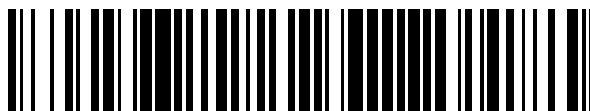


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 577**

51 Int. Cl.:

C09D 153/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

G03F 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2015 PCT/FR2015/050285**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15121568**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2015 E 15707705 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 3105295**

54 Título: **Procedimiento de control de la energía superficial de un sustrato**

30 Prioridad:

11.02.2014 FR 1451062

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

18.11.2019

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**NAVARRO, CHRISTOPHE;
NICOLET, CELIA y
CHEVALIER, XAVIER**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 731 577 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 control de la energía superficial de un sustrato

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de la nanoestructuración de un copolímero de bloques y en particular de la preparación de la superficie de un sustrato, con el fin de permitir la nanoestructuración de una película de copolímero de bloques depositado posteriormente sobre la superficie, y controlar la generación de motivos y su orientación en la película de copolímeros de bloques.

Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento de control de la energía superficial de un sustrato. Además la invención se refiere a una composición utilizada para llevar a cabo este procedimiento y a un procedimiento de nanoestructuración de un copolímero de bloques.

Técnica anterior

15 El desarrollo de las nanotecnologías ha permitido miniaturizar constantemente los productos del campo de la microelectrónica y los sistemas micro-electromecánicos (MEMS) principalmente. Hoy en día, las técnicas de litografía clásicas ya no permiten responder a estas necesidades constantes de miniaturización, ya que no permiten realizar estructuras con dimensiones inferiores a 60 nm.

20 Por lo tanto, ha sido necesario adaptar las técnicas de litografía y crear máscaras para grabados que permitan crear motivos cada vez más pequeños con una gran resolución. Con copolímeros de bloques es posible estructurar la disposición de los bloques constitutivos de los copolímeros, por segregación de fase entre los bloques que forman así nanodominios, a escalas inferiores a 50 nm. Debido a esta capacidad de nanoestructurarse, la utilización de copolímeros de bloques en los campos de la electrónica o la optoelectrónica es ahora bien conocida.

25 Sin embargo, los copolímeros de bloques destinados a formar máscaras de nanolitografía deben presentar nanodominios orientados perpendicularmente a la superficie del sustrato, con el fin de poder retirar luego selectivamente unos de los bloques del copolímero de bloques y crear una película porosa con el (o los) bloque(s) residual(es). Los motivos creados así en la película porosa pueden transferirse posteriormente por grabado al sustrato subyacente. Sin embargo, sin control de la orientación, los nanodominios tienden a organizarse de manera aleatoria. En particular, cuando uno de los bloques del copolímero de bloques presenta una afinidad preferencial por la superficie sobre la que se deposita, los nanodominios tienen tendencia luego a orientarse paralelamente a la superficie. Es por lo que, la estructuración buscada, es decir la generación de dominios perpendiculares a la superficie del sustrato, cuyos motivos pueden ser cilíndricos, laminares, helicoidales o esféricos por ejemplo, necesita la preparación del sustrato con el fin de controlar su energía superficial.

35 Entre las posibilidades conocidas, se deposita sobre el sustrato un copolímero estadístico cuyos monómeros pueden ser idénticos todo o en parte a los utilizados en el copolímero de bloques que se quiere depositar. Además, si se desea evitar por ejemplo la difusión del copolímero estadístico, es preferible injertar y/o reticular el copolímero sobre la superficie, con la utilización de funcionalidades adecuadas. Se entiende por injerto la formación de un enlace por ejemplo covalente entre el sustrato y el copolímero. Por reticulación, se entiende la presencia de varios enlaces entre las cadenas copolímeras,

40 Mansky et al. en Science, vol 275, páginas 1458-1460 (7 de marzo 1997) han mostrado que un copolímero estadístico de poli(metacrilato de metil-co-estireno) (PMMA-*r*-PS), funcionalizado con una función hidroxilo al final de la cadena, permite un buen injerto del copolímero en la superficie de un sustrato de silicio que presenta una capa de óxido nativo (Si/SiO₂ nativo). In et al, Langmuir 2006, Vol. 22, 7855-7860, además han mostrado que se podía mejorar ventajosamente el injerto del copolímero estadístico sobre la superficie de un sustrato, y principalmente la velocidad de injerto, al introducir, ya no en el extremo de la cadena, sino repartidas aleatoriamente en el seno mismo del copolímero, varias funciones hidroxilo. En este caso, el enlace covalente entre el copolímero y la superficie del sustrato se crea gracias al injerto de las funciones hidroxilo repartidas en el seno de la cadena polímera. El injerto de un copolímero estadístico permite suprimir así la afinidad preferencial de uno de los bloques del copolímero de bloques por la superficie, y evitar la obtención de una orientación preferencial de los nanodominios paralelamente a la superficie del sustrato. Estos documentos describen también que para poder obtener una superficie dicha "neutra" respecto del copolímero de bloques cuando se deposita sobre esta superficie, con el fin de favorecer una orientación de los nanodominios perpendicularmente a la superficie del sustrato, es necesario controlar la composición del copolímero estadístico y principalmente las relaciones de comonómeros. En efecto, la energía superficial, que permite la obtención de una orientación de los nanodominios perpendicularmente a la superficie y sin defecto, corresponde a una composición restringida del copolímero estadístico injertado en términos de relaciones de comonómeros. Sin embargo, si es posible hacer variar la composición de un copolímero estadístico a través de su síntesis, en cambio resulta muy difícil encontrar estrictamente las mismas relaciones en masa incorporadas de cada monómero, rigurosamente controlados antes del inicio de la reacción de polimerización, así como la masa buscada inicialmente, en el copolímero sintetizado al final. Además, la síntesis de copolímeros, pudiendo ser estadísticos o en gradiente, es dependiente de la naturaleza química de los comonómeros, por lo que a veces es imposible sintetizar un copolímero con un sistema de comonómeros dado.

Otra aproximación utilizada para orientar los nanodominios de un copolímero de bloques sobre una superficie consiste en depositar sobre la superficie del sustrato un copolímero estadístico reticulable. D. Y. Ruy et al, Science, vol 308, páginas 236-239 (08 de abril 2005) han demostrado que la utilización de un copolímero estadístico reticulable sobre la superficie del sustrato permite obtener películas relativamente espesas (de algunos nm a varias decenas véase centenas de nm), y sobre sustratos donde los copolímeros estadísticos se injertan difícilmente, tal como los sustratos orgánicos por ejemplo. Sin embargo, con la utilización de copolímeros reticulables, aparece una limitación cuando se desea neutralizar una superficie de topografía dada. El depósito del copolímero estadístico seguido de su reticulación viene a cubrir completamente la superficie de topografía dada que no puede ser explotada como tal, impidiendo la reticulación toda eliminación de una parte de la superficie no deseada cubierta, volviendo esta superficie dicha no conforme. Cuando se utilizan los copolímeros no reticulados es posible retirar el copolímero estadístico distante de la superficie por estar no injertado, por ejemplo con el lavado de la superficie con un disolvente adecuado. Así, después de la eliminación del exceso de copolímero, aparece la topografía de la superficie inicial, dicha en este caso conforme.

S. Ji et al. Adv. Mater., 2008, Vol 20, 3054-3060 han descrito además otra aproximación para neutralizar la superficie de un sustrato, que consiste en depositar sobre la superficie del sustrato, una mezcla ternaria de un copolímero dibloques, de bajo peso molecular, con sus dos homopolímeros correspondientes, de bajo peso molecular, comprendiendo cada homopolímero funciones químicas que permitan un injerto sobre la superficie del sustrato. La presencia del copolímero de bloques en la mezcla ternaria permite homogeneizar la mezcla de dos homopolímeros antes de su injerto sobre la superficie del sustrato y evitar así una separación de fase macroscópica de los homopolímeros en la mezcla, llevando entonces a una funcionalización no homogénea de la superficie. La mezcla, que presenta proporciones adecuadas de cada uno de los constituyentes, permite neutralizar la superficie con respecto al copolímero de bloques depositado luego sobre esta superficie.

