

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5705539号
(P5705539)

(45) 発行日 平成27年4月22日(2015.4.22)

(24) 登録日 平成27年3月6日(2015.3.6)

(51) Int.Cl.

F I

A 6 1 L 27/00 (2006.01)

A 6 1 L 27/00

L

請求項の数 18 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2010-512328 (P2010-512328)	(73) 特許権者	397071355
(86) (22) 出願日	平成20年6月11日 (2008.6.11)		スミス アンド ネフュー インコーポレ
(65) 公表番号	特表2010-528822 (P2010-528822A)		ーテッド
(43) 公表日	平成22年8月26日 (2010.8.26)		アメリカ合衆国 テネシー 38116、
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/066589		メンフィス ブルクス ロード 1450
(87) 国際公開番号	W02008/154593		1450 Brooks Road Me
(87) 国際公開日	平成20年12月18日 (2008.12.18)		mphis Tennessee 381
審査請求日	平成23年5月31日 (2011.5.31)		16 U. S. A.
(31) 優先権主張番号	60/943,180	(74) 代理人	100108453
(32) 優先日	平成19年6月11日 (2007.6.11)		弁理士 村山 靖彦
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック層状医用インプラント

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

医用インプラントであって、

ジルコニウムまたはジルコニウム合金を備えている基板と、

前記基板と接触している拡散硬化ゾーンであって、前記拡散硬化ゾーンはジルコニウムまたはジルコニウム合金及び拡散硬化種を備えており、前記拡散硬化ゾーンは、酸素、窒素、ホウ素、炭素、及びこれらの任意の組み合わせよりなる群から選択された拡散硬化種を備えており、前記拡散硬化ゾーンは2マイクロメートルより大きい厚さを有している拡散硬化ゾーンと、

三つの層を備えている層状構造を有したセラミックゾーンであって、前記セラミックゾーンは、ジルコニウム、及び窒素を備えている表面層と、前記表面層に隣接して、ジルコニウム、酸素、及び窒素を備えている第2の層と、前記第2の層に隣接して、ジルコニウム、及び酸素を備えている第3の層と、である三つの層を備えており、前記拡散硬化ゾーンに接触しており、前記セラミックゾーンを構成する個々の層の厚さの範囲は、0.1から25マイクロメートルである前記セラミックゾーンと、

を備えており、

前記セラミックゾーンと前記拡散硬化ゾーンの全体の厚さは5マイクロメートル以上である医用インプラント。

【請求項2】

医用インプラントであって、

10

20

ジルコニウムまたはジルコニウム合金を備えている基板と、
前記基板と接触している拡散硬化ゾーンであって、前記拡散硬化ゾーンはジルコニウム
またはジルコニウム合金及び拡散硬化種を備えており、前記拡散硬化ゾーンは、酸素、窒
素、ホウ素、炭素、及びこれらの任意の組み合わせよりなる群から選択された拡散硬化種
を備えており、前記拡散硬化ゾーンは2マイクロメートルより大きい厚さを有している拡
散硬化ゾーンと、

二つの層を備えている層状構造を有したセラミックゾーンであって、前記セラミックゾ
ーンは、ジルコニウム、酸素、及び窒素を備えている表面層と、前記表面層に隣接して、
ジルコニウム及び酸素を備えている第2の層と、である二つの層を備えており、前記拡散
硬化ゾーンに接触しており、前記セラミックゾーンを構成する個々の層の厚さの範囲は、
0.1から2.5マイクロメートルである前記セラミックゾーンと、

を備えており、
前記セラミックゾーンと前記拡散硬化ゾーンの全体の厚さは5マイクロメートル以上で
ある医用インプラント。

【請求項3】

医用インプラントであって、
ジルコニウムまたはジルコニウム合金を備えている基板と、
前記基板と接触している拡散硬化ゾーンであって、前記拡散硬化ゾーンはジルコニウム
またはジルコニウム合金及び拡散硬化種を備えており、前記拡散硬化ゾーンは、酸素、窒
素、ホウ素、炭素、及びこれらの任意の組み合わせよりなる群から選択された拡散硬化種
を備えており、前記拡散硬化ゾーンは2マイクロメートルより大きい厚さを有している拡
散硬化ゾーンと、

二つの層を備えている層状構造を有したセラミックゾーンであって、前記セラミックゾ
ーンは、ジルコニウム及び窒素を備えている最上層と、前記最上層に隣接して、ジルコニ
ウム及び酸素を備えている第2の層と、である二つの層を備えており、前記拡散硬化ゾ
ーンに接触しており、前記セラミックゾーンを構成する個々の層の厚さの範囲は、0.1か
ら2.5マイクロメートルである前記セラミックゾーンと、

を備えており、
前記セラミックゾーンと前記拡散硬化ゾーンの全体の厚さは5マイクロメートル以上で
ある医用インプラント。

【請求項4】

前記基板は、チタン、タンタル、ハフニウム、ニオブ、またはこれらの任意の組み合わ
せをさらに備えた請求項1から3の何れか一項に記載の医用インプラント。

【請求項5】

前記セラミックゾーンの個々の層は、0.1マイクロメートルから10マイクロメー
トルの厚さを有している請求項1から3の何れか一項に記載の医用インプラント。

【請求項6】

前記セラミックゾーンの全体の厚さは、0.5マイクロメートルから50マイクロメ
ートルのである請求項1から3の何れか一項に記載の医用インプラント。

【請求項7】

前記セラミックゾーンは前記インプラントの表面を形成し、及び前記拡散硬化ゾーンは
前記セラミックゾーンの下に位置している請求項1から3の何れか一項に記載の医用イン
プラント。

【請求項8】

前記拡散硬化ゾーンは、金属組成解析の下で少なくとも二つの個別の層を備えている層
状構造を有した請求項1から3の何れか一項に記載の医用インプラント。

【請求項9】

前記拡散硬化種は、酸素、及び/または窒素を備えている請求項8に記載の医用インプ
ラント。

【請求項10】

前記拡散硬化ゾーンは、前記基板の方向に減少している酸素濃度を有しており、前記酸素濃度の減少は、誤差関数、指数関数、近一様分布関数、及びこれらの任意の順次的な組み合わせよりなる群から選択された関数より定義されている請求項8に記載の医用インプラント。

【請求項 1 1】

前記拡散硬化ゾーンの前記第 1 の層は、前記第 2 の層及び任意の追加の層が存在する場合は前記任意の追加の層の厚さ以上である厚さを有した請求項8に記載の医用インプラント。

【請求項 1 2】

前記拡散硬化ゾーンは、5 から 70 マイクロメートルの厚さを有した請求項8に記載の医用インプラント。

10

【請求項 1 3】

前記拡散硬化ゾーンは、10 から 50 マイクロメートルの厚さを有した請求項8に記載の医用インプラント。

【請求項 1 4】

前記拡散硬化ゾーンは、2 マイクロメートルから 100 マイクロメートルの厚さを有した請求項8に記載の医用インプラント。

【請求項 1 5】

前記拡散硬化ゾーンの硬度は、前記基板よりも少なくとも 10 % より大きい請求項8に記載の医用インプラント。

20

【請求項 1 6】

前記基板は、ニオブの含有量が少なくとも 1 % (w / w) を有したジルコニウム及びニオブの合金を備えている請求項 1 から 3 の何れか一項に記載の医用インプラント。

【請求項 1 7】

前記基板は、ニオブの含有量が少なくとも 10 % (w / w) を有したジルコニウム及びニオブの合金を備えている請求項 1 から 3 の何れか一項に記載の医用インプラント。

【請求項 1 8】

前記医用インプラントは、肩関節インプラント、肘関節インプラント、脊椎インプラント、股関節インプラント、膝関節インプラント、及び脊椎インプラントよりなる群から選択されたものである請求項 1 から 3 の何れか一項に記載の医用インプラント。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願発明は、ジルコニウムまたはジルコニウム合金から製造されたセラミック層医用インプラントに関連している。新規な組成は、例えば医用インプラントの関節接合、及び非関節接合表面において応用を有している。本願発明は、同じく新規な組成を備えている整形外科の医用インプラント、新規な組成を作る方法、及び新規な組成を備えている整形外科の医用インプラントを作る方法に関連している。現在のインプラント組成が、ハード・オン・ソフトへの応用（例えば、ポリエチレンに対しての本願発明の医用インプラント要素を接続すること）に有用であり、本願発明は同様に、腰、膝、脊椎、あるいは他のインプラントにおいて、ハード・オン・ハードへの応用（例えば、それ自身に対して、または他の硬い材料及びセラミックに対して関節接合している本願の組成）においてこの新規な医用インプラント組成を含んでいる。

40

【背景技術】

【0002】

本願は、2007年6月11日に出願された米国仮出願第60/943,180号の優先権を主張しており、その全体は参照によって本願明細書に組み込まれる。

【0003】

医用インプラント材料、特に整形外科インプラント材料は高い強度、高い耐食性、及び高い組織適合性を結びつけようとしている。インプラントが患者の全体的な寿命の間作用

50

することは望ましいので、特に、インプラントの受容体が比較的若い場合、インプラントの寿命は主要な重要性を持っている。ある特定の合金は、必要とされる機械的強度と生体適合性を持っているので、それらはプロテーゼの製作のために理想的な対象となる。これらの合金は316Lステンレス、クロム - コバルト - モリブデン合金 (CoCr)、チタン合金と、より近年ではジルコニウム合金を含んでおり、それらは負荷ベアリング及び非負荷ベアリングのプロテーゼの製造に対して、最も適当な材料であると証明されていた。

【0004】

この目的を達成するために、酸化ジルコニウムの整形外科インプラントは、ポリエチレン表面に対して関節接合している酸化ジルコニウムの整形外科インプラントのポリエチレン摩損を際立って減らすことが示された。整形外科の応用において酸化ジルコニウムのような酸化膜表面の使用は、特許文献1のデビッドソンによって最初の実証された。以前の試みは、ジルコニウム合金部分に酸化ジルコニウム層を作り出すためになされており、それらの摩耗抵抗を増やすことを目的としていた。1つのそのような工程は特許文献2のワトソンにより開示され、それらは、ジルカロイ2とジルカロイ4の上の厚い(最高0.23mm)酸化膜層を成長するための手順を開示している。しかしながら、この手順は重要な寸法変化をもたらし、製造された酸化膜は特に高い摩耗抵抗を示さない。

10

【0005】

特許文献3のワトソンは、ジルコニウム合金部分でそれらの摩耗抵抗を増やすことを目的として、暗藍色の酸化膜層の製造方法を開示している。暗藍色は、表面上形成された酸化ジルコニウム膜の外観である。特許文献3と特許文献2の両方は、空気酸化によってジルコニウム合金の上に酸化ジルコニウム膜層を作り出している。特許文献2は、特許文献3の暗藍色の層より層厚のページュの層を作り出すために、十分長い空気酸化を続ける。ページュの外観は、前記酸化物の表面上の細いマイクロクラックに起因すると示された。マイクロクラックの存在はスポーリングまたは表面酸化膜微粒子の除去を導きうる。このように、近接して2つの作業表面がある多くの要素に適用できないかもしれない。

20

【0006】

暗藍色の層の硬度がページュの層の硬度に類似していたとしても、暗藍色の層はページュの層より小さい層厚を有している。この暗藍色の酸化膜層は人工器官のような表面により好適に適している。暗藍色の層がページュの層よりいっそう摩耗に対する抵抗力が強いにも関わらず、それは比較的薄層である。

30

【0007】

上で論じたように特許文献1のデビッドソンは、酸化ジルコニウム表面を有するジルコニウム合金人プロテーゼを生産する方法を開示している。特許文献4においてデビッドソンは、暗藍色の酸化ジルコニウム膜、または窒化ジルコニウム表面で整形外科インプラントを開示している。特許文献3のワトソンは、酸化ジルコニウム表面でジルコニウムベアリングを生産する方法を開示している。生産された酸化膜層は層厚が常に均一ではない。そして、前記不均一性は、ジルコニウム合金と酸化膜層の間の結合の完全性、及び酸化膜層内部の結合の完全性を減少させる。特許文献3と特許文献1の両方は、ここで完全に明らかにされるように、参照によって組み込まれる。

