



МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РИСУНКОВ НА ПОВЕРХНОСТИ

METHODS OF SURFACE CHEMICAL PATTERNING

УДК 621.793, ВАК 05.27.01, DOI:10.22184/1993-8578.2016.70.8.110.117

А.Кузнецов*, К.Пучнин*, В.Грудцов* / A.Kuznetsov@tcen.ru
A.Kuznetsov*, K.Puchnin*, V.Grudtsov*

Рассмотрены масочные и безмасочные методы функционализации для формирования рисунков на поверхностях различных материалов.

The mask and mask-free methods of functionalization for the surface patterning of different materials are considered.

Функционализация поверхности – придание ей новых свойств путем частичного или полного изменения состава функциональных химических групп. Различные методы модификации активно используются в современной технологии для управления смачиваемостью поверхности, повышения ее устойчивости к коррозии, обеспечения биосовместимости материала, изменения механических свойств. В нанотехнологиях, помимо модификаций свойств, методы функционализации поверхности нашли широкое применение в формировании микро- и нанорисунков и шаблонов на их основе [1].

В соответствии с используемыми в литографии терминами, все существующие стратегии по изменению свойств в заданной точке поверхности можно разделить на два типа: масочные и безмасочные. В масочных методах изменение состава функциональных групп достигается путем воздействия на поверхность через шаблоны, в то время как в безмасочных методах шаблоны отсутствуют.

МЕТОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ШАБЛОНОВ

Масочные технологии получения рисунков (рис.1) широко используются при создании элементов нанoeлектроники, нано- и микроэлектромеханических систем, фотоники и микрофлюидики, в производстве наноструктур и прочих функциональных наноэлементов. Такие преимущества, как высокая производительность и возможность масштабирования наравне с хорошей

воспроизводимостью процесса, делают использование шаблонов при функционализации поверхности привлекательным инструментом решения прикладных задач.

Фотолитография

Наиболее наглядным примером использования шаблонов для функционализации поверхности является комбинация фотолитографии с фотореакциями. Одним из примеров такого подхода является модификация поверхности кремния производными алкенов. В этом случае для взаимодействия с поверхностью молекуле-прекурсор требуется УФ-активация, поэтому применение шаблонов позволяет создать монослой из органических молекул исключительно в местах облучения [2]. В дальнейшем полученный органический слой может быть использован для построения более сложных функциональных поверхностей [3, 4].

Другим примером функционализации поверхности с использованием фотолитографии является снятие и присоединение фоточувствительных защитных групп [5]. Наиболее распространено формирование самособирающейся пленки с функциональной группой, которая в дальнейшем участвует в фотохимической реакции [5, 6]. Для создания сложных функциональных органических блоков на поверхности перспективно тиоловое присоединение, относящееся к реакциям клик-химии [7]. Эта реакция хорошо сочетается с фотохимическим нанесением алкенов на восстанов-

* НПК "Технологический центр" / SMC "Technological Center"

ленную поверхность кремния с использованием фотошаблонов [8]. При этом на поверхности первоначально могут создаваться как диеновые функциональные группы, так и может производиться насыщение поверхности тиоловыми группами с последующим формированием через фотошаблон рисунка из функциональных блоков, содержащих диеновую группу [9]. Использование клики химии позволяет иммобилизовать с высоким выходом реакции различные биомолекулы [10], клетки [11], модифицировать поверхность полимеров [12], создавать специфические центры связывания для квантовых точек [13].

Электрохимические шаблоны

Помимо фотореакций, шаблоны могут быть использованы для создания рисунков на поверхности при помощи электрохимических реакций. В этом случае металлический шаблон выступает в роли электрода, на котором происходит реакция. Подобная микролитография позволяет проводить электрохимическое окисление верхней метильной группы самособирающейся пленки силана до карбоксильной группы с сохранением

