

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00789

(22) Data de depozit: 27/11/2019

(41) Data publicării cererii:  
30/04/2020 BOPI nr. 4/2020

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA MATERIALELOR-INCDFM,  
STR. ATOMIȘTILOR NR. 405A,  
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:  
• EVANGHELIDIS ALEXANDRU IONUȚ,  
CALEA VITAN NR. 211, BL. 30, AP. 22,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;  
• ENCULESCU MARIA MONICA,  
STR. DESPINA DOAMNA, NR.20,  
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO;  
• ENCULESCU IONUȚ MARIUS,  
STR. DESPINA DOAMNA, NR.20,  
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO;  
• MATEI ELENA, STR.FIZICIENILOR NR.21,  
BL.M 1, AP.1, MĂGURELE, IF, RO;

• PEDA NICOLETA ROXANA,  
CAL.GRIVIȚEI, NR.152, ET.4, AP.18,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• DICULESCU VICTOR CONSTANTIN,  
STR.NERVA TRAIAN, NR.16, BL.M35, SC.3,  
ET.7, AP.88, BUCUREȘTI, B, RO;  
• FLORICA CAMELIA FLORINA,  
STR.ÎNVIŢĂTORILOR, NR.3, ET.1, AP.5,  
BRAGADIRU, IF, RO;  
• COSTAS LILIANA ANDREEA,  
STR.VILCELE, NR.9, AP.7, FOCȘANI, VN,  
RO;  
• BEREGOI MIHAELA, STR.NOVACI,  
NR.12, BL.P61, SC.1, ET.2, AP.7,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

Această publicație include și modificările descrierii,  
revendicărilor și deseneelor, depuse conform art. 35,  
alin. (20), din HG nr. 547/2008.

## (54) SUBSTRAT MICROSTRUCTURAT PENTRU MĂSURĂTORI DE SPECTROSCOPIE DE REZONANȚĂ PLASMONICĂ DE SUPRAFAȚĂ (SPR), ȘI PROCEDUL DE OBTINERE A ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un substrat microstructurat care poate fi utilizat la efectuarea măsurătorilor de rezonanță plasmonică de suprafață, având aplicații în domeniul biosenzorilor, și la un procedeu de obținere a acestuia. Substratul conform invenției este alcătuit dintr-un substrat de sticlă, un film metallic transparent optic, o rețea rarefiată de fibre polimerice, și un film metallic transparent optic suplimentar. Procedeu conform invenției constă în aplicarea unui tratament de curățare/activare în plasmă cu oxigen asupra unei plachete de sticlă, depunerea pe plachetă a unui film subțire metallic, transparent optic, aplicarea unui al doilea tratament de curățare/activare în plasmă cu oxigen a plachetei metalizate, depunerea pe placheta metalizată a unei rețele rarefiate de fibre polimerice prin electrofilare, aplicarea unui nou tratament de curățare/activare în plasmă cu oxigen a plachetei metalizate și acoperite cu fibre, și depunerea unui film subțire metallic suplimentar, tratamentele succesive în plasmă și depunerea rețelei de fibre polimerice îmbunătățind aderența stratului metallic, rezistența mecanică și durata de viață a întregului ansamblu, iar fibrele electrofilate pot îmbunătăți răspunsul plasmonic.

Revendicări inițiale: 2  
Revendicări amendate: 2  
Figuri: 3

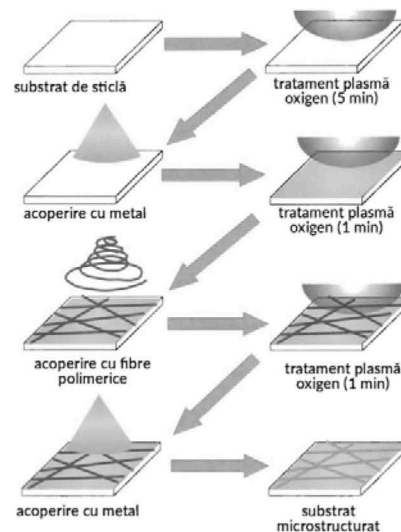


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



**DESCRIEREA BREVETULUI DE INVENȚIE**

Cerere de brevet de invenție Nr. <u>a 2019 00789</u> Data depozit <u>27-11-2019</u>
---

