202035478

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本　(11)公開編號：TW 202035478 A

(43)公開日： 中華民國 109 (2020) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：108146050　(22)申請日： 中華民國 108 (2019) 年 12 月 16 日

(51)Int. Cl.：　*C08F214/22 (2006.01)*　*C08F214/18 (2006.01)*

C08L27/16 (2006.01)　*C08L27/12 (2006.01)*

C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2018/12/17　法國　1873062

(71)申請人：法商愛克瑪公司 (法國) ARKEMA FRANCE　(FR)

法國

法國波爾多大學 (法國) UNIVERSITE DE BORDEAUX　(FR)

法國

法國波爾多理工學院 (法國) INSTITUT POLYTECHNIQUE DE BORDEAUX　(FR)

法國

法國國家科學研究中心 (法國) CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE　(FR)

法國

(72)發明人：桑德斯　法比斯　多明古斯　朵絲 DOMINGUES DOS SANTOS, FABRICE (FR)；索列斯汀　泰巴特 SOULESTIN, THIBAUT (FR)；海地利歐農　喬治 HADZIIOANNOU, GEORGES (GR)；克勞特　艾瑞克 CLOUTET, ERIC (FR)；波尚　艾瑞克 BROCHON, ERIC (FR)；卡利特西斯　康絲坦提諾斯 KALLITSIS, KONSTANTINOS (GR)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無　申請專利範圍項數：23 項　圖式數：4　共 39 頁

(54)名稱

包含光活性基團的可交聯電活性氟聚合物

(57)摘要

本發明係關於一種共聚物，其包含衍生自式(I)之氟單體之單元：

(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

其中 X_1、X_2、X_3 及 X_4 中之每一者獨立地選自 H、F 及視情況經部分或完全氟化之包含 1 至 3 個碳原子的烷基，該等氟單體之該等 H 及/或 F 原子部分地經該共聚物中之式-Y-Ar-R 之光活性基團置換；Y 表示氧原子或 NH 基團或硫原子，Ar 表示芳基，較佳為苯基，且 R 為包含 1 至 30 個碳原子之單齒或二齒基團。該共聚物之該等式(I)之氟單體包含偏二氟乙烯及三氟乙烯。

本發明亦係關於一種用於製備此共聚物之方法、一種包含此共聚物之組合物以及一種獲自該共聚物之膜。

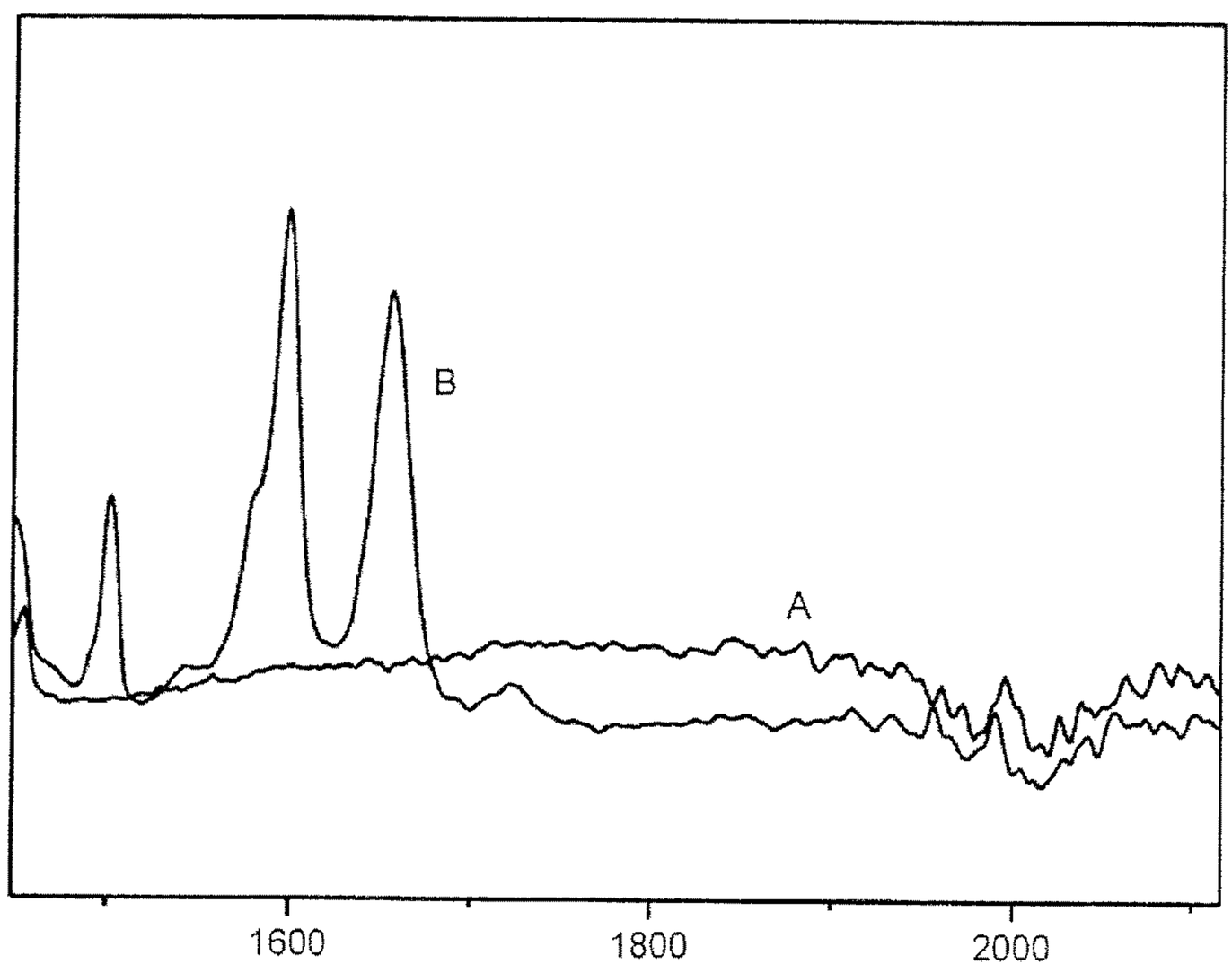
The invention relates to a copolymer comprising units derived from fluoro monomers of formula (I):

(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

in which each of the X_1, X_2, $X_3$and $X_4$is independently chosen from H, F and alkyl groups comprising from 1 to 3 carbon atoms which are optionally partially or totally fluorinated, the H and/or F atoms of the fluoro

monomers being partially replaced with photoactive groups of formula -Y-Ar-R in the copolymer; Y representing an oxygen atom or an NH group or a sulfur atom, Ar representing an aryl group, preferably a phenyl group, and R being a monodentate or bidentate group comprising from 1 to 30 carbon atoms. The fluoro monomers of formula (I) of the copolymer comprise vinylidene fluoride and trifluoroethylene. The present invention also relates to a process for preparing this copolymer, to a composition comprising this copolymer, and also to a film obtained from said copolymer.

指定代表圖：



【圖1】

202035478

【發明摘要】

【中文發明名稱】

包含光活性基團的可交聯電活性氟聚合物

【英文發明名稱】

CROSSLINKABLE ELECTROACTIVE FLUOROPOLYMERS COMPRISING PHOTOACTIVE GROUPS

【中文】

本發明係關於一種共聚物，其包含衍生自式(I)之氟單體之單元：

(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

其中X_1、X_2、X_3及X_4中之每一者獨立地選自H、F及視情況經部分或完全氟化之包含1至3個碳原子的烷基，該等氟單體之該等H及/或F原子部分地經該共聚物中之式-Y-Ar-R之光活性基團置換；Y表示氧原子或NH基團或硫原子，Ar表示芳基，較佳為苯基，且R為包含1至30個碳原子之單齒或二齒基團。該共聚物之該等式(I)之氟單體包含偏二氟乙烯及三氟乙烯。

本發明亦係關於一種用於製備此共聚物之方法、一種包含此共聚物之組合物以及一種獲自該共聚物之膜。

【英文】

The invention relates to a copolymer comprising units derived from fluoro monomers of formula (I):

(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

in which each of the X_1, X_2, X_3 and X_4 is independently chosen from H, F and alkyl groups comprising from 1 to 3 carbon atoms which

are optionally partially or totally fluorinated, the H and/or F atoms of the fluoro monomers being partially replaced with photoactive groups of formula -Y-Ar-R in the copolymer; Y representing an oxygen atom or an NH group or a sulfur atom, Ar representing an aryl group, preferably a phenyl group, and R being a monodentate or bidentate group comprising from 1 to 30 carbon atoms. The fluoro monomers of formula (I) of the copolymer comprise vinylidene fluoride and trifluoroethylene.

