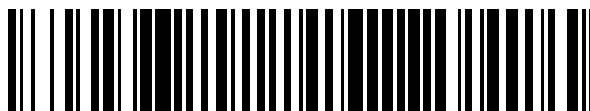


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 157**

51 Int. Cl.:

**G03F 7/00** (2006.01)

**B82B 3/00** (2006.01)

**G03F 7/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2003 E 03796269 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 1509816**

54 Título: **Litografía conducida electrostáticamente**

30 Prioridad:

**21.05.2002 US 382596 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**08.04.2013**

73 Titular/es:

**NORTHWESTERN UNIVERSITY (100.0%)  
633 Clark Street  
Evanston, IL 60208, US**

72 Inventor/es:

**LIM, JUNG-HYURK y  
MIRKIN, CHAD A.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 400 157 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

## Litografía conducida electrostáticamente

## Declaración de financiamiento del gobierno

- 5 Los inventos expuestos en este documento se desarrollaron en virtud de concesiones de las siguientes fuentes de financiamiento del gobierno federal: Oficina de la Fuerza Aérea de Investigaciones Científicas, Subvención No. F49620-00-1-0283/PO1; Agencia de Proyectos de Investigación Avanzada de Defensa (DARPA), Subvención No. DAAD 19-00-1-0414; y la Fundación Nacional de Ciencias, Subvención No. EEC-0118025. El Gobierno conserva ciertos derechos en la invención.

## Referencia cruzada con solicitudes relacionadas

- 10 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de patente titulada "Nanolitografía por medio de Dip-Pen (pluma de inmersión) Realizada Electrostaticamente de Polímeros Conductores" de Lim y Mirkin, número de serie 60/382.596, presentada el 21 de mayo, 2002, que se incorpora aquí por referencia en su totalidad.

## Antecedentes

- 15 Considerable interés ha surgido en el desarrollo de métodos nanotecnológicos para la miniaturización, impresión y fabricación de dispositivos electrónicos y ópticos a escala nano (véase, por ejemplo, las referencias 1 - 3, al final de la memoria descriptiva). Un método comercial patentado es la impresión DIP PEN NANOLITHOGRAPHY™ (impresión DPN™) (véase, por ejemplo, las referencias 4 - 6; DIP PEN NANOLITHOGRAPHY™ Y DPN™ son marcas de propiedad de Nanolnk, Inc., Chicago, IL y se utilizan por lo tanto en esta memoria descriptiva). Existen varias realizaciones para esta prometedora nueva herramienta de nanofabricación, que permite modelar moléculas y  
 20 otras tintas de impresión sobre una variedad de superficies usando puntas nanoscópicas incluidas puntas microscópicas de sondas de barrido (SPM). En una realización, la impresión se lleva a cabo con una punta recubierta de microscopio de fuerza atómica (AFM) de una manera controlada en una escala de longitud desde por debajo de 100 nm hasta muchos micrómetros (véase, por ejemplo, las referencias 5 - 6). En un experimento típico de impresión, un voladizo de AFM comercialmente disponible se puede recubrir con moléculas de tinta por medio de  
 25 evaporación térmica o mediante procedimientos de revestimiento por inmersión (véase, por ejemplo, las referencias 4 y 10). Las moléculas de tinta pueden ser transportadas a un sustrato, a menudo a través de acción capilar, poniendo en contacto la punta con la superficie. La quimisorción de la tinta por el sustrato subyacente puede ser utilizada como fuerza motriz para mover las moléculas desde la punta hasta el sustrato. Se ha hecho hasta ahora un trabajo significativo, por ejemplo, con la combinación tiol-oro.
- 30 A pesar de los avances en el campo, existe una necesidad comercial de ampliar el alcance de la impresión nanolitográfica, incluyendo los mecanismos que pueden ser utilizados para unir el compuesto de modelamiento con el sustrato para conferir propiedades tecnológicamente útiles, propiedades eléctricas y ópticas particulares para uso en dispositivos nanoelectrónicos y nanoópticos. Con un mejor conocimiento, por ejemplo, puede ser necesaria menos experimentación para resolver un reto técnico particular y están disponibles herramientas adicionales para  
 35 resolver problemas técnicos particulares. Por ejemplo, la impresión de compuestos poliméricos sintéticos es importante, al igual que la impresión de materiales conductores y materiales orgánicos conductores. Estos incluyen polímeros conductores de electricidad y emisores de luz para formar nanoalambres, diodos emisores de luz a escala nano, y nanocircuitaría. La impresión con el uso de interacciones adicionales para conducir la impresión además de quimisorción, enlazamiento covalente, o fisorción es deseable. La impresión en sustratos dieléctricos  
 40 semiconductores y aislantes, es deseable. Mejores procesos de modificación de la superficie son deseables.

- 45 La patente de los Estados Unidos No. 6.270.946 (Miller, cesionario enlistado: Luna Innovations) divulga el uso no litográfico de interacciones iónicas entre las moléculas difuncionales para construir capas de películas de múltiples capas. Sin embargo, no se proporcionan ejemplos de trabajo. Métodos nanolitográficos adicionales y el uso de interacciones entre una superficie y una punta se divulgan por ejemplo en US 2001/051337 A1, EP-A-0511662, WO 00/41213 A y Gil U. Lee et al., Science 1994, 266, 771 - 773.

## Resumen

Esta invención abarca una serie de realizaciones, y esta sección de resumen no se deben interpretar como limitante del alcance de la invención. la invención se define en las reivindicaciones.

- 50 En un aspecto, la invención proporciona un método de litografía que comprende el transporte de un compuesto de modelamiento desde una punta hasta una superficie de sustrato para formar un patrón en la superficie del sustrato, en la que el compuesto de modelamiento tiene una estructura polimérica cargada con una primera carga

electrostática y la superficie del sustrato comprende grupos funcionales que proporcionan una segunda carga electrostática que es opuesta a la primera carga electrostática. Por medio de este método, se puede preparar un patrón sobre una superficie del sustrato. En una realización, la primera carga estática electrostática de la estructura polimérica es una carga positiva y la segunda carga electrostática de los grupos funcionales de la superficie del sustrato es una carga negativa. En una realización alternativa, la primera carga estática electrostática de la estructura polimérica es una carga negativa y la segunda carga electrostática de los grupos funcionales de la superficie del sustrato es una carga positiva. La punta nanoscópica puede ser una punta microscópica de la sonda de barrido tal como una punta microscópica de fuerza atómica. La punta nanoscópica puede ser una punta no hueca y el compuesto de modelamiento puede recubrir la punta nanoscópica antes de su transporte. Alternativamente, la punta nanoscópica puede ser una punta hueca y el compuesto de modelamiento puede ser transportado a través de la punta hueca. El compuesto de modelamiento puede ser transportado en una composición de tinta que comprende el compuesto de modelamiento, y la composición de tinta puede contener agua. El patrón puede ser al menos un punto o, alternativamente, al menos una línea. El patrón puede tener una dimensión lateral de aproximadamente un micrómetro o menos. El compuesto de modelamiento es un polímero conductor.

La invención también proporciona un método que comprende: (a) proporcionar un polímero que comprende una cadena principal del polímero cargada; (b) proporcionar una superficie cargada que está cargada en forma opuesta; (c) proporcionar una punta de microscopio de fuerza atómica; (d) recubrir la punta del microscopio de fuerza atómica con el polímero, y (e) transportar el polímero a la superficie cargada desde la punta del microscopio de fuerza atómica para formar un patrón del polímero sobre la superficie. Por medio de este método, se puede preparar un patrón sobre una superficie.

Además, se describe un método para nanolitografía de escritura directa sin el uso de fotomáscaras, fotorresistencias, sellos, o puntas o sustratos nanoscópicos eléctricamente polarizados, que consisten esencialmente de: (a) proporcionar una superficie de sustrato cargada electrostáticamente que consiste esencialmente de grupos funcionales cargados, (b) proporcionar una punta de microscopio de fuerza atómica recubierta con un compuesto de modelamiento cargado electrostáticamente que consiste esencialmente en una cadena principal del polímero cargada, en la que el sustrato cargado y el compuesto de modelamiento cargado se cargan en forma opuesta, (c) poner en contacto la punta recubierta con el sustrato para transportar el compuesto de modelamiento cargado a la superficie del sustrato cargada y formar patrones a escala nano en la superficie.

Otra realización es para un método nanolitográfico que consiste esencialmente de: transportar litográficamente un compuesto de modelamiento desde una punta a una superficie de sustrato para formar un patrón en la superficie del sustrato, en el que el compuesto de modelamiento es un compuesto polimérico sintético cargado con una primera carga electrostática y la superficie del sustrato comprende grupos funcionales que proporcionan una segunda carga electrostática que es opuesta a la primera carga electrostática, en donde el patrón tiene una resolución de alrededor de 500 nm o menos.

También se proporciona un sustrato modelado que comprende nanolitográficamente que comprende: (a) un sustrato con una superficie del sustrato, y (b) al menos un patrón de nanoestructura sobre la superficie del sustrato que comprende un compuesto de modelamiento, en donde el compuesto de modelamiento tiene una cadena polimérica cargada con una primera carga electrostática, en donde la superficie del sustrato comprende grupos funcionales que proporcionan una segunda carga electrostática que es opuesta a la primera carga electrostática.

Otro aspecto descrito es un dispositivo electrónico, óptico, o para detección que comprende: (a) un sustrato con una superficie del sustrato, y (b) al menos un patrón de nanoestructura sobre la superficie del sustrato que comprende un compuesto de modelamiento, en donde el compuesto de modelamiento tiene una cadena polimérica cargada con una primera carga electrostática, en donde la superficie del sustrato comprende grupos funcionales que proporcionan una segunda carga electrostática que es opuesta a la primera carga electrostática.

Las ventajas de la invención incluyen la capacidad de unir materiales poliméricos a sustratos, formando nanoestructuras electrónicamente conductoras estables sobre sustratos semiconductores. La capacidad para fabricar directamente nanoestructuras conductoras o semiconductoras con un alto grado de control sobre la ubicación y la geometría, así como la alineación, es de valor comercial significativo en nanotecnología.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 proporciona una representación esquemática de la impresión nanolitográfica para polímeros conductores cargados.

La Figura 2 ilustra propiedades de difusión de los polímeros conductores transportados sobre sustratos de silicio modificados.

(A) imagen del modo de fuerza lateral (LFM) de puntos SPAN en función del tiempo de contacto de la punta con el

sustrato. El tiempo de contacto (s) y el diámetro medido de los puntos (nm) para las letras de identificación son los siguientes: A, 0,2, 130; B, 0,4, 195; C, 0,8, 314; D, 1, 469; E, 2, 625; F, 3, 859; G, 4, 977; H, 6, 1172; I, 8, 1367.

