

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 621**

51 Int. Cl.:
G03F 7/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07826880 .2**
96 Fecha de presentación: **26.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2087403**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.08.2009**

54 Título: **Método de sobreimpresión para formar una capa en relieve y uso de la misma como máscara de grabado**

30 Prioridad:
01.11.2006 EP 06123325

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.05.2012

73 Titular/es:
**KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.
GROENEWOUDSEWEG 1
5621 BA EINDHOVEN, NL**

72 Inventor/es:
VERSCHUUREN, Marcus A.

74 Agente/Representante:
Zuazo Araluze, Alexander

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 381 621 T3

DESCRIPCIÓN

Método de sobreimpresión para formar una capa en relieve y uso de la misma como máscara de grabado.

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un método para formar una capa en relieve que emplea una estampa que tiene una superficie de estampado que incluye un patrón en relieve de plantilla. La invención también se refiere al uso de una capa en relieve de este tipo como máscara de grabado.

10 Antecedentes de la invención

Puede realizarse el proporcionar capas de material que tienen un patrón en relieve usando un método de gofrado o sobreimpresión tal como sobreimpresión litográfica. En el documento US 2004/0264019 A1 se da a conocer un método a modo de ejemplo. En el método, se proporciona una capa de sol-gel relativamente blanda en un sustrato de superficie dura y se somete a un método de gofrado para formar un patrón en la superficie de la capa. Para ello, se usa una estampa que tiene una superficie de estampado que incluye el patrón complementario del patrón deseado para gofrar, es decir moldear el patrón deseado en la superficie superior de la capa de sol-gel relativamente blanda.

Se da a conocer además que puede prepararse una disolución de sol-gel adecuada para proporcionar la capa de sol-gel usando, por ejemplo, recubrimiento por centrifugación en el método mencionado anteriormente mezclando un alcóxido, por ejemplo un tetraalcóxido tal como tetraetoxisilano (TEOS) o tetrametoxisilano (TMOS), agua y ácido nítrico a razones molares de TEOS o TMOS/agua/ácido nítrico de 1/4-30/>0,05. El ácido nítrico actúa como catalizador para la conversión del TEOS o TMOS en un sol de óxido de silicio, que es un compuesto de óxido de silicio. Tras la finalización de la reacción, se añade butanol como agente de secado y retardo a razones molares de TEOS o TMOS/agua/ácido nítrico/butanol de 1/4-30/0,05/>4.

El documento WO2006/044690 da a conocer una composición curable que incluye un compuesto de silicato modificado con material orgánico y un segundo componente orgánico descomponible para la fabricación de capas en relieve dieléctricas de baja k con un procedimiento para la sobreimpresión usando la composición.

El procedimiento de recubrimiento por centrifugación produce la eliminación, por ejemplo mediante evaporación, de una parte del disolvente de la disolución de sol-gel aplicada inicialmente. La capa de sol-gel parcialmente secada, resultante es porosa y vítrea, componiéndose principalmente de agrupaciones moleculares de sílice junto con los diversos disolventes todavía presentes en los microporos.

Es un problema del método descrito que la capa de sol-gel parcialmente secada sea vítrea, dando como resultado un gofrado problemático y que la capa en relieve resultante es porosa.

40 Sumario de la invención

Es un objeto de la invención proporcionar una capa en relieve con baja porosidad que puede prepararse adecuadamente mediante un método de gofrado.

La invención está definida por las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes definen realizaciones ventajosas.

En un primer aspecto de la invención, se logra el objeto proporcionando un método según la reivindicación 1.

La invención para resolver el problema se basa en los siguientes hallazgos y consideraciones. La capa en relieve que va a prepararse debe tener baja porosidad para poder aplicarse, por ejemplo, en capas funcionales de dispositivos o como máscaras de grabado en procesos de fabricación. Se consideró que esto puede lograrse teniendo un alto contenido de masa inorgánica dentro de la capa que va a gofrarse. Esto requiere que la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada tenga una alta concentración del compuesto de óxido de silicio. Además, el compuesto de óxido de silicio debe tener un alto grado de reticulación inorgánica, es decir un alto grado de enlaces químicos Si-O-Si durante el gofrado. Esto evita tener que extruir sustancias orgánicas durante el gofrado o después, proporcionando una menor porosidad en la capa en relieve final. Sin embargo, estos requisitos hacen que la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada forme una disolución altamente viscosa. Con ello se causa que la capa se vuelva poco propensa a grabarse con un patrón especialmente con estampas flexibles o quebradizas.

El método de la invención combina un compuesto de óxido de silicio que tiene una composición que resuelve estos problemas simultáneamente. Por tanto, el método proporciona un compuesto de óxido de silicio que tiene un grado de reticulación química Si-O-Si adecuada para obtener el alto contenido de masa y la viscosidad deseados, en el que el grado de reticulación se controla añadiendo compuesto precursor de óxido de silicio que tiene sólo tres en

lugar de cuatro valencias para formar reticulaciones inorgánicas. El compuesto de óxido de silicio resultante tiene una alta solubilidad en la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada, mientras que permite todavía el gofrado de la capa con el mismo moldeando la capa según la capa en relieve de plantilla para dar como resultado que la capa se adapta a la capa en relieve complementario de una manera adecuada. Por tanto, el método da como resultado una capa en relieve que tiene las propiedades deseadas.

Es una ventaja adicional del método que se logra solidificación durante la intercalación mediante secado adicional de la capa, es decir eliminando el disolvente y los productos de reacción adicionales que se forman mediante reticulación Si-O-Si adicional iniciada durante el secado adicional. Por tanto, no es necesario emplear ninguna etapa de curado adicional para la solidificación de la capa gofrada durante la intercalación.

El tiempo de secado se acorta ventajosamente dentro del método puesto que la reticulación inorgánica dentro del compuesto de óxido de silicio ya es alta. Por tanto, se acorta el tiempo necesario para alcanzar un grado de reticulación para formar una capa de óxido de silicio solidificada. El grado de reticulación Si-O-Si y con el mismo la extensión de la formación de red se controla añadiendo un precursor de compuesto de óxido de silicio que comprende átomos de silicio que están unidos químicamente a tres átomos de oxígeno y un átomo diferente de oxígeno, siendo químicamente inerte el enlace químico entre los átomos de silicio y el átomo diferente de oxígeno durante el método. Con lo mismo, el precursor de compuesto de óxido de silicio tiene una valencia menos para formar enlaces químicos Si-O-Si que el precursor de compuesto de óxido de silicio que tiene átomos de silicio unidos químicamente a cuatro átomos de oxígeno. Esto altera la reticulación para obtener el efecto deseado.

En una realización del método, el compuesto de óxido de silicio comprende nanopartículas. Con nanopartículas se quiere decir partículas que tienen un diámetro promedio menor que 200 nm. En cualquier caso, las partículas pretendidas pueden formar un compuesto de óxido de silicio estable en forma de un sol como en una disolución de sol-gel. Es una ventaja usar nanopartículas en el método puesto que proporciona contenido de masa inorgánica que va a usarse para construir la capa en relieve en la disolución de óxido de silicio, contenido de masa que puede disolverse en un disolvente conduciendo a una disolución de compuesto de óxido de silicio que puede formarse de manera suficiente para el gofrado, comprende la estructura química inorgánica que se desee dentro de la capa en relieve en una extensión ya sustancial y por tanto no requiere una reacción sustancial para transformar el compuesto durante la etapa de intercalación y todavía permite la formación de un patrón en relieve de pequeñas dimensiones. Cuanto menor es el diámetro promedio de las partículas, menores son las características con un patrón en relieve que pueden realizarse.

Una ventaja adicional de las nanopartículas es que tienen un núcleo que no participa en la química implicada durante el método de gofrado. Por tanto, el núcleo puede modificarse física o químicamente para realizar funciones sin interferir con la química del método de gofrado. Por tanto, las nanopartículas y con las mismas el compuesto de óxido de silicio pueden comprender óxido de silicio en cualquier forma disponible que sea, por ejemplo, cristalina o amorfa. También pueden comprender óxido de silicio modificado con grupos químicos orgánicos o grupos químicos de superficie. El óxido de silicio puede mezclarse con otros materiales que sean materiales orgánicos o inorgánicos. Los materiales inorgánicos pueden incluir, por ejemplo, óxido de aluminio, óxido de zirconio, óxido de titanio, sulfuro de cadmio, telururo de cadmio. El óxido de silicio de las nanopartículas puede comprender materiales que tienen propiedades ópticas, electroópticas, eléctricas o magnéticas específicas. Pueden, por ejemplo, proporcionar coloración. Las nanopartículas que tienen materiales inorgánicos pueden proporcionar tanto el alto contenido de masa como una función electrónica y/u óptica.

