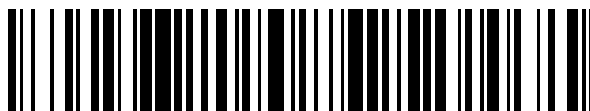


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 104**

51 Int. Cl.:

C09D 133/10 (2006.01)

C09D 125/08 (2006.01)

C09D 133/04 (2006.01)

C09D 153/00 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2012 E 12810352 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2788442**

54 Título: **Procedimiento de preparación de superficies**

30 Prioridad:

09.12.2011 FR 1161423

27.02.2012 US 201261603563 P

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

03.10.2016

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (50.0%)

420, rue d'Estienne d'Orves

92700 Colombes, FR y

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)**

72 Inventor/es:

NAVARRO, CHRISTOPHE;

MAGNET, STÉPHANIE;

CHEVALIER, XAVIER;

TIRON, RALUCA y

COUDERC, CHRISTOPHE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 585 104 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de superficies

5 La invención se refiere a un nuevo procedimiento de preparación de superficies que utiliza una combinación de al menos dos polímeros, distintos o no, injertados de modo jerárquico o múltiple sobre una superficie.

10 La invención se refiere también al uso de este nuevo procedimiento de preparación, en particular en aplicaciones de control de la energía superficial de un sustrato. La invención puede permitir estructurar un polímero de bloques con un mínimo de defectos.

15 En virtud de su capacidad para nanoestructurarse, el uso de los copolímeros de bloques en los campos de la electrónica o la optoelectrónica es actualmente bien conocido. Esto se ilustra particularmente en el artículo de Cheng et al (*ACS nano*, Vol. 4, N.º 8, 4815-4823, 2010). En particular, es posible estructurar la ordenación de los bloques que constituyen los copolímeros a escalas inferiores a 50 nm.

20 La estructuración buscada (por ejemplo, la generación de dominios perpendiculares a la superficie) necesita, sin embargo, la preparación del sustrato sobre el que se deposita el copolímero de bloques a fin de controlar la energía superficial. Entre las posibilidades conocidas, se deposita sobre el sustrato un polímero, más en particular un polímero aleatorio cuyos monómeros pueden ser total o parcialmente idénticos a los usados en el copolímero de bloques que se quiere depositar.

25 Asimismo, si se desea evitar, por ejemplo, la difusión del polímero, es preferente injertar y/o reticular el polímero sobre la superficie, mediante el uso de funcionalidades químicas adecuadas. Se entiende por injerto la formación de un enlace, por ejemplo covalente, entre el sustrato y el polímero. Por reticulación se entiende la presencia de varios enlaces entre las cadenas de los polímeros.

30 Cuando se usa el mismo polímero de forma secuencial, el injerto se denomina múltiple. Se trata en realidad de repetir varias veces el injerto (depósito, recocido y lavado con disolvente) del polímero. Cuando se aplican copolímeros de peso molecular y/o composición diferente, el injerto se denomina entonces jerárquico. En este último caso, la aplicación de los polímeros se puede efectuar de forma simultánea o sucesiva.

Técnica anterior

35 Entre las diferentes posibilidades usadas para orientar la morfología de un copolímero de bloques sobre una superficie, se deposita previamente sobre la superficie una capa de un polímero aleatorio PMMA/PE.

40 Mansky et al. en *Science*, vol. 275 páginas 1458-1460 (7 marzo 1997), demostraron que un polímero aleatorio poli(metacrilato de metilo-co-estireno) (PMMA/PE) funcionalizado mediante una función hidroxil en el extremo de la cadena permite un buen injerto del polímero en la superficie. Los autores atribuyen la facultad de injerto de estos polímeros a la presencia del grupo terminal hidroxil que proviene del iniciador, lo que constituye un mecanismo de injerto por condensación poco eficaz en cuanto a la temperatura y el tiempo necesarios, normalmente de 24 a 48 h, a 140 °C en esta publicación.

45 A una cierta fracción molar de los monómeros metacrilato de metilo y estireno (MMA y EST), las energías interfaciales de un polímero aleatorio con el PE y el PMMA, respectivamente, son rigurosamente las mismas (Mansky et al., *Macromolecules* 1997, 30, 6810-6813). Esta situación se presenta en el caso de un sustrato de silicio que presenta una fina capa de óxido en la superficie. En ese caso, esto puede presentar un inconveniente ya que la composición ideal del polímero aleatorio debe presentar exactamente esta fracción para que las energías interfaciales con el PE y con el PMMA sean las mismas. Cuando la composición del polímero aleatorio cambia, los autores han demostrado que un copolímero dibloque PE-PMMA depositado sobre el polímero aleatorio puede presentar morfologías que dependen de la composición del polímero aleatorio. Por tanto, se puede cambiar la morfología del copolímero dibloque en caso de inconsistencia de la fracción MMA/EST del polímero aleatorio.

50 Más recientemente, determinados autores (Han et al., *Macromolecules*, 2008, 9090-9097, Ji et al. *Macromolecules*, 2008, 9098-9103, Insik In et al., *Langmuir* 2006, 22, 7855-7860) han demostrado que se podía mejorar ventajosamente el injerto del polímero aleatorio sobre la superficie introduciendo, ya no en el extremo de la cadena sino en el seno mismo del polímero aleatorio, diversas funcionalidades tales como hidroxil o epoxil. En ese caso el polímero está injertado mediante diversas funciones sobre la superficie (caso de los grupos hidroxil) y además reticulado en la superficie (caso de los grupos epoxil).

60 Aunque los planteamientos descritos anteriormente en la literatura permiten ciertos controles de la orientación de un copolímero de bloques sobre una superficie tratada con un polímero aleatorio, aparecen con frecuencia numerosos defectos de morfología del copolímero de bloques depositado, que son perjudiciales para las aplicaciones industriales, especialmente en el campo de la electrónica.

