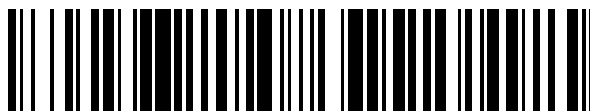


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 650**

51 Int. Cl.:

G03F 7/00 (2006.01)

B82Y 10/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.04.2009 PCT/US2009/041738**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2009 WO09132321**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2009 E 09735282 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2283395**

54 Título: **Litografía de Plumas de Polímero**

30 Prioridad:

01.05.2008 US 49679

27.06.2008 US 76199

25.04.2008 US 47910

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MIRKIN, CHAD, A.;
HUO, FENGWEI;
ZHENG, ZIJIAN y
ZHENG, GENGFENG

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 687 650 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 de Plumas de Polímero

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 Por la presente memoria se reivindica el beneficio, a tenor del 35 USC § 119(e), de la solicitud provisional de Estados Unidos número de serie 61/047,910, presentada el 25 de abril de 2008, la solicitud provisional de Estados Unidos número de serie 61/049,679, presentada el 1 de mayo de 2008, y la solicitud provisional de Estados Unidos número de serie 61/076,199, presentada el 27 de junio de 2008.

Declaración de interés gubernamental

10 La presente invención se realizó con el apoyo del gobierno de Estados Unidos bajo el número de concesión EEC-0647560 de la National Science Foundation (NSF-NSEC) y el número de concesión 5 U54 CA 119341 del National Cancer Institute (NCI-CCNE). El gobierno tiene ciertos derechos en esta invención.

Antecedentes

15 La litografía se usa en muchas áreas de la ciencia y tecnología moderna, incluyendo la producción de circuitos integrados, dispositivos de almacenamiento de información, pantallas de video, sistemas microelectromecánicos (MEMS), sensores miniaturizados, dispositivos microfluidicos, biochips, estructuras fotónicas de banda prohibida y elementos ópticos difractivos (1-6). En general, la litografía puede dividirse en dos categorías en base a la estrategia de dibujo: replicación en paralelo y escritura en serie. Los métodos de replicación en paralelo tales como fotolitografía (7), impresión por contacto (8-11) y nanolitografía de impresión (12) son útiles para un elevado rendimiento, patrones de grandes dimensiones. Sin embargo, la mayoría de estos métodos solo puede duplicar patrones, que están predefinidos por técnicas de escritura en serie y, así, no pueden usarse para generar de forma arbitraria diferentes patrones (es decir, una máscara conduce a un conjunto de estructuras). Por el contrario, los métodos de escritura en serie, incluyendo la litografía de haz de electrones (EBL), litografía de haz de iones, y los métodos basados en microscopía de sonda de barrido (SPM), (13-16), pueden crear patrones con alta resolución y registro, pero están limitados en el rendimiento (17, 18). De hecho, solo recientemente los investigadores han determinado modos de usar brazos en voladizo bidimensionales para Nanolitografía de Pluma Sumergida (DPN) para producir estructuras dibujadas realizadas en materiales basados en moléculas sobre áreas de centímetro cuadrado (19, 20).

20 La DPN usa un voladizo en un microscopio de fuerza atómica revestido de "tinta" (AFM) para liberar materiales blandos o duros a una superficie con alto registro y resolución por debajo de 50 nanómetros de una forma "constructiva" (3,16, 21-23). Cuando se combina con brazos en voladizos de alta densidad, la DPN es una herramienta versátil y potente para construir patrones basados en moléculas sobre áreas relativamente grandes con rendimiento moderado (1). Las limitaciones de la DPN son: 1) la incapacidad para trabajar fácil y rápidamente a través de las escalas de longitud micro y nanométrica en un único experimento (típicamente o las puntas afiladas están optimizadas para generar rasgos a escala nanométrica o las puntas romas se usan en un experimento sencillo para generar rasgos a escala micrométrica (24); y 2) la necesidad de brazos en voladizo bidimensionales costosas y frágiles para conseguir el dibujo en grandes áreas.

30 Hong *et al.* 2007 (J.M. HONG *et al.*, *J. Micromech. Microeng.* **18** (2008) 015003 (6pp)) da a conocer un "proceso de impresión con microcontacto versátil y flexible que usa un molde de PDMS (polidimetilsiloxano) con disposiciones bidimensionales de puntas piramidales. Hong *et al.* usa de este modo un único molde de PDMS para producir o bien patrones de puntos con diferentes tamaños de puntos o patrones de puntos con densidad variable de una forma "impresión por etapas" llevando a cabo varias etapas de impresión en una etapa de transición (véase Hong *et al.*, resumen). Sin embargo, Hong *et al.* no logra describir una disposición de puntas con un sustrato común o una disposición de puntas que tenga un soporte rígido, tal como una platina de vidrio, o un sustrato común de un polímero elastomérico. Hong *et al.* tampoco observa la importancia de tener el aparato que sea al menos traslúcido.

45 Choi *et al.* 2005 (Kyung M. Choi, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 21525-21531) describe diferentes elastómeros de silicona fotodibujables con propiedades mecánicas mejoradas (véase Choi *et al.* 2005, resumen). Choi *et al.* 2005 describen de forma específica la preparación de una nueva versión de materiales de molde de PDMS fotocurables más rígidos con propiedades mecánicas mejoradas que se argumenta para avanzar en litografía blanda a nanoescala y fotodibujabilidad elástica eléctrica (véase Choi *et al.* 2005, página 21530, columna derecha, 3º párrafo completo). Choi *et al.* 2005, sin embargo, no hablan sobre la provisión de una disposición de puntas que tenga un soporte rígido, tal como una platina de vidrio, o un sustrato común de polímero elastomérico. Choi *et al.* 2005 tampoco describen la importancia de tener el aparato que sea al menos traslúcido. De hecho, no existe estrategia sencilla que permita dibujar rápidamente rasgos basados en moléculas con tamaños que varían desde la escala nanométrica a milimétrica en una forma de escritura directa, con alto rendimiento y en paralelo. Así, existe una necesidad de métodos litográficos que puedan proporcionar una alta resolución, registro y rendimiento, compatibles con materiales blandos, y capacidades para dibujar a bajo coste.

Compendio

La presente descripción se refiere a métodos de impresión de signos sobre una superficie de un sustrato usando una disposición de plumas de polímero de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas. Más específicamente, se describe en el presente documento métodos de impresión de signos sobre una superficie de un sustrato usando una disposición de puntas que comprende un polímero compresible que comprende una pluralidad de puntas no dispuestas en voladizo, cada una con un radio de curvatura menor de aproximadamente 1 μm .

Así, en un aspecto, se proporciona en el presente documento un método de impresión de signos sobre una superficie de un sustrato que comprende (1) revestir una disposición de puntas con una composición para dibujar, comprendiendo la disposición de puntas un polímero elastomérico compresible que tiene una pluralidad de puntas que tienen cada una un radio de curvatura menor de aproximadamente 1 μm , "y un sustrato común que comprende una capa elastomérica que comprende un polímero elastomérico compresible, la disposición de puntas y el sustrato común fijados sobre un soporte rígido y siendo la disposición de puntas, sustrato común y soporte rígido en conjuntos al menos traslúcidos" (2) poner en contacto la superficie del sustrato durante un primer período de tiempo de contacto y una primera presión de contacto con todas o sustancialmente todas las puntas revestidas de la disposición y depositar de este modo la composición para dibujar sobre la superficie del sustrato para formar signos sustancialmente uniformes que tienen un tamaño de puntos o anchura de línea de menos de 1 μm , y preferiblemente también una forma de rasgo sustancialmente uniforme. El revestimiento puede comprender adsorber o absorber la composición para dibujar sobre la disposición de puntas. El método puede comprender además desplazar solo una de las disposiciones de puntas o la superficie del sustrato, o desplazar ambas, la disposición de puntas y la superficie del sustrato y repetir la etapa de puesta en contacto durante un segundo período de tiempo de contacto y segunda presión de contacto. El primer y segundo períodos de tiempo de contacto y presiones pueden ser iguales o distintos. La presión de contacto puede controlarse monitorizando el elemento piezoeléctrico z de un escáner piezoeléctrico sobre el cual está montado el sustrato o disposición de puntas. El movimiento lateral entre la disposición de puntas y la superficie del sustrato puede controlarse (por ejemplo, variando el movimiento y/o limitando el movimiento) para formar signos que comprenden puntos, líneas (por ejemplo, rectas o curvas, formadas de puntos individuales o de forma continua), un patrón preseleccionado, o cualquier combinación de los mismos. Controlar la presión de contacto y/o el período de tiempo de contacto puede producir signos, por ejemplo, puntos, que tienen un tamaño controlable y reproducible. Los signos formados por los métodos descritos pueden tener un tamaño de rasgo mínimo (por ejemplo, tamaño de punto o anchura de línea) menor de un micrómetro, por ejemplo, 900 nm o menos, 800 nm o menos, 700 nm o menos, 600 nm o menos, 500 nm o menos, 400 nm o menos, 300 nm o menos, 200 nm o menos, 100 nm o menos, 100 nm o menos, o 80 nm o menos.

La memoria descriptiva también describe métodos para nivelar una disposición de puntas descrita en el presente documento con respecto a una superficie de un sustrato.

Un método incluye retroiluminar la disposición de puntas con luz incidente para provocar reflexión interna de la luz incidente desde las superficies internas de las puntas, llevar las puntas de la disposición de puntas y la superficie del sustrato juntas a lo largo de un eje z hasta un punto de contacto entre un subconjunto de las puntas con la superficie del sustrato, contacto indicado por una mayor intensidad de la luz reflejada desde el subconjunto de puntas en contacto con la superficie del sustrato, mientras que ausencia de cambio en la intensidad de la luz reflejada desde otras puntas indica puntas sin contacto, e inclinación de una o ambas de las disposiciones de puntas y la superficie del sustrato con respecto al otro en respuesta a diferencias de intensidad de la luz reflejada desde las superficies internas de las puntas, para conseguir el contacto entre la superficie del sustrato y las puntas sin contacto. La inclinación puede realizarse una o más veces y a lo largo de uno de los ejes x, y, y z, para nivelar la disposición de puntas con respecto a la superficie del sustrato. La luz reflejada puede observarse por transmisión de al menos una porción de la luz retroreflejada a través del material de la disposición en la dirección de la luz incidente, si el material de la disposición de puntas es al menos traslúcido. Preferiblemente, cualquier sustrato en el que se monta la disposición de puntas también será al menos traslúcido o transparente.

Otro método incluye retroiluminar la disposición de puntas con luz incidente para provocar reflexión interna de la luz incidente desde las superficies internas de las puntas, llevar las puntas de la disposición de puntas y la superficie del sustrato juntas a lo largo del eje z para provocar contacto entre las puntas de la disposición de puntas y la superficie del sustrato, mover adicionalmente una o ambas de la disposición de puntas y el sustrato hacia el otro a lo largo del eje z para comprimir un subconjunto de la puntas, de modo que la intensidad de la luz reflejada desde las puntas aumenta como función del grado de compresión de las puntas contra la superficie del sustrato, e inclinar una o ambas de la disposición de puntas y la superficie del sustrato con respecto a la otra en respuesta a diferencias en la intensidad de la luz reflejada desde las superficies internas de las puntas, para conseguir contacto sustancialmente uniforme entre la superficie del sustrato y las puntas. La inclinación puede llevarse a cabo una o más veces y a lo largo de uno cualquiera de los ejes x, y, y z para nivelar la disposición de puntas con respecto a la superficie del sustrato, por ejemplo, como se determina por intensidad uniforme de la luz reflejada desde las puntas. La luz reflejada puede observarse por transmisión de al menos una porción de la luz reflejada a través del material de la disposición de puntas en la dirección de la luz incidente, si el material de la disposición de puntas es al menos traslúcido. Preferiblemente cualquier sustrato sobre el que se monte la disposición de puntas también será al menos traslúcido o transparente.

Otro aspecto de la presente descripción proporciona una disposición de puntas de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas. La disposición de puntas puede comprender una pluralidad de puntas dispuestas en un patrón periódico regular. El radio de curvatura de las puntas puede ser menor de aproximadamente 0,5 μm , menor de aproximadamente 0,2 μm , o menor de aproximadamente 100 nm. Las puntas pueden ser de la misma forma y pueden ser piramidales. El polímero de la disposición de puntas puede tener un módulo de compresión de aproximadamente 10 MPa a aproximadamente 300 MPa. El polímero puede ser elástico bajo presiones de aproximadamente 10 MPa a aproximadamente 300 MPa. El polímero puede ser reticulado. El polímero puede comprender polidimetilsiloxano (PDMS). El PDMS puede ser copolímero de vinilmetilsiloxano-dimetilsiloxano terminado en trimetilsiloxi, un copolímero de metilhidrosilano-dimetilsiloxano, o una mezcla de los mismos. La disposición de puntas puede estar fijada a un sustrato común. El sustrato común puede comprender un soporte rígido, tal como vidrio. Alternativamente, el sustrato común puede estar adherido a un soporte rígido. El sustrato común puede comprender una capa elastomérica que puede comprender el mismo polímero que el de la disposición de puntas, o puede ser un polímero elastomérico diferente del de la disposición de puntas. La disposición de puntas, el sustrato común y/o el soporte rígido pueden ser al menos translúcidos, y pueden ser transparentes. En una forma de realización específica, la disposición de puntas, el sustrato común y el soporte rígido, cuando está presente, son cada uno al menos translúcido o transparente. La disposición de puntas y el sustrato común (por ejemplo, capa elastomérica) pueden tener una altura menor de aproximadamente 200 μm , preferiblemente menor de aproximadamente 150 μm , o más preferiblemente aproximadamente 100 μm .

La presente descripción también muestra un método de preparación de una disposición de puntas, como se describe en el presente documento. El método comprende formar una matriz que comprende una disposición de oquedades en un sustrato separado por zonas de contacto; llenar las oquedades y cubrir las zonas de contacto con una mezcla de prepolímero que comprende un prepolímero y opcionalmente un agente de reticulación; curar la mezcla de prepolímero para formar una estructura de polímero; y separar la estructura de polímero de la matriz. El método puede comprender adicionalmente formar las oquedades como oquedades piramidales formando las cavidades en el sustrato y grabar en húmedo anisotrópicamente el sustrato. El método comprende adicionalmente cubrir el sustrato relleno y revestido con una capa de vidrio plano antes de curar.

