(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0104822
(43) 공개일자 2021년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 214/22 (2006.01) *C08F 214/18* (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) *C08F 222/10* (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C09D 11/106 (2014.01) *C09D 11/30* (2014.01)
(52) CPC특허분류
C08F 214/22 (2013.01)
C08F 214/182 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7022419
(22) 출원일자(국제) 2019년12월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년07월15일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2019/053074
(87) 국제공개번호 WO 2020/128265
국제공개일자 2020년06월25일
(30) 우선권주장
1873062 2018년12월17일 프랑스(FR)

(71) 출원인
아르끄마 프랑스
프랑스공화국, 에프-92700 꼴롱브, 뤼 데스띠엔느 도르브 420
엥스티튀 폴리테크니크 드 보르도
프랑스, 에프-33400 탈랑스 세덱스, 아브뉘 뒤 독퇴흐 알베르트 슈바이처, 1
(뒷면에 계속)
(72) 발명자
하지오아누, 조르주
프랑스 33850 레오녕 슈망 꼬끼야 158
끌루테, 에릭
프랑스 33130 베글르 뤼 알베르 에 엘리사벳 뒤페롱 66
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 **광활성 기를 포함하는 가교가능한 전기활성 플루오르화된 폴리머**

(57) 요 약

본 발명은 하기 화학식 (I)의 플루오로 모노머로부터 유도된 유닛을 포함하는 코폴리머에 관한 것이다:

(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

상기 식에서, 각각의 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 H, F 및 임의적으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며, 플루오르화된 모노머의 H 및/또는 F 원자는 코폴리머에서 화학식 -Y-Ar-R의 광활성 기(Y는 산소 원자 또는 NH 기 또는 황 원자를 나타내고, Ar은 아릴기, 바람직하게는 페닐기를 나타내고, R은 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 한자리 또는 두자리 기임)로 부분적으로 대체된다. 코폴리머의 화학식 (I)의 플루오로 모노머는 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌을 포함한다. 본 발명은 또한, 상기 코폴리머를 제조하기 위한 방법, 상기 코폴리머를 포함하는 조성물, 및 또한 상기 코폴리머로부터 수득된 필름에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08F 220/18 (2013.01)
C08F 222/10 (2013.01)
C08F 8/00 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
C09D 11/106 (2013.01)
C09D 11/30 (2013.01)
C08J 2327/16 (2013.01)
(71) 출원인
썽뜨르 나쇼날르 드 라 르쉐르쉐 씨엉띠삐끄
프랑스, 75016 파리, 뤼 미셸-앙쥐 3
유니베르시떼 드 보르도
프랑스 에프-33000 보르도 쁠라스 뻬이 베를랑 35

(72) 발명자
브호숑, 시릴
프랑스 33700 메히냑 애브니 드 베흐덩 484 아파터마 85
칼리치스, 콘스탄티노스
프랑스 33000 보르도 꾸흐 드 라흐곤느 166 크루스 유니베르시테 드 보르도 메종 인떼르나시오날
도밍게즈 도 산토스, 파브리스
프랑스 92705 꼴롱브 세덱스 뤼 데스띠엔느 도르브 420 아르끄마 프랑스
술레스틴, 티보
프랑스 69493 삐에흐-베니뜨 뤼 앙리 무아상 비피 63 씨알알에이 (아르끄마)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 (I)의 플루오로 모노머로부터 유도된 유닛을 포함하는 코폴리머로서, 코폴리머의 화학식 (I)의 플루오로 모노머는 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌을 포함하는, 코폴리머:

(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

상기 식에서, 각각의 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 H, F 및 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되거나 플루오르화되지 않은 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며, 플루오로 모노머의 H 및/또는 F 원자는 코폴리머에서 화학식 -Y-Ar-R의 광활성 기(Y는 O 원자 또는 S 원자 또는 NH 기를 나타내고, Ar은 아릴기, 바람직하게는 페닐기를 나타내고, R은 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 한자리 또는 두자리 기임)로 부분적으로 대체된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 (I)의 플루오로 모노머가 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌으로 구성되는, 코폴리머.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 비닐리덴 플루오라이드 모노머로부터 수득된 유닛 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛 둘 모두를 포함하고, 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛의 비율은 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛의 합에 대해 바람직하게는, 15 내지 55 몰%인, 코폴리머.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, Ar 기가 Y에 대해 오르토 위치, 및/또는 Y에 대해 메타 위치, 및/또는 Y에 대해 파라 위치에서 R 기로 치환되는, 코폴리머.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, R 기가 카르보닐 작용기(carbonyl function)를 포함하고, 바람직하게는 아세틸기, 치환되거나 비치환되는 벤조일기, 치환되거나 비치환되는 페닐아세틸기, 프탈로일기 및 포스핀 옥사이드 아실기로부터 선택되고; 포스핀은 메틸기, 에틸기 및 페닐기로부터 선택되는 하나 이상의 기로 치환되는, 코폴리머.

