



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111315817 B

(45) 授权公告日 2023.06.30

(21) 申请号 201880058619.4

蒂博·苏莱斯汀 达明·图奥

(22) 申请日 2018.08.07

乔治·哈德兹昂努

(65) 同一申请的已公布的文献号

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

申请公布号 CN 111315817 A

专利代理人 林斯凯

(43) 申请公布日 2020.06.19

(51) Int.CI.

C08L 27/16 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08J 5/18 (2006.01)

1757604 2017.08.09 FR

H10K 10/46 (2023.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2020.03.10

US 4708989 A, 1987.11.24

(86) PCT国际申请的申请数据

US 2016284714 A1, 2016.09.29

PCT/FR2018/052029 2018.08.07

G. Casar, 等. Influencing dielectric properties of relaxor polymer system by blending vinylidene fluoride-trifluoroethylene-based terpolymer with a ferroelectric copolymer.《JOURNAL OF APPLIED PHYSICS》.2014, 第115卷(第10期), 第104101页.

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 戴菁

W02019/030453 FR 2019.02.14

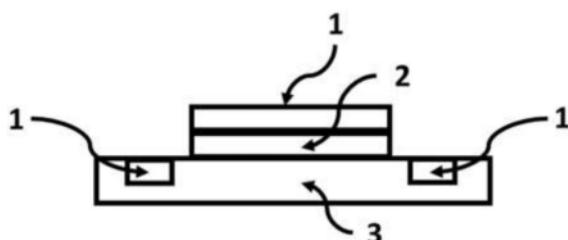
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(73) 专利权人 阿克马法国公司

地址 法国科隆布

专利权人 波尔多大学 波尔多理工学院
国家科学研究中心

(72) 发明人 法布里斯·多曼格斯·多斯·桑托斯



(54) 发明名称

一种电活性含氟聚合物组合物、配制品、膜、
电子装置及场效应有机晶体管

(57) 摘要

本发明涉及一种组合物，该组合物包含电致动含氟聚合物的混合物，并且在工作温度范围内，相对于单独使用的每种聚合物，具有更为稳定的介电常数。本发明还涉及利用所述组合物制成的配制品和薄膜。本发明还涉及一种场效应晶体管，其中至少一部分介电层由电致动含氟聚合物的混合物构成。

1. 一种组合物，其包含电致动含氟聚合物的混合物，所述混合物含有：

a) 至少一种含氟三元聚合物，结构式为P(VDF-X-Y)，含有源自偏氟乙烯(VDF)的结构单元，源自单体X的结构单元，所述单体X选自三氟乙烯(TrFE)、四氟乙烯、三氟氯乙烯(CTFE)、氟乙烯、1,1-氯氟乙烯、六氟丙烯、3,3,3-三氟丙烯、1,3,3,3-四氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、1-氯-3,3,3-三氟丙烯和2-氯-3,3,3-三氟丙烯，还包括第三单体Y，其中所述第三单体Y为三氟氯乙烯或1,1-氯氟乙烯，

b) 至少一种共聚物，结构式为P(VDF-TrFE)，含有源自偏氟乙烯的结构单元，源自三氟乙烯的结构单元，在源自偏氟乙烯和三氟乙烯的结构单元总和中，源自三氟乙烯的结构单元所占比例高于45mol%；

其中组分b)的质量比为组合物总重量的30%和50%之间。

2. 根据权利要求1所述的组合物，其中所述单体X为三氟乙烯。

3. 根据权利要求1和2其中任一项所述的组合物，其中源自单体Y的结构单元在所述三元聚合物的所有结构单元中的比例为1至15mol%。

4. 根据权利要求1和2其中任一项所述的组合物，其中源自单体Y的结构单元在所述三元聚合物的所有结构单元中的比例为1至12mol%。

5. 根据权利要求1或2所述的组合物，其中所述组分b)的质量比为组合物总重量的45至50%。

6. 根据权利要求1或2所述的组合物，其中所述组分b)的质量比为组合物总重量的30至45%。

7. 根据权利要求1或2所述的组合物，其中所述组分b)的质量比为组合物总重量的30至40%。

8. 根据权利要求1或2所述的组合物，其中在源自偏氟乙烯和三氟乙烯的结构单元的总和中，源自三氟乙烯的结构单元所占比例高于50mol%。

9. 根据权利要求1或2所述的组合物，还含有最多2w%的添加剂，所述添加剂为(甲基)丙烯酸聚合物。

10. 根据权利要求9所述的组合物，所述添加剂为聚甲基丙烯酸甲酯。

11. 根据权利要求1或2所述的组合物，在20至80°C的温度范围内，1kHz时测得的所述组合物的介电常数 ϵ_r 高于30。

12. 根据权利要求1或2所述的组合物，其中结构式为P(VDF-X-Y)的所述a)至少一种含氟三元聚合物为弛豫铁电聚合物。

13. 根据权利要求1所述的组合物，其中组分b)的质量比为组合物总重量的40%和50%之间。

14. 一种基于电致动含氟聚合物的配制品，包含根据权利要求1至13中任一项所述的组合物，并用溶剂配制成溶液。

15. 根据权利要求14所述的配制品，其中所述溶剂选自二甲基甲酰胺；二甲基乙酰胺；二甲基亚砜；酮类；呋喃类；酯类以及它们的混合物。

16. 根据权利要求15所述的配制品，其中所述酯类是碳酸酯类或磷酸酯类。

17. 根据权利要求15所述的配制品，其中所述酮类是丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮或环戊酮。

