

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5060946号
(P5060946)

(45) 発行日 平成24年10月31日 (2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月10日 (2012.8.10)

(51) Int. Cl.	F I
A 6 1 M 25/00 (2006.01)	A 6 1 M 25/00 3 1 2
A 6 1 F 2/82 (2006.01)	A 6 1 M 29/02
A 6 1 L 31/00 (2006.01)	A 6 1 L 31/00 Z

請求項の数 22 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2007-516591 (P2007-516591)	(73) 特許権者	506250538
(86) (22) 出願日	平成17年6月13日 (2005.6.13)		イソフラックス・インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2008-502425 (P2008-502425A)		Isoflux, Inc.
(43) 公表日	平成20年1月31日 (2008.1.31)		アメリカ合衆国、14624 ニューヨー
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/020667		ク州、ローチェスター、スイート・4、バ
(87) 国際公開番号	W02005/122961		ンテージ・ポイント・ドライブ 10
(87) 国際公開日	平成17年12月29日 (2005.12.29)		10 Vantage Point Dr
審査請求日	平成20年6月10日 (2008.6.10)		ive, Suite 4, Rochest
(31) 優先権主張番号	60/579, 577	(74) 代理人	100097456
(32) 優先日	平成16年6月14日 (2004.6.14)		弁理士 石川 徹
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100097250
(31) 優先権主張番号	11/040, 433		弁理士 石戸 久子
(32) 優先日	平成17年1月21日 (2005.1.21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バイオメディカル装置用の放射線不透過性コーティング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) T a ターゲットに対して、該ターゲットの表面のいかなる点を通る垂線とも交差しないような位置に医療装置を配置するステップと、

(b) 前記 T a ターゲットに電圧を加えて、スパッタリングを起こすステップと、

(c) 所与の時間スパッタリングして、前記医療装置上に所望の厚みの T a 層のコーティングを形成するステップと、

を含む、ガイドワイヤまたはステントである医療装置に T a 層を堆積させるための方法

。

【請求項 2】

前記医療装置が、2つのターゲットの間に配置される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記 T a 層が、少なくとも 80% の可視スペクトル放射率を有する、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記医療装置が、前記方法の際に、直接的には加熱または冷却されないことを特徴とする、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

堆積の際の前記医療装置の平衡温度が、150 ~ 450 の範囲であることを特徴とする、請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

20

【請求項 6】

前記方法の際に、前記医療装置に電圧を加えることを特徴とする、請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記電圧が初期高電圧を含み、第 1 の時間の間、前記医療装置を予備清浄することを特徴とする、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

前記初期高電圧が、100V～500Vの範囲であることを特徴とする、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

前記第 1 の時間が、1分～20分の範囲であることを特徴とする、請求項 7 または 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記電圧が、第 2 の時間の間加えられる第 2 の低電圧を含むことを特徴とする、請求項 6 記載の方法。

【請求項 11】

前記低電圧が、10V～100Vの範囲であることを特徴とする、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

前記第 2 の時間が、1時間～5時間の範囲であることを特徴とする、請求項 10 または 11 記載の方法。

【請求項 13】

スパッタコーティングシステムにおける不活性ガスが、Ar、Kr、およびXeを含む群から選択されることを特徴とする、請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

前記電圧が、1μm/時間～5μm/時間の堆積速度を生み出すことを特徴とする、請求項 1 ないし 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

前記Ta層が、多孔質であることを特徴とする、請求項 1 ないし 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

前記孔に材料を導入するステップをさらなる特徴とし、該材料が、時間とともに溶出することを特徴とする、請求項 15 記載の方法。

【請求項 17】

(a) Ta原子物理蒸着コーティングシステムに医療装置を配置するステップであって、Taターゲットに対して、該ターゲットの表面のいかなる点を通る垂線とも交差ししないような位置に医療装置を配置するステップと、

(b) コーティングして、所望の厚みの層を得るステップと、
を含む、ガイドワイヤまたはステントである医療装置にTaコーティング層を堆積させるための方法であって、

下記のさらなるステップを含むことを特徴とする、前記方法：

(c) 前記医療装置の表面への、Ta原子の到達エネルギーおよび到達角度の組み合わせを選択して、得られるTaコーティング層において所望の厚みのコーティング層を形成して、前記医療装置上に多孔性Taコーティングを得るステップ；

(d) 前記コーティングシステムにおける不活性ガスの背景圧力、前記医療装置に加えられる電圧、およびTa原子源から前記医療装置の表面までの距離のうちの少なくとも1つを選択して、選択された到達エネルギーを得るステップ；

(e) 前記不活性ガスの背景圧力、前記Ta原子源から前記医療装置の表面までの距離、および前記Ta原子源と前記医療装置の表面との角度を選択して、選択された到達角度を得るステップ；および

10

20

30

40

50

(f) 所与の時間コーティングして、少なくとも80%の可視スペクトル放射率を有する、所望の厚みの多孔性Taコーティング層を形成するステップ。

【請求項18】

前記Ta層が、ゾーン1Taコーティング層であることを特徴とする、請求項1ないし16のいずれか1項に記載の方法。

【請求項19】

前記Taコーティング層が、ゾーン1Taコーティング層であることを特徴とする、請求項17記載の方法。

【請求項20】

前記物理蒸着コーティングシステムが、スパッタリングシステムであることを特徴とする、請求項17記載の方法。

【請求項21】

前記物理蒸着コーティングシステムが、熱蒸着システムであることを特徴とする、請求項17記載の方法。

【請求項22】

前記物理蒸着コーティングシステムが、陰極アーク蒸着システムであることを特徴とする、請求項17記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【開示の内容】

【0001】

〔関連出願へのクロスリファレンス〕

本願は、2004年6月14日出願の米国仮特許出願第60/579,577号の恩典を請求するものであり、2004年3月23日出願の米国仮特許出願第60/555,721号の恩典を請求する2005年3月23日出願の米国特許出願第11/087,909号の一部継続出願であり、2004年1月22日出願の米国仮特許出願第60/538,749号の恩典を請求する2005年1月21日出願の米国特許出願第11/040,433号の一部継続出願である。これらの特許文献は、参照することを以って、一部または全ての目的のため開示内容全体を完全に本明細書の一部とする。

【0002】

〔発明の分野〕

本発明は、医療装置に関する。

【0003】

〔発明の背景〕

ステントは、心血管疾患の治療において極めて重要な装置になった。ステントは、動脈内に配置でき、その動脈を開存させて十分な血流を維持する小さなメッシュ「足場」である。一般に、ステントは、上腕動脈または大腿動脈を通して患者の器官内に導入され、カテーテルおよびガイドワイヤを用いて所定の位置まで送られる。この最小侵襲性処置は、外科手術の代替法であり、患者の看護およびコスト面で大きな利点が見られるため、現在では、広く用いられるようになってきた。

【0004】

ステントを配置するためには、所望の位置まで送達できるように通常の直径の数分の1まで圧縮しなければならない。したがって、多くのステントおよびガイドワイヤは、特殊な超弾性特性および形状記憶特性を有するニチノールとして知られているニッケルチタン合金から形成されている。これらの特性は共に、ニチノールが、 M_f として知られている第1の変態温度未満のマルテンサイト相および A_f として知られている第2の変態温度よりも高いオーステナイト相で存在するという事実に起因する。 M_f および A_f は共に、合金におけるチタンに対するニッケルの比率および材料の熱処理によって操作することができる。マルテンサイト相では、ニチノールは、高い延性を有し、容易に変形させることができるが、オーステナイト相では、高い弾性係数を有する。応力がかかると、 A_f よりも高い温度で、ある種のマルテンサイト物質になり、応力が除去されるとこの物質が元の形状

10

20

30

40

50

に戻る。これにより、超弾性特性すなわち擬似弾性 (pseudoelasticity) と呼ばれる、ニチノールの極めて高い弾性が得られる。さらに、 M_f 未満の温度に下げられてニチノールが変形された場合、温度が A_f よりも上昇すると元の形状に戻る。これが、形状記憶特性である。

