

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 665**

51 Int. Cl.:

G03F 7/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 10/00 (2011.01)

B82B 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07873494 .4**

96 Fecha de presentación: **17.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2122417**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.11.2009**

54 Título: **Fabricación de microestructuras y nanoestructuras utilizando resistencia al grabado**

30 Prioridad:
18.12.2006 US 875447 P
26.01.2007 US 886839 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2012

73 Titular/es:
NORTHWESTERN UNIVERSITY (100.0%)
633 CLARK STREET
EVANSTON, IL 60208, US

72 Inventor/es:
MIRKIN, CHAD A.;
HUANG, LING y
SANEDRIN, RAYMOND

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 391 665 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Fabricación de microestructuras y nanoestructuras utilizando resistencia al grabado.

Solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad para la solicitud provisional con seriales Nos. 60/875.447 presentada el 18 de diciembre de 2006 y 60/886.839 presentada el 26 de enero de 2007.

Declaración relacionada con la investigación o el desarrollo patrocinados por el gobierno federal

10 Estas investigaciones se desarrollaron en parte con el patrocinio de la Oficina de Investigaciones del Ejército (ARO por sus siglas en inglés) bajo el contrato No. 28065-3-A2//W91 1NF-04-1-07 1 y del Instituto Nacional de Salud (NIH) bajo el contrato No. DPI OD 000285-02. El gobierno de los Estados Unidos tiene ciertos derechos en las invenciones.

Antecedentes

15 Alquil tioles y dendrímeros han sido utilizados como moléculas para resistir al grabado químico en húmedo para generar arquitecturas arbitrarias con tamaños de los caracteres que varían desde tamaños inferiores a 100 nm hasta varios micrómetros. Véase, por ejemplo, Geissler et al., Adv. Mater. 2004, 16, 1249, Perl et al., Langmuir 2006, 22, 7568; Rolandi et al., Nano Lett. 2004, 4, 889; Zhang, et al., Nano Lett. 2003, 3, 43, y Ducker et al., J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 392.

20 Un principio básico detrás de este método es el de crear primero una monocapa moldeada de una molécula de alquil tiol sobre sustratos de interés y a continuación exponer dicho sustrato a una solución de grabado. El grabado puede lograrse ya sea por métodos electroquímicos, o por medio de grabado con base en tiourea y nitrato de hierro, mediante el cual podrían generarse diferentes tipos de nanoestructuras positivas. Alternativamente, se puede moldear primero una molécula con base en tiol sobre un sustrato metálico (que será removido posteriormente como una molécula de sacrificio) y el área que no ha sido moldeada se rellena nuevamente con tioles alquílicos. El nuevo relleno con alquil tioles actúa como resistencia al grabado debido a su hidrofobicidad después que la primera monocapa modelada es removida por desorción electroquímica. Este nuevo relleno con moléculas de alquil tiol protegerá el área cubierta de la acción de grabado por la solución de grabado de base acuosa, que genera las nanoestructuras grabadas negativamente.

25 Mediante el uso de impresión por nanolitografía de pluma de inmersión (*dip-pen*) (DPN), se puede minimizar el tamaño de las nanoestructuras en el rango de 100 nm, y la zona moldeada puede ser tan grande como un centímetro cuadrado, mientras se mantiene la resolución por debajo de 100 nm de las nanoestructuras individuales. Véase, por ejemplo, Zhang, et al., Nano Lett. 2002, 2, 1389; Salaita et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7220; Salaita et al., 2005 Small, 1, 940; Salaita et al., Nano Lett. 2006, 6, 2493.

35 En algunos casos, este método puede implicar interacciones químicas fuertes entre el grupo tiol y los sustratos de metal noble. Sin embargo, en general, pueden haber dos desventajas con este método. Una primera es que a pesar de que se generan las arquitecturas metálicas grabadas positivamente, los patrones están todavía cubiertos por moléculas de alquil tiol, lo que puede afectar negativamente otros estudios de estas nanoestructuras. Los ejemplos de tales estudios incluyen resonancia de plasma y una mejor caracterización de la superficie por Raman. Este enlace químico alquil tiol-Au puede romperse mediante la exposición de la muestra a la luz UV. Sin embargo, esto creará un paso experimental adicional. En el caso de grabado negativo, se utiliza típicamente electroquímica con el fin de desorber la primera monocapa modelada de tiol de sacrificio, que también afectará la densidad de las monocapas de alquil tiol rellenas nuevamente, ya que los potenciales de desorción para estas dos moléculas de tiol están muy cercanos. Esta etapa afecta negativamente la monocapa de tiol que se utilizó como resistencia, a menos que se emplee un instrumento electroquímico especial para desorber las moléculas de tiol de sacrificio.

45 La patente de los EE.UU. No. 6.040.002 (Noguchi et al.) describe una composición que resiste el grabado con un compuesto polimérico que tiene propiedades de resistencia al grabado sin ningún compuesto tiol, en donde dicho compuesto polimérico se selecciona del grupo que consiste de polímeros solubles en álcali de poliéter, poliéster, o poliuretano, compuestos maléicos de adición ácida de colofonía o derivados de colofonía, y polisacáridos que contienen un grupo carboxílico. WO 2006/031079 (Kim et al.) divulga una composición de tinta para una resistencia al grabado que comprende un polímero acuoso o una emulsión polimérica y agua, en el que el polímero acuoso es un polímero (meta)acrílico multifuncional o polímero (met)acrílico de uretano con 3 - 30 grupos etoxi o propoxi. Sin embargo, en ambos métodos la composición de resistencia al grabado se imparte con respecto al patrón a la superficie del sustrato por medio de impresión por chorro de tinta y por lo tanto, los métodos respectivo no son adecuados para la fabricación de microestructuras y nanoestructuras cuando se utiliza una resistencia al grabado.

55 Un método diferente que no involucra ningún tiol ni ninguna impresora de inyección de tinta es divulgado en US 2003/0152703 A1 (Hammond et al.). En dicho método, se moldean estructuras compuestas sobre una superficie a través del depósito capa por capa de películas delgadas, en donde dicho patrón se forma como un estampado de

una capa de polímero sobre otra, que involucra la transferencia de copolímeros alternantes de anhídrido maleico y metacrilatos con la función polietilén glicol a una superficie funcional amino de un polielectrolito de múltiples capas. Por lo tanto, este método no es adecuado para proporcionar una resistencia al grabado para la fabricación de micro o nanoestructuras.

5 Un método interesante efectivo y directo para la fabricación de matrices de a todo color con base en un proceso de impresión de microcontacto es divulgado en US 2007/0237889 A1 (Cheng et al.). La clave del proceso recae en un proceso de impresión de microcontacto basado en fisorción que permite controlar el espesor de las películas impresas. Sin embargo, este documento no divulga ningún proceso para un moldeado basado en fisorción de una superficie que puede servir como resistencia al grabado en la fabricación de micro o nanoestructuras.

10 Existe la necesidad de mejores procesos de resistencia, más versátiles y convenientes para nanolitografía y microlitografía.

Resumen

Se describen aquí, entre otras cosas, métodos de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas.

15 En particular, el material puede ser transferido desde puntas nanoscópicas a un sustrato por métodos de escritura directa.

También en particular, la composición de moldeado puede incluir compuestos oligoméricos o poliméricos tales como el polietilén glicol (PEG), óxido de polietileno y similares.

20 Las ventajas incluyen, al menos para algunas realizaciones, excelente versatilidad y control. Para el grabado positivo, no es necesaria la pasivación. Para el grabado negativo, los patrones pueden ser fácilmente removidos. Para ambos tipos, no se requieren instalaciones electroquímicas complicadas, electroquímica, o electrodos y el grabado es fácil de operar.

