

Materiales



MEMBRANAS POROSAS CON ESTRUCTURA DE PANAL FORMADAS A PARTIR DE CONDENSACIÓN DE AGUA

HONEYCOMB STRUCTURED MEMBRANES FORMED VIA WATER CONDENSATION

R. López-Simeon¹, M.G. Abonce-Vázquez², M. Hernández-Guerrero^{2*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186 Col. Vicentina, C.P. 09340, México, D.F., México.

²Departamento de Procesos y Tecnología, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Cuajimalpa, Av. Vasco de Quiroga 4871, Colonia Santa Fe Cuajimalpa, Delegación Cuajimalpa de Morelos, México, Distrito Federal, C.P. 05300.

Recibido 16 de febrero de 2012; Aceptado 29 de Noviembre de 2013

Resumen

Para la fabricación de materiales micro y nano-estructurados, existen las técnicas descendentes o “top-down” y las técnicas ascendentes o “bottom-up”. Estas técnicas de estructuración han sido ampliamente utilizadas, sin embargo las demandas de nuevos materiales han derivado en el desarrollo de técnicas más versátiles. Una de ellas, es la técnica de formación de membranas porosas con estructura de panal a partir de condensación de agua. Esta es una técnica ascendente de auto-ensamblado que presenta ventajas ante las técnicas convencionales para estructurar materiales porosos. En esta revisión se presentan los orígenes de la técnica, el mecanismo de formación de las membranas, las variables de proceso, así como también aspectos relevantes acerca de la caracterización de las membranas y sus aplicaciones actuales y propuestas.

Palabras clave: membranas porosas, condensación, materiales estructurados, autoensamblado, técnicas ascendentes.

Abstract

“Top-down” and “bottom-up” techniques are used for the fabrication of micro and nano-structured materials. These structuring techniques have been widely used, however new and more versatile techniques have been developed in order to meet the requirements for new materials. One of these new techniques allows for the formation of honeycomb porous membranes through the use of water condensation. This is a “bottom-up” technique that has some advantages over the traditional methods to structure porous materials. In this review, we present aspects on the origin of the technique, the mechanism of formation of the membranes, the process variables, characterization of the membranes and their current and proposed applications.

Keywords: porous membranes, condensation, structured materials, self-assembly, bottom-up techniques.

1 Introducción

La fabricación de materiales micro y nano-estructurados en la mayoría de los casos consiste en el uso de plantillas y moldes. Por lo general, se utilizan cristales coloidales que se obtienen a partir de poliestireno (PS), otras partículas coloidales, diatomeas, emulsiones o tensoactivos que se auto-organizan. La sílice mesoporosa y la separación

micro-fase de copolímeros, son otra posibilidad de moldes (Holland y Stein, 1998).

Estas técnicas tienen dos características: a) el tamaño de la plantilla es fijo, y b) las partículas o moldes deben ser eliminados por calcinación o disolución. Cabe mencionar que en la mayoría de los casos, estos moldes no se producen con facilidad.

La fabricación de moldes o plantillas, así como otros materiales micro o nano-estructurados, se logra

*Autora para la correspondencia. E-mail: mhernandez@correo.cua.uam.mx

por las técnicas descendentes o “top-down” o las técnicas ascendentes o “bottom-up” (Guozhong y Ying, 2010).

Las técnicas descendentes o “top-down” consisten en la síntesis de materiales a partir del modelado, corte o tallado de componentes de mayor tamaño. Las ventajas que se tienen al producir materiales a partir de estas técnicas son: gran control, no hay necesidad de una fase de ensamblado, es posible depositar o remover películas delgadas, existe una gran cantidad de materiales con los que se puede trabajar, incluso superficies curvas. Sin embargo, existen varias desventajas entre las cuales está la gran cantidad de energía que se requiere para formar los materiales, así como una gran producción de residuos de materia prima. De igual manera, estas técnicas están generalmente limitadas a diseños planos. (Suryanarayana y Prabhu, 2007). Aunado a ello, es complicado alcanzar escalas nanométricas.

La litografía es una de las técnicas más populares y desarrolladas entre las técnicas descendentes y consiste en el grabado de diferentes superficies a escala micro y nanométrica. Existen diferentes técnicas litográficas las cuales se dividen en técnicas tradicionales, híbridas, litografía suave y litografía de barrido (Saavedra y col., 2010).

Dentro de las técnicas tradicionales se encuentran la fotolitografía (Levenson y col., 1982; Dusa, 2007), la litografía de haz de iones y electrones (Nakayama, y col., 1990; Golzhauser y col., 2001; Sbiaa y col., 2008) y la litografía de Rayos X y ultravioleta (Warlaumont, 1989; Khan y col., 2001; Goethals y col., 2006; Anderson y Naulleau, 2009).

La litografía por nano impresión (Chou y col., 1997; Li y col., 2003; Bogdanski y col., 2008), copolímeros en bloques (Bates y Frederikson, 1990; Kim y col., 2003; Chai y Buriak, 2008; Park y col., 2009), el método de disposición molecular (Anderson y col., 2003; Srinivasany col., 2006; Hino y col., 2008) y la nanolitografía electroquímica (Eck y col., 2000; Negishi y col., 2006) son algunas de las técnicas litográficas híbridas, donde esencialmente se combinan técnicas de auto-ensamblado con las de litografía tradicional (Saavedra y col., 2010).

La litografía suave se basa en la aplicación o impresión de materiales flexibles sobre moldes prefabricados (Kumar y Whitesides, 1993). Entre las técnicas de litografía suave está el micromodelado (Xia y Whitesides, 1998; Xia y col., 1999; Weibel y col., 2007), la impresión por microcontacto (Wilbur y col., 1994; Ruiz y Chen 2007), impresión por microdesplazamiento (Dameron y col., 2007; Mullen

y col., 2008), depósito atómico selectivo (Chen y Bent, 2006; Hong y col., 2007; Jiang y col., 2007), impresión por inserción y microcontacto (Stanick y col., 1994; Lewis y col., 2001), impresión por transferencia en multicapas (Park y col., 2005; Bennett y col., 2006), impresión por microcontacto biocatalítico (Snyder y col., 2007), estampado superficial por funcionalización química (Minne y col., 1998; Salita y col., 2006; Zheng y col., 2008), litografía por calcado (Lee y col., 2005; Ahn y col., 2006), impresión con nanopartículas (Haynes y col., 2002; Kosiorek y col., 2005; Fu y col., 2009), impresión por nanotransferencia (Menard y col., 2004; Xue y col., 2009) y nanobiselado (Xu y col., 2006; Xu y col., 2007).

Por otra parte, la litografía de barrido se basa en el grabado de imágenes con la ayuda de equipos como el microscopio de fuerza atómica o el microscopio de efecto túnel ya que producen imágenes por movimientos mecánicos. Existen diversas técnicas de litografía de barrido, entre las cuales están, el arado (Shi y col., 2008; Rosa y col., 2009; Sirghi y col., 2009), erosión termomecánica (Mamin y col., 1995; Yang y col., 2007), manipulación atómica (Strocio y Eigler, 1991; Manoharan y col., 2001), oxidación anódica (Gordon y col., 1995; Dubois y Bubendorff, 2000; Kinser y col., 2006), evaporación del campo (Mamin y col., 1991), nanolitografía Dip-pen (DPN) (Piner y col., 1999; Rozhok y col., 2003; Salaita y col., 2007), grabado asistido por fuerza (Kato y col., 2003), patrón proteico (Muir y col., 2006), erosión asistida por solventes (Cappella y Bonaccorso, 2007), nano injertos (Hu y col., 2005; Liang y Scoles, 2007; Lui y col., 2008), DPN electrostática (Ding y col., 2007), DPN térmico (Nelson y col., 2006), nano litografía termoquímica (Szozskiewicz y col., 2007), nano litografía electroquímica (Maynor y col., 2002; Agarwal y col., 2003; Braunschweig y col., 2009), nano litografía electrostática asistida por AFM (Lyuksyutov y col., 2003; Juhl, 2004), nano litografía con tintas reactivas, enzimas o ADN (Li y col., 2007; Nakamura y col., 2007) y la nano litografía por evaporación química in -situ (Dolog y col., 2007; Lee y col., 2007).

Las técnicas ascendentes o “bottom-up” consisten en la formación de materiales a partir de nano partículas auto-ensambladas, formando sólidos organizados con estructuras complejas. Este tipo de técnicas tienen como ventajas la posibilidad de elegir el tamaño de partícula que se va a utilizar, además de requerir menor cantidad de material, sin producción de desechos, por lo que es más económica que las

técnicas descendentes (Alexe y col., 2004).

Existen dos tipos de ensamblado para la formación de materiales por técnicas ascendentes; el ensamblado químico y el ensamblado físico (Holister y col., 2003). Ejemplos de ensamblado químico incluyen a las micro-emulsiones (Herrig y col., 1996; Kim y Hahn, 2001) y micro-cristalizaciones en ambiente inerte (Bhattacharyya y col., 2003).

Mientras que el ensamblado físico incluye a la deposición ya sea por pulsos láser (Seol y col., 2002) o por solución química (Roelofs y col., 2003; Szafraniak y col., 2003), ablación por pulsos láser (Dubček y col., 2011; Nikolov y col., 2011), auto-ensamblaje (Cheng y col., 2004; Kang, 2004), auto-ensamblaje en monocapas (Woodruff, 2007; Wang y col., 2011), sol-gel (Silva-Rodrigo y col., 2005; Brambilla, 2007; Puig y col., 2011) e impresión 3D (Guillotín y Guillemot, 2011).

Todas estas técnicas de estructuración han sido ampliamente utilizadas, sin embargo las demandas de nuevos materiales han derivado en el desarrollo de técnicas más versátiles. Una de ellas, es la técnica de formación de membranas porosas por condensación de agua. Esta es una técnica ascendente de auto-ensamblado que presenta ventajas ante las técnicas convencionales para estructurar materiales porosos. Esta revisión se enfoca a dicha técnica. Se presentan desde sus orígenes, su mecanismo y las variables de proceso. Por otra parte, se presentan también los métodos de caracterización que se han utilizado para estudiar a las membranas producidas por la técnica y finalmente algunas de sus aplicaciones.

2 Origen de la técnica para estructuración de membranas porosas por condensación de agua

La formación de gotas de agua condensadas en superficies sólidas fue por primera vez investigada en 1911 por Aitken y Rayleigh. Posteriormente Knobler y Beysens observaron que la formación de gotas de agua no sólo ocurre en superficies sólidas, sino que también sucede en interfases; aire-agua, aire-aceite y aire-disolventes. Sin embargo, no fue sino hasta 1994 que Widawski y col. descubrieron que a través de la formación de gotas de agua, el poliestireno en estrella y un copolímero en bloque formado por poli(para-fenileno) y poliestireno se auto-ensamblaban y formaban membranas porosas con

estructura similar a la de un panal de abeja. Dichas membranas se obtuvieron cuando una alícuota de una solución de polímero en disulfuro de carbono se expuso a un flujo de aire húmedo (Widawski y col., 1994). A partir de estos estudios, la técnica de estructuración de membranas por condensación de agua se ha ido desarrollando y aplicando para obtener membranas porosas con estructura regular. Poco a poco, esta técnica ha ido encontrando un lugar en el área de materiales hasta llegar a ser considerada una alternativa versátil y sencilla a las técnicas litográficas convencionales para obtener materiales micro o nanoporosos.

