

明 細 書

発明の名称：

医療機器用金属材料、医療機器用金属材料の製造方法、及び医療機器
技術分野

[0001] 本開示は、医療機器用金属材料、医療機器用金属材料の製造方法、及び医療機器に関する。

背景技術

[0002] ダイヤモンドライクカーボン（DLC）の膜は、アモルファス炭素膜として知られ、硬く、かつ、緻密で不活性な表面を有するため、種々の分野で応用されている。

[0003] 例えば、金属、セラミックス等の無機材料又は樹脂等の有機材料を用いた基材の表面にDLCの膜を形成することで、基材の表面に耐摩耗性、耐蝕性、表面平滑性等の特性を付与する技術が検討されるに至っている。具体的には、金属の表面にDLCをコーティングしてDLC膜で覆うことで、耐久性を高めた金型又は金属工具が知られている。また、DLC膜は、医療用器具（ステント等）にも用いられている。例えば、医療用器具に用いられている金属の表面にDLC膜を設けることで、耐久性を高めることが検討されている。

[0004] 具体的な例として、特許第5536168号公報には、基材の表面に親水性の官能基を有するDLC膜を備え、基材とDLC膜との間に、基材とDLC膜との密着性を向上させる中間層が設けられた超親水性材料が開示されている。

[0005] また、特許第5661632号公報には、表面が金属材料からなる基材層と、シリコンカーバイドからなる炭素化合物層と、少なくともケイ素を含有し、かつ、フッ素を含まない第1のダイヤモンドライクカーボン層と、フッ素を含む第2のダイヤモンドライクカーボン層（F-DLC層）とを備え、前記第1のダイヤモンドライクカーボン層を構成する前記ケイ素の原子百分

率濃度が１％以上１０％以下であるステントが開示されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記のように、例えばステント等の医療用の機器（以下、医療機器）においても、ダイヤモンドライクカーボンの膜（ＤＬＣ膜）を用いた技術が検討されている。従来技術のうち、特許第５６６１６３２号公報に記載のステントは、炭素化合物層とＦ－ＤＬＣ層との間にフッ素を含まない第１のＤＬＣ層を設けることで、クラック及び剥離の発生を抑制するとされている。ＤＬＣ膜を用いた従来の医療機器としては、図１３のようにＦ－ＤＬＣ層３２／Ｓｉ－ＤＬＣ層３６／ＳｉＣ層３８／基材３４の積層構造を有するものが知られている。

[0007] 医療機器は、生体内に埋設後、長期間使用されることが通例である。

そのため、生体内において、生体の動きに長期に亘って継続的かつ安定的に追従することができ、追従した際に強弱又は方向の異なる多様な応力に対して柔軟に変形するという安定した性能を有していることが求められる。しかしながら、従来の技術では、生体のあらゆる動きに追従し得る追従性をそなえつつ、多様な応力を緩和し得る柔軟性を有するにまで至っていないのが実状である。

[0008] 本開示は、上記に鑑みなされたものである。

本開示の実施形態が解決しようとする課題は、生体の動きに安定的に追従する追従性と追従時の多様な応力に対して柔軟に変形する柔軟性とを有する医療機器用金属材料及びその製造方法を提供することにある。

本開示の他の実施形態が解決しようとする課題は、生体の動きに安定的に追従する追従性と追従時の多様な応力に対して柔軟に変形する柔軟性とを有する医療機器を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

<１> 金属層と、前記金属層の上に設けられ、フッ素及びケイ素を含む

ダイヤモンドライクカーボン層と、を有する医療機器用金属材料である。

＜2＞ 前記ダイヤモンドライクカーボン層に含まれる前記フッ素の総濃度が、炭素、フッ素及びケイ素の合計濃度対して、7原子%～10原子%である前記＜1＞に記載の医療機器用金属材料である。

＜3＞ 前記ダイヤモンドライクカーボン層に含まれる前記ケイ素の総濃度が、炭素、フッ素及びケイ素の合計濃度に対して、17原子%～25原子%である前記＜1＞又は前記＜2＞に記載の医療機器用金属材料である。

＜4＞ 前記ダイヤモンドライクカーボン層は、ダイヤモンドライクカーボン層の厚み方向において、前記金属層と対向する側とは反対側の表面の前記フッ素の濃度が、前記金属層と対向する側の表面の前記フッ素の濃度に対して大きい、前記＜1＞～前記＜3＞のいずれか1つに記載の医療機器用金属材料である。

＜5＞ 前記ダイヤモンドライクカーボン層は、前記金属層と対向する側の表面の前記フッ素の濃度に対する、前記金属層と対向する側とは反対側の表面の前記フッ素の濃度の比率 C_f が、 $1 < C_f \leq 1.55$ の関係を満たす、前記＜4＞に記載の医療機器用金属材料である。

[0010] ＜6＞ 前記ダイヤモンドライクカーボン層に含まれる前記フッ素の濃度が、ダイヤモンドライクカーボン層の厚み方向において、前記金属層と対向する側から前記金属層と対向する側と反対側に向かって漸増している前記＜4＞又は前記＜5＞に記載の医療機器用金属材料である。

＜7＞ 前記ダイヤモンドライクカーボン層は、ダイヤモンドライクカーボン層の厚み方向において、前記金属層と対向する側とは反対側の表面の前記ケイ素の濃度が、前記金属層と対向する側の表面の前記ケイ素の濃度に対して小さい、前記＜1＞～前記＜6＞のいずれか1つに記載の医療機器用金属材料である。

＜8＞ 前記ダイヤモンドライクカーボン層は、前記金属層と対向する側の表面の前記ケイ素の濃度に対する、前記金属層と対向する側とは反対側の表面の前記ケイ素の濃度の比率 C_s が、 $0.015 \leq C_s < 1$ の関係を満たす。

す、前記<7>に記載の医療機器用金属材料である。

<9> 前記ダイヤモンドライクカーボン層に含まれる前記ケイ素の濃度が、ダイヤモンドライクカーボン層の厚み方向において、前記金属層と対向する側から前記金属層と対向する側と反対側に向かって漸減している前記<7>又は前記<8>に記載の医療機器用金属材料である。

[0011] <10> 前記ダイヤモンドライクカーボン層の、前記金属層と対向する側とは反対側の表面における前記フッ素の濃度 D^F と前記ケイ素の濃度 D^S との比率($D^F : D^S$)が、 $1 : 1 \sim 90 : 1$ である、前記<1>～前記<9>のいずれか1つに記載の医療機器用金属材料である。

<11> 前記ダイヤモンドライクカーボン層は、前記金属層の上に最外層として有する前記<1>～前記<10>のいずれか1つに記載の医療機器用金属材料である。

<12> 前記金属層が、チタン、ニッケル、コバルト、クロム、タンタル、白金、金、及びこれらの合金、並びに、ステンレス鋼からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む前記<1>～前記<11>のいずれか1つに記載の医療機器用金属材料である。

