

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00792

(22) Data de depozit: 27/11/2020

(41) Data publicării cererii:
30/06/2021 BOPI nr. 6/2021

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI
MOLECULARE, STR.DONAT NR.67-103,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• COLNIȚĂ ALIA, STR. URUȘAGULUI
NR.19A, FLOREȘTI, CJ, RO;

• MARCONI SORIN DANIEL,
STR.PRICAZULUI, BL.35, AP.3, ORĂȘTIE,
HD, RO;
• BARBU-TUDORAN LUCIAN,
STR. MUNCITORILOR, NR.28, AP.19,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• SUCIU MARIA, STR.GRIVIȚEI, BL.58,
SC.A, AP.8, ARAD, AR, RO;
• TURCU IOAN, STR.TITU MAIORESCU,
NR.7, AP.4, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNEI REȚELE
DE NANOPILONI POLIMERICI METALIZAȚI UTILIZATĂ
CA SUBSTRAT SERS**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a unei rețele de nanopiloni polimerici metalizați cu Au cu diametrul de 100 nm, înălțimea de 300 nm și periodicitate de 1 μm pe suprafețe transparente și flexibile prin tehnica nanoimprindului NIL pe cale termică, rețeaua fiind utilizată ca substrat amplificator în spectroscopia Raman SERS. Procedeu conform invenției cuprinde următoarele etape:

1) transferul rețelei de nanopiloni prin nanoimprint NIL termic pe un substrat plastic utilizând echipamentul NIL Eitre3 prin următorii pași:

a) încălzirea sistemului matriță - substrat la temperatura de 155°C,

b) aplicarea presiunii de 40 bari timp de 60 secunde, după atingerea temperaturii setate,

c) răcirea sistemului matriță - substrat până la 100°C, menținând presiunea constantă de 40 bari, cu menținerea temperaturii timp de 20 secunde,

d) scăderea treptată a temperaturii la 70°C și menținerea acesteia timp de 10 secunde împreună cu presiunea de 40 bari,

e) răcirea liberă fără presiune, începând cu temperatura de 30°C, a matriței și a substratului imprimat,

2) depunerea prin pulverizare catodică a filmelor de aur cu grosimi bine stabilite de 25 nm, 50 nm, 100 nm și 200 nm, pe substraturile de plastic conținând rețeaua de nanopiloni,

3) evaluarea modului de depunere și de creștere a filmelor de Au cu 4 grosimi diferite din imagini SEM și

4) testarea capacității de amplificare RamanSERS și a limitei de detecție a substraturilor obținute folosind concentrații diferite de soluție de cristal violet CV pe un sistem i - Raman portabil BW - TEK echipat cu un laser de 532 nm.

Revendicări: 3
Figuri: 5

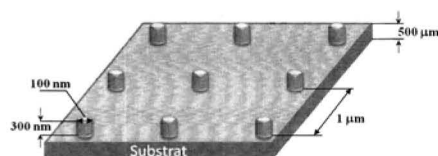


Fig. 1



15

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MARCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2020 792
Data depozit 27.11.2020..

a) Titlu

PROCEDEU DE OBTINERE A UNEI REȚELE DE NANOPILONI POLIMERICI METALIZATI UTILIZATĂ CA SUBSTRAT SERS

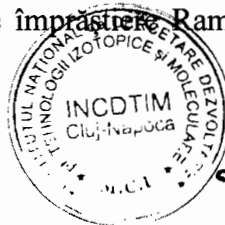
b) Precizarea domeniului tehnic în care poate fi folosită invenția

Invenția constă într-un procedeu de fabricare a unei rețele de nanopiloni polimerici metalizați cu aur (Au) cu diametrul de 100 nm, înălțimea de 300 nm și periodicitate de 1 μm pe suprafețe transparente și flexibile prin tehnica de nanoimprint (NIL). Această rețea poate fi utilizată ca substrat amplificator în spectroscopia Raman SERS și direct aplicabilă în detecția moleculelor organice la concentrații de până la $2 \cdot 10^{-6}$ M. Procedeu propus permite detecția în timp real a substanțelor organice cu impact poluant asupra mediului, utilizând un spectrometru Raman portabil.

c) Indicarea stadiului anterior al tehnicii și a documentelor care stau la baza acestuia

Fabricarea de suprafețe micro/nanostructurate cu o scară largă de aplicații prin metode moderne de litografie a cunoscut un real avânt în ultimul timp datorită proprietăților unice pe care le pot prezenta, a capacității mari de reproducere, de scalare, și siguranța tehnicilor utilizate. Există o multitudine de tehnici litografice existente pentru crearea de suprafețe micro/nanostructurate de înaltă rezoluție, care se bazează pe procese termice, optice sau de scriere cu cerneluri moleculare [1-6]. Litografia de nanoimprint (NIL – Nanoimprint Lithography) este o tehnică modernă, rapidă și relativ recentă de transfer fidel a formelor bi-sau tridimensionale cu rezoluție nanometrică de pe o matriță rigidă pe substraturi atât solide, cât și transparente și flexibile. Modul de transfer depinde de substratul ce urmează a fi imprimat și poate fi pe cale termică, prin iradiere cu radiație ultraviolet sau combinând cele două metode (STU[®] - Simultaneous Thermal and UV). Adicional avantajelor litografiei optice, NIL implică costuri mici în producția de masă, o accesibilitate crescută în comparație cu celelalte tehnici de nanofabricație disponibile la ora actuală. Obținerea de nanostructuri pe suprafețe întinse este un atribut deosebit de important în fabricarea de dispozitive nanotehnologice, prin creșterea suprafeței active și amplificarea performanțelor dispozitivelor obținute. Astfel de suprafețe nanostructurate au o gamă largă de aplicații [7-11] în fabricarea de dispozitive electronice, optice, fotonice, cu aplicații biologice și în microfluidică.

