

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7625412号
(P7625412)

(45)発行日 令和7年2月3日(2025.2.3)

(24)登録日 令和7年1月24日(2025.1.24)

(51)国際特許分類		F I	
C 2 5 D	5/10 (2006.01)	C 2 5 D	5/10
C 2 5 D	5/12 (2006.01)	C 2 5 D	5/12
C 2 5 D	3/46 (2006.01)	C 2 5 D	3/46
C 2 5 D	3/64 (2006.01)	C 2 5 D	3/64
請求項の数 24 (全22頁)			
(21)出願番号	特願2020-204658(P2020-204658)	(73)特許権者	506365131 DOWAメタルテック株式会社 東京都千代田区外神田四丁目1 4 番 1 号
(22)出願日	令和2年12月10日(2020.12.10)	(74)代理人	100091362 弁理士 阿仁屋 節雄
(65)公開番号	特開2022-92093(P2022-92093A)	(74)代理人	100161034 弁理士 奥山 知洋
(43)公開日	令和4年6月22日(2022.6.22)	(72)発明者	佐藤 陽介 東京都千代田区外神田四丁目1 4 番 1 号 DOWAメタルテック株式会社内
審査請求日	令和5年10月11日(2023.10.11)	(72)発明者	平井 悠太郎 東京都千代田区外神田四丁目1 4 番 1 号 DOWAメタルテック株式会社内
		(72)発明者	荒井 健太郎 東京都千代田区外神田四丁目1 4 番 1 号 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 A g被覆素材、A g被覆素材の製造方法及び端子部品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】
素材、及び該素材上に形成されたA g皮膜を有するA g被覆素材であって、
前記A g皮膜は、平均結晶粒径が互いに3倍以上異なるA g層1とA g層2が交互に4層以上積層されたA g層を有し、
前記A g層1の優先配向面が{1 1 1}面であり且つ前記A g層1は平均結晶粒径の小さいA gからなり、
前記A g層2の優先配向面が{1 0 0}面であり且つ前記A g層2は前記A g層1よりも平均結晶粒径の大きいA gからなることを特徴とする、A g被覆素材。

【請求項2】
前記A g皮膜は、前記素材に近い側から、前記A g層1及び前記A g層2が交互に積層されたA g層を有することを特徴とする、請求項1に記載のA g被覆素材。

【請求項3】
前記A g層1の平均結晶粒径（エリア平均粒径）が0.2 μm以下であることを特徴とする、請求項2に記載のA g被覆素材。

【請求項4】
前記A g層2の平均結晶粒径（エリア平均粒径）が0.3 μm以上であることを特徴とする、請求項2又は3に記載のA g被覆素材。

【請求項5】
前記A g層1の厚さが0.5～5 μmであることを特徴とする、請求項2～4のいずれ

かに記載の A g 被覆素材。

【請求項 6】

前記 A g 層 2 の厚さが 0.5 ～ 5 μm であることを特徴とする、請求項 2 ～ 5 のいずれかに記載の A g 被覆素材。

【請求項 7】

前記 A g 被覆素材の最表層が、前記 A g 層 2 で構成されていることを特徴とする、請求項 2 ～ 6 のいずれかに記載の A g 被覆素材。

【請求項 8】

前記素材と前記 A g 皮膜との間に N i 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 1 ～ 7 のいずれかに記載の A g 被覆素材。

【請求項 9】

前記素材が C u 又は C u 合金からなることを特徴とする、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の A g 被覆素材。

【請求項 10】

前記 A g 被覆素材のビッカース硬さ H V が 100 以上であることを特徴とする、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の A g 被覆素材。

【請求項 11】

素材上に、平均結晶粒径が互いに 3 倍以上異なる A g 層 1 と A g 層 2 を交互に 4 層以上積層して A g 皮膜を形成する工程を有し、
前記 A g 層 1 の優先配向面を {111} 面とし且つ前記 A g 層 1 を平均結晶粒径の小さい A g からなるようにし、
前記 A g 層 2 の優先配向面を {100} 面とし且つ前記 A g 層 2 を前記 A g 層 1 よりも平均結晶粒径の大きい A g からなるようにすることを特徴とする、A g 被覆素材の製造方法。

【請求項 12】

前記素材上に、前記素材に近い側から、前記 A g 層 1 及び前記 A g 層 2 を交互に形成することを特徴とする、請求項 11 に記載の A g 被覆素材の製造方法。

【請求項 13】

前記 A g 層 1 の平均結晶粒径（エリア平均粒径）を 0.2 μm 以下とすることを特徴とする、請求項 12 に記載の A g 被覆素材の製造方法。

【請求項 14】

前記 A g 層 2 の平均結晶粒径（エリア平均粒径）を 0.3 μm 以上とすることを特徴とする、請求項 12 又は 13 に記載の A g 被覆素材の製造方法。

【請求項 15】

前記 A g 層 1 の厚さを 0.5 ～ 5 μm とすることを特徴とする、請求項 11 ～ 14 のいずれかに記載の A g 被覆素材の製造方法。

【請求項 16】

前記 A g 層 2 の厚さを 0.5 ～ 5 μm とすることを特徴とする、請求項 11 ～ 15 のいずれかに記載の A g 被覆素材の製造方法。

【請求項 17】

前記 A g 被覆素材の最表層として、前記 A g 層 2 を形成することを特徴とする、請求項 11 ～ 16 のいずれかに記載の A g 被覆素材の製造方法。

【請求項 18】

前記 A g 層 1 を、
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 A g めっき液 1 を用い、液温 10 ～ 35 °C、電流密度 3 ～ 15 A / d m² の条件で電気めっきを行うことで形成し、
前記 A g めっき液 1 は、
80 ～ 130 g / L の銀と、
60 ～ 160 g / L のシアン化カリウムと、
50 ～ 80 mg / L のセレンを含む水溶液であることを特徴とする、請求項 11 ～ 17

10

20

30

40

50

のいずれかに記載の A g 被覆素材の製造方法。

【請求項 19】

前記セレンが $55 \sim 70 \text{ mg/L}$ であることを特徴とする、請求項 18 に記載の A g 被覆素材の製造方法。

【請求項 20】

前記 A g めっき液 1 中のシアン化カリウムの濃度と電流密度の積が $840 \text{ g} \cdot \text{A} / \text{L} \cdot \text{dm}^2$ 以下となる条件で前記電気めっきを行うことを特徴とする、請求項 18 又は 19 に記載の A g 被覆素材の製造方法。

【請求項 21】

前記 A g 層 2 を、
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銀めっき液 2 を用い、液温 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 、電流密度 $3 \sim 10 \text{ A} / \text{dm}^2$ で電気めっきを行うことで形成し、
前記銀めっき液 2 は、
 $80 \sim 110 \text{ g/L}$ の銀と、
 $70 \sim 160 \text{ g/L}$ のシアン化カリウムと、
 $1 \sim 15 \text{ mg/L}$ のセレンを含有する水溶液であることを特徴とする、請求項 11 ～ 20 のいずれかに記載の A g 被覆素材の製造方法。

【請求項 22】

前記素材上に Ni からなる下地層を形成し、該下地層上に、前記 A g 皮膜を形成することを特徴とする、請求項 11 ～ 21 のいずれかに記載の A g 被覆素材の製造方法。

【請求項 23】

前記素材が Cu 又は Cu 合金からなることを特徴とする、請求項 11 ～ 22 のいずれかに記載の A g 被覆素材の製造方法。

【請求項 24】

請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の A g 被覆素材を構成材料として用いたことを特徴とする、端子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、A g 被覆素材及びその製造方法等に関し、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 A g 被覆素材及びその製造方法等に関する。

【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、銅又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。めっきにより形成された金属皮膜は素材との密着性に優れ、まためっきは製造コストが低いといった利点がある。

【0003】

銅又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、原料コストが高くなる。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には、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】

