



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102947046 B

(45) 授权公告日 2016.06.22

(21) 申请号 201180028663.9

A61F 2/91(2013.01)

(22) 申请日 2011.06.08

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

12/797,950 2010.06.10 US

US 2007/0283552 A1, 2007.12.13,

US 2007/0283552 A1, 2007.12.13,

CN 101370613 A, 2009.02.18,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.12.10

US 2005/0252893 A1, 2005.11.17,

CN 101146641 A, 2008.03.19,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/039556 2011.06.08

WO 2009/155206 A2, 2009.12.23,

US 2007/0038290 A1, 2007.02.15,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/156449 EN 2011.12.15

审查员 董娜娜

(73) 专利权人 艾博特心血管系统公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 乔尔·哈林顿 瑞安·沃恩

凯文·乔 威廉·皮佩 陈永明

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 康建峰 李春晖

(51) Int. Cl.

B23K 26/402(2014.01)

B23K 26/064(2014.01)

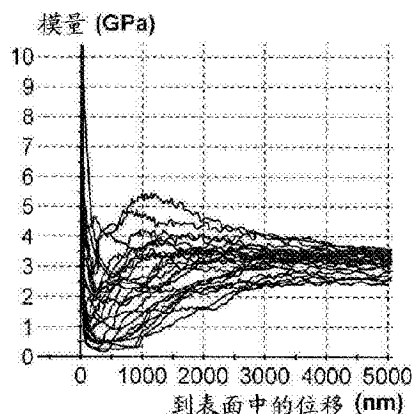
权利要求书1页 说明书13页 附图8页

(54) 发明名称

用于制造生物可吸收支架的处理条件

(57) 摘要

本发明涉及使用激光参数来对聚合物基底进行激光加工以形成支架,所述激光参数使对邻近于经加工的边缘表面的表面区域中的基底的损伤最小化。波长和脉冲宽度是针对这种独特应用而选择的并且它们可以被控制以使如下表面改性(诸如由激光-材料相互作用产生的空隙、裂纹)最小化,该表面改性使得机械性质随着距边缘表面的距离、块体机械性质或它们的组合而变化。



1. 一种激光加工基底以形成支架的方法, 包括:

提供薄壁聚合物基底;

使用具有脉冲宽度和波长的穿透所述薄壁聚合物基底的壁的激光束来激光加工所述薄壁聚合物基底, 以形成具有经加工的边缘表面的结构元件,

其中, 所述激光束使邻近于所述经加工的边缘表面的表面区域中的所述基底改性,

其中, 所述改性包括空隙、裂纹、所述聚合物的模量随着距所述边缘表面的距离的变化或者它们的组合, 以及

选择所述脉冲宽度和波长, 使得所述空隙或裂纹存在于不大于2微米的深度处或者使得所述模量在不大于4微米处收敛。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述聚合物是PLLA或PLGA。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述聚合物是PLLA, 并且所述波长为532nm, 所述脉冲宽度为小于或等于10ps且大于或等于1ps。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 重复率为80kHz至100kHz。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其中,

所述激光束的所选择的脉冲宽度和波长使源自热烧蚀和非热烧蚀的对邻近于所述经加工的边缘表面的所述表面区域的损伤最小化,

其中, 所述最小化的损伤包括源自非热烧蚀的所述裂纹或空隙以及源自热烧蚀的熔化。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述聚合物是PLLA, 并且所述波长和所述脉冲宽度被调整到绿光范围内和1ps至10ps。

7. 根据权利要求1所述的方法, 还将冷却气体引导在通过所述激光束加工的所述基底的区域处。

8. 一种聚合物支架本体, 包括:

多个互相连接的结构元件, 所述多个互相连接的结构元件是通过使用穿透薄壁PLLA聚合物基底的壁的激光束来激光加工所述薄壁PLLA聚合物基底以形成所述结构元件而形成的,

其中, 所述结构元件具有与经加工的边缘表面相对应的侧壁,

其中, 邻近于所述侧壁的表面区域具有由所述激光束与所述基底的相互作用引起的损伤, 其特征在于,

所述损伤包括在所述表面区域中散布到距所述边缘表面2微米或更小的深度的裂纹或空隙。

9. 根据权利要求8所述的支架本体, 其中, 所述损伤还包括所述聚合物的模量随着距所述边缘表面的距离的变化, 其中, 所述模量在不大于5微米的距离处收敛。

## 用于制造生物可吸收支架的处理条件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及激光加工管材以形成支架。

### 背景技术

[0002] 本发明涉及例如支架等装置的激光加工。激光加工是指通过激光与目标材料相互作用来完成材料去除。一般来说,这些处理包括激光钻孔、激光切割以及激光刻槽、标记或划线。激光加工处理以热能或光化学能的形式将光子能量传递到目标材料中。通过熔化和吹走,或者通过直接汽化/烧蚀而将材料去除。

[0003] 在基底被激光加工时能量被转移到基底中。作为结果,切割边缘以外的区域通过能量而被改性,该改性影响这个区域的性质。一般而言,性质的变化不利于正在被制造的装置的正常运行。因此,通常期望的是减少或消除在去除的材料以外的能量转移,从而减少或消除受影响的区域的尺寸和改性范围。

[0004] 用于激光加工的大量医疗应用中的一种应用包括制造适于被植入身体内腔的径向膨胀的内用假体。“内用假体”与放置在身体内部的人工装置相对应。“内腔”是指诸如血管的管状器官的腔。

[0005] 这种内用假体的示例为支架。通常支架是用作保持血管或诸如输尿管和胆管的其他解剖内腔的一部分张开并且有时膨胀的圆柱形装置。支架通常用于血管中的动脉粥样硬化狭窄的治疗。“狭窄”是指身体通道或孔的直径变窄或收缩。在这种治疗中,支架加固身体导管并且防止在血管系统中的血管成形术后的再狭窄。“再狭窄”是指在血管或心脏瓣膜中在其经过明显成功的治疗(如球囊血管成形术、支架植入术或瓣膜成形术)之后再次发生狭窄。

[0006] 使用支架进行病变部位或机能障碍(lesion)的治疗涉及支架的递送和展开二者。“递送”是指将支架通过身体内腔引入并输送到需要治疗的血管中的诸如机能障碍的区域。“展开”对应于在治疗区域处的内腔内部的支架的膨胀。支架的递送和展开是通过以下完成的:将支架定位于导管的一端附近,将导管的该端通过皮肤插入到身体内腔,在身体内腔中推进导管至期望治疗位置,在治疗位置处展开支架,并从内腔中去除导管。

[0007] 在球囊扩张支架的情况下,支架被安装在设置于导管上的球囊附近。安装支架通常涉及将支架压缩或压握(crimp)到球囊上。然后通过给球囊充气使支架扩张。然后可以将该球囊放气并且将导管撤回。在自膨胀支架的情况下,可将支架通过可伸缩的套管或护套固定到导管。当支架在期望的身体位置时,可以撤回套管使得支架自膨胀。

[0008] 支架必须能够满足大量机械要求。首先,支架必须能够承受结构载荷,也就是当支架支撑血管壁时施加到支架上的径向的压缩力。因此,支架必须具备足够的径向强度和刚度。径向强度是支架抵抗径向压缩力的能力。一旦膨胀,尽管支架可能会承受各种力,包括由心脏跳动引起的循环加载,但是支架必须在其整个使用寿命中充分保持其尺寸和形状。例如,径向指向的力可能倾向于导致支架向内退缩。一般来说,理想的是使退缩最小化。

[0009] 此外,支架必须具备足够的柔性以能够进行压握、膨胀和循环加载。支架应具有足

够的抗断裂性,使得在压握、膨胀和循环加载过程中支架性能不会受到不利的影响。

[0010] 最后,支架必须是生物相容性的以便不引起任何不良的血管反应。

[0011] 支架的结构通常是由脚手架(scaffolding)组成,该脚手架包括相互连接的结构元件的式样(pattern)或网络,该结构元件在本领域中通常被称作为支柱或杆臂。脚手架可以由被轧制成圆柱状的线材、管材或片材形成。该脚手架被设计成使得支架可以径向压缩(以允许压握)和径向膨胀(以允许展开)。

[0012] 支架可以由包括生物可降解聚合物材料的诸如金属和聚合物的许多材料制成。生物可降解的支架在许多治疗应用中是所期望的,在这些治疗应用中,支架在身体中的存在可能必须持续有限时间段,直到完成其例如实现和保持血管通畅和/或药物递送的预期功能为止。

