

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 332**

51 Int. Cl.:

**B81C 1/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2014 PCT/IB2014/059308**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2014 WO14136023**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2014 E 14711001 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2964564**

54 Título: **Micro/nano estructuras de nanopartículas coloidales fijadas sobre un sustrato electret y procedimiento de fabricación de dichas micro/nano estructuras**

30 Prioridad:

**08.03.2013 FR 1352092**

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

**01.07.2019**

73 Titular/es:

**INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES  
APPLIQUÉES DE TOULOUSE (33.3%)**

**135 avenue de Rangueil**

**31077 Toulouse Cedex 4 , FR;**

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (33.3%) y**

**UNIVERSITÉ PAUL SABATIER TOULOUSE III  
(33.3%)**

72 Inventor/es:

**RESSIER, LAURENCE;**

**NERALAGATTA MUNIKRISHNAIAH, SANGEETHA y  
MOUTET, PIERRE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 718 332 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

Micro/nano estructuras de nanopartículas coloidales fijadas sobre un sustrato electret y procedimiento de fabricación de dichas micro/nano estructuras

5 La presente invención se refiere a micro/nano estructuras que se presentan bajo la forma de un montaje monocapa o multicapa de nanopartículas coloidales fijadas sobre un sustrato electret, dispuestas de manera compacta, y a los procedimientos de fabricación de estas micro/nano estructuras.

En todo el texto por "material electret" se entiende cualquier material susceptible de conservar, durante al menos un determinado tiempo, una polarización eléctrica inducida por un campo eléctrico, después de la anulación de dicho campo eléctrico.

10 En todo el texto, las nanopartículas coloidales son cuerpos sólidos, que tienen al menos una de las dimensiones comprendida entre 1 y 1.000 nm, que forman una fase discreta dispersada en un medio continuo o dispersante de constitución diferente, sin estar disueltas por él. Las nanopartículas coloidales pueden ser en especial nanocristales coloidales.

15 En todo el texto, por nanopartícula coloidal "cargada" se entiende cualquier nanopartícula coloidal cargada eléctricamente susceptible de ser atrapada por la acción de fuerzas coulombianas o electroforéticas por un campo eléctrico generado por motivos de cargas inscritas en la superficie de un sustrato electret.

20 En todo el texto, por nanopartícula coloidal "neutra polarizable" se entiende cualquier nanopartícula coloidal neutra o casi eléctricamente neutra, susceptible de ser polarizada eléctricamente cuando se somete a la acción de un campo eléctrico externo, y susceptible de ser atrapada por la acción únicamente de fuerzas dielectroforéticas por un campo eléctrico generado por motivos de cargas inscritas en la superficie de un sustrato electret.

25 Los nanocristales coloidales  $\text{NaYF}_4$  con malla hexagonal y dopados con lantánidos han hecho ya la prueba de su gran interés en razón de su capacidad para convertir eficazmente una radiación próxima al infrarrojo y de poca energía en una radiación visible de luminiscencia de energía más elevada, conociéndose este tipo de conversión por la denominación de conversión alta (en inglés upconversion) o elevadora por lo que se refiere a frecuencias. Además del aliciente proporcionado por propiedades eléctricas únicas tales como las bandas de emisión estrechas, las duraciones de estados excitados largos y una respuesta fotónica estable, la conversión alta de nanocristales coloidales  $\text{NaYF}_4$  dopados con lantánidos  $\text{Ln}^{3+}$  presentan aplicaciones prometedoras en los campos de láseres sólidos, de diagnóstico por la imagen infrarroja de poca intensidad, de captadores, del marcaje de seguridad, de los indicadores y dispositivos fotovoltaicos.

30 Con el fin de aprovechar las propiedades ópticas de nanocristales coloidales  $\text{NaYF}_4$  dopados con lantánidos, se han desarrollado varios procedimientos para ensamblar los nanocristales coloidales y micromotivos en las superficies. Estos procedimientos desprovistos de inscripción de motivos de cargas en superficie son, por ejemplo, el microcontacto mecánico ( $\mu\text{CP}$ ) combinado con "figuras infladas" por gotas de agua, la fotoformación de motivos que utilizan una reacción de amplificación química, el micromoldeo en elementos capilares (MIMIC) utilizando esferas de poliestireno, la litografía coloidal.

35 Sin embargo, estos procedimientos presentan los inconvenientes según los cuales (i) la altura de los montajes de nanocristales coloidales no se ha dominado ni dirigido con precisión, (ii) la resolución espacial de los motivos de nanocristales coloidales creados está limitada, (iii) las geometrías de los motivos están limitadas e incluyen defectos, (iv) la duración de la realización de los procedimientos es elevada, y (v) no pueden realizarse micromotivos controlados espacialmente con dos tipos de nanocristales (montajes binarios).

40 Desde hace algunos años, la nanoxerografía de microscopía con fuerza atómica AFM (en inglés Atomic Force Microscopy) ha demostrado ser una técnica innovadora para la fabricación de montajes dirigidos de coloides en superficies.

45 Esta técnica utiliza motivos de cargas eléctricas inscritas en electrets por una punta AFM para atrapar de manera electrostática nanopartículas coloidales a partir de sus dispersiones.

Sin embargo, los montajes realizados por esta técnica hasta hoy se limitan a montajes monocapa y estos montajes adolecen en general de compacidad presentando lagunas no deseadas de tamaños superiores al tamaño de dos nanopartículas adyacentes, limitando seriamente así su posible aplicación.

50 El artículo de Shien-Derivad Tzeng *et al.* titulado "Templated self-assembly of colloidal nanoparticles controlled by electrostatic nanopatterning on a  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  electret" publicado en la revista *Advanced Materials*, 2006 n° 18, págs. 1147-1151, describe un montaje monocapa de nanopartículas de oro cargadas positivamente con una compacidad elevada. Este montaje se obtiene por la acción de fuerzas electroforéticas ejercidas entre motivos de cargas negativas inscritos en la superficie del sustrato electret y nanopartículas cargadas de oro cargadas positivamente. El artículo de Palleau E. *et al.*: "Quantification of the electrostatic forces involved in the directed assembly of colloidal nanoparticles by AFM nanoxerography", *Nanotechnology*, IOP, Bristol, G.B., vol. 22 n° 32, 19

- 5 julio 2011, página 325.603, describe un procedimiento de fabricación de una nanoestructura formada por nanopartículas coloidales que comprende un montaje monocapa de nanopartículas coloidales fijadas sobre un sustrato electret, que tiene una forma geométrica, libremente seleccionada y predeterminada, que comprende las etapas que consisten en: en una primera etapa, proporcionar un sustrato electret, constituido en un material electret y que tiene una superficie libre de recepción, después en una segunda etapa, inscribir un potencial eléctrico de superficie en la superficie de recepción del sustrato electret según un motivo predeterminado de cargas eléctricas correspondiente al montaje monocapa de partículas, después en una tercera etapa, poner en contacto el sustrato electret que tiene la superficie de recepción inscrita por el potencial de superficie según el motivo deseado de cargas eléctricas, con una dispersión coloidal, incluyendo la dispersión coloidal nanopartículas coloidales sensiblemente neutras y eléctricamente polarizables por la acción de un campo eléctrico externo, y un medio de dispersión, en forma de disolvente líquido, sensiblemente desprovisto de acción de polarización eléctrica, en el que las nanopartículas coloidales se dispersan y estando unidas las nanopartículas al sustrato por la acción de fuerzas electroforéticas, creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie inscrito.
- 10
- 15 Un primer problema técnico es disponer de un procedimiento de fabricación de montajes dirigidos mono o multicapas de nanopartículas coloidales, amontonadas lo más cerca posible para mejorar el dominio de la compacidad de al menos la primera capa desde el punto de vista de ausencia de lagunas no deseadas de tamaños superiores o iguales al tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente del tamaño de una partícula.
- 20 Un segundo problema técnico, relacionado con el primer problema, es disponer de un procedimiento de fabricación de montajes binarios, dirigidos mono o multicapas de nanopartículas coloidales de dos tipos diferentes, amontonadas lo más cerca posible para garantizar una compacidad dominada de al menos la primera capa desde el punto de vista de ausencia de lagunas no deseadas de tamaños superiores o iguales al tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente del tamaño de una partícula.
- 25 A tal fin, la invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de una micro/nano estructura formada por nanopartículas coloidales fijadas sobre un sustrato electret, que tiene una forma geométrica, libremente seleccionada y predeterminada,
- que comprende las etapas consistentes en:
- en una primera etapa, proporcionar un sustrato electret, constituido en un material electret y que tiene una superficie libre de recepción, después
- 30 en una segunda etapa, inscribir sucesivamente o en paralelo un potencial eléctrico de superficie en la superficie de recepción del sustrato electret según un motivo predeterminado de cargas eléctricas positivas y/o negativas correspondiente al montaje monocapa o multicapas de nanopartículas, después
- en una tercera etapa, poner en contacto el sustrato electret que tiene la superficie de recepción inscrita por el potencial de la superficie según el motivo deseado de cargas eléctricas, con una dispersión coloidal durante un tiempo de puesta en contacto suficientemente largo e inferior o igual a quince minutos,
- 35 en el que
- la dispersión coloidal comprende nanopartículas coloidales sensiblemente neutras y eléctricamente polarizables por la acción de un campo eléctrico externo, y un medio de dispersión en forma de un disolvente líquido o un gas, sustancialmente desprovisto de acción de polarización eléctrica, en la que se dispersan las nanopartículas coloidales, y
- 40 el valor absoluto del potencial eléctrico de la superficie y la concentración de las nanopartículas polarizables son respectivamente mayores o iguales a un primer umbral de potencial eléctrico de superficie y a un segundo umbral de concentración, dependiendo el primer y segundo umbrales cada uno de la naturaleza del medio de dispersión y de la naturaleza de las nanopartículas polarizables, de manera que
- 45 después del primer tiempo de contacto, la micro/nano estructura obtenida es una micro/nano estructura monocapa o multicapa que tiene la forma geométrica deseada y de la cual al menos la primera capa es compacta por lo que se refiere a ausencia de lagunas no deseadas de tamaños mayores o iguales al tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente al tamaño de una nanopartícula, estando las nanopartículas unidas entre sí y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas, creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie inscrito.
- 50 Según realizaciones particulares, el procedimiento de fabricación de una micro/nano estructura formada por nanopartículas coloidales incluye una o más de las características siguientes:
- el montaje de nanopartículas coloidales fijadas en el sustrato electret, que tiene una forma geométrica, elegida libremente y predeterminada, es un montaje multicapa del cual al menos la primera capa es compacta, y

el valor absoluto del potencial eléctrico de superficie y la concentración de nanopartículas polarizables son respectivamente mayores o iguales a un tercer umbral de potencial eléctrico de superficie y a un cuarto umbral de concentración, dependiendo los umbrales tercero y cuarto, cada uno de la naturaleza del medio dispersante y de la naturaleza de las nanopartículas polarizables, de manera que

5 después del tiempo de contacto, la micro/nano estructura obtenida es la micro/nano estructura multicapa que tiene la forma geométrica deseada, de la cual al menos la primera capa es compacta por lo que se refiere a la ausencia de huecos no deseados de tamaños mayores o iguales al tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente del tamaño de una nanopartícula, estando las nanopartículas unidas entre sí y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas neutras y polarizables eléctricamente y el potencial de superficie inscrito;

- el montaje de nanopartículas coloidales fijadas sobre un sustrato electret, que tiene una forma geométrica, libremente elegida y predeterminada, es un montaje multicapa de un determinado número  $N_c$  de capas, cada una de cuyas capas es compacta por lo que se refiere a la ausencia de huecos no deseados de tamaños mayores que el tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente del tamaño de una nanopartícula, y

15 el valor absoluto del potencial eléctrico de superficie y la concentración de nanopartículas polarizables son, respectivamente, mayores o iguales a un quinto umbral de potencial eléctrico de superficie y a un sexto umbral de concentración, dependiendo cada uno de los umbrales quinto y sexto de la naturaleza del medio de dispersión, de la naturaleza de las nanopartículas polarizables y del número de capas, de modo que

20 después del tiempo de contacto, la micro/nano estructura obtenida es la micro/nano estructura multicapa que tiene la forma geométrica deseada, de la que todas cuyas capas son compactas por lo que se refiere a la ausencia de huecos no deseados de tamaño mayores o iguales al tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente del tamaño de una nanopartícula, estando las nanopartículas unidas entre sí y/o al sustrato por la acción de las fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie inscrito.

25 Según una primera realización, el objeto de la invención es también un procedimiento de fabricación de una micro/nano estructura binaria formada por dos tipos de nanopartículas formadas por dos tipos de nanopartículas coloidales que comprenden:

un primer montaje monocapa de nanopartículas coloidales del primer tipo, fijadas sobre un sustrato electret, y que tiene una primera forma geométrica, libremente elegida y predeterminada, y

30 un segundo montaje monocapa o multicapa de nanopartículas coloidales del segundo tipo, fijadas sobre un sustrato electret, y que tiene una segunda forma geométrica, libremente elegida y predeterminada, comprendiendo el procedimiento

las etapas que consisten en:

35 en una primera etapa, proporcionar un sustrato electret, hecho de un material electret y que tiene una superficie libre de recepción, y después

40 en una segunda etapa, de forma secuencial o paralela, se registra un potencial eléctrico de superficie en la superficie de recepción del sustrato de electrolito según un motivo predeterminado de cargas eléctricas que tienen un primer signo y cargas eléctricas que tienen un segundo signo opuesto al primero, estando compuesto el motivo de cargas por una primer submotivo de cargas del primer signo, que corresponde al primer montaje mono capa de nanopartículas del primer tipo, y de un segundo submotivo de cargas del segundo signo, que corresponde al segundo montaje monocapa o multicapa de nanopartículas del segundo tipo,

en una tercera etapa, poner en contacto el sustrato electret que tiene la superficie de recepción inscrita por el potencial de superficie, con una primera dispersión coloidal durante un primer período de contacto,

45 incluyendo la primera dispersión coloidal nanopartículas del primer tipo cargadas eléctricamente según el segundo signo y un primer medio de dispersión en forma de un disolvente líquido o un gas, y siendo el primer periodo de contacto lo suficientemente largo como para permitir que se forme en el primer submotivo de cargas inscrito en el sustrato electret, el primer montaje monocapa, que tiene la primera forma geométrica deseada, de nanopartículas del primer tipo unidas al sustrato por la acción de fuerzas electroforéticas, creadas a partir de la interacción culombiana entre las nanopartículas del primer tipo y el potencial de superficie del primer submotivo de cargas,

50 después

en una cuarta etapa, secar el sustrato electret y el primer montaje, formando juntos una micro/nano estructura intermedia al final de la tercera etapa, retirando el primer medio de dispersión y después

en una quinta etapa, poner en contacto la estructura intermedia seca con una segunda dispersión coloidal durante un segundo período de contacto,

comprendiendo la segunda dispersión coloidal nanopartículas coloidales del segundo tipo, sensiblemente neutras y polarizables eléctricamente por la acción de un campo eléctrico externo, y un segundo medio de dispersión en forma de un disolvente líquido o de un gas, sustancialmente desprovisto de acción de polarización eléctrica, en el que las nanopartículas coloidales del segundo tipo se dispersan, y

- 5 el valor absoluto del potencial eléctrico de superficie y la concentración de las nanopartículas del segundo tipo son respectivamente mayores o iguales a un primer umbral de potencial eléctrico de superficie y un segundo umbral de concentración, cada uno de los cuales depende de la naturaleza del segundo medio de dispersión y de la naturaleza de las nanopartículas de segundo tipo polarizables, de modo que

- 10 después del segundo tiempo de contacto suficientemente largo e inferior a 15 minutos, el segundo montaje obtenido es el segundo montaje monocapa o multicapa que tiene la segunda forma geométrica deseada y de la cual al menos la primera capa es compacta por lo que se refiere a ausencia de huecos no deseados de tamaños mayores o iguales al tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente del tamaño de una nanopartícula, estando las nanopartículas unidas entre sí y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie del segundo submotivo.

