

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190830 A1

(51) 国際特許分類:

C25F 3/16 (2006.01) C25F 3/26 (2006.01)
A61B 17/06 (2006.01) G01R 1/067 (2006.01)
C22C 27/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/013101

(22) 国際出願日: 2023年3月30日(30.03.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-055238 2022年3月30日(30.03.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社 東芝(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP). 東芝マテリアル株式会社(TOSHIBA MATERIALS CO., LTD.)

[JP/JP]; 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 Kanagawa (JP).

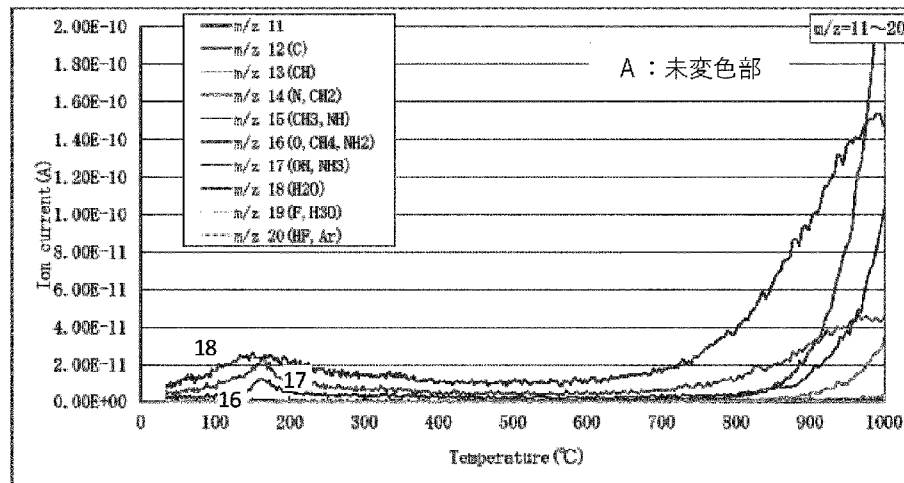
(72) 発明者: 馬場 英昭(BABA, Hideaki); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP). 青山 斉(AOYAMA, Hitoshi); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP). 福士 大輔(FUKUSHI, Daisuke); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP). 藤澤 幸子(FUJISAWA, Sachiko); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人鈴榮特許総合事務所 (SUZUYE & SUZUYE); 〒1050014 東京都港区

(54) Title: RHENIUM TUNGSTEN ALLOY WIRE, PRODUCING METHOD FOR SAME, MEDICAL NEEDLE, AND PROBE PIN

(54) 発明の名称: レニウムタングステン合金線、その製造方法、医療用針、及び、プローブピン

[図1a]



A ... Non-color-change section

(57) Abstract: A rhenium tungsten alloy wire according to an embodiment is a wire composed of a tungsten alloy containing rhenium, wherein the NH_4 amount on the wire surface, as obtained from the weight of NH_4 ions on the wire surface/the weight of the alloy wire, is no more than 10 mass ppm. A medical needle and a probe pin according to an embodiment use the rhenium tungsten alloy wire according to the embodiment.

(57) 要約: 実施形態にかかるレニウムタングステン合金線は、レニウムを含有するタングステン合金からなる線であって、線表面の NH_4 イオン重量/合金線重量で求められる、線表面の NH_4 量が10massppm以下である。実施形態の医療用針、及びプローブピンは、実施形態のレニウムタングステン合金線を用いる。

[続葉有]



WO 2023/190830 A1

芝三丁目 2 3 番 1 号 セレスティン芝三井
ビルディング 1 1 階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

レニウムタングステン合金線、その製造方法、医療用針、及び、プローブピン

技術分野

[0001] 後述する実施形態は、レニウムタングステン合金線、その製造方法、医療用針、及び、プローブピンに関するものである。

背景技術

[0002] 所定量のレニウム（R e）を含有するタングステン合金（R e W）線は、通常のタングステン（W）線に比べ、電気抵抗特性および耐摩耗性が向上している。また、広範囲の温度における引張強度、および再結晶後の延性も向上している。このため、半導体検査用プローブピン、電子管用ヒータ、耐振電球用フィラメント材、熱電対、蛍光表示管用フィラメント、医療用針などに使用されている。

[0003] R e W線は、製造工程で生じた表面混合物層を、電解研磨等により除去した後は、金属光沢を有する白銀色であるが、保管期間が長くなるにつれて、表面が、例えば、青色、黄色、あるいは赤紫色等に変色する。変色が生じると、プローブピンでは、電気抵抗が変化する可能性が有る。表示管用フィラメントでは、熱電子を放出させるための酸化物の被覆（電着表面処理）に均一性がなくなる。医療用針では、変色した状態で熱処理を行うと機械特性が劣化し、折り曲げ加工等の際に断線することがある。また、変色部の摩擦力変化や、変色部の脱落リスクなど、品質劣化・不純性が問題となる。

[0004] このため、変色部分は使用不可であり、再電解など追加処理が必要となる。さらに、追加の処理を行うことにより、ワイヤーのサイズが変化し、電気抵抗や強度が変化するため、使用不可となり、歩留が低下する。このため電解工程後は、例えば、乾燥を十分に行い、巻き取ったワイヤスプールを、減圧下でシール梱包し、外部環境と遮断して保管する。しかしながら、同様に

保管した R e W 線において、変色の発生状況にばらつきがある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平4－308003号公報

特許文献2：特開2021－95585号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：長倉三郎、外5名、「岩波 理化学辞典 第5版」岩波書店、1998年2月、p. 541

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、変色を抑制することで、長期保管を容易とする、R e W 線を提供するためのものである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、実施形態にかかるレニウムタングステン合金線は、レニウムを含有するタングステン合金からなる線であって、線表面の NH_4 イオン重量／合金線重量で求められる、線表面の NH_4 量が 10 mass ppm 以下である。