特許文献 1 には、素材上に優先配向面が {1 1 1} 面である Ag めっきからなる表層が形成された Ag めっき材により、高い硬度（耐摩耗性）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ことが開示されている。同文献には、素材と表層の間にニッケルからなる下地層を形成することが好ましく、この下地層により、素材と表層との密着性を高めることができる旨が開示されている。

【0006】

また、Ag めっき材を用いて端子等をプレス加工により所定形状に打ち抜いた後、曲げ加工して製品形状に成形することが多いが、この曲げ加工の際にクラックが発生して材料が破断したり、素材が露出するクラックが発生して素材が腐食し、製品としての寿命が著しく短くなる場合がある。

【0007】

このような曲げ加工性に関して特許文献 2 には、銅又は銅合金からなる素材の表面、又は素材上に形成された銅又は銅合金からなる下地層の表面に、銀からなる表層が形成された銀めっき材において、表層の {1 1 1} 面と {2 0 0} 面と {2 2 0} 面と {3 1 1} 面の各々の X 線回折強度の和に対する {2 0 0} 面の X 線回折強度の占める割合が 4 0 % 以上である銀めっき材が開示されている。同文献には、この銀めっき材は曲げ加工性が良好であり且つ高温環境下で使用しても接触抵抗の上昇を抑制することができる旨開示されている。

【0008】

特許文献 3 には、金属基材と銀めっき層の積層体である銀めっき積層体であって、前記銀めっき層は、金属基材の表面に形成された軟質銀めっき層と、軟質銀めっき層の表面に形成された硬質銀めっき層と、を有し、軟質銀めっき層のビッカース硬度が硬質銀めっき層のビッカース硬度よりも 3 0 H V 以上低いこと、を特徴とする銀めっき積層体が開示され、この銀めっき積層体が、優れた耐摩耗性と加工性とを両立することについて開示されている。

【0009】

特許文献 4 には、コンタクトの接触部が、銅又は銅合金からなる基材と、基材上に形成された第 2 めっき層と、第 2 めっき層上に形成された第 1 めっき層とを有しており、第 1 めっき層は、銀又は銀合金からなるものであり、且つ、9 0 H v 以下のビッカース硬度を有しており、第 2 めっき層は、銀又は銀合金からなるものであり、且つ、1 0 0 H v 以上のビッカース硬度を有していることが開示されている。同文献は、このようなコンタクトを備えたコネクタが、低い接触抵抗を有する旨開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【文献】特開 2 0 1 5 - 1 1 0 8 3 3 号公報

【文献】特開 2 0 1 3 - 7 6 1 2 7 号公報

【文献】特開 2 0 1 4 - 9 5 1 3 9 号公報

【文献】特開 2 0 1 6 - 1 5 2 2 4 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上述の通り、接点や端子部品などの材料には、耐摩耗性及び曲げ加工性といった特性が求められる。

【0012】

ところで、近年環境規制の問題から EV (Electric Vehicle)、PHV (Plug-in Hybrid Vehicle) などの電動車両のニーズが増えており、電動車両の接点や端子部品の材料には、導電性、接触信頼性の観点から銀からなる層で被覆した伸銅材等が基材として使用されることが多い。

【0013】

10

20

30

40

50

電動車両においてはその使用環境（通電によるジュール熱の発生等）を考慮して、素材と銀層の間、或いは下地Ni層と銀層の間の耐熱密着性に優れることが求められる。具体的には銀層が形成されたコネクタ同士が接触（嵌合）した状態で加熱された後、両者を離れたときに基材と銀層或いはニッケル層と銀層の間で剥離が生じないようにしたいという課題がある。

【0014】

特許文献1～4に開示された構成はいずれも耐熱密着性が十分でなく、また特許文献1、4に開示された構成は曲げ加工性も十分でない。

【0015】

したがって、本発明は、このような従来の問題点に鑑み、耐熱密着性及び曲げ加工性に優れた銀被覆素材及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】

【0016】

本発明の第1の態様は、
素材、及び該素材上に形成されたAg皮膜を有するAg被覆素材であって、
前記Ag皮膜は、平均結晶粒径が3倍以上異なるAg層が交互に少なくとも3層積層されたAg層を有することを特徴とする、Ag被覆素材である。

【0017】

本発明の第2の態様は、第1の態様に記載の態様であって、
前記Ag皮膜は、4層以上積層されたAg層を有することを特徴とする。

【0018】

本発明の第3の態様は、第1又は第2の態様に記載の態様であって、
前記Ag皮膜は、前記素材に近い側から、平均結晶粒径の小さいAgからなるAg層1及びAg層1よりも平均結晶粒径の大きいAgからなるAg層2が交互に積層されたAg層を有することを特徴とする。

【0019】

本発明の第4の態様は、第3の態様に記載の態様であって、
前記Ag層1の平均結晶粒径（エリア平均粒径）が0.2μm以下であることを特徴とする。

【0020】

本発明の第5の態様は、第3又は第4の態様に記載の態様であって、
前記Ag層2の平均結晶粒径（エリア平均粒径）が0.3μm以上であることを特徴とする。

【0021】

本発明の第6の態様は、第3～第5のいずれかの態様に記載の態様であって、
前記Ag層1の厚さが0.5～5μmであることを特徴とする。

【0022】

本発明の第7の態様は、第3～第6のいずれかの態様に記載の態様であって、
前記Ag層2の厚さが0.5～5μmであることを特徴とする。

【0023】

本発明の第8の態様は、第3～第7のいずれかの態様に記載の態様であって、
前記Ag層1の優先配向面が{111}面であり、前記Ag層2の優先配向面が{100}面であることを特徴とする。

【0024】

本発明の第9の態様は、第3～第8のいずれかの態様に記載の態様であって、
前記Ag被覆素材の最表層が、前記Ag層2で構成されていることを特徴とする。

【0025】

本発明の第10の態様は、第1～第9のいずれかの態様に記載の態様であって、
前記素材と前記Ag皮膜との間にNiからなる下地層が形成されていることを特徴とする。

10

20

30

40

50

【0026】

本発明の第11の態様は、第1～第10のいずれかの態様に記載の態様であって、前記素材がCu又はCu合金からなることを特徴とする。

【0027】

本発明の第12の態様は、第1～第11のいずれかの態様に記載の態様であって、前記Ag被覆素材のビッカース硬さHVが100以上であることを特徴とする。

【0028】

本発明の第13の態様は、

素材上に、平均結晶粒径が3倍以上異なるAg層を交互に少なくとも3層積層してAg皮膜を形成することを特徴とする、Ag被覆素材の製造方法である。

10

【0029】

本発明の第14の態様は、第13の態様に記載の態様であって、

前記Ag層を4層以上積層して前記Ag皮膜を形成することを特徴とする。

【0030】

本発明の第15の態様は、第13又は第14の態様に記載の態様であって、

前記素材上に、

平均結晶粒径の小さいAgからなるAg層1及びAg層1よりも平均結晶粒径の大きいAgからなるAg層2を交互に形成することを特徴とする。

【0031】

本発明の第16の態様は、第15の態様に記載の態様であって、

前記Ag層1の平均結晶粒径（エリア平均粒径）を0.2μm以下とすることを特徴とする。

20

【0032】

本発明の第17の態様は、第15又は第16の態様に記載の態様であって、

前記Ag層2の平均結晶粒径（エリア平均粒径）を0.3μm以上とすることを特徴とする。

【0033】

本発明の第18の態様は、第15～第17のいずれかの態様に記載の態様であって、

前記Ag層1の厚さを0.5～5μmとすることを特徴とする。

【0034】

本発明の第19の態様は、第15～第18のいずれかの態様に記載の態様であって、

前記Ag層2の厚さを0.5～5μmとすることを特徴とする。

30

【0035】

本発明の第20の態様は、第15～第19のいずれかの態様に記載の態様であって、

前記Ag層1の優先配向面を{111}面とし、前記Ag層2の優先配向面を{100}面とすることを特徴とする。

【0036】

本発明の第21の態様は、第15～第20のいずれかの態様に記載の態様であって、

前記Ag被覆素材の最表層として、前記Ag層2を形成することを特徴とする。

【0037】

本発明の第22の態様は、第15～第21のいずれかの態様に記載の態様であって、

前記Ag層1を、

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Agめっき液1を用い、液温10～35℃、電流密度3～15A/dm²の条件で電気めっきを行うことで形成し、

