



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 029 831 A1** 2008.01.03

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 029 831.4**

(22) Anmeldetag: **27.06.2006**

(43) Offenlegungstag: **03.01.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C23F 1/02** (2006.01)
A61L 27/06 (2006.01)

(71) Anmelder:

Acandis GmbH & Co. KG, 76327 Pfinztal, DE

(74) Vertreter:

Meissner, Bolte & Partner GbR, 80538 München

(72) Erfinder:

Schmutz, Clemens, 50996 Köln, DE; Quandt, Eckhard, Dr., 53177 Bonn, DE; Zamponi, Christiane, Dr., 53840 Troisdorf, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 699 20 712 T2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

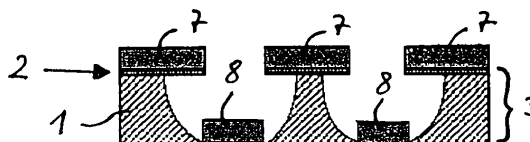
(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung strukturierter Schichten aus Titan und Nickel**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierter Metallschicht (7) aus einer Titan und Nickel umfassenden Legierung, wobei das Verfahren die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

- ein Opferschichtverbund (3) wird bereitgestellt, welcher eine auf eine erste Opferschicht (1) aufgebrachte zweite Opferschicht (2) umfasst,
- eine der beiden Opferschichten (1) wird zur Strukturierung einem nass-chemischen Ätzprozess derart unterzogen, dass eine Unterätzung der Opferschicht (1) auftritt,
- eine Metallschicht (7) der besagten Legierung wird mittelbar oder unmittelbar auf den strukturierter Opferschichtverbund (3) aufgebracht.

Dabei wird die von der Metallschicht (7) weiter entfernt liegende erste Opferschicht (1) dem nass-chemischen Ätzprozess unterzogen, und die der Metallschicht (7) zugewandte zweite Opferschicht (2) wird vor dem nass-chemischen Ätzen der ersten Opferschicht (1) einem Trocken-Ätzprozess unterzogen, wobei sie mit einer der gewünschten Struktur der Metallschicht (7) entsprechenden Struktur versehen wird.

Die Erfindung betrifft ferner einen Gegenstand, insbesondere einen Stent oder ein Implantat, der mindestens eine Metallschicht (7) umfasst, die unter Anwendung des Verfahrens nach einem der vorherigen Ansprüche hergestellt ist.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Metallschicht aus einer Titan und Nickel umfassenden Legierung nach dem Oberbegriff von Anspruch 1. Derartig hergestellte strukturierte Metallschichten bzw. Metallfolien können insbesondere als biokompatibles Implantat, beispielsweise als Emboliefilter oder als Bänder bzw. allgemein als Verbindungsglieder zwischen den Knochen des menschlichen Skeletts verwendet werden. Bei geeigneter Formgebung können derartige Schichten auch als Stents in Blutgefäßen eingesetzt werden. Die Erfindung betrifft daher ferner einen Gegenstand, insbesondere einen Stent oder ein Implantat, der bzw. das mindestens eine nach diesem Verfahren hergestellte Schicht umfasst.

[0002] Die zur Herstellung der Metallschicht verwendete Legierung mit Titan und Nickel hat vorteilhafterweise ein superelastisches Verhalten und/oder Formgedächtniseigenschaften. Werkstoffe mit Formgedächtniseigenschaften (FG-Werkstoffe) zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass sie in einer Tieftemperaturphase mit Martensit-Gefüge verformt werden können und sich nach einer anschließenden Erwärmung in einer Hochtemperaturphase mit Austenit-Gefüge an diese aufgeprägte Form erinnern und diese wieder annehmen. Eine häufig genutzte Eigenschaft derartiger Werkstoffe ist das superelastische Verhalten. Innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls oberhalb einer charakteristischen Vorspannung, die einige hundert MPa betragen kann, tritt ein Plateau in der Spannungs-Dehnungs-Kurve auf. In diesem Dehnungsbereich wandelt sich der Austenit in Martensit um. Der spannungsinduzierte Martensit kann sich entsprechend der angelegten Spannung entwilligen und ermöglicht damit innerhalb des Plateaus eine Deformation des Materials bei konstanter Gegenkraft. Dabei können Dehnungen bis ca. 8% über die Phasentransformation in den spannungsinduzierten Martensit aufgebracht werden, ohne dass plastische Verformung auftritt. Bei Entlastung des Martensites wandelt sich dieser wieder mit einer Hysterese bzgl. der Plateauspannung in den Ausgangszustand des Austenits um.

[0003] Auf Grund ihrer guten Biokompatibilität werden Werkstoffe aus Nickel-Titan-Legierungen (NiTi) häufig in der Medizintechnik eingesetzt. Bei medizinischen Werkzeugen wie Kathetern, die beispielsweise zur Stent Positionierung verwendet werden und die während ihres Einsatzes im Körper starken Verformungen ausgesetzt werden, sind die superelastischen Eigenschaften der Nickel-Titan-Legierungen von Vorteil. Gewebespreizer mit superelastischen Eigenschaften haben den Vorteil, das sie das Gewebe weniger stark schädigen als Spreizer aus anderen Materialien. Zusätzlich lässt sich der Formgedächtniseffekt bei Implantaten wie Stents oder Emboliefil-

tern ausnutzen. Hierbei werden die Implantate bei Zimmertemperatur im martensitischen Zustand verformt. Anschließend werden die verformten Implantate in den Körper eingesetzt, wo bei Körpertemperatur die Hochtemperaturphase Austenit stabil ist. Dabei wandelt sich das Implantat um und erinnert sich an seine ursprüngliche Form. Die zusammengefalteten Stents und Emboliefilter können sich so selbstständig entfalten.