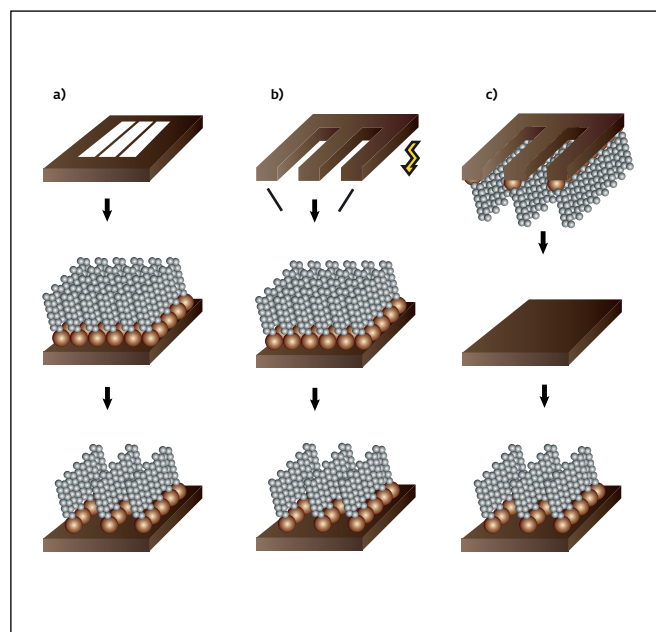


Рис.1. Методы создания рисунков на поверхности: а – фотолитография; б – с использованием металлических шаблонов; в – микроконтактная печать

Fig.1. Methods of forming patterns on surface: a – photolithography; b – using metal template; c – microcontact printing

Surface functionalization is an impartment of new properties to a surface through partial or complete alteration of its chemical functional groups. Methods of surface modification are abundant and extensively used in modern technology for controlling wettability, increase of corrosion resistance, biological compatibility, and change of mechanical properties. Apart from bulk functionalization, these methods have also found a wide application in nanotechnology in the process of formation of micro- and nanoscale structures and patterns [1].

All the existing strategies of local surface properties alteration can be divided into two categories according to whether or not a mask is used in the technological process. Obviously, in mask methods alteration of functional groups is done with a patterned resistant

mask, while in mask-free methods the mask is absent.

MASK METHODS

Mask patterning technologies (Fig.1) are widely used in formation of nanoelectronic and photonic elements, nano- and microelectromechanical systems, microfluidics, production of nanostructures and other functional nanoelements. High productivity, reproducibility, and possibility of scaling make mask patterning methods a useful tool in applied science and manufacture.

Photolithography

Combination of photolithography with photosensitive chemical reactions is one of the most evident examples of the template use for the surface functionalization. A particular case of such approach is modification of silicon surface with derived olefins. In this case a precursor

molecule demands UV activation for interaction with the surface, thus, the use of masks permits to create a monolayer of organic molecules exactly in the points of UV exposure [2]. Subsequently this monolayer can be used as a base for construction of more complex functional surfaces [3, 4].

A technique for attachment and removal of photosensitive protective groups is another example of photolithographic surface functionalization [5]. The most common method is formation of self-assembling film containing a functional group that further undergoes photochemical transformation [5, 6]. A thiolene addition reaction that belongs to click chemistry is prospective for high-yield creation of complex organic blocks on the surface [7]. This reaction can be combined well with photochemical deposition of alkenes onto reduced silicon surface through



ее высокоупорядоченной структуры [14]. Таким образом, электрохимическая микролитография может быть использована для создания рисунков из гидрофильных групп на гидрофобной поверхности.

В качестве аналога фотшаблона может выступать высокоплотный массив электродов. Тогда электрохимическая реакция, протекающая на электроде вблизи поверхности, приводит к снятию защитной группы на поверхности. Такой подход используется при твердофазном синтезе ДНК на ДНК-чипах [15]. В случае, когда функционализируемая поверхность может выступать в качестве второго электрода, можно использовать известные для обычных электродов реакции функционализации [16].