En una realización del método, la disolución de compuesto de óxido de silicio se prepara mezclando un precursor de compuesto de óxido de silicio y al menos un trialcóxisilano monofuncionalizado, haciéndose reaccionar la mezcla con una disolución de ácido en agua para formar el compuesto de óxido de silicio. El trialcóxisilano impide la hidrólisis y condensación extensas, porque participa en reacciones de hidrólisis y condensación sólo con las tres valencias del silicio que llevan los grupos alcóxilo. Esto es ventajoso puesto que si se favorece la formación de red a través de reticulación inorgánica Si-O-Si extensa, el trialcóxisilano hace la red menos densa, proporcionando con lo mismo un compromiso ventajoso entre una reticulación Si-O-Si sustancial en el compuesto de óxido de silicio preferida para crear un alto contenido de masa inorgánica en la disolución y la solubilidad (y la flexibilidad de la red inorgánica) del compuesto de óxido de silicio en el disolvente.

En una realización ventajosa, el precursor de compuesto de óxido de silicio es un tetraalcóxisilano. El tetraalcóxisilano reacciona con las cuatro valencias del átomo de silicio para formar enlaces químicos reticulaciones Si-O-Si. Por tanto, los átomos de Si que proceden de este precursor no aumentan el contenido orgánico con relación al contenido inorgánico dentro del compuesto de óxido de silicio y/o la capa en relieve de óxido de silicio que va a prepararse.

En una realización ventajosa, al menos uno de los grupos alcóxilo del tetraalcóxisilano es idéntico a al menos uno de los grupos alcóxilo del al menos un trialcóxisilano monofuncionalizado. La reactividad de un enlace químico entre un átomo de silicio y un átomo de oxígeno de un grupo alcóxilo y con la misma la velocidad con que reacciona el enlace depende de la naturaleza del grupo alcóxilo. Es ventajoso para las propiedades (mecánicas o con respecto a la estabilidad) de la estructura química del compuesto de óxido de silicio y la capa en relieve de óxido de silicio que el

tetraalcoxisilano y el trialcoxisilano monofuncionalizado se incorporen dentro del compuesto de óxido de silicio según la razón molar en la que están presentes dentro de la disolución de precursor de compuesto de óxido de silicio. Por motivos similares, se prefiere que dentro de los límites de la razón molar ambos precursores de compuesto de óxido de silicio se distribuyan uniformemente dentro del compuesto de óxido de silicio. Para ello, es conveniente tener grupos alcoxilo idénticos en ambos precursores, tanto como sea posible. Por el mismo motivo explicado, preferiblemente todos los grupos alcoxilo son idénticos. Una ventaja de esta realización es también evidente para el método puesto que las reacciones químicas serán más controlables, proporcionando un mejor resultado en menos tiempo.

En una realización, la monofuncionalidad del trialcoxisilano monofuncionalizado incluye un átomo de carbono con el que está unida químicamente la monofuncionalidad al átomo de silicio. La monofuncionalidad es el cuarto sustituyente unido químicamente al átomo de silicio además de los tres grupos alcoxilo. Es ventajoso que el cuarto sustituyente esté unido químicamente al átomo de silicio con un átomo de carbono puesto que el enlace Si-C es un enlace químicamente estable, que es sustancialmente inerte en las condiciones de reacción dentro de la capa y la disolución de compuesto de óxido de silicio. Preferiblemente, el átomo de carbono tiene hibridación sp^3 y es parte de un grupo alquilo primario, puesto que estos enlaces químicos Si-C proporcionan buena estabilidad. La estabilidad del enlace Si-C disminuye al pasar de un grupo alquilo primario a un grupo alquilo secundario y a un grupo alquilo terciario. Preferiblemente, el grupo alquilo grupo metilo puesto que proporciona el enlace Si-C más estable.

En una realización, el átomo de carbono es parte de un grupo alquilo que tiene menos de cuatro átomos de carbono. El contenido orgánico con relación al contenido inorgánico presente dentro del compuesto de óxido de silicio está determinado en gran medida por el tamaño (en cuanto a masa y/o volumen) del grupo alquilo. Cuanto menor es este grupo alquilo, mayor es el contenido inorgánico dentro del compuesto de óxido de silicio en disolución y la capa así como en la capa en relieve gofrada final.

En una realización, la razón molar silicio unido químicamente a cuatro átomos de oxígeno/silicio unido químicamente a tres átomos de oxígeno y un átomo diferente de oxígeno es inferior a $3/2$ dentro de la disolución de compuesto de óxido de silicio y/o la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada. Si la razón se vuelve mayor, la reticulación inorgánica a través de enlaces químicos Si-O-Si tal como se describe en el presente documento se vuelve demasiado extensa provocando que se eleve la viscosidad o que el compuesto de óxido de silicio precipite, impidiendo con lo mismo la etapa de gofrado del método. Entonces, la reproducción del patrón es peor o incluso imposible especialmente si las concentraciones de los precursores de compuesto de óxido de silicio y el compuesto de óxido de silicio son altas para proporcionar el alto contenido de masa deseado a la capa y la disolución de compuesto de óxido de silicio durante el método.

En una realización, el disolvente comprende un primer disolvente y un segundo disolvente, teniendo el primer disolvente una presión de vapor mayor que el segundo disolvente. Usando dos disolventes, se permite la optimización separada de las propiedades de la disolución de compuesto de óxido de silicio y las de la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada. Independientemente del requisito de presión de vapor, el primer disolvente puede usarse para optimizar propiedades necesarias para la aplicación de la disolución a la superficie de sustrato, mientras que puede elegirse el segundo disolvente para aumentar la solubilidad del compuesto de óxido de silicio en la disolución. Esta última propiedad es ventajosa para proporcionar el alto contenido de masa inorgánica a la disolución de compuesto de óxido de silicio. Preferiblemente, pero no necesariamente, el primer disolvente tiene una presión de vapor mayor que el segundo disolvente. Esto es ventajoso puesto que el primer disolvente, que optimiza las propiedades de recubrimiento por centrifugación, puede eliminarse para dejar el segundo disolvente como el disolvente principal dentro de la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada. Además, el segundo disolvente puede usarse para ajustar las propiedades de secado durante la etapa de intercalación (gofrado). Alternativamente, el disolvente puede ser una mezcla de una pluralidad de disolventes para lograr las condiciones anteriores.

En una realización, la estampa es permeable para los constituyentes de la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada para lograr un secado adicional durante la etapa de intercalación. Con permeable quiere decirse que la estampa es permeable a moléculas pequeñas tales como moléculas de disolvente o pequeños productos procedentes de la reacción para formar el compuesto de óxido de silicio. En efecto, la estampa debe ser permeable a todos los constituyentes de la capa y la disolución de compuesto de óxido de silicio excepto el propio compuesto de óxido de silicio y los precursores de compuesto de óxido de silicio. Preferiblemente, los precursores de compuesto de óxido de silicio se han eliminado sustancialmente mediante reacción para formar el compuesto de óxido de silicio. En ese caso, los precursores de compuesto de óxido de silicio relativamente pequeños no están presentes en la disolución cuando se pone en contacto con la estampa permeable durante la etapa de intercalación del método. Por tanto se prefiere un alto grado de conversión en el compuesto de óxido de silicio tal como proporciona la invención.

En una realización, la capa en relieve se somete a una etapa de calentamiento para la sinterización del óxido de silicio. Tras el gofrado, se elimina todo el disolvente y los productos de reacción y la capa en relieve comprende un óxido de silicio que todavía tiene contenido orgánico, procediendo el contenido orgánico de la monofuncionalidad del trialcoxisilano. Para eliminar este contenido orgánico, puede realizarse una etapa de calentamiento que también

densifica el material de la capa en relieve. La capa en relieve tal como se obtiene mediante el método antes de la etapa de calentamiento comprende relativamente poca cantidad del contenido orgánico y como consecuencia, se reduce sustancialmente la contracción durante esta etapa. Esto da como resultado fidelidad de tamaño y forma de las características de la capa en relieve tras la etapa de calentamiento. Se indica que la temperatura de la etapa de calentamiento depende de la naturaleza de la monofuncionalidad procedente del trialcóxisilano.

El método de la invención proporciona una capa en relieve que comprende óxido de silicio, comprendiendo la capa en relieve átomos de silicio unidos químicamente a cuatro átomos de oxígeno y átomos de silicio unidos químicamente a tres átomos de oxígeno y un átomo de carbono.

El enlace químico Si-C es relativamente estable térmica y químicamente. Por tanto, la capa en relieve es relativamente estable haciéndola adecuada para su uso dentro de numerosas aplicaciones sin tener que eliminar el grupo orgánico.