<13> 前記金属層が、ニッケル・チタン合金、コバルト・クロム合金、又はステンレス鋼を含む前記<12>に記載の医療機器用金属材料である。

<14> スtentに用いられる前記<1>～前記<13>のいずれか1つに記載の医療機器用金属材料である。

<15> 前記stentは、全身の血管用のstentである前記<14>に記載の医療機器用金属材料である。

[0012] <16> 前記<1>～前記<15>のいずれか1つに記載の医療機器用金属材料を備えた医療機器である。

<17> stentである前記<16>に記載の医療機器である。

<18> 前記stentは、下肢血管用のstentである前記<17>に記載の医療機器である。

< 19 > 原料としてシラン化合物と含フッ素脂肪族炭化水素とを混合した混合原料を用い、気相成長法によって、フッ素及びケイ素を含むダイヤモンドライクカーボン層を金属層の上に蒸着形成する工程を有する医療機器用金属材料の製造方法である。

発明の効果

[0013] 本発明の実施形態によれば、生体の動きに安定的に追従する追従性と追従時の多様な応力に対して柔軟に変形する柔軟性とを有する医療機器用金属材料及びその製造方法が提供される。本開示の医療機器用金属材料は、長期間に亘る継続使用に適合するものと期待される。

本発明の他の実施形態によれば、生体の動きに安定的に追従する追従性と追従時の多様な応力に対して柔軟に変形する柔軟性とを有する医療機器が提供される。本開示の医療機器は、長期間に亘る継続使用に適合するものと期待される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、N i T i 合金基板に単層のD L C層が形成された実施例3の試験サンプルにおける血小板の付着状態を示すS E M写真である。

[図2]図2は、D L C層が形成されていないN i T i 合金基板における血小板の付着状態を示すS E M写真である。

[図3]図3は、N i T i 合金ワイヤーに単層のD L C層が形成された実施例3の試験サンプルにおける剥離状態（追従性）を示すS E M写真である。

[図4]図4は、S U S 3 1 6 L（ステンレス鋼）基板に単層のD L C層が形成された実施例7の試験サンプルにおける血小板の付着状態を示すS E M写真である。

[図5]図5は、D L C層が形成されていないステンレス鋼基板における血小板の付着状態を示すS E M写真である。

[図6]図6は、N i T i 合金基板に多層構造のD L C層が形成された比較例1の試験サンプルにおける血小板の付着状態を示すS E M写真である。

[図7]図7は、S U S 3 1 6 L（ステンレス鋼）基板に多層構造のD L C層が

形成された比較例 2 の試験サンプルにおける血小板の付着状態を示す S E M 写真である。

[図8]図 8 は、N i T i 合金ワイヤーに多層構造の D L C 層が形成された比較例 1 の試験サンプルにおける剥離状態（追従性）を示す S E M 写真である。

[図9]図 9 は、実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 における D L C 層の密着性（対 N i T i 合金基板）を対比して示すグラフである。

[図10]図 1 0 は、実施例 5 ～ 7 及び比較例 2 における D L C 層の密着性（対ステンレス鋼基板）を対比して示すグラフである。

[図11]図 1 1 は、本開示の医療機器用金属材料の一例を示す概略断面図である。

[図12]図 1 2 は、本開示の医療機器用金属材料の他の一例を示す概略断面図である。

[図13]図 1 3 は、従来の医療機器用金属材料を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本開示の医療機器用金属材料及びその製造方法、並びに、医療機器について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本開示の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。

[0016] 本開示において、数値範囲を示す「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

本開示において段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0017] 本開示において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0018] 本開示において、組成物の各成分の量は、各成分に該当する物質が層中に複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する上記複数の物質の合計量を意味する。

また、本開示において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0019] <医療機器用金属材料>

本開示の医療機器用金属材料は、金属層と、金属層の上に設けられ、フッ素及びケイ素を含むダイヤモンドライクカーボン層（以下、単に「DLC層」ともいう。）と、を有している。本開示の医療機器用金属材料は、必要に応じて、中間層等の他の層を更に有していてもよい。

[0020] 本開示の医療機器用金属材料は、金属層上に設けられるDLC層が、フッ素（F）及びケイ素（Si）を含むダイヤモンドライクカーボンの層であることで、生体の動きに安定的に追従する安定性に優れ、かつ、追従した際、生体の動きに応じて生じる多様な応力に対して柔軟に変形し得る柔軟性を有している。これにより、生体内での安定性に優れる。

本開示の効果が奏される理由については、必ずしも明確ではないが、以下のように推定される。

[0021] 本開示の医療機器用金属材料におけるDLC層には、フッ素（F）及びケイ素（Si）を含むダイヤモンドライクカーボンが用いられる。一般にダイヤモンドライクカーボンは、硬く、表面性に優れるとされているが、生体内では異物として血小板等による攻撃対象とされやすい。また、生体の動きは様々であり、曲げ及び引っ張りの応力に加え、ねじれ応力が加わることも多い。このような状況下でも長期に亘って継続的かつ安定的に生体内で使用するためには、生体の動きに安定的に追従し、追従した際に受ける多様な応力に対して柔軟に変形し得る柔軟性を有することが求められる。

従来から、最表のDLC層に生体適合性を与えるためにFを用いることが知られ、またDLC層の基材に対する密着性を高めるためにSiを用いることが知られている。

生体の動きによってもたらされる応力に対応するには、応力に追従しやすく、応力を緩和する柔軟さがあることが重要である。単にF又はSiが含まれる層が設けられているというだけでは、層間密着が不足しやすく、部分的には組成に応じた性質が発現し得たとしても、材料全体としては、生体の動きに対する追従性と追従時の応力緩和（柔軟性）とのバランスが適当でないことが推定される。そのため、多様な応力を受けた際のクラック又は剥離の抑制効果が小さい。

本開示では、F及びSiを含むダイヤモンドライクカーボンを用いることで、DLC層に対し、生体の動きに安定的に追従する追従性を与え、かつ、追従した際の多様な応力に対して柔軟に変形する柔軟性を与えることができる。

これにより、本開示の医療機器用金属材料は、長期に亘る継続使用に耐え得るものとなる。

[0022] ー金属層ー

本開示の医療機器用金属材料は、金属層を有している。

金属層は、医療機器用金属材料を構成する基材として有する態様（即ち、基材が金属である態様）であってもよい。また、金属層は、医療機器用金属材料を構成する基材の一部に有する態様（例えば、基材に所望の金属以外の材料（樹脂又はシリコーンゴム等）を用いる態様）でもよい。

[0023] 金属層の金属としては、鉄、銅、チタン、ニッケル、コバルト、クロム、アルミニウム、亜鉛、マンガン、タンタル、タングステン、白金、金等が挙げられる。金属の中でも、チタン、ニッケル、コバルト、クロム、タンタル、白金、及び金からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0024] 金属としては、上記金属の合金でもよい。

上記金属の合金としては、ニッケル・チタン合金、コバルト・クロム合金、銅・アルミニウム・マンガン合金、銅・亜鉛合金、ニッケル・アルミニウム合金、又はステンレス鋼等が挙げられる。合金の中でも、ニッケル・チタ