Sin embargo, no siempre es fácil encontrar directamente las proporciones adecuadas de homopolímeros para la obtención de una superficie neutra. Además, si no hay suficientes copolímeros de bloques en la mezcla, o si el copolímero no tiene el peso molecular adecuado, se asiste a una segregación de fase macroscópica. Por consiguiente, puede ser tedioso encontrar proporciones adecuadas de cada uno de los constituyentes de la mezcla ternaria.

Otra técnica para controlar la energía superficial de un sustrato en el marco de la estructuración de copolímeros de bloques, consiste en injertar sucesivamente homopolímeros. Este método, descrito por G. Liu et al, J, Vas, Sci, Technol, B27, páginas 3038-3042 (2009) y por M.-S. She et al, ACS Nano, Vol. 7, nº3, páginas 2000-2011 (2013), consiste en injertar sobre el sustrato un primer homopolímero que posee funciones hidroxilo, luego injertar sobre esta primera capa injertada un segundo homopolímero que posee funciones hidroxilo, siendo cada homopolímero a base de uno de los monómeros constitutivos del copolímero de bloques auto-ensamblado depositado sobre la segunda capa injertada. La energía de superficie del sustrato se controla ajustando las relaciones de homopolímeros injertados. Este control de las relaciones de homopolímeros injertados se realiza principalmente haciendo variar las duraciones y temperaturas de los tratamientos térmicos necesarios para los injertos, así como las masas moleculares de los homopolímeros.

Sin embargo, resulta que este procedimiento es tedioso de llevar a cabo por el hecho del gran número de etapas a realizar y numerosos parámetros experimentales a controlar.

S. Ji & al, *Macromolecules*, Vol. 43, páginas 6919-6922 (2010); E. Han & al, *ACS Nano*, Vol. 6, Nº 2, páginas 1823-1829 (2012) y W. Gu & al., *ACS Nano*, Vol. 6, Nº11, páginas 10250-10257 (2012) describen también otra técnica que consiste en injertar sobre el sustrato un copolímero de bloques de bajo peso molecular, que comprende en uno u otro de sus extremos una función química que permite el injerto, y por lo tanto los bloques son de naturaleza química idéntica a los bloques del copolímero de bloques destinado a ser depositado y auto-ensamblarse sobre esta capa injertada. El copolímero de bloques injertado sobre la superficie no presenta separación de fase, ya que su masa molecular es muy pequeña, por lo que permite obtener una capa químicamente homogénea en la superficie del sustrato.

Sin embargo, si el grado de polimerización y/o el parámetro de segregación de fase del copolímero de bloques injertado son mal controlados y se hacen demasiado importantes, la neutralización de superficie es menos eficaz ya que hay una separación de fase entre los bloques. Además, para permitir un buen injerto de la capa de copolímero de bloques, es necesario que la función química que permite el injerto del copolímero de bloques esté localizada en el bloque que presenta la mayor afinidad por la superficie.

H. S. Suh & al, *Macromolecules*, Vol. 43, páginas 461-466 (2010) han descrito la utilización de organosilicatos para neutralizar la superficie del sustrato. Por ello, se deposita un sol-gel de silicatos funcionalizados con compuestos orgánicos sobre el sustrato, luego se reticula hasta obtener un depósito neutro con respecto al copolímero de bloques ensamblado seguidamente sobre este depósito. Las condiciones para obtener una superficie neutra con el sol-gel reticulado dependen del tiempo y de la temperatura de reticulación, así como del tipo de compuesto orgánico utilizado para funcionalizar el silicato.

Sin embargo, resulta que este procedimiento está limitado a la obtención de superficie dicha no conforme y es

tedioso de llevar a cabo por el hecho de los numerosos parámetros experimentales a controlar.

Finalmente, otra técnica, descrita por J. N. L. Albert &al, *ACS Nano*, Vol. 3, nº 12, páginas 3977-3986 (2009) y J. Xu &al, *Adv. Mater*, 22, páginas 2268-2272 (2010), se basa en la formación de monocapas auto-ensambladas, también denominadas SAN (del acrónimo inglés "Self-Assembled Monolayer"), que se obtienen con pequeñas moléculas orgánicas. Una monocapa auto-ensamblada SAM se obtiene en general, por depósito en fase vapor, como por ejemplo una capa de clorosilano funcionalizado sobre un sustrato de silicio que ha sufrido un tratamiento ultravioleta/ozono (UVO), o bien por inmersión del sustrato en una solución que contiene la molécula, tal como una solución a base tioles para neutralizar una superficie de oro, o a base de fosfatos para neutralizar una capa de óxido por ejemplo. En general, la molécula a base de la monocapa auto-ensamblada SAM presenta grupos químicos cuya naturaleza es similar a la naturaleza química de los bloques del copolímero de bloques depositada seguidamente sobre la monocapa, con el fin de evitar una afinidad preferencial de uno de los bloques del copolímero de bloques por la superficie. Una variante de este método consiste en depositar una monocapa auto-ensamblada SAM sobre el sustrato, presentando la monocapa una afinidad por uno de los bloques de un copolímero de bloques dado, luego en modificar directamente la monocapa SAM, con un tratamiento UV, o una oxidación local por ejemplo, con el fin de volverla neutra respecto del copolímero de bloques, o de crear un contraste químico entre la zona no modificada y la zona modificada que permitirá dirigir seguidamente la orientación del copolímero de bloques.

Sin embargo, este procedimiento es complejo de llevar a cabo y presenta varios inconvenientes. Necesita encontrar una pareja función química/naturaleza de la superficie que sea apropiada. Por consiguiente, este procedimiento solo puede funcionar con un juego restringido de naturalezas de superficies. La calidad de las monocapas SAM es además difícil de controlar, ya que puede formarse también de las multicapas. El procedimiento necesita duraciones generalmente muy largas a escala industrial, típicamente algunas horas. Finalmente, no existen reglas para encontrar la naturaleza química de las pequeñas moléculas que permiten la neutralización del sustrato y la composición de la SAM no sigue forzosamente la composición de la solución en el caso de una mezcla de pequeñas moléculas.

Las diferentes aproximaciones descritas anteriormente permiten controlar la orientación de un copolímero de bloques sobre una superficie previamente tratada. Sin embargo, generalmente estas soluciones siguen siendo demasiado tediosas y complejas de llevar a cabo, costosas y/o necesitan tiempos de tratamiento muy largos para ser compatibles con aplicaciones industriales.

El documento US2003/05947 se refiere a una composición de barniz de terminación que comprende un polímero acrílico con una función hidroxilo. Tal composición no está destinada a ser utilizada para llevar a cabo un procedimiento de control de la energía superficial de un sustrato y no comprende una mezcla de copolímeros que comprende cada uno al menos una función de injerto o de reticulación. La composición descrita en este documento no permite neutralizar la energía superficial del sustrato ni orientar, según una dirección particular, los nanodominios de un copolímero de bloques depositado posteriormente sobre la superficie.

La solución más extendida y que parece ser la menos compleja, que consiste en injertar sobre la superficie del sustrato un copolímero estadístico de composición particular, permite controlar eficazmente la energía superficial del sustrato. Sin embargo, las dificultades de reproducibilidad de la síntesis de un copolímero estadístico o en gradiente con una composición restringida en términos de relaciones de comonomeros y una masa bien definida, limitan el interés de la utilización de tal copolímero para neutralizar fácilmente y rápidamente la superficie de un sustrato.