청구항 6

제5항에 있어서, Ar 기가 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 비치환되는 벤조일기이거나, Ar 기가 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 비치환되는 벤조일기이거나, Ar 기가 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 파라 위치에서 하이드록실기로 치환되는 벤조일기이거나, Ar 기가 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 아세틸기이거나, Ar 기가 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 아세틸기이거나, Ar 기가 오르토 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 카르보닐기에 대해 α에서 하이드록실기로 치환되는 페닐아세틸기이거나, Ar 기가 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 카르보닐기에 대해 α에서 하이드록실기로 치환되는 페닐아세틸기이거나, Ar 기가 오르토 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 포스핀 옥사이드 아실기이거나, Ar 기가 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 포스핀 옥사이드 아실기이거나, Ar 기가 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 포스핀 옥사이드 아실기이거나, Ar 기가 오르토 및 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 프탈로일기인, 코폴리머.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 -Y-Ar-R의 광활성 기로 대체되는 코폴리머에서 화학식 (I)의

플루오로 모노머의 H 및 F 원자의 몰 비율이 0.1% 내지 20%, 바람직하게는, 1% 내지 10% 및 더욱 바람직하게는, 2% 내지 8%인, 코폴리머.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 코폴리머를 제조하는 방법으로서,

- 하기 화학식 (I)의 플루오로 모노머로부터 유도된 유닛을 포함하는 출발 코폴리머를 제공하는 단계로서, 화학식 (I)의 플루오로 모노머는 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌을 포함하는 단계;

- 출발 코폴리머를 광활성 분자와 접촉하도록 위치시키는 단계로서, 광활성 분자는 화학식 HY-Ar-R의 분자(여기에서 Y는 O 원자 또는 S 원자 또는 NH 기를 나타내고, Ar은 아릴기, 바람직하게는 페닐기를 나타내고, R은 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 한자리 또는 두자리 기임)인 단계를 포함하는, 방법:

(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

상기 식에서, 각각의 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 H, F 및 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되거나 플루오르화되지 않은 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 9

제8항에 있어서, 접촉하여 위치시키는 단계가 바람직하게는, 디메틸 설폭사이드; 디메틸포름아미드; 디메틸아세트아미드; 케톤, 특히 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 사이클로펜타논; 푸란, 특히 테트라하이드로푸란; 에스테르, 특히 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트; 카르보네이트, 특히 디메틸 카르보네이트; 및 포스페이트, 특히 트리에틸 포스페이트로부터 선택되는 용매에서 수행되는, 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 출발 코폴리머를 광활성 분자와 접촉하도록 위치시키기 전에 광활성 분자를 염기와 반응시키는 단계로서, 염기는 바람직하게는 탄산칼륨인 단계를 또한 포함하는, 방법.

청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 출발 코폴리머를 광활성 분자와 접촉하도록 위치시키는 단계가 20 내지 120℃ 및 바람직하게는, 30 내지 90℃의 온도에서 수행되는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 코폴리머를 포함하는 조성물로서, 조성물이 액체 비히클 중 코폴리머의 용액 또는 분산액인, 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 하기 화학식 (I)의 플루오로 모노머로부터 유도된 유닛을 포함하는 제2 코폴리머를 또한 포함하는 조성물:

(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

상기 식에서,

각각의 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 H, F 및 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되거나 플루오르화되지 않은 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 14