[0013] 可以通过使用激光加工在管材或片材上形成式样来制造支架。即使基本的激光-材料的相互作用是类似的,也存在在不同类型的材料(如金属、塑料、玻璃和陶瓷)中的某些方面,即不同的吸收特性。为了产生期望的结果,选择合适的波长是关键。一旦选择了合适的波长,脉冲能量和脉冲持续时间的组合就限定针对材料类型的最佳处理条件。生物可降解的聚合物如PLLA和PLGA的性质倾向于对能量转移如来自激光加工的能量转移非常敏感。需要很大的努力来了解激光参数和激光-材料的相互作用以帮助选择激光系统和限定加工参数,使得能够进行对性质的不利影响最小化的生物可降解支架的更快激光加工。

## 发明内容

[0014] 本发明的各种实施例包括一种激光加工基底以形成支架的方法,包括:提供薄壁聚合物基底;使用具有脉冲宽度和波长的可以穿透该基底的壁的激光束来激光加工该薄壁聚合物基底,以形成具有经加工的边缘表面的结构元件,其中,激光束在非常小的程度上使邻近于经加工的边缘表面的表面区域中的基底改性,其中,该改性包括使得聚合物的模量随着距边缘表面的距离而变化的裂纹、空隙或者它们的组合,以及选择脉冲宽度和波长,使得空隙或裂纹存在于不大于2微米的深度处或者使得模量在不大于4微米处收敛。

[0015] 本发明的另外的实施例包括一种激光加工基底以形成支架的方法,包括:提供薄壁PLLA聚合物基底;使用穿透所述壁的激光束来激光加工薄壁PLLA聚合物基底,以形成具有经加工的边缘表面的结构元件,其中,激光束的脉冲宽度和波长在绿光范围内并且所述脉冲宽度为1ps至10ps。

[0016] 本发明的其他的实施例包括一种聚合物支架本体,包括:多个互相连接的结构元件,该多个互相连接的结构元件是通过使用穿透壁的激光束来激光加工薄壁PLLA聚合物基底以形成结构元件而形成的,其中,结构元件具有与经加工的边缘表面相对应的侧壁,其中,邻近于侧壁的表面区域具有由激光束与基底的相互作用引起的损伤,其中,损伤包括在该表面区域中散布到距边缘表面2微米或更小的深度的裂纹或空隙。

## 附图说明

[0017] 图1描绘了支架。

[0018] 图2描绘了用于激光加工管材的机器控制系统。

[0019] 图3描绘了激光束与管相互作用的区域的特写轴向视图。

[0020] 图4A描绘了通过激光加工基底而形成的支柱或结构元件的一部分。

[0021] 图4B描绘了垂直于经加工的边缘表面的支柱的一部分的横截面。

[0022] 图5至图8示出了针对脉冲宽度和波长的组合而言的与经激光加工的边缘表面邻近的表面区域的SEM图像。

[0023] 图9至图13示出了针对脉冲宽度和波长的组合而言的模量与到经激光加工的边缘表面中的位移的关系。

[0024] 图14至图17描绘了示出在脉冲宽度和波长的不同组合的情况下经加工的支架的侧壁表面的SEM图像。

## 具体实施方式

[0025] 本发明的实施例涉及对聚合物基底进行激光加工以制造支架的方法。更具体地，这些实施例涉及选择和实施如下激光系统和参数：该激光系统和参数减少或消除激光对聚合物的不利影响，并最大限度地保留材料的功能性质，如聚合物材料的表面和块体性质。

[0026] 一般来说，支架可以具有与被植入的身体内腔相容的几乎任何的结构式样。通常，支架是由支柱或杆臂的纵向延伸的相互连接的结构元件和周向环的式样或网络组成的。一般而言，按照如下式样布置支柱：该式样被设计成接触血管的内腔壁并且保持血管通畅。

[0027] 在图1中示出了支架的示例性结构。图1描绘了由支柱12构成的支架10。支架10具有通过链接支柱或链路16连接的相互连接的圆柱环14。这里所公开的实施例不限于制造支架或不限于图1所示的支架式样。本实施例可容易地适用于其他支架式样和其他装置。式样结构的变型几乎是不受限制的。制造的支架的外径（在压握和展开之前）可以是在0.2mm至5.0mm之间。对于冠状动脉的应用，制造的支架直径为2.5mm至5mm。根据应用，支架的长度可以是在约6mm至12mm之间或更大。

[0028] 本实施例特别相关于激光加工聚合物基底来形成支架，然而，该方法可以适用于如金属和陶瓷的其他材料或由聚合物、金属和陶瓷的组合组成的复合材料。

[0029] 聚合物可以是生物稳定的、生物可吸收的、生物可降解的或生物可侵蚀的。生物稳定的是指不可生物降解的聚合物。术语生物可降解的、生物可吸收的和生物可侵蚀的以及降解的、侵蚀的和吸收的可以互换使用，并且是指当暴露于如血液的体液时能够被完全侵蚀或吸收并且可以逐渐地被身体再吸收、吸收和/或消除的聚合物。此外，药物支架可以通过使用活性剂或药物或者包括活性剂或药物的生物可降解的聚合物载体涂覆支架的表面而制造。通常在通过激光加工而形成之后将药物涂层施加于支架本体或脚手架。该涂层通常比脚手架的支柱薄得多，例如，该涂层可以为1微米至5微米的厚度，而支柱通常为大于100微米的厚度，例如，140微米至160微米厚。

[0030] 可以通过激光加工构造或基底以形成装置而制造可植入医疗装置如支架。从构造的选定区域中去除材料，使得形成装置的结构。特别地，可以通过使用激光来加工薄壁管状构件而制造支架。可以通过激光加工去除管材的选定区域来获得具有期望式样的支架。具体地，可以使激光束在管材的表面上方扫描，或者可以在该激光束下平移或旋转管材使得去除穿过管材的壁一直延伸的沟槽或切口。当切口的起点和终点相遇时，切口所围绕的区域掉落或通过辅助气体去除。图2描绘了用于激光加工管材的机器控制系统的一部分的实施例。在图2中，管材200被设置在用于相对于激光212定位管材200的机器控制装置208的可

转动的夹头固定设备204中。根据机器编码指令,管材200相对于也被机器控制的激光212进行轴向移动和转动。激光选择性地去除管材中的材料,得到切成管状的式样。因此,该管材被切成成品支架的离散式样。

[0031] 图3描绘了激光束408与管材414相互作用的特写视图。激光束408通过聚焦透镜338而聚焦在管材414上。通过在一端的受控旋转夹头337和在另一端的可任选的管支撑销339来支撑管材414。当激光束切割和烧蚀基底时,同轴气体喷射组件340引导冷却经加工的表面的通过喷嘴344出射的冷却气体喷射或流342。气体流也有助于从切口中去除碎屑并且冷却激光束附近的区域。通过箭头354示出气体入口。同轴气体喷射喷嘴344是以聚焦束352为中心的。在一些实施例中,所供给的冷却气体的压力是在30psi和150psi之间。示例性的冷却气体的流速是在2scfh和100scfh之间。示例性冷却气体或处理气体包括氦、氩、氮、氧或这些气体的混合物。

[0032] 可以适合于支架脚手架应用的生物可降解聚合物包括半结晶聚合物。特别地,这些包括具有在约为37°C的人体温度之上的玻璃化转变温度( $T_g$ )的聚合物。这种聚合物基底可以全部或部分地由单独的生物可降解聚合物或生物可降解聚合物的组合物制成,该生物可降解聚合物包括但不限于:聚(L-丙交酯)(PLLA)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymandelide)(PM)、聚(DL-丙交酯)(PDLLA)、聚乙交酯(PGA)和聚(L-丙交酯-共-乙交酯)(PLGA)。对于PLGA,它包括包含不同摩尔比诸如90:10、75:25、50:50、25:75和10:90的L-丙交酯与乙交酯的共聚物。

[0033] 支架的若干性质对于执行其功能是必不可少的,包括径向强度和抗断裂性或断裂伸长率。例如,由于当支架被压握或展开时,支架在局部区域中经受显著的应力/应变,所以足够的抗断裂性是必需的且至关重要的。如图1所示,当支架被压握时,支架式样的弯曲或冠部18的内部或凹部区域20经受高压压缩应力和应变,而当支架展开时,冠部18的外部或凸部区域22经受高压压缩应力和应变。因此,在压握和展开的过程中的支架是很容易断裂的。这种断裂可能导致径向强度的损失和潜在的早到期和/或支架的致命失效。因此,通过激光加工处理可以保持聚合物支架的机械性质是至关重要的。