Por lo tanto el solicitante se ha interesado por este problema y ha buscado una solución para paliar el error experimental y las desviaciones sobre la composición y la masa del copolímero estadístico, a la vez que se limita el número de síntesis necesarias que aumenten el coste, con el fin de realizar una composición particular que permita controlar eficazmente la energía superficial del sustrato sobre la cual se deposita la composición con el fin de depositar sobre ella un copolímero de bloques.

45 **Problema técnico**

Por lo tanto, la invención tiene por objetivo remediar al menos uno de los inconvenientes de la técnica anterior. La invención pretende proponer principalmente una solución alternativa simple, poco costosa y realizable industrialmente, para poder nanoestructurar un copolímero de bloques caracterizada por que comprende las etapas del procedimiento de control de la energía superficial de un sustrato dado, para el injerto y/o la reticulación de una composición, a la vez que se minimiza al máximo el número de síntesis de esta composición, para permitir la obtención de una orientación particular de los nanodominios de la película de copolímero de bloques depositada posteriormente sobre dicha superficie.

Breve descripción de la invención

A tal efecto, la invención tiene por objetivo un procedimiento de nanoestructuración de un copolímero de bloques caracterizado por que comprende las etapas de un procedimiento de control de la energía superficial de un sustrato, que permite la obtención particular de los nanodominios de la película de copolímero de bloques depositada posteriormente sobre dicha superficie, luego un etapa de depósito de una solución del copolímero de bloques sobre la superficie de dicho sustrato previamente tratada, y una etapa de recocado que permite una nanoestructuración de

dicho copolímero de bloques por generación de motivos nanoestructurados y orientados según una dirección particular, estando caracterizado dicho procedimiento de control de la energía superficial de un sustrato por que comprende las etapas siguientes:

- 5
- preparar una mezcla de copolímeros, comprendiendo cada copolímero al menos una función que permite su injerto o su reticulación sobre la superficie de dicho sustrato,
 - depositar dicha mezcla así preparada sobre la superficie de dicho sustrato,
 - proceder a un tratamiento que conlleva el injerto o la reticulación de cada uno de los copolímeros de la mezcla sobre la superficie del sustrato.

10 Así, el procedimiento según la invención permite controlar con precisión y fácilmente las relaciones de comonomeros de la mezcla al mezclar, en proporciones elegidas, polímeros de composiciones conocidas. Por lo tanto, las tasas de comonomeros se controlan de un modo simple y se evita todo error experimental. Además, este procedimiento permite mezclar igualmente polímeros que comprenden cada uno comonomeros no polimerizables directamente el uno con el otro y por lo tanto, de liberarse de la naturaleza química de los comonomeros.

15 Los comonomeros constitutivos de cada uno de los polímeros de la mezcla pueden ser al menos en parte diferentes de aquellos presentes respectivamente en cada uno de los bloques del copolímero de bloques depositado posteriormente sobre la superficie para ser nanoestructurado.

20 Igualmente se describe una composición destinada a ser utilizada para llevar a cabo el procedimiento de nanoestructuración de un copolímero de bloques con el control de la energía superficial descrita anteriormente, caracterizada por que comprende una mezcla de copolímeros, comprendiendo cada polímero al menos una función que permite su injerto o su reticulación sobre la superficie de un sustrato, de manera que una vez injertado o reticulado sobre la superficie de dicho sustrato, dicha composición neutraliza la energía superficial de dicho sustrato y permite una orientación particular de los nanodominios del copolímero de bloques depositado sobre dicha superficie.

25 Finalmente, la invención se refiere a una utilización del procedimiento de control de la energía superficial de un sustrato descrito anteriormente en aplicaciones de litografía.

Otras particularidades y ventajas de la invención aparecerán con la lectura de la descripción hecha a título de ejemplo ilustrativo y no limitativo, en referencia a las figuras anexas que representan:

- 30
- la figura 1, un esquema de un ejemplo de instalación de polimerización que puede ser utilizada,
 - la figura 2, fotos tomadas al microscopio electrónico de barrido, de muestras de copolímeros de bloques auto-ensamblados sobre superficies funcionalizadas con diferentes composiciones de copolímeros.

Descripción detallada de la invención

Por "polímeros" se entiende bien un copolímero (de tipo estadístico, en gradiente, de bloques, alternado), bien un homopolímero.

El término "monómero" tal como se utiliza se refiere a una molécula que puede sufrir una polimerización.

35 El término "polimerización" tal como se utiliza se refiere al procedimiento de transformación de un monómero o de una mezcla de monómeros en un polímero.

Se entiende por "copolímero", un polímero que reagrupa varias unidades de monómeros diferentes.

40 Se entiende por "copolímero estadístico", un copolímero en el cual la distribución de las unidades de monómeros a lo largo de la cadena sigue una ley estadística, por ejemplo de tipo Bernoullien (orden cero de Markov) o de Markov de primero o de segundo orden. Cuando las unidades de repetición se reparten al azar a lo largo de la cadena, los polímeros se han formado por un procedimiento de Bernoulli y se denominan copolímeros aleatorios. El término copolímero aleatorio se utiliza a menudo, incluso cuando el procedimiento estadístico que ha prevalecido durante la síntesis del copolímero no es conocido.

45 Se entiende por "copolímero en gradiente", un copolímero en el cual la distribución de las unidades de monómeros varía de manera progresiva a lo largo de las cadenas.

Se entiende por "copolímero alternado", un copolímero que comprende al menos dos entidades de monómeros que están distribuidas en alternancia a lo largo de las cadenas.

50 Se entiende por "copolímero" de bloques", un polímero que comprende una o varias secuencias ininterrumpidas de cada una de las especies de polímeros distintos, siendo las secuencias de polímeros químicamente diferentes la una de, o de las otra(s) y estando unidas entre ellas por un enlace químico (covalente, iónico, enlace de hidrógeno, o de

coordinación). Estas secuencias de polímeros se denominan bloques polímeros. Estos bloques presentan un parámetro de segregación de fase tal que, si el grado de polimerización de cada bloque es superior a un valor crítico, no son miscibles entre ellos y se separan en nanodominios. Hay que señalar que, cuando tal copolímero de bloques se utiliza como constituyente en una mezcla cualquiera realizada en el marco de la presente invención, para funcionalizar un sustrato dado, comprenderá bien insertados directamente en el segmento de uno o de los bloques, bien en uno o varios extremos, una o varias funciones químicas que permiten el injerto del copolímero sobre el sustrato.

Se entiende por "homopolímero", un polímero constituido por una sola entidad monomérica dada. Hay que señalar que cuando tal homopolímero se utiliza como constituyente en una mezcla cualquiera realizada en el marco de la presente invención, para funcionalizar un sustrato dado, comprenderá bien en la cadena de monómeros bien en uno o sus extremos, una o varias funciones químicas que permiten el injerto sobre un sustrato dado.

El término "miscibilidad" se entiende que es la capacidad de dos o varios compuestos para mezclarse totalmente para formar una fase homogénea. Se puede determinar el carácter miscible de una mezcla cuando la suma de las temperaturas de transición vítrea (T_g) de la mezcla es inferior estrictamente a la suma de las T_g de los compuestos tomados aisladamente.

El principio de la invención consiste en realizar una composición apta para permitir un control de la energía superficial de un sustrato para poder nanoestructurar un copolímero de bloques, y más particularmente generar motivos (cilindros, láminas, etc) orientados perpendicularmente a la superficie del sustrato.

Por ello, la composición comprende una mezcla de polímeros, en el cual cada polímero comprende al menos una función que permite su injerto o su reticulación sobre la superficie del sustrato. Las funciones para injerto, tal como funciones hidroxilo por ejemplo, o las funciones de reticulación, tal como funciones epoxi por ejemplo, están presentes en el extremo de la cadena o en las cadenas de cada uno de los polímeros constitutivos de la mezcla.