En una realización, la razón molar átomos de silicio unidos químicamente a cuatro átomos de oxígeno/átomos de silicio unidos químicamente a tres átomos de oxígeno y un átomo de carbono dentro del óxido de silicio de la capa en relieve es al menos de 2/3. En esta realización, el óxido de silicio tiene un contenido de masa de óxido de silicio relativamente alto ya que el número de grupos orgánicos unidos químicamente al óxido de silicio de la capa en relieve es relativamente pequeño. Cuanto mayor es la razón, menor es el contenido de masa orgánica dentro de la capa en relieve. Preferiblemente, la razón es mayor que 1. En ese caso, también se minimiza la contracción de la capa en relieve durante una etapa de calentamiento para extruir el contenido orgánico. Esta mínima contracción es ventajosa para la fidelidad de forma de las capas en relieve si se emplea una etapa de calentamiento para la sinterización.

En una realización, el átomo de carbono de la capa en relieve es parte de un grupo orgánico con que el átomo de silicio se conecta a al menos otro átomo de silicio del compuesto de óxido de silicio, el grupo orgánico que está unido químicamente al al menos otro átomo de silicio. En lugar de reticulación inorgánica, el óxido de silicio de la capa en relieve puede haberse solidificado mediante reticulación orgánica. En ese caso, se incorpora un grupo que puede obtenerse mediante una reacción de reticulación según la realización dentro del óxido de silicio. El grupo orgánico podría ser un grupo activado para reticularse bajo la influencia de una reacción fotoquímica iniciada por radiación actínica, tal como por ejemplo radiación UV.

En una realización, el átomo de carbono de la capa en relieve es parte de uno cualquiera de un grupo metilo, grupo etilo o grupo propilo. Los grupos alquilo forman los enlaces químicos Si-C más estables. Por tanto, la estabilidad de la capa en relieve que comprende tales grupos es relativamente alta. Por tanto, una capa en relieve que incorpora grupos metilo como los grupos alquilo es estable hasta 400°C en la atmósfera ambiental, extendiéndose con lo mismo su campo de aplicación hacia aquéllas que requieren elasticidad frente a tales temperaturas. Un grupo etilo proporciona estabilidad hasta aproximadamente 300°C. Además, la masa y el volumen de estos pequeños grupos alquilo hace que el contenido de masa y volumen orgánicos de una capa en relieve de óxido de silicio que tiene estos grupos alquilo sea relativamente bajo. Esto es ventajoso en cuanto a la contracción de las capas cuando se someten a calentamiento para eliminar estos grupos alquilo orgánicos.

En una realización, las características de capa en relieve de la capa en relieve tienen una forma que se adapta a la característica complementaria correspondiente dentro de la superficie en relieve de plantilla. Debido al alto contenido de masa inorgánica dentro de las capas en relieve, pueden prepararse con poca contracción y se mantiene la fidelidad de forma. Se reduce sustancialmente de manera especial el redondeado de las esquinas en el espacio ocupado por protuberancias de características de la capa en relieve que se producen durante la solidificación de la capa en relieve, o incluso está ausente en una capa en relieve según la invención.

En una realización, tal como se define en la reivindicación 18, la capa en relieve se usa como máscara de grabado. La estabilidad de la capa en relieve y su alto contenido de masa inorgánica y baja porosidad la hacen adecuada para su uso en procedimientos de gofrado que requieren condiciones extremas tales como grabado iónico reactivo o grabado en húmedo agresivo. Por tanto, las capas pueden aplicarse como máscaras de grabado o máscaras duras durante, por ejemplo, la fabricación de semiconductores en la que se usa extensamente tal grabado.

La capa en relieve puede usarse para la fabricación de un dispositivo semiconductor, dispositivo óptico o dispositivo micromecánico que tiene una capa funcional que incorpora la capa en relieve. La estabilidad de la capa basándose en su estructura la hace útil para implementarse como capa funcional dentro de tales dispositivos. Esto también es cierto para capas en relieve que pueden proporcionar otras funcionalidades específicas además de la resistencia e integridad mejoradas.

Breve descripción de los dibujos

Estos y otros aspectos de la invención se dilucidan adicionalmente mediante la descripción a continuación en el presente documento con referencia a las figuras (no trazadas a escala excepto para la figura 3 y la figura 5), en la que:

Las figuras 1A a D representan un procedimiento de gofrado según la técnica anterior;

las figuras 2A a D representan un procedimiento de gofrado según la invención

las figuras 3A a D representan varios gráficos de topología AFM y gráficos de topología producidos usando un interferómetro de luz de las capas en relieve obtenidas según la invención.

Las figuras 4 y B representan una estampa que tiene características de patrón de plantilla con esquinas y formas irregulares.

Las figuras 5A y B representan micrografías electrónicas de vistas en sección transversal de capas de relieve obtenidas según la invención antes y después de calentamiento adicional.

Descripción detallada de la invención

En la descripción y las figuras, partes similares tienen números de referencia similares. En las figuras 1A a 1C, una secuencia de 3 fases de un procedimiento de gofrado muestra una reproducción de las características de patrón en relieve inadecuada. En la primera fase de la figura 1a, se muestra una capa 100 de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada, vítrea dotada en una superficie 102 de un sustrato 104 justo antes del gofrado con una estampa 106 que tiene una superficie 108 de estampado que comprende un patrón en relieve que se compone de protuberancias 110 y depresiones 112. Se realiza el gofrado en una etapa de intercalación en la que se usa una estampa que es permeable para los constituyentes gaseosos y/o líquidos de la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada. Durante este procedimiento de gofrado o intercalación, se eliminan los constituyentes líquidos de la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada en y posiblemente a través de la estampa permeable. El resultado es que tal como se muestra en la siguiente fase de la figura 1B, parte de la capa de óxido de silicio parcialmente secada ha podido fluir hacia la depresión 112, llenando de ese modo parcialmente la depresión 112. La extensión en que es posible esto está determinada por las propiedades de flujo del material de la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada durante aquella parte del procedimiento de gofrado en la que la estampa se inserta en esta capa. Si la capa parcialmente secada no puede formarse de manera suficiente, es decir es demasiado viscosa o vítrea, la depresión 112 no se llena completamente o se llena pero se deforma tal como se muestra en la figura 1C. La deformación se debe a demasiado poco flujo de masa a la depresión 112 dentro de la ventana de tiempo de solidificación. Se observa además que la viscosidad aumenta el procedimiento de gofrado debido al secado adicional que comienza a partir del momento en que la estampa y la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada se han puesto en contacto como en la figura 1A. El resultado final es que el patrón en relieve de la estampa no se reproduce adecuadamente dentro de la capa de sol-gel.

Un problema adicional al descrito anteriormente en el presente documento se explica con la figura 1D. El problema se refiere a una situación (no mostrada) en la que una depresión 112 en la superficie 108 en relieve de plantilla se ha llenado por completo con material de la capa 100 de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada sin deformación de la forma (por ejemplo, si la estampa es una estampa no flexible). La capa 100 tiene sin embargo un contenido de masa inorgánica demasiado bajo, o en este caso del compuesto de óxido de silicio. Por consiguiente, el secado adicional durante el método da como resultado entonces contracción del material que llena la depresión 112 tal como se muestra en la figura 1D. La contracción no sólo produce una reducción de tamaño de la característica, sino también deformación de la característica.

El método de la invención combina un procedimiento para el gofrado con el uso de materiales de compuesto de silicio específicos que pueden gofrarse sin mostrar las deficiencias anteriores.

En un método según la invención se preparan varias disoluciones de compuesto de óxido de silicio según los ejemplos 1 a 5.

EJEMPLO 1

Se prepara una primera disolución de compuesto de óxido de silicio según la invención mezclando conjuntamente 8 gramos de Ludox™ TM-50, que comprende el 50% en peso de nanopartículas de sílice que tienen un diámetro de partícula diámetro entre 20 nm y -40 nm en agua con 1,2 gramos de ácido fórmico con agitación. Posteriormente, se añaden, 0,9 gramos de metiltrimetoxisilano (MTMS) y se agita la mezcla resultante a temperatura ambiente durante 15 minutos. Se añaden 6,9 gramos adicionales de MTMS con agitación y se deja en reposo la disolución resultante durante 30 minutos a temperatura ambiente. Finalmente se añaden 1,7 gramos de monobutil éter de etilenglicol. El pH de la disolución resultante de compuesto de silicio tal como se mide con papel tornasol es de entre 3,5 y 4.5.

