

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-528109

(P2013-528109A)

(43) 公表日 平成25年7月8日(2013.7.8)

(51) Int.Cl.  
A61M 29/02 (2006.01)F I  
A61M 29/02テーマコード (参考)  
4C167

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2013-514326 (P2013-514326)  
(86) (22) 出願日 平成23年6月8日 (2011.6.8)  
(85) 翻訳文提出日 平成25年2月4日 (2013.2.4)  
(86) 国際出願番号 PCT/US2011/039556  
(87) 国際公開番号 W02011/156449  
(87) 国際公開日 平成23年12月15日 (2011.12.15)  
(31) 優先権主張番号 12/797, 950  
(32) 優先日 平成22年6月10日 (2010.6.10)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 507135788  
アボット カーディオヴァスキュラー シ  
ステムズ インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9  
5054, サンタ クララ, 3200  
レイクサイド ドライヴ  
(74) 代理人 100128381  
弁理士 清水 義憲  
(74) 代理人 100124062  
弁理士 三上 敬史  
(74) 代理人 100107456  
弁理士 池田 成人  
(74) 代理人 100126653  
弁理士 木元 克輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生体吸収性ステントを製造するための処理条件

## (57) 【要約】

本発明は、ステントを形成するために、加工済み縁部表面に隣接する表面領域内で基材に対する損傷を最小限に抑えるレーザパラメータを用いてポリマー基材をレーザ加工することを含む。波長及びパルス幅がこの特有の応用例のために選択され、これらの波長及びパルス幅を制御し、縁部表面からの距離に伴う機械的特性の変動、バルク機械的特性、又はそれらの組合せの一因となる表面改変（レーザと材料との相互作用によって誘発されるポイド、ひび割れなど）を最小限に抑えることができる。

。【選択図】 図9

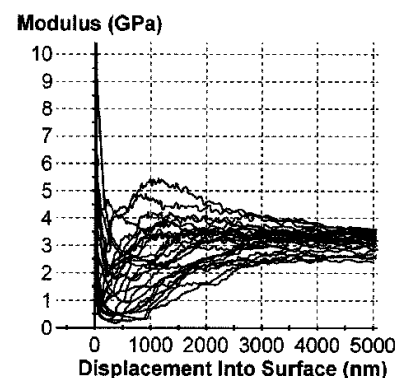


FIG. 9

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ステントを形成するために基材をレーザ加工する方法であって、  
薄壁のポリマー基材を用意するステップと、

前記壁を通して切削する、所定のパルス幅及び波長を有するレーザビームで、前記薄壁のポリマー基材をレーザ加工し、加工済み縁部表面を有する構造要素を形成するステップであり、前記レーザビームが、前記加工済み縁部表面に隣接する表面領域内で前記基材を、ごく小さな度合いで改変し、前記改変が、ボイド、ひび割れ、縁部表面からの距離に伴うポリマーの弾性率の変動、又はそれらの組合せを含む、ステップと、

前記ボイド又はひび割れが深さ 2 ミクロン以下で存在し、又は前記弾性率が 4 ミクロン以下で収束するように前記パルス幅及び波長を選択するステップとを含む方法。

10

**【請求項 2】**

前記ポリマーが PLLA 又は PLGA である、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記ポリマーが PLLA であり、前記波長が 532 nm であり、前記パルス幅が、10 ps 以下、1 ps 以上である、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記繰返し率が 80 ~ 100 kHz である、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 5】**

20

ステントを形成するために基材をレーザ加工する方法であって、  
薄壁のポリマー基材を用意するステップと、

レーザビームで前記薄壁のポリマー基材をレーザ加工して前記壁を通して切削し、加工済み縁部表面を有する構造要素を形成するステップと、

前記レーザビームのパルス幅及び波長を調整し、熱的な切除及び非熱的な切除から生じる、前記加工済み縁部表面に隣接する表面領域に対する損傷を最小限に抑えるステップとを含み、

前記最小限に抑えられる損傷が、非熱的な切除から生じるひび割れ又はボイド、及び熱的な切除から生じる溶融で構成される、方法。

30

**【請求項 6】**

前記ポリマーが PLLA であり、前記波長及び前記パルス幅が、緑色範囲内及び 1 ~ 10 ps に調整される、請求項 5 に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記レーザビームによって加工される前記基材のある領域で冷却ガスをさらに導く、請求項 5 に記載の方法。

**【請求項 8】**

ステントを形成するために基材をレーザ加工する方法であって、  
薄壁の PLLA ポリマー基材を用意するステップと、

レーザビームで前記薄壁の PLLA ポリマー基材をレーザ加工して前記壁を通して切削し、加工済み縁部表面を有する構造要素を形成するステップとを含み、

40

前記レーザビームの前記パルス幅及び波長が緑色範囲内にあり、前記パルス幅が 1 ~ 10 ps である、方法。

**【請求項 9】**

前記レーザビームにより、ひび割れ又はボイドが前記加工済み縁部表面に隣接する表面領域内に形成され、前記ボイド又はひび割れの深さが 5 ミクロン以下である、請求項 8 に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記レーザビームが、前記縁部表面からの距離に伴う前記ポリマーの弾性率の変動を引き起こし、前記弾性率が 10 ミクロン未満の距離で収束する、請求項 8 に記載の方法。

50

## 【請求項 1 1】

薄壁の P L L A ポリマー基材を、構造要素を形成するように前記壁を通して切削するレーザビームでレーザ加工することによって形成された複数の、相互接続された構造要素を備え、

前記構造要素が、加工済み縁部表面に対応する側壁を有し、

前記側壁に隣接する表面領域が、前記レーザビームの、前記基材との相互作用によって引き起こされた損傷を有し、

前記損傷が、前記縁部表面から深さ 2 ミクロン以下までの表面領域内で分散されたボイド又はひび割れを含む、ポリマーステント本体。

## 【請求項 1 2】

前記損傷が、前記縁部表面からの距離に伴う前記ポリマーの弾性率の変動をさらに含み、前記弾性率が 5 ミクロン未満の距離で収束する、請求項 1 1 に記載のポリマーステント本体。

## 【請求項 1 3】

前記損傷が、前記縁部表面からの距離に伴う前記ポリマーの弾性率の変動をさらに含み、前記弾性率が 5 ミクロン未満の距離で収束する、請求項 1 1 に記載のポリマーステント本体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0 0 0 1】

本発明は、ステントを形成するために管材料をレーザ加工することに関する。

## 【背景技術】

## 【0 0 0 2】

本発明は、ステントなどデバイスのレーザ加工に関する。レーザ加工は、レーザと目標材料との相互作用を介して行われる材料の除去を指す。一般的に言えば、これらのプロセスは、レーザ穿孔、レーザ切削、及びレーザ溝削り、マーキング、若しくはスクライビングを含む。レーザ加工プロセスは、熱エネルギー又は光化学エネルギーの形態で、光子エネルギーを目標材料に移送する。材料は、溶融及び吹き飛ばしによって、又は直接的な気化／切除によって除去される。

## 【0 0 0 3】

基材がレーザ加工されるとき、エネルギーが基材に伝達される。その結果、切れ刃を越えた領域がそのエネルギーによって改変され、それによりこの領域内の特性が影響を受ける。一般に、特性の変化は、製造中のデバイスの適正な機能に対して不都合なものである。したがって、一般に、除去される材料を越えたエネルギー伝達を低減又は解消し、したがって改変の広がり、及び影響を受ける領域のサイズを低減又は解消することが望ましい。

## 【0 0 0 4】

レーザ加工のための多数の医療応用例の 1 つは、体の内腔内に実装されるように構成される半径方向拡張性の体内プロテーザの作製を含む。「体内プロテーザ」は、身体の内腔に配置される人工デバイスに対応する。「内腔」は、血管など管状器官の空洞を指す。

## 【0 0 0 5】

ステントは、そのような体内プロテーザの例である。ステントは、一般に、円筒形のデバイスであり、血管、又は尿路及び総胆管など他の解剖学的内腔のある区域を開いた状態で保ち、場合によっては拡張するように機能する。ステントは、しばしば、血管におけるアテローム硬化性狭窄の治療で使用される。「狭窄」は、体の通路又は開口部が狭くなること、又はその直径の収縮を指す。そのような治療において、ステントは、体の血管を補強し、血管系内での血管形成術後の再狭窄を防止する。「再狭窄」は、血管又は心臓弁において、見かけ上成功したその治療（バルーン血管形成術によれば、ステント挿入術、又は弁形成）後、狭窄が再発することを指す。

