



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년06월17일
(11) 등록번호 10-2675846
(24) 등록일자 2024년06월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 214/22 (2006.01) C08F 214/18 (2006.01)
C08F 214/24 (2006.01) C08F 8/30 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08L 27/16 (2006.01)
C08L 27/22 (2006.01) C09D 127/16 (2006.01)
C09D 127/22 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 214/22 (2013.01)
C08F 214/182 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7003815
- (22) 출원일자(국제) 2018년07월16일
심사청구일자 2021년07월07일
- (85) 번역문제출일자 2020년02월07일
- (65) 공개번호 10-2020-0032706
- (43) 공개일자 2020년03월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/FR2018/051791
- (87) 국제공개번호 WO 2019/016454
국제공개일자 2019년01월24일
- (30) 우선권주장
1756742 2017년07월17일 프랑스(FR)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020110056506 A*
KR1020140107427 A*
CN104987631 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
아르끄마 프랑스
프랑스공화국, 에프-92700 끌롱브, 뤼 데스띠엔느
도르브 420
유니베르시떼 드 보르도
프랑스 에프-33000 보르도 블라스 빼이 베를랑 35
(뒷면에 계속)
- (72) 발명자
하지오아누, 조르주
프랑스 33850 레오냥 슈망 꼬끼야 158
끌루테, 에릭
프랑스 33130 베글르 뤼 알베르 에 엘리사벳 뒤페
롱 66
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인(유)남아이피그룹, 특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 22 항

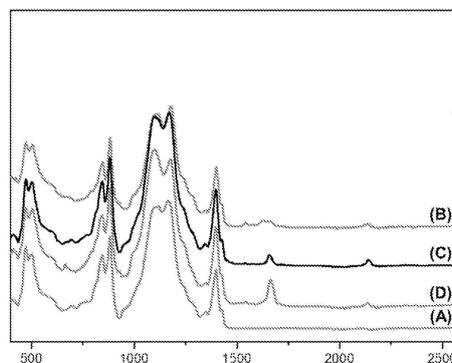
심사관 : 박인섭

(54) 발명의 명칭 가교 가능한 전기활성 불소화된 폴리머

(57) 요약

본 발명은 비닐리덴 플루오라이드 및/또는 트리플루오로에틸렌의 모노머, 뿐만 아니라 이중 결합 및 염소, 브롬 및 요오드 원자 중에서 선택된 이탈 기를 포함하는 불소화된 모노머 X로부터 얻어진 단위를 포함하는 코폴리머로서, 이탈 기가 코폴리머에서 아자이드 기로 부분 치환되는 코폴리머에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 214/24 (2013.01)
C08F 8/30 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
C08L 27/16 (2013.01)
C08L 27/22 (2013.01)
C09D 127/16 (2013.01)
C09D 127/22 (2013.01)
C08F 2800/10 (2013.01)
C08F 2810/50 (2013.01)

(73) 특허권자

앵스티튀 폴리테크니크 드 보르도

프랑스, 에프-33400 탈랑스 세텍스, 아브뉴 뒤 독
퇴흐 알베르트 슈바이처, 1

쎝뜨르 나쇼날르 드 라 르쵸르쵸 씨엥띠삐끄

프랑스, 75016 파리, 뤼 미셸-앙귀 3

(72) 발명자

브로송, 시릴

프랑스 33700 메리냐크 애브니 드 베르뎅 484 아파트
마 85

투아우, 다미앵

프랑스 33000 보르도 뤼 보르다 37

칼리치스, 콘스탄티노스

프랑스 33000 보르도 꾸흐 드 라흐콘느 166 메종
인페르나시오날 - 크루스 유니베르시테 드 보르도

도밍게즈 도 산토스, 파브리스

프랑스 75003 파리 뤼 베랑제 10

슬레스틴, 티보

프랑스 69007 리옹 뤼 프로스퍼 샤페 10

명세서

청구범위

청구항 1

비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위 및 이중 결합 및 염소, 브롬 및 요오드 원자로부터 선택된 이탈 기를 포함하는 플루오로 모노머 X로부터 얻어진 단위를 포함하는 코폴리머로서, 상기 이탈 기가 상기 코폴리머에서 아자이드 기로 부분 치환되고,

플루오로 모노머 X가 클로로트리플루오로에틸렌 및 클로로플루오로에틸렌으로부터 선택되는, 코폴리머.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위의 비율이 상기 비닐리덴 플루오라이드 및 상기 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위의 합에 대해 15 내지 55 mol%인, 코폴리머.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 1 내지 20 mol%의 총량의 플루오로 모노머 X로부터 얻어진 단위를 포함하는, 코폴리머.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, 아자이드 기로 치환된 코폴리머 중의 이탈 기의 몰 비율이 5 내지 90%인, 코폴리머.

청구항 6

제1항 또는 제3항의 코폴리머를 포함하는 조성물로서, 조성물이 액체 비히클 중의 코폴리머의 용액 또는 분산액인, 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제3항의 코폴리머를 제조하기 위한 방법으로서,

- 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위 및 또한 상기 플루오로 모노머 X로부터 얻어진 단위를 포함하는 출발 코폴리머를 공급하고;
- 아자이드 기를 포함하는 화합물과 출발 코폴리머를 접촉시킴을 포함하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 아자이드 기를 포함하는 화합물이 소듐 아자이드인 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 접촉이 디메틸포름아미드; 디메틸아세트아미드; 디메틸설폭사이드; 케톤; 푸란; 에스테르; 카보네이트; 및 포스페이트로부터 선택된 용매에서 수행되는 방법.

청구항 10

- 비닐리덴 플루오라이드 및/또는 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위 및 또한 이중 결합 및 염소, 브롬 및 요오드 원자로부터 선택된 이탈 기를 포함하는 플루오로 모노머 X'로부터 얻어진 단위를 포함하는, 제1 코폴리머;

- 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위 및 또한 이중 결합 및 염소, 브롬 및 요오드 원자로부터 선택된 이탈 기를 포함하는 플루오로 모노머 X로부터 얻어진 단위를 포함하는, 제2 코폴리머로서, 상기 이탈 기의 일부 또는 전부가 상기 코폴리머에서 아자이드 기로 치환되고, 플루오로 모노머 X가 클로로트리플루오로에틸렌 및 클로로플루오로에틸렌으로부터 선택되는, 제2 코폴리머를 포함하는, 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 플루오로 모노머 X'가 클로로트리플루오로에틸렌 및 클로로플루오로에틸렌으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 제1 코폴리머가 비닐리덴 플루오라이드 모노머로부터 얻어진 단위와 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위 둘 모두를 포함하고, 상기 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위의 비율이 상기 비닐리덴 플루오라이드와 상기 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위의 합에 대해 15 내지 55 mol%이고/거나; 제2 코폴리머에서 상기 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위의 비율은 상기 비닐리덴 플루오라이드 및 상기 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위의 합에 대해 15 내지 55 mol%인 조성물.

청구항 13

제10항 또는 제11항에 있어서, 제1 코폴리머가 1 내지 20 mol%의 총량의 플루오로 모노머 X'로부터 얻어진 단위를 포함하고/거나; 제2 코폴리머가 1 내지 20 mol%의 총량의 플루오로 모노머 X로부터 얻어진 단위를 포함하는 조성물.

청구항 14

제10항 또는 제11항에 있어서, 5 내지 95중량%의 제1 코폴리머 및 5 내지 95중량%의 제2 코폴리머를 포함하고; 여기서, 함량들은 상기 제1 코폴리머와 상기 제2 코폴리머의 합에 대해 나타낸 것인 조성물.

청구항 15

제10항 또는 제11항에 있어서, 액체 비히클 중의 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머의 용액 또는 분산액인 조성물.

청구항 16

제10항 또는 제11항의 조성물을 생산하기 위한 방법으로서,

- 제1 코폴리머를 공급하고;
- 제2 코폴리머를 공급하고;
- 제1 코폴리머와 제2 코폴리머를 액체 비히클에서 혼합함을 포함하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 제2 코폴리머를 공급하는 것이

- 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위 및 또한 상기 플루오로 모노머 X로부터 얻어진 단위를 포함하는 출발 코폴리머를 공급하고;
- 아자이드 기를 포함하는 화합물과 출발 코폴리머를 접촉시킴을 포함하여, 이러한 제2 코폴리머를 제조함을 포함하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 아자이드 기를 포함하는 화합물이 소듐 아자이드인 방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 접촉이 디메틸포름아미드; 디메틸아세트아미드; 디메틸설폭사이드; 케톤; 푸란; 에스테르; 카

보네이트; 및 포스페이트로부터 선택된 용매에서 수행되는 방법.

청구항 20

필름을 생산하는 방법으로서,

- 제1항 또는 제3항에 청구된 코폴리머 또는 제10항에 청구된 조성물을 기판에 적용하고;
- 코폴리머 또는 조성물을 가교시킴을 포함하는 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 가교가 소정 패턴에 따라 수행되며, 방법이 후속적으로 가교되지 않은 코폴리머 또는 조성물의 일부를 용매와 이들을 접촉시킴으로써 제거하는 것을 포함하는 방법.

청구항 22

제20항에 청구된 방법에 의해 수득되는 필름.