25 En algunas realizaciones, se ha descubierto que se puede utilizar PEG como un novedoso y extremadamente útil material con resistencia para generar tanto estructuras positivas como negativas en el contexto de la DPN. En algunas realizaciones, la resistencia de PEG, cuando se combina con el grabado químico en húmedo, permite generar nanoestructuras de estado sólido en una forma que supera algunas de las limitaciones de los métodos de grabado basados en alcanotiol. Específicamente, en algunos realizaciones, el enfoque basado en polímero sólo requiere de una simple etapa de lavado para desorber los materiales de una superficie de sustrato y, en principio, puede ser utilizado con muchos tipos de sustratos subyacentes (no hay ningún requisito de quimisorción). Además, en algunas realizaciones, la capacidad de generar una capa gruesa de polímero y la eliminación de la etapa de desorción electroquímica asociada SAM, da como resultado un menor picado de la superficie debido a agujeros. Finalmente, en algunas realizaciones, el proceso trabaja con disposiciones de plumas en paralelo que permiten un moldeado sobre áreas relativamente grandes, y probablemente puede ampliarse a otros materiales poliméricos y quizás otras técnicas litográficas.

30 Breve descripción de los dibujos

35 La Figura 1 es una vista en sección transversal de un sustrato en diferentes etapas en el proceso de formación de nanoestructuras sobre el mismo incluyendo un esquema que muestra el procedimiento mediante impresión por medio de DPN para generar por ejemplo nanopatrones de PEG y además exposición a una solución de grabado para obtener nanopatrones de Au (A) y positivos (B) negativos.

40 Las Figuras 2 - 5 muestran SEM (Figs. 2 - 4) y las imágenes de microscopía óptica de nanoestructuras de Au generadas usando PEG como material resistente al grabado tanto positivo (2,3), como negativo (4,5).

Figura 6 es una imagen del logotipo de la Northwestern University a escala nanométrica generado imprimiendo en primer lugar con pluma de inmersión moléculas de PEG sobre un sustrato de Au, seguido por una etapa de grabado en solución.

45 Figura 7. Metodología de resistencia al grabado con base en un polímero para generar nanoestructuras positivas y negativas.

Figura 8. Imágenes de AFM en modo de contacto de nanoestructuras de (A) líneas y (B) puntos de polietilén glicol generadas utilizando DPN.

50 Figura 9. Imágenes de (A) SEM y (B) de microscopía óptica de las nanoestructuras positivas de Au generadas; (C) imagen de AFM en modo de contacto de los patrones de PEG usados como resistencia al grabado para elaborar los caracteres punteados en (D); (D) imágenes de AFM en modo de contacto intermitente de nanoestructuras de Au de estado sólido de puntos positivos generadas a partir de (C). Una celda, que se designa por medio de la caja blanca en (A), es mostrada esquemáticamente en el recuadro de (A). El recuadro en D muestra una imagen enfocada de AFM de una disposición generada de puntos de Au.

Figura 10. (A) Una imagen de SEM de un conjunto de nanoestructuras positivas en la forma del logo de la Northwestern University; el área ampliada es una representación del mapa de la matriz de puntos usada para generar la estructura; (B) imagen de SEM de estructuras de líneas positivas generadas por medio de DPN con la resistencia de PEG y posterior grabado químico en húmedo; (C) Imagen de AFM en modo de contacto intermitente de las nanoestructuras mostradas en B y su perfil de altura correspondiente.

Figura 11. AFM en modo de contacto intermitente, el perfil de altura, y las imágenes ópticas de orificios circulares (A, C) y trincheras en línea (B, D) generados con la metodología de grabado basada en el polímero de característica negativa. El recuadro en (A, B) muestra la imagen enfocada del AFM de las nanoestructuras negativas.

Descripción detallada

10 Las presentes realizaciones proporcionan un método fácil y novedoso para la formación de nanoestructuras y microestructuras por moldeado y grabado de una superficie de sustrato.

La descripción de microfabricación, microestructuras, nanofabricación y nanoestructuras se encuentra por ejemplo en Madou, *Fundamentals of Microfabrication*, 2ª ed., CRC, 2002. Por ejemplo, el primer capítulo describe la litografía.

15 Métodos de impresión

La instrumentación para nanolitografía se puede obtener de Nanolnk, Chicago, IL o se puede utilizar un instrumento convencional de AFM. Los métodos de escritura directa se describen en *Direct-Write Technologies for Rapid Prototyping Applications*, Ed. de Pique y Chrisey, 2002. Véase por ejemplo el Capítulo introductorio y el Capítulo 10 para los métodos basados en puntas.

20 De acuerdo con la invención, se moldea una superficie de sustrato mediante una punta nanoscópica. Por ejemplo, se pueden utilizar técnicas de impresión de nanolitografía de pluma de inmersión, que se describen en diferentes artículos de la literatura.

25 Para obtener una descripción más detallada de impresión por Nanolitografía de pluma de inmersión, véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 6.827.979; 6.635.311; y 7.102.656, así como la solicitud estadounidense publicada No. 20050191434A1. El grabado se describe por ejemplo en las publicaciones de patentes de los EE.UU. 200610014001 de Mirkin et al. y 200610081479 de Mirkin et al. Estas referencias describen por ejemplo moldeado, sustratos, compuestos de moldeado, y grabado. Los compuestos de moldeado pueden ser transferidos desde la punta al sustrato.

30 La punta nanoscópica puede ser una punta de microscopio de sonda de barrido (SPM), una punta de microscopio de fuerza atómica (AFM), una punta sólida o una punta hueca. Puede estar presente un canal para conducir el compuesto de moldeado al extremo distal de una punta.

En el contexto de los métodos de transferencia basados en una punta, la superficie del sustrato puede ser moldeada mediante la aplicación de una composición de moldeo a la punta, y el suministro de dicha composición desde dicha punta a la superficie del sustrato.

35 Otros métodos incluyen aquellos descritos por ejemplo en las publicaciones de las patentes de EE.UU. Nos. 2004/0228962 (Liu, Mirkin et al.) y 2004/0226464 (Mirkin, Zhang) para la impresión por contacto con una sonda de barrido.

Composición de moldeado

De acuerdo con la invención, la composición de moldeado comprende un compuesto oligomérico o uno polimérico.

40 El compuesto oligomérico o polimérico contiene un heteroátomo en la cadena principal tal como, por ejemplo, un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno.

45 La cadena principal puede funcionar como una base de Lewis, y puede o no ser lineal. Preferiblemente, el compuesto oligomérico o polimérico incluye un poliéter. Los ejemplos no limitantes de poliéteres incluyen óxidos de polialquileno, polialquilén glicoles, y similares. Específicamente, se pueden utilizar óxido de polietileno (PEO), polietilén glicol (PEG) y polipropilén glicol (PPG).

La temperatura de fusión de un compuesto oligomérico o polimérico adecuado, cuando está presente, puede variar, y puede formar una base para la selección de los compuestos. Por ejemplo, se pueden escoger los compuestos con una fusión aproximadamente por debajo de 60° C, de modo que en humedades más altas el material fluye bien desde una punta hasta un sustrato.

