

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6602775号
(P6602775)

(45) 発行日 令和1年11月6日(2019.11.6)

(24) 登録日 令和1年10月18日(2019.10.18)

(51) Int. Cl. F I
A 6 1 F 2/86 (2013.01) A 6 1 F 2/86
A 6 1 F 2/91 (2013.01) A 6 1 F 2/91
A 6 1 L 31/00 (2006.01) A 6 1 L 31/00

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-550665 (P2016-550665)	(73) 特許権者	516124281
(86) (22) 出願日	平成26年10月22日 (2014.10.22)		エヌエスヴァスキュラー インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2016-535650 (P2016-535650A)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 90024 ロサンゼルス ウィルシェア ブールヴァード 10960 스위트 1230
(43) 公表日	平成28年11月17日 (2016.11.17)	(74) 代理人	100086771
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/061836		弁理士 西島 孝喜
(87) 国際公開番号	W02015/061496	(74) 代理人	100088694
(87) 国際公開日	平成27年4月30日 (2015.4.30)		弁理士 弟子丸 健
審査請求日	平成29年10月19日 (2017.10.19)	(74) 代理人	100094569
(31) 優先権主張番号	61/894, 826		弁理士 田中 伸一郎
(32) 優先日	平成25年10月23日 (2013.10.23)	(74) 代理人	100067013
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 大塚 文昭
(31) 優先権主張番号	61/896, 541		
(32) 優先日	平成25年10月28日 (2013.10.28)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3次元薄膜ニチノールデバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体基板の表面に所望の3次元ニチノール構造体の開窓に対応する溝パターンを深掘り反応性イオンエッチングするステップと、

前記溝付き半導体基板の表面にリフトオフ層を堆積するステップと、

前記リフトオフ層を覆って第1のNiTi層を堆積するステップと、

前記第1のNiTi層を部分的に被覆するために、前記所望の3次元ニチノール構造体の管腔に対応する犠牲層をシャドウマスクを介して堆積するステップと、

前記シャドウマスクを除去するステップと、

前記犠牲層の上に第2のNiTi層を堆積するステップと、

を含む方法。

【請求項2】

前記第1及び第2のNiTi層が前記半導体基板から切り離されるように、及び前記管腔が前記得られる3次元ニチノール構造体に形成されるように、前記リフトオフ層及び前記犠牲層を除去するステップをさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記リフトオフ層を堆積させるステップは、銅又はクロムのリフトオフ層を堆積させるステップを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記犠牲層を堆積するステップは、クロム犠牲層を堆積するステップを含む、請求項1

に記載の方法。

【請求項 5】

前記第 2 の NiTi 層の堆積に先立って、前記シャドウマスクのほぼ反転イメージである逆マスクを介して前記第 1 の NiTi 層の上へアルミニウム接着層を堆積するステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記アルミニウム接着層が前記第 1 の NiTi 層を前記第 2 の NiTi 層に接合させるように、前記アルミニウム接着層を加熱するステップをさらに含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記 3 次元ニチノール構造体の管腔の中にマンドレルを挿入するステップと、前記第 1 及び第 2 のニチノール層を結晶化するために前記 3 次元ニチノール構造体が前記マンドレル上にある間に前記 3 次元ニチノール構造体を加熱するステップと、をさらに含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 8】

前記 3 次元ニチノール構造体は分流器ステントカバーであり、分流器ステントを前記分流器ステントカバーで被覆するステップをさらに含む、請求項 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2013年10月23日出願の米国特許仮出願第61/894,826号、及び2013年10月28日出願の米国特許仮出願第61/896,541号に対して優先権を主張するものである。これらの出願は、その内容全体が参照により本願明細書に組み込まれている。

【0002】

(連邦政府支援の研究又は開発に関する声明)

本発明は、米国国立衛生研究所(NIH)によって授与されたNIHの助成金1R41NS074576-01の下で政府の支援を受けて行われた。米国政府は本発明において一定の権利を有する。

【0003】

(技術分野)

本開示は、一般に血管内デバイスに関し、より詳細には、ニチノール薄膜技術を用いた、頭蓋内動脈瘤の治療のために使用されるデバイスの製造に関する。

【背景技術】

【0004】

ニチノールに機械的応力を加えることで、変態温度より上であるにも関わらず、オーステナイト相から少なくとも部分的にマルテンサイト相に遷移させることができる比較的狭い温度帯域が存在する。ニチノールのこの特性は、超弾性と呼ばれ、その名前が示唆するように、超弾性ニチノールは従来の金属合金に比べて非常に可撓性があるという点で、非常に有利である。応力を除去しかつニチノールが変態温度以上である場合、ニチノールは、オーステナイト相へ戻り、その応力を受けていない元の形状をとることになる。例えば、円筒形のニチノールステントは、カテーテルを用いて血管内に入れて送達することができるように、超弾性状態へ変形させることができる。ステントは、カテーテルから解放されると、血管内で元の円筒形状に戻る。ニチノールは、このように形状記憶合金としても示される。

【0005】

1つの用途において、ニチノールを用いて、脳動脈瘤の部位で血管内に配置可能な神経血管分流器ニチノールステントを組み立てることができる。分流器ステントは、本質的に動脈瘤の形成前の血管の形状をとり、その後で動脈瘤は血流から遮断される。分流された