65 Hyun Jung et al. en *ACS NANO*, vol. 5, páginas 6164-6173 (13 julio 2011) describen un procedimiento para controlar la estructuración de copolímeros de bloques poliestireno/poli(metacrilato de metilo) (PE-b-PMMA) que

comprende la etapa de poner en contacto la superficie de silicio con una solución de polímero aleatorio poliestireno/poli(metacrilato de metilo) (PE-r-PMMA), y una segunda etapa en la que la superficie tratada con el polímero se pone en contacto con una solución de un copolímero de bloques P(E-r-E-N3)-b-PMMA, en el que los monómeros estireno y cloruro de 4-vinilbenceno se copolimerizan de forma aleatoria mediante polimerización por radicales controlada (RAFT) (Figura 1, página 6165, y parte experimental, página 6171). A continuación, la superficie tratada con los dos polímeros se pone en contacto con una solución de un copolímero de bloques poliestireno/poli(metacrilato de metilo) (PE-b-PMMA).

El solicitante ha descubierto ahora que los injertos jerárquicos o múltiples de al menos dos polímeros de composición equivalente o no y de pesos moleculares diferentes o no sobre una superficie, permiten una orientación de un copolímero de bloques depositado posteriormente con un mínimo de defectos, en comparación con el injerto de una sola capa de polímero. El solicitante ha constatado que el espesor de las capas no varía durante los injertos jerárquicos o múltiples, lo que permite una constancia de los parámetros litográficos hasta la aplicación del copolímero de bloques.

Otra ventaja de la invención se refiere al ajuste de la energía superficial. Cuando se usa un solo polímero, tal como se ha descrito anteriormente, le corresponde una energía superficial dada tras el depósito, permitiendo el depósito posterior de un copolímero de bloques de la misma energía superficial. Ahora bien, no siempre es fácil tener exactamente la misma energía superficial entre el polímero que sirve para preparar la superficie y el copolímero de bloques que se va a estructurar. Con la presente invención, se puede modificar la energía superficial del primer polímero depositado sobre la superficie con la ayuda de un segundo polímero de composición diferente, lo que permite un ajuste fino de la energía superficial y, por tanto, una mejor igualación de las energías superficiales entre los polímeros que sirven para preparar la superficie y el copolímero de bloques que se va a estructurar. Si bien Nealey et al (*J. Vac. Sci. Technol. B* 27(6), 2009) describe la aplicación de dos polímeros de forma sucesiva (un poliestireno y después un PMMA), esta aplicación pretende ajustar las energías superficiales, sin considerar una consecuencia sobre los defectos de estructuración de un copolímero de bloques depositado posteriormente sobre la superficie tratada.

Asimismo, T. Vu et al. en *Macromolecules*, 2011, 44 (15), págs. 6121-6127 consideran la posibilidad de efectuar una segunda etapa de injerto, sin considerar una consecuencia sobre los defectos de estructuración de un copolímero de bloques depositado posteriormente sobre la superficie tratada.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una superficie seleccionada entre silicio, silicio que presenta una capa de óxido natural o térmico, germanio, platino, tungsteno, oro, nitruros de titanio, grafenos, BARC ("bottom anti reflecting coating" o capa antirreflectante inferior) o cualquier otra capa antirreflectante utilizada en litografía, que usa n polímeros, distintos o no, siendo n un número entero superior o igual a 2 y que comprende las siguientes etapas sucesivas n :

- poner en contacto una solución o dispersión del polímero i , tomando i los valores enteros sucesivos de 1 a n , con la superficie que se va a tratar, y evaporar después el disolvente de solubilización o de dispersión que haya servido para poner en contacto el polímero i con la superficie que se va a tratar, seguido de una etapa que permite el injerto químico del polímero tal como un tratamiento químico, fotoquímico;
- repetir la etapa anterior con el polímero $j = i + 1$ sobre la superficie tratada con el polímero i de la etapa anterior.

Descripción detallada

El número óptimo de etapas de injerto n depende del peso molecular de los polímeros usados para el injerto. Para pesos moleculares promedio en peso inferiores a 10000 g/mol, n es un número entero superior a 1, preferentemente comprendido entre 2 y 4, extremos incluidos. Más en particular, n es igual a 3 y aún más preferentemente n es igual a 2.

Para pesos moleculares promedio en peso superiores a 10000 g/mol, n es un número entero superior a 1, preferentemente comprendido entre 3 y 7, extremos incluidos. Más en particular, n está comprendido entre 3 y 6, extremos incluidos, y aún más preferentemente n está comprendido entre 4 y 5, extremos comprendidos.

De acuerdo con una primera realización de la invención, el injerto se realiza de forma múltiple. De acuerdo con una segunda realización de la invención, el injerto se realiza de forma jerárquica. De acuerdo con una alternativa de la invención, el injerto se realiza de forma simultánea con polímeros cuyo peso molecular promedio en peso presenta una diferencia superior o igual al 20 % tomados de dos en dos.

La nanoestructuración de un copolímero de bloques con una superficie tratada mediante el procedimiento de la invención, puede presentar formas tales como cilíndricas (simetría hexagonal (simetría de red *hexagonal primitiva* "6 mm") según la notación de Hermann-Mauguin, o tetragonal/cuadrática (simetría de red *tetragonal primitiva* "4 mm")), esférica (simetría hexagonal (simetría de red *hexagonal primitiva* "6 mm" o "6/mmm"), o tetragonal/cuadrática (simetría de red *tetragonal primitiva* "4 mm"), o cúbica (simetría de red "m $_{1/3}m$ ")), laminares o giroides. Preferentemente, la forma preferida que presenta la nanoestructuración es del tipo cilíndrico hexagonal.