(B) imagen del LFM de puntos de PPy en función del tiempo de contacto de la punta con el sustrato; A, 1, 255; B, 2, 375; C, 3, 461; D, 4, 576; E, 5, 691; F, 6, 778; G, 8, 893; H, 10, 1095; I, 12, 1290.

5 (C) Gráfico del radio de la característica en función de  $t^{1/2}$  para SPAN.

(D) Gráfico del radio de la característica en función de  $t^{1/2}$  para PPy.

La Figura 3 proporciona imágenes de LFM y AFM de nanoestructuras poliméricas conductoras generadas nanolitográficamente sobre superficies de silicio modificadas. Todas las imágenes se registraron a una velocidad de barrido de 4 Hz.

10 (A) Imagen de LFM de un nanopatrón de SPAN escrito a razón de 0,85 mm / s.

(B) Imagen de LFM de un nanopatrón de PPy escrito a razón de 0,8 mm / s.

(C) Imagen topográfica de puntos de SPAN y el perfil en sección transversal de la línea. El tiempo de contacto fue de 6 s para cada punto.

(D) Imagen topográfica de líneas de PPy a razón de 0,5 mm / s y el perfil en sección transversal de la línea.

15 La Figura 4 proporciona (A) DPV de SPAN en electrolito NaCl 0,2 M que contiene 0,005% de SPAN. (B) DPV de PPy en electrolito NaCl 0,2 M que contiene 0,005% de SPAN. (C) DPV de un electrodo pintado con SPAN a través de impresión nanolitográfica. (a): SAM de Au / cistamina, (b): SAM de patrones de Au / cistamina. (D) DPV de un electrodo pintado con PPy a través de impresión nanolitográfica. (A): SAM de Au / ácido tióctico, (b): SAM de patrones de Au / ácido tióctico. Para los experimentos de DPV: velocidad de barrido = 20 mV / s; período de pulso = 200 ms, amplitud de pulso = 50 mV / s, ancho de pulso = 50 ms.

20

Descripción detallada

25 En la práctica de la presente invención, el experto en la técnica puede remitirse a los textos y publicaciones en el campo para guiarse. Al citar estas referencias, no se hace admisión de que cualquiera de estas referencias sean parte del estado del arte. Los textos y publicaciones útiles incluyen las 25 referencias citadas al final de la memoria descriptiva y los siguientes documentos de patente. También es útil Marc J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication, The Science of Miniaturization*, 2ª ed., CRC Press, 2002, que describe litografía y nanolitografía (véanse los capítulos 1 - 3, por ejemplo, y la discusión de los patrones de polímero conductor en las páginas 167 y 169).

30 A. Solicitud de patente regular de los Estados Unidos en trámite junto con la presente No. 09/477.997 presentada el 5 de enero, 2000 ("Methods Utilizing Scanning Probe Microscope Tips and Products Therefor or Produced Thereby") de Mirkin et al. (la contraparte PCT es el documento WO 00/41213 de Mirkin et al., publicado el 13 de julio, 2000).

B. Publicación de la patente de los Estados Unidos número 2002/0063212 A1 publicada el 30 de mayo, 2002 ("Methods Utilizing Scanning Probe Microscope Tips and Products Therefor or Produced Thereby") de Mirkin et al.

35 C. Publicación de la patente de los Estados Unidos número 2002/0122873 A1 publicado el 5 de septiembre, 2002 ("Nanolithography Methods and Products Produced Therefor and Produced Thereby") de Mirkin et al.

D. Solicitud de los Estados Unidos serie No. 60/326.767 presentada el 2 de octubre, 2002, ("Protein And Peptide Nanoarrays"), ahora publicada como la publicación de la patente de los Estados Unidos No. 20030068446 de Mirkin et al. (publicada el 10 de abril, 2003).

40 E. Solicitud de patente regular de los Estados Unidos en trámite junto con la presente No. 10/307.515 presentada el 2 de diciembre, 2002 de Mirkin et al.

F. Solicitud de patente regular de los Estados Unidos en trámite junto con la presente No. 10/320.721 presentada el 17 de diciembre, 2002 de Mirkin et al.

G. Solicitud de patente regular de los Estados Unidos en trámite junto con la presente No.10/366.717, presentada el 14 de febrero, 2003 ("Methods and Apparatus for Aligning Patterns on a Substrate");

H. Publicación PCT WO 02/45215 de Mirkin et al., publicada el 6 de junio, 2002.

Los documentos de patente A - H se incorporan aquí por referencia en su totalidad. En particular, en la solicitud anterior 09/866.533, presentada el 24 de mayo, 2001 (referencia B, 2002/0063212 A1 publicada el 30 de mayo, 2002), los antecedentes y los procedimientos de impresión nanolitográfica de escritura directa se describen en detalle cubriendo una amplia variedad de realizaciones, incluyendo, por ejemplo: antecedentes (páginas 1 - 3), resumen (páginas 3 - 4); breve descripción de los dibujos (páginas 4 - 10); uso de puntas de microscopio de sonda de barrido (páginas 10 - 12); sustratos (páginas 12 - 13); compuestos de modelamiento (páginas 13 - 17); métodos de realización incluyendo, por ejemplo, puntas de revestimiento (páginas 18 - 20); instrumentación que incluye nanograficadores (páginas 20 - 24); uso de múltiples capas y de métodos litográficos y de impresión relacionados (páginas 24 - 26); resolución (páginas 26 - 27); matrices y matrices de combinación (páginas 27 - 30); software y calibración (páginas 30 - 35; 68 - 70); kits y otros artículos, incluyendo puntas recubiertas con compuestos hidrófobos (páginas 35 - 37); ejemplos de trabajo (páginas 38 - 67); las reclamaciones correspondientes y el resumen (páginas 71 - 82); y las figuras 1 - 28. Esta descripción no es y no necesita ser repetida aquí, pero se incorpora aquí por referencia en su totalidad.

También, la publicación de la patente de los Estados Unidos No. 2002 / 0122873 A1, publicada el 5 de septiembre, 2002 de Mirkin et al., (referencia C) no es y no necesita ser repetida aquí, pero se incorpora aquí por referencia en su totalidad. Esta solicitud publicada incluye, por ejemplo, el uso de puntas que tienen aberturas externas y cavidades internas, y el uso de fuerzas motrices eléctricas, mecánicas, y químicas para el transporte de la tinta (o compuesto de deposición) al sustrato. Un método incluye nanolitografía de pluma de abertura, en donde la velocidad y el grado de movimiento del compuesto de deposición a través de la abertura se controla por medio de la fuerza motriz. Esta solicitud publicada describe también puntas recubiertas, patrones, sustratos, tintas, compuestos de modelamiento, compuestos de deposición, nanolitografía de punta múltiple, compuestos de deposición múltiple, matrices.

También se incorporan por referencia en su totalidad (a) la solicitud de patente provisional 60/382.596 presentada el 21 de mayo, 2002 de Mirkin et al., y (b) la publicación equivalente de Lim y Mirkin, Adv. Mater., 2002, 14, No. 20, 16 de octubre, 1474 - 1477, particularmente por su revelación relacionada con la deposición de polímeros conductores con el uso de impresión nanolitografía.

La técnica de impresión nanolitografía puede depender de las condiciones ambientales que incluyen, por ejemplo, humedad, temperatura, procedimientos de revestimiento de punta, y e interacciones del sustrato con la tinta (véase, por ejemplo, las referencias 7 - 9). La impresión de compuestos de modelamiento que contienen azufre sobre oro puede llevarse a cabo, pero, además, se puede utilizar impresión nanolitográfica con una variedad de otras combinaciones de sustrato con tinta, incluyendo sustratos semiconductores de óxido con tintas de silazano (véase la referencia 11), sal de metal o tintas de monómero sobre semiconductores eléctricamente polarizados (véanse las referencias 12 - 13), oligonucleótidos con grupos funcionales (ADN) sobre oro u oro modificado con una monocapa o sustratos de óxido (véase la referencia 9), y colorantes ópticos sobre el vidrio por fisiorción (véase la referencia 14). Para cada combinación de sustrato con tinta, se pueden examinar factores tales como las condiciones ambientales, humedad, temperatura, aditivos para la tinta, y los procedimientos de recubrimiento de la punta para optimizar el proceso incluyendo la optimización de la reproducibilidad. Cámaras ambientales controladas pueden ser útiles. La impresión nanolitográfica puede llevarse a cabo con el uso de herramientas, software y kits proporcionados por Nanolnk, Inc., Chicago, IL, bajo las marcas propias de DPN y DIP PEN NANOLITHOGRAPHY.

En particular, la presente invención se refiere al uso de las interacciones electrostáticas como fuerza motriz para el proceso de impresión nanolitográfica con el fin de modelar nanoestructuras. Una realización preferida se ilustra en la Figura 1, que muestra un método de nanolitografía que comprende el transporte de un compuesto de modelamiento a partir de una punta nanoscópica hasta un sustrato para formar un patrón. Otras realizaciones preferidas se describen más adelante en los Ejemplos de trabajo y se ilustran en las Figuras 2 - 4.

El compuesto de modelamiento tiene un esqueleto polimérico cargado con una primera carga electrostática. El sustrato comprende una superficie con grupos funcionales que proporcionan una segunda carga electrostática que es opuesta a la primera carga electrostática. En una realización, la primera carga electrostática sobre el compuesto de modelamiento es una carga positiva y la segunda carga electrostática sobre la superficie del sustrato es una carga opuesta negativa. En otra realización, la primera carga electrostática es una carga positiva y la segunda carga electrostática es una carga opuesta negativa. La primera carga electrostática es parte del compuesto de modelamiento y no puede ser intercambiada fuera del compuesto mediante métodos de intercambio iónico. El contraión, sin embargo, puede ser sometido a intercambio iónico y un contraión particular que puede ser removido del compuesto de modelamiento. De manera similar, la segunda carga electrostática es parte de los grupos funcionales sobre la superficie del sustrato que no se pueden intercambiar fuera de la superficie por métodos de intercambio iónico. El contraión de los grupos funcionales de la superficie, sin embargo, puede ser sometido a intercambio iónico y removido. El grado de separación de la carga puede variar dependiendo de las condiciones ambientales. Los contraiones del compuesto de modelamiento y los contraiones de los grupos funcionales de la

superficie pueden ser intercambiados a medida que el compuesto de modelamiento es transferido a la superficie y la primera y la segunda cargas electrostáticas interactúan, aunque la comprensión científica del proceso no puede ser completamente entendida. En general, el compuesto de modelamiento puede ser diseñado para tener una pluralidad de cargas a lo largo de la cadena principal del polímero pero generalmente no es difuncional. El número de unidades monoméricas de repetición no está particularmente limitado, pero en general es suficientemente alto para proporcionar una estructura sólida y proporcionar conducción al polímero en un sistema de esqueleto conjugado. El número promedio de peso molecular (g/mol) puede ser, por ejemplo, al menos aproximadamente de 1.000 hasta aproximadamente 1.000.000. En una realización, cada unidad monomérica de repetición comprende un sitio de carga electrostática. En otra realización, la densidad del sitio de carga a lo largo de la cadena del polímero se puede ajustar por el grado de dopaje del compuesto de modelamiento cuando se trata de un polímero conductor conjugado.

