

明 細 書

発明の名称：銀被覆材及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、銀被覆材及びその製造方法に関し、詳しくは、コネクタ、スイッチ、端子及び電子部品接点部品として好適な銀被覆材に関する。

背景技術

[0002] 電子機器用接続部品であるコネクタやスイッチには、黄銅やリン青銅の表面に銅やニッケルの下地めっきを施し、さらにその上に銀めっきを施した材料が多く使用される。銀は電気および熱の良導体であるために、銀は上記のようにコネクタやスイッチまたはリードフレームなどのめっきとして用いられる。

[0003] 近年、携帯電話やリモコンに用いられているスイッチは、繰り返しのスイッチング動作の回数が多く、短期間に多くのスイッチング動作を繰り返すことにより、銀めっきが削れて接触抵抗が上がることが知られている。

このような現象を防止するために、従来は、銀めっきの膜厚を厚くすることで対応していたが、電子部品へのコストダウンの要求は年々厳しくなっており、銀めっきを薄膜化した製品仕様が増加している。そこで、銀めっきの耐摩耗性向上の検討が急務となっている。

一般的に、被膜の硬度を上げることが、耐摩耗性向上に有効であり、銀にSb等の硬化剤を添加して、被膜硬度を上げる試みが行われているが、逆に被膜が脆くなり、耐摩耗性が劣化する。

[0004] また、特許文献1には、銅もしくは銅合金、または鉄もしくは鉄合金からなる導電性基材上に、ニッケル、ニッケル合金、コバルト、コバルト合金のいずれかからなる下地層、銅もしくは銅合金、スズもしくはスズ合金のいずれかからなる中間層、および銀もしくは銀合金からなる最表層を順に積層し、前記中間層と最表層の間に、第2の中間層として中間酸化物層が存在する可動接点部品用銀被覆材が開示されている。中間酸化物層は中間層の金属酸

化物の層であり、前記中間層と最表層の間に中間酸化物層を存在させることで、中間層成分が表面に拡散し表面層中で酸化物になるのを阻止し、接触抵抗の上昇を防ぐ効果があり、更に表面の銀層の剥離を抑制する効果があるとしている。前記中間酸化物層は、最表層を形成した後、温度250℃の大気中で5～60分加熱することにより形成している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-49041号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、例えば、スイッチングが繰り返し行われる条件下で長期間使用されるスイッチの可動接点及び／又は固定接点として用いても、表面の銀又は銀合金層が削れることがなく、更に接触抵抗が上昇することがない、耐摩耗性に優れた銀被覆材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

[0007] 本発明者らは鋭意検討を行った結果、導電性基材上に、少なくとも銀もしくは銀合金からなる層を最表層としてめっきにより形成し、特定の加熱条件で加熱処理することにより上記課題が解決されることを見出し、本発明に至った。

[0008] 即ち、本発明は以下のとおりである。

(1) 導電性基材上に、少なくとも銀もしくは銀合金からなる層を最表層として有する銀被覆材であって、耐摩耗試験における被膜削れ量が40mg未満であり、かつ初期の接触抵抗、及び下記条件で摺動摩耗試験を行った後の接触抵抗が10mΩ未満であることを特徴とする銀被覆材。

摺動摩耗試験条件：

〔荷重〕 1.6N

〔摺動範囲〕 0.2mm

〔摺動速度〕 1 mm / s

〔回数〕 5 万回

(2) 前記耐摩耗試験における被膜削れ量が 30 mg 未満であることを特徴とする前記 (1) に記載の銀被覆材。

(3) 前記耐摩耗試験が、JIS H 8682 に準拠し、荷重 500 gf (削れ面積 12 mm × 31 mm)、#1500 エメリー研磨紙、200 往復の条件で行ったことを特徴とする前記 (1) 又は (2) に記載の銀被覆材。

(4) 前記少なくとも銀もしくは銀合金からなる層に、銀もしくは銀合金からなる柱状構造結晶が含まれることを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれか一項に記載の銀被覆材。

