



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104684592 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 03

(21) 申请号 201380042905. 9 *A61L 27/30*(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 08. 09 *A61L 27/50*(2006. 01)

(30) 优先权数据 *A61L 31/06*(2006. 01)

61/694, 594 2012. 08. 29 US *A61L 31/14*(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 02. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/054350 2013. 08. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/035639 EN 2014. 03. 06

(71) 申请人 心脏起搏器股份公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 玛丽·M·拜伦 黛安娜·马

詹姆斯·P·罗尔 胡德·查塔姆

弗兰克·德·弗兰西斯科

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 巩克栋 杨生平

(51) Int. Cl.

*A61L 27/18*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

用于医用导线的增强的低摩擦涂层和制造方法

(57) 摘要

可植入或可插入的医疗器械可以包括硅酮基质和所述硅酮基质上的等离子体增强化学气相沉积涂层。所述涂层可包括含硅化合物。还提供了形成所述涂层的方法。

1. 一种形成用于插入或植入到患者体内的医疗器械的方法,所述方法包括:  
在腔室中将硅酮基质暴露于等离子体;以及  
在将所述硅酮基质暴露于所述等离子体之后,在小于约 200 毫托 (mtorr) 的腔室压力下通过环状含硅化合物的等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 在所述硅酮基质上形成涂层,所述涂层包含至少约 20 原子重量百分比的硅,其中至少 30 原子重量百分比处于二氧化硅氧化态。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述含硅化合物包括八甲基环四硅氧烷 (OMCTS)。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述 PECVD 在约 20 毫托或以下的腔室压力下发生。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在所述硅酮基质上形成涂层包括在所述硅酮基质的内表面上形成所述涂层。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,形成涂层包括从气体形成等离子体,所述气体选自氧气、氩气、四氟甲烷 ( $\text{CF}_4$ ) 和三氟化氮 ( $\text{NF}_3$ ) 以及它们的组合中的至少一种。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,形成涂层包括在约 20 毫托或以下的腔室压力下 PECVD 沉积所述含硅化合物至所述硅酮基质上。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,被涂敷的基质具有比所述硅酮基质的动态摩擦系数小至少约 70% 的动态摩擦系数。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在五个  $-30^\circ\text{C}$  至  $60^\circ\text{C}$  的温度循环之后,被涂敷的硅酮基质具有比所述硅酮基质的动态摩擦系数小至少约 70% 的动态摩擦系数。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述 PECVD 形成具有约 50 微米或以下的厚度的涂层。
10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述 PECVD 在所述硅酮基质的内表面上形成保形涂层。
11. 一种可植入或可插入的医疗器械,包括:  
硅酮基质;和  
所述硅酮基质上的由等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 所沉积的包括环状含硅化合物的涂层,其中,所述涂层使所述硅酮基质的摩擦系数降低至少 70%。
12. 根据权利要求 11 所述的可植入或可插入的医疗器械,其中,所述涂层包含至少约 20 原子重量百分比的硅,其中至少 30 原子重量百分比处于二氧化硅氧化态。
13. 根据权利要求 11 所述的可植入或可插入的医疗器械,其中,所述含硅化合物满足  $\text{SiO}_x$  的化学计量学,其中,  $x$  是约 1.6 至约 1.8。
14. 根据权利要求 11 所述的可植入或可插入的医疗器械,其中,所述环状含硅化合物包括八甲基环四硅氧烷 (OMCTS)。
15. 根据权利要求 11 所述的可植入或可插入的医疗器械,其中,所述涂层具有约 500 纳米或以下的厚度。

## 用于医用导线的增强的低摩擦涂层和制造方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请根据 35U. S. C. 第 119(e) 章要求于 2012 年 8 月 29 日提交的名称为“ENHANCED LOW FRICTION COATING FOR MEDICAL LEADS AND METHODS OF MAKING”的美国临时申请第 61/694594 号的优先权,其全部内容通过引用并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及具有减小的摩擦系数的可植入或可插入的医疗器械。更具体而言,本发明涉及具有等离子体增强气相沉积涂层的器械及其形成方法。

### 背景技术

[0004] 植入心脏内或者周围的医用电导线已经用于扭转某些危及生命的心律失常或刺激心脏的收缩。例如,导线可包括与能够对心脏施加电能以使心脏恢复正常节律的导体连接的电极。导线也已用于在心脏的心房和心室中感测并向心房和心室递送起搏脉冲。

[0005] 该导线可包括用于使导体电绝缘和只允许电极与身体组织建立电接触的外绝缘主体。外导线主体可以由硅酮 (silicone) 形成。虽然硅酮是一种弹性的和生物稳定的材料,但是硅酮可形成具有高摩擦系数的粘性表面,这是一个缺点,例如,当硅酮接近运动部件使用时。在导线植入过程中高摩擦系数也可能是缺点。在一些实施方式中,通过导管系统放入导线可以植入导线。在这些实施方式中,期望的是导线足够光滑以便滑动通过导管系统而不粘。其它可植入或可插入的医疗器械(诸如,胃气球,膀胱器械和乳房植入物)可包括将得益于低摩擦表面的硅酮基质。

### 发明内容

[0006] 在实施例 1 中,提供了形成用于插入或植入到患者体内的医疗器械的方法。该方法包括:在腔室内将硅酮基质暴露于等离子体,并通过环状含硅化合物的等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 在所述硅酮基质上形成涂层。PECVD 在小于约 200 毫托 (mtorr) 的腔室压力下发生。所述涂层包含至少约 20 原子重量百分比的硅,其中至少 30 原子重量百分比处于二氧化硅氧化态。

