

(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

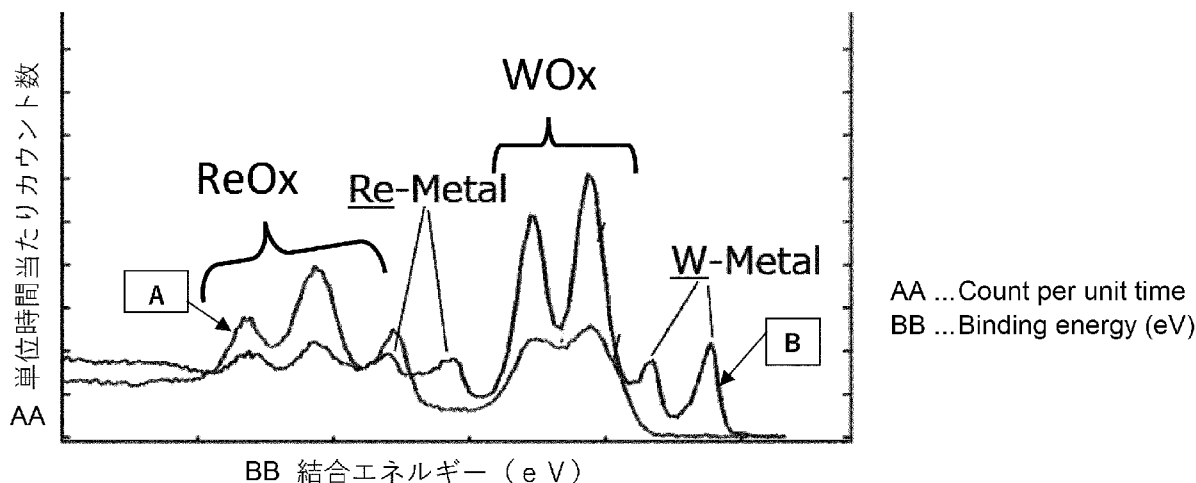
WO 2023/190832 A1

- (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/JP2023/013103
- (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 2022-055239 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 AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND MEDICAL NEEDLE

(54) 発明の名称: レニウムタングステン合金線、およびその製造方法並びに医療用針

[図1]



(57) Abstract: A rhenium-tungsten alloy wire according to an embodiment is formed of a tungsten alloy containing rhenium, in which, in an arbitrary measurement area in which a unit area on the wire surface is 50 μm in diameter, a ratio W/Re between an atomic concentration (atm%) of tungsten (W) and an atomic concentration (atm%) of rhenium (Re) obtained by the XPS analysis is 2.5 or greater. The rhenium-tungsten alloy wire according to the embodiment is used in a medical needle according to an 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、線表面における単位面積が直径50 μm の任意の測定エリアにおいて、XPS分析によるタングステン(W)の原子濃度(atm%)とレニウム(Re)の原子濃度(atm%)の比W/Reが、2.5以上である。実施形態の医療用針は、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]

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、およびその製造方法並びに医療用針

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、およびその製造方法並びに医療用針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、ReW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、線表面における単位面積が直径50 μ mの任意の測定エリアにおいて、XPS分析によるタングステン(W)の原子濃度(atm%)とレニウム(Re)の原子濃度(atm%)の比W/Reが、2.5以上である。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、変色したサンプルと、変色の無いサンプルのX線光電子分光法(XPS)による分析結果の一例である。

[図2]図2は、ReW線の変色と、その反射スペクトルを示すグラフである。

[図3]図3は、Re-Wの2元系状態図である。

[図4a]図4aは、表面の混合物層を除去する前のサンプル断面のEDS(energy dispersive X-ray spectrometry)分析の結果である。

[図4b]図4bは、表面の混合物層を除去する前のサンプル断面のEDS分析の結果である。

[図4c]図4cは、表面の混合物層を除去する前のサンプル断面のEDS分析の結果である。

[図5a]図5 aは、タングステン（W）の電位－pH図である。

[図5b]図5 bは、レニウム（Re）の電位－pH図である。

[図6]図6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、線表面における単位面積が直径50 μ mの任意の測定エリアにおいて、XPS分析によるタングステン（W）の原子濃度（atm%）とレニウム（Re）の原子濃度（atm%）の比W/Reが、2.5以上である。

[0012] レニウム酸化物うち、Re₂O₅は、五酸化二レニウムともいい、青色の化合物である。ReO₃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。Re₂O₇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わる。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いるという知見を得た。

[0013] 図1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 ϕ 0.152mmの26wt%Re-W線において、変色したサンプル（A）と、変色の無いサンプル（B）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AlK α 線、X線出力は12.5W、分析範囲は ϕ 50 μ mである。

[0014] B（変色無サンプル）ではW-Metal、及びタングステン酸化物が、A（変色有サンプル）よりも多く検知され、Aではレニウム酸化物がBよりも多く検知された。同一部分のXPS半定量分析による、タングステン（W