Los polímeros constitutivos de la mezcla pueden ser de naturaleza idéntica o diferente. Por lo tanto, una mezcla podrá comprender copolímeros estadísticos y/o en gradiente y/o de bloques y/o alternados y/u homopolímeros. Una condición esencial es que cada copolímero y/u homopolímero de la mezcla, cualquiera que sea su naturaleza, comprenda al menos una función que permite su injerto o su reticulación sobre la superficie del sustrato.

Cada polímero constitutivo de la mezcla tiene una composición conocida y es a base de uno o varios comonómeros que pueden ser todo o en parte diferentes de los comonómeros a base del copolímero de bloques destinado a ser depositado y auto-ensamblado sobre la superficie. Más particularmente, cuando la mezcla comprende un homopolímero, el monómero a base del homopolímero será idéntico a uno de los comonómeros constitutivos de los otros copolímeros de la mezcla y de los comonómeros constitutivos del copolímero de bloques a nanoestructurar. Así, cada copolímero utilizado en la mezcla podrá presentar un número variable de "x" de comonómeros, tomando x valores enteros, preferiblemente $x \leq 7$, y de manera más preferida $2 \leq x \leq 5$. Las proporciones relativas, en unidades de monómeros, de cada comonómero constitutivo de cada copolímero de la mezcla están comprendidas ventajosamente entre 1 y 99% con respecto al (a los) comonómero(s) con el (los) que copolimerizan.

La masa molecular en número de cada polímero de la mezcla, medida por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC por sus siglas en inglés) o cromatografía sobre gel permeable (GPC por sus siglas en inglés), está comprendido preferiblemente entre 500 y 250000 g/mol, y de manera más preferida comprendida entre 1000 y 150000 g/mol.

La polidispersidad de cada polímero de la mezcla, que es la relación de las masas moleculares medias en peso entre las masas moleculares medias en número, en cuanto a ella es preferiblemente inferior a 3 y de manera aún más preferida inferior a 2 (extremos incluidos).

El número "n" de polímeros en la mezcla es preferiblemente $1 < n \leq 5$, y de manera aún más preferida $2 \leq n \leq 3$.

La proporción de cada polímero utilizado para realizar la mezcla podrá variar de 0,5 a 99,5% en peso en la mezcla final.

Tal mezcla de polímeros permite realizar fácilmente, con un número mínimo de polímeros, una gama amplia de composiciones que permiten hacer variar la energía superficial del sustrato. Esta mezcla permite además modular con mucha precisión y fácilmente las proporciones relativas de cada polímero constitutivo de la mezcla. Otra ventaja de esta mezcla reside en el hecho de que se pueden mezclar polímeros que presentan todo o parte de sus comonómeros diferentes de los comonómeros a base del copolímero de bloques destinado a ser depositado y auto-ensamblado sobre la superficie, de manera que la energía superficial está modulada gracias a los diferentes comonómeros presentes en la mezcla y a sus proporciones relativas en los diferentes polímeros. Además, las funciones químicas, que permiten el injerto de los polímeros sobre el sustrato, así como su número y su posición en las cadenas de polímeros, diferente de un polímero al otro. Los diferentes extremos de las cadenas de los polímeros expuestos hacia la superficie permiten entonces, ellos también, modular la energía superficial.

Hay que notar que la posibilidad de mezclar polímeros que presentan comonómeros en parte diferentes permite

prever funcionalidades de superficies que será muy difícil, véase imposible, realizar sin ello. En efecto, es bien conocido que ciertos monómeros, de naturalezas químicas incompatibles, (por ejemplo un comonomero A y un comonomero B) no pueden ser copolimerizados juntos, en forma de copolímeros estadísticos o en gradiente o alternados, impidiendo por lo tanto "neutralizar" un sustrato para orientar un copolímero de bloques constituido por estos mismos monómeros (A y B). El hecho de copolimerizar estos monómeros por separado con otro comonomero (respectivamente C y D), convenientemente seleccionado, en forma de copolímero estadísticos (A-estad-C; B-estad-D) o en gradiente o alternados, luego efectuar una mezcla de los copolímeros así obtenidos para modificar la energía superficial de un sustrato permitirá entonces obtener superficies "neutras" con respecto al copolímero de bloques (A-b-B).

En este caso, los otros comonomeros (respectivamente C y D), que copolimeriza con cada uno de los comonomeros (respectivamente A y B) no copolimerizables juntos, podrán ser idénticos o diferentes, pero deberán ser miscibles entre ellos.

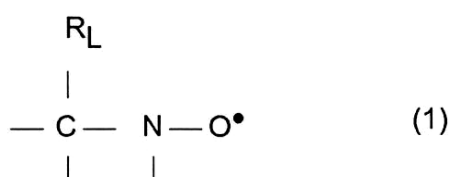
Esta misma aproximación puede ser prevista con una mezcla de copolímeros de bloques (A-b-C; B-b-D) si los otros comonomeros (respectivamente C y D), que copolimerizan con cada uno de los comonomeros (respectivamente A y B) no copolimerizables juntos, soportan funciones químicas que permiten el injerto o la reticulación de cada copolímero de bloques sobre la superficie a neutralizar.

La mezcla debe realizarse con proporciones seleccionadas convenientemente para obtener una neutralización de la superficie. Para ello pueden ayudar gráficos que permiten conocer la relación entre las relaciones de comonomeros y la energía superficial de un sustrato dado, con el fin de modificar las proporciones de cada uno de los polímeros, de composiciones conocidas, en la mezcla.

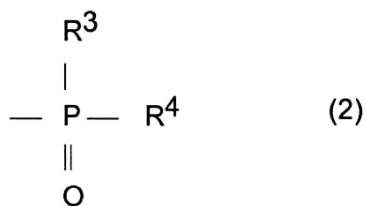
Refiriéndose a la síntesis de los polímeros utilizados para la mezcla, podrán ser sintetizados mediante cualquier técnica de polimerización apropiada, tal como por ejemplo la polimerización aniónica, la polimerización catiónica, la polimerización radicalaria controlada o no, la polimerización por apertura de anillo. En este caso, el o los diferentes comonomeros constitutivos de cada polímero se seleccionarán entre la lista habitual de monómeros correspondientes a la técnica de polimerización seleccionada.

Cuando el procedimiento de polimerización se lleva a cabo por vía radicalaria controlada, que es la vía preferida utilizada en la invención, se podrá utilizar cualquier técnica de polimerización radicalaria controlada, que sea NMP ("Polimerización mediada por nitróxidos" por sus siglas en inglés), RAFT ("transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible" por sus siglas en inglés), ATRP ("Polimerización radicalaria por transferencia de átomo" por sus siglas en inglés), INIFERTER ("Iniciador-agente de Transferencia-Terminador" por sus siglas en inglés), RITP ("Polimerización por Transferencia reversible de yodo" por sus siglas en inglés), ITP ("Polimerización por Transferencia de yodo" por sus siglas en inglés). Preferiblemente, el procedimiento de polimerización por vía radicalaria controlada se efectuará por NMP.

Más particularmente, los nitróxidos derivados de las alcoxiaminas derivadas del radical libre estable (1) son preferidos.



en la cual el radical R_L presenta una masa molar superior a 15.0342 g/mol. El radical R_L puede ser un átomo de halógeno como cloro, bromo o yodo, un grupo hidrocarbonado 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 $-PO(OR)_2$, desde que presenta una masa molecular superior a 15.0342. El radical R_L , monovalente, está 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 tal como un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarbonado como un radical alquilo, arilo o arilo-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 por medio de un radical bivalente, de manera a formar un ciclo. Preferiblemente sin embargo, las valencias restantes del átomo de carbono y del átomo de nitrógeno de la fórmula (1) están unidas a radicales monovalentes. Preferiblemente, el radical R_L presenta una masa molar superior a 30 g/mol. El radical R_L puede por ejemplo tener una masa molar comprendida entre 40 y 450 g/mol. A título de ejemplo, el radical R_L puede ser un radical que comprende un grupo fosforilo, pudiendo estar representado dicho radical R_L por la fórmula:



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

Más particularmente las alcoxiaminas derivadas de los radicales estables siguientes son preferidas:

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

De manera preferida, se utilizarán las alcoxiaminas derivadas del nitróxido de N-terc-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetil-propilo.

