



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00910**

(22) Data de depozit: **29.11.2012**

(41) Data publicării cererii:
30.05.2014 BOPI nr. 5/2014

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

(72) Inventatori:
• **VLĂDESCU ALINA, STR. MOHORULUI
NR.6, BL.17, SC.5, ET.2, AP.67, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **BRAIC MARIANA, STR.TELIȚA NR.4,
BL.66 B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **BRAIC VIOREL, STR.TELIȚA NR.4, BL.66
B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BĂLĂCEANU MIHAI,
STR. DRUMUL TABEREI NR.90, BL.C8,
SC.F, ET.9, AP.236, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **STRATURI SUBȚIRI PE BAZĂ DE SILICO-OXINITRURI DE
METALE DE TRANZIȚIE PENTRU APLICAȚII BIOMEDICALE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale din straturi subțiri, dure, sub formă de monostraturi, aderente la suportul pe care au fost depuse, rezistente la coroziune, cu proprietăți biocompatibile, utilizate în scopul creșterii duratei de viață a dispozitivelor medicale implantabile active. Materialele conform invenției sunt formate din straturi subțiri, sub formă de monostraturi, din silico-oxinitruri, având formula generală Me_1Me_2SiON , unde Me_1 și Me_2 sunt metale de tranziție biocompatibile diferite, din seria

Ti, Zr, Nb, Ta și Hf, în care concentrațiile elementale pentru Me_1 , Me_2 , O și N variază între 10% și 90%, concentrația de Si variază între 4% și 8%, raportul concentrațiilor Me_1/Me_2 variază între 0,1 și 0,9, iar raportul dintre suma concentrațiilor de oxigen și azot și suma concentrațiilor metalelor constituente $(O+N)/(Me_1+Me_2)$ variază între 0,5 și 2.

Revendicări: 3



**STRATURI SUBȚIRI PE BAZĂ DE SILICO-OXINITRURI DE METALE DE
TRANZIȚIE PENTRU APLICAȚII BIOMEDICALE
DESCRIERE**

Invenția se referă la materiale din straturi subțiri, dure, sub formă de monostraturi, aderente la suportul pe care au fost depuse, rezistente la coroziune, utilizate pentru aplicații biomedicale.

Problema pe care o rezolvă această invenție este realizarea unor straturi subțiri dure, aderente, sub formă de materiale monostrat, cu proprietăți biocompatibile, rezistente la coroziune, care determină creșterea duratei de viață a dispozitivelor medicale implantabile active.

Materialele monostrat, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri formate din silico-oxinitruri, având formula generală Me_1Me_2SiON , unde Me_1 și Me_2 sunt metale de tranziție biocompatibile diferite din seria Ti, Zr, Nb, Ta și Hf. Oxinitrurile metalelor de tranziție biocompatibile sunt cunoscute ca fiind compuși cu proprietăți superioare de biocompatibilitate [1-4]. Utilizarea a două metale în compoziția monostraturilor, conform invenției, determină îmbunătățirea caracteristicilor mecanice ale oxinitrurilor. Pe de altă parte, introducerea siliciului joacă un rol important în formarea osului, deoarece ionii de siliciu ajută procesului de calcifiere [5]. În plus, siliciul îmbunătățește bioactivitatea materialelor prin formarea grupărilor Si-OH pe suprafața acestora [6].

Materialele din straturi subțiri pe bază de silico-oxinitruri de metale de tranziție, conform invenției, prezintă următoarele avantaje: sunt dure și au o aderență superioară la substraturile metalice; sunt stabile și inerte chimic; nu modifică tipo-dimensiunea dispozitivelor acoperite și nu induc modificări funcționale ale acestora; sunt rezistente la acțiunea agenților corozivi care se găsesc în organismul uman; sunt biocompatibile, neresorbabile și netoxice.

Materialele monostrat, conform invenției, sunt obținute printr-o metodă de tip depunere fizică din fază de vapori (arc catodic, pulverizare reactivă magnetron), într-o plasmă reactivă care conține atomi și ioni ai unor elemente precum titanul, zirconiu, niobiul, tantalul, hafniul, siliciul, azotul și oxigenul, funcție de natura straturilor depuse. Temperaturile substratului pe care se face depunerea pot fi cuprinse între 100° și 400° C, ceea ce nu determină modificări structurale sau dimensionale ale acestuia. Rezistența superioară mecanică și anticorozivă a materialelor monostrat, care fac obiectul invenției, determină îmbunătățirea performanțelor dispozitivelor medicale acoperite comparativ cu cele neacoperite.

Invenția este prezentată în continuare în mod detaliat.

Materialele monostrat, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri de TiZrSiON, TiNbSiON, TiTaSiON, TiHfSiON, ZrNbSiON, ZrTaSiON, ZrHfSiON, NbTaSiON, NbHfSiON și TaHfSiON, au grosimi totale cuprinse între 1 și 3 μm . Materialele sunt formate din straturi subțiri în care concentrațiile elementale pentru Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, O și N variază între 10 și 90 % at., concentrația de Si între 4 și 8 % at., raportul concentrațiilor metalelor între 0,1 și 0,9, iar raportul dintre suma concentrațiilor de O și N și suma concentrațiilor metalelor constituente între 0,5 și 2. Materialele monostrat sunt aderente la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere “scratch test” fiind cuprinse între 40 și 60 N. Materialele monostrat au durități cuprinse între 14 și 23 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în soluții artificiale cu compoziție similară cu cea a fluidelor fiziologice, salivă artificială Fusayama-Meyer sau soluție fiziologică Ringer, este mai mică de $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, încadrându-se, conform ISO 8044, în clasa de rezistență “perfect stabil”. Materialele monostrat prezintă o viteză de coroziune $< 5 \times 10^{-3} \text{ mm}/\text{an}$ și un factor de viabilitate celulară $> 75\%$ la testul de citotoxicitate.

