



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104046847 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 17

(21) 申请号 201410085402. 6

(22) 申请日 2014. 03. 10

(30) 优先权数据

2013-051866 2013. 03. 14 JP

2014-000375 2014. 01. 06 JP

(71) 申请人 精工电子有限公司

地址 日本千叶县

(72) 发明人 小西未英 岸松雄 新轮隆

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51) Int. Cl.

G22C 19/03 (2006. 01)

G22F 1/10 (2006. 01)

G04B 1/10 (2006. 01)

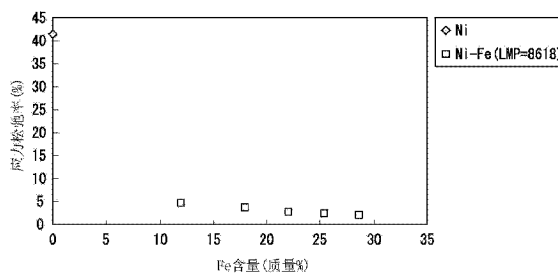
权利要求书1页 说明书14页 附图10页

(54) 发明名称

金属结构体、金属结构体的制造方法、弹簧部件、钟表用计时器耦合杆和钟表

(57) 摘要

本发明涉及金属结构体、金属结构体的制造方法、弹簧部件、钟表用计时器耦合杆和钟表。金属结构体以质量 % 计包含 :10% 至 30% 的 Fe ; 0. 005% 至 0. 2% 的 S ; 和由 Ni 和不可避免的杂质构成的余量, 其中所述金属结构体的最大晶粒尺寸是 500nm 以下。



1. 一种金属结构体,所述金属结构体以质量 % 计包含:
Fe :10% 至 30% ;
S :0.005% 至 0.2% ;和
由 Ni 和不可避免的杂质构成的余量,
其中,所述金属结构体的最大晶粒尺寸是 500nm 以下。
2. 如权利要求 1 所述的金属结构体,其中,所述金属结构体的晶格常数是 3.535Å 至 3.56Å。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的金属结构体,其中,所述金属结构体的应力松弛率是 10% 以下。
4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的金属结构体,其中,所述金属结构体的屈服应力是 1500MPa 以上,并且所述金属结构体的杨氏模量是 150GPa 以上。
5. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的金属结构体,其中,所述金属结构体的维氏硬度是 Hv580 以上。
6. 一种金属结构体的制造方法,所述方法包括:
通过电铸形成所述金属结构体,所述金属结构体以质量 % 计包含:
Fe :10% 至 30% ;
S :0.005% 至 0.2% ;和
由 Ni 和不可避免的杂质构成的余量,并且
在热处理温度为 140°C 至 350°C 并且纳逊 - 米勒参数为 7500 至 9500 的条件下对所述金属结构体进行热处理。
7. 如权利要求 6 所述的金属结构体的制造方法,其中,所述热处理温度大于或等于 140°C 并且小于 275°C。
8. 一种弹簧部件,其由如权利要求 1 至 5 中任一项所述的金属结构体形成。
9. 一种钟表用计时器耦合杆,其由权利要求 8 所述的弹簧部件形成。
10. 一种钟表,所述钟表利用权利要求 8 所述的弹簧部件作为其组装部件。
11. 一种钟表,所述钟表利用权利要求 9 所述的钟表用计时器耦合杆作为其组装部件。

金属结构体、金属结构体的制造方法、弹簧部件、钟表用计时器耦合杆和钟表

技术领域

[0001] 本发明涉及金属结构体、金属结构体的制造方法、弹簧部件、钟表用计时器耦合杆和钟表。

[0002] 本发明要求于 2013 年 3 月 14 日递交的日本专利申请第 2013-051866 号和于 2014 年 1 月 6 日递交的日本专利申请第 2014-000375 号的优先权,这两件申请的内容以参考方式并入本文。

背景技术

[0003] 现有技术中,有大量小尺寸机械部件(如齿轮和弹簧)安装在作为小尺寸精密仪器的机械钟表上。

[0004] 现有技术中,这些种类的机械部件主要通过如冲压等机械加工来制造。然而,近年来,已经采取了利用电铸(electroforming)制造这些机械部件的方法。这是因为在电铸中,加工公差小于机械加工,即使对于复杂的外形,也能精确地进行制造。因此,在制造精细精密机械部件的情况下,电铸是特别合适的方法。

[0005] 作为以高尺寸精度制造小尺寸部件的方法,例如公开了其中结合光刻法(Lithographie)和电镀法(Galvanofornung)的 LIGA 技术(例如,非专利文献 1)。

[0006] 此处,在构成机械钟表的小尺寸机械部件中,诸如计时器耦合杆弹簧等部件具有弹簧功能(下文中,称为“弹簧部件”)。在该弹簧部件中,需要优异的疲劳性和高强度来改善与其它部件之间的优异连结性。另外,由于弹簧部件通过反复负荷和去负荷来控制与其它部件的连接,因此需要在去负荷过程中恢复原始形状的性质。换言之,弹簧部件需要能够减小在去负荷之后作为变形保持的永久应变量的性质,即,耐应力松弛性。

[0007] [现有技术文献]

[0008] [非专利文献]

[0009] [非专利文献 1]Journal of the Surface Finishing Society of Japan, 第 55 卷(2004), 第 4 期,226-231 页。

发明内容

[0010] [技术问题]

[0011] 近年来,Ni 已被广泛用作代表性的电铸材料,由 Ni 构成的结构体已被用于弹簧部件。

[0012] 然后,本发明人已经研究了通过 Ni 电铸制造的弹簧部件的耐应力松弛性。根据该研究,本发明人已经发现即使在小于或等于屈服应力的负载(即,弹性形变区域中的负载)时,也难以获得优异的耐应力松弛性。即,本发明人已经发现通过 Ni 电铸制造的弹簧部件具有下述问题,即,即使当弹簧单元在长时间变形后去负载,弹簧部件也不返回到原始形状。另外,在利用这些弹簧部件的器件中,存在可能发生故障的问题。

[0013] 在考虑上述情况下做出了本发明,本发明的目的是提供具有高精度并且能够抑制应力松弛率的金属结构体、金属结构体的制造方法、弹簧部件、钟表用计时器耦合杆和钟表。

[0014] [技术手段]

[0015] 本发明人已经进行了充分的研究来解决上述问题,并且本发明人已经发现当利用 Ni-Fe 合金电铸进行制造并且优化电铸后的热处理条件、特别是热处理温度和热处理时间时,可以大大降低应力松弛率。

[0016] 另外,本发明人已经发现当优化热处理条件时,抑制了晶粒的粗化,从而可改善机械性质,如杨氏模量、屈服应力和维氏硬度。

[0017] 根据以上发现已经完成了本发明,本发明的要点如下。

[0018] [1] 根据本发明一个方面的金属结构体,所述金属结构体以质量%计包含:Fe:10%至30%;S:0.005%至0.2%;和由Ni和不可避免的杂质构成的余量;其中,所述金属结构体的最大晶粒尺寸是500nm以下。

[0019] [2] 如[1]所述的金属结构体,所述金属结构体的晶格常数可以是 3.535\AA 至 3.56\AA 。

[0020] [3] 如[1]或[2]所述的金属结构体,所述金属结构体的应力松弛率可以是10%以下。

[0021] [4] 如[1]至[3]中任一项所述的金属结构体,所述金属结构体的屈服应力可以是1500MPa以上,并且所述金属结构体的杨氏模量可以是150GPa以上。

[0022] [5] 如[1]至[4]中任一项所述的金属结构体,所述金属结构体的维氏硬度可以是Hv580以上。

[0023] [6] 根据本发明另一方面的金属结构体制造方法,所述方法包括:通过电铸形成所述金属结构体,所述金属结构体以质量%计包含:Fe:10%至30%;S:0.005%至0.2%;和由Ni和不可避免的杂质构成的余量;并在热处理温度为 140°C 至 350°C 并且纳逊-米勒参数为7500至9500的条件下对所述金属结构体进行热处理。

[0024] [7] 如[6]所述的金属结构体的制造方法,所述热处理温度可以大于或等于 140°C 并且小于 275°C 。

[0025] [8] 根据本发明又一方面的弹簧部件,所述弹簧部件由如[1]至[5]中任一项所述的金属结构体形成。

[0026] [9] 根据本发明再一方面的钟表用计时器耦合杆,所述钟表用计时器耦合杆由[8]所述的弹簧部件形成。

[0027] [10]. 根据本发明再一方面的钟表,所述钟表利用[8]所述的弹簧部件作为其组装部件。

[0028] [11]. 根据本发明再一方面的钟表,所述钟表利用[9]所述的钟表用计时器耦合杆作为其组装部件。

[0029] [有益效果]

[0030] 根据本发明,电铸之后通过限定热处理条件、特别是纳逊-米勒参数可以提供能够大大降低应力松弛率的金属结构体。

[0031] 另外,当优化热处理条件条件时,与现有技术的Ni-电铸相比抑制了晶粒的粗化,

由此可改善机械性质,如杨氏模量、屈服应力和维氏硬度。

[0032] 另外,根据本发明的金属结构体的制造方法,高精度小尺寸部件的制造技术可应用于弹簧部件,由此也改善采用高精度部件的装置(例如,钟表)的精度。另外,由于本发明的金属结构体的制造方法采用了电铸,金属结构体在形状方面的设计可以更为灵活。因此,该方法使得不能通过现有技术材料实现的机构或小型化成为可能。

附图说明

[0033] 图 1 是图示金属结构体中 Fe 含量与应力松弛率之间关系的图。

[0034] 图 2 是图示金属结构体中 Fe 含量(质量%)与晶格常数(\AA)之间关系的图。

[0035] 图 3 是图示金属结构体中晶格常数(\AA)与应力松弛率(%)之间关系的图。

[0036] 图 4 是图示金属结构体的制造方法的流程图(金属结构体的示意性截面图)。

[0037] 图 5A 是电铸装置的示意性构造图。

[0038] 图 5B 是电铸装置的示意性构造图。

[0039] 图 6 是图示实施例中 LMP 与应力松弛率之间关系的图。

[0040] 图 7 是图示实施例中 LMP 与杨氏模量之间关系的图。

[0041] 图 8 是图示实施例中 LMP 与屈服应力之间关系的图。

[0042] 图 9 是图示实施例中 LMP 与维氏硬度之间关系的图。

[0043] 图 10 是图示实施例中 LMP 与最大晶粒尺寸之间关系的图。

[0044] 图 11 是表 1 中条件 1、2、5 和 8 的 X 射线衍射图。

[0045] 图 12 是图示 LMP 与从图 11 中 X 射线衍射图获得的晶格常数之间关系的图。

[0046] 图 13 是图示 LMP 与从图 11 中 X 射线衍射图获得的(111)平面的半峰全宽之间关系的图。

[0047] 图 14 是图示 LMP 与从图 11 中 X 射线衍射图获得的(200)平面的半峰全宽之间关系的图。

具体实施方式

[0048] 下文中,将描述本发明的实施方式。

[0049] (金属结构体)

[0050] 首先,将描述本发明的金属结构体。

[0051] 本发明的金属结构体以质量%计包含:10%至30%的Fe、0.005%至0.2%的S和由Ni和不可避免的杂质构成的余量,其中,所述金属结构体的最大晶粒尺寸是500nm以下。