- 15 Según una segunda realización, la invención tiene asimismo por objeto un procedimiento de fabricación de una micro/nano estructura binaria formada por dos tipos de nanopartículas coloidales que comprenden

un primer montaje de monocapa o multicapa de nanopartículas coloidales del primer tipo, fijadas en un sustrato electret, y que tiene una primera forma geométrica, libremente elegida y predeterminada, y

- 20 un segundo montaje monocapa o multicapa de nanopartículas coloidales del segundo tipo, fijadas sobre un sustrato electret, y que tienen una segunda forma geométrica, libremente elegida y predeterminada, comprendiendo el procedimiento

las etapas que consisten en:

en una primera etapa, proporcionar un sustrato electret, que consiste en un material electret y que tiene una superficie libre de recepción, y después

- 25 en una segunda etapa, sucesivamente o en paralelo, se registra un primer potencial eléctrico de superficie en la superficie de recepción del sustrato electret según un primer submotivo predeterminado de cargas eléctricas que tiene un primer signo, correspondiente al primer montaje de nanopartículas del primer tipo, el primer submotivo que comprende una primera parte de un motivo de carga que también comprende un segundo submotivo predeterminado de cargas eléctricas que tiene un segundo signo opuesto al primer signo,

- 30 en una tercera etapa, poner en contacto el sustrato electret que tiene la superficie de recepción inscrita por el primer potencial de superficie, con una primera dispersión coloidal durante un primer período de contacto menor o igual a 15 minutos,

- 35 la primera dispersión coloidal que comprende nanopartículas del primer tipo ya sea cargadas eléctricamente según el segundo signo, o sustancialmente neutras y eléctricamente polarizables, y un primer medio de dispersión en forma de un disolvente líquido o gas, siendo el primer período de contacto lo suficientemente largo para dejar que se forme en el primer submotivo de cargas inscritas en el sustrato electret, teniendo el primer conjunto la primera forma geométrica monocapa o multicapa de nanopartículas del primer tipo adheridas al sustrato, ya sea por la acción de fuerzas electroforéticas, creada a partir de la interacción culombiana entre las nanopartículas del primer tipo y el potencial de superficie del primer submotivo de cargas cuando las nanopartículas del primer tipo se cargan eléctricamente según el segundo signo, ya sea por la acción de fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie del primer submotivo de cargas cuando las nanopartículas del primer tipo son sustancialmente neutras y polarizables eléctricamente,

- 40 en una cuarta etapa, secar el sustrato electret y el primer conjunto, formando juntos una micro/nano estructura intermedia al final de la tercera etapa, y

- 45 en una quinta etapa, inscribir sucesivamente o en paralelo un segundo potencial eléctrico de superficie en la superficie de recepción del sustrato electret de la estructura intermedia seca y fuera de las zonas cubiertas por el primer conjunto, según el segundo submotivo predeterminado de cargas eléctricas que tienen el segundo signo, y

en una sexta etapa, poner en contacto la estructura intermedia inscrita por el segundo potencial de superficie con una segunda dispersión coloidal durante un segundo período de contacto,

- 50 comprendiendo la segunda dispersión coloidal nanopartículas polarizables electrolíticamente y eléctricamente polarizables del segundo tipo por la acción de un campo eléctrico externo, y un segundo medio de dispersión en forma de un disolvente líquido o un gas, sustancialmente desprovisto de acción de polarización eléctrica en la que se dispersan las nanopartículas coloidales, y

siendo el valor del potencial eléctrico de superficie y la concentración de nanopartículas del segundo tipo respectivamente mayores o iguales a un primer umbral de potencial eléctrico de superficie y en un segundo umbral de concentración, dependiendo cada uno de los umbrales primero y segundo de la naturaleza del segundo medio de dispersión y de la naturaleza del segundo tipo de nanopartículas polarizables, de modo que

- 5 después del segundo tiempo de contacto, el segundo montaje obtenido es el segundo montaje monocapa o multicapa que tiene la segunda forma geométrica deseada y de la cual al menos la primera capa es compacta por lo que se refiere a ausencia de huecos no deseados mayores o iguales al tamaño de dos nanopartículas adyacentes del segundo tipo, preferentemente del tamaño de una nanopartícula del segundo tipo, estando las nanopartículas unidas entre sí y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción entre las  
10 nanopartículas polarizables y el potencial superficial del segundo submotivo.

Según realizaciones particulares, los procedimientos de fabricación de una micro/nano estructura binaria formada por dos tipos de nanopartículas coloidales descritas anteriormente comprenden una o más de las características siguientes:

- 15 - las nanopartículas coloidales del primer tipo poseen la propiedad de convertir una radiación en el espectro infrarrojo próximo (NIR) en una radiación en un primer espectro visible, y las nanopartículas del segundo tipo tienen la propiedad de convertir la misma radiación en el espectro infrarrojo próximo (NIR) en radiación en un segundo espectro visible, siendo el primer espectro visible diferente del segundo espectro visible.

- 20 - la concentración de nanopartículas cargadas del primer tipo, el primer medio de dispersión, las nanopartículas del primer tipo por lo que se refiere al tamaño, el primer submotivo de cargas, el primer periodo de contacto, la concentración de nanopartículas polarizables del segundo tipo, el segundo medio de dispersión, las nanopartículas del segundo tipo por lo que se refiere al tamaño y polarización, y el segundo periodo de contacto se eligen para obtener el primer montaje con la primera forma geométrica y el segundo montaje con la segunda forma geométrica deseada siendo la primera y la segunda formas geométricas formas conjugadas y que tienen la misma altura con respecto a la superficie de recepción del sustrato, de modo que la forma geométrica del primer conjunto y la forma  
25 geométrica del segundo conjunto separadas no se pueden detectar topográficamente por AFM o por microscopia óptica usando iluminación en el espectro visible.

Según realizaciones particulares, los procedimientos de fabricación de una micro/nano estructura de nanopartículas coloidales descritas anteriormente comprenden una o más de las características siguientes:

- 30 - la etapa de inscripción del potencial eléctrico de superficie en la superficie de recepción del sustrato electret según un motivo de cargas se realiza opcionalmente,

por un procedimiento de inscripción secuencial de cargas positivas y/o negativas en el sustrato electret comprendido en el conjunto formado por una inscripción de cargas eléctricas por un haz de iones centrados, una inscripción de cargas eléctricas por un haz de electrones enfocado, una inscripción de cargas eléctricas por microscopia de fuerza atómica (AFM) y una inscripción de cargas eléctricas por electrofotografía,

- 35 por un procedimiento de inscripción en paralelo de cargas positivas y/o negativas en el sustrato electret incluido en el conjunto formado por la nano impresión eléctrica y el microcontacto eléctrico.

- 40 - El material electret es un material comprendido en el conjunto formado por polimetacrilatos de metilo (PMMA), copolímeros de olefinas cíclicas (CoC), tereftalato de polietilenos (PET), polidimetilsiloxanos (PDMS), polipropilenos (PP), policarbonatos (PC), poliestirenos (PS), policloruros de vinilo (PVC), politetrafluoroetilenos (PFTE), sulfato de triglicina (TGS), fluoruro de polivinilideno (PVDF), nitruro de silicio. ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), compuesto  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (NOS);

- 45 las nanopartículas coloidales sustancialmente neutras y eléctricamente polarizables son compuestos estabilizados por sí mismos o por ligandos y/o cargas, que tienen propiedades físicas comprendidas en el conjunto formado por las propiedades plasmónicas, conductoras, magnéticas, luminiscentes, catalíticas, electrocromáticas, fotocromáticas, que se vuelven sustancialmente neutras y eléctricamente polarizables, hechas a partir de nanopartículas coloidales básicas,

- 50 las nanopartículas coloidales básicas que tiene un núcleo fuerte y, opcionalmente, un caparazón, y que están comprendidos en el grupo formado por el látex,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , CdS, CdSe, PbSe, GaAs, GaN, InP,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ZnS, ZnO,  $\text{MoS}_2$ , Si, C, ITO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Co, Fe-Co,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , Ni; Au, Ag, Cu, Pt y nanopartículas bimetalicas;  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NaLnF}_4$ , fluoruros de lantánidos ( $\text{LnF}_3$ ), óxidos de lantánidos ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ), circonatos, silicatos, hidróxidos ( $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ) y sulfuros de óxidos dopados o no con uno o varios lantánidos diferentes (indicando Ln un lantánido), mezclas de estos compuestos, y el medio de dispersión de nanopartículas polarizables es opcionalmente un disolvente líquido o un gas no polarizante,

- 55 estando comprendido el disolvente líquido en el grupo formado por pentano, iso-pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclohexeno, benceno, tolueno, metilciclohexano, xileno, mesitileno, cloroformo, cloruro de metileno, tetracloroetileno,

estando comprendido el gas dispersante no polarizante en el grupo formado por dinitrógeno N<sub>2</sub>, argón Ar y el aire, y

- el método de fabricación de una micro/nanoestructura de nanopartículas coloidales definida anteriormente comprende las etapas adicionales que consisten en:

5 elegir y localizar por coordenadas espaciales en el sustrato electret donde el montaje se ha formado, un área de superficie no cubierta por el montaje en el que las nanopartículas se han fijado de manera fortuita y no controlada, en forma de una estructura resultante de un ruido de deposición con una distribución poco densa por lo que se refiere a compacidad, aleatoria y dependiente de la muestra del sustrato electret sobre el que se ha formado el montaje, y

10 captar una imagen de la estructura aleatoria de las nanopartículas depositadas en la zona de superficie seleccionada y que forma una firma, siendo la imagen captada opcionalmente una imagen topográfica AFM, una imagen óptica o una imagen de fotoluminiscencia, y

guardar en una memoria la imagen captada y las coordenadas espaciales del área de superficie correspondiente.

La invención tiene asimismo por objeto una micro/nano estructura formada por nanopartículas coloidales que comprende

15 un sustrato electret constituido por un material electret y que tiene una superficie de recepción libre en la que se inscribe un potencial eléctrico de superficie en la superficie de recepción del sustrato electret según un motivo de cargas eléctricas positivas y/o negativas,

un ensamblado de nanopartículas coloidales fijadas en el sustrato electret, con una forma geométrica, en el que

20 las nanopartículas coloidales son sensiblemente neutras polarizables eléctricamente por la acción de un campo eléctrico externo, y

las nanopartículas polarizables están dispuestas en monocapa o multicapa uniéndose directamente entre sí y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas, creadas por la interacción existente entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie del motivo de carga, y

25 el motivo de cargas eléctricas de la misma polaridad inscrito en el sustrato electret corresponde a la forma geométrica del conjunto de nanopartículas monocapa o multicapa, y

el valor absoluto del potencial eléctrico de superficie creado por el motivo de cargas es mayor o igual que un primer umbral de potencial eléctrico de superficie que depende de la naturaleza de las nanopartículas polarizables, y tal que al menos la primera capa del conjunto de nanopartículas coloidales es compacta por lo que se refiere a la ausencia de huecos no deseados más grandes que el tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente del tamaño de una nanopartícula.

30

Según realizaciones particulares, la micro/nano estructura formada por nanopartículas coloidales tiene una o más de las características siguientes:

35 el valor absoluto del potencial eléctrico de superficie creado por el motivo de cargas es mayor o igual que un tercer umbral que depende de la naturaleza de las nanopartículas polarizables y de tal manera que el montaje es en multicapa.

La invención también tiene por objeto una micro/nano estructura formada por nanopartículas coloidales de dos tipos diferentes que comprenden en forma de un montaje binario

un sustrato electret constituido por un material electret y que tiene una superficie de recepción libre,

40 un primer montaje monocapa o multicapa de nanopartículas coloidales del primer tipo, fijadas al sustrato electret, en el que el sustrato electret comprende un potencial eléctrico de superficie inscrito en la superficie de recepción del sustrato electret según un motivo predeterminado de cargas eléctricas que tiene un primer signo y que tiene un segundo signo opuesto al primer signo, estando compuesto el motivo de carga de un primer submotivo de cargas del primer signo y un segundo motivo de carga del segundo signo, y

45 las nanopartículas del primer tipo que forman el primer conjunto de monocapa o multicapa se cargan ya sea eléctricamente según el segundo signo y se unen al sustrato electret por la acción de las fuerzas coulombianas creadas por la interacción existente entre las nanopartículas del primer tipo y el potencial de superficie del primer submotivo de cargas inscrito en el sustrato electret, ya sea sustancialmente neutras y eléctricamente polarizables y unidas entre sí y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción existente

50 entre las nanopartículas del primer tipo y el potencial de superficie del primer submotivo de cargas inscrito en el sustrato electret, y

- 5 las nanopartículas coloidales del segundo tipo que forman el segundo conjunto de monocapa o multicapa, son sensiblemente neutras y eléctricamente polarizables por la acción de un campo eléctrico externo, se unen entre sí y/o al sustrato por la acción de las fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción existente entre las nanopartículas del segundo tipo y el potencial de superficie del segundo submotivo de cargas inscrito en el sustrato electret, y
- el segundo submotivo de cargas eléctricas del segundo signo inscrito en el sustrato electret corresponde a la forma geométrica del segundo conjunto de nanopartículas monocapa o multicapa, y
- 10 el valor absoluto del potencial eléctrico de superficie creado por el motivo de cargas es mayor que un primer umbral de potencial eléctrico de superficie que depende de la naturaleza de las nanopartículas polarizables, y de tal manera que al menos la primera capa del segundo conjunto de nanopartículas coloidales es compacta en cuanto a la ausencia de huecos no deseados de tamaños más mayores o iguales al tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente al tamaño de una nanopartícula.
- Según realizaciones particulares, la micro/nano estructura formada por nanopartículas coloidales de dos tipos diferentes tiene una o más de las características siguientes:
- 15 - las nanopartículas del primer tipo y las nanopartículas del segundo tipo tienen respectivamente un primer tamaño y un segundo tamaño, y
- el primer y segundo conjuntos poseen respectivamente un primer número y un segundo número de capas, y
- el producto del primer número de capas por el primer tamaño y el producto del segundo número de capas por el segundo tamaño son sustancialmente iguales, y
- 20 las formas del primer y segundo submotivos de tensión por lo que se refiere a codificación de intensidad, signo del potencial en la superficie de recepción del sustrato electret se configuran de modo que la primera y segunda formas geométricas respectivamente del primer conjunto y del segundo conjunto sean formas conjugadas y tengan sustancialmente la misma altura con respecto a la superficie de recepción del sustrato, haciendo así la forma geométrica del primer conjunto y la forma geométrica del segundo conjunto indetectables por separado
- 25 topográficamente por AFM y/o por microscopía óptica usando iluminación en el espectro visible; y
- las nanopartículas del primer tipo tienen la propiedad de convertir una radiación en un espectro del infrarrojo próximo (NIR) en una radiación en primer espectro visible, y las nanopartículas del segundo tipo tienen la propiedad de convertir la misma radiación en el espectro infrarrojo próximo (NIR) en una radiación en un segundo espectro visible, siendo el primer espectro visible diferente del segundo espectro visible.
- 30 La invención tiene asimismo por objeto una etiqueta de marcaje anti-imitación y/o trazabilidad y/o autenticación que comprende una micro/nano estructura de nanopartículas coloidales tal como se definió anteriormente u obtenida por el procedimiento tal como se definió anteriormente.
- La invención se comprenderá mejor y otras ventajas de la misma aparecerán más claramente al leer la siguiente descripción de varias realizaciones de la invención, que se ofrecen únicamente a modo de ejemplo y se hacen con referencia a los dibujos que se acompañan, en los que:
- 35 - La figura 1 es una vista de un procedimiento de fabricación de una micro/nano estructura según la invención;
- la figura 2 es una vista por microscopía de fuerza Kelvin (KFM) de una serie de líneas de cargas eléctricas negativas y positivas inyectadas en un sustrato electret;
- 40 - las figuras 3 y 4 son imágenes AFM y de microscopía electrónica de barrido (SEM) de montajes de nanopartículas desarrollados según los motivos de cargas descritos en la figura 2 a dos concentraciones respectivas  $C_0$  y  $C_0/40$ ;
- la figura 5 es una vista de la relación existente entre la altura de los montajes de nanopartículas neutras polarizables y el valor absoluto del potencial de superficie de los motivos de cargas inscritos, para diferentes concentraciones de una misma dispersión coloidal;
- la figura 6 es una vista topográfica de un montaje dirigido formado por nanopartículas cargadas;
- 45 - la figura 7 es una vista de la correlación existente entre la altura de los montajes de nanopartículas luminiscentes neutras polarizables y la intensidad relativa de luminiscencia;
- la figura 8 es un conjunto de una vista topográfica AFM y de una vista codificada en intensidad de luminiscencia de un montaje tridimensional de nanopartículas coloidales neutras y polarizables;
- 50 - la figura 9 es un diagrama de flujo de un procedimiento según la invención de fabricación de un montaje dirigido de nanopartículas de un mismo tipo;

- 5 - las figuras 10, 11, 12 son vistas de diferentes fases de la realización de un montaje binario de dos tipos de nanopartículas, respectivamente, la imagen KFM de un motivo de cargas compuesto por un primer submotivo y por un segundo submotivo de cargas de signos opuestos y formas conjugadas, la imagen topográfica AFM del desarrollo del primer submotivo, y la imagen topográfica AFM del desarrollo de todo el motivo en el que el límite del primer y segundo submotivos es indetectable;
- las figuras 13, 14, 15 son las cartografías de fotoluminescencia de los montajes de la figura 12, adaptados respectivamente al espectro óptico de los dos submotivos, al espectro óptico del primer submotivo solo, y al espectro del segundo submotivo solo;
- 10 - la figura 16 es un diagrama de flujo de una primera realización de fabricación de un montaje binario según la invención;
- la figura 17 es una vista de un sello, utilizado para registrar en paralelo y sucesivamente las cargas de un primer signo, luego las cargas de un segundo signo, o las cargas del mismo tipo pero con densidades diferentes;
- la figura 18 es un diagrama de flujo de una segunda realización de fabricación de un montaje binario según la invención;
- 15 - la figura 19 es una vista por microscopia óptica de un código tridimensional QR (en inglés respuesta rápida) realizado por un procedimiento de la invención.
- Según la figura 1, un procedimiento 2 en nanoxerografía por microscopia de fuerza atómica AFM, que se utiliza para ensamblar de manera dirigida nanocristales coloidales  $\beta$ - NaYF<sub>4</sub>, estabilizados por oleatos y dopados con lantánidos a partir de sus dispersiones en hexano, comprende una primera etapa 4, una segunda etapa 6 y una tercera etapa 8, ejecutadas sucesivamente.
- 20 En la primera etapa 4, los motivos 10 de cargas eléctricas se inscriben, inyectando sucesivamente siguiendo los puntos, cargas positivas y/o negativas en una superficie de recepción 12 de un sustrato electret 14, aquí una película de polimetacrilato de metilo (PMMA) de 100 nanómetros de espesor, con ayuda de una punta AFM 16, polarizada en condiciones ambientales y alimentada por un generador de tensión 18.
- 25 La primera etapa 4 se ejecuta durante un periodo de escritura, comprendido normalmente entre unos pocos segundos y unos pocos minutos, y dependiendo de la complejidad de los motivos de carga apuntados.
- En la segunda etapa 6, el sustrato electret 14, cuya superficie de recepción 12 está inscrita por los motivos 10 de cargas eléctricas, se pone en contacto durante un periodo de contacto, en este caso igual a 30 segundos, con una dispersión 20 de los nanocristales coloidales 22, dispersados en el disolvente 24, en este caso hexano.
- 30 La puesta en contacto representada en la Figura 1 se lleva a cabo en este caso mediante una inmersión total del sustrato electret durante un período de incubación en la dispersión 20.
- Alternativamente, la puesta en contacto se lleva a cabo depositando una gota del disolvente dispersante sobre la superficie de recepción inscrita por los motivos de carga eléctrica durante un período de incubación. Esta variante se realiza con la condición de que la superficie de los motivos tenga un tamaño compatible con el tamaño de la gota de solvente y que el disolvente no sea demasiado volátil.
- 35 Alternativamente, el disolvente dispersante se reemplaza por un gas dispersante no polarizador.
- En la tercera etapa 8, el sustrato electret 14 sobre el cual se han depositado los nanocristales en forma de motivos lineales 26, se seca en condiciones ambientales, es decir, a una presión de aproximadamente una atmósfera y una temperatura próxima a los 25°C.
- 40 Según la figura 2, una cartografía de potencial de superficie 50 observada por Microscopia de Fuerza Kelvin (KFM) comprende una secuencia 52 de 12 líneas 54 de potencial de superficie creciente algebraicamente de izquierda a derecha en la figura 2, las líneas 54 de potencial de superficie están numeradas del 1 al 12 yendo hacia la derecha de la figura 2.
- 45 Las primeras seis líneas 1 a 6 de potencial de superficie corresponden a las cargas negativas registradas y las últimas seis líneas 7 a 12 del potencial de superficie corresponden a las cargas positivas registradas.
- Las líneas 54 de potencial de superficie corresponden a líneas registradas durante el etapa 4 de la figura 1 por la técnica AFM que utiliza impulsos de voltaje que van desde -85 V a + 85 V.
- Cabe señalar que la etapa de escritura 4 de cargas eléctricas no cambia la topografía de la película electret PMMA.
- 50 Según las figuras 3 y 4, se evalúan y representan los efectos del potencial de superficie de las unidades de motivos de carga y de la concentración de los nanocristales coloidales  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> dispersados en hexano, sobre las morfologías de los montajes de nanocristales obtenidos por el procedimiento 2 de la figura 1.