El procedimiento de autoensamblado de los copolímeros de bloques sobre una superficie tratada de acuerdo con la invención está regido por las leyes de la termodinámica. Cuando el autoensamblado conduce a una morfología de tipo cilíndrico, cada cilindro está rodeado de 6 cilindros vecinos equidistantes si no hay ningún defecto. Muchos tipos de defectos se pueden identificar de este modo. El primer tipo está basado en la evaluación del número de vecinos alrededor de un cilindro que constituye la ordenación del copolímero de bloques. Si cinco o siete cilindros rodean al cilindro considerado, se considerará que existe un defecto. El segundo tipo de defecto considera la distancia media entre los cilindros que rodean al cilindro considerado. [W.Li, F.Qiu, Y.Yang, y A.C.Shi, *Macromolecules* 43, 2644 (2010); K. Aissou, T. Baron, M. Kogelschatz, y A. Pascale, *Macromol.* 40, 5054 (2007); R. A. Segalman, H. Yokoyama, y E. J. Kramer, *Adv. Matter.* 13, 1152 (2003); R. A. Segalman, H. Yokoyama, y E. J. Kramer, *Adv. Matter.* 13, 1152 (2003)]. Cuando esta distancia media entre dos vecinos es superior a un 2 % de la distancia media entre dos vecinos, se considerará que existe un defecto. Para determinar estos dos tipos de defectos, se usan convencionalmente las construcciones de Voronoï y las triangulaciones de Delaunay asociadas. Después de la binarización de la imagen, se identifica el centro de cada cilindro. La triangulación de Delaunay permite identificar enseguida el número de vecinos de primer orden y calcular la distancia media entre dos vecinos. De este modo se puede determinar el número de defectos.

Este método de recuento se describe en el artículo de Tiron et al. (*J. Vac. Sci. Technol. B* 29(6), 1071-1023, 2011).

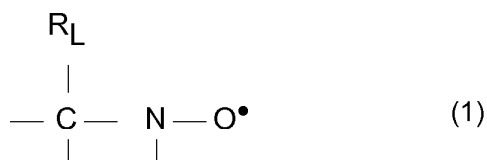
Por "polímero" se entiende homopolímeros, copolímeros aleatorios, de bloques o de gradiente, o de tipo peine con un peso molecular promedio en peso medido mediante cromatografía de exclusión molecular (SEC) superior a 500 g/mol y constituidos al menos por un monómero.

Los polímeros usados en el procedimiento de la invención se pueden obtener por cualquier vía, entre las cuales se puede citar la policondensación, la polimerización por apertura de anillo, la polimerización aniónica, catiónica o por radicales, pudiendo ser esta última controlada o no controlada. Cuando los polímeros se preparan mediante polimerización o telomerización por radicales, esta puede estar controlada por cualquier técnica conocida tal como NMP (Polimerización mediada por nitróxidos), RAFT (Transferencia por adición-fragmentación reversible), ATRP (Polimerización por radicales con transferencia de átomos), INIFERTER (Iniciadores-Agentes de transferencia-Terminadores), RITP (Polimerización por transferencia con yodo de modo inverso), ITP (Polimerización por transferencia con yodo).

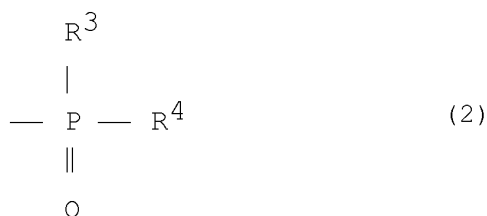
Los polímeros usados en la invención son copolímeros aleatorios, es decir, contienen al menos dos monómeros distintos.

Se dará preferencia a los procedimientos de polimerización en los que no intervienen metales. Los polímeros se prepararan mediante polimerización por radicales controlada y, particularmente, mediante polimerización controlada por nitróxidos.

Más en particular, son preferentes los nitróxidos procedentes de alcoxiaminas derivadas del radical libre estable (1).



En el que el radical R_L presenta un peso molecular superior a 15,0342 g/mol. El radical R_L puede ser un átomo de halógeno, tal como cloro, bromo o yodo, un grupo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado tal como un radical alquilo o fenilo, o un grupo éster -COOR o un grupo alcoxilo -OR, o un grupo fosfonato -PO(OR)₂, con la condición de que presente un peso molecular superior a 15,0342 g/mol. El radical R_L , monovalente, se dice en posición β con respecto al átomo de nitrógeno del radical nitróxido. Las valencias restantes del átomo de carbono y del átomo de nitrógeno en la fórmula (1) pueden estar unidas a radicales diversos tales como un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarburo tal como un radical alquilo, arilo o aril-alquilo, que comprende de 1 a 10 átomos de carbono. No se excluye que el átomo de carbono y el átomo de nitrógeno en la fórmula (1) estén unidos entre sí mediante un radical divalente, de modo que formen un anillo. Preferentemente, sin embargo, las valencias restantes del átomo de carbono y el átomo de nitrógeno de la fórmula (1) están unidas a radicales monovalentes. Preferentemente, el radical R_L presenta un peso molecular superior a 30 g/mol. El radical R_L puede tener, por ejemplo, un peso molecular comprendido entre 40 y 450 g/mol. A modo de ejemplo, el radical R_L puede ser un radical que comprende un grupo fosforilo, pudiendo estar representando dicho radical R_L por la fórmula:



en la que R³ y R⁴, que pueden ser iguales o diferentes, se pueden seleccionar entre los radicales alquilo, cicloalquilo, alcoxilo, ariloxilo, arilo, aralquioxilo, prefluoroalquilo, aralaquilo, y pueden comprender de 1 a 20 átomos de carbono. R³ y/o R⁴ pueden ser igualmente un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, o de bromo, o de flúor o de yodo. El radical R_L puede comprender igualmente al menos un anillo aromático tal como el radical fenilo o el radical naftilo, pudiendo estar este último sustituido, por ejemplo, con un radical alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

Más en particular, son preferentes las siguientes alcoxiaminas derivadas de los radicales estables:

- 10 - N-terc-butil-1-fenil-2 metil propil nitróxido,
- N-terc-butil-1-(2-naftil)-2-metil propil nitróxido,
- N-terc-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetil propil nitróxido,
- N-terc-butil-1-dibencilfosfono-2,2-dimetil propil nitróxido,
- 15 - N-fenil-1-dietil fosfono-2,2-dimetil propil nitróxido,
- N-fenil-1-dietil fosfono-1-metil etil nitróxido,
- N-(1-fenil 2-metil propil)-1-dietilfosfono-1-metil etil nitróxido,
- 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi,
- 2,4,6-tri-terc-butilfenoxi.