[0052] 另外,金属结构体的晶格常数优选为 3.535 \AA 至 3.56 \AA ,以减少应力松弛率。另外,有效的是,热处理后的金属结构体的晶格常数为经电铸的晶格常数的99.95%以下,以进一步增加减少应力松弛率的效果。

[0053] 下文中,将描述实施方式中金属结构体的构造。

[0054] (以质量%计10%至30%的Fe)

[0055] 根据本发明人的研究,本发明人已经发现当金属结构体的Fe含量为10%至30%时,可以降低金属结构体的应力松弛率。

[0056] 下文中,将描述该研究的详情、研究结果和 Fe 对应力松弛率的降低机制。

[0057] 图 1 显示了图示金属结构体中 Fe 含量(以质量%计)与应力松弛率之间关系的图。该图中, Ni 电铸的数据点表示下表 1 中“条件 0”的结果, Ni-Fe 电铸的数据点表示使用其中 Fe 含量在电铸后的热处理温度为 250°C、热处理时间为 3 小时并且纳逊-米勒参数(LMP)为 8618 时改变的金属结构体的结果。

[0058] 另外,可通过符合 JIS B27122006 的“Method of stress relaxation test for the plates for springs(弹簧用板的应力松弛测试方法)”的以下表达式(2)获得应力松弛率。对于测试条件,在设定为 80°C 的恒温浴中,可对 48 小时期间的形变施加恒定位移量。后文将描述 LMP 的详情。

[0059] 应力松弛率 (%) = $(\delta t / \delta 0) \times 100 \cdots (2)$

[0060] 另外,在表达式(2)中, $\delta 0$ 表示初始应变(mm), δt 表示释放负载后的保留的永久应变(mm)。

[0061] 从表达式(2)中可看出,永久应变越大(恢复力越小),则应力松弛率变得越高,因此耐应力松弛性变差。

[0062] 从图 1 可以看出,在现有技术的 Ni 电铸情况下,应力松弛率表现出超过 40% 的较高值。相反,在 Ni-Fe 电铸的情况下,可以看到应力松弛率随着 Fe 含量的增加而下降,因此可以抑制应力松弛率至 10% 以下。

[0063] 如上所述,在本实施方式的金属结构体中,Fe 含量设为 10% 至 30%(以质量%计)。另外,以质量%计,Fe 含量优选为 15% 以上,更优选 20% 以上,以便进一步降低应力松弛率。另外,当 Fe 含量的上限为 30%(以质量%计)时,可以显示出充分降低应力松弛率的效果。然而,从生产率和应力松弛率降低效果的饱和性的角度而言,上限可以为 28% 以下,以质量计。

[0064] 下文中,将描述通过添加 Fe 降低应力松弛率的机制。

[0065] 对于现有技术中 Ni 电铸的情况,本发明人已经考虑到,通过即使在小于或等于屈服应力的低负载下也保留为永久应变而造成的形状缺陷以及应力松弛率的增加,其原因在于晶界中产生的晶格缺陷的形变(滑动)。另外,根据研究,本发明人已经发现早期阶段中应力松弛的发生受晶粒内晶格缺陷等而不是晶粒间晶格缺陷的影响。

[0066] 然后,本发明人已经发现滑动的产生可通过调节晶粒内原子排列和通过减少晶粒内晶格缺陷得到抑制,从而使晶粒内滑动最小化。

[0067] Ni-Fe 合金的形式是其中 Fe 固溶在 Ni 中,并且 Fe 完全固溶在 Ni 的晶格中高达约 30%(以质量%计)。在热处理前的电铸后状态下,由于固溶在 Ni 晶格中的 Fe 原子的排列是随机的(无规),因 Ni 晶格为 fcc 而产生许多滑动方向从而有助于原子移动,Fe 原子处于容易发生滑动的状态。因此,当电铸后进行热处理从而使 Fe 原子排列在规则且稳定的位置时,可以抑制滑动的产生。

[0068] 特别是,当为面心立方(fcc)晶格的 Ni 晶格中 Ni:Fe(以质量%计的比例)为 3:1 时,其中 Fe 排列在 fcc 的各顶点的状态成为了规则排列。依此方式,其中 Fe 排列在 fcc 的各顶点的状态表示,在从作为滑动平面的(111)平面观察时,原子尺寸互不相同的 Ni 原子和 Fe 原子交替排列的状态。即, Ni 原子和 Fe 原子之间产生台阶差,该台阶差规则地排列,因此可以实现不容易发生因原子移动造成的滑动的状态。即,由于其变得接近 Ni:Fe(以质

量 % 计的比例) 为 3:1 的组成, Fe 排列在 fcc 的各顶点, 滑动平面由于台阶差而变得粗糙, 因此可以防止产生塑性形变。

[0069] 另外, 上述是假设了其中当 Ni 与 Fe 之间以质量 % 计的比例为 3:1 时 Fe 排列在 fcc 的各顶点的状态变得规则, 但准确而言, 规则的排列是在 Ni 和 Fe 之间以原子 % 计的比例为 3:1 时获得的。因此, 由于 Ni 和 Fe 是具有相似原子量的元素, 可以假设以原子 % 计的比例 \approx 以质量 % 计的比例。

[0070] (S : 0.005% 至 0.2%, 以质量 % 计)

[0071] 在本实施方式的金属结构体中, 以质量 % 计含有 0.005% 至 0.2% 的 S。S 在进行电铸过程中源自电铸浴中的氨基磺酸镍四水合物、氨基磺酸亚铁五水合物、表面活性剂和初级增亮剂等。在电铸过程中, 金属离子在负极反应, 因此金属沉积。不过, 附着在负极表面的例如非金属离子和增亮剂等也被捕集在电铸材料中。因此, 包含在溶液组合物中并且通常据认为是不可避免的杂质的元素 (诸如 S、O 和 H) 发生共结晶。即, 在该实施方式中, 通过调整氨基磺酸镍四水合物、氨基磺酸亚铁五水合物和表面活性剂等组成的组成, 可以控制金属结构体中的 S 含量。

[0072] 另外, S 是杂质, 从金属结构体的性质的角度而言, 其含量越少, 则越优选。因此, S 含量的上限优选设为 0.1% (以质量 % 计)。另一方面, 当 S 含量过度减少时, 存在可造成电铸成本的增加的问题。因此, S 含量的下限优选设为 0.01 质量 % 以上。

[0073] 如上所述, 本实施方式电铸体具有包括以下的组成: 10% 至 30% 的 Fe 和 0.005% 至 0.2% 的 S (以质量 % 计) 以及由 Ni 和不可避免的杂质组成的余量。不过, 可以在不破坏本发明效果的范围内包含痕量元素。

[0074] 另外, 本实施方式的金属结构体的最大晶粒尺寸为 500nm 以下。

[0075] 最大晶粒尺寸对诸如屈服应力和维氏硬度等机械性质具有较大效果。当使最大晶粒尺寸较小时, 即, 当抑制了晶粒尺寸的粗化时, 可以降低应力松弛率并同时保持上述机械性质。为了展示这些效果, 重要的是使金属结构体的最大晶粒尺寸为 500nm 以下。另外, 金属结构体的最大晶粒尺寸更优选 400nm 以下, 进而更优选 300nm 以下。另一方面, 从具有上述效果的角度而言, 晶粒尺寸越小, 则越优选。在该实施方式中, 最大晶粒尺寸的下限没有特殊限定, 但基本上最大晶粒尺寸为 10nm 以上。

[0076] 另外, 金属结构体的晶格常数优选设定为 3.535 \AA 至 3.56 \AA , 从而减少金属结构体的应力松弛率。

[0077] 图 2 显示了图示金属结构体中 Fe 含量 (以质量 % 计) 与晶格常数(\AA) 之间关系的图。另外, 图 3 显示了图示金属结构体中晶格常数(\AA) 与应力松弛率 (%) 之间关系的图。Ni-电铸的数据点表示下表 1 中“条件 0”的结果, Ni-Fe 电铸的数据点表示当电铸后的热处理温度为 200°C 、热处理时间为 3 小时并且 LMP 为 7794 时利用其中 Fe 含量改变的金属结构体的结果。另外, 从所得到的各金属结构体的 X 射线衍射图中获得晶格常数。

[0078] 从图 2 的图中可以看出, 在通过 Ni-Fe 电铸获得的金属结构体情况下, 随着 Fe 含量的增加, 晶格常数趋于增加。据认为这是由于 Ni-Fe 合金采取了其中 Fe 固溶在 Ni 中的形式。即, 在通过 Ni-Fe 电铸获得的金属结构体情况下, 比 Ni 元素大的 Fe 元素固溶在 Ni 晶格中。因此, 据认为随着金属结构体中 Fe 含量增加, 晶格常数也增大。

[0079] 另外,根据图 3 的图,可以看出随着晶格常数的增大,应力松弛率趋于降低。

[0080] 根据以上内容,本实施方式金属结构体的晶格常数优选设为 3.535 \AA 至 3.56 \AA 。

[0081] 另外,本发明人已经对 Ni-Fe 合金(金属结构体)的晶格常数进行了另外的检测。根据该检测,本发明人发现,当接近如上所述其中 Fe 规则排列在 Ni 晶格中的状态时,相对电铸之后的状态(Fe 原子随机排列),可以使晶格常数更小。即,从 Fe 原子随机排列的状态出发,Fe 原子由于热处理而规则排列,从而认为可以使晶格常数变小。

[0082] 如上所述,在对金属结构体进行热处理时,将原子排列从其中原子排列随机的状态转变为其中原子排列规则的状态,因此其中 Fe 固溶在 Ni 晶格中的晶格状态可以稳定且坚固,结果可以降低应力松弛率。

[0083] 热处理后金属结构体的晶格常数优选为电铸之后的晶格常数的 99.95% 以下,以便具有降低应力松弛率的效果。

[0084] 下面将描述金属结构体的机械性质。

[0085] 本实施方式的金属结构体的应力松弛率优选为 10% 以下。如上所述,当金属结构体的组成设定为包含 10% 至 30% 的 Fe 和 0.005% 至 0.2% 的 S 并且最大晶粒尺寸设为 500nm 以下时,可以大大降低应力松弛率。另外,应力松弛率优选为 5% 以下。

[0086] 此外,当金属结构体的晶格常数设定为 3.535 \AA 至 3.56 \AA 并且热处理后金属结构体的晶格常数为电铸之后的晶格常数的 99.95% 以下时,可以进一步降低应力松弛率。

[0087] 另外,从确保优异的疲劳性和高强度的角度而言,本实施方式的金属结构体的屈服应力优选为 1500MPa 以上,并且杨氏模量优选为 150GPa 以上。更优选的是,屈服应力为 1600MPa 以上,并且杨氏模量为 160GPa。

[0088] 另外,本实施方式的金属结构体的维氏硬度优选为 Hv580 以上。例如,在将金属结构体应用于机械部件等的情况下,需要高强度。因此,优选的是确保金属结构体的维氏硬度为 Hv580 以上,更优选 Hv600 以上。

[0089] (金属结构体的制造方法)

[0090] 下面将描述制造上述金属结构体的方法。

[0091] 本实施方式的金属结构体的制造方法包括通过电铸形成所述金属结构体,所述金属结构体以质量%计包含:Fe:10%至30%;S:0.005%至0.2%;和由Ni和不可避免的杂质构成的余量,并在热处理温度为 140°C 至 350°C 并且纳逊-米勒参数为7500至9500的条件下对所述金属结构体进行热处理。另外,从降低应力松弛率和高强度相容的角度出发,热处理温度优选为大于或等于 140°C 并且小于 275°C 。