）の原子濃度とレニウム（R e）の原子濃度の比W／R eの結果を表1に示す。変色したサンプルではレニウムの存在比が大きく、このためレニウム酸化物が生成しやすい。表1 aに、変色したサンプル（A）と、変色の無いサンプル（B）それぞれの測定範囲の組成を示す。表1 aから、R e W線の表面は、C、N、O、W及びR eからなることがわかる。よって、R e W線の表面は、C、N、O、W及びR eを含み得るといえる。変色の無いサンプル（B）におけるC、N、Oの含有量は、変色したサンプル（A）におけるC、N、Oの含有量とほぼ等しい。また、変色の無いサンプル（B）におけるW含有量が変色したサンプル（A）よりも大きく、変色の無いサンプル（B）におけるR e含有量が変色したサンプル（A）よりも少なくなっている。

[0015] [表1]

表1	B 変色無サンプル	4.3
	A 変色有サンプル	0.9
		W／R e

[0016]

[表1a]

組成(atm%)	C	N	O	W	Re	合計	W/Re
変色有サンプルA	50.0	2.9	35.8	5.2	6.1	100.0	0.9
変色無サンプルB	47.0	4.1	35.7	10.7	2.5	100.0	4.3

[0017] 図2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φ10μm、露光時間10ms、積算回数200回の条件で測定した。

- [0018] 可視光波長の400nm～700nm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400nm～700nm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。図2に、変色部を判断するための、反射スペクトルの反射率の最大値と最小値の差について付記する。
- [0019] 表面におけるレニウム（Re）の存在比が大きくなる要因としては、素線の材質のばらつきが挙げられる。図3にRe-Wの2元系状態図を示す。例えば、Re-Wは、その製造方法として通常、タングステン（W）粉末とレニウム（Re）粉末とを混合し、これを成形し、焼結する、粉末冶金法が採用されている。
- [0020] Re-Wの焼結は固相拡散によって進むため、各粉末の粒度分布、粉末の混合状態、あるいは成型・焼結条件によっては、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）が生成してしまう。これが表面に存在することで、レニウムの表面における存在比が大きくなる。
- [0021] また、伸線工程後に行うReW線の表面除去処理、例えば電解研磨処理が不十分なために、ReW線表面に組成の不安定な層が残り、レニウムの存在比が大きくなる可能性が有る。図4a、図4b及び図4cに、表面混合物層を除去する前のサンプル断面をEDS（energy dispersive X-ray spectrometry）により分析した結果を示す。図4aはサンプル断面のEDSによる二次電子像を示す画像である。図4aにおいて矢印で示しているのは表面混合物層である。図4aに示す通り、表面混合物層の厚さは均一でなく、ばらつきが存在している。図4bはサンプル断面のEDSによるW元素マッピングを示す画像である。図4bに示す通り、表面混合物層の中にタングステン濃度が低い部分（図4bにおいて矢印で示す部分）が存在する。また、図4cは

、サンプル断面のEDSによるRe元素マッピングを示す画像である。図4cに示す通り、表面混合物層の中にレニウム濃度が高い部分（図4cにおいて矢印で示す部分）が存在する。以上の分析結果から明らかな通り、表面混合物層の中にレニウム濃度が高い部分が存在する。また表面混合物層の厚さは場所により異なっている。表面除去量が不十分な場合、局所的に表面混合物層が残り、そのためレニウムの存在比が大きくなる可能性が有る。

[0022] また、表面処理を電解研磨で行った場合、電解の条件によりタングステンが優先的に溶解し、レニウムの存在比が大きくなる可能性が有る。図5a及び図5bに、タングステン(W)とレニウム(Re)の電位-pH図を示す。図5aは、タングステン(W)の電位-pH図である。図5bはレニウム(Re)の電位-pH図である。図5a及び図5bにおいて、横軸がpH、縦軸が電位(V)を示している。タングステンの方が溶解し易いため、例えば電解速度が遅い、または電解電位が低い場合は、タングステンが優先溶解し易い。このため表面のレニウムの存在比が大きくなる可能性が有る。

[0023] 実施形態のReW線は、表面研磨を実施して、XPS分析によって半定量分析を行う。表面研磨は、例えば電解研磨など、化学研磨を行っても良い。XPS分析は、例えばPHI社製QuanterasXMを使用し、X線源は単結晶分光AlK α 線、X線出力は12.5Wで、分析範囲を $\phi 50\mu\text{m}$ として行う。