3 Consideraciones de la técnica

En base al desarrollo de la técnica a través de los años, se pueden hacer algunas observaciones notables: a) una característica de las membranas producidas por la técnica es que generalmente tienen una distribución de tamaño de poro uniforme y un ordenamiento hexagonal, b) el tamaño de poro se puede controlar a través de las variables del proceso, c) la técnica no está limitada al uso de herramientas o moldes fijos, d) la técnica es versátil ya que puede aplicarse para obtener materiales estructurados a partir de homo, co-polímeros y polímeros funcionalizados, e) no se requiere de un paso final de disolución selectiva o calcinación de moldes, f) se han preparado membranas porosas de hasta 20 cm², g) se han obtenido membranas con tamaños de poro que van desde 50 nm hasta 20 μm, h) las membranas se han podido entrecruzar para mejorar su estabilidad, i) las membranas pueden ser funcionalizadas para cumplir con requerimientos específicos para ciertas aplicaciones.

4 Mecanismo de formación

Varios estudios han sido enfocados a determinar el proceso de formación de las membranas porosas con estructura de panal. El mecanismo exacto de la formación aún no se conoce a detalle. A pesar de ello, se ha propuesto un mecanismo general de formación que hasta ahora es aceptado por los investigadores del área. Hasta el momento, es evidente que los poros se derivan, a partir de gotas de agua estabilizadas por una capa de polímero que precipita en la interfase agua-solución de polímero (Bunz, 2006). El proceso de formación de membranas requiere de la disolución de un polímero en un solvente altamente volátil.

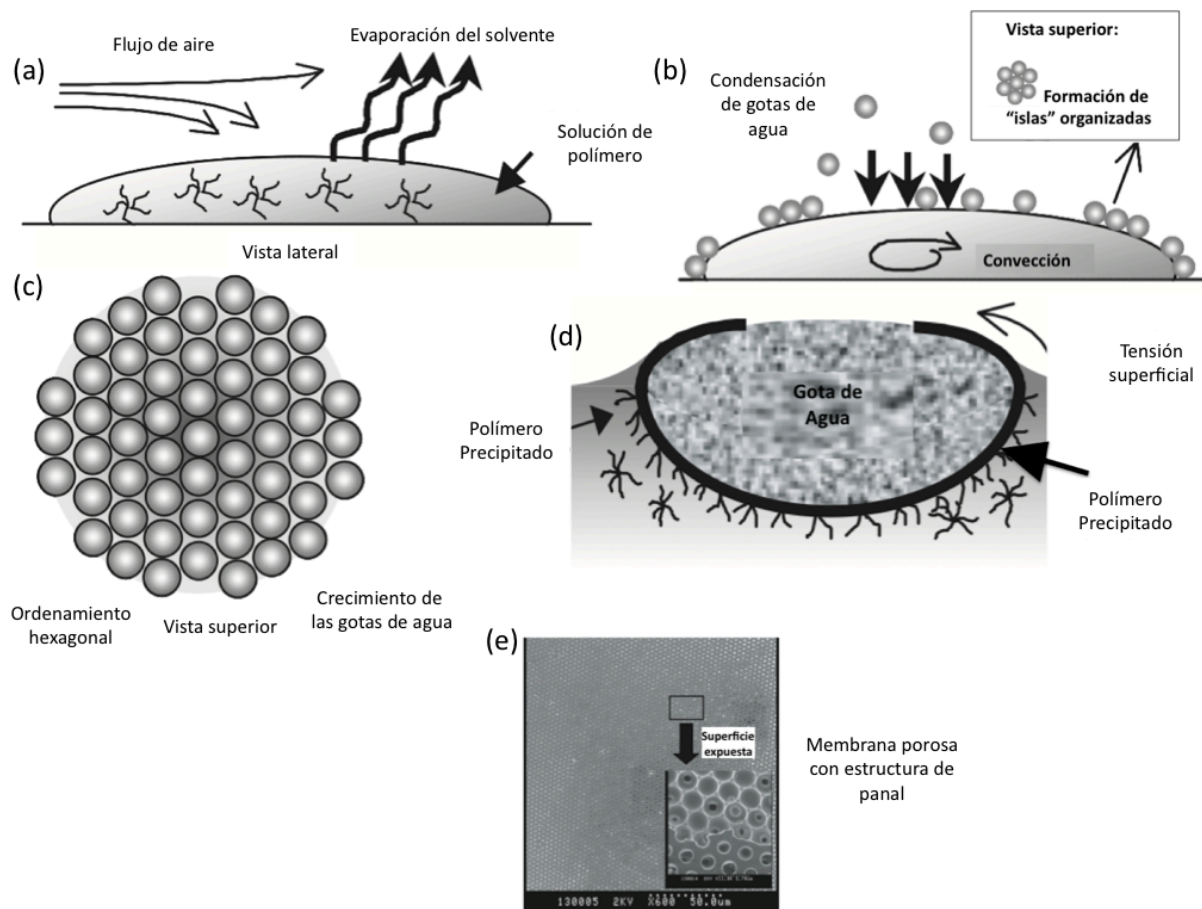


Fig. 1. Mecanismo de Formación de Membranas Porosas por la Técnica de Condensación de Agua. Modificada y reproducida con permiso de *Australian Journal of Chemistry* 55, 239-243 (Stenzel, M.H.) © CSIRO 2002. CSIRO PUBLISHING, Collingwood, Victoria Australia - <http://www.publish.csiro.au/nid/51/paper/CH02056.htm>

Una alícuota de la solución polimérica es depositada en un sustrato adecuado (superficie de depósito sólida o interfase aire-agua) bajo condiciones controladas de alta humedad relativa. El mecanismo propuesto puede entonces dividirse en 3 etapas principales: la condensación de agua, precipitación del polímero en la interfase agua-solución y finalmente en la evaporación del disolvente y del agua (ver Fig. 1). Cada una de las etapas del mecanismo se detalla a continuación.

4.1 Condensación de agua

Se ha observado que la condensación de gotas de agua sucede siempre en superficies o interfases frías en contacto con un ambiente húmedo. Es el caso de fenómenos observados en la vida diario como el rocío en hojas de plantas. Para la técnica de estructuración de membranas, de hecho, la interfase aire-solvente de disolventes orgánicos volátiles funciona como

una superficie fría en donde ocurre la condensación. Inicialmente, las gotas de agua emergen en la interfase y coexisten de manera aislada. Después de un corto período de tiempo, más y más gotas de agua se forman y flotan en la superficie del disolvente. La interacción entre las gotas de agua es limitada y, en esta etapa, tienen un orden hexagonal y un tamaño uniforme. (Widawski y col., 1994) El orden de las gotas a largo alcance se obtiene principalmente por las corrientes superficiales, que las obligan a formar un empaquetamiento hexagonal compacto. Las corrientes superficiales son causadas por convección, por variaciones locales de la tensión superficial o por variables de proceso como una corriente de aire (Knobler y Beysens, 1988). En la etapa final, la temperatura aumenta ligeramente hasta que el sistema alcanza el equilibrio entre la evaporación del disolvente y la condensación de las gotas.

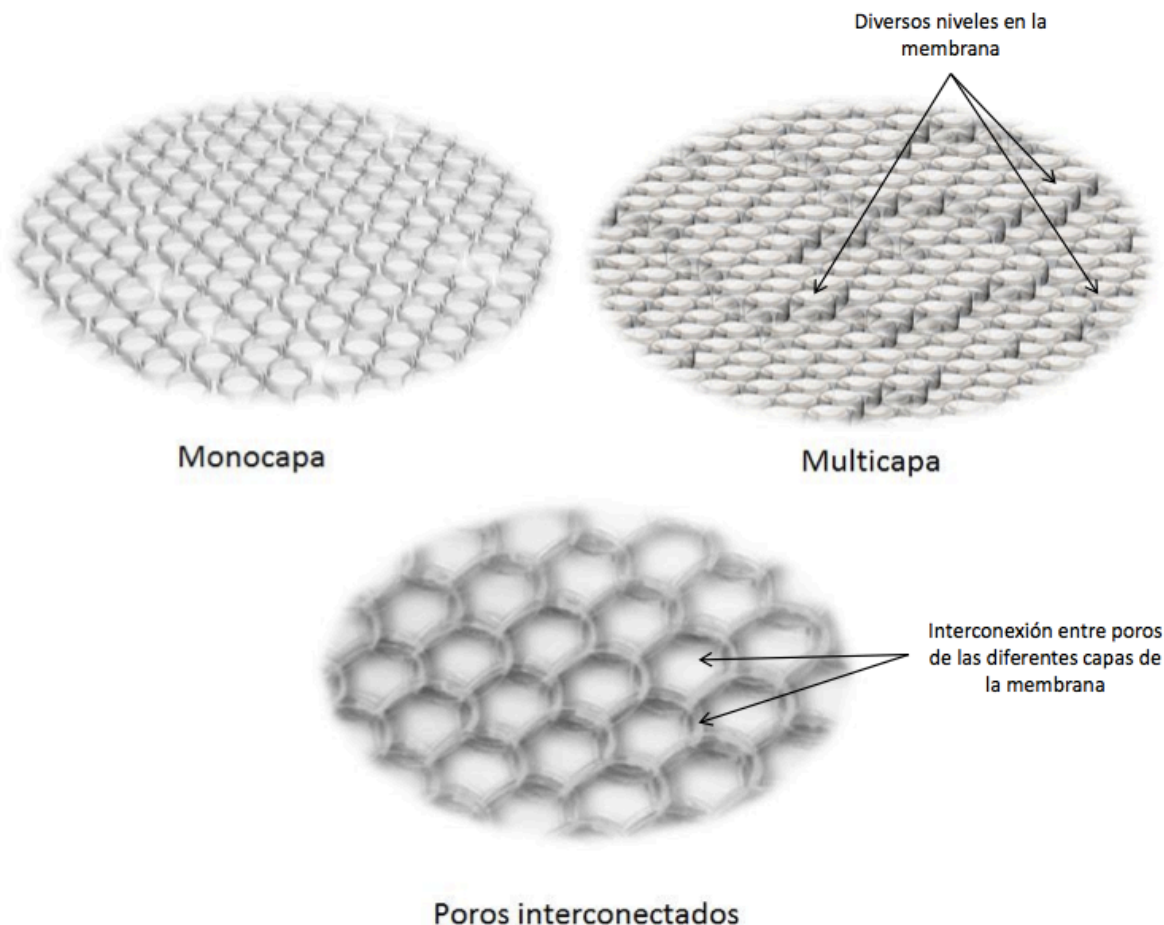


Fig. 2. Imágenes de membranas en monocapa, multicapa y con poros interconectados.

Se cree que el proceso clave para un tamaño de gota uniforme es una nucleación rápida de las gotas en la superficie junto con un crecimiento muy lento de su tamaño (Widawski y col., 1994; Barrow y col., 2008).