[0092] 下文中,将参照附图详细描述本实施方式的制造方法中的各条件。

[0093] 图 4A 显示了图示形成电铸用电极的工序的图。

[0094] 首先,如图 4A 所示,作为负极的电极 3 形成在电铸工序中的基板 2 上。

[0095] 对于基板 2,可以使用硅、石英和蓝宝石、诸如不锈钢和 Ti 等各种材料。作为电极 3 的材料,可以使用 Cu、Au、Cr 和 Ti 等。另外,当采用金属材料作为基板 2 时,可以不形成电极 3。在此情况下,基板 2 可以充当电铸用电极(负极)。

[0096] 基板 2 的厚度优选为 $100 \mu\text{m}$ 至 1mm,从而容易在后续工序中加工。另外,从确保稳定的电导和后续电铸工序中必要的最小强度的角度出发,电极 3 的厚度优选为 10nm 以上。

另一方面,当电极 3 的厚度过大时,存在因应力作用而可能发生剥离或膜形成需要时间的问题。因此,电极 3 的厚度优选为 $10\ \mu\text{m}$ 以下。

[0097] 图 4B 显示了图示形成抗蚀层 (resist) 的工序的图。

[0098] 接下来,如图 4B 所示,光致抗蚀层 4 形成于电极 3 上。光致抗蚀层 4 可以是负型或正型,可利用旋涂法或浸涂法来形成。另外,当将干膜抗蚀层用作光致抗蚀层时,可利用层压法来形成光致抗蚀层 4。

[0099] 光致抗蚀层 4 的厚度大于或等于在后续工序中形成的金属结构体 6 的厚度 (参见图 4F)。

[0100] 下文中,将描述使用负型作为光致抗蚀层的以下情况。

[0101] 图 4C 显示了图示显影 (development) 工序的图。

[0102] 接下来,如图 4C 所示,首先使用具有将在后续工序中形成的金属结构体 6 (参见图 4F) 的外部图形的光掩模 (未示出),对光致抗蚀层 4 以紫外线照射,从而使得除在后续电铸工序中可沉积电铸材料的区域外的光致抗蚀层 4 固化。随后,去除未固化的光致抗蚀层 4 (光致抗蚀层 4 的可沉积电铸材料的区域),从而形成具有图案单元 1 的电铸模具 7,图案单元 1 用于形成金属结构体 6 (参见图 4F) 的外部形状。所示出的图案单元 1 具有凹部 1a 和从凹部 1a 的底部表面凸起的柱 1b,凹部 1a 用于形成金属结构体 6 的外部形状,柱 1b 用于形成金属结构体 6 中的通孔 10a (参见图 4F)。另外,虽然未示出,但可设想在电铸模具 7 中沿矩阵方向形成多个图案单元 1。

[0103] 另外,作为本实施方式中形成电铸模具 7 的方法,参考图 4A 至图 4C 所示的形成电铸用电极至显影工序进行了描述。不过,本发明不限于此,而是可以采取已知方法作为形成电铸模具 7 的方法。

[0104] 图 4D 显示了图示电铸工序的图。

[0105] 接下来,如图 4D 所示,电铸模具 7 设置在电铸装置 20 (参见图 5A) 中以形成由曝光的电极 3 上的 Ni-Fe 合金形成的电铸材料。

[0106] 下文中,将详细描述如图 5A 和图 5B 所示的利用电铸装置 20 进行的电铸工序。

[0107] 图 5A 和图 5B 显示了电铸装置 20 的示意性结构图。

[0108] 如图 5A 所示,电铸装置 20 包括其中储备有含 Ni 离子和 Fe 离子的电铸液 W 的电铸槽 21、浸入电铸液 W 中的正极 22、和通过电互联件 23 与正极 22 和在电铸模具 7 形成的电极 (负极) 3 连接的电源单元 24。

[0109] 由于电铸材料由 Ni-Fe 合金形成,因此作为本实施方式的电铸液 W,使用含有 Ni 离子和 Fe 离子的电铸液。另外,在本实施方式中,重要的是沉积具有以下组成的电铸体:含有 10% 至 30% 的 Fe 和 0.005% 至 0.2% 的 S,由 Ni 和不可避免的杂质构成的余量。因此进行电铸液 W 的组成调整或混合以获得上述组成。

[0110] 硫酸镍、氯化镍和氨基磺酸镍等可用作 Ni 源,硫酸亚铁、氯化亚铁和氨基磺酸亚铁等可用作 Fe 源。另外,硼酸、乙酸和柠檬酸等可作为缓冲剂添加。另外,硫酸酯类表面活性剂和烷基磺酸类表面活性剂可作为防坑隙剂添加。另外,糖精钠、萘磺酸钠和对甲苯磺酰胺可作为初级增亮剂添加,并且丁炔二醇和甲醛等可作为次级增亮剂添加。另外,可以使用如抗坏血酸和异抗坏血酸等抗氧化剂,或者如丙二酸、酒石酸和琥珀酸等络合剂。

[0111] 下文中,将描述电铸浴液组合物和电铸条件的优选实例。不过,浴液组合物和条件

可以在不破坏本发明效果的范围内适当变化,即,在使得含有 10% 至 30% 的 Fe 和 0.005% 至 0.2% 的 S 的电铸体沉积的电铸溶液组合物和电铸条件范围内适当变化,并且本发明不限于以下实例。

[0112] (电铸溶液组合物)

[0113] 氨基磺酸镍四水合物:200g/L 至 300g/L

[0114] 氯化镍六水合物:2g/L 至 10g/L

[0115] 氨基磺酸亚铁五水合物:5g/L 至 50g/L

[0116] 硼酸:10g/L 至 50g/L

[0117] 表面活性剂:0.1g/L 至 10g/L

[0118] 初级增亮剂:1g/L 至 15g/L

[0119] 次级增亮剂:0.05g/L 至 5g/L

[0120] 抗氧化剂:0.1g/L 至 10g/L

[0121] pH:2 至 4

[0122] 浴温:40°C 至 60°C

[0123] (电铸条件)

[0124] 负极电流密度:1A/dm² 至 10A/dm²

[0125] 利用如上构造的电铸装置 20 进行电铸工序。

[0126] 首先,在安装到夹具 26 上的状态下,设置有电极(负极)3 的电铸模具 7 浸入到电铸槽 21 中储备的电铸液 W 中,然后允许操作电源单元 24 以在正极 22 和负极 3 之间施加电压。在此情况下,电铸液 W 中的 Ni 离子和 Fe 离子在液体中向负极 3 侧迁移,并在如图 5A 和图 5B 所示的负极 3 表面上沉积为 Ni-Fe 合金,并进一步生长,从而获得电铸体 5。在实施方式中,电铸体 5 形成在电铸模具 7 的整个主要表面上(凹部 1a 内和抗蚀层 4 的表面上)。

[0127] 沉积了厚度大于金属结构体 6 厚度的电铸体 5。即,由于凹部 1a 的深度等于金属结构体 6 的厚度,因此使 Ni-Fe 合金生长至至少电铸模具 7 的凹部 1a 被电铸体 5 埋没。不过,在后续工序中省略图 4E 所示的研磨和抛光工序的情况下,使电铸体 5 沉积至厚度与金属结构体 6 相同。

[0128] 图 4E 显示了图示研磨和抛光工序的图。上述电铸工序中所含的电铸体 5 被研磨至具有金属结构体 6 的厚度,电铸体 5 的表面抛光且精磨至具有镜面。

[0129] 接下来,如图 4E 所示,进行研磨和抛光工序。具体而言,从电铸槽 21 中取出其中形成有电铸体 5 的电铸模具 7(参见图 5A 和图 5B),研磨在电铸工序中获得的电铸体 5 从而使电铸模具 7 具有金属结构体 6 的厚度尺寸。在该实施方式中,进行研磨从而去除形成在电铸模具 7 表面上的电铸体 5(保留凹部 1a 内形成的电铸体 5)。另外,在该实施方式中,优选的是研磨电铸体 5 使其具有金属结构体 6 的厚度,并通过抛光来精磨电铸体 5 的表面至镜面。

[0130] 图 4F 显示了图示取出电铸体的工序的图。

[0131] 最后,如图 4F 所示,在取出电铸体的工序中,保留在电铸模具 7 的图案单元 1(凹部 1a)内部的电铸体 5 从电铸模具 7 取出。具体而言,移除基板 2、电极 3 和光致抗蚀层 4 从而取出电铸体 5。然而,移除方法没有特别限制,并且例如可通过蚀刻进行移除。另外,可以施加物理力来取出电铸体 5。据此,可以获得由以 Ni-Fe 合金形成的电铸体 5 构成的金属

结构体 6。

[0132] 在该实施方式中,在从电铸模具 7 中取出金属结构体 6 之后,对金属结构体 6 进行热处理。

[0133] 具体而言,所获得的金属结构体 6 在热温度为 140℃至 350℃并且纳逊-米勒参数为 7500 至 9500 的条件下进行热处理。热处理装置没有特别限制,例如可以使用在常用加热工序中使用的加热炉。另外,从防止金属结构体 6 表面氧化的角度而言,对于热处理时的气氛,热处理优选在真空或如 Ar 和 N₂ 等惰性气体中进行。

[0134] 下文中,将描述限制热处理条件的原因。

[0135] 通常,对通过电铸获得的金属结构体进行热处理来改善强度、去除残余应力和调整晶粒尺寸等。即,为了获得具有所需性质的金属结构体,重要的是优化热处理条件,特别是热处理温度和热处理时间。

[0136] 因此,本发明人已经对热处理条件进行了充分研究,所述热处理条件能够大大降低由 Ni-Fe 合金形成并通过电铸获得的金属结构体中的应力松弛率,与现有技术的 Ni 电铸相比能够抑制晶粒的粗化,并且能够改善机械性质,如杨氏模量、屈服应力和维氏硬度。因此,本发明人已经发现,为了找到热处理温度和热处理时间的合适范围,即使尝试通过热处理温度和热处理的矩阵来限定热处理温度和热处理时间各自合适的范围,所获得的应力松弛率的行为仍很复杂,因此难以仅通过热处理温度和热处理时间来优化条件。因此,本发明人已经收集了在各种热处理温度和热处理时间的条件下获得的关于应力松弛率的结果,并且发现可以以纳逊-米勒参数 (LMP) 限定所述条件。

[0137] 纳逊-米勒法是由短期测试结果估计长期性质的一种热加速测试法。另外,纳逊-米勒参数 P 可通过以下表达式 (1) 获得。另外,在表达式 (1) 中,T 表示测试温度 (K),C 表示材料常数,并且 t 表示测试时间 (小时)。

[0138]
$$P=T \times (C+\log(t)) \cdots (1)$$

[0139] 本发明人已发现当在纳逊-米勒参数 P 为 7500 至 9500 并且限定适当范围的热处理温度的条件下进行热处理时,可以大大改善包括金属结构体的应力松弛率的机械性质。