前記Agめっき液1は、

80～130g/Lの銀と、

60～160g/Lのシアン化カリウムと、

50～80mg/Lのセレンを含む水溶液であることを特徴とする。

40

【0038】

50

本発明の第 23 の態様は、第 22 の態様に記載の態様であって、
前記セレンが $55 \sim 70 \text{ mg/L}$ であることを特徴とする。

【0039】

本発明の第 24 の態様は、第 22 又は第 23 の態様に記載の態様であって、
前記 Ag めっき液 1 中のシアン化カリウムの濃度と電流密度の積が $840 \text{ g} \cdot \text{A} / \text{L} \cdot \text{dm}^2$ 以下となる条件で前記電気めっきを行うことを特徴とする。

【0040】

本発明の第 25 の態様は、第 15 ～第 24 のいずれかの態様に記載の態様であって、
前記 Ag 層 2 を、
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銀めっき
液 2 を用い、液温 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 、電流密度 $3 \sim 10 \text{ A} / \text{dm}^2$ で電気めっきを行うことで
形成し、

前記銀めっき液 2 は、

$80 \sim 110 \text{ g/L}$ の銀と、

$70 \sim 160 \text{ g/L}$ のシアン化カリウムと、

$1 \sim 15 \text{ mg/L}$ のセレンを含有する水溶液であることを特徴とする。

【0041】

本発明の第 26 の態様は、第 13 ～第 25 のいずれかの態様に記載の態様であって、
前記素材上に Ni からなる下地層を形成し、該下地層上に、前記 Ag 皮膜を形成するこ
とを特徴とする。

【0042】

本発明の第 27 の態様は、第 13 ～第 26 のいずれかの態様に記載の態様であって、
前記素材が Cu 又は Cu 合金からなることを特徴とする。

【0043】

本発明の第 28 の態様は、

第 1 ～第 12 のいずれかの態様に記載の Ag 被覆素材を構成材料として用いたことを特
徴とする、端子部品である。

【発明の効果】

【0044】

本発明は、耐熱密着性及び曲げ加工性に優れた銀被覆材及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】

【0045】

【図 1】図 1 は、実施例 1 の Ag 被覆素材の断面の SIM（走査イオン顕微鏡）像を示す
写真である。

【発明を実施するための形態】

【0046】

以下、本実施形態について説明する。本明細書における「～」は所定の数値以上かつ所
定の数値以下を指す。以下、本発明の Ag 被覆素材及びその製造方法等の実施の形態につ
いて説明する。

【0047】

【 Ag 被覆素材】

以下、本発明の Ag 被覆素材の実施の形態の各構成について、説明する。

【0048】

<素材>

本発明の Ag 被覆素材の実施の形態は、素材と、その素材上に形成された Ag 皮膜を有
している。前記素材としては、接点又は端子部品等の材料における素材として従来用いら
れているものを広く採用可能である。耐食性や機械的特性の点から、 Cu （銅）、 Cu 合
金又はステンレス鋼で形成された素材が好ましく、前記の点に加えて導電性の点から、 Cu
又は Cu 合金で形成された素材が好ましい。 Cu 合金は、 Cu を好ましくは 90 質量%

10

20

30

40

50

以上含んでおり、またCu合金を構成する他の金属元素としては、Ni、Sn、P、Si、Co、Fe、Mg、Zn、Ti等が挙げられる。

【0049】

<Ag皮膜>

素材上に形成されたAg皮膜は、平均結晶粒径が3倍以上異なるAg層が交互に少なくとも3層積層されたAg層を有することを特徴とする。更には、4層以上積層されたAg層を有することが好ましい。

【0050】

上記「平均結晶粒径が3倍以上異なる」とは、隣接する平均結晶粒径の異なるAg層において、平均結晶粒径の大きいAg層の平均結晶粒径(D2とする)を、平均結晶粒径の小さいAg層の平均結晶粒径(D1とする)で除したとき3以上となる、すなわち $D2/D1 \geq 3$ であることを意味する。平均結晶粒径が3倍以上異なるAg層が交互に3層積層されたAg層とは、平均結晶粒径の小さいAg層(平均結晶粒径=D1a)と平均結晶粒径の大きいAg層(平均結晶粒径=D2)と平均結晶粒径の小さいAg層(平均結晶粒径=D1b)が順に積層され、 $D2/D1a$ 、 $D2/D1b$ がともに3以上であるものをいう。上記の積層の順序は、平均結晶粒径の大きいAg層、平均結晶粒径の小さいAg層、平均結晶粒径の大きいAg層の順序としてもよい。

【0051】

また、前記Ag皮膜は、前記素材に近い側から、平均結晶粒径の小さいAgからなるAg層1及びAg層1よりも平均結晶粒径の(3倍以上)大きいAgからなるAg層2が交互に積層されたAg層を有することが好ましい。

【0052】

素材(又は後述する下地層)上に形成されるAg皮膜は、所定の優先配向面を有するAg(銀)からなる層である、Ag層1及びAg層2が交互に2層ずつ積層されてなる、4層構成の積層体であるのが好ましい。なお、Ag層の厚さが非常に薄いなどにより、複数のAg層として区別困難なもの(例えば、後述のAgストライクめっき層のように非常に膜厚が小さい。例えば膜厚が0.1μm以下のAg層)は、複数の層としてカウントしない。

【0053】

(Ag層1)

Ag層1は、後述のAg層2よりも平均結晶粒径が小さいAgからなる層である。この記Ag層1の平均結晶粒径(エリア平均粒径)が0.005μm以上であることが好ましく、0.2μm以下であることが好ましい。更には0.15μm以下であることが好ましい。

【0054】

また、Ag層1は、優先配向面が{111}面のAgで構成されていることが好ましい。優先配向面とは、Ag層1の表面をX線回折分析したときの、111回折ピーク、200回折ピーク、110回折ピーク及び311回折ピークの各々のX線回折ピークについて、最も強度が高い回折ピークに対応する結晶面である。優先配向面の求め方の詳細については、実施例にて後述する。

【0055】

Ag層1は、高い硬度を有すると考えられ、本発明のAg被覆素材の優れた耐摩耗性に寄与している。

【0056】

Ag層1の厚みは特に限定されないが、その機能発揮、コストや曲げ加工性の観点から、0.5~5μmであることが好ましく、0.7~3μmであることがより好ましい。

【0057】

なおAg層1は、例えば1.0質量%以下、あるいは0.5質量%以下のSeやSb等の元素や不可避不純物を含有してもよい。導電性の観点などからはAg層1は99.9質量%以上のAgを含むことが好ましい。

10

20

30

40

50

【0058】

(A g 層 2)

A g 層 2 は、A g 層 1 よりも平均結晶粒径が 3 倍以上（好ましくは 4 倍以上、更に好ましくは 5 倍以上）の大きい結晶粒径を有する A g からなる層である。この A g 層 2 の平均結晶粒径（エリア平均粒径）が 0.3 μm 以上であることが好ましく、0.4 μm 以上であることがより好ましく、1.0 μm 以下であることが好ましい。

【0059】

A g 層 2 の平均結晶粒径と A g 層 1 の平均結晶粒径との差が所定の値以上（或いは所定の範囲内）であるのが好ましい。例えば 0.2 μm 以上、更には 0.3 μm 以上の差を有するのが好ましく、2 μm 以下、更には 1 μm 以下の差を有するのが好ましい。

