

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 4 区分

【発行日】平成22年2月4日 (2010.2.4)

【公開番号】特開2000-64047(P2000-64047A)

【公開日】平成12年2月29日 (2000.2.29)

【出願番号】特願平11-179921

【国際特許分類】

C 2 3 C 14/06 (2006.01)

C 3 0 B 23/08 (2006.01)

C 3 0 B 29/04 (2006.01)

C 3 0 B 30/02 (2006.01)

【F I】

C 2 3 C 14/06 F

C 3 0 B 23/08 P

C 3 0 B 29/04 D

C 3 0 B 30/02

【誤訳訂正書】

【提出日】平成21年12月9日 (2009.12.9)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】特許請求の範囲

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 細長い本体の形態の基体を真空蒸着可能な材料で被覆する方法であって、接地された陽極によって囲まれた基体を真空室内に支持すること、蒸着可能な材料の気体を低圧で前記真空室に導入すること、及び無線周波源を前記基体に接続して前記基体を囲む共軸の電界を生成することを含み、前記電界が前記気体をイオン化して、対応するプラズマを、前記基体を同様に共軸に囲むように発生させる、方法。

【請求項 2】 前記気体の雰囲気が、前記基体をダイヤモンド様炭素で被覆するように炭化水素ベースの気体を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 前記炭化水素ベースの気体がアセチレンである、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 前記炭化水素ベースの気体が不活性ガスと混合されている、請求項 2 又は 3 に記載の方法。

【請求項 5】 前記不活性ガスがアルゴンである、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】 前記炭化水素ベースの気体及び不活性ガスが更にケイ素ベースの気体と混合されている、請求項 4 又は 5 に記載の方法。

【請求項 7】 前記陽極が前記室の少なくとも 1 つの壁によって形成されている、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】 前記陽極が前記室内に配置された要素 (element) である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】 前記陽極が管状であり、前記基体が前記管状陽極中に配置されている、請求項 7 又は 8 に記載の方法。

【請求項 10】 前記室内の気体又は気体混合物の作業圧力が約 $1.06 \text{ Pa} \sim 1.33 \text{ Pa}$ ($8 \sim 10 \text{ mT}$) である、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】 出力密度が典型的に約 $1 \sim 10 \text{ W/cm}^2$ である、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 2】 前記基体が電線である、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 3】 細長い本体の形態の基体を真空蒸着可能な材料で被覆する装置であって、接地された陽極を含む真空室、前記陽極によって囲まれた基体を前記真空室内に支持する手段、蒸着可能な材料の気体を低圧で前記真空室に導入する手段、及び無線周波源を前記基体に接続して前記基体を囲む共軸の電界を生成する手段を含み、前記電界が前記気体をイオン化して、対応するプラズマを、前記基体を同様に共軸に囲むように発生させる、装置。

【請求項 1 4】 前記基体が電線であり、前記装置が、供給手段から取り出し手段まで前記室を通して前記電線を送送する手段を包含し、前記供給手段及び取り出し手段が前記室の外部にある、請求項 1 3 に記載の装置。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0006

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0006】

先行技術において、そして図 1 を参照して、プラズマベースの被覆装置、例えばスパッタリング、及び通常の RF プラズマエンハンスド化学蒸着室は、「視野平面中」被覆のみを可能とする平行板電極又は円錐形対面電極を使用する。従って、基体の回転が必要である。従って、例えばスパッタリングの場合には、図 1 において、基体 1 は、壁 5 を有する室内の 2 つのプレート 2、3 の間に配置される。プレート 2 は陰極として作用し、プレート 3 は陽極として作用し、又は壁 5 が陽極として作用する。無線周波電圧の電源は電源 4 から提供される。基体 1 をプレート 2、3 に関して回転する必要があることはさておいても、この基体の被膜は平らでなく、不均一であり、非コンフォーマル (non-conformal) である。前記基体の表面が、顕微鏡レベルで平らでないときは、これは特にそうである。

【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0007

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、コンフォーマルな (conformal) DLC 被膜、又は他の真空蒸着可能な材料を基体に適用するための装置を提供することである。