Breve descripción de los dibujos

Fig. 1. (A) Una ilustración esquemática de la configuración de Litografía de Plumas de Polímero. **(B)** Una fotografía de una disposición de 11 millones de plumas. **(C)** Imagen SEM de la disposición de plumas de polímero. El radio de curvatura promedio de las puntas es 70 ± 10 nm (inserción).

Fig. 2. (A) Imagen óptica de una sección de $480 \mu\text{m} \times 360 \mu\text{m}$ de una disposición de un millón de puntos de oro (6×6 en cada bloque) sobre un sustrato de silicio (usando una disposición de plumas con 28.000 puntas piramidales). **(B)** Tamaño de puntos MHA como función de la extensión del piezoelectrico z relativa. Los resultados se obtuvieron usando una disposición de plumas de polímero con 15.000 puntas piramidales a 25°C con una humedad relativa de 40%. **(C)** Imagen óptica de disposiciones de cuadrados de oro generados a diferentes extensiones del piezoelectrico z (usando una disposición de plumas con 28.000 puntas piramidales). **(D)** Una imagen al microscopio óptico de un circuito de oro multidimensional fabricado por Litografía de Plumas de Polímero. La inserción muestra una imagen aumentada del centro del circuito.

Fig. 3. (A) Imagen SEM de una región representativa de aproximadamente 15.000 duplicados miniaturizados del logotipo de los Juegos Olímpicos de Beijing 2008. **(B)** Una imagen óptica ampliada de una réplica representativa. La inserción muestra una imagen SEM ampliada de la letra "e".

Fig. 4. Imágenes SEM de una disposición de plumas de polímero **(A)** con y **(B)** sin soporte de vidrio. La disposición de plumas de polímero con un soporte de vidrio es uniforme a través de toda el área, mientras que la que no tiene soporte de vidrio es ondulada.

Fig. 5. (A) Una fotografía de un patrón de oro grabado en una oblea de Si de cuatro pulgadas fabricada por Litografía de Plumas de Polímero usando la disposición de 11 millones de plumas mostrada en la Fig. 1B. El área dibujada por la disposición de plumas está resaltada con una línea discontinua blanca. En el centro de la disposición de plumas, más del 99% de las plumas libera de forma uniforme la tinta MHA al sustrato durante el proceso de Litografía de Plumas de Polímero y forma estructuras bien definidas. Sobre la periferia de la disposición se produce actividad reducida, debido a un mal contacto entre las plumas en el área periférica de la disposición y el sustrato de Si. Esto se produce por limitaciones del soporte de muestra del actual instrumento. **(B)** Imagen al microscopio óptico de patrones de oro en **(A)** realizados por Litografía de Plumas de Polímero. La inserción es una imagen ampliada. La imagen muestra que en este experimento cada estructura deseada se forma.

Fig. 6. Tamaño de puntos de MHA como función del tiempo de contacto punta-sustrato. El tamaño de punto aumenta al aumentar el tiempo de contacto punta-sustrato a contacto constante (presión) (contacto inicial). Los resultados se obtuvieron usando una disposición de plumas de polímero con 15.000 puntas piramidales a una temperatura de 23°C y humedad relativa de 50% (círculos) y 90% (cuadrados).

Fig. 7. Imagen de microscopía de fluorescencia de disposiciones de anticuerpo contra IgG de ratón fabricado por

Litografía de Plumas de Polímero.

Fig. 8. Una ilustración esquemática de la configuración de la disposición de puntas, escáner piezoeléctrico y superficie de sustrato, en relación con una fuente de luz, usada para nivelar la disposición de puntas con respecto a la superficie del sustrato.

5 Descripción detallada

La Litografía de Plumas de Polímero es un método de escritura directa que libera colecciones de moléculas en un modo de impresión positivo. Al contrario que con las litografías DPN y otras basadas en SPM, que típicamente usan voladizos basados en silicón dura, la Litografía de Plumas de Polímero utiliza puntas elastoméricas sin voladizos (25, 26) como herramienta de liberación de tinta. La puntas están realizadas preferiblemente en polidimetilsiloxano, PDMS. Una disposición de plumas de polímero preferida (Fig. 1) contiene miles de puntas, preferiblemente con una forma piramidal, que pueden estar realizadas con una matriz preparada por fotolitografía convencional y posterior grabado químico en húmedo (Fig. 1A). Las puntas están preferiblemente conectadas por un sustrato común que incluye una delgada capa de respaldo de polímero (de 50-100 μm de grosor) que preferiblemente está adherida a un soporte rígido (por ejemplo, un vidrio, silicio, cuarzo, cerámica, polímero, o cualquiera otra combinación de los mismos), por ejemplo, antes de o mediante el curado del polímero. El soporte rígido es preferiblemente muy rígido y tiene una superficie altamente plana sobre la cual montar la disposición (por ejemplo, vidrio de sílice, cuarzo y similares). El soporte rígido y la capa de respaldo delgada mejoran de forma significativa la uniformidad de la disposición de plumas de polímero sobre grandes áreas, tales como superficie de oblea de tres pulgadas (Fig. 1B, 4) y hacen posible la nivelación y el uso controlado y uniforme de la disposición. Cuando las puntas afiladas de las plumas de polímero se ponen en contacto con un sustrato, se libera una tinta en los puntos de contacto (Fig. 1A).

La cantidad de luz reflejada desde las superficies internas de las puntas aumenta de forma significativa cuando las puntas hacen contacto con el sustrato. Por tanto, una disposición de plumas de polímero elastómero traslúcida o transparente permite determinar visualmente cuando todas las puntas están en contacto con un sustrato subyacente, lo que permite abordar la difícil tarea en caso contrario de nivelar la disposición de puntas de una forma experimentalmente directa. Así, preferiblemente uno o más de las puntas de la disposición, capa de respaldo y soporte rígido son al menos traslúcidos y preferiblemente transparentes.

Se llevaron a cabo experimentos de Litografía de Plumas de Polímero con un sistema Nscriptor™ (Nanolnk Inc., IL) equipado con un escáner en lazo cerrado de 90 μm y software comercial de litografía (DPNWrite™, DPN System-2, Nanolnk Inc., IL). Dependiendo del uso deseado, el paso de una disposición de plumas se ajusta deliberadamente entre 20 μm y 1 mm, que corresponde a densidades de pluma de 250.000/cm² y 100/cm², respectivamente. Para preparar rasgos más grandes se requieren mayores disposiciones de paso (escala micrométrica o milimétrica) pero también pueden usarse para preparar rasgos a escala nanométrica. Todas las plumas fueron notablemente uniformes en tamaño y forma, con un radio de punta promedio de 70 \pm 10 nm (Fig. 1C). En principio, este valor podría reducirse sustancialmente con matrices de mayor calidad y elastómeros más rígidos. Para los siguientes ejemplos, la disposición de puntas usada contenía 15.000 o 28.000 plumas piramidales, pero también pueden usarse disposiciones con hasta aproximadamente 11.000.000 de plumas para dibujar estructuras (Fig. 5).

En un experimento típico, una disposición de plumas (tamaño de 1 cm²) se entintó sumergiéndola en una solución saturada de ácido 16-mercaptohexanodecanoico (MHA) en etanol durante cinco minutos seguido por aclarado con etanol. La disposición de plumas entintada se usó para generar patrones de puntos de MHA de 1 μm de diámetro sobre un sustrato de oro policristalino térmicamente evaporado (Au 25 nm con una capa de adhesión de Ti de 5 nm revestida sobre Si) poniéndola en contacto con la superficie de oro durante 0,1 s. Este proceso de poner en contacto el sustrato de oro se repitió 35 veces para generar una disposición 6 \times 6 de puntos de MHA (menos de un 10% de desviación en el diámetro de rasgo). El oro expuesto sobre este sustrato dibujado de MHA se grabó químicamente a continuación (tiourea 20 mM, nitrato de hierro 30 mM, ácido clorhídrico 20 mM y octanol 2 mM en agua) para proporcionar estructuras en relieve que tienen aproximadamente una altura de 25 nm y fácilmente visualizables por microscopía óptica (Fig. 2A).

Una característica definitoria de la Litografía de Plumas de Polímero, al contrario de la DPN y la mayoría de las estrategias de impresión por contacto que típicamente se ven como independientes de la presión o de la fuerza (21), es que esta presenta tanto transporte de tinta dependiente del tiempo y de la presión. Como con la DPN, los rasgos realizados por Litografía de Plumas de Polímero presentan un tamaño que es linealmente dependiente de la raíz cuadrada del tiempo de contacto punta-sustrato (Fig. 6) (27, 28). Esta propiedad de la Litografía de Plumas de Polímero, que es un resultado de las características de difusión de la tinta y el pequeño tamaño de las puntas de liberación, permite dibujar rasgos submicrométricos con alta precisión y reproducibilidad (variación de tamaño de rasgo menor de 10% bajo las mismas condiciones experimentales). La dependencia de la presión de la Litografía de Plumas de Polímero deriva de la naturaleza compresible de la disposición en pirámide de elastómero. De hecho, las puntas microscópicas, preferiblemente piramidales pueden realizarse para deformarse con grados sucesivamente crecientes de presión aplicada, lo que puede controlarse simplemente extendiendo el piezoeléctrico en la dirección vertical (piezoeléctrico en dirección Z). Aunque tal deformación ha sido considerada como un importante inconveniente en la impresión por contacto (puede dar como resultado el colapso del "tejado" y limitar la resolución de tamaño de los rasgos), con la Litografía de Plumas de Polímero, puede usarse la deformación controlada como

una variable ajustable, permitiendo controlar el área de contacto punta-sustrato y el tamaño de rasgos resultante. En el intervalo de presión permitido por la extensión del piezoeléctrico Z de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 μm , puede observarse una relación casi lineal entre la extensión del piezoeléctrico y el tamaño de rasgos a un tiempo de contacto fijo de 1 s (Fig. 2B). Curiosamente, en el punto de contacto inicial y hasta una extensión relativa de 0,5 μm , los tamaños de los puntos de MHA no difieren de forma significativa y son ambos aproximadamente 500 nm, indicando que la capa de elastómero de respaldo, que conecta todas las pirámides, se deforma antes de que lo hagan las puntas con forma de pirámide. Este tipo de amortiguación es fortuita y esencial para el nivelado debido a que proporciona una tolerancia adicional al poner todas las puntas en contacto con la superficie sin deformación de las puntas y cambiando significativamente el tamaño de rasgos deseado. Cuando el piezoeléctrico z se extiende 1 μm o más, las puntas presentan una deformación significativa y controlable (Fig. 2B).

Con la dependencia de la presión de la Litografía de Plumas de Polímero, no es necesario confiar en un proceso de difusión de tinta mediado por menisco que requiere tiempo para generar grandes rasgos. De hecho, se pueden generar ya sean rasgos de tamaño nanométrico o micrométrico en un único ciclo de impresión sencillamente ajustando el grado de deformación de las puntas. Como prueba de concepto, se fabricaron por Litografía de Plumas de Polímero disposiciones cuadradas de oro de 6x6, donde cada cuadrado en una fila estaba escrito con un ciclo de impresión a diferentes presiones punta-sustrato pero a un tiempo de contacto punta-sustrato constante de 1 s y seguidamente se grabaron químicamente en húmedo (Fig. 2C). Los cuadrados de oro más grandes y más pequeños son 4 μm y 600 nm en el borde, respectivamente. Obsérvese que este experimento no define el intervalo de tamaño de rasgos obtenible en un experimento de Litografía de Plumas de Polímero, sino que más bien, es una demostración de las múltiples escalas accesibles por Litografía de Plumas de Polímero a un tiempo de contacto punta-sustrato fijo (1 s en este caso).

La Litografía de Plumas de Polímero, a diferencia de la impresión por contacto convencional, permite el dibujo combinatorio de rasgos basados en moléculas y en estado sólido con un control dinámico sobre el tamaño del rasgo, separación y forma. Esto se lleva a cabo usando las puntas de polímero para formar un patrón de puntos de la estructura que se desea fabricar. Como prueba de concepto, se usó una disposición de plumas de polímero con 100 puntas piramidales separadas 1 mm para generar 100 duplicados de un circuito integrado de oro. La anchura de cada electrodo en el centro del circuito es 500 nm, mientras que la anchura de cada conector de electrodo que llega a estos electrodos de escala nanométrica es 10 μm , y el tamaño de la almohadilla de unión externa es 100 \times 100 μm^2 (Fig. 2D). Puesto que Nscriptor™ solo proporciona un escáner a 90 \times 90 μm^2 , los circuitos se dividieron en 35 subpatrones de 80 \times 80 μm^2 , que se unieron juntos moviendo manualmente el motor de paso respecto a las posiciones de los múltiples subpatrones. Para adaptarse tanto a preocupaciones de resolución como de rendimiento, se usaron diferentes extensiones del piezoeléctrico Z en diferentes posiciones del circuito, donde 0 (contacto inicial), 2, y 6 μm se usaron para los electrodos centrales, contactos de electrodo, y almohadilla de unión, respectivamente. Como resultado, la escritura de un área de 100 \times 100 μm^2 requiere solo 400 ciclos de impresión (menos de 0,5 s por cada ciclo), y el tiempo total requerido para generar 100 duplicados del circuito llevó aproximadamente 2 horas. El reentintado de la disposición de plumas no es necesario debido a que el polímero de PDMS se comporta como un depósito para la tinta durante todo el experimento (27, 28). Esta producción de rendimiento relativamente alto de patrones en multiescala sería difícil, si no imposible, realizar mediante EBL o DPN.