The present invention also relates to a process for preparing this copolymer, to a composition comprising this copolymer, and also to a film obtained from said copolymer.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

包含光活性基團的可交聯電活性氟聚合物

【英文發明名稱】

CROSSLINKABLE ELECTROACTIVE FLUOROPOLYMERS COMPRISING PHOTOACTIVE GROUPS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於包含光活性基團之可交聯電活性氟聚合物、製備其之方法以及由其製造之膜。

【先前技術】

【0002】 電活性氟聚合物或EAFP主要為聚偏二氟乙烯(PVDF)之衍生物。在此方面，參見由Soulestin等人在*Prog. Polym. Sci.* 2017中之文章 *Vinylidene fluoride- and trifluoroethylene-containing fluorinated electroactive copolymers. How does chemistry impact properties?* (DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2017.04.004)。此等聚合物具有特別受關注的介電質及電機械特性。由偏二氟乙烯(VDF)及三氟乙烯(TrFE)單體形成之氟化共聚物由於其壓電、熱電及鐵電特性而特別受關注。其尤其允許將機械或熱能轉化為電能，或反之亦然。

【0003】 電活性氟聚合物通常藉由使用油墨調配物沈積而形成膜。在製造電活性裝置期間，可能有必要根據預定義圖案使部分或所有的膜不可溶。原因在於通常有必要將其他層沈積於聚合物膜上，以便製造所需裝置。此其他層之沈積通常涉及溶劑之使用。若電活性氟聚合物未交聯，則其可在沈積其他層期間藉由此溶劑降解。

【0004】 已針對交聯氟聚合物提出若干種方法。在最常用的交聯方法中，可提及熱處理、用電子束照射、X射線照射及UV照射。

【0005】 Tan等人在*J. Mat. Chem. A* 2013 (第10353-10361頁)中之文章描述在過氧化物化合物之存在下藉由熱處理交聯P(VDF-TrFE)共聚物。

【0006】 Shin等人在Appl. Mater. Inter. 2011 (第582-589頁)中之文章描述在另一種交聯劑(亦即2,4,4-三甲基-1,6-己二胺)之存在下藉由熱處理交聯P(VDF-TrFE)共聚物。

【0007】 然而，藉由熱處理進行交聯具有因藉由加熱處理裝置而毀壞多層電子裝置之一或多個層的風險。此外，熱處理不允許產生帶有所定義圖案之膜，此係因為此交聯方法使得選擇性交聯係不可能的。

【0008】 Desheng等人在*Ferroelectrics* 2001 (第21-26頁)及Yang等人在*Polymer* 2013 (第1709-1728頁)中之文章描述使用電子射束照射來交聯氟聚合物。

【0009】 Mandal等人在*Appl. Surf. Sci.* 2012 (第209-213頁)中之文章描述使用X射線照射來交聯氟聚合物。

【0010】 此照射為高能的且因此可發生影響聚合物鏈之結構的化學副反應。

【0011】 US 2007/0166838描述一種用於在雙疊氮化物光引發劑之存在下藉由UV照射交聯氟聚合物的方法。

【0012】 類似技術描述於van Breemen等人在*Appl. Phys. Lett.* 2011 (No. 183302)及Chen等人在*Macromol. Rapid. Comm.* 2011 (第94-99頁)中之文章中。

【0013】 WO 2015/200872描述一種交聯組合物，其包含基於偏二氟乙烯之聚合物、非親核感光性鹼及交聯劑。

【0014】 Hou等人在*Polym. J.* 2008 (第228-232頁)中之文章描述在4-甲氧基二苯基酮甲基丙烯酸酯作為光引發劑以及用於活化光引發劑之助劑的存在下藉由UV照射交聯丙烯酸酯聚合物。

【0015】 在所有此等文獻中，交聯需要存在除聚合物以外的交聯劑。添加此試劑使得製備聚合物膜更加複雜且可引起電活性特性之降低。減少在用於製備聚合物膜之調配物中使用的組分之數目通常為合乎需要的。

【0016】 Kim等人在*Science* 2012 (第1201-1205頁)中之文章描述藉由UV照射交聯包含二苯甲酮分子之非氟聚合物。

【0017】 WO 2013/087500描述一種氟聚合物，其藉由聚合VDF、TrFE及含有疊氮基之第三單體來製造。此氟聚合物可隨後交聯，較佳在交聯劑之存在下交聯。

【0018】 WO 2013/087501係關於一種組合物，其包含含有衍生自VDF及TrFE之單元之氟聚合物及包含疊氮基之交聯劑。

【0019】 WO 2015/128337描述一種氟聚合物，其藉由聚合VDF、TrFE及第三(甲基)丙烯酸單體來製造。此氟聚合物可隨後交聯，較佳在交聯劑之存在下交聯。

【0020】 WO 2010/021962描述包含疊氮基之氟聚合物，其可藉由使氟聚合物與疊氮化物化合物反應或藉由在疊氮化物化合物之存在下聚合單體來獲得。文獻中給出之氟聚合物實例為基於VDF及HFP (六氟丙烯)之共聚物或與疊氮化鈉反應的碘封端之聚合物(PVDF-I及1-碘全氟辛烷)。

【0021】 因此，存在提供具有上文提及之有用特性(尤其壓電、熱電及鐵電)的電活性氟聚合物的實際需求，該等氟聚合物可隨後高效地交聯，同時在交聯之後基本上保留此等有用特性。

【發明內容】

【0022】 本發明首先係關於一種共聚物，其包含衍生自式(I)之氟單體之單元：

(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

其中X_1、X_2、X_3及X_4中之每一者獨立地選自H、F及視情況經部分或完全氟化之包含1至3個碳原子的烷基，氟單體之H及/或F原子部分地經該共聚物中之式-Y-Ar-R之光活性基團置換；Y表示O原子或S原子或NH基團，Ar表示芳基，較佳為苯基，且R為包含1至30個碳原子之單齒或二齒基團。

【0023】 在某些實施例中，式(I)之氟單體包含偏二氟乙烯及/或三氟乙烯，且較佳由偏二氟乙烯及三氟乙烯組成。

【0024】 在某些實施例中，共聚物包含衍生自偏二氟乙烯單體之單元及衍生自三氟乙烯單體之單元兩者，衍生自三氟乙烯單體之單元相對於衍生自偏二氟乙烯及三氟乙烯單體之單元之總和的比例較佳為15至55 mol%。

【0025】 在某些實施例中，基團Ar在相對於Y之鄰位中及/或在相對於Y之間位中及/或在相對於Y之對位中經基團R取代。

【0026】 在某些實施例中，基團R包含羰基官能基且較佳選自乙醯基、經取代或未經取代之苯甲醯基、經取代或未經取代之苯乙醯基、酞醯基及氧化膦醯基；該膦經一或多個選自甲基、乙基及苯基之基團取代。

【0027】 在某些實施例中，基團Ar為在間位取代之苯基且基團R為未經取代之苯甲醯基，或基團Ar為在對位取代之苯基且基團R為未經取代之苯甲醯基，或基團Ar為在對位取代之苯基且基團R為在對位經羥基取代之苯甲醯基，或基團Ar為在間位取代之苯基且基團R為乙醯基，或基團Ar為在對位取代之苯基且基團R為乙醯基，或基團Ar為在鄰位取代之苯基且基團R為羰基之α位經羥基取代之苯乙醯基，或基團Ar為在間位取代之苯基且基團R為羰基之α位經羥基取代之苯乙醯基，或基團Ar為在鄰位取代之苯基且基團R為氧化膦醯基，或基團Ar為在間位取代之苯基且基團R為氧化膦醯基，或基團Ar為在對位取代之苯基且基團R為氧化膦醯基，或基團Ar為在鄰位及間位取代之苯基且基團R為酞醯基。

【0028】 在某些實施例中，共聚物中式(I)之氟單體之H及F原子經式-Y-Ar-R之光活性基團置換之莫耳比例為0.1%至20%，較佳為1%至10%且更佳為2%至8%。

【0029】 本發明亦係關於一種用於製備如上文所描述之共聚物之方法，其包含：

- 提供包含衍生自式(I)：$CX_1X_2=CX_3X_4$之氟單體之單元的起始共聚物，其中X_1、X_2、X_3及X_4中之每一者獨立地選自H、F及視情況經部分或完全氟化之包含1至3個碳原子的烷基；

- 將起始共聚物與光活性分子接觸置放，該光活性分子具有式HY-Ar-R，其中Y表示O原子或S原子或NH基團，Ar表示芳基，較佳為苯基，且R為包含1至30個碳原子之單齒或二齒基團。

【0030】 在某些實施例中，接觸置放在較佳選自以下之溶劑中進行：二甲亞碸；二甲基甲醯胺；二甲基乙醯胺；酮，尤其丙酮、甲基乙基

酮、甲基異丁基酮及環戊酮；呋喃，尤其四氫呋喃；酯，尤其乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯及丙二醇甲醚乙酸酯；碳酸酯，尤其碳酸二甲酯；及磷酸酯，尤其磷酸三乙酯。

【0031】 在某些實施例中，方法亦包含在將起始共聚物與光活性分子接觸置放之前使該光活性分子與鹼反應之步驟，該鹼較佳為碳酸鉀。

【0032】 在某些實施例中，將起始共聚物與光活性分子接觸置放係在20℃至120℃且較佳30℃至90℃之溫度下進行。

【0033】 本發明亦係關於一種組合物，其包含如上文所描述之共聚物，其中該組合物為該共聚物於液體媒劑中之溶液或分散液。

【0034】 在某些實施例中，組合物亦包含第二共聚物，該第二共聚物包含衍生自式(I)之氟單體之單元：

(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

其中X_1、X_2、X_3及X_4中之每一者獨立地選自H、F及視情況經部分或完全氟化之包含1至3個碳原子的烷基。

【0035】 在某些實施例中，第二共聚物之式(I)之氟單體包含偏二氟乙烯及/或三氟乙烯，且較佳由偏二氟乙烯及三氟乙烯組成。

【0036】 在某些實施例中，第二共聚物包含衍生自偏二氟乙烯單體之單元及衍生自三氟乙烯單體之單元兩者，衍生自三氟乙烯單體之單元相對於衍生自偏二氟乙烯及三氟乙烯單體之單元之總和的比例較佳為15至55 mol%。

【0037】 在某些實施例中，組合物包含5重量%至95重量%的如上文所描述之共聚物及5重量%至95重量%的第二共聚物；30重量%至70重量%的如上文所描述之共聚物及30重量%至70重量%的第二共聚物；含量係相

對於如上文所描述之共聚物及第二共聚物之總和表述。

【0038】 在某些實施例中，組合物亦包含至少一種在反應性雙鍵方面為雙官能或多官能的(甲基)丙烯酸單體。

【0039】 在某些實施例中，在反應性雙鍵方面為雙官能或多官能的該(甲基)丙烯酸單體為含有至少兩個(甲基)丙烯酸類型之反應性雙鍵的單體或寡聚物或選自二醇、三醇或多元醇、聚酯、醚、聚醚、聚胺基甲酸酯、環氧化物、氰尿酸酯或異氰尿酸酯的雙官能或多官能(甲基)丙烯酸單體或寡聚物。

