{111}	54.6	0.336	107	{111}	48.4	0.089	0.27
比較例 13	110	{220}	37.2	0.139	110	{220}	37.2	0.125	0.90

[0191]

[表5]

	接触抵抗 ($\text{m}\Omega$)	反射濃度	摺動試験後の 摩耗量 (μm^2)	Ag 純度 (質量%)
実施例 1	0.24	1.69	260	99.9 以上
実施例 2	0.05	1.54	309	99.9 以上
実施例 3	0.18	1.36	250	99.9 以上
実施例 4	0.19	1.36	309	99.9 以上
実施例 5	0.06	1.56	251	99.9 以上
実施例 6	0.51	1.45	166	99.9 以上
実施例 7	0.25	1.68	169	99.9 以上
実施例 8	0.55	1.57	318	99.9 以上
実施例 9	0.39	1.57	254	99.9 以上
実施例 10	0.28	1.47	254	99.9 以上
実施例 11	0.34	1.52	306	99.9 以上
実施例 12	0.17	1.65	285	99.9 以上
実施例 13	0.18	1.37	247	99.9 以上
実施例 14	0.16	1.56	234	99.9 以上
実施例 15	0.38	1.44	350	99.9 以上
実施例 16	0.31	1.58	346	99.9 以上
実施例 17	0.43	0.41	753	99.9 以上
実施例 18	0.27	0.38	843	99.9 以上
実施例 19	0.24	1.61	498	99.9 以上
実施例 20	0.17	1.47	536	99.9 以上
実施例 21	0.35	1.71	521	99.9 以上
実施例 22	0.32	1.58	183	99.9 以上
実施例 23	0.28	1.66	285	99.9 以上
実施例 24	0.27	1.40	258	99.9 以上
実施例 25	0.28	1.66	298	99.9 以上

[0192]

[表6]

	接触抵抗 (mΩ)	反射濃度	摺動試験後の 摩耗量 (μm^2)	Ag 純度 (質量%)
比較例 1	0.14	0.07	969	99.9 以上
比較例 2	0.44	1.58	524	99.9 以上
比較例 3	0.19	1.65	393	99.9 以上
比較例 4	0.12	1.63	602	99.9 以上
比較例 5	10.56	1.81	165	98.4
比較例 6	0.19	0.07	898	99.9 以上
比較例 7	0.25	0.6	527	99.9 以上
比較例 8	0.25	0.09	970	99.9 以上
比較例 9	0.45	1.58	446	99.9 以上
比較例 10	0.21	1.80	450	99.9 以上
比較例 11	0.31	0.23	845	99.9 以上
比較例 12	0.30	1.82	550	99.9 以上
比較例 13	0.27	0.11	975	99.9 以上