50 En general, el compuesto oligomérico o polimérico puede tener buena solubilidad, ser compatible con el agua y con disolventes orgánicos incluyendo disolventes polares y no polares, tener una buena o razonable velocidad de

5 transferencia desde la punta al sustrato, y formar patrones estables en el ambiente del grabado. El compuesto oligomérico o polimérico es preferiblemente soluble en agua. También es preferible que el patrón formado que comprende dicho oligómero o polímero, pueda ser retirado por medio de un lavado con uno o más enjuagues con agua. Alternativamente, el oligómero o polímero puede ser soluble en disolventes orgánicos tales como por ejemplo diclorometano. El oligómero o polímero puede ser soluble tanto en agua como al menos en un disolvente orgánico.

10 El peso molecular del compuesto polimérico u oligomérico puede variar. Por ejemplo, el peso molecular puede estar entre aproximadamente 100 y aproximadamente 1.000.000 o entre aproximadamente 500 y aproximadamente 500.000 o entre aproximadamente 500 y aproximadamente 100.000 o entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 50.000 o entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 10.000, o aproximadamente 1.000 y 5.000, o aproximadamente 1.000 y 3.000. En general, los compuestos de bajo peso molecular pueden facilitar una transferencia más rápida de la punta al sustrato.

Oligómeros y polímeros pueden utilizarse como lo sabe alguien normalmente capacitado en la técnica de la química de polímeros. Véase, por ejemplo Allock, *Contemporary Polymer Chemistry*, 1981; y Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, 3ª Ed., 1984.

15 Otro compuesto que puede ser utilizado para moldear la superficie de un sustrato incluye, por ejemplo, polietilén imina.

20 El moldeado puede llevarse a cabo a diferentes niveles de humedad. Por ejemplo, pueden utilizarse humedades relativas más altas, tales como al menos del 40%, o al menos del 60%, o al menos del 80%. En algunos casos, una humedad relativa de aproximadamente el 80% muestra una velocidad de transferencia rápida de un compuesto desde la punta de una sonda del AFM a un sustrato.

Las condiciones de moldeado se pueden seleccionar de modo que se pueda utilizar una buena solución de disolvente orgánico para recubrir uniformemente una superficie de una punta.

Sustrato

25 La superficie del sustrato puede ser una superficie de cualquier sustrato, aunque se puede adaptar la superficie para funcionar con la composición de moldeado y la aplicación en cuestión. Se prefiere generalmente que los sustratos proporcionen patrones de alta resolución. Por ejemplo, la superficie del sustrato puede ser una superficie de un material aislante tal como, por ejemplo, vidrio o de un conductor tal como, por ejemplo, metal, incluyendo el oro. Además, el sustrato puede ser un metal, un semiconductor, un material magnético, un material polimérico, un sustrato recubierto con polímero, o un material superconductor. El sustrato puede ser previamente tratado con uno o más adsorbatos. Aún más, los ejemplos de sustratos adecuados incluyen, pero no se limitan a, metales, cerámicas, óxidos metálicos, materiales semiconductores, materiales magnéticos, polímeros o sustratos recubiertos de polímero, materiales superconductores, poliestireno y vidrio. Los metales incluyen, pero no se limitan a oro, plata, aluminio, cobre, platino y paladio. Otros sustratos sobre los que los compuestos pueden ser moldeados incluyen, pero no se limitan a sílice, óxido de silicio SiO_x, GaAs, InP e InAs.

35 Una de las ventajas del presente método es que no requiere que una superficie del sustrato sea modificada química o físicamente antes de formar el patrón. Por consiguiente, en algunas formas de realización, la superficie del sustrato puede ser una superficie de sustrato no modificada, es decir, una superficie de sustrato, que no fue modificada química o físicamente antes de ser moldeada.

40 La medicación química o física de la superficie del sustrato se utiliza generalmente en los métodos del estado del arte para promover el transporte de la tinta de la punta o del cuño a la superficie del sustrato, para mejorar la adhesión de la tinta a la superficie del sustrato o para modificar covalentemente la superficie del sustrato. Los ejemplos de modificación física o química de la superficie del sustrato incluyen, pero no se limitan a, tratamiento de la base de una superficie cargada de óxido de silicio, silanización con agentes amino o agentes de mercaptosilanización o la modificación con polímeros que tienen grupos químicamente reactivos.

45 Otra ventaja del presente método que no requiere de un premoldeado de la superficie del sustrato.

El sustrato puede ser monolítico o incluir múltiples materiales, incluyendo múltiples capas. En una realización preferida, la superficie del sustrato es un semiconductor o una superficie metálica de sustrato.

50 La superficie del sustrato puede incluir porciones conductoras, porciones aislantes, o ambas. Las porciones conductoras pueden ser por ejemplo electrodos. La composición de moldeado se puede utilizar por ejemplo para formar una protección frente al grabado para la fabricación eventual de electrodos o para modificar electrodos ya existentes.

Interacción entre el sustrato y la composición de moldeado

En una realización, la composición de moldeado está débilmente unido a la superficie del sustrato.

La composición de moldeado se fisisorbe a la superficie del sustrato. Tal como se utiliza en la presente memoria "fisisorción" denota una interacción que no implica una quimisorción sustancial o enlace covalente. Un compuesto de moldeado fisisorbido puede ser removido de la superficie del sustrato con un disolvente adecuado.

Grabado

- 5 Las presentes realizaciones se refieren tanto a grabado positivo como negativo. En las presentes realizaciones, el(los) patrón(es) formado(s) sobre una superficie de sustrato actúa(n) como una protección frente al grabado. En las realizaciones preferidas, dicho(s) patrón(es) funciona(n) como una protección frente al grabado químico en húmedo. Sin embargo, ciertas realizaciones pueden incluir una etapa de grabado no húmedo.

Arreglos de microestructuras y nanoestructuras

- 10 Las nanoestructuras y microestructuras formadas de acuerdo con realizaciones de la presente invención pueden ser comparables a aquellas formadas utilizando moléculas de alquil tiol como protección contra el grabado, tanto en términos de la calidad de grabado como de la resolución de los caracteres.

- 15 Por ejemplo, se pueden preparar puntos y líneas. Las líneas pueden ser rectas o curvas. Las dimensiones laterales tales como el ancho de línea y el diámetro puede ser por ejemplo de aproximadamente 10 micrómetros o menos, o aproximadamente un micrómetro o menos, o aproximadamente de 500 nm o menos, o aproximadamente de 250 nm o menos, o aproximadamente de 100 nm o menos. Las dimensiones laterales mínimas pueden ser por ejemplo de aproximadamente 2 nm o aproximadamente 5 nm o aproximadamente 10 nm.

Ejemplos de trabajo

- 20 Las realizaciones reivindicadas en la presente memoria se ilustran además con el uso de ejemplos de trabajo no limitantes.

- 25 En la Fig. 1A se muestra una realización, en donde primero se moldea PEG sobre una superficie de Au a través de impresión por DPN, a continuación se expone la muestra a la solución de grabado (tiourea: nitrato de hierro = 2 : 3, relación molar) durante un tiempo determinado. La zona del Au no cubierta por PEG (sustrato expuesto) es por lo tanto grabada, mientras que aquí el PEG impide que la solución de grabado haga contacto con la zona de Au que se encuentra debajo y por lo tanto deja sin tocar la zona cubierta con PEG. Finalmente, cuando se lava el PEG por simple enjuague con agua, se forman nanoestructuras de Au grabadas positivamente (Figs. 2 y 3).