10

20

30

40

50

動脈瘤の血液は凝固し、これが動脈瘤を無力化する。このような分流器療法は大変期待を持てるが、その適用は極めて困難である。冒された脳の血管は非常に小さい場合があり、例えば、ステント留置される血管は、わずか3ミリメートルの直径を有する場合があるので、それらは非常に繊細で破裂しやすい。従って、バルーン拡張ステントは、神経血管用途には非常に危険である。対照的に、超弾性ニチノールステントは、はるかに安全であり、生体適合性でもある。

【0006】

動脈瘤を塞栓するために、分流器ステントは分流器カバーで覆われている。分流器カバーは、2つの相反する目標を満たす必要がある。一方では、血液がうっ血し、それによって凝固するように、分流器カバーは、動脈瘤への血流を阻害するべきである。従って、完全に密閉されたカバーは、このような目標を最も良く満たすことになる。他方、動脈瘤は、ステント留置する領域から分岐する様々な支流血管に隣接している場合がある。これらの支流血管が分流器ステントカバーにより塞栓される場合、患者は、虚血性脳卒中、潜在的に壊滅的な合併症を被ることがある。これらの相反する目標を達成するために、分流器カバーは、血液が分流器ステントから、そうでなければ閉塞してしまうことになるあらゆる支流血管へ逃れることを可能にする、薄膜ニチノール（例えば、厚さが50ミクロン以下）でできた微細ワイヤメッシュを含むことができる。長さが100~300ミクロンの穿孔を備える微細ワイヤメッシュの薄膜分流器ニチノールステントカバーは有望である。微細ワイヤメッシュ中の「ワイヤ」は、分流効果を助けるワイヤのエッジなので、かなり薄くなければならない（例えば、直径5~20ミクロン）。しかし、微細ワイヤメッシュの薄膜円筒状ニチノールステントカバーを形成することは、非常に困難である。

【0007】

特に、薄膜ニチノールは、従来、シリコンのような適切な基板上にスパッタすることによって製造される。しかしながら、スパッタリングは、得られる薄膜ニチノールが、望ましいアモルファス状態とは対照的に、望ましくない結晶構造を有する傾向があるという点で問題がある。アモルファス膜は、アニールとして知られる工程で約500に加熱することによって結晶化させることができる。このような結晶構造は、形状記憶合金の特徴であるオーステナイト相からマルテンサイト相への相変化を達成するために必須である。しかし、従来のスパッタリング技術では、多くの場合、柱状結晶構造を有する薄膜を形成することになる。柱状組織は互いに緩く結合しているだけなので、得られたフィルムは非常に脆く不適切である。従って、当技術分野では、その後にアニールによって結晶化可能な、確実に高品質のアモルファス薄膜を形成することのできる改善された薄膜ニチノール製造技術に対するニーズがある。

【0008】

アモルファス薄膜ニチノールを形成することに関する困難はあるが、適切な薄膜ニチノールから形成される結果として得られるステントカバーは前述したように有窓であることが望ましい。薄膜に開口部を形成するために、フォトリソグラフィ技術を用いて膜をエッチングすることが一般的である。次に、得られた開口部は、エッチングされた薄膜ニチノールを延伸させることによって拡張され、得られたワイヤメッシュに織込みのないことを除いてチェーンリンクのフェンスに類似したワイヤメッシュを薄膜が形成するように、望ましい開窓を十分に広げることができる。ワイヤメッシュは、開窓と比較して相対的に細くすることができる。例えば、ワイヤ自体は直径わずか20ミクロン又はさらに細くすることができるのに対して、開窓は約300ミクロンの長さを有することができる。ウェットエッチングの解像力は比較的粗いので、ワイヤメッシュが望ましい細さ（例えば、直径5~20ミクロン）までエッチングされる場合には、メッシュは断裂や他の欠陥を生じやすい。

【0009】

ニチノールがスパッタされる基板は離型層を含み、エッチングされた薄膜ニチノールは基板から取り除くことができる。しかし、エッチングされた薄膜ニチノールは、本質的に2次元である（比較的小さい厚さに由来する第3の次元を無視した場合に）。この2次元

10

20

30

40

50

の薄膜は、円筒又は他タイプの3次元構造を形成するためには、何らかの方法でそれ自体に封止する必要がある。薄膜の一端部を他端部に封止するために、接着剤又は縫合を利用することが公知である。しかし、ニチノールは接着剤では接合が不十分である。同様に、対向する端部の縫合もまた、結果として得られるワイヤメッシュが比較的小さな寸法である場合は問題がある。

【0010】

3次元構造を形成するためにニチノールの層を接合することに関する困難性を考慮して、円筒状のニチノール膜を形成するために、円筒状のマンドレルにニチノールを堆積させることも公知である。しかし、このような堆積は、マンドレルがただ1つの円筒形構造をもたらすだけなので、大量生産には適していない。対照的に、従来のプレーナ技術は、ウェハ基板に亘って同時に各種円筒形構造を大量生産することができる。さらに、マンドレル上の堆積は、その後でマンドレルから取り除く際に窓形成する必要がある固体膜を作り出す。得られる円筒状の構造は、フォトリソグラフィ的なエッチングに適していないので、レーザを使用して窓形成され、これは比較的に粗い特徴をもたらす。従って、当技術分野では、微細ワイヤメッシュの薄膜ニチノールの3次元構造を製造するための改善された技術に対するニーズがある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