EJEMPLO 2

Se prepara una segunda disolución de compuesto de silicio según la invención mezclando conjuntamente los precursores de compuestos de silicio MTMS y tetrametoxisilano (TMOS) en una razón molar tal como se facilita en la

tabla I. En una segunda etapa, se añade ácido fórmico 1 M en agua a la mezcla en una cantidad de 1 mol de agua por mol de grupos metoxilo de la cantidad añadida total de precursores de compuestos de silicio. Se permite que reaccione la mezcla resultante, experimentando hidrólisis y condensación durante un periodo de 10 min. a 30 min. a una temperatura de entre 20°C y 30°C para formar un compuesto de óxido de silicio. Entonces se añade a la mezcla n-propanol de manera que la disolución de compuesto de silicio resultante contiene una concentración total de átomos de silicio de 0,8 moles por kilogramo de disolución. En una etapa final, se añade agua a la mezcla en una cantidad de 9 veces el contenido total de átomos de silicio en moles para obtener la disolución de compuesto de silicio según la invención.

Tabla I

Experimento	TMOS Mol	MTMS Mol	% en peso de CH ₃ en la capa en relieve	% en volumen de CH ₃ en la capa en relieve
I	40	60	14,0	26,4
II	50	50	11,8	22,8
III	67	33	8,0	16,1

Dentro del método de este ejemplo, la extensión de la formación de gel dentro del compuesto de silicio depende de la temperatura y el periodo de gelificación. Por tanto, pueden usarse estos parámetros para fijar la extensión deseada de reticulación. Por ejemplo, la temperatura puede ser mayor que la usada en el ejemplo 1, pero entonces debe acortarse el periodo de gelificación. Normalmente, un aumento de 10 grados de la temperatura de gelificación requiere el acortamiento del periodo de gelificación en un factor de 2. Condiciones de gelificación adecuadas son una temperatura de 40°C durante 5-10 min. o una temperatura de 50°C durante 1 min.

EJEMPLO 3

Se prepara una tercera disolución de compuesto de óxido de silicio según la invención mezclando conjuntamente los precursores de compuestos de silicio MTMS y TMOS en una razón molar tal como se facilita en la tabla I. Entonces se añade n-propanol para diluir la mezcla anterior, en una segunda etapa se añade ácido fórmico 1 M en agua a la mezcla en una cantidad de 1 mol de agua por mol de grupos metoxilo de la cantidad añadida total de precursores de compuestos de silicio. Tras la adición, se permite que reaccione la mezcla resultante, experimentando hidrólisis y condensación durante un periodo de 10 min. a 60 min. a una temperatura de entre 20°C y 30°C para formar un compuesto de óxido de silicio. En una tercera etapa, se añade n-propanol adicional de manera que la disolución resultante de compuesto de óxido de silicio contiene una concentración total de átomos de silicio de 0,8 moles por kilogramo de disolución. En una etapa final, se añade agua a la mezcla en una cantidad de 9 veces el contenido total de átomos de silicio en moles dentro de la mezcla para obtener la disolución de compuesto de óxido de silicio según la invención.

El método de este ejemplo se parece al del ejemplo 1, pero difiere en el orden en que se realiza el ácido fórmico y la dilución con n-propanol. El método es ventajoso puesto que la velocidad de la reacción de reticulación inorgánica entre los compuestos precursores de silicio y/o el compuesto de óxido de silicio se reduce debido a la menor concentración de los compuestos precursores de silicio TMOS y MTMS durante el periodo de gelificación en comparación con el método del ejemplo 1. La velocidad más lenta da lugar a una mayor ventana de tiempo y/o temperatura consideradas para la formación del compuesto de óxido de silicio en consecuencia.

EJEMPLO 4

Se prepara una cuarta disolución de compuesto de óxido de silicio según la invención según el método del ejemplo 2 ó 3, mediante el cual se sustituye el MTMS por metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO). MEMO es un compuesto precursor de óxido de silicio que tiene una funcionalidad orgánica que puede reticularse usando radiación actínica tal como irradiación con UV. Pertenecer al grupo de los fotoiniciadores.

EJEMPLO 5

Se prepara una quinta disolución de compuesto de óxido de silicio según la invención añadiendo a cualquiera de las disoluciones de compuesto de óxido de silicio obtenidas mediante los ejemplos 2, 3 ó 4, del 1 al 4% en peso de un segundo disolvente que es, por ejemplo, 1,2-propanodiol, etilenglicol, monobutil éter de etilenglicol o acetato de 2-(2-butoxi)etilo o una mezcla de éstos. Generalmente es necesario un mínimo del 1% en peso de un disolvente de este tipo para una disolución de compuesto de óxido de silicio que tiene 0,38 moles de átomos de silicio por kilogramo de disolución.

En los ejemplos, se han usado los alcoxisilanos descritos como los compuestos precursores de óxido de silicio para la preparación del compuesto de óxido de silicio según la invención. Sin embargo, esto no es necesario ya que pueden usarse grupos químicos distintos a los grupos alcoxilo durante la formación del compuesto de óxido de silicio siempre que puedan eliminarse estos grupos de los átomos de silicio mediante una reacción de hidrólisis durante el

método. Un requisito para que puedan usarse los grupos durante el método independientemente de si éstos son grupos alcoxilo u otros grupos es que tras la hidrólisis, puedan eliminarse sus productos de reacción (por ejemplo, alcoholes cuando se usan grupos alcoxilo) de la capa de compuesto de óxido de silicio, por ejemplo, mediante evaporación o adsorción o difusión a través de la estampa. Por tanto, por consiguiente, los grupos metoxilo de cualquiera o ambos de TMOS y MTMS pueden sustituirse por grupos etoxilo como en tetraetoxisilano (TEOS y un trietoxisilano monofuncionalizado). También pueden usarse mezclas de tetraalcoxisilanos o trialcoxisilanos.

Además, el uso de ácido fórmico en ambos ejemplos no es crítico; puede usarse cualquier ácido débil. Los ácidos débiles incluyen pero no se limitan a ácidos orgánicos tales como por ejemplo ácido acético, ácido propiónico, ácido maleico, ácido cítrico o ácido oxálico. Los expertos en la técnica podrán pensar en muchos más ácidos débiles que pueden usarse. Se prefieren ácidos débiles con respecto a ácidos fuertes porque la extensión de reticulación inorgánica en los compuestos de óxido de silicio es más difícil de controlar cuando se usan ácidos fuertes. Los ácidos preferiblemente son solubles en las mezclas que van a prepararse.

En los ejemplos, se usa n-propanol como el disolvente de las disoluciones de compuesto de óxido de silicio. Aunque esto puede ser ventajoso con respecto al recubrimiento por centrifugación de las disoluciones sobre un sustrato, pueden usarse satisfactoriamente otros disolventes siempre que puedan disolver el compuesto de óxido de silicio dentro de la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada. Otros disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, isopropanol, isómeros de butanol, ésteres o éteres o mezclas de éstos. Preferiblemente, el disolvente usado puede difundir en o a través de la estampa permeable para realizar la eliminación adicional del disolvente usado en la etapa de intercalación. Con lo mismo, el disolvente influirá en el comportamiento de secado y el tiempo de solidificación de la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada durante el gofrado.

Para desacoplar los requisitos del disolvente con respecto a propiedades ventajosas para la aplicación de la disolución de compuesto de óxido de silicio al sustrato y el, secado parcial y secado adicional, el disolvente puede adaptarse para comprender múltiples disolventes, tales como por ejemplo un primer y un segundo disolventes. En el ejemplo 5, el disolvente comprende un primer disolvente n-propanol y hasta el cuatro por ciento en peso de 1,2-propanodiol y/o otros segundos disolventes. Estos segundos disolventes pueden usarse para adaptar a medida las propiedades de la disolución con respecto a la aplicación, el secado y la solubilidad del compuesto de óxido de silicio. Preferiblemente, el segundo disolvente no reacciona con el compuesto de óxido de silicio, extendiéndose con lo mismo la vida útil de la disolución de compuesto de óxido de silicio, y es el disolvente principal que queda tras el secado adicional. Para ello, debe tener menor presión de vapor que el primer disolvente. En el último caso, el segundo disolvente disuelve preferiblemente el compuesto de óxido de silicio a alta concentración y es fácil de eliminar mediante la estampa.

Se observa que preferiblemente todos los aditivos de la disolución de compuesto de óxido de silicio pueden eliminarse de la capa de compuesto de óxido de silicio o bien mediante evaporación o bien a través de la membrana permeable. Esto se mantiene por tanto para los productos de reacción de hidrólisis, así como el ácido débil y los disolventes usados.

En una siguiente etapa de una realización de la invención, se aplica una disolución de compuesto de óxido de silicio preparada según se describe mediante el ejemplo 5 en el que la disolución comprende el 2 por ciento en peso de 1,2-propanodiol, a la superficie de una oblea de silicio limpia mediante recubrimiento por centrifugación. Se observa que sin apartarse de la invención, el sustrato puede ser cualquier sustrato deseado tal como sustratos inorgánicos que incluyen vidrio o cuarzo o materiales orgánicos tales como por ejemplo polímeros y el método de aplicación de la disolución puede elegirse a voluntad. Se usan frecuentemente recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por inmersión, impresión a chorro o impresión. En la presente realización, la disolución de compuesto de óxido de silicio se recubre por centrifugación a una velocidad de rotación de entre 300 y 2000 rpm durante de 1 a 3 minutos. Pueden usarse otras velocidades y tiempos de recubrimiento por centrifugación para controlar la calidad y el espesor de capa, si se desea.