Por ejemplo, la Figura 1 ilustra el uso de (1) un compuesto de modelamiento de cadena polimérica que transporta cargas electrostáticas negativas (SPAN) que está impreso sobre una superficie de sustrato que tiene cargas electrostáticas positivas, y (2) un compuesto de modelamiento de cadena polimérica que transporta cargas positivas (PPy) que se imprime sobre una superficie de sustrato que tiene carga negativa. El dopaje se utiliza para proporcionarle a la cadena de polímero sitios de carga electrostática y una mayor conductividad. Las interacciones electrostáticas facilitan el transporte y unión del compuesto de modelamiento con la superficie del sustrato. El proceso puede ser descrito también como un proceso de deposición inducido de carga. Por medio de este método, las moléculas se pueden unir a la superficie del sustrato mediante enlazamiento no covalente.

La Figura 1 ilustra el papel potencial de difusión y del menisco de agua en el proceso de transporte con el uso de una punta del AFM, aunque el mecanismo de transporte, incluyendo el papel del menisco y de la difusión, se puede variar dependiendo de la naturaleza de la impresión. La presente invención no está limitada por ninguna teoría científica en particular en relación con el menisco y la difusión, con tal que el transporte controlado se pueda realizar y el compuesto de modelamiento se pueda imprimir sobre la superficie del sustrato.

La primera carga electrostática en el compuesto de modelamiento puede surgir de la separación de la carga iónica que se sabe que existen, por ejemplo, en compuestos iónicos que ionizan tales como polielectrolitos, incluyendo los tipos catiónicos y aniónicos. Por ejemplo, los grupos fuertemente ácidos tales como el sulfonato o el fosfato generan cargas negativas. Los grupos de amonio cuaternario generan cargas positivas. El contraión debe ser lo suficientemente móvil como para permitir la separación de la carga y el transporte del compuesto de modelamiento cargado a la superficie del sustrato. Los ejemplos incluyen protones, sodio, y potasio. El medio de tinta para el compuesto de modelamiento puede facilitar la generación de carga usada para facilitar el transporte. La primera carga electrostática no surge de simples momentos dipolares en el compuesto de modelamiento generado por enlaces covalentes polares.

De manera similar, la segunda carga electrostática sobre el sustrato se localiza en la superficie del sustrato y la generación de carga puede ser facilitado por el medio de tinta. La segunda carga electrostática tampoco surge simplemente de momentos dipolares en la superficie del sustrato. Ni surge simplemente por la aplicación de una polarización eléctrica mediante, por ejemplo, acoplamiento del sustrato con la fuente de alimentación.

La punta nanoscópica puede ser, por ejemplo, una punta microscópica de sonda de barrido incluyendo, por ejemplo, una punta microscópica de fuerza atómica. El compuesto de modelamiento se puede recubrir sobre la punta nanoscópica antes del transporte. La punta nanoscópica puede ser una punta hueca, y el compuesto de modelamiento puede ser transportado a través de la punta hueca. La punta nanoscópica se puede utilizar de una manera que hace que sea eléctricamente no polarizada durante el transporte.

El compuesto de modelamiento puede ser transportado en una composición de tinta que comprende el compuesto de modelamiento. Por ejemplo, los portadores y aditivos pueden utilizarse según sea necesario para mejorar el transporte.

La forma del patrón no está particularmente limitada, pero puede ser, por ejemplo, un punto o una línea, incluyendo pluralidades de puntos y pluralidades de líneas, y sus combinaciones. El patrón puede tener una dimensión lateral tal como una longitud o un ancho, incluyendo un ancho de línea o un diámetro de punto. La dimensión lateral puede ser, por ejemplo, aproximadamente de una micra o menos, o aproximadamente de 500 nm o menos, o aproximadamente de 130 nm hasta aproximadamente 1,3 micras, o aproximadamente de 100 nm hasta aproximadamente 500 nm, o aproximadamente de 130 nm hasta aproximadamente 500 nm. El patrón puede tener una altura de, por ejemplo, aproximadamente 1 nm hasta aproximadamente 5 nm. Las matrices pueden ser producidas que comprendan 10.000 o más, o 100.000 o más, patrones individuales con distancias entre los patrones individuales de menos de 100 nm. En general, el modelamiento y la litografía de alta resolución se prefieren, en donde, por ejemplo, el patrón tiene una resolución de alrededor de 500 nm o menos, más particularmente, de aproximadamente 250 nm o menos, más particularmente de aproximadamente 100 nm o menos. La resolución puede ser determinada por la medición de las distancias entre los patrones individuales del patrón más grande.

Se prefiere también el modelamiento de alta densidad. Una matriz más grande también se puede caracterizar por una distancia de separación de patrones, en donde se miden la separación entre las partes centrales de un patrón individual. Esta distancia de separación de patrones puede ser, por ejemplo, 1.000 nm o menos, 500 nm o menos, 200 nm o menos, o 100 nm o menos.

5 El sustrato y su superficie no está particularmente limitada y puede ser homogénea o heterogénea, de varias capas o de una sola capa. Puede incluir elementos y superficies no eléctricamente conductoras, dieléctricas, semiconductoras, y conductoras. El sustrato puede ser una oblea tal como una oblea semiconductoras o un electrodo tal como un electrodo metálico que incluye electrodos de oro. El sustrato se puede preparar, por ejemplo, por medio de modificación y/o limpieza de la superficie para proporcionarle una superficie cargada electrostáticamente, ya sea una superficie catiónica o una superficie aniónica. Sitios ácidos o básicos de Bronsted pueden estar presentes en la superficie. El número de grupos electrostáticos en la superficie se puede adaptar para proporcionar el mejor transporte. Los agentes de acoplamiento de superficie, bien conocidos en la técnica, se pueden utilizar incluyendo agentes de acoplamiento de silano o promotores de adhesión tales como agentes funcionales amino de acoplamiento de silano. En una realización preferida, una oblea sólida de silicio es tratada para proporcionarle una capa delgada o monocapa de grupos iónicos. Ejemplos en la literatura de patentes para la limpieza de obleas incluyen la patente de los Estados Unidos No. 5.989.353 de Shee et al. ("Cleaning Wafer Substrates of Metal Contamination While Maintaining Wafer Smoothness") y la No. 6.267.122 de Guldí et al. ("Semiconductor Cleaning Solution and Method").

20 En general, no se debe permitir que los sustratos permanezcan durante mucho tiempo a la atmósfera abierta (ambiente) antes de que se lleve a cabo el transporte. El tiempo entre la preparación del sustrato y el transporte se puede variar para determinar el efecto sobre los experimentos de transporte. La preparación del sustrato puede llevarse a cabo, preferiblemente, aproximadamente dentro de las dos horas del transporte.

25 El compuesto de modelamiento puede ser un polímero cargado electrostáticamente. Por ejemplo, el compuesto de modelamiento puede ser un polímero sintético cargado electrostáticamente. El compuesto de modelamiento puede ser un polímero conductor soluble en agua. Dependiendo del estado de dopaje, el polímero conductor puede ser semiconductor o conductor, pero para los propósitos de esta invención, un polímero semiconductor es un polímero conductor si puede ser suficientemente dopado o bien modificado para volverlo conductor. El polímero puede comprender una cadena principal polimérica conjugada, dando lugar a la deslocalización de electrones y a transiciones ópticas de baja energía, y estos tipos de polímeros son conocidos en la técnica como polímeros conductores. Los polímeros conductores son una clase importante de materiales debido a sus posibles aplicaciones en dispositivos eléctricos, ópticos y de detección (véase, por ejemplo, las referencias 15 - 17). Los polímeros conductores electrónicos prototípicos incluyen poliacetileno, polidiacetileno, poli(fenileno vinileno) (PPV), poli-parafenileno, polipirrol, polianilina, politiofeno, y similares. El dopaje puede ser utilizado para la realización de polímeros tales como polianilina y polipirrol para mejorar sus conductividades, así como sus solubilidades en agua (véase por ejemplo la referencia 18). La polianilina sulfonada auto-dopada (SPAN) y el polipirrol dopado (PPy), por ejemplo, tienen cadenas principales cargadas y tienen alta solubilidad en agua. PPV se pueden elaborar con el uso de precursores solubles en agua, así que se pueden utilizar con agentes dopantes. Con polímeros cargados, se pueden construir monocapas sobre superficies cargadas en forma opuesta que utilizan interacciones electrostáticas (véase, por ejemplo, las referencias 19 y 20).

40 La literatura de patentes que describe una variedad de polímeros conductores y semiconductores incluye: (a) la No. 4.929.389 de Aldissi ("Water-Soluble Conductive Polymers"), (b) la No. 5.294.372 y la No. 5.401.537 de Kochem et al. ("Aqueous Dispersions of Intrinsically Electroconductive Polyalkoxythiophenes, a Process for their Preparation and their Use"); (c) la No. 5.670.607 de Chen ("Miscible Forms of Electrically Conductive Polyaniline"); (d) la No. 5.569.798 de Wudl et al. ("Self-Doped Polymers"); (e) la No. 5.648.453 y la No. 5.688.873 de Saida et al. ("Electroconductive Polymer and Process for Producing the Polymer"); (f) la No. 5.968.417 de Viswanathan ("Conducting Compositions of Matter"); y (g) la No. 6.534.329 de Heeger et al. ("Visible Light Emitting Diodes Fabricated from Soluble Semiconductor Polymers"), y se incorporan cada una aquí por referencia por sus enseñanzas completas que incluyen la síntesis y caracterización. Estas patentes, por ejemplo, describen el enlazamiento covalente de los grupos ácidos de Bronsted con cadenas principales de polímeros, estructuras zwitteriónicas, auto-dopaje, dopaje con aceptores y donantes que oxidan o reducen la cadena del polímero, la ciclización entre estados neutros e iónicos, estabilidad, y conjugación pi de sistemas electrónicos que proporciona comportamiento semiconductor o conductor. Además, se describen las muchas aplicaciones de los polímeros conductores.