20 Los comonómeros constitutivos de los polímeros sintetizados por vía radicalaria, se seleccionarán por ejemplo entre los monómeros siguientes: monómeros vinílicos, vinilidénico, diénico, olefínico, alílico o (met)acrílico o cíclico. Estos monómeros se seleccionan más particularmente entre los monómeros vinilaromáticos tal como el estireno o los estirenos sustituidos principalmente el alfa-metilestireno, monómeros acrílicos como el ácido acrílico o sus sales, acrilatos de alquilo, de cicloalquilo o de arilo como el acrilato de metilo, de etilo, de butilo, de etilhexilo o de fenilo, acrilatos de hidroxialquilo como el acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilatos de éteralquilo como el acrilato de 2-metoxietilo, acrilatos de alcoxi- o de ariloxi-poliálquilenglicol como los acrilatos de metoxipoli-etilenglicol, acrilatos de etoxipoli-etilenglicol, acrilatos de metoxipoli-etilenglicol, acrilatos de metoxi-poli-etilenglicol-polipropilenglicol o sus mezclas, acrilatos de aminoalquilo como acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (ADAME), acrilatos fluorados, acrilatos sililados, acrilatos fosforados como los acrilatos de fosfato de alquilenglicol, acrilatos de glicidilo, de dicitropentenilo-xietilo, monómeros metacrílicos como el ácido metacrílico o sus sales, metacrilatos de alquilo, de cicloalquilo, de alqueno o de arilo como el metacrilato de metilo (MAM), de laurilo, de ciclohexilo, de alilo, de fenilo o de naftilo, metacrilatos de hidroxialquilo como el metacrilato de 2-hidroxi-etilo o el metacrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilatos de éteralquilo como el metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilatos de alcoxi- o de ariloxi-poliálquilenglicol como los metacrilatos de metoxipoli-etilenglicol, los metacrilatos de etoxipoli-etilenglicol, los metacrilatos de metoxipoli-propilenglicol, los metacrilatos de metoxipoli-etilenglicol-polipropilenglicol o sus mezclas, metacrilatos de aminoalquilo como el metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (MADAME), metacrilatos fluorados como el metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, metacrilatos sililados como el 3-metacrilatoilpropilmetilsilano, metacrilatos fosforados como los metacrilatos de fosfato de alquilenglicol, metacrilato de hidroxietilimidazolidona, metacrilato de hidroxietilimidazolidinona, metacrilato de 2-(2-oxo-1-imidazolidinil)etil, acrilonitrilo, acrilamida o acrilamidas sustituidas, 4-acrilatoilmorfolina, N-metilolacrilamida, metacrilamida o metacrilamidas sustituidas, N-metilolmetacrilamida, cloruro de metacrilamido-propiltrimetil amonio (MAPTAC), metacrilatos de glicilo, de dicitropentenilo-xietilo, ácido itacónico, ácido maleico o sus sales, anhídrido maleico, maleatos o hemimaleatos de alquilo de de alcoxi- o ariloxi-poliálquilenglicol, vinilpiridina, vinilpirolidinona, (alcoxi) poli(alquilenglicol) vinil éter o divinil éter, como el metoxi poli(etilenglicol) vinil éter, poli(etilenglicol) divinil éter, monómeros olefínicos, entre los cuales se pueden citar etileno, buteno, 1,1-difeniletileno, hexeno y 1-octeno, monómeros diénicos de los cuales el butadieno, isopreno así como los monómeros olefínicos fluorados, y los monómeros vinilidénico, entre los cuales se puede citar el fluoruro de vinilideno, llegado el caso protegidos para ser compatibles con los procedimientos de polimerización.

Quando el procedimiento de polimerización se lleva a cabo por una vía aniónica, se podrá tener en cuenta cualquier mecanismo de polimerización aniónica, bien sea la polimerización aniónica por ligandos o también la polimerización aniónica por apertura de anillo.

5 Preferiblemente, se utilizará un procedimiento de polimerización aniónica en un disolvente apolar, y preferiblemente tolueno, tal como se describe en la patente EP0749987, y utilizando un micro-mezclador.

Quando los polímeros se sintetizan por vía catiónica, aniónica o por apertura de anillo, el o los comonómeros constitutivos de los polímeros, se seleccionarán por ejemplo entre los monómeros siguientes: monómeros vinílico, vinilidénico, diénico, olefínico, alílico, (met)acrílico o cíclico. Estos monómeros se seleccionan más particularmente entre los monómeros vinilaromáticos como el estireno o estirenos sustituidos principalmente el alfa-metilestireno, los estirenos sililados, monómeros acrílicos como los acrilatos de alquilo, de cicloalquilo o de arilo como el acrilato de metilo, de etilo, de butilo, de etilhexilo o de fenilo, acrilatos de éteralquilo como el acrilato de 2-metoxietilo, acrilatos de alcoxi- o de ariloxi-polialquilenglicol como los acrilatos de metoxipolietilenglicol, acrilatos de etoxipolietilenglicol, acrilatos metoxipolipropilenglicol, acrilatos de metoxi-polietilenglicol-polipropilenglicol o sus mezclas, acrilatos de aminoalquilo como el acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (ADAME), acrilatos fluorados, acrilatos sililados, acrilatos fosforados como los acrilatos de fosfato de alquilenglicol, acrilatos de glicidilo, de dicitropenteniloxietilo, metacrilatos de alquilo, de cicloalquilo, de alqueno o de arilo como el metacrilato de metilo (MAM), de laurilo, de ciclohexilo, de ailo, de fenilo o de naftilo, metacrilatos de éteralquilo como el metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilatos de alcoxi- o de ariloxi-polialquilenglicol como los metacrilatos de metoxipolietilenglicol, metacrilatos de etoxipolietilenglicol, metacrilatos de metoxipolipropilenglicol, metacrilatos de metoxipolietilenglicol-polipropilenglicol o sus mezclas, metacrilatos de aminoalquilo como el metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (MADAME), metacrilatos fluorados como el metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, metacrilatos sililados como el 3-metacrilolpropilmetilsilano, los metacrilatos fosforados como los metacrilatos de fosfato de alquilenglicol, metacrilato de hidroxietilimidazolidona, metacrilato de hidroxietilimidazolidinona, metacrilato de 2-(2-oxo-1-imidazolidinil)etil, acrilonitrilo, acrilamida o acrilamidas sustituidas, 4-acrilolmorfolina, N-metilolacrilamida, metacrilamida o metacrilamidas sustituidas, N-metilolmetacrilamida, cloruro de metacrilamido-propiltrimetilamonio (MAPTAC), metacrilatos de glicilo, de dicitropenteniloxietilo, ácido itacónico, ácido maleico o sus sales, anhídrido maleico, maleatos o hemimaleatos de alquilo de alcoxi- o ariloxi-polialquilenglicol, vinilpiridina, vinilpirrolidinona, (alcoxi) poli(alquilenglicol) vinil éter o divinil éter, como el metoxi poli(etilenglicol) vinil éter, poli(etilenglicol) divinil éter, monómeros olefínicos, entre los cuales se pueden citar etileno, buteno, 1,1-difeniletieno, hexeno y 1-octeno, monómeros diénicos de los cuales el butadieno, isopreno así como los monómeros olefínicos fluorados, y los monómeros vinilidénicos, entre los cuales se puede citar el fluoruro de vinilideno, monómeros cíclicos entre los cuales se pueden citar las lactonas como la ϵ -caprolactona, lactidas, glicolidas, carbonatos cíclicos como el trimetilencarbonato, siloxanos como el octametilciclotetrasiloxano, éteres cíclicos como el trioxano, amidas cíclicas como la ϵ -caprolactama, acetales cíclicos como el 1,3-dioxolano, fosfacenos como el hexaclorociclotrifosfaceno, N-carboxianhídridos, epóxidos, ciclosiloxanos, ésteres cíclicos fosforados como los ciclofosforinanos, ciclofosfolanos, oxazolinas, llegado el caso protegidos por ser compatibles con los procedimientos de polimerización, metacrilatos globulares como los metacrilatos de isobornilo, isobornilo halogenados, metacrilato de alquilo halogenados, metacrilato de naftilo, solos o en mezcla con al menos dos monómeros citados anteriormente.