Pentru detecția moleculară Raman SERS au fost deja raportate în literatură fabricarea prin NIL de rețele plasmonice ordonate metalizate de nanodiscuri, nanopiloni și nanogoluri pe suprafețe solide și pe suprafețe plastice [12-15]. Eficacitatea amplificării semnalului SERS de către substraturile fabricate a fost validată folosind diferite molecule test cunoscute [16-23]. Una dintre acestea este cristalul violet (CV), un colorant trifenilmetanic utilizat pe scară largă în medicina umană și veterinară drept colorant biologic, ca vopsea în industriile de prelucrare a textilelor, vopselelor și cernelii de tipărire. În pofida numeroaselor sale utilizări, molecula de CV are un efect toxic [24-28] atunci când e prezent în apele naturale, deoarece persistă în mediu pentru o perioadă lungă de timp și acționează ca o otravă mitotică și cancerigenă puternică. Prezența CV în alimente nu este permisă la nivelul Uniunii Europene. În ultimele decenii, tehnicile analitice bazate pe efectul de imprimare Raman amplificat la suprafața



(SERS) au devenit o alternativă reală la metodele clasice de detecție a poluanților ca și CV, datorită sensibilității ridicate de detecție asociată cu amprente spectroscopice unice ale compușilor de interes. Tehnica SERS este un instrument complementar metodelor analitice folosite în analiza pe teren deoarece poate utiliza echipamente Raman portabile [29]. S-au înregistrat progrese în ceea ce privește fabricarea de substraturi SERS stabile, cu costuri reduse, cu uniformitate de suprafață mare, care permite îmbunătățiri reproductibile ale semnalului Raman [30-33].

La ora actuală, nu există nicio referire, atât pe plan național cât și internațional la procedeul de fabricare prin nanoimprimare termică a unui substrat polimeric cu arhitectura de piloni de 100 nm în diametru și 300 nm înălțime, cu periodicitatea de 1 μm , folosit după metalizare cu aur ca substrat amplificator SERS.

Câteva exemple de substraturi cu nanopiloni cu diferite caracteristici și aplicații în detecție prin spectroscopie SERS sunt în continuare descrise în câteva brevete internaționale și naționale.

Brevetul de invenție **US7929133B2** furnizează un nou dispozitiv senzoric (exemplul nr. 2 din brevet) bazat pe zone active SERS alternante de rețele de nanopiloni (nanopillars) de Au/Ti/substrat Si cu dimensiuni de 30 nm, fabricate prin NIL și utilizate pentru detecția compușilor de xilan și a insecticidului organofosfat MONITOR[®].

Invenția prezentată în brevetul de invenție internațional **WO02012048870A2** se referă la o metodă îmbunătățită pentru producerea de structuri de tip nanopiloni sau nanogăuri (nanoholes) foarte ordonate, în special pe suprafețe mari, care pot fi utilizate ca matrițe în procesele NIL prin embosare termică sau turnare prin injecție. Într-un exemplu de realizare, procesul menționat cuprinde cel puțin următorii pași: a) furnizarea unui substrat primar decorat pe cel puțin o zonă cu o serie ordonată de nanoparticule metalice produse printr-un proces de nanolitografie bloc-copolimer micelar; b) gravarea substratului primar din etapa a) într-o adâncime predeterminată, de preferință în intervalul 50 - 500 nm, în care nanoparticulele acționează ca o mască rezultând o serie ordonată de nanopiloni sau nanoconuri corespunzătoare pozițiilor nanoparticulelor; c) utilizarea substratului nanostructurat obținut în etapa b) ca matriță în procesele NIL prin embosare la cald sau turnare prin injecție.

Brevetul de invenție **US9469526B2** revendică nanoelemente conice hiperboloide de 100 nm în adâncime, cu indice foarte scăzut de reflecție a luminii pe substraturi de cuarț ca și elemente componente în dispozitive optice, celule solare și senzori. Fabricarea acestor nanoelemente se face prin corodare fizică cu plasmă și utilizarea unui film nanolitografiat de nanoparticule ca și mască de gravare în cadrul procesului de corodare.

Brevetul de invenție **CN103091983A** revendică o metodă de preparare a unui substrat folosit în SERS. Metoda de obținere cuprinde următoarele etape: (1) pregătirea unui șablon de imprimare nanoflexibil cu modele într-o structură compozită cu dublu strat; (2) imprimarea tiparelor de nanostructuri ordonate; (3) efectuarea evaporării în vid și (4) eliminarea unui strat rezidual din procesul de nanoimprimare. Metoda este simplă ca proces, poate fi utilizată pentru producerea de substraturi SERS performante pe suprafață mare, la scară largă și cu cost redus și poate rezolva cerințele de pregătire a substraturilor SERS.

Invenția prezentată în brevetul de invenție **CN111337471A** dezvăluie o metodă de preparare a unui substrat SERS bazat pe NIL și tehnologia de depunere electrochimică. Aceasta



presupune: (1) pregătirea unei matrițe poroase prin litografie cu fascicul de electroni; (2) transferul modelului matriței prin NIL într-un polimer, întărirea și dezlipirea; (3) îndepărtarea stratului rezidual prin corodare; (4) îndepărtarea polimerului pentru a obține o nanostructură uniformă pe substrat; (5) depunerea unui film de molibden și a unui film de aur pe nanostructura obținută prin pulverizare cu magnetron; (6) depunerea electrochimică a nanoparticulelor de aur pe substrat. Substratul SERS pregătit prin această metodă poate fi fabricat pe o zonă mare cu repetabilitate crescută, este uniform, controlabil în structură și are un cost redus.