55 También se describen polímeros eléctricamente conductores, por ejemplo, en Concise Encyclopedia of Polymer Science, J. I. Kroschwitz, Ex. Ed. , John Wiley, 1990, páginas 298 - 300, que se incorpora aquí por referencia. Los polímeros se describen como poseedores de cadenas principales con electrones pi conjugados que pueden proporcionar propiedades tales como, por ejemplo, transiciones ópticas de baja energía, bajos potenciales de ionización, y afinidades electrónicas altas. Ellos pueden oxidarse o reducirse más fácilmente que los polímeros convencionales. Se describe el dopaje de los siguientes tipos de polímeros conductores: poliacetileno, poli(p-

fenileno), poli (sulfuro de p-fenileno), polipirrol, y politiofeno.

Otros polímeros conductores y su uso en el modelamiento sobre diversos sustratos se describen en la patente de los Estados Unidos No. 5.976.284 de Calvert et al. ("Patterning Conducting Polymer Surfaces and Process for Preparing the Same and Devices Containing the Same"). Esta patente 284 enseña que, en principio, cualquier polímero que tenga una conductividad eléctrica de al menos  $\sigma > 10^{-3}$  S/cm, preferiblemente al menos  $\sigma > 10^{-1}$  S/cm, puede ser utilizado como el polímero conductor. Además, los polímeros conductores se describen en el capítulo 11 de Conductores Orgánicos, J. P. Farger, Ed. Marcel Dekker, Nueva York, NY, 1994, que se incorpora aquí por referencia. Los polímeros conductores incluyen, por ejemplo, cis y trans poliacetilenos (PA), polidiacetilenos (PDA), poliparafenilenos (PPP), polipirroles (PPy), politiofenos (PT), polibitiofenos, poliisotionafteno, polifenilvinilenos (PPV), politienilvinilenos (PTV), sulfuro de polifenileno (PPS), y polianilina (PAni), y las estructuras de estos polímeros se muestran en la patente 284. En estas estructuras, se ha de entender que los átomos de H pueden estar reemplazados por sustituyentes, tales como alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, o fenilo o grupos que contienen grupos iónicos tales como carboxilato o sulfonato. Estos grupos pueden estar unidos directamente o a través de enlaces éster, éter, o amida. En general, la sustitución empeora la conductividad eléctrica del polímero conductor, pero pueden mejorar características tales como la solubilidad o la orientación en la interfaz aire / agua, por ejemplo. Otras referencias que describen adicionalmente la síntesis y propiedades de estos polímeros conductores incluyen: M. F. Combarel et al., C. R. Acad. Sci. Ser. C, vol. 262, p. 459 (1966); L. T. Yu et al., J. Polym. Sci. Symp. C, vol. 16, p. 2931 (1967); M. Doriomedoff et al., J. Chim. Phys. (París), vol. 68, p. 39 (1971); T. Ito et al., J. Polym. Sci. Chem. Ed., Vol. 12, p. 11 (1974); H. Shirakawa et al., Chem. Ber. Commun., P. 578 (1977); C. K. Chiang et al., Phys. Rev. Lett., vol. 39, p. 1098 (1977); P. J. Nigrey et al., Chem. Commun., página 594 (1979); A. G. MacDiarmid et al., Synth. Metals, vol. 1, p. 101 (1980); D. M. Ivory et al., J. Chem. Phys., vol. 71, p. 1506 (1979); A. F. Diaz et al., Chem. Commun., página 635 (1979); K. K. Kanazawa et al., Chem. Commun., página 854 (1979); G. Tourillon et al., J. Electroanal. Chem., Vol. 135, p. 173 (1982); E. M. Genies et al., Synth. Metals, vol. 36, página 139 (1990); H. W. Gibson et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 105, página 4417 (1983); M. C. Dos Santos et al., Phys. Rev. Lett., vol. 62, página 2499 (1989); Synth. Metals, vol. 29, página E321 (1989); H. Kiess, ed., Conjugated Conducting Polymers, Springer Series en Solid State Sciences, vol. 102, Springer-Verlag, Berlín, 1992.

Los polímeros conductores se pueden obtener comercialmente. Las soluciones conductoras de polímero se puede preparar, por ejemplo, y adaptar con adiciones de disolvente y codisolventes para promover el uso con la punta nanoscópica, ya sea una punta hueca o no hueca. Por ejemplo, el agua y los disolventes orgánicos se pueden mezclar para proporcionar el mejor transporte del compuesto de modelamiento con la superficie del sustrato.

En general, el compuesto de modelamiento y la tinta en la que el compuesto de modelamiento reside está libre de monómero reactivo. En otras palabras, el moldeamiento no implica una polimerización del monómero para formar polímero conductor.

Dispositivos particulares de interés incluyen dispositivos electrónicos, ópticos, químicos y biológicos de detección, incluyendo transistores (que incluyen transistores de efecto de campo, véase la referencia 3 más adelante), electrodos, y diodos emisores de luz. La litografía se puede llevar a cabo entre electrodos, incluyendo electrodos de nanoseparación, y se pueden medir las características eléctricas de las nanoestructuras. Las nanoestructuras pueden hacerse más gruesas para tales mediciones. La capacidad de controlar el tamaño tridimensional de los patrones de polímeros conductores o semiconductores en el sustrato es de gran valor comercial en la fabricación de nanodispositivo.

Los siguientes son algunos de los beneficios de la invención, utilizando la impresión nanolitográfica con puntas nanoscópicas:

1. Escritura directa: el modelamiento deposita material directamente sobre una superficie en lugar de utilizar máscaras o plantillas. A diferencia de diversas técnicas basadas en el grabado, por otra parte, el método no destruye ninguna parte del sustrato o de la pluma. Es importante destacar que se amplía el número de sustratos potenciales y de materiales de deposición.

2. Resolución ultra alta: Usando los sistemas de pluma fabricados por NanoInk, el método es capaz de producir estructuras con diámetros aproximadamente de menos de 10 nanómetros. Esto se compara con la fotolitografía, que soporta características de ancho de línea no inferiores a 100 - 120 nm, y sistemas de litografía láser y de haz de electrones más lento, que soportan características con ancho de línea de 50 nm.

3. Generalidad de las moléculas: La fabricación directa es posible con muchas sustancias, desde oligonucleótidos hasta metales para los polímeros conductores descritos en la presente memoria. Algunas sustancias pueden requieren condiciones ambientales más especializadas (por ejemplo, nivel de humedad), pero una amplia variedad de sustancias son sensibles para el proceso.

4. Bajo costo: los productos son todos herramientas de investigación de bajo costo y herramientas industriales de



muy bajo costo. Técnicas tales como la litografía por haz de electrones que se aproximan (pero no superan) la resolución son mucho más costosos para adquirir, instalar y mantener.

5. Facilidad de uso: los experimentos pueden ser realizados por personal no especializado con un entrenamiento mínimo. Además, la técnica funciona bajo condiciones ambientales normales de laboratorio con control de humedad.

6. Registro en forma no paralela: aprovechando la tecnología existente de microscopio de fuerza atómica, esta nanolitografía utiliza la mejor herramienta posible para determinar exactamente dónde se están colocando las características sobre el sustrato. Esto permite la integración de nanoestructuras de múltiples componentes y para inspección inmediata y caracterización de las estructuras fabricadas.

El método descrito en la presente memoria, en suma, es una herramienta única de litografía que combina la alta resolución de la litografía de haz electrónico con la capacidad de estampado de materiales no tradicionales (tales como polímeros conductores y biomoléculas) de impresión por micro contacto, la facilidad de uso y la automatización de una impresora de ordenador y la promesa de rendimientos cada vez más altos a medida que los sistemas de pluma se desarrollan para incluir decenas e incluso cientos de miles de plumas controladas en forma individual. Las estructuras y los patrones son más pequeños que los que se producen prácticamente en cualquier otra forma, más baratos de producir que cualquier otra técnica, contruidos bajo la supervisión de personas con apenas unas horas de entrenamiento, viables literalmente, durante la fabricación, incorporan materiales de construcción que otras técnicas no pueden utilizar, y permiten el uso de múltiples materiales de forma simultánea.

### Ejemplos de trabajo

Materiales: Los polímeros conductores, poli(ácido anilinosulfónico) (solución acuosa al 5% en peso, grado de sulfonación aproximadamente 100%, Mn  $\approx$  10.000, auto-dopado, R es propiedad de Aldrich) y polipirrol (solución acuosa al 5% en peso, procedimiento de dopaje, R<sup>-</sup> y Mn son propiedad de Aldrich), se adquirieron de Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI). El diclorhidrato de cistamina (98%) y el ácido tióctico (98%) se adquirieron de Aldrich Chemical Co. y trimetoxisililpropildietilentiamina (DETA) (95%) se obtuvieron de United Chemical Technologies (Piscataway, NJ). Todos los otros productos químicos (metanol, 2-propanol, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno) eran de calidad ACS de Fisher Scientific y se usaron sin purificación adicional. Agua nanopura (> 18,0 M $\Omega$ ), obtenida con un sistema de agua NANOpure de Barnstead, fue utilizado para todas las etapas de limpieza del sustrato y las etapas preparatorias que requerían de agua. Las obleas de Si (100) (4 pulgadas de diámetro; 3 - 4,9  $\Omega$  / cm de resistividad; capa de óxido de 500 nm; 500 - 550 mm de espesor) fueron adquiridos de Silicon Quest International, Inc. (Santa Clara, CA). Los electrodos de oro (Au de 60 nm, Ti de 10 nm) se prepararon mediante evaporación térmica de acuerdo con procedimientos previamente reportados (véase la referencia 25).

Preparación de sustratos: Las obleas de silicio se limpiaron por inmersión en una "solución piraña" (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 30% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 7:3 (v / v)), (Precaución: las soluciones piraña son extremadamente peligrosas y debe ser utilizadas con extrema precaución) a 80° C durante 10 min y se lavaron posteriormente varias veces con agua Nanopura y se secó con N<sub>2</sub>. Estos sustratos se utilizaron para la impresión del polipirrol cargado positivamente. Para la impresión de poli(ácido anilinosulfónico) cargado negativamente, se silanizó un sustrato de silicio limpio usando una solución al 2% de DETA en 2-propanol durante 10 min, después de lo cual se lavaron perfectamente los sustratos con 2-propanol y agua, se secó con N<sub>2</sub>, y se horneó a 120° C durante 10 min. Se prepararon monocapas de cistamina y ácido tióctico sobre electrodos de Au por medio de remojo de los electrodos en agua 10 mM (cistamina) y soluciones de 2-propanol (ácido tióctico) durante 2 h. Los electrodos de Au modificados con cistamina y ácido tióctico se enjuagaron tres veces con agua y 2-propanol, respectivamente, y se secó bajo N<sub>2</sub>. Todos los sustratos modificados fueron utilizados en el lapso de 2 h desde su preparación.