4.2 Precipitación del polímero en la interfase entre el agua y la solución

Si el disolvente contiene un polímero que se precipita al contacto con agua, la coalescencia de las gotas de agua condensadas se puede evitar. En el proceso de formación de membranas porosas, el polímero precipita en la interfase entre la solución y el agua y crea una capa envolvente de polímero sólido alrededor de éstas. De esta manera, las gotas de agua se estabilizan y mantienen su tamaño, incluso después de ser presionadas una contra la otra. A pesar de inhibir la fusión de las gotas, esta capa envolvente permite su crecimiento por condensación posterior. Las gotas

son influenciadas por fuerzas tales como la tensión superficial y, por tanto, asumen la forma de una lente convergente (Barrow y col., 2008; Maruyama y col., 1998). El crecimiento de estas es finalmente detenido por restricción de espacio debido a la cobertura de toda la superficie disponible y probablemente por la formación completa de la película de polímero en la superficie de la gota (Widawski y col., 1994).

4.3 Evaporación del disolvente y del agua

Durante la evaporación del disolvente, el volumen de la solución se reduce, dejando atrás las gotas de agua ordenadas envueltas en una capa de polímero. La evaporación sucede desde la línea de tres fases hacia el centro de la película líquida (Schatz y Neitzel, 2001). Una vez que se ha evaporado la mayoría del solvente, la temperatura de las gotas de agua y polímero se eleva entonces a la del ambiente, lo que genera un aumento

de presión de las gotas de agua, que a su vez conduce a la apertura de la superficie de la película polimérica y a la formación de poros. De esta manera, se obtiene una membrana con distribución de tamaño de poro uniforme y una alta regularidad.

Se ha observado que este método de preparación de membranas no sólo conduce a una monocapa ordenada de poros, sino también a la formación de multicapas con una matriz porosa de tres dimensiones (ver Fig. 2). Además, también se producen membranas en las que hay interconexiones entre los poros y otras en las que la mayoría de los poros están aislados y contienen sólo una abertura en la superficie (Knobler y Beysens, 1988; Bunz, 2006).

5 Control de las variables para la formación de las membranas

Las principales variables que intervienen en la obtención de membranas con estructura de panal, se pueden dividir en dos grandes rubros: las variables relacionadas con el ambiente entre las cuales están humedad, temperatura, presión y las variables relacionadas con la solución como solventes, concentración, tipo de polímero, arquitectura del polímero y su peso molecular. Estas variables se han identificado como determinantes de la calidad y propiedades de las membranas (Wong y col., 2006). Además de estas variables, el sustrato o superficie de depósito juega también un papel crítico. Mediante el control de estas variables se puede ajustar el orden en los poros, su tamaño, el espacio entre ellos, la obtención de monocapas o multicapas y el grosor de las membranas. A continuación se describen los aspectos más relevantes de cada variable.

5.1 Variables relacionadas con el ambiente

Humedad

Una de las variables más importantes de la técnica, es el nivel de humedad. Se requiere al menos un 50% de humedad relativa para que la condensación sea favorecida (Stenzel, 2009; Maruyama y col., 1998). El control del tamaño de los poros se puede lograr mediante la regulación de la humedad durante la formación de las membranas. En general, el tamaño de los poros en las membranas aumenta casi en forma lineal con la humedad (Maruyama y col., 1998). Sin embargo, una alta humedad puede ocasionar la coalescencia de las gotas de agua dando

como resultado una distribución polidispersa de poros (Wong y col., 2007).

Temperatura

El control de la temperatura durante el proceso de formación de las membranas afecta la evaporación del solvente, la tensión superficial, la condensación en la superficie, la viscosidad de la solución del polímero, la solubilidad, la conformación del polímero y la precipitación en la interfase agua-solución. Por lo tanto, varios autores se han centrado en el control de la temperatura de membranas con estructura de panal (Zhao y col., 2007). La temperatura se ha controlado mediante la utilización de celdas frías o soluciones acuosas (Angus y Davis, 2002).

Presión

El vacío es otra variable que al igual que la temperatura ha sido controlada con el fin de obtener membranas porosas regulares. Li y col. (2009) obtuvieron membranas porosas mediante el control de la presión dentro de una cámara con ambiente controlado. La presión reducida dentro de la cámara de control de humedad favoreció la evaporación del disolvente y la condensación de gotas de agua para la formación de poros.

5.2 Variables relacionadas con la solución

Solvente

Los solventes más comunes en esta técnica incluyen al disulfuro de carbono, diclorometano, cloroformo, benceno, tolueno, tetrahidrofurano y freón entre otros (Saunders y col., 2006). Sin embargo, con la finalidad de permitir la solubilización de algunos polímeros, también se han utilizado mezclas de estos solventes. La velocidad de evaporación del disolvente influye en el proceso de condensación. Durante la evaporación se genera una superficie lo suficientemente fría para permitir que gotas de agua del ambiente condensen. Debido a ello, la condensación es diferente para cada solvente o mezcla de solventes. Billon y col. también notaron que la velocidad de evaporación del solvente es determinante de la obtención de monocapas o multicapas. Estos autores observaron que una evaporación lenta permite el hundimiento de una primer capa de gotas condensadas dando lugar a la condensación de otras capas en la parte superior de la solución (Billon y col., 2009).

Concentración

La concentración de polímero en la solución y el tamaño del poro se relacionan por la Ec. (1),

$$PS = \frac{k}{C} \quad (1)$$

Donde: PS es el tamaño de los poros de la membrana, k es una constante que depende del tipo de material polimérico utilizado y c es la concentración de la solución del polímero. Stenzel (2009) observó esta relación entre el tamaño del poro y la concentración en la solución cuando se utilizaron polímeros anfifílicos, mientras que al utilizar varias concentraciones de polímeros en estrella se observó una influencia menor de la concentración. La concentración del polímero en la solución también afecta la formación de membranas porosas mono ó multicapas (Tian y col., 2007). Es importante mencionar, que en lo que respecta a la concentración del polímero en solución, la mayoría de los estudios se basan en concentraciones de peso y no en concentración molar. Debido a ello aquí resaltamos la importancia de realizar estudios en base molar para determinar el verdadero efecto de la concentración de polímeros con diferentes pesos moleculares.

Polímero

El peso molecular promedio, la polidispersidad, el grado de ramificación, los grupos funcionales, las impurezas derivadas del mismo monómero o disolventes utilizados durante la síntesis y las fracciones de bajo peso molecular, afectan la calidad de las membranas porosas (Hernández-Guerrero y col., 2005). Todos estos factores influyen en la precipitación del polímero y como consecuencia en la estabilización de las gotas de agua. De esta manera, el polímero determina el tamaño y distribución de poros (Karaky y col., 2006). Si el polímero precipita en fases tardías del proceso de formación de las membranas, se observarán poros más grandes y una mayor polidispersidad debido al crecimiento y coalescencia de gotas de agua. A continuación se presentan algunos ejemplos de la influencia del polímero en la formación de membranas porosas con estructura de panal. Hernández y col. (2005) observaron una fuerte influencia del tamaño de cadenas laterales de un polímero basado en poliestireno y el ordenamiento de los poros en membranas. Estos autores observaron que en general, mientras más grande la cadena lateral la cual variaron de 3000 a 32000 gmol^{-1} , el ordenamiento en los poros era mejor. El comportamiento observado se atribuyó

a una conformación más esférica en los polímeros con cadenas lineales más largas.

Dentro de la gran cantidad de polímeros que tienen la capacidad de formar membranas porosas por medio de la técnica de condensación de agua, está por ejemplo: el polimetilmetacrilato (disuelto en diclorometano y depositado a una humedad relativa $\geq 60\%$), que forma poros de 2nm de diámetro sin ordenamiento hexagonal (Fig. 3).

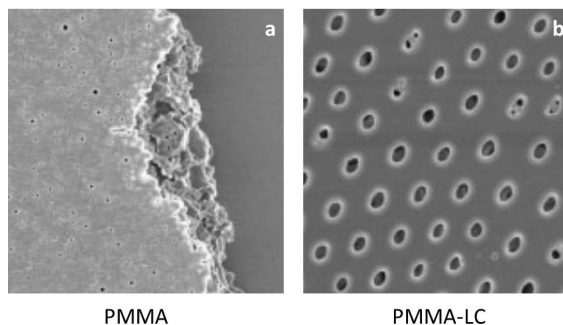


Fig. 3. Membranas porosas formadas con polímeros y copolímeros estructuralmente distintos: a) Homopolímero cristal líquido 6-[4-(4'-metoxifenil) fenoxi] hexil metacrilato (PMMA-LC); b) Copolímero de PMMA-LC con poliestireno (PS) y anhídrido maleico (AM); Modificada y reproducida con Copyright © 2004, Elsevier de: Hao, X.J., Stenzel, M. H., Barner-Kowollik, C., Davis, T. P., Evans E. (2004). Molecular composite materials formed from block copolymers containing a side-chain liquid crystalline segment and an amorphous styrene/maleic anhydride segment. *Polymer* 45, 7401-7415.

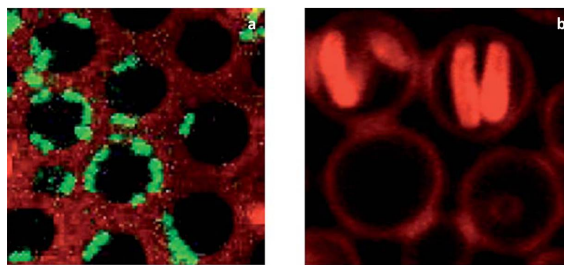


Fig. 4. Microscopía de fluorescencia que muestra el crecimiento bacteriano en membranas porosas de copolímeros en bloque a) *Psychrobacter* sp., b) *Vibrio* sp. Modificado y reproducido con Copyright © 2006, Wiley Periodicals, Inc. de: Stenzel, M. H., Barner-Kowollik, C., Davis, T. P. (2006). Formation of honeycomb-structured, porous films via breath figures with different polymer architectures. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* 44(8), 2363-2375

Sin embargo, cuando se le acoplan cadenas de cristales líquidos, forman un copolímero ramificado con mayor tamaño y de diferente estructura lo que permite la formación de membranas con poros de hasta 80nm de diámetro (Hao y col., 2004). Por lo que denotamos la importancia en la elección del polímero relacionando directamente su estructura con el ordenamiento y tamaño de poro.

Otro efecto del polímero se observa en el caso del copolímero anfifílico poli(*n*-butil acrilato)-*b*-poliestireno. Se prepararon membranas con el copolímero y se utilizaron como superficies de cultivo de *Psychrobacter* sp. y *Vibrio* sp. El polímero anfifílico generó membranas con carácter selectivo y subestructuración debido a que la parte hidrofílica se ordenó al interior de los poros. Los microorganismos pertenecientes al género *Psychrobacter* sp. que se encuentran principalmente en el sustrato marino, de carácter hidrofóbico, se desarrollan adhiriéndose a la parte hidrofóbica de la membrana. Por otra parte, las bacterias *Vibrio* sp., que se encuentran libres en los cuerpos de agua, por lo que se asume prefieren sustratos más hidrofílicos, se observaron en la parte más hidrofílica, es decir el centro de los poros (Dalton y col., 2000) (Fig. 4). Debido a lo anterior, una aplicación posible a este tipo de membranas anfifílicas pudiera ser para determinar el carácter hidrofóbico de moléculas. De igual manera, pudieran usarse como superficies de cultivo específicas para diversos microorganismos.