【誤訳訂正 4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0008

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0008】

【課題を解決するための手段】

それ故、本発明は、ダイヤモンド様被膜又は他の真空蒸着可能な材料で基体を被覆する装置であって、陽極を有する室、この室内に基体を支持する手段、この室内に低圧気体雰囲気確立するための手段、及びこの室内に気体プラズマを確立するための無線周波源を有し、前記基体は陰極として作用するようにした装置を提供する。

【誤訳訂正 5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0009

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0009】

本発明は、更に、基体をダイヤモンド様被膜又は他の真空蒸着可能な材料で基体を被覆するための方法であって、陽極を有する室内に基体を支持すること、この室内に低圧気体雰囲気確立すること、及び無線周波源を用いてこの室内に気体プラズマを確立することを含み、前記基体は陰極として作用するようにする方法を提供する。

【誤訳訂正6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0010

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0010】

前記基体が陰極であり、前記室の壁又は好ましくは複数の壁が陽極として作用するようにする装置を提供することによって、前記基体は制止状態を維持することができる、即ち、この基体を均一に被覆するために前記基体の回転は必要でなくなる。前記基体が、顕微鏡的意味において、粗い表面を有するときは、これは特に有利である。これに代えて、前記陽極は前記室内のプレートからなってもよく、この室内の管状要素からなり、その中に前記基体が置かれてもよい。管状要素を使用することに代えて、一対の対向して配置された半球形の要素が陽極として作用してもよい。更に他の代替物として、前記室そのものが管状で、その湾曲した壁が陽極であってもよい。使用に当たっては、典型的に2cm～30cmの範囲の間隔（尤も、この間隔はもっと大きくても、又は小さくてもよい）を置いた陰極及び陽極の電極配列の間に、共軸プラズマが生成し得る。前記陽極の幾何学的形状は円形でも正方形でもよいが、数cmのオーダーの小さい間隔の場合には、コンフォーマルな被膜のためには、陽極は円形であることが好ましい。間隙の広い場合、即ち、10cmより大きい場合は、この陽極の幾何学的形状はさほど重要ではなく、小さな直径の基体に対してより大きな距離に渡って電界閉じ込めの性質の故に、正方形／長方形配列が利用できる。

【誤訳訂正7】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0013

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0013】

基体15を室11に入れる。この具体例においてはこの基体は導電性ガイドワイヤーの形態であるが、それは導電性管であってもよい。このガイドワイヤーは電源の陰極ターミナルに接続される。この壁21の少なくとも1つ、好ましくは壁21の全ては電源の電氣的陽極（アースされている）側に接続されている。従って、1つ又は複数の壁21は陽極として機能することができ、一方、基体15は陰極として機能する。この装置10に適用可能なプロセス条件の例は次のようである：

【誤訳訂正8】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0015

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0015】

この装置は広い範囲の幾何学的形状を持った導電性基体、例えばバネ状に巻かれたガイドワイヤー上のコンフォーマルな被膜を見込むことになり、これによって、先行技術の厚くて不均一なフィルム被膜とは相違して間隔（interstices）が均一に被覆される。基体15がガイドワイヤーであるときは、本発明で得られる均一でコンフォーマル

なフィルム被膜は、使用のときガイドワイヤーのよりスムーズな通過を提供するであろう。前記炭化水素ベースのガスはプラズマ内でイオン化され、ある範囲の正及び負に荷電した種が得られるようにする。前記正に荷電したイオンは陰極に引き寄せられ、基体上での凝縮により制御された超薄フィルムの生長を引き起こす。本発明は、共軸プラズマ配列から生じる高プラズマ密度及びフィルム堆積の前及び間に生じる高速度の表面変性の特性の故にこの生長メカニズムの最適化を可能にする。2 μm というような薄くて高硬度で応力の低いフィルムを生長させることができる。

【誤訳訂正 9】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0016

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0016】

観察されるであろうように、均一な被膜を提供するために基体を回転させることは必要でない。上述の他のプラズマベースの設計と相違して、サンプルの接着性を改善するために基体を加熱することは必要でなく、堆積は室温で生じる。上に説明した本発明は、導電性基体15にRF電圧をかけ、ある間隔（デバイ長さによって定義される）を横切る電位差を、それが設定するようにさせ、こうして共軸プラズマ16が生成するようにさせる。大きなDCバイアス（典型的には約450ボルト）が与えられ、それによってフィルム堆積の高度な制御、従ってフィルムの品質の提供が可能になる。プラズマ16の性質は基体15をコンフォーマルに囲む能力を有するであろうから、この形状にとって特異であろう。これは今度は粗い表面の均一な被覆を可能にし、共軸プラズマの性質は高密度プラズマ相を生じさせる。この装置10は、先行技術の平坦な電極被覆システム、静電被覆又は浸漬被覆法に見られるようなものよりは良好な硬さ、接着性及び低摩擦係数を持ったDLCの超薄の又は厚いコンフォーマルなフィルムを作り出す能力を有する。共軸法を用いて超薄型のDLCフィルムを作ることができると、ワイヤー又は装置の伸長の間に剥離しない低応力の被膜を作ることが可能にする。