【0040】 在某些實施例中，該(甲基)丙烯酸單體選自以下化合物之清單：十二烷二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸十二烷酯、環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、直鏈烷烴二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(三羥甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、十二烷二(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五/六

(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二(三羥甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三(甲基)丙烯酸甘油酯、參(2-羥乙基)異氰尿酸酯三(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、環氧基(甲基)丙烯酸酯及其組合。

【0041】 本發明亦係關於一種用於製造膜之方法，其包含：

- 將如上文所描述之共聚物或如上文所描述之組合物沈積於基板上；

- 交聯該共聚物或該組合物。

【0042】 在某些實施例中，交聯根據預定義圖案進行，方法隨後包含藉由將共聚物或組合物與溶劑接觸置放來移除未交聯的共聚物或組合物之部分。

【0043】 本發明亦係關於一種經由上述方法獲得之膜。

【0044】 本發明亦係關於一種電子裝置，其包含如上文所描述之膜，該電子裝置較佳選自場效應電晶體、記憶體裝置、電容器、感測器、致動器、機電微系統及觸覺裝置。

【0045】 本發明使得有可能克服先前技術之缺點。更特定言之，提供具有上文提及之有用特性(壓電、熱電及鐵電)的電活性氟聚合物，該電活性氟聚合物可隨後高效地交聯，同時在交聯之後基本上保留此等有用特性。在交聯之後，本發明使得有可能獲得具有預定義圖案之不可溶聚合物膜。此等預定義圖案可例如藉助於允許交聯聚合物膜之部分的UV照射，隨後進行顯影步驟以便移除非交聯部分來獲得。

【0046】 此外，本發明使得有可能在不依靠過量能量照射之情況下

實現交聯，因此避免多層電氣裝置中之其他層之劣化且不必添加任何交聯劑。

【0047】 然而，在本發明之某些變化形式中，鑒於存在於共聚物中之光活性基團可使得有可能引發自由基聚合反應，交聯助劑之存在可為有利的。

【0048】 發明係基於使用包含衍生自式(I)之氟單體之單元的共聚物。共聚物之H及/或F原子中之一些經式-Y-Ar-R之光活性基團置換，此允許交聯。此置換可僅藉由使共聚物與含有光活性基團之光活性分子反應來進行。保留H及/或F原子之剩餘部分。

【0049】 本發明之一個優點在於其使得有可能自一系列現有聚合物(已完全掌握其之合成)獲得可交聯聚合物，且因此不需要研發新的聚合方法。

【0050】 特定而言，可設想兩個實施例以用於實施本發明：

- 有可能使用單一氟聚合物，以用光活性分子處理該聚合物以便用光活性基團部分地置換氟聚合物之H及/或F原子，且隨後交聯此氟聚合物；

- 有可能使用氟聚合物之摻合物，該等氟聚合物中僅一者具有經光活性基團置換之H及/或F原子，且隨後交聯氟聚合物之此摻合物。

【圖式簡單說明】

【0051】

[圖1]為展示根據實例1之聚合物在用式-O-Ar-R之光活性基團改質之前(A)及之後(B)的紅外吸收光譜的圖式。以cm^{-1}計之波數在x軸上給出。

[圖2]為展示根據實例1之聚合物在用式-O-Ar-R之光活性基團改質之

前(A)及之後(B)的^{1}H NMR光譜的圖式。以ppm計之化學位移在x軸上給出。

[圖3]為根據實例2之交聯改質聚合物層之光學顯微鏡相片。

[圖4]表示在20℃、0.1 Hz及2000 V下量測的根據實例2之交聯改質聚合物層之鐵電遲滯。y軸對應於以$\mu C.cm^{-2}$計之位移，且x軸對應於以V計之電壓。

【實施方式】

【0052】 現在在以下之描述中更詳細且以非限制性方式描述本發明。

【0053】 本發明係基於使用氟聚合物，下文中稱為FP聚合物。此等FP聚合物可用作經改質以供用式-Y-Ar-R之光活性基團接枝的起始聚合物；因此改質之氟聚合物在下文中稱為MFP聚合物。

【0054】

FP聚合物

根據本發明，FP聚合物包含衍生自式(I)之氟單體之單元：

(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

其中X_1、X_2、X_3及X_4中之每一者獨立地選自H、F以及視情況經部分或完全氟化之包含1至3個碳原子的烷基。

【0055】 式(I)之氟單體包括至少一個氟原子。

【0056】 式(I)之氟單體較佳包括不超過5個碳原子，更佳不超過4個碳原子，更佳不超過3個碳原子且更佳其包括2個碳原子。

【0057】 在某些實施例中，各基團X_1、X_2、X_3及X_4獨立地表示H或F原子或視情況包括一或多個選自H及F之取代基的甲基。

【0058】 在某些實施例中，各基團X_1、X_2、X_3及X_4獨立地表示H或F原子。

【0059】 尤佳地，式(I)之氟單體選自氟乙烯(VF)、偏二氟乙烯(VDF)、三氟乙烯(TrFE)、四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)，三氟丙烯且尤其3,3,3-三氟丙烯，四氟丙烯且尤其2,3,3,3-四氟丙烯或1,3,3,3-四氟丙烯，六氟異丁烯，全氟丁基乙烯，五氟丙烯且尤其1,1,3,3,3-五氟丙烯或1,2,3,3,3-五氟丙烯。

【0060】 式(I)之最佳氟單體為偏二氟乙烯(VDF)及三氟乙烯(TrFE)。

【0061】 在某些變化形式中，FP聚合物為P(VDF)聚合物。

【0062】 在某些變化形式中，FP聚合物為P(TrFE)聚合物。

【0063】 在其他變化形式中，衍生自兩種或更多種不同式(I)之氟單體之單元可存在於FP聚合物中。

【0064】 FP聚合物較佳包含同時衍生自VDF及TrFE之單元。

【0065】 在某些較佳的變化形式中，FP聚合物為P(VDF-TrFE)共聚物。

【0066】 相對於衍生自VDF及TrFE之單元之總和，衍生自TrFE之單元之比例較佳為5至95 mol%，且尤其：5至10 mol%；或10至15 mol%；或15至20 mol%；或20至25 mol%；或25至30 mol%；或30至35 mol%；或35至40 mol%；或40至45 mol%；或45至50 mol%；或50至55 mol%；或55至60 mol%；或60至65 mol%；或65至70 mol%；或70至75 mol%；或75至80 mol%；或80至85 mol%；或85至90 mol%；或90至95 mol%。15至55 mol%之範圍為尤佳的。

【0067】 在某些變化形式中，FP聚合物由衍生自式(I)之氟單體之單元組成。

【0068】 FP聚合物中單元之莫耳組成可藉由諸如紅外光譜法或拉曼光譜法(Raman spectroscopy)來測定。碳或氟元素之元素分析之習知方法(諸如X射線螢光光譜法)使得有可能明確地計算聚合物之質量組成，從而自其推斷莫耳組成。

【0069】 亦可使用多核(尤其質子(^{1}H)及氟(^{19}F)) NMR技術，藉由分析聚合物於適合氘化溶劑中之溶液。在配備有多核探針之FT-NMR光譜儀上記錄NMR光譜。接著在根據一個或其他核產生之光譜中鑑別由各種單體產生之特定信號。因此，舉例而言，在質子NMR中，衍生自TrFE之單元產生CFH基團之特定信號特徵(在約5 ppm處)。對於VDF之CH_2基團亦如此(居中在3 ppm處之未解析寬峰)。兩種信號之相對積分得到兩種單體之相對豐度，亦即VDF/TrFE莫耳比。

【0070】 類似地，TrFE之-CFH-基團例如在氟NMR產生特徵及良好分離之信號。在質子NMR及氟NMR中獲得的各種信號之相對積分之組合得到方程組，其答案提供衍生自各種單體之單元之莫耳濃度。

【0071】 熟習此項技術者因此獲得允許其在無不明確性且在必要精確度之情況下確定FP聚合物之組成的一系列方法或方法組合。

【0072】 FP聚合物較佳為無規及線性的。

【0073】 其有利地為熱塑性的且不為彈性或不為非常彈性的(相較於氟彈性體)。

【0074】 FP聚合物可為均質或異質的。均質聚合物具有均一鏈結構，衍生自各種單體之單元的統計分佈在各鏈之間極少變化。在異質聚合

物中，鏈具有衍生自多峰或擴散型之各種單體之單元之分佈。因此，異質聚合物包含在給定單元中較豐富的鏈及在此單元中較貧乏的鏈。異質聚合物之實例出現於WO 2007/080338中。

【0075】 FP聚合物為電活性聚合物。

【0076】 特定而言，較佳地，其具有0℃至150℃，較佳10℃至140℃之介電電容率最大值。在鐵電聚合物之情況下，此最大值稱為「居里溫度(Curie temperature)」且對應於自鐵電相至順電相之轉變。此溫度最大值或轉變溫度可藉由差示掃描熱量測定或藉由介電質光譜法來量測。

【0077】 聚合物較佳具有90℃至180℃，更特定言之100℃至170℃之熔點。熔點可藉由差示掃描熱量測定根據標準ASTM D3418來量測。

【0078】

FP聚合物之製造

FP聚合物可藉由諸如乳液聚合、懸浮液聚合及溶液聚合之任何已知方法來產生。

【0079】 聚合物之重量平均莫耳質量Mw較佳為至少100 000 $g.mol^{-1}$，較佳至少200 000 $g.mol^{-1}$且更佳至少300 000 $g.mol^{-1}$或至少400 000 $g.mol^{-1}$。可藉由修改某些方法參數(諸如反應器中之溫度)或藉由添加轉移劑來調整。

【0080】 分子量分佈可藉由尺寸排阻層析法(size exclusion chromatography；SEC)，以二甲基甲醯胺(DMF)作為溶離劑，使用一組孔隙度遞增之三個管柱來估計。固定相為苯乙烯-DVB凝膠。偵測方法係基於折射率之量測，且校準係利用聚苯乙烯標準物進行。將樣品在DMF中以0.5 g/l溶解且經由0.45 μm耐綸過濾器過濾。