図面の簡単な説明

[0009] [図1a]図1 a は、R e W 線の未変色部の T D S 分析の結果の一例である。

[図1b]図1 b は、R e W 線の変色部の T D S 分析の結果の一例である。

[図2]図2 は、R e W 線に対する NH_4 の影響を評価する試験装置の断面図である。

[図3]図3 は、R e W 線の変色と、その反射スペクトルを示すグラフである。

[図4]図4 は、変色したサンプル (C W) と、変色の無いサンプル (N W) を、X線光電子分光法 (X P S) で分析した結果の一例である。

[図5]図5 は、粒度分布の説明図である。

発明を実施するための形態

- [0010] 以下、実施形態のレニウムタングステン合金線について図面を参照して説明する。以後、レニウムタングステン合金線を ReW 線と示すこともある。なお、図面は模式的なものであり、例えば、各部の寸法の比率等は、図面に限定されるものではない。
- [0011] 実施形態にかかるレニウムタングステン合金線は、レニウムを含有するタングステン合金からなる線であって、線表面の NH_4 イオン重量／合金線重量で求められる、線表面の NH_4 量が 10 mass ppm 以下である。
- [0012] レニウム酸化物うち、 Re_2O_5 は、五酸化二レニウムともいい、青色の化合物である。 ReO_3 は、三酸化レニウムともいい、金属光沢をもつ赤色の立方晶系結晶である。 Re_2O_7 は、七酸化二レニウムともいい、黄色の斜方晶系結晶である（非特許文献1）。このようにレニウム酸化物は色を有し、また酸化物の種類により色が変化する。研究を鋭意重ねた結果、 ReW 線の変色には、レニウム酸化物が起因しており、さらには、 NH_4 が影響しているという知見を得た。
- [0013] 図1a及び図1bに ReW 線の未変色部（A）と変色部（B）のTDS分析の結果の一例を示す。装置は電子科学（株）製 TDS1200II 四重極質量計を使用した。評価サンプルの長さは 1 cm とし、測定温度は室温～ 1400°C の範囲で測定を行った。B（変色部）は、未変色部（A）と比較して、 NH_3 ($m/z = 17, 16$) と H_2O ($m/z = 18, 17$) の脱離が顕著であることが判った。
- [0014] NH_4 の影響を確認するため、密閉容器にアンモニア水を設置する強制試験を実施した。図2に試験装置の断面を示す。試験装置の網状台（Y）上に、スプールに巻いた電解研磨を実施したサンプル（X）を設置することでサンプル（X）を装置に封入し4日間放置した。網状台（Y）の下方に設けられた密閉容器（Z）内にアンモニア水を入れて放置した場合、装置内のアンモニア雰囲気濃度は3.5%であった。
- [0015] テスト1は、ドーブタングステン線の、電解済みの変色のない線を用いた。テスト2は、26% Re-W 線の、保管後変色した線を再電解して用いた。

。テスト3は、26%Re-W線の保管後変色のない線を再電解して用いた。表1にテスト結果を示す。ドーピングステン(W)線は、アンモニア雰囲気に関わらず変色が無かった。ReW線はアンモニア雰囲気のみで変色が発生し、変色にReが影響し、NH₄の存在により変色が促進された。なお、表1におけるアンモニア水設置なし(図2に示すblank)は、密閉容器(Z)内にアンモニア水の代わりに水を入れて試験を行ったものである。

[0016] [表1]

サンプル	品種	電解前履歴	直径 (mm)		アンモニア水設置	
					無し	有り
テスト1	ドーピングW	—	0.15	0.15	○	○
テスト2	26%Re-W	変色発生品	0.20	0.20	○	×
テスト3	26%Re-W	変色無し品	0.15	0.15	○	×

○:変色無, ×変色有

[0017] 図3にReW線の変色と、その反射スペクトルを示す。変色は前述のレニウム酸化物の色(青, 紫(赤青), 黄)を呈している。各変色部の反射スペクトルを、顕微鏡に分光システムを組み込み、微小スポットの分光測定が可

能な、顕微分光システム（（有）テクノ・シナジー製DF-1037）を使用し、測定スポット約 $\phi 10\mu\text{m}$ 、露光時間 10ms 、積算回数200回の条件で測定した。可視光波長の $400\text{nm}\sim 700\text{nm}$ に対し、変色無しの白銀色（メタル色）では、反射率の最大値と最小値の差が5%以下であった。一方、変色部は反射率が変化し、各色に応じた波長部分に最小値からの差が5%以上のピークを持つスペクトルに変化した。これより、目視、または、反射スペクトルの波長 $400\text{nm}\sim 700\text{nm}$ における反射率の最大値と最小値の差が5%を超えるかどうかにより、変色部を判断する。

[0018] 図4に表面を電解研磨し金属光沢とした後、一定期間保管した $\phi 0.152\text{mm}$ の26wt%Re-W線において、変色したサンプル（CW）と、変色の無いサンプル（NW）を、X線光電子分光法（XPS）で分析した結果の一例を示す。装置はPHI社製QuanterasXMを使用し、X線源は単結晶分光 $\text{Al K}\alpha$ 線、X線出力は 12.5W 、分析範囲は $\phi 50\mu\text{m}$ である。

[0019] 図4のBで示すNW（変色無サンプル）ではW-Metal、及びタングステン酸化物（ WO_x ）が、図4のAで示すCW（変色有サンプル）よりも多く検知され、図4のAで示すCWではレニウム酸化物（ ReO_x ）が図4のBで示すNWよりも多く検知された。前述のように、レニウム酸化物は色を有し、また酸化物の種類により色が変化する。すなわち、レニウム酸化物が変色の原因であり、さらには NH_4 の存在がレニウム酸化物生成を促進することがわかった。

[0020] 表2に変色有りと変色無しの部分の NH_4 量を、熱水抽出ーイオンクロマトグラフ法にて測定した結果を示す。 NH_4 量は、 0.5g の合金線から 50ml の純水に熱水抽出し、イオンクロマトグラフにより測定した。装置は、サーモFischerサイエンティフィック（株）製ICS-2000を使用した。この結果、表面の NH_4 付着量を制限することにより、変色を抑制できることがわかった。なお、表2におけるサンプル1は、図4に結果を示した変色したサンプル（A（CW））と対応しており、サンプル2，3，4は、図4に結果を

示した変色なしのサンプル（B（NW））と対応している。

[0021] レニウムタングステン合金線にアンモニウムイオンが混入する理由は以下の通りと推察している。レニウムタングステン合金線の製造工程中の大気に含まれるアンモニアが吸着される。大気中のアンモニアは、動植物等の有機物やアンモニウム塩がバクテリア等により分解する際に発生し、主に土壌、海洋等の自然発生によるところが大きいと推定されている。その他、都市部においては下水道、し尿処理場、化学工場、精油所、化石燃料の燃焼による発生も考えられる。また、後述する製造方法の引抜き加工で使用される潤滑剤には、黒鉛粉末を水に溶かした混濁液が使用され得る。潤滑剤に、pH調整のためにアンモニア水が添加されている。これらが原因として推定される。

[0022] [表2]

表2

サンプルNo	1	2	3	4
変色	有り	無し	無し	無し
NH ₄ (mass ppm)	11	<5	<5	<5

[0023] 実施形態のレニウムタングステン合金線は、線表面のNH₄イオン重量／合金線重量で求められる、線表面のNH₄量が10massppm以下であり、

さらには5 mass ppm以下である。表面に存在するNH₄量を10 mass ppm以下、さらには5 mass ppm以下に抑えることで、変色を抑制でき、素材としてプローブピンや医療用針への使用に関し、歩留まり良く製造できる。

[0024] 線表面のNH₄量は、例えば、レニウムタングステン合金線の表面処理、一例としてレニウムタングステン合金線の電解研磨条件、洗浄条件あるいは乾燥条件を調整することにより目的の値に設定することができる。また、レニウムタングステン合金線の保管方法あるいは包装方法を調整しても、線表面のNH₄量を目的値に設定することができる。調整は、上記の各方法を単独で行っても、複数組み合わせで行っても良い。