18. 根据权利要求15所述的配制品，其中所述呋喃类是四氢呋喃。
19. 根据权利要求15所述的配制品，其中所述酯类是乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯或丙二醇甲醚乙酸酯。
20. 根据权利要求16所述的配制品，其中所述碳酸酯类是碳酸二甲酯。
21. 根据权利要求16所述的配制品，其中所述磷酸酯类是磷酸三乙酯。
22. 一种聚合物薄膜，由根据权利要求14至21中任一项所述的配制品制成。
23. 根据权利要求22所述的薄膜，在0到100℃之间的温度范围内，其相对介电常数的变化范围为+/-10。
24. 根据权利要求23所述的薄膜，在0到100℃之间的温度范围内，其相对介电常数的变化范围为+/-5。
25. 根据权利要求23所述的薄膜，在0到100℃之间的温度范围内，其相对介电常数的变化范围为+/-2。
26. 根据权利要求23所述的薄膜，在10-80℃之间的温度范围内，其相对介电常数的变化范围为+/-10。
27. 根据权利要求23所述的薄膜，在10-80℃之间的温度范围内，其相对介电常数的变化范围为+/-5。
28. 根据权利要求23所述的薄膜，在10-80℃之间的温度范围内，其相对介电常数的变化范围为+/-2。
29. 根据权利要求23所述的薄膜，在15-70℃之间的温度范围内，其相对介电常数的变化范围为+/-10。
30. 根据权利要求23所述的薄膜，在15-70℃之间的温度范围内，其相对介电常数的变化范围为+/-5。
31. 根据权利要求23所述的薄膜，在15-70℃之间的温度范围内，其相对介电常数的变化范围为+/-2。
32. 一种电子器件，包含基材以及根据权利要求22至31中任一项所述的薄膜，其中所述薄膜沉积在基材上。
33. 根据权利要求32所述的电子器件，其中所述电子器件是光电子器件。
34. 根据权利要求32所述的电子器件，还包含在所述薄膜任一侧上的电极。
35. 根据权利要求34所述的电子器件，其中所述电子器件为执行器。
36. 一种场效应晶体管，包含半导体元件(3)、电极(1)和介电层(2)，其特征在于所述介电层由根据权利要求1至13中任一项所述的组合物制成。

一种电活性含氟聚合物组合物、配制品、膜、电子装置及场效应有机晶体管

技术领域

[0001] 本发明涉及一种组合物，该组合物包含电致动含氟聚合物的混合物，并且在工作温度范围内，相对于单独使用的每种聚合物，具有更为稳定的介电常数。本发明还涉及利用所述组合物制成的配制品和薄膜。本发明还涉及一种场效应晶体管，其中至少一部分介电层由电致动含氟聚合物的混合物构成。最后，本发明涉及一种(光)电子器件，其中至少一层或薄膜由铁电含氟聚合物的混合物构成，其介电常数在工作温度范围内被认为是稳定的。

背景技术

[0002] 电致动聚合物是最被看好的有机电子材料之一。电致动聚合物是能够将机械能或热能转化为电能的聚合物，反之亦然。这些材料中包括基于偏氟乙烯(VDF)和三氟乙烯(TrFE)的含氟共聚物。

[0003] 这些电致动含氟聚合物(PFEA)为铁电体，即它们具有自发电极化性，这可以通过施加电场而发生反转。通常，PFEA在150MV/m的电场中自发极化，极化强度在40至120mC/m²之间。在这些聚合物中，某些P(VDF-TrFE-Y)型三聚物(VDF-TrFE-Y)，其中Y单体优选三氟氯乙烯(CTFE)或氯氟乙烯(CFE)，它们是弛豫铁电PFEA。

[0004] 对于聚合物材料，PFEA有相对较高的介电常数(大于10)。这些聚合物由于具有高介电常数而能够用于电子器件的制造，特别是有机电子器件，更具体地说是场效应晶体管。实际上，使用高介电常数的聚合物时，可以通过降低施加到栅极(英文为“gate”)上，以使半导体层导电的必要电压，从而降低晶体管的耗电量。

[0005] PFEA的介电常数随温度而变化，并且在通常称为“居里温度(Tc)”的温度下达到最大值。对于常规铁电聚合物P(VDF-TrFE)，该最大值对应的是：温度升高时，从铁电相到顺电相的转化。另外，Tc与电场的频率无关。另一方面，在弛豫铁电聚合物的情况下，Tc随电场的频率而变化。Tc时，介电常数的最大值可能达到甚至超过30。Tc根据PFEA的组成(VDF/TrFE比值和第三单体Y的比例)在15至140°C之间变化。

[0006] 介电常数的变化会影响电致动器件的性能。实际上，诸如极化和变形等很多特性都与介电常数直接相关。通常，电致动器件集成在非温控电子设备上。为了保持恒定的特性，必须开发出能够补偿这些变化的系统。这些系统往往是复杂且昂贵的，这限制了PFEA在某些电子设备中的应用。在更大的温度范围内保持较高且恒定的介电常数，这对于促进电致动器件的发展来说是必要的。在电致动器件的特定情况下，包含高介电常数介电层的场效应晶体管的发展要求稳定的温度特性，以确保器件的正常运行。