20 Además de su energía de enlace, las alcoxiaminas usadas en la polimerización por radicales controlada deben permitir un buen control de la secuencia de los monómeros. Así, no todas permiten un buen control de determinados monómeros. Por ejemplo, las alcoxiaminas derivadas de TEMPO solo permiten controlar un número limitado de monómeros, y lo mismo ocurre con las alcoxiaminas derivadas del 2,2,5-tri-metil-4-fenil-3-azahexano-3-nitróxido (TIPNO). En cambio, otras alcoxiaminas derivadas de nitróxidos que responden a la fórmula (1), particularmente las

25 derivadas de nitróxidos que responden a la fórmula (2) y aún más en particular, las derivadas de N-terc-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetil propil nitróxido, permiten extender a un gran número de monómeros la polimerización por radicales controlada de estos monómeros. Asimismo, la temperatura de apertura de las alcoxiaminas influye también sobre el factor económico. La utilización de bajas temperaturas se preferirá para minimizar las dificultades industriales. Serán preferentes, por tanto, las

30 derivadas de nitróxidos que responden a la fórmula (1), particularmente las derivadas de nitróxidos que responden a la fórmula (2) y aún más en particular, las derivadas de N-terc-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetil propil nitróxido, a las derivadas del TEMPO o del 2,2,5-tri-metil-4-fenil-3-azahexano-3-nitróxido (TIPNO). Por "polímero de gradiente" se entiende un polímero de al menos dos monómeros obtenido generalmente mediante

35 polimerización viviente o pseudoviviente. Gracias a estos modos de polimerización, las cadenas poliméricas crecen simultáneamente y, por tanto, incorporan en cada momento las mismas proporciones de co-monómeros. La distribución en las cadenas poliméricas de los co-monómeros depende, por tanto, de la evolución, durante la síntesis, de las concentraciones relativas de los co-monómeros. Se hará referencia a las publicaciones siguientes para una descripción teórica de los polímeros de gradiente: T. Pakula & al., *Macromol. Theory Simul.* 5, 987-1006 (1996); A. Aksimetiev & al. *J. of Chem. Physics* 111, n.º 5; M. Janco *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* (2000), 38(15), 2767-2778; M. Zaremski, & al *Macromolecules* (2000), 33(12), 4365-4372; K. Matyjaszewski & al. *J. Phys. Org. Chem.* (2000), 13(12), 775-786; Gray Polym. Prepr. (*Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*) (2001), 42(2), 337-338; K. Matyjaszewski *Chem. Rev.* (Washington, D. C.) (2001), 101(9), 2921-2990.

45 Por lo que respecta a los monómeros que se pueden usar en la composición de los polímeros, se pueden citar:

Al menos un monómero vinílico, vinilidénico, diénico, olefínico, alílico o (meta)acrílico. Este monómero se selecciona más particularmente entre los monómeros vinilaromáticos tales como el estireno o los estirenos sustituidos, especialmente el alfa-metilestireno, los monómeros acrílicos tales como el ácido acrílico o sus sales, los acrilatos de alquilo, de cicloalquilo o de arilo, tales como el acrilato de metilo, de etilo, de butilo, de etilhexilo o de fenilo, los acrilatos de hidroxialquilo tales como el acrilato de 2-hidroxietilo, los acrilatos de éteralquilo tales como el acrilato de 2-metoxietilo, los acrilatos de alcoxi- o ariloxi-polialquilenglicol tales como los acrilatos de metoxipolietilenglicol, los acrilatos de etoxipolietilenglicol, los acrilatos de metoxipolipropilenglicol, los acrilatos de metoxipolietilenglicol-polipropilenglicol, o mezclas de los mismos, los acrilatos de aminoalquilo tales como el acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (ADAME), los acrilatos fluorados, los acrilatos sililados, los acrilatos fosforados tales como los acrilatos de fosfato de alquilenglicol, los acrilatos de glicidilo, de dicitlopenteniloxietilo, los monómeros metacrílicos como el ácido metacrílico o sus sales, los metacrilatos de alquilo, de cicloalquilo, de alquenilo o de arilo tales como el metacrilato de metilo (MAM), de laurilo, de ciclohexilo, de alilo, de fenilo o de naftilo, los metacrilatos de hidroxialquilo tales como el metacrilato de 2-hidroxietilo o el metacrilato de 2-hidroxipropilo, los metacrilatos de éteralquilo tales como el metacrilato de 2-etoxietilo, los metacrilatos de alcoxi- o ariloxi-polialquilenglicol tales como los metacrilatos de metoxipolietilenglicol, los metacrilatos de etoxipolietilenglicol, los metacrilatos de metoxipolipropilenglicol, los metacrilatos de metoxipolietilenglicol-polipropilenglicol o mezclas de los mismos, los metacrilatos de aminoalquilo tales como el metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (MADAME), los metacrilatos fluorados tales como el metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, los metacrilatos sililados tales como el 3-metacrilatoilpropiltrimetilsilano, los metacrilatos fosforados tales como los metacrilatos de fosfato de alquilenglicol, el metacrilato de hidroxietilimidazolidona, el metacrilato de hidroxietilimidazolidinona, el metacrilato de 2-(2-oxo-1-imidazolinil)etilo, el

acrilonitrilo, la acrilamida o las acrilamidas sustituidas, la 4-acriloilmorfolina, la N-metiloilacrilamida, la metacrilamida o las metacrilamidas sustituidas, la N-metiloilmetacrilamida, el cloruro de metacrilamido-propiltrimetil amonio (MAPTAC), los metacrilatos de glicidilo, de dicitropenteniloxietilo, el ácido itacónico, el ácido maleico o sus sales, el anhídrido maleico, los maleatos o hemimaleatos de alquilo o de alcoxi- o ariloxi-poliálquilenglicol, la vinilpiridina, la vinilpirrolidinona, los (alcoxi) poli(alquilenglicol) vinil éteres o divinil éteres, tales como el metoxi-poli(etilenglicol) vinil éter, el poli(etilenglicol) divinil éter, los monómeros olefínicos, entre los cuales se puede citar el etileno, el buteno, el hexeno y el 1-octeno, los monómeros diénicos que incluyen el butadieno, el isopreno así como los monómeros olefínicos fluorados, y los monómeros vinilidénicos, entre los cuales se puede citar el fluoruro de vinilideno, solos o en mezcla de al menos dos monómeros citados anteriormente.