[0140] 此处,材料常数 C 随材料而不同。通常,在许多情况下金属设为 20,焊料设为 10。然而,并没有公开限定电铸材料的材料常数 C 的文献和发现等。因此,在本发明中,根据通过将 LMP 设为横轴并且将应力松弛率 (%) 设为纵轴而产生的应力松弛率的主曲线而获得材料常数 C。结果,在本发明的由 Ni-Fe 合金形成的金属结构体的情况下,当材料常数 C 设为 16 时,主曲线的匹配性充分。因此,在本发明中,通过将材料常数 C 设为 16 来计算纳逊-米勒参数 P 的表达式。

[0141] 在该实施方式中,在纳逊-米勒参数 (LMP) 为 7500 至 9500 并且热处理温度为 140℃至 350℃的条件下进行热处理。当在 LMP 为 7500 以上的条件下进行热处理时,可以降低应力松弛率,并且可改善杨氏模量和屈服应力。另一方面,当在 LMP 过大的条件下进行热处理时,存在屈服应力和维氏硬度可能劣化的问题,因此 LMP 为 9500 以下。另外,LMP 优选为 8000 至 9500,从而获得稳定的高杨氏模量。

[0142] 另外,在该实施方式的制造方法中,热处理温度为 140℃至 350℃。然而,从降低应力松弛率和高强度之间相容的角度而言,热处理温度优选设为大于或等于 140℃且小于 275℃的温度。

[0143] 本发明人已经对热处理条件和维氏硬度之间关系的进行详细研究。根据该研究，本发明人获得了以下新发现。对于通过 Ni-Fe 电铸获得的金属结构体，即使在 LMP 为 7500 至 9500 时，当处理在高温进行时，维氏硬度也趋于变差。

[0144] 下文中，将描述维氏硬度因高温热处理而下降的机制。

[0145] 如上所述，即使在相同的 LMP 条件下，当热处理温度较高时，维氏硬度也趋于下降。据认为这由硫脆性引起。

[0146] 在现有技术的 Ni 电铸中，已知通过 215°C 以上的热处理可显示出由硫脆性造成的硬度降低，因此认为硬度降低是由于微量的硫沿 Ni 的晶界扩散并与 Ni 耦合，并降低晶粒之间的粘聚力。另一方面，在 Ni-Fe 电铸中，Fe 阻断了 Ni 与 S 之间的耦合，因此认为当不在超过 275°C 的温度（高于 Ni 电铸情况）进行加热时，不会产生硫脆性。

[0147] 根据以上内容，电铸后的热处理温度优选为大于或等于 140°C 且小于 275°C。

[0148] 另外，据认为应力松弛受到晶粒中缺陷的影响，因此认为硫脆性是晶界发生的现象，不会影响应力松弛。

[0149] 本实施方式的金属结构体可通过上述制造方法制造。

[0150] 如上所述，根据本发明的金属结构体的制造方法，除了热处理温度，还要优化纳逊-米勒参数，因此可以制造能够大大降低至应力松弛率的金属结构体。

[0151] 另外，根据本发明的金属结构体，与现有技术的 Ni 电铸相比抑制了晶粒的粗化，因此可改善机械性质，如杨氏模量、屈服应力和维氏硬度。

[0152] 另外，根据本发明的金属结构体的制造方法，高精度小尺寸部件的制造技术可应用于弹簧部件，因此还可以改善利用高精度部件的装置（例如，钟表）的精确度。另外，由于本发明的金属结构体的制造方法采取了电铸，因此金属结构体可以在形状方面设计得更加灵活。因此，所述方法使得通过现有技术材料不能实现的结构或小型化成为可能。

[0153] 另外，本发明的金属结构体可应用于机械钟表的组装部件。例如，金属结构体可用作计时器机构的弹簧部件。另外，在使用金属结构体作为弹簧部件中的计时器耦合杆弹簧的情况下，弹簧单元在待命时变形，并在计时器机构使用时释放。然而，由于耐应力松弛性优异，因此部件不容易塑性变形，可以提供具有高精度的钟表。

[0154] 实施例

[0155] 接下来，将参照实施例更详细地描述本发明，但本发明不限于以下实施例中所用的条件。

[0156] 首先，根据图 4A 至图 4C 所示的方法形成电铸模具。当形成电铸模具时，采用厚度为 525 μm 的 Si 基板为基板，并采用 Au 电极为电极。

[0157] 然后，通过图 5A 和图 5B 中所示的电铸装置 20 并使用所获得的电铸模具制造由组成如表 1（表 1 中的条件 0 至 15）所示的 Ni-Fe 合金形成的电铸材料（金属结构体）。另外，表 1 所示的“条件 0”表示 Ni 电铸体（比较例），并表示在电铸浴中不添加“氨基磺酸亚铁五水合物”作为 Fe 源的情况下进行电铸的实例。另外，表中的 Fe 含量通过荧光 X 射线分析仪测定，并表示为当 Ni+Fe 等于 100 时 Fe 的质量比。

[0158] 下文中，将描述电铸浴液组合物和电铸条件。

[0159] （电铸浴液组合物）

[0160] 氨基磺酸镍四水合物：200g/L 至 300g/L

- [0161] 氯化镍六水合物 :2g/L 至 10g/L
- [0162] 氨基磺酸亚铁五水合物 :5g/L 至 50g/L
- [0163] 硼酸 :10g/L 至 50g/L
- [0164] 表面活性剂 :0.1g/L 至 10g/L
- [0165] 初级增亮剂 :1g/L 至 15g/L
- [0166] 次级增亮剂 :0.05g/L 至 5g/L
- [0167] 抗氧化剂 :0.1g/L 至 10g/L
- [0168] pH :2 至 4
- [0169] 浴温 :40℃ 至 60℃
- [0170] (电铸条件)
- [0171] 负极电流密度 :1A/dm² 至 10A/dm²
- [0172] 电铸时间 :320 分钟 (当负电流密度为 4A/dm² 时)
- [0173] 对所获得的金属结构体的表面 (厚度 :220 μm) 抛光至 200 μm, 并精磨为镜面, 将金属结构体从电铸模具中取出, 并在表 1 所示的条件下进行热处理。另外, “条件 1” 的金属结构体表示不进行热处理的电铸实例 (比较例)。
- [0174] [表 1]

[0175]

编号	电铸材料 (金属结构体)			热处理条件			图 6 应力松弛率 (%)	图 7 杨氏模量 (GPa)	图 8 屈服应力 (MPa)	图 9 维氏硬度	图 10 最大晶粒尺寸 (nm)	图 12		图 13 半峰全宽 (111)	图 14 半峰全宽 (200)	备注
	种类	Fe 含量 (质量%)	S 含量 (质量%)	温度 (°C)	时间 (小时)	LMP						晶格常数 (Å)	晶格常数的变化率 *(%)			
条件 0	Ni	-	0.058	200	3	7794	41.33	160	693	500	1000	3.5309		0.4860	0.5904	比较例
条件 1	Ni-Fe	24.0	0.061	-	-	-	35.20	150	800	580	500	3.5478	标准	0.5501	1.0437	比较例
条件 2	Ni-Fe	24.4	0.060	200	3	7794	4.40	161	1538	616	500	3.5452	99.93	0.5189	0.9346	实施例
条件 3	Ni-Fe	25.1	0.059	225	3	8206	3.44	175	1724	621	500	3.5454	99.93	0.5109	0.9261	实施例
条件 4	Ni-Fe	25.5	0.059	250	1	8368	2.68	167	1707	617	500	3.5456	99.94	0.4875	0.8717	实施例
条件 5	Ni-Fe	24.9	0.061	250	3	8618	2.68	174	1773	654	500	3.5457	99.94	0.4808	0.8479	实施例
条件 6	Ni-Fe	25.4	0.057	250	4.5	8710	2.29	171	1788	601	500	3.5455	99.94	0.4823	0.8184	实施例
条件 7	Ni-Fe	25.0	0.062	275	3	9029	2.11	184	1816	531	500	3.5455	99.94	0.4546	0.7942	实施例
条件 8	Ni-Fe	24.6	0.058	300	3	9441	2.01	185	1814	466	500	3.5457	99.94	0.4074	0.6788	实施例
条件 9	Ni-Fe	26.0	0.065	300	4.5	9542	0.99	194	1476	478	800	3.5456	99.94	0.4152	0.6409	比较例
条件 10	Ni-Fe	24.2	0.057	300	9	9715	1.68	214	1466	467	800	3.5458	99.94	0.3953	0.6553	比较例
条件 11	Ni-Fe	24.6	0.060	325	0.83	9521	1.55	194	1465	489	1000	3.5458	99.94	0.4330	0.7138	比较例
条件 12	Ni-Fe	26.1	0.060	325	3	9853	0.83	213	1332	437	1000	3.5456	99.94	0.3714	0.5973	比较例
条件 13	Ni-Fe	25.3	0.061	350	3	10265	0.75	201	1335	399	1000	3.5458	99.94	0.3458	0.5206	比较例
条件 14	Ni-Fe	25.0	0.057	225	120	9003	2.828	170	1723	692	500	3.5456	99.94	0.4384	0.7678	实施例
条件 15	Ni-Fe	25.0	0.059	250	360	9705	1.305	185	1115	630	1000	3.5457	99.94	0.3776	0.6022	比较例

表 1 中, 下划线部表示与本发明范围有不同。
*1 表示在设定"条件 1"的晶格常数为标准的情况下的晶格常数的变化率(%)。

[0176] 接下来,对于金属结构体(条件 0 至条件 15),获得了应力松弛率、杨氏模量、屈服应力、维氏硬度、最大晶粒尺寸、晶格常数和半峰全宽。结果如表 1 和图 6 至 14 所示。表 1

中的“条件 0”表示通过 Ni 电铸制造的实例（比较例）。另外，“条件 1”表示在进行电铸而不进行电铸后热处理工序的情况下的实例（比较例）。然而，在图 6 至 14 中，“条件 1（电铸后）”的 LMP 初始为 0，并与在另一热处理后的电铸材料进行比较而进行研究，设该热处理在室温（25℃）进行 3 小时并且 LMP 为 4910。

[0177] 另外，采用机械钟表的计时器耦合杆弹簧作为由电铸材料构成的金属结构体的实例测定了与表 1 所示的各性质相关的数据。另外，表 1 中的“晶格常数的变化比（%）”表示在将“条件 1”的晶格常数设定为参照的情况下的晶格常数的变化比。

[0178] 另外，图 6 至 14 的数据点对应于条件 0 至 15，或摘取自表 1 中的条件 0 至 15。图 6 至 9 中的“小于 275℃”和“275℃以上”表示热处理温度。

[0179] 通过符合 JIS B27122006 的“Method of stress relaxation test for the plates for springs（弹簧用板的应力松弛测试方法）”的以下表达式（2）获得应力松弛率。对于测试条件，对于计时器耦合杆弹簧的弹簧单元的形变采用在温度为 80℃ 的恒温浴中 48 小时的恒定位移量。另外，表达式（2）中， δ_0 表示初始应变（mm）， δ_t 表示释放负载后保留的永久应变（mm）。

[0180] 应力松弛率（%）= $(\delta_t / \delta_0) \times 100 \dots (2)$

[0181] 创建了计时器耦合杆弹簧的弹簧单元的负载 - 位移曲线，然后从弹性形变区域的梯度中获得杨氏模量。

[0182] 另外，对于屈服应力，弹簧单元的形变量在每一轮重复弯曲测试中均增加，弹簧单元返回初始位置之前当负载变为 0 时形变量的最大应力设为所要分析的必然屈服应力。另外，在该实施方式中，利用安装在负载传感器上的末端通过压迫计时器耦合杆弹簧的弹簧单元的远端来测定负载，并通过激光位移计测定位移量。