[0007] 在实施例 2 中,实施例 1 的方法,其中,所述含硅化合物包括八甲基环四硅氧烷 (OMCTS)。

[0008] 在实施例 3 中,实施例 1 或实施例 2 的方法,其中,所述 PECVD 在约 20 毫托或以下的腔室压力下发生。

[0009] 在实施例 4 中,根据实施例 1-3 中的任一个所述的方法,其中,在所述硅酮基质上形成涂层包括在所述硅酮基质的内表面上形成涂层。

[0010] 在实施例 5 中,可植入或可插入的医疗器械包括硅酮基质和所述硅酮基质上的等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 的涂层。所述 PECVD 沉积的涂层包括环状含硅化合物并且使所述硅酮基质的动态摩擦系数减少了至少 70%。

[0011] 在实施例 6 中, 实施例 5 的可植入或可插入的医疗器械, 其中, 所述涂层包含至少约 20 原子重量百分比的硅, 其中至少 30 原子重量百分比处于二氧化硅氧化态。

[0012] 在实施例 7 中, 实施例 5 或者实施例 6 的可植入或可插入医疗器械, 其中, 所述含硅化合物满足  $\text{SiO}_x$  的化学计量学, 其中  $x$  是约 1.6 至约 1.8。

[0013] 在实施例 8 中, 根据实施例 5-7 中的任一个所述的可植入或可插入的医疗器械, 其中, 所述环状含硅化合物包括八甲基环四硅氧烷 (OMCTS)。

[0014] 在实施例 9 中, 根据实施例 5-8 中的任一个所述的可植入或可插入的医疗器械, 其中, 所述涂层具有约 500 纳米或以下的厚度。

[0015] 在实施例 10 中, 提供了形成用于插入或植入到患者体内的医疗器械的方法。该方法包括将硅酮基质布置在腔室内, 在硅酮基质的至少一部分表面上形成自由基, 并且在小于约 200 毫托 (mtorr) 的腔室压力下等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 含硅化合物到所述硅酮基质上以形成被涂敷的基质。

[0016] 在实施例 11 中, 实施例 10 的方法, 其中, 所述含硅化合物是环状含硅化合物。

[0017] 在实施例 12 中, 根据实施例 10 或实施例 11 所述的方法, 其中, 所述含硅化合物包括八甲基环四硅氧烷 (OMCTS)。

[0018] 在实施例 13 中, 根据实施例 10-12 中的任一个所述的方法, 其中, 在所述硅酮基质上形成自由基包括从气体形成等离子体, 所述气体选自氧气、氩气、四氟甲烷 ( $\text{CF}_4$ ) 和三氟化氮 ( $\text{NF}_3$ ) 以及它们的组合中的至少一种。

[0019] 在实施例 14 中, 根据实施例 10-13 中的任一个所述的方法, 其中, 所述 PECVD 沉积步骤包括在约 20 毫托或以下的腔室压力下 PECVD 沉积含硅化合物到所述硅酮基质上。

[0020] 在实施例 15 中, 根据实施例 10-14 中的任一个所述的方法, 其中, 所述被涂覆的基质具有比所述硅酮基质的动态摩擦系数小至少约 70% 的动态摩擦系数。

[0021] 在实施例 16 中, 根据实施例 10-15 中的任一个所述的方法, 其中, 所述被涂覆的基质具有比所述硅酮基质的动态摩擦系数小至少约 80% 的动态摩擦系数。

[0022] 在实施例 17 中, 根据实施例 10-16 中的任一个所述的方法, 其中, 在五个  $-30^\circ\text{C}$  至  $60^\circ\text{C}$  之间的温度循环之后, 被涂覆的硅酮基质具有比所述硅酮基质的动态摩擦系数小至少约 70% 的动态摩擦系数。

[0023] 在实施例 18 中, 根据实施例 10-17 中的任一个所述的方法, 其中, 所述 PECVD 形成具有约 50 微米或以下的厚度的涂层。

[0024] 在实施例 19 中, 根据实施例 10-18 中的任一个所述的方法, 其中, 所述 PECVD 形成包括至少约 20 原子重量百分比的硅的涂层, 其中至少约 30 原子重量百分比是二氧化硅氧化态。

[0025] 在实施例 20 中, 根据实施例 10-19 中的任一个所述的方法, 其中, 所述 PECVD 在所述硅酮基质的内表面上形成保形涂层。

[0026] 尽管公开了多个实施方式, 但是本发明的其他实施方式对于了解下面的详细描述的本领域技术人员来说将是显而易见的, 其显示并描述了本发明的说明性实施方式。因此, 附图和详细描述应被视为说明性的而不是限制性的。

## 附图说明

[0027] 图 1 示出示例性可植入医疗器械。

[0028] 图 2 示出图 1 的可植入医疗器械的示例性剖视图。

[0029] 图 3 示出图 1 的可植入医疗器械的可选的示例性剖视图。

[0030] 图 4 示出可以关于本发明的实施方式使用的示例性系统。

[0031] 虽然本发明可修改为各种修改和替换形式,具体的实施例已经通过附图中的实施例示出并且详细描述如下。然而,本发明不打算将本发明限于所描述的特定实施例。与此相反,本发明意在覆盖落入由所附的权利要求所限定的发明范围内的所有修改、等同方式和替代方式。