[0004] Grundsätzlich kann der Anteil von Nickel in der für die Herstellung der Metallschicht verwendeten Legierung innerhalb großer Grenzen je nach Anwendungsfall zwischen 2 und 98 Atom-% variiert werden. Vorzugsweise wird jedoch vorgeschlagen, dass der Nickel-Gehalt in der Legierung zwischen 45 und 60 Atom-% liegt.

[0005] Herkömmlicherweise handelt es sich bei Implantaten um ein Kompaktmaterial, das mit konventionellen Fertigungstechniken hergestellt wird. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass poröse Formen des Kompaktmaterials bei medizinischen Implantaten von Vorteil sind, da Zellen, insbesondere Stammzellen oder Knochenzellen, dabei in die Poren hineinwachsen können, so dass eine bessere Einbettung des Implantats in den Knochen bzw. in das neu zu bildende Gewebe gewährleistet ist. So handelt es sich auch bei Stents und Emboliefiltern um netzartige strukturierte Formen. Typischerweise erfolgt die Formgebung der Stents durch eine Kombination aus Tiefbohren und Laserschneiden aus Vollmaterial.

[0006] Darüber hinaus ist die Herstellung von dünnen Formgedächtnis-Schichten mit superelastischem Verhalten durch physikalische Abscheidemethoden, insbesondere durch Sputtern bekannt. Gesputterte Schichten aus Nickel-Titan-Legierungen ermöglichen dabei neben dem Vorteil eines geringeren Materialaufwands vor allem die Herstellung kleiner dimensionierter Strukturen.

[0007] Zur Einbringung einer Struktur in eine als geschlossene Fläche gesputterte Schicht einer Nickel-Titan-Legierung ist es bekannt, die Nickel-Titan-Schicht einem Ätzprozess zu unterziehen, wobei insbesondere auch Verfahren der Photolithographie zum Einsatz kommen können. Die lithographische Strukturierung von Nickel-Titan-Legierungen erfolgt durch einen Lithographieschritt, in dem die gewünschte Strukturform mittels einer Maskierung auf einen Lack aufgebracht wird. Der lichtempfindliche Lack wird anschließend belichtet und entwickelt. Der hierbei stehen gebliebene Lack schützt während der weiteren Ätzschritte die Bereiche der Struktur, die erhalten werden sollen.

[0008] Nass-chemisch lassen sich Nickel-Titan-Legierungen mittels eines Flusssäuregemischs (HF) ätzen. Der nass-chemische Prozess ist isotrop, so dass

hierbei stets auch eine Unterätzung erfolgt und die Kantenstruktur negativ beeinflusst wird. Ferner führt die Unterätzung, deren Grad bei dickeren Schichten zunimmt, auch dazu, dass die Strukturauflösung zerstört wird bzw. die Gitterstegbreiten verloren gehen. Ein weiterer Nachteil besteht in der zurückbleibenden geätzten Oberfläche, die deutliche Ätzspuren enthält, so dass gegebenenfalls eine weitere Oberflächenbehandlung in Form einer Nachpolierung notwendig wird. Außerdem kann während des chemischen Ätzens Wasserstoff in die Nickel-Titan-Legierungen eingebracht werden, was die Formgedächtniseigenschaften bzw. die superelastischen Eigenschaften beeinträchtigen kann.

[0009] Ein weiteres Ätzverfahren ist das Trockenätzen, bei dem das zu entfernende Material der Nickel-Titan-Legierung beispielsweise durch einen Argonionenstrahl abgetragen bzw. „abgesputtert“ wird. Dieses Verfahren ist anisotrop, so dass eine Unterätzung nicht erfolgt und die Kantenstrukturen sehr sauber hergestellt werden können. Die Einbringung von Wasserstoff wird hiermit ebenfalls vermieden. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch die geringe Ätz- bzw. Abtragrate von wenigen Zehntel nm/s, was einen erheblichen Zeitaufwand bedeutet. Bei Schichtdicken von größer als 2 µm kommt noch das Problem der Redeposition hinzu, bei der sich das schon abgetragene Material erneut auf der Oberfläche festsetzt.

[0010] Neben diesen Verfahren, bei denen die Struktur erst nach dem erfolgten Abscheiden in die der Metallschicht eingebracht wird, ist es auch bekannt, eine Struktur in das Trägermaterial einzubringen, auf welches die Nickel-Titan-Legierungs-Schicht anschließend abgeschieden wird und somit unmittelbar in der gewünschten Struktur vorliegt.

[0011] So wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art, das aus der WO 00/04204 bzw. aus der korrespondierenden DE 699 20 712 T2 bekannt ist, zunächst ein Opferschichtverbund bereitgestellt, der mindestens zwei aufeinander aufgebrachte Opferschichten umfasst. Eine dieser beiden Opferschichten wird zur Aufbringung einer Struktur einem nass-chemischen Ätzprozess unterzogen, wobei es zu einer Unterätzung dieser Opferschicht kommt. Danach wird eine Metallschicht der besagten Legierung mittelbar oder unmittelbar auf den bereits strukturierten Opferschichtverbund aufgebracht.