[0024] 実施形態のReW線は、任意の測定エリアにおいて、XPS分析によるタングステン(W)の原子濃度(atm%)とレニウム(Re)の原子濃度(atm%)の比W/Reが、2.5以上である。表面におけるタングステンとレニウムの原子濃度の比W/Reを2.5以上とすることで、レニウムの酸化物生成を抑制する事が出来る。さらに、実施形態のReW線を素材として使用してプローブピンや医療用針を製造する場合、変色が抑制され、歩留良く製造できる。比W/Reの値は、例えば、原料のタングステン粉末の粒径、原料のレニウム粉末の粒径、製造時の焼結温度、電解研磨の研磨速度のうちの少なくとも一つか、あるいは複数を組み合わせることにより調整するこ

とができる。

[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、2wt%以上30wt%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、10wt%以上28wt%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2wt%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2wt%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30wt%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、部分的にW/Reを小さくしてしまう恐れがある。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2wt%以上30wt%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、10wt%以上28wt%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30wtppm以上90wtppm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。カリウムの含有量が30wtppm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90wtppm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30wtppm以上90wtppm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。

[0029] 実施形態のReW線は、例えば、直径が0.1mm以上1.00mm以下である。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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2wt%以上30wt%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。

[0033] 混合するレニウム粉末は、平均粒径が8 μ m未満のものが好ましい。粒度分布は、SD値が、11 μ m未満であることが好ましい。図6に粒度分布の説明図を示す。横軸は粒径（ μ m）、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。

- [0034] 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）量を含む、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 $16\mu\text{m}$ 未満のものが好ましい。粒度分布は、SD値が $13\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。
- [0035] レニウム粉末の平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以上の場合、レニウム粉末のSD値が $11\mu\text{m}$ 以上である場合、タングステン粉末の平均粒径が $16\mu\text{m}$ 以上の場合、または、タングステン粉末のSD値が $13\mu\text{m}$ 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 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ 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°C 以上が好ましい。焼結温度が 2500°C 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°C （タングステンの融点 3422°C 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] $\times 100\%$ ）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、引抜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。

[0045] 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°C 以下が好ましい。1ダイス当たりの減面率は、 $10\sim 35\%$ 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。

[0046] 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 $3\sim 15\text{wt}\%$ 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 $10\sim 25\%$ 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。

[0047] 電解研磨の場合、研磨速度は $0.5\sim 3.0\mu\text{m}/\text{sec}$ 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、ReW線の断面形状の修正が不十分となる可能性が有る。

[0048] 研磨加工を終了したReW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ReW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、ReW線は、前記防湿保管庫に収容し、保管する。

[0049] ReW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ReW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、アルミ袋等に収納して、脱気処理を行い封止する。

[0050] 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。

[0051] （実施例1）

カリウム（K）を、最終の線材で50wtppmから80wtppmとなる量を含む、平均粒径が13 μ m、SD値が12 μ mのドーパングステン粉末と、平均粒径が6 μ m、SD値が7 μ mのレニウム粉末を、レニウムが10wt%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。

[0052] 原料の混合粉末をプレス成形し成形体を得た。成形体は水素炉にて1300℃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。

[0053] 第2の転打加工を終了したR e W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。

[0054] 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。

[0055] 伸線加工を終了したR e W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2.2 μ m/secとして、電解研磨工程を実施した。

得られたReW線の線径は、0.8mmである。

[0056] 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。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納し、アルミ袋内の脱気処理を行って、封止した。

[0057] 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の台を設け並べて8か月間保管した。8か月経過後、変色発生の有無を前述の方法（図2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。

[0058] （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、乾燥剤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、8か月間保管し、8か月経過後、変色発生の有無を確認した。

[0059] （比較例1）

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0.4μm/secで実施して、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、アルミ袋内の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、8か月間保管し、8か月経過後、変色発生の有無を確認した。

。

[0060] (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、R e W 線を製造した。得られた R e W 線に対し、電解研磨工程を研磨速度を $0.4 \mu\text{m}/\text{sec}$ で実施して、線径 0.15 mm の R e W 線を得た。得られた R e W 線を 500 m / スプールの出荷用スプールに巻き、比較例 1 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、8 か月間保管し、8 か月経過後、変色発生の有無を確認した。

[0061] 表 2 にレニウム含有量、カリウム含有量、及び W / R e 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 (I C P - O E S) にて実施した。なお、カリウムの下限検出限界は 5 wt ppm であり、添加せずに分析値が 5 wt ppm を下廻った場合を「-」で記す。W / R e は、X P S 分析により求めた。X P S 分析は、P H I 社製 Q u a n t e r a S X M を使用し、X 線源は単結晶分光 $\text{Al K} \alpha$ 線、X 線出力は 12.5 W で、分析範囲は $\phi 50 \mu\text{m}$ である。

[0062]

[表2]

表2 サンプル	線径 (mm)	Re (wt%)	K (wt ppm)	変色無：○ 変色有：×		W/Re
実施例1	0.8	10	58	○		7.2
				○		8.4
				○		8.9
実施例2	0.15	26	—	○		2.8
				○		3.1
				○		2.6
比較例1	0.8	10	60	○		2.3
				×		1.6
				×		1.2
比較例2	0.15	26	—	○		2.1
				×		1.1
				×		0.9