Preferiblemente, la mezcla de polímero será homogénea, es decir que no debe presentar una segregación de fase macroscópica entre los copolímeros de la mezcla. Por ello, los polímeros constitutivos de la mezcla deberán presentar una buena miscibilidad.

En referencia al procedimiento de control de la energía superficial de un sustrato utilizando la mezcla de polímeros de la invención, es aplicable a todo sustrato, es decir, a un sustrato de naturaleza mineral, metálica u orgánica.

Entre los sustratos privilegiados se pueden citar los sustratos minerales constituidos por silicio o germanio que presentan una capa de óxido nativo o térmico, o de óxidos de aluminio, de cobre, de níquel, de hierro, o de tungsteno por ejemplo; los sustratos metálicos constituidos por oro, de nitruros metálicos como el nitruro de titanio por ejemplo, o los sustratos orgánicos constituidos por tetraceno, antraceno, politiofeno, PEDOT (poli(3,4-etilendioxitiofeno)), PSS (poli(estireno sulfonato) de sodio), PEDOT:PSS, fullereno, polifluoreno, polietilentereftalato, polímeros reticulados de una manera general (como las poliimididas por ejemplo), los grafenos, de polímeros orgánicos antirreflejos BARC (del acrónimo inglés "Bottom Anti Reflecting Coating" que significa capa antireflectante inferior) o de cualquier otra capa antirreflejos utilizada en litografía. Hay que notar que los sustratos orgánicos deberán comprender funciones químicas que permitan el anclaje de los polímeros a injertar sobre su superficie.

El procedimiento de la invención consiste más particularmente en preparar la mezcla de polímeros, de composiciones conocidas, en proporciones seleccionadas convenientemente para permitir una neutralización de la superficie del sustrato, luego en depositar la mezcla sobre la superficie del sustrato según técnicas conocidas por el experto en la técnica, como por ejemplo la técnica dicha "recubrimiento por giro", "doctor Blade", "recubrimiento con cuchilla", "sistema de aplicación con boquilla" por ejemplo. La mezcla así depositada, en forma de película sobre la superficie del sustrato, se somete luego a un tratamiento con vista a permitir el injerto y/o la reticulación de los polímeros de la mezcla sobre la superficie. Este tratamiento puede hacerse de diferentes maneras según los polímeros y las funciones químicas que contengan. Así, el tratamiento que permite el injerto o la reticulación de cada uno de los polímeros de la mezcla sobre la superficie del sustrato, podrá seleccionarse entre uno al menos de

los tratamientos siguientes: un tratamiento térmico, también denominado recocido, un tratamiento por óxido-reducción orgánica o inorgánica, un tratamiento electroquímico, un tratamiento fotoquímico, un tratamiento por cizallamiento o un tratamiento por rayos ionizantes. Este tratamiento se efectúa a una temperatura $< 280^{\circ}\text{C}$, preferiblemente inferior a 250 en tiempos inferiores o igual a 10 minutos y preferiblemente inferiores o igual a 2 minutos.

Un enjuague en un disolvente, tal como acetato de éter monometílico de propilenglicol (PGMEA) por ejemplo, permite luego eliminar las cadenas de polímeros no injertados o no reticulados excedentarios. Luego el sustrato se seca por ejemplo bajo flujo de nitrógeno.

La mezcla de polímeros fijado de esta manera sobre la superficie del sustrato permite controlar su energía superficial respecto de un copolímero de bloques depositado posteriormente, de manera a obtener una orientación particular de los nanodominios del copolímero de bloques con respecto a la superficie. Según una forma preferida pero no limitante de la invención, los copolímeros de bloques depositados sobre las superficies tratadas por el procedimiento de la invención son preferiblemente copolímeros dibloques. El copolímero de bloques se deposita mediante cualquier técnica conocida por el experto en la técnica citada anteriormente luego se somete a un tratamiento térmico para permitir su nanoestructuración en nanodominios orientados perpendicularmente a la superficie.

El ejemplo siguiente ilustra de manera no limitativa el alcance de la invención.

Ejemplo

Síntesis de los copolímeros estadísticos

1ª etapa: Preparación de una alcoxiamina funcionalizada hidroxilada (iniciador) a partir de la alcoxiamina comercial BlocBuilder®MA (iniciador 1):

En un matraz de fondo redondo de 1L purgado con nitrógeno, se introdujo:

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

La mezcla de reacción se calentó a reflujo (80°C) durante 4h luego se evaporó el isopropanol a vacío. Se obtuvieron 297 g de alcoxiamina funcionalizada hidroxilada (iniciador) en forma de un aceite amarillo muy viscoso.

2ª etapa: Preparación de copolímeros Poliestireno/Polimetacrilato de metilo.

En un reactor de acero inoxidable equipado con un agitador mecánico y doble camisa, se introdujeron tolueno, así como estireno (S), metacrilato de metilo (MMA), y el iniciador. Las relaciones en masa entre los diferentes monómeros estireno (S), el metacrilato de metilo (MMA) se describen en la tabla 1 a continuación. La carga másica de tolueno se fijó a 30% con respecto del medio de reacción. La mezcla de reacción se agitó y se desgasificó mediante burbujeo de nitrógeno a temperatura ambiente durante 30 minutos.

Luego la temperatura del medio de reacción se llevó a 115°C . El tiempo $t=0$ se inicia a temperatura ambiente. La temperatura se mantuvo a 115°C a lo largo de la polimerización hasta alcanzar una conversión de los monómeros del orden de 70% . Se tomaron muestras a intervalos regulares con el fin de determinar la cinética de polimerización por gravimetría (medida de extracto seco).

Cuando se alcanzó la conversión de 70% , el medio de reacción se enfrió a 60°C y el disolvente y los monómeros residuales se evaporaron a vacío. Después de evaporación, se añadió la metiletilcetona al medio de reacción en cantidad tal que se realizó una solución de copolímero del orden del 25% en masa.

Esta solución de copolímero se introdujo luego gota a gota en un vaso de precipitados que contenía un no-disolvente (heptano), de manera a hacer precipitar el copolímero. La relación en masa entre el disolvente y el no-disolvente (metiletilcetona/heptano) fue del orden de $1/10$. El copolímero precipitado se recuperó en forma de un polvo blanco después de filtración y secado.

Síntesis de un copolímero dibloque PS-b-PMMA

La instalación utilizada para la polimerización está representada de manera esquemática en la figura 1. Se preparó una solución del sistema macroiniciador en una capacidad C1 y una solución del monómero en una capacidad C2. El flujo de la capacidad C2 se llevó a un intercambiador E para ser llevado a la temperatura inicial de polimerización. Los dos flujos se llevaron luego a un intercambiador M, que en este ejemplo es micromezclador, como se describe en la solicitud de patente EP0749987, luego al reactor de polimerización R que es un reactor tubular habitual. El producto se recogió en una capacidad C3 que se transfirió seguidamente a una capacidad C4 para ser precipitado allí.

En la capacidad C1, se preparó una solución al 21.1% en masa de tolueno a 45°C del sistema macroiniciador poli(estiril)CH₂C(Ph)₂Li/CH₃OCH₂CH₂OLi con una relación molar 1/6 a 9.8×10^{-2} mol de poli(estiril)CH₂C(Ph)₂Li como se describe en los documentos EP0749987 y EP0524054.