【0005】

超弾性特性および形状記憶特性を有するステントは、小さな直径に圧縮して所定の位置に移動させてから、完全な大きさに戻せるように配置することができる。通常の体温よりも低い A_f を有する合金組成を選択することにより、一旦配置されると、ステントは大きな力で拡張状態を維持する。驚くべきことに、ニチノールは、この手順の際に通常は 8 % もの歪み変形に耐えなければならない。

10

【0006】

ステントおよび同様の腔内装置は、ステンレス鋼または他の金属合金などの材料から形成することもできる。このような金属は、形状記憶特性や超弾性特性を有していないが、このような材料から形成したステントも、使用中に著しい歪み変形に耐えなければならない。

【0007】

図 1 は、この圧縮と拡張を容易にするために用いられる多数のステントデザインの 1 つを例示している。このデザインは、リング型「ストラット」12 を用いている。各ストラットは、小さな直径に収縮可能にする波形構造を有する。ノードとも呼ぶブリッジ 14 が、ストラットを連結している。このブリッジ 14 も、使用の際に屈曲しなければならない。螺旋デザイン、編組デザイン、織デザイン、およびコイルなどの様々な他のタイプの拡張可能な形状が、当分野で知られており、様々な目的で用いられている。

20

【0008】

ニチノールおよび様々な他の合金から形成されるステントの 1 つの問題は、使用される金属の原子番号がしばしば小さいため、X 線の吸収が比較的弱いということである。したがって、通常の寸法のステントは、操作する際および所定の位置にある際に X 線で視認するのが困難であるかまたは不可能である。このような装置は、放射線透過性と呼ばれる。ステントを X 線で視認できると、多くの利点を得られる。例えば、いわゆる放射線不透過性により、初めにステントを正確に配置することができ、ステントが所定の位置に配置されたら、医学的に重要な症状を反映しうる形状の変化を確認することができる。

30

【0009】

ステントまたはその一部に放射線不透過性を付与する様々な方法が従来技術に開示されている。このような従来技術には、ステントのキャビティを放射線不透過材料で充填する (米国特許第 6,635,082 号、同第 6,641,607 号)、放射線不透過性マーカーをステントに取り付ける (米国特許第 6,293,966 号、同第 6,312,456 号、同第 6,334,871 号、同第 6,361,557 号、同第 6,402,777 号、同第 6,497,671 号、同第 6,503,271 号、同第 6,554,854 号)、放射線不透過性が異なる複層材料を含むステント (米国特許第 6,638,301 号、同第 6,620,192 号)、ステントに放射線不透過性構造要素を含める (米国特許第 6,464,723 号、同第 6,471,721 号、同第 6,540,774 号、同第 6,585,757 号、同第 6,652,579 号)、放射線不透過粒子を含む結合剤でコーティングする (米国特許第 6,355,058 号)、およびステントに放射線不透過性材料をスプレーコーティングする方法 (米国特許第 6,616,765 号) が含まれる。

40

【0010】

ステントに放射線不透過性を付与するこれらの全ての従来技術の方法では、製造コストおよび複雑さが大幅に増大し、かつ/または放射線不透過性がステントのほんの一部にしか付与されない。最も効率的な方法は、ステントの全ての表面に、単に、十分に密度の高い放射線不透過性材料のコンフォーマルコーティングを施すことである。このようなコーティングは、良好な X 線コントラスト、生体適合性、および腐食耐性が得られるように十

50

分な厚みを有する必要がある。しかしながら、より困難なことに、このようなコーティングは、クラックや剥離が起こることなく、使用の際に生じる極端な歪みに耐えることができ、かつステントの重要な熱機械特性が維持される十分な延性を有していなければならない。加えて、このようなコーティングは、心臓の鼓動で血管が伸縮するために生じるステントの不断の伸縮に耐えなければならない。

【 0 0 1 1 】

スパッタリング、熱蒸着 (thermal evaporation)、および陰極アーク蒸着 (cathodic arc deposition) などの物理蒸着法により、金、プラチナ、タンタル、およびタングステンなどのような放射性不透過性材料の密度の高いコンフォーマルコーティングを施すことができる。物理蒸着は、広く使用されており、信頼できるものである。しかしながら、このような方法で形成されるコーティングは通常、本明細書で要求するように、最大 8 % の歪みを受ける基材に十分に付着していることができない。この問題は、米国特許第 6, 174, 329 号で指摘されており、ステントの使用中に放射線不透過性コーティングが剥離するのを防止するべく放射線不透過性コーティングの上に保護コーティングを施す必要性について言及している。

【 0 0 1 2 】

物理蒸着によって蒸着される放射線不透過性コーティングの別の重要な制限は、ニチノールおよび他のステント材料の温度感受性である。上記したように、形状記憶バイオメディカル装置は、通常の体温よりも僅かに低い A_f の値で形成されている。ニチノールが、過度に長い時間に亘って過度に高い温度に上昇すると、ニチノールの A_f 値が上昇し、300 ~ 400 を超える温度の持続により、ステントに一般的に用いられる A_f 値に悪影響が及ぼされる。同様に、ステンレス鋼も過度に高い温度に上昇すると、劣化する。他のステント材料も、悪影響を受けるであろう。したがって、コーティング中のステントの時間と温度の履歴が極めて重要である。従来技術では、このような場合、特にステントなどの極めて低い熱質量 (thermal mass) を有するような基材の温度を直接制御するのが慣習である。これは通常、温度が制御されている大きな質量すなわちヒートシンクに熱接触するように基材を配置して行われる。この方法は、温度の直接制御として知られている。ステントの形状および構造から、コーティングの際のステントの温度を直接制御するのは困難である。さらに、ヒートシンクに接触するステントの一部がコーティングされないため、得られる X 線写真の解釈が困難となる。

【 0 0 1 3 】

したがって、当技術分野では、良好な X 線コントラスト、生体適合性、および耐腐食性を付与するのに十分な厚みの放射線不透過性コーティングを有するバイオメディカル装置が要望されている。さらに、コーティングは、クラックや剥離が起こることなく使用の際に極端な歪みに耐え、装置の熱機械特性が維持されるように十分な延性を有する必要がある。

【 0 0 1 4 】

〔 発明の概要 〕

本発明は、層間剥離することなく装置の使用で生じる歪みに耐えることができる放射線不透過性外側コーティングを有する医療装置に関する。

【 0 0 1 5 】

本発明に従った医療装置は、少なくとも部分的にニッケルチタン合金または他の好適な材料を含む本体と、その本体の少なくとも一部に設けられた Ta コーティングを含むことができる。Ta コーティングは、医療装置が放射線不透過性となるように十分に厚く、かつ層間剥離することなく装置の使用で生じる歪みに耐えることができる。Ta コーティングは、bcc 結晶相か、または正方晶相 (tetragonal crystalline phase) からなることができる。Ta コーティングの厚みは、好ましくは約 $3 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲である。医療装置は、例えば、ステントやガイドワイヤとすることができる。このようなコーティングは、好ましくは多孔性である。このようなコーティングは、概ね斜め (oblique) のコーティング束 (coating flux) または低エネルギーのコーティング束の一方によって施さ

