



(11) **RO 133781 B1**

(51) **Int.Cl.**
C23C 14/35 (2006.01);
C23C 14/34 (2006.01);
A61L 27/32 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00442**

(22) Data de depozit: **19/06/2018**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/09/2023** BOPI nr. **9/2023**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2019 BOPI nr. **12/2019**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,
IF, RO**

(72) Inventatori:
• **BRAIC MARIANA, STR.TELIȚA,
NR.4,BL.66B, AP.43, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **VLĂDESCU ALINA, STR. MOHORULUI
NR. 6, BL. 17, SC.5, ET. 2, AP. 67,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BRAIC VIOREL, STR. TELIȚA NR.4, BL.66
B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 103882377/2014; WO 2014109425 A1;
WO 2014207154 A1**

(54) **PROCEDEU PENTRU DOPAREA CONTROLATĂ CU ARGINT
A UNOR STRATURI SUBȚIRI DE HIDROXIAPATITĂ
OBTINUTE PRIN METODA PULVERIZĂRII TIP MAGNETRON**



RO 133781 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor straturi subțiri de hidroxiapatită
dopată cu argint în concentrații controlabile, pentru acoperirea endoprotezelor.

3 Straturile rezultate prin procedeul care face obiectul invenției au proprietăți bioactive,
oseoconductive, prezintă efect bactericid și antifungic, sunt rezistente la coroziune și sunt
5 aderente la suportul metalic pe care au fost depuse.

7 În prezent oțelurile inoxidabile, titanul și aliajele sale sunt larg utilizate pentru reali-
zarea endoprotezelor articulare, datorită proprietăților mecanice superioare, anume duritatea
și modulul de elasticitate, dar acestea nu prezintă o bună interacțiune cu osul.

9 În ultimul deceniu au fost obținute progrese semnificative în ceea ce privește
îmbunătățirea pe termen lung a proprietăților oseoconductive ale endoprotezelor implantate
11 în os, în special prin acoperirea metalului cu straturi subțiri bioactive, cu proprietăți oseocon-
ductive superioare, bazate în principal pe hidroxiapatită ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), care reprezintă
13 compusul de bază în majoritatea materialelor bioactive utilizate în medicină. Obținerea unor
straturi dense de hidroxiapatită, cu aderență superioară la substratul metalic, este realizată
15 prin utilizarea metodelor de depunere din fază fizică de vapori, în special a pulverizării mag-
netron, datorită utilizării pe scară largă a acestei metode în industrie, întrucât poate produce
17 pe arii mari straturi uniforme din punct de vedere al compoziției și al grosimii.

19 Respingerea de către organism a endoprotezelor metalice este generată atât de
proprietățile oseoconductive reduse ale metalelor, cât și de posibila apariție a infecțiilor cu
diverse bacterii (*Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *Salmonella Typhimurium*
21 etc.) sau fungi (*Candida albicans*, etc.).

23 Se știe că argintul sub formă de diverși compuși (azotat de argint, sulfadiazine de
argint) ocupă un loc valoros ca antiseptic în profilaxia infecțiilor.

25 Până în prezent a fost dovedită eficiența bactericidă și antifungică a straturilor subțiri
de hidroxiapatită dopate cu argint în concentrații totale în strat în domeniul 0,7-6,1% atomice,
fără fi însă evaluată concomitent și citotoxicitatea față de osteoblaste (celule specifice osului)
27 a acestor straturi.

29 Una din problemele care apare la obținerea prin metode de depunere din fază fizică
de vapori a straturilor de hidroxiapatită dopată cu argint este cantitatea relativ mare de argint
încorporată în strat și dificultatea dozării sale în mod reproductibil și cu acuratețe, generată
31 de rata mare de depunere a argintului și rata mică de depunere a hidroxiapatitei.