[0063] 表2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、医療用針加工での歩留を、大きく改善することができる。比較例1及び比較例2のReW線では、電解研磨速度が遅いために表面のレニウムの存在比が大きくなり、W/Reが2.5より小さくなった。

[0064] 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。

[0065] 以下、実施形態の発明を付記する。

[0066] <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、線表面における単位面積が直径50 μ mの任意の測定エリアにおいて、XPS分析によるタングステン(W)の原子濃度(atm%)とレニウム(Re)の原子濃度(atm%)の比W/Reが、2.5以上である、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2wt%以上30wt%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10wt%以上28wt%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30wtppm以上90wtppm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0.1mm以上1.00mm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>

<1>ないし<6>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。

< 8 >

< 1 >ないし< 6 >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。

符号の説明

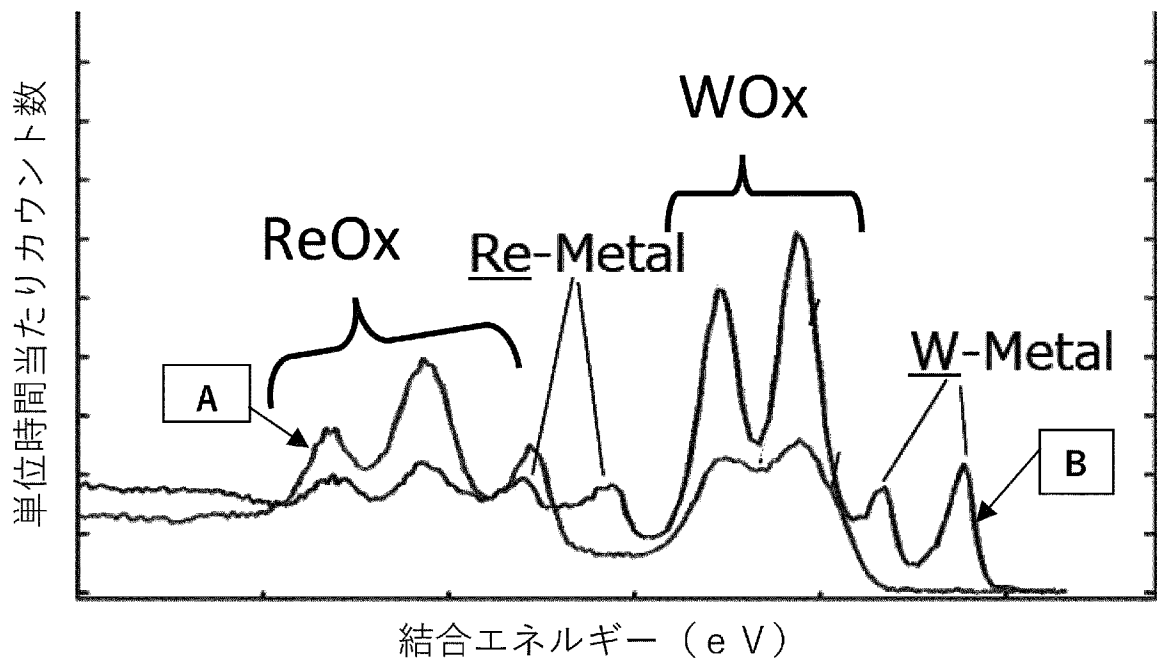
[0067] A…変色有サンプル

B…変色無サンプル

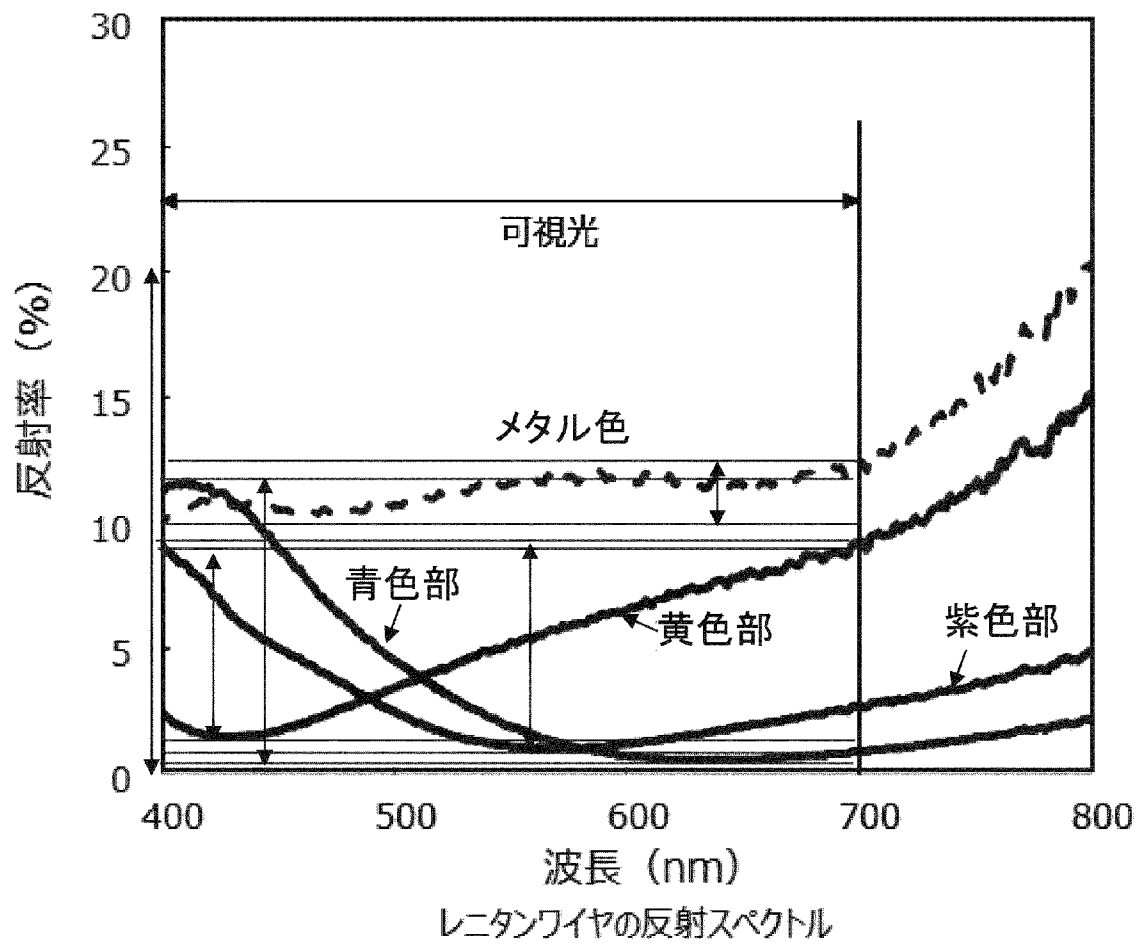
請求の範囲

- [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、線表面における単位面積が直径 $50\text{ }\mu\text{m}$ の任意の測定エリアにおいて、XPS分析によるタングステン (W) の原子濃度 (atm%) とレニウム (Re) の原子濃度 (atm%) の比 W/Re が、2.5以上である、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項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項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] 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8] 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。

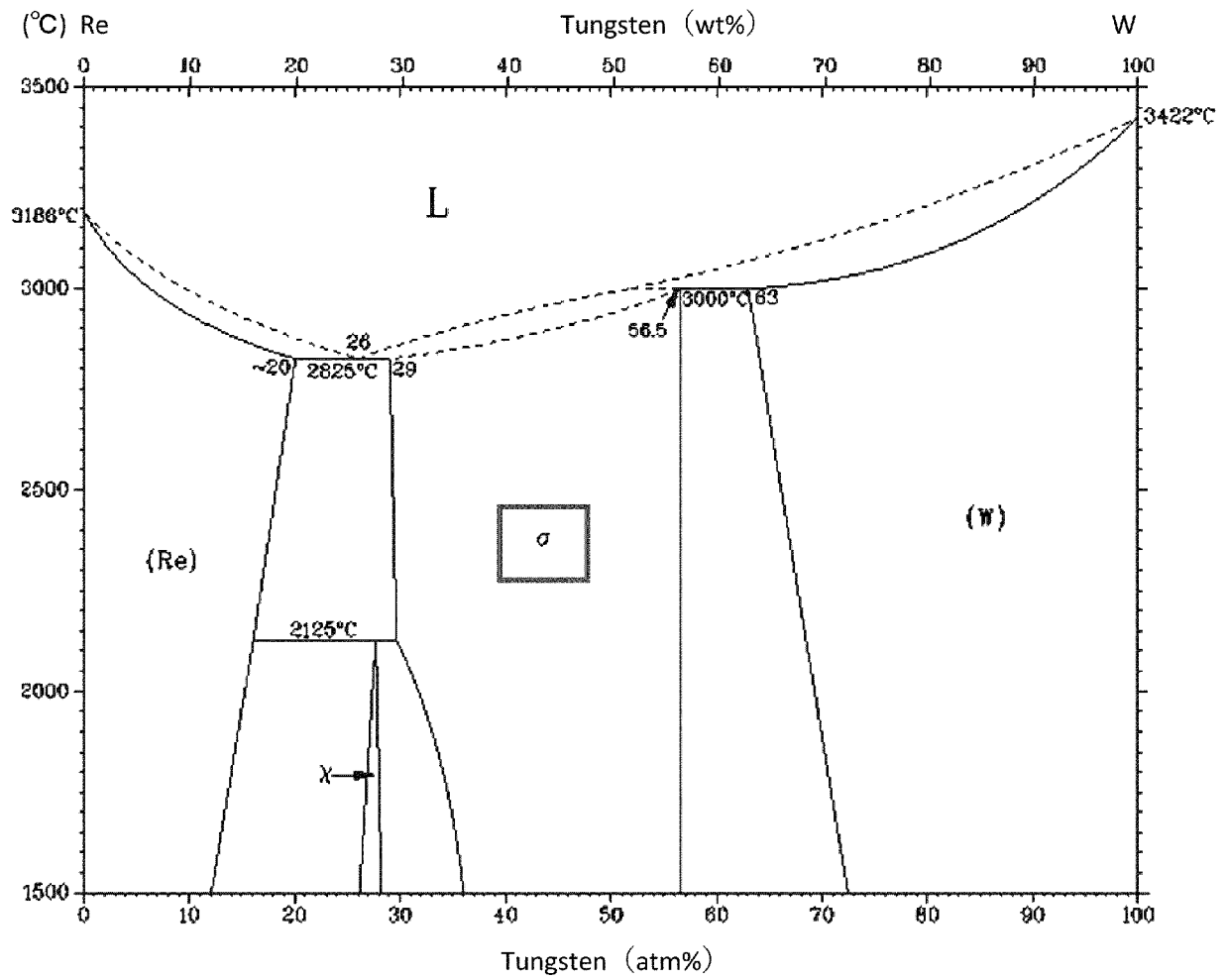
[図1]