[0012] Bei diesem bekannten Verfahren kommt es aufgrund des isotropen Ätzprozesses zu den oben genannten Nachteilen von Ätzspuren in der Oberfläche der nass-chemisch geätzten Opferschicht. Zur Erreichung einer hohen Bruchfestigkeit einer gesputterten Nickel-Titan-Legierungs-Schicht ist jedoch eine besonders glatte Oberfläche des Substrats bzw. einer zur Abscheidung genutzten Opferschicht von entscheidender Bedeutung. Werden während der

Schichtherstellung Risskeime in Form von Kerben oder Poren erzeugt, dann tritt im Zugversuch ein Werkstoffversagen bei weit geringeren Spannungen als der theoretischen Bruchfestigkeit auf. Im Werkstoff werden dann lokale Spannungsspitzen erreicht, die die Bruchfestigkeitsgrenze übersteigen. Solche Spannungsspitzen kommen an Kerben, wie sie Poren im Inneren und Kratzer an der Oberfläche darstellen, durch eine Spannungskonzentration zustande.

[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein einfach durchzuführendes Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, mit dem strukturierte Nickel-Titan-Schichten mit einer hohen Bruchfestigkeit besonders schnell und kostengünstig hergestellt werden können.

[0014] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

[0015] Wesentlich bei der erfindungsgemäßen Lösung ist es, dass die von der abzuschneidenden Metallschicht weiter entfernt liegende erste Opferschicht dem nass-chemischen Ätzprozess unterzogen wird, und dass die der abzuschneidenden Metallschicht zugewandte zweite Opferschicht vor dem nasschemischen Ätzen der ersten Opferschicht einem Trocken-Ätzprozess unterzogen wird, wobei sie mit einer der gewünschten Struktur der Metallschicht entsprechenden Struktur versehen wird. Die auf die erste Opferschicht aufgebrachte zweite Opferschicht ist dabei vorteilhafterweise chemisch selektiv von der ersten Opferschicht entfernbar.

[0016] Der Hauptvorteil liegt dabei darin, dass auf diese Weise aufgrund einer besonders glatten Oberfläche der mit der abgeschiedenen Metallschicht in Kontakt kommenden Opferschicht eine hochfeste Metallschicht erreicht wird, und dass trotzdem die für die Abscheidung einer strukturierten Metallschicht in der Opferschicht benötigten Freiräume in der erforderlichen Größe in sehr kurzer Zeit erzielt werden können.

[0017] Durch die erfindungsgemäße Kombination der beiden oben genannten Ätzmethoden und deren gezielte Anwendung auf zwei Opferschichten gelingt es, nur die jeweiligen Vorteile zu nutzen, die vor allem in der Schnelligkeit eines nasschemischen Prozesses und in der Kantengenauigkeit eines anisotropen trocken-chemischen Ätzprozesses (IBE) liegen.

[0018] So wird ein Verfahren geschaffen, mit dem strukturierte Metallschichten bzw. strukturierte Metallfolien aus Nickel-Titan-Legierungen besonders einfach, schnell und kostengünstig hergestellt werden können.

[0019] Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Metallschicht unmittelbar auf die trocken-geätzte zweite Opferschicht aufgebracht wird. Auf diese Weise werden die Vorteile einer besonders glatten Oberfläche der zweiten Opferschicht im Hinblick auf eine optimale Festigkeit der Metallfolie deutlich besser genutzt, als wenn zwischen der zweiten Opferschicht und der abgedeckten Metallschicht noch eine Zwischenschicht aufgebracht ist.

[0020] Dazu wird bei der Anwendung eines lithographischen Verfahrens weiterhin vorgeschlagen, dass die zweite Opferschicht vorzugsweise nach der Aufbringung eines Photoresists, der unter Anwendung eines lithographischen Verfahrens zu einer der gewünschten Struktur der Metallfolie entsprechenden Ätzmaske strukturiert wird, dem Trocken-Ätzprozess unterzogen wird, wobei der Photoresist vor dem Aufbringen der Metallschicht von der zweiten Opferschicht entfernt wird. So kommt die abgedeckte Metallschicht unmittelbar in Kontakt mit der zweiten Opferschicht.

[0021] Besonders vorteilhaft ist es dabei ferner, wenn die nass-chemische Ätzung der ersten Opferschicht durch den aufgetragenen Photoresist hindurch erfolgt, der erst nach der nasschemischen Ätzung von der ersten Opferschicht entfernt wird. Der Photoresist dient so für beide Ätzschritte als Ätzmaske.

[0022] Um eine bessere Handhabbarkeit zu erreichen wird vorgeschlagen, dass der Opferschichtverbund vor der Beschichtung mit der Metallschicht auf ein Substrat aufgebracht wird, welches insbesondere durch einen Silizium-Wafer gebildet sein kann.