## 【0 0 0 6】

ステントを用いた、罹患した部位又は病変の治療は、ステントの送達及び展開を共に必要とする。「送達」は、病変など、治療を必要とする血管内のある領域に、体の内腔を通してステントを導入及び移送することを指す。「展開」は、治療領域にて内腔内でステントを拡張することを指す。ステントの送達及び展開は、カテーテルの一端周りでステントを位置決めし、カテーテルのその端部を、皮膚を通して体の内腔に挿入し、カテーテルを体の内腔内で所望の治療位置に進め、治療位置にてステントを拡張し、カテーテルを内腔から除去することによって行われる。

【 0 0 0 7 】

バルーン拡張性ステントの場合、ステントは、カテーテル上に配置されたバルーン周りに装着される。ステントの装着は、一般に、ステントをバルーン上に押し付ける、又は圧着することを必要とする。次いで、ステントは、バルーンを膨張させることによって拡張される。次いで、バルーンをしぼませ、カテーテルを引き抜くことができる。自己拡張ステントの場合、ステントは、伸縮可能なシース又はソックを介してカテーテルに固定されることがある。ステントが所望の体の位置にあるとき、シースを引き抜くことができ、それによりステントは自己拡張することができる。

10

【 0 0 0 8 】

ステントは、いくつかの機械的要件を満たすことができないといけない。まず、ステントは、血管の壁を支持するときステントに加わる構造荷重、すなわち半径方向圧縮力に耐えることができないといけない。したがって、ステントは、適切な半径方向強度及び剛性を有していなければならない。半径方向強度は、半径方向圧縮力に抗するステントの能力である。拡張された後で、ステントは、鼓動する心臓によって誘発される周期的な荷重を含めて、ステントを圧迫するようになり得る様々な力にもかかわらず、その有効寿命にわたってそのサイズ及び形状を適切に維持しなければならない。たとえば、半径方向に向かう力は、ステントを内向きに後退させがちなものとなり得る。一般に、後退を最小限に抑えることが望ましい。

20

【 0 0 0 9 】

さらに、ステントは、圧着、拡張、及び周期的な荷重を許容するのに十分な柔軟性を有していなければならない。ステントは、圧着、拡張、及び周期的な荷重中にステント性能が悪影響を受けないように、破壊に対して十分な抵抗力を有するべきである。

30

【 0 0 1 0 】

最後に、ステントは、どのような有害な血管応答をも誘発しないように、生体適合性でなければならない。

【 0 0 1 1 】

ステントの構造は、一般に、当技術分野においてしばしばストラット又はバーアームと呼ばれる相互接続構造要素のパターン又は網を含むスカフォoldingで構成される。スカフォoldingは、ワイヤ、管、又は円筒形に巻かれた材料のシートから形成することができる。スカフォoldingは、ステントを（圧着することができるように）半径方向に圧縮し、（展開することができるように）半径方向に拡張することができるように設計される。

40

【 0 0 1 2 】

ステントは、生分解性ポリマー材料を含めて、金属及びポリマーなど多数の材料で作られている。生分解性ステントは、たとえば血管の開通性を達成且つ維持するというその所期の機能、及び/又は薬物送達達成されるまで、限られた期間の間、体内にステントが存在することが必要となり得る多数の治療応用例で望ましい。

【 0 0 1 3 】

ステントは、レーザ加工を使用して管又はシート上にパターンを形成することによって作製することができる。基本的なレーザと材料との相互作用は同様であるが、各種材料（金属、プラスチック、ガラス、セラミックスなど）の間にいくつかの側面、すなわち様々な吸収特性がある。所望の結果を生み出すために、これは適切な波長を選択する際に重要である。適切な波長が選択された後で、パルスエネルギーとパルス持続時間の組合せが、

50

そのタイプの材料にとって最適なプロセス条件を規定する。P L L A 及び P L G A のような生分解性ポリマーの特性は、レーザ加工からのものなど、エネルギー伝達に対して非常に敏感である傾向がある。レーザシステムを選択し、生分解性ステントのより速いレーザ加工を可能にし、それらの特性に対する悪影響を最小限に抑える処理パラメータを定義する助けとなるように、レーザパラメータ及びレーザと材料との相互作用を理解するには、多くの努力が必要とされる。

#### 【発明の概要】

##### 【0014】

本発明の様々な実施形態は、ステントを形成するために基材をレーザ加工する方法であって、薄壁のポリマー基材を用意するステップと、基材の壁を通して切削することができる、あるパルス幅及び波長を有するレーザビームで、薄壁のポリマー基材をレーザ加工し、加工済み縁部表面を有する構造要素を形成するステップであり、レーザビームが、加工済み縁部表面に隣接する表面領域内で基材を、ごく小さな度合いで改変し、改変が、縁部表面からの距離に伴うポリマーの弾性率の変動の一因となるボイド、ひび割れ、又はそれらの組合せを含む、ステップと、ボイド又はひび割れが深さ2ミクロン以下で存在し、又は弾性率が4ミクロン以下で収束するようにパルス幅及び波長を選択するステップとを含む方法を含む。

10

##### 【0015】

本発明の追加の実施形態は、ステントを形成するために基材をレーザ加工する方法であって、薄壁のP L L A ポリマー基材を用意するステップと、レーザビームで薄壁のP L L A ポリマー基材をレーザ加工して壁を通して切削し、加工済み縁部表面を有する構造要素を形成するステップとを含み、レーザビームのパルス幅及び波長が緑色範囲内にあり、パルス幅が1 ~ 10 p s である、方法を含む。

20

##### 【0016】

本発明のさらなる実施形態は、薄壁のP L L A ポリマー基材を、構造要素を形成するように壁を通して切削するレーザビームでレーザ加工することによって形成された複数の、相互接続された構造要素を備え、構造要素が、加工済み縁部表面に対応する側壁を有し、側壁に隣接する表面領域が、レーザビームの、基材との相互作用によって引き起こされた損傷を有し、損傷が、縁部表面から深さ2ミクロン以下までの表面領域内で分散されたボイド又はひび割れを含む、ポリマーステント本体を含む。

30

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0017】

【図1】ステントの図である。

【図2】管をレーザ加工するための機械制御式システムの図である。

【図3】レーザビームが管と相互作用する領域の軸方向拡大図である。

【図4A】基材をレーザ加工することによって形成されたストラット又は構造要素の一部分の図である。

【図4B】加工済み縁部表面に垂直なストラットの一部分の断面図である。

【図5】パルス幅と波長の組合せに関するレーザ加工済み縁部表面に隣接する表面領域のS E M 画像である。

40

【図6】パルス幅と波長の組合せに関するレーザ加工済み縁部表面に隣接する表面領域のS E M 画像である。

【図7】パルス幅と波長の組合せに関するレーザ加工済み縁部表面に隣接する表面領域のS E M 画像である。

【図8】パルス幅と波長の組合せに関するレーザ加工済み縁部表面に隣接する表面領域のS E M 画像である。

【図9】パルス幅と波長の組合せに関する弾性率対レーザ加工済み縁部の表面内への変位を示す図である。

【図10】パルス幅と波長の組合せに関する弾性率対レーザ加工済み縁部の表面内への変位を示す図である。

50

【図 1 1】パルス幅と波長の組合せに関する弾性率対レーザ加工済み縁部の表面内への変位を示す図である。

【図 1 2】パルス幅と波長の組合せに関する弾性率対レーザ加工済み縁部の表面内への変位を示す図である。

【図 1 3】パルス幅と波長の組合せに関する弾性率対レーザ加工済み縁部の表面内への変位を示す図である。

【図 1 4】パルス幅と波長の様々な組合せで加工されたステントの側壁表面を示す S E M 画像である。

【図 1 5】パルス幅と波長の様々な組合せで加工されたステントの側壁表面を示す S E M 画像である。

【図 1 6】パルス幅と波長の様々な組合せで加工されたステントの側壁表面を示す S E M 画像である。

【図 1 7】パルス幅と波長の様々な組合せで加工されたステントの側壁表面を示す S E M 画像である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明の実施形態は、ステントを製造するためにポリマー基材をレーザ加工する方法に関する。より具体的には、これらの実施形態は、レーザシステムと、ポリマーに対するレーザの悪影響を低減又は解消し、ポリマー材料の表面特性及びバルク特性など、材料の機能的な特性の保存を最大化するパラメータとを選択及び実装することに関する。