Apréciase que la naturaleza sin máscara de la Litografía de Plumas de Polímero permite hacer arbitrariamente muchos tipos de estructuras sin el inconveniente de diseñar una nueva matriz mediante un proceso en serie obstaculizado por el rendimiento. Además, la Litografía de Plumas de Polímero puede usarse con una resolución por debajo de 100 nm con las capacidades de registro de un escáner de lazo cerrado. Por ejemplo, la Litografía de Plumas de Polímero se usó para generar 15.000 réplicas del logotipo de los Juegos Olímpicos de Beijing 2008 sobre oro con MHA como tinta y el posterior grabado químico en húmedo (Fig. 3A). Cada logotipo se generó usando las capacidades multiescala de la Litografía de Plumas de Polímero a partir de un mapa de bits de 70 \times 60 μm^2 . Las letras y números, "Beijing 2008", se generaron a partir de ~20.000 puntos de 90 nm (contacto inicial), mientras que el dibujo y los anillos Olímpicos se realizaron a partir de ~4.000 puntos de 600 nm a presiones de contacto disposición-sustrato mayores (extensión del piezoeléctrico relativa = 1 μm). Estas estructuras se crearon manteniendo la disposición de plumas en cada marca durante 0,05 s y desplazando entre marcas a una velocidad de 60 $\mu\text{m/s}$. Una porción representativa de aproximadamente 15.000 réplicas (rendimiento > 99 %) generadas a través del sustrato de 1 cm^2 muestra su uniformidad (Fig. 3B). El tiempo total requerido para fabricar todas estas estructuras fue menor de 40 min.

Se ha desarrollado un nuevo método de litografía, denominada Litografía de Plumas de Polímero, usando disposiciones de plumas elastoméricas montadas sobre un dispositivo de rotulado, tal como un instrumento Nscriptor™, para generar rasgos a nano- y microescala de una forma constructiva. La técnica abarca muchos de los atributos de la DPN e impresión por contacto para proporcionar capacidades de dibujo que abarcan múltiples escalas de longitud con elevado rendimiento y bajo coste. Las novedosas propiedades de transporte de tinta dependientes del tiempo y la presión de las disposiciones de pirámides de plumas de polímero proporcionan variables importantes y adaptables que distinguen la Litografía de Plumas de Polímero de la mayoría de las técnicas nano- y microfabricación que se han desarrollado hasta ahora. Puesto que la Litografía de Plumas de Polímero es una técnica de escritura directa, también es útil para fabricar disposiciones de estructuras realizadas en materiales blandos, tales como proteínas (Fig. 7), lo que la hace útil también en las ciencias de la vida.

Disposición de puntas

- Los métodos de litografía descritos en el presente documento emplean una disposición de puntas formada de un material polimérico elastomérico. Las disposiciones de puntas no están en voladizo y comprenden puntas que pueden estar diseñadas para tener cualquier forma o separación entre ellas, según sea necesario. La forma de cada punta puede ser la misma o diferente de otras puntas de la disposición. Formas de puntas contempladas incluyen esferoide, semiesferoide, toroide, poliedro, cono, cilindro y pirámide (trigonal o cuadrada). Las puntas son afiladas, de modo que son adecuadas para formar patrones submicrométricos, por ejemplo, menores de aproximadamente 500 nm. El grado de afilado de la punta se mide por su radio de curvatura, y el radio de curvatura de las puntas descritas en el presente documento es inferior a 1 μm , y puede ser menor de aproximadamente 0,9 μm , menor de aproximadamente 0,8 μm , menor de aproximadamente 0,7 μm , menor de aproximadamente 0,6 μm , menor de aproximadamente 0,5 μm , menor de aproximadamente 0,4 μm , menor de aproximadamente 0,3 μm , menor de aproximadamente 0,2 μm , menor de aproximadamente 0,1 μm , menor de aproximadamente 90 nm, menor de aproximadamente 80 nm, menor de aproximadamente 70 nm, menor de aproximadamente 60 nm, o menor de aproximadamente 50 nm.
- La disposición de puntas puede formarse a partir de un molde realizado usando métodos de fotolitografía, que se usa entonces para diseñar la disposición de puntas usando un polímero como se describe en el presente documento. El molde puede diseñarse para que contenga tantas puntas dispuestas en cualquier forma deseada. Las puntas de la disposición de puntas pueden ser cualquier número deseado, y números de puntas contemplados incluyen aproximadamente 1.000 puntas a aproximadamente 15 millones de puntas, o más. El número de puntas de la disposición de puntas puede ser mayor de aproximadamente 1 millón, mayor de aproximadamente 2 millones, mayor de aproximadamente 3 millones, mayor de aproximadamente 4 millones, mayor de 5 millones de puntas, mayor de 6 millones, mayor de 7 millones, mayor de 8 millones, mayor de 9 millones, mayor de 10 millones, mayor de 11 millones, mayor de 12 millones, mayor de 13 millones, mayor de 14 millones o mayor de 15 millones de puntas.
- Las puntas de la disposición de puntas pueden estar diseñadas para tener cualquier grosor deseado, aunque típicamente el grosor de la disposición de puntas es aproximadamente 50 nm a aproximadamente 1 μm , aproximadamente 50 nm a aproximadamente 500 nm, aproximadamente 50 nm a aproximadamente 400 nm, aproximadamente 50 nm a aproximadamente 300 nm, aproximadamente 50 nm a aproximadamente 200 nm o aproximadamente 50 nm a aproximadamente 100 nm.
- Los polímeros pueden ser cualquier polímero que tenga una compresibilidad compatible con los métodos litográficos. Materiales poliméricos adecuados para su uso en la disposición de puntas pueden tener cadenas principales lineales o ramificadas, y pueden ser reticulados o no reticulados, dependiendo del polímero particular y el grado de compresibilidad deseado para la punta. Agentes de reticulación se refiere a monómeros multifuncionales capaces de formar dos o más enlaces covalentes entre moléculas de polímero. Ejemplos no limitantes de agentes de reticulación incluyen trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTMA), divinilbenceno, di-epóxidos, tri-epóxidos, tetra-epóxidos, di-vinil éteres, tri-vinil éteres, tetra-vinil éteres, y combinaciones de los mismos.
- Pueden usarse polímeros termoplásticos o termoestables, así como elastómeros reticulados. En general, los polímeros pueden ser porosos y/o amorfos. Están contemplados una diversidad de materiales poliméricos elastoméricos, incluyendo polímeros de clases generales de polímeros de silicona y polímeros epoxídicos. Pueden usarse polímeros que tienen baja temperatura de transición vítrea tales como, por ejemplo, por debajo de 25°C o más preferiblemente por debajo de -50°C. Pueden usarse diglicidil éteres de bisfenol A, además de compuestos basados en amina aromática, triazina y cadenas principales cicloalifáticas. Otro ejemplo incluye polímeros de Novolac. Otros polímeros elastoméricos contemplados incluyen metilclorosilanos, etilclorosilanos y fenilclorosilanos, polidimetilsiloxano (PDMS). Otros materiales incluyen polifenileno, poliestireno, polibutadieno, poliuretano, poliisopreno, caucho poliacrílico, caucho de fluorosilicona y fluoroelastómeros.
- Otros ejemplos de polímeros adecuados que pueden usarse para formar una punta pueden encontrarse en la patente de Estados Unidos n.º 5,776,748; patente de Estados Unidos n.º 6,596,346; y patente de Estados Unidos n.º 6,500,549, cada una de las cuales está incorporada en el presente documento por referencia en su totalidad. Otros polímeros adecuados incluyen los descritos por He *et al.*, *Langmuir* 2003, 19, 6982-6986; Donzel *et al.*, *Adv. Mater.* 2001, 13, 1164-1167; y Martin *et al.*, *Langmuir*, 1998, 14-15, 3791-3795. Polímeros hidrófobos tales como polidimetilsiloxano pueden modificarse bien química o físicamente mediante, por ejemplo, exposición a una solución de un oxidante fuerte o a un plasma de oxígeno.
- El polímero de la disposición de puntas tiene un módulo de compresión y dureza superficial adecuados para prevenir el colapso del polímero durante el entintado e impresión, aunque un módulo demasiado alto y demasiada dureza superficial pueden conducir a un material quebradizo que no puede adaptarse y conformarse a una superficie del sustrato durante la impresión. Como se describe en Schmid, *et al.*, *Macromolecules*, 33:3042 (2000), prepolímeros de vinilo e hidrosilano pueden modificarse para proporcionar polímeros de diferente módulo y dureza superficial. Así, en algunos casos, el polímero es una mezcla de prepolímeros de vinilo e hidrosilano, donde la relación en peso de prepolímero de vinilo a agente de reticulación de hidrosilano es aproximadamente 5:1 a aproximadamente 20:1, aproximadamente 7:1 a aproximadamente 15:1 o aproximadamente 8:1 a aproximadamente 12:1.

Los polímeros de la disposición de puntas tendrán preferiblemente una dureza superficial de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 3,5% de vidrio, como se mide por resistencia de una superficie a la penetración por una esfera dura con un diámetro de 1 mm, comparada con la resistencia de una superficie de vidrio (como se describe en Schmid, *et al.*, *Macromolecules*, 33:3042 (2000) en la página 3044). La dureza superficial puede ser aproximadamente 0,3% a aproximadamente 3,3%, aproximadamente 0,4% a aproximadamente 3,2%, aproximadamente 0,5% a aproximadamente 3,0% o aproximadamente 0,7% a aproximadamente 2,7%. Los polímeros de la disposición de puntas pueden tener un módulo de compresión de aproximadamente 10 MPa a aproximadamente 300 MPa. La disposición de puntas comprende preferiblemente un polímero compresible que cumple la ley de Hook bajo presiones de aproximadamente 10 MPa a aproximadamente 300 MPa. La relación lineal entre presión ejercida sobre la disposición de puntas y el tamaño de rasgo permite controlar los signos impresos usando los métodos y las disposiciones de puntas descritos (véase la Fig. 2B).

La disposición de puntas puede comprender un polímero que tiene propiedades de adsorción y/o absorción para la composición para dibujar, tal que la disposición de puntas actúa como su propio depósito de composición para dibujar. Por ejemplo, PDMS es conocido por adsorber tintas para dibujar, véase, por ejemplo, la publicación de patente de Estados Unidos 2004/228962, Zhang, *et al.*, *Nano Lett.* 4, 1649 (2004), y Wang *et al.*, *Langmuir* 19, 8951 (2003).

La disposición de puntas puede comprender una pluralidad de puntas fijadas a un sustrato común y formadas de un polímero como se describe en el presente documento. Las puntas pueden estar dispuestas al azar o en un patrón periódico regular (por ejemplo, en columnas y filas, en un patrón circular o similar). Las puntas pueden tener todas la misma forma o estar construidas para tener formas diferentes. El sustrato común puede comprender una capa elastomérica, que puede comprender el mismo polímero que forma las puntas de la disposición de puntas o puede comprender un polímero elastomérico que es diferente al de la disposición de puntas. La capa elastomérica puede tener un grosor de aproximadamente 50 μm a aproximadamente 100 μm . La disposición de puntas puede estar fijada o adherida a un soporte rígido (por ejemplo, vidrio, tal como una platina de vidrio). En diversos casos, el sustrato común, la disposición de puntas y/o el soporte rígido, si está presente, es traslúcido o transparente. En un caso específico, cada uno es traslúcido o transparente. El grosor de la combinación de la disposición de puntas y sustrato común, puede ser menor de aproximadamente 200 μm , preferiblemente menor de aproximadamente 150 μm o más preferiblemente aproximadamente 100 μm .

Composiciones para dibujar

Composiciones para dibujar adecuadas para su uso en los métodos descritos incluyen tanto composiciones homogéneas como heterogéneas, refiriéndose las últimas a una composición que tiene más de un componente. La composición para dibujar se reviste sobre la disposición de puntas. El término "revestimiento" tal como se usa en el presente documento, se refiere tanto a un revestimiento de la disposición de puntas así como a adsorción y absorción por la disposición de puntas de la composición para dibujar. Tras el revestimiento de la disposición de puntas con la composición para dibujar, la composición para dibujar puede dibujarse sobre una superficie de sustrato usando la disposición de puntas.

Las composiciones para dibujar pueden ser líquidas, sólidas, semisólidas y similares. Composiciones para dibujar adecuadas para su uso incluyen, aunque sin quedar limitadas a, soluciones moleculares, soluciones de polímero, pastas, geles, cremas, pegamentos, resinas, epóxidos, adhesivos, películas metálicas, materiales en forma de partículas, soldaduras, reactivos para grabado químico y combinaciones de las mismas.

Las composiciones para dibujar pueden incluir materiales tales como, aunque sin quedar limitados a los mismos, especies formadoras de monocapas, especies formadoras de películas delgadas, aceites, coloides, metales, complejos metálicos, óxidos metálicos, materiales cerámicos, especies orgánicas (por ejemplo, restos que comprenden un enlace carbono-carbono, tales como moléculas pequeñas, polímeros, precursores de polímeros, proteínas, anticuerpos y similares), polímeros (por ejemplo, tanto polímeros no biológicos como polímeros biológicos tales como ADN, ARN monocatenarios y bicatenarios y similares), precursores de polímeros, dendrímeros, nanopartículas y combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, uno o más componentes de una composición para dibujar incluyen un grupo funcional adecuado para asociarse con un sustrato, por ejemplo, formando un enlace químico, por una interacción iónica, por interacción de Van der Waals, por interacción electrostática, por magnetismo, por adhesión y combinaciones de los mismos.

En algunas formas de realización, la composición puede formularse para controlar su viscosidad. Parámetros que pueden controlar la viscosidad de la tinta incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, composición de disolvente, concentración de disolvente, composición de espesante, concentración de espesante, tamaño de partículas de un componente, el peso molecular de un componente polimérico, el grado de reticulación de un componente polimérico, el volumen libre (es decir, porosidad) de un componente, la capacidad de hinchamiento de un componente, interacciones iónicas entre componentes de la tinta (por ejemplo, interacciones disolvente-espesante) y combinaciones de los mismos.

En algunas formas de realización, la composición para dibujar comprende un aditivo, tal como un disolvente, un agente espesante, una especie iónica (por ejemplo, un catión, un anión, un ión híbrido, etc.) cuya concentración

puede seleccionarse para ajustar una o más de la viscosidad, la constante dieléctrica, la conductividad, la tonicidad, la densidad y similares.

Agentes espesantes adecuados incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, sales metálicas de derivados de carboxialquilcelulosa (por ejemplo, carboximetilcelulosa de sodio), derivados de alquilcelulosa (por ejemplo, metilcelulosa y etilcelulosa), derivados de alquilcelulosa parcialmente oxidada (por ejemplo, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa), almidones, geles de poliacrilamida, homopolímeros de poli-N-vinilpirrolidona, poli(alquil éteres), (por ejemplo, poli(óxido de etileno), polietilenglicol y poli(óxido de propileno), agar, agarosa, gomas xantanas, gelatina, dendrímeros, dióxido de silicio coloidal, lípidos (por ejemplo, grasas, aceites, esteroides, ceras, glicéridos de ácidos grasos, tales como ácido oleico, linoleico, linoléico y araquidónico, y bicapas de lípidos tales como fosocolina) y combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, un espesante está presente en una concentración de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 25%, aproximadamente 1% a aproximadamente 20% o aproximadamente 5% a aproximadamente 15% en peso de una composición para dibujar.