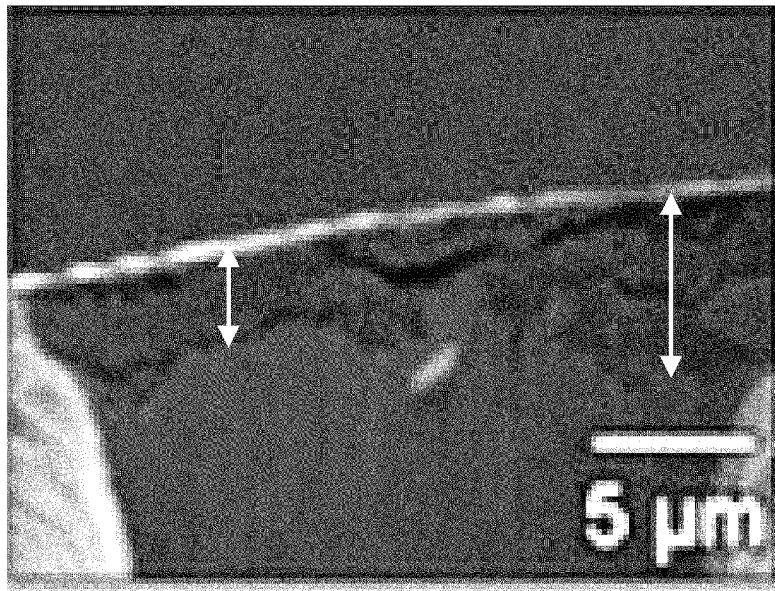
[図2]



[図3]

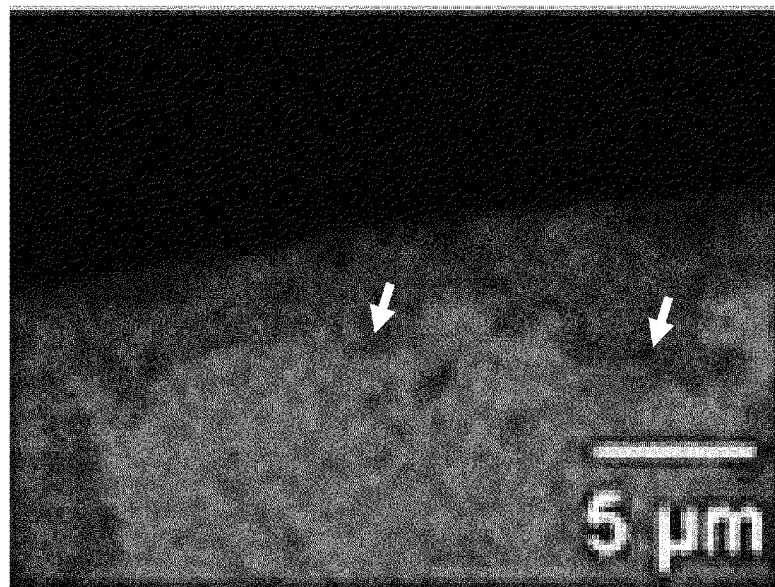


[図4a]



