

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-515534

(P2008-515534A)

(43) 公表日 平成20年5月15日 (2008.5.15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>A 6 1 M 25/00</b> (2006.01)	A 6 1 M 25/00 3 0 4	4 C 0 6 1
<b>A 6 1 B 1/00</b> (2006.01)	A 6 1 B 1/00 3 0 0 A	4 C 0 8 1
<b>A 6 1 L 29/00</b> (2006.01)	A 6 1 L 29/00	4 C 1 6 7
<b>A 6 1 L 31/00</b> (2006.01)	A 6 1 L 29/00 W	
	A 6 1 L 31/00 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)		

(21) 出願番号 特願2007-535672 (P2007-535672)  
 (86) (22) 出願日 平成17年8月8日 (2005.8.8)  
 (85) 翻訳文提出日 平成19年3月22日 (2007.3.22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/028284  
 (87) 国際公開番号 W02006/041558  
 (87) 国際公開日 平成18年4月20日 (2006.4.20)  
 (31) 優先権主張番号 10/961,666  
 (32) 優先日 平成16年10月8日 (2004.10.8)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

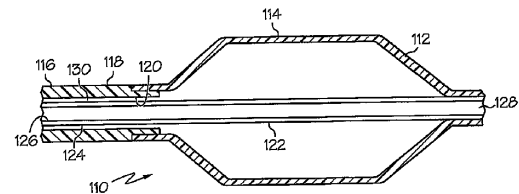
(71) 出願人 500332814  
 ボストン サイエントフィック リミテッド  
 バルバドス国 クライスト チャーチ ヘイスティングス シーストン ハウス ピー. オー. ボックス 1317  
 (74) 代理人 100068755  
 弁理士 恩田 博宣  
 (74) 代理人 100105957  
 弁理士 恩田 誠  
 (72) 発明者 バークマイヤー、ロバート  
 アメリカ合衆国 55447 ミネソタ州  
 プリマス ガーランド レーン ノース  
 2740

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド状炭素で被覆された医療用装置

## (57) 【要約】

ダイヤモンド状炭素 (DLC) 被覆で被覆された摺動面若しくは剥離面 114、118、120、126 を有する医療用装置 110。被覆は摺動抵抗又は剥離抵抗を低減する。被覆された基質 112、116、122、128 はポリマー性であり得る。被覆はアセチレンのような炭化水素ガスのコールドプラズマから適用され得る。プラズマは内面、外面或いはそれらの両方に被覆部を蒸着するために発生され得る。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

摺動面を有する医療用装置であって、前記摺動面がダイヤモンド状炭素（DLC）被覆で改質されている、医療用装置。

## 【請求項 2】

前記 DLC 被覆がポリマー材料の基質上に形成される、請求項 1 に記載の医療用装置。

## 【請求項 3】

前記 DLC 被覆の厚みが約 10 乃至約 10000 である、請求項 1 に記載の医療用装置。

## 【請求項 4】

前記 DLC 被覆の厚みが約 50 乃至約 5000 である、請求項 3 に記載の医療用装置。

## 【請求項 5】

前記 DLC 被覆が約 10 % 以上の割合の  $sp^3$  炭素 - 炭素結合を有する、請求項 1 に記載の医療用装置。

## 【請求項 6】

前記装置が外面を有する管状ポリマー部を含み、かつ前記 DLC で被覆された摺動面が前記外面の少なくとも一部を含む、請求項 1 に記載の医療用装置。

## 【請求項 7】

前記装置が内側内腔面を有する管状ポリマー部を含み、かつ前記 DLC で被覆された摺動面が前記内側内腔面の少なくとも一部を含む、請求項 1 に記載の医療用装置。

## 【請求項 8】

前記装置は、カテーテル、バルーン、ステント留置装置、内視鏡及びガイドワイヤからなる群より選択される、請求項 1 に記載の医療用装置。

## 【請求項 9】

ダイヤモンド状炭素（DLC）の被覆を含む表面を有することを特徴とする、医療用カテーテル、バルーン、ステント留置装置、内視鏡、又はガイドワイヤ。

## 【請求項 10】

血管アクセス又は血管手術のための医療用装置であって、前記装置はダイヤモンド状ハードコート（DLC）で被覆された管状ポリマー部を含む、医療用装置。

## 【請求項 11】

低摺動抵抗を備えた医療用装置摺動面を提供するための方法であって、前記方法は、前記摺動面をダイヤモンド状炭素（DLC）で被覆する工程を含む、方法。

## 【請求項 12】

前記摺動面はプラズマ蒸着工程により DLC で被覆される、請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 13】

前記 DLC 被覆は、約 10 乃至約 10000 の被覆厚に蒸着される、請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 14】

前記 DLC 被覆は、約 50 乃至約 5000 の被覆厚に蒸着される、請求項 13 に記載の方法。

## 【請求項 15】

前記 DLC 被覆は、約 10 % 以上の割合の  $sp^3$  炭素 - 炭素結合を提供するように蒸着される、請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 16】

前記  $sp^3$  炭素 - 炭素結合において、その割合は 15 % を超える、請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 17】

前記  $sp^3$  炭素 - 炭素結合において、その割合は約 30 % 乃至約 70 % である、請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 18】

10

20

30

40

50

前記 D L C は、アセチレン、メタン、エタン、ブタン及びシクロヘキサンからなる群の少なくとも一つを含むプラズマから蒸着される、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 19】

前記摺動面は、前記 D L C を同摺動面に形成するために、前記装置の表面と反応するプラズマにて処理される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 20】