【0008】

40

特許文献5及び特許文献6及び特許文献7において、ハンターその他は、同一の層厚の酸化ジルコニウム層を得るための方法を開示している。そのようなものが酸化前の処理技術を適用すること、及び基板微細構造の処置によって得られることを、ハンターは教示している。一様な層厚酸化膜層の使用は、他の利得と同様、増加した体液の作用による腐食抵抗をもたらす、生体適合性があり、及び受容体の寿命にわたって安定している。ここで完全に明らかにされるように、特許文献5及び特許文献6及び特許文献7は参照によって組み込まれる。

【0009】

ジルコニウム合金は一般的に柔軟である。このような合金の硬度は1.5から3GPaの範囲でありうる。これらの合金は柔軟なので、それらはより硬い材料で容易にすり減り

50

うる。従来の技術で述べられたように、ジルコニウム合金の摩耗抵抗は、これらの合金の酸化または窒化によって改善されうる。酸化ジルコニウム表面に対するポリエチレンの磨耗の大きな減少は、前記酸化物のより堅いセラミック性質に起因される。酸化ジルコニウム膜表面の硬度はおよそ12 GPaである。酸化ジルコニウムインプラントは一般的に、空気中の熱駆動拡散工程によって形成される5から6マイクロメートルの厚さのセラミック表面（酸化ジルコニウム）を有している。酸化ジルコニウム膜の下側は堅く、およそ1.5から2マイクロメートルの酸素富化拡散層である。拡散ゾーンの下側は、より柔らかいジルコニウム合金マトリックスである。図1は、デビッドソン及びハンターによって教示されたそのような及び酸化ジルコニウム構造の概略断面図を示しており（ここでは「デビッドソンタイプ」の酸化ジルコニウムと言及する）、及び図2はデビッドソンタイプの酸化ジルコニウムの硬度プロファイルを示している（非特許文献1）。

10

【0010】

酸化ジルコニウムは、従来のコバルトクロムとステンレスの合金よりも大幅に進歩している。まだ改善の余地もある。硬化ゾーンの全体（酸化物プラス拡散硬化合金）は、（例えば、骨セメント、骨チップ、金属廃石、などのような第3体からの）微小摩耗に対するインプラント抵抗、及び（手術器具及び金属寛骨臼シェルとの脱臼／亜脱臼接触からの）巨視的なインパクトに対するわずかに少ない抵抗を提供する。これらのインプラントのより小さな硬化深さは、そのような利用がハンター及びミシュラにより提案されているにも関わらず（特許文献8）、ハード・オン・ハードの応用に対して最適に満たないものを提供する。特許文献8においてハンターは、そのような応用に対して、酸化物厚さは最大20マイクロメートルまで増大しうることを教示している。しかし、そのような厚さを有しているデビッドソンタイプの酸化組成物は、高い磨耗抵抗にも関わらず、酸化物厚さが20マイクロメートルまで増加するとき、非常に多くの酸化物層欠陥を有しうる。そのような欠陥は、前記酸化物の局所化された剥離を導きうる。同様に、前記酸化物より下側のデビッドソンタイプの組成物において、相対的に小さな拡散硬化ゾーンがある。このようにして、前記デビッドソンタイプの組成物が多くの従来の材料と比較して優れた磨耗抵抗を示したと同時に、改善の余地も存在する。

20

【0011】

股間接におけるようなハード・オン・ハードの応用において、前記材料は、ポリエチレンの代わりのそれ自身または他の硬化金属または非硬化金属に対して関節接合する。インプラントのそのようなタイプの磨耗抵抗は、一年あたり1マイクロメートルと同じ高さでありうる。7マイクロメートル（およそ5マイクロメートルの酸化物及び前記酸化物より下の2マイクロメートルの拡散硬化ゾーン）より小さい厚さを有している前記硬化ゾーン（酸化物及び拡散ゾーン）の全体と共に、デビッドソンタイプの酸化ジルコニウムインプラントは、最初に導入されたときは最先端技術を示しており、いまだに非常に有効であるにも関わらず、そのような応用において改善の余地を有している。

30

【0012】

現在のところ、商用の、すなわち、メタル・オン・メタル及びセラミック・オン・セラミックであるハード・オン・ハードの股間接インプラントの二つの主なタイプがある。メタル・オン・メタルインプラントの現在の標準材料は、ハイカーボンCo-Cr合金である。前記メタル・オン・メタルインプラントの主要な関心事は、前記接合部から離れる金属イオン、及び人間の体の生理学上の未知の効果である。メタル・オン・メタルインプラントの利点は、大きなサイズで用いられうることである。前記インプラントの大きなサイズは、より大きな移動の範囲及び前記インプラントの安定性を可能にしている。前記メタル・オン・メタルインプラントは、骨の保護が望まれる応用の再表面タイプに対して役に立ちうることが示されている。そのような大きな接合において、前記従来のまたはクロスリンクしたポリエチレンは、好ましくなく、及びメタル・オン・メタルは、利用可能な唯一つの選択でありうる。大きなサイズは、薄くされるべきポリエチレンライナを要する。より薄いライナは、機械的に強くなくてもよく、多くクリープを起こしてもよく、または、増大した磨耗、骨溶解、及び最終的に前記インプラントの欠陥を導いてもよい。セラミ

40

50

ック・オン・セラミックの現在の標準材料は、アルミナである。前記アルミナの表面硬度は、およそ20から30 GPaである。金属イオンの解放は、一般的にこれらのインプラントに対して考慮がない。しかし、限られた耐久性及びセラミックの脆弱性に起因して、これらのインプラントを大きなサイズにすることは困難である。前記セラミック組成物は、破砕の有限可能性を有しており、これによって、潜在的な接合欠損、及び接合の欠損に関連した複雑な状態を導く。

【0013】

酸化ジルコニウムの表面硬度を改善する方法の一つは、酸化ジルコニウムの代わりに窒化ジルコニウムを形成することである。ケンプ（特許文献9）は、流動床加熱炉を用いて、酸化または窒化ジルコニウムを製造する方法を開示している。ケンプは、窒化は1300°F（700）から1600°F（870）で実行されうる。ケンプは、表面の窒化を達成するために、空気または酸素の代わりに純粋な窒素の利用を教示している。特許文献4においてデビッドソンは、暗藍色の酸化ジルコニウムまたは窒化ジルコニウム表面を有する整形外科用インプラントを開示している。窒化ジルコニウムは一般的に帯黄色の金色を表し、及びこれによって暗藍色の酸化ジルコニウムと区別されうる。デビッドソンは、前記窒化物層は、窒素雰囲気内で1時間、800度で形成されることを教示している。そのような高い温度の利用は、粒子成長のような微細構造変化を導きうる。このような変化は、次に、前記構造の機械的特性に影響を与えうる。より高い温度工程は、製造される構成要素を寸法的に変形させうる。前記磁性窒化物は付着せず、及び酸化ジルコニウムはジルコニウム合金基板に付着しないことに注意すべきである。全ての先行技術において、採用される方法は、酸化ジルコニウムを作成するか、または窒化ジルコニウムを作成することに注意すべきでもある。

【0014】

チタン合金における硬度の深さを増加させる技術は、前に開示されている。それは、酸素を豊富に含む環境における処理により物品の表面に酸化物を形成し、次に酸素が不十分な不活性雰囲気において前記物品を加熱処理する一つの基本的な方法を含んでいる。タカムラ（非特許文献2）により提供されたアプローチの一つは、チタンのサンプルを酸化し、次にアルゴンガスのような不活性ガスにおいてそれを処理することである。これは、明らかに前記基板において酸素が拡散することを可能にし、薄い拡散ゾーンを形成する。前記拡散ゾーンにおいて酸素の存在は、硬化を導く。ドン他（特許文献10）によって提案された他のアプローチは、酸素が不十分な雰囲気を達成するために真空か不活性ガスを利用することである。タカムラ及びドンらの両方で明らかにされた好ましい温度は、850であり、拡散硬化（真空処理）のための温度は、850である。そのような高い温度の利用は、粒子成長のような微細構造変化を導きうる。これらの変化は、順に、前記基板の機械的特性に影響を及ぼす。より高い温度工程は同様に、製造される構成要素の寸法的な変形をさせうる。ドン他は、チタン及びジルコニウム及びチタン/ジルコニウム合金に対するこの手順を提案している。これらの方法の一つの問題は、特にジルコニウム合金に対して、酸化及び拡散硬化温度が非常に高く、及び薄い及び亀裂（欠損）した酸化物を導き、及び拡散硬化の後で前記基板に亀裂を生じる。ドン他は、ジルコニウム/ニオブベースまたはチタン/ジルコニウム/ニオブベースの合金に対して例が示されていないチタン合金を利用する方法を実施している。さらに、ドン及びタカムラの両方は、アルゴンのような不活性雰囲気において、または真空下において、前記基板における前記酸化物の完全な拡散を必要としている。ドンは同様に、前記酸化物のこの完全な拡散の結果としての拡散硬化金属ゾーンのS字形の硬化特性を教示している。前記S字形拡散硬化ゾーンの輪郭は、前記基板において酸化の完全な拡散を必要としている。他のアプローチは、パワー他（特許文献11）によって提案されている。パワー他は、酸化と真空拡散処理の温度と時間を注意深く制御することにより硬化の深さと欠損の無いセラミック表面を得る方法を教示している。パワー他は、前記拡散硬化ゾーンの誤差関数タイプの層状硬化形状を形成する方法を教示している。しかしながら、前記方法は、酸化物または窒化物のような欠損の無いセラミック層の一つのタイプのみの形成を教示している。特許文献10及び特許文献1

10

20

30

40

50

1 はここで示した全てを参照によって組み込まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】米国特許第5,037,438号明細書

【特許文献2】米国特許第3,615,885号明細書

【特許文献3】米国特許第2,987,352号明細書

【特許文献4】米国特許第5,180,394号明細書

【特許文献5】米国特許第6,447,550号明細書

【特許文献6】米国特許第6,585,772号明細書

10

【特許文献7】米国特許出願公開第2006/005888号明細書

【特許文献8】米国特許第6,726,725号明細書

【特許文献9】米国特許第5,399,207号明細書

【特許文献10】米国特許第6,833,197号明細書

【特許文献11】米国特許出願公開第2007/0137734号明細書

【非特許文献】

【0016】

【非特許文献1】M. Long, L. Reister and G. Hunter, Proc. 24th Annual Meeting of the Society For Biomaterials, April 22-26, 1998, San Diego, California, USA

20

【非特許文献2】Trans JIM, vol. 3, 1962, p. 10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

前に示した方法はどちらも、前記表面層の前記基板への付着性の低下、及び硬化の深さの制限を犠牲にして前記表面硬度を増加させるか、または、表面変形を生み出し、及び表面硬度に不利に影響を与えることを犠牲にして不活性ガス雰囲気において加熱処理により硬度の深さを増加させている。いくつかの方法において、欠損の無いセラミック層は、増大された硬度の深さと共に得られる。これらの全ての方法において、前記表面は、唯一つのセラミック層を有している。本願発明の発明者は、真空または不活性雰囲気を利用する代わりに、反応性ガスが採用されることを発見している。この反応性ガスは次々に前記表面層を、窒化物または酸化物または酸窒化物のようなセラミックの異なるタイプに変形させるだろう。これは従来技術で示されていない組成物の層状セラミック構造を生産する。この層状セラミックはこのように、形成された前記セラミック表面の利点を取るために調整されうる。例えば、前記表面の第1の層は、高い反射性の金色の外観である堅い窒化ジルコニウムでありうる。この窒化物の下部の層は、暗藍色の酸化物でありうる。いくつかのこのような層の組み合わせは、表面硬度及びこれらのセラミック層の特定の特徴を達成するために作られうる。

30

【課題を解決するための手段】

40

【0018】

本願発明の一つの実施形態において、ジルコニウムまたはジルコニウム合金を備えている基板と、前記基板と接触している拡散硬化ゾーンであって、前記拡散硬化ゾーンはジルコニウムまたはジルコニウム合金及び拡散硬化種を備えており、前記拡散硬化ゾーンは2マイクロメートルより大きい厚さを有している拡散硬化ゾーンと、任意に、少なくとも二つの層を備えている層状構造を有したセラミックゾーンであって、前記拡散硬化ゾーンに接触しており、前記セラミック層の厚さの範囲は、0.1から25マイクロメートルである前記セラミックゾーンと、を備えており、前記セラミックゾーンと前記拡散硬化ゾーンの全体の厚さは5マイクロメートル以上である医用インプラントがある。