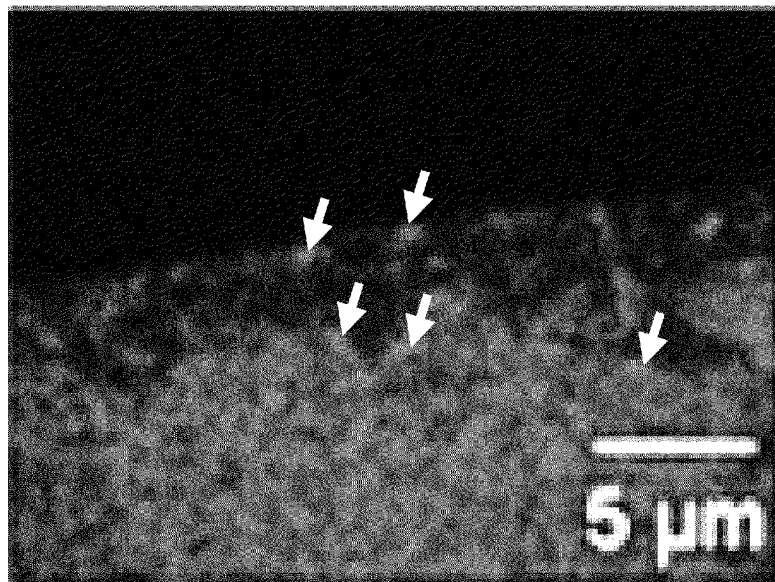
ReW線 断面画像

[図4b]



W分布

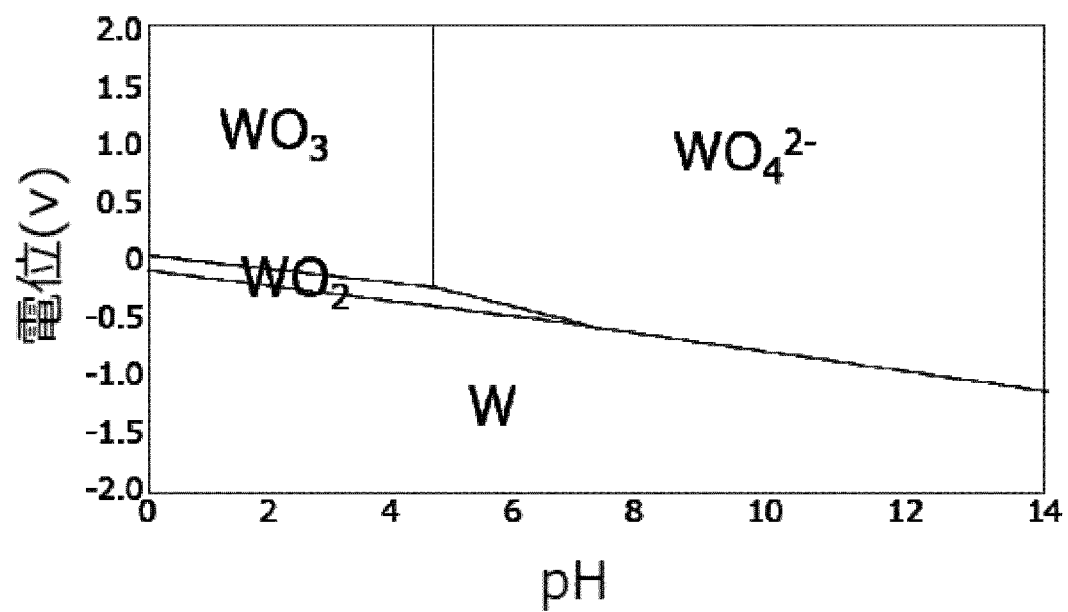
[図4c]



Re分布

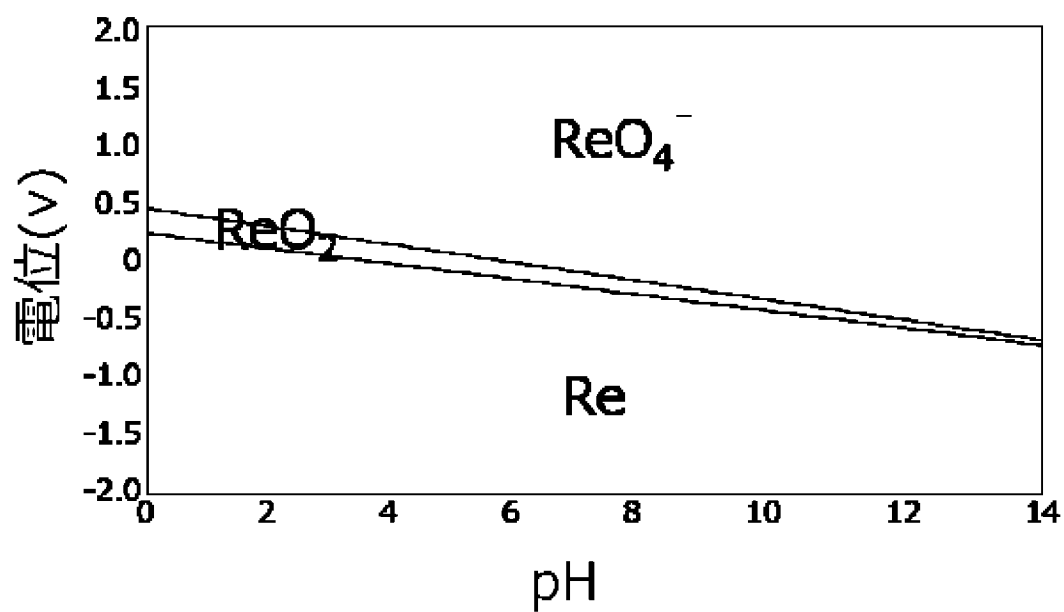
[図5a]