10

【0060】

また、A g 皮膜を構成する A g 層 2 の表面は、優先配向面が {100} 面の A g で構成されていることが好ましい。

【0061】

A g 層 2 は、曲げ加工を受けた際に変形しやすく、本発明の A g 被覆素材の優れた曲げ加工性に寄与している。

【0062】

A g 層 2 の厚みは特に限定されないが、その機能発揮、コストや曲げ加工性の観点から、0.5 ~ 5 μm であることが好ましく、0.7 ~ 3 μm であることがより好ましい。

【0063】

なお A g 層 2 は、例えば 1.0 質量% 以下、あるいは 0.5 質量% 以下の S e や S b 等の元素や不可避不純物を含有してもよい。導電性の観点などからは A g 層 1 は 99.9 質量% 以上の A g を含むことが好ましい。

20

【0064】

(A g 層 1 と A g 層 2 の積層)

A g 皮膜は、以上説明した A g 層 1 と A g 層 2 を交互に積層してなる積層体である。前記積層体とすることにより、A g 層 1 又は A g 層 2 のいずれか 1 層であるめっき層の場合と比べて、素材（又は後述する下地層）との耐熱密着性に優れ、A g 皮膜と素材（又は後述する下地層）の間での剥離が生じにくいと考えられる。

【0065】

曲げ加工性に関して、クラックは、曲げ加工時に A g 皮膜中の層のいずれかの箇所亀裂の起点が発生し、これが上下に伸びて（亀裂の伝播）上下に貫通することで発生するものと考えられる。そして、A g 被覆素材が折り曲げられる場合、A g 皮膜の各構成層のうち素材から遠い（表面に近い）層ほど発生する引張応力が大きく、亀裂の起点が生じやすいと考えられる。本発明においては、A g 皮膜は 3 層以上、好ましくは 4 層以上の A g 層の積層体であるため、各層の界面のところで亀裂の伝播が食い止められ、これが本発明の A g 被覆素材の優れた曲げ加工性に寄与しているものと考えられる。

30

【0066】

以上説明した優れた耐熱密着性及び曲げ加工性は、A g 層 1 及び A g 層 2 を 1 層ずつ、合計 2 層の積層体としたのでは発揮されず、効果の発揮には 3 層以上、好ましくは 4 層以上の積層体とすることが必要である。

40

【0067】

以上説明した A g 皮膜における A g 層 1 及び 2 の、素材（下地層）との位置関係を含めた積層構造の具体例を挙げると、以下のとおりである。

素材（下地層）－ A g 層 1 － A g 層 2 － A g 層 1 － A g 層 2

素材（下地層）－ A g 層 2 － A g 層 1 － A g 層 2 － A g 層 1

A g 被覆素材の最表層が、前記 A g 層 2 で構成されていることが好ましい。

【0068】

A g 層 1 と A g 層 2 の厚さの比には限定は無いが、 $0.5 \leq (\text{A g 層 1 厚さ} / \text{A g 層 2 厚さ}) \leq 5.0$ であるのが好ましい。

50

【0069】

<他の層>

本発明のA g被覆素材の実施の形態は、以上説明した素材及びA g皮膜を有しており、更に目的に応じて他の層を有していてもよい。

【0070】

例えば、特に素材がCu又はCu合金で構成される場合には、素材中のCuや合金成分がA g皮膜に拡散して耐熱性が劣化することを防止するため、素材とA g皮膜の間にNi（ニッケル）からなる下地層が形成されていることが望ましい。下地層の厚みは特に限定されないが、その機能発揮とコストの観点から、0.3～2 μmであることが好ましく、0.5～1.5 μmであることがより好ましい。

10

【0071】

例えば、後述するA g被覆素材の製造方法によりA g被覆素材を製造する場合には、素材又は下地とA g皮膜の間に、A gからなる非常に薄い中間層が形成されていてもよい。

【0072】

<A g被覆素材のビッカース硬さ>

本発明のA g被覆素材のビッカース硬さは、好ましくは98以上であり、より好ましくは100以上である（単位：kgf/mm²）。なお、硬さがあまりに高いと曲げ加工性に悪影響する場合があるので、ビッカース硬さは135以下であることが好ましい。

【0073】

なお、A g被覆素材のビッカース硬さは、A g被覆素材の表面について求めたビッカース硬さであり、前記表面とは、A g被覆素材の、A g皮膜が形成されている箇所の表面のことである。ビッカース硬さの測定方法の詳細は、実施例にて後述する。

20

【0074】

<A g皮膜中のA g層1及び2の確認方法>

本発明のA g被覆素材において、A g皮膜が以上説明した構成（結晶粒径、優先配向面など）を備えていることは、例えば以下の方法により確認することができる。

【0075】

まず、3層以上の構成のA g皮膜であることは、A g被覆素材の表面に垂直な断面試料を作成し、この試料を走査型顕微鏡や走査イオン顕微鏡などにより観察することで確認することができる。A g層1はA g層2と比べて結晶粒径が小さいため、結晶粒径の大小で区別することができる。

30

【0076】

また、A g被覆材の表面をX線回折法（XRD）又はEBSD（Electron Back Scatter Diffraction Pattern）解析法によりA g皮膜の最表層の優先配向面を求めることができる。次に、最表層を公知の方法（例えば研磨やミリング、スパッタ、エッチングなど）により除去し、上から2番目の層について、同様に優先配向面を求める。これを繰り返すことで、本発明で規定するA g層1及び2の3層以上の構成のA g皮膜であることを確認することができる。

【0077】

[A g被覆素材の製造方法]

次に、本発明のA g被覆素材の製造方法の実施の形態について説明する。

【0078】

当該製造方法では、素材上に、平均結晶粒径が3倍以上異なるA g層を交互に少なくとも3層積層してA g皮膜を形成することを特徴とする。前記A g層を4層以上積層して前記A g皮膜を形成するのが好ましい。

【0079】

また、素材上に、平均結晶粒径の小さいA gからなるA g層1とA g層1よりも平均結晶粒径が3倍以上大きいA gからなるA g層2を交互に形成して、3層以上のA g層で構成されるA g皮膜を形成する製造方法であることが好ましい。更にはA g層1の優先配向面を{111}面とし、A g層2の優先配向面を{100}面とするA g被覆素材を形成

50

するのが好ましい。素材は、本発明のA g被覆素材の実施の形態について上記で説明したのと同様である。

【0080】

< A g皮膜 >

前記の通り、A g皮膜はA g層1とA g層2が交互に積層してなる、3層以上のA g層で構成される。A g層1及び2については、本発明のA g被覆素材の実施の形態について上記で説明したのと同様である。以下では、A g層1及び2の形成方法について説明する。なおA g皮膜の形成の前に、必要に応じて下地層が形成された素材を前処理（電解脱脂や酸洗等）してもよい。

【0081】

（A g層1の形成）

A g層1は、公知の方法（例えば特許文献1に開示された方法）により形成することができる。A g層1の形成方法としては、素材、下地層又はA g層2との密着性、及び製造コストの観点から、めっきが好ましい。

【0082】

より具体的には、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A gめっき液1を用いて、液温10～35℃、電流密度3～15 A/dm²の条件で、（素材、下地層又はA g層2に対して）電気めっきを行うことでA g層1を形成することが好ましい。前記A gめっき液1は、80～130 g/L（好ましくは80～110 g/L）の銀と、60～160 g/L（好ましくは70～160 g/L）のシアン化カリウムと、50～80 mg/L（好ましくは55～70 mg/L）のセレンを含む水溶液である。（なお、シアン化銀カリウムとセレンシアン酸カリウムは電離するとシアンイオンとカリウムイオンを生じるが、これらは前記シアン化カリウムの濃度を含めない。）このようにセレン濃度の高いA gめっき液を用いて電気めっきを行うと、優先配向面が{111}面の銀層を好適に形成することができる。また、優先配向面が{111}面の銀層を好適に形成する観点から、この電気めっきは、前記A gめっき液1中のシアン化カリウムの濃度と電流密度の積が840 g・A/L・dm²以下となる条件で行うことが好ましく、同様な観点で、前記積が250 g・A/L・dm²以上となる条件で行うことが好ましい。