[0025] 実施形態のReW線に含まれるレニウムの含有量は、例えば、2 wt %以上30 wt %未満である。また、実施形態のReW線に含まれるレニウムの含有量は、例えば、10 wt %以上28 wt %以下が好ましい。レニウムの含有量は、誘導結合プラズマ-発光分光分析法（Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry：ICP-OES）にて分析した値である。レニウムはタングステンの高温での伸びを改善し、加工性を高める。また固溶強化により、強度を高める。

[0026] レニウムの含有量が2 wt %未満の場合、その効果が不十分である。例えば、レニウムの含有量が2 wt %未満のReW線をプローブピン用素材として使用した場合、完成したプローブピンは、使用頻度に伴って変形量が大きくなり、コンタクト不良が生じて半導体の検査精度が低下してしまう。レニウムの含有量が30 wt %以上になると、タングステンとの固溶限界を超えるため、レニウムをタングステンマトリックス中に拡散・均質化（固溶）させることが不可能となる。その結果、レニウムの組成比が局部的に高い相領域（σ相の偏析相）が生じてしまうおそれがある。このような部分が表面に現れた場合、変色しやすい。

[0027] レニウムの含有量が2 wt %以上30 wt %未満のReW線を素材として

プローブピンや医療用針を製造した場合、変色を抑制し歩留良く製造でき、また、製造されたプローブピンや医療用針の機械的特性（強度・耐摩耗性）を確保できる。レニウムの含有量は、例えば、10 wt %以上28 wt %以下であることが好ましい。

[0028] 実施形態のReW線は、ドーパ材としてカリウム（K）を30 wt ppm以上90 wt ppm以下含有してもよい。カリウムの含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-OES）にて分析した値である。カリウムを含有することで、ドーパ効果により、高温での引張強度やクリープ強度を向上させる。

[0029] カリウムの含有量が30 wt ppmより小さい場合、ドーパ効果が不十分となる。カリウムの含有量が90 wt ppmを超えると、加工性が低下し歩留を大きく低下させる可能性が有る。カリウムをドーパ剤として30 wt ppm以上90 wt ppm以下含有することで、例えば、実施形態のReW線を素材とした熱電対用や電子管ヒータ用の細線を、高温特性（高温使用時の断線・変形防止）を確保しながら、歩留良く製作できる。

[0030] 実施形態のReW線は、例えば、直径が0.1 mm以上1.00 mm以下である。

[0031] かかる実施形態のReW線は、表面変色が抑制され、長期保管や歩留向上に大きく寄与する。また、実施形態のReW線は、医療用針に適用できる。また、熱電対用やプローブピン用ReW線用途にも適用できる。

[0032] 次に、実施形態にかかるReW線の製造方法について説明する。製造方法は特に限定されるものではないが、例えば次のような方法が挙げられる。

[0033] タングステン粉末とレニウム粉末を、レニウムの含有量が2 wt %以上、30 wt %未満となるように混合する。この混合方法については特に限定するものではないが、水もしくはアルコール系溶液を用い、粉末をスラリー状にして混合する方法は、分散性が良好な粉末が得られることから特に好ましい。また、粉末ロットの均質性を確保するため、前述スラリーを乾燥させたのち、同一粉末ロットを纏めて乾式での攪拌を行うことが、さらに好ましい。

。

[0034] 混合するレニウム粉末は、平均粒径が $8\text{ }\mu\text{m}$ 未満のものが好ましい。粒度分布は、SD値が、 $11\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。図5に粒度分布の説明図を示す。横軸は粒径（ μm ）、左の縦軸は頻度（%）、右の縦軸は累積（%）である。SD値は、 $d(84\%)$ を累積84%の粒径、 $d(16\%)$ を累積16%の粒径としたとき、 $SD = (d(84\%) - d(16\%)) / 2$ により求める値であり、測定した粒子径の分布幅の目安となるものである。なお、粒度分布はレーザ回折法で計測するものとする。一回の測定に用いる粉末量は測定装置に推奨された量で行うものとする。一般的には、0.02gを推奨とする。また、測定サンプルは、計測前に十分攪拌してから計量するものとする。

[0035] タングステン粉末は、不可避不純物を除く純タングステン粉末、もしくは、線材までの歩留を考慮したカリウム（K）量を含有する、ドーパタングステン粉末である。タングステン粉末は、平均粒径が $16\text{ }\mu\text{m}$ 未満のものが好ましい。粒度分布は、SD値が $13\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。レニウム粉末の平均粒径が $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上の場合、レニウム粉末のSD値が $11\text{ }\mu\text{m}$ 以上である場合、タングステン粉末の平均粒径が $16\text{ }\mu\text{m}$ 以上の場合、または、タングステン粉末のSD値が $13\text{ }\mu\text{m}$ 以上である場合は、レニウムをタングステンマトリックス中に拡散・均質化（固溶）させるための、レニウム原子、もしくはタングステン原子の拡散距離が増え、 σ 相を生成しやすくなる。

。

[0036] レニウム粉末の平均粒径とタングステン粉末の平均粒径の比（ R_e 平均粒径/ W 平均粒径）は、0.4以上2.0以下となることが好ましい。レニウム粉末の平均粒径とタングステン粉末の平均粒径の比が、0.4未満の場合、もしくは2.0を超える場合、レニウム原子のタングステン粒中心部までの拡散距離、もしくはタングステン原子のレニウム粒中心部までの拡散距離が大きくなり、 σ 相を生じ易くなる可能性が有る。

[0037] 次に、混合粉末を、所定の金型に入れてプレス成形する。この時のプレス

圧力は、150MPa以上が好ましい。成形体は、取り扱いを容易にするために、水素炉にて1200～1400℃で仮焼結処理してもよい。得られた成型体は、水素雰囲気下、もしくはアルゴン等の不活性ガス雰囲気下、もしくは真空下にて焼結する。焼結温度は2500℃以上が好ましい。焼結温度が2500℃未満の場合、焼結時にレニウム原子とタングステン原子の拡散が十分に進まない。焼結温度の上限は、3400℃（タングステンの融点3422℃以下）である。

[0038] 焼結体の相対密度（真密度に対する相対密度（%）＝[焼結体密度／真密度]×100%）は、90%以上が好ましい。また焼結体1本中で、例えば、通電焼結での下端末など、最も低い部位の密度と、同一焼結体の全体の平均密度の比率は0.98以上が好ましい。焼結体の相対密度を90%以上、最も低い部位の密度の、同一焼結体の全体の平均密度に対する比率を0.98以上とすることで、レニウム含有量の変動を抑えることができる。

[0039] 本焼結工程で得られた焼結体に対し、第1の転打（SW:swaging）加工を行う。第1の転打加工は、加熱温度1300～1600℃で実施することが好ましい。1回の加熱処理（1ヒート）で加工する、断面積の減少率（減面率）は5～15%が好ましい。

[0040] 第1の転打加工に変わり、圧延加工を実施してもよい。圧延加工は、加熱温度1200～1600℃で実施することが好ましい。1ヒートでの減面率は、40～75%が好ましい。圧延機としては、2方ローラ圧延機ないし4方ローラ圧延機や型ロール圧延機などが使用できる。圧延加工により、製造効率を大幅に高めることが可能となる。第1の転打（SW）加工と、圧延加工を組み合わせても良い。