深掘り反応性イオンエッチング(DRIE)技術を用いて形成されるドライエッチ・トレンチを有する基板の上に、ニチノール及び犠牲材料の複数層を堆積させる工程により、上記欠点を解消する3次元薄膜ニチノール(NiTi)デバイスを製造すること。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1A】本開示の一実施形態による、シリコンウェハ基板及び関連する構造の一部を示す平面図である。

【図1B】図1Aの一部分のより詳細な図である。

【図1C】図1Aの別部分のより詳細な図である。

【図1D】ニチノール層堆積の前の、破線Dに沿った図1Bのシリコンウェハ基板の断面図である。

【図2】一実施形態による、シリコンウェハ基板及び構造の一部を示す断面図である。

【図3】一実施形態による、シリコンウェハ基板上に形成された構造の実施例を示す斜視図である。

【図4】一実施形態による、シリコンウェハ基板上に形成された構造の変形例を示す概略ブロック図である。

【図5】1又は2以上の実施形態による、シリコン基板上に構造を形成するための方法を示す流れ図である。

【図6】アルミニウム接着層を用いて3次元ニチノール構造を形成するステップを示す図である。

【図7A】ニチノールステントカバーにおいて拡張された菱形開窓を示す図である。

【図7B】図7Aの隣接する開窓の間の長手方向交点の拡大図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本開示の実施形態及びそれらの利点は、以下の詳細な説明を参照することによって最も良く理解される。1又は2以上の図面を示す同様の要素を特定するために同様の参照数字を使用し、図面に示すものは実施形態を例示するためであって、それらを限定するためではないということを理解されたい。

【0014】

本明細書に開示する技術及び構造は、円筒状ニチノール膜構造体の経済的で大規模な生産を合理的なコストで達成する。低コストの大量生産を提供するために、半導体ウェハ基

10

20

30

40

50

板上にニチノール膜をスパッタ堆積する。従来技術では、得られたフィルムは、所望の開窓を形成するためにフォトリソグラフィ技術を用いてエッチングされていた。対照的に、本明細書に開示する膜は、深掘り反応性イオンエッチング(DRIE)技術を用いて形成されたドライエッチ・トレンチを有する基板上に、スパッタ堆積される。基板のトレンチは、エッチングされた基板上に堆積されて結果として生じる薄膜ニチノールにおいて、所望の開窓に対応する。基板の深掘り反応性イオンエッチングは、開窓を形成するための従来のウェットエッチング技術と比較して、非常に有利である。例えば、深掘り反応性イオンエッチングは、かなり高精度であり、従って、わずか1ミクロンの精度で特徴部を形成することができる。さらに、ウェットエッチング技術は、円筒形のステントカバーなどの3次元構造を構築するために他の膜に接合することを妨げる、ニチノール膜上の残留物を残していた。これとは対照的に、基板の深掘り反応性イオンエッチングは、その後のニチノール膜堆積から完全に分離しており、従って、膜の汚染を一切生じない。

10

【0015】

パターンニングされたシリコンウェハ上に膜をスパッタした後で、クロム層などの犠牲層をエッチング除去することによるリフトオフ工程を用いて膜を取り去ることができる。このリフトオフ工程を犠牲材料の層によって分離されたニチノールの多層堆積と組み合わせることにより、円筒形のステントカバーの製造が可能となるが、そのステントカバーは、2つの層がそれらの長手方向の縁部に沿って接合しているため、得られる接合層は広げて円筒を形成することができるという意味で3次元である。

【0016】

20

クロム・リフトオフ層の堆積のために、パターンニングされた基板を準備する。クロム・リフトオフ層上へ第1ニチノール膜を堆積した状態で、第1ニチノール膜上にマスクを通してクロムの犠牲層を堆積することができる。マスクは、第1ニチノール膜がそれに沿って第2ニチノール膜に接合される長手方向縁部を除いて、実質的に基板のパターン領域のすべてを被覆する。その後の第2ニチノール膜の堆積は、その結果、クロム犠牲層と第1ニチノール層のマスクされていない長手方向縁部の両方を被覆する。完成したメッシュは、クロム・リフトオフ層及び犠牲クロム層のエッチングによって基板から取り去ることができる。マンドレルを用いて、アニール温度に加熱することにより、メッシュを所望の円筒形に形状設定することができる。

【0017】

30

第2ニチノール層の堆積に関する主要な問題は、本明細書で解決される。特に、ニチノールは大気に曝されるとすぐに酸化表面層を形成することに留意されたい。この酸化層は、追加のニチノール層への接合に対して非常に抵抗性である。従って、酸化層の形成を防止するために、全工程中で真空を維持しながら、第1ニチノール層をマスクして犠牲クロム層を堆積し、マスクを取り去って第2ニチノール層を堆積することができる。しかし、このような処理手順は、真空を維持しながら、マスクを位置合わせした後にマスクを取り去ることは、もちろん非常に煩雑である。全製造ステップに亘って真空を維持することを不要にする、特に好都合なアルミニウム接着層を本明細書に開示する。これに関して、第1ニチノール層を堆積させることはできるが(もちろん、真空チャンバ内で行われる)、マスクを適用する間に真空解除となる場合がある。その後の犠牲クロム層の堆積は、真空チャンバ内で行われる。従って、真空を維持することなくマスクを取り去り、逆マスクを適用することができる。その名称によって暗示されるように、逆マスクは、クロム犠牲層を堆積するために使用されるマスクの相補物となる。従って、逆マスクは、それに沿って第1ニチノール層がまだ堆積されていない第2ニチノール層に接合することになる、第1ニチノール層の長手方向縁部を露出させるので、これらの縁部をアルミニウム層で被覆することができる。