Pe plan național brevetul de invenție **RO125841B1** revendică un procedeu de imprimare multiplă de micro- și nanostructuri în relief pe materiale plastice deformabile sau nedeformabile. Reliefurile imprintate pot fi folosite ca și elemente optice variabile, în situația în care sunt imprintate cu matrițe diferite, prin suprapunerea parțială sau totală a acestora rezultând efecte optice suplimentare care nu există în niciunul dintre modelele matrițelor.

Brevetul de invenție **RO125876B1** revendică un procedeu pentru generarea micro- și nanostructurilor și a elementelor optic variabile, pe un mediu de înregistrare optic. Invenția se referă la realizarea elementelor de siguranță pentru documente de valoare, a etichetelor pentru marcarea produselor originale și prevenirea contrafacerii.

d) Expunerea invenției în termeni care să permită înțelegerea problemei tehnice și a soluției așa cum este revendicată precum și avantajele invenției în raport cu stadiul actual al tehnicii

Problema tehnică pe care o rezolvă procedeul propus spre brevetare este fabricarea unei rețele de nanopiloni polimerici metalizați cu Au pe o suprafață transparentă și flexibilă care poate fi utilizată ca substrat amplificator în spectroscopia Raman SERS. Măsurătorile SERS sunt efectuate pe molecula test de CV iar concentrațiile detectate scad semnificativ până la $2 \cdot 10^{-6}$ M. Procedeul propus spre brevetare prezintă următoarele avantaje: (i) rapiditate în obținerea de substrate SERS; (ii) necesitatea unui volum mic de probă (5 μ l); (iii) cost redus de fabricare datită tehnicii și a posibilității de utilizări repetate a substratului, (iv) reproductibilitate și stabilitate.

Soluția propusă de noi constă în aplicarea unui procedeu de fabricare prin NIL termic a unui substrat polimeric cu arhitectura de piloni de 100 nm în diametru și 300 nm înaltime, cu o distanță între aceștia de 1 μ m și metalizată cu aur cu grosimi controlabile de 25, 50, 100 și 200 nm, folosit ca și substrat amplificator SERS, sub acțiunea radiației laser cu lungimea de undă de 532 nm. Pe scurt, procedeul de fabricare cuprinde câteva **etape**:

1. Transferarea rețelei de nanopiloni prin procesul NIL termic pe un substrat plastic utilizând echipamentul NIL Eitre3[®] atingând următorii pași:

- a) încălzirea sistemului matriță-substrat la temperatura de 155 °C.
- b) aplicarea presiunii de 40 bar timp de 60 de secunde, după atingerea temperaturii setate.
- c) răcirea sistemului matriță-substrat până la 100 °C, la o presiune constantă de 40 de bar, cu menținerea temperaturii timp de 20 de secunde.
- d) scăderea treptată a temperaturii la 70 °C menținută timp de 10 secunde, și presiunea de 40 bar.
- e) răcirea la 50 °C, cu menținerea temperaturii timp de 60 de secunde, presiunea fiind menținută la 40 bar.



f) răcirea liberă începând cu temperatura de 30 °C, fără presiune, a matriței și a substratului imprimat.

2. Depunerea prin pulverizare catodică a filmelor de aur cu grosimi bine stabilite de 25 nm, 50 nm, 100 nm și 200 nm, depuse pe substraturile de plastic conținând rețeaua de nanopiloni.

3. Evaluarea modului de depunere și de creștere al filmelor de Au cu 4 grosimi diferite din imagini SEM.

4. Testarea capacității de amplificare Raman SERS și a limitei de detecție a substratelor obținute folosind concentrații diferite de soluție de CV pe un sistem i-Raman portabil BW-TEK echipat cu un laser de 532 nm.

e) Prezentarea pe scurt a desenelor explicative

Figura 1 prezintă o imagine schematică a designului rețelei de nanopiloni fabricată prin NIL și dimensiunile aferente modelului

Figura 2 prezintă etapele procesului de fabricare a rețelei de nanopiloni pe substrat transparent și flexibil folosind NIL

Figura 3 prezintă imagini SEM pe (a) suprafața imprimată, (b) SET 1, (c) SET 2, (d) SET 3 și (e) SET 4

Figura 4 prezintă spectrele SERS și Raman ale celor 4 seturi de probe la diferite concentrații ale soluției de CV

Figura 5 prezintă o imagine SEM a modului de depunere a filmului de Au pe nanopiloni pentru SETUL 4

f) Expunerea detaliată a invenției pentru care se solicită protecția

1. Matrița

Matrița utilizată pentru fabricarea rețelei de nanopori a fost achiziționată de la NIL Technologies și constă într-un substrat de siliciu, cu dimensiunea de 4,5 cm × 4,5 cm, protejat împotriva degradării printr-un substrat antiaderent de perfluorodeciltriclorosilan (FDTS) și care permite imprimări multiple fără a afecta calitatea structurilor de pe suprafața ei. Pe această matriță există 4 zone cu diverse nano/microstructuri și au fost realizate folosind litografia cu fascicul de electroni (EBL) și litografia cu iradiere cu lumina UV. Partea din matriță folosită pentru fabricarea substratului cu efect amplificator SERS se prezintă sub forma unui pătrat cu latura de 7 mm cu o rețea de nanocavități, cu adâncimea de 300 nm, periodicitatea de 1 μm și diametrul de 100 nm. O imagine schematică a modelului imprimat pe substraturi flexibile înfățișând câțiva nanopiloni din rețeaua existentă împreună cu dimensiunile aferente este prezentată în Figura 1.



2. Substratul utilizat în NIL

Rețeaua de nanocavități de pe matrița rigidă a fost transferată pe un substrat polimeric termoplastic de IPS[®], transparent și flexibil, creat și furnizat de către Obducat, cu diametrul de 7,62 cm și grosimea de 0,5 mm. Acest substrat a fost ales datorită transferului fidel a modelelor de pe matriță și a efectului semnificativ redus asupra deteriorării calității acesteia și a nanostructurilor de pe ea.

