



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **130926** (13) **C2**

(51) МПК (2026.01)

C23C 14/00

C23C 14/38 (2006.01)

B22F 9/02 (2006.01)

B22F 1/0545 (2022.01)

B22F 9/14 (2006.01)

B82B 3/00

B82Y 40/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2023 02889**

(22) Дата подання заявки: **14.06.2023**

(24) Дата, з якої є чинними
права інтелектуальної
власності: **18.06.2026**

(41) Публікація відомостей **18.12.2024, Бюл.№ 51**
про заявку:

(46) Публікація відомостей **17.06.2026, Бюл.№ 24**
про державну
реєстрацію:

(72) Винахідник(и):

**Трофім'як Василь Миколайович (UA),
Ковтун Олег Миколайович (UA),
Полещук Михайло Анатолійович (UA)**

(73) Володілець (володільці):

**ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ІМ.
Є.О. ПАТОНА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ
НАУК УКРАЇНИ,
вул. Казимира Малеви́ча, 11, м. Київ, 03150
(UA)**

(56) Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:

US 10283333 B2, 07.05.2019

UA 7111 C2, 15.11.2000

UA 80513 C2, 25.09.2007

UA 83263 C2, 25.06.2008

UA 108556 C2, 12.05.2015

UA 10972 C2, 25.12.1996

UA 37544 U, 25.11.2008

RU 2371379 C1, 27.10.2009

RU 2015123270 A, 10.01.2017

RU 2362838 C2, 27.07.2009

CN 106862584 A, 20.06.2017

US 2011/0091717 A1, 21.04.2011

EP 3605583 A1, 05.02.2020

Наноматеріали, нанотехнології,
нанопристрої \ БОРОВИЙ М. О. та ін. \ \ Київ.
«Інтерсервіс». 2015. 350 с.

Наноматеріали і нанотехнології: навчальний
посібник \ АЗАРСНКОВ М. О. та ін. \ \ Харків.
Харківський національний університет імені
В. Н. Каразіна. 2014. 323 с.

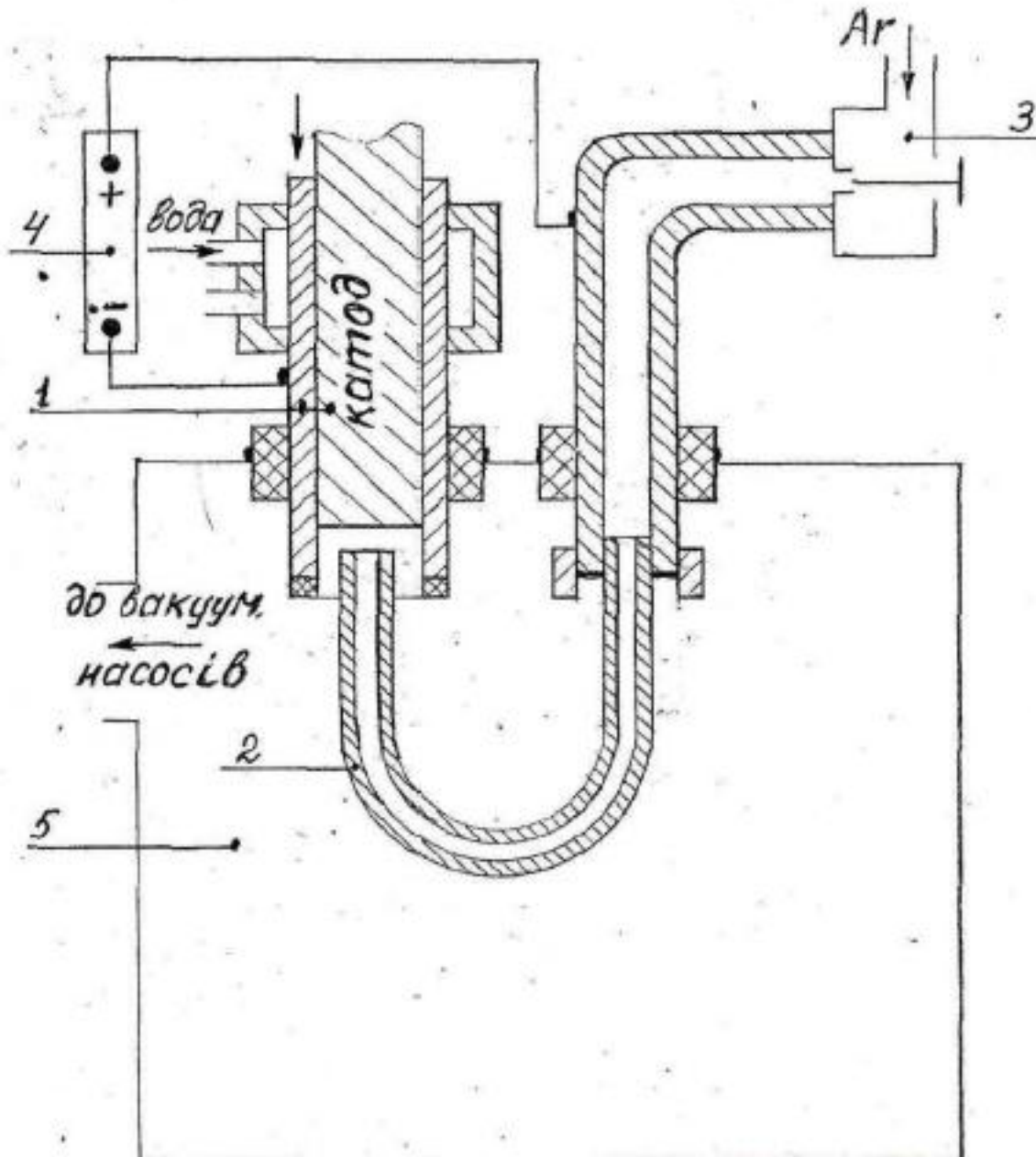
(54) СПОСІБ ФОРМУВАННЯ НАНОКЛАСТЕРІВ У ГАЗОВОМУ ПОТОЦІ ПРИ ІОННОМУ РОЗПИЛЕННІ В ТЛІЮЧОМУ ЛОКАЛЬНОМУ РОЗРЯДІ