【0081】

MFP聚合物

MFP聚合物可由FP聚合物藉由與式HY-Ar-R之光活性分子反應來製造，以便併入至式-Y-Ar-R之聚合物鏈光活性基團中，其中Y表示O原子或S原子或NH基團，Ar表示芳基，較佳為苯基，且R為包含1至30個碳原子之單齒或二齒基團。

【0082】 術語「*單齒基團*」意謂經由此基團R之僅一個原子鍵結至基團Ar的基團。

【0083】 術語「*二齒基團*」意謂經由此基團R之兩個不同原子鍵結至基團Ar，較佳在基團Ar之兩個不同位置上的基團。

【0084】 在某些實施例中，基團Ar可在相對於Y之鄰位中及/或在相對於Y之間位中及/或在相對於Y之對位中經基團R取代。

【0085】 基團R可尤其包含2至20個碳原子或3至15個碳原子或4至10個碳原子且更佳6至8個碳原子。

【0086】 基團R可包含烷基或芳基或芳基烷基或烷基芳基鏈，其可經取代或未經取代。其可包含一或多個選自以下之雜原子：O、N、S、P、F、Cl、Br、I。

【0087】 基團R可較佳包含羰基官能基且可較佳選自乙醯基、經取代或未經取代之苯甲醯基、經取代或未經取代之苯乙醯基、酞醯基及氧化膦醯基；膦視情況尤其經一或多個選自甲基、乙基及苯基之基團取代。

【0088】 在某些實施例中，基團Ar上之唯一取代基為基團R。在其他實施例中，其亦可包含一個(或多個)額外取代基，包含1至30個碳原子。額外取代基可包含一或多個選自以下之雜原子：O、N、S、P、F、

Cl、Br、I。另外，額外取代基可為例如脂族碳基鏈。替代地，額外取代基可為經取代或未經取代之芳基，較佳為苯基或芳族或非芳族雜環。

【0089】 在某些實施例中，基團Ar為在間位取代之苯基且基團R為未經取代之苯甲醯基，或基團Ar為在對位取代之苯基且基團R為未經取代之苯甲醯基，或基團Ar為在對位取代之苯基且基團R為在對位經羥基取代之苯甲醯基，或基團Ar為在間位取代之苯基且基團R為乙醯基，或基團Ar為在對位取代之苯基且基團R為乙醯基，或基團Ar為在鄰位取代之苯基且基團R為羰基之α位經羥基取代之苯乙醯基，或基團Ar為在間位取代之苯基且基團R為羰基之α位經羥基取代之苯乙醯基，或基團Ar為在鄰位取代之苯基且基團R為氧化膦醯基，或基團Ar為在間位取代之苯基且基團R為氧化膦醯基，或基團Ar為在對位取代之苯基且基團R為氧化膦醯基，或基團Ar為在鄰位及間位取代之苯基且基團R為酞醯基。

【0090】 較佳地，Y為氧原子。

【0091】 因此，光活性分子可選自例如3-羥基二苯甲酮、4-羥基二苯甲酮、1-羥基蒽醌、2-羥基蒽醌、3-羥基苯乙酮、4-羥基苯乙酮、4,4-二羥基二苯甲酮、2-羥基安息香、4-羥基安息香、乙基-(4-羥基-2,6-二甲基苯甲醯基)苯基亞膦酸鹽及(4-羥基-4,6-三甲基苯甲醯基)(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯膦氧化物。

【0092】 光活性分子亦可選自：2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮，苯基亦在相對於羰基之鄰位、間位或對位中經羥基取代；2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物，苯基亦在相對於羰基之間位中經羥基取代；2,4,6-三甲基苯甲醯基乙基苯基亞磷酸酯，苯基亦在相對於羰基之間位中經羥基取代；1-羥基環己基苯基酮，苯基亦在相對於羰基之鄰位、間位或對位中

經羥基取代；雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物，苯基亦在相對於羰基之間位或對位中經羥基取代；1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮，苯基亦在相對於羰基之鄰位或間位中經羥基取代；2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮，苯基亦在相對於羰基之鄰位、間位或對位中經羥基取代；2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙-1-酮，苯基亦在相對於羰基之鄰位或間位中經羥基取代；及2,4-二乙基噻噸酮，噻噸酮基團亦經羥基取代。

【0093】 替代地，Y可為NH基團。

【0094】 因此，光活性分子亦可選自：2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮，苯基亦在相對於羰基之鄰位、間位或對位中經胺基取代；2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯膦氧化物，苯基亦在相對於羰基之間位中經胺基取代；2,4,6-三甲基苯甲醯基乙基苯基亞磷酸酯，苯基亦在相對於羰基之間位中經胺基取代；1-羥基環己基苯基酮，苯基亦在相對於羰基之鄰位、間位或對位中經胺基取代；雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物，苯基亦在相對於羰基之間位或對位中經胺基取代；1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮，苯基亦在相對於羰基之鄰位或間位中經胺基取代；2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮，苯基亦在相對於羰基之鄰位、間位或對位中經胺基取代；2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙-1-酮，苯基亦在相對於羰基之鄰位或間位中經胺基取代；及2,4-二乙基噻噸酮，噻噸酮基團亦經胺基取代。

【0095】 替代地，Y可為硫原子。

【0096】 因此，光活性分子亦可選自：2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮，苯基亦在相對於羰基之鄰位、間位或對位中經硫醇基取代；2,4,6-三

甲基苯甲醯基二苯膦氧化物，苯基亦在相對於羰基之間位中經硫醇基取代；2,4,6-三甲基苯甲醯基乙基苯基亞磷酸酯，苯基亦在相對於羰基之間位中經硫醇基取代；1-羥基環己基苯基酮，苯基亦在相對於羰基之鄰位、間位或對位中經硫醇基取代；雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物，苯基亦在相對於羰基之間位或對位中經硫醇基取代；1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮，苯基亦在相對於羰基之鄰位或間位中經硫醇基取代；2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮，苯基亦在相對於羰基之鄰位、間位或對位中經硫醇基取代；2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙-1-酮，苯基亦在相對於羰基之鄰位或間位中經硫醇基取代；及2,4-二乙基噻噸酮，噻噸酮基團亦經硫醇基取代。

【0097】 FP聚合物可藉由在溶解FP聚合物之溶劑中將FP聚合物與光活性分子組合而轉化成MFP聚合物。

【0098】 所使用之溶劑可尤其為二甲基甲醯胺；二甲基乙醯胺；二甲亞碸；酮，尤其丙酮、甲基乙基酮(或丁-2-酮)、甲基異丁基酮及環戊酮；呋喃，尤其四氫呋喃；酯，尤其乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯及丙二醇甲醚乙酸酯；碳酸酯，尤其碳酸二甲酯；及磷酸酯，尤其磷酸三乙酯。亦可使用此等化合物之混合物。

【0099】 光活性分子可在與FP聚合物接觸置放之前在溶劑中與鹼反應，以便將光活性分子去質子化且形成式-Y-Ar-R之光活性陰離子，其中Y、Ar及R如上文所定義。

【0100】 用於將光活性分子去質子化之鹼可具有9至12.5且較佳10至12之pKa。

【0101】 用於將光活性分子去質子化之鹼較佳選自碳酸鉀、碳酸鈣

及碳酸鈉，且較佳為碳酸鉀。

【0102】 相對於光活性分子，鹼可以1至1.25當量、或1.25至1.5當量、或1.5至2.0當量、或2.0至3.0當量、或3.0至4.0當量、或4.0至5.0當量、或由5.0至6.0當量、或6.0至7.0當量、或7.0至8.0當量之莫耳量使用。

【0103】 光活性分子與鹼之反應可在溶劑進行，如上文所提及。

【0104】 用於光活性分子與鹼之反應的溶劑可與用於FP聚合物與光活性分子接觸置放的溶劑相同或不同。較佳地，用於光活性分子與鹼之反應的溶劑與用於FP聚合物與光活性分子接觸置放的溶劑相同。

【0105】 光活性分子與鹼之反應可在20℃至80℃，更佳30℃至70℃之溫度下進行。

【0106】 光活性分子與鹼之反應之持續時間可為例如5分鐘至5小時，較佳15分鐘至2小時，更佳30分鐘至1小時。

【0107】 在某些實施例中，使光活性分子與鹼反應之步驟可在移除過量鹼之步驟之後。

【0108】 引入至反應介質中之FP聚合物之濃度可為例如1至200 g/l，較佳5至100 g/l且更佳10至50 g/l。

【0109】 可根據用光活性基團置換H及/或F原子之期望程度來調整引入至反應混合物中之光活性分子之量。因此，此量可為(相對於存在於FP聚合物中之H及F原子，引入反應介質中之光活性基團) 0.1至0.2莫耳當量；或0.2至0.3莫耳當量；或0.3至0.4莫耳當量；或0.4至0.5莫耳當量；或0.5至0.6莫耳當量；或0.6至0.7莫耳當量；或0.7至0.8莫耳當量；或0.8至0.9莫耳當量；或0.9至1.0莫耳當量；或1.0至1.5莫耳當量；或1.5至2莫

耳當量；或2至5莫耳當量；或5至10莫耳當量；或10至50莫耳當量。

【0110】 FP聚合物與光活性分子之反應較佳地在攪拌下進行。

【0111】 FP聚合物與光活性分子之反應較佳地在20℃至120℃，更佳30℃至90℃且更特定言之40℃至70℃之溫度下進行。

【0112】 FP聚合物與光活性分子之反應之持續時間可為例如15分鐘至96小時，較佳為1小時至84小時，更佳為2小時至72小時。

【0113】 當已達至期望反應時間時，MFP聚合物可自非溶劑(例如去離子水)沈澱。其可隨後經過濾且經乾燥。

【0114】 MFP聚合物之組成可藉由元素分析且藉由NMR (如上文所描述)以及藉由紅外光譜法表徵。特定而言，在1500 cm^{-1}與1900 cm^{-1}之間觀測到芳族及羰基官能基之價數振動帶特徵。