3. Procesul de imprimare a rețelei de nanopiloni

Transferarea rețelei de nanocavități pe substratul transparent și flexibil s-a făcut utilizând echipamentul NIL Eitre3[®] (Obducat Technologies AB, Lund, Suedia) amplasat în interiorul unei camere curate (clean room) de clasa 100. Acest sistem utilizează matrițe cu o dimensiune maximă de 3 inch (7,62 cm). Ținând cont de caracteristicile de material ale substratului în care a avut loc transferarea nanostructurilor, temperatura maximă de imprimare a fost de 155 °C și o presiune maximă de 40 bar. Parametrii de lucru folosiți sunt prezentați în Tabelul 1.

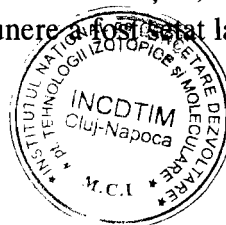
Procesul NIL este prezentat schematic în Figura 2 și pe scurt, decurge astfel: sistemul matriță-substrat este încălzit la temperatura de 155 °C. Când se atinge această temperatură, se aplică presiunea de 40 bar, iar acești doi parametri sunt menținuți constanți timp de 60 de secunde. În acest timp, polimerul termoplastic este în contact cu matrița și se află în stare vâscoasă, mulându-se perfect în nanocavitățile de pe ea. După acest timp, la o presiune constantă de 40 de bar, are loc o răcire a sistemului matriță-substrat până la 100 °C, care se menține timp de 20 de secunde. Temperatura scade treptat la 70 °C, se menține timp de 10 secunde, apoi la 50 °C, timp de 60 de secunde, iar începând cu temperatura de 30 °C are loc răcirea liberă, fără presiune, a matriței și a substratului imprimat. Rețeaua de nanocavități de pe matriță este transferată sub forma unui rețele de nanopiloni în substratul transparent și flexibil.

Tabel 1 cu pașii intermediari din timpul procesului NIL în IPS[®].

Temperatura substrat (°C)	Presiune imprimare (bar)	Timp imprimare (s)
155		60
100	40	20
70		10
50		60
30	0	0

4. Depunerea filmelor de aur

Filmele de Au cu grosimi bine stabilite de 25 nm, 50 nm, 100 nm și 200 nm au fost depuse pe substraturile de plastic conținând rețeaua de nanopiloni folosind echipamentul de pulverizare catodică în sistem magnetron Q150R PLUS (Quorum Technologies Ltd., Lewes, UK) dintr-o țintă de Au sub formă de disc de 57 mm în diametru și 0,1 mm grosime. Curentul în regim continuu (DC) în timpul procesului de depunere a fost setat la 25 mA, presiunea în camera de



depunere fiind de 10^{-3} mbar și asigurată printr-un flux continuu de argon (Ar) de puritate 99,999%. Rata de depunere a fost stabilită la 4 nm/min, distanța dintre substrat și țintă a fost fixată la 50 mm, iar substratul a fost menținut la temperatura camerei. Parametrii de depunere pentru fiecare set de probă sunt prezentați în Tabelul 2.

Tabel 2

Proba	Grosime film Au (nm)	Rata de depunere (nm/min)
SET 1	25	4
SET 2	50	
SET 3	100	
SET 4	200	

5. Microscopia de baleiaj

Măsurătorile SEM pe cele 4 seturi de probe și pe suprafața imprimată nemetalizată (Figura 3) au fost efectuate folosind un sistem dedicat UHR Hitachi SU-8230, la o tensiune de accelerare de 30 kV. Se poate observa o depunere continuă a stratului de Au, sub formă de plachete, în spațiul dintre nanopiloni, și sub formă insulară pe nanostructuri, favorizând o îmbunătățire a semnalului SERS.

6. Analiza SERS

Măsurătorile SERS au fost efectuate pe un sistem i-Raman portabil BW-TEK echipat cu un laser de 532 nm cu o putere totală de 50 mW. Spectrometrul este conectat printr-o fibră optică la un microscop optic BW-TEK echipat cu un obiectiv de 20x. Fiecare spectru Raman și SERS constă într-o achiziție de 10s la puterea maximă a laserului. Toate spectrele Raman și SERS înregistrate au fost prelucrate în programul Origin Pro și s-a aplicat doar o corecție în 5 puncte a liniei de bază, unde a fost cazul. Spectrele au fost translatate pe verticală pentru comparație, fără a se face alte modificări.

Pentru a testa eficacitatea de amplificare SERS a substraturilor metalizate fabricate s-au utilizat soluții de CV (puritate $\geq 90\%$, Merck) cu diferite concentrații: 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M, 10^{-5} M, $8 \cdot 10^{-6}$ M, $5 \cdot 10^{-6}$ M și $2 \cdot 10^{-6}$ M. Un volum de 5 μ l din fiecare soluție de CV a fost picurat pe fiecare set de probe imprimate și înregistrat spectrul SERS corespunzător. De asemenea, pentru fiecare set de probe s-a obținut și spectrul Raman corespunzător zonei de substrat polimeric metalizat cu Au fără rețeaua de nanopiloni, la cea mai mică concentrație de CV de 10^{-3} M la care a fost încă detectabilă amprenta spectrală a moleculei testate.