[0034] 为了提供具有期望性质的支架,可以在其激光产生步骤之前引入另外的处理步骤来增强预成型管材的径向强度和抗断裂性。例如,通过控制结晶域的大小并且通过优化半结晶聚合物的最佳非结晶/结晶比率,可以大大增强断裂韧性;也可以通过使聚合物链与管材优先沿着环箍方向对准来增强径向强度。通过在聚合物的 $T_g$ 之上对聚合物管材进行的加热径向膨胀步骤,可以定制这些期望的微观结构性质。例如,对于PLLA优选的范围为65°C至120°C。相反,在激光切割过程中的对基底的局部加热可导致期望的微观结构性质的更改或局部区域的损伤,这会导致通过管材的处理提供的优势的损失或减少。

[0035] 激光束加工是在微米和纳米制造中使用的一种最先进的非接触式加工技术,以满足操控先进工程材料、严格的设计要求、复杂的形状和不寻常尺寸的需要。本发明涉及具有在皮秒( $=10^{-12}$ )范围内的脉冲宽度(“皮秒”激光)和具有在飞秒( $=10^{-15}$ )范围内的脉冲宽度的激光。“脉冲宽度”是指随时间变化的光脉冲的持续时间。可以以一种以上的方式定义持续时间。具体地,脉冲持续时间可以被定义为随着时间变化的光功率的半峰全宽(FWHM)。对于在对周围材料具有最小热损伤情况下的精确量的材料的去除,皮秒和飞秒激光提供了独特的优势。一般而言,皮秒激光具有小于约10ps的脉冲宽度,并且飞秒激光具有在10fs和

800fs之间的脉冲宽度。

[0036] 激光烧蚀中涉及的两个基本机制被认为是光热和光化学的机制。在光热机制中材料通过熔化和汽化而烧蚀,而在光化学机制中光的光子能量用来直接破坏聚合物的化学键。在基底的原子和分子之间的化学键被破坏,导致从基底去除的气态物质的形成。

[0037] 基底中材料的激光烧蚀可能会通过热机制、非热机制或两者的组合而发生。例如,较长脉冲的激光器主要通过热机制从表面去除材料。在热机制中,被吸收的激光能量导致吸收部位处和吸收部位附近的温度增加,并且通过常规的熔化或汽化而去除材料。通过这种机制加工的缺点是未切割的基底材料发生热损伤。这种损伤包括熔化和热扩散进入加工边缘处的材料的区域或区中,这导致在该区域中的基底的性质的改性和切割质量问题。

[0038] 最近,由于脉冲持续时间小于典型的几皮秒的热化特征时间(即,达到热平衡的时间),所以具有飞秒脉冲持续时间的激光对于烧蚀材料特别引人注目。由于小得多的热扩散深度,它被认为是完全或几乎完全地非热机制。皮秒激光主要是通过非热机制去除材料,但对于一些材料也具有足以引起基底的一些热损伤的一定程度的热机制。

[0039] 更具体地,非热机制涉及导致材料去除的在目标材料中的光学击穿。在材料的光学击穿过程中,通过如多光子吸收和雪崩电离的机制产生非常高的自由电子密度,即等离子体。在光学击穿的情况下,目标材料在对于与目标材料晶格建立热平衡而言太短的时间范围上从其最初的固态直接转变成完全电离的等离子体。因此,在去除的区域之外存在可忽略的热传导。结果,对于距经激光加工的表面约1微米以外的材料存在可忽略的热应力或冲击。

[0040] 然而,认为在现有技术中并不知道非热或光化学的机制是否可以造成对支架性能特别是抗断裂性有不利影响的未切割基底的损伤。具体而言,并不清楚光学击穿在经激光加工的边缘表面以外传播或渗透以及在基底内引起损伤。也不知道这种损伤是否会影响对支架性能产生影响的性质。此外,不知道在烧蚀聚合物材料时的激光参数如激光束的波长、脉冲能量和脉冲宽度与这种潜在损伤的存在关系。

[0041] 我们已经从我们的研究中了解到,虽然通过使用飞秒激光的非热机制的激光烧蚀 PLLA材料具有可以忽略的对切割表面的热损伤,但是光化学效应应在与经激光加工的边缘表面邻近的表面区域下方造成损伤(空隙和裂纹)。这些损伤肯定降低支架性能。因此,选择激光系统和其处理参数对于在使支架的如抗断裂性的性质的损伤最小化的情况下制造聚合物支架而言是至关重要的。

[0042] 本发明的实施例包括限定用于制造如下聚合物支架的皮秒脉冲激光系统的处理参数,该聚合物支架具有保留的诸如径向强度、断裂伸长率或抗断裂性之类的机械性质。控制的激光参数包括激光能量的脉冲宽度和波长。在激光加工中使用这样的参数可以使源自热和非热机制二者的损伤最小化。实施例还包括实施激光系统和激光系统关于用于使基于 PLLA和PLGA的基底具有最小损伤的激光加工的参数。

[0043] 本发明人认识到,通过诸如脉冲宽度和波长的激光参数可以控制通过光化学机制所产生的损伤的范围和深度。一般而言,本发明人已经认识到,在激光加工的聚合物中存在通过热和非热机制而产生的损伤之间的折衷。正如下面所讨论的,热和非热机制(即,光化学)二者对基底都产生损伤。虽然损伤的特征是不同的,但是二者都可以对支架的性能产生不利的影响。可以调整激光参数(例如,脉冲宽度和波长)以减少光化学效应,但其中会出现

热机制的一些增加。

[0044] 为了说明通过更短的激光脉冲所造成的损伤,通过使用在飞秒和皮秒范围内的激光系统制造PLLA支架样本。在支架支柱的块体(表面的下方)中可以看到空隙的形成。图4B示出了空隙穿过切割边缘的表面区域而散布。

[0045] 认为在切割边缘的高激光能量将一些内部固体物质转换成导致空隙或气泡的形成的一定量的气体。空隙散布在从切割边缘延伸到给定深度的区域内并且超过该深度空隙消散。当支架支柱在应力下时,这些空隙可以作为促进断裂形成的应力集中者,并且因此,降低抗断裂性且降低断裂伸长率。除了空隙之外,在样本中通常也观察到相同区域中的裂纹。

[0046] 图4A描绘了通过激光加工基底而形成的支柱或结构元件500的一部分。支柱500具有外腔表面或外表面(在例如管材的外表面加工之前)和经激光加工的边缘表面508。垂直于边缘表面508进入基底的深度由箭头510示出。图4B描绘了沿着A-A的垂直于经加工的边缘表面508的支柱500的一部分的横截面512。如横截面所示,该基底具有延伸到深度 $D_p$ 的直径为 $D_v$ 的空隙或气泡516。

[0047] 此外,测量了在支架的表面材料上的模量(作为距支架的经加工的边缘表面的距离的函数)。观察了作为距经加工的边缘的距离的函数的模量的变化。如图9所示,随着距表面距离的增加,该变化变得较小,并且趋于收敛到不受激光能量影响的原始聚合物的模量。对受影响的区域的机械性质包括极限强度、断裂伸长率、弹性模量和最大载荷进行附加测试,并且这些机械输出受到空隙形成的不利影响。

[0048] 空隙的尺寸和空隙存在的深度取决于诸如波长和脉冲宽度的激光参数。空隙的尺寸可以是小于1微米、1微米至2微米、2微米至5微米或大于5微米。裂纹或空隙可以出现在不大于2微米、5微米、10微米、15微米、20微米或30微米处。一般而言,聚合物支架的机械性质会受到这些空隙和裂纹形成的影响,但是可以通过诸如波长和脉冲宽度的激光参数的适当选择来减轻该影响。

[0049] 此外,由于至少两个原因,基底材料的热和非热损伤取决于给定脉冲宽度的激光能量。首先,激光能量的光渗透随波长而变化。其次,吸收系数,或更一般地,受激光照射的聚合物对激光能量的吸收程度,随波长而变化。一般而言,在给定的波长范围处,吸收系数越低,在基底上的热效应越大。例如,PLLA的吸收系数从在800nm处的可以忽略的值增加而达到在约300nm至320nm处的最大值。因此,随着波长从约800nm减小至约300nm至320nm,光化学去除增加并且热去除减少。因而,由于聚合物吸收系数依赖于激光的波长,所以非热或热烧蚀的相对量也依赖于激光的波长。