【誤訳訂正 10】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0017

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0017】

本発明は、ゆるく結合した汚染物が除かれ、基体15の表面の湿潤性が改善されることを確保する。必ずしも必要ではないが、DLC層の接着を促進し、後続の層との段階づけられた境界の形成を可能にするために、プラズマ重合されたポリマー層が堆積される。高密度共軸電界は基体15を囲むので、焦点づけられた電界はその後陰極に入ってきて衝撃を与えるイオンの軌跡に集中する効果を生じさせる。これはより高い堆積速度を有する堆積過程を作り出し、基体のよりエネルギーの高いイオン衝撃が起こるであろう。これは、より高レベルの sp^3 カーボンを形成する能力の故に、より高い硬さ、より高い接着力、及びより低い表面摩擦係数の効果を有するであろう。その結果、通常は高温加工とより関連した、高品質の生長機構が達成される。

【誤訳訂正 11】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0018

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0018】

0.266 Pa (2 mT) のアセチレン及びアルゴンガス混合物は、基体を加熱しないで、高堆積速度 ($> 10 \mu\text{m}/\text{hr}$) で高接着 ($> 400 \text{ kg}/\text{cm}^2$) 被膜が達成される

ようにする。高エネルギーを有する密なプラズマは基体を加熱しないでも高い接着性を可能にする。

【誤訳訂正 1 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 2 1

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 2 1】

被覆過程にとって重要なのは、下に横たわる基体に対する高い結合強度を有する超薄（ $\leq 50\text{nm}$ ）高均一でコンフォーマルな層の必要性である。装置表面が高度にイオン化された気体状種によってプラズマ変性され、これによって表面エネルギー及び化学的機能が劇的に変えられて最適薄膜被膜構造体が高度の基体結合を伴って堆積される方法を、本発明は提供する。典型的に超薄（ $\leq 50\text{nm}$ ）接着促進層も利用され、機能性被膜に次第に変わってゆく。広範な材料、例えば SiO_2 クロム、シリカ及び幾つかのプラズマ重合されたポリマーが、この役割を提供する。ガス流を調節することによって薄膜 D L C を次第に変化させる現象は、本発明によって提供される鍵になる態様の 1 つであって、コンフォーマルな P E C V D 共軸被覆に最も適している。このフィルムの超薄性質は、構造体界面の調和及び体積緩和の故にフィルムの応力を低くし、こうして被膜の寿命を改善する。

【誤訳訂正 1 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 2 2

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 2 2】

これまでに概説した本発明は、多数の医療装置、例えばワイヤーベースの構造体を室内に配置し、その後バッチで被覆するものである。現在の技術に対する主たる改善は、改善された収率、再現性及び被膜の品質の利益である。

しかしながら、代わりとなる量産技術は、被膜を巻き取るか又はリールからリールへ巻き取ることである。次に、図 3 が参照されるべきである。装置 1 0 0 は、装置 1 0 に関して記載されるように室 1 1 と壁 2 1 を含む。室 1 1 の外部に第 1 のハウジング 1 0 1 と第 2 のハウジング 1 0 2 が配置されている。第 1 のハウジング 1 0 1 は、被覆されていないガイドワイヤー材料 1 0 4 のリール 1 0 3 を含む。室 1 1 に開口部 1 0 5 が設けられ、ワイヤー 1 0 4 がハウジング 1 0 1 から室 1 1 へアクセスできるようにしている。同様に、室 1 1 の反対側に開口部 1 0 6 が設けられ、被覆されたガイドワイヤーが室 1 1 からハウジング 1 0 2 へ通過し、そして取り出しリール 1 0 7 上に進むことができるようにしている。適切なモーター（図示せず）によって取り出しリール 1 0 7 が駆動される。