【0115】 起始FP聚合物之H及/或F原子僅部分地經MFP聚合物中之光活性基團置換。

【0116】 為維持FP聚合物之有利特性(尤其壓電、熱電及鐵電特性)，較佳的係經光活性基團置換之H及/或F原子之莫耳比例為0.1%至20%，較佳為1%至10%且較佳為2%至8%。

【0117】 因此，經光活性基團置換之H及/或F原子之莫耳比例可為0.1至0.5 mol%；或0.5至1 mol%；或1至2 mol%；或2至4 mol%；或4至6 mol%；或6至8 mol%；或8至10 mol%；或10至15 mol%；或15至20 mol%。

【0118】 在MFP聚合物中，包括光活性基團之結構單元之比例可為例如0.1至0.5 mol%；或0.5至1 mol%；或1至2 mol%；或2至4 mol%；或4至6 mol%；或6至8 mol%；或8至10 mol%；或10至15 mol%；或15至

20 mol%。

【0119】

膜之製備

可藉由將以下沈積在基板上來製備根據本發明之氟聚合物膜：單獨一種或多種MFP聚合物；或至少一種FP聚合物及至少一種MFP聚合物。特定而言，FP聚合物可與獲自考慮中之FP聚合物之MFP聚合物組合。

【0120】 在至少一種FP聚合物與至少一種MFP聚合物組合之情況中，FP聚合物相對於全部FP及MFP聚合物之質量比例可尤其為5%至10%；或10%至20%；或20%至30%；或30%至40%；或40%至50%；或50%至60%；或60%至70%；或70%至80%；或80%至90%；或90%至95%。

【0121】 膜之製造可包含將MFP (或MFP及FP)聚合物沈積於基板上之步驟，隨後為交聯步驟。

【0122】 MFP (或MFP及FP)聚合物亦可與一或多種其他聚合物，尤其氟聚合物組合。

【0123】 基板可尤其為玻璃、矽、聚合物材料或金屬表面。

【0124】 為進行沈積，一個優選的方法包括將聚合物溶解或懸浮於液體媒劑中以形成油墨組合物，該油墨組合物隨後經沈積於基板上。

【0125】 液體媒劑較佳為溶劑。此溶劑較佳選自：二甲基甲醯胺；二甲基乙醯胺；二甲亞碸；酮，尤其丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮及環戊酮；呋喃，尤其四氫呋喃；酯，尤其乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯及丙二醇甲基乙酸乙酯；碳酸酯，尤其碳酸二甲酯；及磷酸酯，尤其磷酸三乙酯。亦可使用此等化合物之混合物。

【0126】液體媒劑中之聚合物之總質量濃度可尤其為0.1%至30%，較佳為0.5%至20%。

【0127】油墨可視情況包含一或多種添加劑，尤其選自表面張力調節劑、流變改質劑、抗老化性改質劑、黏著力改質劑、顏料或染料及填充劑(包括奈米填充劑)。優選的添加劑尤其為改變油墨之表面張力的共溶劑。特定而言，在溶液之情況下，化合物可為可與所使用之溶劑混溶的有機化合物。油墨組合物亦可含有一或多種用於合成聚合物之添加劑。

【0128】有利地，本發明不使用任何光引發添加劑。此原因在於由於在MFP聚合物上存在光活性基團，因此添加光引發添加劑為不必要的。

【0129】在某些實施例中，油墨包含至少一種交聯佐劑，較佳為交聯劑。

【0130】交聯劑之存在具有與聚合物形成共價鍵之優點，其結果為改良了聚合物對溶劑之抗性。

【0131】交聯劑可選自例如攜帶至少兩個反應性雙鍵之分子、寡聚物及聚合物，諸如異氰尿酸三烯丙酯(TAIC)、聚丁二烯；攜帶至少兩個反應性碳-碳或碳-氮參鍵之化合物，諸如三炔丙基胺；其衍生物及其混合物。

【0132】交聯劑亦可且較佳為在反應性雙鍵方面為雙官能或多官能的(甲基)丙烯酸單體。可交聯組合物可含有一或多種此類型之單體。

【0133】在反應性雙鍵方面為雙官能或多官能的該(甲基)丙烯酸單體可為雙官能或多官能(甲基)丙烯酸單體或寡聚物。關於在本發明中使用之單體，可提及含有至少兩個(甲基)丙烯酸類型之反應性雙鍵的單體及寡聚物。藉助於自由基聚合引發劑，此等反應性雙鍵將允許聚合且交聯[電

活性氟化共聚物-(甲基)丙烯酸交聯網路]結構內之(甲基)丙烯酸網路。因此，本發明中使用任何純(甲基)丙烯酸雙官能或多官能單體，諸如十二烷二甲基丙烯酸酯。

【0134】 然而通常，(甲基)丙烯酸單體或寡聚物具有衍生自除純烷烴化學物質以外之官能基的化學結構，諸如二醇、三醇或多元醇、聚酯、醚、聚醚、聚胺基甲酸酯、環氧化物、氨尿酸酯或異氰尿酸酯。假如在其化學結構中，結果為混合的(不僅僅為基於烴之性質：烷烴類型)，此等單體包括至少兩個在自由基聚合反應中具有反應性的(甲基)丙烯酸官能基，其開始用於本發明。因此可提及例如以下化合物：1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸十二烷酯、環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、直鏈烷烴二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(三羥甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、十二烷二(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五/六(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二(三羥甲

基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三(甲基)丙烯酸甘油酯、參(2-羥乙基)異氰尿酸酯三(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、環氧基(甲基)丙烯酸酯及其組合。

【0135】 較佳地，雙官能或多官能(甲基)丙烯酸單體或寡聚物可選自：三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(諸如由Sartomer公司在參考SR351下出售之產品)、乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(諸如由Sartomer公司在參考SR454下出售之產品)、聚丙烯酸酯改質的脂族胺基甲酸酯(諸如由Sartomer公司在參考CN927下出售之產品)。

【0136】 在其他(較佳)實施例中，沈積於基板上之油墨中不存在交聯佐劑，諸如交聯劑。

【0137】 沈積可尤其藉由以下進行：旋塗、噴塗、棒塗、浸塗、輥對輥印刷、絲網印刷、平版印刷或噴墨印刷。

【0138】 在沈積之後，蒸發掉液體媒劑。

【0139】 因此構成之氟聚合物層可尤其具有10 nm至1 mm，較佳100 nm至500 μm，更佳150 nm至250 μm且更佳50 nm至50 μm的厚度。

【0140】 交聯步驟可尤其藉由熱處理及/或藉由暴露於電磁輻射且較佳藉由UV照射來進行。較佳地，根據預定圖案，僅交聯聚合物膜之部分，有可能使用遮罩來保護並不意欲交聯的膜之部分。

【0141】 不希望受任何理論束縛，認為在交聯步驟期間，光活性基團趨向於經歷分解以形成基團。此等基團能夠與C-F或C-H基團反應及/或再組合在一起，從而引起聚合物之交聯。

【0142】 不希望受任何理論束縛，認為根據本發明之一個變化形

式，當存在交聯助劑時，光活性基團趨向於經歷分解以形成基團。此等基團能夠經由自由基聚合反應機制與交聯助劑反應，從而引起聚合物之交聯。

【0143】 熱處理可藉由例如在通風烘箱中或在加熱板上使膜經受例如40℃至200℃，較佳50℃至150℃，較佳60℃至140℃之溫度來進行。熱處理時間可尤其為1分鐘至4小時，較佳2分鐘至2小時且較佳5至20分鐘。

【0144】 術語「UV照射」指代藉由電磁輻射在200至650 nm且較佳220至500 nm之波長下進行照射。250至450 nm之波長為尤佳的。輻射可為單色或多色的。

【0145】 總UV照射劑量較佳小於或等於40 J/cm^2，更佳小於或等於20 J/cm^2，更佳小於或等於10 J/cm^2，更佳小於或等於5 J/cm^{2}且更佳小於或等於3 J/cm^2。低劑量對於避免膜表面之劣化為有利的。

【0146】 較佳地，基本上在不存在氧之情況下進行處理，同樣其目的在於防止膜之任何劣化。舉例而言，可在真空下或在惰性氛圍下或在不可透氧之物理屏障(例如，玻璃板或聚合物膜)下保護膜免受環境空氣影響下進行處理。

【0147】 根據本發明之一個變化形式，熱預處理及/或熱後處理可在UV照射之前及/或之後進行。

【0148】 熱預處理及熱後處理可尤其在20℃至250℃，較佳30℃至150℃，較佳40℃至110℃之溫度下且例如在大約100℃下進行小於30分鐘，較佳小於15分鐘且更佳小於10分鐘之時間。

【0149】 此等處理改良了交聯反應之效率(減少了膜厚度之損失、降低了所需UV劑量、增加了膜之粗糙度)。

【0150】 當尚未對全部膜進行交聯時，可隨後進行顯影步驟，以便移除尚未交聯之膜之部分且揭露膜所需的幾何圖案。可藉由將膜與溶劑接觸置放，較佳藉由浸沒於溶劑浴液中來進行顯影。溶劑可較佳選自：二甲基甲醯胺；二甲基乙醯胺；二甲亞碸；酮，尤其丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮及環戊酮；呋喃，尤其四氫呋喃；酯，尤其乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯及丙二醇甲基乙酸乙酯；碳酸酯，尤其碳酸二甲酯；及磷酸酯，尤其磷酸三乙酯。亦可使用此等化合物之混合物。