- 30 Alternativamente, como se muestra en la Fig. 1B, si se vuelve a rellenar la zona no cubierta con PEG con ODT después de DPN, luego lavar el PEG, después de exposición de la muestra en la misma solución de grabado, se forman nanoestructuras grabadas negativamente (Fig. 4 y 5). Se pueden generar diferentes formas de arquitecturas de Au a escala nano a través de este método simple, donde PEG funciona tanto como una protección contra el grabado positivo como negativo. Este método es fácil de emplear, y se pueden obtener por lo tanto caracteres arbitrariamente diseñados a escala nano con alta calidad (Fig. 6). Un beneficio adicional es que este método no requiere de ninguna instalación electroquímica o experimentos de control adicionales, aunque tales métodos podrían acoplarse con estos métodos, si se desea.

- 35 Realizaciones adicionales

- 40 La nanolitografía de pluma de inmersión (DPN) [1, 2], ha surgido como una poderosa herramienta para la impresión de materia blanda y dura sobre superficies con una resolución por debajo de 50 nm hasta muchos micrómetros. En realidad se han generado patrones litográficos de diferentes moléculas orgánicas pequeñas, [3 - 5] polímeros, [6 - 8] proteínas, [9 - 12] soles y geles, [13] nanopartículas, [14, 15] moléculas de alto punto de fusión, [16] y virus [17] se han generado en una amplia variedad de sustratos, incluyendo Au, [2, 18, 19] Ag, [20] GaAs, [21] y SiOx [4, 22]. Con el desarrollo de arreglos de vigas voladizas (pluma A-26 lineal [23] y sistemas de arreglos de pluma 2D 55.000 [24]), la técnica ha evolucionado a una metodología paralela [25] que, en ciertos casos, excede las capacidades de rendimiento de técnicas nanolitográficas seriales tal como la litografía de haz electrónico. De hecho, se ha demostrado que mediante el uso de un arreglo de pluma 2D 55.000 junto con los protocolos de grabado químico en húmedo, se pueden generar millones de nanoestructuras de estado sólido sobre un área de un centímetro cuadrado en menos de 30 min. [24]

- 45 Una variedad de protocolos de grabado en combinación con materiales resistentes al grabado han sido utilizados para generar estructuras metálicas de estado sólido para aplicaciones en electrónica, catálisis, y la óptica. [26] Por ejemplo, se han utilizado ampliamente alcanos tioles como compuestos resistentes al grabado porque forman monocapas autoensambladas (SAM) que pueden proteger una superficie metálica subyacente de la oxidación química o electroquímica y la disolución. [27 - 31] De hecho, los alcanos tioles como tintas de DPN combinados con protocolos de grabado químico o electroquímico en húmedo han sido utilizados para producir nanoestructuras de estado sólido con tamaños de los caracteres que van desde 12 nm a muchos micras. [30 - 33] Por lo general, los patrones litográficos de 1-octadecanotiol (ODT) o del ácido 16-mercaptohexadecanoico (MHA) se generan a través de DPN. La exposición del sustrato que contiene las SAM de alcanotiol para soluciones de grabado produce

nanoestructuras de estado sólido positivas. Por otra parte, pueden generarse caracteres huecos (nanoestructuras negativas) mediante la fabricación de caracteres litográficos MHA utilizando DPN, rellenando posteriormente las regiones expuestas de oro con ODT, desorbiendo electroquímicamente las SAM de MHA, e incubando el sustrato en una solución de grabado. [33]

- 5 Aunque alcanos pueden ser excelentes materiales de protección frente al grabado para muchas superficies (por ejemplo, Au, Pd y Ag), poseen ciertas limitaciones. En la generación de caracteres negativos, se requieren dos SAM diferentes (por ejemplo, ODT y MHA), y puede ser necesario un montaje electroquímico para desorber selectivamente una SAM en presencia de otra. [33, 34] Los agujeros pueden conducir a un grabado no uniforme y a estructuras de baja calidad. Finalmente, se pueden utilizar protocolos químicos para eliminar la resistencia de la SAM de la superficie una vez que se han elaborado las estructuras deseadas de estado sólido.

10 En la presente memoria, se muestra cómo se pueden utilizar el polietilén glicol (PEG), junto con los métodos de alta resolución de la DPN y de grabado químico en húmedo, como un nuevo material protector fisisorbido para generar nanoestructuras de alta calidad positivas y negativas (Figura 7). La eliminación de la capa protectora puede efectuarse simplemente enjuagando el sustrato moldeado en diclorometano.

- 15 Las plantillas de DPN de caracteres de PEG se utilizan ya sea como una capa protectora o de sacrificio para generar estructuras en relieve o bajorrelieve sobre las superficies, Figura 7. Los derivados de este polímero han sido utilizados como materiales para minimizar la adsorción no específica de proteínas y de partículas virales en superficies tales como Au y SiO₂. [9, 35 - 37] En un experimento típico, se sumergió una matriz de un voladizo con 26 puntas (A-26) en una solución de acetonitrilo de 5 mg/ml de PEG (PM 2.000) durante 10 segundos, a continuación se la montó en un instrumento NSCRIPTOR™, y utilizó para generar puntos y líneas en superficies de oro. La incubación del sustrato en una solución acuosa de grabado que contiene tiourea 20 mM y nitrato de hierro monohidratado genera nanoestructuras positivas de estado sólido, Figura 7A. Por otra parte, los substratos que fueron posteriormente pasivados con ODT 1 mM y lavados con diclorometano (para eliminar el PEG) antes de exponerlos a la misma solución de grabado, fueron utilizados para producir caracteres negativos a escala nanométrica, Figura 7B. Las nanoestructuras resultantes se caracterizaron por microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía óptica.

- 20 Uno de los atributos de la DPN es la capacidad para confeccionar un tamaño de característica mediante la variación de la velocidad de barrido de la matriz de la punta y el tiempo de contacto del sustrato con la punta. A veces hay una dependencia del tamaño de la característica que se correlaciona con la raíz cuadrada del tiempo de contacto del sustrato con la punta. [16, 38 - 40] El PEG exhibe una dependencia similar cuando se deposita sobre una película gruesa de Au de 30 nm evaporada térmicamente sobre un sustrato de SiO₂. Velocidades de escaneo de 0,05, 0,10, y 0,75 μm/s produjeron caracteres con un ancho de línea de 175, 105, y 70 nm, respectivamente, Figura 8A. Por otro lado, se pueden generar caracteres de punto manteniendo la punta en contacto con el sustrato durante períodos de tiempo establecidos. Tiempos de contacto de 0,5, 1, 2, 4 y 8 s con una humedad del 80 - 90% dieron como resultado caracteres de punto con diámetros de 100, 200, 300, 400, y 500 nm, respectivamente, Figura 8B.

- 30 Además de desarrollar el protocolo para el moldeado de PEG, se evaluó el potencial para utilizar la resistencia de PEG y el grabado químico en húmedo para generar caracteres de estado sólido positivos. Se utilizó una matriz paralela de 26 plumas para generar veintiséis disposiciones de puntos de PEG de 15 x 20 sobre una superficie de una película delgada de oro. Cada matriz se compone de puntos con caracteres de 200, 300, 400 y 500 nm de diámetro. El tiempo total necesario para generar las 26 matrices de puntos idénticas de PEG fue de aproximadamente 1 h. El sustrato moldeado fue posteriormente grabado usando una solución acuosa de tiourea 20 mM y nitrato de hierro monohidratado 30 mM para generar nanoestructuras de Au positivas con diámetros de punto de 205, 289, 400 y 517 nm (± 10 nm), respectivamente, Figura 9A - B. Significativamente, se puede reducir el tamaño de la característica de PEG a una escala por debajo de 100 nm simplemente mediante la reducción de la humedad hasta aproximadamente el 70%. Por ejemplo, tiempos de contacto de 1, 2, 4, y 8 segundos dieron como resultado caracteres de punto de PEG con diámetros de 80, 140, 178, y 234 nm, respectivamente (Figura 9C). Se demostró además que hasta ahora puede obtenerse secuencialmente un tamaño de una característica de Au hasta de 85 nm utilizando las caracteres de PEG anteriormente generadas como protección frente al grabado (Figura 9D). Existe un acuerdo muy bueno entre los tamaños de los caracteres protectores de PEG definidas por DPN y las nanoestructuras resultantes de estado sólido en relieve. El análisis por AFM de los caracteres de estado sólido muestra que en promedio son de 27 nm (± 2 nm) de alto, que es equivalente al espesor de la capa evaporada de Au (aproximadamente 30 nm). Estas observaciones sugieren que las plantillas de PEG protegen en forma efectiva las regiones subyacentes de oro, mientras que las áreas expuestas de oro fueron oxidadas por la solución de grabado.