Se intercala la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada obtenida entre la superficie de sustrato y una estampa que se compone de caucho de silicona colocando con suavidad la estampa en la capa parcialmente secada tal como se muestra en la figura 2. El gofrado tiene lugar a temperatura ambiente durante un periodo de 30 minutos. Alternativamente, pueden usarse periodos más cortos que pueden realizarse o bien elevando la temperatura o bien usando un disolvente con mayor velocidad de difusión en el material de la estampa. Además, puede usarse para ello una química más reactiva dentro de la disolución de compuesto de óxido de silicio.

En la presente realización, la estampa comprende un patrón en relieve de plantilla que incluye una pluralidad de protuberancias alargadas paralelas que forman un patrón en relieve de rejilla tal como se muestra en la figura 3 que tienen una sección transversal tal como se muestra en la figura 2D. Las rejillas tienen un paso 224 que se define como la unidad de repetición de la rejilla perpendicular a la dirección en la que se extienden las protuberancias. El paso con la misma es igual a la suma de la anchura de una protuberancia 218 y la anchura de una depresión 222 en la capa en relieve (figura 2D).

Durante la intercalación, se moldea la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada según el patrón

en relieve de plantilla mediante lo cual la viscosidad optimizada proporciona un buen relleno de las depresiones 112 en el patrón en relieve de plantilla. La flecha en las figuras 2A y 2B representa el flujo de material de capa necesario para llenar la depresión 112. Al mismo tiempo, se seca adicionalmente la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada. El secado adicional da como resultado una reticulación inorgánica progresiva tal como en este caso enlaces químicos Si-O-Si mediante hidrólisis y condensación adicionales dentro del compuesto de óxido de silicio. Además, durante el secado, se eliminan todos los disolventes y productos de reacción de hidrólisis así como los catalizadores implicados en la hidrólisis tanto como sea posible a través de la estampa 206 de caucho de silicona permeable. Como resultado, la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada 200 se transforma en una capa 216 de óxido de silicio solidificada moldeada tal como para comprender un patrón en relieve complementario al patrón en relieve de plantilla 208 tras la retirada de la estampa de caucho de silicona tal como se muestra en la figura 2D.

Las figuras 3A a 3D muestran capas en relieve obtenidas con el método según la invención usando una disolución obtenida mediante el ejemplo 2, teniendo las capas en relieve un paso de 2 micrómetros en la figura 3A, un paso de 64 micrómetros en la figura 3B, un paso de 128 micrómetros en la figura 3C y un paso de 256 micrómetros en la figura 3D. En todos los casos, la altura 220 (figura 2A) de las protuberancias es de 100 nm. El patrón en relieve de plantilla en todos los casos comprende características cuadradas cuya sección transversal se representa en la figura 2D.

La fidelidad de forma, es decir la reproducción de características es excelente hasta un paso de al menos 128 micrómetros, lo que significa una relación de aspecto definida como la altura de la depresión por la anchura de la depresión por 1/640. El problema de fluidez se suprime por tanto adecuadamente mediante el método de la invención. En este caso particular, la influencia de la fluidez del material de la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada sobre la forma se vuelve sólo evidente con una relación de aspecto de 1/1280 como en la figura 3D. La disolución puede ajustarse adicionalmente para disminuir el intervalo de relación de aspecto usando más cantidad del segundo disolvente con una baja presión de vapor o disminuyendo la densidad de reticulaciones en la disolución de partida. También el aumento de espesor del espesor de la capa residual ayudará en que haya menos resistencia al flujo, por tanto una mejor fidelidad de características.

Los ángulos en la superficie de las rejillas de la figura 3A a la figura 3C se reproducen bien a partir del patrón en relieve de plantilla. No se observa deformación de forma debida a contracción, tal como se describió anteriormente en el presente documento con respecto a, por ejemplo, la figura 1D. Esto se debe al hecho de que la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada tiene una alta concentración de compuesto de óxido de silicio y el compuesto de óxido de silicio tiene un alto grado de reticulación inorgánica Si-O-Si.

Tal como se evidencia mediante los resultados, el método de la invención es aplicable para la fabricación de capas en relieve con una amplia variación geométrica. Pueden prepararse características que tienen dimensiones que oscilan entre nanómetros y cientos de micrómetros con relaciones de aspecto de hasta 1/1280 con un tipo de disolución.

Por tanto, un ejemplo de una estampa 406 que tiene una forma más complicada o más irregular que la cuadrada se muestra en la figura 4A. Las formas de características que tienen esquinas se beneficiarán particularmente de la capacidad de formación mejorada de la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada y por tanto del método de gofrado de la invención con respecto a la reproducibilidad de estas características. También se beneficiarán las depresiones 412 en patrones de estampa y patrones de capa en relieve que tienen pequeñas dimensiones 418, por ejemplo, en el rango de micrómetros o nanómetros o todavía más pequeñas, por los mismos motivos.

Las características de patrón o patrones de estampas frágiles se reproducirán mejor con el método de la invención. Tales características de patrones de estampas frágiles incluyen, por ejemplo, las que tienen dimensiones tales como la altura 220 y la anchura 220 en el rango de micrómetros o el rango de nanómetros o todavía más pequeñas. Las protuberancias que tienen alta relación de aspecto, es decir, que tiene mayor altura que anchura se reproducen mejor. Asimismo, para las depresiones en el patrón en relieve de plantilla que tienen baja relación de aspecto tal como se describió anteriormente en el presente documento con respecto a la figura 3.

Las estampas también incluyen estampas flexibles, estampas de caucho que se componen de materiales orgánicos (elásticos o inelásticos) tales como por ejemplo polidimetilsiloxano (PDMS; un material usado a menudo para el gofrado con estampas flexibles) o estampas que se componen de material quebradizo, incluyendo por ejemplo estampas porosas permeables. Las estampas de caucho y porosas permeables pueden preferirse en el método para proporcionar la permeabilidad al aire y/o gas descrita anteriormente en el presente documento. En el presente documento, poroso no pretende incluir porosidad que permite el flujo de entrada de material de compuesto de óxido de silicio durante el gofrado. El método también es beneficioso en cuanto a la vida útil o control de defectos en el patrón. Es menos probable que se dañe el patrón de estampa y esto es beneficioso en cuanto a la vida de servicio de las estampas y con lo mismo el coste así como para la calidad de las capas en relieve que van a prepararse.

La capa en relieve obtenida mediante el método tiene varias ventajas. Comprende bajo contenido orgánico y baja

porosidad debido al alto contenido de masa de óxido de silicio inorgánica. Por tanto, la capa es robusta y puede usarse para múltiples aplicaciones tal como se dilucidará adicionalmente a continuación.

Una ventaja es la presencia del contenido orgánico en forma de un grupo alquilo. Tales grupos son relativamente estables térmicamente. Por tanto, una capa en relieve que incorpora, por ejemplo, grupos etilo es estable hasta aproximadamente 300°C en condiciones ambientales. Si el grupo alquilo es un grupo metilo, la estabilidad aumenta hasta temperaturas de 400°C. Por tanto la invención proporciona una capa de óxido de silicio que se graba con un patrón a una alta resolución en última instancia, es estable a altas temperaturas, y puede obtenerse sin calentamiento, o irradiación y usando equipo económico.

La capa en relieve tiene otra importante ventaja. A partir de la tabla I, puede observarse que la capa en relieve obtenida a partir de un método usando una disolución según el ejemplo 1 y exp. I en la tabla I comprende un contenido de masa orgánica de entre aproximadamente el 10 y el 20% dependiendo de la razón molar de TMOS/MTMS usada durante el método. El contenido de masa se calcula a partir de la razón molar TMOS/MTMS que es similar a la razón molar de átomos de silicio unidos a cuatro átomos de oxígeno/átomos de silicio unidos químicamente a tres átomos de oxígeno y un átomo de carbono de un grupo metilo. Suponiendo una densidad del grupo orgánico de 1 y una densidad del óxido de silicio de 2,2, puede calcularse la fracción en volumen de material orgánico dividiendo el cociente de la masa orgánica y la densidad orgánica entre la suma del mismo cociente y el cociente de la masa inorgánica y la densidad de la masa inorgánica. También se muestra la fracción en volumen en la tabla I. La fracción en volumen proporciona una indicación hacia la tendencia de contracción con la eliminación del contenido orgánico residual. La contracción es baja para la capa en relieve obtenida mediante el método de la invención, es decir en el caso de los materiales de la tabla I, la contracción será inferior al 20%.