[0183] 利用微型维氏硬度计在 3 个点测定金属结构体的表面，并计算所得测量值的平均值，获得维氏硬度。

[0184] 另外，利用聚焦离子束（FIB）通过观察计时器耦合杆弹簧的弹簧单元的截面获得最大晶粒尺寸。

[0185] 图 6 显示了 LMP 和应力松弛率之间的关系。

[0186] 从图 6 可以看出，对于通过 Ni-Fe 电铸获得的金属结构体，热处理前的（条件 1）应力松弛率为 35%，但当在 LMP 为 7500 以上的条件下进行热处理时，应力松弛率降低至 5% 以下。另外，在比较于相同 LMP 下进行热处理的 Ni 电铸和 Ni-Fe 电铸时，可以看出对于 Ni-Fe 电铸，应力松弛率降低至约 1/10。

[0187] 图 7 显示了 LMP 和杨氏模量之间的关系。

[0188] 从图 7 可以看出，热处理前的杨氏模量为约 150GPa，并显示出因热处理而增加的趋势，并在 LMP 为 9000 至 9500 时饱和。另外，杨氏模量在 LMP 为 9500 附近趋于快速增加，但在反过来的情况中杨氏模量在 9500 以上的 LMP 处转变为下降趋势。另外，在于相同 LMP 下接受热处理的 Ni 电铸和 Ni-Fe 电铸中，各情况中的杨氏模量基本相同。

[0189] 图 8 显示了 LMP 和屈服应力之间的关系。

[0190] 从图 8 可以看出，热处理前的屈服应力为 800MPa，屈服应力显示出因热处理而增加的趋势并在 9000 至 9500 的 LMP 处饱和。另外，屈服应力在 9500 以上的 LMP 处快速下降。当比较在相同 LMP 下进行热处理的 Ni 电铸和 Ni-Fe 电铸时，可以看出在 Ni-Fe 电铸的情况

下,屈服应力增加 2 倍以上。根据这些结果,可以看出必须将 LMP 设为 7500 至 9500,以便制造屈服应力为 1500MPa 以上的金属结构体。

[0191] 图 9 显示出 LMP 和维氏硬度之间的关系。

[0192] 从图 9 可以看出,热处理前的维氏硬度为约 Hv580,并且硬度因热处理而增加直至 LMP 为 9000。然而,在热处理温度为 275°C 以上的情况下,维氏硬度显示出降低的趋势。另外,比较在相同 LMP 条件下接受热处理的 Ni 电铸和 Ni-Fe 电铸,可以看出在 Ni-Fe 电铸的情况下,硬度增加约 20%。

[0193] 图 10 显示 LMP 与最大晶粒尺寸之间的关系。

[0194] 直至 9500 的 LMP,最大晶粒尺寸不变地为约 500nm,在 LMP 为 9500 以上时,快速发生晶粒增长,并且最大晶粒尺寸快速增加。另外,当比较在相同 LMP 条件下接受热处理的 Ni 电铸和 Ni-Fe 电铸时,Ni-Fe 电铸中的晶粒尺寸为 Ni 电铸中的晶粒尺寸的约一半。

[0195] 图 11 显示出表 1 的条件 1、2、5 和 8 的 X 射线图。

[0196] 从图 11 可以看出,所观察到的所有峰均与 Ni 的面心立方晶格相关,且 Fe 完全固溶到 Ni 的晶格中。

[0197] 图 12 显示了 LMP 与图 11 的 X 射线图获得的晶格常数以及条件 0 的晶格常数之间的关系。

[0198] 晶格常数因热处理而下降,并在 7500 至 9500 的 LMP 范围约变为常数。另外,在任何情况下,晶格常数的变化均为 99.95% 以下。

[0199] 图 13 和 14 显示了 LMP 与与从图 11 中 X 射线衍射图获得的 (111) 平面和 (200) 平面的半峰全宽之间关系。

[0200] 可以看出 (111) 平面和 (200) 平面的半峰全宽因热处理而下降。

[0201] [符号说明]

[0202] 1:图案

[0203] 2:基板

[0204] 3:电极(负极)