【0019】

一般に、ステントは、実装される体の内腔と適合する事実上どのような構造的パターンをも有することができる。典型的には、ステントは、周方向リング、及び長手方向に延びるストラット又はバーアームの相互接続構成要素のパターン又は網で構成される。一般に、ストラットはパターンをなして配置され、これらのパターンは、血管の内腔壁に接触するように、また血管開通性を維持するように設計される。

【0020】

ステントの例示的な構造が図 1 に示されている。図 1 は、ストラット 1 2 で構成されるステント 1 0 を示す。ステント 1 0 は、リンク用ストラット又はリンク 1 6 によって接続された、相互接続された円筒形リング 1 4 を有する。本明細書に開示されている実施形態は、ステントの作製、又は図 1 に示されているステントパターンに限定されない。これらの実施形態は、他のステントパターン及び他のデバイスに容易に適用可能である。パターンの構造の変型形態は、事実上無制限である。作製されるステント（圧着及び展開前）の外径は、0.2 ~ 5.0 mm の間とすることができる。冠動脈用では、作製されるステントの直径は、2.5 ~ 5 mm である。ステントの長さは、応用例に応じて約 6 ~ 12 mm 以上の間とすることができる。

【0021】

本実施形態は、特にポリマー基材をレーザ加工しステントを形成することに関するが、これらの方法は、金属及びセラミックス、並びにポリマー、金属、及びセラミックスの組合せで構成される複合材料など、他の材料に適用可能とすることができる。

【0022】

ポリマーは、生体安定性、生体吸収性、生分解性、又は生体侵食性 (bioerodable) とすることができる。生体安定性は、生分解性でないポリマーを指す。生分解性、生体吸収性、及び生体侵食性、並びに分解、侵食、及び吸収という用語は、交換可能に使用され、血液など体液にさらされたとき完全に侵食又は吸収されることが可能な、また身体によって徐々に再吸収、吸収、及び / 又は解消され得るポリマーを指す。さらに、活性物質若しくは薬物、又は活性物質若しくは薬物を含む生分解性ポリマー担体でステントの表面をコーティングすることによって、薬物添加ステントを作製することができる。薬物コーティングは、典型的には、レーザ加工によって形成された後でステント本体又はスカフォoldingに付着される。このコーティングは、典型的には、スカフォolding

10

20

30

40

50

のストラットよりはるかに薄いものであり、たとえば、コーティングを厚さで 1 ~ 5 ミクロンとすることができ、一方、ストラットは、典型的には、厚さで 100 ミクロンより厚く、たとえば厚さ 140 ~ 160 ミクロンである。

#### 【0023】

ステントなど実装可能な医療デバイスは、構造物又は基材をレーザ加工しデバイスを形成することによって作製することができる。材料が構造物の選択された領域から除去され、その結果、デバイスの構造が形成される。具体的には、薄壁の管状部材をレーザで加工することによって、ステントを作製することができる。管材料の選択された領域をレーザ加工によって除去し、所望のパターンを有するステントを得ることができる。具体的には、レーザビームを管材料の表面の上で走査することができ、又は管材料をビームの下で並進及び回転させることができ、管材料の壁全体にわたって延びるトレンチ又は切り溝が除去される。切り溝の始点と終点が一一致したとき、切り溝によって囲まれた領域が落下する、又はアシストガスによって除去される。図 2 は、管をレーザ加工するための機械制御システムの一部の一実施形態を示す。図 2 では、管材料 200 をレーザ 212 に対して位置決めするための機械制御式装置 208 の回転可能なコレット取付具 204 内に、管 200 が配置される。機械符号化命令に従って、管 200 は、やはり機械制御式であるレーザ 212 に対して回転及び軸方向移動される。レーザは、管材料から材料を選択的に除去し、パターンが管に切り込まれる。したがって、管は、仕上げ済みステントの個別のパターンに切削される。

#### 【0024】

図 3 は、管 414 と相互作用するレーザビーム 408 の拡大図を示す。レーザビーム 408 は、集束レンズ 338 によって管 414 上に集束される。管 414 は、一端で、制御された回転コレット 337 によって、また他端で任意選択の管支持ピン 339 によって支持される。同軸ガスジェットアセンブリ 340 が、ノズル 344 を通って脱出する低温ガスジェット又はストリーム 342 を導き、低温ガスジェット又はストリーム 342 は、ビームが基材を切削及び切除したとき加工済み表面を冷却する。また、ガスストリームは、切り溝から屑を除去し、ビーム付近の領域を冷却する助けとなる。ガス入口が、矢印 354 によって示されている。同軸ガスジェットノズル 344 が、集束ビーム 352 周りで心合わせされている。実施形態によっては、供給される冷却ガスの圧力は、30 p s i と 150 p s i の間である。冷却ガスの例示的な流量は、2 s c f h と 100 s c f h の間である。例示的な冷却ガス又はプロセスガスは、ヘリウム、アルゴン、窒素、酸素、又はこれらのガスの混合物を含む。

#### 【0025】

ステントスカフォolding 応用例に適したものとすることができる生分解性ポリマーは、半結晶質ポリマーを含む。具体的には、これらのポリマーは、約 37 °C であるヒトの体温より高いガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を有するポリマーを含む。ポリマー基材は、それだけには限らないがポリ (L - ラクチド) (P L L A)、ポリマンドリド (P M)、ポリ (D L - ラクチド) (P D L L A)、ポリグリコリド (P G A)、及びポリ (L - ラクチド - コ - グリコリド) (P L G A) を含めて、単一の生分解性ポリマー又は生分解性ポリマーの組合せから全体的又は部分的に製作することができる。P L G A については、L - ラクチド対グリコリドの様々なモル比、90 : 10、75 : 25、50 : 50、25 : 75、及び 10 : 90 などを含むコポリマーを含む。

#### 【0026】

半径方向強度、及び破壊抵抗力又は破断伸びを含めて、ステントのいくつかの特性は、その機能を実施するのに不可欠である。たとえば、ステントが圧着及び展開されるとき、ステントは、局所的な領域において著しい応力 / ひずみを受けるので、適切な破壊抵抗力が必要とされ、且つきわめて重要である。図 1 に示されているステントパターン又はクラウン 18 内の曲りの内側又は凹形領域 20 は、ステントが圧着されるとき高い圧縮応力及びひずみを受けるが、クラウン 18 の外側又は凸形領域 22 は、ステントが展開されるとき高い圧縮応力及びひずみを受ける。したがって、圧着及び展開中のステントは、非常に

ひび割れしやすい。そのようなひび割れは、半径方向強度の喪失、及び潜在的にステントの早期故障及び／又は重大故障に通じる可能性がある。したがって、ポリマーステントの機械的特性をレーザ加工プロセスを通して維持することができることが不可欠である。

#### 【0027】

所望の特性を有するステントを提供するために、プリフォーム、すなわち管材料に対して、そのレーザ処理前に、半径方向強度及び破壊抵抗力を高めるための追加のプロセスステップを導入することができる。たとえば、破壊靱性は、結晶領域のサイズを制御することによって、また半結晶質ポリマーについて最適な非晶質／結晶質比を最適化することによって大きく向上させることができ、半径方向強度もまた、フープ方向でのポリマー鎖優先配列によって向上することがわかる。これらの所望の微細構造特性は、ポリマーのT<sub>g</sub>より高い、ポリマーに対する加熱半径方向拡張ステップを介して調整することができる。たとえば、PLLAについては、65～120の範囲が好ましい。反対に、レーザ切削中の基材に対する局所的な加熱は、所望の微細構造特性の改変、又は局所的な領域に対する損傷を引き起こすおそれがあり、これにより管の処理によってもたらされる利点が失われる、又は減少する可能性がある。