Preferentemente, los polímeros están constituidos por monómeros entre los cuales se pueden citar el estireno, el metacrilato de metilo, el metacrilato de glicidilo (GMA), el metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), el acrilato de metilo o de etilo. El estireno está presente preferentemente en los polímeros en cantidades molares que varían del 40 al 100 % y, aún más preferentemente, del 60 al 85 %. De acuerdo con una primera realización preferente de la invención, los polímeros aleatorios presentan un peso molecular promedio en peso (M_w), medido mediante SEC con patrones de poliestireno, inferior a 20000 g/mol y, más en particular, inferior a 10000 g/mol. La dispersidad del primer polímero, que es la relación de los pesos moleculares promedio en peso con respecto a los pesos moleculares promedio en número, es inferior a 5, más en particular inferior a 2, y preferentemente inferior a 1,5. De acuerdo con un primer aspecto de la invención, los polímeros tienen un peso molecular promedio en peso inferior a 10000 g/mol. De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, los polímeros tienen un peso molecular promedio en peso superior a 10000 g/mol.

Cuando se usan dos polímeros se les denominará polímero i, polímero i + 1, y se seleccionan del siguiente modo:

Para los injertos jerárquicos, los pesos moleculares promedio en peso M_w se seleccionan de modo que el peso molecular promedio en peso M_w del polímero i + 1 sea inferior al peso molecular promedio en peso M_w del polímero i.

Para los injertos múltiples, los pesos moleculares promedio en peso M_w de los copolímeros serán equivalentes.

De acuerdo con una realización preferente de la invención, los polímeros aleatorios de la invención se preparan con el ácido 2-metil-2-[N-terc-butil-N-(dióxifosforil 2,2-dimetilpropil)aminoxil]propiónico (Blocbuilder MA® - Arkema), el estireno y el metacrilato de metilo.

Con respecto al procedimiento de preparación de la superficie usando los polímeros de la invención, este se puede aplicar sobre silicio, silicio que presenta una capa de óxido natural o térmico, silicio hidrogenado o halogenado, germanio, germanio hidrogenado o halogenado, platino y óxido de platino, tungsteno y óxidos, oro, nitruros de titanio, grafenos. Preferentemente, la superficie es mineral y, más preferentemente, de silicio. Aún más preferentemente, la superficie es de silicio que presenta una capa de óxido natural o térmico.

De acuerdo con una realización preferente de la invención, los polímeros de bloque depositados sobre las superficies tratadas mediante el procedimiento de la invención son preferentemente polímeros dibloque o polímeros tribloque.

El procedimiento de la invención consiste en depositar preferentemente los polímeros disueltos o dispersados previamente en un disolvente adecuado de acuerdo con técnicas conocidas por el experto en la materia como, por ejemplo, la técnica denominada "recubrimiento por rotación", "racleta" "sistema de cuchilla", "sistema de boquilla de ranura ancha", aunque se puede utilizar cualquier otra técnica tal como un depósito en seco, es decir, sin pasar por una disolución previa.

El procedimiento de la invención se dirigirá a formar una capa injertada del polímero o polímeros normalmente inferior a 10 nm, preferentemente inferior a 5 nm. Cuando el procedimiento de la invención se usa para preparar superficies con el fin de depositar polímeros de bloque, los polímeros serán preferentemente polímeros aleatorios y las energías de interacción con los bloques del copolímero o copolímeros de bloques depositados posteriormente serán equivalentes a las de la multitud de capas de polímeros depositados o de la mezcla de polímeros depositados. De acuerdo con una realización preferente de la invención, los polímeros se injertan de forma secuencial, es decir, unos después de otros, pero no se excluye su injerto de forma combinada, es decir, el injerto de una mezcla de polímeros.

El procedimiento de la invención se puede usar para controlar la estructuración de los copolímeros de bloques sobre una superficie, mejorar la capacidad de impresión de tintas o de pintura, la mojabilidad, la resistencia a la intemperie o al envejecimiento, la adhesión, la biocompatibilidad, la prevención de la migración de las tintas, la prevención de depósitos de proteínas, de suciedad o de mohos.

Preferentemente, el procedimiento de la invención se usa para controlar la estructuración de un copolímero de bloques.

Ejemplo 1: Preparación de una alcoxiamina funcionalizada con hidroxil a partir de la alcoxiamina comercial BlocBuilder®MA:

En un matraz de fondo redondo de 1 l purgado con nitrógeno se introducen:

- 226,17 g de BlocBuilder®MA (1 equivalente)
- 68,9 g de acrilato de 2-hidroxietilo (1 equivalente)
- 548 g de isopropanol

La mezcla de reacción se calienta a reflujo (80 °C) durante 4 h y después el isopropanol se evapora al vacío. Se obtienen 297 g de alcoxiamina funcionalizada con hidroxilo en forma de un aceite amarillo muy viscoso.

Ejemplo 2:

Protocolo experimental de preparación de polímeros Poliestireno / Poli(metracrilato de metilo), a partir de la alcoxiamina funcionalizada con hidroxilo preparada de acuerdo con el ejemplo 1.