Микроконтактная печать

Еще одним вариантом использования шаблонов является перенос функциональных групп и молекул при помощи контактной печати. Для получения функциональных микрорисунков на поверхности широкое распространение получила технология микроконтактной печати, которая является подвидом "мягкой" литографии. Микроконтактная печать была впервые предложена в начале 1990-х годов [17] для переноса тиоловых самособирающихся монослоев на золото, однако в дальнейшем технология получила широкое распространение при создании рисунков различными составами на разных типах поверхностей [18]. Печать выполняется

с помощью мягкого штампа из эластомера (чаще всего используется полидиметилсилоксан, ПДМС), который погружается в раствор переносимых соединений. За счет капиллярных взаимодействий штамп переносит раствор на обрабатываемую поверхность. В настоящее время микроконтактная печать может быть использована для переноса практически любого материала: металлов [19], полимеров [20], биоматериала [21], различных наноструктур [22, 23].

БЕЗМАСОЧНЫЕ МЕТОДЫ

Как уже отмечалось выше, использование шаблонов дает возможность быстрого воспроизведения рисунка на большой площади. Однако тогда процесс функционализации привязан к шаблону, технология изготовления которого требует дорогого высокотехнологичного оборудования. Кроме того, шаблон пригоден для одной стандартной операции, когда нужно создать рисунок с противоположными свойствами на поверхности, например, с гидрофильными свойствами на гидрофобной поверхности [14], или же сформировать участки с высокой адгезией к клеткам для их фиксации в заданном месте в проточной ячейке [24].

Для создания многофункциональной поверхности (например, мультисенсорных химических систем детекции), или же в задачах, когда требуется быстрое прототипирование и универсальность, использование шаблонов для функционализации очень часто оказывается малоэффективным. Альтернативой являются безмасочные методы

the use of phototemplates [8]. The surface in this case can be preliminary modified either with diene or thiol functional groups; for the latter the pattern is formed via phototemplate from functional block containing diene group [9]. Click chemistry permits high-yield immobilization of different biomolecules [10] and cells [11], polymer surface functionalization [12], and creation of specific sorption sites for quantum dots [13].

Electrochemical patterning

Aside from photosensitive reactions, templates can be used for surface patterning by means of electrochemical reactions. In this case metallic

template acts as one of the electrodes on which electrochemical reaction is conducted. Such microlithography technique allows to perform electrochemical oxidation of top methyl group of silane self-assembling film preserving its high-ordered structure [14]. Thus, electrochemical microlithography can be applied to creation of hydrophilic patterns on hydrophobic surface.

High density electrode array can act as phototemplate making electrochemical reaction on electrode nearby the surface to remove the protective group. This approach is used in solid state DNA synthesis on DNA chips [15]. If the surface itself can

act as a second electrode, the use of electrode array permits to develop different strategies based on common electrode functionalization procedures [16].

Microcontact printing

Transfer of functional groups and molecules via contact printing is another variant of the template use. Technology of microcontact printing that belongs to a wider class of soft lithography methods has gotten extensive application to formation of functional micropatterns on the surface. Microcontact printing was initially developed in early nineties [17] to transfer thiol-based