[0023] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass die erste Opferschicht eine Dicke aufweist, die ein Vielfaches der Dicke der zweiten Opferschicht beträgt. Auf diese Weise können ausreichend große Ausnehmungen in die erste Opferschicht eingätzt werden, so dass Kurzschlüsse der in der Netz-Struktur der Metallfolie vorgesehenen Freiräume beim Sputtern sicher vermieden werden.

[0024] Vorzugsweise wird hierzu vorgeschlagen, dass die erste Opferschicht eine Dicke von mehr als 5 µm, insbesondere eine Dicke zwischen 10 µm und 50 µm, und die zweite Opferschicht eine Dicke zwischen 0,05 µm und 1 µm, insbesondere zwischen 0,1 µm und 0,5 µm aufweist.

[0025] Vorzugsweise wird die Metallschicht mittels Sputtern, insbesondere mittels Magnetronsputtern, auf den strukturierten Opferschichtverbund abgedeckt.

[0026] Dabei ist es besonders günstig, wenn die

Metallschicht in einer Dicke zwischen 0,1 µm und 200 µm, insbesondere zwischen 1 µm und 100 µm, und vorzugsweise zwischen 5 µm und 50 µm, aufgebracht wird.

[0027] Vorteilhaft kann es ferner sein, wenn auf die abgedeckte Metallschicht mindestens eine Deckschicht aufgebracht wird, die aus einem von der Legierung der Metallschicht verschiedenen Material oder aus einer davon verschiedenen Legierung besteht.

[0028] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist jedoch vorgesehen, dass in die Metallschicht mindestens eine Kernschicht eingebettet wird, die aus einem von der Legierung der Metallschicht verschiedenen Material oder aus einer davon verschiedenen Legierung besteht. Bei dem Kern kann es sich beispielsweise um magnetisches oder auch um ein Material handeln, welches eine bessere Röntgensichtbarkeit besitzt als Nickel-Titan-Legierungen. Durch die vollständige Einbettung der Kernschicht in die Nickel-Titan-Schicht bleibt die Biokompatibilität der Metallschicht unabhängig vom Material der Kernschicht erhalten, was in der Medizintechnik von entscheidender Bedeutung ist.

[0029] Vorzugsweise wird dabei auch die Deckschicht bzw. die Kernschicht mittels Sputtern, insbesondere mittels Magnetronsputtern, auf die Metallschicht abgedeckt, welche ihrerseits auf den strukturierten Opferschichtverbund aufgebracht ist.

[0030] Günstig ist es, wenn die Dicke der Deckschicht bzw. der Kernschicht nur einen Bruchteil der Dicke der Metallschicht beträgt. Auf diese Weise werden die Formgedächtniseigenschaften bzw. das superelastische Verhalten der Nickel-Titan-Schicht nur minimal durch die zusätzliche(n) Schicht(en) beeinflusst.

[0031] Hierzu wird vorzugsweise vorgeschlagen, dass die Deckschicht bzw. die Kernschicht in einer Dicke zwischen 1 nm und 2 µm, insbesondere zwischen 0,01 µm und 0,2 µm, und vorzugsweise zwischen 0,02 µm und 0,1 µm, aufgebracht wird.

[0032] Besonders vorteilhaft ist es bei der Einbettung einer Kernschicht, wenn die Kernschicht zunächst auf eine erste Metallschicht aufgebracht wird, wobei die Kernschicht danach, insbesondere unter Aufbringung eines lithographischen zu einer Ätzmaske strukturierten Photoresists, an einigen oder vorzugsweise an allen Randbereichen einem Ätzprozess, vorzugsweise einem Trocken-Ätzprozess, unterzogen wird, und danach sowie nach der Entfernung eines gegebenenfalls aufgetragenen Photoresists eine zweite Metallschicht auf die Kernschicht und die erste Metallschicht aufgebracht wird. Die erste und die zweite Metallschicht bilden dabei zusammen die er-

findungsgemäß hergestellte Nickel-Titan-Schicht. Auf diese Weise ist stets eine vollständige Umhüllung der Kernschicht durch die Nickel-Titan-Legierung und somit die Biokompatibilität gewährleistet. Bei einer einfacheren Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Einbettung der Kernschicht jedoch auch ohne separate Ätzung der Kernschichtträger erfolgen.

[0033] Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Opferschichtverbund nach dem Sputtern von der Metallschicht entfernt und/oder aufgelöst. Auf diese Weise wird eine freitragende Metallschicht bzw. ein freitragender Film erhalten.

[0034] Besonders vorteilhaft ist es ferner, wenn die Metallschicht als dreidimensionalen Körper auf einen dreidimensionalen, insbesondere zylinderförmigen und rotieren Opferschichtverbund abgeschieden oder nach einer ebenen Abscheidung zu einem dreidimensionalen Körper geformt und/oder zusammengefügt wird. So kann eine erfindungsgemäß hergestellte Metall-Folie insbesondere nach einer stoffschlüssigen Verbindung, beispielsweise nach Verschweißung oder Verklebung zu einem Rohr als Stent eingesetzt werden.

[0035] Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung und den in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispielen. Es zeigen:

[0036] [Fig. 1](#) bis [Fig. 7](#): Schematische Darstellung einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens;

[0037] [Fig. 8](#) bis [Fig. 11](#): Darstellung einer ersten Variante des in den [Fig. 1](#) bis [Fig. 7](#) gezeigten Herstellungsverfahrens; und

[0038] [Fig. 12](#) bis [Fig. 17](#): Eine weitere Variante des in den [Fig. 8](#) bis [Fig. 10](#) dargestellten Herstellungsverfahrens.