【誤訳訂正 1 4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 2 3

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 2 3】

室 1 1 内の種々の位置に、複数のガイドホイール 1 1 0 が設けられ、その周りにガイドワイヤー 1 0 4 が蛇行して通されている。これら複数のガイドホイール 1 1 0 の上流の第 1 のガイドホイールと開口部 1 0 5 の間に、ガイドワイヤー 1 0 4 が第 1 のシールド 1 1 1 の間を通過する。このシールドはこのガイドワイヤー 1 0 4 の周りにプラズマが発達するのを防ぐ。同様に、最後のガイドホイールと開口部 1 0 6 の間に、ガイドワイヤー 1 0 4 が第 2 のシールド 1 1 2 の間を通過する。このシールドはこのガイドワイヤー 1 0 4 の周りにプラズマが発達するのを防ぐ。前記ガイドホイール 1 1 0 は、前記ガイドワイヤー 1 0 4 に電氣的接続を提供し、それによってガイドワイヤー 1 0 4 が陰極として作用し、

室 1 1 の壁が陽極として作用するのを可能にする。

【誤訳訂正 1 5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 2 6

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 2 6】

本発明は、バリアー耐性 (barrier resistance) の領域における高いバイオ機能 (bio-functionality)、低い摩擦係数性 (平滑性)、バルク及び表面不活性性、低応力、絶縁性、耐磨耗性、生体適合性、高い被膜接着性、コンフォーマルな被膜の厚さ、高い被膜均一性、装置の大きな可撓性、他の不活性被膜上の小さい静電気、及び被覆層中での色変化加工の可能性を提供するダイヤモンド様炭素 (DLC) 薄膜被膜を提供する。

【誤訳訂正 1 6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 2 9

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 2 9】

[表 1]

表面変性： 材料の性質	分析	機能上の利益	典型的装置
金属被膜 貴金属及び 合金	EDX,SPCS及び SEM 及びAC インピーダンス	X線不透明、 銀の殺菌活性、 刺激及び感知に対する 電極	カテーテル、 ペースメーカー、 電極及び 放射線不透明マーカ
セラミック 及びDLC	シクロボルト メトリー、 EDX,XPS 及び SEM 及びAC インピーダンス	耐久性、耐バリアー 性、電気抵抗性、 激しい磨耗、 不活性及び ビアクティブ (biactive) (多孔質セラミック)	カテーテル、 針、電極、生体内、 センサーの ガイドワイヤー、 ペースメーカー、 ポリマー管の不感染 被膜
表面粗さ	AFM, 棒状薬剤 (stylus) 光学的	平滑性の減少及び より高い表面 エネルギー	カテーテル、針、 電極、生体内、 センサーの ガイドワイヤー、 ペースメーカー
被膜厚さ	AFM, X線、 反射率測定、 楕円偏光測定	被膜応力の減少、 外傷が比較的少なく 可撓性が増す	バルーン、 機能性刺激電極、 小ルーメンの カテーテル
摩擦係数	静的及び動的 試験	挿入時外傷が比較的 少なく、感染が 比較的少ないと 報告されている	カテーテル、針、 電極、生体内、 センサーの ガイドワイヤー、 ペースメーカー
接着性	Z-軸プル テスター (Z-axis pull	剥離なしの 改善された接着性、 それ故より長い	被覆が必要な 全ての装置

	tester)	製品寿命	
磨耗	円板上のピン	より長寿命	被覆が必要な 全ての装置
硬さ	ナノインデン ション (nanoindentation)	掻き傷及びパンク に対する抵抗性	バルーン、 ガイドワイヤー、 針、回転羽根等
不活性	シクロボルト メトリー、	浸出なしで安定な 電位及び電極／ 組織界面	イオン性浸出が 問題であるときの 金属及びポリマー上 の生成物及び 移植電極
バリエー 被覆	ACインピー ダンス	低腐食	イオン性浸出、 腐食及び水透過性が 問題であるときの 金属及びポリマー上 の生成物、例えば 光学的感知
バイオ フィルム 防染性	OWLS, 生物 汚染試験	改善された生体適合性 及び改善された 能動素子性能	生体内センサー、 スマートカテーテル (smart catheters) 、ステント、呼吸器 呼吸気管挿入管