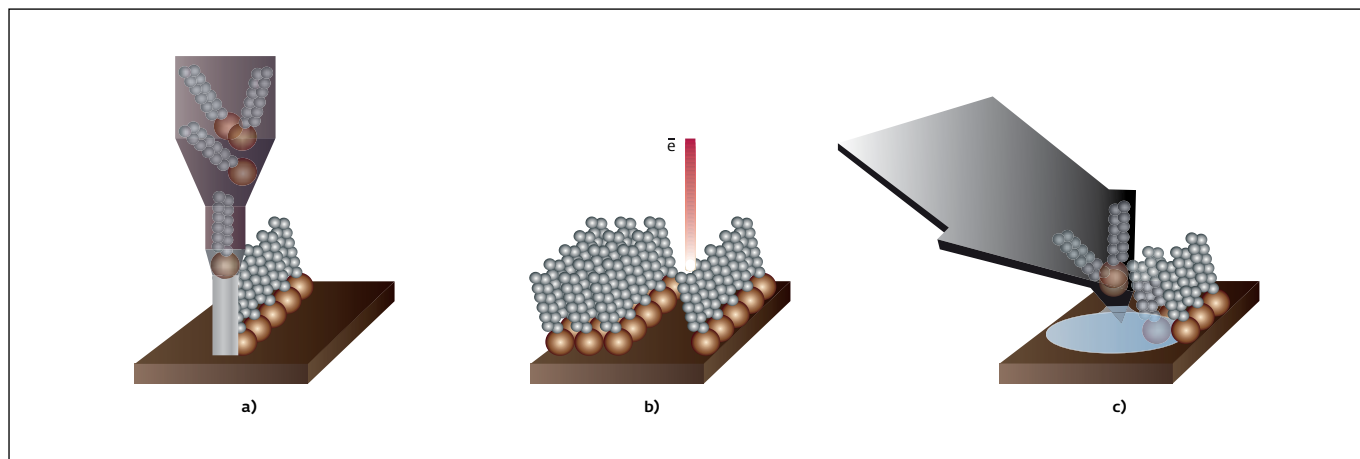


Рис.2. Безмасочные методы: а – струйная печать; б – электронно-лучевая нанолитография; в – зондовая нанолитография (dip pen nanolithography)

Fig.2. Mask-free techniques: a – inkjet printing; б – electron-beam nanolithography; в – probe nanolithography (dip-pen nanolithography)

(рис.2), которые позволяют путем локального воздействия в заданной точке изменить состав групп на поверхности. Эти методы отличаются низкой производительностью, однако часто универсальны как в отношении выбора доступных поверхностей, так и химических соединений и молекул, которые могут быть использованы в качестве функциональных блоков. Из-за своей простоты и универсальности эти методы получили широкое распространение в исследованиях различных явлений и эффектов на уровне наноструктур и единичных межмолекулярных взаимодействий.

Струйная печать

Струйная печать подразумевает отсутствие механического контакта между печатающей головкой и поверхностью подложки в процессе переноса функционального материала. Материал прецизионно подается через сопло, находящееся непосредственно над локальной областью на расстоянии 1-5 мм. Для функционализации поверхности чаще всего используются струйные принтеры, адаптированные под печать необходимым функциональным составом. Процесс переноса заключается в напыскивании фиксированного объема

self-assembling monolayers onto gold surface; however, further this technology was advanced for patterning with different compounds on different types of surfaces [18]. Firstly, microcontact printing demands formation of a soft elastomeric stamp (mostly made of polydimethylsiloxane, PMDS) that will be used as a base for contact printing. Then the stamp is immersed into a solution of compounds being transferred. Due to capillary action part of the solution remains absorbed on the surface of the stamp after its subsequent ejection and ideally is transferred to a target surface in a contact point between the stamp and the target

surface. Nowadays microcontact printing can be applied to transfer almost any material, e.g. metals [19], polymers [20], biomolecules [21], different nanostructures [22, 23].

MASK-FREE METHODS

The use of templates gives an opportunity for fast drawing of the same pattern on a relatively large area. However, it's necessary to notice that functionalization process is dependent on a particular template. Template formation technologies require expensive high tech equipment, and the use of one standard operation per template made. This kind of process is suitable for making

patterns with properties opposite to those of the target surface, such as formation of a hydrophilic pattern on a hydrophobic surface [14], or creation of areas with high adhesion to cells for their fixation in predefined location within a flow chamber [24]. The use of templates for generation of multifunctional surfaces (such as development of multisensory chemical detection systems) or fast versatile prototyping seems less effective.

An alternative group represents a group of mask-free methods called direct writing methods (Fig.2). These methods allow alteration of group composition in certain location of target surface by local treatment.



из печатной головки принтера через сопло. В зависимости от метода создания давления в печатной головке принтеры можно разделить на термические, пьезоэлектрические, акустические, электростатические и электродинамические. В настоящее время из-за простоты и дешевизны струйная печать широко используется для создания рисунков из полимерных материалов [25], неорганических частиц [26], кристаллических пленок в микроэлектронике [27], химических соединений [28], а также применяется в разработке и производстве биосенсоров [29–31]. Кроме того, функционал современной струйной печати расширен до печати живыми клетками с возможностью создания живых тканей [32].