ン合金、コバルト・クロム合金、又はステンレス鋼が好ましい。

ステンレス鋼としては、例えば、耐食性の点で、S U S 3 1 6 L が好適である。

[0025] 中でも、チタン、ニッケル、コバルト、クロム、タンタル、白金、金、及びこれらの合金、並びに、ステンレス鋼からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含むことがより好ましく、チタン、ニッケル、コバルト、クロム、及びこれらの合金、並びに、ステンレス鋼からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含むことが更に好ましい。

中でも、特に好ましくは、ニッケル・チタン合金、コバルト・クロム合金、もしくはステンレス鋼を含む層、又は、ニッケル・チタン合金、コバルト・クロム合金、もしくはステンレス鋼からなる層である。

[0026] なお、金属層がニッケル・チタン合金、コバルト・クロム合金、又はステンレス鋼からなる層である場合、金属層には、本開示の医療機器用金属材料及び医療機器における効果を著しく損なわない範囲であれば、ニッケル、チタン、コバルト、クロム、及びステンレス鋼以外の金属が含まれていてもよい。

[0027] 金属層の厚みは、特に制限されるものではなく、医療機器として適用される生体内部位又は耐用寿命等に応じて適宜選択すればよい。金属層が平板形状を有する場合、用途又は形状等に応じて金属層の厚みを選択すればよい。例えばステントの場合、金属層の厚みとしては、例えば $50\mu\text{m}$ ～ $250\mu\text{m}$ の範囲であってもよい。例えば固定用プレートの場合、金属層の厚みとしては、例えば $100\mu\text{m}$ ～ $2000\mu\text{m}$ の範囲であってもよい。また、金属層が方形状、円形状、半円形状、ブロック状、塊状、又は不定形状等の形状を有するもの（例えば、ボルト、ネジ等の固定機器、人工心臓、人工股関節）である場合、厚みは必要な形状等に合わせて選択すればよい。

[0028] 金属層は、いずれの方法で作製されたものでもよく、上市されている市販品を使用することもできる。

[0029] ーダイヤモンドライクカーボン層ー

本開示の医療機器用金属材料は、基材上にDLC層を有している。

本開示におけるDLC層は、フッ素（F）及びケイ素（Si）を含むダイヤモンドライクカーボン層である。F及びSiを含むダイヤモンドライクカーボンが用いられるので、生体の動きに安定的に追従する追従性と、追従した際の多様な応力に対して柔軟に変形する柔軟性と、を発現することができる。

[0030] DLC層は、F及びSiが含有される方法であれば、いずれの方法で形成された層でもよい。DLC層は、蒸着法、スパッタリング法等の公知の方法を利用して形成することができる。本開示におけるDLC層は、好ましくは気相成長法によって形成される。

気相成長法によるDLC層の形成方法については、後述の医療機器用金属材料の製造方法の項において詳述する。

[0031] − F 濃度 −

DLC層に含まれるフッ素の総濃度としては、炭素、フッ素及びケイ素の合計濃度対して、7原子%〜10原子%であることが好ましく、7原子%〜8.5原子%であることがより好ましい。

[0032] DLC層中に含まれるフッ素の濃度は、X線光電子分光（X-ray Photoelectron Spectroscopy：XPS）分析法により測定することができる。具体的には、XPS装置を用い、F及びSi含有のDLC層の表面に存在する炭素（C）、F、Si及び必要に応じて酸素（O）等の元素含有率を測定することにより求められる。

[0033] DLC層は、DLC層の厚み方向において、金属層と対向する側とは反対側の表面のフッ素の濃度（以下、フッ素の濃度を「F濃度」と略記することがある。）が、金属層と対向する側の表面のF濃度に対して大きいことが好ましい。特にDLC層が金属層の上に最外層である場合において、金属層と対向する側とは反対側の表面（即ち最表面）のF濃度が金属層と対向する側の表面のF濃度に対して大きいことが好ましく、DLC層の最表面のF濃度がDLC層の厚み方向において最も大きいことがより好ましい。

[0034] DLC層は、金属層と対向する側の表面のF濃度 (C^{F0}) に対する、金属層と対向する側とは反対側の表面（好ましくはDLC層が最外層である場合の最表面）のF濃度 (C^{F1}) の比率 C_f ($=C^{F1}/C^{F0}$) が、 $1 < C_f \leq 1.55$ の関係を満たしていることが好ましい。即ち、医療機器用金属材料の金属層及びDLC層の積層方向において、DLC層の金属層に近い内部側から外部に向かってF濃度が高くなっていることが好ましい。これにより、医療機器用金属材料の柔軟性及び生体親和性に優れたものになる。

[0035] 比率 C_f は、式1の関係を満たしていることがより好ましく、式2の関係を満たしていることが更に好ましい。

$$3.0 < C_f \leq 8.5 \quad \text{式1}$$

$$4.0 < C_f \leq 7.5 \quad \text{式2}$$

[0036] DLC層は、DLC層に含まれるF濃度が、DLC層の厚み方向において、金属層と対向する側から金属層と対向する側と反対側に向かって階段状に増加する態様としてもよい。好ましくは、DLC層に含まれるF濃度が、金属層と対向する側から金属層と対向する側と反対側に向かって漸増している態様である。階段状に増加するとは、F濃度が一定の又は任意の濃度差をもって濃度が高くなることをいう。後者の態様では、医療機器用金属材料の金属層及びDLC層の積層方向において、DLC層の金属層に近い内部から金属層から離れる方向（外部に向かう方向）にF濃度が徐々に高くなっている態様が好ましい。これにより、医療機器用金属材料の生体親和性を保持しつつ、生体の動きに起因した多様な応力に対して柔軟に変形し得る柔軟性を有し、クラック及び剥離の抑制効果に優れたものとなる。

[0037] —Si濃度—

DLC層に含まれるケイ素の総濃度としては、炭素、フッ素及びケイ素の合計濃度に対して、1.7原子%～2.5原子%であることが好ましく、2.0原子%～2.5原子%であることがより好ましい。

[0038] DLC層中に含まれるケイ素の濃度は、上記のF濃度と同様に、X線光電子分光 (XPS) 分析法により測定することができる。

[0039] DLC層は、DLC層の厚み方向において、金属層と対向する側とは反対側の表面のケイ素の濃度（以下、ケイ素の濃度を「S i 濃度」と略記することがある。）が、金属層と対向する側の表面のS i 濃度に対して小さいことが好ましい。特にDLC層が金属層の上に最外層である場合において、金属層と対向する側とは反対側の表面（即ち最表面）に比べ、金属層と対向する側の表面におけるS i 濃度が大きいことが好ましい。

[0040] DLC層は、金属層と対向する側の表面のS i 濃度（ C^{S0} ）に対する、金属層と対向する側とは反対側の表面のS i 濃度（ C^{S1} ）の比率 C_s （ $=C^{S1}/C^{S0}$ ）が、 $0.015 \leq C_s < 1$ の関係を満たしていることが好ましい。即ち、医療機器用金属材料の金属層及びDLC層の積層方向において、DLC層の金属層に近い内部側に向かってS i 濃度が高くなっていることが好ましい。これにより、生体の動きに追従して変形する変形性に優れたものになる。