[0007] 专利文献EP 0206926描述了具有不同居里温度的铁电聚合物的混合物，这些合金的作用是在较大的温度和频率范围内优化介电特性。这种三元聚合物P(VDF-TrFE-CTFE)与共聚物P(VDF-TrFE)的混合物，其中三元聚合物含有10mol%的CTFE，摩尔组成为VDF-TrFE 60-40(合金I，对应图7中的曲线18)，该混合物用于获得一种材料，其在20至100°C的温度范围内，相对介电常数为20至30，并且在80°C左右达到最大值。然而，这些相对介电常数的值

小于30并且相对于平均值25的变化范围为+/-5,在某些应用中仍然不足,尤其是在晶体管的制造中。

[0008] 因此有必要改进这些组合物,使其在更大的温度范围内具有较高且恒定的介电常数。本发明的目的还在于提供一种场效应晶体管,其中介电层由电致动含氟聚合物的混合物构成,该混合物在较大温度范围内具有较高且稳定的介电常数。通过聚合物混合物的优化,能够获得在15至120°C之间比单一聚合物更为稳定的介电常数。

发明内容

[0009] 本发明首先涉及一种组合物,其包含电致动含氟聚合物的混合物,所述混合物含有:

[0010] a) 至少一种含氟三元聚合物,结构式为P(VDF-X-Y),含有源自偏氟乙烯(VDF)的结构单元,源自单体X的结构单元,所述单体X选自三氟乙烯(TrFE)、四氟乙烯、三氟氯乙烯(CTFE)、氟乙烯、1,1-氯氟乙烯、六氟丙烯、3,3,3-三氟丙烯、1,3,3,3-四氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、1-氯-3,3,3-三氟丙烯和2-氯-3,3,3-三氟丙烯,还包括第三单体Y,

[0011] b) 至少一种共聚物,结构式为P(VDF-TrFE),含有源自偏氟乙烯的结构单元,源自三氟乙烯的结构单元,在源自偏氟乙烯和三氟乙烯的结构单元总和中,源自三氟乙烯的结构单元所占比例高于45mol%。

[0012] 根据各种实施方式,所述组合物包括以下特征,必要时包括这些特征的组合。

[0013] 根据一种实施方式,第三单体为氯氟-1,1-乙烯或三氟氯乙烯。

[0014] 根据一种实施方式,源自第三单体Y的结构单元在所述三元聚合物的所有结构单元中的比例为1至15mol%,优选1至12mol%。

[0015] 根据一种实施方式,含氟三元聚合物(组分a)和含氟共聚物(组分b)的质量比为以50:50至99:1,优选55:45至99:1,更优选60:40至95:5。

[0016] 根据一种实施方式,根据本发明的组合物还含有最多2w%的添加剂,所述添加剂为(甲基)丙烯酸聚合物,特别是聚(甲基丙烯酸甲酯)。

[0017] 本发明还涉及一种利用上述含氟聚合物的混合物制成的配制品(或油墨),并用溶剂配制成为溶液。

[0018] 本发明的另一个目的在于利用所述配制品制成的聚合物薄膜或聚合物层。此聚合物层在工作温度范围内,相对于单独使用的电致动含氟聚合物,具有更为稳定的介电常数。

[0019] 本发明还涉及一种(光)电子器件,包含基材、利用上述配制品制成的薄膜,其中薄膜沉积在基材上。

[0020] 根据一种实施方式,该器件还包含在薄膜任一侧上的电极,所述器件优选为执行器。

[0021] 本发明还涉及一种场效应有机晶体管,其包含半导体元件、电极以及温度稳定的高介电常数介电层。作为特征,该介电层的至少一部分由电致动含氟聚合物的混合物构成。

[0022] 根据一种实施方式,所述电致动含氟聚合物的混合物由以下组分构成:

[0023] - 至少一种电致动含氟三元聚合物,结构式为P(VDF-X-Y),含有源自偏氟乙烯(VDF)的结构单元,源自单体X的结构单元,所述单体X选自三氟乙烯(TrFE)、四氟乙烯、三氟氯乙烯(CTFE)、氟乙烯、1,1-氯氟乙烯、六氟丙烯、3,3,3-三氟丙烯、1,3,3,3-四氟丙烯、2,

3,3,3-四氟丙烯、1-氯-3,3,3-三氟丙烯和2-氯-3,3,3-三氟丙烯,还包括第三单体Y,

[0024] -至少一种共聚物,结构式为P(VDF-TrFE),含有源自偏氟乙烯的结构单元和源自三氟乙烯的结构单元。

[0025] 根据一种实施方式,介电层的至少一部分由上述根据本发明的组合物构成。

[0026] 本发明能够克服现有技术的缺陷。更具体地,它提供了一种在较大的温度范围内具有恒定高介电常数的组合物。这是通过电致动含氟三元聚合物和共聚物的组合来实现的,其中所述共聚物与三元聚合物相容,共聚物的居里温度与三元聚合物的居里温度不同。

[0027] 它特别适用于制造有机晶体管的介电材料。介电常数的温度稳定性改善了有机晶体管在较大温度范围内使用时的性能。

附图说明

[0028] 图1所示为场效应晶体管的原理图。元件1表示三个电极:电源、栅极(“gate”)和漏极。元件2表示介电层,在本发明中,其中的至少一层是由高介电常数的电致动含氟聚合物的混合物制成的。元件3为半导体。