【0083】

また、上記A gめっき液1を、74～203 g/Lのシアン化銀カリウムと70～160 g/Lのシアン化カリウムと73～128 mg/Lのセレンシアン酸カリウムを含む水溶液からなるA gめっき液としてもよい。

【0084】

（A g層2の形成）

A g層2は、公知の方法（例えば特許文献2に開示された方法）により形成することができる。A g層2の形成方法としては、素材、下地層又はA g層1との密着性、及び製造コストの観点から、めっきが好ましい。

【0085】

より具体的には、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銀めっき液2を用いて、液温10～40℃、電流密度3～10 A/dm²の条件で、（素材、下地層又はA g層1に対して）電気めっきを行うことでA g層2を形成することが好ましい。前記銀めっき液2は、80～110 g/Lの銀と、70～160 g/Lのシアン化カリウムと、1～15 mg/Lのセレンを含有する水溶液である。（なお、シアン化銀カリウムとセレンシアン酸カリウムは電離するとシアンイオンとカリウムイオンを生じるが、これらは前記シアン化カリウムの濃度を含めない。）このように少量のセレンを含むA gめっき液を用いて電気めっきを行うと、優先配向面が{100}面の銀層を好適に形成することができる。

【0086】

また、上記A gめっき液1を、74～203 g/Lのシアン化銀カリウムと70～16

0 g / L のシアン化カリウムと 3 ~ 30 mg / L のセレンシアン酸カリウムを含む水溶液からなる Ag めっき液としてもよい。

【0087】

(平均結晶粒径)

上記のような具体的な Ag 層 1 及び Ag 層 2 の製造方法により、素材上に、平均結晶粒径の小さい Ag からなる Ag 層 1 と Ag 層 1 よりも平均結晶粒径の大きい Ag からなる Ag 層 2 を交互に形成して、3 層以上の Ag 層で構成される Ag 皮膜を形成する製造方法を提供することができる。このとき Ag 層 1 の平均結晶粒径を D1、Ag 層 2 の平均結晶粒径を D2 としたときに、 $D2 / D1 \geq 3$ である。

【0088】

また、Ag 層 1 の平均結晶粒径（エリア平均粒径）が 0.2 μm 以下、Ag 層 2 の平均結晶粒径（エリア平均粒径）が 0.3 μm 以上とする Ag 被覆素材の製造方法を提供することができる。

【0089】

また、前記 Ag 層 1 の厚さを 0.5 ~ 5 μm とすることが好ましく、前記 Ag 層 2 の厚さを 0.5 ~ 5 μm とすることが好ましい。

【0090】

(Ag ストライクめっき)

素材又は下地層上に Ag 皮膜を形成する前に、Ag ストライクめっきにより非常に薄い中間層を形成して、素材又は下地層と Ag 皮膜との密着性を高めることが好ましい。

【0091】

<他の層>

Ag 被覆素材の実施の形態の説明で上述した通り、本発明においては、素材及び Ag 皮膜以外に他の層（ニッケルからなる下地層等）を形成してもよい。

【0092】

素材上にニッケルからなる下地層を形成する場合、この下地層の形成方法としては公知の方法を特に制限なく採用可能であり、素材との密着性及びコストの観点から、電気めっきによる方法が好ましい。

【0093】

また、製造される Ag 被覆素材において耐摩耗性を重視する場合は、最表層として Ag 層 1（形成方法は上記と同様）を形成することが好ましく、曲げ加工性を重視する場合は、最表層として Ag 層 2（形成方法は上記と同様）を形成することが好ましい。

【0094】

[端子部品]

以上説明した本発明の Ag 被覆素材の実施の形態、及び Ag 被覆素材の製造方法の実施の形態により製造された Ag 被覆素材は、耐熱密着性、曲げ加工性及び耐摩耗性に優れることから、接点や端子部品の構成材料として好適である。

【0095】

本発明の技術的範囲は上述した実施の形態に限定されるものではなく、発明の構成要件やその組み合わせによって得られる特定の効果を導き出せる範囲において、種々の変更や改良を加えた形態も含む。

【0096】

例えば、本実施形態では、Ag 皮膜は、前記素材に近い側から Ag 層 1 及び Ag 層 2 が交互に 2 層ずつ積層された Ag 層を有する場合を例示した。その一方、平均結晶粒径の異なる Ag 層が交互に積層されていれば少なくとも 3 層積層しても構わない。例えば、素材に近い側から Ag 層 1、Ag 層 2、Ag 層 1 と積層してもよいし、Ag 層 2、Ag 層 1、Ag 層 2 と積層してもよい。また、Ag 皮膜は、4 層以上の Ag 層を有してもよい。例えば、素材に近い側から Ag 層 1、Ag 層 2、Ag 層 1、Ag 層 2、Ag 層 1、Ag 層 2 と積層してもよいし、Ag 層 2、Ag 層 1、Ag 層 2、Ag 層 1、Ag 層 2、Ag 層 1 と積層してもよい。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0097】

次に実施例を示し、本発明について具体的に説明する。本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下に記載のない内容は、本実施形態で述べた内容と同様とする。

【0098】

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

【0099】

[実施例1]

(前処理：電解脱脂と酸洗)

まず、素材（被めっき材）として67mm×50mm×0.3mmの純銅（C1020）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5Vで30秒間電解脱脂を行い、15秒間水洗した後、3%硫酸水溶液中で15秒間酸洗し、15秒間水洗した。

【0100】

(Niめっき)

次に、25g/Lの塩化ニッケルと35g/Lのホウ酸と540g/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ニッケルめっき液中において、前処理した被めっき材を陰極とし、SKニッケル電極板を陽極として、マグネチックスターラにより500rpmで攪拌しながら、液温55℃で電流密度7A/dm²の条件で、厚さが1μmになるまで電気めっき（ニッケルめっき）を行ってニッケルからなる下地層を形成した後、15秒間水洗した。

【0101】

(Agストライクめっき)

次に、3g/Lのシアン化銀カリウムと90g/Lのシアン化カリウムを含む水溶液からなるAgストライクめっき液中において、下地層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で攪拌しながら液温18℃、電流密度2A/dm²の条件で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。

【0102】

(Agめっき工程A)

次に、175g/Lのシアン化銀カリウム（KAg(CN)₂）（銀の濃度は95g/L）と、95g/Lのシアン化カリウム（KCN）と、55mg/LのSe（セレン）を含む水溶液からなるAgめっき液中において、Agストライクめっきされた被めっき材を陰極とし、純度99.99質量%以上のAgからなるAg電極板を陽極として、スターラにより500rpmで攪拌しながら液温18℃で電流密度5A/dm²の条件でAgめっき皮膜の厚さが1.25μmになるまで電気めっき（Agめっき）を行い、15秒間水洗し、エアガンによる風圧で乾燥して、1層目のAgめっき皮膜（層）が形成された被めっき材を得た。なお、本願明細書中においてこのAgめっき工程を「Agめっき工程A」という。なお、Agめっき液中のSeは、セレンシアン酸カリウムの添加により供給された。

【0103】

(結晶配向性の評価)

このようにして得られた1層目のAgめっき皮膜の表面についてX線回折分析装置（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、Kβフィルター法により評価した。走査範囲2θを5～120deg、走査速度50deg/minで走査して得られたX線回折パターンから、Agめっき皮膜の111回折ピーク、200回折ピーク、220回折ピーク及び311回折ピークの各々の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る値（補正強度）を求めた。こ