Los disolventes adecuados para una composición para dibujar incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, agua, alcoholes C1-C8 (por ejemplo, metanol, etanol, propanol y butanol), compuestos hidrocarbonados C6-C12 de cadena recta, ramificada y cíclicos (por ejemplo, hexano y ciclohexano), alquil cetonas C3-C10 (por ejemplo, acetona), ésteres C3-C10 (por ejemplo, acetato de etilo, alquil éteres C4-C10 y combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, un disolvente está presente en una concentración de aproximadamente 1% a aproximadamente 99%, aproximadamente 5% a aproximadamente 95%, aproximadamente 10% a aproximadamente 90%, aproximadamente 15% a aproximadamente 95%, aproximadamente 25% a aproximadamente 95%, aproximadamente 50% a aproximadamente 95% o aproximadamente 75% a aproximadamente 95% en peso de una composición para dibujar.

Composiciones para dibujar pueden comprender un reactivo para grabado químico. Tal como se usa en el presente documento, un "reactivo para grabado químico" se refiere a un componente que puede reaccionar con una superficie para eliminar una porción de la superficie. Así, un reactivo para grabado químico se usa para formar un rasgo sustractivo haciendo reaccionar con una superficie y formando al menos uno de un material volátil y/o soluble que puede eliminarse del sustrato o un residuo, partículas o fragmento que puede eliminarse del sustrato, por ejemplo, por un método de aclarado o limpieza. En algunas formas de realización, un agente de grabado químico está presente en una concentración de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 95%, aproximadamente 1% a aproximadamente 90%, aproximadamente 2% a aproximadamente 85%, aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% o aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso de una composición para dibujar.

Reactivos para grabado químico adecuados para su uso en los métodos descritos en el presente documento incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, un reactivo para grabado ácido, un reactivo para grabado básico, un reactivo a base de fluoruro, y combinaciones de los mismos. Reactivos para grabado ácidos adecuados para su uso con la presente invención incluyen, aunque sin quedar limitados a, ácido sulfúrico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido fluorosulfónico, ácido trifluoroacético, ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido carborano y combinaciones de los mismos. Reactivos para grabado básicos adecuados para su uso con la presente invención incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, hidróxido de tetraalquilamonio, amoniaco, etanolamina, etilendiamina y combinaciones de los mismos. Reactivos para grabado químico a base de fluoruro adecuados para su uso con la presente invención incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, fluoruro de amonio, fluoruro de litio, fluoruro de sodio, fluoruro de potasio, fluoruro de rubidio, fluoruro de cesio, fluoruro de francio, fluoruro de antimonio, fluoruro de calcio, tetrafluoroborato de amonio, tetrafluoroborato de potasio y combinaciones de los mismos.

En algunas formas de realización, la composición para dibujar incluye un componente reactivo. Tal como se usa en el presente documento, un "componente reactivo" se refiere a un compuesto o especie que tiene una interacción química con un sustrato. En algunas formas de realización, un componente reactivo en la tinta penetra o se difunde en el sustrato. En algunas formas de realización, un componente reactivo transforma, se une o promueve la unión a grupos funcionales expuestos sobre la superficie del sustrato. Componentes reactivos pueden incluir, aunque sin quedar limitados a los mismos, iones, radicales libres, metales, ácidos, bases, sales metálicas, reaccionantes orgánicos, y combinaciones de los mismos. Componentes reactivos incluyen adicionalmente, sin limitación, especies formadoras de monocapas tales como tioles, hidróxidos, aminas, silanoles, siloxanos y similares, y otras especies formadoras de monocapas conocidas por un experto con conocimientos medios en la técnica. El componente reactivo puede estar presente en una concentración de aproximadamente 0,001 % a aproximadamente 100%, aproximadamente 0,001% a aproximadamente 50%, aproximadamente 0,001% a aproximadamente 25%, aproximadamente 0,001% a aproximadamente 10%, aproximadamente 0,001% a aproximadamente 5%, aproximadamente 0,001% a aproximadamente 2%, aproximadamente 0,001% a aproximadamente 1%, aproximadamente 0,001% a aproximadamente 0,5%, aproximadamente 0,001% a aproximadamente 0,05%, aproximadamente 0,01% a aproximadamente 10%, aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5%, aproximadamente 0,01% a aproximadamente 2%, aproximadamente 0,01% a aproximadamente 1 %, aproximadamente 10% a aproximadamente 100%, aproximadamente 50% a aproximadamente 99%, aproximadamente 70% a aproximadamente 95%, aproximadamente 80% a aproximadamente 99%, aproximadamente 0,001%, aproximadamente 0,005%, aproximadamente 0,01%, aproximadamente 0,1%, aproximadamente 0,5%, aproximadamente 1%, aproximadamente 2% o aproximadamente 5% en peso de la

composición para dibujar.

La composición para dibujar puede comprender además un componente conductor y/o semiconductor. Tal como se usa en el presente documento, un "componente conductor" se refiere a un compuesto o especie que puede transferir o mover carga eléctrica. Componentes conductores y semiconductores incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, un metal, una nanopartícula, un polímero, una soldadura en pasta, una resina, y combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, un componente conductor está presente en una concentración de aproximadamente 1% a aproximadamente 100%, aproximadamente 1% a aproximadamente 10%, aproximadamente 5% a aproximadamente 100%, aproximadamente 25% a aproximadamente 100%, aproximadamente 50% a aproximadamente 100%, aproximadamente 75% a aproximadamente 99%, aproximadamente 2%, aproximadamente 5%, aproximadamente 90%, aproximadamente 95% en peso de la composición para dibujar.

Metales adecuados para su uso en una composición para dibujar incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, un metal de transición, aluminio, silicio, fósforo, galio, germanio, indio, estaño, antimonio, plomo, bismuto, aleaciones de los mismos y combinaciones de los mismos.

En algunas formas de realización, la composición para dibujar comprende un polímero semiconductor. Polímeros semiconductores adecuados para su uso con la presente invención incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, una polianilina, un poli(3,4-etilendioxifenilo)-poli(estirenosulfonato), un polipirrol, un polímero de arileno vinileno, un polifenilvinileno, un poliacetato, un politiofeno, un poliimidazol y combinaciones de los mismos.

La composición para dibujar puede incluir un componente aislante. Tal como se usa en el presente documento, un "componente aislante" se refiere a un compuesto o especie que es resistente al movimiento o transferencia de carga eléctrica. En algunas formas de realización, un componente aislante tiene una constante dieléctrica de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 8 aproximadamente 1,7 a aproximadamente 5, aproximadamente 1,8 a aproximadamente 4, aproximadamente 1,9 a aproximadamente 3, aproximadamente 2 a aproximadamente 2,7, aproximadamente 2,1 a aproximadamente 2,5, aproximadamente 8 a aproximadamente 90, aproximadamente 15 a aproximadamente 85, aproximadamente 20 a aproximadamente 80, aproximadamente 25 a aproximadamente 75 o aproximadamente 30 a aproximadamente 70. Componentes aislantes adecuados para su uso en los métodos descritos en el presente documento incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, un polímero, un óxido metálico, un carburo metálico, un nitruro metálico, precursores monoméricos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Polímeros adecuados incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, un polidimetilsiloxano, un silsesquioxano, un polietileno, un polipropileno, una poliimida y combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, por ejemplo, un componente aislante está presente en una concentración de aproximadamente 1% a aproximadamente 95%, aproximadamente 1% a aproximadamente 80%, aproximadamente 1% a aproximadamente 50%, aproximadamente 1% a aproximadamente 20%, aproximadamente 1% a aproximadamente 10%, aproximadamente 20% a aproximadamente 95%, aproximadamente 20% a aproximadamente 90%, aproximadamente 40% a aproximadamente 80%, aproximadamente 1%, aproximadamente 5%, aproximadamente 10%, aproximadamente 90% o aproximadamente 95% en peso de la composición para dibujar.

La composición para dibujar puede incluir un componente enmascarador. Tal como se usa en el presente documento, un "componente enmascarador" se refiere a un compuesto o especie que tras reaccionar forma un rasgo en la superficie resistente a especies capaces de reaccionar con la superficie circundante. Componentes enmascaradores para su uso con la presente invención incluyen materiales empleados habitualmente en métodos de fotolitografía tradicional como "resistentes" (por ejemplo, fotoresistentes, resistencia a compuestos químicos, monocapas autoensambladas, etc.). Componentes enmascaradores adecuados para su uso en los métodos descritos incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, un polímero tal como una polivinilpirrolidona, poli(epiclorhidrina-co-óxido de etileno), un poliestireno, un poli(estireno-co-butadieno), a poli(4-vinilpiridina-co-estireno), un poli(estireno-co-butadieno) terminado en amina, un poli(acrilonitrilo-co-butadieno), un copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno, un copolímero de bloque lineal de estireno-etileno-butileno, un poliestireno-bloque-poli(etileno-ran-butileno)-bloque-poliestireno, un poli(estireno-co-anhídrido maleico), un poliestireno-bloque-poli(etileno-ran-butileno)-bloque-poliestireno-injerto-anhídrido maleico, un poliestireno-bloque-poliisopreno-bloque-poliestireno, un poliestireno-bloque-poli(etileno-ran-butileno)-bloque-poliestireno, un polinorborno, un poli(acrilonitrilo-co-butadieno-co-ácido acrílico) terminado en dicarboxi, un poli(acrilonitrilo-co-butadieno) terminado en dicarboxi, un polietilenoimina, un poli(carbonato uretano), un poli(acrilonitrilo-co-butadieno-co-estireno), un poli(cloruro de vinilo), un poli(ácido acrílico), un poli(metacrilato de metilo), un poli(metacrilato de metilo-co-ácido metacrílico), un poliisopreno, un poli(tereftalato de 1,4-butileno), un polipropileno, un poli(alcohol vinílico), un poli(sulfuro de 1,4-fenileno), un polilimoneno, un poli(alcohol vinílico-co-etileno), un poli[N,N'-(1,3-fenileno)isofalamida], un poli(1,4-fenileno éter-éter-sulfona), un poli(óxido de etileno), un poli[tereftalato de butileno-co-poli(alquilenglicol) tereftalato], un poli(etilenglicol) diacrilato, un poli(4-vinilpiridina), un poli(DL-lactida), un poli(dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico-co-4,4'-oxidianilina/1,3-fenilendiamina), una agarosa, un homopolímero de poli(fluoruro de vinilideno), un copolímero de estireno butadieno, una resina fenólica, una resina de cetona, un 4,5-difluoro-2,2-bis(trifluorometil)-1,3-dioxano, una sal del mismo, y combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, un componente enmascarador está presente en una concentración de aproximadamente 1% un aproximadamente 10%, aproximadamente 1% un aproximadamente 5% o aproximadamente 2% en peso de la composición para dibujar.

La composición para dibujar puede incluir un componente conductor y un componente reactivo. Por ejemplo, un componente reactivo puede promover al menos una de: penetración de un componente conductor en una superficie, reacción entre el componente conductor y una superficie, adhesión entre un rasgo conductor y una superficie, promover el contacto eléctrico entre un rasgo conductor y una superficie, y combinaciones de los mismos. Rasgos de la superficie formados por reacción de esta composición para dibujar incluyen rasgos conductores seleccionados del grupo que consiste en: no penetración aditiva, penetración aditiva, penetración sustractiva, y rasgos de superficie de penetración conforme.

La composición para dibujar puede comprender un reactivo de grabado químico y un componente conductor, por ejemplo, adecuado para producir un rasgo de superficie sustractivo que tenga una inserción del rasgo conductor en el mismo.

La composición para dibujar puede comprender un componente aislante y un componente reactivo. Por ejemplo, un componente reactivo puede promover al menos una de: penetración de un componente aislante en una superficie, reacción entre el componente aislante y una superficie, adhesión entre un rasgo aislante y una superficie, promover el contacto eléctrico entre un rasgo aislante y una superficie, y combinaciones de los mismos. Rasgos de la superficie formados por reacción de esta composición para dibujar incluyen rasgos aislantes seleccionados del grupo que consiste en: no penetración aditiva, penetración aditiva, penetración sustractiva, y rasgos de superficie de penetración conforme.

La composición para dibujar puede comprender un agente de grabado químico y un componente aislante, por ejemplo, adecuado para producir un rasgo de superficie sustractivo que tenga una inserción del rasgo aislante en el mismo.

La composición para dibujar puede comprender un componente conductor y un componente enmascarador, por ejemplo, adecuado para producir rasgos de enmascaramiento eléctricamente conductores sobre una superficie.

Otros componentes contemplados de una composición para dibujar adecuados para su uso con los métodos descritos incluyen tioles, solución de 1,9-nonanoditiol, silano, silazanos, alquinos, cistamina, amino tioles protegidos por N-Fmoc, biomoléculas, ADN, proteínas, anticuerpos, colágeno, péptidos, biotina y nanotubos de carbono.