Din punct de vedere spectroscopic, semnalul Raman al CV este de obicei relativ scăzut, mascat de semnalul puternic fluorescent care îngreunează obținerea unui tablou spectral de bună calitate. Cu toate acestea, molecula de CV prezintă câteva caracteristici unice de fluorescență din domeniul spectral vizibil până în regiunea de infraroșu [34]. De asemenea, o parte din studiile pe CV raportate în literatură se referă la (i) utilizarea ca moleculă test în experimente Raman rezonant pe filme subțiri de Au și Ag cu grosimea de 150 nm [35], (ii)



utilizarea ca și moleculă test în experimente SERS folosind coloizi de Ag [36-39], substraturi de sticlă imersate în coloizi de Ag preparați după 2 metode diferite, un coloid de Au și un coloid format din NP de Au învelite în Ag [40], electrod de Ag [41], filme cu insule de Ag cu grosimi în intervalul 5-20 nm [42] sau substraturi cu proprietate SERS pe bază de nanoinsule de Ag acoperite cu oxid de grafenă [43], (iii) detecție în experimente de tipul *single molecule SERS* [38, 44] folosind coloid de Ag sau film de Ag ca substrat amplificator SERS; (iv) detecție de urme moleculare în platformă microfluidică folosind coloid de Ag [45], (v) utilizarea ca moleculă test în experimente SERS pe substraturi Klarite cu rețea de structuri piramidale inversate de Au adânci de 1 μm și lungi de 1,8 μm , cu perioziditatea de 0,4 μm , substrat de sticlă cu AuNPs cu diametrul în intervalul 40-60 nm [46] sau substraturi cu o rețea periodică de nanocilindrii de Au cu diametru de 121 nm, înălțimea de 34 nm și distanța de 6,3 nm fabricați prin litografie cu fascicul de electroni [34].

Figura 4 prezintă spectrele SERS ale celor 4 seturi de substraturi imprimare și metalizate și spectrul Raman al CV obținut pe zona din probă fără rețeaua de nanopiloni. Spectrul Raman este foarte slab, neamplificat, în comparație cu spectrele SERS, în ciuda unei concentrații relativ mari (10^{-3} M). Acest rezultat confirmă faptul că efectul de împrăștiere Raman este un efect intrinsec slab, cu aproximativ 6 până la 10 ordine de mărime mai slab decât fluorescența [47, 48].

Spectrele SERS prezentate sunt comparabile pentru cele 4 seturi la aceleași concentrații. În cazul spectrelor SERS obținute pe CV în intervalul de concentrații 10^{-2} M – 10^{-4} M au fost detectate toate benzile caracteristice moleculei, și anume: la 417/418/419 cm^{-1} , 799/798 cm^{-1} , 910/909 cm^{-1} , 1167/1170 cm^{-1} , 1297/1295/1296 cm^{-1} , 1367/1368/1363 cm^{-1} , 1446/1447/1443 cm^{-1} , 1532/1535/1528/1534 cm^{-1} , 1582/1584 cm^{-1} și 1615/1614/1613 cm^{-1} , cu mici deplasări. Benzile de mare intensitate de la 1367/1368/1363 cm^{-1} și de la 1615/1614/1613 cm^{-1} , precum și cele de intensitate medie de la 910/909 cm^{-1} și 1167/1170 cm^{-1} sunt prezente în spectrele SERS a tuturor seturilor de probe până la o concentrație a soluției de CV de $5 \cdot 10^{-6}$ M. La concentrația de $2 \cdot 10^{-6}$ M mai este prezentă în spectrul SERS la SETUL 1 doar benzile de la 799 cm^{-1} și 1446 cm^{-1} de intensitate slabă. În cazul spectrului SERS al SETULUI 2 și SETULUI 4 benzile 1170, 1368, 1584 și 1615/1614 cm^{-1} sunt bine delimitate, în ciuda zgomotului mare, pe când în spectrul SERS al SETULUI 3 sunt aproape acoperite de zgomot dar totuși vizibile benzile de la 1170 și 1582 cm^{-1} . Prezența/absența benzilor marker în spectrele SERS obținute pot fi corelate cu grosimea filmelor metalice. De exemplu, în cazul SETULUI 4 unde grosimea filmului de Au este de 200 nm, imaginile SEM (Figura 5) au dezvăluit un mod insular de depunere a atomilor de Au pe nanopiloni, ceea ce a favorizat formarea unor *hot spoturi* suplimentare care au dus la amplificare crescută a semnalului SERS la concentrații mici de CV, în comparație cu semnalul SERS la concentrații mici de CV pentru SETUL 1, de exemplu.