[0032] 详细描述

[0033] 通过参照本发明的许多方面和实施方式的以下详细描述可以获得对本发明的更完全理解。下面的本发明的详细描述意在说明而不是限制本发明。

[0034] 例如医用电子设备、胃气球、膀胱器械和乳房植入物的可植入或可插入的医疗器械可包括硅酮基质。如本文所述的涂层可形成在硅酮基质的至少一部分上以提供静态和动态摩擦系数均减小的表面。在一些实施方式中,涂层可以完全覆盖或包围硅酮基质。可通过等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 形成涂层。等离子体是其中显著百分比的原子或分子被电离的气体。等离子体可以由射频 (RF) 或两个电极之间的直流 (DC) 放电产生,并且等离子体增强化学气相沉积也可以用于在基质上从气体状态 (例如,等离子体) 沉积薄膜。

[0035] 在一些实施方式中,医用电子设备可以包括:(a) 电子信号产生部件和 (b) 一根或多根导线。该电子信号产生部件通常包括电功率源 (例如,电池) 和电子电路包装,其产生被发送至身体 (例如,心脏、神经系统等) 的电子信号。导线可包括至少一个弹性细长导电构件 (例如,电线、电缆等),其沿其长度的至少一部分一般由常常被称为导线主体的细长的聚合物部件绝缘。导电元件适于使设备的电子信号产生部件与一个或多个电极电通信,其提供与患者的身体的电连接。导线从而能够从电子信号产生部件传导电信号至患者的身体。导线也可以从患者的身体转播信号到电子信号产生部件。

[0036] 医用电子设备的实例包括,例如,可植入的电刺激系统,包括神经刺激系统,尤其诸如脊髓刺激 (SCS) 系统、深部脑刺激 (DBS) 系统、外周神经刺激 (PNS) 系统、胃神经刺激系统、耳蜗植入系统和视网膜植入系统,以及心脏系统,尤其包括可植入心律管理 (CRM) 系统、植入式心脏除颤器 (ICD)、心脏再同步和除颤 (CRDT) 设备和皮下植入式心脏转复除颤器 (SICD)。

[0037] 图 1 是用于传递和 / 或接收电脉冲或信号以刺激、冲击和 / 或感测心脏 102 的导线系统 100 的示意图。导线系统 100 包括可选的脉冲发生器 105 和医用电导线 110。可选的脉冲发生器 105 包括电源以及电子电路部分 (未示出)。在一些实施方式中,电子电路可包括提供处理和 / 或评估功能,并能确定和传递不同能量水平和时间选择的电击或脉冲的一个或多个微处理器。脉冲发生器 105 可以作为各种有用的疗法的一部分,包括用于神经刺激或心室除颤或心脏转复。它也可以用于响应于一个或多个感测到的心律不齐 (包括纤维性颤动、心脏再同步、心动过速或心动过缓) 而起搏心脏。在一些实施方式中,脉冲发生器 105 可以由一个或多个电池供电,尽管对于给定的应用可以使用任何其他内部或外部的电源。在一些实施方式中,脉冲发生器 105 可以感测心脏 102 的固有信号并产生一系列的定时放电或脉冲。

[0038] 通常可将脉冲发生器 105 植入到在胸壁中制成的皮下囊袋内。可替代地,可将脉冲发生器 105 放入在腹部或其他位置中制成的皮下囊袋内。应该注意,虽然如图所示的医用电导线 110 为用于心脏,然而医用电导线 110 也适合于其他形式的电刺激 / 感测。

[0039] 医用电导线 110 从近端 112 延伸到远端 114,在近端 112 处医用电导线 110 与脉冲发生器 105 耦合,当植入或者以其他方式与心脏耦合时,在远端 114 处医用电导线 110 与心脏 102 的一部分耦合。外绝缘导线主体通常从医用电导线 110 的近端 112 延伸到远端 114。外绝缘导线主体使医用电导线 110 内的导电部件与患者的周围组织分离和隔离。

[0040] 至少一个电极 116 也沿着医用电导线 110 的至少一部分设置,例如邻近医用电导线 110 的远端 114。电极 116 电耦合医用电导线 110 与心脏 102 并允许电信号从脉冲发生器 105 传递到靶组织或位置。至少一个电导体 (未示出) 设置在导线主体内并且通常从近端 112 延伸到医用电导线 110 的远端 114。至少一个电导体电耦合电极 116 与医用电导线 110 的近端 112。电导体运载脉冲发生器 105 和电极 116 之间的电流和脉冲,以及去向和来自心脏 102 的电流和脉冲。在一个选择中,所述至少一个电导体是螺旋导体。在另一种选择中,所述至少一个电导体包括一个或多个电缆。这种导线的典型长度尤其在约 35 厘米 (cm) -40cm-50cm-60cm-70cm-80cm-90cm-100cm-110cm-120cm 之间变化。典型的导线直径尤其在约 12 毫米 (mm) -15mm-18mm-21mm-24mm-27mm (约 4-5-6-7-8-9 法国) 之间变化。

[0041] 导线系统 100 可以包括使医用电导线 110 能够固定或安装在患者体内的一个或多个部件。例如,该医用电导线 110 可以包括被动固定部件,如一个或多个尖齿和 / 或主动固定组件,如固定螺旋。

[0042] 图 2 是示例性医用电导线 110 的横截面图,其包括导线主体 120、等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 涂层 122 和内腔 124。