ポリマー性医療用装置の基質表面を処理するための方法であって、

(a) 前記ポリマー性医療用装置の基質を反応チャンバに封入する工程であって、被覆されるべき面を同反応チャンバの環境にさらした状態にて封入する工程と、

(b) 前記反応チャンバを基本レベルまで真空にする工程と、

(c) 前記炭化水素 D L C 蒸着ガスを前記反応チャンバに供給するとともに同反応チャンバ内における選択された炭化水素 D L C 蒸着炭化水素ガス圧を確立する工程と、

(d) 前記チャンバ内の前記ガスにコールドプラズマを点火させて、前記基質表面に D L C の層を形成するのに十分な選択された時間にわたり同基質表面をプラズマにさらす工程と、

からなる方法。

【請求項 21】

前記炭化水素 D L C 蒸着ガスは、アセチレン、メタン、エタン、ブタン、シクロヘキサン及びそれらの混合物からなる群より選択される一つを含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記チャンバ内の前記ガスにプラズマを点火させる工程は、前記反応チャンバの前記ガスへの誘導結合又は静電結合 R F 電力源により実施される、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 23】

医療用装置であって、前記医療用装置の通常の使用時において別の装置との接触から剥離される必要のある表面を有する医療用装置において、

前記表面の少なくとも一つは、同表面にダイヤモンド状炭素 (D L C) の被覆を有する、医療用装置。

【請求項 24】

前記表面は、ステントとステント保護装置との間の界面を画定する、請求項 23 に記載の医療用装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ダイヤモンド状炭素 (D L C) で被覆された摺動面を有するカテーテル等のような医療用装置に関する。

【背景技術】

【0002】

多くの医療用装置は、通常の使用において、摺動動作を受ける表面を有する。摺動動作は、身体の管腔内をワイヤ伝いに、或いはその他の装置の内腔内に、カテーテル、内視鏡等が展開されることを含む。摺動抵抗は、基質材料の生来の特性、例えば表面粗さのような同基質間の界面における特殊な特性、或いはその他の材料、特に血液、水、生理食塩水、潤滑剤等のような液体との表面における相互作用に起因する。

【0003】

摺動抵抗を低減するために、ある種の親水性或いは疎水性潤滑材料でバルーンカテーテルのような装置の一部を被覆することは周知である。しかしながら、そのような材料は、多くの場合、使用時における耐久性に乏しく、壁の強度若しくは弾性というような最適な性能特性を犠牲にして装置の壁の全体の厚みのかなりの部分を潤滑特性に充てるように提供するので、完全に満足のゆくものではなかった。

【0004】

ダイヤモンド状炭素 (D L C) は炭素プラズマから蒸着される炭素の一形態である。D

10

20

30

40

50

ＤＬＣ炭素被覆を種々の基質に蒸着するための装置及び方法は周知である。

バーサミ（Veeramy）らによる特許文献１は、磁気記録材料膜に適用されるＤＬＣ被覆を開示している。

【０００５】

ＤＬＣ及びフルオロ－アルキルシラン層を含む疎水性被覆系を含む基質は、バーサミらによる特許文献２に記載されている。

イワムラ（Iwamura）による特許文献３は、低硬度炭素層上へのＤＬＣ層を含む耐摩耗性多層被覆膜を記載している。同文献の基質に関して、下層の基質は金属合金、セラミック（ガラスを含む）、シリコン及び樹脂材料であり得る。

【０００６】

デイビッド（David）らによる特許文献４は、炭素と共にシリコン及び酸素を組み込んだダイヤモンド状ガラスフィルムを記載している。同実施例にて使用される基質は、シリコンウェハ、石英スライド、アクリレートで被覆された光ファイバー、ポリエチレン熱収縮膜、ポリ（メチルメタクリレート）の通路を備えたプレート及びキャピラリー及びポリ（ビシクロペンタジエン）キャピラリーを含む。

【０００７】

カークパトリック（Kirkpatrick）の特許文献５は、基板を炭素イオンピーク中にて予め加工することによって、同基板へのＤＬＣの接着性を高めるための方法及び装置を記載している。

【０００８】

基板をプラズマ環境中にさらすための種々の装置及び技術は、ウィスコンシンアルムニリサーチファンデーション（Wisconsin Alumni Research Foundation）に譲渡された、特許文献６乃至１１に記載されている。

【０００９】

医療用装置の領域において、人工関節の座面及び関節面への被覆は、デアナリー（Dearnaley）らの特許文献１２及びポープ（Pope）らの特許文献１３に記載されている。被覆部はダイヤモンド状炭素である。

【００１０】

内層若しくは外層に被覆を有し、かつ同被覆内若しくは同被覆の下側にセンサが組み込まれた移植可能な医療用装置が、マルチネス（Martinez）による特許文献１４に記載されている。移植可能な装置は、幾らかの不確定な構造及び材料の被覆された薬物送達カテーテルを含む薬物送達装置であり得る。被覆はダイヤモンド或いはダイヤモンド状材料であり得る。

【００１１】

シュワルツ（Schwartz）らによる特許文献１５は、被覆工程時に医療用装置を保護するのに有用な装置を開示している。同医療用装置に適用される被覆は、ＤＬＣのようなイオン化蒸着材料を含む。

【００１２】

ＤＬＣで被覆されたステントは、デシェールダー（DeScheerder）らによる特許文献１６に記載されている。

医療用装置の摺動面をＤＬＣで改質すること、或いはそのような改質により摺動抵抗を低減することは、これまでに提案されていない。ＤＬＣ被覆を備えた医療用カテーテル、バルーン、ステント留置構造体又はガイドワイヤを形成することは、これまでに提案されていない。