5.3 Influencia del sustrato o superficie de depósito

Las membranas con estructura de panal se pueden obtener utilizando una amplia gama de superficies tanto hidrofílicas como hidrofóbicas. Estas superficies incluyen: vidrio, láminas de silicio, cuarzo, mica, agua, carbón vítreo, PVC, polimetilmetacrilato y otros sustratos no planos como caolín (Maruyama y col., 1998; Nurawati y col., 2006; Wang y col., 2007; Connal y Qiao, 2006). Se ha observado que el sustrato tiene una gran importancia en la calidad de la matriz final de los poros de las membranas. Connal y col. (2005; 2008) observaron una fuerte dependencia entre el tipo de sustrato y la morfología de las membranas obtenidas a partir de polidimetilsiloxano (PDMS), el cual parece ser un material muy versátil para la formación de membranas regulares no solo en sustratos planos sino también en el caolín y partículas de sílice. La interfase aire-agua también ha sido utilizada como un sustrato. La ventaja de utilizar el

agua como superficie radica en que las membranas producidas se pueden recuperar y ser utilizadas directamente en aplicaciones al no estar unidas a una superficie sólida. Cheng y col. (2005) observaron que las membranas fabricadas en la interfase aire-agua, poseen un diámetro de poro de menor tamaño en comparación con membranas generadas en las mismas condiciones pero utilizando mica como sustrato. Sin embargo, la regularidad de las membranas sobre el sustrato sólido fue superior en comparación con las membranas producidas en la superficie del agua.

6 Caracterización y evaluación del orden en las membranas

Las membranas pueden ser caracterizadas por técnicas de microscopía que van desde la microscopía óptica (Maeda y col., 2005; Hant y col., 2005; Pintani y col., 2007), la electrónica de barrido (Hant y col., 2005), la electrónica de transmisión, fuerza atómica, confocal, por fluorescencia (Liu y col., 2007; Fan y col., 2007) y de foto emisión (Orlov y col., 2007). Cabe mencionar que la técnica que más ha sido utilizada es la electrónica de barrido. Esta técnica ha sido de gran importancia en la visualización de los patrones porosos en las membranas y se ha utilizado también como base para la cuantificación de la calidad de las mismas. En los inicios, se realizaba solo una inspección cualitativa de las membranas a través de microscopía. Sin embargo, era difícil discernir la calidad entre membranas de diferentes materiales o preparadas bajo condiciones diferentes. De esta manera surgieron métodos de análisis matemáticos para poder caracterizar las membranas tanto cualitativa como cuantitativamente. Uno de estos métodos es la difracción de luz cuantitativa virtual (DLQV). La DLQV se basa en los principios básicos de difracción de luz para determinar si los poros en las membranas siguen un patrón hexagonal y si estos son monodispersos (Angus y Davis, 2002). Este es un método virtual en el que el análisis se realiza utilizando únicamente imágenes de microscopía de las membranas y no las membranas en sí. Los cálculos se basan en el estudio de toda la imagen tomando en cuenta regiones de 7 poros (es decir un poro central y seis circundantes) correspondientes al arreglo hexagonal. Los resultados están dados por dos coeficientes; SPAN y THETA que evalúan la regularidad en el tamaño de poro y el grado de repetitividad de ángulos de 60° respectivamente, ambas características

correspondientes al arreglo hexagonal ideal.

El análisis del orden de los poros de las membranas se realiza también de forma manual por el método del polígono de Voronoi (Park y Kim, 2004). Este es un método probabilístico de segmentación que hace uso de imágenes sobre las cuales se construyen diagramas o polígonos para la determinación del orden en los poros de las membranas. El orden se basa en la probabilidad de ocurrencia de poros centrales rodeados de seis poros circundantes (ordenamiento hexagonal ideal con entropía igual a cero) y la probabilidad de ocurrencia de defectos presentados por poros rodeados de seis o siete poros circundantes (con entropía igual a 1.71). La entropía conformacional del sistema dada por la Ec. (2)

$$S = -P \sum \ln(P_n) \quad (2)$$

Ambos métodos, permiten determinar el efecto de las variables del proceso sobre la calidad de las membranas y son en general, una guía para el investigador experimental para optimizar condiciones para la obtención de membranas que cumplan con los requisitos del arreglo hexagonal y monodispersidad en el tamaño de poro.

7 Aplicaciones de las membranas

Algunas de las aplicaciones actuales y propuestas más importantes de las membranas porosas formadas por la técnica de condensación de agua incluyen la filtración y separación (Hoa y col., 2006), moldes para litografía (Bolognesi y col., 2005), cultivo de células y tejidos (Hernández-Guerrero y col. 2008, Li y col.,

2009), electrónica (Yabu y col., 2009), celdas solares (Hirai y col., 2010), barreras para prevenir adhesión después de procedimientos quirúrgicos (Okuda y col., 2009) y como sensores (Connal y col., 2010) entre otras aplicaciones potenciales (Hernández-Guerrero y col., 2012) como materiales mesoporosos para catálisis (Cedeño-Caero y col., 2002) y en reactores de membrana (González-Brambila y col. 2008). A continuación se presentan ejemplos de estas aplicaciones:

Las membranas porosas formadas por esta técnica han sido utilizadas en modelos animales como barreras físicas para la prevención de adherencia post-operatoria indeseada de tejido abdominal. La adherencia post-operatoria es un problema grave que causa obstrucción intestinal y dolor crónico. Después de cirugía intra-abdominal en un modelo de rata, se evitó la adherencia de tejido durante el tiempo de cicatrización de heridas penetrantes en la cavidad peritoneal (Fukuhira y col., 2008).

Otro ejemplo caso reportado es el uso de una membrana porosa con estructura de panal formada por un copolímero de ácido poliláctico y policaprolactona usada después de trabulectomía para el tratamiento de glaucoma en conejos. La membrana, con estructura de panal por un lado y completamente lisa por el otro, se implantó en el modelo animal con la cara porosa hacia el espacio subconjuntival. En este caso la membrana actuó como una barrera física para prolongar la existencia de burbujas creadas durante la cirugía para el drenado del exceso de humor acuoso en el ojo. Gracias a la membrana se observó una disminución de la presión intraocular (Okuda y col., 2009).

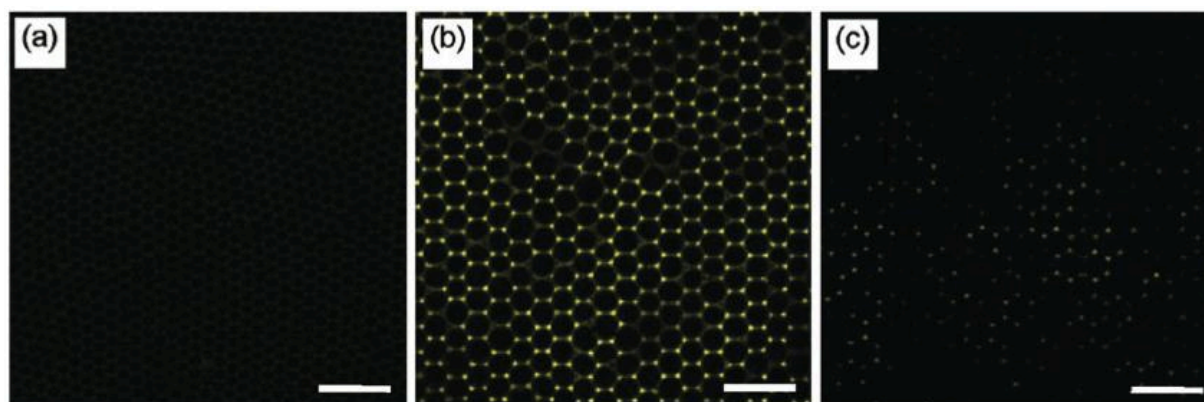


Fig. 5. Imágenes de microscopía de fluorescencia para a) Membrana porosa con estructura de panal, b) membrana con rojo de Alizarina S, c) membrana con rojo de Alizarina S expuesta a glucosa. Modificada y reproducida con Copyright © 2011, American Chemical Society de: Chen, P.-C., Wan, L.-S., Ke, B.-B., Xu, Z.-K. (2011). Honeycomb-Patterned Film Segregated with Phenylboronic Acid for Glucose Sensing. *Langmuir* 27, 12597-12605.

Un desarrollo inicial de aplicación de membranas porosas fabricadas por la técnica de condensación de agua son sensores para glucosa (Fig. 5). Chen y col. (2011) utilizaron un copolímero con ácido fenilborónico que les permitió detectar glucosa mediante una balanza de cuarzo y a través de la medición de la disminución de la fluorescencia de rojo de Alizarina S por remplazo con glucosa.

El ácido fenilborónico se une fuertemente con los grupos funcionales cis-diol del rojo de Alizarina S para formar un complejo altamente fluorescente en donde en este caso fue sustituido por el complejo glucosa-ácido fenilborónico. Cabe mencionar que el rojo de Alizarina S liberado no presenta fluorescencia por sí solo, y como se observa en la Fig. 5c, la fluorescencia en las membranas disminuyó al ocurrir el reemplazo por glucosa. Las membranas con poros desde 0.83 hasta 3.25 μm fueron obtenidas de soluciones del copolímero en una mezcla de disulfuro de carbono:diclorometano 85:15 (v/v) en un ambiente de 80 a 93% de humedad relativa. Para detectar glucosa, las membranas fueron expuestas a una solución de glucosa en exceso (1 M). Los cambios en fluorescencia en las imágenes de microscopía y en la frecuencia en los experimentos en la microbalanza de cuarzo indicaron buena interacción entre el ácido fenilborónico y la glucosa.

Conclusiones

Las membranas porosas con estructura de panel son materiales con un gran potencial de aplicación. El mecanismo de formación de estas membranas a partir del uso de condensación de agua aún no está completamente estudiado. Sin embargo, con el desarrollo de la técnica se han ido conociendo nuevos aspectos sobre variables tanto ambientales como de los materiales poliméricos capaces de formarlas. Esto ha permitido que, a casi 20 años del primer reporte, la técnica se haya posicionado como una de las más versátiles para la estructuración de materiales porosos. Finalmente, es importante mencionar que las membranas formadas con dicha técnica han encontrado ya varias aplicaciones sobre todo en el área de biomedicina sin embargo, pudieran tener otras aplicaciones potenciales en óptica, electrónica, catálisis y como biosensores entre otras.

Agradecimientos

Las autoras agradecen financiamiento CONACYT (CB-134267) y PROMEP (UAM-PTC-140). Roxana López Simeon agradece el apoyo CONACYT (34852).