청구항 23

제22항에 청구된 필름을 포함하는 전자 디바이스로서, 전자 디바이스가 전계 효과 트랜지스터(field-effect transistor), 메모리 디바이스(memory device), 콘덴서(condenser), 센서(sensor), 액추에이터(actuator), 전기기계적 마이크로시스템(electromechanical microsystem), 및 햅틱 디바이스(haptic device)로부터 선택되는, 전자 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가교 가능한 전기활성 플루오로폴리머, 이를 제조하기 위한 공정, 및 이로부터 생산된 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기활성 플루오로폴리머 또는 EAFP는 주로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)의 유도체이다. 이와 관련하여, 논문[Vinylidene fluoride- and trifluoroethylene-containing fluorinated electroactive copolymers. How does chemistry impact properties? by Soulestin *et al.* in *Prog. Polym. Sci.* 2017 (DOI : 10.1016/j.progpolymsci.2017.04.004)]을 참조하라. 이러한 폴리머는 특히 흥미로운 유전성 및 전기기계적 특성을 나타낸다. 비닐리덴 플루오라이드 (VDF) 및 트리플루오로에틸렌 (TrFE) 모노머로부터 형성된 불소화된 코폴리머는 이들의 압전, 초전 및 강유전 특성 때문에 특히 관심의 대상이 되고 있다. 특히, 이들은 역학적 또는 열 에너지의 전기 에너지로의(또는 그 반대로) 변환을 가능하게 한다.

[0003] 이러한 불소화된 코폴리머의 일부는 또한 염소 또는 브롬 또는 요오드 치환기를 갖는 또 다른 모노머, 및 특히 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 또는 클로로플루오로에틸렌 (CFE)으로부터 얻어진 단위를 포함한다. 그러한 코폴리머는 여러 유용한 특성들, 즉, 완화형 강유전성 품질(넓고 전기장의 주파수에 좌우되는, 온도의 함수로서 유전 상수에 대한 최대치로 특징화됨), 높은 유전 상수, 높은 포화 분극, 및 반결정질 형태를 나타낸다.

[0004] 전기활성 플루오로폴리머는 일반적으로 소위 잉크 포물레이션으로부터의 적용에 의해 필름으로 성형된다. 전기활성 디바이스의 생산 동안, 소정 패턴에 따라 필름의 일부 또는 전부를 불용성으로 만드는 것이 필요할 수 있다. 그 이유는 요망되는 디바이스를 생산하기 위해 폴리머 필름 위에 다른 층을 적용하는 것이 흔히 필요하기 때문이다. 이러한 다른 층의 적용은 흔히 용매의 사용을 수반한다. 전기활성 플루오로폴리머가 가교되지 않는 경우, 이는 다른 층의 적용 동안 이러한 용매에 의해 열화될 수 있다.

[0005] 플루오로폴리머를 가교시키기 위해 다수의 방법들이 제안되어 있다.

[0006] Desheng 등의 논문[Ferroelectrics 2001 (pp. 21-26)], Mandal 등의 논문[Appl. Surf. Sci. 2012 (pp. 209-213)] 및 Yang 등의 논문[Polymer 2013 (pp. 1709-1728)]에는 X-선으로 또는 전자 빔으로의 조사를 이용한 플루오로폴리머의 가교가 기재되어 있다.

- [0007] 그러한 조사는 매우 에너지적이며, 그러므로 이차 화학 반응을 일으켜 폴리머 사슬의 구조에 영향을 미칠 수 있다.
- [0008] Tan 등의 논문[J. Mat. Chem. A 2013 (pp. 10353-10361)]에는 퍼옥사이드 화합물과의 반응에 의한 P(VDF-TrFE) 코폴리머의 가교가 기재되어 있다.
- [0009] Shin 등의 논문[Appl. Mater. Inter. 2011 (pp. 582-589)]에는 또 다른 가교제, 즉, 2,4,4-트리메틸-1,6-헥산디아민과의 반응에 의한 P(VDF-TrFE) 코폴리머의 가교가 기재되어 있다.
- [0010] 문헌 US 2007/01666838호에는 비스-아자이드 광개시제의 존재에서 UV 조사에 의해 플루오로폴리머를 가교시키기 위한 공정이 기재되어 있다.
- [0011] 유사한 기술이 van Breemen 등의 논문[Appl. Phys. Lett. 2011 (no. 183302)] 및 Chen 등의 논문[Macromol. Rapid. Comm. 2011 (pp. 94-99)]에 기재되어 있다.
- [0012] 이러한 문헌들 모두에서, 가교에는 가교제뿐만 아니라 폴리머의 존재가 필요하다. 이러한 제제를 첨가하는 것은 폴리머 필름의 제조를 더 복잡하게 만들고, 전기활성 특성에서 열화(deterioration)를 초래할 수 있다. 폴리머 필름을 제조하기 위해 포블레이션에서 사용되는 성분들의 수를 감소시키는 것이 일반적으로 요망된다.
- [0013] 문헌 WO 2013/087500호에는 VDF, TrFE, 및 아자이드 기를 함유하는 제3 모노머를 중합시킴으로써 제조된 플루오로폴리머가 기재되어 있다. 이러한 플루오로폴리머는 후속적으로 바람직하게는 가교제의 존재에서 가교될 수 있다.
- [0014] 문헌 WO 2013/087501호는 VDF 및 TrFE, 및 아자이드를 포함하는 가교제로부터 얻어진 단위를 포함하는 플루오로폴리머를 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0015] 문헌 WO 2015/128337호에는 VDF, TrFE, 및 제3 (메트)아크릴 모노머를 중합시킴으로써 제조된 플루오로폴리머가 기재되어 있다. 이러한 플루오로폴리머는 후속적으로 바람직하게는 가교제의 존재에서 가교될 수 있다.
- [0016] 문헌 WO 2010/021962호에는, 아자이드 화합물과 플루오로폴리머를 반응시키거나 아자이드 화합물의 존재에서 모노머를 중합시키는 것 어느 하나에 의해 수득될 수 있는, 아자이드 기를 포함하는 플루오로폴리머가 기재되어 있다. 상기 문헌에서 주어진 플루오로폴리머 예는 VDF 및 HFP (헥사플루오로프로필렌), 또는 소듐 아자이드와 반응하는 아이오도-중결된 폴리머(PVDF-I 및 1-아이오도퍼플루오로옥탄)를 기반으로 한 코폴리머이다.
- [0017] 이러한 문헌들은 상기 언급된 유용한 특성들, 및 특히 높은 유전 상수를 나타내는 전기활성 폴리머를 제공하지 않으며, 이러한 유용한 특성들은 가교 후에 본질적으로 보유된다.

발명의 내용

- [0018] 발명의 개요
- [0019] 본 발명은 주로 비닐리덴 플루오라이드 및/또는 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 및 이중 결합 및 염소, 브롬 및 요오드 원자로부터 선택된 이탈 기를 포함하는 플루오로 모노머 X로부터 얻어진 단위를 포함하는 코폴리머로서, 이탈 기가 코폴리머에서 아자이드 기로 부분 치환되는 코폴리머에 관한 것이다.
- [0020] 일부 구체예에서, 플루오로 모노머 X는 클로르트리플루오로에틸렌 및 클로로플루오로에틸렌으로부터 선택된다.
- [0021] 일부 구체예에서, 코폴리머는 비닐리덴 플루오라이드 모노머로부터 얻어진 단위와 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위 둘 모두를 포함하여, 여기서 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위의 비율은 바람직하게는 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위의 합에 대해 15 내지 55 mol%이다.
- [0022] 일부 구체예에서, 코폴리머는 1 내지 20 mol%, 바람직하게는 2 내지 15 mol%의 총량의 플루오로 모노머 X로부터 얻어진 단위를 포함한다.
- [0023] 일부 구체예에서, 아자이드 기로 치환된 코폴리머에서 이탈 기의 몰 비율은 5 내지 90%, 바람직하게는 10 내지 75%, 및 더욱 바람직하게는 15 내지 40%이다.
- [0024] 일부 구체예에서, 조성물은 액체 비히클 중의 코폴리머의 용액 또는 분산액이다.
- [0025] 본 발명은 또한 상술된 바와 같은 코폴리머의 제조를 위한 방법으로서,