【特許文献１】米国特許第５８５８４７７号明細書

【特許文献２】米国特許第６５３１１８２号明細書

【特許文献３】米国特許第６５６２４４５号明細書

【特許文献４】米国特許第６６９６１５７号明細書

【特許文献５】米国特許第６６６０３４０号明細書

【特許文献６】米国特許第５７０５２３３号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献 7】米国特許第 5 6 0 4 0 3 8 号明細書  
【特許文献 8】米国特許第 5 9 0 8 5 3 9 号明細書  
【特許文献 9】米国特許第 6 0 5 4 0 1 8 号明細書  
【特許文献 10】米国特許第 6 0 8 2 2 9 2 号明細書  
【特許文献 11】米国特許第 6 0 9 6 5 6 4 号明細書  
【特許文献 12】米国特許第 5 5 9 3 7 1 9 号明細書  
【特許文献 13】米国特許第 6 7 0 9 4 6 3 号明細書  
【特許文献 14】米国特許第 6 5 9 2 5 1 9 号明細書  
【特許文献 15】米国特許第 6 6 0 7 5 9 8 号明細書  
【特許文献 16】米国特許第 6 5 7 2 6 5 1 B 1 号明細書

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、上記した懸案を鑑みてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

一態様において、本発明は、摺動抵抗を低減するために、ダイヤモンド状(DLC)被覆で改質された摺動面を有する医療用装置に関する。被覆は摺動条件下において良好な耐久性を有すると同時に材料の摩擦抵抗を低減し、それらの利点はいずれも、装置の寸法、或いは被覆材料の引張り強度、可撓性若しくは膨張特性に実質的な影響を与えることなく得られる。特定の実施形態において、装置の摺動面が与えられる部分はポリマー材料から形成される。

20

【0015】

別の態様において、本発明は、DLCの被覆で改質された表面を有する、医療用カテーテル、バルーン、ステント留置構造体又はガイドワイヤに関する。

別の態様において、本発明は剥離面を有する医療用装置に関し、同剥離面の少なくとも一つはDLCで被覆されている。

【0016】

本発明の更なる態様は方法に関する。特定の実施形態において、DLC被覆はカテーテルのような管状の血管外科装置の摺動面に少なくとも適用される。被覆は、カテーテルの外周全体、或いは、基端側シャフト部、先端側シャフト部、パターン領域、バルーン外周、内面及び外周のようなその特定の部分、又はそれらの二つ以上の組み合わせに設けられ得る。

30

【0017】

摺動面はまた、ガイドワイヤが貫通する、或いはその他の装置が送達される内腔であり得る。より特定の実施形態において、バルーンカテーテルは、ガイドワイヤ内腔であって、その内面の少なくとも一部がDLCで被覆されている内腔を含むものが提供されている。

【0018】

本発明のこれらの態様及びその他の態様は、本明細書において、以下により詳細に記載されている。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本願のその他の箇所にて記載されている米国特許を含む全ての刊行物は、本明細書において、その全体が参照により表現的に組み込まれている。本願のその他の箇所に記載されている任意の同時に継続する特許出願もまた、本明細書において、その全体が参照により表現的に組み込まれている。

【0020】

本発明は、医療用装置の表面改質に関し、同医療用装置はポリマー組成物から少なくとも部分的に形成されており、同ポリマー組成物の表面を改質するためにガス状DLC-蒸

50

着プラズマが使用されている。

【0021】

表面改質工程は、それらに限定されるものではないが、ガイドカテーテル及び血管形成術用カテーテルを含む血管用カテーテル、泌尿器科的処置に使用するための、胆管に使用するための、神経学的処置に使用するための、生殖器官に使用するための、及びステントのような医療用装置の送達に使用するためのようなその他の装置を含む種々の医療用装置に有用である。

【0022】

本発明に従う表面改質工程を使用して、医療用装置の表面は、摺動抵抗を低減するため、並びに装置表面の耐久性を増大させるために改質される一方で、基質のバルク特性は実質的には変更されることはない。被覆部は、基質の内側面又は外側面にあり得る。特定の実施形態において、被覆されるべき表面はポリマー性であり得る。その他のものにおいては、金属又はセラミックであり得る。

10

【0023】

本発明の適用は、耐久性の低摺動摩擦面を必要とする任意の管状又はワイヤ状表面、特に装置の厚みの寸法を最小限にする必要のある表面に見られる。被覆部は外面又は内側の管状面であり得、かつ同被覆部は、連続的又は不連続的であり得る。

【0024】

任意の医療用装置の摺動面は本明細書に記載されている技術を使用して改質され得る。本発明はカテーテルアセンブリにおいて特に有用である。カテーテルアセンブリは広範囲の処置において使用され、例えば、血管（冠状血管を含む）、胆管、神経系、尿路、生殖器官等の処置、並びにガイドカテーテル及びステント送達系のような医療用装置の送達系に対して使用される。非限定的な例により、本発明はカテーテルシャフトの内面若しくは外面並びにバルーンのそのような表面を改質するために使用され得る。ステントスリーブ又はその他のステント保護構造体もまたDLC被覆が有利に提供されている。ガイドワイヤもまた、カテーテルがワイヤ伝いに前進される際の体内における摺動摩擦を低減し、かつ内腔の摩擦を低減するために、DLCで有利に被覆され得る。

20

【0025】

DLC被覆はまた、別の表面との接触から剥離される必要のある表面に有利に使用され得る。幾らかのステント保護構造体はそのような様式にて作用する。DLC被覆はそのような表面の界面における接着を低減することができる。