[0041] 変形性とは、生体の動きに起因して医療機器用金属材料が受ける曲げ、引っ張り、捻り等に合わせて形を変えることができる性質をいう。

[0042] 比率 C_s は、式3の関係を満たしていることがより好ましく、式4の関係を満たしていることが更に好ましい。

$$0.3 \leq C_s < 1 \quad \text{式3}$$

$$0.3 \leq C_s < 0.8 \quad \text{式4}$$

[0043] DLC層は、DLC層に含まれるS i 濃度が、DLC層の厚み方向において、金属層と対向する側から金属層と対向する側と反対側に向かって階段状に減少する態様としてもよい。好ましくは、DLC層に含まれるS i 濃度が、金属層と対向する側から金属層と対向する側と反対側に向かって漸減している態様である。階段状に減少するとは、F濃度が一定の又は任意の濃度差をもって濃度が低くなることをいう。後者の態様では、医療機器用金属材料の金属層及びDLC層の積層方向において、DLC層の金属層に近い内部側に向かってS i 濃度が徐々に高くなっている態様が好ましい。これにより、生体の動きによって医療機器用金属材料が受ける曲げ、引っ張り、捻り等の

力に追従して変形する変形性が得られ、クラック及び剥離の抑制効果に優れたものとなる。

- [0044] DLC層の、金属層と対向する側とは反対側の表面におけるF濃度 D^F とSi濃度 D^S との比率($D^F : D^S$)は、 $1 : 1 \sim 90 : 1$ であることが好ましく、 $1 : 1 \sim 80 : 1$ であることがより好ましく、 $1 : 1 \sim 50 : 1$ であることが更に好ましい。

金属層と対向する側とは反対側の表面における比率($D^F : D^S$)が上記範囲にあることで、金属層から最も遠いDLC層の表面においてFがSiより一定の範囲で多く含まれる組成となる。これにより、生体の動きに追従しつつも、多様な応力に対してより柔軟に変形し得るものとなる。これは、DLC層が医療機器用金属材料の最外層である場合により顕著である。

- [0045] DLC層は、上記のように、生体の動きに追従しつつも、多様な応力に対してより柔軟に変形し得るものとなる点で、金属層の上に最外層として設けられていることが好ましい。

- [0046] 本開示におけるDLCの厚みは、医用機器の用途の観点からは薄いことが好ましく、例えば、 10 nm 以上 1000 nm 未満の範囲が好ましく、 $100\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の範囲がより好ましく、 $150\text{ nm} \sim 250\text{ nm}$ の範囲が更に好ましい。

- [0047] 本開示の医療機器用金属材料は、金属層上にF及びSiを含むDLC層を有する態様であればいずれの態様でもよい。医療機器用金属材料の具体的な態様としては、以下の積層構造を有する態様でもよい。

- (1) F及びSiを含むDLC層／金属層
- (2) F及びSiを含むDLC層／F及びSiを含まないDLC層／金属層
- (3) F及びSiを含むDLC層／Siを含むDLC層／金属層
- (4) F及びSiを含むDLC層／DLC層以外の中間層／金属層

上記の中でも、柔軟性及び生体内での安定性の観点から、DLC層と金属層とが接し、かつ、DLC層が医療機器用金属材料の最外層である態様が好ましく、特に上記(1)の態様は好ましい。

本開示の医療機器用金属材料の一例を図 1 1 に示す。

図 1 1 に示す医療機器用金属材料 1 0 は、上記 (1) の一例であり、金属層 1 4 上に F 及び S i を含む D L C 層 1 2 が積層されている。上記 (2) の態様の場合、図 1 1 の D L C 層 1 2 と金属層 1 4 との間に F 及び S i を含まない D L C 層が設けられた積層構造となる。

本開示の医療機器用金属材料の他の一例を図 1 2 に示す。

図 1 2 に示す医療機器用金属材料 2 0 は、上記 (1) の他の一例であり、金属層 2 4 上に、F 及び S i を含み、かつ、D L C 層の厚み方向において、F 濃度が金属層 2 4 と対向する側（即ち、金属層に近い側）から金属層と対向する側と反対側（即ち、金属層から離れる側）に向かって漸増している D L C 層 2 2 が積層されている。即ち、D L C 層の厚み方向において、金属層に近い側とは反対側の表面の F 濃度が、金属層 2 4 に近い側の表面の F 濃度に対して大きくなっている。この態様では、S i 濃度は、D L C 層の厚み方向において、金属層 2 4 と対向する側から金属層 2 4 と対向する側と反対側に向かって漸減している。

[0048] なお、上記の積層構造において、「F 及び S i を含まない D L C 層」とは、F 及び S i を含有しなければ他の原子を含んでもよい D L C 層を指す。「F 及び S i を含まない」とは、D L C 層の炭素、フッ素及びケイ素の合計の原子数に対する F 及び S i の含有率がそれぞれ 1. 0 原子%未満であることをいう。

「S i を含む D L C 層」とは、S i を含み、かつ、F を含有しなければ F 及び S i 以外の他の原子を含んでもよい D L C 層を指す。「F を含まない」とは、D L C 層の炭素、フッ素及びケイ素の合計の原子数に対する F の含有率が 1. 0 原子%未満であることをいう。

「D L C 層以外の中間層」とは、例えば、シリコンカーバイド (S i C)、チタンカーバイド (T i C)、クロムカーバイド (C r₃C₂)、チタンシリコンカーバイド (T i₃S i C₂) 等を用いた層が挙げられる。

[0049] 本開示の医療機器用金属材料の用途については、特に制限はない。

医療機器用金属材料の用途としては、例えば、ステント、カテーテル用機器、内視鏡用機器、又は、ボルト、ネジ等の固定機器等を挙げることができる。

[0050] 上記ステントについては、血管用のステントとして好適である。ステントとは、人体の管状の部分（例えば血管）を管腔内部から広げる医療機器を指す。本開示の医療機器用金属材料としてのステントは、人体の全身の血管に用いられるもの（全身の血管用のステント）であり、脳血管、肺血管、心臓血管（例：冠動脈）、体幹部血管（例えば、上腸間膜動脈、総肝動脈）、下肢血管（例：下肢静脈）等の血管の用途に好適である。

[0051] 中でも、本開示の医療機器用金属材料は、効果がより効果的に奏される点で、曲げ、引っ張り、及び捻り等の動きの大きい血管への適用が好適であり、例えば、心臓血管用又は下肢血管用のステントにより好適に用いられる。

[0052] <医療機器用金属材料の製造方法>

本開示の医療機器用金属材料の製造方法は、原料としてシラン化合物と含フッ素脂肪族炭化水素とを混合した混合原料を用い、気相成長法によって、フッ素及びケイ素を含むダイヤモンドライクカーボン層（DLC層）を金属層の上に形成する工程（以下、DLC層形成工程）を有する。本開示の医療機器用金属材料の製造方法は、必要に応じて、更に、他の工程を有してもよい。