En las figuras 3 y 4, se ha utilizado la misma cartografía de potencial de superficie que se describe en la figura 2.

En las figuras 3 y 4, nanocristales  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, de alta conversión en el verde, de forma esférica y de 22 nanómetros de diámetro, dispersados en hexano, se utilizan durante el etapa 6 de la figura 1, a dos concentraciones respectivamente diferentes, a C<sub>0</sub> igual a  $7,8 \times 10^{12}$  NC/ml en la figura 3, y a C<sub>0</sub>/40 =  $1,9 \times 10^{11}$  NC/ml en la figura 4.

5 Cada una de las figuras 3 y 4 comprende respectivamente una imagen topográfica AFM 60, 62 del montaje dirigido correspondiente de nanocristales, un análisis de la sección transversal correspondiente 70, 72 y dos imágenes por microscopia de barrido electrónico SEM 80, 82, 90, 92 del montaje de las nanopartículas en dos líneas de cargas representativas, las líneas numeradas 8 y 11.

10 Según la figura 3, cuando los motivos de carga se desarrollan utilizando nanocristales de NaYF<sub>4</sub> en la concentración de C<sub>0</sub>, que es lo suficientemente alta como para considerar la dispersión como una deposición infinita de nanocristales coloidales, se forman al mismo tiempo montajes multicapa y compactos de nanopartículas en las líneas de cargas positivas y negativas, cuya altura media aumenta progresivamente con el valor absoluto del potencial de superficie de los motivos de cargas.

15 Según la figura 4, cuando la concentración de la dispersión de las nanopartículas disminuye por un factor de 40, es decir es igual a C<sub>0</sub>/40, solo se forman montajes monocapa de nanocristales en las líneas de cargas positivas y negativas, independientemente de sus potenciales de superficie. Sin embargo, un aumento de la densidad de los nanocristales tiene lugar cuando aumenta el valor absoluto del potencial de superficie de las líneas de cargas.

20 Como se muestra en las imágenes SEM 90, 92, estos montajes monocapa de nanocristales coloidales forman islotes de nanopartículas coloidales en la imagen 90 que corresponde a una línea 8 de cargas que tienen un potencial de superficie estrictamente inferior a un determinado umbral, y forman un grupo compacto de nanopartículas coloidales comprimidas en la imagen 92, que corresponde a una línea 11 de cargas que tienen un potencial de superficie mayor o igual a dicho umbral determinado.

25 Según la Figura 5, existe una relación de dependencia lineal entre la altura promedio de los montajes de nanocristales coloidales y el valor absoluto del potencial de superficie de las líneas de cargas, así como la concentración de nanocristales coloidales. La altura media observada de los montajes de nanocristales coloidales obtenidos para concentraciones de nanocristales mayores o iguales a C<sub>0</sub> corresponde bien a la altura calculada teóricamente para un relleno compacto de nanocristales dispuestos en una disposición de malla cúbica centrada en la cara o una disposición de malla hexagonal, estando representadas estas alturas teóricas por líneas de puntos finos 102. La altura de los montajes se puede controlar y dirigir desde una altura de aproximadamente 25 nm, correspondiente a una monocapa de nanocristales coloidales NaYF<sub>4</sub> hasta una altura máxima de 350 nm correspondiente a quince capas de nanocristales coloidales NaYF<sub>4</sub> debido a la limitación del potencial de superficie inscrito en este caso. La concentración mínima de nanocristales coloidales necesarios para obtener la altura máxima para un potencial de carga dado es de  $3,9 \times 10^{12}$  NC/ml en este caso.

35 Cabe señalar que la evolución de la altura promedio de los montajes de nanopartículas coloidales en función del potencial de superficie de las líneas de cargas es sustancialmente simétrica de los dos lados positivo y negativo del eje del potencial. En otros términos, la altura del montaje de nanopartículas coloidales depende del valor absoluto del potencial de superficie de las líneas de carga y no depende de su signo. Esto indica que los nanocristales coloidales de NaYF<sub>4</sub>, casi eléctricamente neutros han sido polarizados eléctricamente por la acción del gradiente de campo eléctrico, no uniforme y creado por los motivos de carga inscritos, y están atrapados por estos motivos por la acción de fuerzas dielectroforéticas únicamente.

La figura 6 comprende una imagen topográfica AFM 110 y una gráfica 112 de dos secciones transversales, correspondiente respectivamente a un motivo registrado de cargas negativas rectangulares situado en la mitad superior de la figura 6 y a un motivo registrado de cargas positivas rectangulares situado en la mitad parte inferior de la figura 6.

45 Según la figura 6 y de una manera diferente a la descrita en las figuras 1 a 5, una solución de nanocristales coloidales  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> cargados positivamente y dispersados en agua a una concentración de  $1,0 \times 10^{13}$  NC/ml permite obtener montajes dirigidos monocapas de nanocristales coloidales depositados solo en los motivos con carga negativa (es decir, con carga opuesta a los nanocristales), en este caso un solo motivo 114 en la figura 6, independientemente del potencial de superficie de los motivos de carga o de la concentración de nanocristales coloidales. El montaje de los nanocristales coloidales en este caso es impulsado exclusivamente por fuerzas coulombianas, es decir, una atracción de nanocristales coloidales en el motivo de cargas opuestas y una repulsión de nanocristales coloidales del motivo de las mismas cargas. En contraste con la invención, estos montajes nunca se organizan en estructuras compactas de nanopartículas coloidales estrechamente compactadas, debido a fuerzas de repulsión electrostáticas existentes entre los nanocristales cargados.

55 Por lo tanto, según la invención, la densidad de nanopartículas coloidales en los motivos de cargas varía y se regula en función del potencial de superficie de los motivos de cargas y de la concentración de nanopartículas neutras eléctricamente polarizables.

- Los resultados relacionados con la invención, como los descritos anteriormente, indican que, en general, un montaje de nanocristales coloidales  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>, sustancialmente neutros y eléctricamente polarizables, dirigidos a partir de fuerzas electrostáticas desde su dispersión hasta los motivos de cargas está gobernado por (i) el potencial de superficie del motivo de cargas, (ii) la concentración de los nanocristales en la dispersión y (iii) la polaridad del disolvente de dispersión.
- Estos resultados no se limitan a los nanocristales  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> y pueden generalizarse a una lista más amplia de nanopartículas coloidales. La formación de montajes multicapa de nanopartículas no se limita a nanopartículas  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>. Por ejemplo, también se pueden obtener montajes multicapa para nanopartículas de oro dispersadas en dispersiones de hexano.
- La figura 7 comprende una imagen topográfica AFM 200 de seis montajes de nanocristales de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> neutros y polarizables de diferentes alturas, y una gráfica 201 de la evolución de la intensidad de la fotoluminiscencia en función de la altura de estos montajes de nanocristales fotoluminiscentes.
- Según la Figura 7, se ilustra así la relación de dependencia existente entre la altura de seis conjuntos 202, 204, 206, 208, 210, 212 de nanocristales coloidales  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> y su propiedad de luminiscencia.
- Los montajes 202, 204, 206, 208, 210, 212 son montajes de nanocristales coloidales  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> dirigidos en motivos de carga inscritos en cuadrados de 5  $\mu$ m x 5  $\mu$ m cuyos potenciales de superficie aumentan de izquierda a derecha en la imagen 200 de la figura 7. Por consiguiente, la altura de los montajes 202, 204, 206, 208, 210, 212 varía de 20 nm a 280 nm. La luminiscencia que resulta de la alta conversión de los montajes de nanopartículas cuando son excitados por un diodo láser de portador continuo de 980 nm de longitud de onda corresponde a la obtenida a partir de dispersiones que utilizan hexano como disolvente dispersante. Como se representa en el gráfico 201 de la figura 7, la intensidad de luminiscencia de la alta conversión en el verde visible (correspondiente a una longitud de onda de 525/545 nm) de los montajes de nanocristales coloidales aumenta progresivamente en función de su altura. Claramente, la intensidad de luminiscencia resultante de la alta conversión aumenta cuando el número de emisores, formados por los nanocristales, aumenta.
- El control ofrecido por la nanoxerografía AFM en la arquitectura del montaje, por lo que se refiere a cualquier forma geométrica deseada del o de los motivos y de la altura del montaje, lo convierte en una técnica adecuada para la construcción de etiquetas contra la falsificación y/o trazabilidad y/o autenticación. La función de lucha contra la falsificación de una etiqueta cuando la etiqueta está provista de dicha función tiene uno o más niveles de seguridad elevada.
- Según la figura 8, se proporcionan una imagen topográfica 250 por microscopia AFM y una imagen óptica de luminiscencia 252 de un montaje 254 multicapa tridimensional de nanocristales coloidales, que presenta la forma original de un "Smiley".
- Los nanocristales coloidales del montaje 254 son nanopartículas coloidales  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> de 22 nm de diámetro y estabilizadas en oleato. Los nanocristales se depositan en un motivo de carga que tiene la forma de "Smiley".
- En este montaje, la altura del contorno y la altura de los rasgos característicos de la cara del "Smiley" son respectivamente iguales a 100 nm y 350 nm.
- Según la figura 8, se proporcionan una curva 260 de la evolución de la intensidad de luminiscencia del montaje 254 a lo largo de una línea de corte indicada por 262 en la imagen de fotoluminiscencia 252, y una curva 264 de la altura del montaje a lo largo de la misma línea de corte correspondiente indicada por 266 en la imagen topográfica AFM 250.
- Las intensidades relativas de luminiscencia de conversión emitidas desde las diferentes partes del montaje están muy bien correlacionadas con la altura medida por el análisis de la sección transversal de la imagen topográfica AFM según la curva 264.
- En general y según la figura 9, un procedimiento 300 de fabricación de una micro/nano estructura formada por nanopartículas coloidales que comprende un montaje monocapa o multicapa de nanopartículas coloidales fijadas sobre un sustrato electret, que tiene una forma geométrica libremente elegida y predeterminada, y al menos la primera capa de la cual es compacta por lo que se refiere a la ausencia de huecos no deseados de tamaños mayores o iguales al tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente el tamaño de una partícula, comprende una sucesión de etapas 302, 304, 306.
- En una primera etapa 302, se proporciona un sustrato electret, hecho de un material electret y que tiene una superficie de recepción libre.
- Después, en una segunda etapa 304, se inscribe un potencial eléctrico de superficie en la superficie de recepción del sustrato electret según un motivo predeterminado de cargas eléctricas del mismo signo y/o signos opuestos correspondientes al conjunto monocapa o multicapa de nanopartículas que se busca obtener.

A continuación, en una tercera etapa 306, el sustrato electret, que tiene la superficie de recepción inscrita por el potencial de superficie según el motivo deseado de cargas eléctricas, se pone en contacto con una dispersión coloidal durante un tiempo de contacto.

5 La dispersión coloidal comprende nanopartículas coloidales neutras o casi neutras eléctricamente y eléctricamente polarizables por la acción de un campo eléctrico externo, y un medio dispersante en forma de un disolvente líquido o un gas que está sustancialmente desprovisto de acción de polarización eléctrica, en el que se dispersan las nanopartículas coloidales.

10 El valor absoluto del potencial eléctrico de superficie y la concentración de nanopartículas polarizables son, respectivamente, mayores o iguales a un primer umbral de potencial eléctrico de superficie y un segundo umbral de concentración, dependiendo cada uno de los cuales de la naturaleza del medio dispersante y de la naturaleza de las nanopartículas polarizables, de modo que después de un tiempo de contacto suficientemente largo e inferior a 15 minutos, la micro/nano estructura obtenida es una micro/nano estructura monocapa o multicapa que tiene la forma geométrica deseada y de la cual al menos la primera capa es compacta por lo que se refiere a la ausencia de huecos no deseados de tamaños mayores o iguales al tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente al tamaño de una nanopartícula, estando unidas las nanopartículas entre sí y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas, creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie inscrito.

20 Alternativamente, el valor absoluto del potencial eléctrico de superficie y la concentración de nanopartículas polarizables son respectivamente mayores o iguales a un tercer umbral de potencial eléctrico de superficie y a un cuarto umbral de concentración, dependiendo cada uno de los umbrales tercero y cuarto de la naturaleza del medio dispersante y la naturaleza de las nanopartículas polarizables, de modo que después de un tiempo de contacto suficientemente largo e inferior a quince minutos, la micro/nano estructura obtenida es la micro/nano estructura multicapa que tiene la forma geométrica deseada, de la cual al menos la primera capa es compacta en cuanto a la ausencia de huecos no deseados de tamaños mayores o iguales al tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente el tamaño de una nanopartícula, estando unidas las nanopartículas entre sí y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas neutras y eléctricamente polarizables y el potencial de superficie inscrito.

25 Alternativamente, el montaje de nanopartículas coloidales unidas a un sustrato electret, que tiene una forma geométrica, seleccionada libremente y predeterminada, es un montaje multicapa de un número  $N_c$  de capas, cada una de cuyas capas es compacta por lo que se refiere a la ausencia de huecos no deseados de tamaños mayores o iguales al tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente al tamaño de una nanopartícula.

30 El potencial eléctrico de superficie y la concentración de nanopartículas polarizables son, respectivamente, mayores o iguales a un quinto umbral de potencial eléctrico de superficie y a un sexto umbral de concentración, dependiendo cada uno de los umbrales quinto y sexto de la naturaleza del medio dispersante, de la naturaleza de las nanopartículas polarizables y del número de capas, de modo que después de un tiempo de contacto lo suficientemente largo e inferior a 15 minutos, la micro/nano estructura obtenida es la micro/nano estructura multicapa que tiene la forma geométrica deseada, de la cual las capas son compactas, estando unidas las nanopartículas entre sí y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie inscrito.

35 Las nanopartículas coloidales tienen propiedades físicas comprendidas en el conjunto formado por propiedades plasmónicas, conductoras, magnéticas, luminiscentes, catalíticas, electrocrómicas y fotocromáticas.

Por ejemplo, cada una de las nanopartículas coloidales lleva un lantánido capaz de convertir una radiación en un espectro infrarrojo próximo (NIR) en radiación en un espectro visible.

40 Alternativamente, la etapa de inscripción de los motivos de cargas en la superficie de recepción del sustrato electret puede realizarse opcionalmente mediante un procedimiento de inscripción sucesiva de las cargas eléctricas sobre el sustrato electret, o un procedimiento de inscripción en paralelo de cargas eléctricas en el sustrato electret.

45 Se incluye un procedimiento de inscripción secuencial en el conjunto formado por una inscripción de cargas eléctricas por un haz de iones enfocados, una inscripción de cargas eléctricas por un haz de electrones enfocados, una inscripción de cargas eléctricas por microscopia de fuerza atómica (AFM) y una inscripción de cargas eléctricas por electrofotografía (también llamada xerografía).

50 Cabe señalar que la inscripción de cargas eléctricas por microscopia de fuerza atómica (AFM) permite inscribir ventajosamente en una sola etapa ininterrumpida o en un solo paso un motivo de cargas que comprende tanto cargas positivas como cargas negativas.

55 Se incluye un procedimiento de inscripción en paralelo en el conjunto formado por la nano-impresión eléctrica y el micro-contacto eléctrico.

Alternativamente, se elige una zona de la superficie de la muestra del sustrato electret sobre el que se ha formado el montaje en la superficie de recepción del sustrato electret fuera del montaje. En esta zona de superficie seleccionada, en el momento en que la solución se pone en contacto con el sustrato cargado con las nanopartículas en una cantidad reducida, se fijan de manera fortuita e incontrolada, en forma de una estructura que resulta de un ruido de deposición que tiene una distribución poco densa por lo que se refiere a compacidad, aleatoria y dependiente de la muestra del sustrato electret sobre el que se ha formado el montaje. En una primera etapa de seguimiento, la zona de la superficie se sigue por coordenadas espaciales en un marco unido al sustrato electret. En una segunda etapa, se capta una imagen de la estructura aleatoria de las nanopartículas fijadas en la zona de la superficie seleccionada y que forman una firma. La imagen captada es opcionalmente una imagen topográfica AFM, una imagen de microscopia óptica o una imagen de fotoluminiscencia. La imagen capturada y las coordenadas espaciales del área de superficie seleccionada se guardan en una memoria de almacenamiento. o una imagen de fotoluminiscencia. La imagen captada y las coordenadas espaciales de la zona de superficie seleccionada se guardan en una memoria de almacenamiento.

En general, el material electret es un material comprendido en el grupo que consiste en poli-metacrilatos de metilo (PMMA), copolímeros de olefinas cíclicas (CoC), tereftalato de polietilenos (PET), polidimetilsiloxanos (PDMS), polipropilenos (PP), policarbonatos (PC), poliestirenos (PS), cloruros de polivinilo (PVC), politetrafluoroetilenos (PFTE), sulfato de triglicina (TGS), fluoruro de polivinilideno (PVDF), nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), compuesto  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (NOS).