30

【0026】

特にポリマー材料と共に使用する場合、加熱による深刻な損傷を受けないようにコールドプラズマ技術が使用される。コールドプラズマ処理において、プラズマの温度は比較的低く、例えば、約10乃至約120であり、20乃至60が適切である。処理は真空中にて実施され、改質されるべき基質の表面が、適切には真空チャンバの内部である真空中に配置される。真空の強度は、プラズマ被覆を起こすことが可能であるのに十分であるのならば、制限されるものではない。幾らかの実施形態において、真空は0.005トル（0.667Pa）以下の圧力である。しかしながら、大気中の圧力及び温度若しくはその付近の圧力及び温度にてDLC蒸着又は反応プラズマを発生させ、押出機及び冷却タンクの下流側であるが、巻取り又は切断ステーションにて材料が回収される前に押出ラインにて例えば連続被覆動作の可能性を残す。

40

【0027】

例示的な工程において、DLC改質ガスは改質されるべき表面が配置される真空チャンバ内に制御された速度にて導入されるか或いは、基質表面に通過させられる。DLC改質ガスは任意のガス又はガスの混合物であり、炭素蒸着プラズマを形成するか、或いは基質表面にダイヤモンド状被覆を残すために同基質表面と反応する。プラズマを形成するために、外部アンテナを介して高周波信号が適用される。使用される特定のDLC改質ガスに応じて、適切な周波数が選択され得ることは当業者には明らかであろう。一般的に、10kHz乃至10MHzのオーダーの周波数が本発明において有用であるが、表面を改質す

50

るために使用される物質に応じて、それよりも低い又は高い周波数も使用され得る。RF信号の出力は、プラズマを点火して被覆を促進するのに十分である限り、制限を受けることはない。50乃至100Wの出力が使用され得る。プラズマはチャンバ内にて点火され、予め選択された出力設定にて選択された時間の間維持される。処理が完了すると、プラズマを消滅させるためにラジオ周波数のスイッチが消される。次にチャンバが洗い流され、生成物が回収される。処置の結果、DLCの薄層が改質面に付着される。層の厚みは約10乃至10000であり、例えば50乃至5000であり得る。

#### 【0028】

本発明の幾らかの実施形態において、DLCの表面改質は、一回以上繰り返され得る。一連の連続した蒸着工程は、基質表面に良好に接着され、かつ均一に被覆されたDLC被覆を提供することを助ける。

10

#### 【0029】

種々のプラズマ処理技術及びプラズマ発生源がDLC表面改質に利用可能であり、それらは、マイクロ波、電子サイクロトロン共鳴(ECR)、ECRと一体的なマイクロ波、直流電流(DC)、RF-グロー放電、誘導結合プラズマ又はヘリコン波発生器等を含む。特許文献1及び特許文献2は、本明細書に記載されているように、医療用装置にDLCを蒸着するように適合されたシステムの特定の実施例を提供する。

#### 【0030】

典型的なプラズマ加工システムは、一般的には、圧力を変更可能な反応チャンバ、電力供給源、電極システム、ガス供給システム及び真空システムを含み得る。

20

ガスは反応域を通過し、その反応域内をラジオ周波数の励起、マイクロ波の励起、電極等にさらす。使用されるタイプに関わらず、放電、即ち、グロー放電、コロナ放電、アーク放電等は、所望の炭素原子プラズマを形成するために十分に高エネルギーに維持される。ポリマー基質に対して、コールドプラズマ工程は、同ポリマー基質が高温による損傷を受ける可能性のあることから望ましいものである。

#### 【0031】

本明細書において使用されているRFグロー放電システムの一形態が特許文献11の図1に示されており、本明細書において図1として再び記載されている。同特許の第5欄、第24乃至67行には以下の記述がある。

#### 【0032】

30

「本発明に従って使用され得るコールドプラズマ反応器システムの一例が図1の符号20にて概略的に示されている。反応器システム20はガス混合反応器チャンバ21を含み、同チャンバ21は上側電極22と下側電極23とを包囲しており、両電極22、23の間にてプラズマ反応領域24が確立されている。電気絶縁ディスク26がガス混合チャンバ21の壁部と上側電極22との間に取り付けられる。ラジオ周波数の電力供給源27が線28にて上側電極22と接続される一方、下側電極23はガス混合チャンバ21の壁部と同様に接地されている。高容量の機械的真空ポンプ30が管31によりチャンバ21の内部に連結されており、チャンバを選択的に真空にする(液体窒素トラップ32が濃縮物を捕捉するために使用され得る)。更なる高真空の機械的真空ポンプ33が別の液体窒素トラップ34を介して(プラズマ生成分子混合物を回収するために)チャンバ21の内部に連結され得る。電気ヒータ35がワイヤ36に接続され、チャンバの内部を選択的に加熱する。反応ガスリザーバ37及びモノマーリザーバ38が管40により制御弁39を介してチャンバ21の内部に連結され、反応ガス若しくはモノマーの真空チャンバ内への選択的な導入を可能にする。」

40

「使用時において、密封可能なドア(図1においては図示されていない)が開けられて、図1の符号42にて示される基質材料が下側電極23上に挿入されるとともに同下側電極23にて支持される(よって、接地される)。次に、ドアは閉じられるとともにシールされ、かつ高容量真空ポンプ30がチャンバ内の空気を迅速に排出するために操作される。次に、より低い容量の、低圧真空ポンプ33を使用して、チャンバの内部を所望の真空ベースレベルまで減圧する。その真空レベルに達したら、弁39を操作して、リザーバ3