- [0026] - 비닐리덴 플루오라이드 및/또는 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 및 또한 상기 플루오로 모노머 X로부터 얻어진 단위를 포함하는 출발 코폴리머를 공급하고;
- [0027] - 아자이드 기를 포함하는 화합물과 출발 코폴리머를 접촉시킴을 포함하는 방법에 관한 것이다.
- [0028] 일부 구체예에서, 아자이드 기를 포함하는 화합물은 소듐 아자이드이다.
- [0029] 일부 구체예에서, 접촉은 바람직하게는 디메틸포름아미드; 디메틸아세트아미드; 디메틸설폭사이드; 케톤, 특히, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 사이클로펜탄온; 푸란, 특히, 테트라하이드로푸란; 에스테르, 특히, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트; 카보네이트, 특히, 디메틸 카보네이트; 및 포스페이트, 특히, 트리에틸 포스페이트로부터 선택된 용매에서 수행된다.
- [0030] 본 발명은 또한
- [0031] - 비닐리덴 플루오라이드 및/또는 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 및 또한 이중 결합 및 염소, 브롬 및 요오드 원자로부터 선택된 이탈 기를 포함하는 플루오로 모노머 X'로부터 얻어진 단위를 포함하는, 제1 코폴리머;
- [0032] - 비닐리덴 플루오라이드 및/또는 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 및 또한 이중 결합 및 염소, 브롬 및 요오드 원자로부터 선택된 이탈 기를 포함하는 플루오로 모노머 X로부터 얻어진 단위를 포함하는 제2 코폴리머로서, 이탈 기의 일부 또는 전부가 코폴리머에서 아자이드 기로 치환되는, 제2 코폴리머를 포함하는, 조성물에 관한 것이다.
- [0033] 특정 구체예에서, 플루오로 모노머 X는 클로로트리플루오로에틸렌 및 클로로플루오로에틸렌으로부터 선택되고/거나; 플루오로 모노머 X'는 클로로트리플루오로에틸렌 및 클로로플루오로에틸렌으로부터 선택되고; 바람직하게는, 플루오로 모노머 X와 X'는 동일하다.
- [0034] 일부 구체예에서, 제1 폴리머는 비닐리덴 플루오라이드 모노머로부터 얻어진 단위와 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위 둘 모두를 포함하고, 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위의 비율은 바람직하게는 비닐리덴 플루오라이드와 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위의 합에 대해 15 내지 55 mol%이고/거나; 제2 코폴리머는 비닐리덴 플루오라이드 모노머로부터 얻어진 단위와 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위 둘 모두를 포함하고, 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위의 비율은 바람직하게는 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 얻어진 단위의 합에 대해 15 내지 55 mol%이다.
- [0035] 일부 구체예에서, 제1 코폴리머는 1 내지 20 mol%, 바람직하게는 2 내지 15 mol%의 총량의 플루오로 모노머 X로부터 얻어진 단위를 포함하고/거나; 제2 코폴리머는 1 내지 20 mol%, 바람직하게는 2 내지 15 mol%의 총량의 플루오로 모노머 X'로부터 얻어진 단위를 포함한다.
- [0036] 특정 구체예에서, 조성물은 5 내지 95중량%의 제1 코폴리머 및 5 내지 95중량%의 제2 코폴리머; 바람직하게는, 30 내지 70중량%의 제1 코폴리머 및 30 내지 70중량%의 제2 코폴리머를 포함하고; 이러한 양은 제1 코폴리머와 제2 코폴리머의 합에 대해 나타낸 것이다.
- [0037] 특정 구체예에서, 조성물은 액체 비히클 중의 제1 코폴리머 및 제2 코폴리머의 용액 또는 분산액이다.
- [0038] 본 발명은 또한 상술된 바와 같은 조성물을 생산하기 위한 공정으로서,
- [0039] - 제1 코폴리머를 공급하고;
- [0040] - 제2 코폴리머를 공급하고;
- [0041] - 제1 코폴리머와 제2 코폴리머를 바람직하게는 액체 비히클에서 혼합함을 포함하는 공정에 관한 것이다.
- [0042] 일부 구체예에서, 제2 코폴리머를 공급하는 것은
- [0043] - 비닐리덴 플루오라이드 및/또는 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 및 또한 상기 플루오로 모노머 X로부터 얻어진 단위를 포함하는 출발 코폴리머를 공급하고;
- [0044] - 아자이드 기를 포함하는 화합물과 출발 코폴리머를 접촉시킴을 포함하는, 이러한 제2 코폴리머를 제조하는 것을 포함한다.

- [0045] 일부 구체예에서, 아자이드 기를 포함하는 화합물은 소듐 아자이드이다.
- [0046] 일부 구체예에서, 접착은 바람직하게는 디메틸포름아미드; 디메틸아세트아미드; 디메틸설폭사이드; 케톤, 특히, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 사이클로펜탄온; 푸란, 특히, 테트라하이드로푸란; 에스테르, 특히, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트; 카보네이트, 특히, 디메틸 카보네이트; 및 포스페이트, 특히, 트리에틸 포스페이트로부터 선택된 용매에서 수행된다.
- [0047] 본 발명은 또한 필름을 생산하기 위한 공정으로서,
- [0048] - 상술된 바와 같은 코폴리머 또는 상술된 바와 같은 조성물을 기판에 적용하고;
- [0049] - 코폴리머 또는 조성물을 가교시킴을 포함하는 공정에 관한 것이다.
- [0050] 일부 구체예에서, 가교는 소정 패턴에 따라 수행되며, 공정은 후속적으로 가교되지 않은 코폴리머 또는 조성물의 일부를 용매와 이들을 접촉시킴으로써 제거하는 것을 포함한다.
- [0051] 본 발명은 또한 상술된 공정에 의해 얻어진 필름에 관한 것이다.
- [0052] 본 발명은 또한 상술된 바와 같은 필름을 포함하는 전자 디바이스로서, 전자 디바이스가 바람직하게는 전계 효과 트랜지스터(field-effect transistor), 메모리 디바이스(memory device), 콘덴서(condenser), 센서(sensor), 액추에이터(actuator), 전기기계적 마이크로시스템(electromechanical microsystem), 전기열소 디바이스(electrocaloric device), 및 햅틱 디바이스(haptic device)로부터 선택되는, 전자 디바이스에 관한 것이다.
- [0053] 본 발명은 종래 기술의 단점을 극복할 수 있게 한다. 본 발명은 더욱 특히 가교 가능한 전기활성 폴리머, 및 상기 가교 가능한 전기활성 폴리머를 포함하는 조성물을 제공한다. 가교 후, 본 발명은, 소정 패턴을 갖고, 다음 특성들 중 하나 이상(및 바람직하게는 이들 모두)를 나타내는 불용성 폴리머 필름에 대한 접근을 제공한다: 반 결정질 형태, 높은 유전 상수, 높은 포화 분극, 및 큐리 전이(Curie transition).
- [0054] 게다가, 본 발명은 가교가 과도한 조사 에너지를 사용하지 않으면서, 그리고 가교제를 첨가하지 않으면서 구현될 수 있게 한다.
- [0055] 본 발명은 VDF 및/또는 TrFE 모노머로부터 및 또한 이탈 기(Br, Cl 또는 I)를 포함하는 모노머로부터 얻어진 모노머 빌딩 블록(본원에서 또한 구조 단위, 또는 간단히 단위라고 불림)을 포함하는 코폴리머의 사용을 기초로 한다. 이탈 기의 일부는 가교를 가능하게 하는 아자이드 기로 치환된다. 이러한 치환은 간단히 소듐 아자이드와 같은 아자이드 화합물과 폴리머를 반응함으로써 수행될 수 있다. 폴리머 필름에 상기에서 언급된 유리한 특성들을 주는 이탈 기의 다른 것들이 보유된다.
- [0056] 본 발명의 또 다른 이점은 합성이 완전히 마스터된 기존 폴리머의 범위로부터 가교 가능한 폴리머에 대한 접근을 제공하므로 새로운 중합 공정에 대한 개발이 필요하지 않다는 것이다.
- [0057] 본 발명의 구현을 위해 두 가지 주요 구체예가 고려될 수 있다:
- [0058] - 한 가지 가능성은 단일 플루오로폴리머를 사용하여, 이탈 기를 아자이드 기로 부분 치환시키도록 이를 아자이드 화합물로 처리하고, 이후 이러한 플루오로 폴리머를 가교시키는 것이다.
- [0059] - 다른 가능성은 하나만 아자이드 기로 치환된 이탈 기를 갖는 플루오로폴리머들의 혼합물을 사용하고, 이후 이러한 플루오로폴리머들의 혼합물을 가교시키는 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0060] 도 1은 본 발명에 따른 폴리머 및 대조 폴리머(실시예 1에 따른)의 적외선 흡수 스펙트럼을 보여주는 그래프이다. 파장은 가로 축에 보고되어 있다.
- 도 2는 본 발명에 따른(실시예 2에 따른) 폴리머 필름의 광학 현미경에 의해 얻어진 사진이다. 축적 막대는 500 μm에 해당한다.
- 도 3은 가교 전, 가교 후 및 현상 후 본 발명에 따른(실시예 2에 따른) 필름의 유전 상수를 나타낸 것이다. 주파수는 가로 축에 보고되어 있고, 유전 상수는 세로 축에 보고되어 있다.

도 4는 가교 전, 가교 후 및 현상 후 본 발명에 따른(실시예 2에 따른) 필름의 분극 곡선을 나타내는 그래프이다. 전기장은 가로 축에 보고되어 있고, 분극은 세로 축에 보고되어 있다.