33 Prin documentul **CN 103882377 A1/2014** este cunoscută o metodă de preparare a
unei acoperiri nanocompozite multicomponente cu gradient de diamant/hidroxiapatită
antibacteriană, realizată pe un metal sau aliaj metalic prin pulverizare tip magnetron, primul
35 strat fiind un strat de tranziție de titan, peste el fiind formate straturi carbonice de tip diamant
și straturi de hidroxiapatită dopată cu Ag, TiO_2 , ținta compozită utilizată fiind din pulbere de
37 hidroxiapatită cu dimensiunea particulelor de 5-200 μm și dioxid de titan cu o dimensiune a
particulei de 5 nm-100 nm, obținute prin pulverizare ultrasonică și sinterizare la o tempe-
39 ratură de 1100-1400°C, ținta de TiO_2/HA obținută fiind îmbinată cu benzi de Ag metalice de
înalță puritate de aceeași dimensiune pentru a forma o țintă compozită Ag- TiO_2/HA , care
41 este plasată în camera de vid a sistemului de depunere de vapori prin pulverizare cu
magnetron multi-țintă pentru a depune acoperiri nanocompozite multicomponente cu gradient
43 funcțional, prin etapele de:

45 (1) Curățare în vid de fundal de 5×10^{-5} Pa, introducerea de argon, reglarea presiunii
la 0,5 ~ 1,5 Pa, a curentului la 1,0 ~ 2,5 A, iar a tensiunii de polarizare la -500~-1000V,
47 activând substratul de metal sau aliaj prin pulverizare cu plasmă de argon timp de 20 până
la 30 de minute;

RO 133781 B1

- (2) Fabricarea stratului de tranziție prin utilizarea unei ținte de Ti, a unui curent de 1,03,0A, și a unei tensiuni de polarizare de -300--1000V; 1
- (3) Depunerea stratului de diamant, prin alimentare de CH₄ de înaltă puritate, cu o tensiune de polarizare de -600 ~ -1200V; 3
- (4) Depunerea de acoperire cu hidroxiapatită, folosind ținta compozită Ag-TiO₂ /HA, și Ar ca gaz de pulverizare, la un debit de 80-150 sccm, presiune de descărcare 0,5-2,0 Pa, o tensiune de polarizare -200--800 V, și o putere a radiației de 150 ~ 600 W, cu un timp de pulverizare de 2~10 ore. 5 7
- Mai este cunoscut și documentul **WO 2014109425 A1**, care prezintă o metodă de realizare a unei pelicule subțiri de Ti₂AlN MAX care, spre deosebire de stadiul tehnicii, în care un film subțire amorf de Ti₂AlN care a fost format prin pulverizare sau alte metode asemănătoare primește proprietăți cristaline prin supunerea la un tratament termic ulterior la o temperatură ridicată de aproximativ 800°C, o peliculă subțire este realizată direct într-o peliculă subțire cristalină, în timp ce este depusă la vapori la temperatură relativ scăzută, între 400 și 500°C, prin realizarea unei ținte Ti₂AlN și prin provocarea ionizării particulelor de metal care ies din țintă prin generarea unei plame la aplicarea unui impuls de tensiune de descărcare electrică. 9 11 13 15 17
- De asemenea, documentul: **WO 2014207154 A1** prezintă o metodă de acoperire a suprafeței unui substrat cu un strat decorativ de material dur într-o cameră de acoperire, în care un procedeu reactiv HiPIMS este utilizat pentru a produce stratul de material dur, în care se utilizează un gaz reactiv: azot, oxigen sau gaz carbonic și se folosește cel puțin o țintă dintr-un material, care poate reacționa cu gazul reactiv în timpul implementării procesului HiPIMS, de exemplu: Ti sau Ti și Al sau Zr , astfel încât să rezulte culoarea stratului predeterminat, caracterizată prin faptul că în procesul HiPIMS utilizând impulsuri de putere se realizează secvențe de impulsuri de putere cu energia de 0,2 -10 Joule/cm² per impuls de putere sau per secvență de impulsuri de putere în raport cu suprafața țintă, creând astfel o impresie de culoare omogenă a stratului, densitatea de putere fiind de 100 -1000 W/cm², substratul fiind menținut la o temperatură sub 200°C. 19 21 23 25 27
- Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în doparea cu argint a unor straturi de hidroxiapatită depuse prin metoda pulverizării magnetron pe un substrat în mod controlabil, reproductibil și cu mare acuratețe, astfel încât concentrația de argint să permită obținerea unor straturi care să prezinte concomitent atât calități bioactive și osoconductive superioare, cât și efecte bactericide și antifungice. 29 31 33
- Procedeu conform invenției, de obținere a unor straturi subțiri de hidroxiapatită dopată cu argint în concentrații controlabile, rezolvă această problemă tehnică prin aceea că realizează obținerea unor straturi subțiri de hidroxiapatită dopată cu argint în concentrații controlabile, prin metoda co-pulverizării magnetron a două ținte: de hidroxiapatită și de argint, într-o plasmă ce conține atomi și ioni de argon în afara elementelor specifice celor două ținte, ținta de hidroxiapatită fiind pulverizată prin metoda pulverizării magnetron cu alimentare în radio-frecvență, iar ținta de argint fiind pulverizată prin metoda pulverizării în regim magnetron cu alimentare în impuls de mare putere (HiPIMS) cu controlarea concentrației de atomi de Ag în hidroxiapatită prin controlul frecvenței pulsului de tensiune între 2 și 20 kHz sau și a duratei pulsului de tensiune, care se alege la valoarea de circa 20 μs. 35 37 39 41 43
- Procedeu de sinteză a straturilor subțiri de hidroxiapatită dopată cu argint, conform invenției, prezintă următoarele avantaje: 45
- face posibilă obținerea straturilor de hidroxiapatită cu concentrații de argint dozate reproductibil, cu mare acuratețe, pe un interval larg de concentrații, întrucât concentrația de argint din strat este determinată de durata și frecvența impulsurilor HiPIMS; 47