#### 【0028】

レーザビーム加工は、先進のエンジニアリング材料、厳しい要件、複雑な形状、及び独特のサイズの必要を満たすために、マイクロファブリケーション及びナノファブリケーションで使用される最先端の非接触タイプの加工技術の1つである。本発明は、ピコ秒(=  $10^{-12}$ )の範囲のパルス幅を有するレーザ(「ピコ秒」レーザ)、及びフェムト秒(=  $10^{-15}$ )の範囲のパルス幅を有するレーザに関する。「パルス幅」は、時間に対する光パルスの持続時間を指す。持続時間は、複数の方法で定義することができる。具体的には、パルス持続時間は、時間に対する光パワーの半値全幅(FWHM)として定義することができる。ピコ秒レーザ及びフェムト秒レーザは、周囲の材料に対する熱損傷を最小限にして正確な量の材料を除去するための特有の利点をもたらす。一般に、ピコ秒レーザは、約10ps未満のパルス幅を有し、フェムト秒レーザは、10fsと800fsの間のパルス幅を有する。

#### 【0029】

レーザアブレーションに使用される2つの基礎的な機構は、光熱機構及び光化学機構であると考えられる。光熱機構では、材料は溶融及び気化によって切除され、一方、光化学機構では、光の光エネルギーを使用し、直接ポリマーの化学結合を破断する。基材の原子及び分子間の化学結合が破断されるとガス種が形成され、これらのガス種が基材から除去される。

#### 【0030】

基材からの材料のレーザによる切除は、熱機構、非熱機構、又は両者の組合せによって行われ得る。たとえば、より長いパルスのレーザは、主に熱機構により表面から材料を除去する。熱機構では、吸収されるレーザエネルギーにより、吸収部位で、またその近くで温度が上昇し、材料が従来の溶融又は気化によって除去される。この機構による加工の欠点は、未切削材料の熱損傷が発生することである。そのような損傷は、加工縁部での溶融と、材料のある領域又はゾーン内への熱拡散とを含み、これはそのゾーン内で基材の特性を改変し、切削品質問題を引き起こす。

#### 【0031】

フェムト秒パルス持続時間を有するレーザは、パルス持続時間が、数ピコ秒である典型的な熱化特性時間(すなわち、熱平衡を達成するための時間)より短いため、最近、材料を切除するために特に重要なものとなっている。熱拡散深さがごく小さいため、完全又はほぼ完全に非熱機構とみなされている。ピコ秒レーザは、大部分において非熱機構により材料を除去するが、一部の材料についてある程度の熱機構をも用い、これは基材に対して何らかの熱損傷を引き起こすのに十分なものである。

#### 【0032】

より具体的には、非熱機構は、材料除去を引き起こす、目標材料内での光絶縁破壊を伴

10

20

30

40

50



う。材料の光絶縁破壊中には、非常に高い自由電子密度、すなわちプラズマが、多光子吸収及びなだれイオン化 (avalanche ionization) などの機構により生成される。光絶縁破壊が起こると、目標材料格子で熱平衡を確立するには短すぎる時間尺度で、目標材料がその最初の固体状態から完全にイオン化されたプラズマに直接変換される。したがって、除去される領域を越えて熱伝導はほとんどない。その結果、レーザ加工済み表面から約 1 ミクロン越えて材料に対する熱応力又は熱衝撃はほとんどない。

【 0 0 3 3 】

しかし、従来技術では、非熱機構又は光化学機構が、ステント性能、特に破壊抵抗に悪影響を及ぼす損傷を未切削基材に引き起こす可能性があるかどうかは知られていないと考えられる。具体的には、光絶縁破壊がレーザ加工済み縁部表面を越えて伝播又は浸透し、基材内で損傷を引き起こすことは明らかではない。また、そのような損傷がステント性能に影響を及ぼす特性に影響する可能性があるかどうかも知られていない。さらに、レーザビームの波長、パルスエネルギー、及びパルス幅など、ポリマー材料を切除する際のレーザパラメータの、そのような潜在的な損傷に対する既存の関係は未知である。

10

【 0 0 3 4 】

本発明者らは調査から、フェムト秒レーザを使用することによる非熱機構によって PLLA 材料をレーザ切除しても切削表面に対する熱損傷はほとんどないが、光化学作用は、レーザ加工済み縁部表面に隣接する表面領域下で損傷 (ポイド及びひび割れ) を引き起こすという知見を得た。これらの損傷は、ステント性能を確実に低下させる。したがって、これは、破壊抵抗などステントの特性に対する損傷を最小限にしてポリマーステントを作製するためにレーザシステム及びその処理パラメータを選択する際に重要である。

20

【 0 0 3 5 】

本発明の実施形態は、半径方向強度、破断伸び、又は破壊抵抗など機械的特性が保存された状態でポリマーステントを製作するためにピコ秒パルスレーザに対するプロセスパラメータを定義することを含む。制御されるレーザパラメータは、レーザエネルギーのパルス幅及び波長を含む。レーザ加工におけるそのようなパラメータの使用は、熱機構及び非熱機構から生じる損傷を最小限に抑えることができる。さらに、実施形態は、損傷を最小限にして PLLA 及び PLGA ベースの基材を製作するために使用されるレーザ加工に対してレーザシステム及びそのパラメータを実装することを含む。

30

【 0 0 3 6 】

本発明者らは、光化学機構によって引き起こされる損傷の大きさ及び深さを、パルス幅及び波長などレーザパラメータによって制御できると理解している。一般に、本発明者らは、ポリマーをレーザ加工する際、熱機構と非熱機構によって引き起こされる損傷間に兼ね合いがあると理解している。下記で論じるように、熱機構及び非熱機構 (すなわち、光化学) は共に、基材に対して損傷を引き起こす。損傷の特徴は異なるが、共にステント性能に悪影響を及ぼす可能性がある。レーザパラメータ (たとえば、パルス幅及び波長) を調整し、光化学作用を低減することができるが、熱機構がいくらか増大する。

40

【 0 0 3 7 】

より短いレーザパルスによって引き起こされる損傷を例示するために、フェムト秒範囲及びピコ秒範囲のレーザシステムを使用することによって、PLLA ステントサンプルを製作した。ステントストラットのバルク (表面の下方) においてポイド形成を見ることができる。図 4 B は、ポイドが切削縁部の表面領域にわたって分散されていることを示す。

【 0 0 3 8 】

切削縁部での高いレーザエネルギーが、内部の固体塊の一部を、ポイド又は気泡の形成を引き起こすある体積のガスに変換すると考えられる。ポイドは、切削縁部から所与の深さに延びる領域内で分散され、この深さを越えると消散する。そのようなポイドは、ステントストラットが応力を受けたとき破面形成を容易にし、したがって破壊抵抗を低下させ、破断伸びを低下させることになる応力集中として働く可能性がある。ポイドに加えて、同じ領域内のひび割れもまた、これらのサンプル内で共通に観察される。

50

【 0 0 3 9 】

図4Aは、基材をレーザ加工することによって形成されたストラット又は構造要素500の一部分を示す。ストラット500は、外部(ambient)又は外部表面(たとえば管の外部表面を加工する前)と、レーザ加工済み縁部表面508とを有する。縁部表面508に垂直な基材内への深さが、矢印510によって示されている。図4Bは、A-Aに沿った加工済み縁部表面500に垂直なストラット500の一部分の断面512を示す。この断面によって示されているように、基材は、直径Dvを有し、深さDpまで延在するボイド又は気泡516を有する。

#### 【0040】

さらに、ステントの表面材料に関する弾性率を(そのステントについての加工済み縁部表面からの距離の関数として)測定した。加工済み縁部表面からの距離の関数として弾性率の変動を観察した。図9に示されているように、変動は、距離が表面内へと増すにつれて小さくなり、レーザエネルギーによる影響を受けていないバージンポリマーの弾性率に収束する傾向がある。限界強さ、破断伸び、弾性係数、及び最大荷重を含めて、変質領域の機械的特性に関する追加の試験を実施し、これらの機械的な出力は、ボイド形成によって悪影響を受けていた。