Procedimiento de impresión y formación de imágenes por el AFM: Todos los experimentos de modelamiento y formación de imágenes se llevaron a cabo con un AFM CP de ThermoMicroscopes controlados por el software personalizado de litografía (NanoInk, Inc., Chicago, IL) y voladizos convencionales de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (ThermoMicroscopes Sharpened Microlever A, constante de fuerza = 0,05 N / m). Las puntas se remojaron en una solución al 1% en peso de polímero (agua / metanol, 1/4) durante 10 s y se secaron por soplado con difluoroetano comprimido antes de usarlas. Todos los experimentos de modelamiento descritos en la presente memoria se llevaron a cabo bajo condiciones ambientales con una humedad relativa de 28 - 30% y 23° C. La formación de imágenes posterior de los patrones generados se realizó bajo las mismas condiciones.

Instrumentación electroquímica: Los experimentos electroquímicos se realizaron con un Bioanalytical Systems (BAS) Modelo 100B en una celda convencional de tres electrodos. Para los experimentos, se usó una solución electrolítica de NaCl 0,2 M en agua desionizada. La solución en la célula electroquímica fue desaireada con N<sub>2</sub> gaseoso antes de usarla. Se usaron un alambre de Pt y un electrodo de Ag / AgCl (Bioanalytical Systems Inc.) como electrodos de recuento y de referencia, respectivamente. Se utilizó una película de Au evaporada térmicamente para el electrodo de trabajo.

Superficies de sustrato: Se utilizaron dos tipos de superficies modificadas de óxido de silicio en estos estudios: una superficie cargada positivamente modificada con trimetoxisililpropildietilentiaramina (DETA), y una superficie cargada negativamente generada con una "solución piraña", Esquema 1. Otros han estudiado y caracterizado la naturaleza química de estas superficies (véanse las referencias 19 - 21). En un experimento típico de impresión o de transporte, se puso en contacto una punta recubierta con polímero conductor (0,5 nN) con la superficie de sustrato en diferentes puntos bajo condiciones ambientales durante periodos de tiempo sucesivamente más largos, Figuras 1 y 2. La microscopía de fuerza lateral (LFM) de la zona de modelamiento mostró que el tamaño del punto de polímero estaba en el rango de 130 nm a 1,3  $\mu\text{m}$  y correlacionada con el tiempo de contacto. La tasa de transporte para polímeros conductores exhibió una dependencia con  $t^{1/2}$  tal como se predijo por medio del modelo de difusión para la impresión (véase la referencia 22) y es consistente con lo que hemos observado para alcanotioles de cadena pequeña sobre oro (véanse las referencias 4 - 5), hexametildisilazano en  $\text{SiO}_2$  (véase la referencia 8), y oligonucleótidos sobre oro y  $\text{SiO}_2$  (véase la referencia 9). Todas las características exhibieron una fuerza lateral baja en comparación con el entorno de la superficie de óxido modificada y cargada de los alrededores. Como se indica en la Figura 1, los patrones de polímero generados nanolitográficamente se estabilizaron mediante interacciones electrostáticas entre las cadenas poliméricas cargadas y las superficies con grupos funcionales. En efecto, los patrones de estos polímeros conductores en general no se pudieron obtener sobre superficies de silicio sin modificar. Además, el polímero de SPAN cargado negativamente generalmente no puede ser modelada sobre el sustrato tratado con piraña cargado negativamente, y el PPy cargado positivamente no puede ser modelado sobre la superficie modificada con DETA cargada positivamente. Por lo tanto, se concluyó que la interacción electrostática entre las cadenas poliméricas cargadas y el sustrato cargado en forma opuesta actuó como una fuerza motriz primaria en el proceso de impresión.

Otros han utilizado electrodos eléctricamente polarizados para polimerizar monómeros sobre sustratos conductores (véase la referencia 13). El enfoque de la presente invención difiere del enfoque en que no se requiere polarización, y se puede escribir sobre sustratos no conductores.

El tamaño de punto tanto de polímeros de SPAN como de PPy se puede controlar variando el tiempo de contacto del sustrato de la punta como se ha demostrado con tintas de peso molecular más bajo (véase la referencia 11), Figura 2C y 2D, respectivamente. El menor tamaño de característica generado con estas tintas poliméricas era de aproximadamente 130 nm de diámetro. Esto está en contraste con las tintas de moléculas pequeñas que pueden ser modeladas con una resolución de ancho de línea de 60 nm, y la resolución de 15 nm que se puede obtener con la impresión sobre sustratos atómicamente planos. Los polímeros utilizados aquí eran solubles en agua, y la difusión fue muy rápida en comparación con otras tintas insolubles en agua tales como los alcanotioles utilizados en estudios previos, proporcionando evidencia adicional del transporte impulsado por el menisco. Finalmente, la naturaleza cargada y la limpieza de la superficie era importante para el proceso de modelado. El uso de sustratos recientemente preparados (utilizados en un lapso de aproximadamente 2 h después de la preparación) ayudó en la obtención de resultados reproducibles. Los perfiles de línea de las nanocaracterísticas del polímero mostraron que sus alturas promedio de 2 y 1,5 nm para los polímeros de SPAN y de PPy, respectivamente, Figura 3.

Dado que los polímeros conductores utilizados en el ejemplo de trabajo eran ambos electroquímicamente activos, se midió la señal electroquímica de los patrones para confirmar que las moléculas de polímero en realidad fueran transportadas desde la punta hasta la superficie (en forma opuesta a las sales solubles o contaminantes). Para lograr esto, se modificaron electrodos de Au ya sea con cistamina o con ácido tióctico para proporcionar las superficies cargadas negativa y positivamente, respectivamente. En forma consistente con la hipótesis de transporte activado electrostáticamente, los patrones de los polímeros conductores cargados no podían formarse en la superficie de Au descubierta. Sin embargo, se podría utilizar la impresión para recubrir las superficies de los electrodos ( $-175 \text{ mm}^2$ ) con los polímeros conductores sobre el sustrato de Au previamente modificado apropiadamente. Es difícil obtener voltamogramas cíclicos para los electrodos estampados debido a las elevadas corrientes de carga, pero se puede medir el potencial redox de los polímeros mediante voltamperometría diferencial de pulsos (DPV), Figuras 4C y 4D. Los picos catódico a 300 mV para SPAN y 335 mV para PPy eran consistentes con las mediciones en solución confirmando que el proceso de impresión está, de hecho, transportando los polímeros conductores: la DPV de los polímeros de SPAN y PPy disueltos en NaCl acuoso 0,2 M exhiben picos a 303 y 336 mV, respectivamente, Figura 4A y 4B. Los  $\Delta E_{1/2s}$  de estos polímeros son 330 y 340 mV, respectivamente, medidos por medio de voltametría cíclica. Estos datos fueron consistentes con aquellos tomados por otros para los polímeros disueltos en solución y se correlacionan bien con nuestras mediciones en las estructuras de electrodo modelado (referencias 23 y 24).

Si bien se han descrito en detalle diferentes realizaciones de la presente invención, es evidente que se presentarán modificaciones y adaptaciones de aquellas realizaciones por parte a los expertos en la técnica. Se entiende que tales modificaciones y adaptaciones están dentro del espíritu y alcance de la presente invención, como se expone en las siguientes reivindicaciones.

La invención se define en el juego de reivindicaciones 1-14 anexo.

Además se describen:

1. Un método de litografía que comprende:

- 5 transportar un compuesto de modelamiento desde una punta hasta una superficie de sustrato para formar un patrón en la superficie del sustrato, en el que el compuesto de modelamiento tiene un esqueleto polimérico cargado con una primera carga electrostática y la superficie del sustrato comprende grupos funcionales que proporcionan una segunda carga electrostática que es opuesta a la primera carga electrostática.
- 10 2. El método de acuerdo con 1, en el que la primera carga electrostática estática de la estructura polimérica es una carga positiva y la segunda carga electrostática de los grupos funcionales de la superficie del sustrato es una carga negativa.
3. El método de acuerdo con 1, en el que la primera carga electrostática estática de la estructura polimérica es una carga negativa y la segunda carga electrostática de los grupos funcionales de la superficie del sustrato es una carga positiva.
4. El método de acuerdo con 1, en el que la punta es una punta microscópica de una sonda de barrido.
- 15 5. El método de acuerdo con 1, en el que la punta es una punta microscópica de fuerza atómica.
6. El método de acuerdo con 1, en el que la punta es una punta no hueca y el compuesto de modelamiento está revestido sobre la punta antes de su transporte.
7. El método de acuerdo con 1, en el que la punta es una punta hueca y el compuesto de modelamiento es transportado a través de la punta hueca.
- 20 8. El método de acuerdo con 1, en el que el compuesto de modelamiento es transportado en una composición de tinta que comprende el compuesto de modelamiento.
9. El método de acuerdo con 1, en el que el compuesto de modelamiento es transportado en una composición de tinta que comprende el compuesto de modelamiento, y la composición de tinta comprende agua.
10. El método de acuerdo con 1, en el que el patrón incluye al menos un punto.
- 25 11. El método de acuerdo con 1, en el que el patrón incluye al menos una línea.
12. El método de acuerdo con 1, en el que el patrón tiene una dimensión lateral de aproximadamente un micrómetro o menos.
13. El método de acuerdo con 1, en el que el patrón tiene una dimensión lateral de aproximadamente 500 nm o menos.
- 30 14. El método de acuerdo con 1, en el que el patrón tiene una dimensión lateral de aproximadamente 130 nm hasta aproximadamente 1,3 micras.
15. El método de acuerdo con 1, en el que el patrón tiene una dimensión lateral de aproximadamente 100 nm hasta aproximadamente 500 nm.
- 35 16. El método de acuerdo con 1, en el que el patrón tiene una altura de aproximadamente 1 nm hasta aproximadamente 5 nm.
17. El método de acuerdo con 1, en el que el sustrato comprende una base semiconductor y una capa superficial que provee los grupos funcionales.
18. El método de acuerdo con 1, en el que el sustrato comprende una base eléctricamente no conductora y una capa superficial que provee los grupos funcionales.
- 40 19. El método de acuerdo con 1, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero conductor.