(57) Реферат:

Винахід належить до нанотехнологій. Спосіб формування нанокластерів у газовому потоці при іонному розпиленні в тліючому локальному розряді у з'єднаній з вакуумними насосами вакуумній камері, в якій закріплено мішень-катод і трубчастий анод, через який здійснюють подачу плазмоутворюючого газу, причому плазмоутворюючий газ подають в зону

UA 130926 C2

циліндричного електроду, який встановлюють на поверхні мішені-катода аксіально трубчастому аноду, а розмір нанокластерів та щільність їх потоку в утвореному в циліндричному електроді квазізамкненому об'ємі підвищеного тиску регулюють витратою плазмоутворюючого газу, висотою циліндричного електроду та величиною міжелектродної напруги. В квазізамкненому об'ємі створюють підвищений тиск в межах $1,33 \cdot 10^2 - 1,33 \cdot 10^3$ Па. Технічний результат: направлене спрямування плазмоутворюючого газу, зростання його щільності в квазізамкненому об'ємі зони активного розпилення, і тим самим гальмування наночастинок та зменшення їх кінетичної енергії, інтенсифікація їх зіткнень та формування великих нанокластерів, зниження споживання плазмоутворюючого газу.



Винахід належить до нанотехнологій, зокрема, до обробки матеріалів у вакуумі методом локалізованого високовольного розряду, а саме катодного розпилення електропровідних матеріалів в потоці плазмоутворюючого газу та направленого перенесення розпилених нанорозмірних часток. Винахід може застосовуватись в різних галузях, та найбільшого розповсюдження він матиме в фармацевтиці та медицині, зокрема, при виготовленні суспензійних препаратів різноманітного призначення, таких, як засоби дезінфекції, косметичні, водоочищувальні, антибактеріальні тощо.

Катодне розпилення є одним із найбільш відомих способів нанесення покриттів і відоме ще з 1852 р. Реалізація цього процесу здійснюється в вакуумних установках, основними робочими вузлами яких є вакуумні насоси, вакуумна камера з мішенню-катодом і анодом, система подачі плазмоутворюючого газу та джерело живлення. Воно засноване на явищі бомбардування катода-мішені іонами газорозрядної плазми, вибивання з катода-мішені атомарних часток і подальшого перенесення їх на підкладку. Утворені внаслідок автоелектронної емісії електрони від катода-мішені прискорюються в електричному полі та спрямовуються в бік аноду, іонізуючи при цьому атоми плазмоутворюючого газу, в результаті чого відбувається лавиноподібне зростання потоку електронів до аноду і іонів до катода. Кінетична енергія іонів, прискорених в бік катода, забезпечує розпилення його поверхні. Розпилені атоми стикаються між собою, утворюючи наночастинки (нанокластери), які, осідаючи на підкладці, формують покриття. В залежності від матеріалу розпилюваного катода отримують покриття з потрібними експлуатаційними характеристиками - біоактивні, антифрикційні, теплопровідні, антикорозійні, захисні тощо.