[0205] 4:光致抗蚀层

[0206] 5:电铸体

[0207] 6:金属结构体

[0208] 7:电铸模具

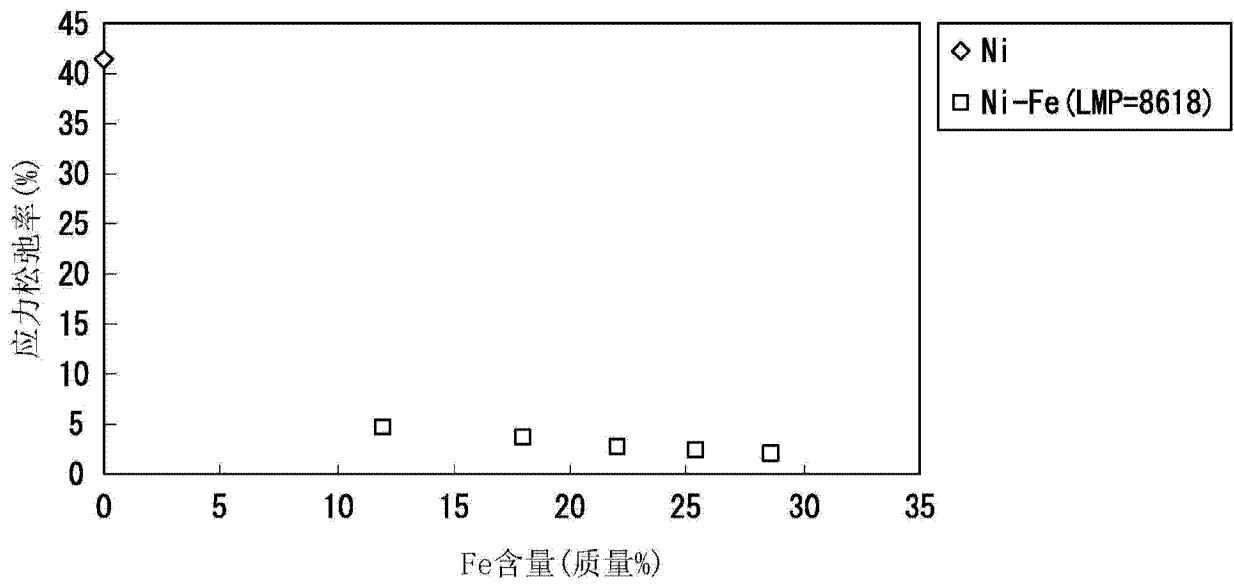


图 1

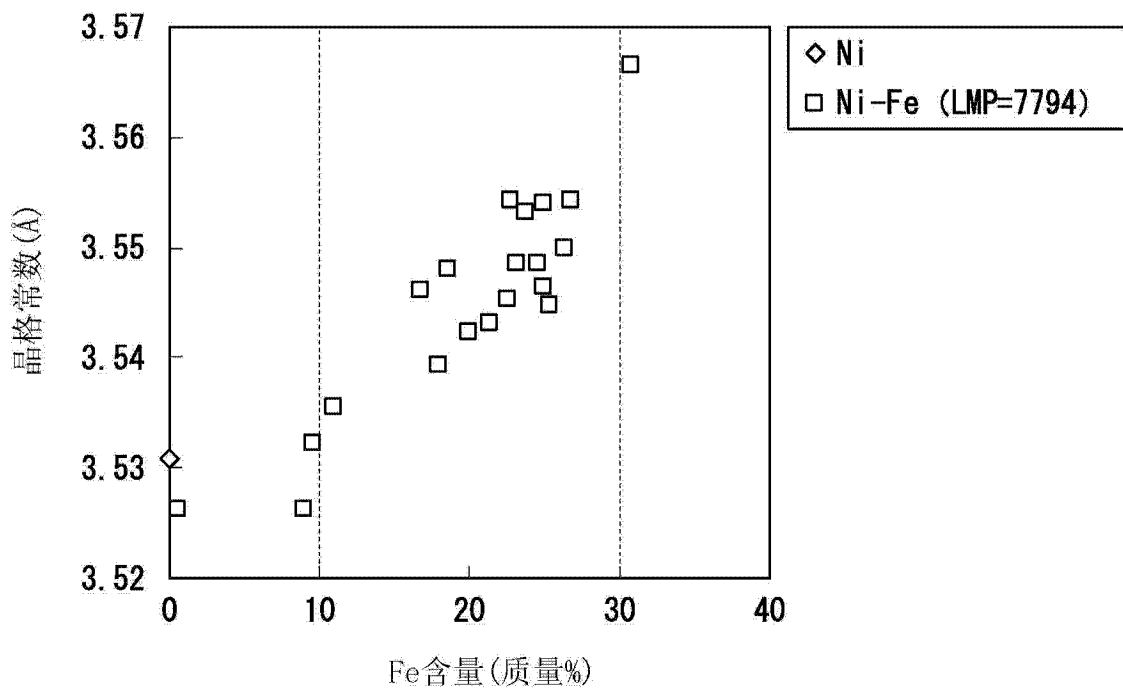


图 2

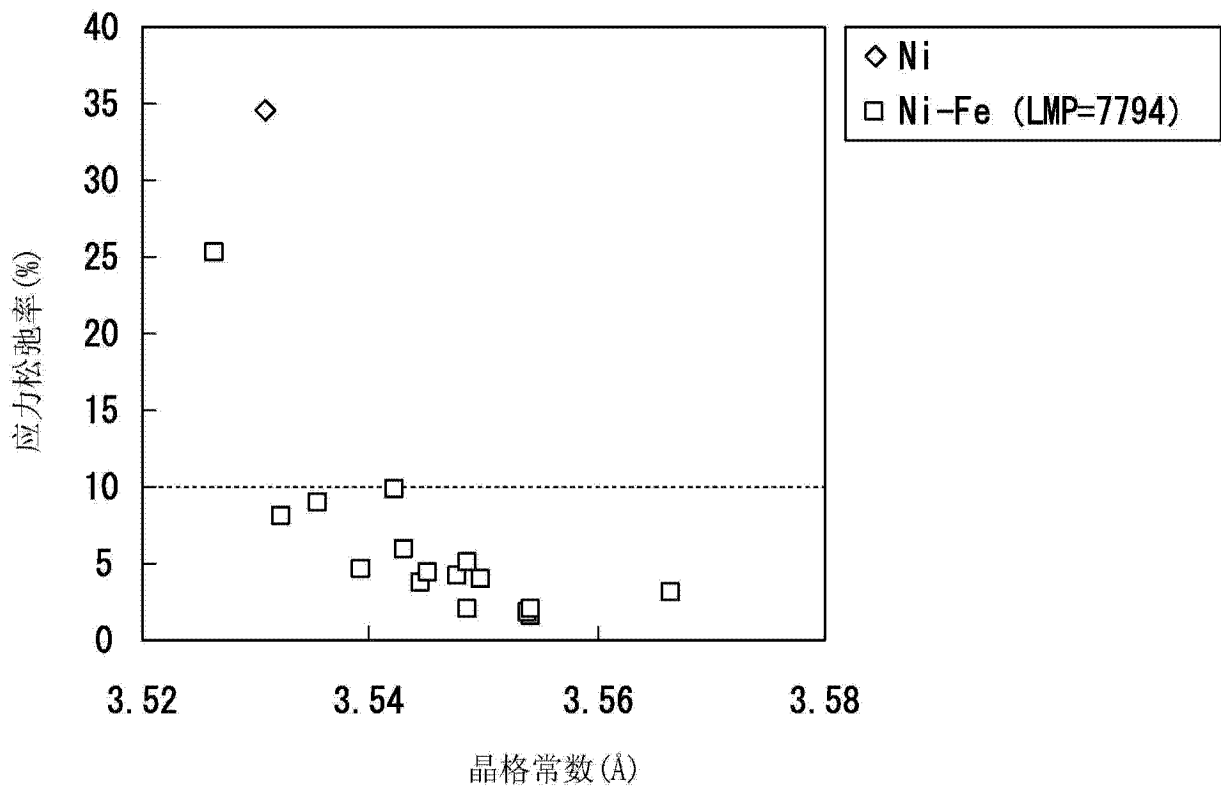


图 3

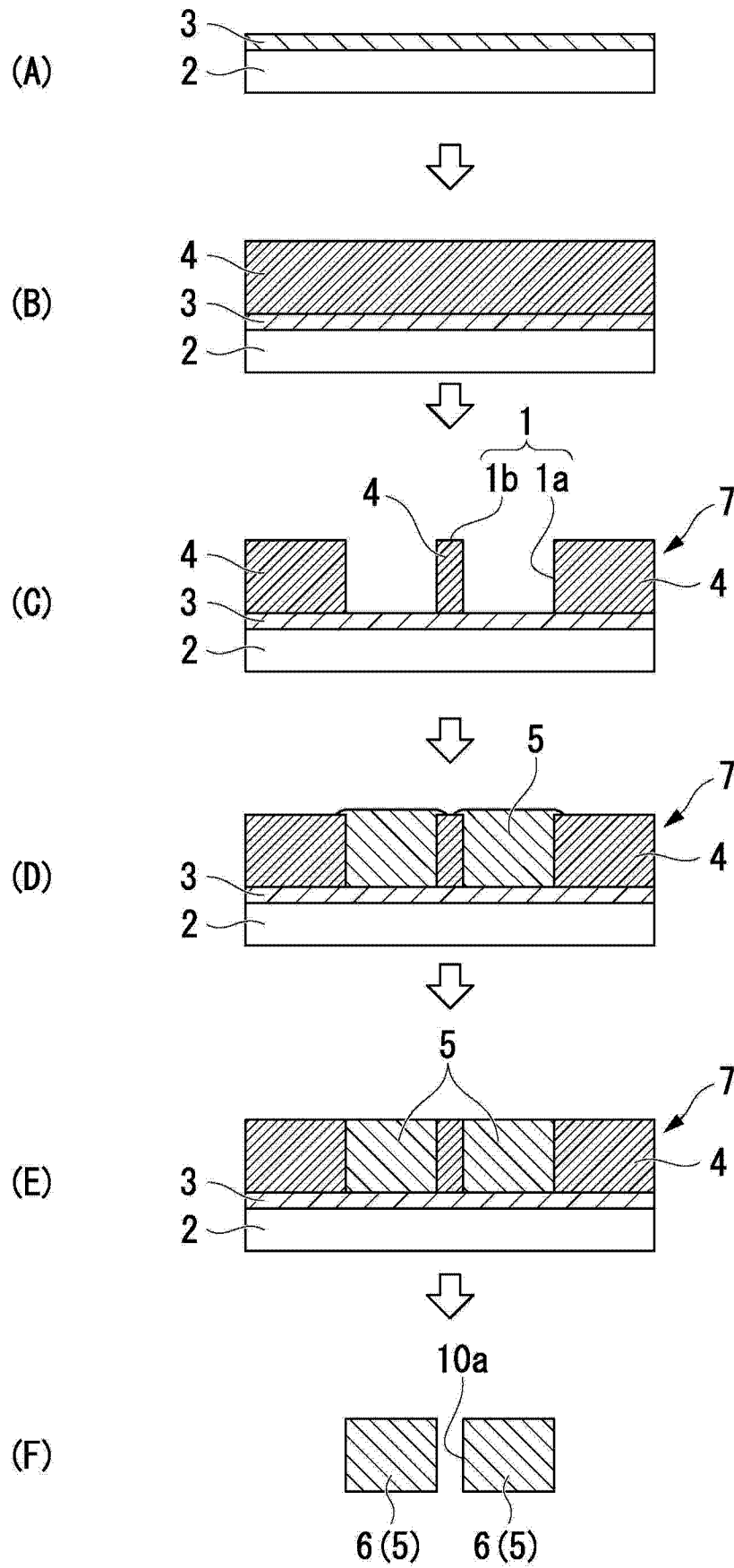


图 4