도 5는 가교 전 및 후 본 발명에 따른(실시예 3에 따른) 폴리머의 적외선 흡수 스펙트럼을 보여주는 그래프이다. 파장은 가로 축에 보고되어 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0061] 발명의 구체예의 설명
- [0062] 본 발명은 이제 하기 설명으로 보다 상세하게 및 비-제한적 방식으로 기술된다.
- [0063] 본 발명은 이하에서 폴리머 PF로 명명되는 플루오로폴리머의 사용을 기초로 한다. 이러한 폴리머 PF는 아자이드기(-N₃)로 그래프팅하도록 개질된 출발 폴리머로서 사용될 수 있으며; 이에 따라 개질된 플루오로폴리머는 이하에서 폴리머 PFM으로 명명된다.
- [0064] 폴리머 PF
- [0065] 본 발명에 따르면, 폴리머 PF는 VDF 및/또는 TrFE 모노머로부터 및 이중 결합 및 Cl, Br 및 I로부터 선택된 이탈 기를 포함하는 적어도 하나의 다른 플루오로 모노머 X로부터 얻어진 단위를 포함한다.
- [0066] 일부 변형예에서, 폴리머 PF는 P(VDF-X) 코폴리머이다.
- [0067] 일부 변형예에서, 폴리머 PF는 P(TrFE-X) 코폴리머이다.
- [0068] 일부 바람직한 구체예에서, 폴리머 PF는 P(VDF-TrFE-X) 터폴리머이다.
- [0069] 다른 변형예에서, 복수의 상이한 플루오로 모노머 X로부터 얻어진 단위는 폴리머 PF에 존재할 수 있다.
- [0070] 다른 변형예에서, 상기 언급된 것들 이외에 하나 이상의 추가의 모노머로부터 얻어진 단위가 폴리머 PF에 존재할 수 있다.
- [0071] 폴리머 PF는 바람직하게는 VDF와 TrFE 둘 모두로부터 얻어진 단위를 포함한다.
- [0072] TrFE로부터 얻어진 단위의 비율은 VDF 및 TrFE로부터 얻어진 단위의 합에 대해 바람직하게는 5 내지 95 mol%, 및 특히 5 내지 10 mol%; 또는 10 내지 15 mol%; 또는 15 내지 20 mol%; 또는 20 내지 25 mol%; 또는 25 내지 30 mol%; 또는 30 내지 35 mol%; 또는 35 내지 40 mol%; 또는 40 내지 45 mol%; 또는 45 내지 50 mol%; 또는 50 내지 55 mol%; 또는 55 내지 60 mol%; 또는 60 내지 65 mol%; 또는 65 내지 70 mol%; 또는 70 내지 75 mol%; 또는 75 내지 80 mol%; 또는 80 내지 85 mol%; 또는 85 내지 90 mol%; 또는 90 내지 95 mol%이다. 15 내지 55 mol%의 범위가 특히 바람직하다.
- [0073] 플루오로 모노머 X는 적어도 하나의 불소 원자를 포함한다.
- [0074] 플루오로 모노머 X는 바람직하게는 5개 이하의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 4개 이하의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 3개 이하의 탄소 원자를 포함하고, 더욱 더 바람직하게는 이는 2개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0075] 플루오로 모노머 X의 화학식은 바람직하게는 CX₁X₂=CX₃X₄이고, 여기서 각각의 기 X₁, X₂, X₃ 및 X₄는 독립적으로 H, F, Cl, I 또는 Br 원자 또는 임의로 F, Cl, I 및 Br로부터 선택된 하나 이상의 치환기를 함유하는 C1-C3(바람직하게는 C1-C2) 알킬 기를 나타낸다.
- [0076] 일부 구체예에서, 각각의 기 X₁, X₂, X₃ 및 X₄는 독립적으로 H, F, Cl, I 또는 Br 원자, 또는 임의로 F, Cl, I 및 Br로부터 선택된 하나 이상의 치환기를 함유하는 메틸 기를 나타낸다.
- [0077] 일부 구체예에서, 각각의 기 X₁, X₂, X₃ 및 X₄는 독립적으로 H, F, Cl, I 또는 Br 원자를 나타낸다.
- [0078] 일부 구체예에서, X₁, X₂, X₃ 및 X₄ 기 중 하나만 Cl 또는 I 또는 Br 원자를 나타내고, 상기 X₁, X₂, X₃ 및 X₄ 기 이외의 기는 독립적으로 H 또는 F 원자 또는 임의로 하나 이상의 불소 치환기를 함유하는 C1-C3 알킬 기; 바람직하게는, H 또는 F 원자 또는 임의로 하나 이상의 불소 치환기를 함유하는 C1-C2 알킬 기; 및 더욱 바람직하게는 H 또는 F 원자 또는 임의로 하나 이상의 불소 치환기를 함유하는 메틸 기를 나타낸다.
- [0079] 특히 바람직하게는, 플루오로 모노머 X는 브로모트리플루오로에틸렌, 클로로플루오로에틸렌, 클로로트리플루오

로에틸렌 및 클로로트리플루오로프로펜으로부터 선택된다. 클로로플루오로에틸렌은 1-클로로-1-플루오로에틸렌 또는 1-클로로-2-플루오로에틸렌을 의미할 수 있다. 1-클로로-1-플루오로에틸렌 이성질체가 바람직하다. 클로로 트리플루오로프로펜은 바람직하게는 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 또는 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜이다.

- [0080] 가장 바람직한 플루오로 모노머 X는 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 및 클로로플루오로에틸렌, 특히 1-클로로-1-플루오로에틸렌 (CFE)이다.
- [0081] 폴리머 PF 중의 플루오로 모노머 X로부터 얻어진 단위의 비율은(단위 전체에 대해), 예를 들어, 0.5 내지 1 mol%; 또는 1 내지 2 mol%; 또는 2 내지 3 mol%; 또는 3 내지 4 mol%; 또는 4 내지 5 mol%; 또는 5 내지 6 mol%; 또는 6 내지 7 mol%; 또는 7 내지 8 mol%; 또는 8 내지 9 mol%; 또는 9 내지 10 mol%; 또는 10 내지 12 mol%; 또는 12 내지 15 mol%; 또는 15 내지 20 mol%; 또는 20 내지 25 mol%; 또는 25 내지 30 mol%; 또는 30 내지 40 mol%; 또는 40 내지 50 mol%로 다양할 수 있다. 1 내지 20 mol%, 및 바람직하게는 2 내지 15 mol%의 범위가 특히 적절하다.
- [0082] 폴리머 PF 중의 단위의 몰 조성은 적외선 분광기 또는 라만 분광기와 같은 다양한 수단에 의해 결정될 수 있다. X-선 형광 분광기와 같은 탄소, 불소 및 염소 또는 브롬 또는 요오드 원소의 원소 분석을 위한 통상적인 방법들은 폴리머의 질량 조성을 모호하지 않게 계산하는 것을 가능하게 하며, 이로부터 몰 조성이 추론된다.
- [0083] 또한, 적절한 중수소화된 용매 중의 폴리머 용액의 분석에 의한, 다핵 NMR 기술, 특히, 양성자(1H) 및 불소(19F) NMR 기술이 이용될 수 있다. NMR 스펙트럼은 다핵 프로브가 장착된 FT-NMR 분광기 상에서 기록된다. 하나의 핵 또는 다른 핵에 따라 생성된 스펙트럼에서 상이한 모노머에 의해 주어지는 특정 신호들이 이후에 확인된다. 이에 따라, 예를 들어, TrFE로부터 유도된 단위는, 양성자 NMR에서, CFH 기 특유의 특정 신호(대략 5 ppm에서)를 제공한다. 이는 VDF의 CH₂ 기에 대해 동일하다(3 ppm에서 중심을 갖는 넓은 분해되지 않은 피크). 두 개의 신호의 상대적 통합은 두 개의 모노머의 상대 풍부도, 즉, VDF/TrFE 몰비를 제공한다.
- [0084] 동일한 방식으로, 예를 들어, TrFE의 -CFH-기는 불소 NMR에서 특유의 잘-분리된 신호를 제공한다. 양성자 NMR에서 및 불소 NMR에서 얻어진 다양한 신호의 상대적 통합의 조합은 결과가 다양한 모노머로부터 유도된 단위의 몰 농도를 제공하는 식의 시스템을 생성시킨다.
- [0085] 마지막으로, 예를 들어, 헤테로원자, 예컨대, 염소 또는 브롬 또는 요오드에 대한 원소 분석과 NMR 분석을 조합하는 것이 가능하다. 따라서, 예를 들어, CTFE로부터 얻어진 단위의 함량은 원소 분석에 의한 염소 함량의 측정 에 의해 결정될 수 있다.
- [0086] 당업자는 폴리머 PF의 조성을 모호하지 않게 필요한 정확도로 결정할 수 있는 이용 가능한 다양한 방법 또는 방법들의 조합을 알고 있다.
- [0087] 폴리머 PF는 바람직하게는 랜덤 및 선형이다.
- [0088] 이는 유리하게는 열가소성이고, (플루오로엘라스토머와는 반대로) 엘라스토머성이 거의 아니거나 엘라스토머성이 아니다.
- [0089] 폴리머 PF는 동중 또는 이종일 수 있다. 동중 폴리머는 균일한 사슬 구조를 갖고, 다양한 모노머로부터 유도된 단위의 통계적 분포는 사슬 간에 아주 조금 다르다. 이종 폴리머에서, 사슬은 멀티모달이거나 확산된 유형의 다양한 모노머로부터 유도된 단위의 분포를 갖는다. 이종 폴리머는 이에 따라 주어진 단위가 더 많은 사슬, 및 이러한 단위가 더 적은 사슬을 포함한다. 이종 폴리머의 예는 문헌 WO 2007/080338호에 나타나 있다.
- [0090] 폴리머 PF는 전기활성 폴리머이다.
- [0091] 더욱 특히, 바람직하게는, 이는 0 내지 150°C, 바람직하게는 10 내지 140°C의 유전을 최대치를 나타낸다. 강유전성 폴리머의 경우에, 이러한 최대치는 "큐리 온도"라고 불리고, 강유전성 상에서 상유전성 상으로의 전이에 해당한다. 이러한 온도 최대치, 또는 전이 온도는 시차 주사 열량계에 의해 또는 유전 분광기에 의해 측정될 수 있다.
- [0092] 폴리머는 바람직하게는 90 내지 180°C, 더욱 특히 100 내지 170°C의 용융 온도를 갖는다. 용융 온도는 ASTM D3418 표준에 따라 시차 주사 열량계에 의해 측정될 수 있다.
- [0093] 폴리머 PF의 생산