10

#### 【0041】

ボイドのサイズ、及びボイドが存在する深さは、波長及びパルス幅などレーザパラメータに依存する。ボイドのサイズは、1ミクロン未満、1~2ミクロン、2~5ミクロン、又は5ミクロンを超えるものとなり得る。ひび割れ又はボイドは、2ミクロン以下、5、10、15、20、又は30ミクロンで存在することがある。一般に、ポリマーステントの機械的特性は、これらのボイド及びひび割れ形成によって影響を受けるが、その形成は、波長及びパルス幅などレーザパラメータを適正に選択することによって軽減することができる。

20

#### 【0042】

さらに、基材材料に対する熱損傷及び非熱損傷は、少なくとも2つの理由で所与のパルス幅についてのレーザエネルギーに依存する。第1に、レーザエネルギーの光学的浸透が、波長と共に変動する。第2に、吸収係数、より一般的にはレーザ処理されたポリマーによるレーザエネルギーの吸収の度合いが、波長と共に変動する。一般に、波長の所与の範囲で、吸収係数が低いほど、基材に対する熱影響が大きくなる。たとえば、PLLAの吸収係数は、800nmでの無視できる値から増大し、約300~320nmで最大に達する。したがって、波長が約800nmから約300~320nmに低下するにつれて、光化学による除去が増大し、熱による除去が減少する。したがって、非熱的な切除又は熱的な切除の相対量もまた、レーザの波長に依存する。その理由は、ポリマー吸収係数がレーザの波長に対する依存性をもつからである。

30

#### 【0043】

したがって、非熱的/熱的な切除の相対量は、パルス幅及び波長のどちらにも依存する。さらに、光化学損傷及び熱損傷の度合いは共に、パルス幅に依存する。

#### 【0044】

上記に示されているように、本発明は、ステントの機械的特性を保存又は維持し、基材の未切削部分に対する損傷を低減する、又は最小限に抑えるために、パルス幅及び波長などパラメータを調整することを含む。この調整は、紫外(10~400nm)と赤外(700nm超)の間の1つ又は複数の波長、及び1つ又は複数のパルス幅を選択することを含むことができる。実施形態によっては、ポリマーがその波長でポリマーの最大吸光度より小さい吸収係数を有するように、波長が選択され、たとえばその吸光度は、最大吸光度の5~10%、10~20%、20~40%、40~60%である。

40

#### 【0045】

実施形態によっては、パルス幅は、1つ又は複数の波長について、加工中に冷却のレベルが適切であっても、過剰な溶融を回避するように調整される。過剰な溶融は、溶融材料の厚さ0.25ミクロン超、0.5ミクロン、又は1ミクロン超に対応することがある。

#### 【0046】

50

所与のパルス幅及び波長について、たとえばポリマー管材料の壁全体にわたって基材をビームが切削するように十分に高い流束量（パルス当たりのエネルギー／ビームのスポットサイズ）をもたらすために、平均レーザパワー又はパワー（パルス当たりのエネルギー×繰返し率）及び繰返し率が選択される。ビームスポットサイズは、概して10～20ミクロンであるが、応用例に応じて10ミクロン未満又は20ミクロンを超える可能性がある。ポリマーをレーザ切削するためのパルスエネルギー及び流束量（10ミクロンスポットサイズに基づく）は、それぞれ4～200μJ及び0.5～200J/cm<sup>2</sup>とすることができる。ビームのパルス当たりの平均パワーは、0.5～4W又は4W超とすることができる。より狭い範囲では、パワーは、0.5～1W、1～1.5W、1.5～1.8W、1.8～2W、2～2.2W、2.2～2.5W、2.5～2.8W、2.8～3W、3～3.2W、3.2～3.5W、3.5～3.8W、3.8～4Wとすることができる。10psパルス幅レーザについては、繰返し率は、25～100kHz、25～50kHz、50～60kHz、60～80kHz、又は80～100kHzとすることができる。

10

20

30

40

50

#### 【0047】

さらに、熱影響（たとえば、切削の表面での溶融）を低減する、又は最小限に抑えるために、また切削速度を最大にするために、繰返し率及び冷却ガス流量（たとえば、単位SCFH He）が調整又は選択される。一般に、繰返し率と切削速度は正比例する。すなわち、繰返し率が速いほど、切削速度が速くなり、ステント当たりのプロセス時間が短くなる。しかし、繰返し率が増大するにつれて、熱影響は増大する傾向がある。冷却ガス流量を増大すると、増大した繰返し率からの熱影響を緩和することができ、より高い繰返し率、したがって切削速度を可能にする。したがって、繰返し率及び冷却ガス流は、許容可能な熱影響で最も速いプロセス時間を得るように選択される。

#### 【0048】

ピコ秒範囲、たとえば1～12ps以上でのレーザ加工は熱影響を引き起こすが、これらの熱影響は光化学作用より効果的に制御されるので、この範囲内で加工することが有利となり得る。上記に示されているように、熱影響は、基材が加工されるとき冷却ガスで基材を冷却することによって緩和することができる。

#### 【0049】

それに加えて、又はその代わりに、損傷を最小限に抑えることは、ボイドを含む、レーザ加工済み縁部に隣接する変質領域の厚さを最小限に抑えることに対応し得る。たとえば、この領域の厚さは、2ミクロン未満、5ミクロン、20ミクロン未満、又は30ミクロン未満とすることができる。ボイド領域は、1～2ミクロン、2～5ミクロン、2～10ミクロン、2～20ミクロン、又は5～10ミクロンとすることができる。それに加えて、又はその代わりに、損傷を最小限に抑えることは、損傷領域内の距離に伴う切削済みステントの弾性率変動を最小限に抑える助けとなり得る。これらのパラメータを調整し、損傷のないポリマーの弾性率に向かって速い弾性率の収束を達成することができる。弾性率は、加工済み縁部表面の4ミクロン未満、8ミクロン未満、又は20ミクロン未満で収束してもよい。弾性率は、加工済み縁部表面の1～4ミクロンの間、4～8ミクロンの間、又は8～20ミクロンの間で収束してもよい。弾性率は、加工済み縁部表面から4ミクロン以下、8ミクロン以下、15ミクロン以下、又は20ミクロン以下で収束してもよい。

#### 【0050】

それに加えて、又はその代わりに、波長及びパルス幅を調整することによって、損傷領域の最も望ましい機械的特性、たとえば限界強さ、破断伸び、弾性係数、又は最大荷重に対するダメージを最小限に抑えることができる。最も望ましいことは、切削済みポリマー基材にそのレーザ加工前の同じ特性を維持させることである。

#### 【0051】

さらに、実施形態は、PLLA基材をレーザ加工しステントを製造する際に、レーザシステム及びパラメータを実装することを含む。そのような実施形態では、レーザ波長は、390～800nmの可視光スペクトルにあるものとすることができる。実施形態によっ

ては、レーザ波長は、緑色スペクトル又は496～570 nmにあり、或いはより狭い範囲では、532 nm又は515 nmである。実施形態によっては、パルス幅は、0.8 ps以下、0.8～1 ps、1～5 ps、5～10 ps、10～12 ps、12～15 ps、又は15 ps超とすることができる。実施例に開示されているように、本発明者らは、10 psレーザを用いて、波長532 nm、繰返し率80 kHzでの切除により、より低いパルス幅と波長の他の組合せに比べて、PLLAステントに対する損傷が最小限に抑えられることを実証した。緑色波長範囲内、又は特に532 nmでは、レーザビームの繰返し率は、25～100 kHz、又はより狭い範囲では25～40 kHz、40～80 kHz、又は80～100 kHzとすることができる。表1は、本調査で使用されたレーザパラメータ範囲を提供する。

10

【表1】

表1 レーザパラメータ

説明	調査範囲
波長、nm	532 nm
偏光	円
平均レーザパワー、W	1.5～3.0
パルスエネルギー	21 μJ
パルス幅	12 ps
繰返し率	ほとんどのステントについて80kHz 一部のステントについて100kHz
ガス（ヘリウム）流量、SCFH	6～10
ノズルから基材までの距離	0.9 mm
ビームサイズ	8 mm
切削速度、インチ/分	4～16