En general, las nanopartículas coloidales son compuestos estabilizados por sí mismos o por ligandos y/o cargas, que tienen propiedades físicas comprendidas en el conjunto formado por las propiedades plasmónicas, conductoras, magnéticas, luminiscentes, catalíticas, electrocrómicas, fotocromáticas que se han vuelto sustancialmente neutras y polarizables eléctricamente, realizadas a partir de nanopartículas coloidales básicas.

Las nanopartículas coloidales básicas tienen un núcleo sólido y, eventualmente, un caparazón, y se incluyen en el grupo que consiste en látex,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , CdS, CdSe, PbSe, GaAs, GaN, InP,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ZnS, ZnO,  $\text{MoS}_2$ , Si, C, ITO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Co, Fe-Co,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , Ni; Au, Ag, Cu, Pt y nanopartículas bimetalicas;  $\text{WO}_3$ ;  $\text{NaLnF}_4$ , fluoruros de lantánidos ( $\text{LnF}_3$ ), óxidos de lantánidos ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ), circonatos, silicatos, hidróxidos ( $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ) y sulfuros de óxidos dopados o no con uno o varios lantánidos diferentes (indicando Ln un lantánido), mezclas de estos compuestos.

Cuando el medio dispersante es un disolvente líquido no polarizador, el disolvente está comprendido en el grupo formado por pentano, isopentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclohexeno, benceno, tolueno, metilciclohexano, xileno, mesitileno, cloroformo, cloruro de metileno, tetracloroetileno.

Cuando el medio dispersante es un gas dispersante no polarizador, el gas dispersante se incluye en el grupo formado por dinitrógeno  $\text{N}_2$ , argón Ar y el aire.

Según las figuras 10, 11 y 12, la inscripción de cargas por AFM también se puede usar para realizar montajes de nanopartículas coloidales binarias con una colocación dirigida y controlada de manera precisa de dos tipos de nanopartículas coloidales. Este tipo de montaje binario ofrece un alto grado de seguridad para las marcas de trazabilidad y antifalsificación.

Según las figuras 10, 11 y 12, se ha fabricado un montaje binario 402 utilizando un motivo de cargas 404 que comprende tanto cargas positivas como negativas, y dispersiones de nanopartículas a base de  $\beta\text{-NaYF}_4$ , diferentes por sus cargas eléctricas, sus grados de polarizabilidad, sus concentraciones y sus bandas de emisión de alta conversión. El montaje binario 402 fabricado permite así obtener un micro motivo codificado en colores.

Según la figura 10, se proporciona una imagen KFM 405 del potencial de superficie del micromotivo 404 de cargas, que se utiliza para crear el montaje binario 402.

El micromotivo de cargas 404 utilizado para crear el montaje binario consiste en una marca 406, en forma de un signo de interrogación cargado negativamente de  $1,5 \mu\text{m}$  de ancho, en contraste con un fondo cuadrado 408 cargado positivamente de  $15 \mu\text{m}$  de lado. El micromotivo 404 se ha desarrollado utilizando sucesivamente dos dispersiones diferentes de nanocristales coloidales (i) una primera dispersión de un primer tipo de nanopartículas, nanocristales núcleo/caparazón  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}/\text{NaYF}_4$ , de alta conversión a luz verde, cargados positivamente y dispersados en agua, y (ii) una segunda dispersión de un segundo tipo de nanopartículas, nanocristales núcleo/caparazón de  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}/\text{NaYF}_4$ , de alta conversión a la luz azul, casi neutros eléctricamente y dispersados en hexano. Los dos tipos de nanocristales tienen aquí tamaños similares y ambos tipos de nanopartículas coloidales pueden ser bombeados ópticamente por una misma fuente de excitación óptica debido al hecho de que ambos tipos de nanopartículas contienen  $\text{Yb}^{3+}$  como agente de transferencia de energía.

Según la figura 11, una imagen topográfica AFM 412 del motivo de cargas desarrollado en primer lugar en una primera fase 414 utilizando la primera dispersión acuosa muestra las nanopartículas del primer tipo cargadas positivamente depositadas selectivamente según una monocapa en la marca del signo de interrogación 406 cargado negativamente como motivo de carga.

- Después de secar con nitrógeno y eliminar los rastros de solvente de la primera dispersión, el motivo de cargas se desarrolla en una segunda etapa utilizando la segunda dispersión que tiene hexano como solvente. Durante esta segunda etapa de desarrollo, las nanopartículas del segundo tipo, es decir, las nanopartículas de alta conversión en la luz azul, se depositan selectivamente en una monocapa, en el fondo 408, cargado positivamente con el sustrato electrolito y formando una parte del motivo de cargas. Esta selectividad proviene del hecho de que el potencial de superficie del motivo 406 correspondiente al signo de interrogación recubierto de la monocapa de las nanopartículas del primer tipo, es insuficiente para permitir una segunda deposición y una fijación de nanopartículas del segundo tipo, que poseen una concentración adaptada a este efecto.
- Cabe señalar que el potencial de superficie del fondo con carga positiva se ha regulado finamente para la escritura de cargas en AFM para obtener una densidad de nanopartículas coloidales del segundo tipo, similar o idéntica a la de las nanopartículas del primer tipo depositadas y fijadas por fuerzas de Coulomb en la marca del signo de interrogación. Por lo tanto, la marca del signo de interrogación no puede percibirse topográficamente y distinguirse del fondo al microscopio óptico.
- Según la figura 12, el análisis de la imagen topográfica 416 por AFM del montaje final 402 no permite detectar los límites de la marca del signo de interrogación con respecto al fondo. Por lo tanto, la información codificada en el motivo 402 está oculta o fundida eficazmente en el fondo.
- Esta información codificada se puede encontrar posteriormente a través de imágenes de luminiscencia.
- Según la figura 13, cuando se observa la marca desarrollada 430 del signo de interrogación en el espectro visible sin filtrado siendo excitada por un láser de diodo en el infrarrojo próximo NIR (en inglés Near Infrared Radiation) de 980 nm de longitud de onda, la marca desarrollada 430 aparece más brillante que el fondo desarrollado 432, debido a un mayor rendimiento de la alta conversión para los nanocristales  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Gd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/NaYF<sub>4</sub>, del primer tipo (procesos de dos fotones) que el rendimiento de alta conversión para los nanocristales  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Gd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/NaYF<sub>4</sub>, del segundo tipo (proceso de tres fotones).
- Según las figuras 14 y 15, las emisiones de nanocristales de dos tipos se pueden separar eficazmente utilizando filtros en el visible apropiados para revelar los colores codificados en el motivo del montaje binario, respectivamente un filtro selectivo del azul (correspondiente a una longitud de onda de 485 nm) y un filtro selectivo del verde (correspondiente a una longitud de onda de 550 nm).
- En general y según una primera realización de la figura 16, un procedimiento 502 de fabricación de una micro/nano estructura binaria, formada por dos tipos de nanopartículas coloidales, comprende un conjunto de etapas 504, 506, 508, 510 y 512, ejecutadas sucesivamente.
- La micro/nano estructura binaria formada por dos tipos de nanopartículas coloidales comprende un primer montaje monocapa de nanopartículas coloidales del primer tipo, fijadas sobre un sustrato electret, y que tiene una primera forma geométrica, elegida y predeterminada libremente, y un segundo montaje monocapa o multicapa de nanopartículas coloidales del segundo tipo, fijadas sobre un sustrato electret y que tiene una segunda forma geométrica, elegida y predeterminada libremente, y de las cuales al menos la primera capa es compacta por lo que se refiere a ausencia de huecos no deseados de tamaños mayores o iguales al tamaño de dos nanopartículas adyacentes.
- En una primera etapa 504, se proporciona un sustrato electret, formado en un material electret y que tiene una superficie libre de recepción.
- Después, en una segunda etapa 506, un potencial eléctrico superficie se ha inscrito sucesivamente o en paralelo en la superficie de recepción del sustrato electret según un motivo predeterminado de cargas eléctricas que tienen un primer signo y cargas eléctricas que tienen un segundo signo opuesto al primero. El motivo de cargas se compone de un primer submotivo de cargas del primer signo correspondientes al primer montaje monocapa de nanopartículas del primer tipo, y de un segundo submotivo de cargas del segundo signo correspondiente al segundo montaje monocapa o multicapa de nanopartículas del segundo tipo.
- A continuación, en una tercera etapa 508, el sustrato electret, que tiene la superficie de recepción inscrita por el potencial de superficie, se pone en contacto con una primera dispersión coloidal durante un primer tiempo de contacto.
- La primera dispersión coloidal comprende nanopartículas del primer tipo cargadas eléctricamente según el segundo signo y un primer medio dispersante en forma de un disolvente líquido o un gas.
- El primer tiempo de contacto es suficientemente largo para permitir que se forme en el primer submotivo de cargas inscritas en el sustrato electret el primer montaje monocapa de nanopartículas del primer tipo unidas al sustrato por la acción de fuerzas electroforéticas, creadas a partir de la interacción coulombiana entre las nanopartículas de primer tipo y el potencial de superficie del primer submotivo de cargas, hasta que se obtiene la primera forma geométrica deseada del primer montaje.

Después, en una cuarta etapa 510, el sustrato electret y el primer montaje, que forman juntos una microestructura intermedia de final de la tercera etapa, se secan eliminando el primer disolvente.

A continuación, en una quinta etapa 512, la estructura intermedia seca se pone en contacto en una segunda dispersión coloidal durante un segundo tiempo de contacto.

5 La segunda dispersión coloidal comprende nanopartículas coloidales del segundo tipo, neutras o casi neutras eléctricamente, polarizables eléctricamente por la acción de un campo eléctrico externo, y un segundo medio de dispersión, en forma de un disolvente líquido o de un gas, sustancialmente desprovisto de acción de polarización eléctrica, en el que se dispersan las nanopartículas coloidales del segundo tipo.

10 El valor absoluto del potencial eléctrico de superficie y la concentración de nano-partículas del segundo tipo son respectivamente mayores o iguales a un primer umbral de potencial eléctrico de superficie y un segundo umbral de concentración, dependiendo el primero y segundo umbrales de la naturaleza del segundo disolvente y de la naturaleza de las nanopartículas polarizables del segundo tipo, de modo que después del segundo tiempo de contacto suficientemente largo e inferior a unos 15 minutos, el segundo montaje obtenido es el segundo montaje monocapa o multicapa que tiene la segunda forma geométrica deseada y del cual al menos la primera capa es compacta en cuanto a la ausencia de huecos no deseados de tamaños mayores o iguales al tamaño de dos nanopartículas adyacentes, estando unidas las nanopartículas entre sí y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie del segundo submotivo.

20 Cuando se realiza un procedimiento de inscripción secuencial de cargas eléctricas de diferentes polaridades en el sustrato electret durante la segunda etapa, se incluye en el montaje formado por una inscripción de cargas eléctricas por un haz de iones enfocado, un inscripción de cargas eléctricas por un haz de electrones enfocado, una inscripción de cargas eléctricas por microscopia de fuerza atómica (AFM) y una inscripción de cargas eléctricas por electrofotografía (también llamada xerografía).

25 Cuando se ejecuta el procedimiento de inscripción en paralelo de cargas de diferentes polaridades en el sustrato electret durante la segunda etapa, se incluye en el montaje formado por la nanoimpresión eléctrica, el microcontacto eléctrico.

En todos los casos, es posible realizar dos inyecciones sucesivas con diferentes polarizaciones eléctricas.

30 Cabe señalar que la inscripción secuencial por nanoxerografía AFM permite ventajosamente inscribir en una sola etapa ininterrumpida o en un solo paso un motivo de cargas que comprende tanto cargas positivas como cargas negativas.

35 Alternativamente, es posible realizar una inscripción paralela por microcontacto eléctrico que usa un solo sello. En este caso, se utiliza un sello flexible de dos niveles, como por ejemplo un sello 530 de material elastómero, está representado en la figura 17. El sello 530 de elastómero comprende dos niveles de motivos 532, 534, un primer 532 y un segundo 534, cuyas primera y segunda superficies asociadas 542, 544 son conductoras y están conectadas eléctricamente entre sí para formar superficies equipotenciales. La primera y la segunda superficies asociadas 542, 544 corresponden respectivamente al primer submotivo y al segundo submotivo de cargas.

La primera y segunda superficies 542, 544 están configuradas para ser superficies equipotenciales ya sea metalizando toda la superficie inferior del sello, los flancos de uniones de la primera y segunda superficies 542, 544 inclusive, o utilizando un sello conductor en volumen.

40 Cuando se realiza una inscripción en paralelo de cargas diferentes y opuestas, en primer lugar se aplica el sello al electret con una primera fuerza F1 suficiente para aplastar el segundo nivel 534 del sello elastómero, y se pone en contacto a la vez la primera superficie 542 y la segunda superficie 544 en el electret, y se efectúa una inyección de cargas con una tensión V1.

45 A continuación, al soltar, el sello se aplica al electret con una segunda fuerza F2 de menor intensidad para que solo el segundo nivel del sello elastómero, es decir, solo la segunda superficie 544 esté en contacto con el electret y una inyección de cargas se efectúe con un segundo voltaje V2 de polaridad opuesta al del primer voltaje V1 durante un tiempo suficiente para anular las cargas inscritas bajo el voltaje V1 e inscribir a continuación las cargas del segundo motivo.

50 En general y según una segunda realización de la figura 18, un procedimiento 602 de fabricación de una micro/nano estructura binaria, formada por dos tipos de nanopartículas coloidales, comprende un conjunto de etapas 604, 606, 608, 610, 612, 614, ejecutadas sucesivamente.

En una primera etapa 604, se proporciona un sustrato electret, constituido por un material electret y que tiene una superficie libre de recepción plana.

- Después, en una segunda etapa 606, un primer potencial eléctrico de superficie se inscribe sucesivamente o en paralelo en la superficie de recepción del sustrato electret según un primer submotivo predeterminado de cargas eléctricas que tiene un primer signo, correspondiente a un primer conjunto de monocapa o multicapa de nanopartículas del primer tipo, el primer submotivo que comprende una primera parte de un motivo de cargas que incluye también un segundo submotivo predeterminado de cargas eléctricas que tiene un segundo signo opuesto al primer signo.
- 5 A continuación, en una tercera etapa 608, el sustrato electret, que tiene la superficie de recepción inscrita por el primer potencial de superficie, se pone en contacto con una primera dispersión coloidal durante un primer tiempo de contacto.
- 10 La primera dispersión coloidal contiene nanopartículas del primer tipo ya sea cargadas eléctricamente según el segundo signo, o sustancialmente neutras y polarizables eléctricamente, y un primer medio dispersante en forma de un disolvente líquido o de un gas.
- El primer tiempo de contacto es lo suficientemente largo para permitir que se forme en el primer submotivo de cargas inscrita en el sustrato electret, el primer montaje monocapa de nanopartículas del primer tipo con la primera forma geométrica deseada. Las nanopartículas del primer conjunto están unidas al sustrato por la acción de fuerzas electroforéticas, creadas a partir de la interacción culombiana entre las nanopartículas del primer tipo y el potencial de superficie del primer submotivo de cargas cuando las nanopartículas del primer tipo están cargadas eléctricamente según el segundo signo, ya sea por la acción de fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie del primer submotivo de cargas, hasta que se obtenga la primera forma geométrica deseada del primer conjunto.
- 15 20 Después, en una cuarta etapa 610, el sustrato electret y el primer montaje, formando juntos una micro/nano estructura intermedia al final de la tercera etapa, se secan.
- En una quinta etapa 612 siguiente, se inscribe un segundo potencial eléctrico de superficie sucesivamente o en paralelo en la superficie de recepción del sustrato electret de la estructura intermedia seca y fuera de las áreas recubiertas por el primer montaje, según el segundo submotivo predeterminado de cargas eléctricas que tienen el segundo signo.
- 25 Después, en una sexta etapa 614, la estructura intermedia inscrita por el segundo potencial de superficie se pone en contacto en una segunda dispersión coloidal durante un segundo tiempo de contacto.
- La segunda dispersión coloidal contiene nanopartículas coloidales del segundo tipo, neutras o casi neutras, y eléctricamente polarizables por la acción de un campo eléctrico externo, y un segundo medio de dispersión en forma de un disolvente líquido o de un gas, sustancialmente exento de acción de polarización eléctrica en el que se dispersan las nanopartículas coloidales.
- 30 El valor absoluto del potencial eléctrico de superficie y la concentración en nanopartículas del segundo tipo son respectivamente mayores o iguales a un primer umbral de potencial eléctrico de superficie y a un segundo umbral de concentración, dependiendo cada uno de los cuales de la naturaleza del segundo medio de dispersión y de la naturaleza de las nanopartículas del segundo tipo polarizables, de modo que después del segundo tiempo de contacto suficientemente largo e inferior a 15 minutos, el segundo montaje obtenido es el segundo conjunto monocapa o multicapa que tiene la segunda forma geométrica deseada y del cual al menos la primera capa es compacta por lo que se refiere a ausencia de huecos no deseados más grandes que el tamaño de dos nanopartículas adyacentes, las nanopartículas se unen entre sí y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie del segundo submotivo.
- 35 40 El procedimiento de inscripción secuencial de cargas eléctricas del mismo signo en el sustrato electret, ejecutado durante la segunda etapa 606 o la quinta etapa 612, se incluye en el conjunto formado por una inscripción de cargas eléctricas por un haz de iones enfocados, una inscripción de cargas eléctricas por un haz de electrones enfocados y una inscripción de cargas eléctricas por microscopía de fuerza atómica (AFM) y una inscripción de cargas eléctricas por electrofotografía (también llamada xerografía).
- El proceso de inscripción en paralelo de cargas del mismo signo en el sustrato electret se incluye en el conjunto formado por la nanoimpresión eléctrica, el microcontacto eléctrico.
- 50 En particular, las nanopartículas coloidales del primer tipo tienen la propiedad de convertir una radiación en un espectro infrarrojo próximo (NIR) en una radiación en un primer espectro visible, y las nanopartículas del segundo tipo tienen la propiedad de convertir una radiación en el espectro infrarrojo próximo (NIR) en una radiación en un segundo espectro visible, siendo el primer espectro visible diferente del segundo espectro visible.
- 55 En particular, la concentración de nanopartículas cargadas del primer tipo, el primer disolvente, las nanopartículas del primer tipo por lo que se refiere al tamaño, el primer submotivo de carga, el primer tiempo de contacto, la concentración de nanopartículas polarizables del segundo tipo, el segundo disolvente, las nanopartículas del