40

【0018】

アルミニウム層を堆積した状態で、第2ニチノール層を真空チャンバ内でスパッタ堆積することができる。従って、2つのニチノール層は、2つのニチノール層が接合される長手方向縁部に沿ってアルミニウム層によって分離される。アルミニウムが部分的に熔融す

50

るように、得られた構造を約500～600に加熱することができるので、このアルミニウム層は非常に好都合である。酸化したアルミニウム表面とは対照的に、溶融アルミニウムは、非常に化学反応性であり、活発に両方のニチノール層と結合する。このようにして、第1ニチノール層上に酸化層を形成するにもかかわらず、2つのニチノール層は互いに接合される。マスク位置合わせ及び他のステップを助けるために真空を破壊することができるので、製造コストが大幅に低下する。さらに、アルミニウム層の2つのニチノール層に対する化学結合は、非常に確実な結合を可能にする。前述したように、従来の代替例は、2つの層を接着するか又は縫合することであったが、これは生産性の観点から、並びに接着剤の生体適合性問題又は縫合により生じる問題に関して、全く不十分である。

【0019】

ニチノール層の堆積自体に問題がある。従来、ニチノール層は、柱状結晶構造の形成に起因して不適当に脆性であった。もしくは、ニチノールは、結果として生じた張力により基板表面に亀裂を生じる又は破壊することのある不適当な引張歪みを有するように堆積される場合がある。本出願人は、製造パラメータの非常に狭い範囲が高品質の膜をもたらすということを見出した。これに対し、これらのパラメータ外での製造は、過度に脆弱な材料又は望ましくない引張歪をもたらす。本明細書でさらに説明するように、これらのパラメータに関しては、スパッタリング電力、スパッタリングターゲットと基板との間の距離、及びAr圧が重要である。

【0020】

図1A、1B、1C、及び1Dは、1又は2以上の実施形態による、シリコンウェハ基板100の一部を示す。図1Aに示すように、薄膜層101は、例えば、スパッタリングを用いてシリコン基板100の上に堆積することができる。基板の表面は平坦なので、得られる薄膜層101も平坦である。図2の断面図から分かるように、層101は、最初に基板100の表面上に堆積されるリフトオフ層115を含む。第1のNiTi層121は、リフトオフ層115を被覆する。この第1のNiTi層121は、得られるステントカバー（図示せず）の半分を形成する。ステントカバーの残り半分は、犠牲層116により第1のNiTi層121から部分的に分離された第2のNiTi層122によって形成される。犠牲層116は、最終的には得られるステントカバーの管腔（lumen）となるものを形成する。NiTi層121と122は、得られるステントカバーの長手方向の縁部に沿って、従って、犠牲層116の長手方向の縁部に沿って接合していない。これらの長手方向縁部112は、ステントカバー114を形成するために犠牲層116を除去した後で、図3に示されている。ステントカバー114に対する管腔125は、除去された犠牲層116に代わって存在している。

【0021】

神経学的用途のステントカバーとして機能するために、ステントカバー114は、開窓106を有する必要がある。図1Aを再び参照すると、薄膜層101が、その後で形成される各ステントカバーに対する開窓パターン104を備えるように、基板100を構成することができる。また、これらの開窓パターン104は、開窓104が基板100上に折り畳まれた形態であるという点で、フィッシュ104として示すことができる。マイクロフィッシュと同様に、各フィッシュ又は開窓パターンは、ステントカバーが十分に開窓を広げるように拡張される際に得られる開窓を効果的にコード化する。従って、基板100上のフィッシュ104の数は、1つの所定製造バッチで製造されることになるステントカバー114の結果として得られる数を決定する。

【0022】

フィッシュ104の拡大図を図1Bに示す。この段階での開窓104は拡張されていないので、狭い柱状孔の形態である。孔の1つの柱は隣接する柱に対して千鳥状に配列されているので、開窓104が後で拡張される際に結果として得られるステントカバーは、「チェーンリンクのフェンス」のメッシュパターンを有する。本明細書でさらに説明するように、このようなメッシュパターンは、分流器ステントカバーに対して非常に好都合である。

10

20

30

40

50

【0023】

図1Dは、図1Bのフィッシュ104の断面図を示す。しかし、図1Dには、薄膜層101がまだ形成されていない。フィッシュ又は開窓パターンを作り上げる所望の開窓を形成するために、基板100は、深掘り反応性イオンエッチング工程を用いて形成された対応する溝160を備える。ランド170は、隣接する開窓の間のワイヤメッシュを形成することになる後続の薄膜層101を支持する。図1Bを再び参照すると、各開窓104（拡張される前の）は、幅が約5～20ミクロンで長さが約300ミクロンとすることができる。各ランド170もまた、幅を約5～20ミクロンとすることができる。このようなランド幅は、得られるワイヤメッシュもまた約5～20ミクロンの幅を有することを意味する。ワイヤの深さは薄膜層101の深さに依存し、例えば、深さは5～20ミクロンとすることができる。しかしながら、これらの寸法は単なる例であり、別の実施形態では変更できることが理解されるであろう。

10

【0024】

トレンチ又は溝160は、一実施形態では深さが50ミクロンとすることができる。リフトオフ層115及び犠牲層116を除去した後で、NiTi層121及び122は、 1×10^{-7} Torr未満の真空において500、約12分間で結晶化することができる。これによって、例えば、シリコン基板（例えば、シリコンウェハ基板100）からリフトオフ可能な6ミクロン厚の微細パターンニングされたニチノール薄膜シート（例えば、デバイス構成部品114）を作り出すことができる。