【0019】

50

いくつかの実施形態において、前記セラミックゾーンが存在し、及び少なくとも二つの層を備えており、前記セラミックゾーンは、前記拡散ゾーンに接触しており、前記セラミック層の厚さの範囲は0.1から25マイクロメートルの範囲である。

【0020】

いくつかの実施形態において、前記セラミックゾーンにおける層は、ジルコニウム、酸素、窒素、ホウ素、炭素、またはそれらの任意の組み合わせを備えている。

【0021】

いくつかの実施形態において、前記基板は、チタン、タンタル、ハフニウム、ニオブ、またはそれらの任意の組み合わせを備えている方法。

【0022】

いくつかの実施形態において、前記層状セラミックゾーンは、三つの層を備えており、ジルコニウム、及び窒素を備えている表面層と、前記表面層に隣接して、ジルコニウム、酸素、及び窒素を備えている第2の層と、前記第2の層に隣接して、ジルコニウム、及び酸素を備えている第3の層と、を有している。

【0023】

いくつかの実施形態において、前記層状セラミックゾーンは二つの層を備えており、ジルコニウム、酸素、及び窒素を備えている表面層と、前記表面層に隣接して、ジルコニウム及び酸素を備えている第2の層と、を有している。

【0024】

いくつかの実施形態において、前記層状セラミックゾーンは二つの層を備えており、ジルコニウム及び窒素を備えている最上層と、前記最上層に隣接して、ジルコニウム及び酸素を備えている第2の層と、を有している。

【0025】

いくつかの実施形態において、前記層状セラミックゾーンの個々のゾーンは、0.1から10マイクロメートルの厚さを有している。

【0026】

いくつかの実施形態において、前記層状セラミックゾーンの全体の厚さは、0.5から50マイクロメートルのである。

【0027】

いくつかの実施形態において、前記セラミックゾーンは前記インプラントの表面を形成し、及び前記層状拡散ゾーンは前記セラミックゾーンの下に位置している。

【0028】

いくつかの実施形態において、前記拡散硬化ゾーンは、金属組成解析の下で少なくとも二つの個別の層を備えている層状構造を有している。

【0029】

いくつかの実施形態において、前記拡散硬化ゾーンは、酸素、窒素、ホウ素、炭素、及びこれらの任意の組み合わせよりなる群から選択された拡散硬化種を備えている。

【0030】

いくつかの実施形態において、前記拡散硬化種は、酸素、及び/または窒素を備えている。

【0031】

いくつかの実施形態において、前記拡散硬化ゾーンは、前記基板の方向に減少している酸素濃度を有しており、前記酸素濃度の減少は、誤差関数、指数関数、近一様分布関数、及び/またはこれらの任意の連続的な組み合わせよりなる群から選択された関数より定義されている。

【0032】

いくつかの実施形態において、前記拡散硬化ゾーンの前記第1の層は、前記第2の層及び/または任意の追加の層が存在する場合は前記任意の追加の層の厚さ以上である厚さを有している。

【0033】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態において、前記拡散硬化ゾーンは5から70マイクロメートルの厚さを有している。

【0034】

いくつかの実施形態において、前記拡散硬化ゾーンは、10から50マイクロメートルの厚さを有している。

【0035】

いくつかの実施形態において、前記拡散硬化ゾーンは、2マイクロメートルから10マイクロメートルの厚さを有している。

【0036】

いくつかの実施形態において、前記拡散硬化ゾーンの硬度は、前記基板よりも少なくとも10%より大きい。 10

【0037】

いくつかの実施形態において、前記基板は、ニオブの含有量が少なくとも1%(w/w)を有したジルコニウム及びニオブの合金を備えている。

【0038】

いくつかの実施形態において、前記基板は、ニオブの含有量が少なくとも10%(w/w)を有したジルコニウム及びニオブの合金を備えている。

【0039】

いくつかの実施形態において、前記医用インプラントは、肩関節インプラント、肘関節インプラント、脊椎インプラント、股関節インプラント、膝関節インプラント、及び脊椎インプラントよりなる群から選択されたものである。 20

【0040】

いくつかの実施形態において、層状セラミック医用インプラントを製造する方法は、ジルコニウムまたはジルコニウム合金の前記医用インプラントを形成する段階と、セラミック形成種の存在の下、500から1000の温度で2分より多く前記インプラントを処理する段階と、それから、反応ガスの下、500から1000の温度で前記インプラントを処理する段階と、を備えている。

【0041】

いくつかの実施形態において、ジルコニウムまたはジルコニウム合金の前記医用インプラントを形成する段階において、セラミック形成種の存在下、500から1000の温度で2分より多く前記インプラントを処理する段階と、及びそれから反応ガスの下、500から1000の温度で、前記インプラントを処理する段階が繰り返される。 30

【0042】

いくつかの実施形態において、セラミック形成種の存在下、500から1000の温度で2分より多く前記インプラントを処理する前記段階は、5分から12時間の間で実行される。

【0043】

いくつかの実施形態において、反応ガスの下、500から1000の温度で、前記インプラントを処理する前記段階は、15分から30時間の間で実行される。

【0044】

いくつかの実施形態において、反応ガスの下、前記インプラント処理する前記段階は、窒素中で実行される。 40

【0045】

いくつかの実施形態において、反応ガスの下、前記インプラント処理する前記段階は、メタン中で実行される。

【0046】

いくつかの実施形態において、前記処理の段階は、前記インプラントを固体反応混合物内に配置することによって実行される。

【0047】

いくつかの実施形態において、セラミック形成種の存在下、500から1000の温 50

度で2分より多く前記インプラントを処理する前記段階は、窒素雰囲気中で実行される。

【0048】

いくつかの実施形態において、セラミック形成種の存在下、500から1000の温度で2分より多く前記インプラントを処理する前記段階は、窒素及びアルゴンの混合気体中で実行される。

【0049】

いくつかの実施形態において、セラミック形成種の存在下、500から1000の温度で2分より多く前記インプラントを処理する前記段階は、メタン及び窒素の混合気体中で実行される

【0050】

いくつかの実施形態において、前記反応ガスは、分圧が 10^{-4} から760 Torrで存在している。

【0051】

いくつかの実施形態において、前記反応ガスは、分圧が0.05から500 Torrで存在している。

【0052】

いくつかの実施形態において、セラミック形成種の存在下、500から1000の温度で2分より多く前記インプラントを処理する前記段階、及び反応ガスの下、500から1000の温度で、前記インプラントを処理する前記段階は、酸素、窒素、ホウ素、炭素、及びそれらの任意の組み合わせよりなる群から選択された拡散硬化種で前記インプラントを処理する段階を備えている。

【0053】

いくつかの実施形態において、接着性酸化物を形成するために、前記インプラントが表面処理技術を受ける段階をさらに備えている。

【0054】

いくつかの実施形態において、前記方法は、635の還流炉内(約760 Torr)で110分の間、ジルコニウム2.5wt%ニオブ合金サンプルを酸化する段階と、還流炉において前記サンプルを置き、窒素の分圧を制御する段階と、前記炉の圧力を 10^{-4} Torrより下までポンプする段階と、前記サンプルを685で、おおよそ1時間加熱する段階と、高純度窒素ガスを導入し、及び分圧を400から500 mTorrに維持する段階と、窒素の雰囲気下、685の温度で7.5時間前記サンプルを維持する段階と、窒素の雰囲気下、おおよそ30分、室温まで前記サンプルを冷却する段階と、前記サンプルを分割し、及び前記サンプルを金属組織解析を利用して評価する段階と、を備えている。

【0055】

先述は、続く本願発明の詳細な説明がより理解されるように、いくぶん広く本願発明の特徴及び技術的利点の要点を述べてきた。本願発明の追加の特徴や利点は以下に述べられ、これらは本願発明の請求項の主題を形成する。開示された観念及び具体的な実施形態は、本願発明の同様の課題を実行するために他の構成を修正または設計するための基礎として容易に利用されうことは当業者によって明らかとなるべきである。同様に、そのような等価な構成は添付の特許請求の範囲に記載している本願発明の精神及び範囲から逸脱しないことは当業者によって理解されるべきである。本願発明の特徴であると思われる新規な特徴は、その組織と操作の方法に関する両方、さらなる目的と利点と共に、添付の図面に関連して考慮されるとき、以下の説明からよりよく理解されるだろう。前記図面のそれぞれは図示及び説明の目的のためだけに提供され、及び本願発明の制限の定義として目的されていないことは明白に理解されるべきである。

【0056】

本願発明をさらに完全に理解するために、添付の図面と併せて以下の詳細な説明が以下になされます。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 7 】

【図 1】デビッドソンタイプの酸化ジルコニウム材料の断面積を示している。

【図 2】図 1 の前記デビッドソンタイプの酸化ジルコニウムの硬度図表を示している。

【図 3】セラミック表面及び拡散ゾーンを有している層状構造の概略断面図を示している。

【図 4】前記セラミック表面が三つの層を有しているセラミック表面及び拡散ゾーンの概略断面図を示している。

【図 5】前記セラミック表面が二つの層を有しているセラミック表面及び拡散ゾーンを有している層状構造の例としての概略断面図を示している。

【図 6】表面及び拡散ゾーンを有している層状セラミック構造の金属組成断面図を示している。

10

【図 7】本願発明の層状セラミックの原子濃度のグラフを示している。

【図 8】デビッドソンタイプの酸化ジルコニウムの原子濃度のグラフを示している。

【図 9】パターン化されたセラミック構造の表面の例としての概略図である。

【図 10】パターン化されたセラミック構造の例としての概略断面図である。

【図 11】真空拡散工程（685 で 10 時間）の後で Zr - 2.5 Nb で得られた硬度図表を示している。前記最初の酸化物は、真空拡散処理に先立って酸化物厚さを示す。前記酸化は、異なる最初の酸化物厚さを製造するために、635 の異なる時間で実施された。

【発明を実施するための形態】

20

【 0 0 5 8 】

本願明細書において、「a」または「an」は一つまたはそれ以上を意味している。他で示されていない限り、単数系は複数を含んでおり、複数系は単数を含んでいる。例えば、他で単一の層であると言及されていることが示されているか、またはその内容が明らかでない限り、「a layer」と言及するとき、「一つ以上の」層を意味していると理解されるべきである。

【 0 0 5 9 】

本願明細書において、「ジルコニウム合金」は広く定義されており、少なくとも 5 % (w/w) のジルコニウムを有している合金を含む。ジルコニウムに加えて、前記合金は、一つ以上のチタン、ハフニウム、及びニオブを備えうる。前記合金は多結晶または非晶質または単結晶またはそれらの組み合わせでありうる。

30

【 0 0 6 0 】

本願明細書において、「セラミック」は金属と炭素、酸素、窒素、ホウ素、及びそれらの組み合わせを含む一つ以上の非金属の化学的化合物（または合金において金属構成物質）として定義される。本願明細書において、「セラミック層」はより大きな材料の一部を形成する、セラミックよりなる材料の層として定義されうる。本願明細書において、「セラミック被覆」との用語は、前記合金または金属基板上に存在する表面が転換された層、表面膜、表面酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物（またはこれらの組み合わせ）を言及している。

【 0 0 6 1 】

40

本願明細書において、「セラミック形成種」は酸素、炭素、窒素、ホウ素、及びこれらの任意の組み合わせとして定義されている。前記セラミック形成種は前記セラミック層の形成の間にガス相内に存在していることが好ましいが、前記セラミック形成種が前記ガス層以外の層に存在していることは可能であり、本願発明の範囲である。非ガス相の実施形態の一つの非制限的な例は、セラミック形成種が導入される前記基板に接触した固体相にセラミック形成種が存在していることである。セラミックの形成に加えて、前記セラミック形成種は同様に、拡散ゾーンの構成において拡散硬化種として作用する。

【 0 0 6 2 】

前記「拡散ゾーン」は前記セラミック表面より下のゾーンとして定義され、及び拡散硬化種を備えている。「拡散硬化種」は炭素、酸素、窒素、ホウ素またはこれらの任意の組

50

み合わせとして定義される。前記「拡散硬化ゾーン」は前記基板の硬度より少なくとも1.1倍ほど大きい硬度を有している拡散ゾーンの部分として定義される。

【0063】

本願明細書において、「生体適合性のある合金」は、整形外科産業において現在利用されている合金の組み合わせとして定義されている。そのような合金の例は、コバルト-クロム-モリブデン、チタン-アルミニウム-バナジウム、ニッケル-チタン、及びジルコニウム-ニオブを含んでいる。他の生体適合性のある合金は、ジルコニウムまたはチタンまたはタンタルまたはニオブまたはハフニウムまたはそれらの組み合わせのどれかから作られている合金が言及される。