[0029] 图2所示图表为,三种电致动含氟聚合物在1kHz时测得的,随温度(横坐标轴)(先升后降)变化的相对介电常数(纵坐标轴)曲线:P(VDF-TrFE-CTFE)(点划线)、P(VDF-TrFE-CTFE)(实线)、P(VDF-TrFE)(虚线)。聚合物的摩尔组成VDF/TrFE/Y分别为:60/30/10、61/35/4、70/30。

[0030] 图3所示图表为,摩尔组成为43/57的电致动含氟共聚物P(VDF-TrFE)在1kHz时测得的,随温度(横坐标轴)(先升后降)变化的相对介电常数(纵坐标轴)曲线。

[0031] 图4所示图表为,四种组合物在1kHz时测得的,随温度(横坐标轴)(仅示出了升温)变化的相对介电常数(纵坐标轴)曲线:(i)黑色虚线,含有6.9mol%CFE的三元聚合物P(VDF-TrFE-CFE);(ii)灰色虚线,含有8.2mol%CFE的三元聚合物P(VDF-TrFE-CFE);(iii)灰色实线,质量比为70-30的三元聚合物(ii)与摩尔组成为54/46的共聚物P(VDF-TrFE)的混合物;(iv)黑色实线,质量比为70-30的三元聚合物(i)与摩尔组成为54/46的共聚物P(VDF-TrFE)的混合物。

[0032] 图5A所示图表为,质量比为90-10的以下两种成分组成的混合物:含有6.9mol%CFE的三元聚合物P(VDF-TrFE-CFE)和摩尔组成为54/46的共聚物P(VDF-TrFE),其随温度(横坐标轴)(先升后降)和电场频率(0.1-1-10-100kHz)变化的相对介电常数(纵坐标轴)曲线。在图5B中:相对于另外还含有PMMA的同一混合物,随温度(横坐标轴)和电场频率(0.1-1-10-100kHz)变化的相对介电常数(纵坐标轴)曲线。

[0033] 图6所示图表为,质量比为50-50的以下两种成分组成的混合物:摩尔组成为43/57的共聚物P(VDF-TrFE)和含有8.2mol%CFE的三元聚合物P(VDF-TrFE-CFE),其在1kHz时测得的,随温度(横坐标轴)(先升后降)变化的相对介电常数(纵坐标轴)曲线。

具体实施方式

[0034] 现在将通过下文的阐述,以非限制性的方式更为详细地描述本发明。

[0035] 首先,本发明基于含氟三元聚合物(组分a)的使用。“含氟”一词指含有-F基团的三元聚合物。

[0036] 优选地，含氟三元聚合物为弛豫铁电聚合物。这类材料具有较低的矫顽场(通常低于 $10V/\mu m$)、较低的剩磁极化性(通常低于 $10mC/m^2$)，甚至为零，并且随温度变化而具有最大介电常数，这取决于电场频率。

[0037] 三元聚合物，结构式为P(VDF-X-Y)，含有源自偏氟乙烯(VDF)的结构单元，源自单体X的结构单元，所述单体X选自三氟乙烯(TrFE)、四氟乙烯、三氟氯乙烯(CTFE)、氟乙烯、1,1-氯氟乙烯(CFE)、六氟丙烯、3,3,3-三氟丙烯、1,3,3,3-四氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、1-氯-3,3,3-三氟丙烯和2-氯-3,3,3-三氟丙烯，还包括第三单体Y。

[0038] 优选地，单体X为TrFE。

[0039] 优选地，Y表示源自CFE(1-氯-1-氟乙烯)或CTFE(三氟氯乙烯)的基序。

[0040] 可替换地，第三单体具体可以选自卤代烯烃，特别是卤代丙烯或乙烯，以及例如四氟丙烯(特别是2,3,3,3-四氟丙烯)、三氟氯丙烯(特别是2-氯-3,3,3-三氟丙烯)、1-氯-2-氟乙烯、三氟丙烯(特别是3,3,3-三氟丙烯)、五氟丙烯(特别是1,1,3,3,3-五氟丙烯或1,2,3,3,3-五氟丙烯)、1-氯-2,2-二氟乙烯、1-氯-2-氟乙烯、1-溴-2,2-二氟乙烯、溴三氟乙烯、氟乙烯(或氯乙烯)、四氟乙烯和六氟丙烯。第三单体也可以是全氟烷基乙烯基醚，结构通式为 $R_f-O-CF=CF_2$ ，其中 R_f 为烷基，优选C1-C4烷基。优选实施例为PPVE(全氟丙基乙烯基醚)和PMVE(全氟甲基乙烯基醚)。

[0041] 本发明的三元聚合物可以采用任何已知工艺制备得到，例如乳液聚合、微乳液聚合、混悬液聚合和溶液聚合。特别优选专利文献W02010/116105中描述的工艺。该工艺可以获得具有适当结构的高分子聚合物。

[0042] 根据一种实施方式，三元聚合物中，Y基序的摩尔比为1至15%，优选1至12%。

[0043] 根据一种实施方式，三元聚合物中，VDF基序与TrFE基序的摩尔比为85/15至30/70，优选75/25至40/60。

[0044] 根据一种实施方式，本申请范围内的三元聚合物的平均分子量，也称为“分子重量”(M_w)等于200,000至1500,000g/mol，优选250,000至1,000,000g/mol，更优选300,000至700,000g/mol。