La eliminación del contenido orgánico puede realizarse durante una etapa de sinterización calentando la capa en relieve hasta temperaturas mayores que la temperatura por encima de la que el enlace Si-C ya no es estable frente a la oxidación o el craqueo térmico. La figura 5A muestra el resultado de una rejilla que tiene un paso de 240 nm y una altura de 150 nm obtenida mediante gofrado a temperatura ambiente según el método que usa una disolución preparada mediante el ejemplo 2. La figura 5B muestra la misma rejilla tras calentamiento hasta 1040°C. Tras el calentamiento, la protuberancia se ha contraído en altura en un 12% y se ha contraído en anchura en aproximadamente un 13%.

Para comparación, una capa en relieve que se ha preparado usando una disolución según el ejemplo 1 comprende el 11,0% en peso de material orgánico en forma de grupos metilo. Sin embargo, si el grupo metilo es un grupo propilo el % en peso de material orgánico dentro de la estructura en forma de grupos propilo unidos químicamente a átomos de silicio es ya del 27,7% en peso.

En una realización, la etapa de secado y la solidificación de la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada son diferentes de la realización descrita anteriormente. En este caso, se incorpora un grupo reticulable por UV en el compuesto de óxido de silicio como, por ejemplo, muestra el ejemplo de MEMO. En ese caso, durante la intercalación, se expone la capa a radiación actínica adecuada para reticulación para solidificar la capa. Entonces se continúa con secado adicional o solidificación a través de reticulación inorgánica durante la intercalación mediante la eliminación de disolvente a través de la estampa, o se continúa tras eliminar la estampa de manera que se realiza el secado por evaporación. Esto podría ser ventajoso si la estampa no fuese permeable para los constituyentes de la capa que es necesario eliminar, o cuando su capacidad para estos constituyentes es demasiado baja provocando problemas de rendimiento. La reticulación orgánica en este caso proporciona la integridad de la capa necesaria para dejar su patrón en relieve intacto tras la retirada de la estampa sin el secado adicional.

La capa en relieve según la invención antes o después de sinterización que tiene las propiedades descritas, es con las mismas adecuada para numerosas aplicaciones en dispositivos electrónicos, micromecánicos u ópticos o su fabricación.

Las características de las capas en relieve obtenidas mediante el método tanto antes de sinterización como después de sinterización les permiten que se usen de manera fiable como máscaras de patrón para procedimientos de grabado. El alto contenido de masa inorgánica hace la capa elástica frente a condiciones de grabado extremas. El método de la invención en combinación con las propiedades de la propia capa en relieve permite que se obtengan máscaras duras sin tener que grabar una capa inorgánica usando una resina fotosensible y sobreimpresión o litografía.

Cuando se usa la capa en relieve como capa funcional de un dispositivo, su estabilidad es importante y ventajosa. La capacidad para funcionalizar a través de, por ejemplo, las nanopartículas es ventajosa también a este respecto.

REIVINDICACIONES

1. Método para formar una capa (216) en relieve de óxido de silicio que emplea una estampa (206) que tiene una superficie (208) de estampado que incluye un patrón en relieve de plantilla, comprendiendo el método las etapas de:
 - proporcionar una superficie (202) de sustrato;
 - dotar al menos una de la superficie (202) de sustrato y la superficie de estampado de una disolución de compuesto de óxido de silicio que comprende un disolvente y un compuesto de óxido de silicio para formar la capa en relieve de óxido de silicio y que tiene un grado de reticulación Si-O-Si;
 - eliminar el disolvente al menos parcialmente para dejar una capa (200) de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada;
 - intercalar la capa (200) de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada en entre la superficie de sustrato (2020) y la superficie de estampado (208), moldeándose de ese modo la capa (200) de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada según el patrón en relieve de plantilla;
 - secar adicionalmente la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada mientras que está intercalándose, formando de ese modo una capa (216) de óxido de silicio solidificada;
 - separar la superficie de estampado de la capa 216 de óxido de silicio solidificada proporcionando de ese modo la capa (216) en relieve; caracterizado porque
 - los átomos de silicio del compuesto de óxido de silicio consisten en átomos de silicio unidos químicamente a cuatro átomos de oxígeno y átomos de silicio unidos químicamente a tres átomos de oxígeno y un átomo diferente de oxígeno, siendo químicamente inerte el enlace químico entre los átomos de silicio y el átomo diferente de oxígeno durante el método.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de óxido de silicio comprende nanopartículas.
3. Método según la reivindicación 2, en el que las nanopartículas comprenden uno cualquiera de: óxido de silicio y óxido de silicio mezclado con otro material inorgánico.
4. Método según la reivindicación 3, en el que el otro material inorgánico incluye óxido de aluminio, óxido de zirconio, óxido de titanio, sulfuro de cadmio o telururo de cadmio.
5. Método según la reivindicación 1, en el que la disolución de compuesto de óxido de silicio se prepara mezclando un precursor de compuesto de óxido de silicio y al menos un trialcoxisilano monofuncionalizado, haciéndose reaccionar la mezcla con una disolución de ácido en agua para formar el compuesto de óxido de silicio.
6. Método según la reivindicación 5, en el que el precursor de compuesto de óxido de silicio es un tetraalcoxisilano.
7. Método según la reivindicación 6, en el que todos los grupos alcoxilo son idénticos.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 5 y 6, en el que la monofuncionalidad del trialcoxisilano monofuncionalizado incluye un átomo de carbono con el que está unida químicamente la monofuncionalidad al átomo de silicio.
9. Método según la reivindicación 8, en el que el átomo de carbono es parte de un grupo alquilo que tiene menos de cuatro átomos de carbono.
10. Método según la reivindicación 5, en el que el átomo de carbono tiene hibridación sp^3 y es parte de un grupo alquilo primario.
11. Método según la reivindicación 10, en el que el grupo alquilo primario es un grupo metilo.
12. Método según la reivindicación 1, en el que la razón molar silicio unido químicamente a cuatro átomos de oxígeno/silicio unido químicamente a tres átomos de oxígeno y un átomo diferente de oxígeno es inferior a $3/2$ dentro de la disolución de compuesto de óxido de silicio y/o la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada.
13. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente comprende un

primer disolvente y un segundo disolvente, teniendo el primer disolvente una presión de vapor mayor que el segundo disolvente.

- 5 14. Método según la reivindicación 1, en el que la estampa es permeable para los constituyentes de la capa de compuesto de óxido de silicio parcialmente secada para lograr un secado adicional durante la etapa de intercalación.
15. Método según la reivindicación 1, en el que la capa en relieve se somete a una etapa de calentamiento.
- 10 16. Método según la reivindicación 1, en el que la estampa es una estampa flexible o una estampa de caucho compuesta por materiales orgánicos.
17. Método según la reivindicación 16, en el que la estampa de caucho es una estampa de caucho de silicona.
- 15 18. Uso de una capa en relieve como máscara de grabado, comprendiendo la capa en relieve óxido de silicio, consistiendo los átomos de silicio del óxido de silicio en átomos de silicio unidos químicamente a cuatro átomos de oxígeno y átomos de silicio unidos químicamente a tres átomos de oxígeno y un átomo de carbono, en el que el átomo de carbono es parte de uno cualquiera de un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo propilo.
- 20 19. Uso de una capa en relieve según la reivindicación 18, en el que la razón molar átomos de silicio unidos químicamente a cuatro átomos de oxígeno/átomos de silicio unidos químicamente a tres átomos de oxígeno y un átomo de carbono es de al menos 2/3.