50

7 から反応チャンバへと  $O_2$  反応ガスを制御した流速にて選択的に導入し、選択されたガス圧に到達させ、かつ RF 電力供給源 27 が作動され、上側電極 22 と下側電極 23 との間に静電結合が提供され、両電極間にてガスが点火され、かつ両電極間の領域 24 にプラズマが維持される。プラズマは、選択した期間の間、反応器 37 からのガスの導入により決定される所望の圧力レベルに維持され、圧力ゲージ 43 が圧力を測定し、かつそれを制御するために使用される。」

無論、本発明に従って、基質上の DLC 改質面は、特許文献 11 に記載されている  $O_2$  反応ガスの代わりに使用される。

#### 【0033】

本発明の幾らかの実施形態に従って、処理されるべき基質は図 1 の装置の領域 24 に配置され、DLC 蒸着ガスのコールドプラズマ表面処理にさらされ、ダイヤモンド状炭素表面を形成する。基質、電極、或いはそれらの両方が回転可能であり得るか、そうでなければ、DLC 蒸着プラズマで被覆される基質面の均一な露出を容易にする様式にて移動可能である。

#### 【0034】

図 2 は、管状若しくはワイヤ状の基質上への連続的若しくは半連続的な蒸着に適した反応チャンバ 45 の別の実施形態を示す。反応チャンバ 45 は上側電極 46 及び下側電極 47 をそれぞれ備え、図 1 の電極と同様の様式にて RF 源によりバイアス印加 (biased) され得る。カテーテルチューブ若しくはガイドワイヤのような管状若しくはワイヤ状基質 48 は、処理工程時、電極間の間隙 52 を通過して、リール 49 からリール 50 まで適切な動力源にて移動される。DLC 改質ガスはポート 53 及び 54 を介して、反応器へ供給され、かつ反応器から除去される。少なくとも幾らかの実施形態において、チャンバは、同チャンバを介するガスの流れが、同チャンバを介する基質 48 の移動と反対方向となるように構成される。

#### 【0035】

反応チャンバ 45 は、室温又は室温付近、例えば 10 乃至 50 の温度にて、真空下にて適切に操作される。チャンバ 45 はより大きな反応器ハウジング (図示しない) 内に封入され得、同ハウジングは、周囲圧力未満にてリール 49 及び 50 を包囲する。

#### 【0036】

DLC 改質ガスが反応チャンバ 45 内に流入されるとともに RF 源が活性化されると、プラズマが間隙内に生成され、DLC が基質上に形成され得る。

図 3 はプラズマ反応器に備えられ得る電極の代替的な配置を示す。この場合、管状の、又はワイヤ状の基質 60 は、一連の交互に並んだ円筒状電極 62, 64 の中央開口部を貫通する。電極 62 は、RF 源 (図示しない) により電極 64 に対してバイアス印加されている。

#### 【0037】

図 4 は、反応チャンバの更なる変更例を示す。チャンバ 70 は、上側及び下側電極 72, 74 をそれぞれ備えており、同電極は図 1 に示されるように適切に電力が供給され、かつ絶縁されている。ガスがポート 76, 78 の一方に流入し、他方から流出する。モータ 82 及び軸受構造体 83 にて基質 84 を回転させることができる。図 4 の特定の場合において、基質 84 は一連のバルーンであり、同バルーンの全てが単一のパリソンからブローされている。そのようなバルーンは、プラズマ処理後、パリソンを切断することにより適切に分けられる。代替的に、別々のバルーンが互いに連結され、複数個の単一バルーンが同時に処置され得る。DLC 改質ガスは、基質及び電極間の間隙 84 に流入され得るか、若しくは内部基質容量 88 内に流入されるか、又はそれらの両方である。DLC 改質ガスは間隙 84 内に流入されるとともに不活性ガスが容量 88 内に流入されるか、又はその逆である。異なるプラズマガスを基質の外側及び内側に流すこともできる。

#### 【0038】

図 5 において、外面 114 を有するバルーン 112 を含むバルーンカテーテル 110 の先端領域が示されている。カテーテル 110 はまた、外面 118 及び内面 120 をそれぞれ

10

20

30

40

50

れ有する外側シャフト 1 1 6 と、外面 1 2 4 及び内面 1 2 6 をそれぞれ有する内側シャフト 1 2 2 とを含む。内側シャフトはガイドワイヤ内腔 1 2 8 を画定する。内側シャフトと外側シャフトとの間の空間は膨張内腔 1 3 0 を画定する。バルーン 1 1 2 は、その基端が外側シャフト 1 1 6 と、その先端側が内側シャフト 1 2 2 と、結合されている。

【 0 0 3 9 】

カテーテル 1 1 0 の摺動面は内側シャフト 1 2 2 の内面 1 2 6 と、外側シャフト 1 1 6 の外面 1 1 8 と、バルーンの外面 1 1 4 とを少なくとも含む。内面 1 2 6 は展開時にはガイドワイヤ伝いに摺動する。外側シャフトの面 1 1 8 及びバルーンの外面 1 1 4 の一部は、展開時及び除去時に体腔内を摺動する。幾らかの場合において、内側及び外側シャフトは互いに対して移動可能なように形成されており、それにより内側シャフトの面 1 2 6 が外側シャフトの面 1 2 0 に対して摺動する。