[0045] 后者可以通过改变某些工艺参数，例如反应器中的温度，或者通过添加转化剂来进行调节。

[0046] 分子量分布可以利用二甲基甲酰胺(DMF)作为洗脱剂，采用一组3个孔隙率递增的色谱柱，通过SEC法(尺寸排阻色谱法)进行估算。固定相为苯乙烯凝胶-DVB。检测工艺基于折射率的测量，而标定则是利用聚苯乙烯标准器来完成的。将样品用二甲基甲酰胺配制成0.5g/L的溶液，并用0.45μm的尼龙过滤器进行过滤。

[0047] 分子量还可以根据ASTM D1238(ISO 1133)，通过测定230℃、5kg负荷时的熔融指数来进行估算。

[0048] 另外，分子量还可以根据ISO 1628，通过测定溶液粘度来进行表征。测定粘度系数时，三元聚合物的优选溶剂为甲基乙基酮(MEK)。

[0049] 更一般地，可通过各种方法来测定本发明的三元聚合物的摩尔组成。通过碳、氟和氯或溴元素的元素分析这一常规方法，可以得出包含两个独立未知数的方程组，由二个或三个独立的方程构成(例如%VDF和%TrFE，其中%Y=100-(%VDF+%TrFE))，利用它可以计算出聚合物的质量组成，而没有任何不确定性，并可以由此推导出摩尔组成。

[0050] 还可以通过分析适当的氘代溶剂配制的聚合物溶液,采用多核NMR(核磁共振)技术,这里采用的是质子(¹H)和氟(¹⁹F)。在配备了多核探针的NMR-FT光谱仪上记录NMR光谱。然后在任意一种核子产生的光谱中,标记不同单体产生的特定信号。因此,例如结构单元TrFE(CFH=CF₂)在质子NMR中产生CFH基团的特征性信号(大约5ppm)。对于VDF的CH₂基团也是如此(3ppm时的质心质量)。两个信号的相对积分给出了两种单体的相对丰度,即摩尔比VDF/TrFE。

[0051] 利用质子NMR和氟NMR所得的不同信号的相对积分组合,得出方程组,通过方程组求解可以得到不同结构单体的摩尔浓度。

[0052] 最后,可以结合元素分析,例如氯或溴等杂原子和NMR分析。因此,CTFE或CFE的含量可以利用元素分析法,通过氯含量的测量来确定。

[0053] 因此,本领域人员掌握一系列方法或方法组合,使其能够以必要的精确度确定本发明中三元聚合物的组成,而没有任何不确定性。

[0054] 其次,本发明基于结构式为P(VDF-TrFE)为共聚物(组分b)的使用,该共聚物含有源自偏氟乙烯的结构单元和源自三氟乙烯的结构单元,其中共聚物与三元聚合物相容,并且共聚物的居里温度与三元聚合物的居里温度不同。

[0055] “相容”指两种聚合物的混合物形成具有单一玻璃化转变温度的均相。

[0056] 作为特征,在共聚物中,在源自偏氟乙烯和三氟乙烯的结构单元的总和中,源自三氟乙烯的结构单元所占比例高于45mol%,优选高于50mol%。

[0057] 共聚物的居里温度在20至80°C之间。本发明中聚合物的居里温度可以通过差示扫描量热法或介电谱法测得。

[0058] 根据本发明的组合物是弛豫铁电含氟聚合物的混合物,含有至少一种含氟聚合物(组分a)和至少一种共聚物P(VDF-TrFE),TrFE摩尔组成高于45mol%(组分b)。

[0059] 在根据本发明的组合物中,组分b)的质量比为组合物总重量的0.1至50%,优选1至45%,更优选5至40%。

[0060] 本发明的组合物含有至少一种如上所述的三元共聚物(可以是两种或多种)以及至少一种如上所述的共聚物(可以是两种或多种)。

[0061] 本发明的组合物还可能含有添加剂,其作用是提高介电常数。根据一种实施方式,该组合物含有最多2w%的添加剂,所述添加剂为(甲基)丙烯酸类聚合物,特别是聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)。

[0062] 本发明的另一个目的在于一种基于电致动含氟聚合物的配制品(或油墨),其中含有用溶剂配制成溶液的上述组合物。根据一种实施方式,所述溶剂选自二甲基甲酰胺;二甲基乙酰胺;二甲基亚砜;酮类,尤其是丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环戊酮;呋喃类,尤其是四氢呋喃;酯类,尤其是乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯和丙二醇甲醚乙酸酯;碳酸酯类,尤其是碳酸二甲酯;磷酸酯类,尤其是磷酸三乙酯;以及它们的混合物。

[0063] 所述溶剂在配制品中的质量比可以是至少50%,优选至少80%。

[0064] 通过将其各种化合物溶于溶剂中,可以制备得到本发明的配制品。电致动含氟聚合物可以同时或依次溶于溶剂中,或者单独溶解后对配制品进行混合。优选先于共聚物将三元聚合物溶于溶剂中。

[0065] 本发明尤其提供了利用根据本发明的配制品制成并沉积在基材上的薄膜。所述基

材可以是例如聚合物基材，像聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯基材，或者甚至是纸张、玻璃或硅质基材。