【0025】

一実施形態では、DCスパッタリング工程は、超高真空（UHV）雰囲気（例えば、スパッタチャンバのベース圧力は 5×10^{-8} Torr未満に、アルゴン（Ar）圧は約 1.5×10^{-3} Torrに設定することができる）の下で、近等原子のNiTi合金ターゲットの使用を伴う。NiTi膜（例えば、厚さ約6ミクロン、又は厚さ約2～12ミクロン）を毎分0.1ミクロンの堆積速度で作製するために、NiTiの堆積中、加熱されたNiTiターゲットに隣接させてシリコンウェハを回転させる（組成の変動を最小化するために）。

20

【0026】

図1A及び1Cから分かるように、個々の網状フィッシュ104は、規則的なパターン（例えば、図1Aの網状フィッシュパターン102）で離間させることができるので、個々のメッシュ104間の網状フィッシュパターン102における非窓形成スペースは、地図上のストリート（street）に類似した領域108（ストリート108としても言及する）を形成する。ストリート108は、図1Dに示す溝160を作り出すDRIE工程中に形成することができる。ストリート108のサイズ（例えば、1000ミクロン）と開窓106（例えば、10ミクロン）との間には、スケールでのかなりの差異が存在する可能性がある。ストリート108と個々の網状メッシュ104の開窓106との間のスケールの差を利用する図1Cに示すマスク110は、容易に形成することができる。このように、マスク110は、少なくとも50ミクロンの空間的な位置合わせ精度を有することができるので、ストリート108及び各個別フィッシュ104の長手方向縁部（図3の112）を約10ミクロン又はそれを超える深さまで覆う。第1及び第2のNiTi層121及び122は、マスク110によって被覆されるこれらの領域上で接合される。犠牲層116はマスク110を介して堆積されるため、この接合が生じる。マスク110が除去され、第2のNiTi層122が犠牲層118の上に堆積されると、NiTi層122は、NiTi層121がマスク110により覆われていたどこであってもNiTi層121上に堆積されることになるので、接触層121と122と間に接合部112（図2に示す）を形成することができる。別の実施形態では、本明細書で以下に説明するが、層121及び122の接合を促進するために、付加的な接着層を堆積させることができる。

30

40

【0027】

犠牲層116は、マスク110を介して第1のNiTi層121の上にスパッタ堆積させることができる。従って、マスク110は、犠牲層116（例えば、Cr）がストリー

50

ト108上と網状フィッシュパターン102の各個別メッシュ104の長手方向縁部上とに堆積するのを防止する。ステントカバー114などの3次元物体を形成する工程全体は、犠牲Cr層116及びリフトオフ層115を除去するための完成した3次元物体のCrエッチを除き、化学的ウェットエッチの使用を必要としない。しかし、層121及び122は既にその時点で接合されているので、ウェットエッチングは厄介な問題を一切生じない。対照的に、開窓を形成するための従来技術のウェットエッチングは、ニチノール層の接合前に行われ、従って、第1のNiTi層の結果的に生じる化学的汚染によってこの接合を妨げていた。完成した3次元物体を離型させる犠牲Cr層の最終エッチまでの工程作業のすべては、NiTi層121、122間の強力な接合部112を確保するために、大気に曝すことなく真空中で実行することができる(例えば、3次元デバイス124のデバイス構成要素114)。接着剤、レーザ溶接、又は縫合などの他の方法と比べて、接合部112の向上した品質及び強度は、例えば、ステントカバーデバイス124に対する付加的な信頼性と安全性とを提供することができる。

10

【0028】

犠牲Cr層の最終的なエッチングにより、図3から分かるように、縁部で接合された(例えば、接合部112により)2つのNiTi層間の管腔125を有するステントカバー114等のデバイスを作り出すことができる。図3に示すデバイスは、扁平に見えるが、3次元円筒と位相幾何学的に等価であることが分かる。例えば、図4から分かるように、管腔125はマンドレルの挿入によって拡張することができ、2つのNiTi層(例えば、デバイス構成要素114)を形状設定して(例えば、アニールにより)、2つのNiTi層(例えば、デバイス構成要素114)間に接合部112を有する円筒形ステントカバー124を形成することができる。2つの層間の接合が強いため(例えば、NiTi材料自体の強度に近づく)、接合部112は、個々の層の厚さほどに狭い幅を有することができる。それゆえに、接合部112は、移植用のカテーテル内へのステントカバー124の挿入に対して有意な障害を呈しないであろう。

20

【0029】

図5は、1又は2以上の実施形態による、例えば、基板から構造体を離型させる以外、ウェットエッチングなしでシリコン基板上に3次元構造を形成するための方法500を示す。方法500の説明は、個別の網状フィッシュメッシュ104又は単一のデバイス124の製造に言及しているが、例えば、図5の方法を用いて多くのデバイス124を同時に製造可能であることが、図1Aから分かる。