- 45 La técnica de DPN junto con la nueva protección de PEG es muy versátil y permite generar estructuras muy sofisticadas, incluyendo formas complejas y patrones. Como prueba adicional, se usó una imagen digitalizada del logotipo de la Universidad Northwestern, y se generó una réplica de la misma de PEG con una resolución de tamaño de punto de 80 nm en forma de matriz de puntos (aproximadamente 12.000 caracteres) en un sustrato de película delgada de Au en 50 min. Esta estructura fue grabada como se describió anteriormente durante 45 minutos, se enjuagó con diclorometano, y se caracterizó por SEM (Figura 10A). Las disposiciones en línea se realizaron de manera similar, y los análisis por SEM y AFM después del grabado muestran la alta uniformidad y bordes bien

definidos de los caracteres resultantes (Figura 10B - C). Cada línea, con base en el análisis por AFM (Fig. 10C - D) es de 150 nm (± 5 nm) de ancho, 6 μ m de largo y 27 nm (± 2 nm) de espesor.

Curiosamente, el PEG no sólo se puede utilizar para generar caracteres positivos, sino también los negativos. Para generar caracteres negativos, se utiliza el PEG como una plantilla de sacrificio (Figura 7B). Con este enfoque, se generaron caracteres elaborados de PEG por medio de DPN sobre una película de Au de 60 - 70 nm de espesor, pasivaron los alrededores con ODT por inmersión del sustrato durante 15 min en una solución etanólica 1 mM de ODT, y luego se enjuagó con CH_2Cl_2 que remueve el PEG y el ODT fisisorbido residual. Los posteriores grabados resultan en la formación de caracteres negativos en las áreas originalmente ocupadas por PEG. Usando este enfoque, se generaron matrices de caracteres de puntos y líneas, y los análisis ópticos y por AFM de las estructuras resultantes muestran que son muy uniformes (4% de variación en el ancho de línea, 7% de variación en el diámetro de punto) (Figura 11). Los perfiles de altura muestran que la profundidad promedio de las nanoestructuras generadas fue similar para el espesor de la capa de oro subyacente (puntos: alrededor de 65 nm, líneas: alrededor de 58 nm). Se pueden utilizar diferentes espesores de película de Au (70 nm para un punto y 60 nm para una línea, Fig. 11A y B) para evaluar la versatilidad de la técnica y cómo se puede controlar la profundidad del carácter negativo utilizando este enfoque. Al igual que con los caracteres positivos, el uso de las matrices en forma de voladizo muestra cómo el proceso puede ser fácilmente escalado (Figura 11C y 11D).

Sección Experimental

Se generaron las plantillas de PEG utilizando DPN. Se recubrió por inmersión una sonda del AFM con una matriz de 26 puntas en una solución de polietilén glicol acetonitrilo de 5 mg/ml durante 10 segundos. Las sondas de voladizos recubiertas de polímero fueron montadas luego en un NSCRIPTORTM, y se escribieron los caracteres de polietilén glicol sobre una capa delgada de Au evaporada térmicamente en un sustrato de SiO_2 con una capa de adhesión de Cr de 10 nm. Las plantillas de PEG que fueron primero pasivadas con 1-octadecanotiol 1 mM durante 15 min y se enjuagó con una solución de diclorometano, antes de la incubación en una solución de grabado que contiene tiourea 20 mM y nitrato de hierro monohidratado 30 mM, fueron utilizadas para generar nanoestructuras negativas. Las nanoestructuras de estado sólido positivas se generaron después de la incubación directa del sustrato en la misma solución acuosa de grabado. Los sustratos se enjuagaron luego con grandes cantidades de agua para remover el PEG.

- [1] D. S. Ginger, H. Zhang, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* 2004, 116, 30 - 46; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 30 - 45.
- [2] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. H. Hong, C. A. Mirkin, *Science* 1999, 283, 661 - 663.
- [3] X. Liu, S. Guo, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* 2003, 115, 4933 - 4937; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 4785 - 4789.
- [4] H. Jung, R. Kulkarni, C. P. Collier, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 12096 - 12097.
- [5] P. E. Sheehan, L. J. Whitman, W. P. King, B. A. Nelson, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85, 1589.
- [6] J.-H. Lim, C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* 2002, 14, 1474 - 1477.
- [7] X. Liu, Y. Zhang, D. K. Goswami, J. S. Okasinski, K. Salaita, M. J. Bedzyk, C. A. Mirkin, *Science* 2004, 307, 1763 - 1766.
- [8] A. Noy, A. E. Miller, J. E. Klare, B. L. Weeks, B. W. Woods, J. J. De Yoreo, *Nano Lett.* 2002, 2, 109 - 112.
- [9] K.-B. Lee, S.-J. Park, C. A. Mirkin, J. C. Smith, M. Mrksich, *Science* 2002, 295, 1702 - 1705.
- [10] H. Jung, C. K. Lama, S. Kuntz, R. Shah, C. P. Collier, *Nano Letters* 2004, 4, 2171 - 2177.
- [11] B. Li, Y. Zhang, J. Hu, M. Li, *Ultramicroscopy* 2005, 105, 312 - 315.
- [12] J.-H. Lim, D. S. Ginger, K.-B. Lee, J. Heo, J.-M. Nam, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* 2003, 115, 2411 - 2414; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 2309 - 2312.
- [13] M. Su, X. Liu, S.-Y. Li, V. P. Dravid, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 1560 - 1561.
- [14] X. Liu, L. Fu, S. Hong, V. P. Dravid, C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* 2002, 14, 231 - 234.
- [15] N. S. John, G. Gundiah, P. J. Thomas, G. U. Kulkarni, *Int. J. Nanosci.* 2005, 4, 921 - 934.
- [16] L. Huang, Y.-H. Chang, J. J. Kakkassery, C. A. Mirkin, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 20756 - 20758
- [17] R. A. Vega, D. Maspocho, K. Salaita, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* 2005, 117, 6167 - 6169; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 6013 - 6015.