En un reactor de acero inoxidable equipado con un agitador mecánico y doble camisa, se introduce el tolueno, así como monómeros tales como el estireno (E), el metacrilato de metilo (MMA), y la alcoxiamina funcionalizada con hidroxilo. Las relaciones másicas entre los diferentes monómeros estireno (E) y metacrilato de metilo (MMA) se describen en la tabla 1. La carga másica del tolueno se fija en un 30 % con respecto al medio de reacción. La mezcla de reacción se agita y se desgasifica mediante burbujeo de nitrógeno a temperatura ambiente durante 30 minutos.

La temperatura del medio de reacción se lleva entonces a 115 °C. El tiempo t = 0 se pone en marcha a temperatura ambiente. La temperatura se mantiene a 115 °C durante toda la polimerización hasta alcanzar una conversión de los monómeros del orden del 70 %. Se toman muestras a intervalos regulares a fin de determinar la cinética de polimerización mediante gravimetría (medición del extracto seco). Cuando se alcanza una conversión del 70 %, el medio de reacción se enfría a 60 °C y el disolvente y los monómeros residuales se evaporan al vacío. Después de la evaporación, se añade metiletilcetona al medio de reacción en una cantidad tal que se obtiene una solución de polímero del orden del 25 % en masa.

Esta solución de polímero se introduce entonces gota a gota en un vaso de precipitados que contiene un no disolvente (heptano), de modo que precipita el polímero. La relación másica entre el disolvente y el no disolvente (metiletilcetona/heptano) es del orden de 1/10. El polímero precipitado se recupera en forma de un polvo blanco tras la filtración y el secado.

Tabla 1

Polímeros	Estado inicial de la reacción		Características del polímero				
	Composición másica inicial de los monómeros E/MMA	Relación másica de alcoxiamina con respecto a los monómeros E y MMA	% PE ^(a)	Mp ^(a)	Mn ^(a)	Mw ^(a)	Ip ^(a)
A	74/26	0,03	70 %	15210	12 060	15 760	1,3
B	74/26/0/0	0,07	73 %	8380	7 120	8 960	1,3

(a) Determinados mediante cromatografía de exclusión molecular. Los polímeros se solubilizan a 1 g/l en el THF estabilizado con BHT. La calibración se lleva a cabo mediante patrones de poliestireno monodispersos. La doble detección mediante el índice de refracción y mediante UV a 254 nm permite determinar el porcentaje de poliestireno en el polímero.

Ejemplo 3:

Aparte de los polímeros descritos en el ejemplo 2, el copolímero de bloques PE-b-PMMA (PE 46,1 kg.mol⁻¹, PMMA 21 kg.mol⁻¹, PDI = 1,09) se adquirió a Polymer Source Inc. (Dorval, Quebec) y se usó sin purificación posterior.

Injerto sobre SiO₂:

Se cortan manualmente placas de silicio (orientación cristalográfica {100}) en piezas de 3 x 4 cm y se limpian mediante el tratamiento piraña (H₂SO₄/H₂O₂ 2:1 (v:v)) durante 15 minutos, y después se enjuagan con agua desionizada, y se secan en una corriente de nitrógeno hasta antes de su funcionalización. El resto del procedimiento es el descrito por Mansky & al. (*Science*, 1997, 1458), con una sola modificación (el recocido se efectúa en atmósfera ambiente y no al vacío). Los polímeros aleatorios se disuelven en tolueno a fin de obtener soluciones de un 1,5 % en masa. Se dispensa a mano una solución de PE-r-PMMA sobre una oblea recién limpiada y después se extiende mediante recubrimiento por rotación a 700 r.p.m. a fin de obtener una película de aproximadamente 90 nm de espesor. Después, el sustrato se deposita simplemente sobre una placa caliente, llevada previamente a la temperatura deseada, en atmósfera ambiente durante un tiempo variable. El sustrato se lava después mediante

ultrasonidos en varios baños de tolueno durante algunos minutos a fin de eliminar el polímero no injertado de la superficie, y después se secan en un flujo de nitrógeno.

Caracterizaciones:

5 Las mediciones del espesor de la película se han efectuado en un elipsómetro Prometrix UV1280. Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido se han registrado en un dispositivo CD-SEM H9300 de Hitachi.

10 Respecto a la medición del número de defectos, se ha desarrollado una metodología. De este modo las muestras se estructuran previamente con redes de líneas/espacios mediante litografía "convencional" (por ejemplo, mediante haz de electrones usando una resina de tipo HSQ). La altura de los motivos de resina es h_0 , la anchura de las líneas es L y la de las franjas es S, tal y como se describe en la figura 1. Sobre estas muestras el polímero aleatorio se injerta después tal y como se ha descrito anteriormente, y el copolímero de bloques se estructura mediante recocido. La altura de la película de copolímero h es superior a h_0 , la altura de la franja. Cabe señalar que h puede ser inferior a h_0 aunque, preferentemente, en el procedimiento de la invención es superior a h_0 . La fase PMMA se retira a continuación preferentemente con relación a la fase PE y se toman imágenes de las superficies usando el CD-SEM. Las imágenes así obtenidas se tratan después usando un algoritmo descrito previamente, basado en las construcciones de Voronoi, teniendo en cuenta a la vez el cálculo del número de vecinos y de la distancia media entre los vecinos. El mínimo de defectos se corresponde con una doble condición de conmensurabilidad $L = na_0$, y $S = Na_0$, en los que n y N son números enteros, y $a_0 = \sqrt{3}/2L_0$, en el que L_0 es el periodo intrínseco del copolímero de bloques.

Protocolos experimentales:

25 - El procedimiento de autoensamblado, la altura de los motivos litográficos y el espesor del copolímero de bloques son constantes a lo largo de todas las muestras producidas, la única diferencia es el injerto del copolímero o copolímeros aleatorios A y B.

30 - Sobre los histogramas y los gráficos trazados, cada punto es una media realizada sobre 10 fotos tomadas aleatoriamente en la zona considerada. Cada foto puede medir una zona de muestra de 1350 x 1350 nm.

- Para los gráficos relativos a los experimentos de elipsometría, cada punto es una media realizada a partir de 7 mediciones diferentes.