25

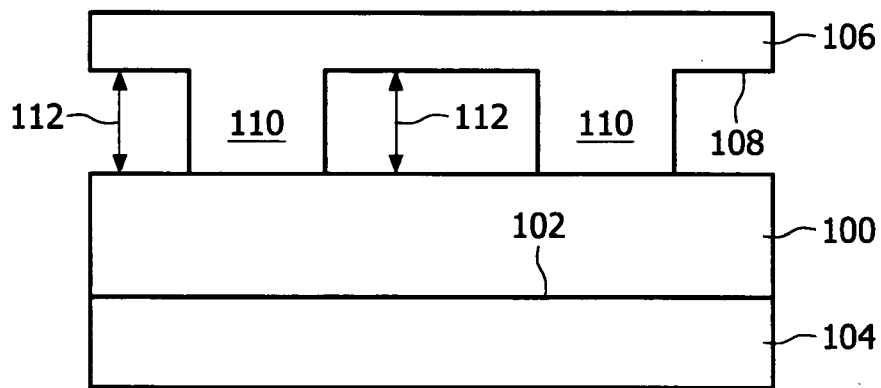


FIG. 1A

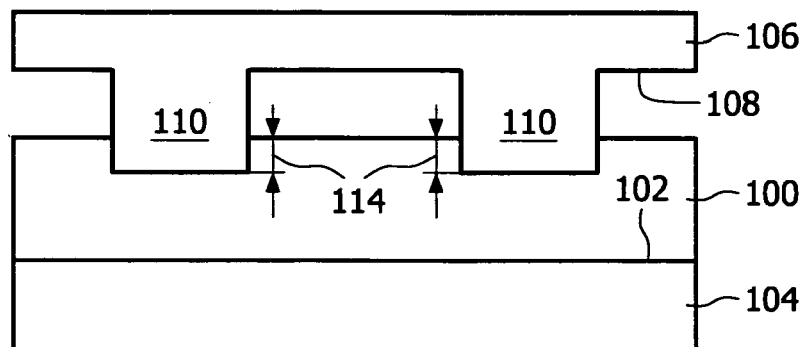


FIG. 1B

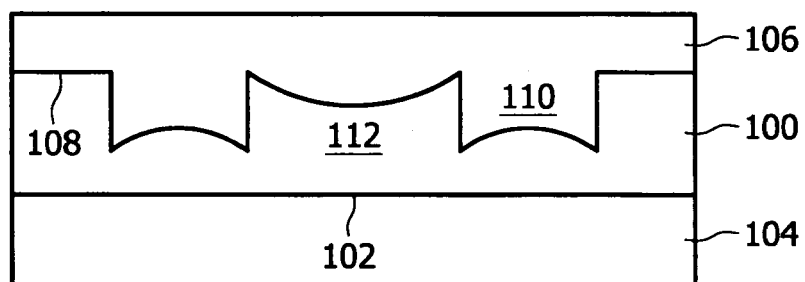


FIG. 1C

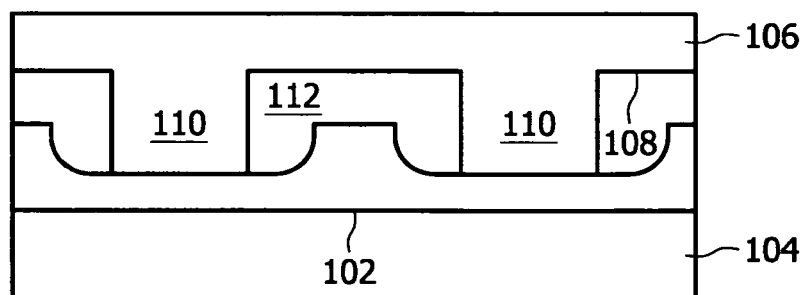


FIG. 1D

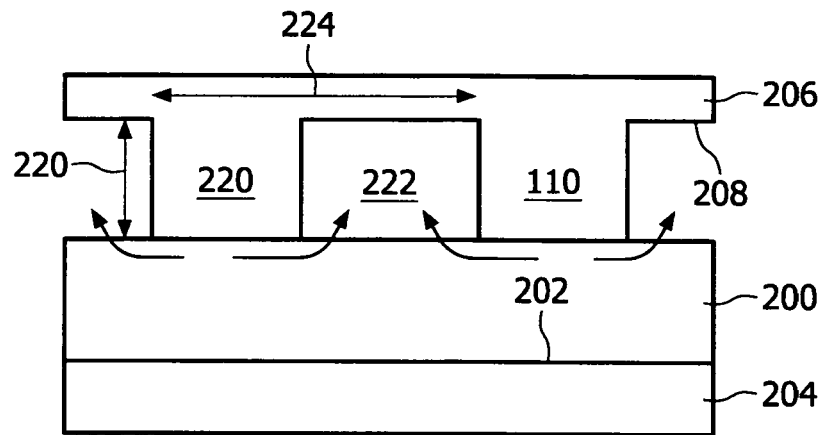


FIG. 2A

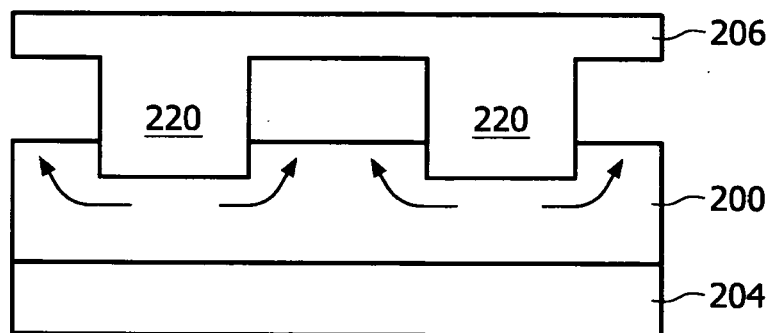


FIG. 2B

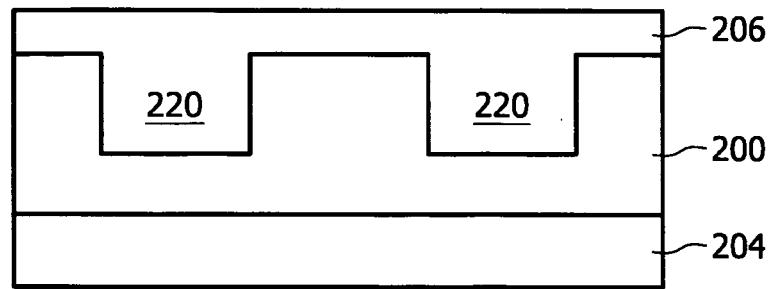


FIG. 2C

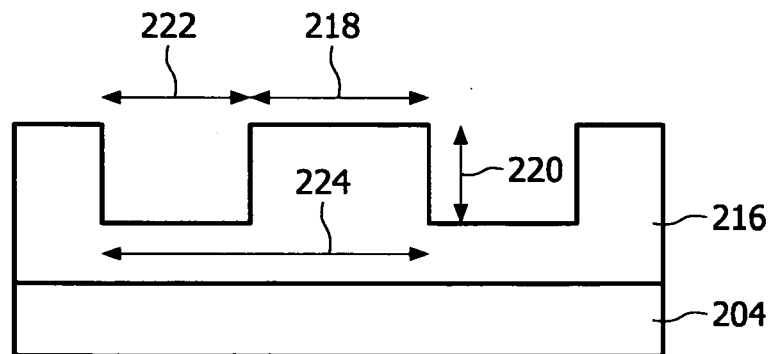