- [0094] PF 폴리머는 임의의 공지된 공정, 예컨대, 에멀전 중합, 현탁 중합 및 용액 중합을 이용하여 생산될 수 있지만, WO 2010/116105호에 기재된 공정을 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 공정은 고분자량 및 적절한 구조화의 폴리머를 획득하는 것을 가능하게 한다.
- [0095] 간략히 말하면, 바람직한 공정은
- [0096] - VDF 및/또는 TrFE(플루오로 모노머 X 없음)만 함유하는 초기 혼합물을 물을 함유한 교반식 오토클레이브에 채우는 단계;
- [0097] - 오토클레이브를 중합 온도에 가까운 사전 결정된 온도로 가열시키는 단계;
- [0098] - 수중 VDF 및/또는 TrFE 모노머의 현탁액을 형성시키기 위해, 바람직하게 적어도 80 bar인 오토클레이브에서의 압력을 달성하도록, 물과 혼합된 라디칼 중합 개시제를 오토클레이브에 주입하는 단계;
- [0099] - VDF 및/또는 TrFE 및 X(및, 임의로, 존재 시, 추가의 모노머)의 제2 혼합물을 오토클레이브에 주입하는 단계;
- [0100] - 중합 반응이 개시되자마자, 바람직하게는 적어도 80 bar의 본질적으로 일정한 수준에서 압력을 유지시키기 위해, 오토클레이브 반응기에 상기 제2 혼합물을 연속적으로 주입하는 단계를 포함한다.
- [0101] 라디칼 중합 개시제는 특히 퍼옥시디카보네이트 유형의 유기 퍼옥사이드일 수 있다. 이는 일반적으로 전체 모노머 충전물 1 킬로그램 당 0.1 내지 10 g의 양으로 사용된다. 사용되는 양은 바람직하게는 0.5 내지 5 g/kg이다.
- [0102] 초기 혼합물은 유리하게는 오로지 VDF 및/또는 TrFE만을 요망되는 최종 폴리머의 비율과 동일한 비율로 포함한다.
- [0103] 제2 혼합물은 유리하게는 초기 혼합물 및 제2 혼합물을 포함하는 오토클레이브에 도입되는 모노머들의 전체 조성이 요망되는 최종 폴리머의 조성과 동일하거나 거의 동일하도록 조절되는 조성을 갖는다.
- [0104] 초기 혼합물에 대한 제2 혼합물의 중량비는 바람직하게는 0.5 내지 2, 더욱 바람직하게 0.8 내지 1.6이다.
- [0105] 초기 혼합물 및 제2 혼합물과의 이러한 공정의 구현은, 흔히 예측되지 않는, 반응 개시 시기와 독립적인 공정을 제공한다. 이에 따라 수득된 폴리머는 크러스트(crust) 또는 스킨(skin)이 없는, 분말 형태이다.
- [0106] 오토클레이브 반응기에서의 압력은 바람직하게는 80 내지 110 bar이며, 온도는 바람직하게는 40°C 내지 60°C의 수준으로 유지된다.
- [0107] 제2 혼합물은 오토클레이브에 연속적으로 주입될 수 있다. 이는, 예를 들어, 압축기 또는 두 개의 연속적인 압축기를 사용함으로써, 일반적으로 오토클레이브에서의 압력보다 큰 압력으로, 오토클레이브에 주입되기 전에 압축될 수 있다.
- [0108] 합성 후, 폴리머는 세척되고 건조될 수 있다.
- [0109] 폴리머의 중량-평균 몰 질량(Mw)은 바람직하게는 적어도 100,000 g.mol⁻¹, 바람직하게는 적어도 200,000 g.mol⁻¹ 및 더욱 바람직하게는 적어도 300,000 g.mol⁻¹ 또는 적어도 400,000 g.mol⁻¹이다. 이는 반응기에서 온도와 같은 특정 공정 파라미터를 변경시킴으로써, 또는 전달제를 첨가함으로써 조절될 수 있다.
- [0110] 분자량 분포는 다공성이 증가하는 3개의 컬럼 세트와 함께, 용리액으로서 디메틸포름아미드(DMF) 중 SEC(size exclusion chromatography, 크기 배제 크로마토그래피)에 의해 추정될 수 있다. 고정상은 스티렌-DVB 겔이다. 검출 방법은 굴절률의 측정을 기초로 하며, 보정은 폴리스티렌 표준물로 수행된다. 샘플은 DMF 중 0.5 g/l로 용해되고, 0.45 μm 나일론 필터를 통해 여과된다.
- [0111] 폴리머 PFM
- [0112] 폴리머 PFM은 폴리머 PF로부터 아자이드 화합물과의 반응에 의해 생성될 수 있다.
- [0113] 폴리머 PFM은 바람직하게는 단위 -C-C(X)N₃-C-의 형태의 폴리머 사슬로 통합된 아자이드 기를 포함하고, 여기서 X는 수소 또는 할로겐 원자 또는 치환되거나 비치환된 알킬 기를 나타내고, 바람직하게는 X는 H 또는 F를 나타낸다.
- [0114] 반응에 가능한 아자이드 화합물은 화학식 M(N₃)_n의 화합물을 포함하고, 여기서 M은 일가 또는 다가 양이온 또는

H 또는 할로젠(I, Br 또는 Cl) 또는 유사 할로젠(특히, CN)을 나타내고, n은 정수를 나타낸다. 바람직하게는 N은 양이온이고, n은 양이온의 원자가에 해당한다.

- [0115] M은 특히 금속 양이온 또는 암모늄 양이온(또는 유도체, 예컨대, 테트라알킬암모늄 양이온)일 수 있다. 일가(예를 들어, 칼륨 또는 나트륨) 또는 이가(예를 들어, 칼슘 또는 마그네슘) 금속 양이온이 바람직하다.
- [0116] 아자이드 화합물은 바람직하게는 소듐 아자이드 NaN_3 및 포타슘 아자이드 KN_3 로부터 선택된다. 소듐 아자이드가 특히 바람직하다.
- [0117] 폴리머 PF는 폴리머 PF가 용해되는 용매 중에서 아자이드 화합물과 폴리머 PF를 조합함으로써 폴리머 PFM으로 전환될 수 있다.
- [0118] 사용되는 용매는 특히 디메틸포름아미드; 디메틸 아세트아미드; 디메틸 설펍사이드; 케톤, 특히, 아세톤, 메틸 에틸 케톤(또는 부탄-2-온), 메틸 이소부틸 케톤 및 사이클로펜탄온; 푸란, 특히, 테트라하이드로푸란; 에스테르, 특히, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트; 카보네이트, 특히, 디메틸 카보네이트; 및 포스페이트, 특히, 트리에틸 포스페이트일 수 있다. 이러한 화합물들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.
- [0119] 반응 혼합물에 도입되는 폴리머 PF의 농도는, 예를 들어, 1 내지 200 g/l, 바람직하게는 5 내지 100 g/l, 및 더욱 바람직하게는 10 내지 50 g/l 일 수 있다.
- [0120] 반응 혼합물에 도입되는 아자이드 화합물의 양은 아자이드 기로 이탈 기의 요망되는 치환도에 따라 조절될 수 있다. 따라서, 이러한 양은 0.1 내지 0.2 몰 당량; 또는 0.2 내지 0.3 몰 당량; 또는 0.3 내지 0.4 몰 당량; 또는 0.4 내지 0.5 몰 당량; 또는 0.5 내지 0.6 몰 당량; 또는 0.6 내지 0.7 몰 당량; 또는 0.7 내지 0.8 몰 당량; 또는 0.8 내지 0.9 몰 당량; 또는 0.9 내지 1.0 몰 당량; 또는 1.0 내지 1.5 몰 당량; 또는 1.5 내지 2 몰 당량; 또는 2 내지 5 몰 당량; 또는 5 내지 10 몰 당량; 또는 10 내지 50 몰 당량(폴리머 PF에 존재하는 이탈 기에 대해, 반응 혼합물에 도입되는 아자이드 기)일 수 있다.
- [0121] 반응은 바람직하게는 교반과 함께 수행된다.
- [0122] 반응은 바람직하게는 20 내지 80°C, 더욱 바람직하게는 30 내지 70°C, 및 더욱 특히 40 내지 65°C의 온도에서 수행된다.
- [0123] 반응은, 예를 들어, 15분 내지 48시간, 바람직하게는 1시간 내지 36시간, 더욱 바람직하게는 2 내지 24시간일 수 있다.
- [0124] 요망되는 반응 시간에 도달할 때, 폴리머 PFM은, 예를 들어, 탈이온수와 같은 비용매로부터 침전될 수 있다. 이는 후속적으로 여과되고 건조될 수 있다.
- [0125] 폴리머 PFM의 조성은 원소 분석에 의해, 및, 상술된 바와 같이 NMR에 의해, 및 또한 적외선 분광기에 의해 특징화될 수 있다. 특히, 아자이드 작용기 특유의 원자가 진동 밴드는 약 2150 cm^{-1} 에서 관찰된다. 폴리머 PFM의 아자이드 기 조성은 처음 온도 증가 동안 아자이드 기의 발열성 반응 엔탈피를 원소 분석 및/또는 NMR의 결과와 연관시킴으로써 바람직하게는 조정으로 시차 주사 열량계에 의해 특징화될 수 있다.
- [0126] 일부 구체예에서, 출발 폴리머 PF 중의 이탈 기 전부가 폴리머 PFM 중의 아자이드 기 $-\text{N}_3$ 로 치환된다.
- [0127] 다른(바람직한) 구체예에서, 출발 폴리머 PF 중의 이탈 기는 폴리머 PFM 중의 아자이드 기로 단지 일부만 치환된다.
- [0128] 이에 따라서, 아자이드 기로 치환된 이탈 기의(예를 들어, CTFE 또는 CFE를 사용할 때 Cl 기의) 몰 비율은 5 내지 10 mol%; 또는 10 내지 20 mol%; 또는 20 내지 30 mol%; 또는 30 내지 40 mol%; 또는 40 내지 50 mol%; 또는 50 내지 60 mol%; 또는 60 내지 70 mol%; 또는 70 내지 80 mol%; 또는 80 내지 90 mol%; 또는 90 내지 95 mol%; 또는 95 mol% 초과일 수 있다.
- [0129] 이에 따라서, 폴리머 PFM에서, 이탈 기(Cl 또는 Br 또는 I)를 함유하는 잔여 구조 단위의 비율은, 예를 들어, 0.1 내지 0.5 mol%; 또는 0.5 내지 1 mol%; 또는 1 내지 2 mol%; 또는 2 내지 3 mol%; 또는 3 내지 4 mol%; 또는 4 내지 5 mol%; 또는 5 내지 6 mol%; 또는 6 내지 7 mol%; 또는 7 내지 8 mol%; 또는 8 내지 9 mol%; 또는 9 내지 10 mol%; 또는 10 내지 12 mol%; 또는 12 내지 15 mol%; 또는 15 내지 20 mol%; 또는 20 내지 25 mol%; 또는 25 내지 30 mol%; 또는 30 내지 40 mol%; 또는 40 내지 50 mol%일 수 있다. 1 내지 15 mol%, 및 바람직하