35 A fin de facilitar la lectura, la nomenclatura usada es la siguiente:

- "A1" = copolímero aleatorio "A", injertado durante el tiempo "t 1"
 - "A1A1" = copolímero aleatorio "A", injertado dos veces sucesivamente durante el tiempo "t 1"
 40 - "A1A1A1" = copolímero aleatorio "A", injertado tres veces sucesivamente durante el tiempo "t 1"
 - "A1B1" = injerto del copolímero aleatorio "A" durante el tiempo "t 1", seguido del injerto del copolímero aleatorio "B" durante el tiempo "t 1"

Se usan los tiempos siguientes, salvo mención especial:

45 - Tiempo "t 1" = 15 minutos
 - Tiempo "t 2" = 30 minutos
 - Tiempo "t 3" = 5 minutos

50 La temperatura usada para el injerto es de 240 °C.

Las siguientes mediciones (tabla 2 y figura 2) del número de defectos se han efectuado sobre un rectángulo de 1350 x 1350 nm.

Tabla 2	Número de defectos	Desviación típica
A1	159	37
A 24 h	100	21
A1A1	153	40
A3	143	25
A3A3	124	18
A3A3A3	124	21
A3A3A3A3	114	19
B1	133	64
B2	492	75
B3	106	39

Tabla 2	Número de defectos	Desviación típica
B1B1	318	60
B3B3	66	34
B3B3B3	68	36
B3B3B3B3	112	32
B3B3B3B3B3	164	59
A1B1	68	22
B1A1	98	44
B3A3	132	20
A3B3	146	34
A3A3B3B3	62	42

Se constata que los mejores resultados se sitúan alrededor de 65 defectos y se corresponden con:

- el injerto jerárquico (A1B1)
- 5 - el injerto múltiple con el polímero de peso molecular más bajo (B3B3, B3B3B3)
- el injerto combinado múltiple y jerárquico (A3A3B3B3).

Asimismo, se observa un número óptimo de injertos que se sitúa por encima de 4 para el polímero A de mayor peso molecular (figura 3) y entre 2 y 3 (figura 4) para el polímero B de menor peso molecular.

10 Se constata que durante los injertos jerárquicos, es preferible que el primer polímero injertado tenga un peso molecular mayor que el segundo polímero injertado (A1B1 en comparación con B1A1).

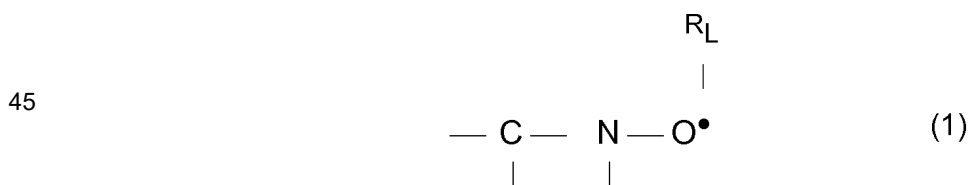
Además, cuando el parámetro S de la figura 1 varía de 182 a 190 nm, el número óptimo de las capas injertadas se sitúa siempre alrededor de 3 (figura 5):

15 Finalmente, el solicitante ha constatado que el espesor de las capas no aumenta durante los injertos jerárquicos o múltiples lo que garantiza una constancia de los parámetros litográficos hasta la aplicación del copolímero de bloques, los parámetros h_0 , L y S de la figura 1 permanecen constantes durante los injertos múltiples y jerárquicos. Esto se verifica midiendo el espesor del polímero residual resultante de los injertos sucesivos (figura 6): este espesor sigue siendo del orden de una capa monomolecular de polímero, incluso cuando se realizan varias etapas de injerto. Se constata incluso que el espesor tiene tendencia a disminuir ligeramente.

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una superficie seleccionada entre silicio, silicio que presenta una capa de óxido natural o térmico, germanio, platino, tungsteno, oro, nitruros de titanio, grafenos, capa antirreflectante inferior BARC o cualquier otra capa antirreflectante utilizada en litografía, que usa n copolímeros aleatorios preparados mediante polimerización por radicales controlada, distintos o no, siendo n un número entero superior o igual a 2 y que comprende las siguientes etapas sucesivas n:
- 5 - poner en contacto una solución o dispersión del polímero i, tomando i los valores enteros sucesivos de 1 a n, con la superficie que se va a tratar, y evaporar después el disolvente de solubilización o de dispersión que haya servido para poner en contacto el polímero i con la superficie que se va a tratar, seguido de una etapa que permite el injerto químico del polímero tal como un tratamiento químico, fotoquímico;
- 10 - repetir la etapa anterior con el polímero j = i + 1 sobre la superficie tratada con el polímero i de la etapa anterior.
- 15 Y seguido del depósito de un copolímero de bloques sobre la superficie así tratada.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el peso molecular promedio en peso de los polímeros es inferior a 10000 g/mol.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el peso molecular promedio en peso de los polímeros es superior a 10000 g/mol.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que n está comprendido entre 2 y 4, extremos incluidos.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que n está comprendido entre 3 y 7, extremos incluidos.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que n es igual a 3.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el injerto se realiza de forma jerárquica.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el peso molecular promedio en peso del polímero i + 1 es inferior al del polímero i.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el injerto se realiza de forma múltiple.
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el injerto se efectúa de forma simultánea con polímeros cuyo peso molecular promedio en peso presenta una diferencia superior o igual al 20 % tomados de dos en dos.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los polímeros se preparan mediante polimerización por radicales controlada por nitroxidos.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que los nitroxidos responden a la fórmula siguiente:



en la que el radical R_L presenta un peso molecular superior a 15,0342.