Para una descripción de los compuestos para dibujar y composiciones para dibujar, y su preparación y uso, véase Xia and Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 550-575 (1998) y referencias citadas en el mismo; Bishop *et al.*, *Curr. Opinion Colloid & Interface Sci.*, 1, 127-136 (1996); Calvert, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 11, 2155-2163 (1993); Ulman, *Chem. Rev.*, 96:1533 (1996) (alcanotioles sobre oro); Dubois *et al.*, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 43:437 (1992) (alcanotioles sobre oro); Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly* (*Academic, Boston*, 1991) (alcanotioles sobre oro); Whitesides, *Proceedings of the Robert A. Welch Foundation 39th Conference On Chemical Research Nanophase Chemistry*, Houston, Tex., páginas 109-121 (1995) (alcanotioles unidos a oro); Mucic *et al.* *Chem. Commun.* 555-557 (1996) (describe un método para unir 3' tiol ADN a superficies de oro); patente de Estados Unidos n.º 5,472,881 (unión de oligonucleótidos-fosforotiolatos a superficies de oro); Burwell, *Chemical Technology*, 4, 370-377 (1974) y Matteucci and Caruthers, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3185-3191 (1981) (unión de oligonucleótidos-alquilsiloxanos a superficies de sílice y vidrio); Grabar *et al.*, *Anal. Chem.*, 67, 735-743 (unión de aminoalquilsiloxanos y para la unión similar de mercantolalquilsiloxanos); Nuzzo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 2358 (1987) (disulfuros sobre oro); Allara and Nuzzo, *Langmuir*, 1, 45 (1985) (ácidos carboxílicos sobre aluminio); Allara and Tompkins, *J. Colloid Interface Sci.*, 49, 410-421 (1974) (ácidos carboxílicos sobre cobre); Iler, *The Chemistry Of Silica*, Capítulo 6, (Wiley 1979) (ácidos carboxílicos sobre sílice); Timmons and Zisman, *J. Phys. Chem.*, 69, 984-990 (1965) (ácidos carboxílicos sobre platino) Soriaga and Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 3937 (1982) (compuestos de anillo aromático sobre platino); Hubbard, *Acc. Chem. Res.*, 13, 177 (1980) (sulfolanos, sulfóxidos y otros disolventes funcionalizados sobre platino); Hickman *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 7271 (1989) (isonitrilos sobre platino); Maoz and Sagiv, *Langmuir*, 3, 1045 (1987) (silanos sobre sílice); Maoz and Sagiv, *Langmuir*, 3, 1034 (1987) (silanos sobre sílice); Wasserman *et al.*, *Langmuir*, 5, 1074 (1989) (silanos sobre sílice); Eltekova and Eltekov, *Langmuir*, 3,951 (1987) (ácidos carboxílicos aromáticos, aldehídos, alcoholes y grupos metoxi sobre dióxido de titanio y sílice); y Lec *et al.*, *J. Phys. Chem*, 92, 2597 (1988) (fosfatos rígidos sobre metales); Lo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 11295-11296 (1996) (unión de pirroles a superconductores); Chen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 6374-5 (1995) (unión de aminas y tioles a superconductores); Chen *et al.*, *Langmuir*, 12, 2622-2624 (1996) (unión de tioles a superconductores); McDevitt *et al.*, patente de Estados Unidos n.º 5,846,909 (unión de aminas y tioles a superconductores); Xu *et al.*, *Langmuir*, 14, 6505-6511 (1998) (unión de aminas a superconductores); Mirkin *et al.*, *Adv. Mater.* (Weinheim, Ger.), 9, 167-173 (1997) (unión de aminas a superconductores); Hovis *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 102, 6873-6879 (1998) (unión de olefinas y dienos a silicio); Hovis *et al.*, *Surf. Sci.*, 402-404, 1-7 (1998) (unión de olefinas y dienos a silicio); Hovis *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 101, 9581-9585 (1997) (unión de olefinas y dienos a silicio); Hamers *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 101, 1489-1492 (1997) (unión de olefinas y dienos a silicio); Hamers *et al.*, Patente de Estados Unidos n.º 5,908,692 (unión de olefinas y dienos a silicio); Ellison *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 103, 6243-6251 (1999) (unión de isotiocianatos a silicio); Ellison *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 102, 8510-8518 (1998) (unión de azoalcanos a silicio); Ohno *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.*, Sección. A, 295, 487-490 (1997) (unión de tioles a GaAs); Reuter *et al.*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 380, 119-24 (1995) (unión de tioles a GaAs); Bain, *Adv. Mater.* (Weinheim, Fed. Repub. Ger.), 4, 591-4 (1992) (unión de tioles a GaAs); Sheen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1514-15 (1992) (unión de tioles a GaAs); Nakagawa *et al.*,

5 *Jpn. J. Appl. Phys.*, Parte 1, 30, 3759-62 (1991) (unión de tioles a GaAs); Lunt *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 70, 7449-67 (1991) (unión de tioles a GaAs); Lunt *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, B, 9, 2333-6 (1991) (unión de tioles a GaAs); Yamamoto *et al.*, *Langmuir ACS ASAP*, número de publicación en la web la990467r (unión de tioles a InP); Gu *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 102, 9015-9028 (1998) (unión de tioles a InP); Menzel *et al.*, *Adv. Mater.* (Weinheim, Ger.), 11, 131-134 (1999) (unión de disulfuros a oro); Yonezawa *et al.*, *Chem. Mater.*, 11, 33-35 (1999) (unión de disulfuros a oro); Porter *et al.*, *Langmuir*, 14, 7378-7386 (1998) (unión de disulfuros a oro); Son *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 98, 8488-93 (1994) (unión de nitrilos a oro y plata); Steiner *et al.*, *Langmuir*, 8, 2771-7 (1992) (unión de nitrilos a oro y cobre); Solomun *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 95, 10041-9 (1991) (unión de nitrilos a oro); Solomun *et al.*, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 95, 95-8 (1991) (unión de nitrilos a oro); Henderson *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, 242, 115-24 (1996) (unión de isonitrilos a oro); Huc *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 103, 10489-10495 (1999) (unión de isonitrilos a oro); Hickman *et al.*, *Langmuir*, 8, 357-9 (1992) (unión de isonitrilos a platino); Steiner *et al.*, *Langmuir*, 8, 90-4 (1992) (unión de aminas y fosfinas a oro y unión de aminas a cobre); Mayya *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 101, 9790-9793 (1997) (unión de aminas a oro y plata); Chen *et al.*, *Langmuir*, 15, 1075-1082 (1999) (unión de carboxilatos a oro); Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 4350-4358 (1993) (unión de carboxilatos a cobre y plata); Laibinis *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1990-5 (1992) (unión de tioles a plata y cobre); Laibinis *et al.*, *Langmuir*, 7, 3167-73 (1991) (unión de tioles a plata); Fenter *et al.*, *Langmuir*, 7, 2013-16 (1991) (unión de tioles a plata); Chang *et al.*, *Am. Chem. Soc.*, 116, 6792-805 (1994) (unión de tioles a plata); Li *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 98, 11751-5 (1994) (unión de tioles a plata); Li *et al.*, Informe, 24 páginas (1994) (unión de tioles a plata); Tarlov *et al.*, Patente de Estados Unidos n.º 5,942,397 (unión de tioles a plata y cobre); Waldeck, *et al.*, solicitud PCT WO/99/48682 (unión de tioles a plata y cobre); Gui *et al.*, *Langmuir*, 7, 955-63 (1991) (unión de tioles a plata); Walczak *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2370-8 (1991) (unión de tioles a plata); Sangiorgi *et al.*, *Gazz. Chim. Ital.*, 111, 99-102 (1981) (unión de aminas a cobre); Magallon *et al.*, Book of Abstracts, 215th ACS National Meeting, Dallas, 29 marzo a 2 abril, 1998, COLL-048 (unión de aminas a cobre); Patil *et al.*, *Langmuir*, 14, 2707-2711 (1998) (unión de aminas a plata); Sastry *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 101, 4954-4958 (1997) (unión de aminas a plata); Bansal *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 102, 4058-4060 (1998) (unión de alquil litio a silicio); Bansal *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 102, 1067-1070 (1998) (unión de alquil litio a silicio); Chidsey, Book of Abstracts, 214th ACS National Meeting, Las Vegas, Nev., 7-11 septiembre, 1997, I&EC-027 (unión de alquil litio a silicio); Song, J. H., Thesis, University of California at San Diego (1998) (unión de alquil litio a dióxido de silicio); Meyer *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 4914-18 (1988) (unión de aminas a semiconductores); Brazdil *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 85, 1005-14 (1981) (unión de aminas a semiconductores); James *et al.*, *Langmuir*, 14, 741-744 (1998) (unión de proteínas y péptidos a vidrio); Bernard *et al.*, *Langmuir*, 14, 2225-2229 (1998) (unión de proteínas a vidrio, poliestireno, oro, plata y obleas de silicio); Pereira *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 10, 259 (2000) (unión de silazanos a SiO₂); Pereira *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 10, 259 (2000) (unión de silazanos a SiO₂); Dammel, *Diazonaphthoquinone Based Resists* (1ª ed., SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, Wash., 1993) (unión de silazanos a SiO₂); Anwander *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 104, 3532 (2000) (unión de silazanos a SiO₂); Slavov *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 104, 983 (2000) (unión de silazanos a SiO₂).

Sustratos sobre los que dibujar

40 Sustratos adecuados para su uso en los métodos descritos en el presente documento incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, metales, aleaciones, materiales compuestos, materiales cristalinos, materiales amorfos, conductores, semiconductores, compuestos ópticos, fibras, materiales inorgánicos, vidrios, materiales cerámicos (por ejemplo, óxidos metálicos, nitruros metálicos, siliciuros metálicos y combinaciones de los mismos), zeolitas, polímeros, plásticos, materiales orgánicos, minerales, biomateriales, tejido vivo, hueso, películas de los mismos, películas delgadas de los mismos, estratificados de los mismos, láminas metálicas de los mismos, materiales compuestos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Un sustrato puede comprender un semiconductor tal como, aunque sin quedar limitados a los mismos: silicio cristalino, silicio policristalino, silicio amorfo, silicio p-dopado, silicio n-dopado, óxido de silicio, silicio germanio, germanio, arseniuro de galio, arseniuro fosforo de galio, óxido de indio y estaño, y combinaciones de los mismos. Un sustrato puede comprender un vidrio tal como, aunque sin quedar limitados a los mismos, vidrio de sílice sin dopar (SiO₂), vidrio de sílice fluorado, vidrio de borosilicato, vidrio de borofosforosilicato, vidrio de organosilicato, vidrio de organosilicato poroso y combinaciones de los mismos. El sustrato puede ser un sustrato no plano, tal como carbón pirolítico, material compuesto de carbono-carbono reforzado, una resina fenólica de carbono, y similares, y combinaciones de los mismos. Un sustrato puede comprender un material cerámico tal como, aunque sin quedar limitados a los mismos, carburo de silicio, carburo de silicio hidrogenado, nitruro de silicio, carbonitruro de silicio, oxinitruro de silicio, oxicarburo de silicio, aislamientos de superficie reutilizables de alta temperatura, baldosas de aislamiento de material compuesto refractario fibroso, aislamientos fibrosos monopieza endurecidos, aislamientos de superficie reutilizables de baja temperatura, aislamientos de superficie reutilizables avanzados y combinaciones de los mismos. Un sustrato puede comprender un material flexible tal como, aunque sin quedar limitados a los mismos: un plástico, un metal, un material compuesto de los mismos, un estratificado de los mismos, una película delgada de los mismos, una lámina metálicas de los mismos, y combinaciones de los mismos.

60 Nivelación de la disposición de puntas y deposición de la composición para dibujar sobre la superficie del sustrato

Los métodos descritos proporcionan la facilidad para capacidades de creación de imágenes *in situ*, similares a los métodos de litografía basada en microscopio de sonda de barrido (por ejemplo litografía de pluma sumergida) así como la facilidad para dibujar un rasgo de una forma rápida, similar a la impresión por microcontacto. Los signos que

pueden dibujarse varían desde tamaño sub-100 nm a 1 mm o mayores, y pueden controlarse alterando el tiempo de contacto y/o la presión de contacto de la disposición de puntas. Al igual que en DPN, la cantidad de composición para dibujar (medida por el tamaño de los signos) depositada sobre una superficie del sustrato es proporcional al tiempo de contacto, específicamente una correlación de la raíz cuadrada con el tiempo de contacto, véase la Fig. 6.

5 A diferencia de DPN, la presión de contacto de la disposición de puntas puede usarse para modificar la cantidad de composición para dibujar que puede depositarse sobre la superficie del sustrato. La presión de contacto puede controlarse por el piezoeléctrico z de un escáner piezoeléctrico, véase la Fig. 2B. A mayor presión ejercida (o fuerza) sobre la disposición de puntas, mayor es el tamaño de los signos. Así, cualquier combinación de tiempo de contacto y fuerza/presión de contacto puede proporcionar un medio para la formación de un tamaño de signo de
10 aproximadamente 30 nm a aproximadamente 1 mm o mayor. La facilidad para preparar signos de tal amplio intervalo de tamaños y en una "escritura directa" o *in situ* en milisegundos hace el método de litografía descrito adaptable a una amplia variedad de aplicaciones de litografía, incluyendo electrónica (por ejemplo, dibujar circuitos) y biotecnología (por ejemplo, crear patrones diana para ensayos biológicos). La presión de contacto de la disposición de puntas puede ser aproximadamente 10 MPa a aproximadamente 300 MPa.

15 A presiones de contacto muy bajas, tal como presiones de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 g/cm² para los materiales preferidos descritos en el presente documento, el tamaño de rasgo de los signos resultantes es dependiente de la presión de contacto, que permite nivelar la disposición de puntas sobre la superficie del sustrato sin cambiar el tamaño de rasgo de los signos. Tales bajas presiones son obtenibles mediante extensiones de 0,5 μm o menores del piezoeléctrico z del escáner piezoeléctrico sobre el que está montada la disposición de puntas, y
20 pueden aplicarse presiones de aproximadamente 0,01 g/cm² a aproximadamente 0,1 g/cm² mediante extensiones del piezoeléctrico z menores de 0,5 μm. Este intervalo de presión "amortiguador" permite manipular la disposición de puntas, sustrato o ambos para hacer el contacto inicial entre puntas y superficie del sustrato sin comprimir las puntas, y luego usar el grado de compresión de las puntas (observado por cambios en la reflexión de la luz fuera de las superficies internas de las puntas) para alcanzar un grado uniforme de contacto entre puntas y superficie del
25 sustrato. Esta capacidad de nivelación es importante, puesto que un contacto no uniforme de las puntas de la disposición de puntas puede conducir a signos no uniformes. Dado el gran número de puntas de la disposición de puntas (por ejemplo, 11 millones en un ejemplo proporcionado aquí) y su pequeño tamaño, como cuestión práctica puede ser difícil o imposible saber definitivamente si todas las puntas están en contacto con la superficie. Por ejemplo, un defecto en una punta o la superficie del sustrato o una irregularidad en una superficie del sustrato,
30 puede dar lugar a que una única punta no haga contacto mientras que otras puntas están en contacto uniforme. Así, los métodos descritos proporcionan que al menos sustancialmente todas las puntas estén en contacto con la superficie del sustrato (por ejemplo, hasta un grado detectable). Por ejemplo, al menos 90%, al menos 95%, al menos 96%, al menos 97%, al menos 98% o al menos 99% de las puntas estará en contacto con la superficie del sustrato.