게는 2 내지 10 mol%의 범위가 특히 바람직하다.

[0130] 마찬가지로 이에 따라서, 폴리머 PFM에서, 아자이드 기를 함유하는 잔여 구조 단위의 비율은, 예를 들어, 0.1 내지 0.5 mol%; 또는 0.5 내지 1 mol%; 또는 1 내지 2 mol%; 또는 2 내지 3 mol%; 또는 3 내지 4 mol%; 또는 4 내지 5 mol%; 또는 5 내지 6 mol%; 또는 6 내지 7 mol%; 또는 7 내지 8 mol%; 또는 8 내지 9 mol%; 또는 9 내지 10 mol%; 또는 10 내지 12 mol%; 또는 12 내지 15 mol%; 또는 15 내지 20 mol%; 또는 20 내지 25 mol%; 또는 25 내지 30 mol%; 또는 30 내지 40 mol%; 또는 40 내지 50 mol%일 수 있다. 1 내지 15 mol%, 및 바람직하게는 2 내지 10 mol%의 범위가 특히 바람직하다.

[0131] 필름의 제조

[0132] 본 발명에 따른 플루오로폴리머 필름은 오로지 하나 이상의 폴리머 PFM만을, 그렇지 않으면 적어도 하나의 폴리머 PF 및 적어도 하나의 폴리머 PFM을 기관에 적용함으로써 제조될 수 있다. 이러한 후자의 경우에, 폴리머 PF를 생성시키는 데 사용되는 이탈 기를 함유하는 모노머는 바람직하게는 폴리머 PFM을 생성시키는 데 사용되는 것들과 동일하다.

[0133] 오로지 하나 이상의 폴리머 PFM만이 사용되는 경우, 이탈 기의 아자이드 기로의 부분 치환만이 요망된다. 적어도 하나의 폴리머 PF가 적어도 하나의 폴리머 PFM과 조합하여 사용되는 경우, 폴리머 PFM의 이탈 기의 단지 일부분이 또는 이들 전부가 아자이드 기로 치환될 수 있다.

[0134] 적어도 하나의 폴리머 PF가 적어도 하나의 폴리머 PFM과 조합되는 경우, 폴리머 PF 및 PFM 전체에 대해 폴리머 (들) PF의 질량 비율은 특히 5 내지 10%; 또는 10 내지 20%; 또는 20 내지 30%; 또는 30 내지 40%; 또는 40 내지 50%; 또는 50 내지 60%; 또는 60 내지 70%; 또는 70 내지 80%; 또는 80 내지 90%; 또는 90 내지 95%일 수 있다.

[0135] 필름의 생산은 기관에 대한 폴리머 PFM(또는 PFM 및 PF)의 적용 단계, 이어서, 가교 단계를 포함할 수 있다.

[0136] 폴리머 PFM(또는 PFM 및 PF)은 또한 하나 이상의 다른 폴리머, 특히, 플루오로폴리머, 예컨대, 더욱 특히, P(VDF-TrFE) 코폴리머와 조합될 수 있다.

[0137] 기관은 특히 유리, 규소, 폴리머-물질 또는 금속 표면일 수 있다.

[0138] 적용을 수행하기 위해, 한 가지 바람직한 방법은 폴리머 또는 폴리머들을 액체 비히클에 용해시키거나 현탁시켜 "잉크" 조성물을 형성시키는 것을 포함하고, 잉크 조성물은 후속적으로 기관에 적용된다. 액체 비히클은 바람직하게는 용매이다. 이러한 용매는 바람직하게는 디메틸포름아미드; 디메틸아세트아미드; 디메틸설폭사이드; 케톤, 특히, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 사이클로펜탄온; 푸란, 특히, 테트라하이드로푸란; 에스테르, 특히, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트; 카보네이트, 특히, 디메틸 카보네이트; 및 포스페이트, 특히, 트리에틸 포스페이트로부터 선택된다. 이러한 화합물들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0139] 액체 비히클 중의 폴리머의 총 질량 농도는 특히 0.1 내지 30%, 바람직하게는 0.5 내지 20%일 수 있다.

[0140] 잉크는 임의로 특히 표면 장력 개질제, 레올로지 개질제, 에이징 저항성 개질제, 접착 개질제, 안료 또는 염료, 및 충전제(나노충전제 포함)로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 바람직한 첨가제는 특히 잉크의 표면 장력을 개질시키는 보조-용매이다. 특히, 용액의 경우에, 화합물은 사용되는 용매와 혼화 가능한 유기 화합물일 수 있다. 잉크 조성물은 또한 폴리머 또는 폴리머들의 합성에 사용된 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다.

[0141] 일부 구체예에서, 잉크는 적어도 하나의 가교 보조제, 바람직하게는 광개시제 및/또는 가교제를 포함한다.

[0142] 광개시제는, 예를 들어, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일 페닐포스피네이트, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2,4-디에틸티옥산톤, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0143] 가교제는, 예를 들어, 적어도 두 개의 반응성 이중 결합을 갖는 분자, 올리고머, 및 폴리머, 예컨대, 트리알릴 이소시아누레이트(TAIC), 디- 또는 폴리(메트)아크릴 화합물, 폴리부타디엔; 적어도 두 개의 반응성 탄소-탄소 또는 탄소-질소 삼중 결합을 갖는 화합물, 예컨대, 트리프로파일 아민; 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물로부터

선택될 수 있다.