5 En la capacidad C2, se almacenó a -15°C una solución de MMA pasada por el tamiz molecular al 9% en masa de tolueno.

La tasa de copolímero final pretendida era de 16.6% en masa. La capacidad C1 se enfrió a -20°C y el flujo de la solución del sistema macroiniciador se reguló a 60 kg/h. El flujo de la solución de MMA de la capacidad C2 se llevó a un intercambiador para bajar la temperatura hasta -20°C y el flujo de la solución de MMA se reguló a 34.8 kg/h. Luego los dos flujos se mezclaron en el intercambiador estadístico, luego se recuperó en una capacidad C3 donde el copolímero se desactivó por adición de una solución de metanol, luego se precipitó en una capacidad C4 que contenía 7 volúmenes de metanol por volumen de mezcla de reacción.

Después de separación luego secado, las características del copolímero de bloques fueron las siguientes:

Mn= 56.8 kg/mol

Mw/Mn = 1.10

15 Relación másica PS/PMMA = 68.0/32.0

Las medidas se efectuaron mediante SEC con ayuda de patrones de poliestireno, con una doble detección (refractometría y UV), la detección UV que permitía calcular la proporción de PS. En el caso de no utilizar copolímeros de bloques preparados como en el ejemplo presente, la invención podrá realizarse igualmente con ayuda de otros copolímeros de bloques de otra procedencia, con la condición de que presenten características idénticas de masas moleculares, polimolecularidad y relación en masa PS/PMMA.

En el ejemplo a continuación, los copolímeros estadísticos y el copolímero de bloques utilizados son a base de poliestireno y de polimetacrilato de metilo (abreviados PS-estad-PMMA y PS-b-PMMA respectivamente).

Primero se recortaron superficies de silicio, orientadas siguiendo la dirección cristalográfica [1,0,0], en trozos de 3 x 3 cm. Se depositó una solución de copolímero estadístico, o mezcla de copolímeros, en acetato de éter monometílico de propilenglicol (PGMEA) al 2% en masa sobre la superficie mediante cualquier técnica conocida por el experto en la técnica (recubrimiento por giro, doctor-blade, deposición gota a gota...), luego se evaporó de manera a dejar una película seca de copolímero sobre el sustrato. Se juntaron las diferentes soluciones de copolímero estadístico o de mezcla de copolímeros que fueron comparados en este ejemplo, en la tabla I a continuación. Luego el sustrato se recoció a 230°C durante 10 minutos con el fin de injertar las cadenas de copolímero sobre la superficie, luego el sustrato se enjuagó con PGMEA puro para eliminar las cadenas de polímero no injertados excedentarios. La solución de copolímero de bloques, disuelto entre 1 a 1.5% en masa en PGMEA, se depositó entonces sobre la superficie recientemente funcionalizada luego se evaporó de manera a obtener una película seca de copolímero de bloques de espesor deseado. El sustrato se recoció entonces a 230°C durante 5 minutos de manera a promover la auto-organización del copolímero de bloques sobre la superficie. Las superficies así organizadas se sumergieron seguidamente en ácido acético durante algunos minutos luego se enjuagaron con agua desionizada de manera a aumentar el contraste entre los dos bloques del copolímero de bloques durante la detección por imagen mediante microscopio electrónico de barrido.

La figura 2 representa fotos, tomadas al microscopio electrónico de barrido (MEB), de varias muestras de una película de copolímero de bloques auto-ensamblado, de espesores comprendidos entre 35 y 50 nm, estando depositada la película de copolímero de bloques sobre las superficies de silicio funcionalizadas con las diferentes soluciones de copolímeros o mezclas de copolímeros de la tabla I a continuación.

Tabla 1

Polímero	Síntesis	Caracterizaciones del producto final		
	% en masa de iniciador con respecto a los monómeros	% estireno	& metacrilato de metilo	Mn (kg/mol)
PS-estad-PMMA1	3.37	58	42	14.0
PS-estad-PMMA2	3.36	69	31	13.7
PS-estad-PMMA3	3.35	85	15	13.7
Mezcla (PS-estad-PMMA1 + PS-estad-PMMA3)	/	70	30	/

La figura 2 muestra el ensamblaje de un copolímero de bloques cilíndrico PS-*b*-PMMA (cilindros de PMMA en una matriz de PS) para diferentes espesores de película, de periodo del orden de 32 nm, obtenido sobre superficies funcionalizadas con tres copolímeros estadísticos puros de composiciones diferentes (PS-*estad*-PMMA1, PS-*estad*-PMMA2, y PS-*estad*-PMMA3), e igualmente con superficies funcionalizadas con una mezcla de copolímeros estadísticos PS-*estad*-PMMA1 y PS-*estad*-PMMA3, cuya composición final corresponde a la del copolímero estadístico PS-*estad*-PMMA2. Las fotos MEB de las películas de espesor 35 nm muestran que la composición del copolímero estadístico injertado debe ser controlada con precisión si se desea orientar correctamente los cilindros del copolímero de bloques. Una orientación paralela o bien mixta paralela/perpendicular de los cilindros se observa finalmente cuando los copolímeros estadísticos PS-*estad*-PMMA1 y PS-*estad*-PMMA3 son utilizados respectivamente, mientras que se obtiene una orientación perpendicular cuando el copolímero PS-*estad*-PMMA2 se injerta sobre la superficie. Se constata así que se obtiene una orientación perpendicular, para el mismo espesor de película, cuando se utiliza una mezcla simple de copolímero estadístico PS-*estad*-PMMA1 y PS-*estad*-PMMA3 de composición final prevista para funcionalizar la superficie, demostrando así la eficacia de la presente invención. Además se demuestra que la mezcla PS-*estad*-PMMA1 y PS-*estad*-PMMA3 presenta las mismas propiedades que el copolímero PS-*estad*-PMMA2, ya que una orientación perpendicular de los cilindros del copolímero de bloques se obtiene para espesores de películas comparables y más importantes, tanto como cuando se emplea el copolímero estadístico puro PS-*estad*-PMMA2 como la mezcla de PS-*estad*-PMMA1 y PS-*estad*-PMMA3.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de nanoestructuración de un copolímero de bloques caracterizado por que comprende las etapas de un procedimiento de control de la energía superficial de un sustrato, que permite la obtención de una orientación particular de los nanodominios de la película de copolímero de bloques depositada posteriormente sobre dicha superficie, luego una etapa de depósito de una solución del copolímero de bloques sobre la superficie de dicho sustrato previamente tratada, y una etapa de recocido que permite una nanoestructuración de dicho copolímero de bloques por generación de motivos nanoestructurados y orientados según una dirección particular, estando caracterizado dicho procedimiento de control de la energía superficial de un sustrato por que comprende las etapas siguientes:
 - preparar una mezcla de copolímeros, comprendiendo cada copolímero al menos una función que permite su injerto o su reticulación sobre la superficie de dicho sustrato,
 - depositar dicha mezcla así preparada sobre la superficie de dicho sustrato,
 - proceder a un tratamiento que conlleva el injerto o la reticulación de cada uno de los copolímeros de la mezcla sobre la superficie del sustrato.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el tratamiento que conlleva el injerto o la reticulación se efectúa a una temperatura inferior a 280°C en un tiempo inferior o igual a 10 minutos.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que la etapa de injerto o de reticulación de cada uno de los copolímeros de la mezcla se realiza mediante uno al menos de los tratamientos siguientes: tratamiento térmico, tratamiento por óxido-reducción orgánica o inorgánica, tratamiento electroquímico, tratamiento fotoquímico, tratamiento por cizallamiento o tratamiento por radiaciones ionizantes.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el número n de copolímeros en la mezcla es tal que es $1 < n \leq 5$, y preferiblemente $2 \leq n \leq 3$.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los copolímeros constitutivos de la mezcla de los copolímeros estadísticos y/o en gradiente y/o de bloques y/o alternados.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que las proporciones d cada copolímero en la mezcla están comprendidas entre 0.5 y 99.5% en peso de la mezcla final
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que cada copolímero de la mezcla comprende un número x variable de comonómeros, tomando x los valores enteros preferiblemente $x \leq 7$, y de manera aún más preferida $2 \leq x \leq 5$.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las proporciones relativas, en unidades de monómeros, de cada comonómero constitutivo de cada copolímero de la mezcla están comprendidas entre 1 y 99% con respecto al(los) comonómero(s) con el(los) que copolimeriza.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la masa molecular en número de cada copolímero de la mezcla está comprendida preferiblemente entre 500 y 250000 g/mol, y de manera aún más preferida comprendida entre 1000 y 150000 g/mol.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el índice de polidispersidad de cada copolímero de la mezcla es preferiblemente inferior a 3 y, de manera aún más preferida, inferior a 2.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la mezcla comprende copolímeros de bloques, de los cuales al menos uno de los comonómeros de cada copolímero de bloques lleva las funciones químicas que permiten el injerto o la reticulación del copolímero sobre la superficie del sustrato.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la mezcla de copolímeros puede comprender además uno o varios homopolímeros que comprenden al menos una función que permite su injerto o su reticulación sobre la superficie de dicho sustrato.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sustrato se selecciona entre uno de los sustratos siguientes: un sustrato mineral, un sustrato metálico o un sustrato orgánico.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que el sustrato es mineral se selecciona entre los sustratos constituidos por silicio o germanio que presenta una capa de óxido nativo o térmico, o de óxidos de aluminio, de cobre, de níquel, de hierro o de tungsteno.