Дослідження останніх років виявили, що деякі металеві наночастинки виявляють виражену біологічну активність і можуть застосовуватися в екологічних та медичних цілях. Особливої уваги заслуговує розпилення металів, котрі набули широкого застосування для приготування різноманітних препаратів в медицині та побуті, які мають бактерицидні, антисептичні та протівірусні властивості. Часточки розпиленого матеріалу, що утворюються в процесі катодного розпилення у вакуумній камері, вносяться в певний рідкий носій - гліцерин, олію, гель тощо, на основі яких власне і створюються вищезгадані препарати. Цими часточками здебільш можуть бути срібло, мідь, золото, нікель та ін.

Ефективність вищезгаданих препаратів, основним діючим компонентом яких є, наприклад, срібло, визначається не лише їх антисептичною здатністю, вони повинні бути ще й нешкідливими для здоров'я людини. Новітніми дослідженнями було доведено, що безпечними можуть бути лише препарати, котрі містять наночастинки срібла, розміри яких перебувають в межах 20-60 нм. Розміри наночастинок, що перевищують 60 нм., мало функціональні (можуть випадати в осад). Отже, з міркувань безпечності процес катодного розпилення антисептичних матеріалів повинен відбуватись в умовах ретельного контролю розмірності наночастинок (нанокластерів). Слід зазначити, що на сьогоднішній день питанню розмірності наночастинок приділялось недостатньо уваги, отже, і процес був не в повній мірі контрольований. Для отримання наночастинок потрібного розміру при катодному розпиленні необхідно дотримуватись певних технологічних режимів проведення процесу.

З відомого рівня техніки можна навести чимало прикладів опису цього процесу, кожен з яких має свої переваги і недоліки. Так, в патенті України № 7111 (МПК⁹: C23C 14/00, опубл. 15.11.2000, Бюл. № 6, 2000 р.) описаний спосіб іонного розпилення матеріалів у вакуумі з використанням бомбардування мішені-катода прискореними іонами плазмоутворюючого газу, який через сопло подається до вакуумної камери безпосередньо на поверхню мішені-катода. Режим розпилення і розмір області інтенсивного розпилення на поверхні мішені-катода встановлюють регулюванням витрат плазмоутворюючого газу і відстанню між торцем сопла і поверхнею мішені-катода.

Надходження плазмоутворюючого газу безпосередньо на поверхню мішені-катода є причиною суттєвого недоліку цього способу, тому що в цьому разі значна частина потоку розпилених частинок вільно розповсюджується (розсіюється) в межах простору вакуумної камери, осідаючи на її стінках, а частина просто виноситься з потоком газу. Створення робочого тиску в зоні розпилення мішені-катода потребує збільшених витрат газу, а це, в свою чергу, призводить до необхідності збільшення потужності відкачувального обладнання, а, значить, до невиправданого підвищення енергозатрат.

Крім того, у цьому способі не передбачено регулювання розміру вибитих з мішені-катода атомарних часток (нанокластерів), він обмежується лише регулюванням режиму розпилення і розміру області інтенсивного розпилення на поверхні мішені-катода. Це суттєво звужує технологічні можливості способу.

Найбільш близьким за технічною суттю до запропонованого технічного рішення є спосіб формування нанокластерів у газовому потоці при іонному розпиленні в тліючому локальному розряді у з'єднанні з вакуумними насосами вакуумній камері, в якій закріплено мішень-катод і трубчастий анод, через який здійснюють подачу плазмоутворюючого газу (патент України № 80513, МПК⁹: B22F 9/14, B22F 9/02, A61K 33/38, опубл. 25.11.2008, Бюл. № 22, 2008 р). Спосіб розрахований на приготування концентрованих суспензій нанорозмірних часток електропровідних матеріалів на основі водорозчинних і неводорозчинних, рідин. Розпилення катоду здійснюється іонами плазмоутворюючого газу, які утворюються у тангенційно спрямованому до поверхні мішені-катоду плазмовому струмені та прискорюються електричним полем високовольтного розряду у вакуумі. Утворені в процесі робочого циклу нанорозмірні частинки транспортуються до оброблюваної рідини - так створюється потрібна суспензія.