10

20

30

40

50

れる。

【 0 0 1 6 】

医療装置上にT a層を堆積させるための方法であって、T aスパッタターゲットを含むスパッタコーティングシステムにおける不活性ガスの背景圧力を維持するステップと、このT aターゲットに電圧を加えてスパッタリングを起こすステップと、所与の時間スパッタリングして所望の厚みのコーティングを形成するステップと、からなり、T a層は、少なくとも80%の可視スペクトル放射率を有するのが好ましい。この医療装置は、好ましくは直接加熱または冷却するのではなく、堆積の際の医療装置の平衡温度をこの方法によって間接的に制御する。この平衡温度は、好ましくは150 ~ 450 の範囲である。この方法の際に、ACまたはDC電圧を、医療装置に定常的に加えるか、またはパルスとして加えることができる。好ましくは1分~20分の範囲である第1の時間に亘って、好ましくは100V~500Vの範囲である初期高電圧を加えて医療装置を予備清浄することができる。所与の時間、好ましくは1時間~3時間に亘って、好ましくは50V~200Vの範囲である第2の低電圧を加えることができる。好ましくは、不活性ガスは、Ar、Kr、およびXeを含む群から選択される。好ましくは、ターゲットにおける電圧により、1μm/時間~4μm/時間の堆積速度が得られる。このターゲットは、好ましくは円柱またはプレートである。

10

【 0 0 1 7 】

医療装置は、外層を有する本体と、この外層の少なくとも一部の上に設けられた放射線不透過性コーティングを含む。このコーティングは、物理蒸着技術を用いて施される。

20

【 0 0 1 8 】

本発明のこれらおよび他の特徴、態様、および利点は、以下の説明、添付の特許請求の範囲、および添付の図面からより良く理解できるであろう。

【 0 0 1 9 】

〔 詳細な説明 〕

本発明は、医療装置の使用中に生じる歪みに、剥落することなく耐えることができる放射線不透過性外側コーティングを有する医療装置に関する。

【 0 0 2 0 】

タンタルは、原子番号が大きく、生物医学的に不活性であり、耐腐食性であるため、本願では、放射線不透過性コーティングの魅力的な材料である。ただし、限定するものではないが、プラチナ、金、またはタングステンなどの他の材料を用いることもできる。3μm~10μmの厚みのT aコーティングで、良好なX線コントラストを十分に得られることが分かっている。しかしながら、T aはほぼ3000 の融点を有するため、上記したステントのA_f値を維持するために全てのコーティング工程を低い相同温度(homologous temperature)(コーティング材料の融解温度に対する蒸着温度(ケルビン)の比)で行なわなければならない。物理蒸着の分野では、相同コーティング温度が低いとコーティング特性が低下する場合が多いことがよく知られている。それにもかかわらず、適切な条件下で堆積された放射線不透過性T aコーティングが、許容できない剥離をすることなくステントの使用に固有の歪みに耐えることができることを予期せず見出した。

30

【 0 0 2 1 】

さらに注目すべきは、実質的にA_fに影響を与えることなく、ステントの温度を直接制御せずに高速でこのような粘着コーティングを堆積させることができるという事実である。通常の体温は37 °Cであるため、コーティングの後のA_f値は、ニチノールの熱機械特性が損なわれないように37 °Cよりも低くすべきである。コーティングの後のA_f値が低ければ低いほど、より望ましい方法となる。

40

【 0 0 2 2 】

断熱された基材の場合、平衡温度が、コーティング材料の凝縮熱、基材に衝突する原子のエネルギー、コーティング速度、周囲チャンバの放射冷却、および基材の熱質量などの因子によって決まる。驚くべきことに、このエネルギーバランスにより、許容範囲を超えて温度が上昇することなく、ステントなどの感温性低質量物の高速コーティングが可能と

50

なる。ステントの直接的な温度管理が不要になると、コーティング工程が著しく単純になる。これは、製造工程の特に重要な要素である。

【 0 0 2 3 】

本発明は、腔内バイオメディカル装置を含むバイオメディカル装置に放射線不透過性を付与し、かつ許容できない層間剥離が起こることなくこのような装置の使用に固有の極端に大きな歪みに耐えるコーティングに関する。詳細には、本発明は、このような特性を有する T a コーティング、ならびにステントの熱機械特性に悪影響を与えない T a コーティングの施工方法に関する。

【 0 0 2 4 】

参照することを以って本明細書の一部とする米国特許第 6 , 4 9 7 , 8 0 3 号 B 2 に開示されている不安定円筒型マグネトロンスパッタリングシステム (unbalanced cylindrical magnetron sputtering system) を用いてコーティングを堆積させた。図 2 および図 3 は、セットアップを例示している。それぞれ直径が 3 4 c m 、高さが 1 0 c m の 2 つの T a ターゲット 2 0 を 1 0 c m 離して用いた。これらは、 4 0 k H z の D C 電力または A C 電力を用いて駆動した。スパッタガスとしてキセノンまたはクリプトンを用いた。両方の陰極への合計電力は、 2 k W または 4 k W とし、コーティングの際に、ステントに - 5 0 V または - 1 5 0 V のバイアスをかけた。真空ポンプ、電源、ガスフローメータ、および圧力測定器などの当業者に周知の他の装置は、見やすくするために図 2 および図 3 では省略した。

【 0 0 2 5 】

各コーティング実験で、ステント 2 2 は、図 2 および図 3 に示されている 3 つの位置の内の 1 つに配置した。

【 0 0 2 6 】

位置 A では、ステントは、陰極中心線から約 7 c m 離れた垂直軸を中心に回転する直径 1 0 c m の固定具 2 4 に固定した。ステントの垂直位置は、上部陰極の中心にした。最後に、各ステントを、当分野で周知の方法で、小さな「キッカー」によって、そのステント自身の垂直軸を中心に定期的に回転させた。

【 0 0 2 7 】

位置 B では、ステント 2 2 は、チャンバ中心線から約 7 c m 離れた回転軸に支持した。ステントの垂直位置は、上部陰極の中心にした。

【 0 0 2 8 】

位置 C では、ステント 2 2 は、陰極中心線から約 7 c m 離れた垂直軸を中心に回転する直径 1 0 c m の固定具すなわちプレート 2 4 に固定した。ステントの垂直位置は、チャンバの中心であって、上部陰極と下部陰極の間である。最後に、各ステントを、そのステント自身の垂直軸を中心に「キッカー」によって定期的に回転させた。

【 0 0 2 9 】

コーティングする前に、ステントは、超音波槽で暖かい水溶性洗浄剤で洗浄した。 1 ガロン (約 3 . 8 L) の水に対して 0 . 5 ポンド (約 2 2 7 g) のクレスト 2 7 0 クリーナー (Crest 270 Cleaner) (クレスト・ウルトラソニック社 (Crest Ultrasonics, Inc.)) を入れて希釈し、 5 5 で用いた。この超音波洗浄を 1 0 分間行った。次いで、ステントを、超音波振動させた水道水中で 2 分間リンスし、超音波振動させた脱イオン水中で 2 分間リンスした。次いで、ステントを窒素で乾燥させ、さらに熱風で乾燥させた。ステントを洗浄する方法が、極めて重要であることが分かった。ステントをアセトンおよびイソプロピルアルコールで超音波洗浄した場合、接着不良を引き起こしうる残留物がステントに見られた。このような残留物は、水溶液を用いて行われる場合が多い電解研磨工程の後に残った材料であろう。

【 0 0 3 0 】

T a スパッタリングターゲットは、あるコーティング実験で用いる電力および圧力で、 1 0 分間前処理した。このステップの際に、シャッターでステントをターゲットから隔離した。この予熱により、ステントが、さらに脱気され、実際のコーティングステップの温

10

20

30

40

50

度に近づくことができる。シャッターを開けた後、約 $10\ \mu\text{m}$ の厚みのコーティングが得られるようにコーティング時間を調節した。4 kW の電力で、2 時間 15 分かかり、2 kW の電力で、4 時間 30 分かかった。これらは、製造工程として十分に許容されるコーティング速度である。ステントは、堆積の際にいかなる方法でも直接加熱または冷却しなかった。これらの時間と温度の履歴は、完全にコーティング工程によって決定した。