【0064】

本願明細書において、「真空」との用語は、約 10^{-2} Torr未満の圧力を言及している。反応ガスは、材料を飽和させるか、またはセラミック層を形成するために前記材料と反応するガスである。反応ガスの非制限的な例として、窒素、メタン、アンモニア、亜酸化窒素、アセチレン、ブタン等を含んでいる。不活性ガスは前記材料と反応しないガスである。不活性ガスの例として、ヘリウム、ネオン、アルゴン、及びクリプトンを含んでいる。

【0065】

本願発明の一つの態様において、医用インプラントは：ジルコニウムまたはジルコニウム合金を備えている基板と；前記基板に接触している拡散硬化ゾーンであって、ジルコニウムまたはジルコニウム合金及び拡散硬化種を備えており、2マイクロメートルより大きい厚さを有している前記拡散硬化ゾーンと；及び前記拡散硬化ゾーンに接触している層状セラミック層と；を備えている。前記層状セラミック表面は、少なくとも二つの層が備えられている。個々のセラミック層はジルコニウム(Zr)及び酸素、窒素、ホウ素、または炭素を備えている。一般的に、前記個々のセラミック層は、ジルコニウム(Zr)と酸素、窒素、ホウ素、及び/または炭素の任意の組み合わせから構成されている。前記拡散硬化ゾーンは同様に、少なくとも二つの層を有した層状構造を備えている。前記拡散ゾーンは、酸素、窒素、ホウ素、または炭素、またはこれらの任意の組み合わせを備えている。図3は、セラミック層及び拡散ゾーンを有している層状構造の概略断面図を示している。

【0066】

具体的な実施例において、前記層状セラミックは三つの層からなってもよく、前記層状セラミックの表面層はジルコニウム及び窒素を備えている。前記表面層に隣接して、直接下にある前記第2の層はジルコニウム、酸素、及び窒素を備えている。前記第2の層に隣接している前記第3の層はジルコニウム及び酸素を備えている。前記層状セラミック表面の下部は、層状拡散ゾーンである。前記層状拡散ゾーンは、少なくとも二つの層が備えられている。両層において、酸素は拡散種である。図4は、三つの層状セラミック構造及び二つの層状拡散ゾーンを有している(例えば医用インプラントの)基板の例を示している。前記拡散硬化ゾーンの前記層状構造は、当業者に周知の技術である金属組織解析によって検出されうる。これらの技術は、制限されないが、陽極酸化法、加熱着色、x線回折、オージェ分光法、深さプロファイリングを含んでいる。

【0067】

他の具体的な実施例において、前記層状セラミックは二つの層からなってもよく、前記層状セラミックの表面層はジルコニウム、酸素、及び窒素を備えている。前記表面層に隣接して、及び直接下にある前記第2の層は、ジルコニウム及び酸素を備えている。前記層状セラミック表面より下は、層状拡散ゾーンである。前記層状拡散ゾーンは、少なくとも二つの層を備えている。前記層状拡散ゾーンの各層において、酸素は拡散種である。図5は、例としての層状構造を示している。いくつかの他の実施例において、前記拡散ゾーンの前記拡散硬化種は酸素及び/または窒素でありうる。図6は、二つの層と拡散硬化ゾーンを有しているセラミック構造の金属組織横断面を示している。図7は、本願発明の組成の一つに対する組成データを提供しており、同時に図8はデビッドソンタイプの酸化ジル

10

20

30

40

50

コニウムに対する類似のデータを提供している。前記デビッドソンタイプの酸化ジルコニウムは、O及びZrを示しており、その一方で、図7で示されている組成は、Zr、O及びNの濃度を示している。図7及び図8はにおいて示されている前記分析は、X線光電子分光法を利用して実施された。前記表面は、イオン銃でスパッタされると同時に回折された。最大100オングストロームの分析は、前記表面の汚染物質によって左右され、これによって無視されうることに注意すべきである。

【0068】

実施例はここではジルコニウム合金に焦点を当てているにも関わらず、非合金ジルコニウム金属は本願発明の範囲内で基板として利用されうる。

【0069】

さらに他の実施例において、前記層状セラミックは二つの層よりなり、前記表面セラミック層がジルコニウム、酸素、及び窒素を備えている。前記頂部層の真下の前記第2のセラミック層は、大部分はジルコニウム及び酸素を備えている。前記第2セラミック層より下は、二つの層よりなる拡散硬化ゾーンである。前記拡散硬化ゾーンの各層において、前記拡散硬化種は酸素である。上で述べられた前記層状構造は、以下のステップにより製造されうる。

1. 還流炉において635℃で空気中で110分の間、ジルコニウム2.5wt%ニオブ合金のサンプルが酸化される

2. 前記サンプルはそれから、窒素の分圧を制御することのできる真空炉に置かれる

3. 前記炉の圧力は 10^{-4} Torrまで減圧される

4. 前記サンプルはそれから685℃でおおよそ1時間加熱される

5. 高純度窒素ガスがそれから導入され、分圧は400から500mTorrの間に維持された

6. 前記サンプルは窒素雰囲気下で685℃で7.5時間維持される

7. 前記サンプルは窒素雰囲気下で30分室温で冷却される

前記サンプルはそれから区分けされ、及び周知の技術である金属組織解析を利用して評価される。

【0070】

時間、温度、圧力、及びガス組成は、本願発明の様々な実施形態で生産するために、上で述べたステップの間に様々に変化される。例えば、基板上に炭化ジルコニウムを形成するために、メタンまたは任意の他の炭素ガスが利用されうる。他の実施例において、炭化窒素ジルコニウムを形成するために、メタン及び窒素の組み合わせが利用される。具体的なケースにおいて、アンモニアガスが窒素源として利用される。前記表面セラミック層の厚さは、圧力、温度、及び時間を調節することにより維持されうる。一般的に、低い温度、時間及び圧力は低いセラミック層厚をもたらしうる。

【0071】

一般的に、前記層状セラミック構造の真下の前記拡散硬化金属ゾーンは、前記第2の層の厚さ、及び存在する場合は任意の後に続く層の厚さより大きいか等しい厚さを有している。本願発明の様々な実施例において、前記拡散ゾーンは5から70マイクロメートルの範囲の厚さを有している。他の実施例において、前記拡散硬化ゾーンは10から50マイクロメートルの範囲の厚さを有している。さらに追加の実施例において、前記拡散ゾーンは15から30マイクロメートルの範囲の厚さを有している。一般的に、前記拡散硬化ゾーンの硬度は、前記基板のものより少なくとも10%以上である。前記拡散硬化ゾーンは酸素を備えている。しかしながら、前記拡散硬化ゾーンは酸素、窒素、炭素、ホウ素、またはこれらの任意の組み合わせを備えている。前記拡散硬化ゾーンは、前記基板の方向に減少する酸素の濃度を有しており、前記酸素濃度の減少は、誤差関数、指数関数、近一様分布関数、及び任意のこれらの順次的な組み合わせよりなる群から選択される関数より定義されている。

【0072】

拡散硬度ゾーンの硬度プロファイルを変化させる方法の一つとは、真空拡散硬化ステッ

10

20

30

40

50

プの前に酸化厚さを注意深く制御することである。図 1 1 は、真空拡散処理の後で Z r - 2 . 5 N b 合金サンプルの四つの硬度プロファイルを示している。得られた前記四つのプロファイルはプロファイル 1 (一様関数)、プロファイル 2 (一様関数と指数関数の組み合わせ)、プロファイル 3 (指数関数と誤差関数の組み合わせ)、プロファイル 4 (誤差関数)である。前記硬度プロファイルの結果の形状は、酸化物厚さ、酸化及び真空処理温度、及び時間により注意深く制御された。この特定の実施例において、初期酸化物厚さは、6 3 5 の一定温度で酸化時間を変化させることによって変化された。サンプルは、5 分、1 5 分、3 0 分、及び 6 0 分でそれぞれ酸化された。全てのサンプルは、6 8 5 で 1 0 時間真空処理された。真空処理の後で、四つのサンプルは図 1 1 で示されるような異なるプロファイルを作り出した。前記酸化物はプロファイル 4 のサンプルで保持され、前記酸化物はプロファイル 1、プロファイル 2、及びプロファイル 3 のサンプルで完全に分解された。プロファイル 1 のサンプルのセラミック層状構造を得るために、前記サンプルは、少なくとも 1 マイクロメートルの酸化物を形成するために再酸化される。前記サンプルは、前記窒素圧力を調整できる能力を有した真空炉内に置かれる。前記サンプルは、真空下で 6 5 0 で加熱され、及びそれから窒素ガスが導入され、及び 5 0 から 5 0 0 m T o r r の窒素分圧が維持される。前記工程は、少なくとも 1 時間の間実行されうる。このことは、酸化ジルコニウムに隣接する前記表面上に窒素化ジルコニウムの形成を導くだろう。酸化ジルコニウムは、近一様プロファイルを有する拡散硬化ゾーンに隣接している。同様な処理がプロファイル 2、プロファイル 3、プロファイル 4 のサンプルを得るために実施される。加えて、前記酸化物はプロファイル 4 のサンプルで保持されたので、前記再酸化ステップはスキップされ、前記サンプルは窒素化ジルコニウムまたは窒素化ジルコニウムを形成するために窒素雰囲気中で直接処理される。

【 0 0 7 3 】

本願発明の医用インプラントは任意の医用インプラントであってもよく、好ましくは股間接インプラント、膝関節インプラント、または脊髄インプラントである。特定の実施例において、前記層状セラミックは股間接インプラントの表面を形成し、及びそれは同様な層状セラミックインプラントに対して間接接合する。そのようなインプラントの対になっている表面は異なるセラミックまたは金属表面でありうる。例えば、窒素富化な表面は、炭素富化な表面に対して関節接合されうる。一つの実施例において、前記層状セラミック構造は C o C r、T i - 6 A l - 4 V、ステンレス鋼などのような金属インプラントと結合するかそれらに対して関節接合されうる。他の実施例において、前記層状セラミック構造は、アルミナ、ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ、窒素化シリコンなどのようなセラミック要素と結合するか、それらに対して関節接合されうる。加えて、前記層状セラミックインプラントは、超高分子ポリエチレンまたは架橋ポリエチレンから作られるような高分子成分に対して関節接合されうる。代わりの実例となる実施例として、前記層状インプラントは、硬化 C o C r または硬化 T i - 6 A l - 4 V インプラントに対して関節接合される。前記 C o C r 及び T i - 6 A l - 4 V インプラントの硬化は周知技術で達成され、その実施例は炭化、窒素化、及びホウ化またはそれらの任意の組み合わせを含むがそれに限定されない。前に述べたように、本願発明で利用されうる他のインプラントは、膝関節インプラント、肩関節インプラント、股関節インプラント、及び様々なインプラントを含むがそれに限定されない。

【 0 0 7 4 】

本願発明の別の態様において、前記層状セラミック表面はパターン化される。前記パターンニングは、セラミックの少なくとも二つのタイプが前記表面上で露出されるような方法で達成される。図 9 は、そのような構造の例を示している。前記表面は、セラミック表面の二つの異なるタイプによって特徴化されている。図 9 は、二つのそのような領域を示しており、そのような領域の数は、通常にまたはランダムに適用された方法で設定されうることは容易に想定できる。図 1 0 は、図 9 において示された構造の断面図を示している。このパターン化された表面は、前記酸化表面を反応ガス種に選択的に晒すことによって作られうる。例えば、前記酸化ジルコニウム表面は、拡散硬化温度及び工程に耐えうる被