(5) 前記少なくとも銀もしくは銀合金からなる層の、銀もしくは銀合金の結晶の平均結晶粒径が 0.2 μm 以上 0.5 μm 以下であることを特徴とする前記 (1) ~ (4) のいずれか一項に記載の銀被覆材。

(6) 導電性基材上に、少なくとも銀もしくは銀合金からなる層を最表層として有する銀被覆材であって、前記銀もしくは銀合金からなる層がめっきにより形成され、200 ~ 500℃で 1 ~ 299 秒間熱処理されてなることを特徴とする銀被覆材。

(7) 前記少なくとも銀もしくは銀合金からなる層に、銀もしくは銀合金からなる柱状構造結晶が含まれることを特徴とする前記 (6) に記載の銀被覆材。

(8) 前記少なくとも銀もしくは銀合金からなる層の、銀もしくは銀合金の結晶の平均結晶粒径が 0.2 μm 以上 0.5 μm 以下であることを特徴とする前記 (6) 又は (7) に記載の銀被覆材。

(9) 前記熱処理が 250 ~ 450℃で 1 ~ 59 秒間であることを特徴とする前記 (6) ~ (8) のいずれか一項に記載の銀被覆材。

(10) 前記熱処理が 270 ~ 450℃で 1 ~ 30 秒間であることを特徴とする前記 (6) ~ (9) のいずれか一項に記載の銀被覆材。

(11) 前記熱処理が 300 ~ 450℃で 1 ~ 10 秒間であることを特徴と

する前記（６）～（１０）のいずれか一項に記載の銀被覆材。

（１２）スイッチの可動接点及び／又は固定接点として、前記（１）～（１１）のいずれか一項に記載の銀被覆材を用いたことを特徴とするスイッチ。

（１３）前記（１）～（１１）のいずれか一項に記載の、導電性基材上に、少なくとも銀もしくは銀合金からなる層を最表層として有する銀被覆材の製造方法であって、前記銀もしくは銀合金からなる層をめっきにより形成し、 $200\sim500^{\circ}\text{C}$ で $1\sim299$ 秒間熱処理する工程を有することを特徴とする銀被覆材の製造方法。

（１４）前記熱処理が $250\sim450^{\circ}\text{C}$ で $1\sim59$ 秒間であることを特徴とする前記（１３）に記載の銀被覆材の製造方法。

（１５）前記熱処理が $270\sim450^{\circ}\text{C}$ で $1\sim30$ 秒間であることを特徴とする前記（１３）又は（１４）に記載の銀被覆材の製造方法。

（１６）前記熱処理が $300\sim450^{\circ}\text{C}$ で $1\sim10$ 秒間であることを特徴とする前記（１３）～（１５）のいずれか一項に記載の銀被覆材の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によると、例えば、スイッチングが繰り返し行われる条件下で長期間使用されるスイッチの可動接点及び／又は固定接点として用いても、表面の銀又は銀合金層が削れることがなく、更に接触抵抗が上昇することがない、耐摩耗性に優れた銀被覆材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例１の銀被覆材の断面ＳＩＭ像写真である。

[図2]比較例１の銀被覆材の断面ＳＩＭ像写真である。

[図3]比較例３の銀被覆材の断面ＳＩＭ像写真である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の銀被覆材は、導電性基材上に、少なくとも銀もしくは銀合金からなる層を最表層として有する銀被覆材であって、耐摩耗試験における被膜削れ量が 40mg 未満であり、かつ初期の接触抵抗、及び下記条件で摺動摩耗試験を行った後の接触抵抗が $10\text{m}\Omega$ 未満であることを特徴とする。

摺動摩耗試験条件：

〔荷重〕 1.6 N

〔摺動範囲〕 0.2 mm

〔摺動速度〕 1 mm/s

〔回数〕 5 万回

また、本発明の銀被覆材は、導電性基材上に、少なくとも銀もしくは銀合金からなる層を最表層として有する銀被覆材であって、前記銀もしくは銀合金からなる層がめっきにより形成され、200～500℃で1～299秒間熱処理されてなることを特徴とする。