【0031】

図4は、約 $10\ \mu\text{m}$ の厚みのコーティングとして示されている、ストラット12上のコンフォーマルコーティング Ta40 の断面を例示している。この方法でコーティングしたステントを、いくつかの方法で評価した。まず、テープを剥がした時に剥落または剥離があるかを確認するために、ステントを接着テープに押し付けた。次に、ステントを最大限曲げて、剥落について検査した。いずれの場合も、ステントを少なくとも3回曲げ、場合によっては10回曲げた。最後に、ステントの A_f 値を、水槽を用いてステントが元の形状に戻る温度を決定して測定した。

【0032】

表1は、この実験結果をまとめたものである。位置AおよびBにおける剥落のレベルおよび A_f 値は、実験で極めて類似しており、これらを平均して表の値とした。剥落のレベルは、以下の基準で分類した。

レベル5：約10%またはそれ以上のコーティング領域の剥落

レベル4：約5%～10%の範囲のコーティング領域の剥落

レベル3：約1%～5%の範囲のコーティング領域の剥落

レベル2：約0.1%～1%の範囲のコーティング領域の剥落

レベル1：剥落が観察されることもあるが、約0.1%未満のコーティング領域の剥落

レベル0：剥落が観察されない

【0033】

用途によって、許容される剥落レベルは異なるが、剥落レベル2～0が許容範囲と考える。

【表1】

表1

実験番号	電力	ガス	バイアス電圧	AC/DC	剥落	A_f 値	外観
1	2 kW	Xe	50	AC	5	29	光沢のない斑
2	2 kW	Kr	150	AC	0	59	金属光沢
3	4 kW	Kr	50	AC	4	57	光沢のない斑
4	4 kW	Xe	150	AC	0	60	金属光沢
5	2 kW	Kr	50	DC	0	23	ブラック
6	2 kW	Xe	150	DC	0	27	光沢のない斑
7	4 kW	Xe	50	DC	4	32	金属光沢
8	4 kW	Kr	150	DC	1	38	金属光沢

【0034】

位置AおよびBについての結果から、接着を決定づける主な因子がバイアス電圧であることが分かった。-150 Vのバイアスでは、-50 Vのバイアスよりも全体として良好な接着が得られる。これは、多くの用途において、高い基材バイアスで良好な接着が得られるという多くの文献のレポートに一致している。しかしながら、 A_f 値によって決まるように、所与の電力で高温が生成される。

【0035】

良好な接着を得るには高いバイアスが必要であるという重要な例外は、とりわけ A_f 値が最も低く、優れた接着性が得られた実験5である。さらに、実験5のコーティングの外観は、視覚的に目立つブラックであった。これは、いわゆるブラックボディの特徴である極めて高い可視スペクトル放射率を示唆している。図5のグラフに示されているように、反射率は、400 nmの波長で約0.5%と測定され、700 nmの波長で約1.10%に上昇している。この基材は、多量の放射線を透過しないため、 $r + a = 1$ の関係を用いることができる。ただし、 r はコーティングの反射率、 a はコーティングの吸収率である

。したがって、この場合、吸収率は、約 99% である。吸収率と放射率は同一であるため（例えば、シアーズ（Sears）およびザマンスキー（Zamansky）著、「ユニバーシティ・フィジックス（University Physics）」第 3 版（アディソン・ウェスリー（Addison Wesley）、1964 年、376～378 頁）を参照）、これは、約 99% またはそれ以上の可視スペクトルの放射率である。

【0036】

極めて低い A_f 値と優れた接着性の組合せは驚きである。この説明に拘泥するものではないが、観察された結果に一致する 1 つの可能性としてコーティングの多孔性が高いことが考えられる。低い相同温度（コーティング材料の融点に対するコーティング中の基材温度（ケルビン）の比）は、オープンな柱状コーティング構造を生成することが知られている。当分野の技術者であれば、ここに記載する多孔性コーティングは、時には、スパッタリングおよび蒸着される材料のためのゾーン 1 コーティングとも呼ばれることを理解できるように（例えば、ジョン・ソントン（John Thornton）著、「高速厚膜成長（High Rate Thick Film Growth）」、アニュアル・レビュー・オブ・マテリアルズ・サイエンス（Ann. Rev. Mater. Sci.）、1977 年、239～260 頁を参照）。

【0037】

観察されたブラックの外観は、極端な多孔性コーティングの結果であろう。コーティングが十分な密度ではないため、このような形態が、極めて低いコーティングストレスに関連していることも当分野で知られている。しかしながら、この説明が正しかったとしても、優れた接着性は大きな驚きである。一般に、このような多孔性コーティングを得るコーティング条件の結果、接着性が極めて低くなり、剥落の兆候がなくコーティングを積極的に曲げることができる。

【0038】

高い放射率のコーティングが得られる別の考えられる理由は、コーティングの際のステントの放射冷却が、低放射率の光沢のある表面の放射冷却よりも効率的であり、これにより、低いコーティング温度の維持が助けられるという事実である。

【0039】

さらに、参照することを以って本明細書の一部とする米国特許出願第 11/040,433 号に開示されているように、スパッタされる Ta は通常、正方晶（ β 相として知られている）または体心立方（bcc）（ α 相として知られている）の 2 種類の結晶相の一方として存在する。Ta の α 相は、 β 相よりも大幅に延性が高いため、より大きな歪みに耐えることができる。したがって、本発明には、Ta の β 相がより好ましいであろう。図 6 は、コーティングがタンタルであることを示す、上記した実験 5 の条件で形成されたコーティングの X 線回折パターンである。基材バイアスを用いた Kr または Xe 中での Ta スパッタリングでは、 β 相が堆積されることが当分野で知られている。例えば、「サーフェス・アンド・コーティングス・テクノロジー（Surface and Coatings Technology）146～147」（2001 年、p344～350）を参照されたい。しかしながら、従来技術または我々の経験では、厚みが 10 μm の Ta コーティングが、層間剥離やコーティング欠損が起こることなくステントの使用で生じる極めて大きな歪みに耐えうることを示すものが存在しなかった。また、従来技術は、Ta をこのようなオープンな多孔性構造に堆積できることを示していない。

【0040】

オープンな多孔性構造は、他の利点も有する。例えば、コーティング中の微小空洞により、時間経過で徐々に溶出する薬物または他の物質を含めることができる。当分野では、現在、ステントの薬物溶出コーティングは、ポリマー材料を用いて形成されている。多孔性無機コーティングにより、ポリマーのオーバーコートが不要な薬物溶出ステントを形成できる。

【0041】

驚くべきことに、図 3 に示されている位置 C におけるステントは全て、条件にかかわらず位置 A および位置 B と同じまたはそれ以上の接着性が得られた。表 2 は、この驚くべき

10

20

30

40

50

結果を例示している（NAは、その位置でデータが取れなかったコーティング実験を示している）。位置Cにおけるステントは、位置AまたはBのステントの剥落が著しいコーティング条件下でも、常に殆どまたは全く剥落がなかった。表2から分かるように、これが、広範囲のコーティング条件で当てはまる。位置Cのステントの A_f 値は、他の位置でのステントの A_f 値と同等であり、ACコーティングの場合、位置Cのステントの A_f 値が著しく低いこともあった。約0.45 Pa（3.4ミリトル）の圧力、-150 Vのバイアスで2 kWのAC電力で、Kr中でスパッタコーティングされる位置Cでのステント（実験番号2および3）は、メタリックの外観であり、 A_f 値が38 ~ 42 の範囲である。約0.45 Pa（3.4ミリトル）の圧力、2 kWのDC電力、-50 Vバイアスで、Krを用いて位置Cでコーティングされたステント（実験8）は、ブラックの外観で、 A_f 値がわずかに24であった。24の A_f 値は、コーティング前の A_f 値と実質的に変化していない。メタリックおよびブラックのサンプルはともに、優れた接着性を有する。位置Cで実質的に常に好ましい接着性および A_f 値が得られるという事実は、予想していなかった。