[0041] 第1の転打加工か、圧延加工か、ないしは第1の転打加工と圧延加工の組合せによる加工を完了した焼結体（ReW棒材）に対し、第2の転打（SW）加工を実施する。第2の転打加工は、加熱温度1200～1500℃で実施することが好ましい。1回の加熱（1ヒート）での減面率は、5～20%程度が好ましい。

- [0042] 第2の転打工程を終了したReW棒材に対して、次に再結晶化処理を実施する。再結晶化処理は、例えば、高周波加熱装置を用いて、水素雰囲気下、もしくはアルゴン等の不活性ガス雰囲気下、もしくは真空中で、処理温度1800～2600℃の範囲で実施することができる。
- [0043] 再結晶化処理を完了したReW棒材は、第3の転打加工を行う。第3の転打加工は、加熱温度1200～1500℃で実施することが好ましい。1ヒートでの減面率は、10～30%程度が好ましい。第3の転打加工は、ReW棒材が伸線加工可能な直径（好ましくは直径2～4mm）になるまで、実施される。
- [0044] 第3の転打加工を終了したReW棒材は、円滑な伸線（DW：drawing）加工を可能にするため、表面に潤滑剤を塗布する処理を行い、潤滑剤を乾燥する。伸線加工は、潤滑剤の塗布、潤滑剤の乾燥、加工可能な温度に加熱する処理、引拔ダイスを用いて引き抜き加工する処理と、を繰り返す。潤滑剤は、耐熱性に優れた炭素（C）系の潤滑剤を用いることが望ましい。加工温度は、伸線加工する線径に応じて設定する。加工温度は、例えば、1100℃以下が好ましい。1ダイス当たりの減面率は、10～35%が好ましい。伸線工程の途中で、必要に応じ、公知の条件にてアニール工程や表面研磨工程（例えば電解工程）を加えても良い。
- [0045] 伸線工程を終了したReW線は、研磨加工を行う。研磨加工は、例えば、濃度3～15wt%の水酸化ナトリウム水溶液中で、電気化学的に研磨（電解研磨）する方法がある。研磨加工での減面率は10～25%が好ましい。10%未満の場合、転打工程や伸線工程で生じる材料表面の凹凸と、材料表面の凹凸に付着する混合物を除去できない可能性が有る。表面除去量が不十分な場合、局所的に混合物層が残り、そのためレニウムの存在比が大きくなる可能性が有る。25%を超えると材料歩留が悪化する。
- [0046] 電解研磨の場合、研磨速度は0.5～3.0 $\mu\text{m}/\text{sec}$ が好ましい。0.5 $\mu\text{m}/\text{sec}$ より遅いと、表面のタングステンが優先的に溶解されて表面のレニウムの存在比が大きくなる可能性が有る。3.0 $\mu\text{m}/\text{sec}$ を超

えると単位時間当たりの電解量が大きくなり、急激な電解となり、R e W線の断面形状の修正が不十分となる可能性が有る。電解研磨後のR e W線は、表面に残留しているアルカリ金属や炭素等を除去するため洗浄を行う。洗浄水は導電率 $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の純水が好ましい。また超音波洗浄を併用しても良い。

[0047] 研磨加工を終了したR e W線は、例えば乾燥工程を行っても良い。乾燥工程は、例えば、庫内温度が $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲に設定された真空乾燥器で実施する。乾燥時間は、例えば、1時間以上である。その後、所定の出荷検査を実施する。真空乾燥後のR e W線を保管する場合は、例えば、相対湿度5%以下の防湿保管庫に収容することにより、水分の吸着を防止することができる。例えば、特性や数量検査等を実施する場合を除き、R e W線は、前記防湿保管庫に収容し、保管する。

[0048] R e W線は、例えば、出荷検査を行いながら、出荷用スプールに巻き取られる。出荷検査が終了したR e W線は、例えば、出荷用スプールに巻かれた最表面を保護紙で覆い、ゴムバンド等で固定する。その後、例えば、アルミ袋の容量に合わせて必要な量のアンモニア吸着材（例えば SiO_2 を主成分とする）と共にアルミ袋に収納して、アルミ袋に張力が加わらない程度に脱気処理を行い封止する。

[0049] 前述の工程で得られたR e W線を適正量使用して、必要な工程を、公知の条件で実施することにより、所定の線径の、必要な特性（強度、硬さ等）を持つプローブピンや医療用針を得る。

（実施例1）

カリウム（K）を、最終の線材で 50wt ppm から 80wt ppm となる量を含むし、平均粒径が $13\ \mu\text{m}$ 、SD値が $12\ \mu\text{m}$ のドーパングステン粉末と、平均粒径が $6\ \mu\text{m}$ 、SD値が $7\ \mu\text{m}$ のレニウム粉末を、レニウムが $3\text{wt}\%$ の比率となるよう、アルコール系溶液を用いて、スラリー状にして混合した。得られたスラリーを乾燥し、原料粉末とした。

[0050] 原料の混合粉末をプレス成形して成形体を得た。成形体は水素炉にて13

00℃で仮焼結処理を実施した。成形体を水素雰囲気下、3000℃で焼結し、焼結体とした。焼結体に対し、第1の転打加工を、加熱温度1400℃、1回の加熱処理で加工する断面積の減少率を14%で実施した。第1の転打加工を行った焼結体に対し、第2の転打加工を、加熱温度1300℃、1回の加熱処理で加工する断面積の減少率を15%で実施した。

第2の転打加工を終了したReW棒材に対し、水素雰囲気、処理温度2400℃で再結晶化処理を実施した。再結晶化処理後、第3の転打加工を、加熱温度1300℃、1回の加熱処理で加工する断面積の減少率を13%で行い、直径2.5mmの棒材を得た。

第3の転打加工を実施した棒材の表面に潤滑剤を塗布し、乾燥した。得られた棒材に対し、伸線加工を実施した。伸線加工は、1000℃で、1回の引き抜き加工での断面積の減少率を10%～35%となるように実施した。伸線加工では、1300℃で、アニール工程を実施した。

伸線加工を終了したReW線に対し、濃度8wt%の水酸化ナトリウム水溶液中で、電解研磨を実施した。電解研磨工程での断面積の減少率を15～20%、研磨速度を2.2μm/secとして、電解研磨工程を実施した。電解研磨後、ReW線を導電率1μS/cmの純水で洗浄した。得られたReW線の線径は、0.8mmである。

電解研磨後のReWを庫内温度が70℃の真空乾燥器により、2時間の乾燥工程を行った後、相対湿度5%以下の防湿保管庫に収容した。得られたReW線は100m/スプールの出荷用スプールに巻き、最表面を保護紙で覆い、ゴムバンドで固定した。ReW線が巻かれた出荷用スプールを、SiO₂を主成分としたアンモニア吸着材と共にアルミ袋に収納し、アルミ袋に張力が加わらない程度に脱気処理を行って、封止した。