30

【0030】

ステップ501で、上述のように、例えば、電子ビーム蒸着又はPECVDを用いて、シリコン基板が高真空中に又は超高真空下に保持され続けている間に、スパッタチャンバでCr(或いは他の犠牲層又はバリア層)の第1犠牲層(例えば、図2に示すリフトオフ層又は剥離層115)をシリコン基板(例えば、シリコンウェハ基板100)上に堆積させることができる。その後、エッチング除去すると、リフトオフ層は、基板(例えば、シリコンウェハ基板100)からデバイス114などの完成品を離型させることができ、従って離型層として言及することができる。リフトオフ層は、スパッタ堆積のクロム1700~3000オングストロームとすることができる。

40

【0031】

リフトオフ層の堆積に先立って、前述したように、最初に(例えば、堆積前に)、デバイス114などの完成品の構造(例えば、メッシュ開窓)に対応する、網状フィッシュパターン102の開窓又は他の表面特徴部に対応することになる溝又はトレンチをエッチングする(例えば、ドライエッチング又はDRIEを用いて)ことによって、ステップ501で基板を準備する。ステップ501及び後続のステップ502から506の全ては、全堆積が完了するまで、方法500のステップ503及び505などのシャドウマスクを操作する作業中でさえも、スパッタチャンバ内の真空中に真空を解除する(或いは真空チャンバから基板ウェハ又はデバイスを取り去る)ことなく基板を保持し続けている間に行うことができる。

50

【0032】

ステップ502で、NiTiの第1層（例えば、図2に示す層121）は、1又は2以上のスパッタリング又は他の技術を用いて堆積することができ、その実施例は前述の通りである。この第1層（並びにNiTiの第2層も）の厚さの実施例は、3～5ミクロンである。

【0033】

ステップ503で、シャドウマスク（例えば、マスク110）は、基板上、及び離型層115及びNiTiの第1層121等の先に堆積した層上に配置することができる。シャドウマスクの操作（例えば、配置、除去）は、基板及び先に堆積した層を真空下に維持することを中断させることなく実行可能である。シャドウマスクは、その後の第2のCr犠牲層（或いは他の犠牲層又はバリア層）の堆積から、被覆された（又は遮断された）領域を保護することができる。マスクされた（被覆された）領域は、第2のNiTi層122と接合部112を形成することを意図する第1のNiTi層121の部分を含むことができるので、その同じ領域（例えば、個別網状フィッシュメッシュ104の縁部から約10ミクロン幅まで）を第2の犠牲層の堆積後に露出させることができる。従って、マスク110がストリート108及び個別網状フィッシュメッシュ104の縁部から約5ミクロンから約15ミクロンの幅までを被覆するように、マスク110は、50ミクロンの空間的位置合わせ精度で配置することができる。

【0034】

ステップ504で、上述のように、例えば、電子ビーム蒸着又はPECVDを用いて、シリコン基板が高真空に又は超高真空下に保持され続けている間にスパッタ（又は真空）チャンバで、Cr（或いは他の犠牲層又はバリア層）の第2犠牲層（例えば、図2に示す層116）をシリコン基板（例えば、シリコンウェハ基板100）上に堆積させることができる。

【0035】

ステップ505で、シャドウマスク110は、基板及び積み重なった堆積層から取り去ることができる。シャドウマスクの除去は、真空を解除することなく又は真空から基板及び積み重なった堆積層を取り去ることなく達成することができる。

【0036】

ステップ506で、第2のNiTi層（例えば、図2に示す層122）は、前述の実施例の1又は2以上のスパッタリング又は他の技術を用いて堆積することができる。このステップで、第2の犠牲層116によって露出されたままの領域に第2のNiTi層122を堆積することで、第2のNiTi層122を第1のNiTi層に接合することができる。例えば、個別網状フィッシュメッシュ104の縁部に接合部112を形成する。

【0037】

ステップ507で、犠牲層（例えば、第1の犠牲層又は離型層115及び第2の犠牲層116）の除去は、ウェットエッチを用いて行うことができ、真空チャンバの再加圧後に、又は真空チャンバから基板100を取り去った後に行うことができる。犠牲層のエッチングは、基板からデバイス構成要素114を離型させることができ、第2の犠牲層116などの内部層を除去することができる。エッチングは、例えば、Crエッチング溶液中にシリコン基板ウェハ100及び堆積層を浸漬するステップを含むことができ、縁部で接合された第1及び第2のNiTiの間で犠牲層が除去された管腔（例えば、図3に示す管腔125）を作り出すことができる。さらなる処理としては、例えば、図3に示す管腔125へマンドレルを挿入することによって、図4に示すようにデバイス114をより丸みを帯びた形状に成形するステップを含む、デバイス124を成形するステップを挙げることができる。デバイス114を所望の形状にして、前述したように、NiTi層を結晶化することができる。