[0012] 前記導電性基材としては、導電性、ばね特性、耐久性等を有する材料であり、本発明においては銅または銅合金、鉄または鉄合金からなることが好ましい。好ましく用いられる銅合金としては、青銅、リン青銅、黄銅、チタン銅、銅ニッケルシリコン（コルソン）合金、ベリリウム銅等が挙げられる。好ましく用いられる鉄合金としては、ステンレス鋼（SUS）、42アロイ等が挙げられる。

[0013] 前記銀もしくは銀合金からなる最表層における銀合金としては、Ag-Sn合金、Ag-Cu合金、Ag-In合金、Ag-Se合金等が接点特性として良好であり、好適に用いることが出来る。銀合金は銀の含有量が50質量%を超えるものが好ましい。

前記銀もしくは銀合金からなる最表層は、公知の銀めっき液又は銀合金めっき液を用いてめっきにより形成される。めっき液としては、特に制限はないが、シアンを錯体としためっき液が好ましい。前記シアンを錯体としためっき液を用いためっきの前に銀ストライクめっきを行ってもよい。銀もしくは銀合金からなる最表層をめっきにより形成することにより低コストで簡便に形成することができる。

最表層の厚さは0.05～5 μmが好ましく、より好ましくは0.1～2 μm、さらに好ましくは0.2～2 μmである。

[0014] 本発明の銀被覆材は、基材と、銀もしくは銀合金からなる最表層の間に、

下地層を有していても良い。下地層としては、Niめっき層、銅めっき層、コバルトめっき層が挙げられる。これらは公知のめっき液、及びめっき条件にて形成することができる。

下地Niめっき層を形成するめっき液としては、スルファミン浴が好ましい。

下地銅めっき層を形成するめっき液としては、シアン銅浴が好ましい。

本発明の銀被覆材は、導電性基材上に銀もしくは銀合金からなる最表層を有しているもの、及び導電性基材と、銀もしくは銀合金からなる最表層の間に、下地層として銅めっき層またはNiめっき層を有しているものが好ましい。

[0015] 本発明の銀被覆材は、最表層が形成された後、200～500℃で1～299秒間熱処理されてなる。上記温度範囲の低い温度では処理時間を長くし、高い温度では処理時間を短くすることが好ましい。生産性の観点から、250～450℃で1～59秒間熱処理されてなることが好ましく、270～450℃で1～30秒間熱処理されることがより好ましく、300～450℃で1～10秒間熱処理されることが特に好ましい。

[0016] 本条件範囲で熱処理を行うと、最表層の球状の銀もしくは銀合金の結晶粒子が成長し平均結晶粒径が0.2 μm 以上に大きくなり、かつめっき厚さ方向に柱状になることにより、最表層が銀もしくは銀合金からなる柱状構造結晶を含む。その結果、表面の耐摩耗性が大きく向上することが判った。前記最表層は平均結晶粒径が0.2 μm 以上0.5 μm 以下であり、且つ柱状構造結晶を含むことがより好ましい。本条件より、温度が低い場合及び／または時間が短い場合は、結晶が成長せず、耐摩耗性の向上はみられなかった。逆に、本条件より、温度が高い場合及び／または時間が長い場合は、結晶は成長するので耐摩耗性の向上はみられるが、平均結晶粒径が0.5 μm を超え、めっき厚さ方向に対して横長となり層状となると、めっき厚さ方向に柱状の柱状構造結晶を含む場合ほど顕著な耐摩耗性の向上はみられなかった。上記結晶粒子の形状は、熱処理しためっき基板をFIB（集束イオンビーム

）加工した後、めっき厚さ方向の断面S I M像により観察した。

[0017] また、銀は酸化し難いことから、本条件範囲の熱処理では接触抵抗が上昇することは無いが、本条件より、熱処理の温度が高い場合及び／または熱処理時間が長い場合は、表面酸化により初期接触抵抗が上昇する。