同様のスプールを3スプール製造し、3スプールのサンプルは、湿度60%以下、室温30℃以下の室内に、高さ1mの台を設けて並べて13か月間保管した。13か月経過後、変色発生の有無を、前述の方法（図3を参照して説明した反射スペクトルの波長400nm～700nmにおける反射率の最

大値と最小値の差)にて確認した。

[0051] (実施例2)

原料のタングステン粉末にカリウムがドーピングされていないこと、レニウムが26wt%の比率であること、最終のReW線の線径を0.15mmとしたこと以外は、実施例1と同様にして、ReW線を製造し、500m/スプールの出荷用スプールに巻き、実施例1と同様の梱包方法で、アンモニア吸着材と共にアルミ袋に収納した。実施例1と同様、同じスプールを3スプール製作し、実施例1同様の方法で、13か月間保管し、13か月経過後、変色発生の有無を確認した。

[0052] (実施例3)

実施例1と同様の原料粉末を使用し、伸線加工工程まで、実施例1と同様の工程を実施して、ReW線を製造した。得られたReW線に対し、電解研磨工程を研磨速度を4.0 $\mu\text{m}/\text{sec}$ で実施したこと、電解研磨工程後、防湿保管庫に保管しなかったこと以外は実施例1と同様の方法で、線径0.8mmのReW線を得た。得られたReW線を100m/スプールの出荷用スプールに巻き、最表面を保護紙で覆い、ゴムバンドで固定した。ReW線が巻かれた出荷用スプールをシリカゲルを含む乾燥剤と共にアルミ袋に収容し、アルミ袋内を真空脱気処理を行って封止した。同じスプールを3スプール製作し、実施例1同様の方法で、13か月間保管し、13か月経過後、変色発生の有無を確認した。

[0053] (比較例2)

実施例2と同様の原料粉末を使用し、伸線加工工程まで、実施例2と同様の工程を実施して、ReW線を製造した。得られたReW線に対し、電解研磨工程を研磨速度を4.0 $\mu\text{m}/\text{sec}$ で実施したこと、電解研磨工程後、防湿保管庫に保管しなかったこと以外は実施例2と同様の方法で、線径0.15mmのReW線を得た。得られたReW線を500m/スプールの出荷用スプールに巻き、実施例3と同様の方法で梱包した。同じスプールを3スプール製作し、実施例1同様の方法で、13か月間保管し、13か月経過後

、変色発生の有無を確認した。

[0054] (実施例4)

実施例2と同様にして、ReW線を製造し、500m／スプールの出荷用スプールに巻いた。実施例4の出荷用スプールは、シリカゲルを含む乾燥剤と共にアルミ袋に収納し、アルミ袋内を真空脱気処理を行って、封止した。同じスプールを3スプール製作し、実施例1同様の方法で、13か月間保管し、13か月経過後、変色発生の有無を確認した。

[0055] 表3にレニウム含有量、カリウム含有量、及びNH₄量の各測定結果を示す。レニウム含有量とカリウム含有量の分析は、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-OES）にて実施した。なお、カリウムの下限検出限界は5wtppmであり、添加せずに分析値が5wtppmを下廻った場合を「ー」で記す。NH₄量は、0.5gの合金線から50mlの純水に熱水抽出し、イオンクロマトグラフにより測定した。装置は、サーモFischerサイエンティフィック（株）製ICS-2000を使用した。

[0056]

[表3]

サンプル	線径 (mm)	Re (wt %)	K (wt ppm)	変色無：○ 変色有：×		NH ₄ (mass ppm)
実施例1	0.8	3	68	○		<5
				○		<5
				○		<5
実施例2	0.15	26	—	○		<5
				○		<5
				○		<5
実施例3	0.8	3	62	○		9
				×		20
				×		15
比較例2	0.15	26	—	×		14
				×		18
				×		17
実施例4	0.15	26	—	×		11
				×		12
				○		5

[0057] 表3から判る様に、実施形態にかかるReW線は、長期保管においても変色を抑制できており、プローブピンや、医療用針としての使用において、歩留を大きく改善することができる。

[0058] 3スプールのうちの少なくとも1スプールが、線表面のNH₄量が10mass ppm以下の実施例1~4では、長期保管後の変色を抑制することができた。これに対し、3スプール全ての線表面のNH₄量が10mass ppmを超えた比較例2では、長期保管により変色が生じた。電解研磨工程後からアルミ袋に収納するまでの作業環境中の水分量又はアンモニアの吸着量に若干

のばらつきが生じることは避けられないが、実施例3と比較例2は、水分量又はアンモニアの吸着量のばらつきの影響を受けやすいものと推測される。これは、実施例3と比較例2では、電解研磨速度を $4.0\mu\text{m}/\text{sec}$ に設定し、また防湿保管庫に保管せず、アンモニア吸着剤も用いなかったためと考えられる。

[0059] 以上、本発明のいくつかの実施形態を例示したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更などを行うことができる。これら実施形態はその変形例は、発明の範囲や要旨に含まれると共に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。また、前述の各実施形態は、相互に組み合わせて実施することができる。

[0060] 以下、実施形態の発明を付記する。

[0061] <1>

レニウムを含有するタングステン合金からなる線であって、線表面の NH_4 イオン重量／合金線重量で求められる、線表面の NH_4 量が 10mass ppm 以下である、レニウムタングステン合金線。