- [0144] 다른 (바람직한) 구체예에서, 기판에 적용되는 잉크에는 가교 보조제, 예컨대, 광개시제 또는 가교제가 존재하지 않는다.
- [0145] 적용은 특히 스핀-코팅, 분무 코팅, 바 코팅, 딥 코팅, 롤-투-롤 프린팅, 스크린 프린팅, 리소그래피 프린팅 또는 잉크젯 프린팅에 의해 수행될 수 있다.
- [0146] 적용 후, 액체 비히클은 증발된다.
- [0147] 이에 따라 구성된 플루오로폴리머 층은 특히 50 nm 내지 50 μm , 바람직하게는 100 nm 내지 5 μm , 더욱 바람직하게는 150 nm 내지 1 μm , 및 더욱 바람직하게는 200 nm 내지 500 nm의 두께를 가질 수 있다.
- [0148] 가교 단계는 특히 열 처리에 의해 및/또는 UV 조사에 의해 수행될 수 있다. UV 조사는 특히 소정의 패턴에 따라 폴리머 필름의 단지 일부만이 가교되어야 하는 경우에 유리한데, 그 이유는 그러한 경우에 마스크가 가교에 의도되지 않은 필름의 일부를 보호하는 데 사용될 수 있기 때문이다.
- [0149] 임의의 이론으로 국한시키려는 것은 아니지만, 가교 단계 동안, 아자이드 기는 분해를 거쳐 니트렌 작용기를 형성시키려는 경향이 있는 것으로 사료된다. 이러한 작용기는 또한 C-F 또는 C-H 기와 반응하여 폴리머 또는 폴리머들의 가교를 야기할 수 있다.
- [0150] 열 처리는 필름을, 예를 들어, 환기되는 오븐에서 또는 핫플레이트 상에서, 예를 들어, 50 내지 150 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 60 내지 130 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에 주어지게 함으로써 수행될 수 있다. 열 처리 시간은 특히 1분 내지 1시간, 바람직하게는 2분 내지 15분일 수 있다.
- [0151] UV 조사는 200 내지 650 nm, 및 바람직하게는 220 내지 500 nm의 파장에서 전자기 방사선에 의한 조사를 의미한다. 250 내지 450 nm의 파장이 특히 바람직하다. 방사선은 단색 또는 다색일 수 있다.
- [0152] 총 UV 조사 선량은 바람직하게는 40 J/cm^2 이하, 더욱 바람직하게는 20 J/cm^2 이하, 더욱 바람직하게는 10 J/cm^2 이하, 더욱 바람직하게는 5 J/cm^2 이하, 더욱 바람직하게는 3 J/cm^2 이하이다. 낮은 선량이 필름의 표면의 열화를 방지하는 데 유리하다.
- [0153] 처리는, 바람직하게는, 다시 필름의 임의의 열화를 방지하려는 목적으로, 반드시 산소의 부재에서 수행된다. 예를 들어, 처리는 진공하에, 또는 불활성 분위기에서, 또는 산소에 불침투성인 물리적 배리어로 주위 공기로부터 보호된 필름(예를 들어, 유리판 또는 폴리머 필름)으로 수행될 수 있다.
- [0154] 본 발명의 한 가지 변형예에 따르면, 열 전처리 및/또는 열 후처리가 UV 조사 전 및/또는 후에 수행될 수 있다.
- [0155] 열 전처리 및 열 후처리는 특히 40 내지 80 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 50 내지 70 $^{\circ}\text{C}$, 및, 예를 들어, 대략 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 30분 미만, 바람직하게는 15분 미만의 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0156] 이러한 처리는 가교 반응의 효과를 향상시킨다(필름의 두께 손실을 감소시키고, 필요한 UV 선량을 감소시키고, 필름의 조도를 향상시킴).
- [0157] 가교가 필름 전체에 걸쳐 수행되지 않은 경우, 가교되지 않은 필름의 일부를 제거하고 필름에 요망되는 기하학적 패턴을 표현하기 위해 현상 단계가 후속적으로 수행될 수 있다. 현상은 바람직하게는 용매 배스에서 침지에 의해 용매와 필름을 접촉시킴으로써 수행될 수 있다. 이러한 용매는 바람직하게는 디메틸포름아미드; 디메틸아세트아미드; 디메틸설폭사이드; 케톤, 특히, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 사이클로펜탄온; 푸란, 특히, 테트라하이드로푸란; 에스테르, 특히, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트; 카보네이트, 특히, 디메틸 카보네이트; 및 포스페이트, 특히, 트리에틸 포스페이트로부터 선택될 수 있다. 이러한 화합물들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.
- [0158] 이러한 용매에 첨가되는 것은 특정량, 바람직하게는, 용매와 비용매 전체에 대해 50 질량% 내지 80 질량%의 비용매 액체일 수 있다. 비용매 액체는 더욱 특히 다음 용매들 이외의 임의의 용매일 수 있다: 디메틸포름아미드; 디메틸아세트아미드; 디메틸설폭사이드; 케톤; 푸란; 에스테르; 카보네이트; 포스페이트. 이는 더욱 특히 양성자성 용매일 수 있고, 이는 O 원자 또는 N 원자에 결합된 적어도 하나의 H 원자를 포함하는 용매이다. 바람직하게는 알콜(예컨대, 에탄올 또는 이소프로판올) 또는 탈염수를 사용하는 것이 가능하다. 비용매들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 용매와 조합된 비용매의 존재는 추가로 행균 단계에서만 비용매가 사용되는 추정적인 경우

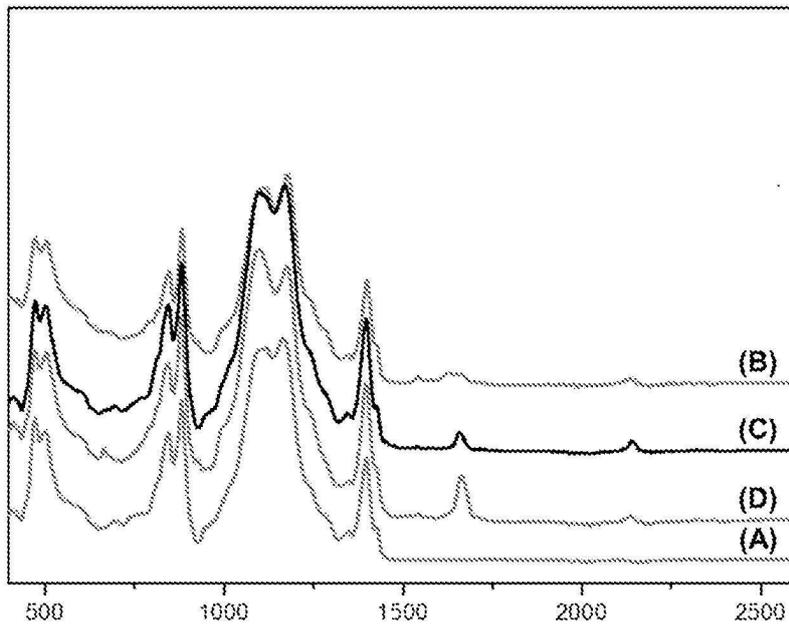
에 비해, 얻어지는 패턴의 선명도의 추가 개선을 가능하게 할 수 있다.

- [0159] 현상은 바람직하게는 10 내지 100℃, 바람직하게는 15 내지 80℃, 및 더욱 바람직하게는 20 내지 60℃의 온도에서 수행될 수 있다. 현상 시간은 바람직하게는 15분 미만, 더욱 바람직하게는 10분 미만이다.
- [0160] 현상 후, 필름은 플루오로폴리머에 비용매인 액체로 행궤질 수 있다. 이는 더욱 특히 양성자성 용매일 수 있고, 이는 O 원자 또는 N 원자에 결합된 적어도 하나의 H 원자를 포함하는 용매이다. 바람직하게는 알콜(예컨대, 에탄올 또는 이소프로판올) 또는 탈염수를 사용하는 것이 가능하다. 비용매들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 이러한 행궤 단계는 필름 패턴의 선명도를 향상시킨다.
- [0161] 행궤는 특히 비용매를 가교된 PFM 필름 상에 분무함으로써 수행될 수 있다. 행궤는 또한 비용매의 베스에서 침지에 의해 수행될 수 있다. 행궤 동안 온도는 바람직하게는 5 내지 80℃, 더욱 바람직하게는 10 내지 70℃, 및 특히 15 내지 35℃의 주위 온도일 수 있다. 행궤 단계의 시간은 바람직하게는 10분 미만, 더욱 바람직하게는 5분 미만, 및 특히 1분 미만이다.
- [0162] 임의의 행궤 후, 필름은 공기 중에 건조될 수 있고, 임의로 후속 가교 열 처리를, 예를 들어, 30 내지 150℃, 바람직하게는 50 내지 140℃ 범위의 온도에 대한 노출에 의해 거칠 수 있다.
- [0163] 본 발명에 따른 필름은 바람직하게는 10 이상, 더욱 바람직하게는 15 이상, 더욱 바람직하게는 20 이상, 더욱 바람직하게는 25 이상의 25℃ 및 1 kHz에서의 유전 상수(또는 상대 유전율)에 의해 특징화된다.
- [0164] 유전 상수는 기하학적 치수(두께 및 반대 표면)를 아는 경우 물질의 커패시턴스를 측정할 수 있는 임피던스 미터를 사용하여 측정될 수 있다. 상기 물질은 두 개의 도전성 전극 사이에 위치된다.
- [0165] 전자 디바이스의 생산
- [0166] 본 발명에 따른 필름은 전자 디바이스에서 층으로서 사용될 수 있다.
- [0167] 따라서, 하나 이상의 추가 층이 본 발명의 필름이 구비된 기관에 당업계에 알려져 있는 방식으로 적용될 수 있으며, 이의 예로는 폴리머의, 반도체성 물질의, 또는 금속의 하나 이상의 층이 있다.
- [0168] 용어 "전자 디바이스"는 전자 회로에서 하나 이상의 기능을 수행할 수 있는 단일 전자 부품, 또는 전자 부품 세트를 의미하는 것으로 의도된다.
- [0169] 특정 변형에 따라, 전자 디바이스는 더욱 특히 광전자 디바이스, 다시 말해서, 전자기선을 방출시키거나, 검출하거나, 조절할 수 있는 광전자 디바이스이다.
- [0170] 본 발명과 관련이 있는, 전자 디바이스, 또는 적절한 경우, 광전자 디바이스의 예에는 트랜지스터(특히 전계 효과 트랜지스터), 칩, 배터리, 광기전력 전지(photovoltaic cell), 발광 다이오드(LED), 유기 발광 다이오드(OLED), 센서, 액추에이터, 변압기(transformer), 햅틱 디바이스, 전기기계적 마이크로시스템, 전기열소 디바이스, 및 검출기가 있다.
- [0171] 한 가지 바람직한 변형예에 따르면, 본 발명에 따른 필름은 전계 효과 트랜지스터, 특히, 유기 전계 효과 트랜지스터에서 층 또는 유전 층의 일부로서 사용될 수 있다.
- [0172] 전자 및 광전자 디바이스는 여러 전자 서브-어셈블리, 장비 또는 장치의 품목들, 및 다수의 물품 및 적용, 예를 들어, 텔레비전, 휴대 전화, 강성 또는 가요성 스크린, 박막 광기전력 모듈, 조명 소스, 에너지 변환기 및 센서 등에서 사용되고 이로 통합된다.
- [0173] 실시예
- [0174] 하기 실시예들은 본 발명에 대한 제한 없이 본 발명을 예시하는 것이다.
- [0175] 실시예 1 - 본 발명에 따른 개질된 폴리머의 생산
- [0176] 사용된 출발 물질은 P(VDF-TrFE-CTFE) 터폴리머였다. 이러한 터폴리머는 61.8 mol%의 VDF로부터 얻어진 단위, 30.4 mol%의 TrFE로부터 얻어진 단위 및 7.8 mol%의 CTFE로부터 얻어진 단위를 함유하였다.
- [0177] 1.2 g의 터폴리머 분말을 50 ml의 디메틸포름아미드에 용해시켰다. 이어서, 39 mg (CTFE의 몰수에 대해 0.5 몰당량)의 NaN₃를 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응을 55℃에서 12시간 동안 유지하였다. 생성물을 탈이온수로부터 침전 후에 회수하였다. 이어서, 이를 여과하고, 진공하에 40℃에서 24시간 동안 건조시켰다.