**Titlu:**

**Substrat microstructurat pentru măsurători de spectroscopie de rezonanță plasmonică de suprafață (SPR) și procedeu de obținere al acestuia**

**Elaborat de:**

**Alexandru Evanghelidis, Monica Enculescu, Ionut Enculescu, Elena Matei, Nicoleta Preda, Victor Diculescu, Camelia Florica, Andreea Costas, Mihaela Beregoi**

Prezenta invenție descrie un substrat microstructurat care poate fi utilizat la efectuarea de măsurători de rezonanță plasmonică de suprafață (surface plasmon resonance - SPR) și procedeul prin care acesta se poate obține.

Plasmon-polaritonii de suprafață sunt unde electromagnetice staționare care se pot forma la interfața dintre un dielectric, de obicei aer, și un film metalic subțire în urma excitării optice sau electronice. Deoarece se propagă paralel cu filmul metalic, aceste unde au o sensibilitate crescută față de orice iregularitate a suprafeței, ele putând fi chiar localizate integral pe suprafața unor nanoparticule cu dimensiuni mai mici decât lungimea de undă a radiației excitante. Amplitudinea în câmp apropiat crește considerabil în condiții de rezonanță, ceea ce, împreună cu localizarea nanometrică și superficială, face ca fenomenul rezonanței plasmonice să fie util pentru măsurători de adsorbție de înaltă rezoluție, având aplicații în domeniul biosenzorilor de tip lab-on-a-chip (*Maier, S. A. Plasmonics: Fundamentals and applications, Springer, 2007*).

Deoarece efectul plasmonic poate fi amplificat de micro- și nanostructurarea filmului metalic care acoperă substratul (*Fang, Z. & Zhu, X. Plasmonics in nanostructures, Adv. Mater. 25, 3840–3856, 2013*), dezvoltarea de materialele cu astfel de caracteristici folosind noi metode de fabricare prezintă un interes special pentru dezvoltarea senzorilor utilizați la măsurători de rezonanță plasmonică de suprafață de înaltă performanță. Astfel de senzori se bazează în mod uzual pe filme metalice subțiri, cu grosimi de sub 50 nm, depuse pe substraturi transparente optic. Grosimea redusă a filmului metalic ridică de obicei problema rezistenței mecanice și a exfolierii, multe dintre soluțiile existente pe piață având o durată mică de viață din cauza acestui fapt.

Electrofilarea este o metodă prin care se pot obține astfel de materiale cu structură specifică mare, în speță straturi de fibre cu diametre submicronice. Fibrele sunt create prin încărcarea electrostatică a unei soluții polimerice într-un câmp cu intensitate de ordinul 1 kV/cm, de obicei creat între sistemul de alimentare cu soluție (spinetă) și un colector conductor. Metoda este simplă,

Official stamp and handwritten signature of the inventor, likely Alexandru Evanghelidis.

versatilă și permite un grad ridicat de control asupra morfologiei straturilor de fibre create, care ulterior pot fi aplicate peste alte tipuri de materiale, adăugându-le funcționalitate. De asemenea, metoda are costuri reduse și este ușor scalabilă la nivel industrial.

Soluția descrisă în prezenta cerere reprezintă un substrat microstructurat pentru măsurători SPR, împreună cu procedeul de fabricare al acestuia. Substratul este alcătuit dintr-un suport de sticlă de dimensiuni arbitrare, care este acoperit succesiv cu un film subțire metalic, apoi cu o rețea rarefiată de fibre polimerice, apoi cu un film subțire metalic suplimentar. Avantajul acestei soluții este că rețeaua de fibre polimerice previne exfolierea stratului metalic fără a ecrana semnalul optic, îmbunătățind astfel durata de viață a substratului. De asemenea, controlând parametrii de electrofilare, diametrelor fibrelor pot fi ajustate pentru o mai bună amplificare plasmonică.