FIG. 2D

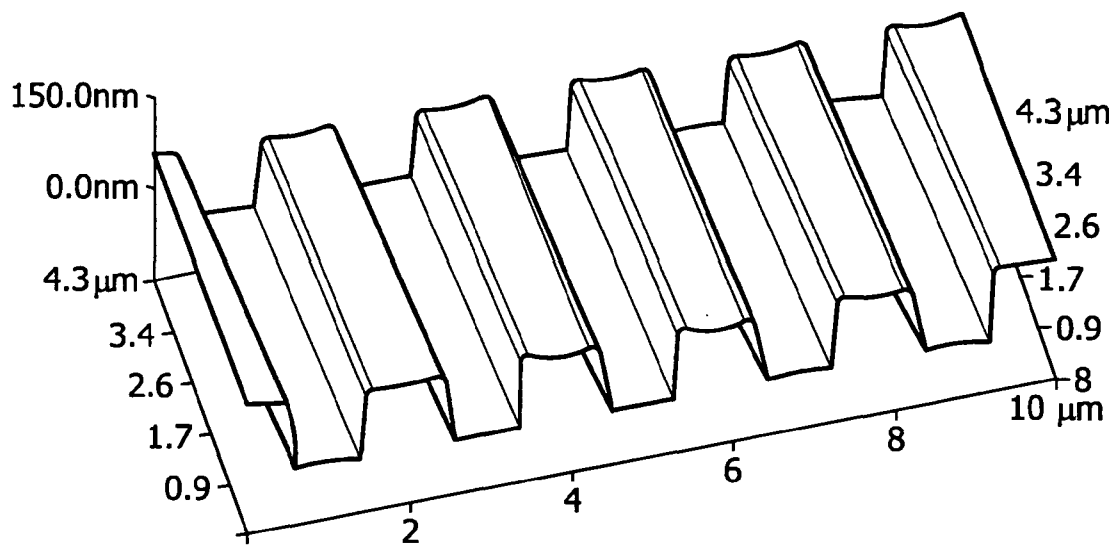


FIG. 3A

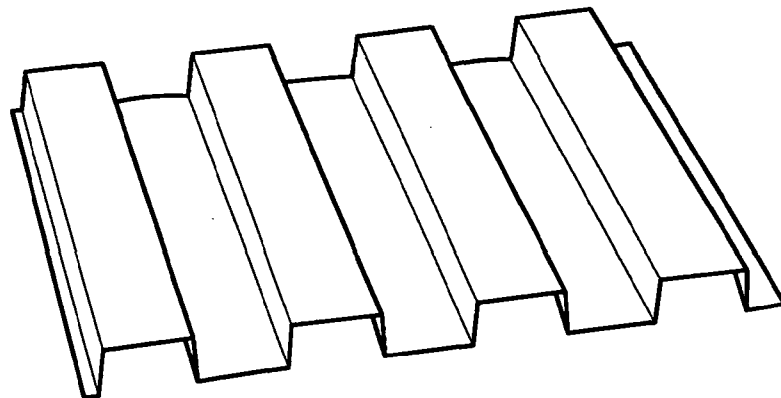


FIG. 3B

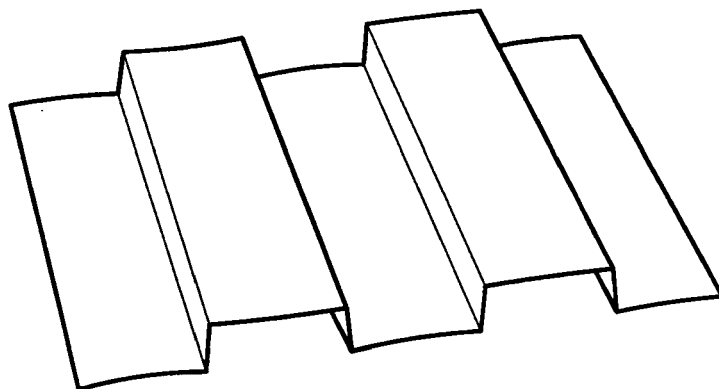


FIG. 3C

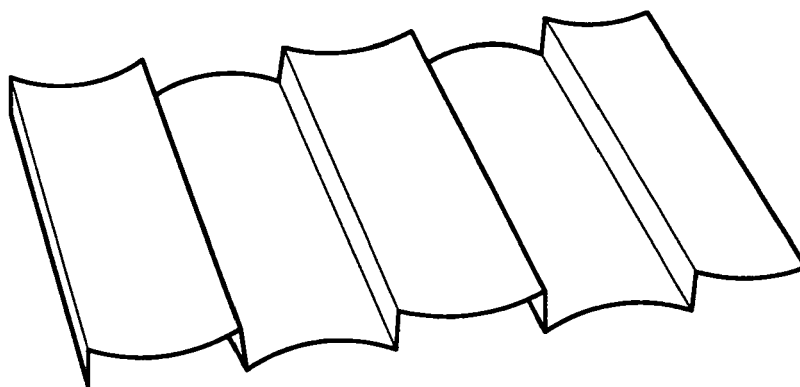


FIG. 3D

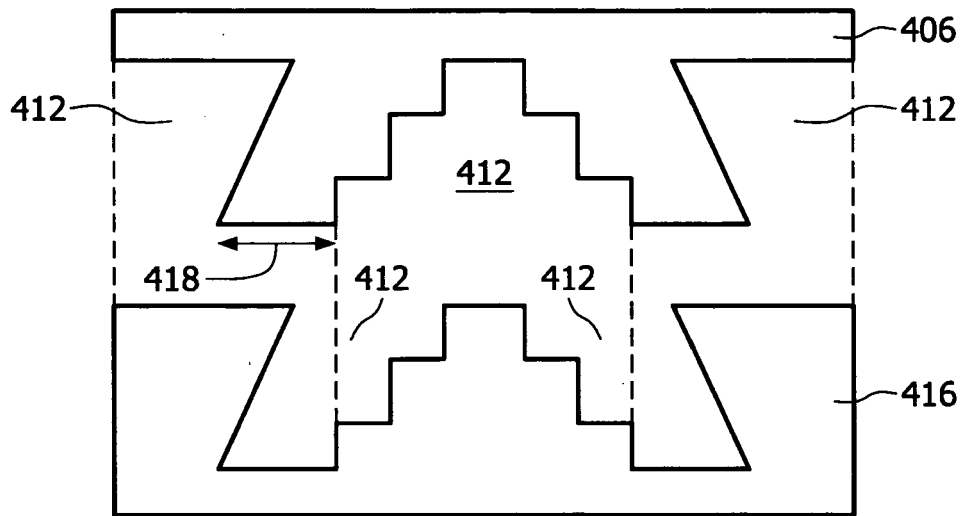


FIG. 4A

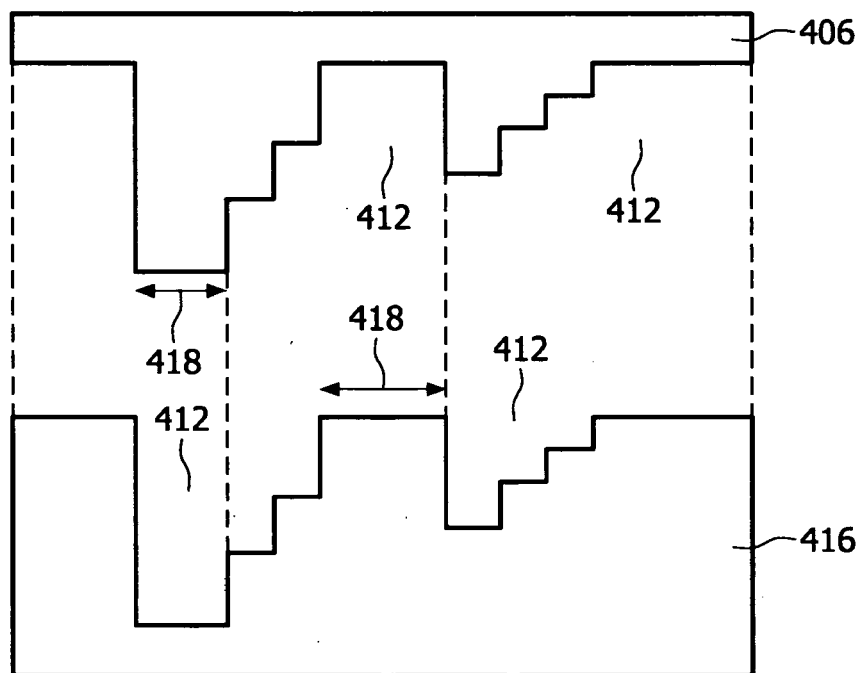


FIG. 4B



FIG. 5A

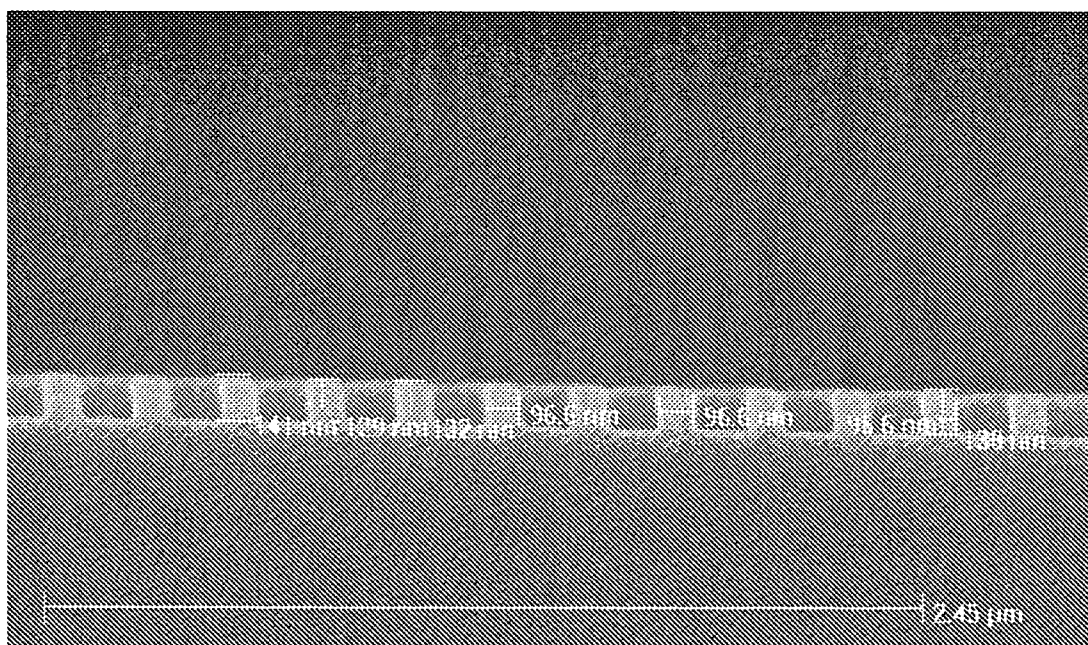


FIG. 5B