[0043] 导线主体 120 一般是弹性的,但沿其长度基本上不可压缩。导线主体 120 可具有任何合适的横截面形状。例如,在一些实施方式中,导线主体 120 可具有大致圆形的横截面。该导线主体 120 可以是适于植入的任何尺寸。在一些实施方式中,导线主体 120 可具有大致圆形的横截面。

[0044] 导线主体 120 可包括轴向穿过导线主体 120 从近端延伸到导线主体 120 的远端延伸的一个或者多个通道或者内腔 124。内腔 124 形成导线主体 120 的内表面。内腔 124 可具有任何合适的横截面形状,如大致圆形、矩形或三角形横截面形状。内腔 124 可具有基本一致的横截面面积或横截面面积可沿着内腔 124 (或导线主体 120) 的长度变化。

[0045] 在一些实施方式中,内腔 124 可以是导体内腔并且导线可以延伸穿过内腔 124 从而使得导线主体 120 可以使导线与周围组织或者环境隔离。用于导线主体 120 的合适材料包括硅酮以及包括硅酮的混合物和复合物。在一些实施方式中,导线主体 120 的组成可以沿其长度基本上一致。在其他实施方式中,导线主体 120 的组成可以在任何方向上变化,包括沿长度和 / 或厚度。

[0046] PECVD 涂层 122 可以设置在导线主体 120 的外表面的至少一部分上。在一些实施方式中,PECVD 涂层 122 可以沿着整个导线主体 120 和医用电导线 110 的长度并且围绕整个导线主体 120 和医用电导线 110 延伸。例如,PECVD 涂层 122 可以从医用电导线 110 的近端 112 延伸到远端 114 并且径向围绕整个导线主体 120。在其他实施方式中,PECVD 涂层 122 可以径向围绕整个或者部分导线主体 120 并且可以沿着导线主体 120 的长度的至少一

部分延伸。

[0047] 该 PECVD 涂层 122 可以是在导线主体 120 的外表面上的保形涂层。也就是说,该 PECVD 涂层 122 可以符合导线主体 120 的表面的形貌。在一些实施方式中,PECVD 涂层 122 可以具有径向和 / 或轴向一致的组成和 / 或厚度。导线主体 120 可以具有非对称或者不一致的特征。例如,该导线主体 120 可以是锥形的,具有不平坦的或可变的表面或在轴向或径向方向上具有其他非一致的特征。PECVD 涂层 122 的保形性质允许 PECVD 涂层 122 在不平坦的或不一致的基质上形成一致的涂层(即,具有一致的厚度和 / 或组成)。

[0048] PECVD 涂层 122 可包括基于氧化硅的化学成分。在一些实施方式中,合适的氧化硅可满足化学计量的  $\text{SiO}_x$ , 其中  $x$  的范围可以是 1.6-1.8。PECVD 涂层 122 可包括二氧化硅类化学成分。例如,在某些实施方式中,如通过 X 射线光电子能谱(XPS)测定和由  $\text{Si}2\text{P}$  结合能确定的,PECVD 涂层 122 可以包括至少约 20、21、22 或 23 原子重量百分比的硅,其中,至少约 30、32 或 35 原子重量百分比是处于二氧化硅氧化态。X 射线光电子能谱法利用射出的光电子的光电离和能量色散分析来研究样品的表面的组成和电子状态。每个元素在 XPS 光谱中在由光子能量和各自的结合能确定的动能处具有特征峰。在特定的能量处存在峰表明特定元素的存在并且峰的强度与元素的浓度相关。当元素处于不同的氧化态,其相应的能量水平会有所不同。以这种方式,XPS 检测到元素的不同化学态或氧化态,以及在每个状态下的浓度。

[0049] PECVD 涂层 122 可以具有微米级的厚度。例如,该涂层可小于约 50 微米、25 微米或 15 微米。可替代地,PECVD 涂层 122 可以具有纳米级的厚度。例如,该涂层可具有仅仅约 10、25 或 50 纳米的厚度或高达约 100、200 或 500 纳米的厚度,或者可以在由任何一对前述值界定的任何范围内。

[0050] 正如本文进一步描述,当医用电导线 110 在患者体内移动或者通过医疗系统(如导管系统)插入时,PECVD 涂层 122 可以减小所经历的摩擦力。摩擦力包括动态摩擦和静态摩擦。动态(或动能)摩擦发生在彼此相对运动的两个对象之间,而静态摩擦发生在未彼此相对运动的两个对象之间。在一些实施方式中,PECVD 涂层 122 可具有比导线主体 120 低的动态摩擦系数。另外或可选地,PECVD 涂层 122 可具有比导线主体 120 低的静态摩擦系数。

[0051] 可以用市售摩擦测试仪测量动态摩擦系数和静态摩擦系数,如可从 OakRiver 购得的 DL1000 摩擦测试仪。也可以从 Hanatek 和 Harland Medical 购得摩擦测试仪。被涂敷的医用电导线 110 的动态摩擦系数和静态摩擦系数可以与未涂敷的医用电导线比较。在某些实施方式中,包括 PECVD 涂层 122 的医用电导线 110 可具有比不包括 PECVD 涂层 122 的医用电导线的动态摩擦系数小至少 70%、75% 或 80% 或 85% 的动态摩擦系数。在另外的实施方式中,包括 PECVD 涂层 122 的医用电导线 110 可具有比不包括 PECVD 涂层 122 的医用电导线的静态摩擦系数小至少 70%、75% 或 80% 或 85% 的静态摩擦系数。如图 2 所示,PECVD 涂层 122 可形成在导线主体 120 的外表面上,并且可以增加润滑性和减小导线主体 120 的外表面的摩擦系数。