<2>

前記レニウムの含有量が $2\text{wt}\%$ 以上 $30\text{wt}\%$ 未満である、<1>に記載のレニウムタングステン合金線。

<3>

前記レニウムの含有量が $10\text{wt}\%$ 以上 $28\text{wt}\%$ 以下である、<1>に記載のレニウムタングステン合金線。

<4>

カリウム (K) 含有量が 30wt ppm 以上 90wt ppm 以下である、<1>ないし<3>いずれか1項に記載のレニウムタングステン合金線。

<5>

直径が0.1 mm以上1.00 mm以下である、＜1＞ないし＜4＞いずれか1項に記載のレニウムタングステン合金線。

＜6＞

医療用針の線材として用いられる、＜1＞ないし＜5＞のいずれか1項に記載のレニウムタングステン合金線。

＜7＞

プローブピンの線材として用いられる、＜1＞ないし＜5＞のいずれか1項に記載のレニウムタングステン合金線。

＜8＞

＜1＞ないし＜7＞のいずれか1項に記載のレニウムタングステン合金線の製造方法。

＜9＞

＜1＞ないし＜5＞のいずれか1項に記載のレニウムタングステン合金線を用いる医療用針。

＜10＞

＜1＞ないし＜5＞のいずれか1項に記載のレニウムタングステン合金線を用いるプローブピン。

符号の説明

[0062] A…未変色部

B…変色部

X…サンプルスプール

Y…網状台

Z…容器

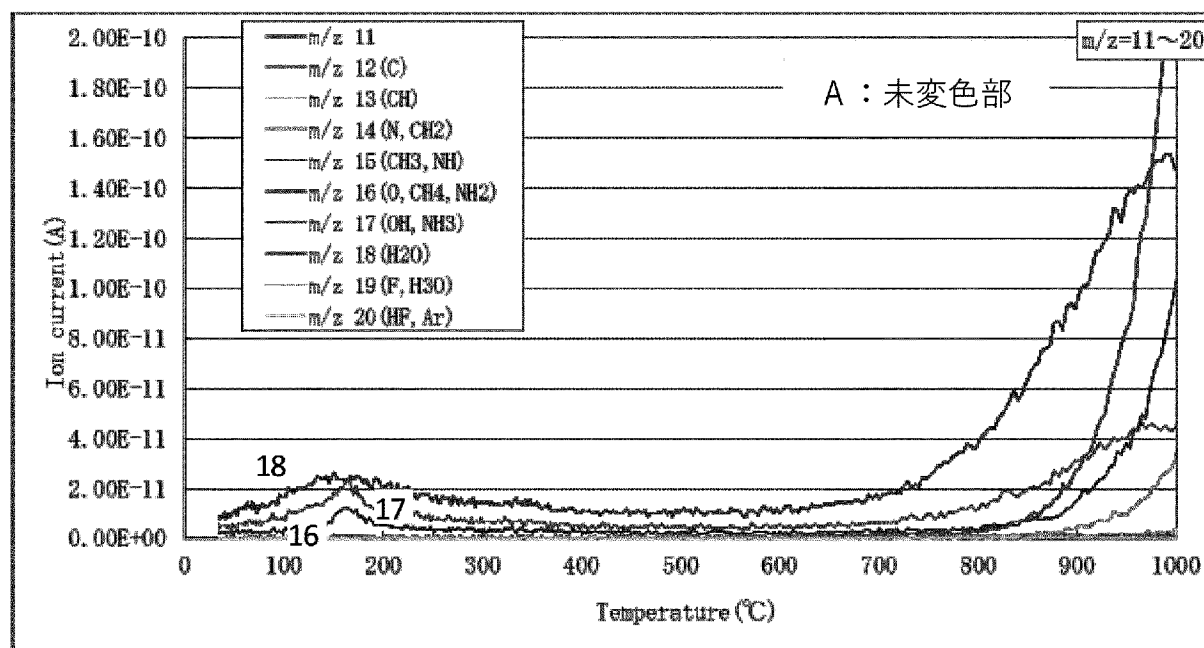
A (CW) …変色有サンプル

B (NW) …変色無サンプル

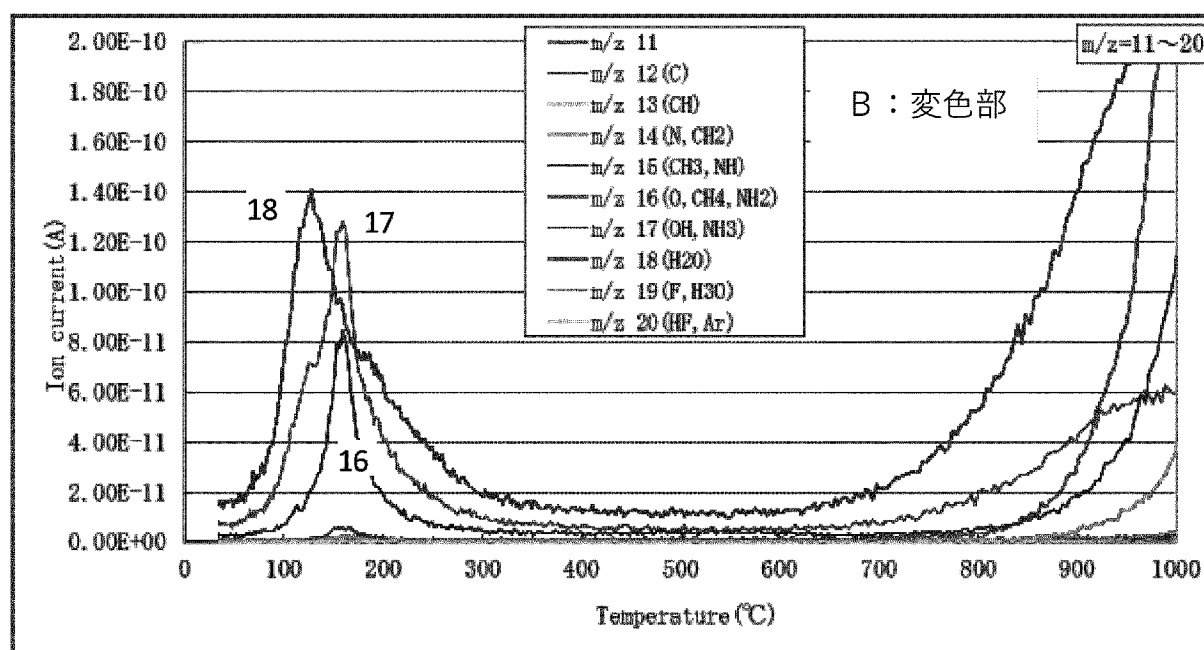
請求の範囲

- [請求項1] レニウムを含有するタングステン合金からなる線であって、線表面の NH_4 イオン重量／合金線重量で求められる、線表面の NH_4 量が10massppm以下である、レニウムタングステン合金線。
- [請求項2] 前記レニウムの含有量が2wt%以上30wt%未満である、請求項1項に記載のレニウムタングステン合金線。
- [請求項3] 前記レニウムの含有量が10wt%以上28wt%以下である、請求項1項に記載のレニウムタングステン合金線。
- [請求項4] カリウム（K）含有量が30wtppm以上90wtppm以下である、請求項1に記載のレニウムタングステン合金線。
- [請求項5] 直径が0.1mm以上1.00mm以下である、請求項1に記載のレニウムタングステン合金線。
- [請求項6] 医療用針の線材として用いられる、請求項1ないし5のいずれか1項に記載のレニウムタングステン合金線。
- [請求項7] プローブピンの線材として用いられる、請求項1ないし5のいずれか1項に記載のレニウムタングステン合金線。
- [請求項8] 請求項1ないし5いずれか1項に記載のレニウムタングステン合金線の製造方法。
- [請求項9] 請求項1ないし請求項5いずれか1項に記載のレニウムタングステン合金線を用いる医療用針。
- [請求項10] 請求項1ないし請求項5いずれか1項に記載のレニウムタングステン合金線を用いるプローブピン。