[0053] －DLC層形成工程－

本開示におけるDLC層形成工程は、シラン化合物と含フッ素脂肪族炭化水素とを混合した混合原料を用い、気相成長法によって、フッ素及びケイ素を含むダイヤモンドライクカーボン層を金属層の上に蒸着形成する。

[0054] 気相成長法には、化学蒸着法（Chemical Vapor Deposition：CVD法）及び物理蒸着法（Physical Vapor Deposition：PVD法）等が含まれる。

[0055] CVD法としては、例えば、プラズマ化学蒸着法（Plasma Enhanced-CVD：PE-CVD法）、熱化学蒸着法が挙げられる。PE-CVD法を利用した薄膜合成により、F、Si及びCを含む薄膜を形成することができる。

[0056] P E - C V D 法とは、原料にガスをを用いる化学蒸着（C V D）法の一つであり、真空容器内に原料ガスを導入し、プラズマを発生させることで化学反応を起こすことで膜を堆積させる方法である。C V D 法は、化学反応を利用し基板上に膜を堆積させる方法の総称である。

[0057] 化学反応を起こすためのエネルギー源としては、熱、プラズマ、レーザー等が用いられる。C V D 法では、原料に気体（ガス）が用いられる。そのため、原料ガスの選択によって成膜できる膜の質を自在に変えることができ、所望により種々の元素の添加が可能である。

本開示では、C V D 法によって好適に D L C 層を形成することができる。これにより、成膜条件（例えば、各種パラメータ）を所望により制御可能であり、F 濃度及び S i 濃度が D L C 層の厚み方向において変化する D L C 層の形成に適している。

[0058] P E - C V D 法は、真空容器内に炭化水素ガスや添加したい元素を含むガスを原料ガスとして流し、プラズマを発生させて化学反応させることで膜を堆積させる。プラズマを発生させる電力としては、直流電力、高周波、マイクロ波等の交流電力が好適に用いられる。P E - C V D 法は、プラズマを用いることで活性化度の高い化学種を反応させることが可能であり、反応を低温で行わせることができる。

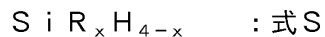
[0059] 本開示における D L C 層は、高周波を用いた誘導結合型高周波プラズマ化学蒸着（I C P - C V D）装置を用いて形成することができる。I C P - C V D 装置としては、例えば、株式会社オンワード技研製の Y H - 1 0 0 N X を用いることができる。

I C P - C V D 装置では、高周波放電によりリング状電極間にプラズマを発生させ、基板を設置した治具にバイアス電圧をかけることで、イオン化又は励起された化学種を吸着して膜を堆積形成する。成膜条件としては、処理時間、高周波出力、バイアス電圧、原料ガス流量、高周波のパルス振幅、バイアスのパルス振幅、プラズマ着火の際の高周波電圧、バイアス電圧、原料ガス流量等のパラメータを制御することができる。

[0060] PVD法としては、例えば、プラズマイオン注入法、真空蒸着法、スパッタリング法が挙げられる。

[0061] 原料としては、シラン化合物と含フッ素脂肪族炭化水素とを混合した混合原料が用いられる。

[0062] シラン化合物としては、炭素を含む有機ケイ素化合物が好ましい。有機ケイ素化合物としては、下記式Sで表される化合物が挙げられる。



式Sにおいて、Rは炭素数1～4のアルキル基を表し、xは1～4の整数を表す。

[0063] 式Sで表される化合物としては、例えば、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、メチルジエチルシラン、ジエチルジメチルシラン等が挙げられる。

[0064] 含フッ素脂肪族炭化水素としては、炭素数1～4の含フッ素脂肪族炭化水素が好ましく、炭素数1～4のパーフルオロ炭化水素がより好ましい。含フッ素脂肪族炭化水素としては、例えば、テトラフルオロメタン (CF_4)、ヘキサフルオロエタン (C_2F_6)、オクタフルオロプロパン、ペルフルオロブタン (C_4F_{10}) 等が挙げられる。

[0065] 原料として、更に、炭化水素を用いることができる。

CVD法による場合、炭化水素として、飽和炭化水素（例えば、メタン (CH_4)、エタン (C_2H_6) 等）、不飽和炭化水素（例えば、アセチレン (C_2H_2)、ベンゼン (C_6H_6) 等）などを用いることができる。

PVD法による場合、炭化水素として固体炭素を用いることができる。

[0066] DLC層形成工程では、シラン化合物を気化し、気化したシラン化合物と含フッ素脂肪族炭化水素（不飽和炭化水素を加えてもよい。）とをチャンバー内に導入し、成膜する。このとき、シラン化合物と含フッ素脂肪族炭化水素との分圧を制御して徐々に変化させることが好ましい。シラン化合物及び含フッ素脂肪族炭化水素の混合原料は、シラン化合物と含フッ素脂肪族炭化水素とを任意の比率に制御して混合することで、本開示におけるDLC層を形成す

ることができる。例えば、以下のようにして行える。

即ち、金属層の表面に、シラン化合物及び含フッ素脂肪族炭化水素を、まずシラン化合物の混合比 $\geq$ 含フッ素脂肪族炭化水素の混合比で供給して吸着、堆積する。成膜開始時は、混合材料を用いず、シラン化合物のみを用いてもよい。引き続いて、シラン化合物の混合比を減じ（好ましくは漸減し）、かつ、含フッ素脂肪族炭化水素の混合比を増やし（好ましくは漸増し）ながら、吸着、堆積して継続的に成膜する。

このように成膜することにより、金属層側から堆積方向（堆積形成される層の厚み方向）において、F量が多くなり（好ましくはF量が漸増し）、かつ、Si量が少なくなる（好ましくはSi量が漸減する）組成分布を有するDLC層が得られる。

[0067] ー他の工程ー

本開示の医療機器用金属材料の製造方法は、金属層として基材を用いる場合、他の工程として基材をエッチングする工程を設けてもよい。エッチングすることにより、DLC層との間の密着性をより高めることができる。

[0068] エッチングの方法としては、イオンビームエッチング法、プラズマエッチング法等のドライエッチング法を用いることができる。

[0069] エッチングに用いるガスとしては、希ガス（例：ヘリウム（He）、ネオン（Ne）、アルゴン（Ar）、クリプトン（Kr）、キセノン（Xe）等）、ハロゲン原子を含むハロゲン系ガス（例： CCl_4 、 CClF_3 、 AlF_3 、 AlCl_3 等）、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 などが挙げられる。

ガスは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせた混合ガスでもよい。

[0070] エッチングする工程は、基材の表面をプラズマエッチングする工程であることが好ましい。

[0071] 本開示の医療機器用金属材料の製造方法は、他の工程として、DLC層の上に更に薬剤を含む被覆層を形成する工程を設けてもよい。

DLC層の上に少なくとも一部に、目的とする薬剤を含む薬剤放出層（例

えば、薬剤とポリマーとを含むポリマー層）を設けることができる。これにより、上記の通り追従性及び柔軟性に優れながら、薬剤放出機能をも付与できる。

薬剤は、標的の細胞を死滅させる等の目的に応じて選択すればよい。

[0072] <医療機器>

本開示の医療機器は、既述の本開示の医療機器用金属材料を備えたものである。

本開示の医療機器の例としては、ステント、カテーテル用機器、内視鏡用機器、又は、ボルト、ネジ等の固定機器、人工心臓、人工股関節、固定用プレート等を挙げることができる。本開示の医療機器としては、ステントとして好適であり、人体の全身の血管に用いられるステントとして好適であり、下肢血管、脳血管、肺血管、心臓血管、体幹部血管に用いられるステントとしてより好適である。