Referencias

- Agarwal, G., Naik, R. R., and Stone, M. O. (2003). Immobilization of histidine-tagged proteins on nickel by electrochemical dip pen nanolithography. *Journal of the American Chemical Society* 125, 7408-12.
- Ahn, H., Lee, K. J., Childs, W. R., Rogers, J. A., Nuzzo, R. G., Shim, A. (2006). Micron and submicron patterning of polydimethylsiloxane resists on electronic materials by decal transfer lithography and reactive ion-beam etching: application to the fabrication of high-mobility, thin-film transistors. *Journal of Applied Physics* 100, 084907.
- Aitken, J. (1911). Breath Figures. *Nature* 86, 516-517.
- Anderson C., Naulleau P. (2009). Do not always blame the photons: relationships between deprotection blur, line-edge roughness, and shot noise in extreme ultraviolet photoresists. *Journal of Vacuum Science and Technology B* 27, 665-670.
- Anderson M., Tan L., Tanaka H., Mihok M., Lee H., Horn M., Weiss P. (2003). Advances in nanolithography using molecular rulers. *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, 3116-3119.
- Angus, S.D., Davis, T.P.(2002). Polymer Surface Design and Infomatics: Facile Microscopy/Image Analysis Techniques for Self-Organizing Microporous Polymer Film Characterization. *Langmuir* 18, 9547-9553.
- Appaw, C., Gilbert, R.D., Khan, S. A. (2007). Viscoelastic Behavior of Cellulose Acetate in a Mixed Solvent System. *Biomacromolecules* 8, 1541-1547.
- Barrow, M. S., Jones, R. L., Park, J. O., Srinivasarao, M., Williams, P. R., Wright, C. J. (2008). Studies of the Formation of Microporous Polymer Films in "Breath Figure" Condensation Processes. *Spectroscopy (Amsterdam, Neth)* 22, 21.

- Bates, F. S., Fredrickson G. H. (1990). Block copolymer thermodynamics-theory and experiment. *Annual Review of Physical Chemistry* 41, 525-57.
- Bennett, R. D., Hart, A. J., Miller, A. C., Hammond, P. T., Irvine, D. J., Cohen, R. E. (2006). Creating patterned carbon nanotube catalysts through the microcontact printing of block copolymer micellar thin films. *Langmuir* 22, 8273-6.
- Bhattacharyya, S., Chattopadhyay S., Alexe M. (2003). Fabrication of isolated ferroelectric nanostructures. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 740, I.10.3.1. (2003).
- Billon, L., Manguian, M., Pellerin, V., Joubert, M., Eterradosi, O., Garay, H. (2009). Tailoring Highly Ordered Honeycomb Films Based on Ionomer Macromolecules by the Bottom-Up Approach. *Macromolecules* 42, 345-356.
- Blanco, A., Chomski, E., Grabtchak, S., Ibisate, M., Jhon, S., Leonard, S. W., López, C., Meseguer, F., Miguez, H., Mondia, J. P., Ozin, G. A., Toader, O., Van Driel, H. M. (2000). Large-scale Synthesis of a Silicon Photonic Cristal with a Complete Three-dimensional Bandgap near 1.5 micrometres. *Nature* 405, 437-439.
- Bogdanski N., Wissen M., Mollenbeck S., Scheer H. (2008). Polymers below the critical molecular weight for thermal imprint lithography. *Microelectronic Engineering* 85, 825-829.
- Böker, A., Lin, Y., Chiapperini, K., Horowitz, R., Thompson, M., Carreon, V., Xu, T., Abetz, C., Skaff, Habib., Dinsmore, A. D., Emrick, T., Russell, T. P. (2004). Hierarchical Nanoparticle Assemblies Formed by Decorating Breath Figures. *Nature* 3, 302-306.
- Bolognesi, A., Mercogliano, C., Yunus, S., Civardi, M., Comoretto, D., Turturro, A. (2005). Self-Organization of Polystyrenes into Ordered Microstructured Films and Their Replication by Soft Litography. *Langmuir* 21, 3480-3485.
- Bormashenko, E., Musin, A., Bormashenko, Y., Whyman, G., Pogreb, R., Gendelman, O. (2007). Formation of Films on Water Droplets Floating on a Polymer Solution Surface, *Macromol. Chemical Physics* 208, 702-709.
- Bormashenko, E., Pogreb, R., Stanevsky, O., Bormashenko, Y., Stein, T., Gaisin, V-Z., Cohen, R., Gendelman, O.V. (2005). Mesoscopic Patterning in Thin Polymer Films Formed under the Fast Dip-Coating Process. *Macromolecular Materials and Engineering* 290, 114-121.
- Brambilla, G. (2007). Optical fibers go nano. *Laser Focus World* 43, 10 85-88.
- Braunschweig, A. B., Senesi, A. J., Mirkin C. A. (2009). Redox-activating dip-pen nanolithography (RA-DPN). *Journal of the American Chemical Society* 131, 922-3.
- Bunz, U. H. F. (2006). Breath Figures as a Dynamic Templating Method for Polymers and Nanomaterials. *Advanced Materials* 18, 973-989.
- Cappella, B., Bonaccorso, E. (2007). Solvent-assisted nanolithography on polystyrene surfaces using the atomic force microscope. *Nanotechnology* 18, 155307.
- Cedeño-Caero, L., Hernández-Vega, D., Ramírez-Solís, J. (2002). Caracterización De Catalizadores Para Hdt Soportados En Materiales Mesoporosos Modificados Con Ce, La y Sm. *Revista Mexicana De Ingeniería Química* 1,111-117.
- Chai J., Buriak J. (2008). Using cylindrical domains of block copolymers to self-assemble and align metallic nanowires. *ACS Nano* 2, 489-501.
- Chen, P.-C., Wan, L.-S., Ke, B.-B., Xu, Z.-K. (2011). Honeycomb-patterned film segregated with phenylboronic acid for glucose sensing. *Langmuir* 27, 12597-12605.
- Chen, R., Bent, S. F. (2006) Chemistry for positive pattern transfer using area-selective atomic layer deposition. *Advanced Materials* 18, 1086-90.
- Cheng, J. Y., Mayes, A. M., Ross C. A. (2004). Nanostructure engineering by templated self-assembly of block copolymers. *Nature Materials* 3, 823-828.
- Cheng, C., Tian, Y., Shi, Y., Tang, R., Xi, F. (2005). Ordered Honeycomb-Structured Films from Dendronized PMA-b-PEO Rod-Coil Block Copolymers. *Macromolecular Rapid Communications* 26, 1266-1272.

- Chou S., Krauss P., Zhang W., Guo L., Zhuang L. (1997). Sub-10 nm imprint lithography and applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 15, 2897-2904.
- Connal, L. A., Vestberg, R., Hawker, C. J., Qiao, G. G. (2008). Dramatic Morphology Control in the Fabrication of Porous Polymer Films. *Advanced Functional Materials* 18, 3706-3714.
- Connal, L.A., Gurr, P.A., Qiao, G.G., Solomon, H. D. (2005). From Well Defined Star-microgels to Highly Ordered Honeycomb Films. *Journal of Materials Chemistry* 15, 1286-1292.
- Connal, L.A., Qiao, G.G. (2006). Preparation of Porous Poly(dimethylsiloxane)-Based Honeycomb Materials with Hierarchical Surface Features and Their Use as Soft-lithography Templates. *Advanced Materials* 18, 3024-3028.
- Connal, L.A., Qiao, G.G. (2007). Honeycomb Coated Particles: Porous Doughnuts, Golf Balls and Hollow Porous Pockets. *Soft Materials* 3, 83, 837-839.
- Connal, L.A., Franks, G.V., Qiao, G.G. (2010). Photochromic, Metal-absorbing Honeycomb Structures. *Langmuir* 26, 10397-10400.
- Dameron, A. A., Mullen, T. J., Hengstebeck, R. W., Saavedra, H. M., Weiss, P. S. (2007). Origins of displacement in 1-adamantanethiolate self-assembled monolayers. *Journal of Physical Chemistry C* 111, 6747-52.
- Ding, L., Li, Y., Chu, H. B., Li, C. Q., Yang, Z. H., Zhou, W. W., Tang, Z. K. (2007). High speed atomic force microscope lithography driven by electrostatic interaction. *Applied Physics Letters* 91, 023121.
- Dolog, I., Mallik, R. R., Lyuksyutov, S. F. (2007). Robust functionalization of amorphous cadmium sulfide films using z-lift amplitude modulated atomic force microscopy-assisted electrostatic nanolithography. *Applied Physics Letters* 90, 213111.
- Dubček, P., Pivac, B., Milošević, S., Krstulović, N., Kregar, Z., Bernstorff S. (2011). Pulsed laser ablation of GaAs using nano pulse length. *Applied Surface Science* 257, 5358-5361.
- Dubois, E., Bubendorff, J. L. (2000). Kinetics of scanned probe oxidation: space-charge limited growth. *Journal of Applied Physics* 87, 8148-54.
- Dusa M., Quaedackers J., Olaf F., Larsen A., Meessen J., Van der Heijden E., Dicker G., Wismans O., De Haas P, Van Ingen S., Finders J., Vleeming B, Storms G., Jaenen P, Cheng S., Maenhoudt M. (2007). Pitch doubling through dual-patterning lithography challenges in integration and litho budgets. Proc. SPIE 6520 65200G.
- Eck W., Stadler V., Geyer W., Zharnikov M., Golzhauser A., Grunze M. (2000). Generation of surface amino groups on aromatic self-assembled monolayers by low energy electron beams-a first step towards chemical lithography. *Advanced Materials* 12, 805-808.
- Englert, B. C., Scholz, S., Leech, P. J., Srinivasarao, M., Bunz U. H. F. (2005). Templated Ceramic Microstructures by Using the Breath- Figure Method. *Chemical European Journal* 11, 995-1000.
- Escale, P., Save, M., Lapp, A., Rubatat, L., Billon, L. (2010). Hierarchical Structures Based on Self-assembled Diblock Copolymers within Honeycomb Micro-structured Porous Films. *Soft Matter* 6, 3202-3210.
- Fan, D., Jia, X., Tang, P., Hao, J., Liu, T. (2007). Self-Patterning of Hydrophobic Materials into Highly Ordered Honeycomb Nanostructures at the Air/Water Interface. *Angewandte Chemie International Edition* 46, 3342-3345.
- Ferrari, E., Fabbri, P., Pilati, F. (2011). Solvent and Substrate Contributions to the Formation of Breath Figure Patterns in Polystyrene Films. *Langmuir* 27, 1874-1881.
- Fu, W. Y., Wong, K. K. Y., Choi, H. W. (2009). Close-packed hemiellipsoid arrays: a photonic band gap structure patterned by nanosphere lithography. *Applied Physics Letters* 95, 125-133.
- Fukuhira, Y.; Ito, M.; Kaneko, H.; Sumi, Y.; Tanaka, M.; Yamamoto, S.; Shimomura, M. (2008). Prevention of postoperative adhesions by a novel honeycomb-patterned poly(lactide) film in a rat experimental mode. *Journal of*