20

30

【0052】

本明細書では、以下の定義が適用される。

【0053】

別段指定のない限り、範囲はすべて、端点、及び端点内のどの値をも含む。

【0054】

ステントの「半径方向強度」は、ステントが回復不能な変形を受ける圧力として定義される。

【0055】

「応力」は、ある平面内の小面積を通して作用する力の場合のように、単位面積当たりの力を指す。応力は、垂直応力及びせん断応力と呼ばれる、平面に対してそれぞれ垂直及び平行な成分に分割することができる。真の応力は、力と面積が同時に測定される応力を指す。引張り試験及び圧縮試験に適用される従来の応力は、力を元のゲージ長で除したものである。

40

【0056】

「最大荷重」又は極限荷重は、ある構造体が故障することなしに耐えることができる絶対最大荷重（力）である。

【0057】

「強さ」は、ある材料が破壊前に耐える、ある軸に沿った最大応力を指す。限界強さは、試験中に加えられる最大荷重を元の断面積で除したもののから計算される。

【0058】

50

「弾性率」は、応力の成分の比率、又はある材料に加えられる単位面積当たりの力を、加えられた力に起因する、加えられた力の軸に沿ったひずみで除したものとして定義することができる。弾性率は、「応力 - ひずみ曲線」の最初の傾きであり、したがってその曲線の直線フック (H o o k e a n) 領域によって決定される。たとえば、ある材料は、引張り弾性率と圧縮弾性率を共に有する。

【 0 0 5 9 】

「ひずみ」は、所与の応力又は荷重で、ある材料内に生じる伸び又は圧縮の量を指す。

【 0 0 6 0 】

「伸び」は、応力を受けたとき生じるある材料の長さの増大として定義することができる。一般に、元の長さの百分率として表される。

10

【 0 0 6 1 】

「破断伸び」は、あるサンプルが破断するときそのサンプルにかかるひずみである。通常、百分率として表される。

【 0 0 6 2 】

「ガラス転移温度」 $T_g$  は、大気圧でポリマーの非晶質領域が脆性のガラス状態から固体の変形可能状態又は延性状態に変化する温度である。換言すれば、 $T_g$  は、ポリマーの鎖におけるセグメント運動が開始される温度に対応する。所与のポリマーの  $T_g$  は、加熱速度に対する依存性を持ち、ポリマーの熱履歴によって影響を受ける可能性がある。さらに、ポリマーの化学構造が、移動性に影響を及ぼすことによってガラス転移に大きく影響を及ぼす。

20

【実施例】

【 0 0 6 3 】

下記の実施例及び実験データは、例示のためのものにすぎず、決して本発明を限定しないものとする。以下の実施例は、本発明を理解する助けとなるように提供されているが、本発明は、実施例の特定の材料又は手順に限定されないことを理解されたい。

【 0 0 6 4 】

以下の一組の実施例は、パルス幅及び波長の 7 つの異なるパラメータ組合せについて P L L A 管材料からステントをレーザ加工した結果について記載している。P L L A 管材料は、100% P L L A 樹脂から押出し法より形成された。管材料の寸法、すなわち押出し寸法は、外径 (O D) = 0.0066 インチ及び内径 (I D) = 0.0025 インチである。押出し P L L A 管を、従来、たとえば参照により本明細書に組み込む米国特許出願公開第 12 / 554, 589 号に記載の方法に従って半径方向に拡張した。目標パーセント半径方向拡張 (% R E) は 400% であった。ここで、% R E は、 $100\% \times (\text{拡張された管の内径} / \text{管の元の内径} - 1)$  として変形される。

30

【 0 0 6 5 】

パルス幅及び波長の 7 つの異なるパラメータ組合せが表 2 にリストされている。

【表 2】

表2 基材の様々なセットを加工するために使用されたパルス幅及び波長の組合せ

セット番号	パルス幅	波長 (nm)	レーザ
1	10 ps	355	Trumpf <sup>1</sup>
2	10 ps	532	Lumera <sup>2</sup>
3	100 fs	266	Libra <sup>3</sup>
4	100 fs	400	Libra <sup>3</sup>
5	100 fs	800	Libra <sup>3</sup>
6	800 fs	1064	IMRA <sup>4</sup>
7	800 fs	1550	Raydiance <sup>5</sup>

40

50

<sup>1</sup> カリフォルニア州フリーモントの Trumpf Laser Technology

<sup>2</sup> ドイツ、カイザースラウテルンの Lumenta Laser GmbH

<sup>3</sup> Coherent, Inc.、カリフォルニア州サンタクララ

<sup>4</sup> カリフォルニア州フリーモントの IMRA

<sup>5</sup> カリフォルニア州ベタルマの Raydiance

【 0 0 6 6 】

これらの試験のための追加のレーザパラメータが表 3 に与えられている。速度は、基材の表面を横断するビームの並進速度である。パスは、切削パターンが繰り返される回数である。処理時間は、ステント全体を切削するために必要とされる時間である。Coherent の Libra (セット番号 5) は、表 3 における 800 nm に対応する。ピコ (532 nm) レーザは、セット番号 2 に対応する。表 3 におけるレーザは、固定波長レーザである。

【 表 3 】

表3 レーザパラメータの概要

レーザパラメータ	フェムト (800nm)	ピコ (355nm)	ピコ (532nm)	ピコ (532nm)	ピコ (532nm)
集束レンズ (mm)	100	100	100	100	100
スポットサイズ (ミクロン)	20	15	20	20	20
繰返し率 (kHz)	5	80	80	80	80
パワー (mW)	160	200	1750	2100	2270
速度 (インチ/分)	4	10	4	8	16
パス	1	2	1	1	1
ヘリウム (SCFH)	7	6~8	7	10	9
ステント当たりの処理時間 (分:秒)	6:34	5:20	6:34	3:17	1:39

【 0 0 6 7 】

加工済み縁部での表面領域の特性を、いくつかの試験技法を使用して評価した。技法、及びこれらの試験から得られた特性が表 4 にまとめられている。試験は、クライオウルトラミクロトーム、ナノインデンテーション、及び引張り試験を使用してサンプルに対して実施した。

【 表 4 】

表4 試験方法及び調査された特性の概要

試験方法	特性
クライオウルトラミクロトーム /SEM	ボイド、ひび割れ
ナノインデンテーション	弾性率対切削表面からの距離
引張り試験	限界強さ 破断伸び 弾性係数 最大荷重

【 0 0 6 8 】

クライオウルトラミクロトームは、顕微鏡検査のために超薄切片を切り取る技法を指す。加工済み縁部に垂直な加工済みステントの薄切片を切り取り、走査型電子顕微鏡 (SEM)

M) で検査した。異なるセットについてボイド及びひび割れの深さ及びサイズを比較した。ナノインデンテーションを使用し、加工済み縁部からの距離の関数として基材の弾性率を測定した。引張り試験を使用し、加工済み縁部に沿って切り取った「犬の骨形」構造からの表面領域の機械的特性を測定した。

【 0 0 6 9 】

#### クライオウルトラミクロトームの結果

パルス幅及び波長の 4 つの組合せについてのクライオウルトラミクロトーム技法の結果の概要が表 5 に与えられており、図 5 ～ 8 は、表 5 の各組合せについて加工済み表面に隣接する表面領域の S E M 画像を示す。セット番号 5 については、顕著な光化学作用が、20  $\mu\text{m}$  の深さに延びる気泡によって示されている。セット番号 4 では、気泡の深さがセット番号 5 より著しく小さく、しかしセット番号 4 における気泡のサイズがより大きいので、セット番号 5 に比べて低い波長が光化学作用を緩和したように思われる。予想されたものとは反対に、浸透深さと波長が反比例するので、セット番号 4 について深さがより大きい。

10

【表 5】

表5 クライオウルトラミクロトーム/SEMの結果の概要

セット番号	パルス幅/波長	観察	図
5	100 fs / 800 nm	-気泡直径約 2 $\mu\text{m}$ -深さ 20 $\mu\text{m}$	5
4	100 fs / 400 nm	-気泡直径約 1 $\mu\text{m}$ -深さ 5 $\mu\text{m}$	6
1	10 ps / 355 nm	-ひび割れ及び気泡直径約 5 $\mu\text{m}$ -深さ 30 $\mu\text{m}$	7
2	10 ps / 532 nm	-気泡直径約 1 $\mu\text{m}$ 未満 -深さ 2 $\mu\text{m}$	8