【0038】

また、一方のNiTi層を他方のNiTi層上に接合させることは、NiTiが酸化された表面層を容易に形成する点で問題となる場合があることを理解されたい。この表面層

10

20

30

40

50

は、一方のNiTi層の他方のNiTi層への接合を阻害する。この表面酸化層の形成を防止するためには、第2のNiTi層122を第1のNiTi層121に接合させる前に、第1のNiTi層121を真空又は非酸化性環境に保つことが必要とされ、これは煩雑であり、製造コストを増大させる。例えば、高真空を維持しながらも、マスク110を適用して除去する必要がある。以下に述べる接着層は、そのような真空を全製造工程に亘って維持する必要性をなくす。ここで図6を参照すると、例示的な製造フローチャートに示すように製造コストを下げるができる。最初の3つのステップは前述した通りである。これに関連して、リフトオフ層115を基板100に施工し、その後第1のNiTi層121及び犠牲層116の堆積が続く。しかし、第2のNiTi層122を堆積する前に、逆マスク(図示せず)を用いてアルミニウム接着層を施工する。この逆マスクは、(その名称によって暗示されるように)犠牲層116を形成するために用いるマスク110の相補物である。言い換えれば、逆マスクは犠牲層116を被覆し、第1のNiTi層121の非被覆領域を露出させる。アルミニウムは、その後逆マスクを介してスパッタされて、接着層600を形成することができる。接着層600が施工されるので、第1のNiTi層121は、マスク110を用いたマスクングとその後の逆マスクを用いたマスクングとの間で、大気に曝すことができる。このようにして、例えば、従来の半導体ピックアッププレイス機器を用いて、真空チャンバの外部でマスクを施工することによってマスクの施工が大幅に促進されるので、製造コストは低下する。接着層600の施工後に、前述のように第2のNiTi層122をスパッタ堆積することができる。その後、リフトオフ層及び犠牲層の除去に先立って、ウェハ100を約500~600に加熱することができる。このような加熱はアルミニウムを部分的に溶かし、いくらかのアルミニウム酸化物を形成するにもかかわらず、このアルミニウムは非常に反応性となる。溶融した非酸化アルミニウムは、非常に反応性でNiTi層に化学的に結合して、第1のNiTi層上に酸化したNiTi表面の形成にもかかわらず、非常に確実な結合をもたらす。

【0039】

アルミニウム接着層を使用するか否かに関わらず、結果として得られるステントカバーは、従来のワイヤメッシュ手法よりかなり有利である。例えば、分流器ステントカバーとして機能する従来のワイヤメッシュは、直径が少なくとも30~40ミクロンのワイヤを使用する。このように比較的太いワイヤは、望ましいメッシュを形成するために、隣接する要素の上又は下を縫うように進む必要がある。しかし、本明細書で説明される技術のメッシュは、ワイヤ交差に関して平坦である。その点に関して、柱状開窓は、長さ約300ミクロンで幅約150ミクロンを有する菱形に拡張することができる。対照的に、菱形開窓を形成する得られたワイヤは、厚さがわずか5~20ミクロンである。菱形開窓の各「角部」はこのように比較的平坦なので、流体流れの無い領域が、各角部に形成される。このことは、先に示した柱状開窓104の拡張時に生じる菱形開窓を示す図7Aに関して、より良く理解することができる。2つの菱形開窓の隣接する長手方向縁部に関して図7Bに拡大図で示すように、ワイヤメッシュは、得られた平坦なワイヤメッシュの隙間に、有利なことに望ましい凝固過程に寄与する領域700及び705を形成するので、動脈瘤の分流が安全に達成される。このような隙間は、その比較的粗いワイヤの織込みのために、従来のワイヤメッシュカバーには存在しない。対照的に、図7Bのワイヤメッシュの幅Wは、10ミクロン以下とすることができる。

【0040】

前述したように、得られたニチノールが、堆積時に形成されている望ましくない柱状結晶構造のために脆くなりすぎる場合があるという点で、NiTi層121及び122のDCスパッタリングには問題がある。もしくは、堆積はアモルファス非晶質であるが、半導体基板表面を曲げる又は亀裂さえも生じるような引張歪を有する場合がある。高品質の膜を提供してこの従来技術の課題を解決するために、DCスパッタリングは、以下のパラメータを用いて行うことができる。特に、真空チャンバ内のAr圧は3mTorr以下、より好ましくは2mTorr以下とする必要がある。スパッタリング電力は、少なくとも1kW、より好ましくは少なくとも2kWとする必要がある。最後に、スパッタリングター

ゲットと半導体基板表面との間の距離は、2インチと3.5インチの間とする必要がある。

【0041】

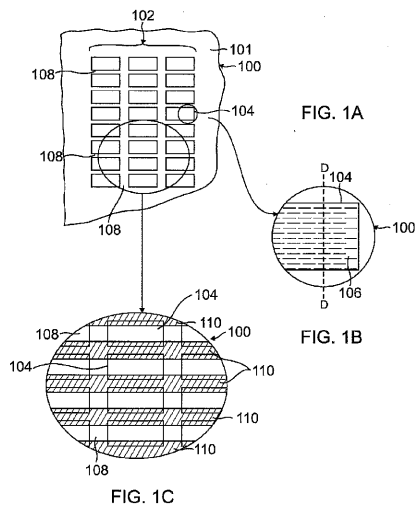
本明細書に記述する実施形態は、本開示を例示するが限定するものではない。また、多くの変更及び変形が本開示の原理に基づいて可能であることも理解されたい。従って、本開示の範囲は、以下の特許請求の範囲によってのみ最良に定義される。

【符号の説明】

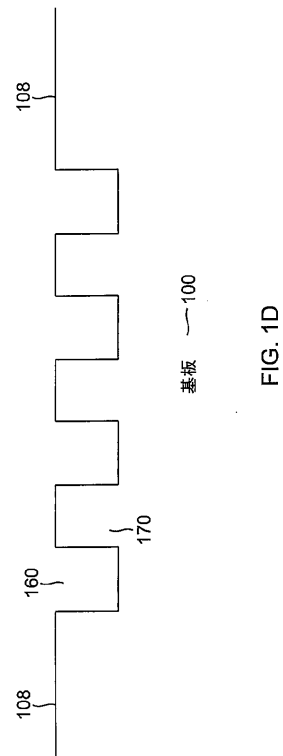
【0042】

- 100 シリコンウェハ基板
- 101 薄膜層
- 102 網状フィッシュパターン
- 104 開窓パターン
- 106 開窓
- 108 非窓形成領域(ストリート)
- 110 マスク