【表2】

表2

総電力	ガス	バイアス電力	AC/DC	位置 A	位置 B	位置 C
2 kW	Xe	50	AC	$A_f = 29 C$ 5	$A_f = 28 C$ 5	$A_f = 30 C$ 0
2 kW	Kr	150	AC	$A_f = 59 C$ 0	NA	$A_f = 42 C$ 0
2 kW	Kr	150	AC	$A_f = 52 C$ 0	$A_f = 45 C$ 0	$A_f = 38 C$ 0
4 kW	Kr	50	AC	$A_f = 56 C$ 4	$A_f = 58 C$ 4	NA
4 kW	Kr	150	AC	$A_f > 55 C$ 0	$A_f > 55 C$ 0	NA
4 kW	Kr	150	AC	NA	$A_f > 55 C$ 0	NA
4 kW	Xe	150	AC	NA	$A_f > 55 C$ 0	NA
2 kW	Kr	50	DC	$A_f = 25 C$ 0	$A_f = 22 C$ 0	$A_f = 24 C$ 0
4 kW	Xe	150	DC	$A_f = 37 C$ 1	$A_f = 37 C$ 5	$A_f = 38 C$ 0
4 kW	Xe	50	DC	$A_f = 32 C$ 3	$A_f = 33 C$ 5	$A_f = 31 C$ 1
4 kW	Kr	150	DC	$A_f = 38 C$ 1	$A_f = 38 C$ 0	$A_f = 49 C$ 0
2 kW	Xe	150	DC	$A_f = 25 C$ 0	$A_f = 29 C$ 0	$A_f = 25 C$ 1

【0042】

位置Cのステントは、位置Aまたは位置Bのステントに比べ、全体的により斜め（oblique）で、より低エネルギーのコーティング束を受ける。斜めのコーティング束とは、堆積する原子の大部分が、コーティングされる表面に対して、ほぼ垂直以外の方向で到達することを意味する。上側および下側のターゲットから位置Cのステントの表面に達する原子の一部は、背景スパッタガス（background sputter gas）との衝突によって著しくエネルギーを損失したり、方向性を失ったりすることなく、コーティング表面に到達する。このような原子は、その殆どが図2および図3に示されているステントに近接したターゲットの部分から来て、斜めのコーティング束を生成する。他の原子は、基材表面に到達する前に、背景ガスと衝突してエネルギーおよび方向性を失う。このような原子は、概ね、離れた位置にあるターゲットの部分から来て、低エネルギーのコーティング束を形成する。

【0043】

エネルギーが背景ガスのエネルギーまで軽減される前に、Ta原子が約0.45 Pa（3.4ミリトル）のAr中を移動する平均距離が、約15 cm ~ 30 cmであることを、ウエストウッド（Westwood）が計算した（W.D.ウエストウッド（W.D. Westwood）著、「ダイオードスパッタリングシステムにおける堆積速度の計算（Calculation of deposit

ion rates in diode sputtering systems)」、ジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Vacuum Science and Technology)、第15巻、1978年、p. 1)。(この距離は、Kr中ではやや短くなり、正確な値は、Ta原子の初期エネルギーによって異なる。)われわれの円柱ターゲットは、内径が約34cmであるため、ターゲットの平面に配置された基材(位置AおよびB)は、ターゲット間に配置された基材(位置C)よりも、エネルギーの高い多くの垂直入射原子を受け取る。

【0044】

図2および図3に示されている円筒型マグネトロンの配置のジオメトリにより、位置Cにおけるステントの表面に到達する原子は、比較的斜めの角度で、あるいは比較的低いエネルギーで到達することを、確実にする。一般に、スパッタリング原子は、数電子V(eV)の平均運動エネルギーでターゲット表面を離れる。ウエストウッド(Westwood)が記載しているように、背景ガスと数回衝突すると、スパッタリング原子は、その運動エネルギーの殆どを喪失する。低いエネルギーによって、約1eVまたはそれ以下の平均エネルギーを有するスパッタリング原子について述べる。ウエストウッドの計算を用いて、所定のスパッタリング圧力に対してこの低い平均エネルギーを達成するために必要な、基板に対するターゲットの間隔を推定できる。さらに、当分野の技術者には周知のように、蒸着によって堆積される原子は、蒸着源を離れる時に、平均エネルギーが約1eV未満である。したがって、蒸着コーティングの場合は、低エネルギーのコーティング束を得るために、チャンバ内でガスを散乱させる必要がない。

【0045】

要するに、図2および図3に示されているように、ステントがターゲットに近く、到達するTa原子がエネルギーを殆ど失わない場合、原子は斜角で到達する。そして、ステントがチャンバの中心に近づくときに、到達する角度(arrival angle)があまり傾斜していない場合は、ステントがターゲット表面から離れているため、到達するTa原子は、ガスとの衝突によりエネルギーが失われる。

【0046】

物理蒸着中の原子が、低エネルギーあるいは傾角で基材表面に到達する場合は、概ね垂直の入射角あるいは高エネルギーで到達する原子から形成されるコーティングに比べて、密度の低いコーティングとなることが、当分野で広く知られている。低い基材バイアス(表1の実験5、表2の実験8)で堆積されたDC低電力コーティングのブラックの外観は、コーティングの相当な有孔率の結果であると考えられる。通常は、低密度物理蒸着コーティングは、望ましくないと考えられているが、比較的低密度すなわち多孔性コーティングとなる条件は、本発明に非常に好ましい結果を与えることが分かった。

【0047】

コーティングのジオメトリが重要であるという別の証拠が、以下の実験で確認された。図2および図3に示されている固定具を用いて、位置Cで、約0.45Pa(3.4ミリトル)の圧力、2kWのDC電力、-50Vのバイアスで、Kr中で多数のコーティングを行った。前述したように、ステントを、垂直ロッドを中心に回転させるとともに、ステント自身の垂直軸を中心に回転させた。この方法でコーティングしたステントは、底部はマットブラックであるが、上部は僅かに光沢がある。対照的に、図7に示されているように、ステントの上に第2のプレート24を配置した点を除いて同じ条件下で、ステント22にコーティングを施した場合、ステントは、底部から上部まで均一なブラックとなった。

【0048】

図2および図3に示されている固定具を用いて位置Cで得られる不均一な外観は、コーティング構造が、ステントとスパッタターゲットとの互いに対する詳細な位置関係に依存することを示唆している。上記したように、ステントが図7に示されている位置Ciにある場合、ステントは、近接したターゲットの部分から大きな斜角(very oblique incidence)で物質を受け取り、ターゲットの他の部分から到達するコーティング物質は長い距離移動しなければならない。したがって、全てのコーティング束は、大きな角度(high ang

le)で到達するか、またはかなり長い距離を移動して、スパッタリングガスとの衝突でエネルギーおよび方向性を失う。しかしながら、ステントが図7に示されている位置C i iにある場合、ステントは、全ての方向からやや小さい角度 (less oblique) でコーティングされる。図3に示されている構成では、位置Cにおいて、ステントの下部は、ステントを保持するプレートによって底部のターゲットからのより直接的なエネルギー束から遮蔽されるが、ステントの上部は、上部のターゲットからのより直接的なコーティング束からステントの下部のように遮蔽されていない。図7に示されているように、ステントの上方にプレートを設けることにより、ステントの全ての部分において、より直接的なコーティング束が遮蔽され、コーティング物質は、比較的大きい入射角 (oblique incidence) で到達するか、または背景ガスによって散乱され、エネルギーおよび方向性が失われた後、コーティング物質が到達する。ステントの上方のプレートにより、位置の対称性が得られ、ステントに形成されるコーティングが、全体的に均一なブラックになる。