20. Un método de acuerdo con 1, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero conductor dopado.
21. Un método de acuerdo con 1, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero conductor dopado soluble en agua.
22. Un método de acuerdo con 1, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero sintético.
- 5 23. Un método de acuerdo con 1, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero orgánico sintético.
24. El método de acuerdo con 1, en el que la punta y la superficie del sustrato no están eléctricamente polarizados por una fuente externa de voltaje durante el transporte.
25. El método de acuerdo con 1, en el que el transporte se lleva a cabo con una superficie de sustrato preparada para el transporte dentro del lapso de dos horas del transporte.
- 10 26. Un método de acuerdo con 1, en el que el transporte se lleva a cabo de manera que el patrón se esparce en la forma de un punto, el transporte se lleva a cabo con un tiempo de contacto de aproximadamente 3,5 segundos o menos, y el punto tiene un radio durante el transporte que es aproximadamente una función lineal de la raíz cuadrada del tiempo de contacto.
- 15 27. Un método de acuerdo con 1, en el que la punta es una punta de microscopio de fuerza atómica, y en el que el patrón en un punto o una línea que tiene un diámetro de punto o un ancho de línea, respectivamente, de aproximadamente un micrómetro o menos.
28. El método de acuerdo con 27, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero conductor.
29. El método de acuerdo con 27, en el que la punta y la superficie del sustrato no están eléctricamente polarizados por una fuente externa de voltaje durante el transporte.
- 20 30. Un método que comprende:
- proveer un polímero que comprende una cadena principal del polímero cargada;
- proveer una superficie cargada que se carga en forma opuesta;
- proveer una punta de microscopio de fuerza atómica;
- recubrir la punta del microscopio de fuerza atómica con el polímero;
- 25 transportar el polímero a la superficie cargada desde la punta del microscopio de fuerza atómica para formar un patrón de polímero sobre la superficie.
31. El método de acuerdo con 30, en el que el polímero comprende una cadena principal de polímero cargada positivamente.
- 30 32. El método de acuerdo con 30, en el que el polímero comprende una cadena principal de polímero cargada negativamente.
33. El método de acuerdo con 30, en el que el patrón incluye al menos un punto.
34. El método de acuerdo con 30, en el que el patrón incluye al menos una línea.
35. El método de acuerdo con 30, en el que el patrón tiene una dimensión lateral de aproximadamente un micrómetro o menos.
- 35 36. El método de acuerdo con 30, en el que el patrón tiene una dimensión lateral de aproximadamente 500 nm o menos.
37. El método de acuerdo con 30, en el que el patrón tiene una dimensión lateral de aproximadamente 130 nm hasta aproximadamente 1,3 micras.

38. El método de acuerdo con 30, en el que el patrón tiene una dimensión lateral de aproximadamente 100 nm hasta aproximadamente 500 nm
39. El método de acuerdo con 30, en el que el polímero es un polímero conductor.
40. Un método de acuerdo con 30, en el que el polímero es un polímero conductor dopado.
- 5 41. Un método de acuerdo con 30, en el que el polímero es un polímero conductor dopado soluble en agua.
42. Un método de acuerdo con 30, en el que el polímero es un polímero sintético.
43. El método de acuerdo con 30, en el que la punta y la superficie no están eléctricamente polarizados por una fuente externa de voltaje durante el transporte.
- 10 44. El método de acuerdo con 30, en el que el patrón es un punto o una línea que tienen un diámetro de punto o un ancho de línea, respectivamente, de aproximadamente 130 nm hasta aproximadamente 1,3 micras.
45. El método de acuerdo con 44, en el que el polímero es un polímero conductor.
46. El método de acuerdo con 45, en el que la punta y la superficie no están eléctricamente polarizados por una fuente externa de voltaje durante el transporte.
- 15 47. El método de acuerdo con 30, en el que el patrón es un punto que tiene un diámetro de punto de aproximadamente 100 nm hasta aproximadamente 500 nm.
48. El método de acuerdo con 30, en el que el patrón es una línea que tiene un ancho de línea de aproximadamente 100 nm hasta aproximadamente 500 nm.
49. El método de acuerdo con 30, en el que el polímero es un polímero orgánico sintético que comprende una cadena principal polimérica conjugada.
- 20 50. Un método para nanolitografía de escritura directa sin el uso de fotomáscaras, fotorresistencias, sellos o puntas nanoscópicas eléctricamente polarizadas o sustratos, que consiste esencialmente de:
- proveer una superficie de sustrato cargada electrostáticamente que consiste esencialmente de grupos funcionales cargados,
- 25 proveer una punta de microscopio de fuerza atómica recubierta con un compuesto de modelamiento cargado electrostáticamente que consiste esencialmente en una cadena principal polimérica cargada,
- en donde el sustrato cargado y el compuesto de modelamiento cargado están cargados en forma opuesta,
- poner en contacto la punta recubierta con el sustrato para el transporte del compuesto de modelamiento cargado hasta la superficie del sustrato cargado y formar patrones a escala nano en la superficie.
51. El método de acuerdo con 50, en el que el compuesto de modelamiento está cargado positivamente.
- 30 52. El método de acuerdo con 50, en el que el compuesto de modelamiento está cargado negativamente.
53. El método de acuerdo con 50, en el que el patrón de escala nanométrica es al menos un punto o al menos una línea que tienen un diámetro de punto o un ancho de línea, respectivamente, de aproximadamente 130 nm hasta aproximadamente 1,3 micras.
54. El método de acuerdo con 50, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero conductor dopado.
- 35 55. El método de acuerdo con 50, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero conductor dopado soluble en agua.
56. El método de acuerdo con 50, en el que la punta y la superficie no están eléctricamente polarizados por una fuente externa de voltaje durante el transporte.

57. El método de acuerdo con 56, en el que el patrón es un punto que tiene un diámetro de punto de aproximadamente 100 nm hasta aproximadamente 500 nm, o el patrón es una línea que tiene un ancho de línea de aproximadamente 100 nm hasta aproximadamente 500 nm.
- 5 58. El método de acuerdo con 56, en el que el patrón es un polímero orgánico sintético que comprende una cadena principal polimérica conjugada.
59. Un método nanolitográfico que consiste esencialmente en:
- 10 transportar litográficamente un compuesto de modelamiento desde una punta hasta una superficie de sustrato para formar un patrón sobre la superficie del sustrato, en el que el compuesto de modelamiento es un compuesto polimérico sintético cargado con una primera carga electrostática y la superficie del sustrato comprende grupos funcionales que proveen una segunda carga electrostática que es opuesta a la primera carga electrostática, en el que el patrón tiene una resolución de alrededor de 500 nm o menos.
60. Un sustrato nanolitográficamente modelado que comprende:
- un sustrato con una superficie del sustrato, y
- 15 al menos un patrón de nanoestructura en la superficie del sustrato que comprende un compuesto de modelamiento, en el que el compuesto de modelamiento tiene un esqueleto polimérico cargado con una primera carga electrostática,
- en el que la superficie del sustrato comprende grupos funcionales que proporcionan una segunda carga electrostática que es opuesta a la primera carga electrostática.
- 20 61. El sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 60, en el que la primera carga estática electrostática de la estructura polimérica es una carga positiva y la segunda carga electrostática de los grupos funcionales de la superficie del sustrato es una carga negativa.
62. El sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 60, en el que la primera carga electrostática estática de la estructura polimérica es una carga negativa y la segunda carga electrostática de los grupos funcionales de la superficie del sustrato es una carga positiva.
- 25 63. El sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 60, en el que el patrón es al menos un punto.
64. El sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 60, en el que el patrón es al menos una línea.
65. El sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 60, en el que el patrón tiene una dimensión lateral de aproximadamente un micrómetro o menos.
- 30 66. El sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 60, en el que el patrón tiene una dimensión lateral de aproximadamente 500 nm o menos.
67. El sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 60, en el que el patrón tiene una dimensión lateral de aproximadamente 130 nm hasta aproximadamente 1,3 micras.
68. El sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 60, en el que el patrón tiene una dimensión lateral de aproximadamente 100 nm hasta aproximadamente 500 nm.
- 35 69. El sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 60, en el que el patrón tiene una altura de aproximadamente 1 nm hasta aproximadamente 5 nm.
70. El sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 60, en el que el sustrato comprende una base semiconductor y una capa superficial que proporciona los grupos funcionales.
- 40 71. El sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 60, en el que el sustrato comprende una base no eléctricamente conductora y una capa superficial que proporciona los grupos funcionales.
72. El sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 60, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero conductor.

73. Un sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 60, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero conductor dopado.
74. Un sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 60, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero conductor dopado soluble en agua.
- 5 75. Un sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 60, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero sintético.
76. Un sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 60, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero orgánico sintético.
- 10 77. Un sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 76, en el que el patrón es un punto o una línea que tienen un diámetro de punto o un ancho de línea, respectivamente, de aproximadamente un micrómetro o menos.
78. El sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 77, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero conductor.
79. El sustrato nanolitográficamente modelado de acuerdo con 78, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero orgánico sintético que comprende una cadena principal polimérica conjugada.
- 15 80. Un dispositivo electrónico, óptico o de detección que comprende:  
un sustrato con una superficie del sustrato, y  
al menos un patrón de nanoestructura sobre la superficie del sustrato que comprende un compuesto de modelamiento, en el que el compuesto de modelamiento tiene un esqueleto polimérico cargado con una primera carga electrostática,
- 20 en el que la superficie del sustrato comprende grupos funcionales que proporcionan una segunda carga electrostática que es opuesta a la primera carga electrostática.
81. El dispositivo electrónico, óptico, o de detección de acuerdo con 80, en el que la primera carga estática electrostática de la estructura polimérica es una carga positiva y la segunda carga electrostática de los grupos funcionales de la superficie del sustrato es una carga negativa.
- 25 82. El dispositivo electrónico, óptico, o de detección de acuerdo con 80, en el que la primera carga estática electrostática de la estructura polimérica es una carga negativa y la segunda carga electrostática de los grupos funcionales de la superficie del sustrato es una carga positiva.
83. El dispositivo electrónico, óptico, o de detección de acuerdo con 80, en el que el patrón es al menos un punto.
84. El dispositivo electrónico, óptico, o de detección de acuerdo con 80, en el que el patrón es al menos una línea.
- 30 85. El dispositivo electrónico, óptico, o de detección de acuerdo con 80, en el que el patrón tiene una dimensión lateral de aproximadamente un micrómetro o menos.
86. El dispositivo electrónico, óptico, o de detección de acuerdo con 80, en el que el patrón tiene una dimensión lateral de aproximadamente 500 nm o menos.
- 35 87. El dispositivo electrónico, óptico, o de detección de acuerdo con 80, en el que el patrón tiene una dimensión lateral de aproximadamente 130 nm hasta aproximadamente 1,3 micras.
88. El dispositivo electrónico, óptico, o de detección de acuerdo con 80, en el que el patrón tiene una dimensión lateral de aproximadamente 100 nm hasta aproximadamente 500 nm.
89. El dispositivo electrónico, óptico, o de detección de acuerdo con 80, en el que el patrón tiene una altura de aproximadamente 1 nm hasta aproximadamente 5 nm.
- 40 90. El dispositivo electrónico, óptico, o de detección de acuerdo con 80, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero conductor.