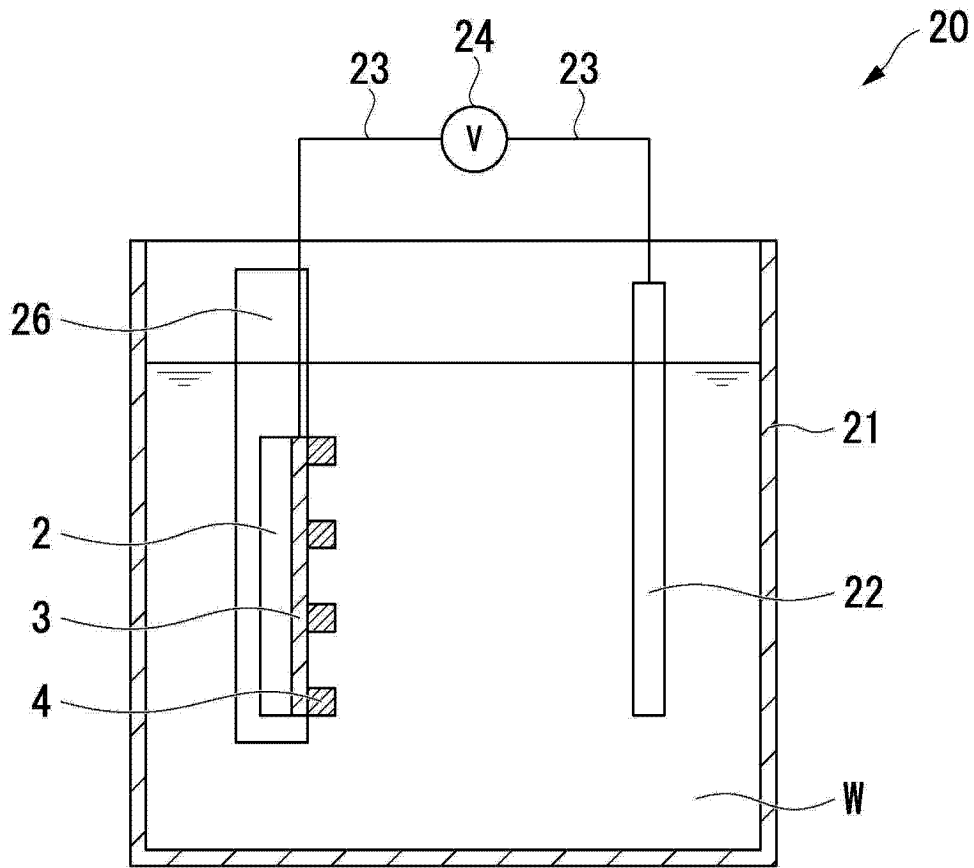


图 5A

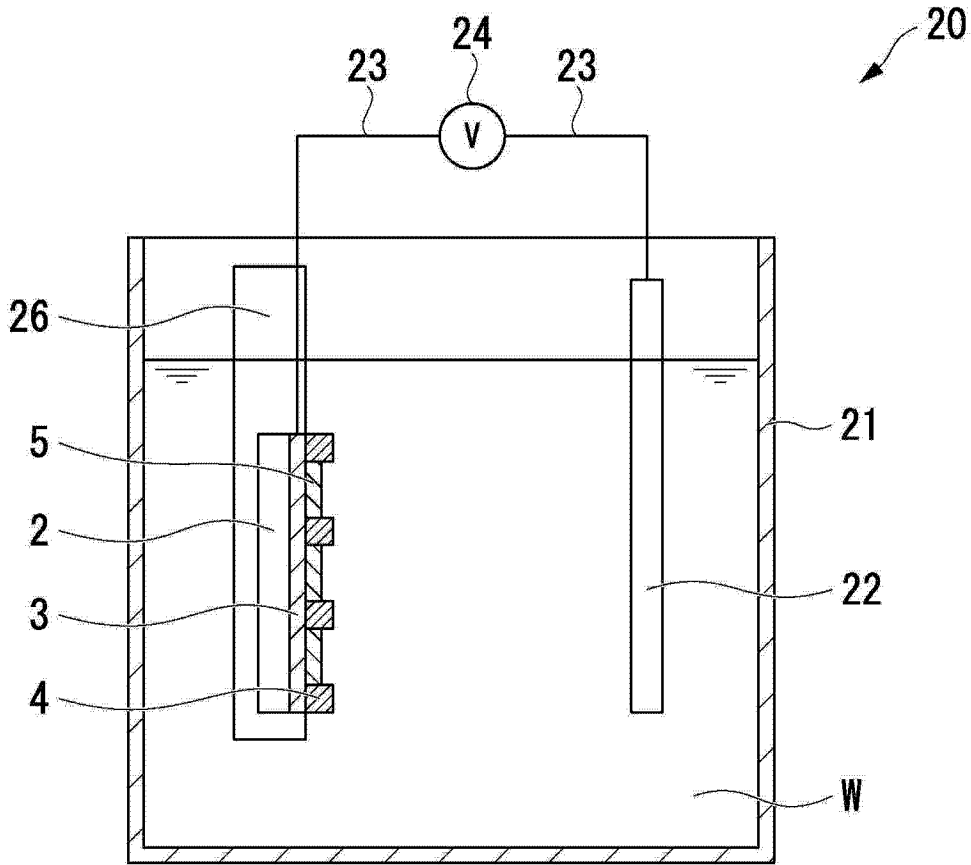


图 5B

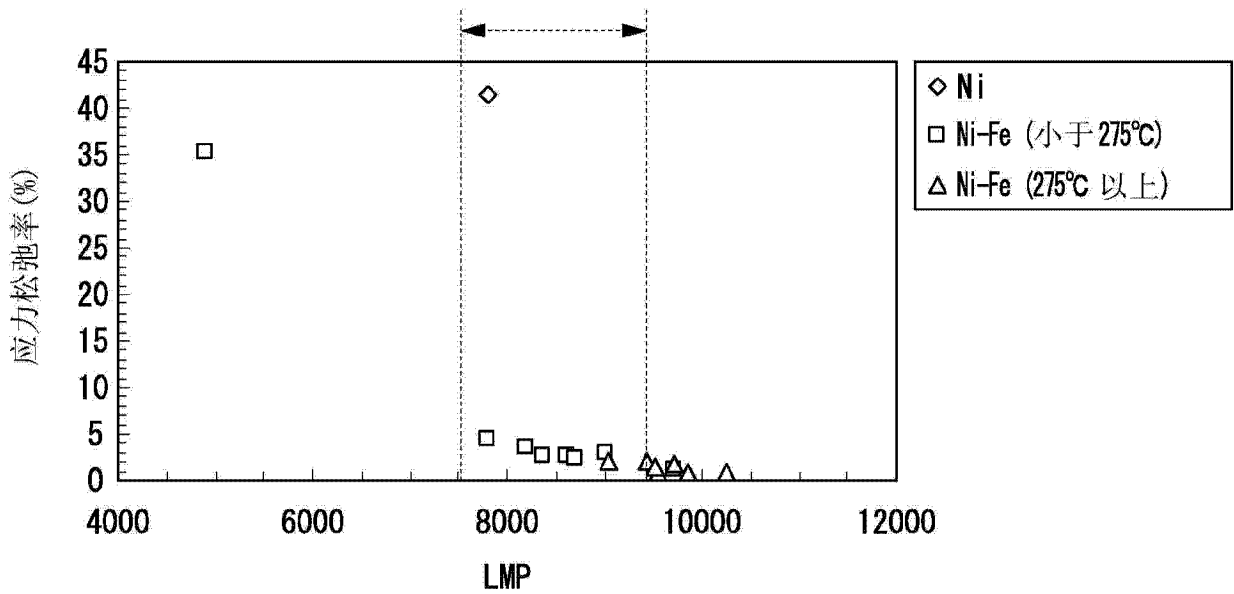


图 6

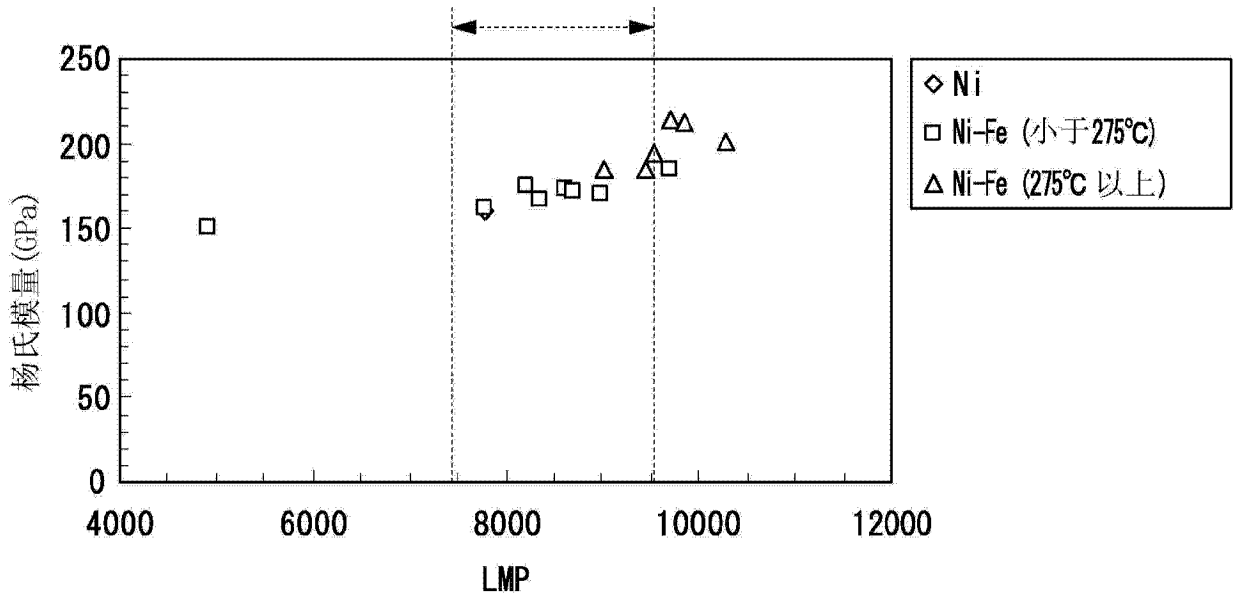


图 7

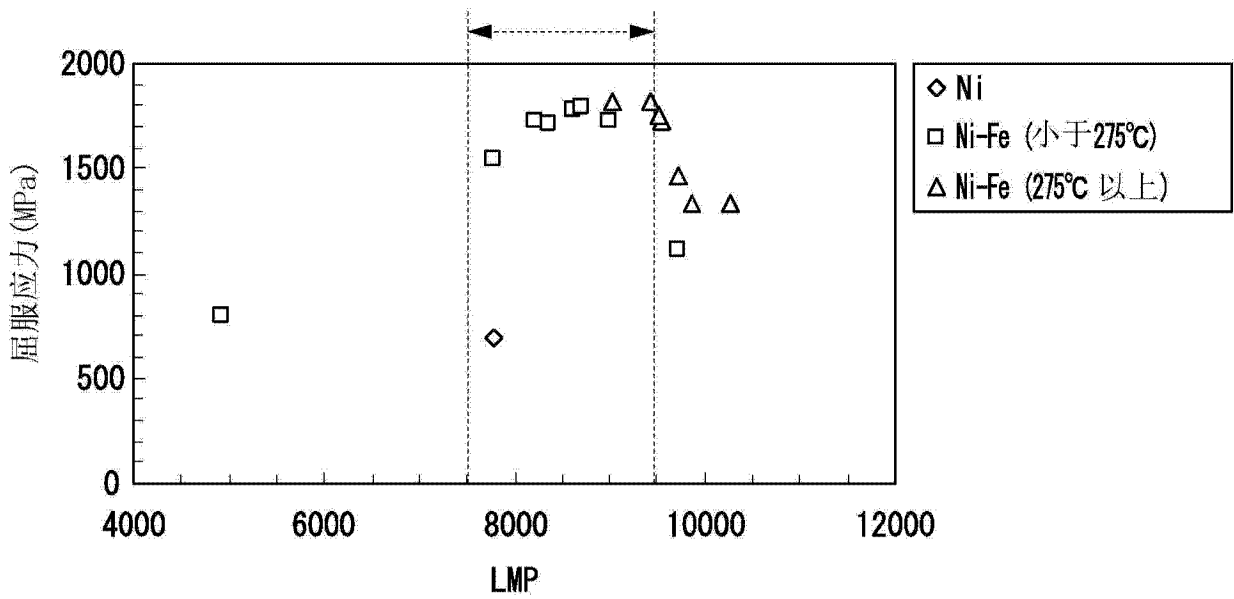


图 8

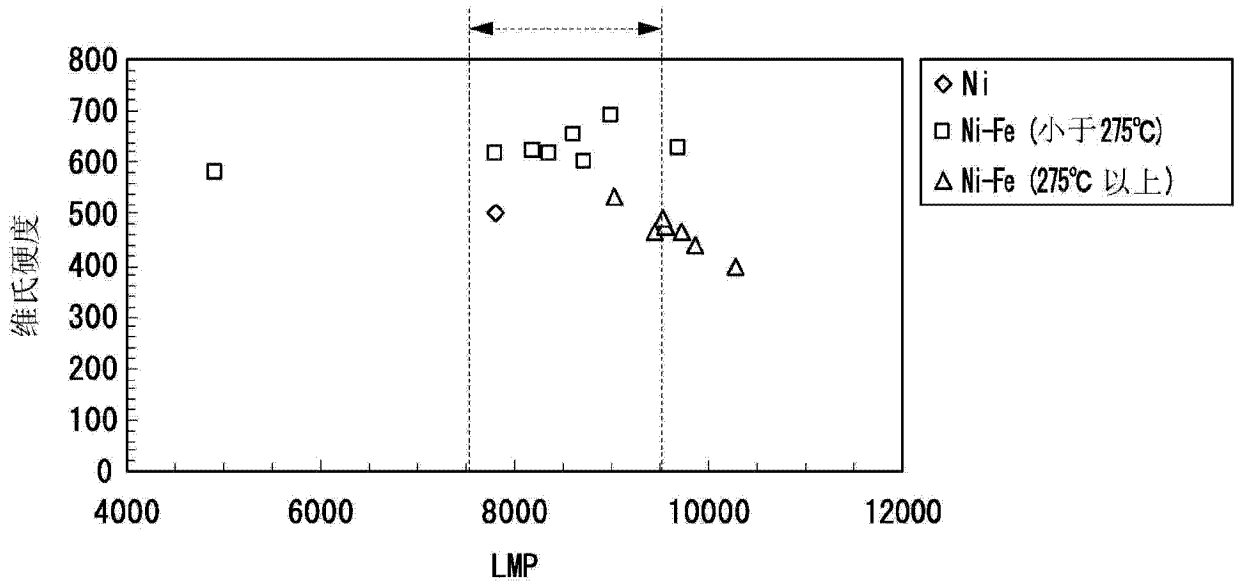