Bibliografie

[1] A. Pimpin, W. Srituravanich, Eng. J. 16(1) (2011) 37-55.
 [2] K.T.M. Tran, T.D. Nguyen, J. Sci.: Adv. Mater. Devices 2 (2017) 1-14.
 [3] R.M. Murad Hasan, X. Luo, Nanomanuf. Metrol. 1 (2018) 67-81.
 [4] G. Liu et al., Small (2019) 1900564 (9 pages).
 [5] S. Schrittwieser et al., 9 (2019) 1790 (15 pages).
 [6] G. Liu et al., Chem. Rev. 120 (2020) 6009–6047.
 [7] H. Schiff, J. Vac. Sci. Technol. B 26 (2008) 458-480.
 [8] H. Schiff, Appl. Phys. A 121 (2015) 415-435.
 [9] M. Traub et al., Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 7 (2016) 24.1-24.22.
 [10] D. Resnick, J. Choi, Adv. Opt. Techn. 6(3-4) (2017) 229-241.
 [11] J. Shao et al., Sci. China Tech. Sci. 62 (2019) 175-198.
 [12] S. Krishnamoorthy et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 3 (2011) 1033–1040.
 [13] S. Kumar et al., Chem. Mater. 26 (2014) 6523–6530.
 [14] Y. Ryu et al., RSC Adv. 5 (2015) 76085–76091.
 [15] J.G. Son et al., Nanoscale 7 (2015) 8338–8342.
 [16] K. Li et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1054 (2008) 6 pages.
 [17] M. Cottat et al., Nanoscale Res. Lett. 9 (623) (2014) 6 pages.
 [18] S.J. Barcelo et al., Appl. Phys. A 121 (2015) 443–449.
 [19] Y. Ryu et al., RSC Adv.,5 (2015) 76085–76091.
 [20] A. Ferchichi et al., Microelectron. Eng. 140 (2015) 52–55.
 [21] C. Zhang et al., Sci. Rep. 7 (39814) (2017) 9 pages.
 [22] L. Liu et al., AIP Adv. 7 (2017) 065205-1-12.
 [23] V. Suresh et al., ACS Appl. Nano Mater. 1 (2018) 886–893.
 [24] S. An et al., Chem. Eng. Res. Des. 94 (2015) 726–735.
 [25] AS.M. Aljeboree et al., Arabian J. Chem. 10 (2017) S3381–S3393.
 [26] M. Roosta et al., Ultrason. Sonochem. 21 (2014) 242–252.
 [27] E. Rinde, W. Troll, J. Natl. Cancer Inst. 55 (1975) 181–182.
 [28] S. Mani, R.N. Bharagava Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Springer (2016) Vol. 237, 71–104.
 [29] B. Liu et al., Anal. Lett. 47 (2014) 2682–2690.
 [30] S Fateixa et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 21046–21071.
 [31] G.A. Baker et al., Anal. Bioanal. Chem. 382 (2005) 1751–1770.
 [32] M. Fan et al., Anal. Chim. Acta 693 (2011) 7–25.
 [33] N.J. Halas, M. Moskovits MRS Bull. 38 (2013) 607–611.
 [34] G. Bi et al., J. Mod. Opt. 61(15) (2014) 1231-1235.
 [35] E. Burstein et al., Solid State Commun. 46(8) (1983) 595-599.
 [36] I. Persaud, W.E.I. Grossman, J. Raman Spectrosc. 24 (1993) 107-112.
 [37] M.V. Canamares et al., J. Phys. Chem. C 112 (2008) 20295–20300.
 [38] S.M. Kleinman et al., J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 4115-4122.
 [39] W. Meng et al., J. Mol. Struct. 1035 (2013) 326–331.
 [40] B. Morovati, R. Malekfar, IJOP 13(2) (2019) 89-96.
 [41] T. Watanabe, Chem. Phys. Lett. 89(6) (1982) 501-507.



- [42] Y.C. Chou, J. Raman Spectrosc. 17 (1986) 481-484.
- [43] G. Shi et al., Appl. Surf. Sci. 459 (2018) 802–811.
- [44] K. Kneipp et al., Phys. Rev. Lett. 78(9) (1997) 1667-1670.
- [45] B. Liu et al., Microchim Acta 180 (2013) 997–1004.
- [46] K. Lai et al., Sens. & Instrumen. Food Qual. 5 (2011) 19–24.
- [47] E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin, Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy. Elsevier; Amsterdam, The Netherlands (2009).
- [48] R. Pilot et al., Biosensors 9(57) 99 pages.



A handwritten signature in black ink, appearing to read "P. Pilot", written over the circular stamp.

Revendicări

1. Procedeu de fabricare prin tehnica de nanoimprint de suprafețe polimerice cu arhitectură controlată conținând o rețea de nanostructuri de tip nanopiloni.
2. Procedeu de fabricare conform cu revendicarea 1 prin nanoimprintare termică pe un substrat polimeric a unei arhitecturi de piloni de 100 nm în diametru, 300 nm înălțime și 1 μm dintre nanopiloni.
3. Rețea de nanopiloni fabricată conform cu revendicarea 2 și metalizată cu aur cu grosimi controlabile de 25, 50, 100 și 200 nm folosită ca și substrat acțiun spectroscopia Raman amplificată de suprafață (SERS).



A handwritten signature in black ink, appearing to be "L. Vasca".

Desene explicative

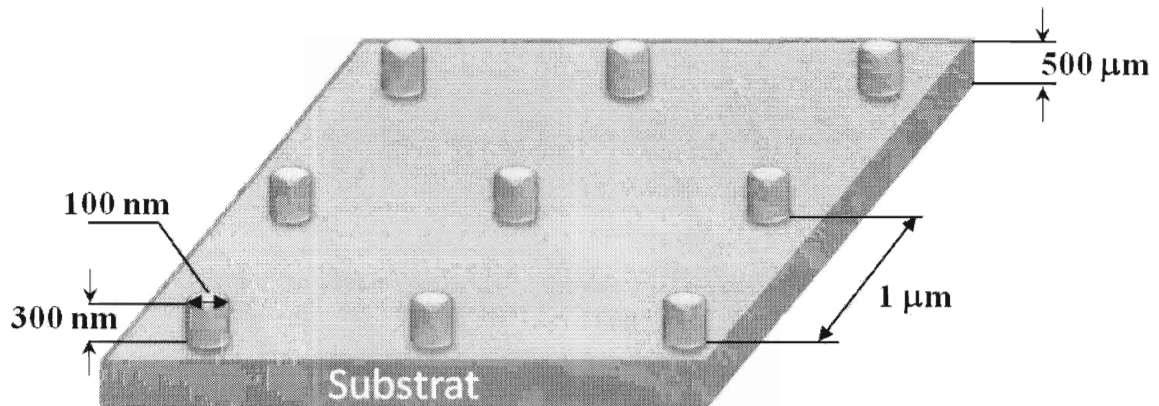


Figura 1. Imagine schematică a designului rețelei de nanopiloni fabricată prin NIL și dimensiunile aferente modelului.