[0050] 因此,非热/热烧蚀的相对量取决于脉冲宽度和波长二者。此外,光化学和热损伤的程度二者都取决于脉冲宽度。

[0051] 如上所述,本发明包括调整诸如脉冲宽度和波长的参数,以保留或维持支架的机械性质并且减少或最小化对基底的未切割部分的损伤。这种调整可以包括在紫外(10nm至400nm)和红外(>700nm)之间选择一个或多个波长并且选择一个或多个脉冲宽度。在一些实施例中,选择波长使得聚合物在该波长处的吸收系数小于该聚合物的最大吸收率,例如它的吸光系数为该最大吸收率的5%至10%、10%至20%、20%至40%或40%至60%。

[0052] 在某些实施例中,即使在加工过程中的冷却具有适当的水平,也针对一个或多个



波长调整脉冲宽度以避免过度熔化。过度熔化可能对应于大于0.25微米、0.5微米或大于1微米厚度的熔化材料。

[0053] 对于给定的脉冲宽度和波长,选择平均激光功率或功率(每脉冲能量 $\times$ 重复率)和重复率,以便提供足够高的能量密度(束的每脉冲/光点尺寸的能量)使得束始终穿过例如聚合物管材的壁来切割基底。束光点尺寸通常为10微米至20微米,但根据应用,也可以小于10微米或大于20微米。用于激光切割聚合物的脉冲能量和能量密度(基于10微米的光点尺寸)可分别为4 $\mu$ J至200 $\mu$ J和0.5J/cm<sup>2</sup>至200J/cm<sup>2</sup>。束的每脉冲的平均功率可达0.5W至4W或超过4W。更确切而言,功率可达0.5W至1W、1W至1.5W、1.5W至1.8W、1.8W至2W、2W至2.2W、2.2至2.5W、2.5W至2.8W、2.8W至3W、3W至3.2W、3.2W至3.5W、3.5W至3.8W、3.8W至4W。对于10ps脉冲宽度的激光,重复率可达25kHz至100kHz、25kHz至50kHz、50kHz至60kHz、60kHz至80kHz或80kHz至100kHz。

[0054] 此外,组合地调整或选择重复率和冷却气体流速(例如,在SCFH(标准立方英尺/小时)的He条件下),以使热效应(例如,切割表面处的熔化)减少或最小化并使切割速度最大化。一般而言,重复率和切割速度成正比,即,重复率越高,切割速度越快,从而致使每个支架的处理时间较低。然而,随着重复率的增加,热效应趋于增加。冷却气体流速的增加可以缓解由于重复率增加导致的热效应,从而允许较高的重复率,进而允许较高的切割速度。因此,选择重复率和冷却气体流以获得具有可容许的热效应的最快处理时间。

[0055] 虽然在如1ps至12ps或更大的皮秒范围内的激光加工带来热效应,但是它对于在该范围内的加工会是有利的,因为相比光化学效应而言,热效应更能被有效控制。如上面所指出的,可以通过在加工时用冷却气体冷却基底来缓解热效应。

[0056] 附加地或备选地,将损伤最小化可以对应于将包括空隙的经激光加工的边缘附近的受影响区域的厚度最小化。例如,该区域的厚度可以在小于2微米、5微米、小于20微米或小于30微米之间。空隙区域可以是1微米至2微米、2微米至5微米、2微米至10微米、2微米至20微米或5微米至10微米。附加地或备选地,将损伤最小化可以有助于使切割支架随着损伤区域中的距离的模量变化最小化。可以调整该参数以获得该模量朝着未损伤聚合物的模量的快速收敛。该模量可以收敛在经加工的边缘表面小于4微米、小于8微米或小于20微米处。该模量可以收敛在经加工的边缘表面1微米至4微米、4微米至8微米或8微米至20微米之间。该模量可以收敛在距经加工的边缘表面4微米或更小、8微米或更小、15微米或更小或者20微米或更小处。

[0057] 附加地或备选地,通过调整波长和脉冲宽度,可以使损伤最小化到损伤区域的最期望的机械性质,例如,极限强度、断裂伸长率、弹性模量或最大载荷。最期望的是使切割聚合物基底维持在与在聚合物基底的激光加工之前相同的性质。

[0058] 实施例还包括实施激光系统和在激光加工PLLA基底以制造支架时的参数。在这样的实施例中,激光波长可以是390nm到800nm的可见光光谱内。在一些实施例中,激光的波长是在绿光光谱内或从约496nm至570nm或更确切而言为532nm或515nm。在一些实施例中,脉冲宽度可以是0.8ps或更小、0.8ps至1ps、1ps至5ps、5ps至10ps、10ps至12ps、12ps至15ps或大于15ps。如在示例中所公开的,本发明人已经证明,与波长和较小脉冲宽度的其它组合相比,具有波长532nm、重复率80kHz的10ps激光的烧蚀提供对PLLA支架的最小损伤。在绿光波长范围内或具体在532nm处,激光束的重复率可以是25kHz至100kHz或更确切而言为

25kHz至40kHz、40kHz至80kHz或80kHz至100kHz。表1提供了本研究中使用的激光参数范围。

[0059] 表1激光参数

[0060]

| 描述              | 研究范围                         |
|-----------------|------------------------------|
| 波长, nm          | 532 nm                       |
| 极化              | 圆极化                          |
| 平均激光功率, W       | 1.5至3.0                      |
| 脉冲能量            | 21 $\mu$ J                   |
| 脉冲宽度            | 12 ps                        |
| 重复率             | 大多数支架 80 kHz<br>一些测试 100 kHz |
| 气体 (氦) 流速, SCFH | 6至10                         |
| 喷嘴到基底的距离        | 0.9 mm                       |
| 束尺寸             | 8 mm                         |
| 切割速度, 英寸/分钟     | 4至16                         |

[0061] 以下限定适用于此处：

[0062] 除非另外指明，否则所有范围包括端点和端点内的任何值。

[0063] 支架的“径向强度”定义为在支架经历无法挽回的变形时的压力。

[0064] “应力”是指每单位面积上的力，如作用通过平面内的较小区域的力一样。应力可以被分成垂直于和平行于平面的分量，分别称为法向应力和剪切应力。实际应力表示其中同时测得力和面积的应力。应用于拉伸和压缩测试的传统应力是除以原始标距的力。

[0065] “最大载荷”或极限载荷是在没有失效的情况下结构所能承受的绝对最大载荷（力）。

[0066] “强度”是指材料在断裂之前将承受的沿着轴线的最大应力。通过在测试期间施加的最大载荷除以原始横截面积来计算极限强度。

[0067] “模量”可以被定义为施加到材料的每单位面积的应力分量或力除以由所施加的力产生的沿着所施加的力的轴线的应变的比率。模量是应力-应变曲线的初始斜率，并且因此，通过曲线的线性胡克(Hookean)区域而确定。例如，材料具有拉伸模量和压缩模量二者。

[0068] “应变”是指在给定应力或载荷下在材料中发生的伸长或压缩的量。

[0069] “伸长率”可以被定义为当受到应力时出现的材料长度的增加。它通常表示为原始长度的百分比。

[0070] “断裂伸长率”是当样本断裂时样本上的应变。它通常以百分数表示。

[0071] “玻璃化转变温度” $T_g$ ，是在大气压力下聚合物的非晶态域从脆性的玻璃质状态变成固体的可变形的或可延展状态时的温度。换句话说， $T_g$ 对应于发生聚合物链的链段运动

的开始的温度。给定聚合物的T<sub>g</sub>可以取决于加热速率并且可以受到聚合物的热历史的影响。此外,聚合物的化学结构通过影响迁移率而严重影响玻璃化转变。

[0072] 示例

[0073] 下面列出的示例和实验数据仅是为了说明的目的,绝不意味着限制本发明。给出下面的示例以帮助理解本发明,但是应当理解,本发明并不限于示例的特定材料或过程。

[0074] 下组示例针对脉冲宽度和波长的七个不同参数组合描绘了从PLLA管材激光加工支架的结果。PLLA管材是由100%PLLA树脂的挤压处理形成的。管材的尺寸,挤压的尺寸是:外径(OD)=0.0066英寸和内径(ID)=0.0025英寸。根据先前例如在第12/554,589号美国申请中描绘的处理,使挤压的PLLA管材径向膨胀,这里通过参考并入该美国申请。径向扩膨胀的目标百分比(%RE)为400%,其中%RE是变形为 $100\% \times (\text{膨胀管材的内径} / \text{管材的原始内径} - 1)$ 。

[0075] 在表2中列出了脉冲宽度和波长的七个不同的参数组合。

[0076] 表2用于加工不同组基底的脉冲宽度和波长的组合

[0077]

| 组号 | 脉冲宽度  | 波长(nm) | 激光                     |
|----|-------|--------|------------------------|
| 1  | 10ps  | 355    | Trumpf <sup>1</sup>    |
| 2  | 10ps  | 532    | Lumera <sup>2</sup>    |
| 3  | 100fs | 266    | Libra <sup>3</sup>     |
| 4  | 100fs | 400    | Libra <sup>3</sup>     |
| 5  | 100fs | 800    | Libra <sup>3</sup>     |
| 6  | 800fs | 1064   | IMRA <sup>4</sup>      |
| 7  | 800fs | 1550   | Raydiance <sup>5</sup> |