图 9

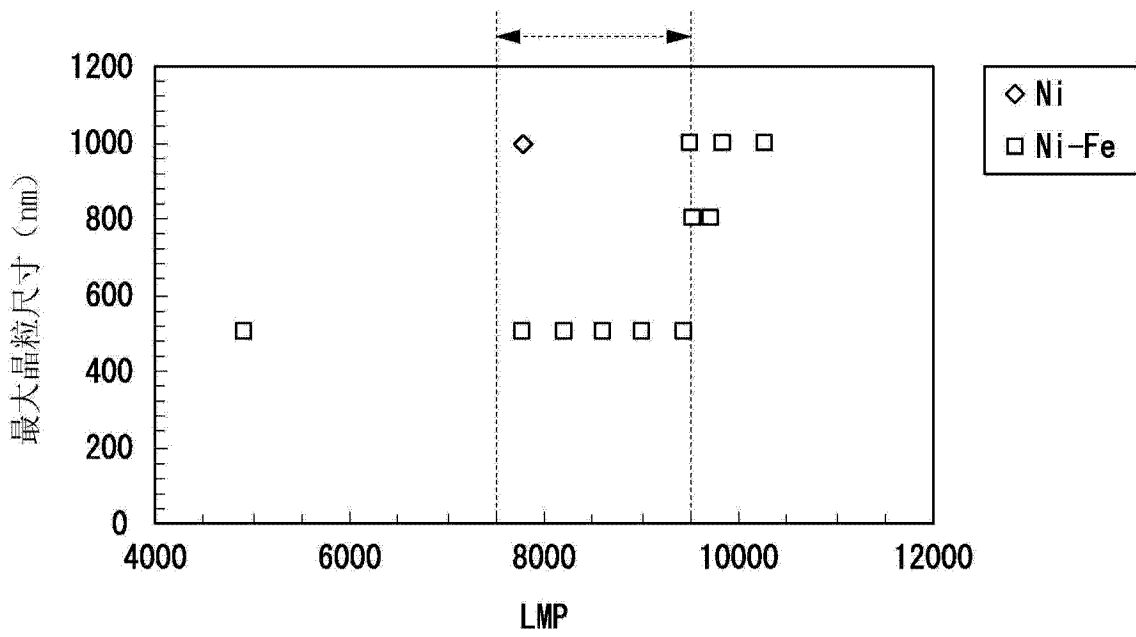


图 10

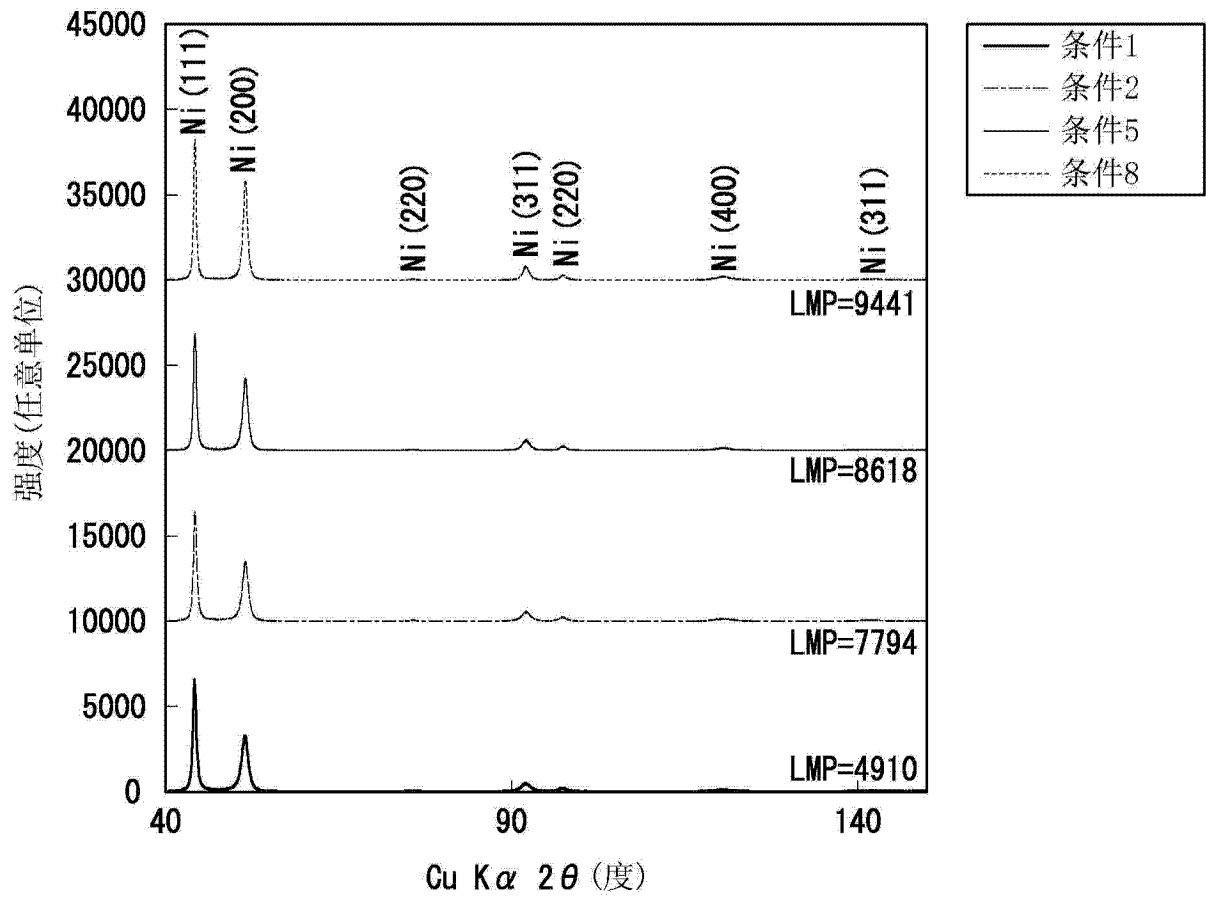


图 11

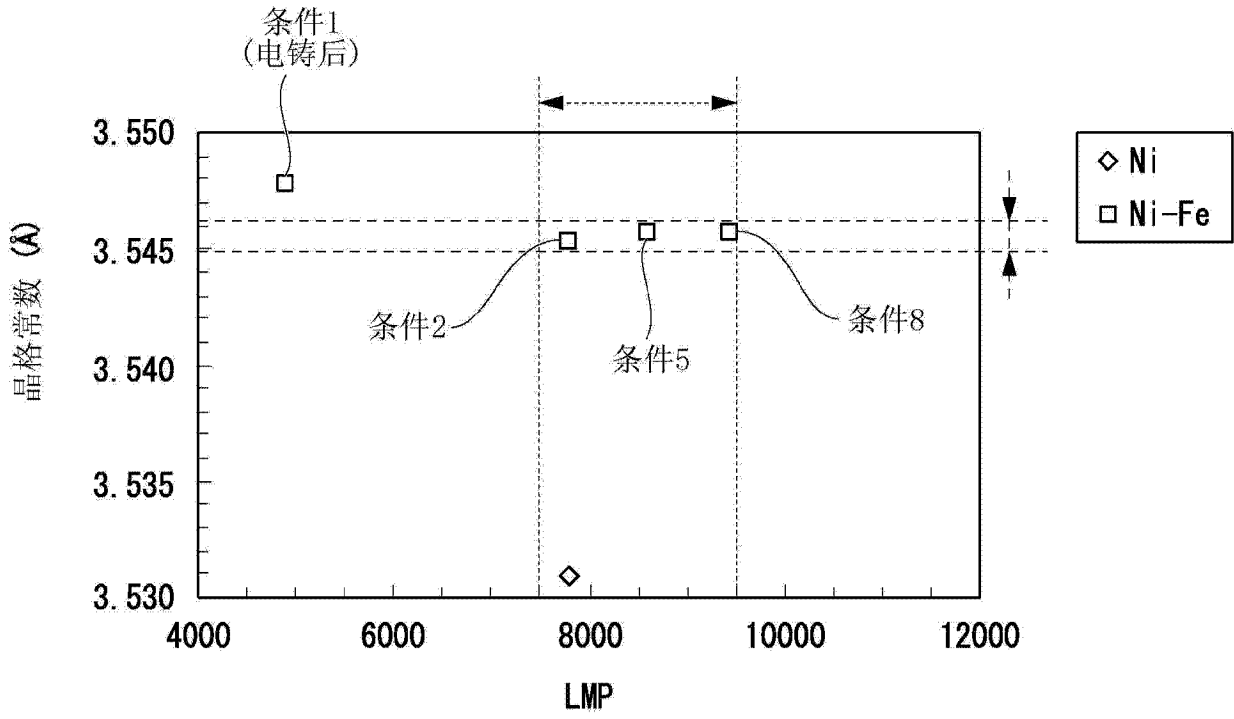


图 12

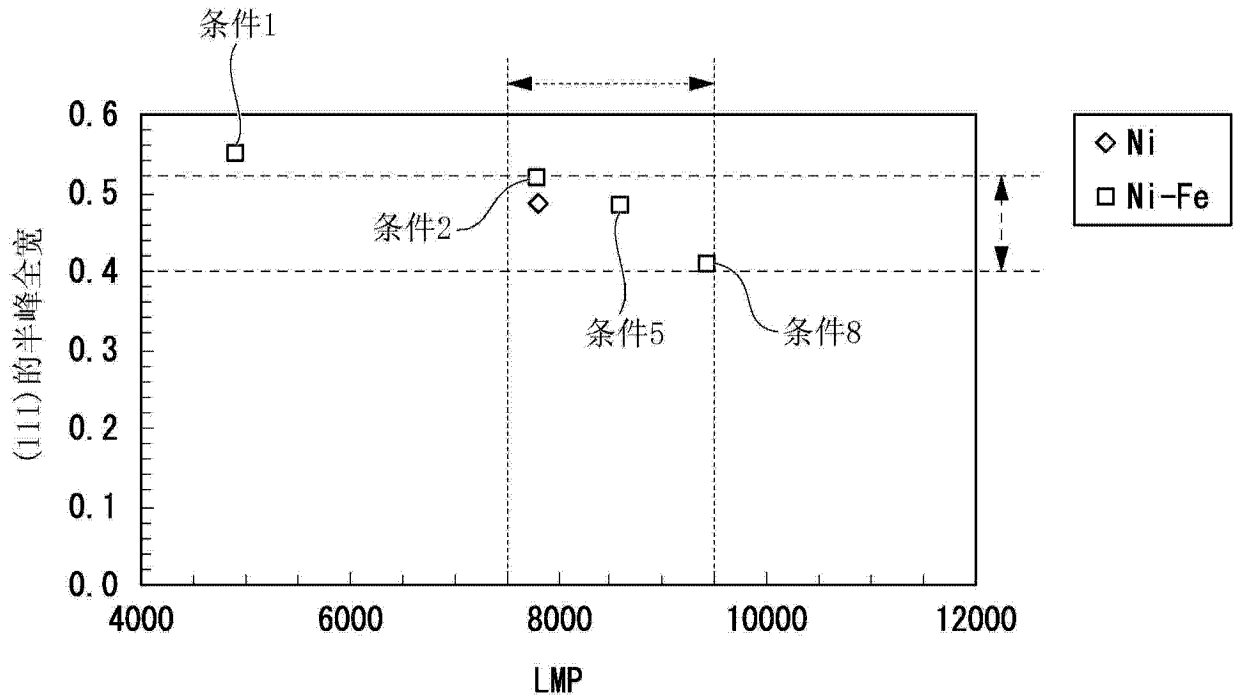


图 13

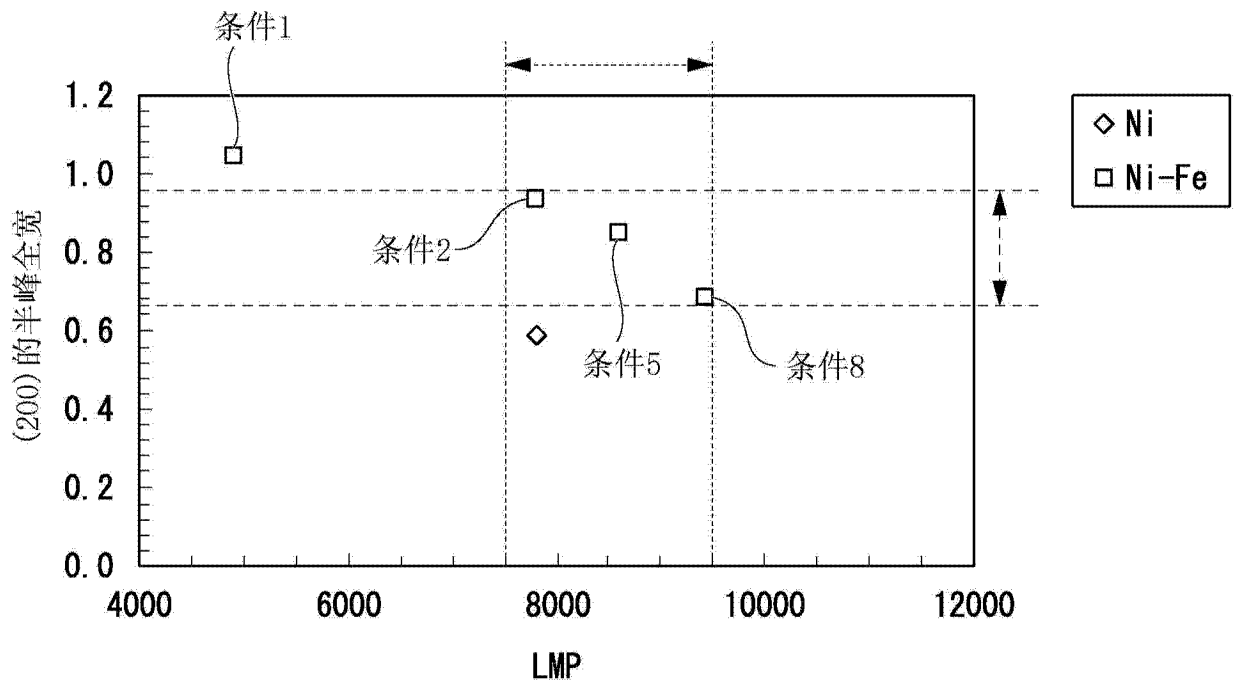


图 14