- Biomedical Materials Research, Part B* 86, 353-359.
- Goethals A., Gronheid R., Van Roey F., Solak H., Ekinici Y. (2006). Progress in EUV resist performance. *Journal of Photopolymers Science and Technology* 19, 501-506.
- Golzhauser A., Eck W., Geyer W., Stadler V., Weimann T., Hinze P., Grunze M. (2001). Chemical nanolithography with electron beams. *Advanced Materials* 13, 806-809.
- González-Brambila, M., López-Isunza, F. (2008). Comportamiento De Un Reactor De Biopelícula Para Tratamiento De Agua Residual. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 7, 183-193.
- Gordon, A. E., Fayfield, R. T., Litfin, D. D., Higman, T. K. (1995). Mechanisms of surface anodization produced by scanning probe microscopes. *Journal of Vacuum Science and Technology B* 13, 2805-8.
- Guillotín, B., Guillemot, F. (2011). Cell patterning technologies for organotypic tissue fabrication. *Trends in Biotechnology* 29, 4, 183-190.
- Guozhong, C., Ying, W. (2010). *Nanostructures and Nanomaterials: synthesis, properties, and applications*. World Scientific Publishing Company. 2nd. edition. 596 p
- Ham, T. H., Chung, I. J., Choi, Y. S., Lee, S. H., Kim, S. O. (2006). Macroporous Polymer Thin Film Prepared from Temporarily Stabilized Water-in-Oil Emulsion. *Journal of Physical Chemistry B* 110, 13959-13964.
- Hao, X.J., Stenzel, M. H., Barner-Kowollik, C., Davis, T. P, Evans E. (2004) Molecular composite materials formed from block copolymers containing a side-chain liquid crystalline segment and an amorphous styrene/maleic anhydride segment. *Polymer* 45, 7401-7415.
- Hant, S.M., Attar, G.S., Riddle, R., Ryan, K. M. (2005). Periodic Binary Si:Ti, Si:Al Mixed Macroporous Oxides with Ultrahigh Heteroatom Loading: A Facile Sol-Gel Approach. *Chemistry of Materials* 17, 1434-1440.
- Haynes, C. L., McFarland, A. D., Smith, M. T., Hulteen, J. C., Van Duyne, R. P. (2002). Angle-resolved nanosphere lithography: manipulation of nanoparticle size, shape, and interparticle spacing. *Journal of Physical Chemistry B* 106, 1898-902.
- He, B., Li, J., Zhang, X., Li, Z., Hou, Y., Shi, C. (2008). Honeycomb-Structured Porous Films Controlled by the Temperature of Water Bath. *Polymer Journal* 40, 1180-1184.
- Hernández-Guerrero, M., Barner-Kowollik, C., Davis, T. P., Stenzel, M. H. (2005). Polystyrene Comb Polymers Built On Cellulose or Poly(styrene-co-2-hydroxyethyl-methacrylate) Backbones As Substrates for the Preparation of Structured Honeycomb Films. *European Polymer Journal* 41, 2264-2277. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.04.040>
- Hernández-Guerrero, M., Min, E.H., Davis, T. P., Barner-Kowollik, C., Stenzel, M.H. (2008). Grafting Thermoresponsive Polymers onto Honeycomb Structured Porous Films using the RAFT Process. *Journal of Materials Chemistry* 18, 4718-4730.
- Hernández-Guerrero, Stenzel, M.H. (2012). Honeycomb Structured Polymer Films via Breath Figures. *Polymer Chemistry* 3, 563-577.
- Herrig, H., Hempelmann, R. (1996). A colloidal approach to nanometre-sized mixed oxide ceramic powders. *Materials Letters* 27, 287.
- Him, E. J., Hahn S. H. (2001). Microstructural changes of microemulsion-mediated TiO₂ particles during calcination. *Materials Letters* 49, 244-249.
- Hino T., Tanaka H., Ozawa H., Lida Y., Ogawa T. (2008). A new utilization of organic molecules for nanofabrication using the molecular ruler method. *Colloids Surfaces A* 313, 369-372.
- Hirai, Y.; Yabu, H.; Matsuo, Y.; Ijio, K.; Shimomura, M.; (2010). Biomimetic Bi-functional Silicon Nanospine-array Structures Prepared by Using Self-organized Honeycomb Templates and Reactive Ion Etching. *Journal of Materials Chemistry*, 10804-10808.
- Ho, M.L.K., Lu, M., Zhanz, Y. (2006). Preparation of Porous Materials with Ordered Hole

- Structure. *Advances in Colloid and Interface Science* 121, 9-23.
- Holland B. T., Blanford, C. F., Stein, A. (1998). Synthesis of Macroporous Minerals with Highly Ordered Three-Dimensional Arrays of Spheroidal Voids. *Science* 281, 538-540.
- Hong, J., Porter, D. W., Sreenivasan, R., McIntyre, P. C. Bent, S. F. (2007). ALD resist formed by vapor-deposited self-assembled monolayers. *Langmuir* 23, 1160-5.
- Hu, Y., Das, A., Hecht, M. H., Scoles. G. (2005). Nanografting de novo proteins onto gold surfaces. *Langmuir* 21, 9103-9.
- Jiang, X. R., Chen, R., Bent., S. F. (2007). Spatial control over atomic layer deposition using microcontact-printed resists. *Surface Coating Technology* 201, 8799-807.
- Juhl, S., Phillips, D., Vaia, R. A., Lyuksyutov, S. F., Paramonov, P. B. (2004). Precise formation of nanoscopic dots on polystyrene film using z-lift electrostatic lithography. *Applied Physics Letters* 85, 3836-8.
- Kang, S. H. (2004). Silicon nanoelectronics: Precise fabrication via a bottom-up approach. *JOM Journal of the Minerals* 56, 10-19.
- Karaky, K., Pere, E., Pouchan, C., Garay, H., Khoukh, A., Desbrières, J., François, J., Billon, L. (2006). Gradient or Statistical Copolymers by Batch Nitroxide Mediated Polymerization: Effect of Styrene/Methyl Acrylate Feed. *New Journal of Chemistry* 30, 698-705.
- Karaky, K., Pere, E.; Pouchan, C., Desbrieres, J., Derail, C., Billon, L.(2006). Effect of the Synthetic Methodology on the Molecular Architecture: From Statistical to Gradient Copolymers. *Soft Matter* 2, 770-778.
- Kasai, W., Kondo,T. (2004). Fabrication of Honeycomb-Patterned Cellulose Films. *Macromolecular Bioscience* 4, 17-21.
- Kato, Z., Sakairi, M., Takahashi, H. (2003). Nanopatterning on aluminum surfaces with AFM probe. *Surface Coating Technology* 169, 195-8.
- Khan M., Han G., Tsviid G., Kitayama T., Maldonado J., Cerrina F. (2001). Can proximity X-ray lithography print 35 nm features? Yes. *Journal of Vacuum Science and Technology B* 19, 2423-2427.
- Kim S., Solak H., Stoykovich M., Ferrier N., de Pablo J., Nealey P. (2003). Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates. *Nature* 424, 411-414.
- Kimmins, S.D., Cameron N. R. (2011). Functional Porous Polymers by Emulsion Templating: Recent Advances. *Advanced Functional Materials* 21, 211-225.
- Kinser, C. R., Schmitz, M. J., Hersam, M. C. (2006). Kinetics and mechanism of atomic force microscope local oxidation on hydrogen-passivated silicon in inert organic solvents. *Advanced Materials* 18, 1377-80.
- Knobler, C. M., Beysens, D. (1988). Growth of Breath Figures on Fluid Surfaces. *Europhysics Letters* 6, 707-712.
- Kosiorek, A., Kandulski, W., Glaczynska, H., Giersig, M. (2005). Fabrication of nanoscale rings, dots, and rods by combining shadow nanosphere lithography and annealed polystyrene nanosphere mask. *Small* 1, 439-44.
- Kumar A., Whitesides G. M., (1993). Features of gold havingmicrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol ink followed by chemical etching. *Applied Physics Letters* 63, 2002-4.
- Lee, K. J., Motala, M. J., Meitl, M. A., Childs, W. R., Menard, E., Shim, A. K., Rogers, J. A., Nuzzo, R. G. (2005). Large-area, selective transfer of microstructured silicon: a printingbased approach to high-performance thin-film transistors supported on flexible substrates. *Advanced Materials* 17, 2332-6.
- Lee, W. K., Chen, S. H., Chilkoti, A., Zauscher, S. (2007). Fabrication of gold nanowires by electric-field-induced scanning probe lithography and in situ chemical development. *Small* 3, 249-54.

- Levenson M., Viswanathan N., Simpson R. (1982). Improving resolution in photolithography with a phase-shifting mask. *IEEE Transactions of Electronic Devices* 29, 1828-1836.
- Lewis, P. A., Donhauser, Z. J., Mantooh, B. A., Smith, R. K., Bumm, L. A., Kelly, K. F., Weiss, P. S. (2001). Control and placement of molecules via self-assembly. *Nanotechnology* 12, 231-7.
- Li M., Tan H., Chen L., Wang J., Chou S. (2003). Large area direct nanoimprinting of SiO₂-TiO₂ gel gratings for optical applications. *Journal of Vacuum Science and Technology B* 21, 660-663.
- Li, B., Zhang, Y., Yan, S. H., Lu, J. H., Ye, M., Li, M. Q., Hu, J. (2007). Positioning scission of single DNA molecules with nonspecific endonuclease based on nanomanipulation. *Journal of the American Chemical Society* 129, 6668-9.
- Li, J., Cheng, J.T., Zhang, Y., Gopalakrishnakone, P. (2009). Influence of Vacuum on the Formation of Porous Polymer Films via Water Droplets Templating. *Colloid and Polymer Science* 287, 29-36.
- Liang, J., Scoles, G. (2007). Nanografting of alkanethiols by tapping mode atomic force microscopy. *Langmuir* 23, 6142-7.
- Lin, Y., Skaff, H., Emrick, T., Dinsmore, A. D., Russell, T. P. (2003). Nanoparticle Assembly and Transport at Liquid-Liquid Interfaces. *Science* 299, 226-229.
- Liu, C., Gao, C., Yan, D. (2007). Honeycomb-Patterned Photoluminescent Films Fabricated by Self-Assembly of Hyperbranched Polymers. *Angewandte Chemie International Edition* 46, 4128-4131.
- Liu, M., Amro, N. A., Liu, G., Y, (2008). Nanografting for surface physical chemistry. *Annual Reviews of Physical Chemistry* 59, 367-86.
- Lu, M.H., Zhang, Y. (2006). Microbead Patterning on Porous Films with Ordered Arrays of Pores. *Advanced Materials* 18, 3094-3098.
- Lu, Y., Zhao, B., Ren, Y., Xiao, G., Wang, X., Li, C. (2007). Water-assisted Formation of Novel Molecularly Imprinted Polymer Membranes with Ordered Porous Structure. *Polymer* 48, 6205-6209.
- Lyuksyutov, S. F., Vaia, R. A., Paramonov, P. B., Juhl, S., Waterhouse, L., Ralich, R. M., Sigalov, G., Sancaktar, E. (2003). Electrostatic nanolithography in polymers using Atomic force microscopy. *Nature Materials* 2, 468-72.
- Ma, H., Hao, J. (2010). Evaporation-Induced Ordered Honeycomb Structures of Gold Nanoparticles at the Air/Water Interface. *Chemical European Journal* 16, 655-660.
- Madej, W., Budkowski, A., Raczowska, J., Rysz, J. (2008). Breath Figures in Polymer and Polymer Blend Films. *Langmuir* 24, 3517- 3524.
- Maeda, Y., Shimoi, Y., Ogino, K. (2005). Fabrication of Microporous Films Utilizing Amphiphilic Block Copolymers and Their Use as Templates in Poly(aniline) Preparation. *Polymer Bulletin* 53, 315-321.
- Mamin, H. J., Chiang, S., Birk, H., Guethner, P. H., Rugar, D. (1991). Gold deposition from a scanning tunneling microscope tip. *Journal of Vacuum Science and Technology B* 9, 1398-402.
- Mamin, H. J., Terris, B. D., Fan, L. S., Hoen, S., Barrett, R. C., Rugar D. (1995). High-density data storage using proximal probe techniques IBM. *Journal of Research Developments* 39, 681-99.
- Manoharan, H. C., Lutz, C. P., Eigler, D. M. (2000). Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure. *Nature* 403, 512-5.
- Maruyama, N., Karthaus, O., Ijro, K., Shimomura, M., Koito, T., Nishimura, S., Sawadaishi, T., Nishi, N., Tokura, S. (1998). Mesoscopic Pattern Formation of Nanostructured Polymer Assemblies. *Supramolecular Science*, 331-336.
- Maruyama, N., Koito, T., Nishida, J., Sawadaishi, T., Cieren, X., Kjiro, K., Karthaus, O., Shimomura, M. (1998). Mesoscopic Patterns of Molecular aggregates on Solid Substrates. *Thin Solid Films* 327-329, 854-856.
- Maynor, B. W., Filocamo, S. F., Grinstaff, M. W., Liu, J. (2002). Direct-writing of polymer nanostructures: poly(thiophene) nanowires on semiconducting and insulating