【図1A - 1C】



【図1D】



【図2】

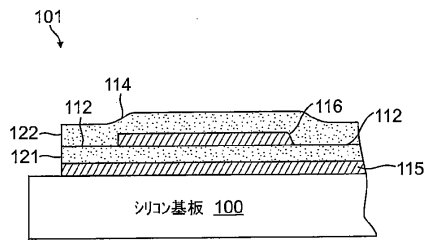


FIG. 2

【図4】

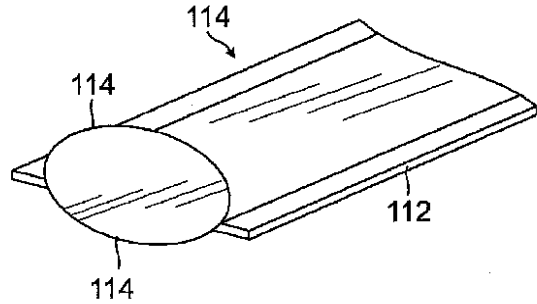


FIG. 4

【図3】

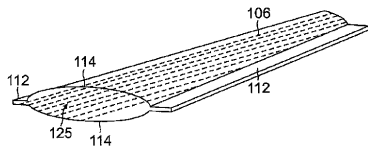


FIG. 3

【図5】

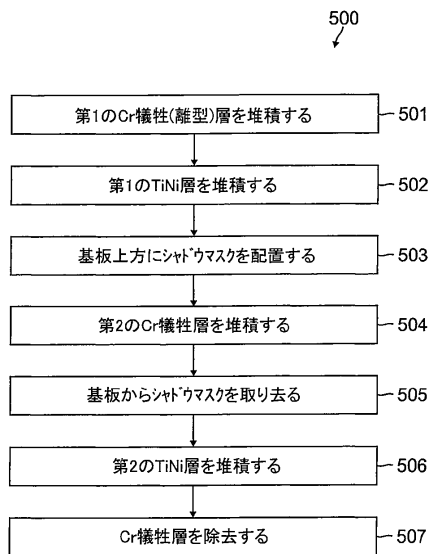


FIG. 5

【図6】

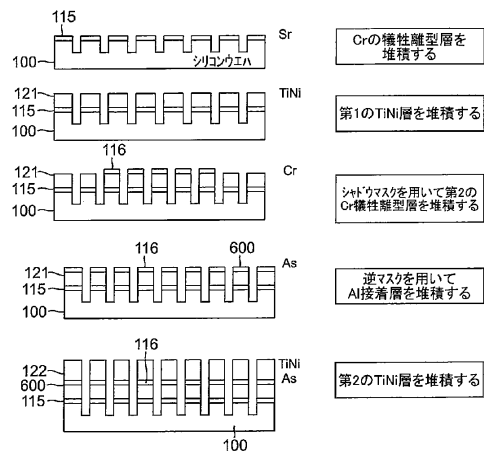


FIG. 6

【 7 A 】

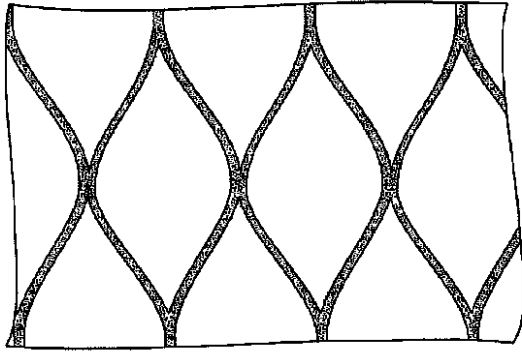


FIG. 7A

【 7 B 】

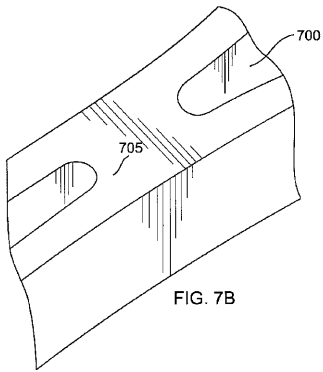


FIG. 7B

フロントページの続き

(74)代理人 100109070

弁理士 須田 洋之

(74)代理人 100109335

弁理士 上杉 浩

(74)代理人 100120525

弁理士 近藤 直樹

(72)発明者 ジョンソン アルフレッド デイヴィッド

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 90024 ロサンゼルス ウィルシェア ブールヴァード
10960 スイート 1230

(72)発明者 カーレイ コリン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 90024 ロサンゼルス ウィルシェア ブールヴァード
10960 スイート 1230

審査官 胡谷 佳津志

(56)参考文献 米国特許出願公開第2004/0014253(US, A1)

特表2009-525138(JP, A)

国際公開第2014/131037(WO, A1)

米国特許第6790298(US, B2)

国際公開第2005/122714(WO, A2)

特表2003-528690(JP, A)

米国特許第8216931(US, B2)

David Rigberg, et al., Thin-film nitinol (NiTi): A feasibility study for a novel aortic stent graft material, JOURNAL of VASCULAR SURGERY, 2009年 8月, Vol. 50, pp. 375-380

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61F 2/86

A61F 2/91

A61L 31/00