[0052] 图 3 是其中 PECVD 涂层 122b 位于邻近内腔 124 的导线主体 120 的内表面上的示例性医用电导线 110b 的可选剖视图。PECVD 涂层 122b 可以提高导线主体 120 的内表面的润滑性(即,降低摩擦系数)。另外地或可选地,PECVD 涂层 122b 可以通过延伸穿过内腔 124

的一个或者多个电线（诸如引线）减小导线主体 120 的内表面上的磨损。

[0053] 在一些实施方式中,PECVD 涂层 122b 具有沿着内腔 124 的长度的基本上一致的厚度和 / 或组成。内腔 124 的长度可达到内腔 124 的直径的约 1、2 或者 3 倍。以前,很难沿着物体的内表面形成具有基本上一致的厚度和 / 或组成的涂层。例如,以前的沉积方法导致接近物体的端部处的沿着内表面的涂层比该物体的轴向中心处的涂层更厚。如本文所述,本发明方法可以提供沿着导线主体 120 的内表面的整个轴向长度具有基本上一致的厚度的涂层。

[0054] 图 4 是示例性 PECVD 系统 210 的示意图,其包括 PECVD 腔室 212、单体源 214、氧气源 216、氩气源 218、RF 功率源 220、RF 偏压 222、通风口 224、流量控制阀 226A、226B 和 226C、蒸发器 228、涡轮真空泵 230 和粗真空泵 232。蒸发器 228 连接在单体源 214 和 PECVD 腔室 212 之间。单体源 214、氧气源 216 和氩其源 218 可以供给到 PECVD 腔室 212 并且进料流可以分别通过流量控制阀 226A、226B 和 226C 控制。

[0055] 在使用中,将待涂敷的医疗器械或医疗器械的一部分放置在 PECVD 腔室 212 中。可以掩蔽该医疗器械以控制该医疗器械上的涂层的位置。涂层将只形成在暴露于 PECVD 腔室 212 的环境的表面上。涂料不会形成在医疗器械的掩蔽部分上。例如,当该医疗器械具有开口,可以掩蔽该开口以防止涂层形成在开口中。在其中医疗器械包括内腔的另一实施例中,可以掩蔽内腔的端部从而使得只有该医疗器械的外表面被暴露于 PECVD 腔室 212 的环境。在一可选的实施例中,可以掩蔽医疗器械的外表面从而使得由内腔所限定的内表面被暴露于 PECVD 腔室 212 的环境并且在医疗器械的内表面上形成涂层。合适的掩蔽材料包括聚四氟乙烯和高密度聚乙烯、以及聚醚醚酮 (PEEK)。

[0056] 一旦将医疗器械放置在 PECVD 腔室 212 中,吹扫该 PECVD 腔室 212 从而从 PECVD 腔室 212 去除污染物。然后将来自氧气源 216 的氧气引入该 PECVD 腔室 212 并使用 RF 功率源 220 和 RF 偏压 222 产生等离子体。更具体地,通过施加电流穿过氧气（其是介电气体）产生等离子体。氧等离子体可清洁或激活如本文所述硅酮基质。可选地,可以使用氩气、四氟甲烷 (CF<sub>4</sub>) 或三氟化氮 (NF<sub>3</sub>) 气体或它们的组合代替氧气或者与氧气组合产生等离子体。

[0057] 在清洁或预处理步骤后,涡轮真空泵 230 和粗真空泵 232 一起用于产生 PECVD 腔室 212 内的超低压。在一些实施方式中,PECVD 腔室 212 可具有低于 200 毫托 (mtorr) 的压力。该 PECVD 腔室 212 可具有低至 5mtorr、10mtorr、20mtorr 或 30mtorr 的压力或高达 40mtorr、50mtorr、75mtorr 或 100mtorr 的压力,或可以位于任何一对前述值界定的任何范围内。在又一个实施方式中,PECVD 腔室 212 可以具有约 20mtorr 或约 15mtorr 或以下的压力。

[0058] 在 PECVD 腔室 212 内建立超低压之后,引入单体源 214 并且在 PECVD 腔室 212 中激起等离子体场。单体沉积在基质上以形成涂层。在一个实施方式中,单体是硅氧烷或含硅化合物。示例单体包括直链硅氧烷或含硅化合物和环状硅氧烷或含硅化合物。合适的直链硅氧烷或含硅化合物包括六甲基二硅氧烷 (HMDSO) 和五甲基硅氧烷 (PMDSO)。合适的环状硅氧烷或含硅化合物包括八甲基环四硅氧烷 (OMCTS)、六甲基环二硅氧烷 (HMCDS)。在一些实施方式中,单体可以是在引入 PECVD 腔室 212 之前通过加热蒸发的液体单体。例如,OMCTS 单体可以在引入 PECVD 腔室 212 之前在蒸发器 228 中加热至约 80°C。在单体沉积步骤期间来自氧气源 216 的氧气可以继续流动至 PECVD 腔室 212 以产生等离子体场。在一些