【0151】 添加至此溶劑中的可為一定量的可與溶劑混溶的非溶劑液體，較佳相對於溶劑及非溶劑之總和為50質量%至80質量%。非溶劑液體可尤其為除以下溶劑之外的任何溶劑：二甲基甲醯胺；二甲基乙醯胺；二甲亞碸；酮；呋喃；酯；碳酸酯；磷酸酯。特定而言，其可為質子溶劑，亦即包含至少一個鍵結至O原子或N原子之H原子的溶劑。可較佳使用醇(諸如乙醇或異丙醇)或去礦物質水。亦可使用非溶劑之混合物。相對於僅在沖洗期間使用非溶劑的假設情況，與溶劑組合的非溶劑之存在可使得能夠進一步改良所獲得圖案之清晰度。

【0152】 顯影可較佳在10℃至100℃，較佳15℃至80℃且更佳20℃至60℃之溫度下進行。顯影時間較佳小於15分鐘，更佳小於10分鐘。

【0153】 在顯影之後，可用液體沖洗膜，該液體為氟聚合物之非溶劑、可與溶劑或溶劑/非溶劑混合物混溶。特定而言，其可為質子溶劑，亦即包含至少一個鍵結至O原子或N原子之H原子的溶劑。可較佳使用醇(諸如乙醇或異丙醇)或去礦物質水。亦可使用非溶劑之混合物。此沖洗步驟改良了膜圖案之清晰度及其表面之粗糙度。

【0154】 沖洗可尤其藉由將非溶劑噴塗於交聯膜上來進行。沖洗亦

可藉由浸沒於非溶劑之浴液中來進行。較佳地，在沖洗期間的溫度可為5℃至80℃，更佳10℃至70℃且特定言之15℃至35℃之環境溫度。沖洗步驟之時間較佳小於10分鐘，更佳小於5分鐘且特定言之小於1分鐘。

【0155】 在視情況選用之沖洗之後，膜可在空氣中經乾燥且可視情況藉由將其暴露於例如30℃至150℃且較佳50℃至140℃之溫度範圍來進行交聯後熱處理。

【0156】 根據本發明之膜較佳藉由1 KHz及25℃下大於或等於8且較佳大於或等於10之介電常數(或相對電容率)表徵。

【0157】 可使用阻抗計來量測介電常數，該阻抗計能夠在知曉幾何尺寸(厚度及對置表面)之情況下量測材料之電容。將該材料置放於兩個導電電極之間。

【0158】 根據本發明之膜可藉由大於15 pC/N且較佳大於20 pC/N之壓電係數d_{33}表徵。

【0159】 可使用PM300壓強計進行壓電係數之量測。

【0160】 在某些實施例中，根據本發明之膜係藉由40至60 MV/m之矯頑磁場表徵。

【0161】 根據本發明之膜亦可藉由大於30 mC/m²，較佳大於50 mC/m²且較佳大於65 mC/m²之剩餘極化表徵；在150 MV/m之電場下且在25℃下量測。

【0162】 矯頑磁場及剩餘極化量測值可藉由量測材料之極化曲線來獲得。將該膜置放於兩個導電電極之間且接著施加正弦電場。穿過該膜之電流之量測獲得極化曲線。

【0163】

電子裝置之製造

根據本發明之膜可用作電子裝置中之層。

【0164】 因此，可以本身已知之方式將一或多個額外層沈積於配備有本發明之膜，例如一或多個聚合物層、半導電材料層或金屬層的基板上。

【0165】 術語「電子裝置」意謂單一電子組件或電子組件之集合，其能夠在電子電路中執行一或多個功能。

【0166】 根據某些變化形式，電子裝置更特定言之為光電裝置，亦即能夠發射、偵測或控制電磁輻射之裝置。

【0167】 電子裝置或(適當時)本發明相關之光電裝置之實例為電晶體(尤其場效應電晶體)、芯片、電池組、光電池、發光二極體(LED)、有機發光二極體(OLED)、感測器、致動器、變壓器、觸覺裝置、機電微系統、電熱裝置及偵測器。

【0168】 根據較佳的變化形式，根據本發明之膜可在感測器，尤其壓電式感測器中用作包括於兩個金屬或聚合物電極之間的作用層。

【0169】 電子及光電裝置用於且整合至設備或子組合件之多個電子裝置、物件中，且用於多個目標及應用中，諸如電視、行動電話、剛性或可撓性螢幕、薄膜光電模組、光源、能量轉換器及感測器等。

【0170】 以下實例說明本發明而非限制本發明。

【0171】

實例1

將0.6 g之莫耳組成75/25之P(VDF-TrFE)共聚物置放於第一施蘭克管(Schlenk tube)中，隨後置放10 mL丙酮。攪拌混合物直至聚合物溶解。

在第二施蘭克管中在惰性氛圍下將4-羥基二苯甲酮(0.79 g，4.0 mmol)、碳酸鉀(0.83 g，6.0 mmol)及15 mL丙酮在50℃下攪拌1小時。在將第二溶液冷卻至室溫之後，將第二施蘭克管中之內含物經由1 μm PTFE過濾器過濾且轉移至第一施蘭克管中，且將第一施蘭克管在50℃下加熱3天。接著使溶液冷卻且自用幾滴鹽酸酸化之水沈澱兩次。接著將羊毛狀白色固體用乙醇洗滌兩次且用氯仿洗滌兩次。將經改質聚合物在真空烘箱中在60℃下乾燥隔夜。

【0172】 最終產物藉由FTIR、SEC及液體^{1}H NMR表徵。最終聚合物含有4.4 mol%之二苯甲酮基團。

【0173】 在改質之前(A)及之後(B)量測聚合物之紅外光譜。

【0174】 結果可見於**圖1**之圖式中。在將聚合物改質之後，觀測到1500 cm^{-1}與1900 cm^{-1}之間的二苯甲酮之特徵帶之出現。

【0175】 亦在改質之前(A)及之後(B)量測聚合物之液體^{1}H NMR光譜。

【0176】 結果可見於**圖2**之圖式中。在將聚合物改質之後，觀測到在將聚合物改質之後對應於芳族核之質子的8 ppm與10 ppm之間的特徵信號之出現。

【0177】

實例2

在室溫下且在磁攪拌24小時之情況下將根據實例1之經改質共聚物溶解於環戊酮中達至4質量%之含量。

【0178】 藉由以1000 rpm旋塗於矽晶圓上來製備經改質共聚物之膜。將沈積物在125℃下乾燥5分鐘且接著選擇性地經由遮罩用汞燈以6

$J.cm^{-2}$之劑量在氮氣流下進行照射。接著在110℃下進行退火持續5分鐘。

【0179】 接著使產物在丙酮浴液中顯影1分鐘且接著用異丙醇沖洗。交聯照射之區域為不可溶的。未照射之區域為可溶的且自基板移除。

【0180】 圖3為交聯改質聚合物層之光學顯微鏡相片 。較亮區域為照射及交聯之區域，且較暗區域對應於基板。實際上製得對應於遮罩之圖案。

【0181】 圖4表示在20℃ 、0.1 Hz及2000 V下量測的交聯改質聚合物層之鐵電遲滯。觀測到交聯改質聚合物層具有大於4 $\mu C.cm^{-2}$之剩餘極化。因此，由其推斷交聯改質聚合物保留良好的電活性特性。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種共聚物，其包含衍生自式(I)之氟單體之單元：

(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

其中X_1、X_2、X_3及X_4中之每一者獨立地選自H、F及視情況經部分或完全氟化之包含1至3個碳原子的烷基，該等氟單體之該等H及/或F原子部分地經該共聚物中之式-Y-Ar-R之光活性基團置換；Y表示O原子或S原子或NH基團，Ar表示芳基，較佳為苯基，且R為包含1至30個碳原子之單齒或二齒基團；

該共聚物之該等式(I)之氟單體包含偏二氟乙烯及三氟乙烯。

【請求項2】

如請求項1之共聚物，其中該等式(I)之氟單體由偏二氟乙烯及三氟乙烯組成。

【請求項3】

如請求項1或2之共聚物，其包含獲自偏二氟乙烯單體之單元及衍生自三氟乙烯單體之單元兩者，衍生自三氟乙烯單體之單元相對於衍生自偏二氟乙烯及三氟乙烯單體之該等單元之總和的比例較佳為15至55 mol%。

【請求項4】

如請求項1或2之共聚物，其中該基團Ar在相對於Y之鄰位中及/或在相對於Y之間位中及/或在相對於Y之對位中經該基團R取代。

【請求項5】

如請求項1或2之共聚物，其中該基團R包含羰基官能基且較佳選自乙醯基、經取代或未經取代之苯甲醯基、經取代或未經取代之苯乙醯基、酞

醯基及氧化膦醯基；該膦經一或多個選自甲基、乙基及苯基之基團取代。

【請求項6】

如請求項5之共聚物，其中該基團Ar為在間位經取代之苯基且該基團R為未經取代之苯甲醯基，或該基團Ar為在對位經取代之苯基且該基團R為未經取代之苯甲醯基，或該基團Ar為在對位經取代之苯基且該基團R為在對位經羥基取代之苯甲醯基，或該基團Ar為在間位經取代之苯基且該基團R為乙醯基，或該基團Ar為在對位經取代之苯基且該基團R為乙醯基，或該基團Ar為在鄰位經取代之苯基且該基團R為該羰基之α位經羥基取代之苯乙醯基，或該基團Ar為在間位經取代之苯基且該基團R為該羰基之α位經羥基取代之苯乙醯基，或該基團Ar為在鄰位經取代之苯基且該基團R為氧化膦醯基，或該基團Ar為在間位經取代之苯基且該基團R為氧化膦醯基，或該基團Ar為在對位經取代之苯基且該基團R為氧化膦醯基，或該基團Ar為在鄰位及間位經取代之苯基且該基團R為酞醯基。

【請求項7】

如請求項1或2之共聚物，其中該共聚物中該式(I)之氟單體之H及F原子經式-Y-Ar-R之光活性基團置換之莫耳比例為0.1%至20%，較佳為1%至10%且更佳為2%至8%。