[0039] Nachfolgend wird zunächst das in den [Fig. 1](#) bis [Fig. 7](#) schematisch dargestellte grundlegende Verfahren zur Herstellung eines Dünnschicht-Nickel-Titan-Netzes beschrieben.

[0040] Zunächst wird auf ein hier nicht dargestelltes Substrat eine erste Opferschicht **1** in einer Dicke von über 10 µm abgeschieden. Unmittelbar darauf wird eine wesentlich dünnere zweite Opferschicht **2** aus einem Material, welches sich chemisch selektiv zur Opferschicht **1** entfernen lässt, mit einer Dicke von ca. 1 µm abgeschieden. Die beiden Opferschichten **1** und **2**, die beispielsweise aus Gold, Kupfer oder Chrom bestehen können, bilden zusammen einen Opferschichtverbund **3**, auf den nun die gewünschte

Struktur mittels eines lithographischen Verfahrens aufgebracht wird. Dazu wird auf die obere Opferschicht **2** zunächst eine Photolackschicht **4** als Photoresist aufgebracht ([Fig. 1](#)).

[0041] Diese Photolackschicht **4** wird sodann unter Anwendung eines lithographischen Verfahrens mit einer geeigneten Lithographiemaske und einer geeigneten Belichtungsquelle zu einer der gewünschten Struktur der abzuscheidenden Metallfolie entsprechenden Ätzmaske **5** strukturiert ([Fig. 2](#)).

[0042] Anschließend wird unter Verwendung der Ätzmaske **5** in einem ersten Ätzschritt, der als Trocken-Ätzprozess ausgeführt wird, die oben liegende zweite Opferschicht **2** strukturiert ([Fig. 3](#)).

[0043] Danach wird die untere erste Opferschicht **1** ebenfalls noch unter Verwendung der Ätzmaske **5** in einem zweiten Ätzschritt nasschemisch geätzt und unter Ausbildung von Freiräumen **6** bis zum Substrat entfernt. Hierbei erfolgt eine beabsichtigte Unterätzung, die als Hinterschneidung unter der oberen Opferschicht **2** im weiteren Prozessverlauf ausgenutzt wird ([Fig. 4](#)).

[0044] Nach Abschluss der beiden Ätz-Prozesse wird die Ätzmaske **5** bzw. die entsprechenden Reste des Photolacks **4** beispielsweise unter Anwendung eines Aceton-Bades entfernt, so dass der fertig vorstrukturierte Opferschichtverbund **3** mit den gewünschten Freiräumen **6** in der unteren Opferschicht **1** verbleibt ([Fig. 5](#)).

[0045] Danach erfolgt der hier mittels Kathodenzerstäuben durchgeführte Sputtervorgang, bei dem die Nickel-Titan-Legierung in einer Dicke von ca. 3 µm direkt als strukturierte Metallschicht **7** bzw. als strukturierte Metallfolie auf die verbliebenen Reste der oberen Opferschicht **2** sowie als ein der Struktur der Metallschicht **7** entsprechendes Negativabbild **8** in die Freiräume **6** in der unteren Opferschicht **1** abgeschieden wird ([Fig. 6](#)). Eine Mikrostrukturierung kann dabei zusätzlich auch noch durch eine Variation von Prozessparametern, beispielsweise des Sputtergasdrucks während des Sputtervorgangs erreicht werden. Der Nickelgehalt in der Nickel-Titan-Legierung liegt hier bei 51 Atom-%.

[0046] Abschließend werden die beiden Opferschichten **1** und **2** vorzugsweise in einem chemischen Bad aufgelöst, so dass die strukturierte Nickel-Titan-Legierungsschicht **7** als freistehende Netzstruktur erhalten wird ([Fig. 7](#)). Diese erfindungsgemäß hergestellte strukturierte Metallfolie **7** kann nach geeigneter Formgebung vorteilhafterweise im medizinischen Bereich als Implantat, insbesondere als Stent eingesetzt werden.

[0047] Bei der in den [Fig. 8](#) bis [Fig. 11](#) dargestellten

Variante wird in die strukturierte Metallfolie **7** eine Kernschicht **9** aus einer anderen Metalllegierung eingebettet, um eine bessere Röntgensichtbarkeit eines daraus gebildeten Stents zu erzielen. Dazu wird auf eine nach dem Verfahren der vorangehend beschriebenen Art hergestellte und zuerst abgeschiedene erste Metallfolie **7a** (Fig. 8) eine Kernschicht **9** mit einer Dicke von ca. 1 µm ebenfalls durch Sputtern aufgebracht (Fig. 9).

[0048] Danach wird eine zweite Metallschicht **7b** auf die Kernschicht **9** aufgebracht (Fig. 10). Nach dem abschließenden Entfernen der beiden Opferschichten **1, 2** bilden die erste und die zweite Metallschicht **7a, 7b** zusammen mit der dazwischen liegenden Kernschicht **9** eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Nickel-Titan-Metallschicht **7** (Fig. 11).