实施方式中,可以使用氩气、氮气或氦气或它们的组合代替氧气或与氧气组合。

[0059] 在单体沉积之后,可用惰性气体诸如氩气或氮气吹扫 PECVD 腔室 212,并且排放到大气中。用惰性气体或氮气吹扫可以防止污染物(如水分)进入 PECVD 系统 210 和污染涂层。从 PECVD 腔室 212 移出被涂敷的医疗器械或医疗器械的一部分。如果在 PECVD 腔室 212 中涂敷医疗器械的一部分,那么该器械可以在从 PECVD 腔室 212 移出之后组装。

[0060] 本文所描述的工艺包括两个步骤,涉及不存在单体的情况下的等离子体的清洁或预处理步骤和涉及单体的 PECVD 的单体沉积步骤。清洁/预处理步骤的等离子体通过在目标表面上形成自由基可以清洁或激活硅酮基质。

[0061] 在单体沉积步骤中,单体与活化的表面反应并聚合以形成涂层。如本文所述,硅氧烷或含有机硅的单体沉积在目标硅酮基质上以形成涂层。在一个实施例中,该涂层是满足化学计量的  $\text{SiO}_x$  的氧化硅,其中  $x$  在约 1.6-约 1.8 的范围内。该涂层可以完全覆盖硅酮基质或覆盖至少一部分硅酮基质。在一个实施方式中,该涂层覆盖至少大部分硅酮基质。

[0062] 如本文中所描述的,可以通过首先用等离子体修饰或活化硅酮基质,接着沉积硅氧烷或者含有机硅的单体来形成涂层。不希望受理论的束缚,但据信单体共价键合到如本文所述的活化的硅酮基质。在一些实施方式中,如果涂层太厚,那么该涂层的顶层可能剥落或脱离。例如,如果一单体沉积在另一单体上而不是沉积在硅酮基质上,那么该涂层可能剥落。可能不希望涂层的剥落或脱离。在某些实施方式中,厚度小于 50 微米,小于 25 微米或小于 10 微米的涂层不呈现剥落。

[0063] 单体沉积可在超低压下发生,诸如小于 200mtorr 的压力。在一些实施方式中,超低压可导致单体形成含二氧化硅的涂层。例如,超低压可导致单体形成二氧化硅类涂层。如本文所述,可通过 XPS 分析该涂层并且处于硅氧烷氧化态和二氧化硅氧化态的硅元素的百分比也可以由  $\text{Si}2p$  结合能确定。在某些实施方式中,含二氧化硅的涂层可包括至少 20、21、22 或 23 原子重量百分比的硅,其中至少 30、32 或 35 原子重量百分比是处于二氧化硅氧化态。在一些实施方式中,与一些硅氧烷-无定形涂层相比,含二氧化硅的涂层可以具有改善的低摩擦性能。例如,该含二氧化硅的涂层可具有比一些硅氧烷-无定形涂层小的动态摩擦系数。

[0064] 当前工艺可以作为分批工艺实施。在分批工艺中,在涂敷工艺之前可以将一部分放置在 PECVD 腔室 212 中并且在涂敷工艺之后移出。在涂覆过程中不移动该部分。一旦将一部分放置在 PECVD 腔室 212 中,不推动、拉动或者以其他方式移动该部分直到完成该涂覆工艺之后并且从 PECVD 腔室 212 移出该部分,因为本文描述的涂覆工艺不移动该部分,该工艺不会拉伸该部分或不利地影响该部分的任何部件和/或该部分的任何尺寸。例如,在该部分是导线组件的情况下,其可能包括导体和电极,可以在 PECVD 腔室 212 中涂敷该部分而没有拉动或者拉伸该组件内的导体(例如,电线)的风险。可选地,该工艺可以作为连续工艺(也称为卷对卷(reel-to-reel)系统)实施。

[0065] 当前的分批工艺可以用于涂敷经成型的(overmolded)组件。例如,可以对完全组装或部分组装的导线组件使用当前的分批工艺。在一个实施方式中,医用植入物可以是包括带有电极的硅酮导线主体的导线组件的一部分。导体可以延伸穿过硅酮导线主体内形成的腔。可以掩蔽电极和导体以防止其单体沉积,以及导线部分可以放置在 PECVD 腔室 212 中。本文所描述的涂敷工艺可以用于在未掩蔽或者暴露的导线部分上沉积保形涂层。即,

具有一致的厚度和组成的涂层可以在硅酮导线本体的未掩蔽部分上沉积或者形成。本文描述的分批工艺使导线的至少一部分能够在涂敷工艺之前被组装。另外，本文描述的分批工艺使导线组件的选择部分能够被掩蔽从而防止在其上沉积涂层。例如，可以掩蔽导线组件的端部从而防止单体在组件的内表面（包括组件内的导体）上沉积。

[0066] 医疗器械可以经受灭菌和温度循环。在某些实施方式中，该涂层不会显著地受到灭菌工艺或温度循环的影响。在一些实施方式中，医疗器械可以通过暴露于环氧乙烷进行灭菌。该医疗器械还可以经受  $-30^{\circ}\text{C}$  至  $60^{\circ}\text{C}$  的温度循环，每个极端的最少停留时间是 1 小时。在一些实施方式中，可以实施 5 个温度循环。即，医疗器械可经受  $-30^{\circ}\text{C}$  至少一小时，然后温度可以升高到  $60^{\circ}\text{C}$  并且医疗器械可以经受该温度至少一小时以完成一个温度循环。例如，对于总共 5 个温度循环，可重复该工艺以完成另外四次。灭菌和温度循环可能影响所涂敷的基质的润滑性和摩擦系数。在一些实施方式中，与未涂敷的基质相比，所涂敷的基质具有改善的润滑性、动态摩擦系数和 / 或静态摩擦系数。在一些实施方式中，在至少三个灭菌工艺和三个温度循环之后，相比于无涂层的基质，所涂敷的基质可以具有降低的动态摩擦系数和 / 或静态摩擦系数。例如，在至少三个灭菌工艺和三个温度循环之后，相比于不具有涂层的基质的摩擦系数，所涂敷的基质可以具有减少至少 40%、至少 50% 或至少 60% 的动态摩擦系数和 / 或静态摩擦系数。