10

【 0 0 4 0 】

内面の被覆を容易にするために、プラズマ発生ガスは基質を貫通するように、そして同様に基質の周囲に供給される。本発明の幾らかの実施形態において、管状基質が提供され、かつプラズマ発生ガスが同装置の内部のみを通過するように供給され、同装置の外側の周囲には供給されず、それによりプラズマは管の外側には生成しない。その他の実施形態において、装置の内部がシールされ、又は装置の内部にはプラズマを発生しない中和ガスが別に供給される一方で、プラズマ発生ガスは基質の外側の周囲に供給される。そのような場合、被覆は装置の外面上のみに提供される。更に別の変更例において、異なるプラズマ発生ガスが装置の内側と、外側とに供給され得る。例えば、DLC 生成プラズマは装置の内部に供給され、かつフッ素化ガス又は酸化ガスが基質の外側の周囲に供給され得る。そのような場合、異なる被覆が同時に提供され得る。

20

【 0 0 4 1 】

DLC による表面改質は、被覆されていないポリマー、又は同表面に金属材料が蒸着されているものと比較して、接触接着性が低く、よって摺動抵抗性が低い表面を形成することができると考えられる。DLC は非常に薄く、よって、同 DLC が蒸着されるポリマー材料のバルク特性に殆ど、若しくは全く変化を与えない。好ましくは、DLC は 1 0 乃至 1 0 , 0 0 0 オングストロームの層として生成される。

【 0 0 4 2 】

DLC 改質ガスは、任意のガス、若しくはガスの混合物であり、プラズマから DLC を蒸着し、基質表面と反応して同基質上に DLC を形成する。炭化水素ガスが典型的には使用される。アセチレン、メタン、エタン及びブタン、シクロヘキサン、及びそれらの混合物が一例である。アセチレンが好ましい。その他の炭化水素ガスも幾らかの環境においては有用であり得る。幾らかの実施形態において、DLC 改質ガスはアセチレン及び水素の混合物である。幾らかの実施形態において、表面反応により DLC を生成するために、 $SF_6$ 、 $SF_5$  又は  $SF_4$  のようなガスを使用することができる。

30

【 0 0 4 3 】

DLC は、 $sp^3$  炭素 - 炭素結合の存在により特徴付けられ、表面上におけるそのような結合の割合は形成される DLC の程度の指標となる。幾らかの実施形態において、 $sp^3$  炭素 - 炭素結合の割合は 1 0 % より大きく、適切には 1 5 % より大きく、例えば、約 3 0 % 乃至約 7 0 %、或いはそれ以上である。

40

【 0 0 4 4 】

その他のガスも本発明に従うプラズマ工程において使用され得る。例えば、希ガスの存在は、同希ガスの利用可能な準安定エネルギーにより特殊な反応を促進し、よって、好ましい化学種を生ずるとともに基質表面に結合状態を生ずる。ガスはまた、例えば単に希釈剤としても使用可能であり、例えば、所望のチャンバ圧における炭化水素ガスからの DLC の蒸着を最適化する。ガスはまた、処理サイクル又は工程の間のチャンバのパーージにも適切に使用される。そのような用途に適するガスの例としては、アルゴン (Ar)、水素 ( $H_2$ )、窒素 ( $N_2$ ) 等が挙げられるが、それらに限定されるものではない。

【 0 0 4 5 】

50

本発明に従う工程を使用して、ポリマー基質表面は窒素 ( $N_2$ )、水素 ( $H_2$ ) 又はアルゴン ( $Ar$ ) 及び炭素源を含むガスのようなガスを有するガス状プラズマにさらされ、それによりこの工程により、炭素原子が、DLCの形態にて分子レベルにてポリマー表面に結合されるようになる。

【0046】

幾らかの実施形態において、DLC被覆の蒸着を行う前に、基質の表面を、例えば  $Ar/O_2$  混合物からの酸素プラズマ或いは  $Ar/H_2$  混合物からの水素プラズマで処理することが望ましい。

【0047】

本発明に従う工程は、エラストマー系及び非エラストマー系のポリマー材料を被覆するために使用され得る。ポリエチレン又はポリプロピレンから形成されるものを含むポリオレフィン表面のような比較的不活性のポリマー表面でさえも本発明の方法を使用して改質され得る。

【0048】

本明細書において使用するのに適したポリマー材料の例としては、シリコン樹脂、フェノール樹脂、ポリオレフィン、ポリビニル、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリエーテル、ナイロンを含むポリアミド、ポリスルホン、セルロース系材料、ポリスチレン、ポリイソブチレン、ポリブテン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエポキシド、ポリアクリロニトリル (PAN)、ブロックコポリマー等、それらのコポリマー及び混合物、並びに本明細書に特定して記載されていないその他の広範囲にわたるポリマー材料を含むが、それらに限定されるものではない。本明細書において使用されているように、「コポリマー」なる用語は、二つ以上のモノマーを使用して形成された任意のポリマーを参照するために使用されており、ターポリマー等も含む。

【0049】

適切なポリオレフィンの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン並びにそのコポリマーを含む。

適切なポリエステルコポリマーの例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等を含むが、それらに限定されるものではない。

【0050】

ポリアミド材料の例としては、ナイロン6、ナイロン6/6、ナイロン6/12、ナイロン9/12、ナイロン6/10、ナイロン10、ナイロン11、ナイロン12等を含む。

【0051】

ポリエーテルコポリマーの例としては、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) を含む。

適切なスチレンブロックコポリマーの例としては、非限定的ではあるが、スチレン-イソブレン-スチレン (SIS)、スチレン-ブタジエン-スチレン (SBS)、スチレン-エチレン/プロピレン-スチレン (SEPS)、スチレン-イソブチレン-スチレン (SIBS)、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン (SEBS) 等を含むスチレン末端ブロックを有するスチレンブロックコポリマーを含むが、それらに限定されるものではない。