- surfaces. *Journal of the American Chemical Society* 124, 522-3.
- Menard, E., Bilhaut, L., Zaumseil, J., Rogers, J. A. (2004). Improved surface chemistries, thin film deposition techniques, and stamp designs for nanotransfer printing. *Langmuir* 20, 6871-8.
- Minne, S. C., Yaralioglu, G., Manalis, S. R., Adams, J. D., Zesch, J., Atalar, A., Quate, C. F. (1998). Automated parallel highspeed atomic force microscopy. *Applied Physics Letters* 72, 2340-2.
- Muir, B. W., Fairbrother, A., Gengenbach, T. R., Rovere, F., Abdo, M. A., McLean, K. M., Hartley, P. G. (2006). Scanning probe nanolithography and protein patterning of lowfouling plasma polymer multilayer films. *Advanced Materials* 18, 3079-82.
- Mullen, T. J., Srinivasan, C., Shuster, M. J., Horn, M. W., Andrews, A. M., Weiss, P. S., (2008). Hybrid approaches to nanometer-scale patterning: exploiting tailored intermolecular interactions. *Journal of Nanoparticles Research* 10, 1231-40.
- Nakamura, C., Miyamoto, C., Obataya, I., Takeda, S., Yabuta, M., Miyake, J. (2007). Enzymatic nanolithography of FRET peptide layer using V8 protease-immobilized AFM probe. *Biosensors Bioelectronics* 22, 2308-14.
- Nakayama Y., Okazaki S., Saitou N., Wakabayashi H. (1990). Electron-beam cell projection lithography-a new highthroughput electron-beam direct-writing technology using a specially tailored Si aperture. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 8, 1836-1840.
- Negishi R., Hasegawa T., Terabe K., Aono M., Ebihara T., Tanaka H., Ogawa T. (2006). Fabrication of nanoscale gaps using a combination of self-assembled molecular and electron beam lithographic techniques. *Applied Physics Letters* 88, 223111.
- Nelson, B. A., King, W. P., Laracuenta, A. R., Sheehan, P. E. Whitman, L. J. (2006). Direct deposition of continuous metal nanostructures by thermal dip-pen nanolithography. *Applied Physics Letters* 88, 033104.
- Nikolov, A. S., Nedyalkov, N. N., Nikov, R.G., Atanasov, P.A., Alexandrov, M.T. (2011). Characterization of Ag and Au nanoparticles created by nanosecond pulsed laser ablation in double distilled water. *Applied Surface Science* 257, 5278-5282
- Nishihara, H., Mukai, S.R., Yamashita, D., Tamon, H. (2005). Ordered Macroporous Silica by Ice Templating. *Chemistry of Materials* 17, 683-689.
- Nishikawa, T., Ookura, R., Nishida, J., Arai, K., Hayashi, J., Kurono, N., Sawadaishi, T., Hara, M., Shimomura, M. (2002). Fabrication of Honeycomb Film of a Amphiphilic Copolymer at the Air - Water Interface. *Langmuir* 18, 5734-5740.
- Nishikawa, T., Ookura, R., Nishida, J., Sawadaishi, T., Shimomura, M. (2001). Honeycomb Film of an Amphiphilic Copolymer: Fabrication and Characterization. *Riken Review* 37, 43-47.
- Nurmawati, B.M.H., Vetrichevan, M., Valiyaveetil, S. (2006). Morphological Investigations of Self-Assembled Films from a Pyridine-incorporated Poly (p-phenylene). *Journal of Porous Materials* 13, 315-317.
- Ohzono, T., Nishikawa, T., Shimomura, M. (2004). One-step Fabrication of Polymer Thin Films With Lithographic Bas-relief Micro-pattern and Self-organized Micro-porous Structure. *Journal of Materials Science* 39, 2243-2247.
- Okuda, T., Higashide, T., Fukuhira, Y., Sumi, Y., Shimomura, M., Kazuhisa, S. (2009). A Thin Honeycomb-patterned Film as an Adhesion Barrier in an Animal Model of Glaucoma Filtration Surgery. *Journal of Glaucoma* 18, 220-226.
- Orlov, M., Tokarev, I., Scholl, A., Doran, A., Minko, S. (2007). pH Responsive Thin Film Membranes from Poly(2vinylpyridine): Water Vapor-Induced Formation of a Microporous Structure. *Macromolecules* 40, 2086-2091.
- Park S., Kim B., Xu J., Hofmann T., Ocko B., Russell T. (2009). Lateral ordering of cylindrical microdomains under solvent vapor. *Macromolecules* 42, 1278-1284.

- Park, J., Fouche, L. D., Hammond, P. T. (2005). Multicomponent patterning of layer-by-layer assembled polyelectrolyte/nanoparticle composite thin films with controlled alignment. *Advanced Materials* 17, 2575-9.
- Park, M.S., Joo, W., Kim, J.K. (2006). Porous Structures of Polymer Films Prepared by Spin Coating with Mixed Solvents under Humid Condition. *Langmuir* 22, 4594-4598.
- Park, M.S., Kim, J.K.(2004). Breath Figure Patterns Prepared by Spin Coating in a Dry Environment. *Langmuir* 20, 5347-5352.
- Peng, J., Han, Y., Fu, J., Yang, Y., Li, B. (2003). Formation of Regular Hole Pattern in Polymer Films. *Macromolecular Chemical Physics* 204, 125-130.
- Piner, R. D., Zhu, J., Xu, F., Hong, S. H., Mirkin, C. A. (1999). 'Dip-pen' nanolithography *Science* 283, 661-3.
- Pintani, M., Huang, J., Ramon, M. C., Bradley, D.D.C. (2007). Breath Figure Pattern Formation as a Means to Fabricate Micro-Structured Organic Light-Emitting Diodes. *Journal of Physics Condensed Matter* 19, 016203, 1-9.
- Puig, J., Ansart F., Lenormand P., Antoine L., Dailly J. (2011). Sol-gel synthesis and characterization of barium (magnesium) aluminosilicate glass sealants for solid oxide fuel cells. *Journal of Non-Chrystalline Solids* 357, 3490-3494.
- Rayleigh, L.(1911). Breath Figures. *Nature* 2169, 416-417.
- Roelofs, A, Schneller, T., Szot, K., Waser, R. (2003). Towards the limit of ferroelectric nanosized grains. *Nanotechnology* 14, 250.
- Rosa, L. G., Jiang. J, Y., Lima, O. V., Xiao, J., Utreras, E., Dowben, P. A., Tan, L. (2009). Selective nanoshaving of self-assembled monolayers of 2-(4-pyridylethyl) triethoxysilane. *Materials Letters* 63, 961-4.
- Rozhok, S., Piner, R., Mirkin, C. A. (2003). Dip-pen nanolithography: what controls ink transport? *Journal of Physical Chemistry B* 107, 751-7.
- Ruiz, S. A., Chen, C. S. (2007). Microcontact printing: a tool to pattern. *Soft Matter* 3, 168-77.
- Saavedra H., Mullen T., Zhang P., Dewey D., Claridge S., Weiss P. (2010). Hybrid Strategies in Nanolithography. *Reports on Progress in Physics* 73, 036501, 1-40.
- Salaita, K., Wang, Y. H., Fragala, J., Vega, R. A., Liu, C., Mirkin, C. A. (2006). Massively parallel dip-pen nanolithography with 55000-pen two-dimensional arrays. *Angewandte Chemie* 45, 7220-3.
- Salaita, K., Wang, Y. H., Mirkin, C. A. (2007). Applications of dip-pen nanolithography. *Nature Nanotechnology* 2, 145-55.
- Samuel, A. Z., Umopathy, S., Ramakrishnan, S. (2011). Functionalized and Postfunctionalizable Porous Polymeric Films through Evaporation-Induced Phase Separation Using Mixed Solvents, ACS Appl. Mater. *Interfaces* 3, 3293-3299.
- Saunders, A.E., Dickson, J.L., Shah, P.S., Lee, M. Y., Lim, K. T., Johnston, K.P., Korgel, B.A. (2006). Breath Figure Templated Self- Assembly of Porous Di-block Copolymer Films. *Physical Review E* 73, 031608-1 - 031608-7.
- Sbiaa R., Tan E., Seoh M., Aung K., Wong S., Piramanayagam S. (2008). Sub-50-nm track pitch mold using electron beam lithography for discrete track recording media. *Journal of Vacuum Science and Technology B* 26, 1666-1669.
- Schatz, M. F., Neitzel, G. P. (2001). Experiments on Thermocapillary Instabilities. *Annual Reviews of Fluid Mechanics* 33, 93-127.
- Seol, K.S., Tomita, S., Takeuchi, K., Miyagawa, T., Katagiri, T., Ohki, Y. (2002). Gas-phase production of monodisperse lead zirconate titanate nanoparticles. *Applied Physics Letters* 81, 1893.
- Shadrina, V. I., Bashmakov, I. A., Gracheva, E. A., Agabekov, V. E., Kaputskii, F. N. (2010). Influence of the Condition of Formation of Nitrocellulose Honeycomb-Structure Films on Their Morphology. *Russian Journal of Applied Chemistry* 83, 1318-1323.
- Shah, P. S., Sigman, M. B., Stowell, C. A., Lim, K. T., Johnston K. P., Korgel, B. A. (2003). Single-Step Self-Organization of Ordered Macroporous