10

20

30

40

50

の補正強度が最も強いX線回折ピークに対応する結晶面を、上記1層目のAgめっき皮膜の優先配向面とした。その結果、優先配向面は{111}面であった。

【0104】

(Agめっき工程B)

次に、175g/Lのシアン化銀カリウム($\text{KAg}(\text{CN})_2$) (銀の濃度は95g/L)と、95g/Lのシアン化カリウム(KCN)と、6mg/LのSe(セレン)を含む水溶液からなる銀めっき液中において、前記1層目のAgめっき皮膜が形成された被めっき材を陰極とし、純度99.99質量%以上のAgからなるAg電極板を陽極として、スターラにより500rpmで攪拌しながら液温18℃で電流密度5A/dm²の条件でAgめっき皮膜の厚さが1.25μmになるまで電気めっき(Ag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、2層目のAgめっき皮膜(層)が形成された被めっき材を得た。

10

【0105】

なお、本願明細書中においてこのAgめっき工程を「Agめっき工程B」という。Agめっき液中のSeは、セレンシアン酸カリウムの添加により供給された。

【0106】

また、後述する比較例2で同様の条件で作製されるAgめっき皮膜のX線回折による評価の結果より、本工程の2層目のAgめっき皮膜の優先配向面は{100}面となる。

【0107】

(Agめっき工程A(2回目))

次に、前記2層目のAgめっき皮膜が形成された試料を被めっき材とし、前記「Agめっき工程A」と同様に電気めっき(Agめっき)を行った後、15秒間水洗し、3層目のAgめっき皮膜が形成された被めっき材を得た。

20

【0108】

(Agめっき工程B(2回目))

次に、前記3層目のAgめっき皮膜が形成された試料を被めっき材とし、前記「Agめっき工程B」と同様に電気めっき(Ag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、4層目のAgめっき皮膜が形成された被めっき材(すなわちAg被覆素材)を得た。

【0109】

このようにして、各層の厚さが1.25μm、合計厚さが5μmの4層のAgめっき皮膜が形成されたAg被覆素材を得た。また、これらAgめっき層のAgの純度(濃度)はいずれも99.9質量%以上であった。

30

【0110】

このAg被覆素材について、各Ag層の断面の結晶粒径、曲げ加工性、耐熱密着性、ビッカース硬さ、接触抵抗、耐摩耗性を評価した。

【0111】

図1は、実施例1のAg被覆素材の断面のSIM(走査イオン顕微鏡)像を示す写真である。

図1に示すように、下から、素材、Niめっき層、Agめっき工程Aによる1層目のAgめっき皮膜、Agめっき工程Bによる2層目のAgめっき皮膜、Agめっき工程Aによる3層目のAgめっき皮膜、Agめっき工程Bによる4層目のAgめっき皮膜が確認される。Agストライクめっき層は薄いため、図1では視認困難である。

40

【0112】

(結晶粒径)

Ag被覆素材を切断してその断面をEBSD解析におけるArea Fraction法で平均結晶粒径(エリア平均粒径)を測定した。

詳しくは、以下の通りである。

Ag被覆素材を切断した断面を、クロスセクションポリッシャー(日本電子株式会社製のIB-09010CP)によりミリング処理して鏡面とした。この断面について、電子

50

線後方散乱回折 (Electron Back Scatter Diffraction (EBSD)) 分析装置 (株式会社TSLソリューションズ製のOIM Analysis) を備えたフィールドエミッションオージェマイクロプローブ (日本電子株式会社製のJAMP-9500F) を使用して、加速電圧15 kV、倍率20000倍、測定視野5.0 $\mu\text{m} \times 10.0 \mu\text{m}$ 、ステップサイズ20 nmとしてEBSD測定を行った。

この測定結果から、データ収集用ソフト (株式会社TSLソリューションズ製のOIM-DC) とデータ解析用ソフト (株式会社TSLソリューションズ製のOIM) を用いて、逆極点図 (Inverse Pole Figure (IPF)) マップを作成した。

このIPFマップに基づいて、上記のデータ解析用ソフトにより解析された信頼性指数 (Confidence Index (CI) 値) が0.1以下である測定点を除き、隣接するピクセル間の結晶方位差が5°以上である境界を結晶粒界とみなして、上記のデータ解析用ソフトによりArea Fraction法に基づいて、平均結晶粒径 (エリア平均粒径) を算出した。

その結果、平均結晶粒径 (エリア平均粒径) の値は、基材に近い側から第1層では0.080 μm 、第2層では0.420 μm 、第3層では0.080 μm 、第4層では0.563 μm であった。すなわち隣接するAgめっきの層の平均結晶粒径の比は3以上であった。

【0113】

(曲げ加工性)

Ag被覆素材の曲げ加工性は、JIS Z2248のVブロック法に準じて、Ag被覆素材を素材の圧延方向に対して垂直方向に曲げ半径 $R = 1.0 \text{ mm}$ 及び $R = 0.5 \text{ mm}$ の2水準で90度に折り曲げた後、その折り曲げた箇所を顕微鏡 (キーエンス社製のデジタルマイクロスコープVHX-1000) により500倍に拡大して観察し、曲げ部 (山折り部) の素地 (Niめっき又はCu素材) の露出の有無によって評価した。なお、曲げ半径 R は、Ag被覆素材に押し当てて折り曲げる押し子の湾曲部の半径であり、曲げ半径 R を板厚 t で除した値 R/t はそれぞれ3.3 ($R = 1.0$ の場合)、1.67 ($R = 0.5$ の場合)である。

【0114】

その結果、いずれの曲げ半径で折り曲げた場合においても素地の露出は観察されず、曲げ加工性が良好であった。

【0115】

(耐熱密着性)

このAg被覆素材から2枚の試験片 (50 mm $\times$ 10 mm) を切り出して、一方の試験片を平板状試験片とするとともに、他方の試験片をエンボス加工 (内側 $R = 1.5 \text{ mm}$ の半球状の打ち出し加工) してエンボス付き試験片 (圧子) とし、平板状試験片にエンボス付き試験片の凸部を接触させた後、ゼムクリップ (TANOSEEゼムクリップ 大 サイズ28 mm、形式 TG-2G) により両者を挟んで固定し、200°Cの恒温槽 (アズワン株式会社製恒温槽OF-450) に入れて120時間保持した後に取り出し、ゼムクリップを外して、二つの試験片を分離した。このような試験片を3組作製して評価した。

【0116】

この分離した平板状試験片及びエンボス付き試験片の接触していた部分を、顕微鏡 (株式会社キーエンス製形状解析レーザ顕微鏡VK-X150) を使用して、対物レンズ $\times 50$ で観察し、3組中いずれか1組の試験片において下地層であるNiめっき層の露出が観察された場合 (すなわちAgめっきの剥離が観察された場合) をNG、3組全て下地層が観察されない場合をGoodと判定した。Niめっき層の露出の有無がわかりにくい場合は、EPMA (電子プローブマイクロアナライザー) で確認することができる。

【0117】

上記評価の結果、3組の試験片は全てGoodであり、耐熱密着性は良好であった。

【0118】

なお、実施例1に限り200°Cで1000時間保持する条件でも耐熱密着性を評価した

10

20

30

40

50

が、3組の試験片は全てGoodであり、耐熱密着性は良好であった。

【0119】

(ビッカース硬さ)

Ag被覆素材の表面のビッカース硬さHVは、微小硬さ試験機（株式会社ミットヨ製のHM-221）を使用し、測定荷重10gfを下降時間3秒、保持時間10秒、上昇時間3秒として圧痕を形成し、JIS Z2244に準じて測定した。その結果、ビッカース硬さHVは110であった。ビッカース硬さHVが98以上であれば、良好な耐摩耗性が期待される。

【0120】

(接触抵抗)