【0052】

適切なポリアミドブロックコポリマーの例としては、例えば、ポリエーテル-ブロック-アミドを含む。ポリエステルブロックコポリマーの例としては、ポリエステル-ブロック-エステルコポリマー、ポリエステル-ブロック-エーテルコポリマー等を含むが、それらに限定されるものではない。ポリエステル及びポリアミドブロックコポリマーエラストマー及びそれらのバルーン材料としての使用はまた、同一出願人による米国特許第6406457号、第6171278号、第6146356号、第5951941号、第5830182号、第5556383号、第5112900号の各明細書に記載されている。

【0053】

10

20

30

40

50

医療用バルーンを形成するのに特に適したポリマー材料の例としては、ポリエステル及びそのコポリマー、ポリアミド及びそのコポリマー、ペンシルバニア州フィラデルフィアに所在のアトフィナケミカルズ (A t o f i n a C h e m i c a l s) 社から入手可能な P E B A X (登録商標) の商品名にて市販されているようなポリアミドブロックコポリマー、ポリエステルブロックコポリマー、ポリウレタンブロックコポリマー、ポリオレフィン及びそのコポリマー、並びにそれらの混合物を含むが、それらに限定されるものではない。ポリ(エステル-ブロック-エーテル)エラストマーは、デュポン・ドゥ・ヌムール社 (D u P o n t d e N e m o u r s & C o .) から H Y T R E L (登録商標) の商品名にて市販されており、ポリブチレンテレフタレート of の硬いセグメントと長鎖ポリエーテルグリコールに基づく柔らかいセグメントから構成されている。これらのポリマーはまた、ディーエスエム・エンジニアリング・プラスチック (D S M E n g i n e e r i n g P l a s t i c s) 社から A R N I T E L (登録商標) の商品名にて市販されている。適切なバルーン材料はまた、同一出願人による、米国特許第 5 5 4 9 5 5 2 号、第 5 4 4 7 4 9 7 号、第 5 3 4 8 5 3 8 号、第 5 5 5 0 1 8 0 号、第 5 4 0 3 3 4 0 号、第 6 3 2 8 2 5 号の各明細書に記載されており、当該明細書の各々は、本明細書においてその全体が参照により援用される。

10

20

30

40

50

#### 【0054】

カテーテルシャフトを形成するのに特に適したポリマー材料は、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ(エーテル-ブロック-アミド)、ポリ(エステル-ブロック-エーテル)、ポリ(エステル-ブロック-エステル)等のようなポリオレフィン類を含むが、それらに限定されるものではない。

#### 【0055】

無論、本明細書において、二つ以上のポリマー層が異なるポリマー組成物を使用して形成されている多層構造体も使用され得る。同一のポリマー組成物もまた、例えば交代層として使用され得る。

#### 【0056】

カテーテルは従来技術において詳細に記載されている従来技術材料の構造体から形成され得る。基端側シャフト領域は、ポリオレフィン、ポリアルキレンテレフタレート、ナイロン、ポリ(エーテル-ブロック-アミド)、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K) 等のような高強度ポリマーを使用して多重内腔の押出により製造され得る。多層構造体を形成するために共押出を使用することもできる。

#### 【0057】

編組、織物、編物、粗紡 (r o v i n g)、ランダム (r a n d o m) 等の形態の繊維状材料が、本発明の医療用装置の層内、又は複数の層の間に提供され得る。

上述の実施例及び開示は、例示的な目的にて意図されたものであり、包括的なものではない。これらの実施例及び記載は当業者に対して種々の変更例及び代替例を提示するであろう。これらの代替例及び変更例の全ては請求の範囲内に含まれるべきであることが意図されており、同請求の範囲において、「からなる (c o m p r i s i n g)」という用語は「含むが、それらに限定されるものではない」ことを意味する。当業者は、本明細書に記載された特殊な実施形態に対してその他の均等物を認識することができ、同均等物はまた請求の範囲に包含されるべきであることが意図されている。更に、従属請求項に提示されている特殊な特徴は、本発明の範囲内においてその他の様式にて互いに組み合わせることが可能であり、それにより、本発明は従属請求項の特徴のその他の可能な組み合わせを有する他の実施形態を特定するものとしても認識されるべきである。例えば、請求の範囲の公開の目的のために、以下に記載の任意の従属請求項は、多数項従属の様式が法律の範囲内において許容可能な様式である場合、同従属請求項において参照される全ての先行的基礎を有する同請求項より前の全ての請求項からの多数項従属の形態に代替的に書かれたものとして受け入れられるべきである。多数項従属の様式が制限される法律においては、以下に記載の従属請求項の各々は、以下に示す同従属請求項に挙げられた特定の請求項以外の請求項であって、かつそれより前の先行的基礎を有する請求項への従属性を作出する

各単一の従属請求項の様式に代替的に書かれたものとして受け入れられるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】本発明において使用されるプラズマ処理装置の概略図である。