- Nanocrystal Thin Films. *Advanced Materials* 15, 971-974.
- Shi J J, Chen J X and Cremer P S 2008 Sub-100 nm patterning of supported bilayers by nanoshaving lithography. *Journal of the American Chemical Society* 130, 2718-9.
- Silva-Rodrigo, R., López-Goerne, T., Bertin-Mardel, V., Gómez-Romero, R., Salas-Castillo, P. (2005). Propiedades Ácidas De Los Catalizadores De Pt-Sn/Al₂O₃ Preparados Por Sol-Gel. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 4, 141-145.
- Sirghi, L., Ruiz, A., Colpo, P., Rossi, F. (2009). Atomic force microscopy indentation of fluorocarbon thin films fabricated by plasma enhanced chemical deposition at low radio frequency power. *Thin Solid Films* 517, 3310-4
- Siripurapu, S., DeSimone, J. M., Khan, S. A., Spontak, R.J. (2004). Low-Temperature, Surface-Mediated Foaming of Polymer Films. *Advanced Materials* 16, 989-994.
- Snyder, P. W., Johannes, M. S., Vogen, B. N., Clark, R. L., Toone, E. J. (2007). Biocatalytic microcontact printing. *Journal of Organic Chemistry* 72, 7459-61.
- Sokuler, M., Auernhammer, G.K., Roth, M., Liu, C.J., Bonaccorso, E., Butt, H.J. (2010). The Softer the Better: Fast Condensation on Soft Surfaces. *Langmuir* 26, 1544-1547.
- Song, L., Sharma, V., Park, J. O., Srinivasarao, M. (2011). Characterization of Ordered Array of Micropores in a Polymer Film. *Soft Matter* 7, 1890-1896.
- Srinivasan C., Anderson M., Carter E., Hohman J., Bharadwaja S., Trolrier-McKinstry S., Weiss P., Horn M. (2006). Extensions of molecular ruler technology for nanoscale patterning. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 24, 3200-3204.
- Stenzel, M. H. (2009). Formation of Regular Honeycomb Pattern Porous Film by Self-Organization. *Australian Journal of Chemistry* 55, 239-243.
- Stenzel, M. H., Barner, K.C., Davis, T.P. (2006). Formation of Honeycomb-Structured, Porous Films via Breath Figures with Different Polymer Architectures. *Journal of Polymer Science* 44, 2363-2375.
- Stenzel, M. H., Davis, P. T., Fane, G. A. (2003). Honeycomb Structured Porous Films Prepared from Carbohydrate Based Polymers Synthesized via the RAFT Process. *Journal of Material Chemistry* 13, 2090-2097.
- Stranick S J, Parikh A N, Tao Y T, Allara D L and Weiss P S 1994 Phase-separation of mixed-composition self assembled monolayers into nanometer-scale molecular domains. *Journal of Physical Chemistry* 98, 7636-46
- Stroschio, J. A., Eigler, D. M. (1991). Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope. *Science* 254, 1319-26.
- Sun, H., Li, W., Wu, L. (2009). Honeycomb-Patterned Films Fabricated by Self-Organization of DNA-Surfactant Complexes. *Langmuir* 25, 10466-10472.
- Sun, W., Shao, Z., Ji, J.A. (2010). Particle-assisted Fabrication of Honeycomb-structured Hybrid Films via Breath Figures Method. *Polymer* 51, 4169-4175.
- Suryanarayana C., Prabhu B. (2007). Synthesis of nanostructures materials by inert-gas condensation methods. En *Nanostructures materials: processing, properties, and applications* (C.C. Koch). Pp 47-90. William Anderw Publishing, Nueva York.
- Szafraniak, I., Harnagea, C., Scholz, R., Bhattacharyya, S., Hesse, D., Alexe, M., Gösele, U. (2003). Ferroelectric epitaxial nanocrystals obtained by a self-patterning method. *Applied Physics Letters* 83, 2211.
- Szoszkiewicz, R., Okada, T., Jones, S. C., Li, T. D., King, W. P., Marder, S. R., Riedo, E. (2007). High-speed, sub-15 nm feature size thermochemical nanolithography. *Nano Letters* 7, 1064-9.
- Tanaka, M., Takebayashi, M., Miyama, M., Nishida, J., Shimomura, M. (2004). Design of novel biointerfaces (II). Fabrication of self-organized porous polymer film with highly uniform pores. *Bio-medical Materials and Engineering* 14, 439-446.

- Tian, Y., Dai, C., Ding, H., Jiao, Q., Wang, L., Shi, Y., Liu, B. (2007). Formation of Honeycomb Films from Poly(L-lactide)-block- Poly(ethylene glycol) via Water-droplet Templating. *Polymer International* 56, 834-839.
- Tian, Y., Ding, H., Jiao, Q., Shi, Y. (2006). Influence of Solvents on the Formation of Honeycomb Films by Water Droplets Templating. *Macromolecular Chemistry and Physics* 207, 545-553.
- Ukari, Y., Tamai, Y., Hirai, T., Koda, K., Yabu, H., Shimomura, M. (2011). Fabrication of Honeycomb-patterned Cellulose Material that Mimics Wood Cell wall Formation Processes. *Materials Science and Engineering C* 31, 1201-1208.
- Wan, L.S., Ke, B. B., Zhang, J., Xu, Z. K. (2012). Pore Shape of Honeycomb-Patterned Films: Modulation and Interfacial Behavior. *Journal of Physical Chemistry B* 116, 40-47.
- Wan, L.S., Ke, B.B., Li, X.K., Meng, X.L., Zhang, L.Y., Xu, Z.K. (2009). Honeycomb-patterned films of polystyrene/poly(ethylene glycol): preparation, surface aggregation and protein adsorption. *Science in China Series B-Chemistry* 52, 969-974.
- Wang, C., Liu, Q., Shao, X., Yang, G., Xue, H., Hu, X. (2007). One Step Fabrication of Nanoelectrode Ensembles Formed via Amphiphilic Block Copolymers Self-Assembly and Selective Voltammetric Detection of Uric Acid in the Presence of High Ascorbic Acid Content. *Talanta* 71, 178-185.
- Wang, D., Wan L. J., Bai C. L. (2010). Formation and structural transition of molecular self-assembly on solid surface investigated by scanning tunneling microscopy. *Materials Science & Engineering R: Reports*. 70, 169-187.
- Wang, Y., Liu, Z., Huang, Y., Han, B., Yan, G. (2006). Micropatterned Polymer Surfaces Induced by Nonsolvent. *Langmuir* 22, 1928-1931.
- Warlaumont J. (1989). X-ray-lithography-on the path to manufacturing. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 7, 1634-1641.
- Weibel, D. B., DiLuzio, W. R., Whitesides, G. M. (2007). Microfabrication meets microbiology. *Nature Reviews in Microbiology* 5, 209-18.
- Wenyong, D., Yongfeng, Z., Deyue. Y., Yiyong. M., Lin. H., Chengyu. J. (2009). Honeycomb-Structured Microporous Films Made from Hyperbranched Polymers by the Breath Figure Method. *Langmuir* 25, 173-178.
- Widawski, G., Rawiso, M. R, François B. (1994). Self-organized Honeycomb Morphology of Star-Polymer Polystyrene Films. *Nature* 369, 387-389.
- Wilbur, J. L., Kumar, A., Kim, E. Whitesides, G. M. (1994). Microfabrication by microcontact printing of self-assembled monolayers. *Advanced Materials* 6, 600-4.
- Woodruff, D. P. (2007). The role of reconstruction in self-assembly of alkythiolate monolayers on coinage metal surfaces. *Applied Surface Science* 254, 76-81.
- Wong, K. H., Hernández-Guerrero, M., Granville, A. M., Davis, T. P., Barner-Kowollik, C., Stenzel, M. H. (2006). Water Assisted Formation of Honeycomb Structured Porous Films. *Journal of Porous Materials* 13, 213-223.
- Wong, K. H., Davis, T.P., Barner-Kowollik,C., Stenzel, M.H. (2007).Honeycomb Structured Porous Films from Amphiphilic Block Copolymers Prepared via RAFT Polymerization. *Polymer* 48, 4950-4965.
- Xia, Y. N., Rogers, J. A., Paul, K. E., Whitesides, G. M. (1999). Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures. *Chemical Reviews* 99, 1823-48.
- Xia, Y., Whitesides, G. M. (1998). Soft lithography. *Annual Review of Materials Science* 28, 153-84.
- Xu, Q. B., Bao, J. M., Rioux, R. M., Perez-Castillejos, R., Capasso, F., Whitesides, G. M. (2007). Fabrication of large-area patterned nanostructures for optical applications by nanoskiving. *Nano Letters* 7, 2800-5.
- Xu, Q. B., Perez-Castillejos, R., Li, Z. F. Whitesides, G. M., (2006). Fabrication of high-aspect-ratio metallic nanostructures using nanoskiving. *Nano Letters* 6, 2163-5.

- Xue, M. Q., Zhang, Z., Zhu, N., Wang, F. F., Zhao, X. S., Cao, T. B. (2009). Transfer printing of metal nanoparticles with controllable dimensions, placement, and reproducible surface-enhanced Raman scattering effects. *Langmuir* 25, 4347-51.
- Yabu, H., Shimomura, M. (2005). Single-Step Fabrication of Transparent superhydrophobic Porous Polymer Films. *Chemistry of Materials* 17, 5231-5234.
- Yabu, H., Takebayashi, M., Tanaka, M., Shimomura, M. (2005). Superhydrophobic and Lipophobic Properties of Self-Organization Honeycomb and Pincushion Structures. *Langmuir* 21, 3235-3237.
- Yabu, H., Tanaka, M., Ijio, K., Shimomura, M. (2003). Preparation of Honeycomb-Patterned Polyimide Films by Self-Organization. *Langmuir* 19, 6297-6300.
- Yabu, H., Akagi, K., Shimomura, M. (2009). Micropatterning of Liquid Crystalline Polyacetylene Derivative by Using Self-organization Processes. *Synthetic Metals* 159, 762-764.
- Yang, F., Wornyo, E., Gall, K., King, W. P. (2007). Nanoscale indent formation in shape memory polymers using a heated probe tip. *Nanotechnology* 18, 285302.
- You, B., Wen, N., Zhou, S., Wu, L., Zhao, D. (2008). Facile Method for Fabrication of Nanocomposite Films with an Ordered Porous Surface. *Journal of Physical Chemistry* 112, 7706-7712.
- Younan X., Whitesides G. (1998). Soft Lithography. *Annual Reviews of Materials Science* 28, 153-184.
- Zhao, B., Zhang, J., Wang, X., Li, C. (2006). Water-assisted Fabrication of Honeycomb Structure Porous Film from Poly(L-lactide). *Journal of Materials Chemistry* 16, 509-513.
- Zhao, B., Zhang, J., Wu, H., Wang, X., Li, C. (2007). Fabrication of Honeycomb Ordered Polycarbonate Films using Water Droplets as Template. *Thin Solid Films* 515, 3629-3634
- Zheng, Z., Jang, J. W., Zheng, G., Mirkin, C. A. (2008). Topographically flat, chemically patterned PDMS stamps made by dip-pen nanolithography. *Angewandte Chemie* 47, 9951-54.