20

30

【 0 0 7 0 】

セット番号 1 については、深さ 30  $\mu\text{m}$  までにひび割れが存在する。セット番号 2 は、4 つのセットアップの中で損傷が最も少ない。気泡形成の深さ及びサイズは、すべての試験条件から最も低い。

【 0 0 7 1 】

#### ナノインデンテーション

パルス幅及び波長の 5 つの組合せを用いたナノインデンテーションの結果の概要が表 6、及び図 9 ～ 13 に与えられている。図は、各組合せごとの 16 サンプルについて弾性率対加工済み縁部の表面内への変位を示している。パルス幅 100 fs を用いた 3 つの組合せのうち、800 nm サンプル (セット番号 5) が最も速い収束を示している。10 ps での 2 つの組合せのうち、波長 532 nm が、弾性率の収束が著しく速い。100 fs / 800 nm 及び 10 ps / 532 nm の結果の比較より、全体的な弾性率の最も速い収束は、10 ps / 波長 532 nm の組合せによってもたらされることがわかる。

40

【表 6】

表6 ナノインデンテーションの結果の概要

セット 番号	パルス幅/波長	観察	図
5	100 fs / 800 nm	深さ約 8 $\mu$ m で収束	9
4	100 fs / 400 nm	-	10
3	100 fs / 266 nm	-	11
1	10 ps / 355 nm	深さ約 20 $\mu$ m で収束	12
2	10 ps / 532 nm	深さ約 4 $\mu$ m で収束	13

10

【 0 0 7 2 】

## 引張り試験

加工済み縁部の表面領域の引張り試験を、100 ps / 800 nm 及び 10 ps / 532 nm のパルス幅 / 波長の組合せで加工されたサンプルについて実施した。試験は、従来の引張り試験機を使用して、レーザ加工済み基材の表面領域から作成された「犬の骨」形状のサンプルに対して実施した。100 fs / 800 nm サンプル及び 10 ps / 532 nm サンプルについての詳細が、それぞれ表 7 及び表 8 に与えられている。

20

【表 7】

表7 100fs/800nmレーザを使用した引張り試験サンプルの説明

サンプル	長手方向「犬の骨」
速度	0.1 インチ/分
サンプル数	19
厚さ	0.0060 $\pm$ 0.0002 インチ
幅	0.0064 $\pm$ 0.0002 インチ

30

【表 8】

表8 10ps/532nmレーザを使用した引張り試験サンプルの説明

サンプル	長手方向「犬の骨」
速度	0.1インチ/分
サンプル数	16
厚さ	0.0061 $\pm$ 0.0001インチ
幅	0.0060 $\pm$ 0.0001インチ

40

【 0 0 7 3 】

表 9 は、引張り試験の結果をまとめたものである。最も注目すべき特性の違いは、破断伸びである。10 ps / 532 nm サンプルは、100 fs / 800 nm サンプルより 2.5 倍を超える、又は約 60 % 大きい伸びがあった。したがって、前者のサンプルの方が、著しく高い破壊抵抗力を有する。



## 【表 9】

表9 引張り試験の結果の概要

特性	100 fs / 800 nm	10 ps / 532 nm	パーセント差*
限界強さ (ksi)	12.5 ± 0.7	15.5 ± 0.9	19
伸び(プラスチック) (%)	196 ± 66	496 ± 54	60
弾性係数 (ksi)	58 ± 4	65 ± 3	11
最大荷重 (lbf)	0.49 ± 0.03	0.57 ± 0.04	14

\*100% × (第3列の特性-第2列の特性)/第3列の特性

## 【 0 0 7 4 】

## 材料結果の概要

サンプルのセットについて材料結果の概要が表 10 に提供されている。10 ps / 532 nm サンプルが最良の特性を有する。

## 【表 10】

表10 試験結果の概要

	100 ps/800 nm	10 ps/355 nm	10 ps/532 nm
クライオウルトラミクロトム	深さ 20 μm、 直径 2 μm	深さ 30 μm、 直径 5 μm	深さ 2 μm、 直径 1 μm 未満
ナノインデンテーション	8 μm で収束	約 20 μm で収束	4 μm で収束
引張り試験	UTS 12.5 ksi、196% の伸び	-	UTS 15.5 ksi、 496%の伸び

## 【 0 0 7 5 】

## 加工済み縁部の品質

加工済み縁部の品質を、側壁の SEM 画像の観察を通して調査した。粗さの原因の 1 つは、気化した基材材料の再堆積である。図 14 ~ 17 は、100 fs / 800 nm、100 fs / 400 nm、10 ps / 355 nm、及び 10 ps / 532 nm でそれぞれ加工されたステントの側壁を示す SEM 画像を示している。10 ps / 532 nm の組合せで加工された側壁が、最も滑らかな加工済み縁部を有する。

## 【 0 0 7 6 】

上記の例は、波長 532 nm が切削速度の、熱影響及び光化学作用との最も良好なバランスをもたらすことを示している。この方法は、0 と 1 の間で任意の L - ラクチド対グリコリドのモル比を有するポリ (L - ラクチド - コ - グリコリド) に適用することができる。また、レーザシステム及びその設定は、Ta - Nb - W、及び Co - Cr 合金など、金属基材を切削するために適用することもできる。

## 【 0 0 7 7 】

本発明の特定の実施形態について示し述べたが、本発明から逸脱することなしにそのより広い態様において変更及び修正を加えることができることが、当業者には明らかであろう。したがって、添付の特許請求の範囲は、それらの範囲内に、本発明の真の精神及び範囲内に入るそのような変更及び修正すべてを包含することになる。

【 図 1 】

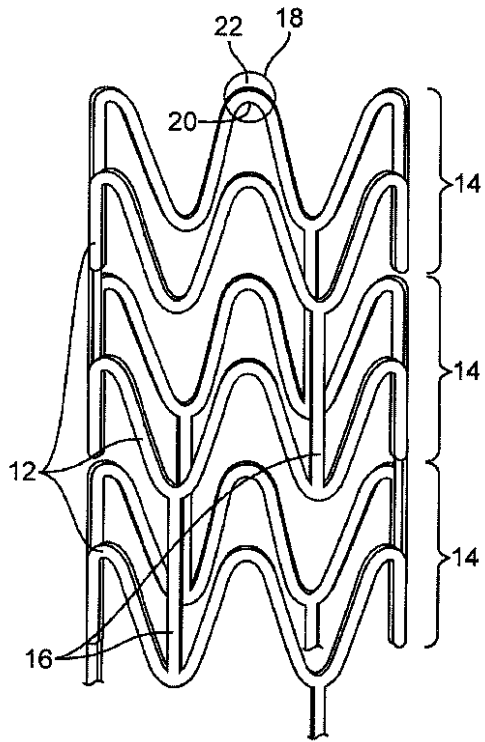
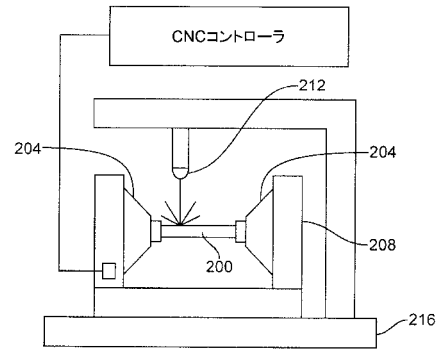