10

【0049】

他の方法を用いてチャンバ内の基材の配置および移動を行っても、上記した結果と同様の結果を得ることができ、このような方法は、本発明の範囲内に含まれる。別の実験では、3つのステントを、図8および図9に示されているように配置した。3つ全てのステント22を、チャンバ内のそれぞれの位置に固定し、コーティング実験の際にそれぞれの垂直軸を中心に回転させた。最も内側のステントは、陰極中心線から3cm離間し、中間のステントは、陰極中心線から7cm離間し、最も外側のステントは、陰極中心線から11cm離間させた。堆積は、2kWのDC電力、約0.45Pa(3.4ミリトル)のKr 20 圧力、そして-50Vでステントをバイアスして行った。これらは、表2の実験8に用いた条件と同じである。3つ全てのステントが、マットブラックの外観であり、試験で優れた接着性が確認された。したがって、陰極内の実質的にあらゆる径方向位置に配置され、それぞれの垂直軸を中心に回転されるステントは、ターゲット間に軸方向に配置されれば、満足のいくコーティングが得られる。

【0050】

それ程好ましくはないが、別法として、衝突により到達する原子のエネルギーを低減させるために、基材から離して大きなターゲットを用いるか、または入射コーティングを斜めにする方法があるが、この方法では、スパッタリングガスの圧力が上昇する。

【0051】

30

スパッタリングは、ガスが連続的に流れる条件下で行う。すなわち、スパッタリングガスが、一定の速度でチャンバ内に導入され、同じ速度でチャンバから排出されるため、圧力が一定になり、チャンバ内のガスが連続的にバージされる。この流れは、コーティングの際にシステムから発生する水蒸気などの不所望の気体を除去するために必要である。このような不所望の気体は、成長するコーティングに混入して、その特性に悪影響を及ぼしうる。

【0052】

拡散ポンプ、ターボ分子ポンプ、および低温ポンプなどのスパッタリングに用いる高真空ポンプは、それらの開口部での許容圧力に制限がある。したがって、高いスパッタリング圧力を得るためには、このようなポンプを「絞る」、すなわちチャンバの圧力をポンプ 40 の圧力よりも著しく高くする制限をポンプの開口部に配置する必要があることがよく知られている。このような「絞り」により、チャンバ内を通るガスの流れ、すなわちガスの処理量が必然的に低下する。驚くべきことに、高いガスの処理量で、コーティングの接着性が改善されることを見出した。

【0053】

ある実験では、内径が19cm、長さが10cmの円筒型マグネトロン陰極を用いて、約3.99Pa(30ミリトル)のスパッタリング圧力、Ar中で、Taを用いてステントをコーティングした。この圧力を得るために、真空システムのターボ分子高真空ポンプを絞る必要があった。このコーティングの際のArの流量は、21L/秒の絞られたポンピング速度に一致する約84Pa(0.63トル) L/秒とした。ステントは、ターゲ 50

ット表面から約9 cm離して、陰極の中心に配置した。陰極のスパッタリング電力は200 Wとした。ウエストウッドの計算によると、熱運動速度に達する前に約3.99 Pa (30 ミリトル)でAr中を移動するTa原子の平均距離は、その初期エネルギーによって異なるが、1.7 cm~3.4 cmの範囲である。したがって、このようなコーティング条件では、極めて密度の低いコーティングが得られるはずである。外観がブラックのコーティングされたステントはこれに当てはまる。しかしながら、コーティングの接着性は、極めて低かった。

【0054】

別の実験では、図2および図3に示されているように、直径34 cmの2つの陰極を用いて、位置Cでステントにコーティングを施した。このスパッタリングガスは、約0.45 Pa (3.4 ミリトル)の圧力のKrとした。2 kWのDC電力、-50 Vの基材バイアス、および表2の実験8の条件を用いた。Krの流速は、28 cm³/分(標準状態換算)(standard cubic centimeters per minute)、すなわち約48 Pa (0.36 トル) L/秒とした。約0.45 Pa (3.4 ミリトル)の圧力では、これは、コーティング中の104 L/秒の絞られたポンピング速度に一致する。得られたブラックのコーティングは全て、試験すると、レベル1~3の剥落であった。次いで、ポンプの絞りの位置を変更して、Krの流速を200 cm³/分(標準状態換算)、すなわち約337 Pa (2.53 トル) L/秒に増大させた。前回と同じ電力、圧力、およびバイアスレベルで、C位置でステントにコーティングを施した。条件の違いは、このコーティングの際に絞ったポンピング速度を744 L/秒とした点だけである。この場合、コーティングを検査すると、剥落や割れがなかった。このような条件下で磨きステンレス鋼表面に施されたコーティングの表面の走査電子顕微鏡写真を図11に示す。コーティングのオープンな多孔性がはっきりと確認できる。

【0055】

上記した結果から、高いスパッタリング圧力を得る際に通常は必要となる低いガスの処理量では、十分な接着性が得られないという結論に達した。スパッタリング圧力とシステムのジオメトリは、コーティング束が、大きな入射角で基材表面に達するか、またはスパッタリング原子がターゲットから十分に離れた距離移動してエネルギーが著しく軽減されてから基材表面に達するように選択しなければならない。

【0056】

図示したように、円筒マグネトロンのジオメトリにより、これを効率的な方法で達成することができるが、平面状のターゲットを用いても同じ結果を達成できる。平面状のターゲットを用いても同じ結果を達成できる。平面状のターゲットの場合は、ターゲットと基材との距離が十分に離れるように基材をターゲット表面から十分に離す必要がある。別法として、コーティング材料が大きな入射角で到達するように、基材を平面状のターゲットの側方に配置することができる。この構成は、図10に例示されている。もちろん、平面状のターゲット50の場合、図示されているステント22の位置により、コーティング材料が非効率的に使用されることになる。それでも、図10は、円筒型マグネロン以外のジオメトリを用いて、どのように本発明の方法を使用できるかを例示している。

【0057】

初めのコーティング条件が、本コーティングの微細構造および結晶相に影響を与えるが、優れた接着性は維持することが分かった。ある実験では、直径が34 cmのターゲットを用いて、図7に示されているセットアップで位置Cにステントを配置した。シャッターを閉じた状態で、2つのTaターゲットを、3.6 mTのKr圧力、200 cm³/分(標準状態換算)のKr流速で、2 kW(各1 kW)で作動させた。5分後に、シャッターを閉じたままの状態、Taターゲットをプラズマ清浄するためにステントに-200 Vの電圧を加えた。さらに5分経過してからシャッターを開け、ステントに-200 Vのバイアスをかけた状態でコーティングを開始した。これらの条件を2分間維持すると、ステントの電圧が-50 Vに低下し、これらの条件下で、コーティングを180分間、堆積させた。これらのステントには、全く剥落が見られなかった。

【 0 0 5 8 】

プラズマ清浄の初めの5分間と-200Vのバイアスのスパッタリングの2分間を除き、上記した例における条件は、図11に示されている構造およびbcc結晶相を生成した条件と同じである。図12は、微細構造が初めの条件によって変更されているのを示す、得られたコーティングの原子力顕微鏡写真である。図11および図12における特徴は、類似していて共に多孔性コーティングであるが、精密分析から、図11の構造が約100nm~200nmの大きさであり、図12の構造が約2倍の大きさであることが分かった。さらに、図13のX線回折パターンは、図12に示されているこのコーティングの結晶相が主に正方晶であり、一部にbccが存在することを示している。このコーティングの反射率は、400nmの波長で約11%から、700nmの波長で約17%へと進んだ。

10

【 0 0 5 9 】

この説明に拘泥するものではないが、本コーティングの優れた接着性の極めて重要な因子が、斜めの入射および/または低エネルギーの堆積によって促進される多孔質構造であると考えられるようになった。

【 0 0 6 0 】

本発明は、特定の好適な形態を用いてかなり詳細に説明してきたが、他の形態も可能である。例えば、ステント以外の装置を、Taまたは別の放射線不透過性材料でコーティングすることができる。したがって、添付の特許請求の概念および範囲は、ここで開示した好適な形態の説明に限定されるべきものではない。