[0067] 实验部分

[0068] 涂层组成 - 样品 1-3

[0069] 样品 1-3 比较了具有本文公开的 PECVD 涂层的硅酮管与具有市售硅涂层的硅酮管和未涂敷的聚硅氧管。在灭菌和温度循环工艺之前和之后比较样品以确定热对涂层的影响。

[0070] 样品 1 是在外表面上具有如本文所述的 PECVD 涂层的硅酮管。利用 10-15mtorr 下的氧等离子体通过 OMCTS 的 PECVD 形成涂层。该涂层的厚度是约 90 至约 100 纳米。

[0071] 样品 2 是具有市售硅酮涂层的硅酮管。通过对硅酮管的外表面施用市售含硅氧烷的涂料形成涂层。

[0072] 样品 3 是未涂覆的硅酮管。

[0073] 样品 1 和 2 暴露于环氧乙烷以便灭菌。灭菌后，样品 1 和 2 进行 5 个  $-30^{\circ}\text{C}$  至  $60^{\circ}\text{C}$  的温度循环，每个极端的最少停留时间是 1 小时。将经过灭菌和温度循环之后的样品确定为样品 1S 和样品 2S。

[0074] 使用表 A 的条件通过 X- 射线光电子能谱 (XPS) 分析每个样品的表面处的碳、氮、氧和硅的原子组成。

[0075] 表 A

[0076]

仪器	PHI Quantum 2000
X- 射线源	单色化 $\text{AlK}_{\alpha}$ 1486.6eV
出射角	$\sim 45^{\circ}$

分析区域	~ 200 $\mu\text{m}$
电荷校正	以 C1s(284.8eV) 校正 C-C/C-H/C-Si
电荷中和	低能量电子和离子流 (ion floods)

[0077] 表 1 示出以原子重量百分比计的结果。将这些值按所检测的元素为 100% 进行归一化。XPS 不检测氢或者氮。

[0078] 表 1

[0079]

	C	N	O	Si
样品 1	39.8	0.0	35.3	24.8
样品 2	47.4	0.0	29.0	23.7
样品 3	49.4	0.6	28.6	21.4
样品 1S	40.8	0.8	34.6	23.8
样品 2S	48.1	0.4	29.2	22.2

[0080]

[0081] 样品 1 和样品 2 的原子组成在灭菌前后无显著区别, 表明样品 1 和 2 的涂层在灭菌条件下稳定。

[0082] 也通过 XPS 测定样品的硅氧化态并且结果在表 2 中。表 2 中的值是表 1 中示出的硅酮内容物的总原子浓度百分比。

[0083] 表 2

[0084]

	硅酮/硅氧烷 (原子重量百分比)	二氧化硅 (原子重量百分比)
样品 1	59	41
样品 2	78	22
样品 3	88	12
样品 1S	61	39
样品 2S	77	23

[0085] 表 2 表明样品 1 (本文描述的 PECVD 涂层的一个实施方式) 含有较大量的二氧化硅。

[0086] 可以对所讨论的示例性实施方式进行各种修改和添加而不偏离本发明的范围。例如,虽然以上描述的实施方式涉及具体的特征,本发明的范围还包括具有特征的不同组合的实施方式以及不包括所有所描述的特征的实施方式。因此,本发明的范围旨在涵盖落在权利要求书的范围之内内的所有这些替代、修改、以及变化,以及其所有的等同方式。