- 5
15. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que el sustrato es metálico, seleccionado entre los sustratos constituidos por oro o por nitruros metálicos.
 16. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que el sustrato es orgánico, seleccionado entre los sustratos constituidos por tetraceno, antraceno, politiofeno, PEDOT (poli(3,4-etilendioxitiofeno)), PSS (poli(estireno sulfonato) de sodio), PEDOT:PSS, fulereno, polifluoreno, polietilentereftalato, polímeros reticulados, grafenos, polímeros orgánicos antirreflejos.
 17. Utilización del procedimiento de nanoestructuración de un copolímero de bloques según una de las reivindicaciones 1 a 16 en aplicaciones de litografía.

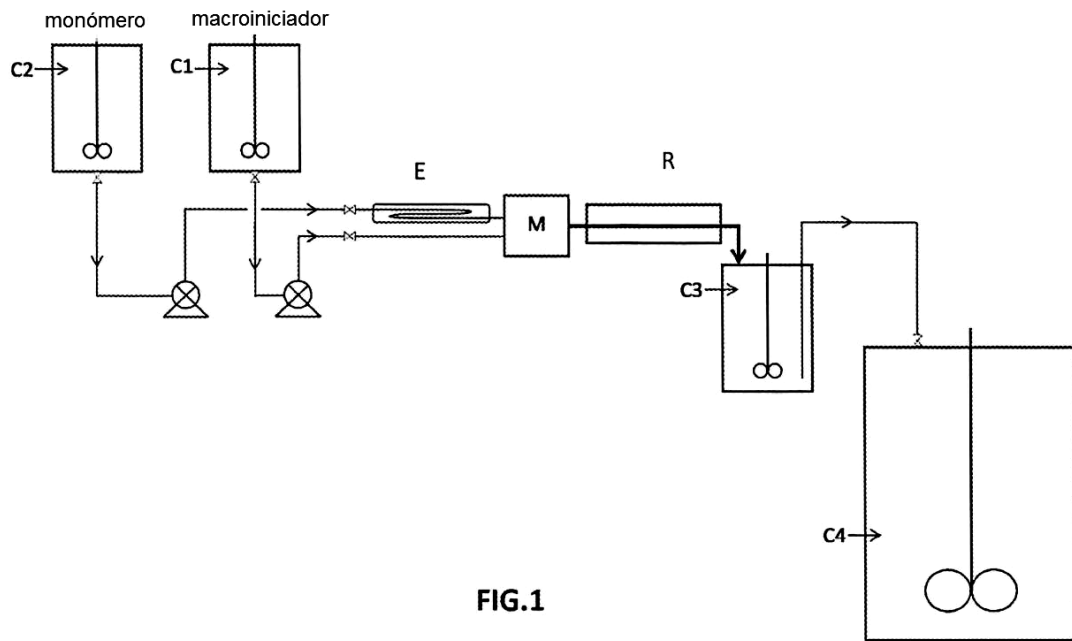


FIG.1

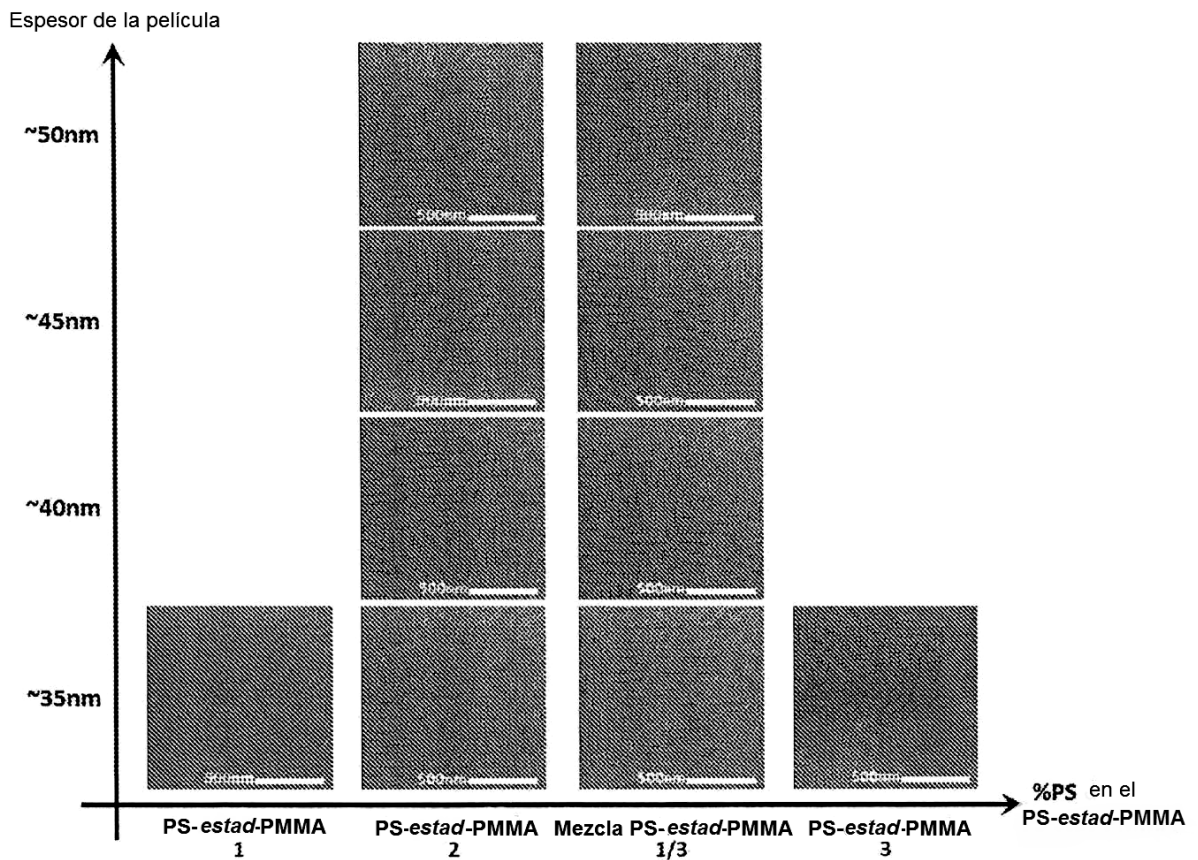


FIG.2