Электронно-лучевая литография

Электронно-лучевая литография является подвидом безмасочной нанолитографии, широко используемой для создания наноструктурных рисунков [33]. Так же, как и в фотолитографии, пучок электронов вызывает реакцию полимеризации органического монослоя на поверхности, изменяя его устойчивость к воздействию растворителей. Кроме активации полимеризации, воздействие пучком электронов на определенную область позволяет удалять функциональные группы (например, аминокислоты [34] или группы полиэтиленгликоля [35]) с поверхности с разрешением в несколько нанометров. Области, которые подверглись облучению, в дальнейшем могут использоваться в последующих реакциях присоединения

функциональных блоков, например в иммобилизации различных биомолекул [36]. В оптимальных условиях электронно-лучевая литография позволяет получать наноструктуры с латеральным разрешением меньше 5 нм [37].

Нанолитографические методы с использованием зондовых микроскопов

Функционализация поверхности с использованием зондовых микроскопов включает большое семейство методов, позволяющих добиваться разрешения меньше 10 нм. Все методы условно можно разделить на две группы.

Первая группа связана с использованием зонда в качестве аналога печатной головки и основана на переносе веществ с зонда на поверхность. Процесс переноса во многом аналогичен контактной печати – при контакте с поверхностью под действием капиллярных сил образуется мениск, через который происходит перенос. Очень часто в мениске происходит химическая реакция. Как и в случае с микроконтактной печатью, первоначально возможность использования острия зонда для печати была показана на примере осаждения тиоловых самособирающихся слоев на поверхности золотой подложки [38]. В дальнейшем, возможность печати была продемонстрирована для большого количества материалов и соединений [39]. Потенциал печати значительно вырос с появлением возможности регулирования температуры зонда для контроля осаждения путем плавления нанесенного на острие зонда материала [40].

They have low productivity, but often possess great versatility in regards to both choices of available surfaces and compounds that could be used as functional blocks. Due to their simplicity and versatility mask-free methods got wide application in academic environment in research of different effects in nanodevices and single intermolecular interactions.

Inkjet printing

Contactless printing implies absence of mechanical contact between print head and substrate during transfer of functional material. Instead material is precisely supplied through a nozzle placed directly over

a target area on a distance of 1–5 mm. Printers used for surface functionalization are often adapted for printing with demanded compound instead of conventional inks. Inkjet transfer supposes extrusion of certain volume from the print head through the nozzle. Printers can be divided into thermal, piezoelectric, acoustic, electrostatic, and electrodynamic according to the way of pressure generation in the print head. Currently, thanks to its low price and simplicity, inkjet printing is popular in making patterns from polymeric materials [25], inorganic particles [26], crystal films for microelectronic purposes [27], and chemicals [28]; it is also widely used

in development and manufacture of biosensors [29–31]. Besides, modern inkjet printing methods have shown capability to print with intact cells and form intact tissues [32].

Electronic beam lithography

Electronic beam lithography is a subtype of mask-free nanolithography extensively used for nanoscale patterning [33]. Similarly to photolithography, exposure of organic monolayer on the surface to the electron beam initiates its polymerization altering its resistance to solvents. Apart from polymerization initiation, electron beam exposure of local area allows to

Вторая группа методов подразумевает механическое, термическое или электрохимическое воздействие в месте контакта зонда с поверхностью. При механическом воздействии материал удаляется с поверхности при помощи зонда. Как правило, этот метод применяется к мягким материалам.

Нагрев зонда может использоваться для размягчения материала и его механического удаления с поверхности [41]. Кроме того, локальный нагрев может способствовать активации химической реакции. Примерами термохимической функционализации могут служить реакция замены гидрофобных групп на гидрофильные [42] и восстановление графена при нагреве для создания нанoeлектронных устройств [43].