【 0 0 6 1 】

20

添付の特許請求の範囲、要約書、および添付の図面を含む本明細書に開示した全ての特徴、ならびに開示した全ての方法および工程における全てのステップは、少なくとも一部のこのような特徴および/またはステップが相互に排他的である場合の組合せを除き、任意の組合せに組み合わせることができる。添付の特許請求の範囲、要約書、および添付の図面を含む本明細書に開示した全ての特徴は、特段の記載がない限り、同一、同等、または類似の目的を果たす代替の特徴と置換することができる。したがって、特段の記載がない限り、開示した全ての特徴は、一般的な一連の同等または類似の特徴の単なる一例である。

【 0 0 6 2 】

特定の機能を果たすための「手段」または特定の機能を果たすための「ステップ」を明確に規定していない特許請求の範囲における全ての要素は、米国特許法第112条に記載されている「手段」または「ステップ」と解釈されるべきものではない。

30

【 0 0 6 3 】

〔実施の態様〕

(1) 医療装置において、

(a) 少なくとも部分的に放射線透過性材料を含む本体と、

(b) 前記本体の少なくとも一部に設けられた多孔性Taコーティングと、
を含み、

前記Taコーティングが、前記医療装置が放射線不透過性となるように十分な厚みを有し、許容できない剥落が起こることなく、前記医療装置の使用中に生じる歪みに耐えることができ、

40

前記Taコーティングが、概ね斜めのコーティング束(coating flux)または低エネルギーのコーティング束のうち一方によって前記本体に施される、

医療装置。

(2) 実施態様(1)に記載の医療装置において、

前記Taコーティングは、主にbcc結晶相からなる、医療装置。

(3) 実施態様(1)に記載の医療装置において、

前記Taコーティングの厚みは、約3μm~10μmの範囲である、医療装置。

(4) 実施態様(1)に記載の医療装置において、

前記医療装置は、ステントである、医療装置。

50

(5) 実施態様(1)に記載の医療装置において、
前記医療装置は、ガイドワイヤである、医療装置。

【0064】

(6) 実施態様(1)に記載の医療装置において、
前記医療装置は、腔内装置である、医療装置。

(7) 実施態様(1)に記載の医療装置において、
前記Taコーティングは、物理蒸着法によって前記本体に施される、医療装置。

(8) 実施態様(7)に記載の医療装置において、
前記物理蒸着法は、スパッタリング、陰極アーク蒸着(cathodic arc deposition)、
または熱蒸着(thermal evaporation)からなる群から選択される1つを含む、医療装置

10

(9) 実施態様(1)に記載の医療装置において、
前記Taコーティング中に、時間とともに溶出する材料、
をさらに含む、医療装置。

(10) 医療装置にTa層を堆積させるための方法において、

(a) 少なくとも1つのTaスパッターゲットを含むスパッタコーティングシステム
において、不活性ガスの背景圧力(background pressure)を維持するステップと、

(b) 前記Taターゲットに電圧を加えて、スパッタリングを起こすステップと、

(c) 所与の時間スパッタリングして、所望の厚みのコーティングを形成するステップ
と、

20

を含み、

前記Ta層が、少なくとも80%の可視スペクトル放射率を有し、

前記Ta層が、概ね斜めのコーティング束または低エネルギーのコーティング束のうち
一方によって前記医療装置に施される、
方法。

【0065】

(11) 実施態様(10)に記載の方法において、
堆積の際の前記医療装置の平衡温度を、前記方法によって間接的に制御する、方法。

(12) 実施態様(10)に記載の方法において、
前記平衡温度は、150 ~ 450 の範囲である、方法。

30

(13) 実施態様(10)に記載の方法において、
前記方法の際に、前記医療装置に電圧を加える、方法。

(14) 実施態様(13)に記載の方法において、
前記電圧は、第1の時間の間、前記医療装置を予備清浄するための初期高電圧を含む、
方法。

(15) 実施態様(14)に記載の方法において、
前記初期高電圧は、100V ~ 500Vの範囲である、方法。

【0066】

(16) 実施態様(14)に記載の方法において、
前記第1の時間は、1分 ~ 20分の範囲である、方法。

40

(17) 実施態様(13)に記載の方法において、
前記電圧は、第2の時間の間加えられる第2の低電圧を含む、方法。

(18) 実施態様(17)に記載の方法において、
前記低電圧は、10V ~ 100Vの範囲である、方法。

(19) 実施態様(17)に記載の方法において、
前記第2の時間は、1時間 ~ 5時間の範囲である、方法。

(20) 実施態様(10)に記載の方法において、
前記不活性ガスは、Ar、Kr、およびXeを含む群から選択される、方法。

【0067】

(21) 実施態様(10)に記載の方法において、

50

前記電圧は、 $1\text{ }\mu\text{m}/\text{時間} \sim 5\text{ }\mu\text{m}/\text{時間}$ の堆積速度を生み出す、方法。

(22)実施態様(10)に記載の方法において、

前記Ta層は、多孔質である、方法。

(23)実施態様(22)に記載の方法において、

時間とともに溶出しうる材料を前記Ta層の孔に導入するステップ、
をさらに含む、方法。

(24)医療装置において、

(a)外層を有する本体と、

(b)前記外層の少なくとも一部分に設けられた放射線不透過性コーティングと、
を含み、

10

前記コーティングが、物理蒸着法を用いて、概ね斜めのコーティング束または低エネルギーのコーティング束のうち一方によって施される、
医療装置。

(25)医療装置において、

(a)少なくとも部分的に放射線透過性材料を含む本体と、

(b)前記本体の少なくとも一部に設けられたTaコーティングと、
を含み、

前記Taコーティングが、許容できない剥落が起こることなく、前記医療装置の使用中に生じる歪みに耐えることができ、

前記Taコーティングが、概ね斜めのコーティング束または低エネルギーのコーティング束のうち一方によって前記本体に施される、
医療装置。

20

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図1】従来技術のステントを例示する図である。

【図2】ステントを取り囲んでいるTaターゲットの平面図である。

【図3】図2のステントを取り囲んでいるTaターゲットの側断面図である。

【図4】ステントのストラット12に設けられたTaのコンフォーマルコーティングの断面図である。

【図5】本発明に従って形成されたTaコーティングの波長に対する反射率を示すグラフである。

30

【図6】本発明に従って形成されたTaコーティングのX線回折パターンを示すグラフである。

【図7】ステントの上にプレートが配置された、図3の位置Cにあるステントを取り囲んでいるターゲットの側断面図である。

【図8】ステントを取り囲んでいるTaターゲットの平面図である。

【図9】図8のステントを取り囲んでいるTaターゲットの側断面図である。

【図10】大きな入射角で平面ターゲットの近傍に配置されたステントの側立面図である。

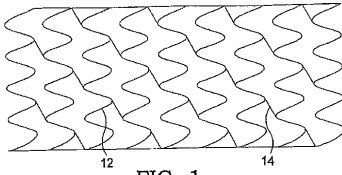
【図11】磨きステンレス鋼の表面に施されたTaコーティングの表面の走査電子顕微鏡写真である。

40

【図12】本発明の別の好適な実施形態に従って形成され、磨きニチノール基板に施されたTaコーティングの原子力顕微鏡写真である。

【図13】本発明の別の好適な実施形態に従って形成されたコーティングのX線回折パターンを示すグラフである。

【図 1】

FIG. 1.
PRIOR ART

【図 2】

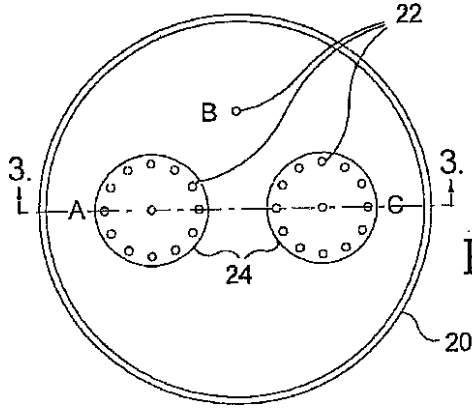


FIG. 2.