[0049] Um für eine verbesserte Biokompatibilität eine vollständige Einbettung der Kernschicht **9** in die Nickel-Titan-Schicht **7** zu erhalten, wird die in den Fig. 12 bis Fig. 17 dargestellte Abwandlung vorgeschlagen. Ausgehend von dem in Fig. 9 dargestellten Zwischenschritt wird auf die Kernschicht **9** zunächst eine Photolackschicht **10** aufgebracht (Fig. 12), die als Photoresist ebenfalls durch Belichten und Entwickeln umfassende lithographische Methoden zu einer Ätzmaske **11** strukturiert wird (Fig. 13).

[0050] Danach wird die Kernschicht **9** unter Verwendung der zuvor erzeugten Ätzmaske **11** in einem Trocken-Ätzprozess, der hier beispielsweise durch reaktives Ionenätzen (RIE) ausgeführt wird, an ihren Randbereichen geätzt (Fig. 14). Dabei werden alle Ränder der Kernschicht **9** in einem Bereich weggeätzt, der etwas größer ist als die Dicke der Kernschicht **9**.

[0051] Danach wird die Ätzmaske **11** vorzugsweise unter Anwendung eines Aceton-Bades entfernt (Fig. 15) und anschließend wird die zweite Metallschicht **7b** auf die Kernschicht **9** sowie auf die nunmehr freiliegenden Randbereiche der ersten Metallschicht **7a** aufgesputtert (Fig. 16). Deutlich ist dabei zu erkennen, dass die Kernschicht **9** auch an ihren Rändern vollständig von den beiden Metallschichten **7a, 7b** umgeben ist, die nach der abschließenden Entfernung der beiden Opferschichten **1, 2** wiederum zusammen mit der dazwischen liegenden gesputterten Kernschicht **9** die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Nickel-Titan-Metallschicht **7** bilden (Fig. 17).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Metallschicht (**7**) aus einer Titan und Nickel umfassenden Legierung,

umfassend die folgenden Verfahrensschritte:

- ein Opferschichtverbund (**3**) wird bereitgestellt, welcher eine auf eine erste Opferschicht (**1**) aufgebrachte zweite Opferschicht (**2**) umfasst,
- eine der beiden Opferschichten (**1**) wird zur Strukturierung einem nasschemischen Ätzprozess derart unterzogen, dass eine Unterätzung der Opferschicht (**1**) auftritt,
- eine Metallschicht (**7**) der besagten Legierung wird mittelbar oder unmittelbar auf den strukturierten Opferschichtverbund (**3**) aufgebracht, **dadurch gekennzeichnet**, dass die von der Metallschicht (**7**) weiter entfernt liegende erste Opferschicht (**1**) dem nasschemischen Ätzprozess unterzogen wird, und dass die der Metallschicht (**7**) zugewandte zweite Opferschicht (**2**) vor dem nass-chemischen Ätzen der ersten Opferschicht (**1**) einem Trocken-Ätzprozess unterzogen wird, wobei sie mit einer der gewünschten Struktur der Metallschicht (**7**) entsprechenden Struktur versehen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht (**7**) unmittelbar auf die trockengeätzte zweite Opferschicht (**2**) aufgebracht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Opferschicht (**2**) nach der Aufbringung eines Photoresists (**4**), der unter Anwendung eines lithographischen Verfahrens zu einer der gewünschten Struktur der Metallfolie (**7**) entsprechenden Ätzmaske (**5**) strukturiert wird, dem Trocken-Ätzprozess unterzogen wird, und dass der Photoresist (**4**) vor dem Aufbringen der Metallschicht (**7**) von der zweiten Opferschicht (**2**) entfernt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die nass-chemische Ätzung der ersten Opferschicht (**1**) durch den aufgebrachten Photoresist (**4**) hindurch erfolgt, der erst nach der nasschemischen Ätzung von der ersten Opferschicht (**1**) entfernt wird.

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Opferschichtverbund (**3**) vor der Beschichtung mit der Metallschicht (**7**) auf ein Substrat, insbesondere auf einen Silizium-Wafer aufgebracht wird.

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Opferschicht (**1**) eine Dicke aufweist, die ein Vielfaches der Dicke der zweiten Opferschicht (**2**) beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Opferschicht (**1**) eine Dicke von mehr als 5 µm, insbesondere eine Dicke zwischen 10 µm und 50 µm, und die zweite Opferschicht (**2**) eine Dicke zwischen 0,05 µm und 1 µm, insbeson-

dere zwischen 0,1 µm und 0,5 µm aufweist.

8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht (7) mittels Sputtern, insbesondere mittels Magnetronsputtern, auf den strukturierten Opferschichtverbund (3) abgeschieden wird.

9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht (7) in einer Dicke zwischen 0,1 µm und 200 µm, insbesondere zwischen 1 µm und 100 µm, und vorzugsweise zwischen 5 µm und 50 µm, aufgebracht wird.

10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Metallschicht (7) mindestens eine Deckschicht aufgebracht wird, die aus einem von der Legierung der Metallschicht (7) verschiedenen Material oder aus einer davon verschiedenen Legierung besteht.

11. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in die Metallschicht (7) mindestens eine Kernschicht (9) eingebettet wird, die aus einem von der Legierung der Metallschicht (7) verschiedenen Material oder aus einer davon verschiedenen Legierung besteht.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht und/oder die Kernschicht (9) mittels Sputtern, insbesondere mittels Magnetronsputtern, auf die Metallschicht (7) abgeschieden wird, welche auf den strukturierten Opferschichtverbund (3) aufgebracht ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Deckschicht und/oder der Kernschicht (9) ein Bruchteil der Dicke der Metallschicht (7) beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht und/oder die Kernschicht (9) in einer Dicke zwischen 1 nm und 2 µm, insbesondere zwischen 0,01 µm und 0,2 µm, und vorzugsweise zwischen 0,02 µm und 0,1 µm, aufgebracht wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Kernschicht (9) auf eine erste Metallschicht (7a) aufgebracht wird, dass die Kernschicht (9) danach, insbesondere unter Aufbringung eines lithographisch zu einer Ätzmaske (11) strukturierten Photoresists (10), an zumindest einigen Randbereichen einem Ätzprozess, vorzugsweise einem Trocken-Ätzprozess, unterzogen wird, und dass danach sowie nach der Entfernung eines gegebenenfalls aufgetragenen Photoresists (10) eine zweite Metallschicht (7b) auf die Kernschicht (9) und die erste Metallschicht (7a) aufgebracht wird.

16. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Opferschichtverbund (3) von der Metallschicht (7) entfernt und/oder aufgelöst wird, so dass die Metallschicht (7) freitragend ausgebildet ist.

17. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht (7) als dreidimensionalen Körper auf einen dreidimensionalen, insbesondere zylinderförmigen Opferschichtverbund abgeschieden oder zu einem dreidimensionalen Körper geformt und/oder zusammengefügt wird.

18. Gegenstand, insbesondere Stent oder Implantat, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens eine Metallschicht (7) umfasst, die unter Anwendung des Verfahrens nach einem der vorherigen Ansprüche hergestellt ist.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