[0078] <sup>1</sup>Trumpf Laser Technology of Fremont,CA

[0079] <sup>2</sup>Lumera Laser GmbH of Kaiserslautern,Germany

[0080] <sup>3</sup>Coherent,Inc.,Santa Clara,CA

[0081] <sup>4</sup>IMRA of Fremont,CA

[0082] <sup>5</sup>Raydiance of Petaluma,CA

[0083] 在表3中给出另外的用于运行的激光参数。速度是束跨基底表面的平移速率。道次(pass)是重复切割式样的次数。处理时间是切割整个支架所需的时间。Coherent Libra(第5组)对应于表3中的800nm。皮秒(532nm)激光对应于第2组。在表3中的激光是固定波长激光。

[0084] 表3激光参数的汇总

[0085]

| 激光参数      | 飞秒<br>(800nm) | 皮秒<br>(355nm) | 皮秒<br>(532nm) | 皮秒<br>(532nm) | 皮秒<br>(532nm) |
|-----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 聚焦透镜 (mm) | 100           | 100           | 100           | 100           | 100           |
| 光点尺寸 (微米) | 20            | 15            | 20            | 20            | 20            |

[0086]

|                     |      |       |      |      |      |
|---------------------|------|-------|------|------|------|
| 重复率 (kHz)           | 5    | 80    | 80   | 80   | 80   |
| 功率(mW)              | 160  | 200   | 1750 | 2100 | 2270 |
| 速度 (in/min)         | 4    | 10    | 4    | 8    | 16   |
| 道次                  | 1    | 2     | 1    | 1    | 1    |
| 氮 (SCFH)            | 7    | 6 - 8 | 7    | 10   | 9    |
| 每个支架的处理时间 (min:sec) | 6:34 | 5:20  | 6:34 | 3:17 | 1:39 |

[0087] 使用若干测试技术评估在经加工边缘处的表面区域的性质。在表4中汇总了技术和从测试中获得的性质。使用冷冻超薄切片、纳米压痕和拉伸测试对样本进行测试。

[0088] 表4汇总了测试方法和研究的性质

[0089]

|            |                               |
|------------|-------------------------------|
| 测试方法       | 性质                            |
| 冷冻超薄切片/SEM | 空隙、裂纹                         |
| 纳米压痕       | 模量与距切割表面的距离的关系                |
| 拉伸测试       | 极限强度<br>断裂伸长率<br>弹性模量<br>最大载荷 |

[0090] 冷冻超薄切片是指用于微观检查的切割超薄切片的技术。切断垂直于经加工边缘的经加工支架的薄切片并且利用扫描电子显微镜(SEM)检查该薄切片。将针对不同组的空隙和裂纹的深度及尺寸进行比较。纳米压痕被用来测量作为距经加工边缘的距离的函数的基底模量。拉伸测试用于测量沿着经加工边缘切割而来的狗骨结构的表面区域的机械性质。

[0091] 冷冻超薄切片结果

[0092] 表5中给出针对脉冲宽度和波长的四个组合的冷冻超薄切片技术的汇总,并且图5至图8示出了针对表5中每个组合的经加工表面相邻的表面区域的SEM图像。对于第5组,延伸到20 $\mu$ m的深度的气泡表明明显的光化学效应。在第4组中,因为气泡的深度明显小于第5组,所以与第5组相比的较低波长呈现出使光化学效应得到缓解,然而,在第4组中的气泡的尺寸较大。与可以预期的相反,由于穿透深度和波长成反比,所以在第4组中存在较大的深度。

[0093] 表5冷冻超薄切片/SEM结果的汇总

|        |    |                 |                                                       |   |
|--------|----|-----------------|-------------------------------------------------------|---|
| [0094] | 组号 | 脉冲宽度/波长         | 观测结果                                                  | 图 |
|        | 5  | 100 fs / 800 nm | - 直径约 2 $\mu\text{m}$ 的气泡<br>- 深度为 20 $\mu\text{m}$   | 5 |
|        | 4  | 100 fs / 400 nm | - 直径约 1 $\mu\text{m}$ 的气泡<br>- 深度为 5 $\mu\text{m}$    | 6 |
|        | 1  | 10 ps / 355 nm  | -直径约 5 $\mu\text{m}$ 的气泡和裂纹<br>- 深度为 30 $\mu\text{m}$ | 7 |
|        | 2  | 10 ps / 532 nm  | -直径约小于 1 $\mu\text{m}$ 的气泡<br>- 深度为 2 $\mu\text{m}$   | 8 |

[0095] 对于第1组,裂纹存在于30 $\mu\text{m}$ 的深度。第2组具有四种设置中最小的损伤;气泡形成的深度和尺寸是所有测试条件中最低的。

#### [0096] 纳米压痕

[0097] 在表6中和图9至图13给出了具有脉冲宽度和波长的五个组合的纳米压痕结果的汇总。图示出了针对每个组合的16个样本的模量与经加工边缘的表面中的位移之间的关系。在具有脉冲宽度为100fs的三个组合中,800nm样本(第5组)显示出最快的收敛。在10ps的两个组合中,532nm波长具有模量的显著更快的收敛。100fs/800nm和10ps/532nm的结果的比较表明整体模量的最快收敛是由10ps/532nm波长组合所提供的。

[0098] 表6纳米压痕结果的汇总

[0099]

| 组号 | 脉冲宽度/波长     | 观测结果                      | 图  |
|----|-------------|---------------------------|----|
| 5  | 100fs/800nm | 在约8 $\mu\text{m}$ 的深度处收敛  | 9  |
| 4  | 100fs/400nm | -                         | 10 |
| 3  | 100fs/266nm | -                         | 11 |
| 1  | 10ps/355nm  | 在约20 $\mu\text{m}$ 的深度处收敛 | 12 |
| 2  | 10ps/532nm  | 在约4 $\mu\text{m}$ 的深度处收敛  | 13 |

#### [0100] 拉伸测试

[0101] 针对利用100ps/800nm和10ps/532nm的脉冲宽度/波长组合加工的样本进行经加工边缘的表面区域的拉伸测试。使用常规的拉伸测试设备对从经激光加工的基底的表面区域中制备的狗骨形状样本进行测试。在表7和表8中分别给出针对100fs/800nm的样本和10ps/532nm的样本的测试细节。

[0102] 表7使用100fs/800nm激光的拉伸测试样本的描述

[0103]

|    |           |
|----|-----------|
| 样本 | 纵向狗骨形     |
| 速率 | 0.1in/min |

|     |                                 |
|-----|---------------------------------|
| 样本号 | 19                              |
| 厚度  | $0.0060 \pm 0.0002 \text{ in.}$ |
| 宽度  | $0.0064 \pm 0.0002 \text{ in.}$ |

[0104] 表8使用10fs/532nm激光的拉伸测试样本的描述

[0105]

|     |                                 |
|-----|---------------------------------|
| 样本  | 纵向狗骨形                           |
| 速率  | 0.1 in/min                      |
| 样本号 | 16                              |
| 厚度  | $0.0061 \pm 0.0001 \text{ in.}$ |
| 宽度  | $0.0060 \pm 0.0001 \text{ in.}$ |

[0106] 表9汇总了拉伸测试的结果。最显著的性质差异是断裂伸长率。相比100fs/800nm的样本而言,10ps/532nm的样本具有大于2.5倍的伸长率或大于100fs/800nm的样本大约60%的伸长率。因此,10ps/532nm的样本具有显著更高的抗断裂性。

[0107] 表9拉伸测试结果的汇总

[0108]

| 性质         | 100fs/800nm     | 10ps/532nm      | 差值百分比* |
|------------|-----------------|-----------------|--------|
| 极限强度(ksi)  | $12.5 \pm 0.7$  | $15.5 \pm 0.9$  | 19     |
| 伸长率(塑性)(%) | $196 \pm 66$    | $496 \pm 54$    | 60     |
| 弹性模量(ksi)  | $58 \pm 4$      | $65 \pm 3$      | 11     |
| 最大载荷(lbf)  | $0.49 \pm 0.03$ | $0.57 \pm 0.04$ | 14     |