前記熱処理は、最表層の銀の結晶粒子を成長させ、柱状とすることを目的としており、酸化物層の形成を目的とするものではないので、不活性ガス雰囲気中で熱処理をしてもよい。しかし、大気中で熱処理することが容易であり、好ましい。

熱処理するための加熱方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ホットプレートまたは熱風循環式オーブンなどを用いて行うことができる。

[0018] 従って、上記銀もしくは銀合金からなる層を最表層として有する銀被覆材は、前記熱処理により、耐摩耗試験における被膜削れ量が40mg未満であり、かつ初期の接触抵抗、及び下記条件で摺動摩耗試験を行った後の接触抵抗が10mΩ未満となる。

摺動摩耗試験条件：

〔荷重〕 1.6N

〔摺動範囲〕 0.2mm

〔摺動速度〕 1mm/s

〔回数〕 5万回

前記耐摩耗試験における被膜削れ量は30mg未満であることがより好ましい。前記被膜削れ量は、熱処理条件により30mg未満とすることができる。

前記耐摩耗試験は、J I S H 8682に準拠し、荷重500gf（削れ面積12mm×31mm）、#1500エメリー研磨紙、200往復の条件で行った。

[0019] 本発明の銀被覆材は、上述のように耐剥離性、耐摩耗性に優れ、接触抵抗は上昇しないので、電子機器用接続部品であるコネクタやスイッチに好適に

用いることができる。特に、携帯電話やリモコンスイッチに用いられているスイッチの可動接点及び／又は固定接点として、例えばタクトイルスイッチとして好適に用いることができ、スイッチングが繰り返し行われる条件下で長期間使用されても、表面の銀又は銀合金層が削れることがなく、また接触抵抗が上昇することがない。

実施例

[0020] 次に、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

[0021] 実施例 1

リン青銅（C 5 2 1 0，25 mm×20 mm×0.2 mm t）に、銀ストライクめっきを0.05 μ m、高シアン銀浴による銀めっきを0.4 μ m順に行なっためっき基板を供試材とした。

上記めっき基板を表1の実施例1の条件で、大気中でホットプレートを用い熱処理した。熱処理温度は、ホットプレート上に設置しためっき基板の温度を熱電対で計測した温度である。

[0022] 実施例 2 および 実施例 3

リン青銅（C 5 2 1 0，25 mm×20 mm×0.2 mm t）に、シアン銅浴による銅めっきを3 μ m、銀ストライクめっきを0.05 μ m、高シアン銀浴による銀めっきを0.4 μ m順に行なっためっき基板を供試材とした。

上記めっき基板を表1の実施例2および実施例3の条件で、大気中でホットプレートを用い熱処理した。

[0023] 実施例 4

リン青銅（C 5 2 1 0，25 mm×20 mm×0.2 mm t）に、スルファミン酸浴によるニッケルめっきを3 μ m、銀ストライクめっきを0.05 μ m、高シアン銀浴による銀めっきを0.4 μ m順に行なっためっき基板を供試材とした。

上記めっき基板を表1の実施例4の条件で、大気中でホットプレートを用

い熱処理した。

[0024] 実施例 5

実施例 2 において、熱処理条件を表 1 に記載の条件に変更し、窒素雰囲気中（酸素濃度＜1％）で加熱した以外は、実施例 2 と同様にして熱処理しためっき基板を得た。