35 La nivelación de la disposición de puntas y superficie del sustrato una con respecto a otro está ayudada por el hecho de que con una agrupación ordenada de la disposición de puntas y sustrato común transparente o al menos traslúcida, puede observarse el cambio en la reflexión de luz que se dirige desde la parte superior de la disposición de puntas (es decir, detrás de la base de las puntas y sustrato común) a través de la superficie del sustrato. La intensidad de luz reflejada desde las puntas de la disposición de puntas aumenta tras el contacto con la superficie del sustrato (por ejemplo, las superficies internas de la disposición de puntas reflejan de forma diferente la luz tras el
40 contacto). Observando el cambio en la reflexión de luz de cada punta se puede ajustar la disposición de puntas y/o superficie del sustrato para efectuar el contacto de sustancialmente todas las puntas de la disposición de puntas con la superficie del sustrato. Así, la disposición de puntas y el sustrato común son traslúcidos o transparentes para permitir observar el cambio en la reflexión de luz de las puntas tras el contacto con la superficie del sustrato.
45 Igualmente, cualquier material de respaldo rígido sobre el que la disposición de puntas esté montada también es preferible que sea al menos transparente o traslúcido.

El tiempo de contacto para las puntas puede ser de aproximadamente 0,001 s a aproximadamente 60 s, dependiendo de la cantidad de composición para dibujar deseada en cualquier punto específico de una superficie del sustrato. La fuerza de contacto puede controlarse alterando el piezoeléctrico z del escáner piezoeléctrico o por
50 otros medios que permitan la aplicación controlada de fuerza sobre la disposición de puntas.

La superficie del sustrato puede ponerse en contacto con una disposición de puntas una pluralidad de veces, donde la disposición de puntas, la superficie del sustrato o ambos se desplazan para permitir que las diferentes porciones de la superficie del sustrato estén en contacto. El tiempo y presión de cada etapa de contacto puede ser igual o distintos, dependiendo del patrón deseado. La forma de los signos o patrones no tiene limitación práctica, y puede
55 incluir puntos, líneas (por ejemplo, rectas o curvas, formadas de puntos individuales o de forma continua), un patrón preseleccionado o cualquier combinación de los mismos.

Los signos resultantes de los métodos descritos tienen un alto grado de similitud y, así son uniformes o sustancialmente uniformes en tamaño, y preferiblemente también en forma. El tamaño de los rasgos de los signos individuales (por ejemplo, un punto o anchura de línea) es muy uniforme, por ejemplo, dentro de una tolerancia de
60 aproximadamente 5% o aproximadamente 1% o aproximadamente 0,5%. La tolerancia puede ser aproximadamente 0,9%, aproximadamente 0,8%, aproximadamente 0,7%, aproximadamente 0,6%, aproximadamente 0,4%, aproximadamente 0,3%, aproximadamente 0,2% o aproximadamente 0,1%. La falta de uniformidad del tamaño y/o

forma de los rasgos puede conducir a rugosidad de los signos que puede ser no deseable para el dibujo a escala submicrométrica.

El tamaño de los rasgos puede ser aproximadamente 10 nm a aproximadamente 1 mm, aproximadamente 10 nm a aproximadamente 500 μm , aproximadamente 10 nm a aproximadamente 100 μm , aproximadamente 50 nm a aproximadamente 100 μm , aproximadamente 50 nm a aproximadamente 50 μm , aproximadamente 50 nm a aproximadamente 10 μm , aproximadamente 50 nm a aproximadamente 5 μm o aproximadamente 50 nm a aproximadamente 1 μm . El tamaño de los rasgos puede ser menor de 1 μm , menor de aproximadamente 900 nm, menor de aproximadamente 800 nm, menor de aproximadamente 700 nm, menor de aproximadamente 600 nm, menor de aproximadamente 500 nm, menor de aproximadamente 400 nm, menor de aproximadamente 300 nm, menor de aproximadamente 200 nm, menor de aproximadamente 100 nm o menor de aproximadamente 90 nm.

Ejemplos

Fabricación de matrices de disposiciones de plumas de polímero:

Se revistió fotoresistente Shipley1805 (MicroChem, Inc.) por centrifugación sobre sustrato de película delgada de oro (capa de adhesión de 10 nm de Cr con 100 nm de Au térmicamente evaporado sobre una oblea de Si<100> oxidado previamente limpiado. Se fabricaron disposiciones de cavidades cuadradas por fotolitografía usando una fotomáscara. Los patrones fotoresistentes se desarrollaron en una solución de revelado MF319 (MicroChem, Inc.), y luego se expusieron a plasma de O₂ durante 30 s (200 mTorr) para eliminar la capa orgánica residual. Seguidamente, los sustratos se colocaron en soluciones de grabado químico de oro (Tipo TFA, Transene) y cromo (Tipo 1020, Transene), respectivamente. Se requirió abundante aclarado con agua MiliQ después de cada etapa de grabado para limpiar la superficie. El elemento fotoresistente se lavó entonces con acetona para exponer el patrón de oro. El sustrato con el patrón de oro se colocó en una solución de grabado químico de KOH (30% de KOH en H₂O:IPA (4:1 v/v)) a 75°C durante ~25 min con agitación vigorosa. Las áreas no cubiertas de la oblea de Si se grabaron anisotrópicamente, dando lugar a la formación de oquedades con forma de pirámide. Las capas de Au y Cr restantes se eliminaron por grabado químico en húmedo. Finalmente, la matriz de pirámides se modificó con 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltriclorosilano (Gelest, Inc.) mediante silanización en fase gaseosa.

Fabricación de la disposición de plumas de polímero:

Se usó PDMS duro (*h*-PDMS) (1,2) para fabricar las disposiciones de plumas de polímero. El *h*-PDMS estaba compuesto de 3,4 g de prepolímero rico en compuesto de vinilo (VDT-731, Gelest) y 1,0 g de agente de reticulación rico en hidrosilano (HMS-301). La preparación de polímeros requirió típicamente la adición de 20 ppm de catalizador de paladio p/p a la fracción de vinilo (complejo de platinodiviniltetrametildisiloxano en xileno, SIP 6831,1 Gelest) y 0,1% p/p de modulador a la mezcla (2,4,6,8-tetrametiltetrametilciclotetrasiloxano, Fluka). La mezcla se agitó, se desgasificó y vertió sobre la parte superior de la matriz de la disposición de plumas de polímero. Se colocó entonces una platina de vidrio precalentada (WWR, Inc.) sobre la parte superior de la disposición de elastómero y se curó todo el conjunto a 70°C durante la noche. La disposición de plumas de polímero se separó cuidadosamente de la matriz de pirámides y luego se usó para experimentos de litografía. El procedimiento de preparar las disposiciones de plumas se muestra en la Figura 1A.

Dibujado de disposiciones de proteína por Litografía de Plumitas de Polímero:

Se generaron disposiciones de anticuerpo contra IgG de ratón conjugado con tetrametilrodamina 5-(y-6)-isotiocianato (TRITC) en una platina de vidrio Codelink™ (GE Healthcare) mediante Litografía de Plumitas de Polímero. En un experimento típico, la disposición de plumas de polímero se modificó con polietilenglicol silanizado (PEG-silano) para minimizar interacciones no específicas entre la proteína y la superficie de PDMS. Para efectuar la modificación de la superficie, se expuso brevemente la disposición de plumas de polímero a un plasma de oxígeno (30 s) para hacer la superficie hidrófila. A continuación, se sumergió en una solución acuosa 1 mM de PEG-silano (pH 2, PM 2000, Rapp Polimere, Alemania) durante 2 horas, se limpió con agua desionizada y luego se secó por soplado con N₂. A continuación, se revistió por centrifugación sobre la disposición de plumas de polímero modificada con PEG-silano (1.000 rpm, durante 2 minutos) una solución acuosa que consistía en 50 mg/ml de glicerol y 5 mg/ml de IgG conjugado con TRITC, y la disposición de plumas se usó para generar disposiciones de proteínas sobre platinas Codelink™. La disposición de plumas se niveló controlando la disposición de puntas en el soporte de la platina de vidrio. Cuando una punta hizo contacto con la superficie del sustrato, la cantidad de luz reflejada desde la punta aumenta de forma significativa, permitiendo un fácil control cuando todas o un número sustancial de las puntas estaban en contacto con la superficie del sustrato (por ejemplo, cuando la disposición de puntas estaba "nivelada"). El entorno del dibujo se mantuvo a 20°C y 70% de humedad relativa. Después del proceso de Litografía de Plumitas de Polímero, se incubó la platina Codelink™ en una cámara húmeda durante la noche, y se aclaró con dodecil sulfato de sodio al 0,02% para eliminar el material fisioadsorbido. La Fig. 7 muestra la imagen fluorescente de las disposiciones 3x3 de IgG generadas. Cada punto de IgG se realizó poniendo en contacto la disposición de puntas con el sustrato durante 3 segundos. El tamaño de cada punto de IgG fue $4 \pm 0,7 \mu\text{m}$.

Lo anterior describe y ejemplifica la invención, aunque no pretende limitar la invención definida por las siguientes reivindicaciones. Todos los métodos descritos y reivindicados en el presente documento pueden realizarse y

ejecutarse sin experimentación innecesaria a la vista de la presente descripción. Aunque los materiales y métodos de esta invención se han descrito en términos de formas de realización específicas, para un experto en la técnica será evidente que pueden aplicarse variaciones a los materiales y/o métodos y en las etapas o en la secuencia de etapas de los métodos descritos en el presente documento sin apartarse del concepto, espíritu y ámbito de la invención. Más específicamente, será evidente que determinados agentes que están tanto química como fisiológicamente relacionados pueden sustituir a los agentes descritos en el presente documento mientras que se obtendrían los mismos o similares resultados.

Todas las patentes, publicaciones y referencias citadas en el presente documento están incorporados al mismo en su totalidad como referencias. En caso de conflicto entre la presente descripción y las patentes, publicaciones y referencias incorporadas, predominará la presente descripción.

Referencias

1. C. A. Mirkin, *ACS Nano* **1**, 79 (2007).
2. K. Salaita, *et al.*, *Nat. Nanotech.* **2**, 145 (2007).
3. D. S. Ginger, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 30 (2004).
4. Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 551 (1998).
5. Y. Xia, G. M. Whitesides, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **28**, 153 (1998).
6. M. Qi *et al.*, *Nature* **429**, 538 (2004).
7. T. Ito, S. Okazaki, *Nature* **406**, 1027 (2000).
8. Y. L. Loo, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7654 (2002).
9. Z. Zheng, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7730 (2006).
10. A. Kumar, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2002 (1993).
11. M. N. Yousaf, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **98**, 5992 (2001).
12. S. Y. Chou, *et al.*, *Science* **272**, 85 (1996).
13. S. Xu, *et al.*, *Langmuir* **15**, 7244 (1999).
14. M. Geissler, Y. Xia, *Adv. Mater.* **16**, 1249 (2004).
15. B. D. Gates *et al.*, *Chem. Rev.* **105**, 1171 (2005).
16. R. D. Piner, *et al.*, *Science* **283**, 661 (1999).
17. S. Kramer, *et al.*, *Chem. Rev.* **103**, 4367 (2003).
18. R. Maoz, *et al.*, *Adv. Mater.* **11**, 55 (1999).
19. S. Lenhart, *et al.*, *Small* **3**, 71 (2007).
20. K. Salaita *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7220 (2006).
21. S. Hong, C. A. Mirkin, *Science* **288**, 1808 (2000).
22. L. M. Demers *et al.*, *Science* **296**, 1836 (2002).
23. K.-B. Lee, *et al.*, *Science* **295**, 1702 (2002).
24. Por ejemplo, la fabricación DPN de rasgos de MHA de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ sobre un sustrato de oro con un voladizo convencional de Si_3N_4 (radio de curvatura = 20-60 nm) lleva aproximadamente 30 minutos.
25. E. Delamarche *et al.*, *Langmuir* **19**, 8749 (2003).
26. T. W. Odom, *et al.*, *Langmuir* **18**, 5314 (2002).
27. H. Zhang, *et al.*, *Nano Lett.* **4**, 1649 (2004).
28. X. Wang *et al.*, *Langmuir* **19**, 8951 (2003).

REIVINDICACIONES

1. Un método para la impresión a escala submicrométrica de signos sobre una superficie de un sustrato, que comprende:
 - 5 revestir una disposición de puntas con una composición para dibujar, comprendiendo la disposición de puntas un polímero elastomérico compresible que comprende una pluralidad de puntas que no están en voladizo que tienen cada una un radio de curvatura menor de aproximadamente 1 μm , y un sustrato común que comprende una capa elastomérica que comprende un polímero elastomérico compresible, estando la disposición de puntas y el sustrato común fijados sobre un soporte rígido y siendo la disposición de puntas, sustrato común y soporte rígido juntos al menos traslúcidos;
 - 10 poner en contacto la superficie del sustrato durante un primer período de tiempo de contacto y una primera presión de contacto con todas o sustancialmente todas las puntas revestidas de la disposición para depositar la composición para dibujar sobre la superficie del sustrato para formar signos sustancialmente uniformes con todas o sustancialmente todas las citadas puntas revestidas, teniendo los signos un tamaño de puntos o anchura de línea de menos de 1 μm .
 - 15 2. El método de la reivindicación 1, donde la disposición de puntas comprende una pluralidad de puntas dispuestas en un patrón periódico regular.
 3. El método de la reivindicación 1 o 2, donde cada punta tiene un radio de curvatura menor de aproximadamente 0,2 μm .
 - 20 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el polímero tiene un módulo de compresión de aproximadamente 10 MPa a aproximadamente 300 MPa.
 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde el polímero comprende polidimetilsiloxano (PDMS).
 6. El método de la reivindicación 5, donde el PDMS comprende un copolímero de vinilmetilsiloxano-dimetilsiloxano terminado en trimetilsiloxi, un copolímero a metilhidrosiloxano-dimetilsiloxano o una mezcla de los mismos.
 - 25 7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde cada punta de la disposición de puntas tiene la misma forma.
 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende además desplazar la disposición de puntas, la superficie del sustrato o ambos y repetir la etapa de contacto durante un segundo período de tiempo de contacto y una segunda presión de contacto.
 - 30 9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende limitar el movimiento lateral entre la disposición de puntas y el sustrato para formar signos que comprenden puntos.
 10. El método de la reivindicación 9, que comprende controlar el período de tiempo de contacto, la presión de contacto o ambos para formar los puntos con un diámetro en intervalo de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 500 μm .
 - 35 11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende controlar el movimiento lateral entre la disposición de puntas y la superficie del sustrato durante la puesta en contacto y/o entre uno o más conjuntos de etapas de puesta en contacto y deposición para formar signos que comprenden una o más líneas y un patrón preseleccionado.
 - 40 12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, que comprende seleccionar para la disposición de puntas un polímero compresible que cumple la ley de Hook bajo presiones de 10 MPa a 300 MPa.
 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, donde los signos tienen un tamaño de punto o anchura de línea, menores de 100 nm.
 14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 y 13, que comprende además nivelar las puntas de la disposición de puntas con respecto a la superficie del sustrato mediante
 - 45 retroiluminar la disposición de puntas con luz incidente para provocar reflexión interna de la luz incidente desde las superficies internas de las puntas;
 - llevar las puntas de la disposición de puntas y la superficie del sustrato juntas a lo largo del eje z hasta un punto de contacto entre un subconjunto de las puntas con la superficie del sustrato, contacto indicado por la intensidad incrementada de luz reflejada desde el subconjunto de puntas en contacto con la superficie del sustrato, mientras
 - 50 que no haya cambio en la intensidad de luz reflejada desde otras puntas indica puntas que no están en contacto; y

inclinarse una o ambas de la disposición de puntas y la superficie del sustrato con respecto a la otra en respuesta a diferencias en la intensidad de la luz reflejada desde las superficies internas de las puntas, para conseguir contacto sustancialmente uniforme entre la superficie del sustrato y las puntas que no están en contacto,

donde dicha inclinación se lleva a cabo una o varias veces a lo largo de los ejes x, y, y/o z.