[0193] 表1～表6からわかるように、実施例1～25で製造した銀めっき材は、高い硬度を維持したまま、接触抵抗の増加を防止することができる。

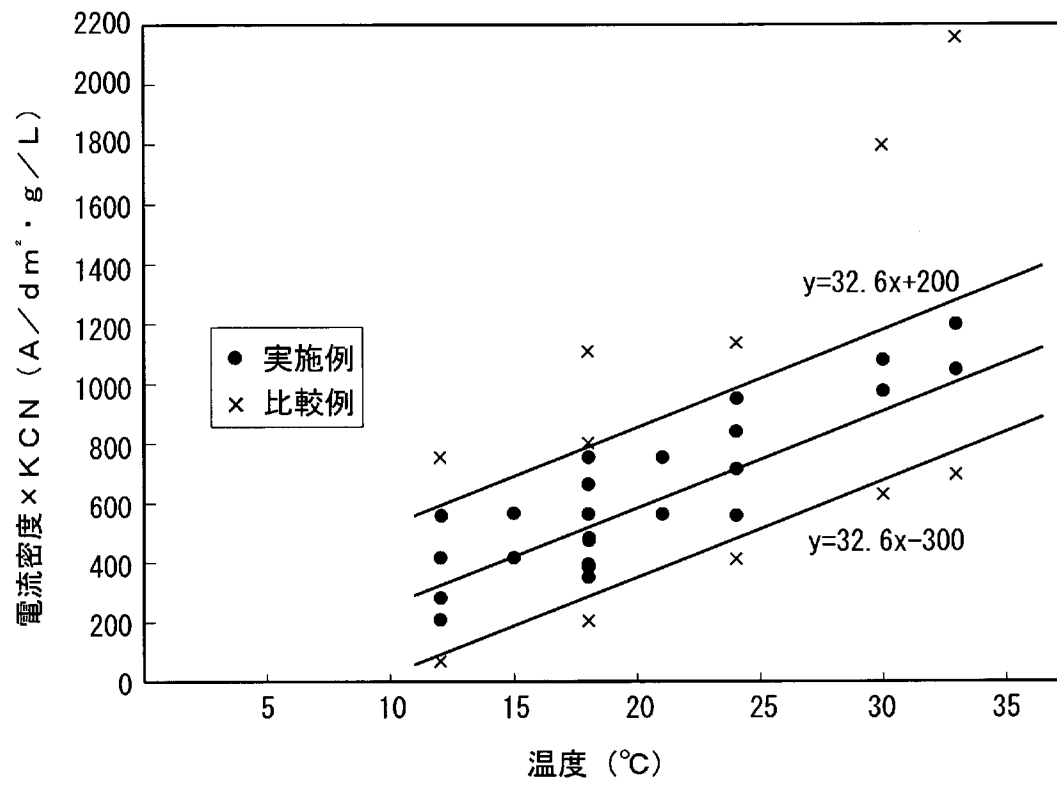
[0194] また、実施例1～25と比較例1～3および6～13の銀めっき材（80～110g/Lの銀と70～160g/Lのシアン化カリウムと55～70mg/Lのセレンを含む銀めっき液で製造される銀めっき材）を製造する際の銀めっき液中のシアン化カリウムの濃度と電流密度の積と液温との関係を図1に示す。図1に示すように、実施例1～25において、（KCN濃度×電流密度）を y （ $\text{g} \cdot \text{A} / \text{L} \cdot \text{dm}^2$ ）、液温を x （ $^{\circ}\text{C}$ ）として、 y と x の関係を最小二乗法で求めると、 $y = 32.6x - 45$ になり、（KCN濃度×電流密度） y と液温 x の関係が $y = 32.6x - 300$ と $y = 32.6x + 200$ の間、すなわち、 $(32.6x - 300) \leq y \leq (32.6x + 200)$ になるようにすれば、高い硬度を維持したまま、接触抵抗の増加を防止することができる、銀めっき材を製造することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 80～110 g/Lの銀と70～160 g/Lのシアン化カリウムと55～70 mg/Lのセレンを含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 (g・A/L・dm²)とし、液温を x (°C)として、 $(32.6x - 300) \leq y \leq (32.6x + 200)$ になるように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] 前記電気めっきが、液温10～35°Cで行われることを特徴とする、請求項1に記載の銀めっき材の製造方法。
- [請求項3] 前記電気めっきが、電流密度3～15 A/dm²で行われることを特徴とする、請求項1に記載の銀めっき材の製造方法。
- [請求項4] 前記銀めっき液が、シアン化銀カリウムと、シアン化カリウムと、セレンシアン酸カリウムを含む水溶液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5] 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6] 前記素材と前記表層との間にニッケルからなる下地層を形成す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] 素材上に銀からなる表層が形成された銀めっき材において、反射濃度が0.3以上、表層のAg純度が99.9質量%以上であり、大気中において50°Cで168時間加熱する耐熱試験を行った後のビッカース硬さHvが110以上であることを特徴とする、銀めっき材。
- [請求項8] 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7に記載の銀めっき材。
- [請求項9] 前記素材と前記表層との間にニッケルからなる下地層が形成されていることを特徴とする、請求項7に記載の銀めっき材。
- [請求項10] 請求項7乃至9のいずれかに記載の銀めっき材を材料として用いたこ

とを特徴とする、接点または端子部品。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D3/46(2006.01)i, C25D5/12(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i, H01H1/04(2006.01)i, H01R13/03(2006.01)i

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)

C25D3/46, C25D5/12, C25D7/00, H01H1/04, H01R13/03

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
P, X	JP 2015-110833 A (Dowa Metaltech Co., Ltd.), 18 June 2015 (18.06.2015), examples 1 to 16 & WO 2015/068825 A1	1-10
A	WO 2013/137121 A1 (Dowa Metaltech Co., Ltd.), 19 September 2013 (19.09.2013), & JP 2013-189681 A & CN 104169474 A & EP 2826891 A1 & US 2015/0037608 A1	1-10
A	JP 2006-307277 A (Fujikura Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
28 March 2016 (28.03.16)

Date of mailing of the international search report
05 April 2016 (05.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000176

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/148200 A1 (Dowa Metaltech Co., Ltd.), 25 September 2014 (25.09.2014), & JP 2014-181391 A & CN 105051260 A & EP 2977489 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25D3/46(2006.01)i, C25D5/12(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i, H01H1/04(2006.01)i, H01R13/03(2006.01)i

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))

Int.Cl. C25D3/46, C25D5/12, C25D7/00, H01H1/04, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
P, X	JP 2015-110833 A (DOWAメタルテック株式会社) 2015.06.18, 実施例1-16 & WO 2015/068825 A1	1-10
A	WO 2013/137121 A1 (DOWAメタルテック株式会社) 2013.09.19, & JP 2013-189681 A & CN 104169474 A & EP 2826891 A1 & US 2015/0037608 A1	1-10
A	JP 2006-307277 A (株式会社フジクラ) 2006.11.09, (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2014/148200 A1 (DOWAメタルテック株式会社) 2014.09.25, & JP 2014-181391 A & CN 105051260 A & EP 2977489 A	1-10

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	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

28.03.2016

国際調査報告の発送日

05.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀧口 博史

4E

3032

電話番号 03-3581-1101 内線 3425