În continuare se prezintă un exemplu ilustrativ al invenției. În Figura 1 sunt arătați schematic pașii procedurii de obținere a substratului microstructurat. Astfel, pornind cu o plachetă de sticlă, primul pas este curățarea suprafeței acesteia printr-un tratament de durată (5 minute) în plasmă de oxigen. Următorul pas este acoperirea inițială cu un film subțire metalic, precum un film de 20 nm de aur depus prin pulverizare catodică asistată de magnetron, urmată de curățarea și activarea suprafeței depuse printr-un tratament scurt (1 minut) în plasmă de oxigen. Cel de-al treilea pas constă în electrofilarea rețelei de fibre polimerice peste substratul metalizat, ajustând parametrii de proces astfel încât să se obțină o densitate scăzută de fibre și un diametru adecvat al acestora ( $< 1$  micrometru). Un astfel de exemplu ar fi folosirea unei soluții de poli(metacrilat de metil) (PMMA) dizolvat în dimetilformamidă (DMF) în concentrație de 10%, o tensiune de 15 kV, o distanță spinaretă-colector de 20 cm, un debit de alimentare de 0.5 ml/hr și o durată de colectare de 2 minute. Ulterior, suprafața acoperită de fibre este supusă iarăși unui tratament de 1 minut în plasmă de oxigen, înainte de adăugarea unui nou film metalic subțire, finalizând astfel procedeul de obținere.

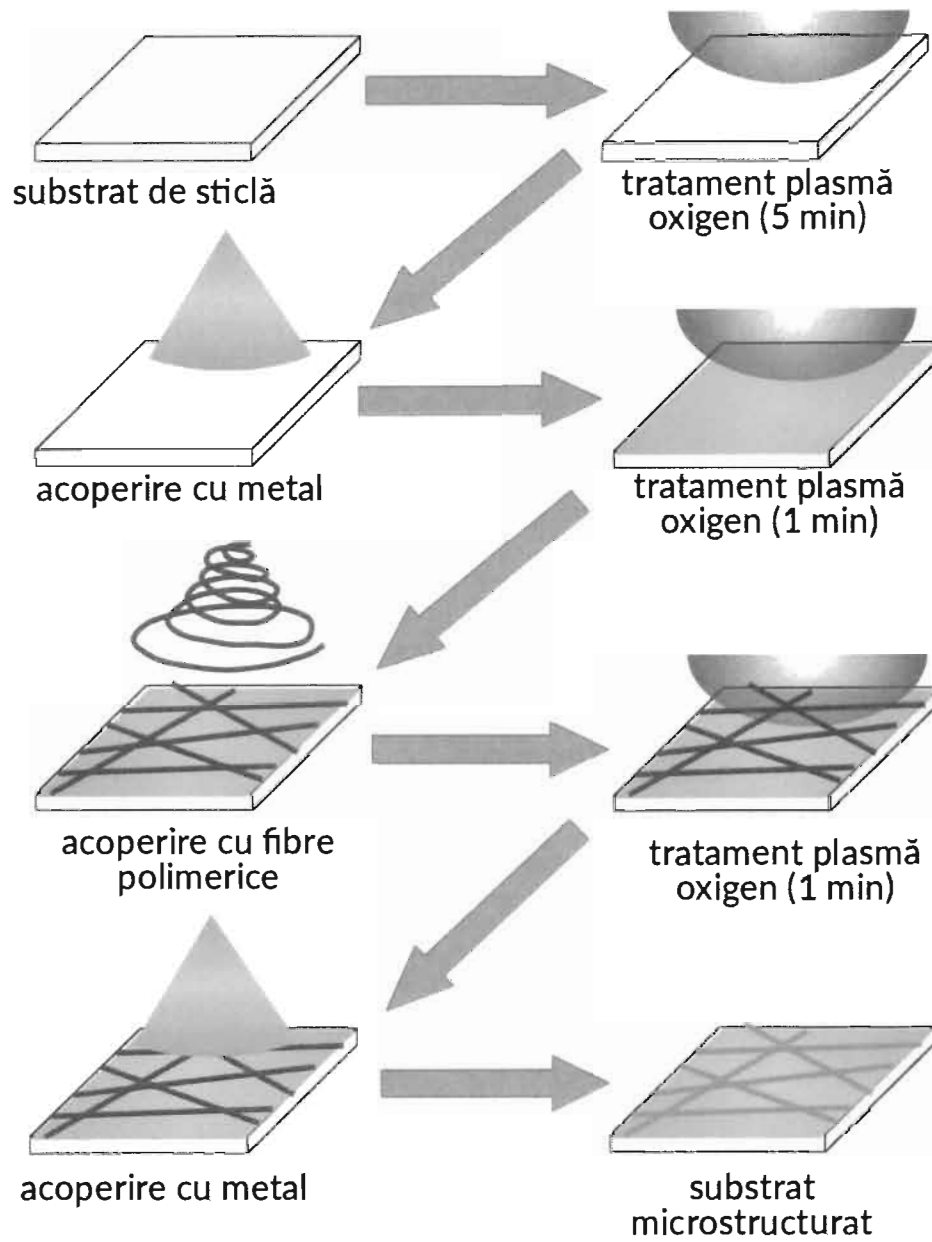
A circular stamp containing a handwritten signature, likely of the inventor or applicant, is located in the bottom right corner of the page.