[0073] 下肢とは、脚全体のことであり、股関節より指先までを指し、股関節、膝関節、及び足関節の３大関節並びに足指の部分を含む。

実施例

[0074] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0075] [実施例１]

－ １．基材（金属層）の準備－

基材として、化学組成分析及び密着性の評価のために、NiTi合金基板及びシリコン（Si）基板を用意した。また、血液適合性を評価するために、NiTi合金基板を用意した。更に、ステントを想定した基材を用いた追従性を評価するために、NiTiワイヤーを用意した。基板の厚みは380 μmとし、ワイヤーの直径は150 μmとした。

[0076] － ２．原料ガスの準備－

原料ガスを調製する原料として、以下の化合物を用意した。

・ シラン化合物：テトラメチルシラン（Si（CH₃）₄）

- ・含フッ素脂肪族炭化水素：オクタフルオロプロパン (C_3F_8)

[0077] − 3. DLC層の形成 −

以下に示す手順で基材又はワイヤーの上にF及びSiを含有するDLC層を成膜した。

(1) エッチング処理

まず、基材表面の密着性を改善するため、各基板の表面に対し、下記の条件にてプラズマエッチングによる表面処理を施した。

〈エッチング条件〉

- ・エッチング装置：YH-100NX（株式会社オンワード技研製）
- ・エッチングガス：アルゴン（Ar）ガス
- ・エッチング時間：10～1000秒
- ・ガス流量：10mL/min

[0078] (2) 成膜

株式会社オンワード技研製の誘導結合型高周波プラズマ化学蒸着（ICP- CV D）装置YH-100NXを用意し、このチャンバー内に各基材を順次配置した。そして、気化したテトラメチルシラン（TMS；シラン化合物）とオクタフルオロプロパン（OFP／別名：八フッ化プロパン；含フッ素脂肪族炭化水素）とを導入し、各基材の表面に成膜した。

成膜は、チャンバー内に導入するTMSの分圧 PSi とOFPの分圧 PF とを制御することにより行った。具体的には、表1に示すように、初めにTMSを流量6sccm（ PSi ：0.22Pa）で導入し、TMSの流量を維持したまま、OFPを流量50sccm（ PF ：0.53Pa）まで徐々に増やしながら導入した。

[0079] 上記のようにして、基材又はワイヤーの上に厚み200nmのDLC層が形成された医療材料（医療機器用金属材料）を作製した。DLC層中の炭素、フッ素及びケイ素の元素組成は、以下の方法で測定した。

[0080] − 4. 測定及び評価 −

基材又はワイヤーの上に形成されたDLC層に対して以下の測定及び評価

を行った。

[0081] (1. F濃度及びSi濃度)

F濃度及びSi濃度は、Si基板又はNiTi合金基板にDLC層を形成した試験サンプルを用いて以下の方法で化学組成分析を行って求めた。測定結果を表2～表3に示す。

XPS装置（日本電子社製のJPS-9010TR）を用い、DLC層の最表面及びDLC層の基材と接する表面、並びに、DLC層の厚み方向において測定したスペクトルから元素含有率（C、F、Si及びOの含有率）を求めた。なお、DLC層の最表面は、基材と接する側と反対側のDLC層の表面である。

具体的な操作は以下の通りである。

a) X線源にはMgK α を用い、X線発生条件を10kV、10mAとして各基材上に形成した未処理のDLC層の各表面におけるC、F、Si及びOの分析を行った。

b) 次に、Arガスクラスタイオンビームを用い、DLC層の各表面を10秒間エッチング処理した。

c) 上記a)と同様の方法で、上記b)でエッチング処理されたDLC層の内部におけるC、F、Si及びOの分析を行った。

d) 各測定により得られたスペクトルからDLC層の表面及び内部の元素含有率を求めた。元素含有率は、測定によって得られた各元素のスペクトル面積から相関感度係数法によって算出した。

[0082] なお、DLC層の基材と接する表面、及びDLC層の厚み方向における元素含有率については、DLC層をエッチングすることにより層内部の測定を行うことにより求めた。DLC層の厚み方向における元素含有率については、DLC層を厚み方向に所定の間隔でエッチングし、層内部の厚み方向と最表面と平行な面方向における元素分布を測定し、DLC層中に最表面から厚み方向に向かって炭素、フッ素及びケイ素の量をそれぞれ積分計算することにより求めた。

また、DLC層の最表面及びDLC層の厚み方向における元素分布の測定には、基材としてシリコン（Si）基板を用いて形成したDLC層を用いた。基材と接するDLC層の表面における測定には、基材としてNiTi合金基板を用いて形成したDLC層を用いた。

[0083] （2．密着性）

DLC層のNiTi合金基板に対する密着性をスクラッチ試験により評価した。具体的には、ナノスクラッチ試験機（レスカ社製のCSR5000）を用い、以下の手順にしたがってDLC層の剥離臨界荷重を5回求め、5回の平均値を算出して密着性を評価する指標とした。評価結果を表4及び図9に示す。

〈手順〉

（1）先端径 $\phi 5\mu\text{m}$ のダイヤモンド圧子を用い、以下の条件にてNiTi合金基板の上に形成したDLC層の表面を走査した。

〈試験条件〉

- ・ 最大荷重 : 100 mN
- ・ 荷重印加速度 : 1.67 mN/s
- ・ スクラッチ長 : 600 μm
- ・ 試験回数 : 5回

（2）走査した際に生じたDLC層の剥離開始点を計測し、剥離臨界荷重を算出した。

（3）剥離臨界荷重の結果に基づき、下記評価基準にしたがって評価した。

〈評価基準〉

- A : 極めて優れた密着性を示した。
- B : 実用に支障を来さない程度の密着性を示した。
- C : 密着性に劣っていた。

[0084] （3．追従性）

NiTiワイヤーの変形に対するDLC層の追従性を電子顕微鏡観察により評価した。具体的には、最も変形しやすいNiTiワイヤー上にDLC層

が形成されたものを試験サンプルとして用い、この試験サンプルを曲げ角が 120° となるように曲げた。そして、曲げた状態の試験サンプルを走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy : SEM) で観察し、曲げにより変形した状態での DLC 層の追従性を以下の評価基準にしたがって評価した。評価結果を表 4 に示す。

〈評価基準〉

A : 柔軟性が高く、極めて優れた追従性を示した。

B : 柔軟性がやや不足し、DLC 層の剥離は観察されなかったが、DLC 層にクラックが認められた。

C : 柔軟性が乏しく、DLC 層に剥離した箇所が観察された。

[0085] (4. 血液適合性)