10

20

30

40

50

覆物でパターン化される。前記表面のパターンニングは従来周知の技術によって達成される。一般的なステップは、前記表面上にフォトレジスト材料を塗布することである。前記材料は、それから紫外線及びマスクのような放射を利用して、選択的にクロスリンクまたは硬化される。放射を利用する硬化の後で、クロスリンクまたは硬化されていない領域は、有機溶媒を利用して溶解される。パターン化は、選択された領域だけを窒素ガスに晒すことを可能にするものである。この工程は、図9で描写されたようなこのような領域においてだけ窒素形成をもたらす。前記クロスリンクされたフォトレジスト被覆は、図9及び図10において示された構造を与えるように、化学的及び機械的手段のどちらかによって除去される。いったん前記パターン化された表面が製造されると、前記パターン化表面は、前に述べたように、金属またはセラミックインプラントに対して関節接合される。金属またはセラミックインプラントに加えて、前記パターン化表面構造は、同様にパターン化層状構造に対して関節接合される。

10

【0075】

一般的に、個々のセラミック層の厚さの範囲は0.1から10マイクロメートルであり、全体の厚さの範囲は0.5から50マイクロメートルである。これらの範囲は制限されておらず、前記セラミック層の厚さがこの範囲の外である実施例も存在する。いくつかのケースにおいて、拡散硬化ゾーンの全体厚さは、2マイクロメートルから100マイクロメートルの範囲である。

【0076】

本願発明の前記医用インプラントにおいて、前記セラミック層は、それが作られたものとは反対の要素でドーピングされてもよい。例えば、そのような構造において、前記酸化ジルコニウムは、窒素または炭素またはホウ素またはそれらの任意の組み合わせでドーピングされる。これは従来周知の技術を利用して達成される。これを達成するための一つの方法は、窒素イオン銃を利用することである。前記酸化されたサンプルは真空チャンバに置かれ、及びそれから高エネルギーの窒素イオンが前記酸化物の表面上に衝突される。このように、前記窒素イオンは酸化ジルコニウム表面に組み込まれる。真空下の後加熱ステップは同様に、前記酸化物中の前記窒素イオンが再配置することができるように採用される。

20

【0077】

層状セラミック医用インプラントを作成する一般的な方法は：(a)ジルコニウムまたはジルコニウム合金の医用インプラントを形成するステップと；(b)セラミック形成種の存在下、500から1000の温度で2分を越えて前記インプラントを処理するステップと；(c)その後、真空、または不活性ガス、または窒素及びメタンのような反応ガスのもと、500から1000の温度で前記インプラントを処理するステップと；を備えている。変更は可能であり、例えば、いくつかのケースにおいて、前記ステップ(c)は600から700の温度で実行される。いくつかの実施例において、前記ステップ(a)(b)及び(c)は複数回繰り返される。この方法は多くの方法において変更される。例えば、前記ステップ(b)は5分から12時間の間で実施され、前記ステップ(c)は15分から30時間の間で実施され、前記ステップ(a)は空気中で実行され、前記ステップ(a)は純窒素中で実行され、前記ステップ(a)はメタンガス中で実施され、及び/または前記ステップ(a)は、例えばチャコールパウダーのようなセラミック形成種を供給する固体反応性混合物内で標本を置くことによって実行される。層状セラミック医用インプラントを作る一般的な方法を変更する追加の例は：前記ステップ(b)は窒素雰囲気中で実行され、前記ステップ(b)は窒素及びアルゴンガスの混合気体の存在下で実行され、前記ステップ(b)はメタン及び窒素の混合気体において実行され、前記ステップ(b)はアルゴン及び窒素のような反応ガスと不活性ガスの混合気体で実行され、及び/または、ステップ(a)及び/または(b)における反応ガスの分圧は 10^{-4} から760 Torrの範囲であり、好ましくはステップ(b)に対して0.05から500 Torrの範囲であることを含んでいる。本願発明のある態様において、ジルコニウムまたはジルコニウム合金の医用インプラントを形成する段階は、チタン、タンタル、ハフニウム、ニオブ、及びこれらの任意の組み合わせから選択される合金成分を有するジルコニ

30

40

50

ウム合金の医用インプラントを形成する段階を備えている。特定の実施例において、ジルコニウム及びニオブより作られた合金の前記医用インプラントを形成するステップは、前記合金が少なくとも1% (w/w) のニオブ含有量を有しているところである。追加の実施例において、前記医用インプラントを形成するステップは、前記合金が少なくとも10% (w/w) のニオブ含有量を有しているところである。一般的に、セラミック形成種の存在下での前記インプラントを処理するステップ、及びその後真空または不活性ガス下で前記インプラントを処理するステップは、酸素、窒素、ホウ素、炭素、及びそれらの任意の組み合わせよりなる群から選択される拡散硬化種で前記インプラントを処理するステップを備えている。

【0078】

10

本願発明の前記医用インプラントの表面の外観は、層状構造に基づいてブロンズまたはゴールデンイエローの範囲であり、このようにして、デビッドソンタイプの表面の暗藍色表面と完全に区別される。一つのそのような組成において、前記インプラントは、前記表面上に窒化ジルコニウムが層化される。この窒素富化表面は、前記酸化物より堅い。この窒素富化層状セラミック表面より下は、暗藍色の酸化ジルコニウムであり、及びこの酸化物の下は、デビッドソンタイプの表面によって得られたものより薄い拡散硬化ゾーンである。この特有の構造は同様に、窒化ジルコニウムがジルコニウム合金基板に付着する問題を克服する。前記窒化ジルコニウム表面は、前記ジルコニウム合金基板に非常によく付着される酸化ジルコニウムに付着される。

【0079】

20

前記表面セラミック層は完全に、または部分的にその後の製造ステップの間に除去される。

【0080】

結果としての表面組成は、付着性酸化物を形成するために、拡散硬化のステップの後で多様な表面処理技術にさらされうる。そのような技術は、制限されないが、拡散硬化表面に適用されうる従来周知の技術を含んでいる。他のより厳格な技術は、より大きな損害抵抗度に起因して、前記組成に適用できる。

【0081】

前記新しい組成物は、全ての多様な医用インプラントにおける応用を有している。限定されないが、股関節及び膝関節インプラントのような関節接合インプラントにおける利用に対して特に有利であることが期待される。本願発明の医用インプラントは骨髄デバイス、小さな接合、肩関節などのような他の生物医学的応用に使用されうる。

30

【0082】

本願発明の組成は、任意の及び全ての医用インプラントに対して適用され、特に、制限されないが、股関節、膝関節、肩関節、肘の整形外科インプラントなどのような関節接合のための医用インプラントに対して適用する。脊椎インプラントは同様に、上で述べた組成に影響を受けやすい。現在の組成は同様に、任意の、及び全ての非関節接合への適合性を見つける。これらのインプラントの改善した特徴が、デビッドソンによる特許文献1、及びハンターによる特許文献5；特許文献6、及び特許文献7、パワーらによる特許文献11において述べられたようなデビッドソンタイプの酸化物と比較して見られる。

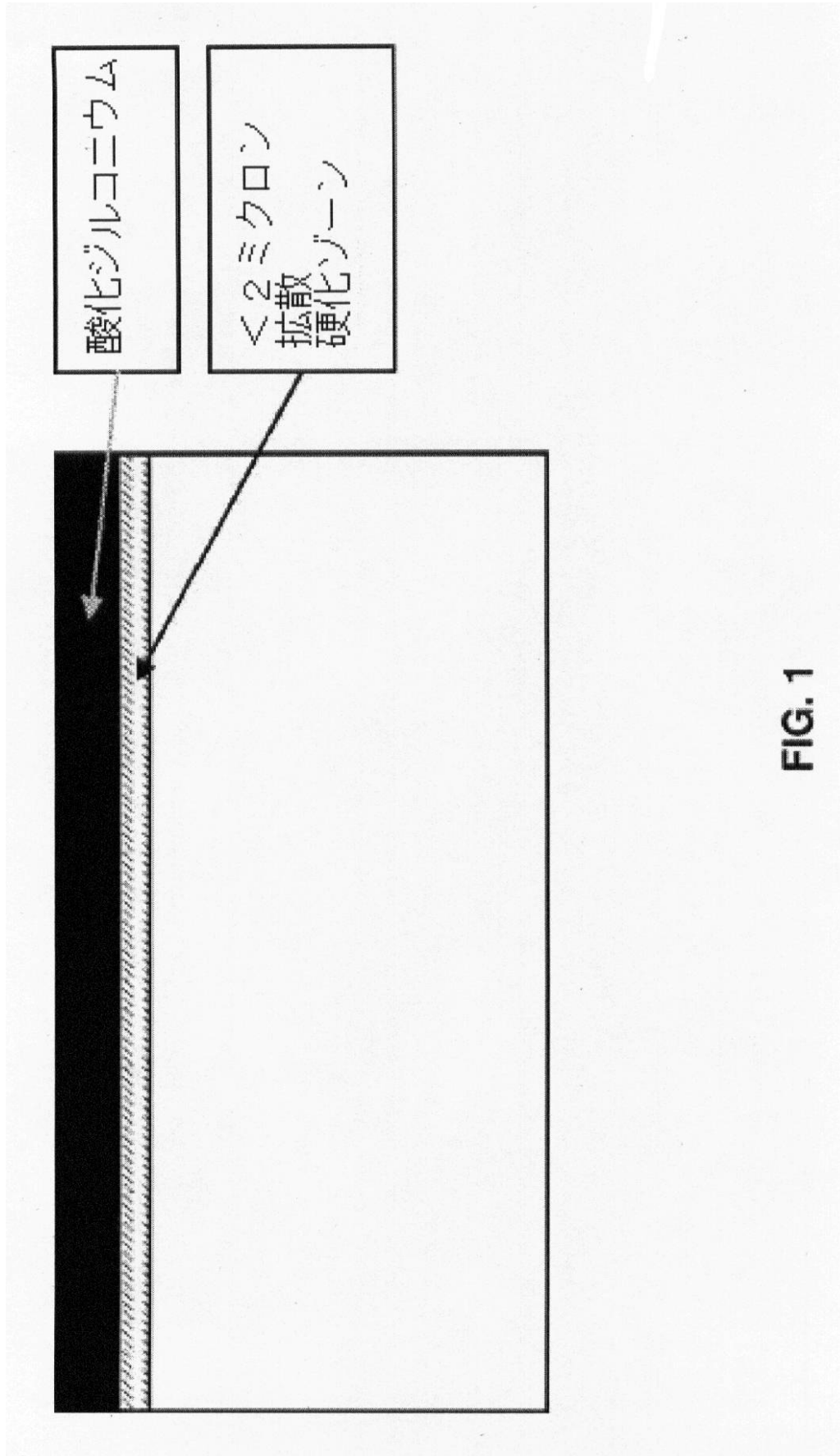
40

【0083】

本願発明及びその利点が詳細に述べられてきたが、添付の特許請求の範囲により定義されるような本願発明の精神及び範囲から逸脱することなく、様々な変更、置換、及び代替がなされることを理解すべきである。さらに、本願発明の範囲は、詳細な説明で述べられた工程、機械、製造、物質の組成、手段、方法及びステップの特定の実施形態に限定されることを目的としていない。当業者は、ここで述べられた対応する実施形態は本願発明に従って利用されうるように、同様の機能を実質的に実行し、または同様の結果を実質的に達成する本願発明の開示、工程、機械、製造、物質の組成、手段、方法、またはステップを容易に理解するだろう。従って、添付の特許請求の範囲は、そのような工程、機会、製造、物質の組成、手段、方法、またはステップの範囲内で含まれることを意図している。