[0109] \*100% $\times$ (第三列性质-第二列性质)/第三列性质

[0110] 材料结果的汇总

[0111] 在表10中提供了针对样本组的材料结果的汇总。10ps/532nm样本具有最好的性质。

[0112] 表10测试结果的汇总

[0113]

|        | 100 ps/800 nm                               | 10 ps/355 nm                                | 10 ps/532 nm                               |
|--------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 冷冻超薄切片 | 深度 20 $\mu\text{m}$ ,<br>直径 2 $\mu\text{m}$ | 深度 30 $\mu\text{m}$ ,<br>直径 5 $\mu\text{m}$ | 深度 2 $\mu\text{m}$ ,<br>直径<1 $\mu\text{m}$ |
| 纳米压痕   | 在 8 $\mu\text{m}$ 收敛                        | 在大约 20 $\mu\text{m}$ 收敛                     | 在 4 $\mu\text{m}$ 收敛                       |
| 拉伸测试   | UTS 12.5 ksi,<br>伸长率 196%                   | —                                           | UTS 15.5 ksi,<br>伸长率 496%                  |

[0114] 经加工的边缘的质量

[0115] 通过观测侧壁的SEM图像研究了经加工的边缘的质量。粗糙的原因之一是汽化的基底材料的再沉积。图14至图17描绘了示出分别使用100fs/800nm、100fs/400nm、10ps/355nm和10ps/532nm加工的支架的侧壁的SEM图像。利用10ps/532组合加工的侧壁具有最平

滑的经加工边缘。

[0116] 上面的示例表明532nm波长提供切割速度与热效应和光化学效应的最佳平衡。这种方法可以应用到具有在0和1之间的任何摩尔比的L-丙交酯与乙交酯的聚(L-丙交酯-共-乙交酯)。该激光系统和激光系统的设置也可以被应用于切割金属基底如Ta-Nb-W和Co-Cr合金。

[0117] 虽然已经示出和描述了本发明的具体实施例,但是对于本领域的技术人员明显的是,可以在本发明的更广泛方面中不背离本发明的情况下作出改变和变型。因此,所附权利要求意在将落入本发明的实际精神和范围内的所有这些变化和变型包括在所附权利要求的范围内。