- 5 15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 y 13, que comprende además nivelar las puntas de la disposición de puntas con respecto a la superficie del sustrato mediante

retroiluminar la disposición de puntas con luz incidente para provocar reflexión interna de la luz incidente desde las superficies internas de las puntas;

- 10 llevar las puntas de la disposición de puntas y la superficie del sustrato juntas a lo largo del eje z para provocar el contacto entre las puntas de la disposición de puntas y la superficie del sustrato; y

desplazar adicionalmente uno o ambos de la disposición de puntas y el sustrato hacia el otro a lo largo del eje z para comprimir un subconjunto de las puntas, de modo que la intensidad de la luz reflejada desde las puntas aumenta como una función del grado de compresión de las puntas contra la superficie del sustrato; y

- 15 inclinarse una o ambas de la disposición de puntas y la superficie del sustrato con respecto a la otra en respuesta a diferencias en la intensidad de la luz reflejada desde las superficies internas de las puntas, para conseguir un contacto sustancialmente uniforme entre la superficie del sustrato y las puntas,

donde dicha inclinación se lleva a cabo una o varias veces a lo largo de los ejes x, y, y/o z.

- 20 16. Una disposición de puntas que comprende una pluralidad de puntas que no están en voladizo de idéntica forma fijadas a un sustrato común, las puntas y el sustrato común formados de un polímero elastomérico, teniendo el polímero elastomérico de las puntas un módulo de compresión de aproximadamente 10 MPa a aproximadamente 300 MPa, y teniendo cada punta un radio de curvatura menor de aproximadamente 1 μm , caracterizada por que el sustrato común está fijado sobre un soporte rígido y la disposición de puntas, el sustrato común y el soporte rígido son al menos traslúcidos.