[0025] 実施例 6

実施例 4 において、熱処理条件を表 1 に記載の条件に変更した以外は、実施例 4 と同様にして熱処理しためっき基板を得た。

[0026] 実施例 7

実施例 2 において、熱処理条件を表 1 に記載の条件に変更した以外は、実施例 2 と同様にして熱処理しためっき基板を得た。

[0027] 実施例 8

実施例 4 において、熱処理条件を表 1 に記載の条件に変更した以外は、実施例 4 と同様にして熱処理しためっき基板を得た。

[0028] 比較例 1

実施例 4 において、熱処理を行わなかった以外は実施例 4 と同様にしてめっき基板を得た。

[0029] 比較例 2

実施例 2 において、熱処理条件を表 1 に記載の条件に変更した以外は、実施例 2 と同様にして熱処理しためっき基板を得た。

[0030] 比較例 3

実施例 1 において、熱処理条件を表 1 に記載の条件に変更した以外は、実施例 1 と同様にして熱処理しためっき基板を得た。

[0031] 比較例 4 ～比較例 6

実施例 4 において、熱処理条件を表 1 に記載の条件に変更した以外は、実施例 4 と同様にして熱処理しためっき基板を得た。

[0032] 熱処理しためっき基板に対し、耐摩耗試験を行った。耐摩耗試験は J I S H 8 6 8 2 記載の方法に準拠し、スガ摩耗試験機（N U S - I S O 3）を用

い、荷重500gf（削れ面積 12mm×31mm）、#1500エメリー研磨紙、200往復の条件で実施した。

評価基準：

○：耐摩耗試験での被膜削れ量が30mg未満

△：耐摩耗試験での被膜削れ量が30mg以上40mg未満

×：耐摩耗試験での被膜削れ量が40mg以上

[0033] 熱処理しためっき基板をFIB加工した後、断面SIM像で平均結晶粒径と結晶の形状を確認した（SIIナノテクノロジー製SMI3050SEを使用）。

平均結晶粒径の測定は、JIS H 0501に準じて、上記断面SIM像から切断法により算出した。

評価基準：

小： 平均結晶粒径 < 0.2μm

中： 0.2μm ≤ 平均結晶粒径 ≤ 0.5μm

大： 平均結晶粒径 > 0.5μm

上記実施例1、比較例1、及び比較例3のめっき基板の断面SIM像をそれぞれ図1～図3に示す。

実施例1のめっき基板は、図1に示すように、銀めっき層は銀の柱状構造結晶を含んでいる。このような形状を「柱状」とした。比較例1のめっき基板は、図2に示すように銀めっき層の銀粒子は丸くなっている。このような形状を「丸」とした。また、比較例3のめっき基板は、図3に示すように銀の結晶は横長となっている。このような形状を「横長」とした。

[0034] 熱処理しためっき基板に対し、初期の接触抵抗、及び以下の条件で摺動摩耗試験を行った後の接触抵抗を測定した。

接触抵抗測定条件：

装置：山崎式接点シミュレータCRS-1

条件：接点荷重10g（Auプローブ）、摺動距離1mm

摺動摩耗試験条件：

装置：山崎精機研究所製 CRS-G2050-JNS

条件：〔荷重〕 1.6 N

〔摺動範囲〕 0.2 mm

〔摺動速度〕 1 mm/s

〔回数〕 5 万回

[0035] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
下地銅めっき		無	有	有	無	有	無	有	無
下地Niめっき		無	無	無	有	無	有	無	有
熱処理 条件	熱処理温度	200°C	250°C	270°C	300°C	350°C	350°C	450°C	500°C
	熱処理時間	299s	59s	30s	10s	5s	5s	1s	1s
評価 結果	耐摩耗性	△	△	○	○	○	○	○	○
	結晶粒径	中	中	中	中	中	中	中	中
	結晶形状	柱状	柱状	柱状	柱状	柱状	柱状	柱状	柱状
	初期接触抵抗	<10mΩ	<10mΩ	<10mΩ	<10mΩ	<10mΩ	<10mΩ	<10mΩ	<10mΩ
	試験後接触抵抗	<10mΩ	<10mΩ	<10mΩ	<10mΩ	<10mΩ	<10mΩ	<10mΩ	<10mΩ

※実施例 5 の熱処理は窒素雰囲気中(酸素濃度<1%)

[0036] [表2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
下地銅めっき		無	有	無	無	無	無
下地Niめっき		有	無	無	有	有	有
熱処理 条件	熱処理温度	熱処理 なし	150°C	250°C	300°C	350°C	550°C
	熱処理時間		600s	600s	350s	320s	1s
評価 結果	耐摩耗性	×	×	△	△	△	×
	結晶粒径	小	小	大	大	大	大
	結晶形状	丸	丸	横長	横長	横長	横長
	初期接触抵抗	<10mΩ	<10mΩ	20mΩ	30mΩ	30mΩ	20mΩ
	試験後接触抵抗	>100mΩ	>100mΩ	>100mΩ	>100mΩ	>100mΩ	>100mΩ