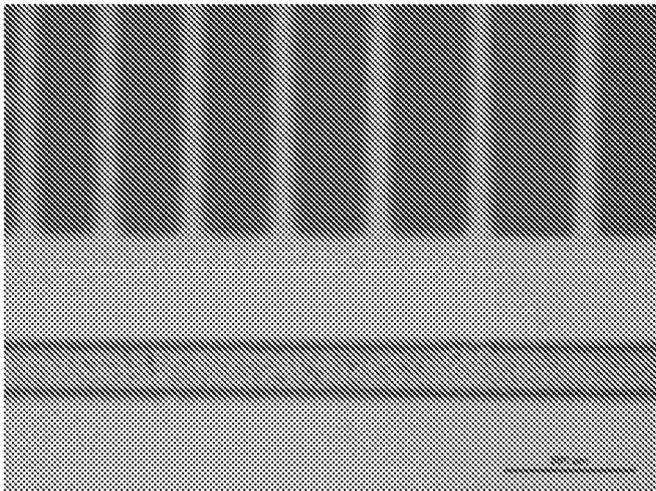
- [0178] 실험을 이후 CTFE의 물수에 대해 0.1 몰 당량 또는 10 몰 당량의 NaN_3 로 반복하였다.
- [0179] 다양한 폴리머의 적외선 스펙트럼을 폴리머 필름 바로 위에 ATR (반사) 모드로 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared: FTIR) 분광기에 의해 얻었다.
- [0180] 결과는 하기 명명과 함께 도 1에 나타나 있다:
- [0181] - A: 비개질된 출발 터폴리머;
 - [0182] - B: 0.1 당량의 NaN_3 로 개질된 터폴리머;
 - [0183] - C: 0.5 당량의 NaN_3 로 개질된 터폴리머;
 - [0184] - D: 10 당량의 NaN_3 로 개질된 터폴리머;
- [0185] 아자이드 작용기 특유의 원자가 진동 밴드는 2150 cm^{-1} 에서 관찰되었고; 내부-사슬 C=C 이중 결합 특유의 밴드는 1710 cm^{-1} 에서 관찰되었다.
- [0186] 실시예 2 - UV 조사로 본 발명에 따른 필름의 생성
- [0187] 질량 기준 50/50으로 7.8 mol%의 CTFE로부터 얻어진 단위를 함유하는 비개질된 P(VDF-TrFE-CTFE) 터폴리머를 12.7 mol%의 CTFE로부터 얻어진 단위를 초기에 함유하고 0.5 당량의 NaN_3 로 실시예 1에서와 동일한 방식으로 개질된 또 다른 P(VDF-TrFE-CTFE) 터폴리머와 혼합함으로써 7 질량%의 부탄-2-온의 포플레이션을 수득하였다.
- [0188] 상기 제조된 포플레이션으로부터 250 nm의 필름을 스핀 코터 상에서 규소 기판 상에 생성시켰다. 이어서, 생성된 필름을 60°C 에서 5분 동안 건조시켰다.
- [0189] 필름을 UV 조사(주로 300 내지 400 nm의 파장으로)에 의해 소정 패턴에 따라 가교시켰고, 투입된 선량은 20 J/cm^2 였다. 이어서, 필름을 주위 온도에서 1분 동안 사이클로펜탄온에서 행금으로써 현상하였다.
- [0190] 생성된 패턴은 도 2의 사진에서 볼 수 있다. 어두운 영역은 폴리머가 존재하는 곳이다. 패턴은 높은 해상도를 나타냈다.
- [0191] 이후, 비개질된 폴리머와 개질된 폴리머의 혼합물이 질량 기준 80/20인 점을 제외하고, 또 다른 필름을 동일한 방식으로 생성시켰다. 유전체 분광법 측정을 하기에 대하여 수행하였다:
- [0192] - A: 비가교된 필름;
 - [0193] - B: 가교 후 필름; 및
 - [0194] - C: 가교 및 현상 후 필름.
- [0195] 결과는 도 3 및 4의 그래프에서 볼 수 있다. 도 3의 그래프는 공정 동안 필름의 유전 특성의 안정성을 도시한 것이다. 도 4의 그래프는 필름을 생성시키는 다양한 단계 동안 분극 곡선의 진화를 기술하는 것이다. 가교되고 현상된 필름 C에서 높은 포화 분극이 관찰되었다.
- [0196] 실시예 3 - 열 처리에 의해 본 발명에 따른 필름의 생성
- [0197] 실시예 1의 개질된 폴리머(0.5 몰 당량의 NaN_3 로 수득됨)를 사용하고, 필름을 이러한 폴리머로부터 생성시켰다.
- [0198] 필름은 $2\text{ }\mu\text{m}$ 의 두께를 가졌다. 이를 스핀 코터 상에서 생성시키고, 60°C 에서 5분 동안 건조시켰다.
- [0199] 필름의 적외선 스펙트럼을 가교 전 및 후에 측정하였다. 가교를 125°C 에서 20분 동안 열로 수행하였다.
- [0200] 결과는 도 5의 그래프에서 볼 수 있다. 상단 스펙트럼은 가교 전 필름의 스펙트럼이고, 하단 스펙트럼은 가교 후 필름의 스펙트럼이다. 사라진 것으로 관찰된 밴드는 아자이드 작용기 특유의 2150 cm^{-1} 에서의 밴드, 및 내부-사슬 C=C 이중 결합 특유의 1710 cm^{-1} 에서의 밴드이다.

도면

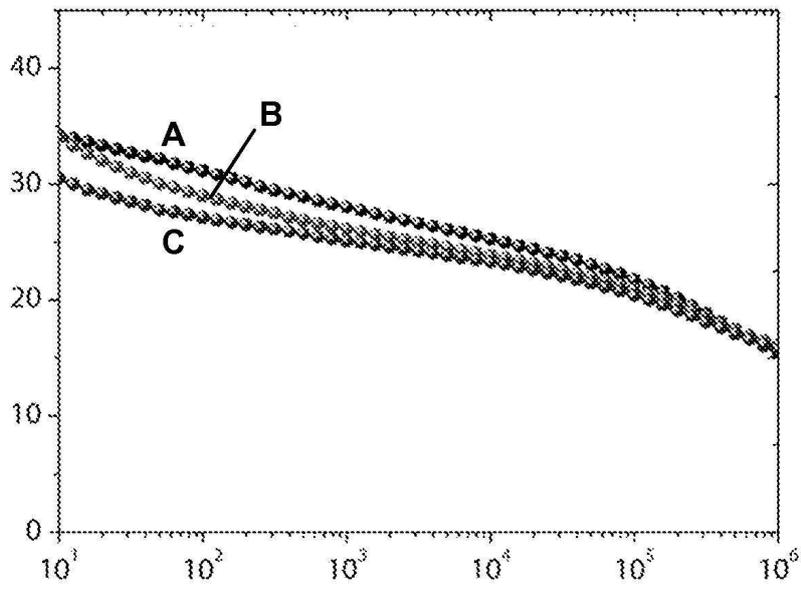
도면1



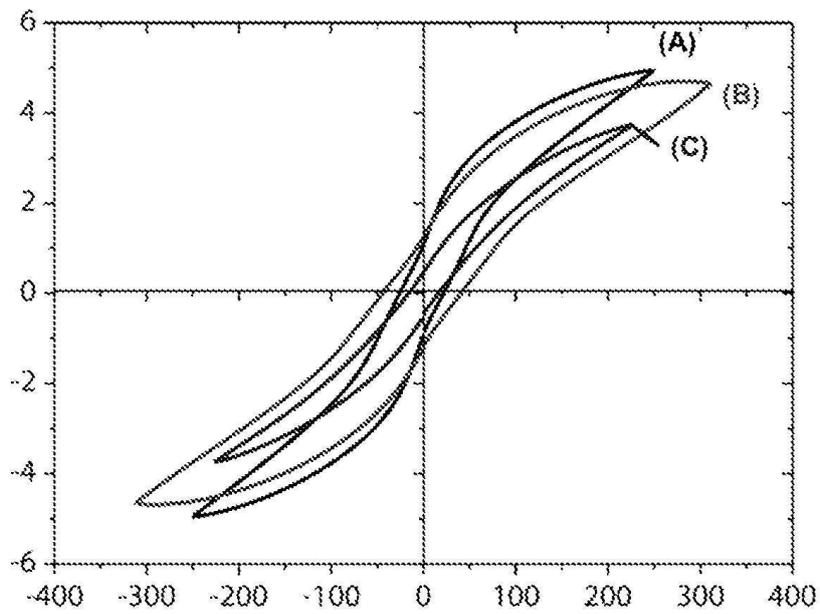
도면2



도면3



도면4



도면5