FIG. 1

【 図 2 】



【 図 3 】

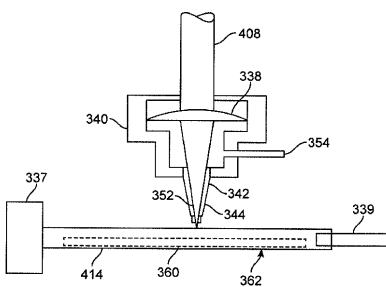


FIG. 3

【 図 4 B 】

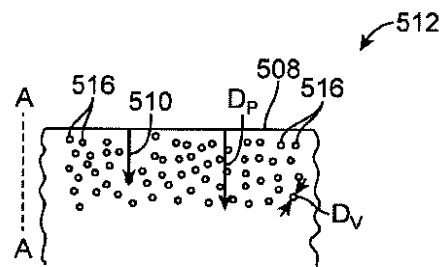


FIG. 4B

【 図 4 A 】

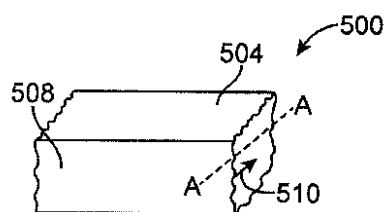
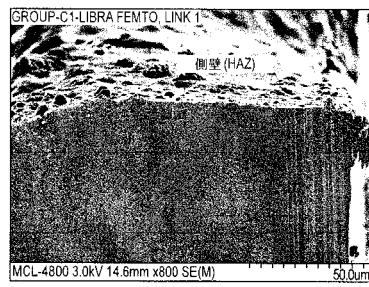
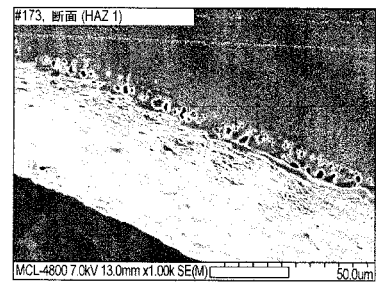


FIG. 4A

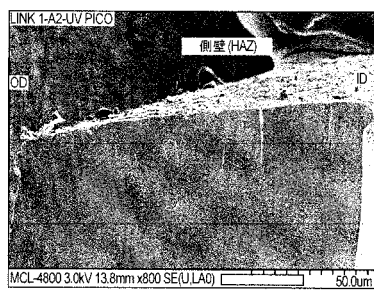
【 図 5 】



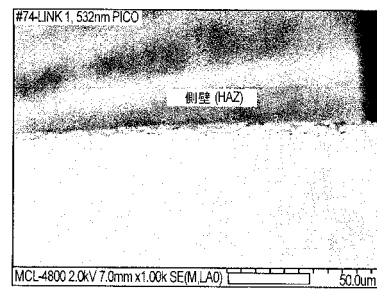
【 図 6 】



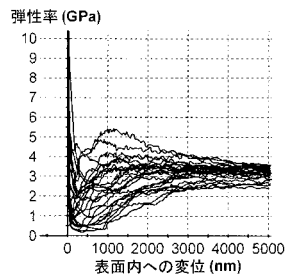
【 図 7 】



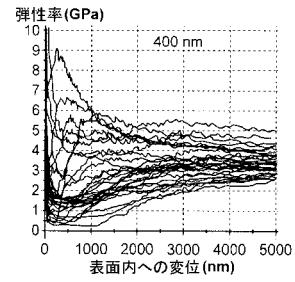
【 図 8 】



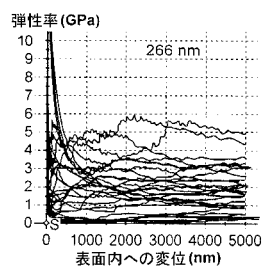
【 図 9 】



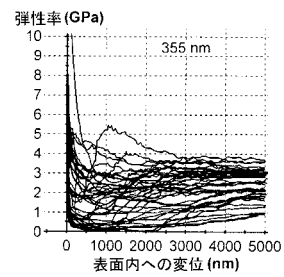
【 図 1 0 】



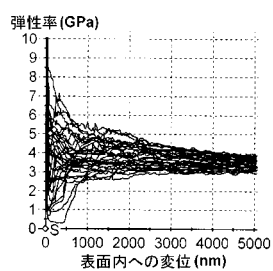
【 図 1 1 】



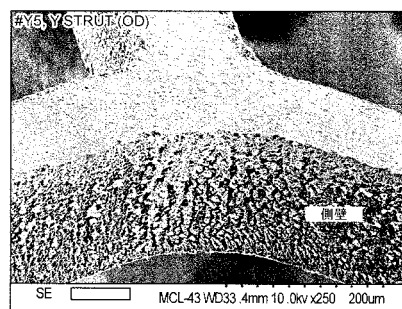
【 図 1 2 】



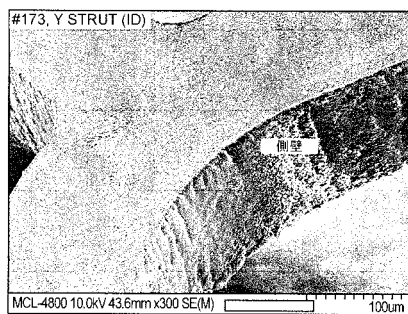
【図 13】



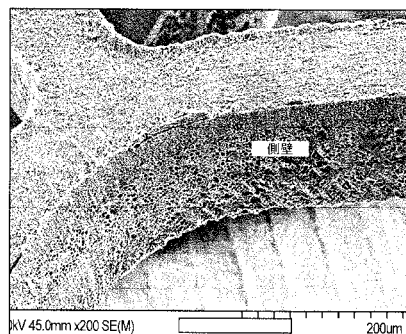
【図 14】



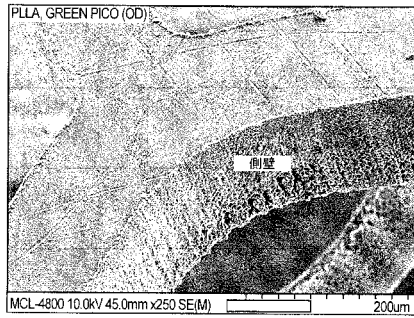
【図 15】



【図 16】



【 図 17 】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2011/039556

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B23K26/40 B23K26/06 A61F2/90  
ADD.

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)

B23K A61F

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

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

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/283552 A1 (ABBOTT CARDIOVASCULAR SYSTEMS [US]; GALE DAVID C [US]; HUANG BIN [US];) 13 December 2007 (2007-12-13) the whole document -----	1-3,5-13
X	US 2005/252893 A1 (SHAPOVALOV VITALY [US] ET AL) 17 November 2005 (2005-11-17) the whole document -----	1,5,7
A	US 2007/038290 A1 (HUANG BIN [US] ET AL) 15 February 2007 (2007-02-15) the whole document -----	4
A	US 2007/038290 A1 (HUANG BIN [US] ET AL) 15 February 2007 (2007-02-15) the whole document -----	1-3,5,7-13
A	US 2009/216316 A1 (WANG YUNBING [US]) 27 August 2009 (2009-08-27) the whole document -----	1-13
	----- -/-	

☒ 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 document 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.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 September 2011

Date of mailing of the international search report

21/09/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Aran, Daniel

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2011/039556
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2007/272555 A1 (BAIRD BRIAN W [US]) 29 November 2007 (2007-11-29) the whole document -----	1,3-11



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/039556

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2007283552	A1	13-12-2007	WO	2007142736 A2		13-12-2007
-----						
US 2005252893	A1	17-11-2005	NONE			
-----						
US 2007038290	A1	15-02-2007	EP	1948264 A2		30-07-2008
			JP	2009507528 A		26-02-2009
			US	2011009948 A1		13-01-2011
			WO	2007021558 A2		22-02-2007
-----						
US 2009216316	A1	27-08-2009	WO	2009108490 A2		03-09-2009
-----						
US 2007272555	A1	29-11-2007	CN	101432853 A		13-05-2009
			EP	2030224 A1		04-03-2009
			JP	2009538233 A		05-11-2009
			KR	20090026137 A		11-03-2009
			WO	2007140190 A1		06-12-2007
-----						

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ハリントン, ジョエル

アメリカ合衆国, カリフォルニア州, レッドウッド シティ, サード アベニュー 950

(72)発明者 ヴォーン, ライアン

アメリカ合衆国, カリフォルニア州, マウンテン ビュー, アpartment エー, ティ  
レラ アベニュー 527

(72)発明者 ジョー, ケビン

アメリカ合衆国, カリフォルニア州, サン マテオ, イースト ベルビュー アベニュー  
355

(72)発明者 ビッペイ, ウィリアム

アメリカ合衆国, カリフォルニア州, サン ホセ, タンパ ウェイ 2164

(72)発明者 チェン, ユン - ミン

アメリカ合衆国, カリフォルニア州, サン ホセ, カウンテス コート 1160

Fターム(参考) 4C167 AA44 BB47 CC09 FF05 GG43