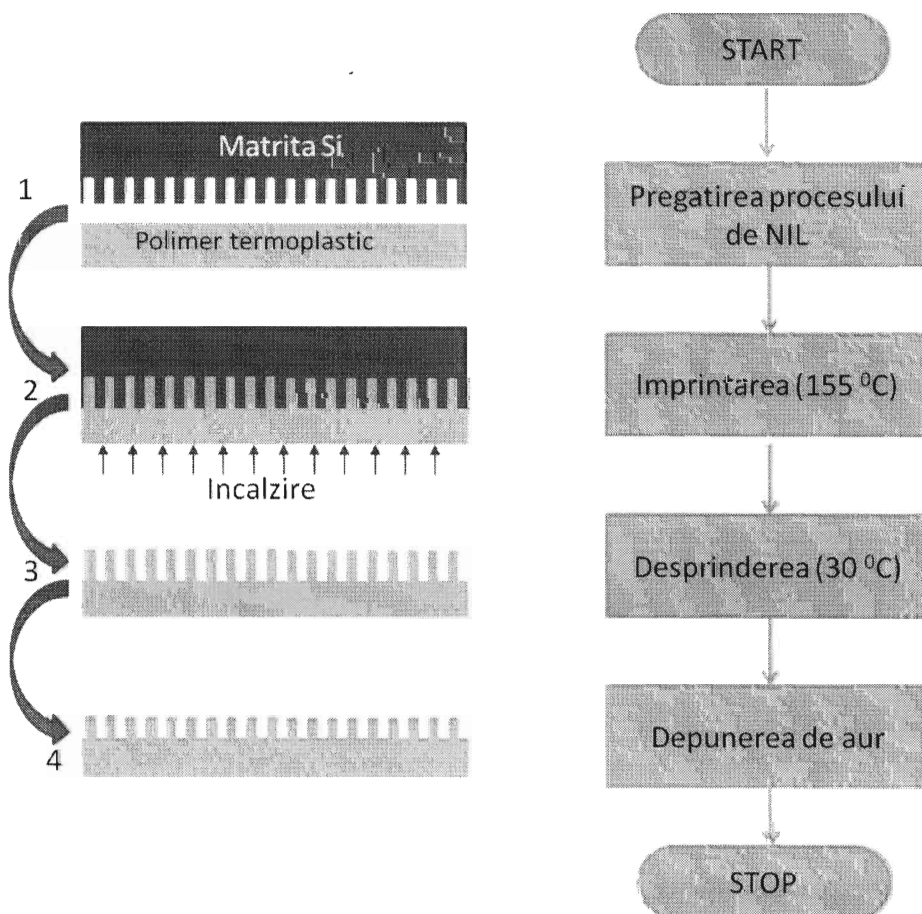


Figura 2. Etapele procesului de fabricare a rețelei de nanopiloni pe substrat transparent și flexibil folosind NIL.



Labcu

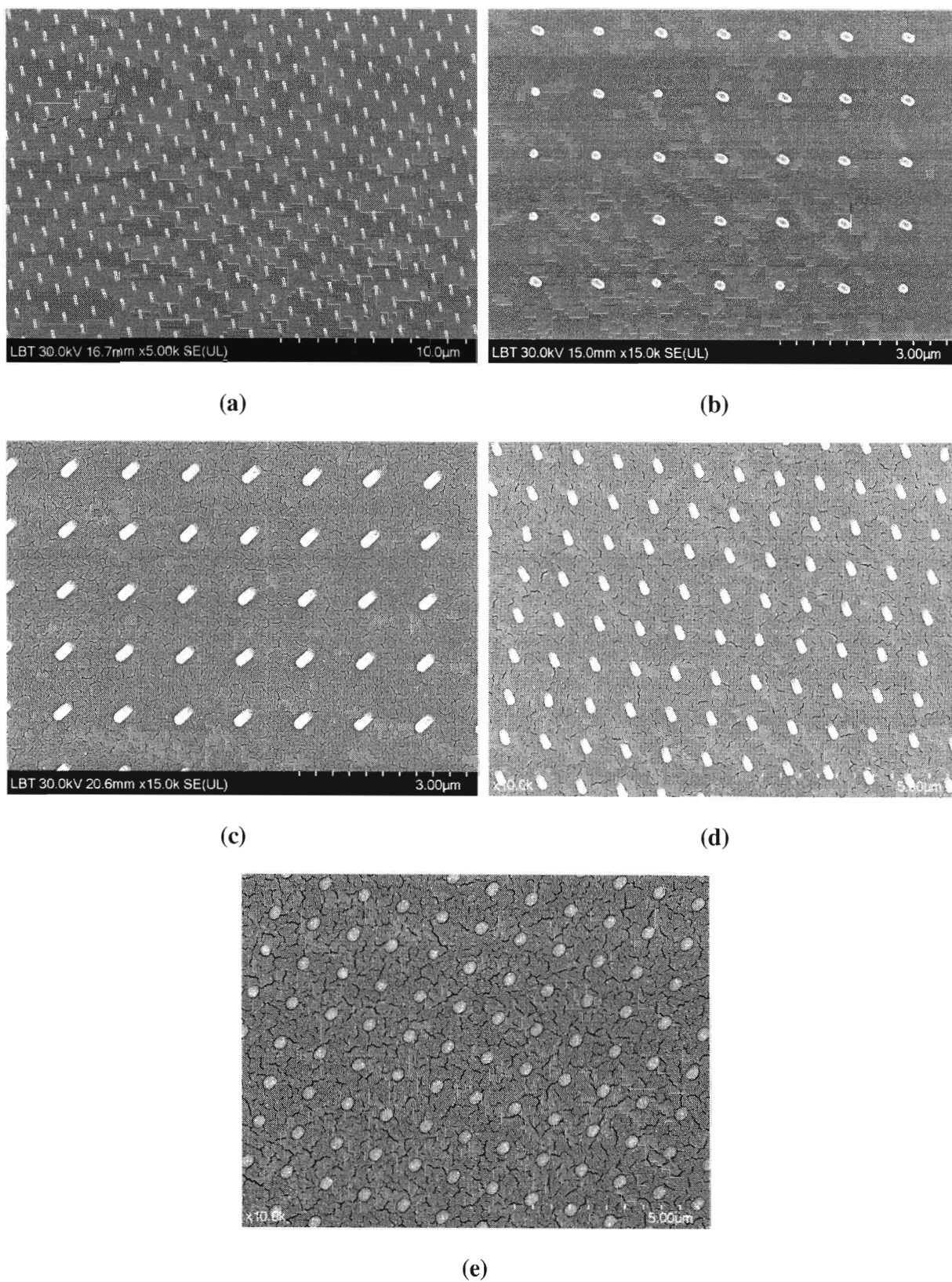


Figura 3. Imagini SEM pe (a) suprafața imprimată, (b) SET 1, (c) SET 2, (d) SET 3 și (e) SET 4.