- segundo tipo por lo que se refiere a tamaño y polarizabilidad, y el segundo tiempo de contacto se eligen para obtener el primer montaje monocapa que tiene la primera forma geométrica y el segundo montaje que tiene la segunda forma geométrica deseada, siendo la primera y la segunda formas geométricas formas conjugadas y teniendo la misma altura con respecto a la superficie de recepción del sustrato, de manera que la forma geométrica del segundo conjunto es indetectable por microscopía AFM o por microscopía óptica utilizando iluminación en el espectro visible.
- En general, e independientemente del procedimiento llevado a cabo para realizarlo, una microestructura formada por nanopartículas coloidales comprende un sustrato electret y un montaje de nanopartículas coloidales.
- El sustrato electret, está constituido por un material electret y con una superficie libre de recepción, está inscrito en su superficie de recepción por un potencial eléctrico de superficie según un motivo predeterminado de cargas eléctricas positivas y/o negativas.
- El montaje de nanopartículas coloidales fijadas en el sustrato electret tiene una forma geométrica, elegida libremente y predeterminada.
- Las nanopartículas coloidales son eléctricamente neutras o casi neutras, y eléctricamente polarizables por la acción de un campo eléctrico externo.
- Las nanopartículas coloidales polarizables están dispuestas en monocapa o en multicapas estando unidas directamente entre sí y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas, creadas por la interacción existente entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie del motivo de carga.
- El motivo de cargas eléctricas del mismo signo inscrito en el sustrato electret corresponde a la forma geométrica del conjunto de nanopartículas monocapa o multicapa.
- El valor absoluto del potencial eléctrico de superficie creado por el motivo de cargas es mayor o igual a un primer umbral de potencial eléctrico de superficie que depende de la naturaleza de las nanopartículas polarizables, y tal que al menos la primera capa del montaje de nanopartículas coloidales es compacta por lo que se refiere a ausencia de brechas no deseadas mayores o iguales al tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente del tamaño de una nanopartícula.
- Alternativamente, el valor absoluto del potencial eléctrico de superficie creado por el motivo de cargas es mayor o igual que un tercer umbral que depende de la naturaleza de las nanopartículas polarizables, y de tal manera que el montaje de nanopartículas coloidales es multicapa.
- Alternativamente, la microestructura está formada por nanopartículas coloidales de dos tipos diferentes y comprende, en forma de un montaje binario, un sustrato electret, un primer montaje monocapa o multicapa de nanopartículas coloidales del primer tipo, y un segundo montaje monocapa o multicapa de nanopartículas coloidales del segundo tipo.
- El sustrato electret está constituido por un material electret y tiene una superficie libre de recepción.
- Las nanopartículas coloidales del primer tipo que forman el primer montaje se depositan sobre el sustrato electret.
- Las nanopartículas coloidales del segundo tipo que forman el segundo montaje se depositan sobre el sustrato electret.
- El sustrato electret tiene un potencial eléctrico de superficie inscrito en la superficie de recepción del sustrato electret según un motivo predeterminado de cargas eléctricas que tienen un primer signo y que tienen un segundo signo opuesto al primero, estando compuesto el motivo de cargas por un primer submotivo de cargas del primer signo y un segundo submotivo de cargas del segundo signo opuesto.
- Las nanopartículas del primer tipo que forman el primer montaje monocapa se cargan eléctricamente según el segundo signo y se unen al sustrato electret por la acción de las fuerzas coulombianas creadas por la interacción existente entre las nanopartículas del primer tipo y el potencial de superficie del primer submotivo de cargas inscrito en el sustrato electret, ya sea sustancialmente neutras y eléctricamente polarizables y unidas al sustrato electret por la acción de fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie del primer submotivo de cargas.
- Las nanopartículas coloidales del segundo tipo que forman el segundo montaje monocapa o multicapa, son neutras o casi neutras eléctricamente y polarizables y eléctricamente por la acción de un campo eléctrico externo.
- Las nanopartículas coloidales del segundo tipo están unidas entre sí y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas, creadas a partir de la interacción existente entre las nanopartículas del segundo tipo, eléctricamente neutras y polarizables, y el potencial de superficie del segundo submotivo de cargas inscrito en el sustrato electret.

El segundo submotivo de las cargas eléctricas de segundo signo, inscrito en el sustrato electret, corresponde a la forma geométrica del segundo montaje, monocapa o multicapa, de nanopartículas.

5 El valor absoluto del potencial eléctrico de superficie creado por el segundo submotivo de cargas es mayor o igual a un primer umbral de potencial eléctrico de superficie que depende de la naturaleza de las nanopartículas polarizables, y de modo que al menos la primera capa del segundo montaje de nanopartículas coloidales es compacta por lo que se refiere a la ausencia de huecos no deseados de tamaños mayores o iguales al tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente al tamaño de una partícula.

Alternativamente, las nanopartículas cargadas del primer tipo y las nanopartículas neutras polarizables del segundo tipo respectivamente tienen un primer tamaño y un segundo tamaño.

10 El primer montaje y el segundo montaje tienen respectivamente un primer número y un segundo número de capas, y el producto del primer número de capas por el primer tamaño es sustancialmente igual al producto del segundo número de capas por el segundo tamaño.

15 Las formas del primer y segundo submotivos de voltaje por lo que se refiere a la codificación de intensidad y de signo del potencial en la superficie de recepción del sustrato electret se configuran de modo que la primera y segunda formas geométricas respectivamente del primer y segundo montajes son formas conjugadas entre sí y tienen sustancialmente la misma altura con respecto a la superficie de recepción del sustrato electret, lo que hace que la forma geométrica del segundo conjunto sea indetectable por AFM o por microscopía óptica utilizando iluminación en el espectro visible.

20 Alternativamente, las nanopartículas del primer tipo tienen la propiedad de convertir una radiación en el espectro infrarrojo próximo (NIR) en una radiación en un primer espectro visible, y las nanopartículas del segundo tipo tienen la propiedad de convertir la radiación en el espectro infrarrojo próximo (NIR) en una radiación en un segundo espectro visible, siendo el primer espectro visible diferente del segundo espectro visible.

25 En general, el material electret es un material comprendido en el grupo formado por polimetacrilatos de metilo (PMMA), copolímeros de olefinas cíclicas (CoC), poli (tereftalato de etileno) (PET), polidimetilsiloxanos (PDMS), polipropilenos (PP), policarbonatos (PC), poliestirenos (PS), cloruros de polivinilo (PVC), politetrafluoroetilenos (PTFE), sulfato de triglicerina (TGS), fluoruro de polivinilideno (PVDF), nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), el compuesto  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (NOS).

30 En general, las nanopartículas coloidales son compuestos estabilizados por sí mismos o por ligandos y/o cargas, que tienen propiedades físicas comprendidas en el conjunto formado por las propiedades plasmónicas, conductoras, magnéticas, luminiscentes, catalíticas, electrocrómicas, fotocromáticas que se vuelven sustancialmente neutras y eléctricamente polarizables, hechas de nanopartículas coloidales básicas.

35 Las nanopartículas coloidales básicas tienen un núcleo sólido y, eventualmente, un caparazón, y se incluyen en el grupo formado por el látex,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , CdS, CdSe, PbSe, GaAs, GaN, InP,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ZnS, ZnO,  $\text{MoS}_2$ , Si, C, ITO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Co, Fe-Co,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , Ni; Au, Ag, Cu, Pt y nanopartículas bimetálicas;  $\text{WO}_3$ ;  $\text{NaLnF}_4$ , fluoruros de lantánidos ( $\text{LnF}_3$ ), óxidos de lantánidos ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ), zirconatos, silicatos, hidróxidos ( $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ) y sulfuros de óxido dopados o no con uno o más lantánidos diferentes (Ln indica un lantánido) y mezclas de estos compuestos. Cuando el medio dispersante es un disolvente líquido no polarizador, el disolvente está compuesto por pentano, iso-pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclohexeno, benceno, tolueno, metilciclohexano, xileno, mesitileno, cloroformo, cloruro de metileno, tetracloroetileno.

40 Cuando el medio dispersante es un gas dispersante no polarizador, el gas dispersante está comprendido en el conjunto formado por dinitrógeno  $\text{N}_2$ , argón Ar y aire.

45 En particular, las microestructuras de nanopartículas coloidales son montajes compactos de una sola capa y de varias capas de nanocristales  $\beta\text{-NaYF}_4$  de alta conversión óptica, apretados al máximo, fijados en películas electret en PMMA y de 100 nm de espesor. El número de capas de nanocristales depositados está ajustado con precisión por el potencial de superficie de los motivos de carga inscritos en las películas electret en PMMA y la concentración en nanocristales en la dispersión.

La formación de montajes multicapa de nanocristales requiere motivos de cargas con potencial de superficie elevado, altas concentraciones de nanocristales y un disolvente de dispersión eléctricamente no polarizante. Los nanocristales deben ser eléctricamente polarizables en un alto grado y neutros desde el punto de vista electrostático.

50 Los conjuntos binarios de nanocristales se crean utilizando un sustrato electret en el que se han inscrito motivos de cargas positivas y negativas y sumergiendo en ellos el sustrato inscrito en dispersiones de nanocristales, por ejemplo,  $\beta\text{-NaYF}_4$ , de diferentes cargas eléctricas y luminiscencia en alta conversión de diferentes espectros. Las propiedades de luminiscencia en alta conversión de los montajes de nanocristales están bien correlacionadas con su geometría y su composición.

Todas estas características permiten la fabricación de micro/nanomotivos de nanocristales codificados por lo que se refiere a (i) geometría, (ii) tipo de nanocristales, (iii) intensidad de luminiscencia, (iv) color de emisión por la utilización de dos tipos de nanocristales de alta conversión.

5 Además, los montajes codificados por colores se pueden hacer imperceptibles en la topografía, ocultando de este modo eficazmente la información.

10 La rapidez y la eficiencia económica de los procesos descritos anteriormente, la capacidad de escribir motivos cualesquiera de forma geométrica deseada y el dominio del control de la arquitectura espacial del montaje en las tres direcciones, designadas por ejemplo por los ejes X, Y y Z permiten construir micro/nano estructuras únicas de formas complejas, codificadas por lo que se refiere a colores e intensidades, que se pueden utilizar como etiquetas contra la falsificación y/o de trazabilidad y/o de autenticación con un alto nivel de seguridad.

Las etiquetas contra la falsificación y/o de trazabilidad y/o de autenticación pueden presentar varios niveles de seguridad, pudiendo o no ser acumulativos dichos niveles de seguridad. Estos niveles de seguridad pueden ser:

- el tamaño micro/nano de las estructuras, que hace "invisibles" a simple vista e imposible de encontrar con un microscopio si no se conoce su posición exacta;
- 15 - la luminiscencia, sabiendo que en presencia de montajes binarios o de más de dos tipos de nanopartículas, la micro/nano estructura puede presentar al menos dos longitudes de onda de emisión diferentes;
- la intensidad de luminiscencia, ésta última pudiendo presentar variaciones para una misma micro/nano estructura, siendo debidas estas variaciones a diferentes alturas de montajes en el seno de la misma micro/nano estructura;
- 20 - la deposición aleatoria de nanopartículas en una zona de la superficie del sustrato electret, excluyendo el montaje, presentando esta deposición una firma única específica para cada micro/nano estructura;
- el enmascaramiento de un montaje de nanopartículas por uno o varios otros montajes de nanopartículas, obteniéndose el enmascaramiento con montajes binarios o montajes de más de dos tipos de nanopartículas imperceptibles por lo que se refiere a la topografía, ocultando así la información de manera eficaz. Dicho enmascaramiento hace que la identificación de la información sea imposible topográficamente, permitiendo solo una lectura de luminiscencia revelar la información.
- 25

Las etiquetas antifalsificación y/o de trazabilidad y/o de autenticación, que presentan uno o más niveles de seguridad, codifican, además, la información topográficamente, la micro/nano estructura que presenta una geometría concreta.

30 Según la figura 19, una etiqueta anti-falsificación y/o de trazabilidad y/o autenticación es, por ejemplo, un código QR tridimensional detectable en fluorescencia por microscopía óptica. Las nanopartículas coloidales son aquí partículas de látex de 100 nm de diámetro.

35 Alternativamente, la segunda realización del método 602 descrito en la figura 18 se puede generalizar mediante la realización de una secuencia en un orden predeterminado de un número entero, mayor o igual a dos, de pares de etapas, estando asociado cada par de etapas a un orden o rango k de emplazamiento en la secuencia, a un tipo predeterminado de nanopartículas, sustancialmente neutras y polarizables a depositar dependientes del rango k, y a una geometría de deposición predeterminada dependiente del rango k.

40 Cada par de etapas, caracterizado por su rango k, es la sucesión de una primer etapa de inscripción de rango k de un motivo de cargas que depende del tipo predeterminado de partículas a depositar y de la geometría de deposición asociada da la función de rango k y de una segunda etapa de deposición de nanopartículas que tienen el tipo asociado al rango k en el motivo de cargas inscrito durante la primera etapa asociada al rango k.

Por lo tanto, se pueden obtener especialmente conjuntos ternarios tridimensionales de nanopartículas con compacidad elevada, y montajes con un número aún mayor de tipos diferentes de nanopartículas.

45 Alternativamente, una etiqueta anti-falsificación y/o de trazabilidad y/o de autenticación que comprende una micro/nano estructura de nanopartículas coloidales tal como se definió anteriormente u obtenida por el procedimiento definido anteriormente, comprende además:

- una estructura de nanopartículas fijadas de manera fortuita y no controlada según un ruido de deposición, con una distribución poco densa en cuanto a compacidad y aleatoria, realizada en una zona de superficie del sustrato electret no recubierta por el montaje, e identificadas en el sustrato electret por coordenadas espaciales, y
- 50 - una imagen de dicha estructura aleatoria de nanopartículas depositadas en la zona de superficie de referencia, siendo la imagen capturada opcionalmente una imagen topográfica AFM, una imagen óptica o una imagen de fotoluminiscencia, y guardándose en una memoria.

Las coordenadas de la imagen de dicha estructura aleatoria se guardan en un soporte de información en correspondencia de la imagen de dicha estructura aleatoria. El soporte de información es, por ejemplo, el mismo soporte de grabación que el de la imagen. También puede ser un soporte de grabación diferente. En todos los casos, existe un enlace informativo de asignación, por ejemplo, informático, entre la imagen de la estructura aleatoria y sus coordenadas espaciales.

5

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de fabricación de una micro/nano estructura formada por nanopartículas coloidales que comprende un montaje monocapa o multicapa de nanopartículas coloidales fijadas sobre un sustrato electret, que tiene una forma geométrica, libremente elegida y predeterminada, que comprende las etapas consistentes en:

5 una primera etapa (302), proporcionar un sustrato electret, hecho de un material electret y que tiene una superficie de recepción libre, después

una segunda etapa (4; 304), inscribir un potencial eléctrico de superficie en la superficie de recepción del sustrato electret según un motivo predeterminado de cargas eléctricas positivas y/o negativas correspondientes al montaje monocapa o multicapa de nanopartículas, después

10 en una tercera etapa (6; 306), poner en contacto el sustrato electret que tiene la superficie de recepción inscrita por el potencial de superficie según el motivo deseado de cargas eléctricas, con una dispersión coloidal durante un tiempo de contacto suficientemente largo e inferior o igual a quince minutos,

15 en el que la dispersión coloidal contiene nanopartículas coloidales sustancialmente neutras o casi neutras y polarizables eléctricamente, por la acción de un campo eléctrico externo, y un medio de dispersión, en forma de un disolvente líquido o de un gas, sustancialmente desprovisto de acción de polarización eléctrica, en el que se dispersan las nanopartículas coloidales, caracterizado porque

20 el valor absoluto del potencial eléctrico de superficie y la concentración en nanopartículas polarizables son respectivamente mayores o iguales a un primer umbral de potencial eléctrico de superficie y a un segundo umbral de concentración, dependiendo el primer y segundo umbrales de la naturaleza del medio de dispersión y de la naturaleza de las nanopartículas polarizables, de manera que

25 después del primer tiempo de contacto, la micro/nano estructura obtenida es una micro/nano estructura monocapa o multicapa que tiene la forma geométrica deseada y de la cual al menos la primera capa es compacta por lo que se refiere a ausencia de huecos no deseados de tamaños mayores o iguales al tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente al tamaño de una nanopartícula, estando unidas las nanopartículas entre sí y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas, creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie inscrito.

2. Procedimiento de fabricación de una micro/nano estructura de nanopartículas coloidales según la reivindicación 1, en el que:

30 el montaje de nanopartículas coloidales fijadas en el sustrato electret, que tiene una forma geométrica, libremente elegida y predeterminada, es un montaje multicapa del cual al menos la primera capa es compacta, y

el valor absoluto del potencial eléctrico de superficie y la concentración de nanopartículas polarizables son respectivamente mayores o iguales a un tercer umbral de potencial eléctrico de superficie y un cuarto umbral de concentración, dependiendo los umbrales tercero y cuarto de la naturaleza del medio dispersante y de la naturaleza de las nanopartículas polarizables, de manera que

35 después del tiempo de contacto, la micro/nano estructura obtenida es la micro/nano estructura multicapa que tiene la forma geométrica deseada, de la cual al menos la primera capa es compacta por lo que se refiere a la ausencia de huecos no deseados de tamaños mayores o iguales el tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente del tamaño de una nanopartícula, estando las nanopartículas unidas entre sí y/o al sustrato por la acción de las fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas neutras y eléctricamente polarizables y el potencial de superficie inscrito.