請求の範囲

[請求項1] 導電性基材上に、少なくとも銀もしくは銀合金からなる層を最表層として有する銀被覆材であって、耐摩耗試験における被膜削れ量が40 mg未満であり、かつ初期の接触抵抗、及び下記条件で摺動摩耗試験を行った後の接触抵抗が10 mΩ未満であることを特徴とする銀被覆材。

摺動摩耗試験条件：

〔荷重〕 1.6 N

〔摺動範囲〕 0.2 mm

〔摺動速度〕 1 mm/s

〔回数〕 5万回

[請求項2] 前記耐摩耗試験における被膜削れ量が30 mg未満であることを特徴とする請求項1に記載の銀被覆材。

[請求項3] 前記耐摩耗試験が、JIS H 8682に準拠し、荷重500 gf（削れ面積12 mm×31 mm）、#1500エメリー研磨紙、200往復の条件で行ったことを特徴とする請求項1又は2に記載の銀被覆材。

[請求項4] 前記少なくとも銀もしくは銀合金からなる層に、銀もしくは銀合金からなる柱状構造結晶が含まれることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の銀被覆材。

[請求項5] 前記少なくとも銀もしくは銀合金からなる層の、銀もしくは銀合金の結晶の平均結晶粒径が0.2 μm以上0.5 μm以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の銀被覆材。

[請求項6] 導電性基材上に、少なくとも銀もしくは銀合金からなる層を最表層として有する銀被覆材であって、前記銀もしくは銀合金からなる層がめっきにより形成され、200～500℃で1～299秒間熱処理されてなることを特徴とする銀被覆材。

[請求項7] 前記少なくとも銀もしくは銀合金からなる層に、銀もしくは銀合金

からなる柱状構造結晶が含まれることを特徴とする請求項6に記載の銀被覆材。

[請求項8] 前記少なくとも銀もしくは銀合金からなる層の、銀もしくは銀合金の結晶の平均結晶粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項6又は7に記載の銀被覆材。

[請求項9] 前記熱処理が $250\sim 450^{\circ}\text{C}$ で1～59秒間であることを特徴とする請求項6～8のいずれか一項に記載の銀被覆材。

[請求項10] 前記熱処理が $270\sim 450^{\circ}\text{C}$ で1～30秒間であることを特徴とする請求項6～9のいずれか一項に記載の銀被覆材。

[請求項11] 前記熱処理が $300\sim 450^{\circ}\text{C}$ で1～10秒間であることを特徴とする請求項6～10のいずれか一項に記載の銀被覆材。

[請求項12] スイッチの可動接点及び／又は固定接点として、請求項1～11のいずれか一項に記載の銀被覆材を用いたことを特徴とするスイッチ。

[請求項13] 請求項1～11のいずれか一項に記載の、導電性基材上に、少なくとも銀もしくは銀合金からなる層を最表層として有する銀被覆材の製造方法であって、前記銀もしくは銀合金からなる層をめっきにより形成し、 $200\sim 500^{\circ}\text{C}$ で1～299秒間熱処理する工程を有することを特徴とする銀被覆材の製造方法。

[請求項14] 前記熱処理が $250\sim 450^{\circ}\text{C}$ で1～59秒間であることを特徴とする請求項13に記載の銀被覆材の製造方法。

[請求項15] 前記熱処理が $270\sim 450^{\circ}\text{C}$ で1～30秒間であることを特徴とする請求項13又は14に記載の銀被覆材の製造方法。

[請求項16] 前記熱処理が $300\sim 450^{\circ}\text{C}$ で1～10秒間であることを特徴とする請求項13～15のいずれか一項に記載の銀被覆材の製造方法。