- [18] S. Hong, C. A. Mirkin, *Science* 2000, 288, 1808 - 1811.
- [19] S. Hong, J. Zhu, C. A. Mirkin, *Science* 1999, 286, 523 - 525.
- [20] H. Zhang, R. Jin, C. A. Mirkin, *Nano Lett.* 2004, 4, 1493 - 1495.
- [21] A. Ivanisevic, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 7887 - 7889.
- 5 [22] D. J. Pena, M. P. Raphael, J. M. Byers, *Langmuir* 2003, 19, 9028 - 9032.
- [23] K. Salaita, S. W. Lee, X. Wang, L. Huang, T. M. Dellinger, C. Liu, C. A. Mirkin, *Small* 2005, 1, 940 - 945.
- [24] K. Salaita, Y. Wang, J. Fragala, R. A. Vega, C. Liu, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* 2006, 118, 7378 - 7381; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 7220 - 7223.
- 10 [25] M. Zhang, D. Bullen, S. W. Chung, S. Hong, K. S. Ryu, Z. F. Fan, C. A. Mirkin, C. Liu, *Nanotechnology* 2002, 13, 212 - 217.
- [26] J. C. Love, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* 2001, 13, 604.
- [27] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* 2005, 105, 1103 - 1169.
- [28] D. A. Weinberger, S. Hong, C. A. Mirkin, B. W. Wessels, T. B. Higgins, *Adv. Mater.* 2000, 12, 1600 - 1603.
- [29] Y. Xia, X.-M. Zhao, E. Kim, G. M. Whitesides, *Chem. Mater.* 1995, 7, 2323.
- 15 [30] H. Zhang, S.-W. Chung, C. A. Mirkin, *Nano Lett.* 2003, 3, 43 - 45.
- [31] H. Zhang, C. A. Mirkin, *Chem. Ber. Mater.* 2004, 16, 1480 - 1484.
- [32] J.-W. Jang, D. Maspoch, T. Fujigaya, C. A. Mirkin, *Small* 2007, 3, 600 - 605.
- [33] K. S. Salaita, S. W. Lee, D. S. Ginger, C. A. Mirkin, *Nano Lett.* 2006, 6, 2493 - 2498.
- [34] Y. Zhang, K. Salaita, J.-H. Lim, K.-B. Lee, C. A. Mirkin, *Langmuir* 2004, 20, 962 - 968.
- 20 [35] K.-B. Lee, J.-H. Lim, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 5588 - 5589.
- [36] K. L. Prime, G. M. Whitesides, *Science* 1991, 252, 1164 - 1167.
- [37] G. P. López, H. A. Biebuyck, R. Harter, A. Kumar, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 10774 - 10781.
- [38] P. Manandhar, J. Jang, G. C. Schatz, M. A. Ratner, S. Hong, *Phys. Rev. Lett.* 2003, 90, 1155051 - 1155054.
- 25 [39] N. Cho, S. Ryu, B. Kim, G. C. Schatz, S. Hong, *J. Chem. Phys.* 2006, 124, 0247141 - 0247145.
- [40] S. Rozhok, R. Piner, C. A. Mirkin, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 751 - 757.

Las siguientes sesenta realizaciones se describen en la solicitud provisional con prioridad de EE.UU. serial No. 60/886.839 presentada el 26 de enero de 2007.

1. Un método de formación de nanoestructuras o microestructuras que comprende las etapas de:
 - 30 realizar nanolitografía de escritura directa para estampar una superficie de un sustrato con un compuesto oligomérico o polimérico para proveer un sustrato expuesto, y grabar el sustrato expuesto sobre la superficie moldeada para formar las nanoestructuras o microestructuras.
 2. El método de la realización 1, que comprende además la etapa de remover el compuesto oligomérico o polimérico de las nanoestructuras.
 - 35 3. El método de la realización 1 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende un oligómero o polímero soluble en agua.
 4. El método de la realización 1 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende un heteroátomo en la cadena principal.
 - 40 5. El método de la realización 4 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende un átomo de oxígeno que actúa como una Base de Lewis.

6. El método de la realización 4 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende polietilén glicol (PEG).
7. El método de la realización 4 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende óxido de polietileno.
8. El método de la realización 1 en el que el sustrato comprende un metal, un semiconductor o un material aislante.
9. El método de la realización 1 en el que el sustrato comprende una capa metálica sobre un aislante.
- 5 10. El método de la realización 9 en el que el sustrato comprende una capa de oro sobre óxido de silicio.
11. Un método de formación de nanoestructuras o microestructuras que comprende las etapas de:
realizar la impresión por microcontacto para estampar la superficie de un sustrato con un compuesto oligomérico o polimérico y proveer un sustrato expuesto; y
grabar el sustrato expuesto sobre la superficie moldeada para formar las nanoestructuras o microestructuras.
- 10 12. El método de la realización 11 que comprende además la etapa de remover el compuesto oligomérico o polimérico de las nanoestructuras o microestructuras.
13. El método de la realización 11 en el que el compuesto polimérico comprende un oligómero o polímero soluble en agua.
14. El método de la realización 11 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende un heteroátomo.
- 15 15. El método de la realización 14 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende un átomo de oxígeno que actúa como una Base de Lewis.
16. El método de la realización 14 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende polietilén glicol (PEG).
17. El método de la realización 14 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende óxido de polietileno.
- 20 18. El método de la realización 11 en el que el sustrato comprende un metal, un semiconductor o un material aislante.
19. El método de la realización 11 en el que el sustrato comprende una capa metálica sobre un aislante.
20. El método de la realización 19 en el que el sustrato comprende una capa de oro sobre óxido de silicio.
21. Un método de formación de nanoestructuras o microestructuras que comprende las etapas de:
realizar nanolitografía de escritura directa para estampar una superficie de un sustrato con un compuesto oligomérico o polimérico;
recubrir la región no moldeada de la superficie del sustrato con un compuesto de pasivación;
remover el compuesto oligomérico o polimérico para proveer un sustrato expuesto; y
grabar el sustrato expuesto para formar nanoestructuras o microestructuras.
- 30 22. El método de la realización 21 que comprende además la etapa de remover el compuesto de pasivación.
23. El método de la realización 21 en el que el compuesto de pasivación comprende un compuesto tiol.
24. El método de la realización 23 en el que el compuesto de pasivación comprende octadecil tiol (ODT).
25. El método de la realización 21 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende un polímero soluble en agua.
- 35 26. El método de la realización 21 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende un heteroátomo.
27. El método de la realización 26 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende un átomo de oxígeno que actúa como una Base de Lewis.
28. El método de la realización 26 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende polietilén glicol (PEG).
- 40 29. El método de la realización 26 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende óxido de polietileno.
30. El método de la realización 21 en el que el sustrato comprende un metal, un semiconductor o un material

aislante.

31. El método de la realización 21 en el que el sustrato comprende una capa metálica sobre un aislante.

32. El método de la realización 31 en el que el sustrato comprende una capa de oro sobre óxido de silicio.

33. Un método de formación de nanoestructuras o microestructuras que comprende las etapas de:

5 realizar la impresión por microcontacto para estampar la superficie de un sustrato con un compuesto oligomérico o polimérico;

recubrir la región no moldeada de la superficie del sustrato con un compuesto de pasivación;

remover el compuesto oligomérico o polimérico y proveer un sustrato expuesto; y

grabar el sustrato expuesto para formar nanoestructuras o microestructuras.

10 34. El método de la realización 33 que comprende además la etapa de remover el compuesto de pasivación.

35. El método de la realización 33 en el que el compuesto de pasivación comprende un compuesto tiol.

36. El método de la realización 35 en el que el compuesto de pasivación comprende octadecil tiol (ODT).

37. El método de la realización 33 que comprende además la etapa de remover el compuesto oligomérico o polimérico restante.

15 38. El método de la realización 33 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende un oligómero o polímero soluble en agua.

39. El método de la realización 33 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende un heteroátomo.

40. El método de la realización 39 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende un átomo de oxígeno que actúa como una Base de Lewis.

20 41. El método de la realización 39 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende polietilén glicol (PEG).

42. El método de la realización 39 en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende óxido de polietileno.

43. El método de la realización 39 en el que el sustrato comprende un metal, un semiconductor o un material aislante.

25 44. El método de la realización 33 en el que el sustrato comprende una capa metálica sobre un aislante.