Наиболее распространенной электрохимической реакцией с использованием зондовой микроскопии является анодное окисление поверхности. Принцип работы метода заключается в образовании мениска между зондом и поверхностью, играющего роль электрохимической ячейки. В этой наноразмерной ячейке проводящий зонд является катодом, а поверхность выступает в роли анода, на котором происходит реакция окисления [44]. Популярность метода обусловлена доступностью оборудования и широким спектром функционализируемых материалов, включая металлы, полупроводники, углеродные наноматериалы, полимеры и самособирающиеся пленки [45]. Этот метод универсален и не требует использования резиста для форми-

рования наноструктур, так как образующийся диэлектрик может служить маской при последующем травлении. Кроме того, оксид может служить платформой для дальнейшего построения функциональных блоков через силановые самособирающиеся пленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на достаточно большое разнообразие методов создания рисунков на поверхности, для некоторых прикладных задач, например производства массивов наноструктур с разными рецепторами для медицинской диагностики, эффективного решения в настоящий момент не существует. Таким образом, разработка новых высокопроизводительных методов локальной функционализации остается важной задачей наноиндустрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект № 16.535.2016/БЧ)

ЛИТЕРАТУРА

1. **Woodson M., Liu J.** Functional nanostructures from surface chemistry patterning // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2007. Т. 9. № 2. С. 207–225.
2. **Lasseter T.L. et al.** Covalently modified silicon and diamond surfaces: resistance to nonspecific protein adsorption and optimization for biosensing // *Journal of the American Chemical Society*. 2004. Т. 126. № 33. С. 10 220–10 221.

remove certain functional groups (such as amino [34] or polyethylene glycol [35] groups) from the surface with resolution of several nanometers. Exposed areas can be further used for addition of functional blocks, for example, immobilization of different biomolecules [36]. Under optimized conditions electron beam lithography permits obtaining nanostructures with lateral resolution of less than 5 nm [37].

Nanolithography with probe microscopy

Surface functionalization methods with the aid of probe microscopes

represent a large family of techniques that allows patterning with the resolution of less than 10 nm; those can be divided into two groups.

The first group, called dip-pen nanolithography, uses the probe as an analog of a print head, and is based on transfer of compounds directly from the probe to the target surface. Transfer process is similar to a contact print; during the contact between the probe and the surface capillary forces form a meniscus, through which the transfer goes often followed by a chemical reaction. As for microcontact printing, initially an applicability of the probe for printing was shown for

thiol-based self-assembling monolayers on gold surface [38]. Printing potential was dramatically widened by introduction of probe temperature regulation systems for deposition control by melting the target material on the edge of the probe [40].

The second group is based on mechanical, thermal, or electrochemical exposure in the contact point between the probe and the surface.

Mechanical action implies removal of the material from the surface by the probe, and is usually applied to soft materials.

Probe heating can be used in several ways. Firstly, heating can cause



3. **Böcking T.** et al. Formation of tetra (ethylene oxide) terminated Si-C linked monolayers and their derivatization with glycine: An example of a generic strategy for the immobilization of biomolecules on silicon // *Langmuir*. 2005. T. 21. №23. C. 10522-10529.
4. **Wang X.** et al. Surface chemistry for stable and smart molecular and biomolecular interfaces via photochemical grafting of alkenes // *Accounts of chemical research*. 2010. T. 43. №9. C. 1205-1215.
5. **del Campo A.** et al. Surface Modification with Orthogonal Photosensitive Silanes for Sequential Chemical Lithography and Site-Selective Particle Deposition // *Angewandte Chemie International Edition*. 2005. T. 44. №30. C. 4707-4712.
6. **Alonso J.M.** et al. Photopatterned surfaces for site-specific and functional immobilization of proteins // *Langmuir*. 2008. T. 24. №2. C. 448-457.
7. **Ciampi S.** et al. Functionalization of acetylene-terminated monolayers on Si (100) surfaces: a click chemistry approach // *Langmuir*. 2007. T. 23. №18. C. 9320-9329.
8. **Bhairamadgi N.S.** et al. Efficient functionalization of oxide-free silicon (111) surfaces: thiol-ene versus thiol-ene click chemistry // *Langmuir*. 2013. T. 29. №14. C. 4535-4542.
9. **Tingaut P., Hauert R., Zimmermann T.** Highly efficient and straightforward functionalization of cellulose films with thiol-ene click chemistry // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. T. 21. №40. C. 16066-16076.
10. **Qin G.** et al. Biofunctionalization on alkylated silicon substrate surfaces via "click" chemistry // *Journal of the American Chemical Society*. 2010. T. 132. №46. C. 16432-16441.
11. **Hudalla G.A., Murphy W.L.** Using "click" chemistry to prepare SAM substrates to study stem cell adhesion // *Langmuir*. 2009. T. 25. №10. C. 5737-5746.
12. **Orski S. V.** et al. High density orthogonal surface immobilization via photoactivated copper-free click chemistry // *Journal of the American Chemical Society*. 2010. T. 132. №32. C. 11024-11026.
13. **Cheng X.** et al. Versatile "Click Chemistry" Approach to Functionalizing Silicon Quantum Dots: Applications toward Fluorescent Cellular Imaging // *Langmuir*. 2014. T. 30. №18. C. 5209-5216.
14. **Maoz R.** et al. Constructive nanolithography: Site-defined silver self-assembly on nanoelectrochemically patterned monolayer templates // *Advanced Materials*. 2000. T. 12. №6. C. 424-429.
15. **Egeland R.D., Southern E.M.** Electrochemically directed synthesis of oligonucleotides for DNA microarray fabrication // *Nucleic acids research*. 2005. T. 33. №14. C. e125 - e125.
16. **Clausmeyer J., Schuhmann W., Plumeré N.** Electrochemical patterning as a tool for fabricating biomolecule microarrays // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2014. T. 58. C. 23-30.
17. **Kumar A., Whitesides G.M.** Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping

softening of the material and ease of its mechanical removal from the surface [41]. Besides, local heating can activate chemical reaction, such as reaction of change of hydrophobic groups to hydrophilic ones [42] and thermal reduction of graphene in fabrication of nano-electronic devices [43].

The most common electrochemical reaction for probe microscopy is anodic oxidation of the surface. The meniscus formed between the probe and the surface acts as a nanoscale electrochemical cell, where conductive probe plays the role of cathode and the surface represents anode

on which the oxidation reaction occurs [44]. Popularity of this method is caused by availability of equipment and wide spectrum of substrate materials such as metals, semiconductors, carbon nanomaterials, polymers, and self-assembling films [45]. At the same time the method is versatile since it doesn't require a resist in formation of nanostructures, because the insulator formed can act as a mask on subsequent etching stage. Apart from that, the oxide generated can be a suitable platform for further functionalization via silane self-assembling films.

CONCLUSIONS

Despite a wide variety of methods to form patterns on a surface, for some applications, such as production of arrays of nanostructures with different receptors for medical diagnosis, effective solutions currently do not exist. Thus, the development of new high-performance methods of local functionalization remains an important challenge for the nanotechnology industry. ■

The project was supported by the Russian Ministry of Education (project №16.535.2016 / БЧ)



- with an elastomeric stamp and an alkanethiol "ink" followed by chemical etching // *Applied Physics Letters*. 1993. T. 63. № 14. C. 2002-2004.
18. **Quist A.P., Pavlovic E., Oscarsson S.** Recent advances in microcontact printing // *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2005. T. 381. № 3. C. 591-600.
 19. **Hidber P. C.** et al. New strategy for controlling the size and shape of metallic features formed by electrodeless deposition of copper: microcontact printing of catalysts on oriented polymers, followed by thermal shrinkage // *Langmuir*. 1996. T. 12. № 21. C. 5209-5215.
 20. **Csucs G.** et al. Microcontact printing of novel copolymers in combination with proteins for cell-biological applications // *Biomaterials*. 2003. T. 24. № 10. C. 1713-1720.
 21. **Ruiz S.A., Chen C.S.** Microcontact printing: a tool to pattern // *Soft Matter*. 2007. T. 3. № 2. C. 168-177.
 22. **Huang S., Dai L., Mau A.W.H.** Patterned growth and contact transfer of well-aligned carbon nanotube films // *The Journal of Physical Chemistry B*. 1999. T. 103. № 21. C. 4223-4227.
 23. **Santhanam V., Andres R.P.** Microcontact printing of uniform nanoparticle arrays // *Nano Letters*. 2004. T. 4. № 1. C. 41-44.
 24. **Kane R.S.** et al. Patterning proteins and cells using soft lithography // *Biomaterials*. 1999. T. 20. № 23. C. 2363-2376.
 25. **Yan H.** et al. A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors // *Nature*. 2009. T. 457. № 7230. C. 679-686.
 26. **Chang C.J., Hung S.T., Lin C.K., Chen C.Y., Kuo E.H.** Selective growth of ZnO nanorods for gas sensors using ink-jet printing and hydrothermal processes. *Thin Solid Films* 2010. 519. 1693-1698.