40 3. Procedimiento de fabricación de una micro/nano estructura de nanopartículas coloidales según la reivindicación 1, en el que:

45 el montaje de nanopartículas coloidales fijadas en un sustrato electret, que tiene una forma geométrica, libremente elegida y predeterminada, es un montaje multicapa de un determinado número  $N_c$  cada una de cuyas capas es compacta por lo que se refiere a ausencia de huecos no deseados de tamaños mayores que el tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente del tamaño de una nanopartícula, y

50 el valor absoluto del potencial eléctrico de superficie y la concentración en nanopartículas polarizables son, respectivamente, mayores o iguales a un quinto umbral de potencial eléctrico de superficie y en un sexto umbral de concentración, dependiendo cada uno de los umbrales quinto y sexto de la naturaleza del medio de dispersión, de la naturaleza de las nanopartículas polarizables y el número de capas, de manera que

después del tiempo de contacto, la micro/nano estructura obtenida es la micro/nano estructura multicapa que tiene la forma geométrica deseada, todas cuyas capas son compactas por lo que se refiere a ausencia de huecos no deseados de tamaño mayor o igual al tamaño dos nanopartículas adyacentes, preferentemente del tamaño de una

nanopartícula, estando unidas las nanopartículas entre sí y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie inscrito.

4. - Procedimiento de fabricación de una micro/nano estructura binaria formada por dos tipos de nanopartículas coloidales que comprende:

5 un primer montaje monocapa de nanopartículas coloidales del primer tipo, fijadas en un sustrato electret, y que tiene una primera forma geométrica, libremente elegida y predeterminada, y

un segundo montaje monocapa o multicapa de nanopartículas coloidales del segundo tipo, fijadas sobre un sustrato electret, y que tiene una segunda forma geométrica, libremente elegida y predeterminada, y comprendiendo el procedimiento las etapas consistentes en:

10 en una primera etapa (504), proporcionar un sustrato electret, constituido por un material electret y que tiene una superficie libre de recepción, después

en una segunda etapa (506), inscribir sucesivamente o en paralelo un potencial eléctrico de superficie en la superficie de recepción del sustrato electret según un motivo predeterminado de cargas eléctricas que tienen un primer signo y de cargas eléctricas que tienen un segundo signo opuesto al primero, estando compuesto el motivo de cargas de un primer submotivo de cargas del primer signo, que corresponde al primer montaje monocapa de nanopartículas del primer tipo, y de un segundo submotivo de cargas del segundo signo, que corresponde al segundo montaje monocapa o multicapa de nanopartículas del segundo tipo,

en una tercera etapa (508), poner en contacto el sustrato electret que tiene la superficie de recepción inscrita por el potencial de superficie, con una primera dispersión coloidal durante un primer tiempo de contacto,

20 conteniendo la primera dispersión coloidal nanopartículas del primer tipo cargadas eléctricamente según el segundo signo y un primer medio de dispersión en forma de un disolvente líquido o de un gas, y siendo el primer tiempo de contacto lo suficientemente largo como para permitir que se forme en el primer submotivo de cargas inscrito en el sustrato electret el primer montaje monocapa, que tiene la primera forma geométrica deseada, de nanopartículas del primer tipo unidas al sustrato por la acción de fuerzas electroforéticas, creadas a partir de la interacción culombiana entre las nanopartículas de primer tipo y el potencial de superficie del primer submotivo de cargas, después

en un cuarto etapa (510), secar el sustrato electret y el primer conjunto, formando juntos una micro/nano estructura intermedia al final de la tercera etapa, eliminando el primer medio de dispersión y después

en una quinta etapa (512), poner en contacto la estructura intermedia seca con una segunda dispersión coloidal durante un segundo tiempo de contacto,

30 la segunda dispersión coloidal que contiene nanopartículas coloidales del segundo tipo, sustancialmente neutras y polarizable eléctricamente por la acción de un campo eléctrico externo, y un segundo medio de dispersión en forma de un disolvente líquido o de un gas, sustancialmente desprovisto de acción de polarización eléctrica, en el que las nanopartículas coloidales del segundo tipo se dispersan, y

35 el valor absoluto del potencial eléctrico de la superficie y siendo la concentración en nanopartículas del segundo tipo respectivamente mayor o igual a un primer umbral de potencial eléctrico de superficie y un segundo umbral de concentración, dependiendo el primer y segundo umbrales de la naturaleza del segundo medio de dispersión y de la naturaleza de las nanopartículas polarizables de segundo tipo, de manera que

40 después del segundo tiempo de contacto suficientemente largo e inferior a 15 minutos, el segundo montaje obtenido es el segundo montaje monocapa o multicapa que tiene la segunda forma geométrica deseada y del cual al menos la primera capa es compacta por lo que se refiere a ausencia de huecos no deseados de tamaño mayor o igual al tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente al tamaño de una nanopartícula, están unidas las nanopartículas entre sí y/o al sustrato por la acción de las fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie del segundo submotivo.

45 5. Procedimiento de fabricación de una micro/nano estructura binaria formada por dos tipos de nanopartículas coloidales que comprende:

un primer montaje monocapa o multicapa de nanopartículas coloidales del primer tipo, fijadas sobre un sustrato electret, y que tiene una primera forma geométrica, libremente elegida y predeterminada, y

un segundo montaje monocapa o multicapa de nanopartículas coloidales del segundo tipo, fijadas sobre un sustrato electret, y que tienen una segunda forma geométrica, libremente elegida y predeterminada, comprendiendo el procedimiento las etapas siguientes:

50 en una primera etapa (604), proporcionar un sustrato electret, constituido por un material electret y que tiene una superficie libre de recepción, después

- 5 en una segunda etapa (606), inscribir sucesivamente o en paralelo un primer potencial eléctrico de superficie en la superficie de recepción del sustrato electret según un primer submotivo predeterminado de cargas eléctricas que tiene un primer signo, correspondiente al primer conjunto de nanopartículas del primer tipo, componiendo el primer submotivo una primera parte de un motivo de carga que tiene también un segundo submotivo predeterminado de cargas eléctricas que tiene un segundo signo opuesto al primer signo,
- 10 en una tercera etapa (608), poner en contacto el sustrato electret que tiene la superficie de recepción inscrita por el primer potencial de superficie con una primera dispersión coloidal durante un primer período de contacto inferior o igual a 15 minutos,
- 15 la primera dispersión coloidal que contiene nanopartículas del primer tipo ya sea cargadas eléctricamente según el segundo signo, o sustancialmente neutras y eléctricamente polarizables, y un primer medio de dispersión en forma de un disolvente líquido o de un gas, y siendo el primer tiempo de contacto lo suficientemente largo como para permitir que se forme el primer submotivo de cargas inscrito en el sustrato electret, teniendo el primer conjunto la primera forma geométrica monocapa o multicapa de nanopartículas del primer tipo unidas al sustrato, ya sea por la acción de fuerzas electroforéticas, creadas a partir de la interacción coulombiana entre las nanopartículas del primer tipo y el potencial de superficie del primer submotivo de cargas cuando las nanopartículas del primer tipo se cargan eléctricamente según el segundo signo, o por la acción de fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie del primer submotivo de cargas cuando las nanopartículas del primer tipo son sustancialmente neutras y polarizables eléctricamente,
- 20 en una cuarta etapa (610), secar el sustrato electret y el primer conjunto, formando juntos una micro/nano estructura intermedia al final de la tercera etapa (608), después
- 25 en una quinta etapa (612), inscribir sucesivamente o en paralelo un segundo potencial eléctrico de superficie en la superficie de recepción del sustrato electret de la estructura intermedia seca y fuera de las zonas recubiertas por el primer conjunto, según el segundo submotivo predeterminado de cargas eléctricas que tienen el segundo signo, después
- 30 en una sexta etapa (614), poner en contacto la estructura intermedia inscrita por el segundo potencial de superficie con una segunda dispersión coloidal durante un segundo tiempo de contacto,
- 35 la segunda dispersión coloidal que contiene nanopartículas coloidales del segundo tipo, neutras o casi neutras eléctricamente y eléctricamente polarizables por la acción de un campo eléctrico externo, y un segundo medio de dispersión, en forma de un disolvente líquido o de un gas, sustancialmente desprovisto de acción de polarización eléctrica en el que se dispersan las nanopartículas coloidales, y
- 40 el valor del potencial eléctrico de superficie y la concentración en nanopartículas del segundo tipo son respectivamente mayores o iguales a un primer umbral de potencial eléctrico de superficie y un segundo umbral de concentración, dependiendo el primer y segundo umbrales de la naturaleza del segundo medio de dispersión y de la naturaleza de las nanopartículas del segundo tipo polarizables, de manera que
- 45 después del segundo tiempo de contacto, el segundo montaje obtenido es el segundo conjunto monocapa o multicapa que tiene la segunda forma geométrica deseada y del cual al menos la primera capa es compacta por lo que se refiere a ausencia de huecos no deseados de mayor o igual tamaño al de dos nanopartículas adyacentes del segundo tipo, preferentemente al tamaño de una nanopartícula del segundo tipo, estando las nanopartículas unidas entre ellas y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie del segundo submotivo.
- 50 6. Procedimiento de fabricación de una microestructura binaria de nanopartículas coloidales según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en el que las nanopartículas coloidales del primer tipo tienen la propiedad de convertir una radiación en un espectro infrarrojo próximo (NIR) en una radiación en un primer espectro visible, y las nanopartículas del segundo tipo tienen la propiedad de convertir la misma radiación en el espectro infrarrojo próximo (NIR) en una radiación en un segundo espectro visible, siendo el primer espectro del visible diferente del segundo espectro visible.
- 55 7. Procedimiento de fabricación de una micro/nano estructura binaria de nanopartículas coloidales según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que la concentración de nanopartículas cargadas del primer tipo, el primer medio de dispersión, las nanopartículas del primer tipo en cuanto al tamaño, el primer submotivo de cargas, el primer tiempo de contacto, la concentración de nanopartículas polarizables del segundo tipo, el segundo medio de dispersión, las nanopartículas del segundo tipo en cuanto al tamaño y polarizabilidad, y el segundo tiempo de contacto se eligen para obtener el primer montaje que tiene la primera forma geométrica y el segundo montaje que tiene la segunda forma geométrica deseada, siendo la primera y segunda formas geométricas formas conjugadas y teniendo una misma altura con respecto a la superficie de recepción del sustrato, de modo que la forma geométrica del primer conjunto y la forma geométrica del segundo conjunto separado son indetectables topográficamente por AFM o por microscopía óptica utilizando iluminación en espectro visible.

8. Procedimiento de fabricación de una micro/nano estructura de nanopartículas coloidales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la etapa de inscripción del potencial eléctrico de superficie en la superficie de recepción del sustrato electret según un motivo de cargas se realiza opcionalmente,
- 5 por un procedimiento de inscripción secuencial de cargas positivas y/o negativas en el sustrato electret comprendido en el conjunto formado por una inscripción de cargas eléctricas por un haz de iones enfocados, una inscripción de cargas eléctricas por un haz de electrones enfocados, una inscripción de cargas eléctricas por microscopía de fuerza atómica (AFM) y una inscripción de cargas eléctricas por electrofotografía,
- por un procedimiento de inscripción en paralelo de cargas positivas y/o negativas en el sustrato electret comprendido en el conjunto formado por la nanoimpresión eléctrica y el microcontacto eléctrico.
- 10 9. Procedimiento de fabricación de una micro/nano estructura de nanopartículas coloidales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que
- 15 el material electret es un material comprendido en el grupo formado por polimetacrilatos de metilo (PMMA), copolímeros de olefinas cíclicas (CoC), tereftalato de polietilenos (PET), polidimetilsiloxanos (PDMS), polipropilenos. (PP), policarbonatos (PC), poliestirenos (PS), policloruros de vinilo (PVC), politetrafluoroetilenos (PFTE), sulfato de triglicina (TGS), fluoruro de polivinilideno (PVDF), nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), compuesto  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (NOS);
- 20 las nanopartículas coloidales sustancialmente neutras y polimerizables eléctricamente son compuestos estabilizados por sí mismos o por ligandos y/o cargas, que tienen propiedades físicas comprendidas en el conjunto formado por las propiedades plasmónicas, conductoras, magnéticas, luminiscentes, catalíticas, electrocromáticas, fotocromáticas, que se han vuelto sustancialmente neutras y polarizables eléctricamente, hechas de nanopartículas coloidales básicas,
- 25 las nanopartículas coloidales básicas que tiene un núcleo sólido y, opcionalmente, un caparazón, y están comprendidos en el grupo formado por el látex,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ; CdS, CdSe, PbSe, GaAs, GaN, InP,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ZnS, ZnO,  $\text{MoS}_2$ , Si, C, ITO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Co, Fe-Co,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , Ni; Au, Ag, Cu, Pt y nanopartículas bimetálicas;  $\text{WO}_3$ ;  $\text{NaLnF}_4$ , fluoruros de lantánidos ( $\text{LnF}_3$ ), óxidos de lantánidos ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ), circonatos, silicatos, hidróxidos ( $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ) y sulfuros de óxidos dopados o no con uno o más lantánidos diferentes (Ln indica un lantánido), las mezclas de estos compuestos y el medio dispersante de nanopartículas polarizables son opcionalmente un disolvente líquido o un gas no polarizante,
- 30 estando comprendido el disolvente líquido en el grupo formado por pentano, iso-pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclohexeno, benceno, tolueno, metilciclohexano, xileno, mesitileno, cloroformo, cloruro de metileno, tetracloroetileno,
- el gas dispersante no polarizante está incluido en el grupo formado por dinitrógeno  $\text{N}_2$ , argón Ar y aire.
10. Procedimiento de fabricación de una micro/nano estructura de nanopartículas coloidales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las etapas adicionales que consisten en:
- 35 seleccionar y detectar por coordenadas espaciales en el sustrato electret donde el montaje se ha formado en una zona de superficie no recubierta por el montaje en el que las nanopartículas se han fijado de manera fortuita y no controlada, en forma de una estructura resultante de un ruido de deposición, con una distribución poco densa por lo que se refiere a compacidad, aleatoria y dependiente de la muestra del sustrato electret sobre el que se ha formado el montaje, después
- 40 captar una imagen de la estructura aleatoria de las nanopartículas depositadas en la zona de superficie seleccionada y formar una firma, siendo la imagen captada opcionalmente una imagen topográfica de AFM, una imagen óptica o una imagen de fotoluminiscencia, después
- guardar en una memoria la imagen captada y las coordenadas espaciales de la zona de superficie correspondiente.
11. Micro/nano estructura formada por nanopartículas coloidales que comprende:
- 45 un sustrato electret formado en un material electret y que tiene una superficie libre de recepción en el que se inscribe un potencial eléctrico de superficie en la superficie de recepción del sustrato electret según un motivo de cargas eléctricas positivas y/o negativas,
- un montaje de nanopartículas coloidales fijadas en el sustrato electret, que tiene una forma geométrica,
- en el que
- 50 las nanopartículas coloidales son sustancialmente neutras y eléctricamente polarizables por la acción de un campo eléctrico externo, y

las nanopartículas polarizables se disponen en monocapa o multicapa estando unidas directamente entre ellas y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas, creadas por la interacción existente entre las nanopartículas polarizables y el potencial de superficie del motivo de carga, y

5 el motivo de cargas eléctricas de la misma polaridad inscrito en el sustrato electret corresponde a la forma geométrica del conjunto de nanopartículas monocapa o multicapa, caracterizado porque

10 el valor absoluto del potencial eléctrico de superficie creado por el motivo de cargas es mayor o igual que un primer umbral de potencial eléctrico de superficie que depende de la naturaleza de las nanopartículas polarizables, y de modo que al menos la primera capa del conjunto de nanopartículas coloidales es compacta por lo que se refiere a la ausencia de huecos no deseados mayores que el tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente del tamaño de una nanopartícula.

12. Micro/nano estructura formada por nanopartículas coloidales según la reivindicación 11, en la que

el valor absoluto del potencial eléctrico de superficie creado por el motivo de cargas es mayor o igual que un tercer umbral que depende de la naturaleza de nanopartículas polarizables, y de manera que el montaje es multicapa.

15 13. Micro/nano estructura formada por nanopartículas coloidales de dos tipos diferentes que comprende en forma de un montaje binario

un sustrato electret formado en un material electret y que tiene una superficie libre de recepción,

un primer montaje monocapa o multicapa de nanopartículas coloidales del primer tipo, fijadas sobre el sustrato electret,

20 un segundo montaje monocapa o multicapa de nanopartículas coloidales del segundo tipo, fijadas sobre el sustrato electret,

caracterizado porque

25 el sustrato electret comprende un potencial eléctrico de superficie inscrito en la superficie de recepción del sustrato electret en un motivo predeterminado de cargas eléctricas que tiene un primer signo y que tiene un segundo signo opuesto al primer signo, estando compuesto el motivo de cargas de un primer submotivo de cargas del primer signo y por un segundo motivo de cargas del segundo signo, y

30 las nanopartículas del primer tipo que forma el primer montaje monocapa o multicapa se cargan ya sea eléctricamente según el segundo signo y se unen al sustrato electret por la acción de fuerzas culombianas creadas por la interacción existente entre las nanopartículas del primer tipo y el potencial de superficie del primer motivo de cargas inscrito en el sustrato electret, ya sea sustancialmente neutras y eléctricamente polarizables y unidas entre ellas y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción existente entre las nanopartículas del primer tipo y el potencial de superficie del primer submotivo de cargas inscrito en el sustrato electrolito, y

35 las nanopartículas coloidales del segundo tipo que forman el segundo montaje monocapa o multicapa, son sustancialmente neutras y eléctricamente polarizables por la acción de un campo eléctrico externo, se unen entre sí y/o al sustrato por la acción de fuerzas dielectroforéticas creadas a partir de la interacción existente entre las nanopartículas del segundo tipo y el potencial de superficie del segundo submotivo de cargas inscrito en el sustrato electret, y

40 el segundo sub motivo de cargas eléctricas de segundo signo inscrito en el sustrato electret corresponde a la forma geométrica del segundo conjunto de nanopartículas monocapa o multicapa, y

45 el valor absoluto del potencial eléctrico de superficie creado por el motivo de cargas es mayor que un primer umbral de potencial eléctrico de superficie que depende de la naturaleza de las nanopartículas polarizables, y tal que al menos la primera capa del segundo montaje de nanopartículas coloidales es compacta por lo que se refiere a la ausencia de huecos no deseados de tamaños mayores o iguales al tamaño de dos nanopartículas adyacentes, preferentemente del tamaño de una nanopartícula.