45. El método de la realización 44 en el que el sustrato comprende una capa de oro sobre óxido de silicio.

46. Una matriz de nanoestructuras formadas de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 - 45.

47. Una matriz de microestructuras formadas de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 - 45.

30 48. Un artículo que comprende una nanoestructura formada sobre un sustrato, en el que dicha nanoestructura comprende un metal y dicho sustrato comprende un aislante.

49. El artículo de la realización 48 en el que dicha nanoestructura comprende oro.

50. El artículo de la realización 48 en el que el sustrato comprende óxido de silicio.

51. El artículo de la realización 48 en el que la nanoestructura es formada por nanolitografía de escritura directa y grabado de una capa metálica.

35 52. Un artículo que comprende una microestructura formada sobre un sustrato, en el que dicha microestructura comprende un metal y dicho sustrato comprende un aislante, y en el que la microestructura está formada por impresión de microcontacto y grabado de una capa metálica.

53. Un método de formación de nanoestructuras o microestructuras que comprende las etapas de:

40 realizar nanolitografía de escritura directa para estampar una superficie de un sustrato con un compuesto oligomérico o polimérico para proveer un sustrato expuesto, en el que el moldeado comprende la transferencia de un compuesto oligomérico o polimérico desde una punta a la superficie del sustrato; y

grabar el sustrato expuesto sobre la superficie moldeada para formar las nanoestructuras o microestructuras.

54. El método de la realización 53, en el que la punta es una punta de un microscopio de sonda de barrido.

55. El método de realización 53, en el que la punta es una punta de un microscopio de fuerza atómica.

56. El método de la realización 53, en el que la punta es una punta hueca.

57. Un método de formación de nanoestructuras o microestructuras que comprende las etapas de:

5 realizar nanolitografía de escritura directa para estampar una superficie de un sustrato con un compuesto oligomérico o polimérico, en el que el compuesto oligomérico o polimérico es transferido desde una punta a la superficie del sustrato;

recubrir la región no moldeada de la superficie del sustrato con un compuesto de pasivación;

remover el compuesto oligomérico o polimérico para proveer un sustrato expuesto; y

10 grabar el sustrato expuesto para formar nanoestructuras o microestructuras.

58. El método de la realización 57, en el que la punta es una punta de un microscopio de sonda de barrido.

59. El método de realización 57, en el que la punta es una punta de un microscopio de fuerza atómica.

60. El método de la realización 57, en el que la punta es una punta hueca.

Esto concluye las sesenta realizaciones.

15

REIVINDICACIONES

1. Un método de formación de nanoestructuras o microestructuras que comprende las etapas de:

5 modelación de una superficie de un sustrato con una composición de modelación que comprende un compuesto oligomérico o polimérico para proveer un sustrato expuesto, en el que la composición oligomérica o polimérica comprende un heteroátomo en la cadena principal, la composición de modelado está fisisorbida a la superficie del sustrato, y modelar una superficie del sustrato que comprende la transferencia de la composición de modelado desde una punta nanoscópica hasta la superficie del sustrato; y

grabar el sustrato expuesto sobre la superficie moldeada para formar las nanoestructuras o microestructuras.
2. Un método de formación de nanoestructuras o microestructuras que comprende las etapas de:

10 modelación de una superficie de un sustrato con una composición de modelación que comprende un compuesto oligomérico o polimérico, en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende un heteroátomo en la cadena principal, la composición de modelado está fisisorbida a la superficie del sustrato, y modelar una superficie del sustrato que comprende la transferencia de la composición de modelado desde una punta nanoscópica hasta la superficie del sustrato;

15 recubrir la región no moldeada de la superficie del sustrato con un compuesto de pasivación;

remover el compuesto de modelación para proveer un sustrato expuesto; y

grabar el sustrato expuesto para formar nanoestructuras o microestructuras.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto oligomérico o polimérico de la composición de modelado es soluble en agua.
- 20 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto oligomérico o polimérico de la composición de modelado es soluble en al menos un solvente orgánico.
5. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende un átomo de oxígeno como heteroátomo en la cadena principal.
- 25 6. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende un átomo de nitrógeno como heteroátomo en la cadena principal.
7. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende un poliéter.
8. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto oligomérico o polimérico comprende un óxido de polialquileno o un polialquilén glicol.
- 30 9. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que la composición de modelado comprende polietilén glicol (PEG) u óxido de polietileno (PEO).
10. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que la composición de modelado comprende polipropilén glicol.
11. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto oligomérico o polimérico tiene un punto de fusión por debajo de 60° C.
- 35 12. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que la punta es una punta de un microscopio de sonda de barrido, o en el que la punta es una punta de un microscopio de fuerza atómica, o en el que la punta es una punta hueca, o en el que la punta es una punta no hueca.
13. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que la modelación de una superficie de un sustrato se lleva a cabo con una humedad relativa de al menos aproximadamente 40%.
- 40 14. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que la superficie del sustrato es una superficie de sustrato semiconductora o metálica.
15. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que la superficie del sustrato comprende al menos porciones conductoras y porciones aislantes.