Тангенційне спрямування плазмоутворюючого газу до поверхні катоду та особливості конструктивної побудови установки, в якій відбувається робочий процес, є однією з причин, які негативно впливають на процес розпилення - за таких умов подачі газу відбуваються значні його втрати через розсіювання. Потік плазмоутворюючого газу, який подається до робочої зони, вільно розповсюджується в просторі вакуумної камери, а вивільнені з катоду атоми, котрі перебувають в умовах невисокого тиску і невеликої щільності потоку, при зіткненні утворюють нанорозмірні частки, більшість яких є малорозмірними. Описана в цьому способі технологія не передбачає регулювання їх розмірності, а це означає, що вона може бути прийнятною лише у випадках, коли ця розмірність не є вирішальною. Іншими словами, її можна беззастережно застосовувати, наприклад, для приготування якихось препаратів чи засобів, котрі не мають шкідливого впливу на здоров'я людини (засоби чищення, дезінфекції поверхонь тощо), а от для приготування препаратів, до яких висуваються потреби безпечності і які здебільше застосовуються в медицині, вона є недоцільною.

В основу винаходу поставлена задача підвищення ефективності та зниження енерговитратності способу формування нанокластерів у газовому потоці при іонному розпиленні в тліючому локальному розряді шляхом подачі плазмоутворюючого газу в зону циліндричного електроду, встановленого на мішені-катоді аксіально трубчастому аноду, та регулювання розміру нанокластерів і щільності їх потоку витратою плазмоутворюючого газу, висотою циліндричного електроду та величиною міжелектродної напруги, в результаті чого створюються умови для направленного спрямування плазмоутворюючого газу, суттєвого зростання його щільності в квазізамкненому об'ємі зони активного розпилення, і тим самим гальмування наночастинок, котрі вилітають із зони розпилення, та зменшення їх кінетичної енергії, що в кінцевому результаті призводить до інтенсифікації їх зіткнень та формування великих нанокластерів, а також до суттєвого зниження споживання плазмоутворюючого газу та необхідності застосування потужного відкачувального обладнання.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі формування нанокластерів у газовому потоці при іонному розпиленні в тліючому локальному розряді у з'єднанні з вакуумними насосами вакуумній камері, в якій закріплено мішень-катод і трубчастий анод, через який здійснюють подачу плазмоутворюючого газу, згідно винаходу, плазмоутворюючий газ подають в зону циліндричного електроду, який встановлюють на поверхні мішені-катоду аксіально трубчастому аноду, а розмір нанокластерів та щільність їх потоку в утвореному в циліндричному електроді квазізамкненому об'ємі підвищеного тиску регулюють витратою плазмоутворюючого газу, висотою циліндричного електроду та величиною міжелектродної напруги. При цьому в квазізамкненому об'ємі створюють підвищений тиск в межах $1,33 \cdot 10^2$ - $1,33 \cdot 10^3$ Па.

Вказаний вище технічний результат, який досягається в процесі здійснення запропонованого способу, обумовлений ознаками, які відрізняють його від ознак технологій аналогічного призначення, описаних у відомому рівні техніки, зокрема, у прототипі.

Головною відрізняючою ознакою способу є створення направленного іонно-плазмового потоку, який концентрується в робочій зоні між електродами, обмежених стінками циліндричного електроду, котрий охоплює трубчастий анод. Позиціоновані таким чином електроди утворюють квазізамкнутий простір (квазізамкнутий об'єм), в якому формується зона високого тиску. За цих умов іонно-плазмовий потік, обмежений внутрішніми стінками циліндра, не розповсюджується в усіх напрямках простору вакуумної камери, як це має місце у відомому процесі, тому що він перебуває у сфокусованому стані. Завдяки цьому щільність його суттєво зростає, а, значить, швидкість вибитих з мішені атомів суттєво знижується, що призводить до інтенсифікації зіткнень атомів. Зіткнені атоми поступово "прилипають" один до одного, утворюючи нанокластер, розмір якого є прийнятним для того, щоб можна було отримати препарат з необхідним поєднанням споживчих та технологічних властивостей.

Позитивним моментом подачі газу безпосередньо в квазізамкнутий простір є також те, що завдяки досягненню при цьому області високого тиску в робочій зоні має місце значна економія плазмоутворюючого газу. Отже, значно знижуються енерговитрати, які спрямовуються на відкачування вакуумної камери, що в кінцевому рахунку суттєво знижує собівартість процесу розпилення.