Ag被覆素材から2枚の試験片を切り出して、一方の試験片を平板状試験片とするとともに、他方の試験片をエンボス加工（内側R=1.5mmの半球状の打ち出し加工）してエンボス付き試験片（圧子）とし、平板状試験片にエンボス付き試験片の凸部を荷重5Nで接触させ、測定電流を10mAとし、株式会社山崎精機研究所製の精密摺動試験機CRS-G2050-DWA型を用いて接触抵抗値を測定した。その結果、接触抵抗は0.4mΩであった。

【0121】

(耐摩耗性)

Ag被覆素材から2枚の試験片を切り出して、一方の試験片を平板状試験片とするとともに、他方の試験片をエンボス加工（内側R=1.5mmの半球状の打ち出し加工）してエンボス付き試験片（圧子）とし、平板状試験片にエンボス付き試験片の凸部を荷重5Nで接触させ、株式会社山崎精機研究所製の精密摺動試験機CRS-G2050-DWA型を用いて、摺動速度1.67mm/s、摺動距離5mmで往復摺動させ、摺動回数10回終了後ごとに銅素地が露出の有無を確認し、銅素地が露出するまでの回数を測定した。その結果、80回の往復摺動動作後まで銅素地が露出せず、耐摩耗性は良好であった。

【0122】

[実施例2]

Agめっき工程Aにおいて厚さ2.5μmのAgめっき層を形成し、Agめっき工程Bにおいて厚さ2.5μmのAgめっき層を形成して、合計厚さ10μmのAgめっき皮膜を形成した以外は、実施例1と同様の製造方法で4層のAgめっきからなるAg被覆素材を作製した。また、これらAgめっき層のAgの純度（濃度）はいずれも99.9質量%以上であった。

また、実施例1と同様に、隣接するAgめっきの層の平均結晶粒径の比は3以上であった。

【0123】

このAgめっき材について、実施例1と同様に曲げ加工性の評価を行った。その結果、曲げ半径Rが1.0mmにおいて素地の露出は観察されず曲げ加工性は良好であった。また、曲げ半径を0.5mmとした条件においては素地の露出が確認された。

【0124】

また、実施例1と同様に耐熱密着性を評価したところ、3組の試験片は全てGoodであり、良好であった。

【0125】

[実施例3]

素材側から1層目としてAgめっき工程Aにおいて厚さ1μmのAgめっき層を形成し、2層目としてAgめっき工程Bにおいて厚さ1μmのAgめっき層を形成して、3層目としてAgめっき工程Aにおいて厚さ1μmのAgめっき層を形成し、4層目としてAgめっき工程Bにおいて厚さ2μmのAgめっき層を形成して、Agめっき層合計厚さ5μmのAgめっき皮膜を形成した以外は、実施例1と同様の製造方法で4層のAgめっきからなるAg被覆素材を作製した。また、これらAgめっき層のAgの純度（濃度）はいずれも99.9質量%以上であった。

また、実施例1と同様に、隣接するAgめっきの層の平均結晶粒径の比は3以上であった。

10

20

30

40

50

【0126】

このAgめっき材について、実施例1と同様に曲げ加工性の評価を行った。その結果、曲げ半径Rが1.0mmにおいて素地の露出は観察されず曲げ加工性は良好であった。また、曲げ半径を0.5mmとした条件においては素地の露出が確認された。

【0127】

また、実施例1と同様に耐熱密着性を評価したところ、3組の試験片は全てGoodであり、良好であった。

【0128】

[比較例1]

1層目のAgめっき層を（「Agめっき工程A」によって）厚さが5μmとなるように形成し、2層目、3層目及び4層目のAgめっき層の形成を行わなかった以外は実施例1と同様の方法でAg被覆素材の作製を行った。すなわちAg皮膜は1層目のみの単層である。

10

【0129】

このAg被覆素材の表面を実施例1の結晶配向性の評価と同様の方法で評価したところ、優先配向面は{111}面であった。

【0130】

このAgめっき材について、実施例1と同様に曲げ加工性、耐熱密着性、ビッカース硬さ、接触抵抗、耐摩耗性の評価を行った。その結果、曲げ加工性は曲げ半径Rが1.0mm、0.5mmのどちらも素地の露出が確認され曲げ加工性が悪く、耐熱密着性はNGであった。また、ビッカース硬さHVは140、接触抵抗は0.6mΩ、耐摩耗性は80回の往復摺動動作後まで銅素地が露出せず、耐摩耗性は良好であった。

20

【0131】

[比較例2]

1層目のAgめっき層を「Agめっき工程B」によって厚さが5μmとなるように形成し、2層目、3層目及び4層目のAgめっき層の形成を行わなかった以外は実施例1と同様の方法でAgめっき材の作製を行った。すなわちAg皮膜は1層目のみの単層である。

【0132】

このAg被覆素材の表面を実施例1の結晶配向性の評価と同様の方法で評価したところ、優先配向面は{100}面であった。

30

【0133】

このAg被覆素材について、実施例1と同様に曲げ加工性、耐熱密着性、ビッカース硬さ、接触抵抗、耐摩耗性の評価を行った。その結果、曲げ加工性は曲げ半径Rが1.0mmの条件では素地の露出が確認されず良好であった。0.5mmの条件では素地の露出が確認された。また、耐熱密着性はNGであった。また、ビッカース硬さHVは90、接触抵抗は0.2mΩ、耐摩耗性は50回の往復摺動動作後に銅素地が露出し、耐摩耗性は劣っていた。

【0134】

[比較例3]

Agストライクめっきの後に、115g/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、32mg/LのSe（セレン）を含む水溶液からなるAgめっき液中において、Agストライクめっきされた被めっき材を陰極とし、純度99.99質量%以上のAgからなるAg電極板を陽極として、スターラにより500rpmで攪拌しながら液温30℃において電流密度2A/dm²の条件でAgめっき皮膜の厚さが5μmになるまで電気めっき（Agめっき）を行い、15秒間水洗し、エアガンによる風圧で乾燥し、1層目のAgめっき層を得、2層目、3層目及び4層目のAgめっき層の形成を行わなかった以外は実施例1と同様の方法でAg被覆素材の作製を行った。すなわちAg皮膜は1層目のみの単層である。

40

【0135】

なお、本願明細書中においてこの1層目のAgめっき層の形成工程を「Agめっき工程

50

C」という。

【0136】

このAg被覆素材の表面を実施例1の結晶配向性の評価と同様の方法で評価したところ、優先配向面は{110}面であった。

【0137】

このAg被覆素材について、実施例1と同様に曲げ加工性、耐熱密着性、ビッカース硬さの評価を行った。その結果、曲げ加工性は曲げ半径Rが1.0mm、0.5mmのどちらも素地の露出が確認され曲げ加工性が悪く、また、耐熱密着性はNGであった。また、ビッカース硬さHVは110であった。

【0138】

〔比較例4〕

1層目のAgめっき層を「Agめっき工程B」によって厚さが2.5μmとなるように形成し、2層目のAgめっき層を「Agめっき工程A」によって厚さが2.5μmとなるように形成し、3層目及び4層目のAgめっき層の形成を行わなかった以外は実施例1と同様の方法でAg被覆素材の作製を行った。すなわちAg皮膜は2層のAgめっき層からなる。

【0139】

このAg被覆素材について、実施例1と同様に曲げ加工性、耐熱密着性の評価を行った。その結果、曲げ加工性は曲げ半径Rが1.0mmの条件では素地の露出が確認されず良好であった。曲げ半径Rが0.5mmの条件では素地の露出が確認された。また、耐熱密着性はNGであった。

【0140】

〔比較例5〕

1層目のAgめっき層を「Agめっき工程A」によって厚さが2.5μmとなるように形成し、2層目のAgめっき層を「Agめっき工程B」によって厚さが2.5μmとなるように形成し、3層目及び4層目のAgめっき層の形成を行わなかった以外は実施例1と同様の方法でAg被覆素材の作製を行った。すなわちAg皮膜は2層のAgめっき層からなる。