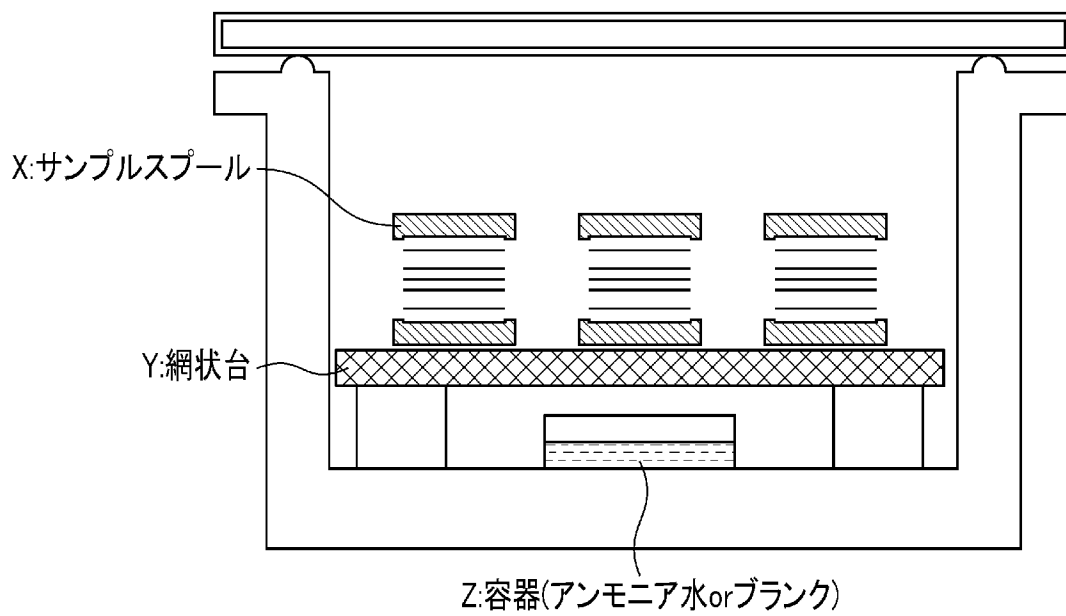
[図1a]



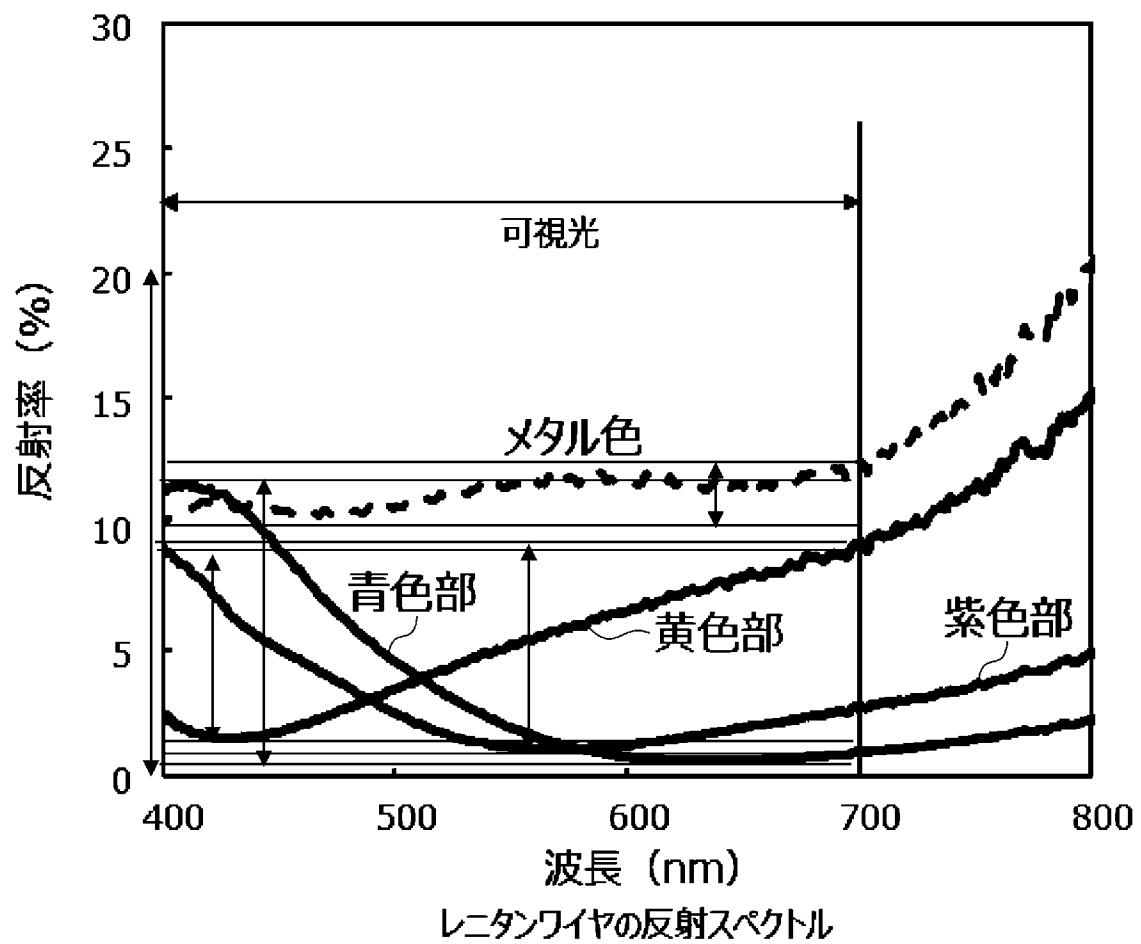
[図1b]



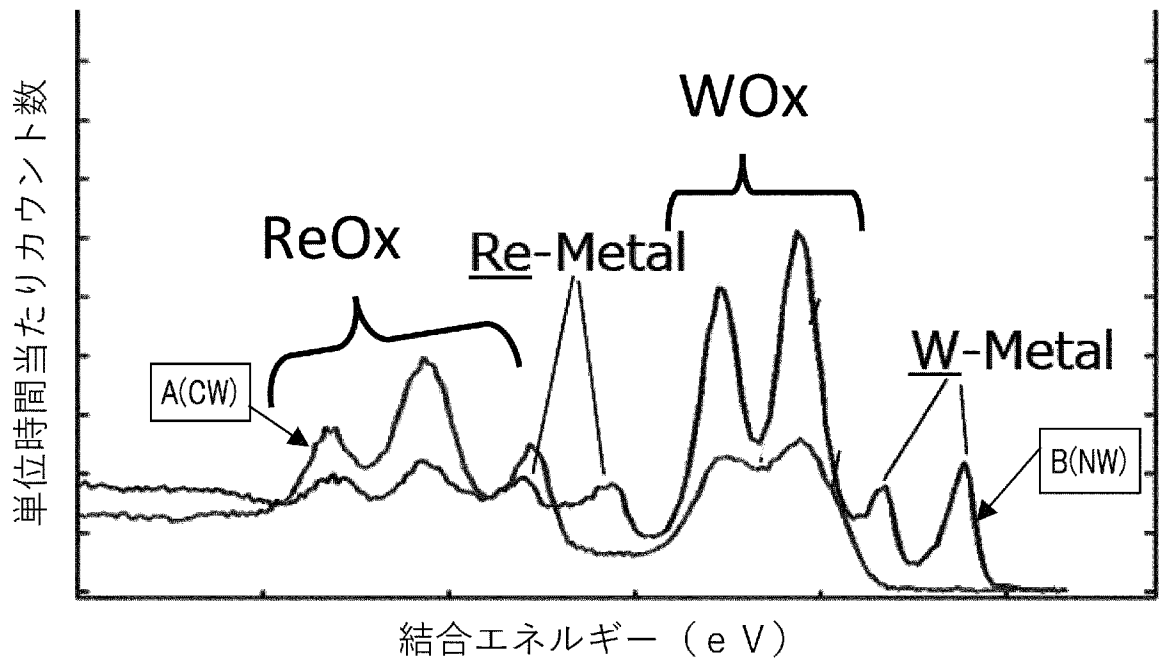
[図2]