[0066] 优选地，薄膜以溶剂或熔融的方式沉积；然后干燥（蒸发溶剂）并重烧，从而改善其结晶度（通过在低于熔融温度但高于组合物居里温度的温度下，加热大于或等于1分钟）。

[0067] 有利地，在0到100°C之间的温度范围内，优选在10-80°C之间并且有利地在15-70°C之间，根据本发明的薄膜具有稳定的相对介电常数，其变化范围为+/-10，优选+/-5，有利地+/-2。

[0068] 介电常数可以利用Sefelec LCR 819型LCR测量仪来测量，其可以测量与介电常数成正比的电容率。

[0069] 因此，该薄膜适合于制造那些需要运行时在较大的温度范围内具有稳定介电常数的电子器件。

[0070] 因此，本发明提供了一种电子器件，其包含基材和至少一层根据本发明的薄膜。所述电子器件可以指单一的电子元件，或电子元件的组件，它们可以在电路中执行一种或多种功能，例如晶体管（特别是场效应晶体管）、芯片、电池、光伏电池、发光二极管（LED）、有机发光二极管（OLED）、传感器、执行器、变压器、触觉装置、微机电系统、电热器件和探测器。

[0071] 根据某些改型，电子器件更具体地是指光电子器件，即可以是发射器、探测器或电磁辐射控制器。

[0072] 根据一种实施方式，该器件还包括在至少一层本发明的组合物薄膜以及位于任一侧上的电极，从而构成执行器。

[0073] 本发明的另一个目的涉及一种场效应有机晶体管，其包含（参照附图1）半导体元件（3）、电极（1）和介电层（2）。作为特征，该介电层的至少一部分由电致动含氟聚合物的混合物构成。

[0074] 根据一种实施方式，所述电致动含氟聚合物的混合物由以下组分构成：

[0075] - 至少一种电致动含氟三元聚合物，结构式为P(VDF-X-Y)，含有源自偏氟乙烯（VDF）的结构单元，源自单体X的结构单元，所述单体X选自三氟乙烯（TrFE）、四氟乙烯、三氟氯乙烯（CTFE）、氟乙烯、1,1-氯氟乙烯、六氟丙烯、3,3,3-三氟丙烯、1,3,3,3-四氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、1-氯-3,3,3-三氟丙烯和2-氯-3,3,3-三氟丙烯，还包括第三单体Y，

[0076] - 至少一种共聚物，结构式为P(VDF-TrFE)，含有源自偏氟乙烯的结构单元和源自三氟乙烯的结构单元。

[0077] 单体X优选三氟乙烯。

[0078] 根据一种实施方式，介电层的至少一部分由根据本发明的组合物构成，其中在源自偏氟乙烯和三氟乙烯的结构单元的总和中，源自三氟乙烯的结构单元所占比例高于45mol%，优选高于50mol%。

[0079] 实施例

[0080] 通过下面的非限制性实施例对本发明进行阐述。

[0081] 7W%丁-2-酮（甲基-乙基-酮，MEK）溶液形式的配制品的制备方法为：在置于适当冷却剂上的烧瓶中混合电致动聚合物，在80°C下加热16小时，完全溶解后，将溶液在1μm的PTEE过滤器上过滤。

[0082] 利用上述制备得到的配制品，在置于转盘上的硅基材上形成约250nm的薄膜。然后

将其在60℃下干燥5分钟。再将所得薄膜在115℃下重烧2小时。通过真空蒸发或喷涂的方法在电极上沉积金涂层。

[0083] 通过阻抗光谱法测得薄膜的介电特性。

[0084] 相关的各组合物如下表2所示。

[0085] 对照实施例-图2

[0086] 图2和图3所示为温度导致的介电常数的剧烈变化。此外,对于摩尔组成为70/30的共聚物P(VDF-TrFE),温度上升和下降之间的滞后是清楚的。因此,在相同的温度下可能存在两种介电常数值,在用于场效应晶体管中时不希望出现这种现象的。另一方面,对于摩尔组成为43/57的共聚物P(VDF-TrFE),滞后可忽略不计。

[0087] 对于某些共聚物P(VDF-TrFE)出现的滞后现象也可通过差示扫描量热法来测量,这可以用于测量加热和冷却转化峰值处的居里温度。表1包含第二次加热和第三次冷却期间,在转化峰值处通过DSC测得的居里温度值。对于摩尔组成为43/57的共聚物P(VDF-TrFE), ΔT 小于2℃。

[0088] Su R. 等人的文章。; Polymer, 2012, 53, 728-739, DOI: 10.1016/j.polymer.2012.01.001; 对于摩尔组成为51/49的共聚物P(VDF-TrFE),确认这种滞后的存在,其中居里温度是加热时在64℃以及冷却时在60℃下测得的。

	VDF/TrFE 摩尔组成构成	T_{Curie}(℃)		
		第二次加热	第三次冷却	ΔT
[0089]	70/30	104.7	60.1	44.6
	55/45	63.0	60.0	4.6
	43/57	59.9	58.1	1.8

[0090] 表1:

	组合物	组分 a	组分 b	质量百分比	图
[0091]	A	P(VDF-TrFE-CTFE) 10mol%CTFE			2 点划线
	B	P(VDF-TrFE-CTFE) 4 mol%CTFE			2 实线
	C		P(VDF-TrFE) 70/30		2 虚线
	D		P(VDF-TrFE) 43/57		3
	E	P(VDF-TrFE-CFE) 6.9mol%CFE			4 黑色虚线
	F	P(VDF-TrFE-CFE) 8.2mol%CFE			4 灰色虚线
	G	P(VDF-TrFE-CFE) 8.2mol%CFE	P(VDF-TrFE) 54/46	70/30	4 灰色实线
	H	P(VDF-TrFE-CFE) 6.9mol%CFE	P(VDF-TrFE) 54/46	70/30	4 黑色实线
	I	P(VDF-TrFE-CFE) 6.9mol%CFE	P(VDF-TrFE) 54/46	90/10	5A
	J	P(VDF-TrFE-CFE) 6.9mol%CFE	P(VDF-TrFE) 54/46	90/10 + PMMA	5B
	K	P(VDF-TrFE-CFE) 8.2mol%CFE	P(VDF-TrFE) 43/57	50/50	6

[0092] 表2:

[0093] 根据本发明的实施例-图4至6

[0094] 只有三元聚合物的介电常数随温度发生剧烈变化。相反地,我们发现与富含TrFE的共聚物形成的相关混合物,其介电常数具有稳定性(图4和图6)。添加共聚物不会使混合物出现滞后现象(图5)。出现了介电常数升高情况。该结果是令人惊讶的,并且不同于专利W0 2017/093145中的实施例,该文献中由于添加了3或6%的PMMA而使介电常数降低(对照实施例C2和C3)。