14. Micro/nano estructura formada por nanopartículas coloidales de dos tipos diferentes según la reivindicación 13, en la que

50 las nanopartículas del primer tipo y las nanopartículas del segundo tipo tienen respectivamente un primer tamaño y un segundo tamaño, y

el primer y segundo conjuntos tienen respectivamente un primer número y un segundo número de capas, y

el producto del primer número de capas por el primer tamaño y el producto del segundo número de capas por el segundo tamaño son sustancialmente iguales, y

5 las formas de primer y segundo submotivos de voltaje por lo que se refiere a codificación de intensidad, el signo del potencial en la superficie de recepción del sustrato electret se configura de modo que la primera y segunda formas geométricas respectivamente del primer conjunto y del segundo conjunto son formas conjugadas y tienen sustancialmente una misma altura con respecto a la superficie de recepción del sustrato, lo que hace que la forma geométrica del primer montaje y la forma geométrica del segundo montaje indetectables por separado topográficamente por AFM y/o por microscopía óptica usando iluminación en el espectro visible.

10 15. Micro/nano estructura de nanopartículas coloidales de dos tipos diferentes según la reivindicación 13 o 14, en la que

15 las nanopartículas del primer tipo tienen la propiedad de convertir una radiación en el espectro infrarrojo próximo (NIR) en una radiación en un primer espectro visible, y las nanopartículas del segundo tipo tienen la propiedad de convertir la misma radiación en el espectro del infrarrojo próximo (NIR) en una radiación en un segundo espectro visible, siendo el primer espectro visible diferente del segundo espectro visible.

16. Etiqueta antifalsificación y/o de trazabilidad y/o de autenticación que comprende una micro/nano estructura de nanopartículas coloidales definida según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15 u obtenida por el procedimiento definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

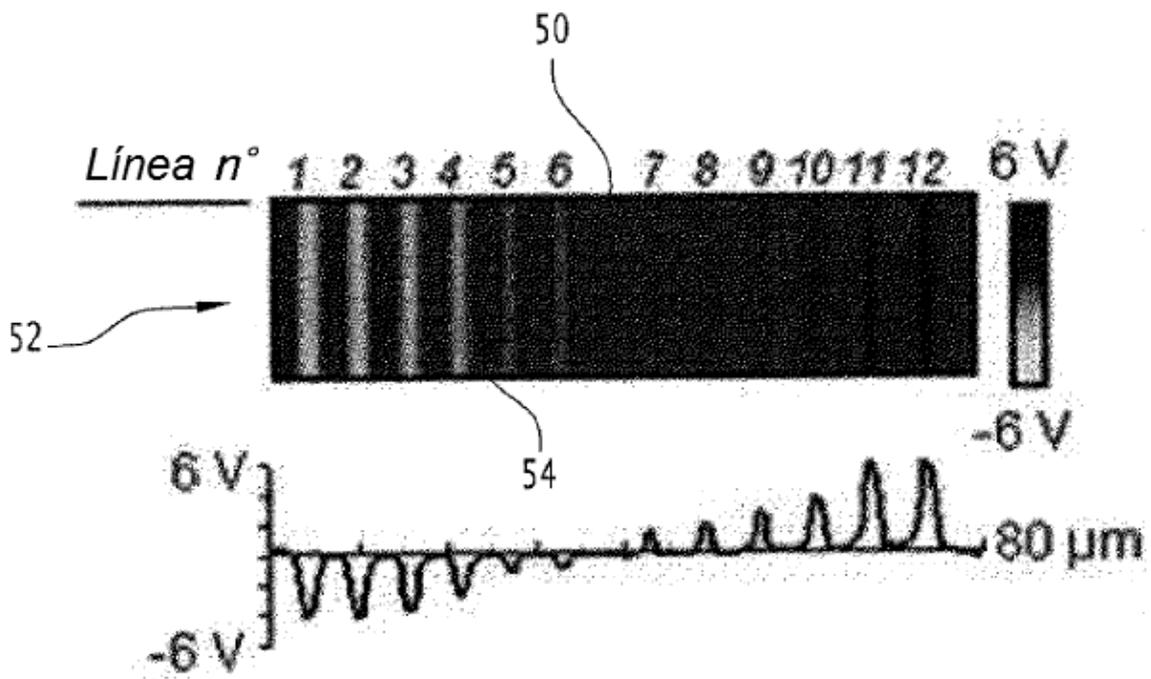
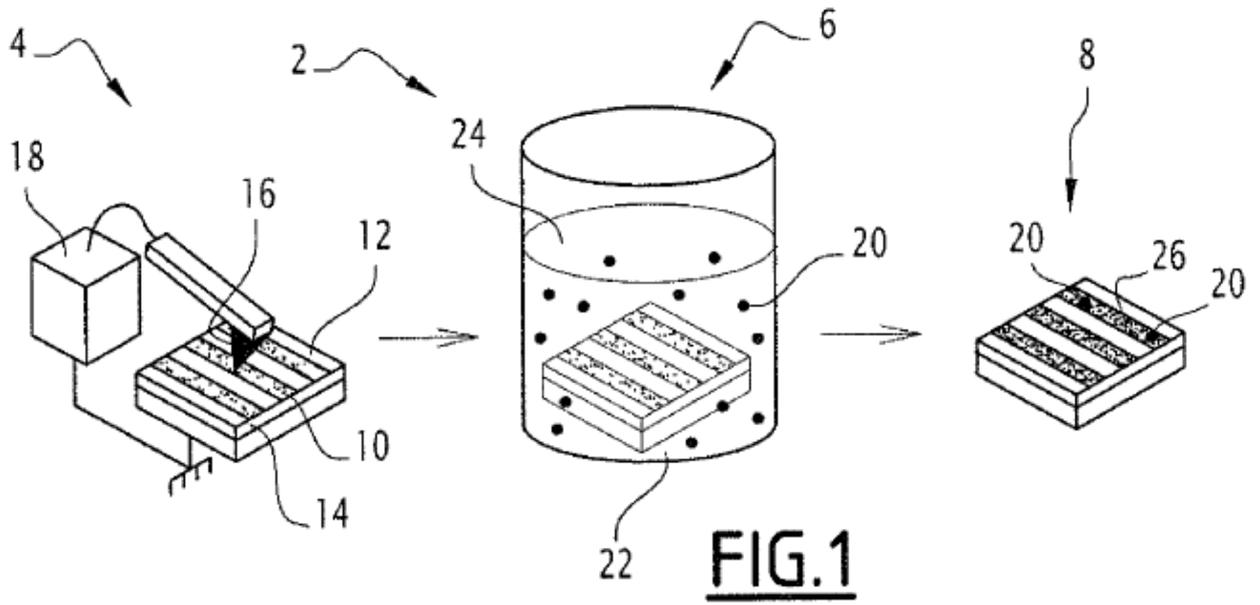
20 17. Etiqueta antifalsificación y/o de trazabilidad y/o de autenticación según la reivindicación 16, que comprende además:

una estructura de nanopartículas fijadas de manera fortuita y no controlada según un ruido de deposición, con una distribución poco densa por lo que se refiere a compacidad y aleatoria, realizada en una zona de superficie del sustrato electret no recubierta por el montaje, y detectada en el sustrato electret por coordenadas espaciales, y

25 una imagen de dicha estructura aleatoria de nanopartículas depositadas en la zona de superficie marcada, siendo la imagen captada opcionalmente una imagen topográfica AFM, una imagen óptica o una imagen de fotoluminiscencia, y guardándose en una memoria.

18. Etiqueta anti-falsificación y/o de trazabilidad y/o de autenticación según la reivindicación 17, en la que

las coordenadas de la imagen de dicha estructura aleatoria se guardan en un soporte de información correspondiente a la imagen de dicha estructura aleatoria.



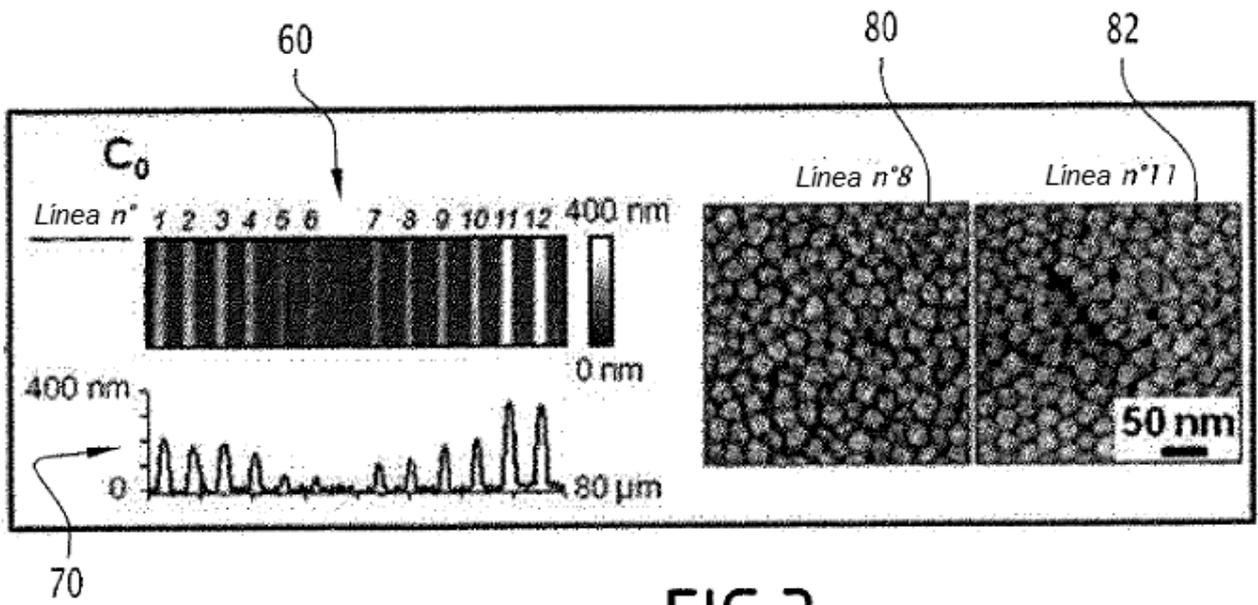


FIG.3

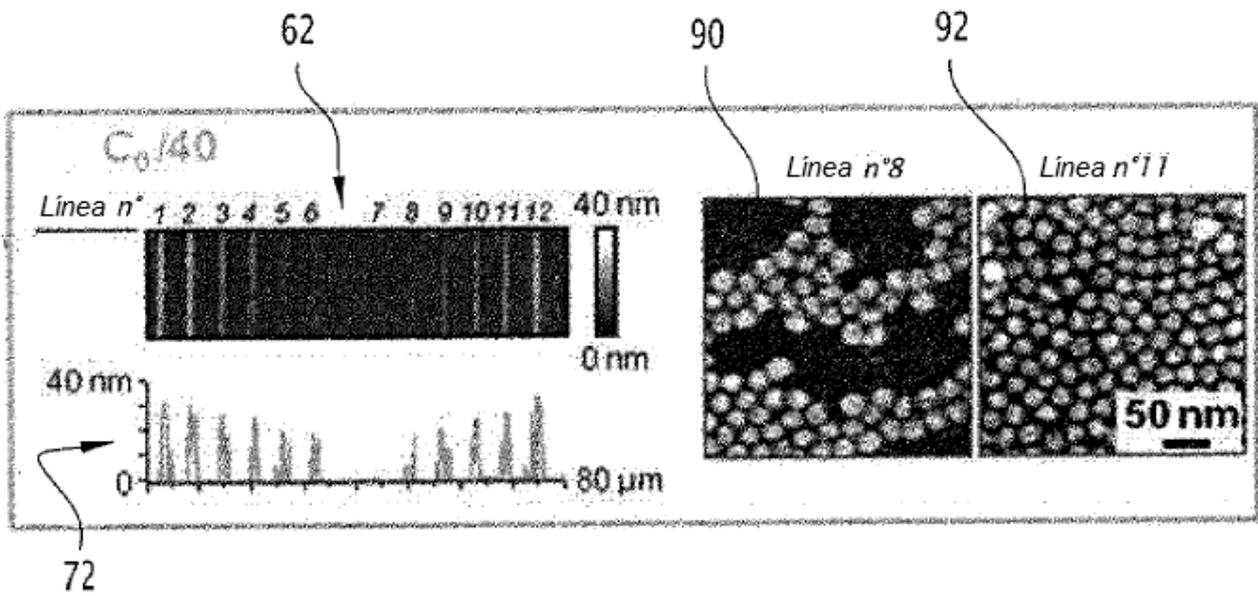
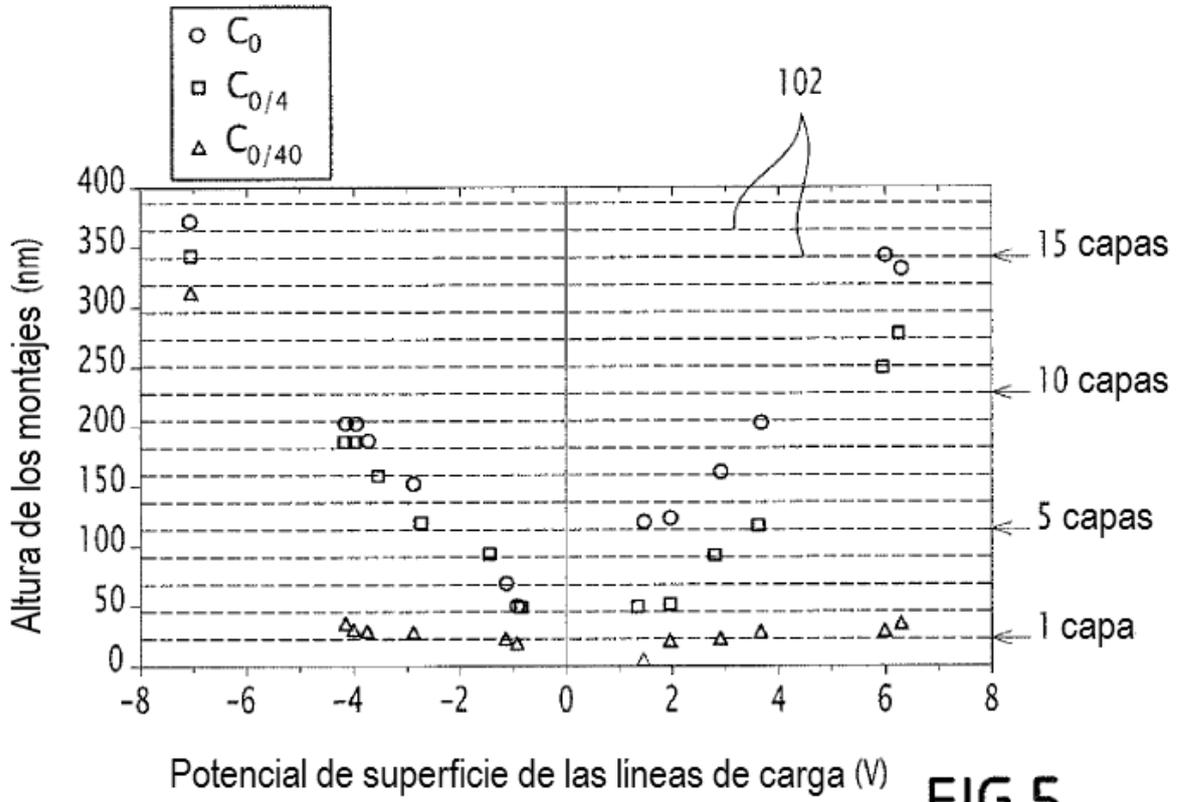
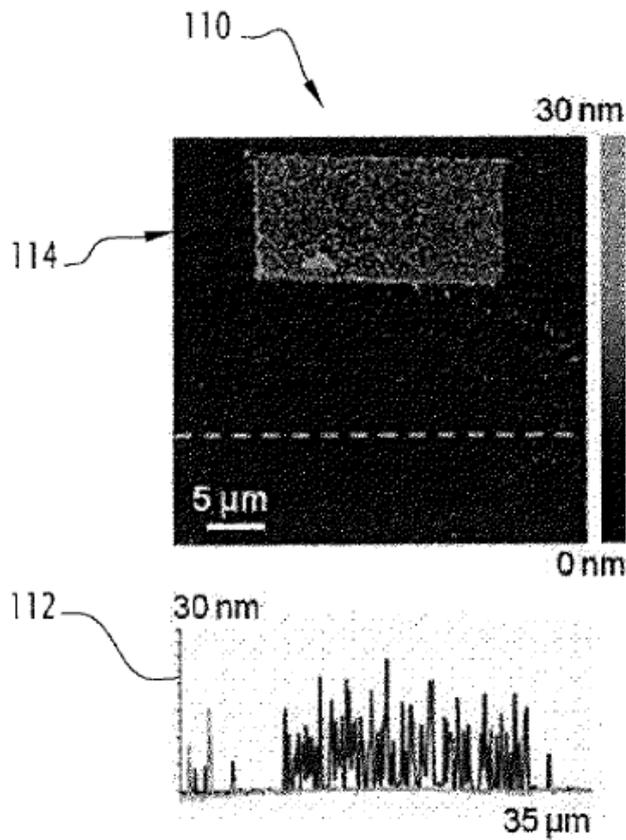