RO 133781 B1

1 - determină obținerea unor straturi subțiri cu calitate cristalină superioară întrucât
metoda HiPIMS este o metodă de depunere în condiții de neechilibru termodinamic
3 accentuat;

5 - pulverizarea țintei de argint în regim HiPIMS furnizează suprafeței stratului în creș-
tere o fracție de ioni relativ la numărul de atomi de argint pulverizați superioară celei obținute
în cazul pulverizării în regim magnetron alimentat în curent continuu sau radio-frecvență,
7 ceea ce determină densificarea stratului depus.

9 Inventția este prezentată pe larg în continuare, prin exemple concrete de realizare a
inventției.

11 Conform procedurii conform invenției, straturile subțiri sunt depuse într-o incintă
tehnologică cu doi catodii plan-circulari pentru pulverizarea magnetron a materialelor țintelor,
care fac corp comun cu catodii, catodii fiind dispuși într-un aranjament confocal, orientați
13 către suprafața substraturilor metalice care urmează a fi acoperite, la o distanță de 18 cm
de acesta. Țintele magnetron au formă de disc cu grosimea de 6 mm și diametrul de 5,08
15 cm, fiind confecționate din hidroxiapatită și respectiv din argint, ambele cu puritate mai mare
de 99,5%.

17 Catodul cu țintă de hidroxiapatită este conectat la o sursă de alimentare în
radio-frecvență, iar cel cu ținta de argint la o sursă o sursă de putere pulsată (HiPIMS).

19 Metoda de depunere HiPIMS are la bază tehnica convențională de pulverizare
catodică în regim magnetron, cu diferența că pe catod tensiunea nu este aplicată în regim
21 de curent continuu sau de radio-frecvență, ci sunt aplicate impulsuri de scurtă durată și
putere mare, de ordinul 0,5-3,0 kW/cm²/puls cu o durată de 10-500 μs și frecvență de 1 Hz-2
23 kHz, fiind astfel generate plasmе dense, având un grad de ionizare superior metodei clasice
(> 70%) [29, 30]. Metoda HiPIMS crează condiții optime pentru creșterea densității filmelor
25 și a aderenței acestora la substratul pe care sunt depuse.