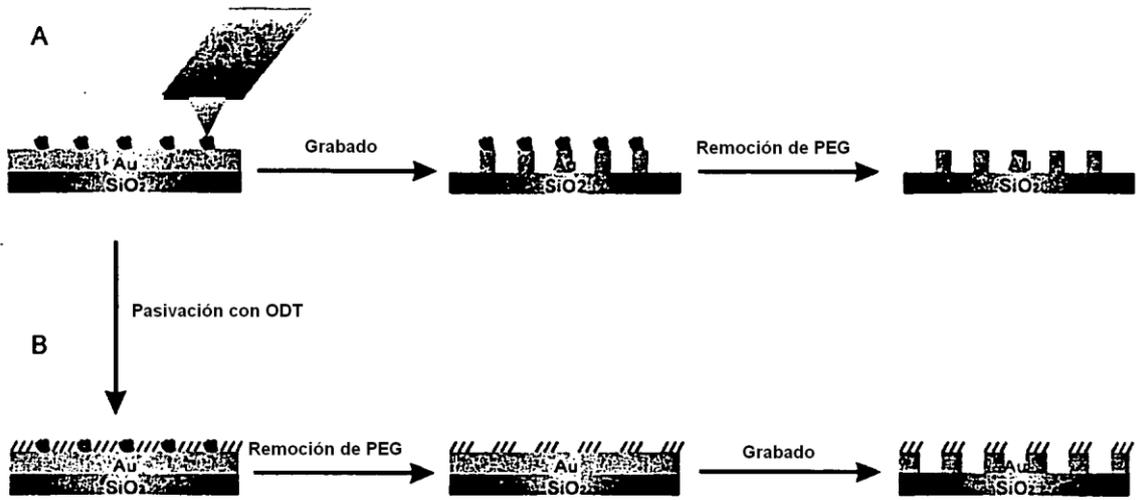


Figura 1

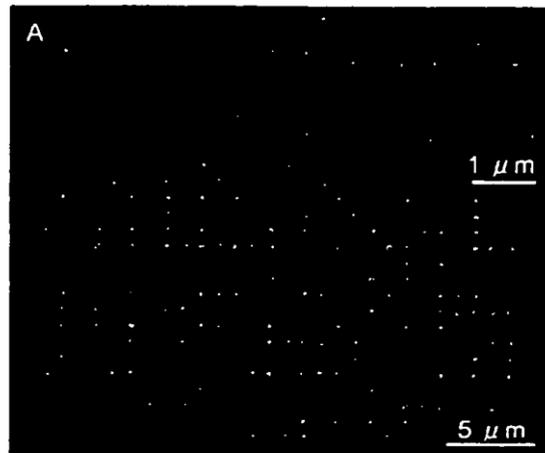


Figura 2

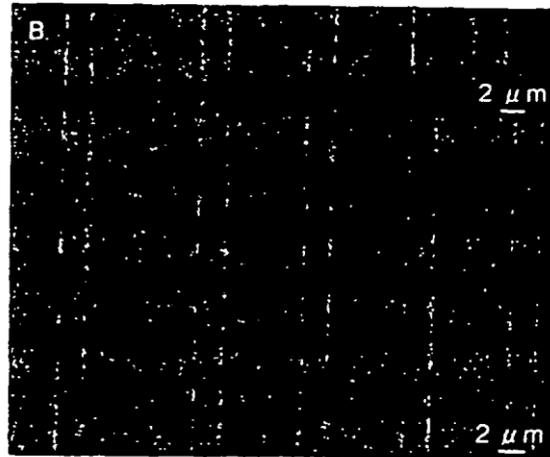


Figura 3

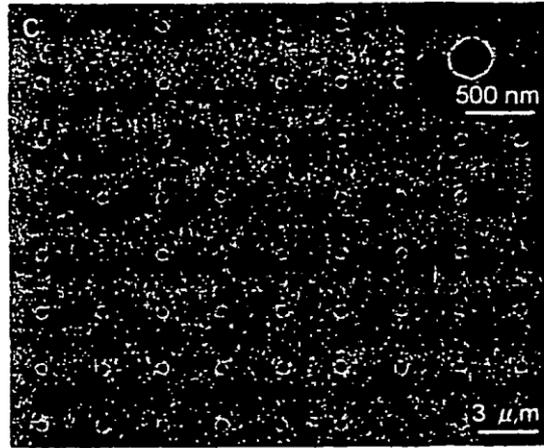


Figura 4

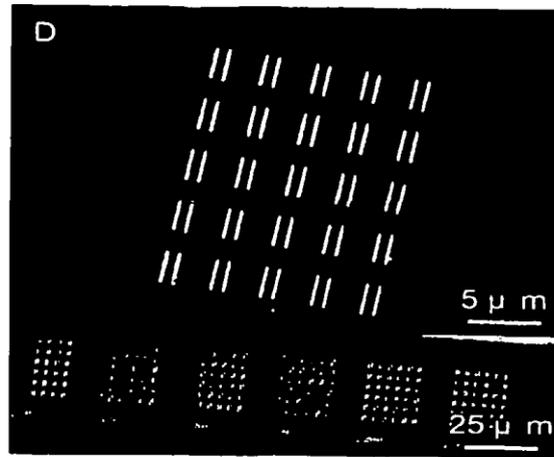


Figura 5



Figura 6

Fig. 7

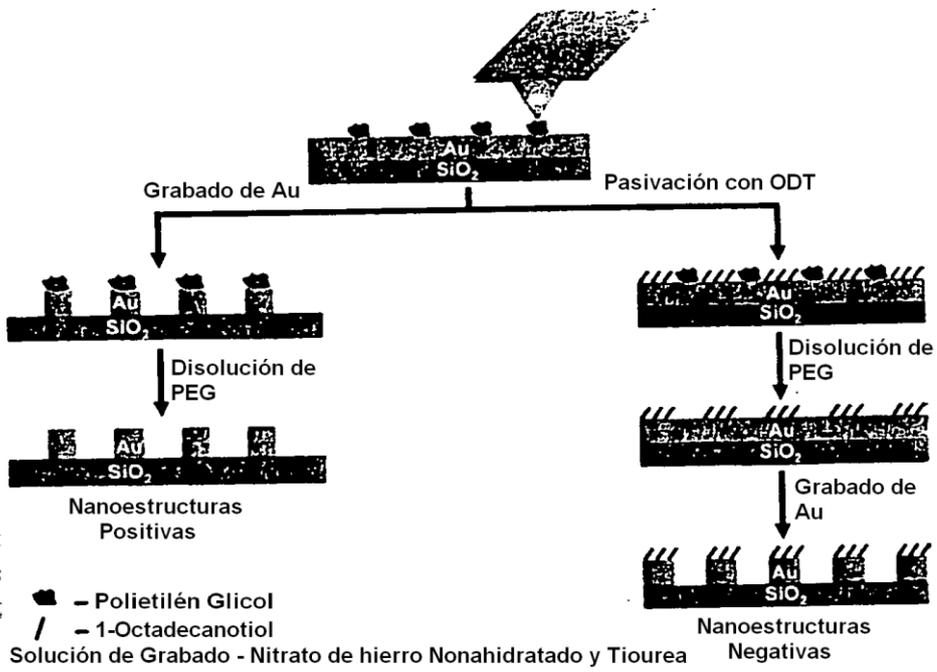


Fig. 8

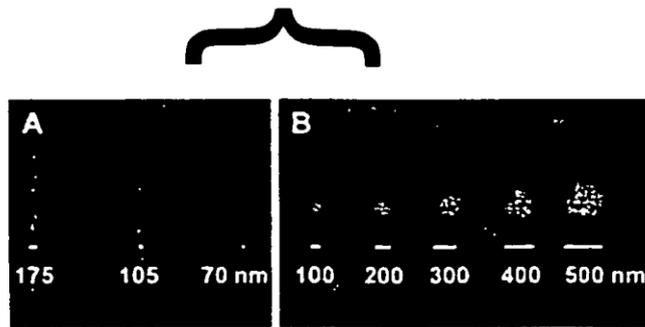


Fig. 9

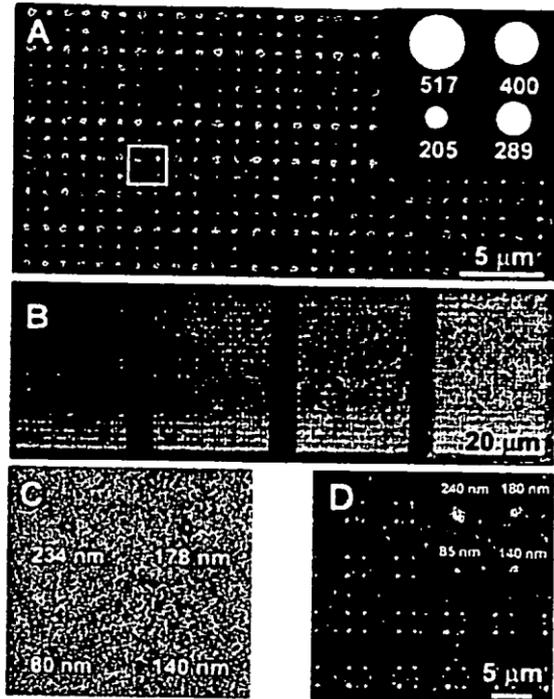


Fig. 10

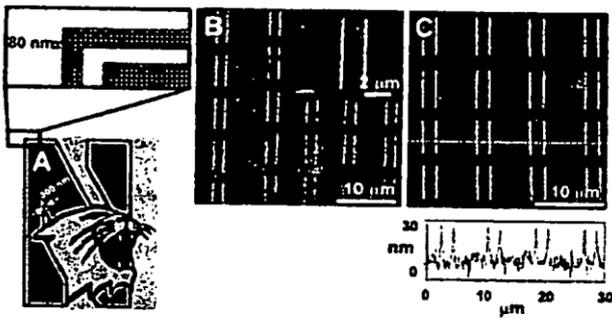


Fig. 11