【図2】ワイヤ、チューブ等の連続的な若しくは半連続的なコールドプラズマ処理に使用されるプラズマ反応チャンバの概略を示す。

【図3】基質の回転を可能にする、及び／又は内腔表面のプラズマ処理を可能にする反応チャンバのデザインを示す。

【図4】本発明に使用されるプラズマ反応チャンバのための電極の代替的な配置を示す。

【図5】本発明に従うDLC被覆を組み込んで改質され得る複数の摺動面を有するバルーンカテーテルの縦断面図である。

10

【図1】

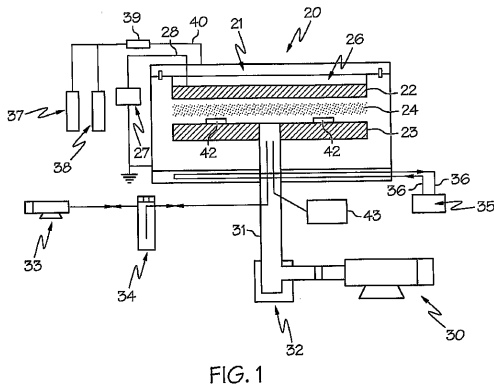


FIG. 1

【図2】

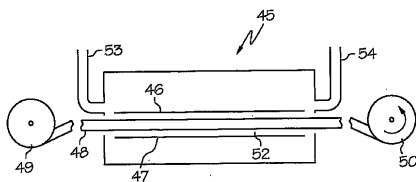


FIG. 2

【図3】

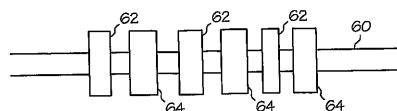


FIG. 3

【図4】

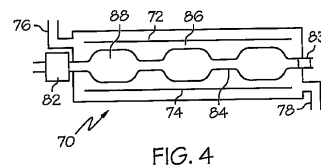


FIG. 4

【図5】

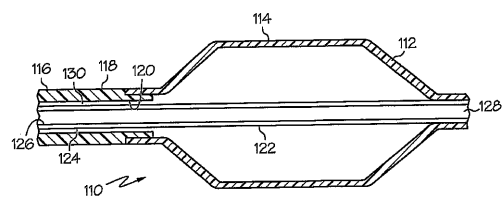


FIG. 5

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2005/028284

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> A61F2/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61F C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 09, 30 July 1999 (1999-07-30) -& JP 11 106920 A (NISSIN ELECTRIC CO LTD), 20 April 1999 (1999-04-20) abstract	1,2,6,7, 10-12, 18-23
X	EP 0 876 821 A (HOWMEDICA INTERNATIONAL INC) 11 November 1998 (1998-11-11)  page 2, line 42 - line 50; claims 1-13 page 3, line 44 - line 46  -/--	1-4, 8-12,23, 24
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  7 March 2006		Date of mailing of the international search report  16/03/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  EkhuIt, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2005/028284

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) & JP 2003 310744 A (KEIO GIJUKU), 5 November 2003 (2003-11-05) abstract	1,3-5, 11-17
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 05, 12 May 2003 (2003-05-12) & JP 2003 000527 A (PENTAX CORP), 7 January 2003 (2003-01-07) abstract	1,3,4,8, 9,11-14
X	US 2004/148007 A1 (JACKSON KAREN PAULETTE ET AL) 29 July 2004 (2004-07-29)  paragraphs '0043!, '0053! - '0059!	1,2, 7-11,23, 24

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2005/028284

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 11106920	A	20-04-1999	NONE	
EP 0876821	A	11-11-1998	NONE	
JP 2003310744	A	05-11-2003	JP 3714471 B2	09-11-2005
JP 2003000527	A	07-01-2003	NONE	
US 2004148007	A1	29-07-2004	CA 2455671 A1	23-07-2004
			EP 1459706 A1	22-09-2004
			JP 2004223262 A	12-08-2004

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ホーン、ダニエル

アメリカ合衆国 5 5 1 2 6 ミネソタ州 ショアビュー ポプラー ドライブ 2 9 1

Fターム(参考) 4C061 JJ03 JJ06

4C081 AC08 AC09 AC10 BB05 CF16 DA03 DA06 DB07 EA01

4C167 AA01 AA06 AA28 AA56 BB05 BB06 CC08 FF01 GG02 GG03

GG06 GG07 GG08 GG11 GG26

专利名称(译)	涂有类金刚石的医疗器械		
公开(公告)号	<a href="#">JP2008515534A</a>	公开(公告)日	2008-05-15
申请号	JP2007535672	申请日	2005-08-08
[标]申请(专利权)人(译)	波士顿科学有限公司		
申请(专利权)人(译)	波士顿科技有限公司		
[标]发明人	バーグマイヤーロバート ホーダニエル		
发明人	バーグマイヤー、ロバート ホーン、ダニエル		
IPC分类号	A61M25/00 A61B1/00 A61L29/00 A61L31/00		
CPC分类号	A61L29/103 A61L31/084 C23C16/26		
FI分类号	A61M25/00.304 A61B1/00.300.A A61L29/00 A61L29/00.W A61L31/00.Z		
F-TERM分类号	4C061/JJ03 4C061/JJ06 4C081/AC08 4C081/AC09 4C081/AC10 4C081/BB05 4C081/CF16 4C081/DA03 4C081/DA06 4C081/DB07 4C081/EA01 4C167/AA01 4C167/AA06 4C167/AA28 4C167/AA56 4C167/BB05 4C167/BB06 4C167/CC08 4C167/FF01 4C167/GG02 4C167/GG03 4C167/GG06 4C167/GG07 4C167/GG08 4C167/GG11 4C167/GG26		
代理人(译)	昂达诚		
优先权	10/961666 2004-10-08 US		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

一种医疗器械，其滑动或剥离表面涂有类金刚石碳（DLC）涂层。涂层降低了抗滑性或抗剥离性。涂覆的基材可以是聚合物。涂层可以由烃类气体如乙炔的冷等离子体施加。可以产生等离子体以将涂层沉积在内表面，外表面或两者上。