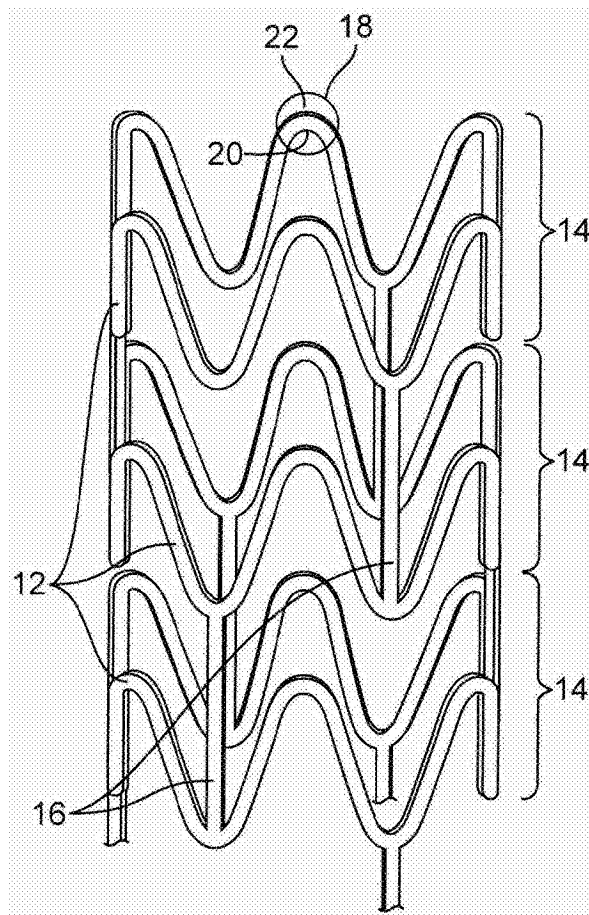


图1

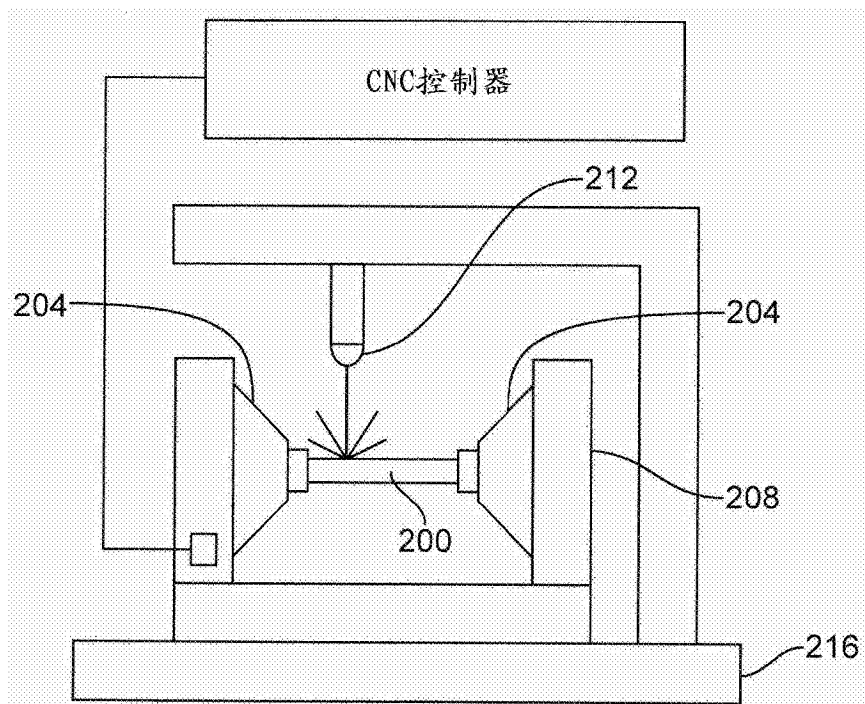


图2



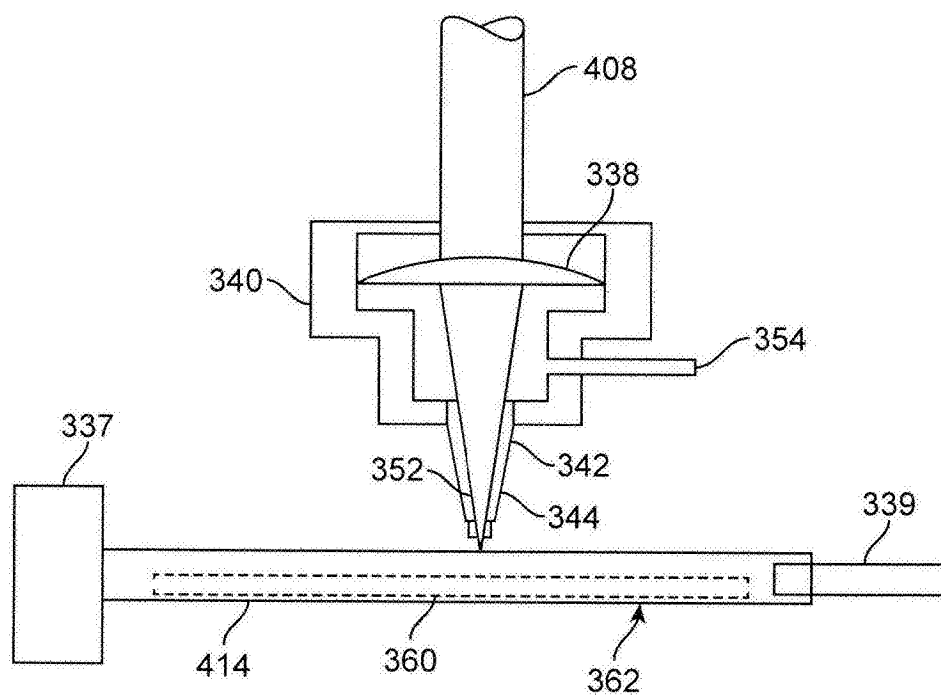


图3

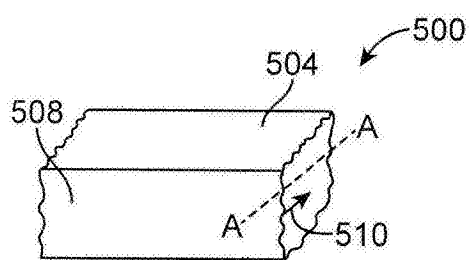


图4A

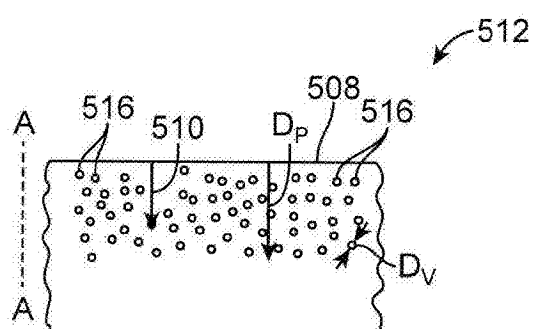


图4B

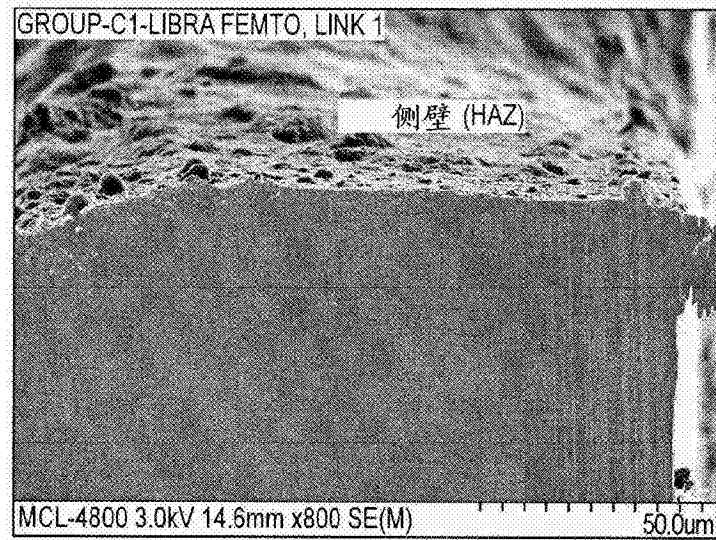


图5

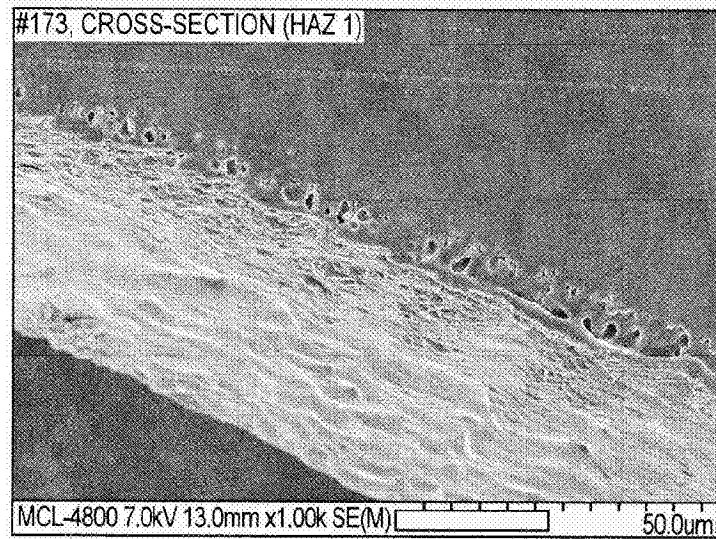


图6

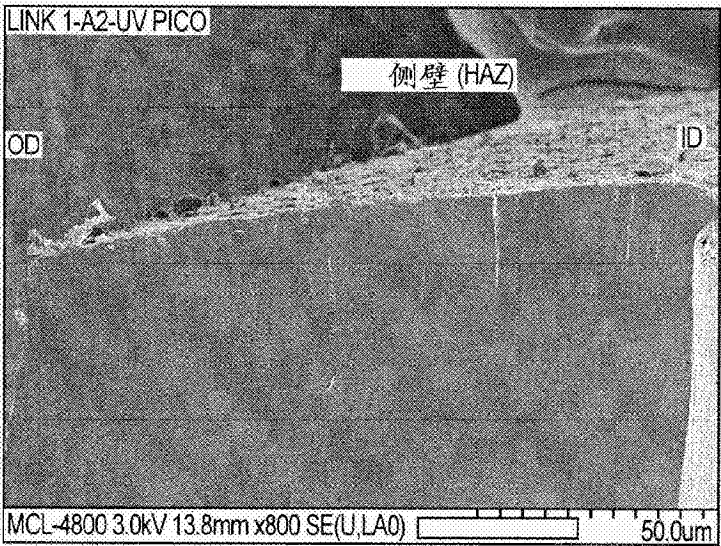


图7

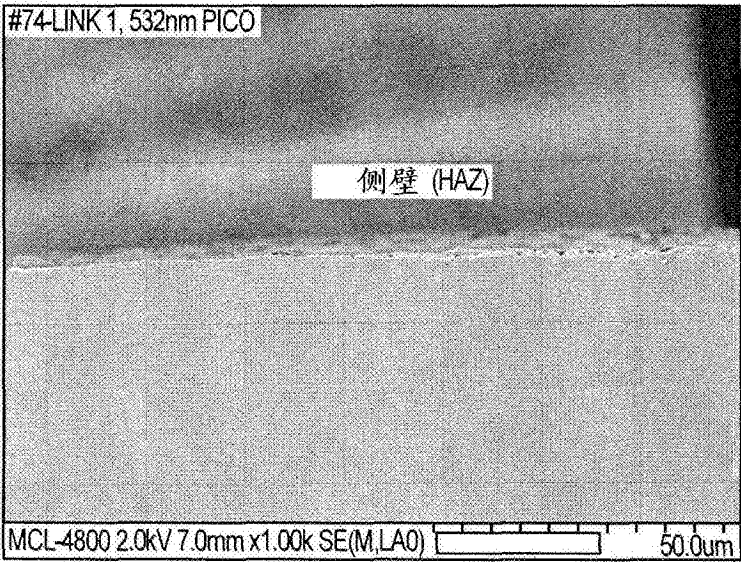


图8