50

【図 1】



【図 2】

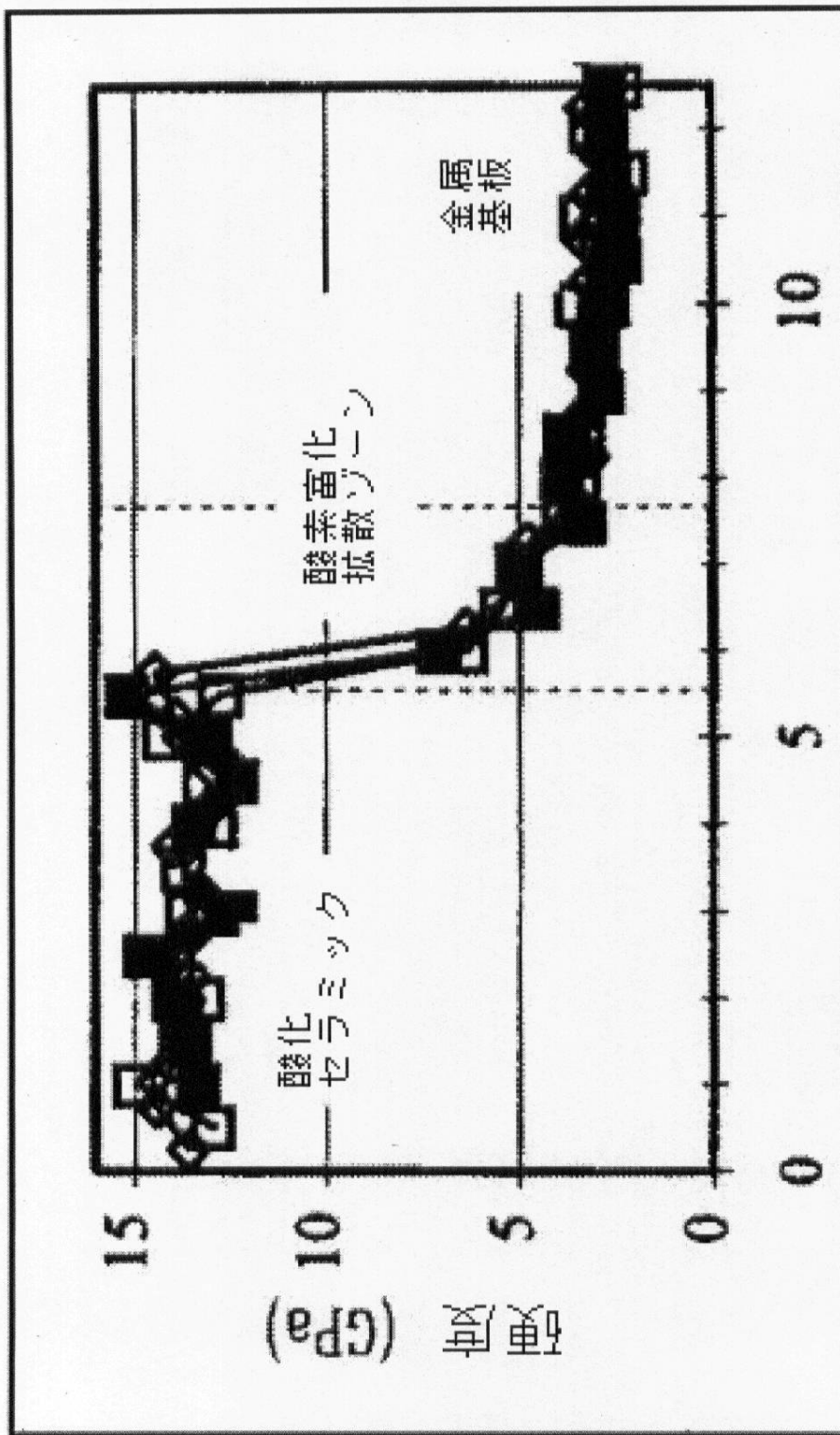
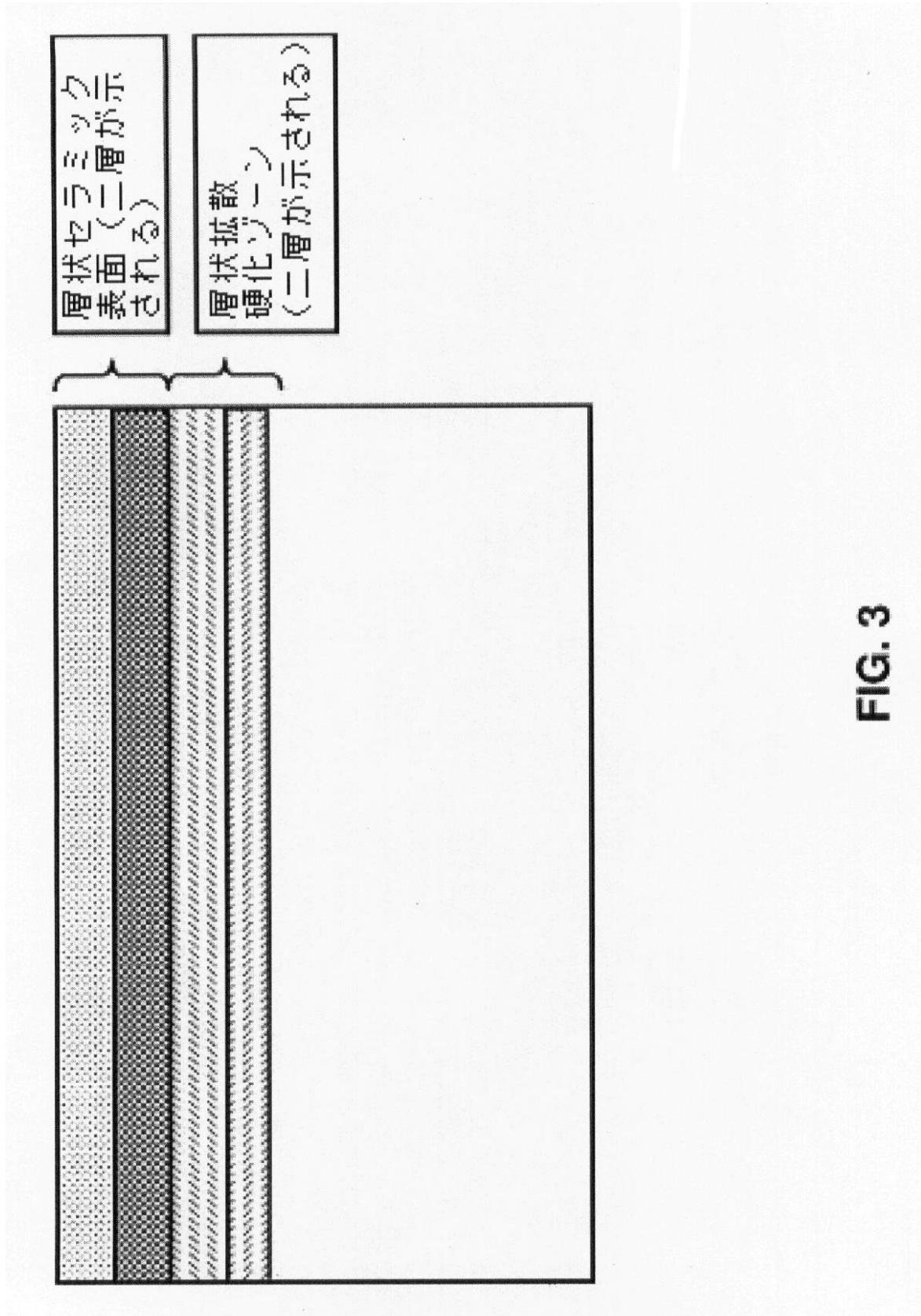