25

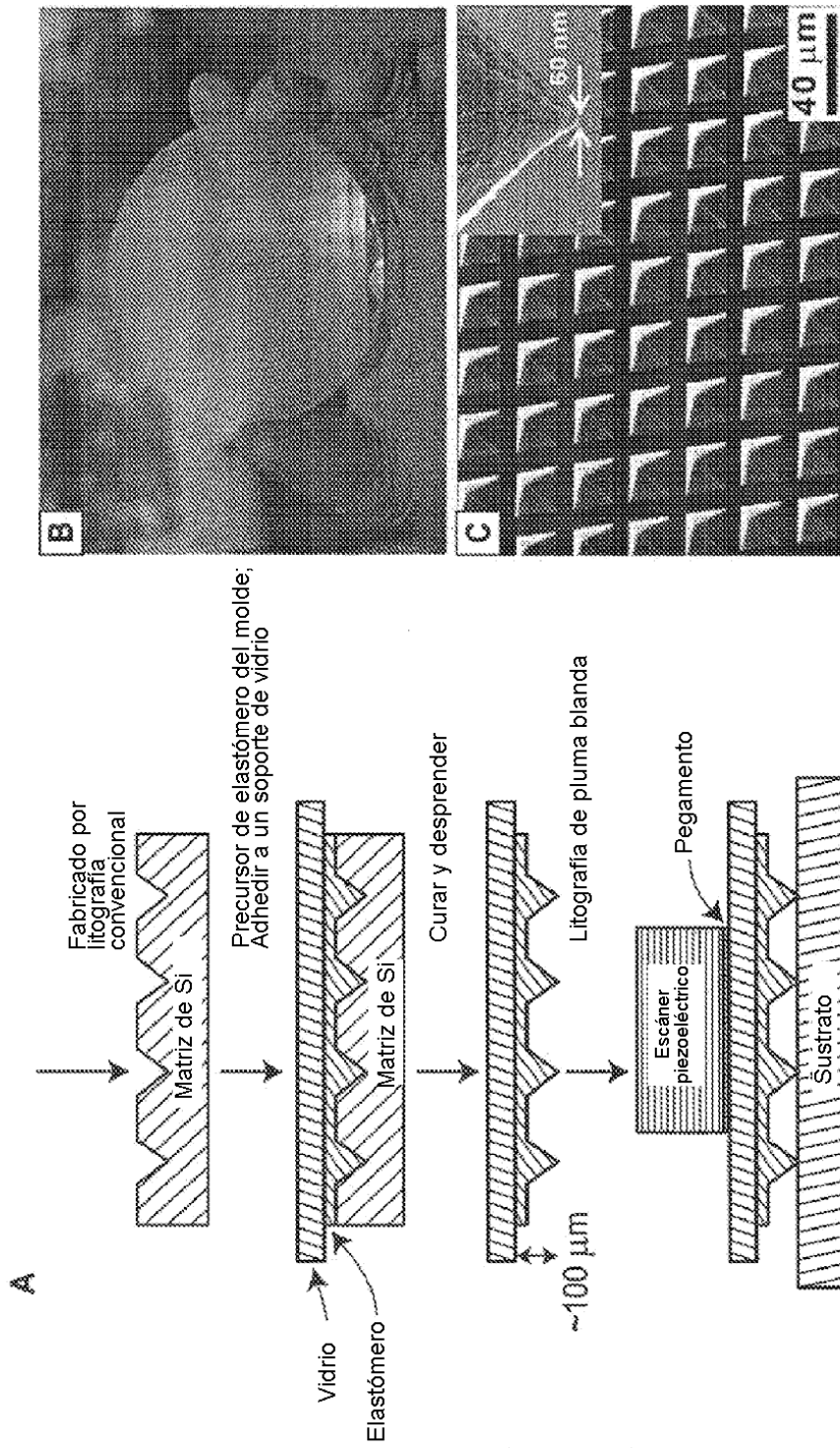


FIG. 1

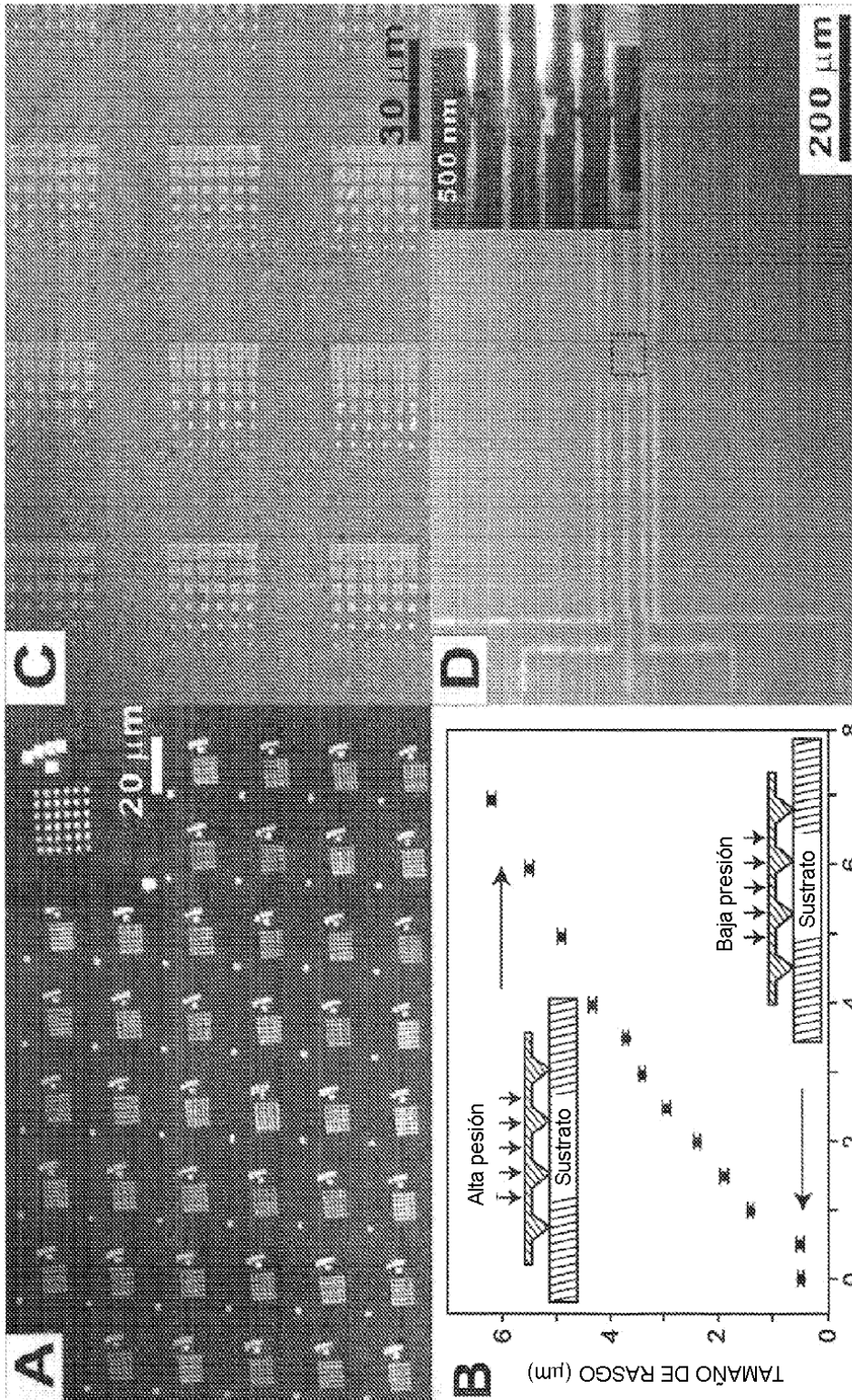


FIG. 2

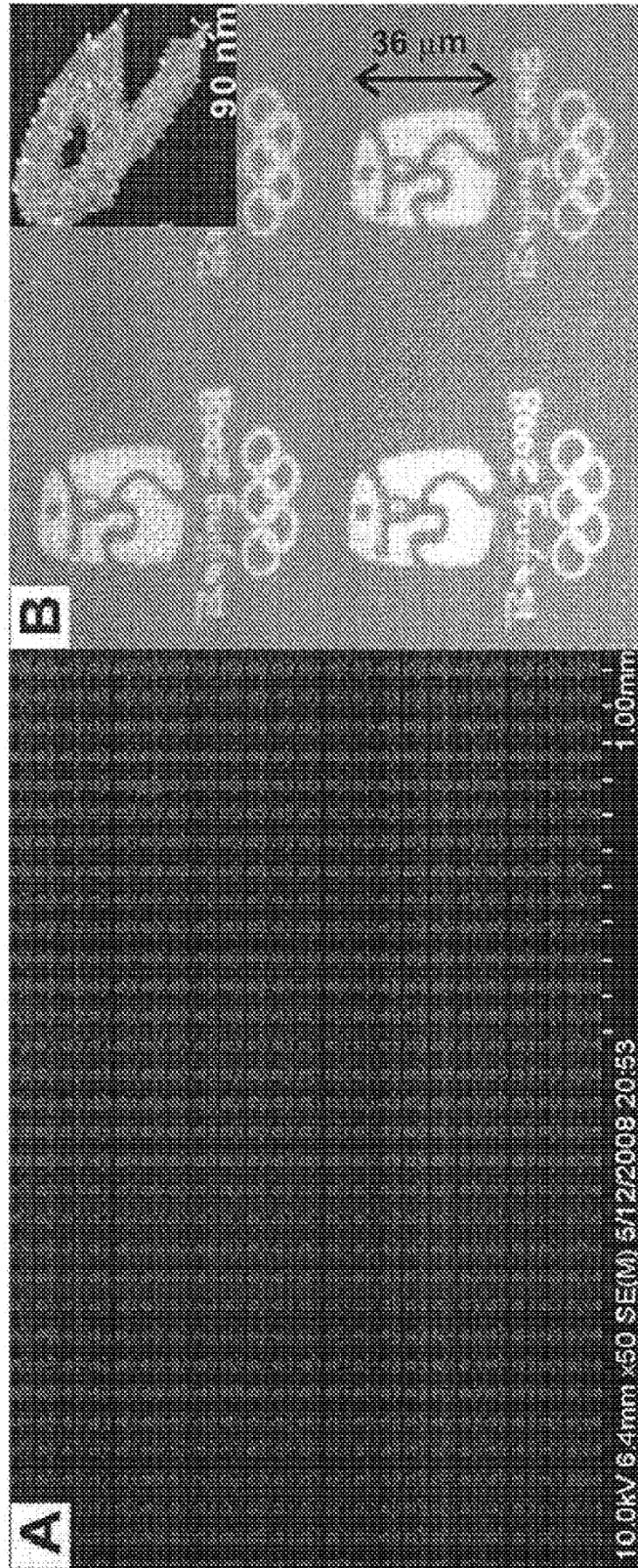


FIG. 3

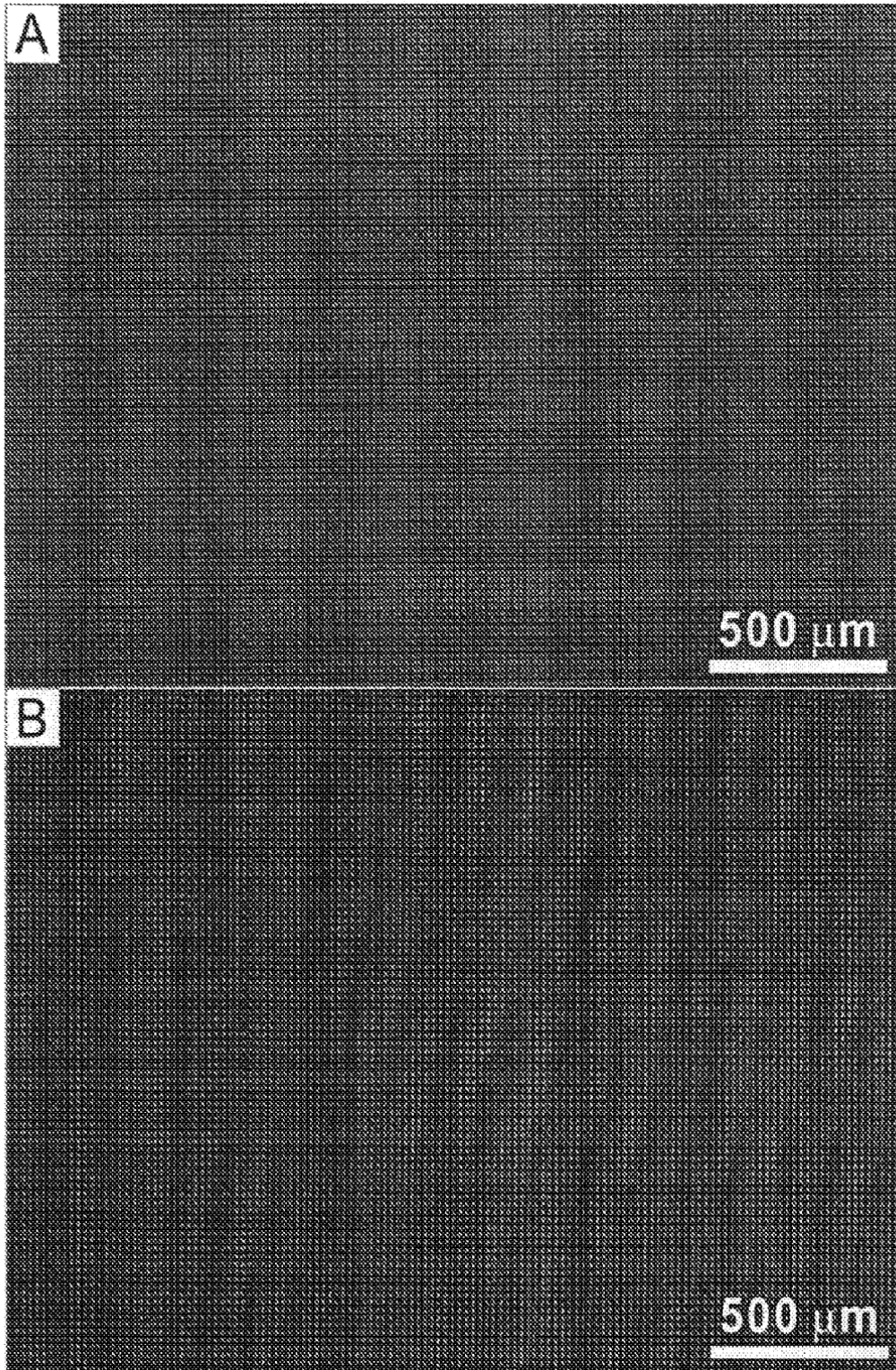


FIG. 4

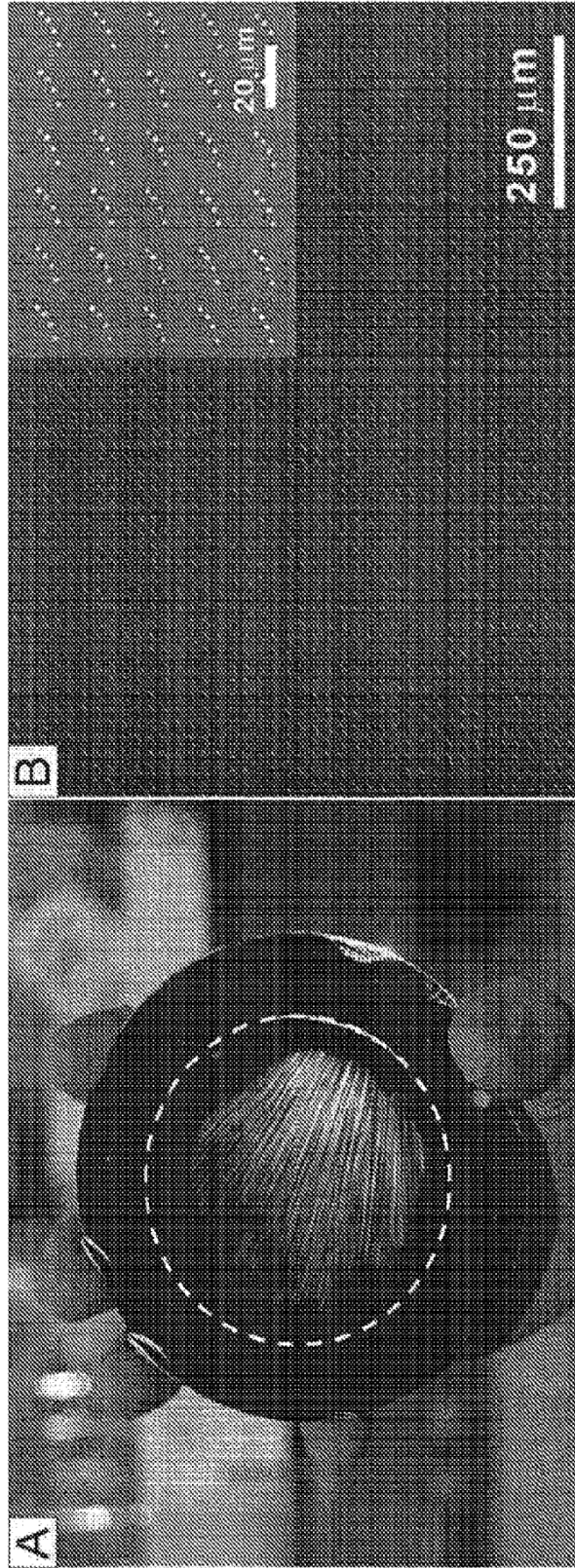


FIG. 5

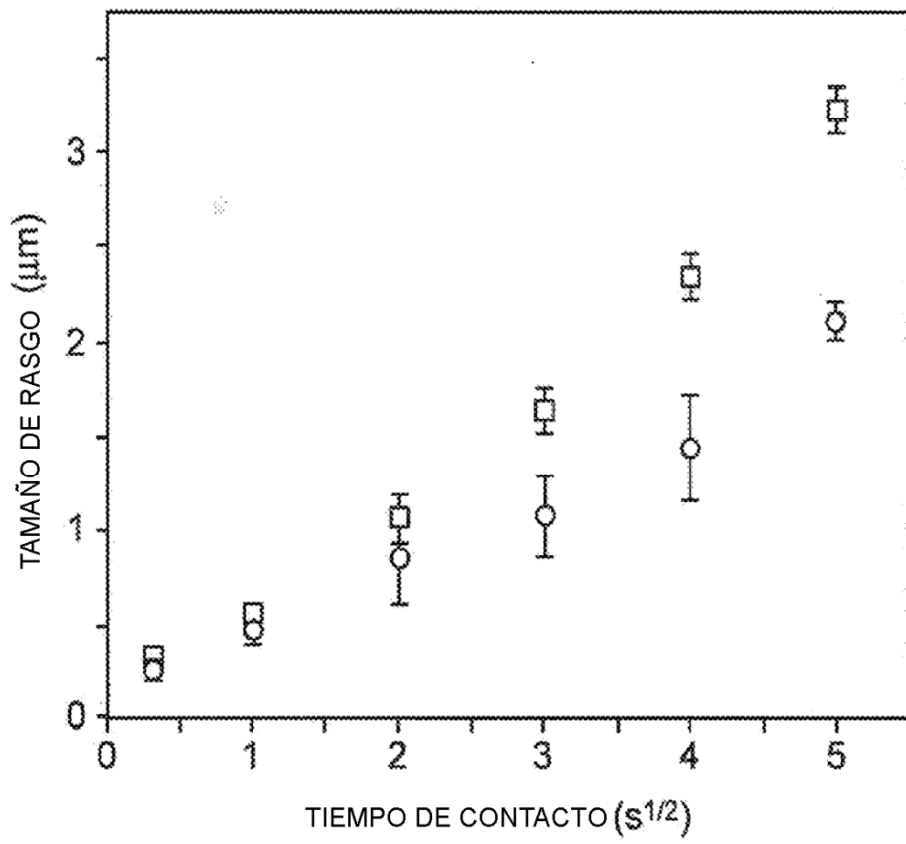


FIG. 6

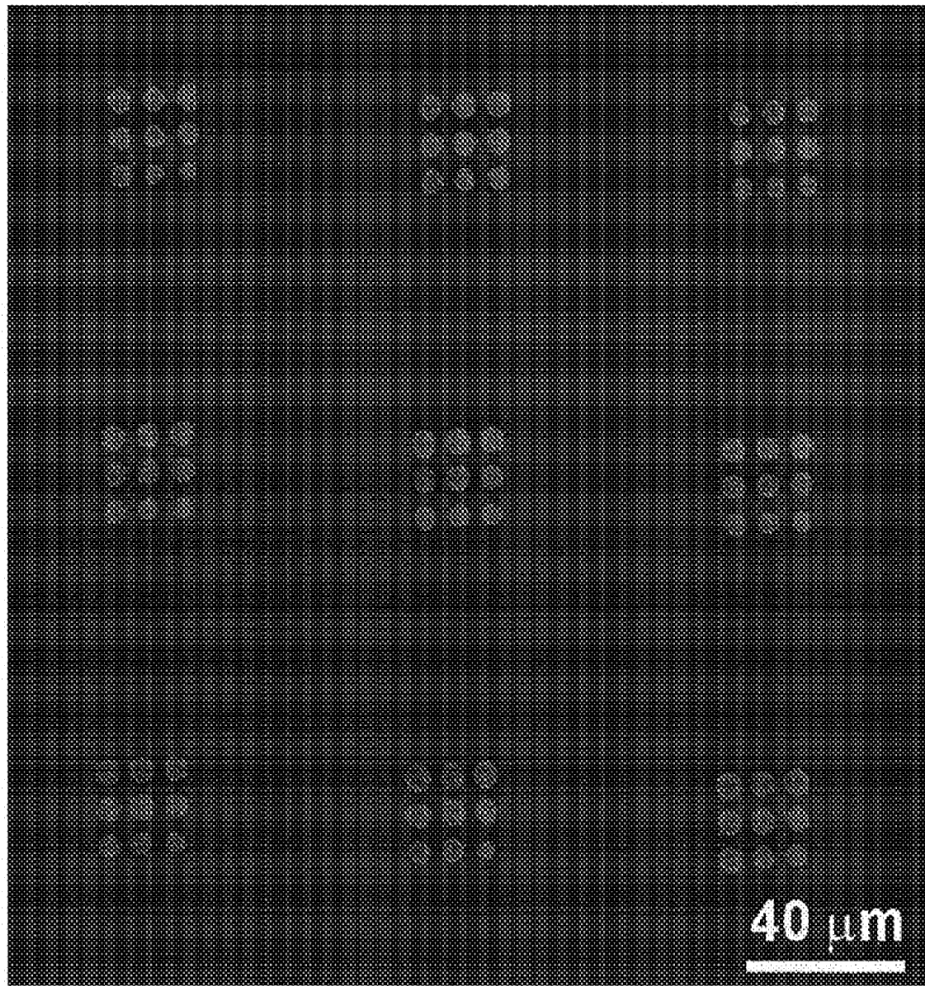


FIG. 7

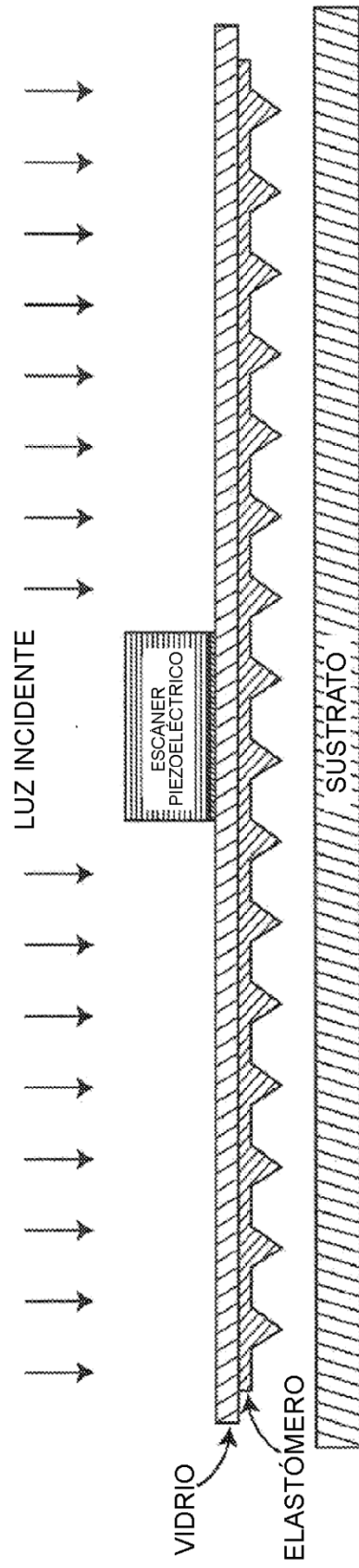


FIG. 8