【請求項8】

一種用於製備如請求項1至7中任一項之共聚物之方法，其包含：

提供包含衍生自式(I)之氟單體之單元的起始共聚物：

$CX_1X_2=CX_3X_4$，其中X_1、X_2、X_3及X_4中之每一者獨立地選自H、F及視情況經部分或完全氟化之包含1至3個碳原子的烷基；

該等式(I)之氟單體包含偏二氟乙烯及三氟乙烯；

將該起始共聚物與光活性分子接觸置放，該光活性分子具有式HY-Ar-R，其中Y表示O原子或S原子或NH基團，Ar表示芳基，較佳為苯基，且R為包含1至30個碳原子之單齒或二齒基團。

【請求項9】

如請求項8之方法，其中該接觸置放係在較佳選自以下之溶劑中進行：二甲亞碸；二甲基甲醯胺；二甲基乙醯胺；酮，尤其丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮及環戊酮；呋喃，尤其四氫呋喃；酯，尤其乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯及丙二醇甲醚乙酸酯；碳酸酯，尤其碳酸二甲酯；及磷酸酯，尤其磷酸三乙酯。

【請求項10】

如請求項8或9之方法，其亦包含在將該起始共聚物與該光活性分子接觸置放之前使該光活性分子與鹼反應之步驟，該鹼較佳為碳酸鉀。

【請求項11】

如請求項8或9之方法，其中該起始共聚物與該光活性分子接觸之該置放係在20℃至120℃且較佳30℃至90℃之溫度下進行。

【請求項12】

一種組合物，其包含如請求項1至7中任一項之共聚物，其中該組合物為該共聚物於液體媒劑中之溶液或分散液。

【請求項13】

如請求項12之組合物，其亦包含第二共聚物，該第二共聚物包含衍生自式(I)之氟單體之單元：

(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

其中X_1、X_2、X_3及X_4中之每一者獨立地選自H、F及視情況經部分或

完全氟化之包含1至3個碳原子的烷基。

【請求項14】

如請求項13之組合物，其中該第二共聚物之該等式(I)之氟單體包含偏二氟乙烯及/或三氟乙烯，且較佳由偏二氟乙烯及三氟乙烯組成。

【請求項15】

如請求項13或14之組合物，其中該第二共聚物包含衍生自偏二氟乙烯單體之單元及衍生自三氟乙烯單體之單元兩者，衍生自三氟乙烯單體之單元相對於衍生自偏二氟乙烯及三氟乙烯單體之該等單元之總和的比例較佳為15至55 mol%。

【請求項16】

如請求項13或14之組合物，其包含5重量%至95重量%的如請求項1至7中任一項之共聚物及5重量%至95重量%的第二共聚物；較佳30重量%至70重量%的如請求項1至7中任一項之共聚物及30重量%至70重量%的第二共聚物；含量係相對於如請求項1至7中任一項之共聚物及該第二共聚物之總和表述。

【請求項17】

如請求項12至14中任一項之組合物，其亦包含至少一種在反應性雙鍵方面為雙官能或多官能的(甲基)丙烯酸單體。

【請求項18】

如請求項17之組合物，其中在反應性雙鍵方面為雙官能或多官能的該(甲基)丙烯酸單體為含有至少兩個(甲基)丙烯酸類型之反應性雙鍵的單體或寡聚物或選自二醇、三醇或多元醇、聚酯、醚、聚醚、聚胺基甲酸酯、環氧化物、氰尿酸酯或異氰尿酸酯的雙官能或多官能(甲基)丙烯酸單

體或寡聚物。

【請求項19】

如請求項18之組合物，其中該(甲基)丙烯酸單體係選自以下化合物之清單：十二烷二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸十二烷酯、環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、直鏈烷烴二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(三羥甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、十二烷二(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五/六(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二(三羥甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三(甲基)丙烯酸甘油酯、參(2-羥乙基)異氰尿酸酯三(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、環氧基(甲基)丙烯酸酯及其組合。