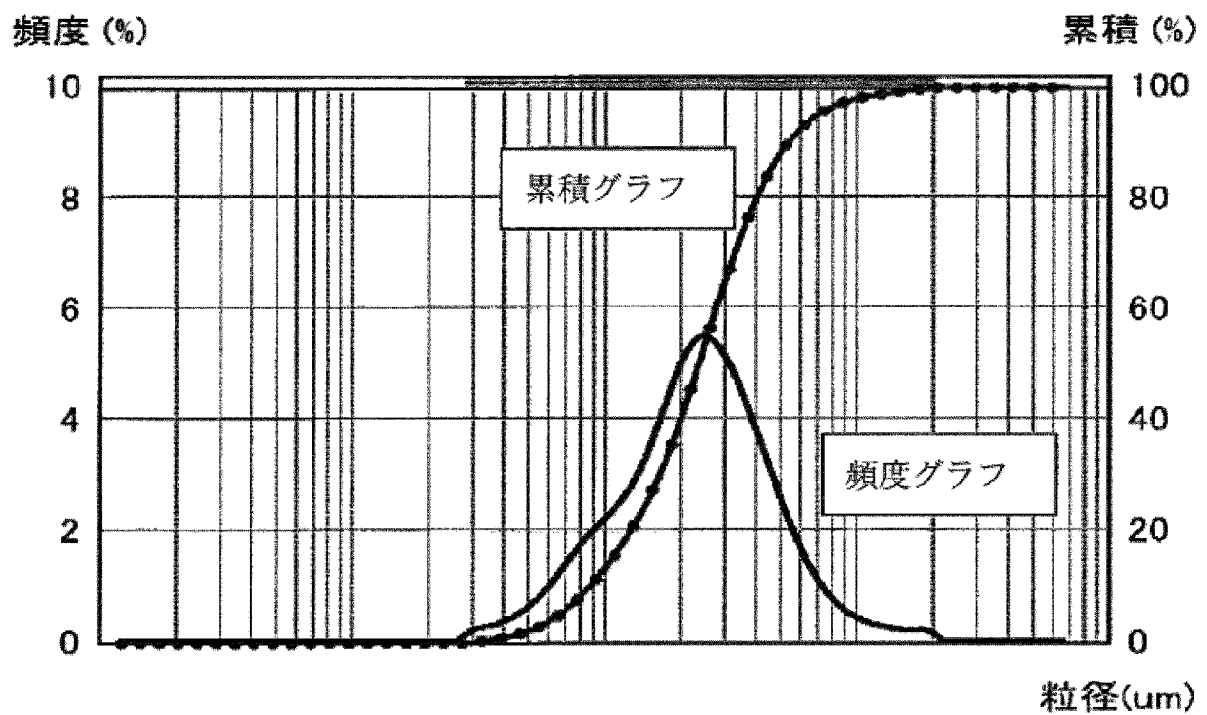
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/013101

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C25F 3/16**(2006.01)i; **A61B 17/06**(2006.01)i; **C22C 27/04**(2006.01)i; **C25F 3/26**(2006.01)i; **G01R 1/067**(2006.01)i

FI: C25F3/16 A; A61B17/06 510; C22C27/04 101; C25F3/26; G01R1/067 G

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)

C25F3/16; A61B17/06; C22C27/04; C25F3/26; G01R1/067

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104480485 A (ANHUI HUADONG PHOTOELECTRIC TECHNOLOGY INSTITUTE) 01 April 2015 (2015-04-01) claims	1, 8
Y		2-7, 9-10
Y	JP 2002-75059 A (TOSHIBA CORP) 15 March 2002 (2002-03-15) claims, paragraph [0019]	2-4, 7, 10
Y	JP 2011-506104 A (ETHICON, INC.) 03 March 2011 (2011-03-03) claims, paragraph [0048]	2-3, 5-6, 9
A	JP 2021-095585 A (PANASONIC IP MAN CORP) 24 June 2021 (2021-06-24)	1-10

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

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 June 2023

Date of mailing of the international search report

20 June 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/013101

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	104480485	A	01 April 2015	(Family: none)	
JP	2002-75059	A	15 March 2002	(Family: none)	
JP	2011-506104	A	03 March 2011	US 2009/0157117	A1
				claims, paragraph [0057]	
				WO 2009/079204	A1
				EP 2237906	A1
				AU 2008338727	A
				CA 2709423	A
				KR 10-2010-0095463	A
				CN 101945717	A
				RU 2010129436	A
				BR PI0822072	A
				KR 10-2015-0104218	A
JP	2021-095585	A	24 June 2021	US 2023/0002867	A1
				WO 2021/117617	A1
				TW 202122600	A
				CN 114729460	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25F 3/16(2006.01)i; A61B 17/06(2006.01)i; C22C 27/04(2006.01)i; C25F 3/26(2006.01)i; G01R 1/067(2006.01)i FI: C25F3/16 A; A61B17/06 510; C22C27/04 101; C25F3/26; G01R1/067 G		
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）） C25F3/16; A61B17/06; C22C27/04; C25F3/26; G01R1/067 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	CN 104480485 A (ANHUI HUADONG PHOTOELECTRIC TECHNOLOGY INSTITUTE) 01.04.2015 (2015 - 04 - 01) 請求の範囲	1, 8
Y		2-7, 9-10
Y	JP 2002-75059 A (株式会社東芝) 15.03.2002 (2002 - 03 - 15) 特許請求の範囲、段落 0019	2-4, 7, 10
Y	JP 2011-506104 A (エシコン・インコーポレイテッド) 03.03.2011 (2011 - 03 - 03) 特許請求の範囲、段落 0048	2-3, 5-6, 9
A	JP 2021-095585 A (パナソニックIPマネジメント株式会社) 24.06.2021 (2021 - 06 - 24)	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、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06.06.2023		国際調査報告の発送日 20.06.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） ▲辻▼ 弘輔 4E 3239 電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/013101

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	104480485	A	01.04.2015	(ファミリーなし)	
JP	2002-75059	A	15.03.2002	(ファミリーなし)	
JP	2011-506104	A	03.03.2011	US 2009/0157117	A1
				請求の範囲、段落 0 0 5 7	
				WO 2009/079204	A1
				EP 2237906	A1
				AU 2008338727	A
				CA 2709423	A
				KR 10-2010-0095463	A
				CN 101945717	A
				RU 2010129436	A
				BR PI0822072	A
				KR 10-2015-0104218	A
JP	2021-095585	A	24.06.2021	US 2023/0002867	A1
				WO 2021/117617	A1
				TW 202122600	A
				CN 114729460	A