電位-pH図

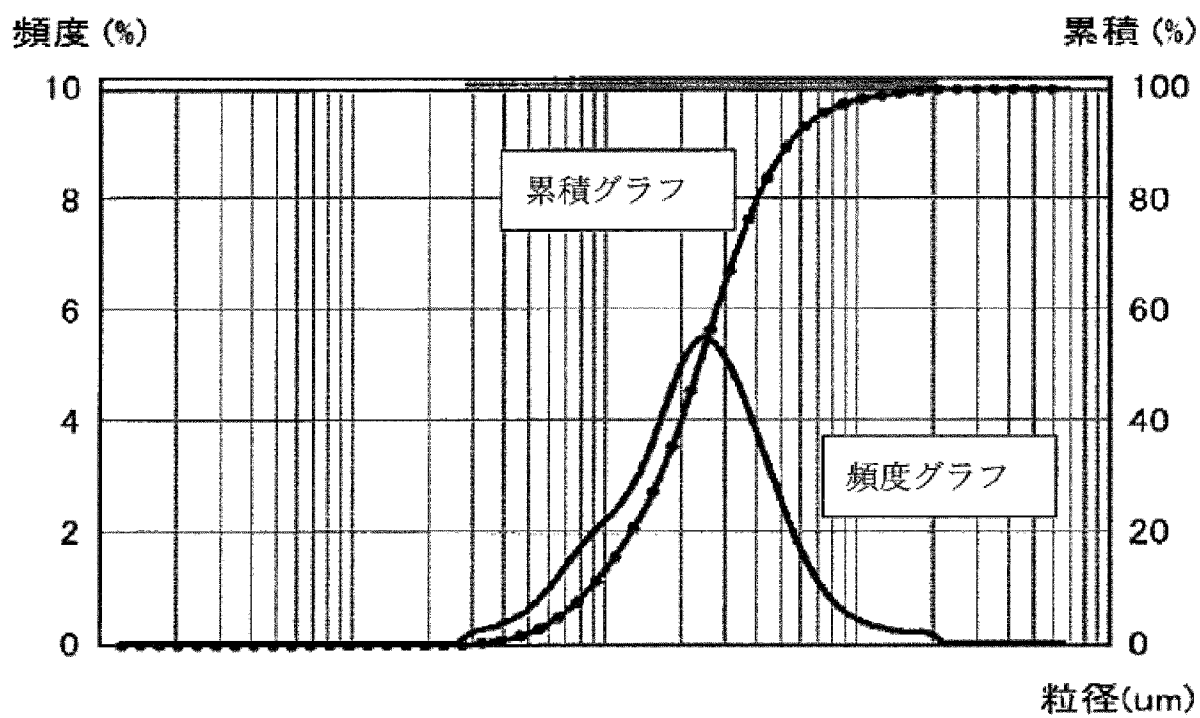


[図5b]

電位-pH図



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/013103

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; G01R1/067 G; C25F3/26

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.
A	CN 104480485 A (ANHUI HUADONG PHOTOELECTRIC TECHNOLOGY INSTITUTE) 01 April 2015 (2015-04-01)	1-8
A	JP 2002-75059 A (TOSHIBA CORPORATION) 15 March 2002 (2002-03-15)	1-8
A	JP 2011-506104 A (ETHICON, INCORPORATED) 03 March 2011 (2011-03-03)	1-8
A	JP 2021-095585 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CORPORATION) 24 June 2021 (2021-06-24)	1-8

☐ 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/JP2023/013103

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
				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; G01R1/067 G; C25F3/26		
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 国際調査で利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
A	CN 104480485 A (ANHUI HUADONG PHOTOELECTRIC TECHNOLOGY INSTITUTE) 01.04.2015 (2015 - 04 - 01)	1-8
A	JP 2002-75059 A (株式会社東芝) 15.03.2002 (2002 - 03 - 15)	1-8
A	JP 2011-506104 A (エシコン・インコーポレイテッド) 03.03.2011 (2011 - 03 - 03)	1-8
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)	1-8
☐ 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、一般の技術水準を示すもの “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/JP2023/013103

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	
				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	