FIG. 2

【図 3】



【図4】

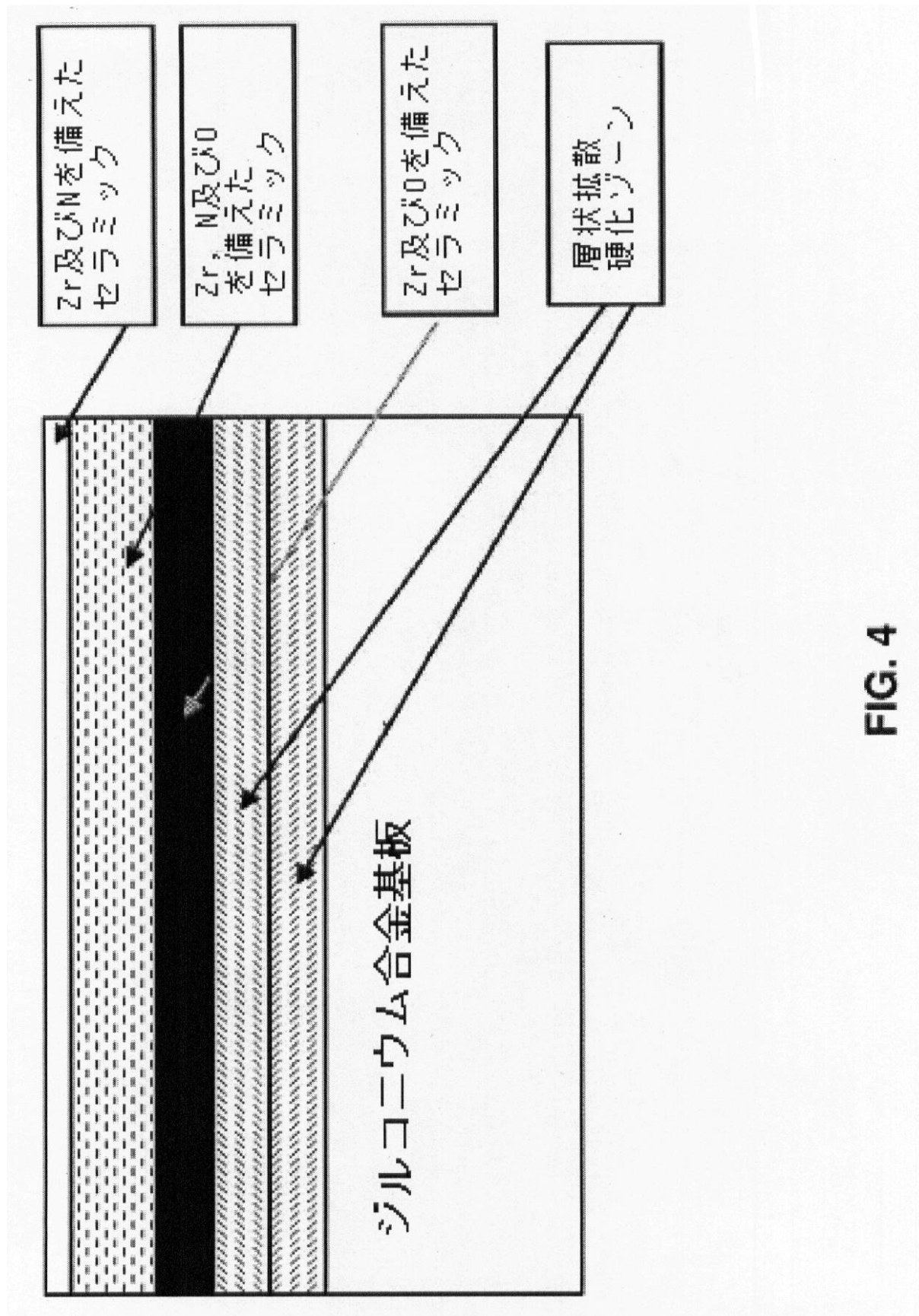


FIG. 4

【図5】

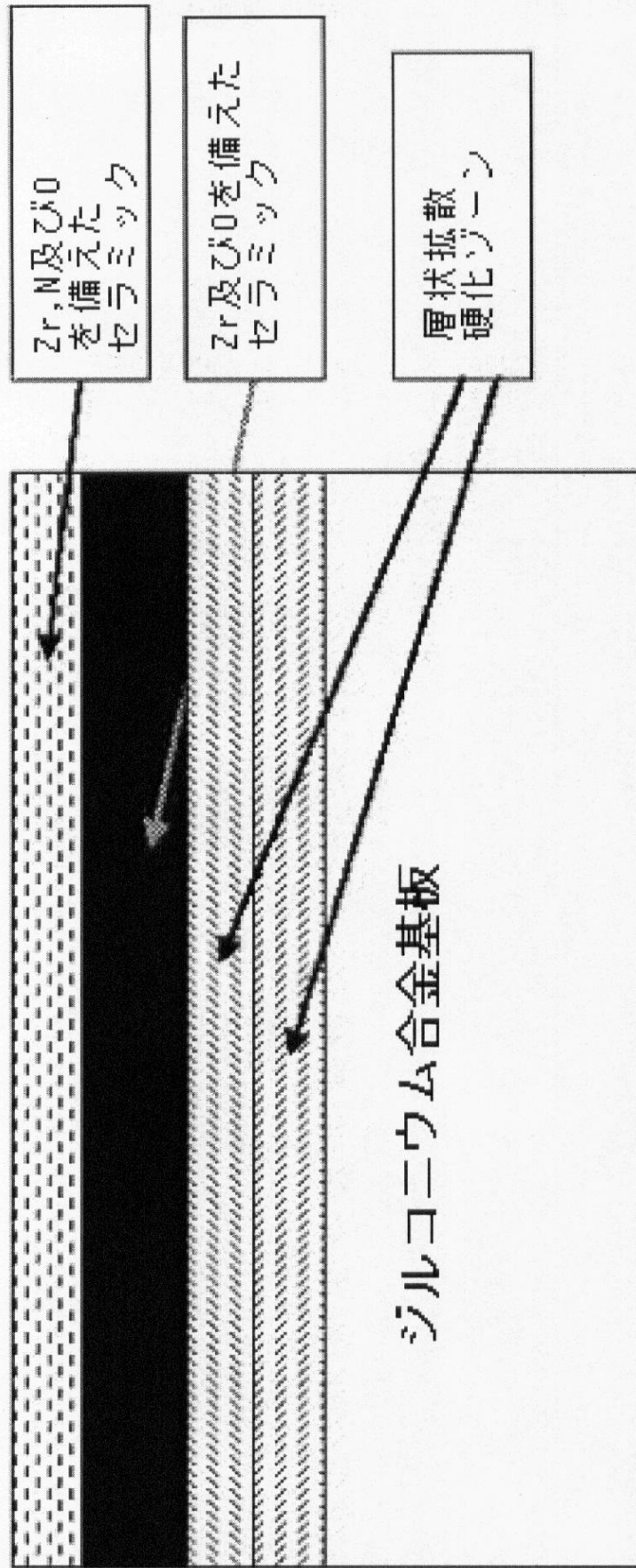


FIG. 5

【図 6】

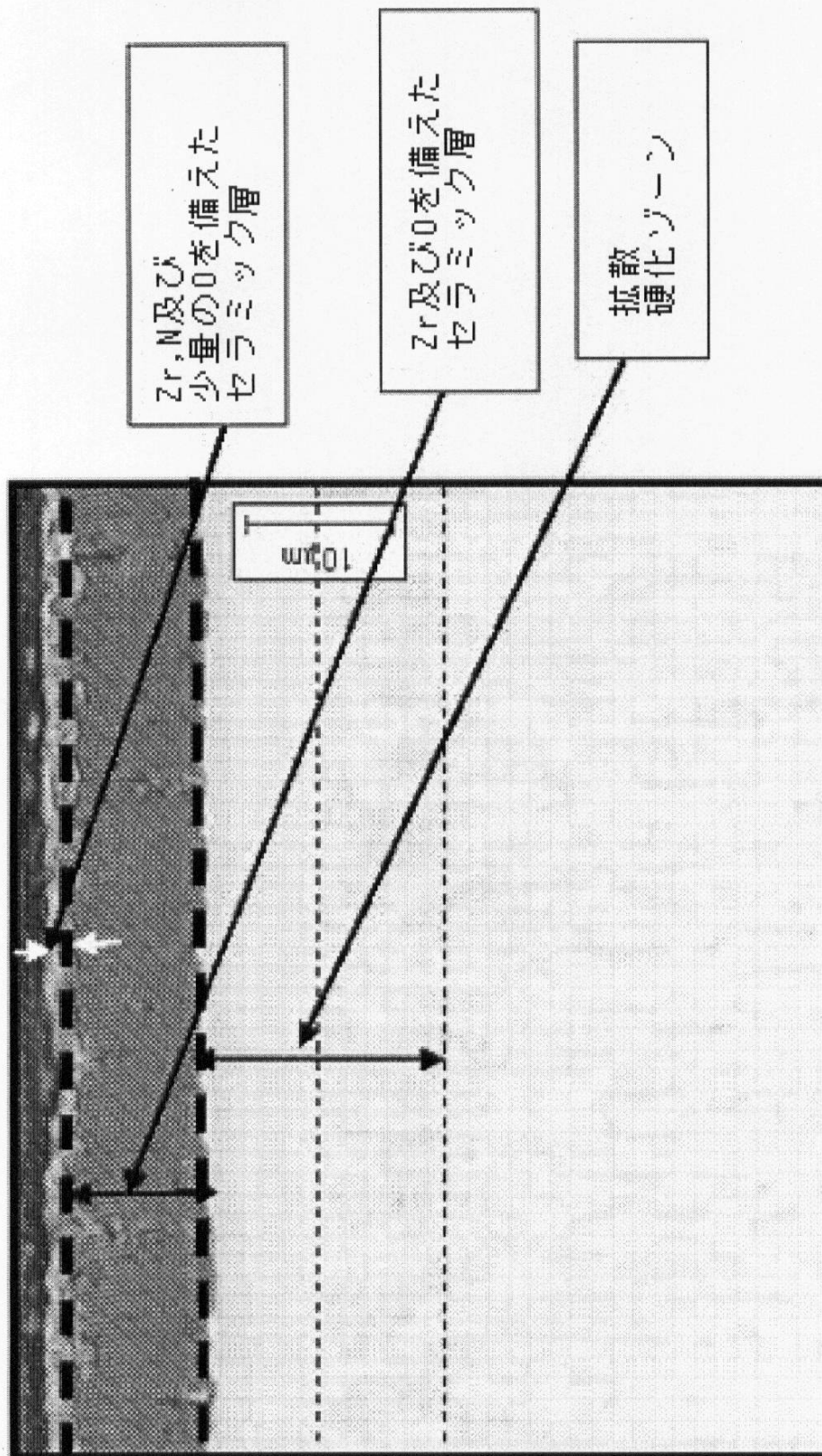


FIG. 6

【図7】

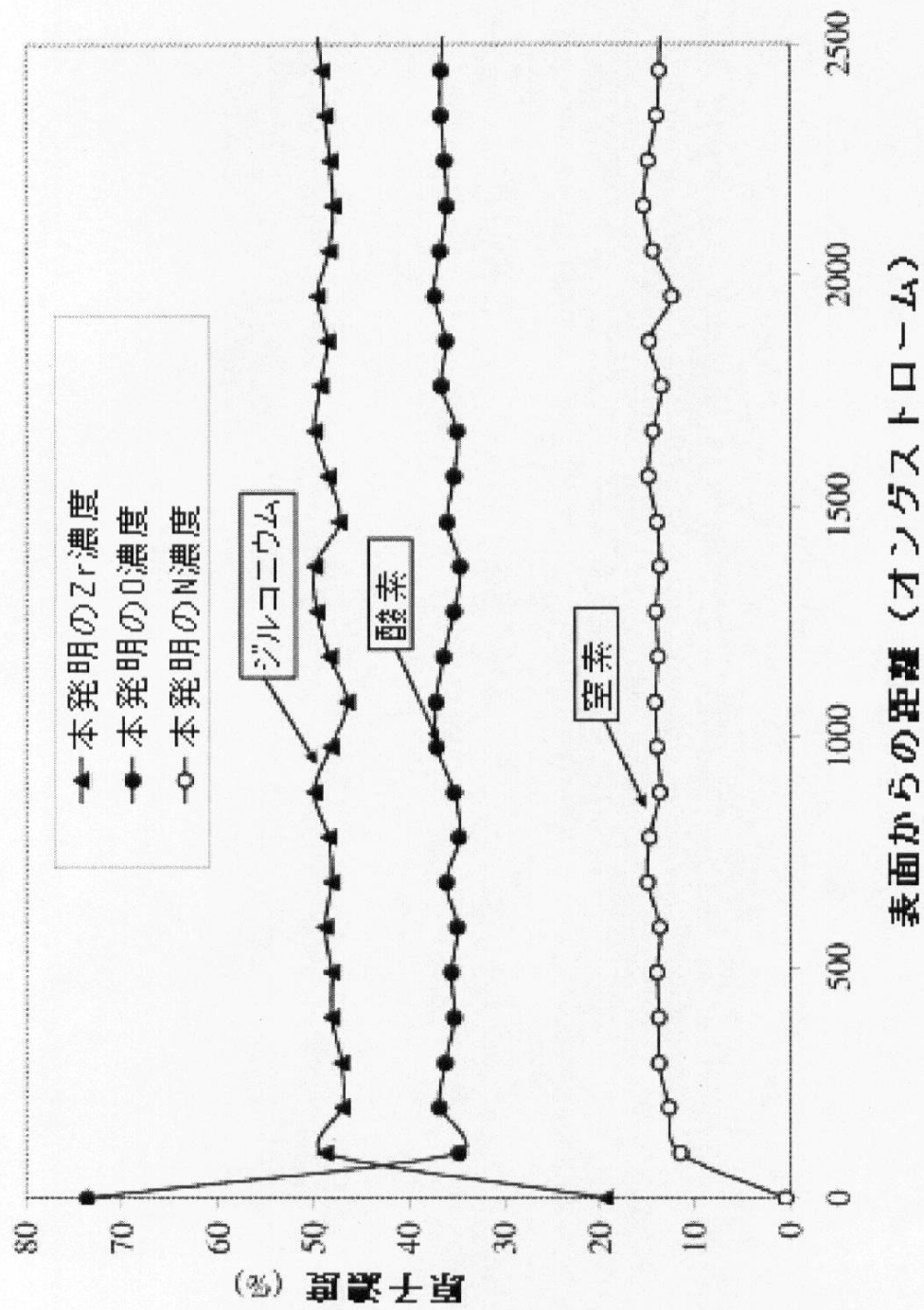


FIG. 7

【図 8】

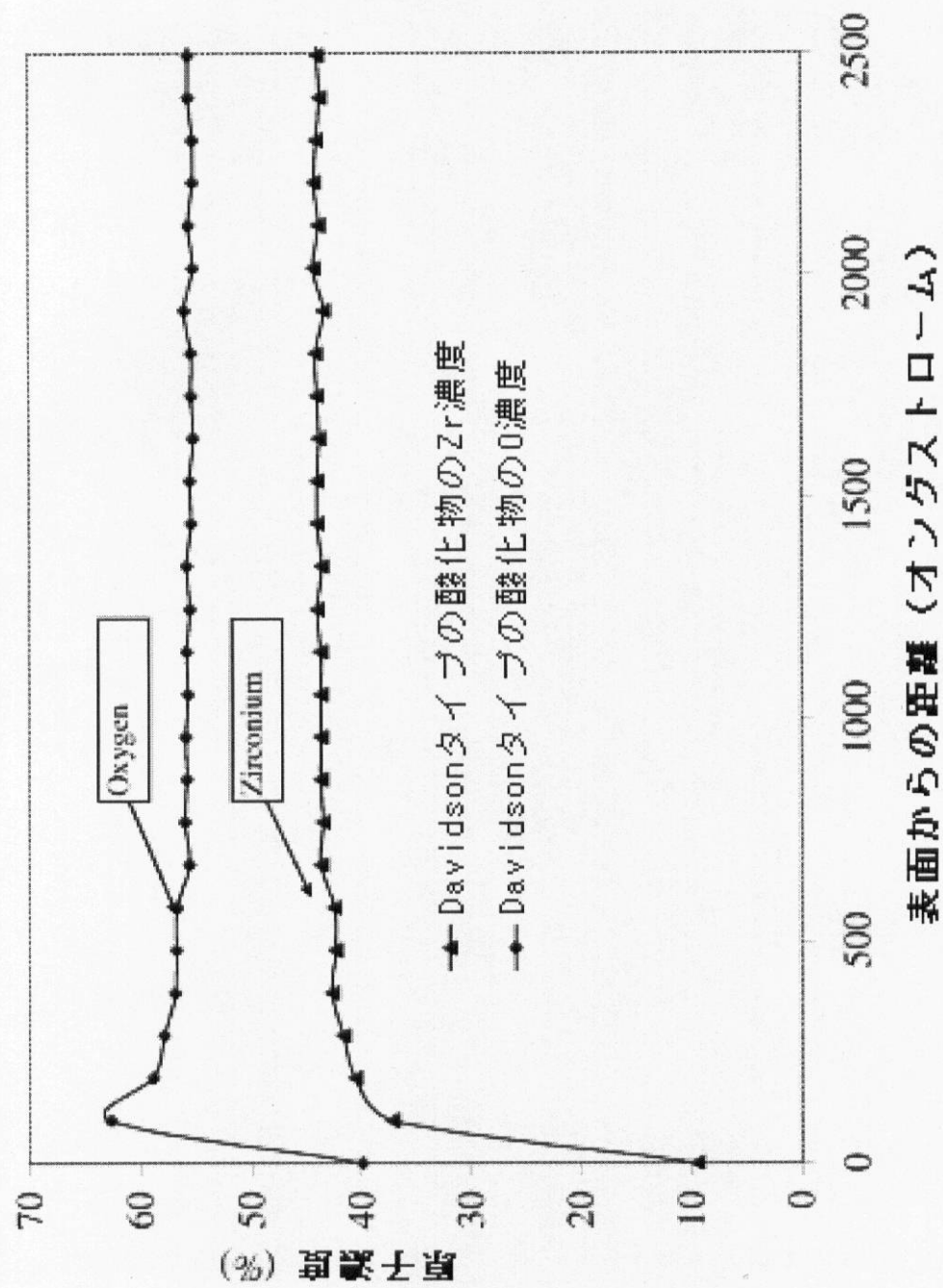


FIG. 8

【図 9】

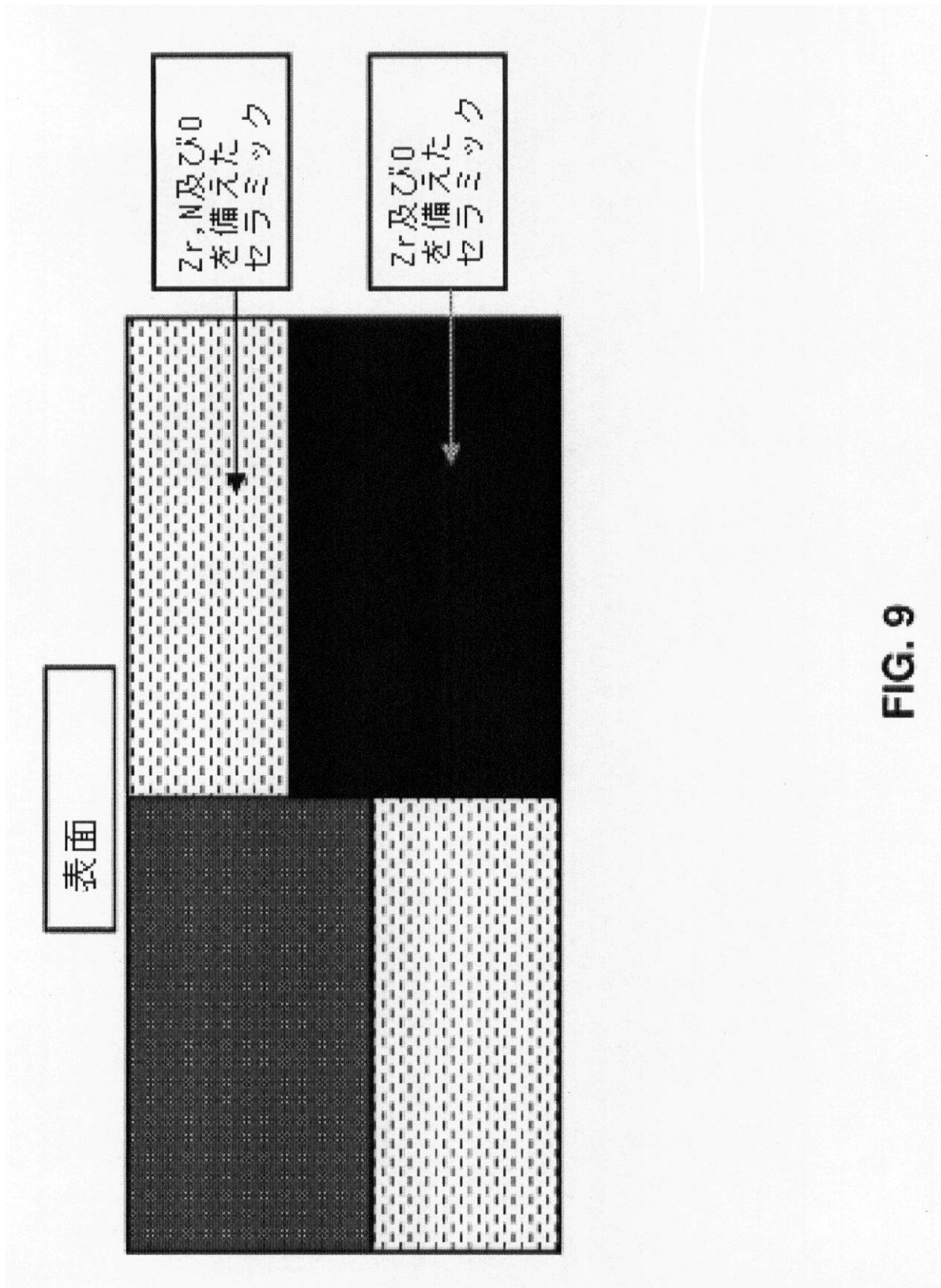


FIG. 9

【図10】

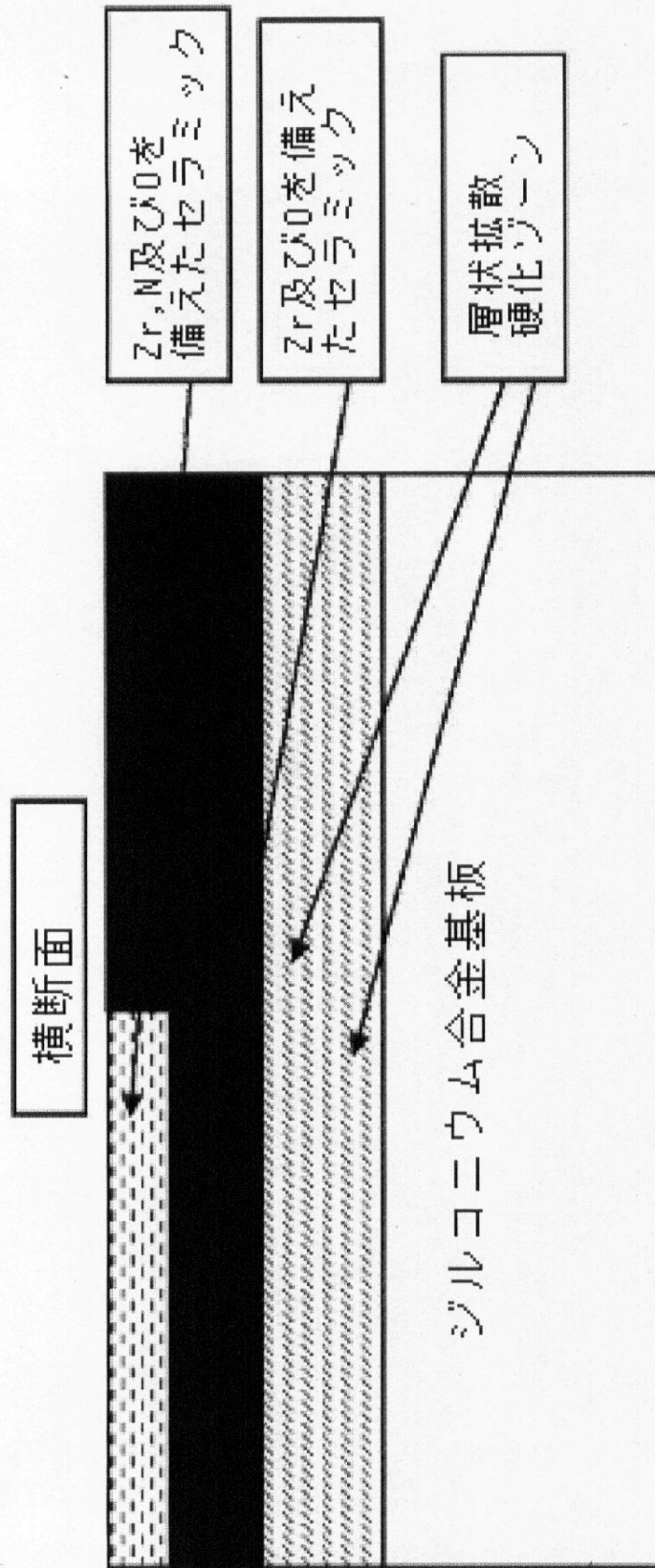


FIG. 10