91. Un dispositivo electrónico, óptico, o de detección de acuerdo con 80, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero conductor dopado.
92. Un dispositivo electrónico, óptico, o de detección de acuerdo con 80, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero conductor dopado soluble en agua.
- 5 93. Un dispositivo electrónico, óptico, o de detección de acuerdo con 80, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero sintético.
94. Un dispositivo electrónico, óptico, o de detección de acuerdo con 93, en el que el patrón es un punto o una línea que tiene un diámetro de punto o un ancho de línea, respectivamente, de aproximadamente un micrómetro o menos.
- 10 95. El dispositivo electrónico, óptico, o de detección de acuerdo con 94, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero conductor.
96. El dispositivo electrónico, óptico, o de detección de acuerdo con 80, en el que el dispositivo es un transistor.
97. El dispositivo electrónico, óptico, o de detección de acuerdo con 80, en el que el dispositivo es un electrodo.
98. Un patrón sobre una superficie de sustrato preparado por medio del método de acuerdo con 1.
99. Un patrón sobre una superficie preparada por medio del método de acuerdo con 30.
- 15 Referencias:
- [1] A. P. Alivisatos, *Science* 1996, 271, 933.
- [2] R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, J. G. Zheng, *Science* 2001, 294, 1901.
- [3] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, *Science* 2001, 293, 1289.
- [4] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. A. Mirkin, *Science* 1999, 283, 661.
- 20 [5] S. Hong, J. Zhu, C. A. Mirkin, *Langmuir* 1999, 15, 7897.
- [6] S. Hong, C. A. Mirkin, *Science* 2000, 288, 1808.
- [7] B. L. Weeks, A. Noy, A. E. Miller, J. J. De Yoreo, *Phys. Rev. Lett.* 2002, 88, 255 505.
- [8] A. Ivanisevic, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 7887.
- [9] L. M. Demers, D. S. Ginger, S. J. Park, Z. Li, S. W. Chung, C. A. Mirkin, *Science* 2002, en prensa.
- 25 [10] L. M. Demers, S. J. Park, T. A. Taton, Z. Li, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 3071.
- [11] A. Ivanisevic, J. H. Im, K. B. Lee, S. J. Park, L. M. Demers, K. J. Watson, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 12424.
- [12] Y. Li, B. W. Maynor, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 2105.
- [13] B. W. Maynor, S. F. Filocamo, M. W. Grinstaff, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 522.
- 30 [14] A. Noy, A. E. Miller, J. E. Klare, B. L. Weeks, B. W. Woods, J. J. DeYoreo, *Nano Lett.* 2002, 109.
- [15] M. J. Loiacono, E. L. Granstrom, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 1679.
- [16] S. Holdcroft, *Adv. Mater.* 2001, 13, 1753.
- [17] H. He, J. Zhu, N. J. Tao, L. A. Nagahara, I. Amlani, R. Tsui, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 7730.
- [18] Y. Furukawa, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 15644.



[19] 1. Moriguchi, Y. Teraoka, S. Kagawa, J. H. Fendler, Chem. Mater. 1999, 11, 1603.

[20] J. H. Im, O. P. Kwon, J. H. Kim, S. H. Lee, Macromolecules 2000, 33, 9606.

[21] L. A. Chrisey, G. U. Lee, C. E. O'Ferrall, Nucleic Acids Research 1996, 24, 3031.

[22] J. Jang, S. Hong, G. C. Schatz, M. A. Ratner, J. Chem. Phys. 2001, 115, 2721.

5 [23] G. P. Kittlesen, H. S. White, M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 7389.

[24] T. Tatsuma, H. Matsui, E. Shouji, N. Oyama, J. Phys. Chem. 1996, 100, 14016.

[25] D. A. Weinberger, S. Hong, C. A. Mirkin, B. W. Wessel, T. G. Higgins, Adv. Mater. 2000, 12, 1600.

La invención se define en el grupo anexo de reivindicaciones 1 - 14.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de litografía que comprende:

transportar un compuesto de modelamiento desde una punta hasta una superficie de sustrato para formar un patrón en la superficie del sustrato, en el que el compuesto de modelamiento tiene un esqueleto polimérico cargado con una primera carga electrostática y la superficie del sustrato comprende grupos funcionales que proporcionan una segunda carga electrostática que es opuesta a la primera carga electrostática, y en donde el compuesto de modelamiento es un polímero conductor.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero conductor dopado.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de modelamiento es un polímero sintético.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la primera carga electrostática de la estructura polimérica es una carga positiva y la segunda carga electrostática de los grupos funcionales de la superficie del sustrato es una carga negativa.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la primera carga electrostática de la estructura polimérica es una carga negativa y la segunda carga electrostática de los grupos funcionales de la superficie del sustrato es una carga positiva.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la punta es una punta microscópica de una sonda de barrido.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la punta es una punta de un microscopio de fuerza atómica.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el patrón tiene una dimensión lateral de aproximadamente 500 nm o menos.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la punta y la superficie del sustrato no están eléctricamente polarizados por una fuente externa de voltaje durante el transporte.

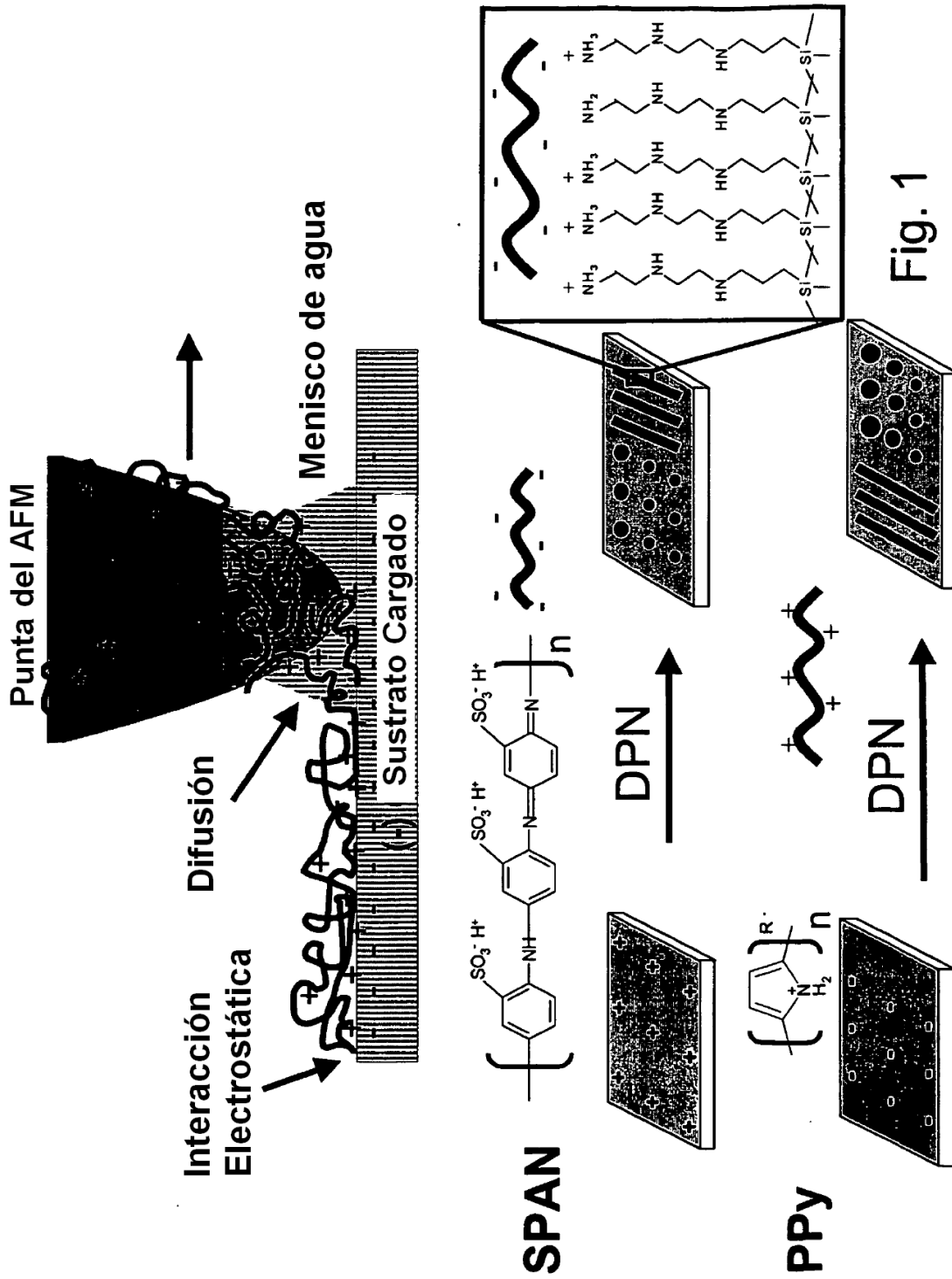
10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el método se relaciona con una impresión nanolitográfica y la punta es una punta nanoscópica.

11. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el patrón tiene una dimensión lateral de un micrón o menos.

12. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la punta es una punta nanoscópica no hueca y el compuesto de modelamiento está revestido sobre la punta antes de su transporte.

13. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la punta es una punta nanoscópica hueca y el compuesto de modelamiento es transportado a través de la punta hueca.

14. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de modelamiento se transporta en una composición de tinta que comprende agua.