Un exemplu de realizare a unui material monostrat, conform invenției, obținut prin metoda pulverizării magnetron, este cel format din stratul subțire de TiZrSiON, cu Ti - 18,3% at., Zr - 22,4 %at., Si - 5,5 %at., O - 23,6 %at. și N - 30,5 %at., având raportul concentrațiilor Ti/Zr de 0,8 și raportul dintre concentrațiile (O+N)/(Ti+Zr) de 1,3 . Stratul are o grosime de 2 μm , o duritate de 18 GPa și prezintă o aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin zgâriere “scratch test” fiind de 48 N. Stratul prezintă o cantitate de ioni eliberată în salivă artificială Fusayama-Meyer de $3,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ și o viteză de coroziune de aproximativ $4,2 \times 10^{-3} \text{ mm}/\text{an}$. Stratul prezintă o viabilitate celulară de 84 % la testul de citotoxicitate.

Un alt exemplu de realizare a unui material monostrat, conform invenției, obținut prin metoda arcului catodic, este cel format din stratul subțire de HfTaSiON, cu Hf - 22,5% at., Ta - 30,3 %at., Si - 7,2 %at., O - 25,1 %at. și N - 14,9 %at., având raportul concentrațiilor Hf/Ta de 0,7 și raportul dintre concentrațiile (O+N)/(Hf+Ta) de 0,8. Stratul are o grosime de 2,6 μm , o duritate de 15 GPa și prezintă o aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin zgâriere “scratch test” fiind de 52 N. Stratul prezintă o cantitate de ioni eliberată în soluție fiziologică Ringer de $0,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ și o viteză de coroziune de aproximativ $1,2 \times 10^{-3} \text{ mm}/\text{an}$. Stratul prezintă o viabilitate celulară de 88 % la testul de citotoxicitate.

**STRATURI SUBȚIRI PE BAZĂ DE SILICO-OXINITRURI DE METALE DE
TRANZIȚIE PENTRU APLICAȚII BIOMEDICALE**

FIȘĂ BIBLIOGRAFICĂ

- [1] G.I. Cubillos, J.J. Olaya, D. Clavijo, J.E. Alfonso, C. Cardozo, Thin Solid Films, In Press 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2012.06.018>.
- [2] G.I. Cubillos, J.J.Olaya, D. Clavijo, J.E. Alfonso, M. Bethencourt, Rev. Mex. Fis. 58 (2012) 328-334.
- [3] M. Balaceanu, V. Braic, M. Braic, A. Kiss, C.N. Zoita, A. Vladescu, P. Drob, C. Vasilescu, D. Dudu, O. Muresanu, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 2384–2388
- [4] B. Subramanian, C.V. Muraleedharan, R. Ananthakumar, M. Jayachandran, Surf. Coat. Technol. 205 (2011) 5014–5020.
- [5] E.M Carlisle, Science 167 (1970) 279–280.
- [6] M Navarro, A Michiardi, O Castaño, J.A Planell, J. R. Soc. Interface 5 (2008) 1137-1158.

STRATURI SUBȚIRI PE BAZĂ DE SILICO-OXINITRURI DE METALE DE TRANZIȚIE PENTRU APLICAȚII BIOMEDICALE

REVENDICĂRI

1. Materialele aderente și rezistente la coroziune, **caracterizate prin aceea că** sunt formate din straturi subțiri sub formă de monostraturi din silico-oxinitruri, având formula generală Me_1Me_2SiON , unde Me_1 și Me_2 sunt metale de tranziție biocompatibile diferite din seria Ti, Zr, Nb, Ta și Hf, în care concentrațiile elementale pentru Me_1 , Me_2 , O și N variază între 10 și 90 %, concentrația de Si între 4 și 8 %, raportul concentrațiilor Me_1/Me_2 între 0,1 și 0,9, iar raportul dintre suma concentrațiilor de oxigen și azot și suma concentrațiilor metalelor constituente $(O+N)/(Me_1+Me_2)$ între 0,5 și 2.
2. Materialele monostrat, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** au grosimi cuprinse între 1 – 3 μm , sunt aderente la substrat, au durități cuprinse în domeniul 14 - 23 GPa, iar forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere “scratch test” sunt cuprinse între 40 și 60 N.
3. Materialele monostrat, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** în soluții artificiale cu compoziții similare cu cele ale fluidelor fiziologice care se găsesc în organismul uman eliberează o cantitate de ioni $< 30 \mu g/cm^2$, prezintă o viteză de coroziune $< 5 \times 10^{-3}$ mm/an și un factor de viabilitate celulară $> 75\%$ la testul de citotoxicitate.