【請求項20】

一種製造膜之方法，其包含：

將如請求項1至7中任一項之共聚物或如請求項12至19中任一項之組合物沈積於基板上；

交聯該共聚物或該組合物。

【請求項21】

如請求項20之方法，其中該交聯係根據預定義圖案進行，該方法隨後包含藉由將共聚物或組合物與溶劑接觸置放來移除未交聯的共聚物或組合物之部分。

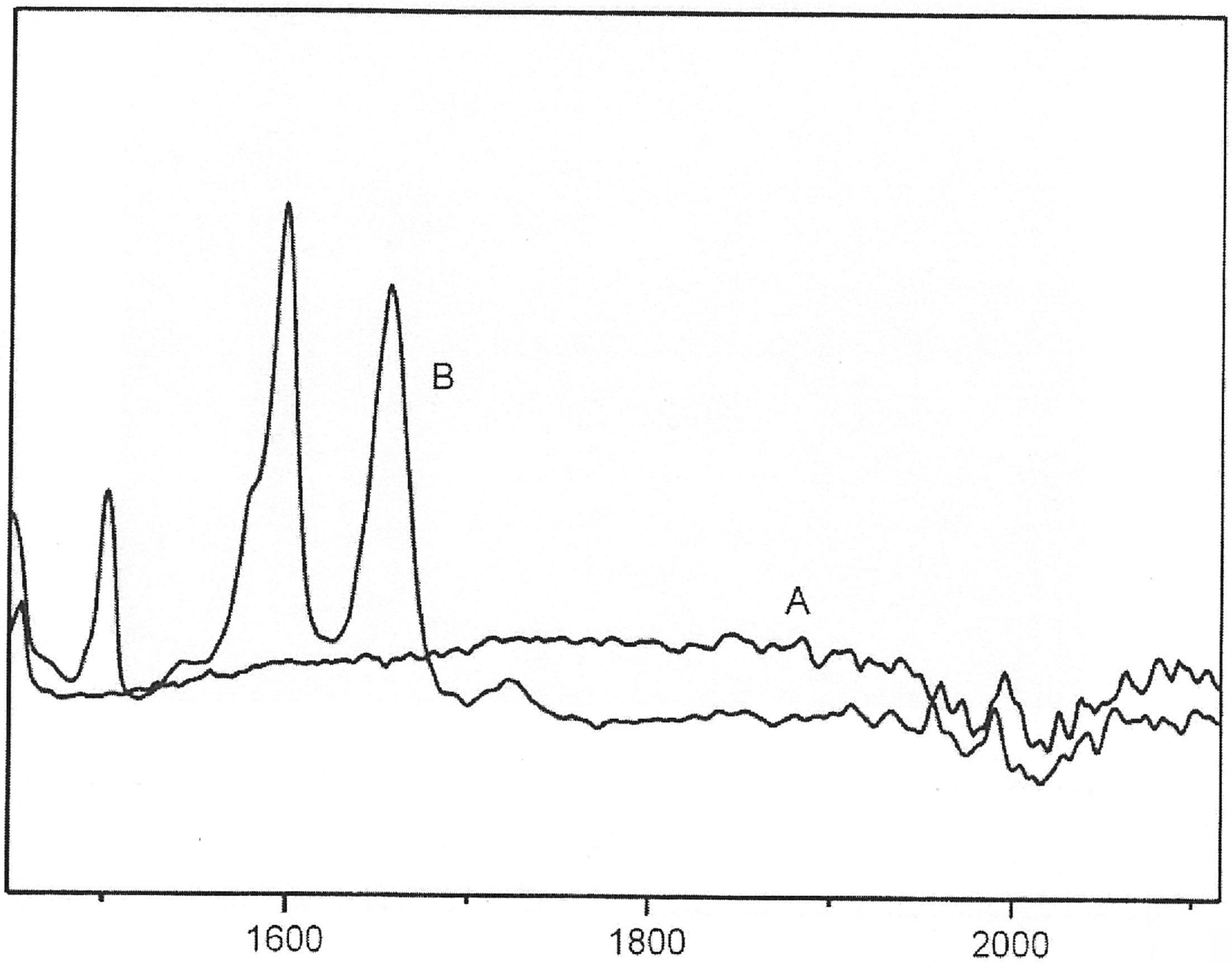
【請求項22】

一種膜，其經由如請求項20或21之方法獲得。

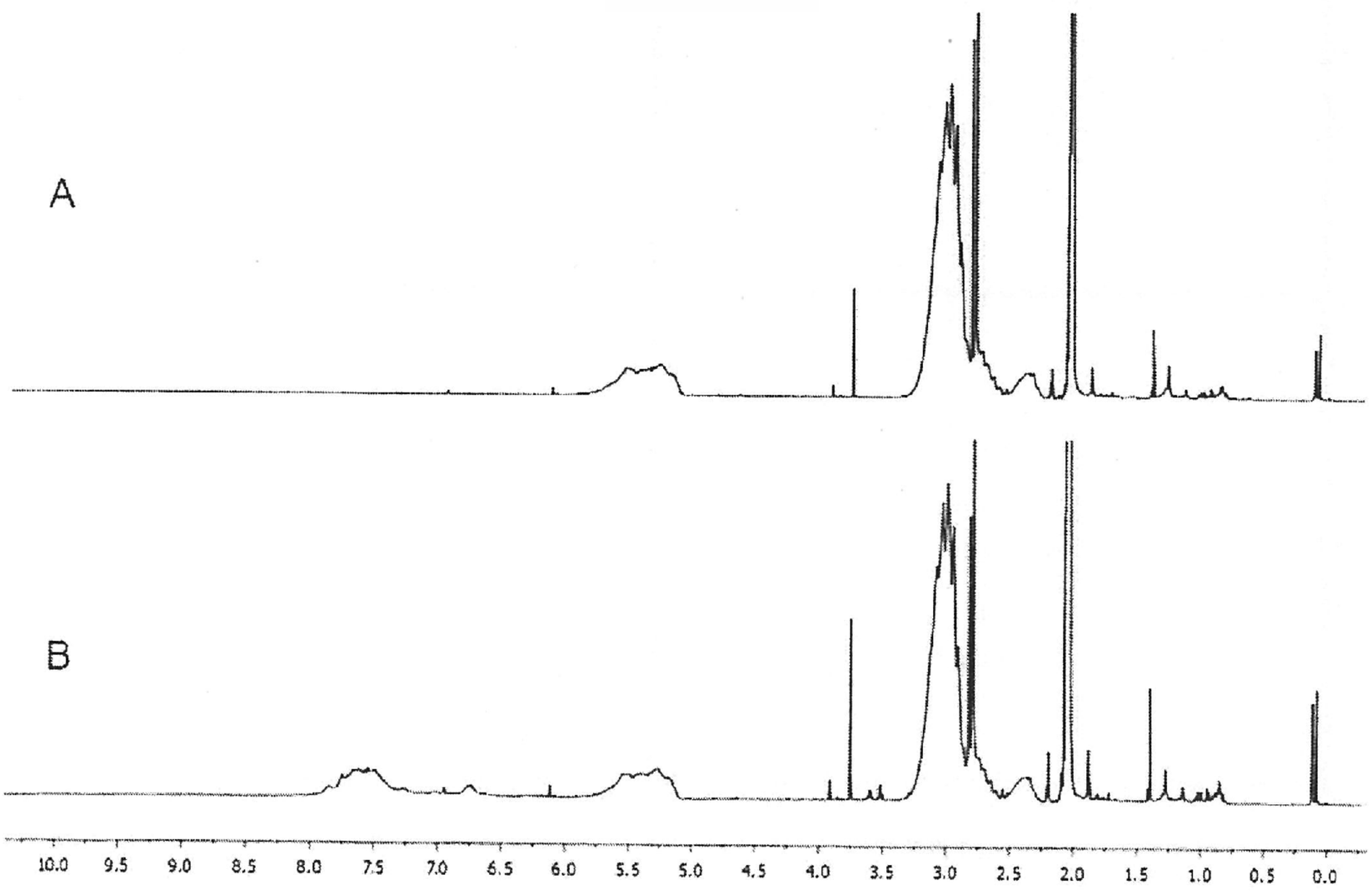
【請求項23】

一種電子裝置，其包含如請求項22之膜，該電子裝置較佳選自場效應電晶體、記憶體裝置、電容器、感測器、致動器、機電微系統及觸覺裝置。

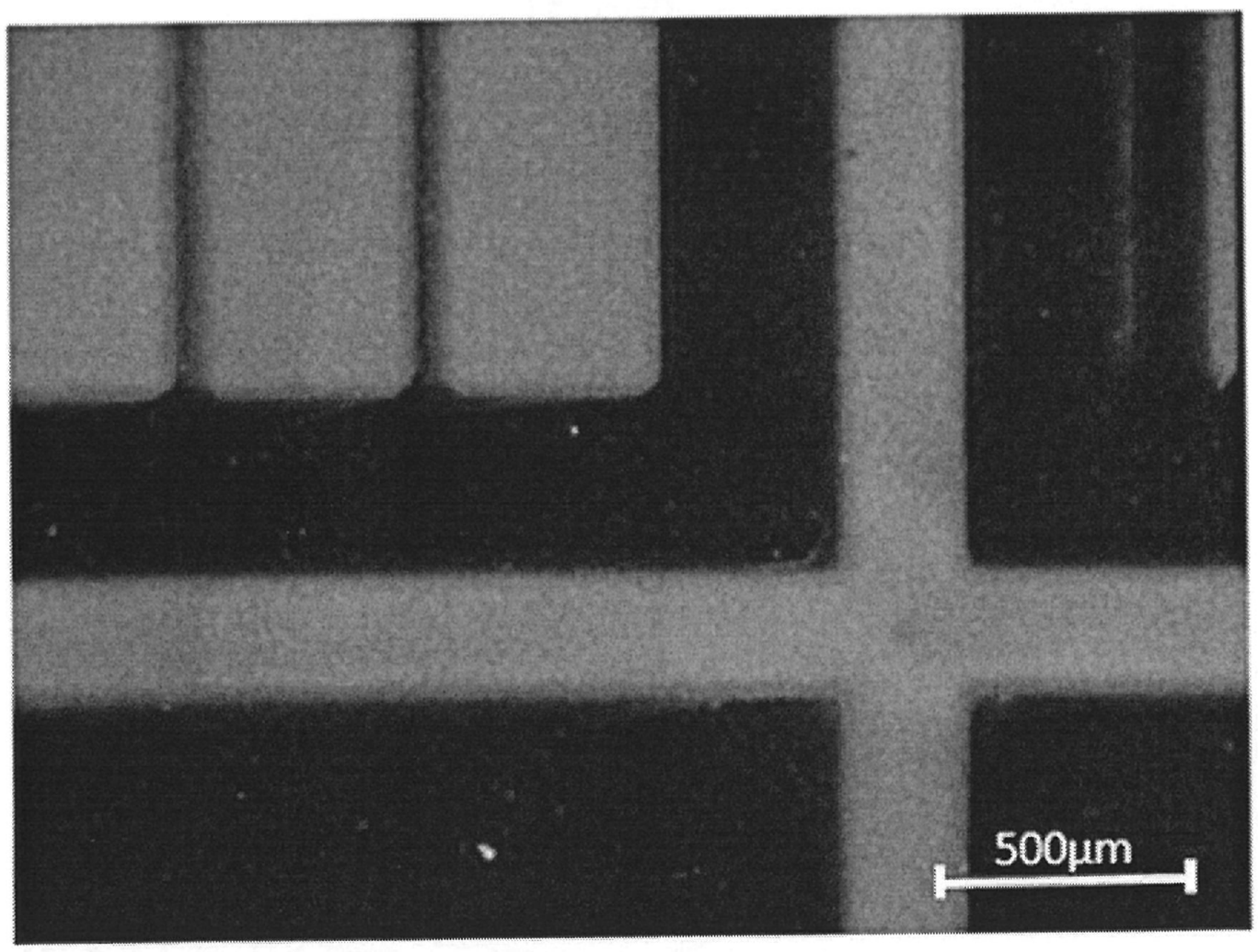
【發明圖式】


B
A
1600
1800
2000

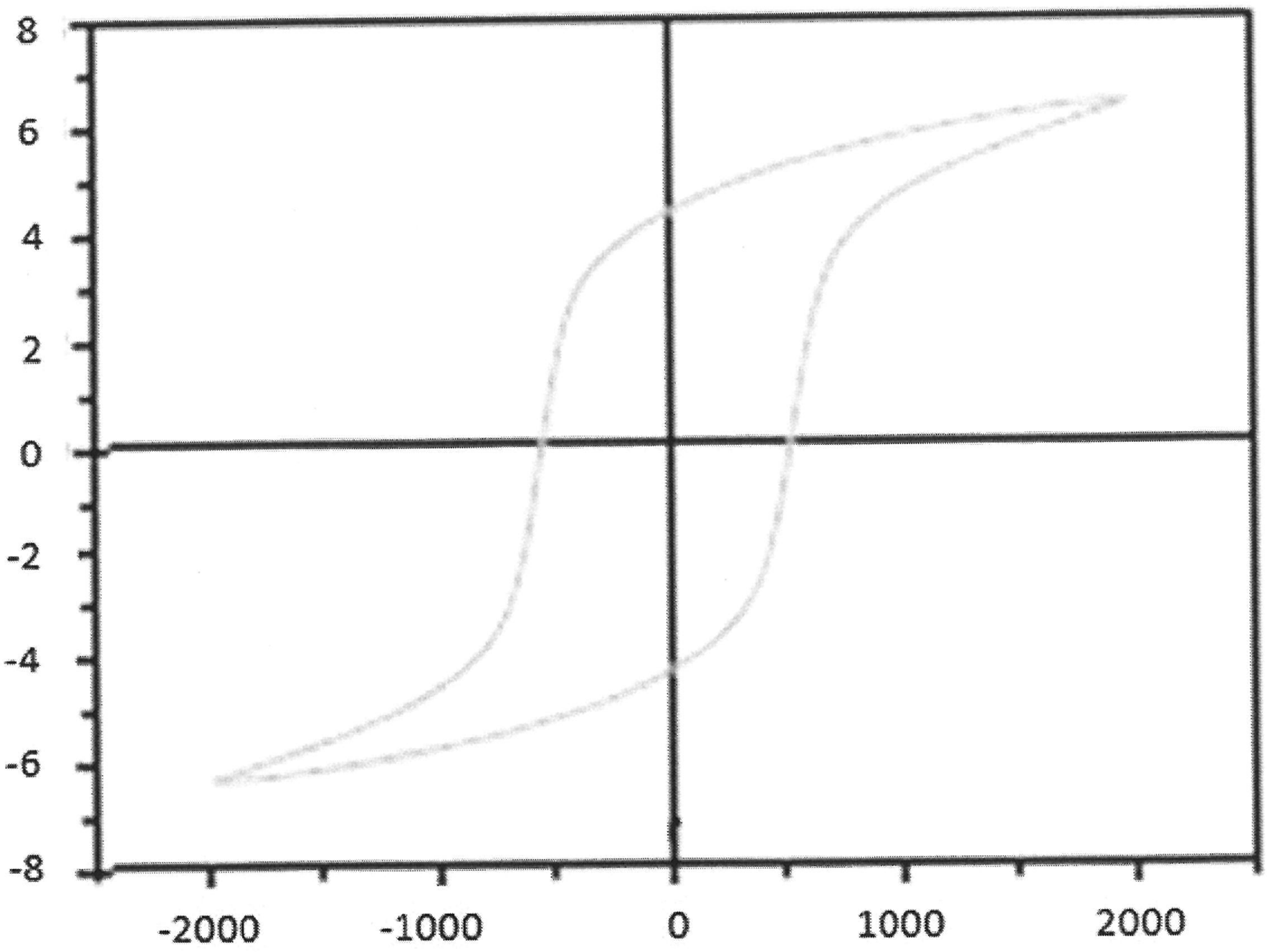
【圖1】


A
B
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0

【圖2】



【圖3】



【圖4】