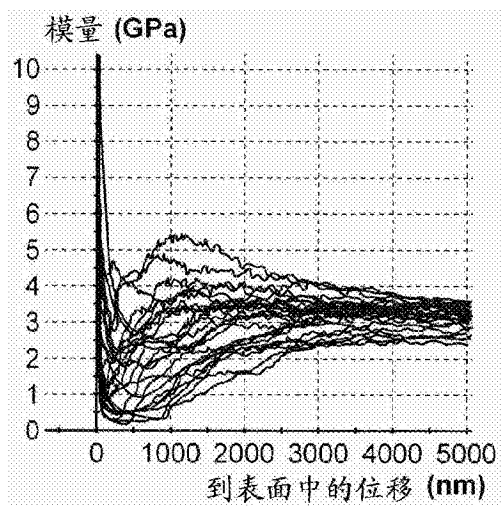


图9

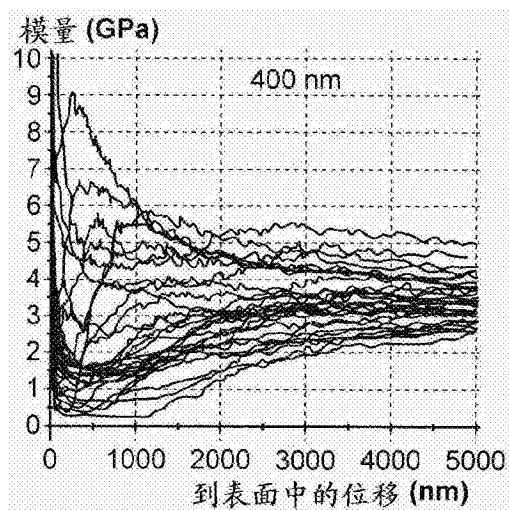


图10

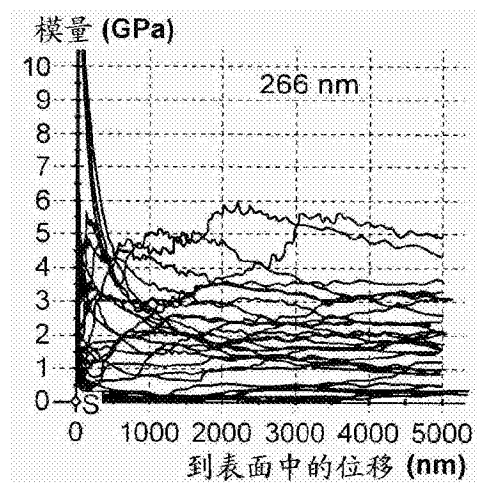


图11

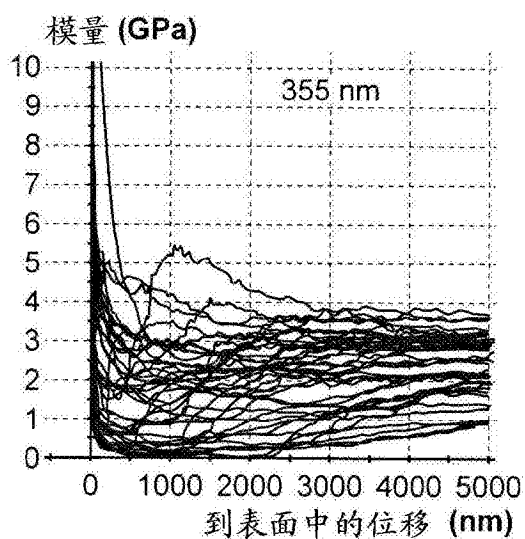


图12

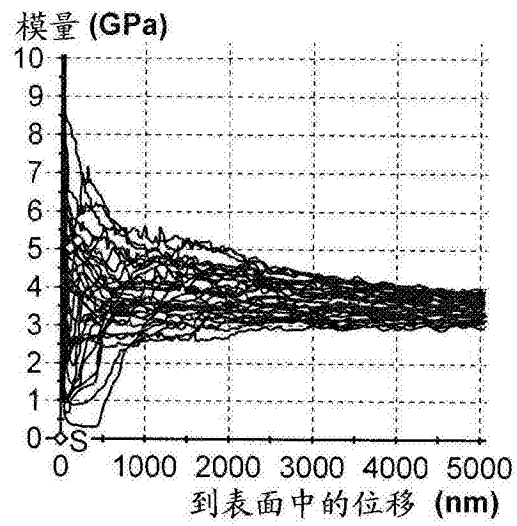


图13

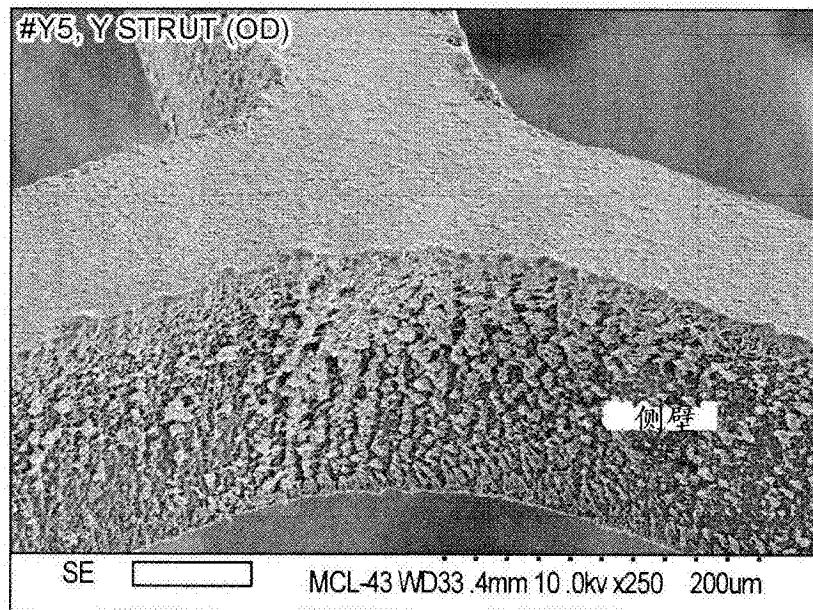


图14

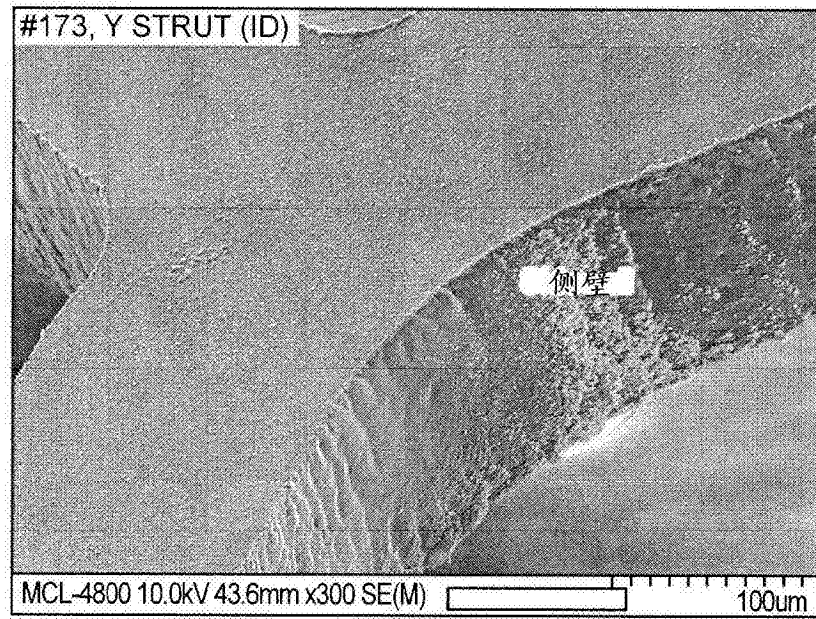


图15

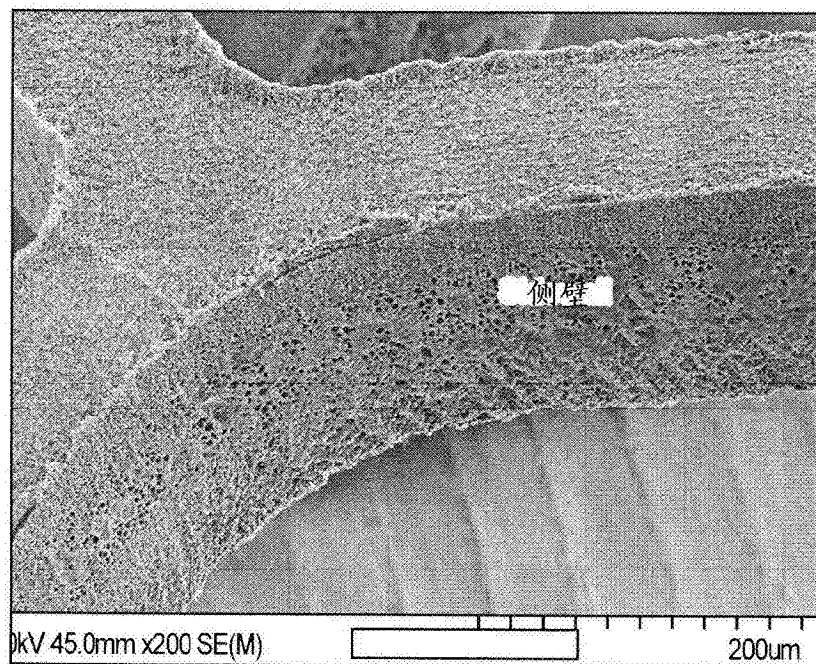


图16

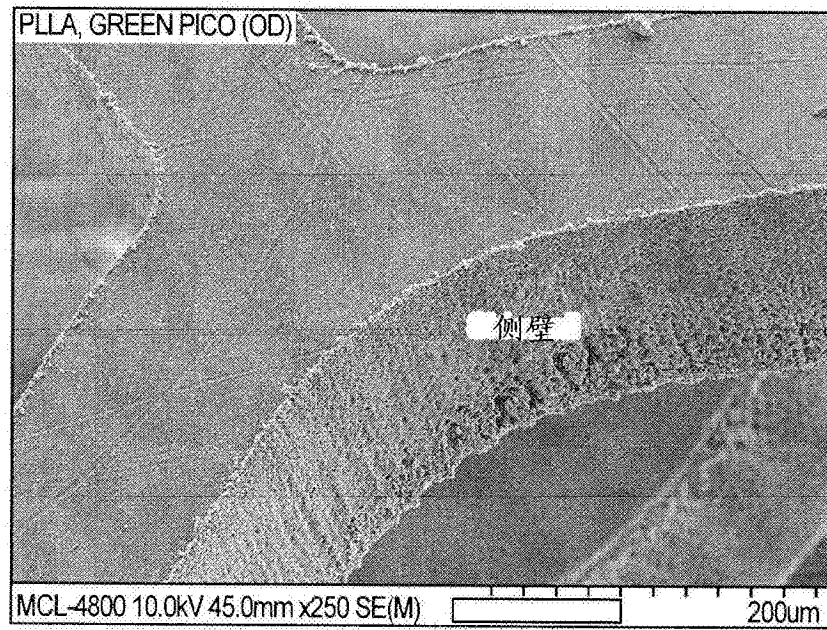


图17