 27. **Minemawari H.** et al. Inkjet printing of single-crystal films // *Nature*. 2011. T. 475. № 7356. C. 364-367.
 28. **Belgardt C.** et al. Inkjet printing as a tool for the patterned deposition of octadecylsiloxane monolayers on silicon oxide surfaces // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. T. 15. № 20. C. 7494-7504.
 29. **Li J., Rossignol F., Macdonald J.** Inkjet printing for biosensor fabrication: combining chemistry and technology for advanced manufacturing // *Lab on a Chip*. 2015. T. 15. № 12. C. 2538-2558.
 30. **Fujie T.** et al. Inkjet printing of protein microarrays on free standing polymeric nanofilms for spatio-selective cell culture environment // *Biomedical microdevices*. 2012. T. 14. № 6. C. 1069-1076.
 31. **Pierik A.** et al. Quality control of inkjet technology for DNA microarray fabrication // *Biotechnology journal*. 2008. T. 3. № 12. C. 1581-1590.
 32. **Lee J.Y.** et al. Customized biomimetic scaffolds created by indirect three-dimensional printing for tissue engineering // *Biofabrication*. 2013. T. 5. № 4. C. 045003.
 33. **Vieu C.** et al. Electron beam lithography: resolution limits and applications // *Applied Surface Science*. 2000. T. 164. № 1. C. 111-117.
 34. **Harnett C.K., Satyalakshmi K.M., Craighhead H.G.** Low-energy electron-beam patterning of amine-functionalized self-assembled monolayers // *Applied Physics Letters*. 2000. T. 76. № 17. C. 2466-2468.
 35. **Senaratne W.** et al. Molecular templates for bio-specific recognition by low-energy electron beam lithography // *Nanobiotechnology*. 2005. T. 1. № 1. C. 23-33.
 36. **Kolodziej C.M., Maynard H.D.** Electron-beam lithography for patterning biomolecules at the micron and nanometer scale // *Chemistry of materials*. 2012. T. 24. № 5. C. 774-780.
 37. **Manfrinato V.R.** et al. Resolution limits of electron-beam lithography toward the atomic scale // *Nano letters*. 2013. T. 13. № 4. C. 1555-1558.
 38. **Piner R.D.** et al. "Dip-pen" nanolithography // *Science*. 1999. T. 283. № 5402. C. 661-663.
 39. **Salaita K., Wang Y., Mirkin C.A.** Applications of dip-pen nanolithography // *Nature nanotechnology*. 2007. T. 2. № 3. C. 145-155.
 40. **Sheehan P.E.** et al. Nanoscale deposition of solid inks via thermal dip pen nanolithography // *Applied physics letters*. 2004. T. 85. № 9. C. 1589-1591.
 41. **Fenwick O.** et al. Thermochemical nanopatterning of organic semiconductors // *Nature nanotechnology*. 2009. T. 4. № 10. C. 664-668.
 42. **Szozkiewicz R.** et al. High-speed, sub-15 nm feature size thermochemical nanolithography // *Nano letters*. 2007. T. 7. № 4. C. 1064-1069.
 43. **Wei Z.** et al. Nanoscale tunable reduction of graphene oxide for graphene electronics // *Science*. 2010. T. 328. № 5984. C. 1373-1376.
 44. **Calleja M., Tello M., Garcia R.** Size determination of field-induced water menisci in noncontact atomic force microscopy // *Journal of applied physics*. 2002. T. 92. № 9. C. 5539-5542.
 45. **Garcia R., Knoll A.W., Riedo E.** Advanced scanning probe lithography // *Nature nanotechnology*. 2014. T. 9. № 8. C. 577-587.