Handwritten signature

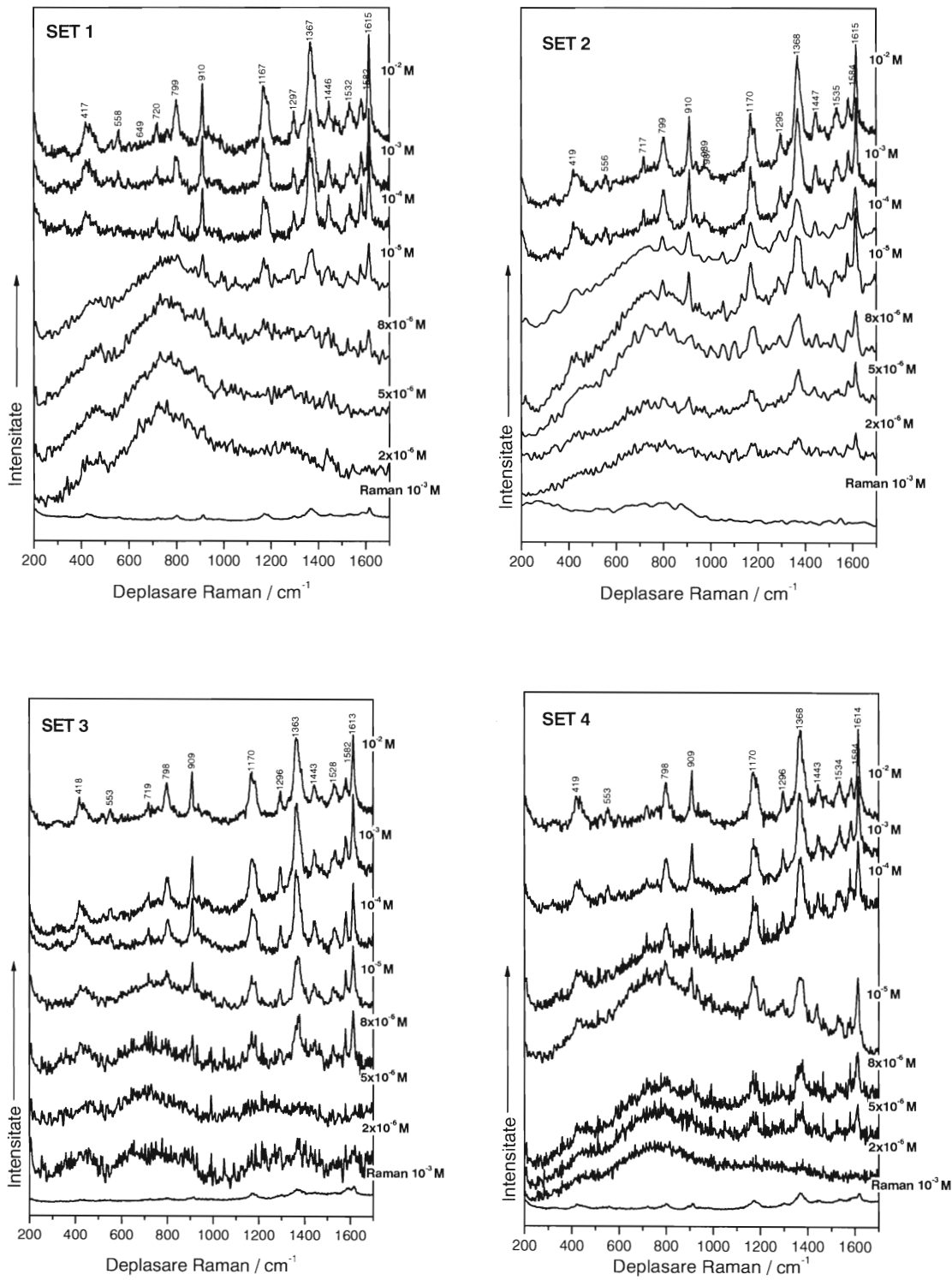


Figura 4. Spectrele SERS și Raman ale celor 4 seturi de probe la diferite concentrații de CV.



Handwritten signature

4

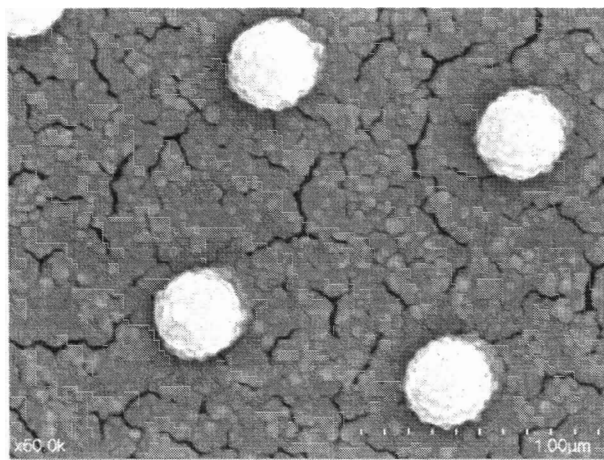


Figura 5. Imagine SEM a modului de depunere a filmului de Au pe nanopilonii din SETUL 4.



[Handwritten signature]