## Revendicări

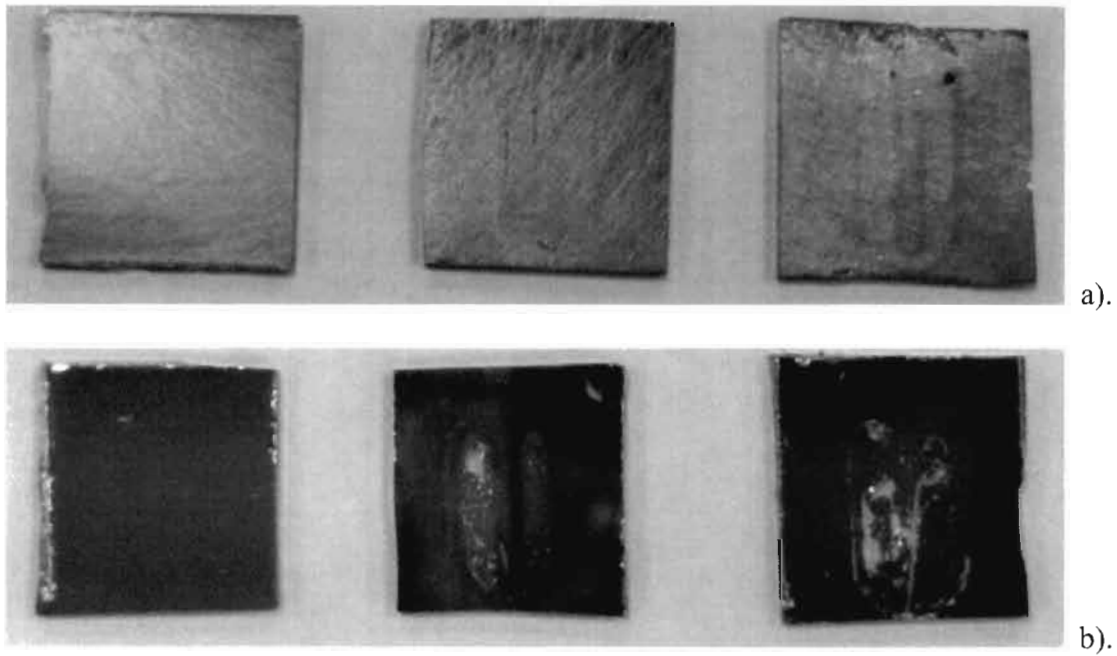
1. Substrat microstructurat utilizabil la măsurători de rezonanță plasmonică de suprafață caracterizat prin aceea că este alcătuit dintr-un substrat de sticlă, un film metalic transparent optic, o rețea rarefiată de fibre polimerice și un film metalic transparent optic suplimentar.
2. Procedeu de obținere a substraturilor descrise în revendicarea 1 prin aplicarea unui tratament de curățare/activare în plasmă cu oxigen asupra unei plachete de sticlă, depunerea unui film subțire metalic transparent optic pe plachetă, aplicarea unui tratament de curățare/activare în plasmă cu oxigen a plachetei metalizate, depunerea prin electrofilare a unei rețele rarefiate de fibre polimerice peste placheta metalizată, aplicarea unui tratament de curățare/activare în plasmă cu oxigen a plachetei metalizate și acoperite cu fibre, depunerea unui film subțire metalic suplimentar, caracterizat prin aceea că tratamentele succesive în plasmă și depunerea rețelei de fibre polimerice îmbunătățesc aderența stratului metalic, rezistența mecanică și durata de viață a întregului ansamblu, iar fibrele electrofilate pot îmbunătăți răspunsul plasmonic.