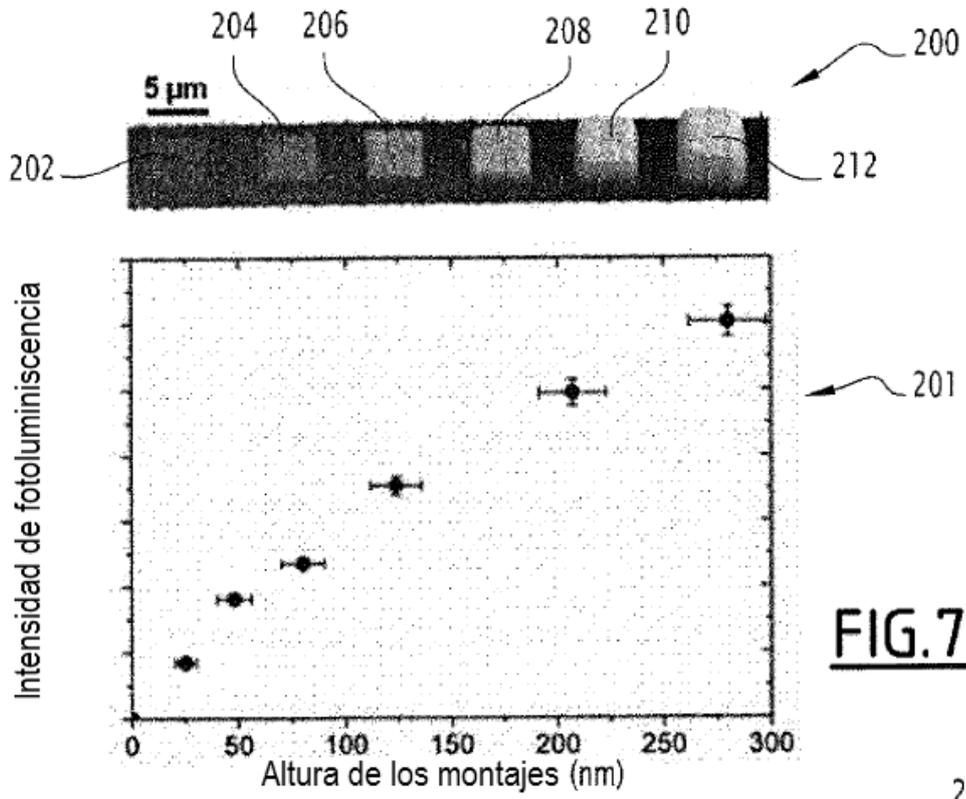
FIG.4



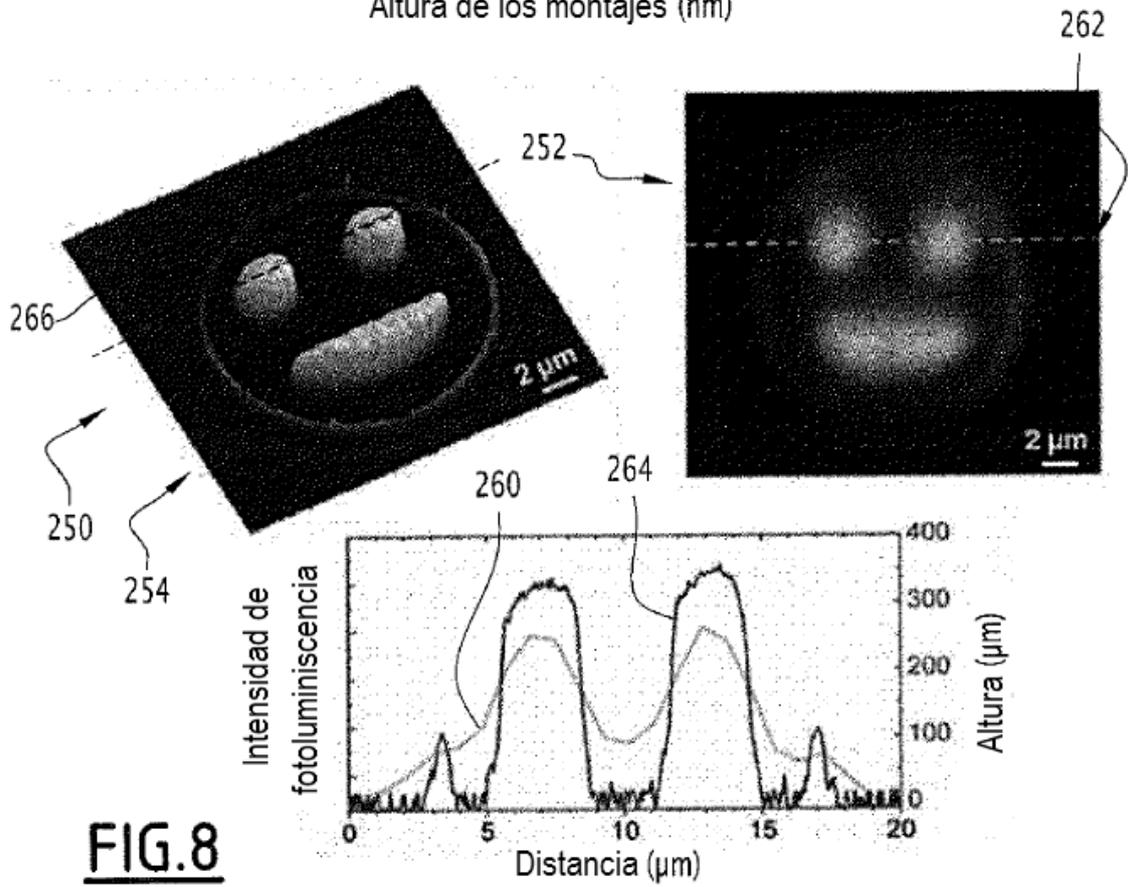
**FIG.5**



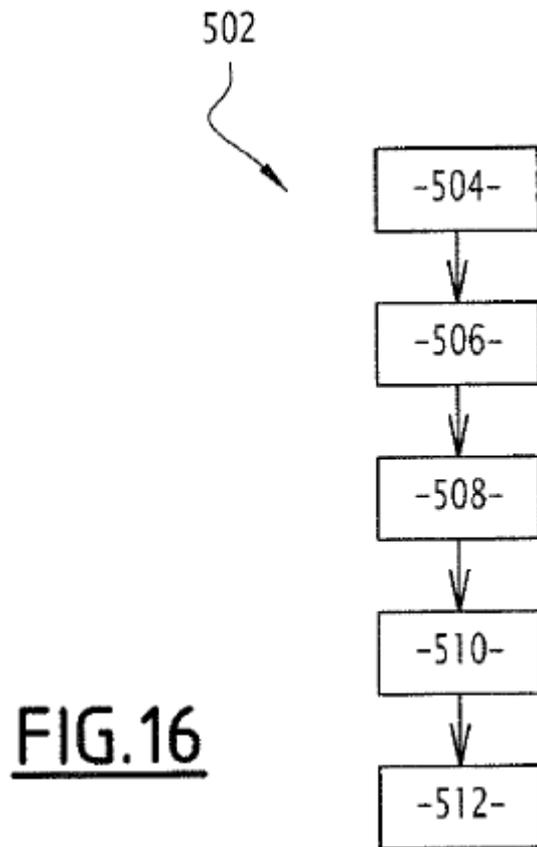
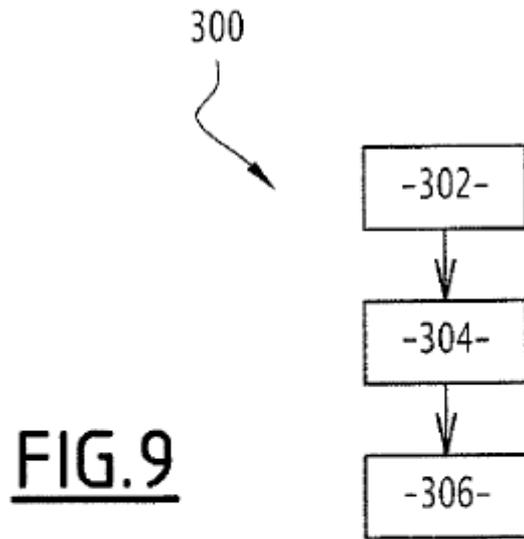
**FIG.6**



**FIG.7**



**FIG.8**



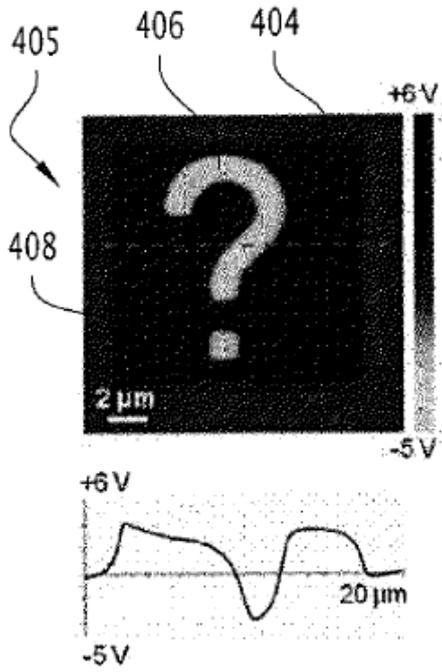


FIG.10

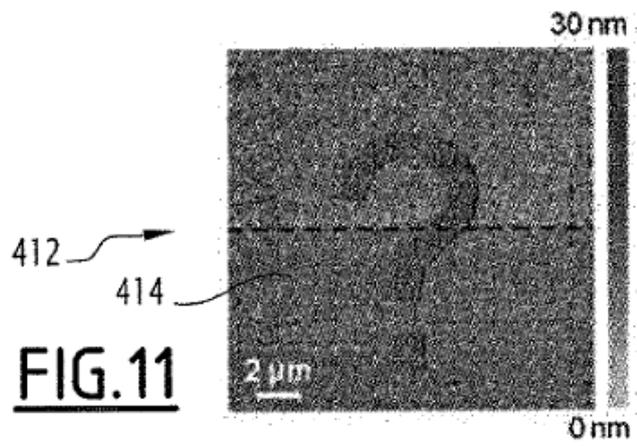


FIG.11

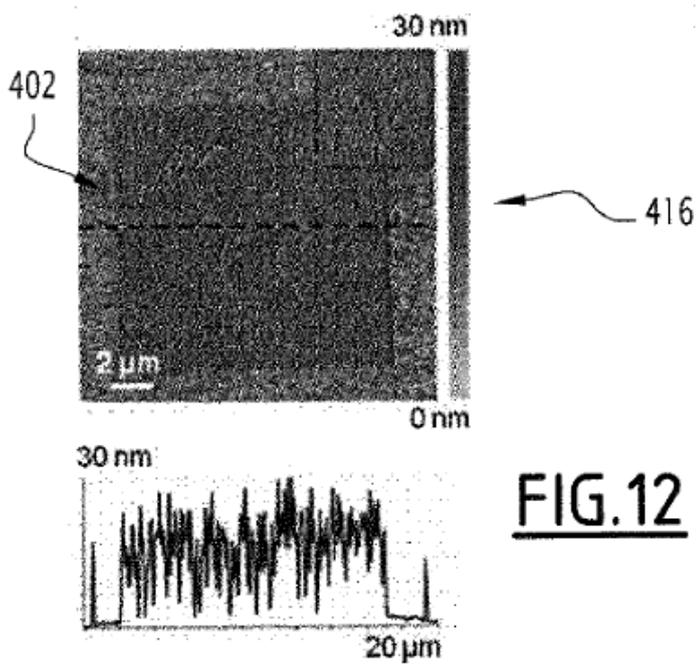
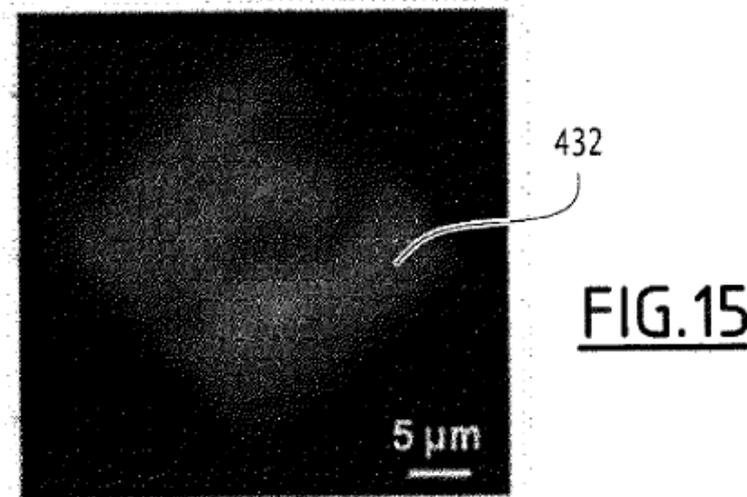
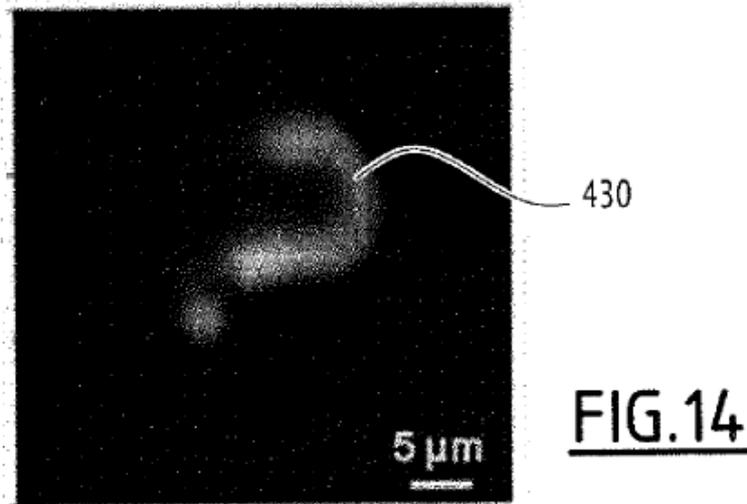
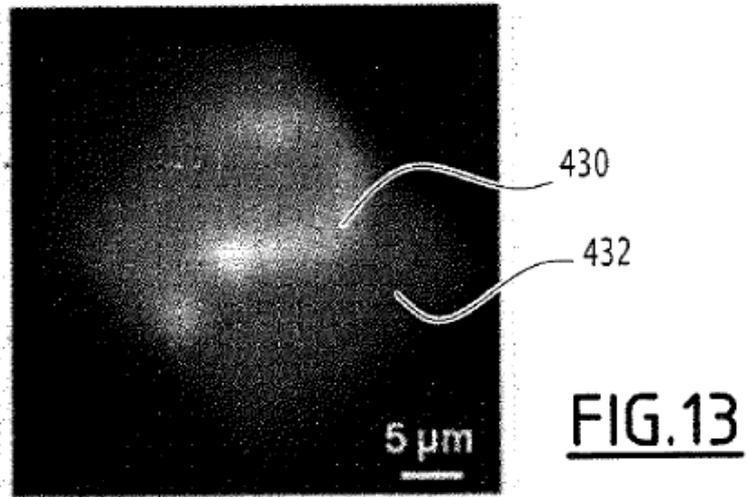
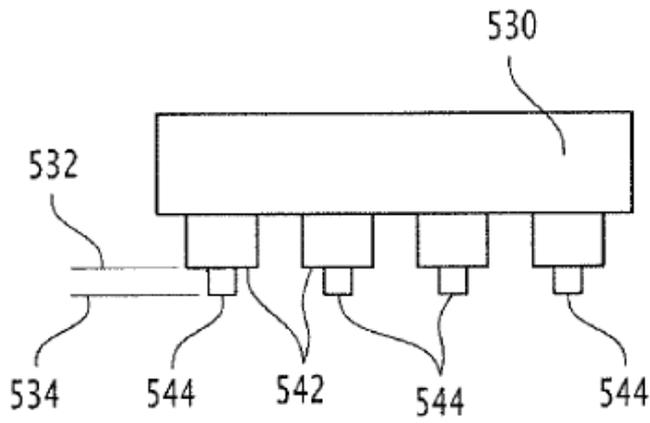
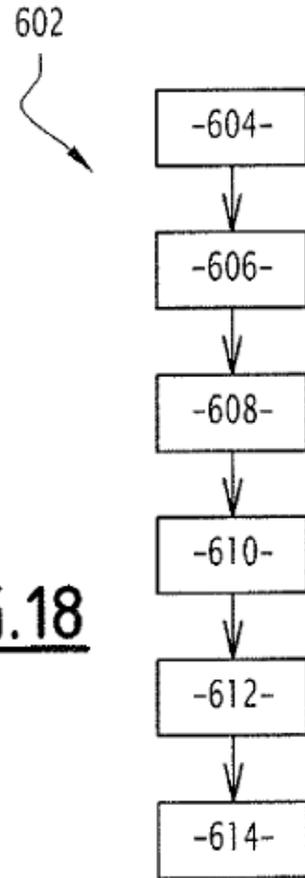


FIG.12

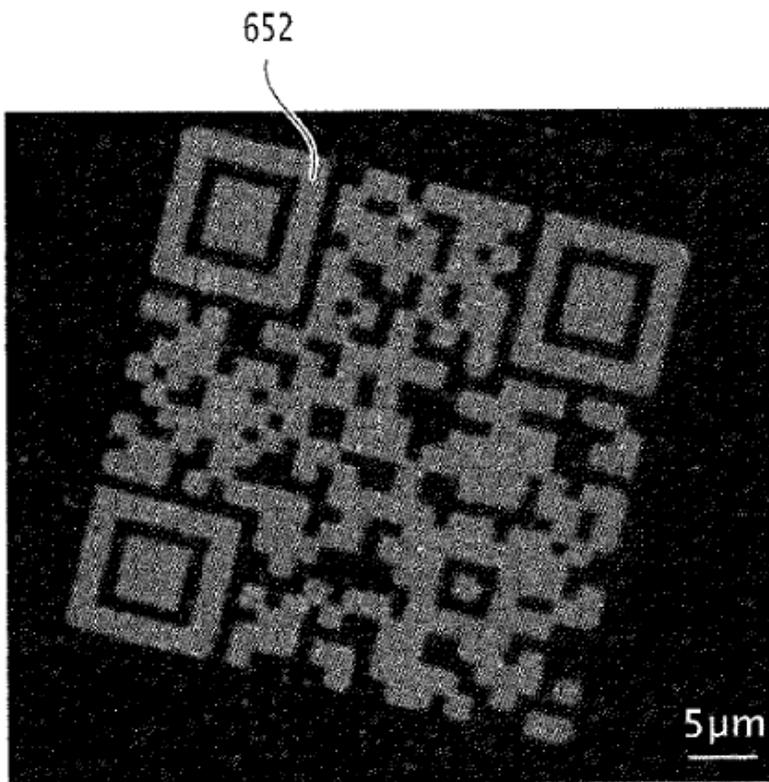




**FIG.17**



**FIG.18**



**FIG.19**