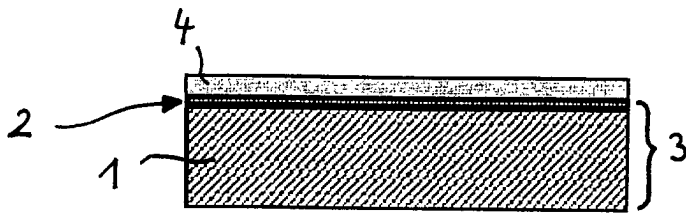


Fig. 1

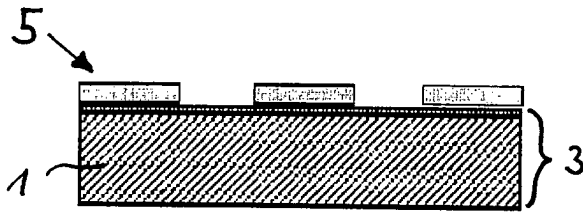


Fig. 2

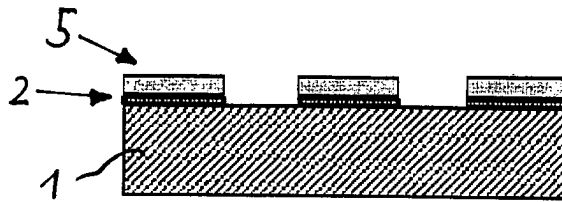


Fig. 3

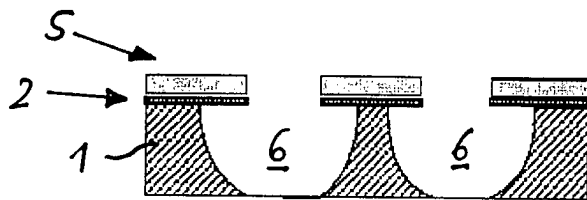


Fig. 4

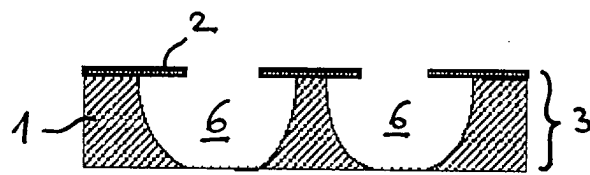


Fig. 5

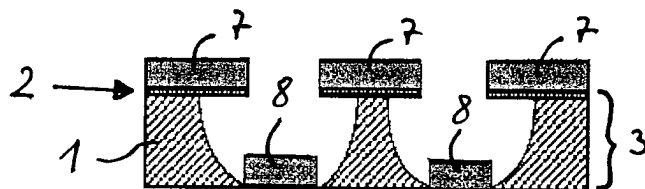


Fig. 6



Fig. 7

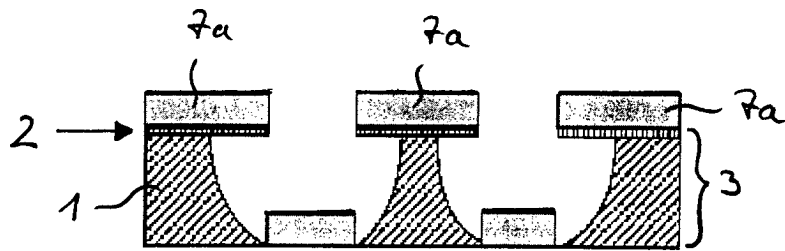


Fig. 8

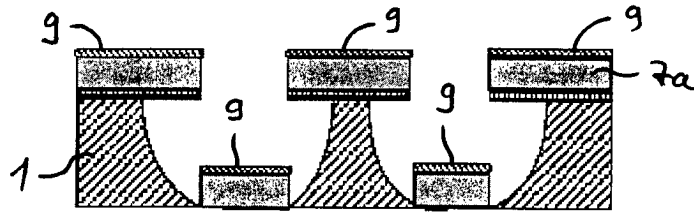


Fig. 9

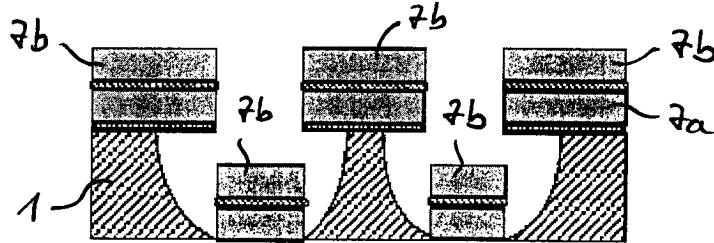


Fig. 10

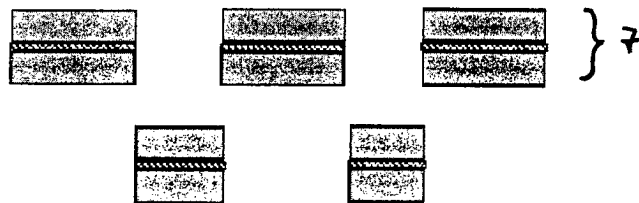


Fig. 11

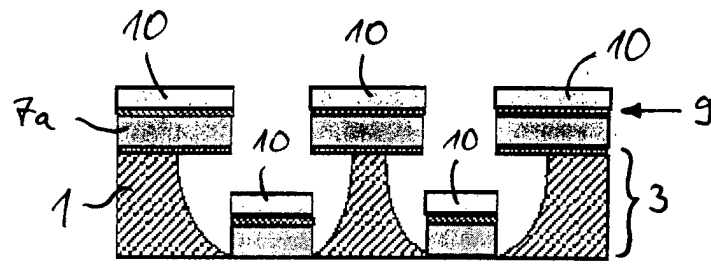


Fig. 12

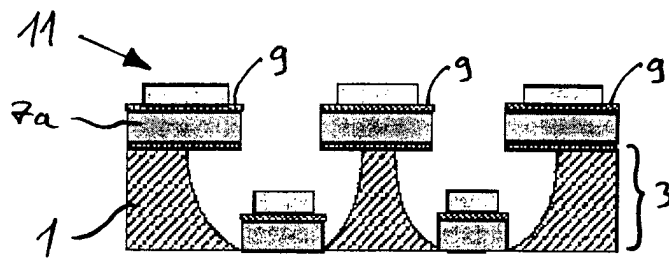


Fig. 13

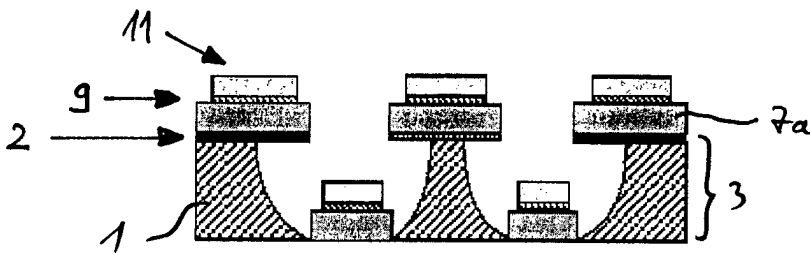


Fig. 14

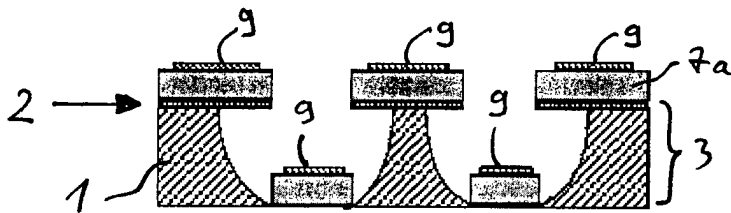


Fig. 15

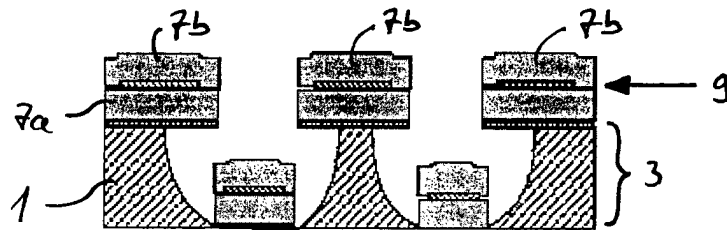


Fig. 16

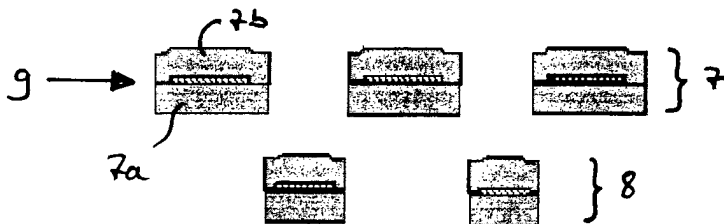


Fig. 17