- 50 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que son preferentes los nitroxidos siguientes:
- 55 - N-terc-butil-1-fenil-2 metil propil nitroxido,
- N-terc-butil-1-(2-naftil)-2-metil propil nitroxido,
- N-terc-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetil propil nitroxido,
- N-terc-butil-1-dibencilfosfono-2,2-dimetil propil nitroxido,
- N-fenil-1-dietil fosfono-2,2-dimetil propil nitroxido,
- N-fenil-1-dietil fosfono-1-metil etil nitroxido,
- N-(1-fenil 2-metil propil)-1-dietilfosfono-1-metil etil nitroxido,
- 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi,
60 - 2,4,6-tri-terc-butilfenoxi.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el nitróxido es el N-terc-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetil propil nitróxido.
- 5 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los monómeros que constituyen los copolímeros aleatorios son el estireno y el metacrilato de metilo.
16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la superficie es silicio que presenta una capa de óxido natural.
- 10 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la altura de la película de copolímero h es superior a h_0 , altura de la franja.
18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la nanoestructuración del copolímero de bloques observada sobre la superficie tratada es del tipo cilíndrico hexagonal.
- 15 19. Uso del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 para controlar la estructuración de los copolímeros de bloques, mejorar la capacidad de impresión de tintas o de pintura, la mojabilidad, la resistencia a la intemperie o al envejecimiento, la adhesión, la biocompatibilidad, la prevención de la migración de las tintas, la prevención de depósitos de proteínas, de suciedad o de mohos.
- 20

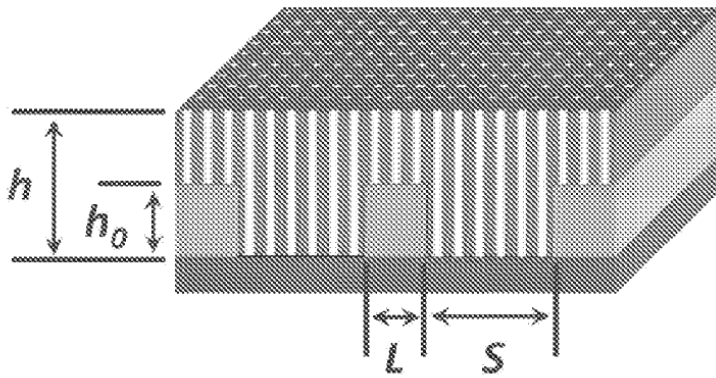


Figura 1

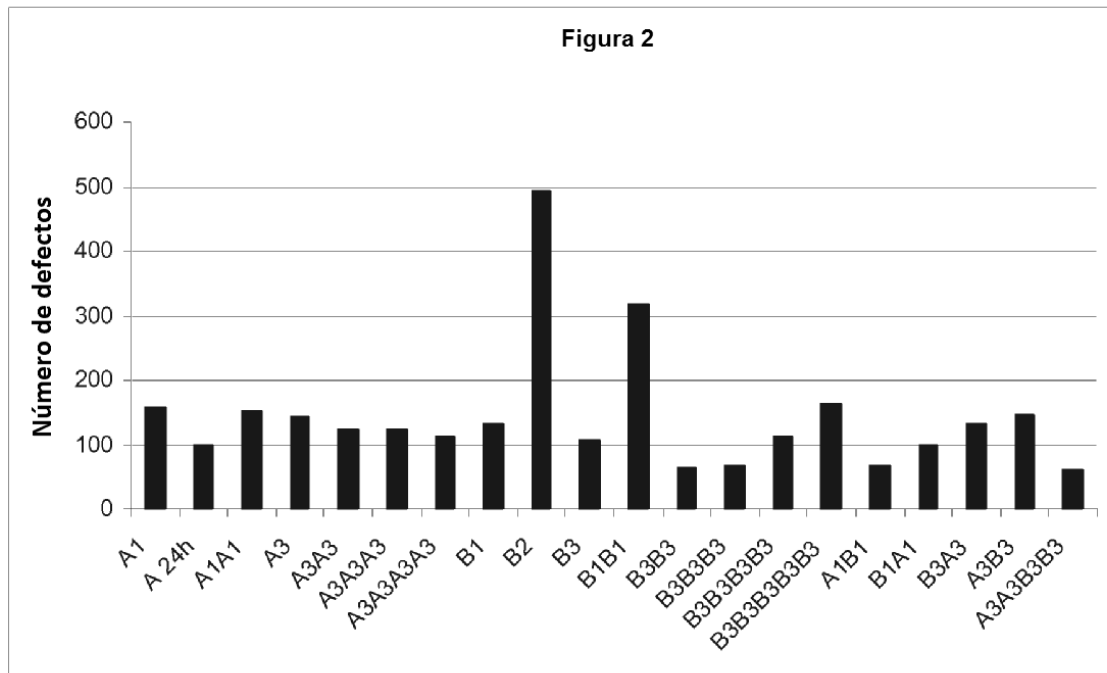


Figura 3: Evolución del número total de defectos en función del número de injertos (5 min) efectuados con el polímero A

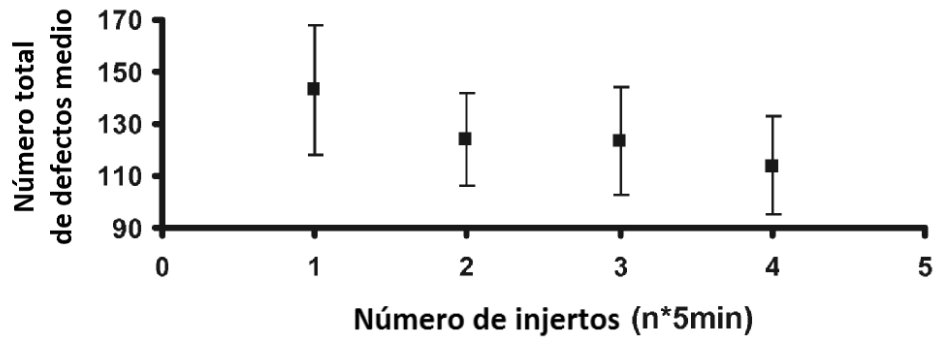


Figura 4: Evolución del número total de defectos en función del número de injertos (5 min) efectuados con el polímero B