サンプルとして用意した NiTi 合金基板又は NiTi 合金基板上に DLC 層が形成された DLC 層付基板に血小板を付着させ、サンプルの抗血栓性を評価する血小板付着試験を行って血液適合性を評価した。血管内における生体材料への血栓形成の主たる原因は、内因系血液凝固因子と呼ばれる材料表面特性によって生じる血液凝固であるので、血小板の付着量が少ないほど血液適合性が高いといえる。

試験は、NiTi 合金基板と DLC 層付基板とを用いて、以下の手順にしたがって行った。結果を表 4 に示す。

[0086] 〈手順〉

(1) 健常成人の血液から分離した多血小板血漿 (Platelet Rich Plasma : PRP) を、NiTi 合金基板、又は NiTi 合金基板に DLC 層が形成された DLC 層付基板の上にそれぞれ 1 mL 滴下して馴染ませ、CO₂ インキュベーターを用いて 37℃、雰囲気中の CO₂ 分圧比 5%、60 min の条件でインキュベーションした。

多血小板血漿 (PRP) は、血液から分離した、血小板濃度の濃い血液の溶液である。

(2) インキュベーション後、NiTi 合金基板又はサンプルの上の血液を

丁寧に吸い取り、生理食塩水で洗浄した。

(3) 脱水し、NiTi合金基板又はDLC層付基板のDLC層の表面に付着した血小板を固定した後、光学顕微鏡の一種である微分干渉顕微鏡を用い、NiTi合金基板又はDLC層付基板のDLC層の表面に付着した血小板を観察した。

(4) 顕微鏡写真で観察される血小板の付着状態を下記評価基準にしたがって評価した。

〈評価基準〉

A：血小板の付着が極めて少ない。

B：血小板の付着がみられる。

C：血小板の付着が顕著にみられる。

[0087] [実施例2]

実施例1において、チャンバー内に導入するTMSの分圧 P^{Si} とOFPの分圧 P^F とを、表1に示す通り、DLC層の厚み方向にフッ素及びケイ素の含有比率が変化するように制御して成膜したこと以外は、実施例1と同様にし、DLC層を形成し、更に測定及び評価を行った。具体的には、初めにTMSを流量6 sccm (P^{Si} : 0.22 Pa) で導入し、TMSの流量を徐々に減じながら、OFPを流量50 sccm (P^F : 0.53 Pa) まで徐々に増やすことにより成膜を行った。測定及び評価結果を表2～表3、及び図9に示す。

[0088] [実施例3]

実施例1において、チャンバー内に導入するTMSの分圧 P^{Si} とOFPの分圧 P^F とアセチレンの分圧 P^C とを、表1に示す通り、DLC層の厚み方向に炭素、フッ素及びケイ素の含有比率が変化するように制御して成膜したこと以外は、実施例1と同様にし、DLC層を形成し、更に測定及び評価を行った。

具体的には、初めにTMSを流量6 sccm (P^{Si} : 0.22 Pa) で導入し、TMSの流量を徐々に減じながら、OFPを流量50 sccm (P^F :

0.53 Pa)まで徐々に増やし、かつ、アセチレンを流量3 sccm (P_F : 0.11 Pa)まで徐々に増やすことにより成膜を行った。

測定及び評価結果を表2～表3、図1(対比として図2)、図3、及び図9に示す。図9中、観察視野内に見られる白い部分が剥離の生じている領域である。

[0089] [実施例4]

実施例1において、基材の種類をNiTi合金からCoCr合金に代えたこと以外は、実施例1と同様にして、DLC層を形成し、更に測定及び評価を行った。測定及び評価結果を表4に示す。

[0090] [実施例5～7]

実施例1～3のそれぞれにおいて、基材の種類をNiTi合金からSUS316L(ステンレス鋼)に代えたこと以外は、実施例1と同様にして、DLC層を形成し、更に測定及び評価を行った。測定及び評価結果を、表4、図4(対比として図5)、及び図10に示す。

[0091] [比較例1]

基材として、実施例1と同様に、NiTi合金基板を用意した。基材の表面に、アルゴンボンバードメント処理を約10分間行った後、原料ガスとしてテトラメチルシラン(TMS)を用い、厚み約100nmのSiC層を形成した。次いで、原料ガスとしてテトラメチルシラン(TMS)とアセチレン(C_2H_2)とを用い、SiC層の表面に第1のDLC層として厚み約100nmのSi-DLC層を形成した。その後、原料ガスとしてパーフルオロプロパン(C_3F_8)とアセチレン(C_2H_2)とを用いることにより、Si-DLC層の表面に第2のDLC層として厚み約200nmのフッ素含有DLC層(F-DLC層)を形成した。なお、SiC層、Si-DLC層、及びF-DLC層の形成に際し、上記厚みの各層が得られるように各ガス流量及び反応時間などを適宜調整した。

以上のようにして、図13に示すように、F-DLC層/Si-DLC層/SiC層/基材の積層構造を有するステントを作製した。作製したステン

トに対して、実施例 1 と同様にして測定及び評価を行った。測定及び評価結果を表 3～表 4、図 6、図 8、及び図 9 に示す。図 8 中、観察視野内に見られる白い部分が剥離の生じている領域である。

[0092] [比較例 2]

比較例 1 において、基材の種類を N i T i 合金から S U S 3 1 6 L (ステンレス鋼) に代えたこと以外は、比較例 1 と同様にして測定及び評価を行った。測定結果を図 7 及び図 1 0 に示す。

[0093] [表1]

		実施例 1		実施例 2		実施例 3	
		始点	⇒ 終点	始点	⇒ 終点	始点	⇒ 終点
T M S	流量 [sccm]	6	6	6	1	6	0
	圧力 [Pa]	0.22	0.22	0.22	0.05	0.22	0
C ₃ F ₈	流量 [sccm]	0	50	0	50	0	50
	圧力 [Pa]	0	0.53	0	0.53	0	0.53
C ₂ F ₂	流量 [sccm]	0	0	0	0	0	3
	圧力 [Pa]	0	0	0	0	0	0.11

[0094] [表2]

	D L C 層の F 濃度				D L C 層の S i 濃度				D ^F : D ^{Si}
	C f	厚み方向における濃度増減	D L C 層の最表面 [at%]	D L C 層の基材と接する面 [at%]	C s	厚み方向における濃度増減	D L C 層の最表面 [at%]	D L C 層の基材と接する面 [at%]	
実施例1	32.2	基材側から漸増	16.1	0.5	0.364	基材側から漸減	14.6	40.1	1.1:1
実施例2	68.4	基材側から漸増	34.2	0.5	0.034	基材側から漸減	1.4	41.0	24.4:1
実施例3	154.8	薄膜中央から表面側に漸増	61.9	0.4	0.017	薄膜中央から表面側に漸減	0.7	41.5	88.4:1
比較例1	87.2	多層	52.3	0.6	0.027	多層	1.1	41.1	47.5:1

[0095]

[表3]