## FIGURI EXPLICATIVE PENTRU INVENȚIE:

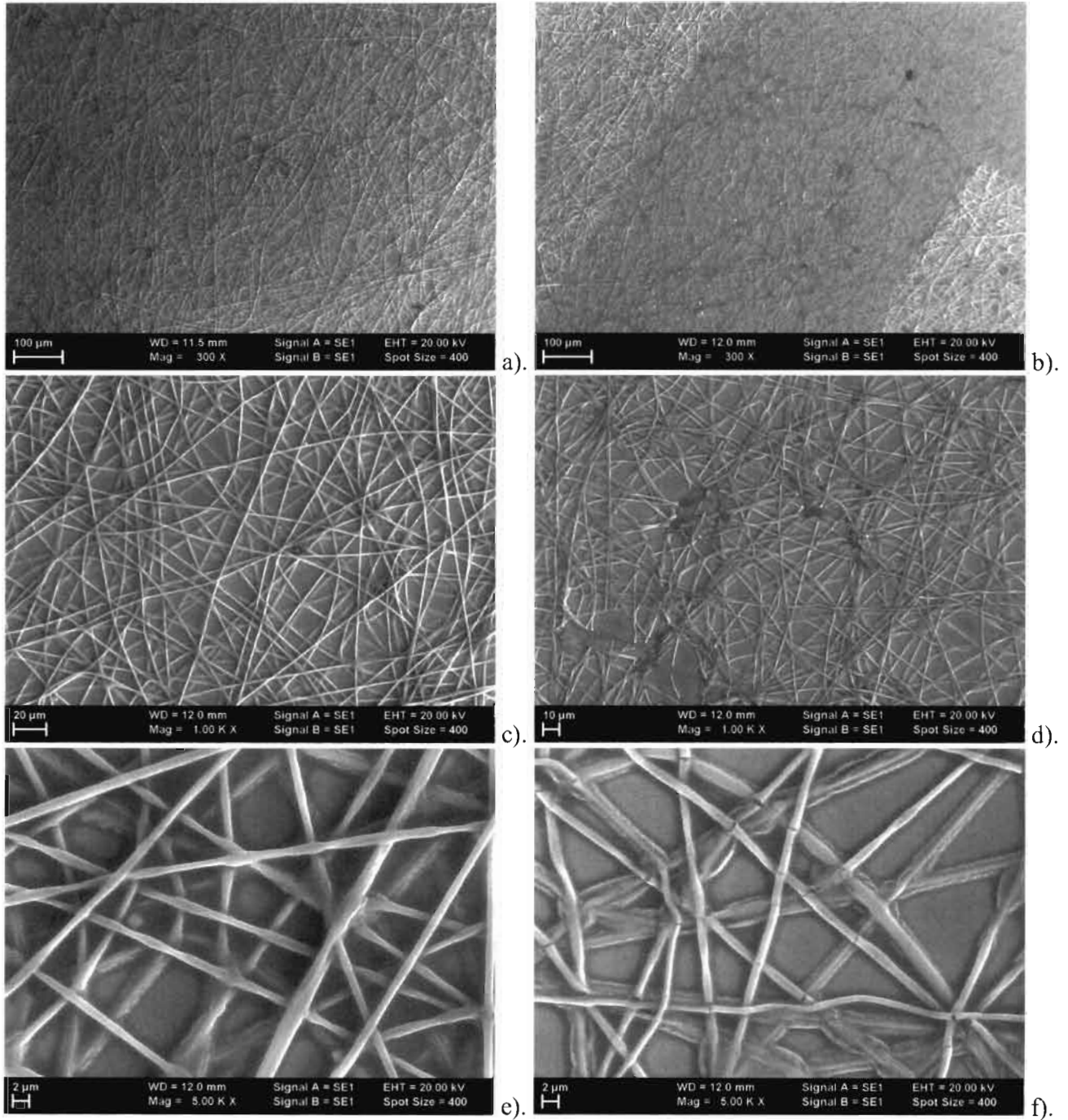


**Figura 1: Schema procedurii de obținere a substratului microstructurat pentru măsurători de spectroscopie de rezonanță plasmonică de suprafață.**



**Figure 2. Imagini ale: a). substraturilor microstructurate care pot fi utilizate la măsurători de rezonanță plasmonică de suprafață și b). substraturilor de sticlă acoperite cu aur. De la stânga la dreapta: înainte de utilizare (stânga), după două utilizări (centru), după multiple utilizări (dreapta).**

Handwritten signature or initials.



*Figura 3. Imaginile SEM la trei mărimi ale substratului microstructurat care poate fi utilizat la măsurători de rezonanță plasmonică de suprafață, înainte (a, c și e) și după utilizare (b, d și f).*

**Revendicări**

1. Substrat microstructurat utilizabil la măsurători de rezonanță plasmonică de suprafață, caracterizat prin aceea că, este constituit din: un substrat de sticlă, un film metalic transparent optic, cu o grosime de 20 nm, o rețea rarefiată de fibre polimerice, cu densitate scăzută de fibre și un diametru adecvat al acestora ( $< 1$  micrometru), și un film metalic transparent optic suplimentar, cu o grosime de 20 nm.

2. Procedeu de obținere a substraturilor descrise în revendicarea 1, caracterizat prin aceea că, are următoarele etape: aplicarea unui tratament de curățare/activare în plasmă cu oxigen de 5 minute asupra unei plachete de sticlă, depunerea unui film subțire metalic cu o grosime de 20 nm transparent optic pe plachetă, aplicarea unui tratament de curățare/activare în plasmă cu oxigen de 1 minut a plachetei metalizate, depunerea prin electrofilare a unei rețele de fibre polimerice cu densitate scăzută de fibre și un diametru  $< 1$  micrometru peste placheta metalizată, aplicarea unui tratament de curățare/activare în plasmă cu oxigen a plachetei metalizate și acoperite cu fibre de 1 minut, și depunerea unui film subțire metalic suplimentar, astfel încât tratamentele succesive în plasmă și depunerea rețelei de fibre polimerice îmbunătățesc aderența stratului metalic, rezistența mecanică și durata de viață a întregului ansamblu, iar fibrele electrofilate pot îmbunătăți răspunsul plasmonic.