Розмірність нанокластерів та щільність їх потоку в квазізамкнутому об'ємі підвищеного тиску регулюють витратою плазмоутворюючого газу, висотою циліндричного електрода та величиною міжелектродної напруги. Перелічені параметри робочого процесу можна змінювати та маніпулювати ними в залежності від умов проведення процесу іонного розпилення та конкретних цілей. Так, при збільшенні витрат плазмоутворюючого газу зростає величина тиску в робочій зоні, що призводить до інтенсифікації зіткнень розпилених часток, втрати їх енергії та зростання розмірів.

Так само, змінюючи висоту циліндричного електрода, можна створити умови для отримання нанокластерів потрібної величини. Від висоти циліндричного електрода залежить величина тиску в зоні розпилення - чим більшою буде ця висота, тим більшим буде тиск, а це надає змогу зменшити об'єм плазмоутворюючого газу, який подається до вакуумної камери.

Зі зростанням величини міжелектродної напруги збільшується кількість розпиленого матеріалу, а, значить, і щільність іонного потоку.

Запропоноване технічне рішення пояснюється кресленням, на якому схематично зображені конструктивні елементи вакуумної камери установки, у якій здійснюють спосіб.

Установка є діодною системою розпилення на постійному струмі. До її складу входить джерело живлення 4 та вакуумна камера 5, в якій закріплені мішень-катод і трубчастий анод 2. Через трубчастий анод 2 до камери через натікач 3 подається плазмоутворюючий газ (аргон). Трубчастий анод 2 встановлений перпендикулярно площині мішені-катода і охоплюється аксіально розташованим циліндричним електродом 1, нижня частина якого примикає до поверхні мішені-катоду.

Формування нанокластерів здійснюють наступним чином: Після запуску вакуумних насосів в робочій камері 5 встановлюється максимально досяжний вакуум, в межах $1,30 \cdot 10^{-2}$ – $1,30 \cdot 10^{-3}$ Па. Потім за допомогою натікача 3 крізь трубчастий анод 2 подається плазмоутворюючий газ (Ar), причому в камері при працюючих насосах встановлюється нове значення тиску $1,30$ Па – $0,13$ Па. Від джерела живлення 4 подається робоча напруга на мішень-катод і трубчастий анод 2 в межах 300 - 1000 В. Трубчастий анод 2 аксіально занурений в квазізамкнений об'єм огорожуючого циліндричного електрода 1, де при витіканні з нього газу створюється підвищений тиск в межах $1,33 \cdot 10^2$ – $1,33 \cdot 10^3$ Па в прикатодній зоні. Між торцем трубчастого анода (сопла) 2 і поверхнею мішені-катода в зоні підвищеного тиску запалюється газовий розряд у вигляді яскравого згустку плазми конічної форми, примикаючої основою до мішені-катоду. Вільні електрони, прискорюючись електричним полем, прямують до трубчастого аноду, іонізуючи атоми робочого газу і вже позитивні іони аргону, прискорюючись в тому ж полі в бік мішені-катоду, бомбардують мішень-катод, вибиваючи атоми (блоки атомів) розпилюваного матеріалу. Розпилені частинки мішені-катоду опиняються в потоці робочого газу підвищеного тиску, де внаслідок мізерної довжини вільного пробігу, багаторазово стикаючись з атомами аргону, втрачають енергію, охолоджуються і вже в потоці газу, витікаючого з квазізамкнутого об'єму в більш розріджений простір робочої камери, стикаючись між собою, "злипаються", і у вигляді нанокластерів потрапляють в простір робочої камери 5, де осідають на поверхню, яка підлягає напиленню.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб формування нанокластерів у газовому потоці при іонному розпиленні в тліючому локальному розряді у з'єднаній з вакуумними насосами вакуумній камері, в якій закріплено мішень-катод і трубчастий анод, через який здійснюють подачу плазмоутворюючого газу, який **відрізняється** тим, що плазмоутворюючий газ подають в зону циліндричного електрода, який встановлюють на поверхні мішені-катода аксіально трубчастому аноду, а розмір нанокластерів та щільність їх потоку в утвореному в циліндричному електроді квазізамкнутому об'ємі підвищеного тиску регулюють витратою плазмоутворюючого газу, висотою циліндричного електрода та величиною міжелектродної напруги.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що в квазізамкнутому об'ємі створюють підвищений тиск в межах $1,33 \cdot 10^2$ - $1,33 \cdot 10^3$ Па.