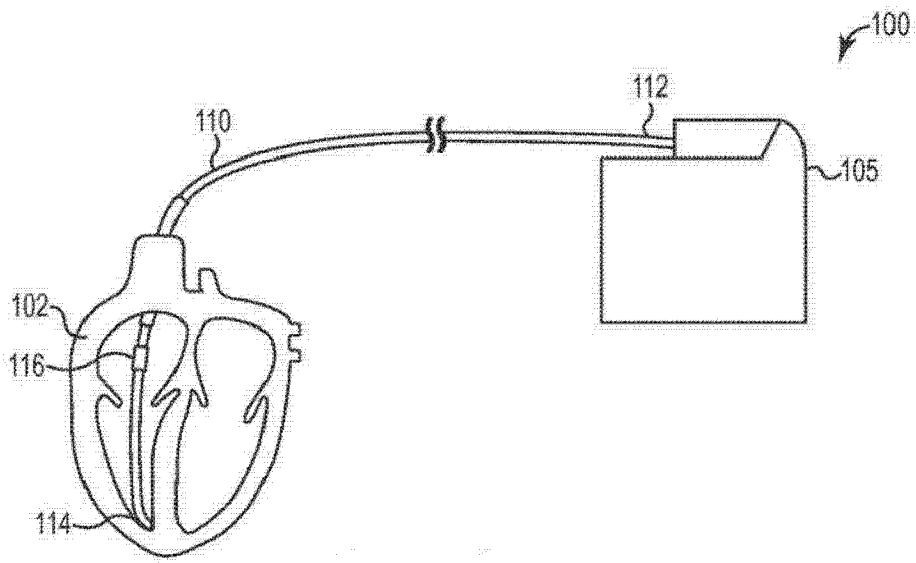


图 1

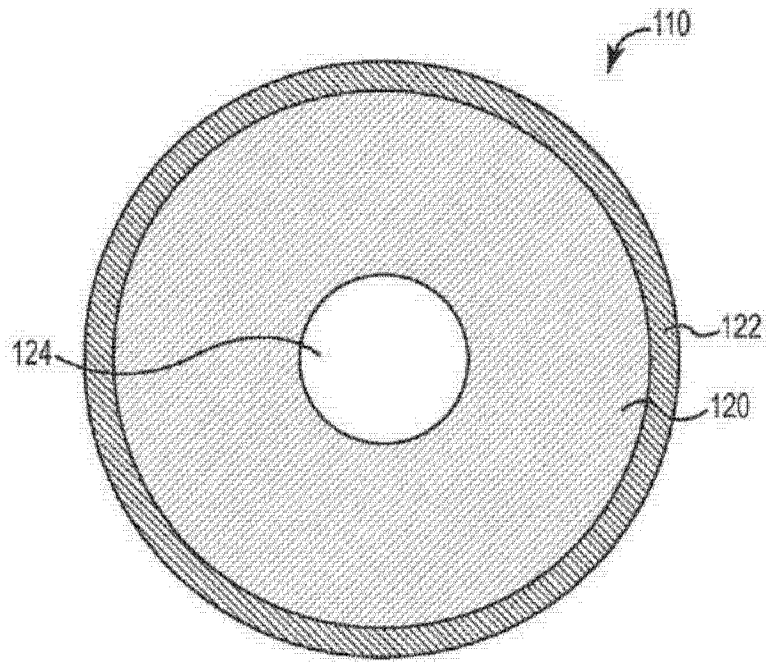


图 2

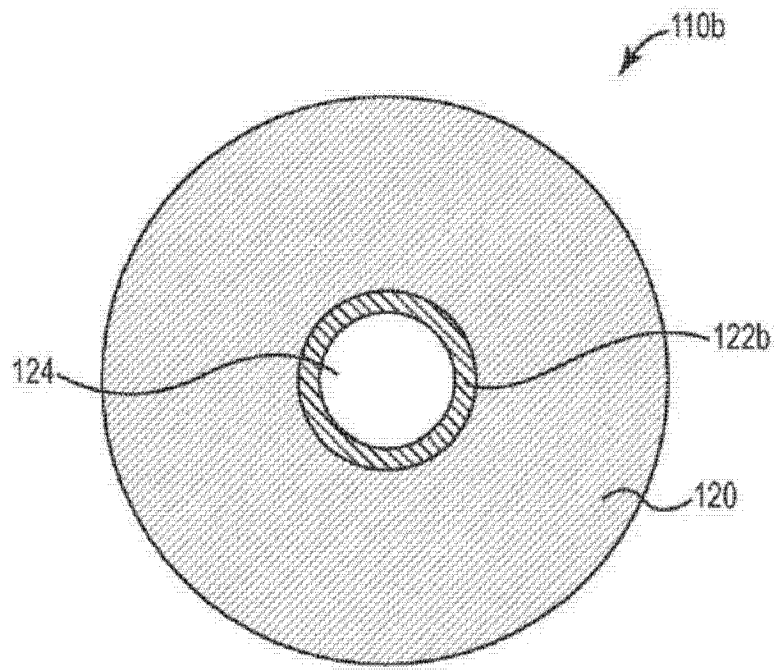


图 3

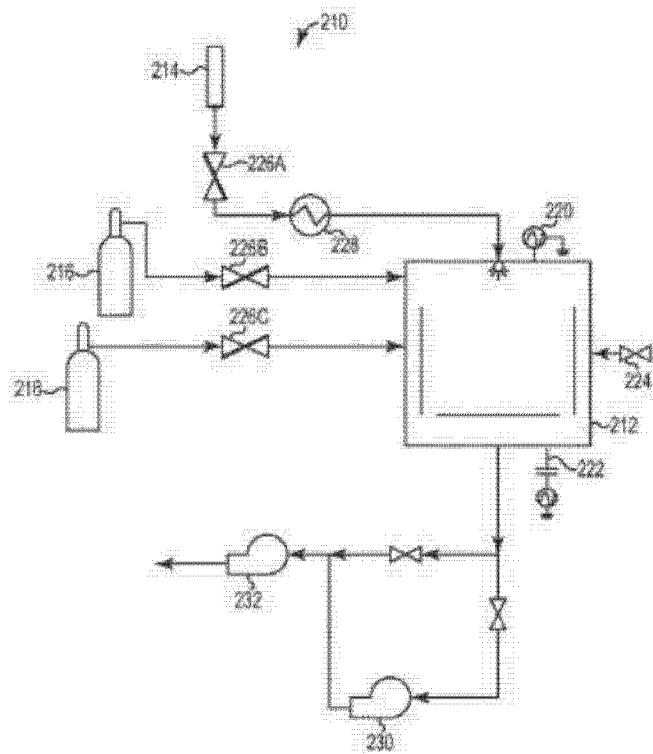


图 4