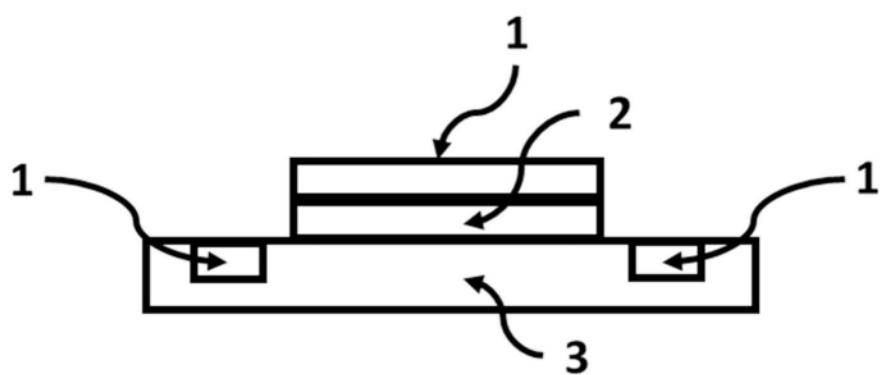


图1

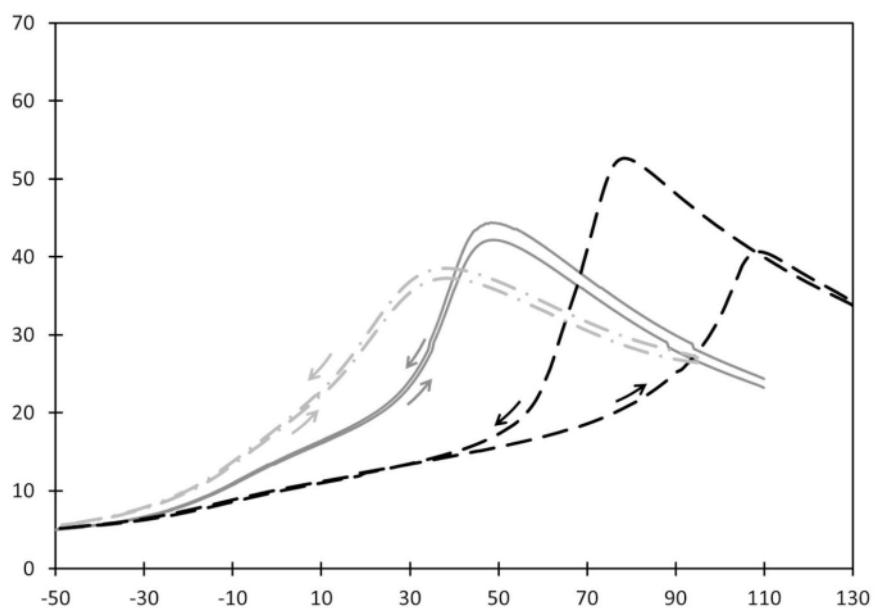


图2

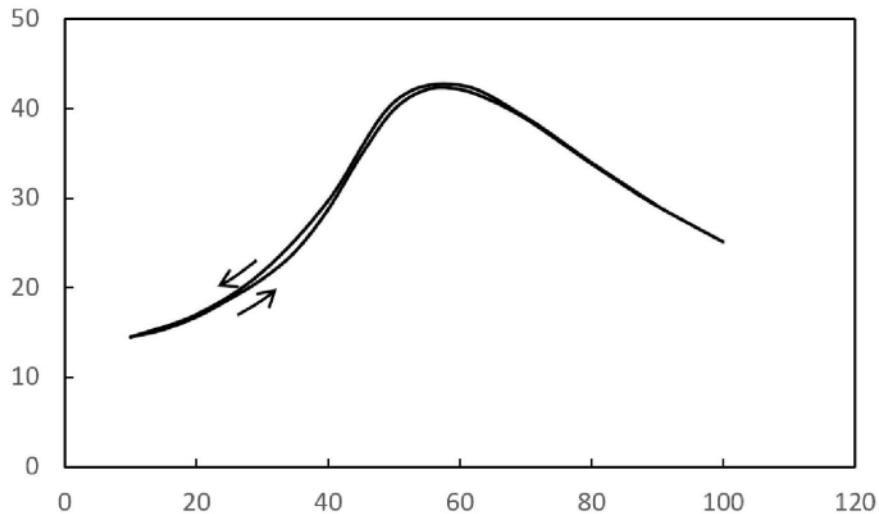


图3

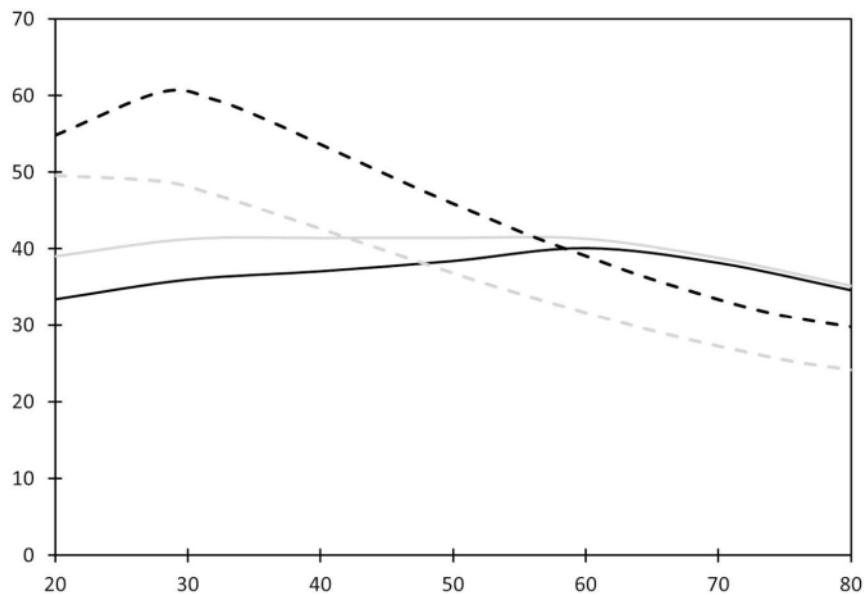


图4

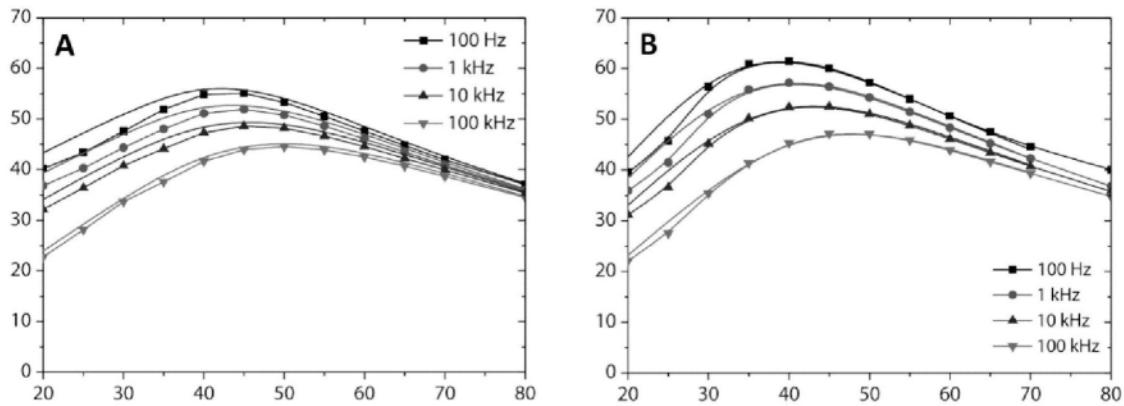


图5

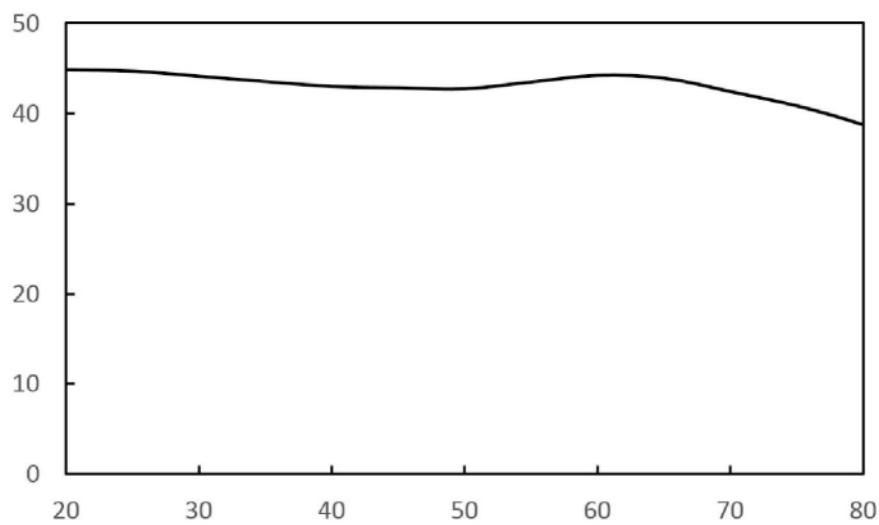


图6