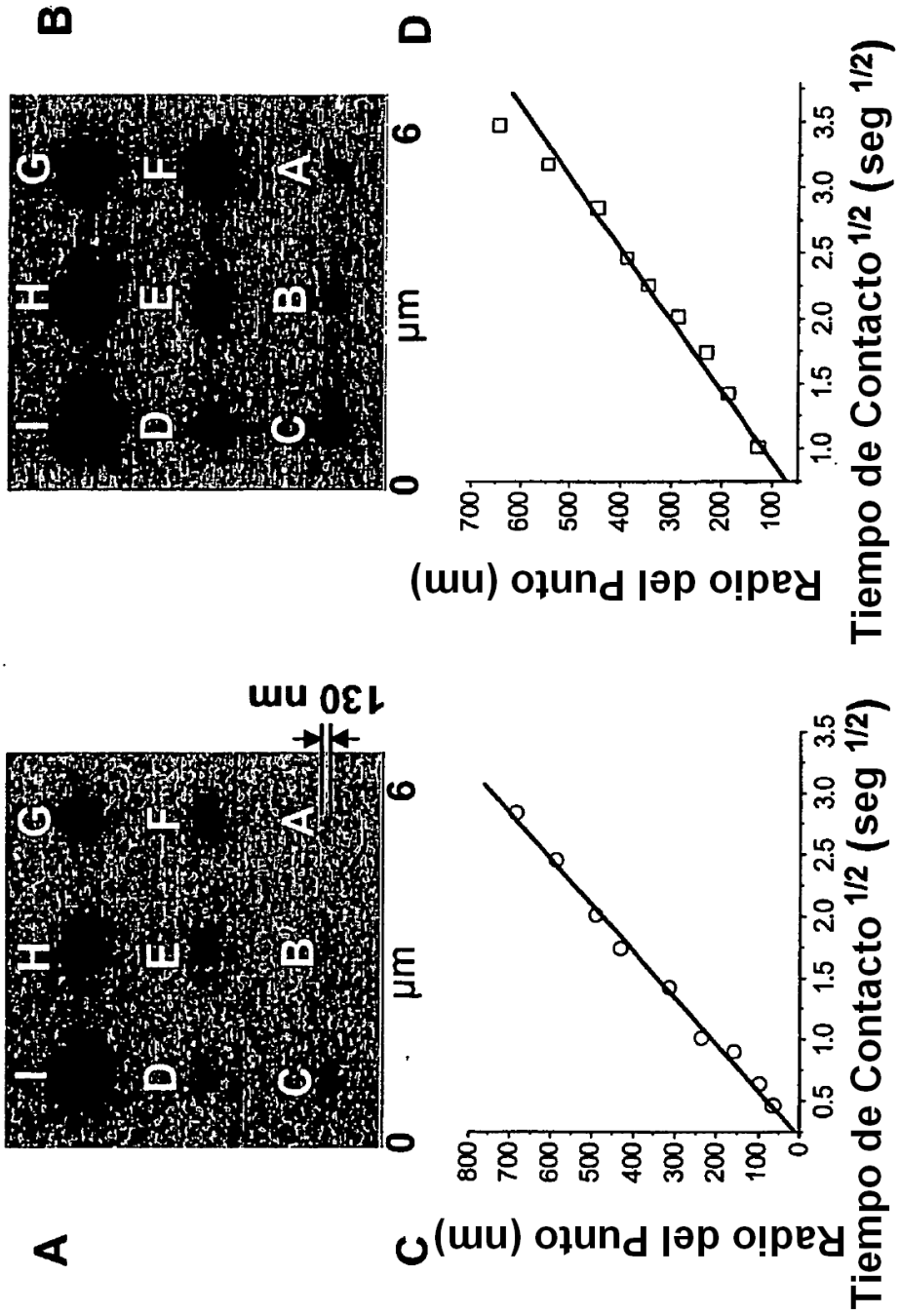


Fig. 2

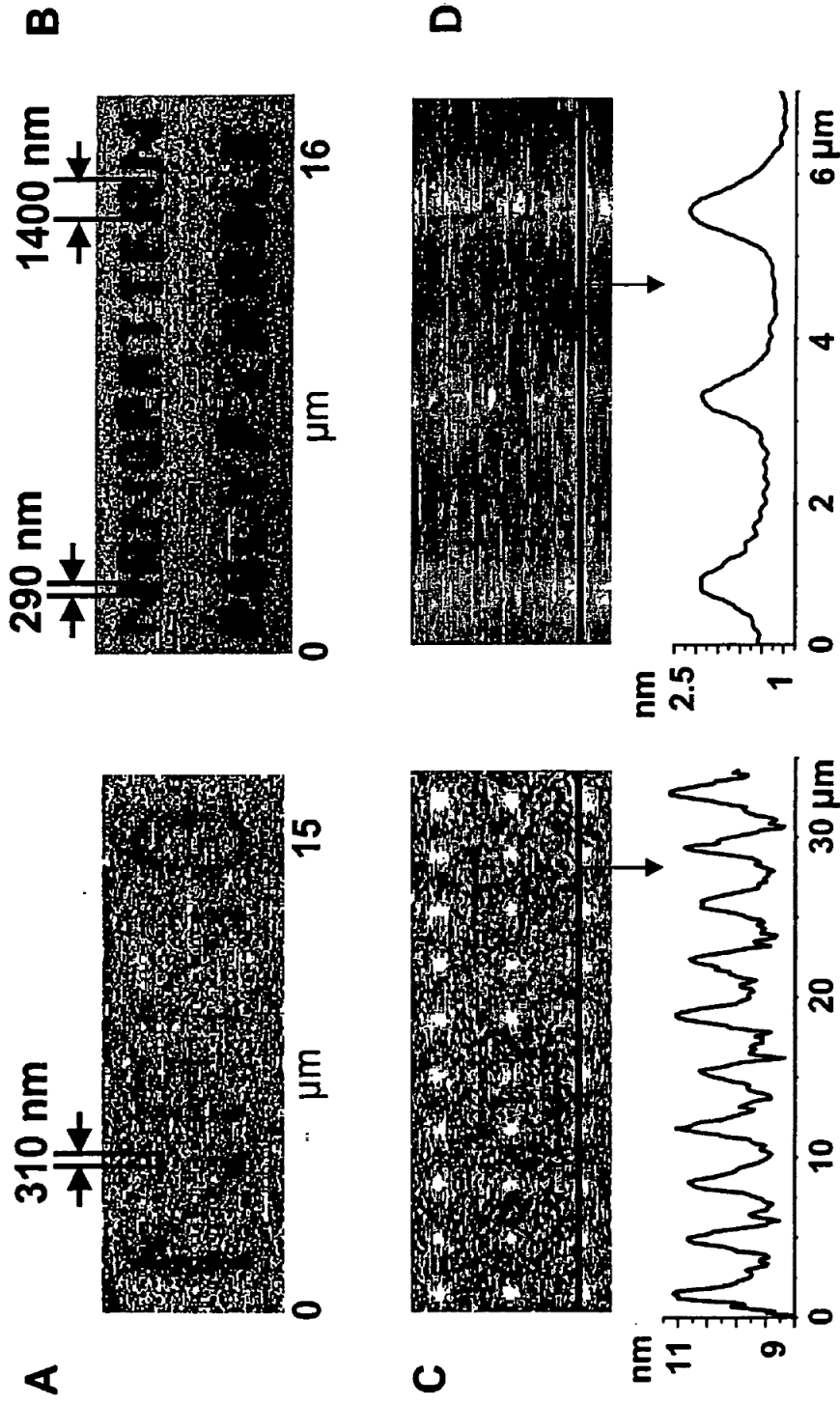


Fig. 3

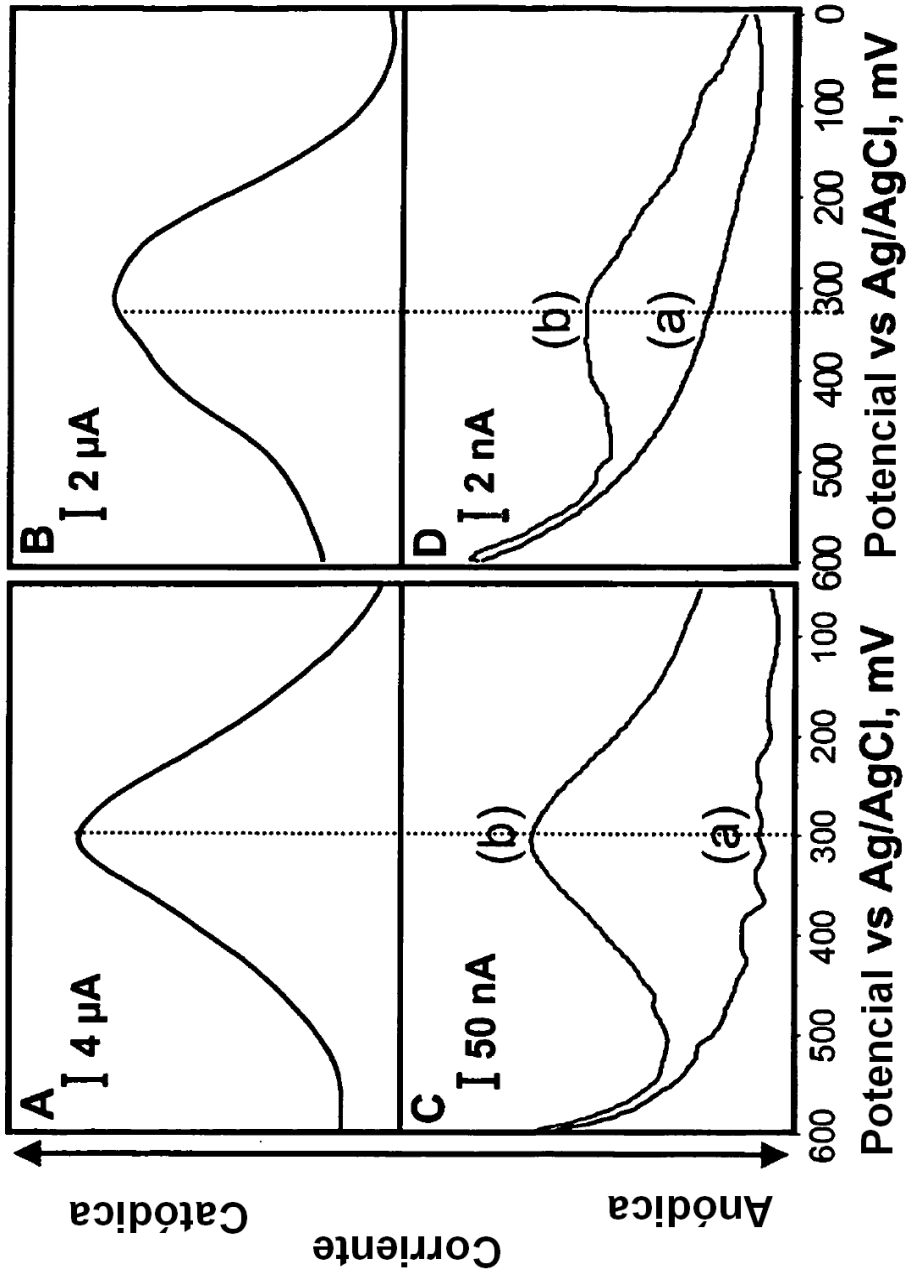


Fig. 4