	DLC層中の含有濃度 [at%] (積分算出値)			DLC層の最表面から、F濃度がC、F及びSiの 合計の含有量の10 at%を下回る位置まで、 の厚みの層厚に対する比率 (厚み方向における最表面からの深さの、 DLC層の厚みに対する比率)
	C	F	Si	
実施例 1	72%	12%	17%	20%
実施例 2	69.0%	7.3%	23.7%	6%
実施例 3	68.1%	8.0%	23.9%	7%
比較例 1	71.6%	11.7%	16.7%	34%

[0096] [表4]

	基材の種類	D L C 層	評価		
			密着性	追従性	血液 適合性
実施例 1	NiTi合金	単層	B	A	A
実施例 3	NiTi合金	単層	A	A	A
実施例 4	CoCr合金	単層	A	A	A
実施例 5	SUS316L	単層	A	A	A
実施例 7	SUS316L	単層	A	A	A
比較例 1	NiTi合金	2層積層	C	B	B

[0097] 表4に示すように、単層のD L C層中におけるフッ素（F）濃度及びケイ素（S i）濃度を厚み方向に徐々に変化させた実施例では、いずれも、F及びS iを別層に含めた多層構造の比較例1に比べて、密着性、追従性、及び血液適合性において良好な結果が得られた。

図1（実施例3）及び図6（比較例1）の対比から明らかなように、N i T i合金基板上に単層のD L C層を有する実施例3の試験サンプル（医療機器用金属材料）では、D L C層が多層積層構造である比較例1に比べ、血小

板の付着数が優位に低減されていることが確認された。なお、参考例として DLC 層を有しない NiTi 合金基板では、図 2 に示すように、血小板の付着の程度が顕著なことが明らかである。この点は、図 4（実施例 7）、及び図 7（比較例 2）の対比からも明らかなように、NiTi 合金基板を SUS 316L（ステンレス鋼）基板に代えて行った実施例 7 と比較例 2 との間においても同様の結果が得られた。また、図 4（実施例 7）及び図 5（DLC 層を有しない参考例）の対比でも明らかである。即ち、NiTi 合金基板を用いた場合と同様に、ステンレス鋼基板上に単層の DLC 層を有する場合（実施例 7 の試験サンプル（医療機器用金属材料））では、DLC 層を有しないステンレス鋼基板を用いた場合に比べ、血小板の付着数が優位に低減されていることが分かる。

また、図 3（実施例 3）及び図 8（比較例 1）の対比から明らかなように、NiTi 合金ワイヤーを用いたステントでは、NiTi 合金ワイヤー上に単層の DLC 層を有する実施例 3 の試験サンプル（医療機器用金属材料）では、DLC 層が多層積層構造である比較例 1 に比べ、DLC 層の剥がれが抑制され、追従性に優れることが確認された。

DLC 層の密着性については、表 4 並びに図 9 及び図 10 に示すように、単層の DLC 層中におけるフッ素（F）濃度及びケイ素（Si）濃度を厚み方向に徐々に変化させた実施例 1～3 及び実施例 5～7 では、F 及び Si を別層に含めた多層構造の比較例 1 又は比較例 2 に比べて優れていた。

請求の範囲

- [請求項1] 金属層と、
前記金属層の上に設けられ、フッ素及びケイ素を含むダイヤモンドライクカーボン層と、
を有する医療機器用金属材料。
- [請求項2] 前記ダイヤモンドライクカーボン層に含まれる前記フッ素の総濃度が、炭素、フッ素及びケイ素の合計濃度対して、7原子%～10原子%である請求項1に記載の医療機器用金属材料。
- [請求項3] 前記ダイヤモンドライクカーボン層に含まれる前記ケイ素の総濃度が、炭素、フッ素及びケイ素の合計濃度に対して、17原子%～25原子%である請求項1又は請求項2に記載の医療機器用金属材料。
- [請求項4] 前記ダイヤモンドライクカーボン層は、ダイヤモンドライクカーボン層の厚み方向において、前記金属層と対向する側とは反対側の表面の前記フッ素の濃度が、前記金属層と対向する側の表面の前記フッ素の濃度に対して大きい、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の医療機器用金属材料。
- [請求項5] 前記ダイヤモンドライクカーボン層は、前記金属層と対向する側の表面の前記フッ素の濃度に対する、前記金属層と対向する側とは反対側の表面の前記フッ素の濃度の比率 C_f が、 $1 < C_f \leq 155$ の関係を満たす、請求項4に記載の医療機器用金属材料。
- [請求項6] 前記ダイヤモンドライクカーボン層に含まれる前記フッ素の濃度が、ダイヤモンドライクカーボン層の厚み方向において、前記金属層と対向する側から前記金属層と対向する側と反対側に向かって漸増している請求項4又は請求項5に記載の医療機器用金属材料。
- [請求項7] 前記ダイヤモンドライクカーボン層は、ダイヤモンドライクカーボン層の厚み方向において、前記金属層と対向する側とは反対側の表面の前記ケイ素の濃度が、前記金属層と対向する側の表面の前記ケイ素の濃度に対して小さい、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の

医療機器用金属材料。

- [請求項8] 前記ダイヤモンドライクカーボン層は、前記金属層と対向する側の表面の前記ケイ素の濃度に対する、前記金属層と対向する側とは反対側の表面の前記ケイ素の濃度の比率 C_s が、 $0.015 \leq C_s < 1$ の関係を満たす、請求項7に記載の医療機器用金属材料。
- [請求項9] 前記ダイヤモンドライクカーボン層に含まれる前記ケイ素の濃度が、ダイヤモンドライクカーボン層の厚み方向において、前記金属層と対向する側から前記金属層と対向する側と反対側に向かって漸減している請求項7又は請求項8に記載の医療機器用金属材料。
- [請求項10] 前記ダイヤモンドライクカーボン層の、前記金属層と対向する側とは反対側の表面における前記フッ素の濃度 D^F と前記ケイ素の濃度 D^S との比率($D^F : D^S$)が、 $1 : 1 \sim 90 : 1$ である、請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の医療機器用金属材料。
- [請求項11] 前記ダイヤモンドライクカーボン層は、前記金属層の上に最外層として有する請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の医療機器用金属材料。
- [請求項12] 前記金属層が、チタン、ニッケル、コバルト、クロム、タンタル、白金、金、及びこれらの合金、並びに、ステンレス鋼からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の医療機器用金属材料。
- [請求項13] 前記金属層が、ニッケル・チタン合金、コバルト・クロム合金、又はステンレス鋼を含む請求項12に記載の医療機器用金属材料。
- [請求項14] スtentに用いられる請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の医療機器用金属材料。
- [請求項15] 前記stentは、全身の血管用のstentである請求項14に記載の医療機器用金属材料。
- [請求項16] 請求項1～請求項15のいずれか1項に記載の医療機器用金属材料を備えた医療機器。

- [請求項17] ステントである請求項 1 6 に記載の医療機器。
- [請求項18] 前記ステントは、下肢血管用のステントである請求項 1 7 に記載の医療機器。
- [請求項19] 原料としてシラン化合物と含フッ素脂肪族炭化水素とを混合した混合原料を用い、気相成長法によって、フッ素及びケイ素を含むダイヤモンドライクカーボン層を金属層の上に蒸着形成する工程を有する医療機器用金属材料の製造方法。