27 Incinta tehnologică este vidată până la o presiune a gazului de fond mai mică de 3·10⁻⁵
Pa. Substraturile metalice (titan, aliaje de titan sau oțeluri inoxidabile) sunt spălate și
degresate în baie de ultrasunete cu solvenți organici, apoi sunt introduse în incinta techno-
29 logică pe un port-substrat, care poate fi încălzit și polarizat. După atingerea presiunii de fond,
substraturile metalice sunt degazate timp de 60 minute la temperatura de 700°C.

31 Parametrii procesului de depunere sunt: presiunea argonului utilizat pentru pulveri-
zarea materialelor țintelor: 0,67 Pa, temperatura de depunere: 700°C, durata de depunere:
33 240 minute, tensiunea de polarizare RF a substratului: -20 V, puterea aplicată pe catodul cu
țintă de hidroxiapatită: 150 W, amplitudinea pulsului de tensiune aplicat pe catodul cu țintă
35 de argint: 320 V, frecvența pulsului de tensiune: 2 Hz, durata pulsului de tensiune: 20 μs. În
aceste condiții s-au obținut straturi de hidroxiapatită dopată cu argint cu o concentrație
37 elementală de argint de 0,2% atomice.

39 Un alt exemplu de realizare, detaliat numai în privința parametrilor procesului de
depunere, este prezentat în continuare.

41 Presiunea argonului ca gaz de lucru în care se produce pulverizarea materialelor
țintelor: 0,67 Pa, temperatura de depunere: 700°C, durata de depunere: 240 minute, tensi-
43 unea de polarizare RF a substratului: -20 V, puterea aplicată de catodul cu țintă de
hidroxiapatită: 150 W, amplitudinea pulsului de tensiune aplicat pe catodul cu țintă de argint:
320 V, frecvența pulsului de tensiune: 3 Hz, durata pulsului de tensiune: 20 μs.

45 În aceste condiții s-au obținut straturi de hidroxiapatită dopată cu argint cu o
concentrație elementală de argint de 0,3% atomice.

47 Un al treilea exemplu de realizare, detaliat de asemenea numai în privința para-
metrilor procesului de depunere, este prezentat în continuare.

RO 133781 B1

Presiunea argonului pentru pulverizarea materialelor țintelor: 0,67 Pa, temperatura de depunere: 700°C, durata de depunere: 240 minute, tensiunea de polarizare RF a substratului: -20 V, puterea aplicată pe catodul cu țintă de hidroxiapatită: 150 W, amplitudinea pulsului de tensiune aplicat pe catodul cu țintă de argint: 320 V, frecvența pulsului de tensiune: 20 Hz, durata pulsului de tensiune: 20 μ s. În aceste condiții s-au obținut straturi de hidroxiapatită dopată cu argint cu o concentrație elementală de argint de 2% atomice.

RO 133781 B1

1

Revendicare

3

Procedeu pentru doparea controlată cu argint a unor straturi subțiri de hidroxiapatită obținute prin metoda pulverizării tip magnetron, realizat prin depunerea simultană a unor straturi subțiri de hidroxiapatită conținând și argint, prin pulverizare de tip magnetron a două ținte, una din hidroxiapatită și o alta conținând argint de puritate ridicată, într-o cameră de vid în care este introdus argon la o presiune de 0,67 Pa, după o fază preliminară de curățare în vid cu presiunea gazului de fond de circa 3×10^{-5} Pa, cu un timp de depunere de circa 4 ore, la o putere aplicată pe catodul cu țintă de H.A. de 150W și cu o tensiune de descărcare pe catodul conținând Ag de 320V, **caracterizat prin aceea că**, tensiunea de polarizare RF a substratului este de -20V iar pulverizarea țintei de Ag este realizată prin impuls de mare putere (HiPIMS), cu o durată a pulsului de circa 20 μ s și cu o frecvență a pulsațiilor de tensiune variabilă în intervalul de 2÷20 Hz pentru controlul concentrației de Ag în stratul de hidroxiapatită depus.

11

13



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 372/2023