【図 11】

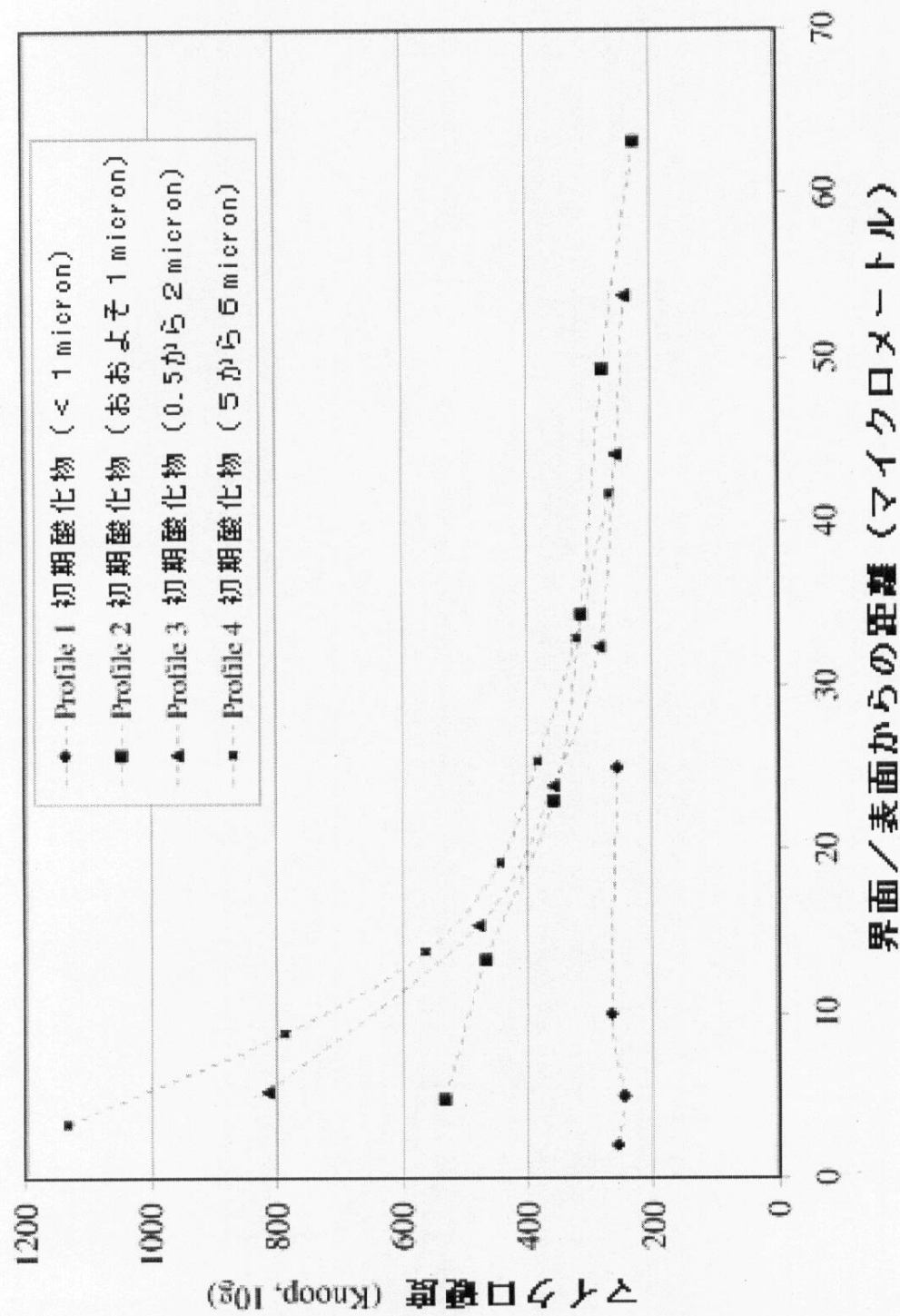


FIG. 11

フロントページの続き

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 ヴィヴェック・パワー

アメリカ合衆国・テネシー・38139・ジャーマンタウン・アーデン・メドウズ・ドライブ・9
008

(72)発明者 シレッシュ・シー・ジャニ

アメリカ合衆国・テネシー・38138・ジャーマンタウン・ヴァインヤード・ウェイ・7075

(72)発明者 キャロリン・ウィーヴァー

アメリカ合衆国・テネシー・38017・コリアーヴィル・コールハーン・820

審査官 石井 裕美子

(56)参考文献 特表2005-530584(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61L 15/00-33/00