【図 3】

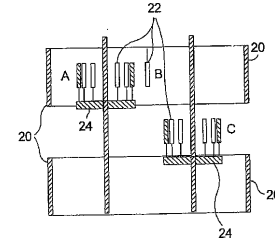


FIG. 3.

【図 4】

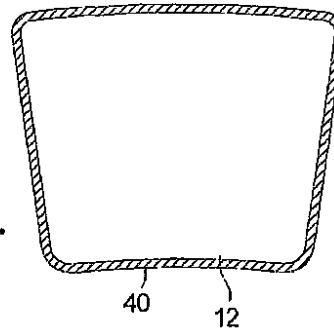
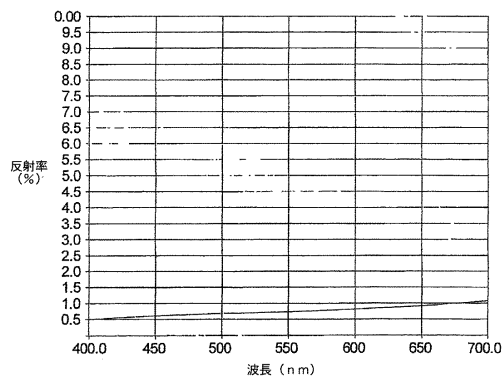
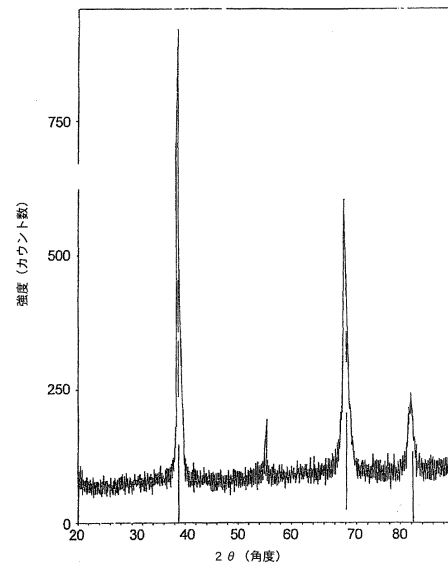


FIG. 4.

【図 5】



【図 6】



【図 7】

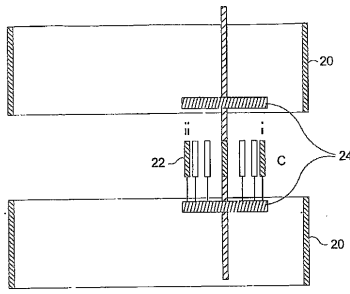


FIG. 7.

【図 8】

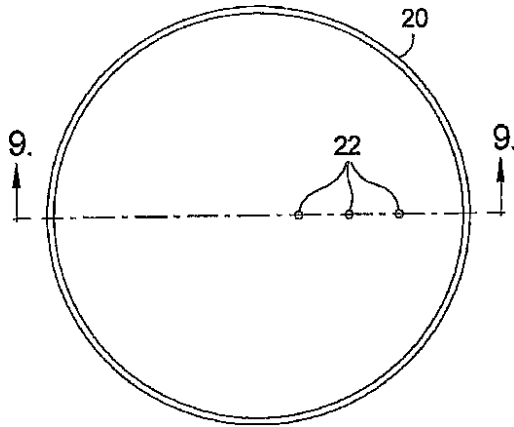


FIG. 8.

【図 10】

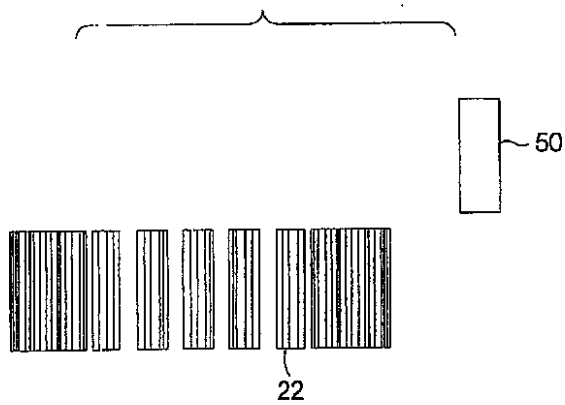


FIG. 10.

【図 9】

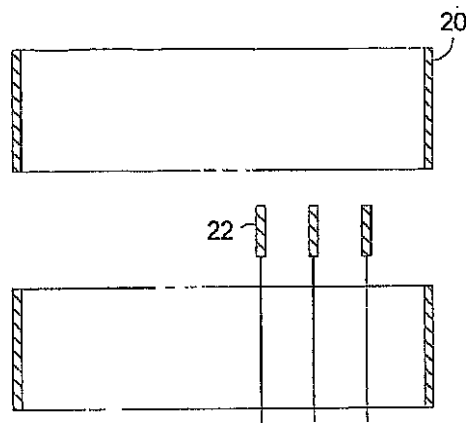


FIG. 9.

【図 11】

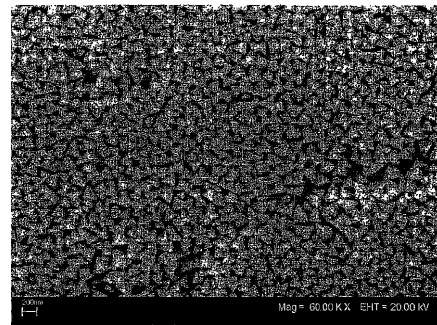


FIG. 11.

【図 12】

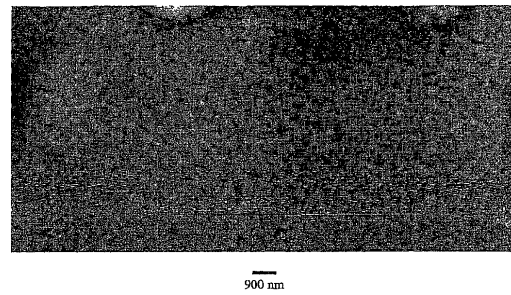
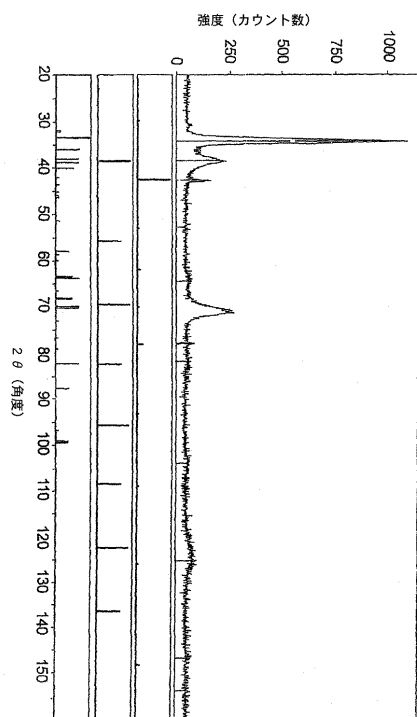


FIG. 12.

【☒ 13】

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 11/087,909

(32)優先日 平成17年3月23日(2005.3.23)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 グロッカー・デイビッド・エイ

アメリカ合衆国、14586 ニューヨーク州、ウェスト・ヘンリエッタ、ラッシュ・ヘンリエッタ・タウンライン・ロード 791

(72)発明者 ロマック・マーク・エム

アメリカ合衆国、14559 ニューヨーク州、スペンスポート、リッジ・メドウズ・ドライブ 78

審査官 土田 嘉一

(56)参考文献 国際公開第01/055473(WO, A1)

米国特許第05607463(US, A)

米国特許出願公開第2002/0144903(US, A1)

国際公開第01/087371(WO, A2)

特開2003-013212(JP, A)

特開平06-017248(JP, A)

Dean W. Matson et al, Properties of thick sputtered Ta used for protective gun tube coatings, Surface and Coatings Technology, 2001年, vol. 146-147, p. 344-350

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61M 25/00

A61F 2/82

A61L 31/00