【0141】

このAg被覆素材について、実施例1と同様に曲げ加工性、耐熱密着性の評価を行った。その結果、曲げ加工性は曲げ半径Rが1.0mmの条件では素地の露出が確認されず良好であった。曲げ半径Rが0.5mmの条件では素地の露出が確認された。また、耐熱密着性はNGであった。

【0142】

〔比較例6〕

1層目のAgめっき層を「Agめっき工程C」によって厚さが2.5μmとなるように形成し、2層目のAgめっき層を「Agめっき工程B」によって厚さが2.5μmとなるように形成し、3層目及び4層目のAgめっき皮膜の形成を行わなかった以外は実施例1と同様の方法でAg被覆素材の作製を行った。すなわちAg皮膜は2層のAgめっき層からなる。

【0143】

このAg被覆素材について、実施例1と同様に曲げ加工性、耐熱密着性の評価を行った。その結果、曲げ加工性は曲げ半径Rが1.0mmの条件では素地の露出が確認されず良好であった。曲げ半径Rが0.5mmの条件では素地の露出が確認された。また、耐熱密着性はNGであった。

【0144】

〔比較例7〕

1層目のAgめっき層を「Agめっき工程B」によって厚さが2.5μmとなるように形成し、2層目のAgめっき層を「Agめっき工程C」によって厚さが2.5μmとなるように形成し、3層目及び4層目のAgめっき層の形成を行わなかった以外は実施例1と

10

20

30

40

50

同様の方法でA g被覆素材の作製を行った。すなわちA g皮膜は2層のA gめっき層からなる。

【0145】

このA g被覆素材について、実施例1と同様に曲げ加工性、耐熱密着性の評価を行った。その結果、曲げ加工性は曲げ半径Rが1.0 mmの条件では素地の露出が確認されず良好であった。曲げ半径Rが0.5 mmの条件では素地の露出が確認された。また、耐熱密着性はNGであった。

【0146】

〔比較例8〕

1層目のA gめっき層を「A gめっき工程C」によって厚さが2.5 μm となるように形成し、2層目のA gめっき層を「A gめっき工程A」によって厚さが2.5 μm となるように形成し、3層目及び4層目のA gめっき層の形成を行わなかった以外は実施例1と同様の方法でA g被覆素材の作製を行った。すなわちA g皮膜は2層のA gめっき層からなる。

10

【0147】

このA g被覆素材について、実施例1と同様に曲げ加工性、耐熱密着性の評価を行った。その結果、曲げ加工性は曲げ半径Rが1.0 mm、0.5 mmのどちらも素地の露出が確認され曲げ加工性が悪く、また、耐熱密着性はNGであった。

【0148】

〔比較例9〕

1層目のA gめっき層を「A gめっき工程A」によって厚さが2.5 μm となるように形成し、2層目のA gめっき層を「A gめっき工程C」によって厚さが2.5 μm となるように形成し、3層目及び4層目のA gめっき層の形成を行わなかった以外は実施例1と同様の方法でA g被覆素材の作製を行った。すなわちA g皮膜は2層のA gめっき層からなる。

20

【0149】

このA g被覆素材について、実施例1と同様に曲げ加工性、耐熱密着性の評価を行った。その結果、曲げ加工性は曲げ半径Rが1.0 mm、0.5 mmのどちらも素地の露出が確認され曲げ加工性が悪く、また、耐熱密着性はNGであった。

【0150】

〔比較例10〕

1層目のA gめっき層を「A gめっき工程C」によって形成し、2層目のA gめっき層を「A gめっき工程B」によって形成し、3層目のA gめっき層を「A gめっき工程C」によって形成し、4層目のA gめっき層を「A gめっき工程B」によって形成した以外は実施例1と同様の方法でA g被覆素材の作製を行った。すなわちA g皮膜は4層のA gめっき層からなり、各層のA gめっき層の厚さは1.25 μm で、全A gめっき皮膜の合計の厚さは5 μm である。

30

【0151】

このA g被覆素材の平均結晶粒径（エリア平均粒径）を実施例1と同様に測定した結果、基材に近い側から第1層は0.213 μm 、第2層は0.265 μm 、第3層は0.119 μm 、第4層は0.251 μm であった。すなわち、隣接する各層平均結晶粒径の比は3未満であった。

40

【0152】

このA g被覆素材について、実施例1と同様に曲げ加工性、耐熱密着性の評価を行った。その結果、曲げ加工性は曲げ半径Rが1.0 mm、0.5 mmのどちらも素地の露出が確認され曲げ加工性が悪く、また、耐熱密着性はNGであった。

【0153】

また、比較例1～10のA gめっき層のA gの純度（濃度）はいずれも99.9質量%以上であった。

【0154】

50

これらの実施例及び比較例の A g 被覆素材の製造条件及び特性を表 1 に示す。

【 0 1 5 5 】

【表 1】

	A g めっき皮膜構成				評価		
	1 層目 (素材側) 厚さ 優先配向面	2 層目 厚さ 優先配向面	3 層目 厚さ 優先配向面	4 層目 厚さ 優先配向面	曲げ加工性	耐摩耗性	耐熱密着性
					R=1.0	回	2 0 0 °C × 1 2 0 h
実施例 1	1.25 μ m { 1 1 1 }	1.25 μ m { 1 0 0 }	1.25 μ m { 1 1 1 }	1.25 μ m { 1 0 0 }	Good	80	G o o d
実施例 2	2.5 μ m { 1 1 1 }	2.5 μ m { 1 0 0 }	2.5 μ m { 1 1 1 }	2.5 μ m { 1 0 0 }	Good	—	G o o d
実施例 3	1 μ m { 1 1 1 }	1 μ m { 1 0 0 }	1 μ m { 1 1 1 }	2 μ m { 1 0 0 }	Good	—	G o o d
比較例 1	5 μ m { 1 1 1 }	—	—	—	N G	80	N G
比較例 2	5 μ m { 1 0 0 }	—	—	—	Good	50	N G
比較例 3	5 μ m { 1 1 0 }	—	—	—	N G	—	N G
比較例 4	2.5 μ m { 1 0 0 }	2.5 μ m { 1 1 1 }	—	—	Good	—	N G
比較例 5	2.5 μ m { 1 1 1 }	2.5 μ m { 1 0 0 }	—	—	Good	—	N G
比較例 6	2.5 μ m { 1 1 0 }	2.5 μ m { 1 0 0 }	—	—	Good	—	N G
比較例 7	2.5 μ m { 1 0 0 }	2.5 μ m { 1 1 0 }	—	—	Good	—	N G
比較例 8	2.5 μ m { 1 1 0 }	2.5 μ m { 1 1 1 }	—	—	N G	—	N G
比較例 9	2.5 μ m { 1 1 1 }	2.5 μ m { 1 1 0 }	—	—	N G	—	N G
比較例 1 0	1.25 μ m { 1 1 0 }	1.25 μ m { 1 0 0 }	1.25 μ m { 1 1 0 }	1.25 μ m { 1 0 0 }	N G	—	N G

【 0 1 5 6 】

表 1 からわかるように、実施例 1 で製造した A g 被覆素材は、曲げ加工性、耐摩耗性及び耐熱密着性が良好である。

10

20

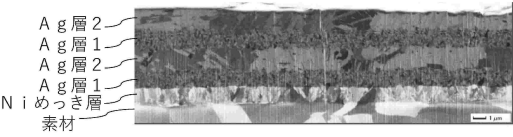
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

DOWAメタルテック株式会社内

審査官 太田 一平

- (56)参考文献 特開2015-165483 (JP, A)
特開2008-169408 (JP, A)
特開2013-189680 (JP, A)
特開2010-222617 (JP, A)
特開2014-181391 (JP, A)
国際公開第2016/121312 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C25D 5/10
C25D 5/12
C25D 3/46
C25D 3/64