제13항에 있어서, 제2 코폴리머의 화학식 (I)의 플루오로 모노머가 비닐리덴 플루오라이드 및/또는 트리플루오로에틸렌을 포함하며, 바람직하게는, 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌으로 구성되는, 조성물.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 제2 코폴리머가 비닐리덴 플루오라이드 모노머로부터 유도된 유닛 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛 둘 모두를 포함하고, 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛의 비율은 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛의 합에 대해 바람직하게는, 15 내지 55 몰%인, 조성물.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 5 중량% 내지 95 중량%의 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 코폴리머 및 5 중량% 내지 95 중량%의 제2 코폴리머; 바람직하게는 30 중량% 내지 70 중량%의 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 코폴리머 및 30 중량% 내지 70 중량%의 제2 코폴리머를 포함하며; 함량은 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 코폴리머와 제2 코폴리머의 합에 대해 표현되는, 조성물.

청구항 17

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 반응성 이중 결합에 있어서 이작용성 또는 다작용성인 적어도 하나의 (메트)아크릴산 모노머를 또한 포함하는, 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 반응성 이중 결합에 있어서 이작용성 또는 다작용성인 상기 (메트)아크릴산 모노머가 디올, 트리올 또는 폴리올, 폴리에스테르, 에테르, 폴리에테르, 폴리우레탄, 에폭시, 시아누레이트 또는 이소시아누레이트로부터 선택되는 이작용성 또는 다작용성 (메트)아크릴산 모노머 또는 올리고머 또는 (메트)아크릴산 유형의 적어도 2개의 반응성 이중 결합을 함유하는 모노머 또는 올리고머인, 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 (메트)아크릴산 모노머가 도데칸 디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 알콕실화된 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 알콕실화된 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 도데실 디(메트)아크릴레이트, 사이클로헥산디메탄올 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 선형 알칸 디(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리사이클로데칸디메탄올 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 펜타(메트)아크릴레이트 에스테르, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 알콕실화된 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 프로폭실화된 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 도데칸디올 디(메트)아크릴레이트, 도데칸 디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타/헥사(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 프로폭실화된 글리세릴 트리(메트)아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 폴리에테르 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트, 에폭시 (메트)아크릴레이트, 및 이들의 조합물의 목록으로부터 선택되는 조성물.

청구항 20

필름을 제조하는 방법으로서,

- 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 코폴리머 또는 제12항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 기판 상에 증착시키는 단계;

- 코폴리머 또는 조성물을 가교시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 가교가 소정의 패턴에 따라 수행되며, 방법은 후속하여 가교되지 않은 코폴리머 또는 조성물

부분을 용매와 접촉하도록 위치시켜 이들을 제거하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 따른 방법을 통해 얻은 필름.

청구항 23

제22항에 따른 필름을 포함하는 전자 디바이스로서, 전자 디바이스는 바람직하게는 전계-효과 트랜지스터, 메모리 디바이스(memory device), 콘덴서(condenser), 센서(sensor), 액추에이터(actuator), 전기기계 마이크로시스템 및 햅틱 디바이스(haptic device)로부터 선택되는, 전자 디바이스.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광활성 기를 포함하는 가교가능한 전기활성 플루오로폴리머, 이를 제조하기 위한 방법 및 이로부터 제조된 필름에 관한 것이다.

배 경 기 술

[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 참조한다. 이러한 폴리머는 특히 흥미로운 유전 및 전기기계적 특성을 가지고 있다. 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 및 트리플루오로에틸렌(TrFE) 모노머로부터 형성된 플루오르화된 코폴리머는 이들의 압전, 초전 및 강유전 특성으로 인해 특히 흥미롭다. 특히 이들은 역학적 또는 열 에너지가 전기 에너지로 또는 그 반대로 변환되게 한다.

[0003] 전기활성 플루오로폴리머는 잉크 포뮬레이션을 사용하여 일반적으로 증착에 의해 필름 내로 형상화된다. 전기활성 디바이스의 생산 동안, 소정의 패턴에 따라 필름의 일부 또는 전부를 불용성이 되게 할 필요가 있다. 그 이유는 요망되는 디바이스를 제조하기 위해 폴리머 필름 위에 다른 층을 증착시킬 필요가 종종 있기 때문이다. 다른 층의 이러한 증착은 종종 용매의 사용을 포함한다. 전기활성 플루오로폴리머가 가교되지 않은 경우, 이는 다른 층의 증착 동안 이 용매에 의해 분해될 수 있다.

[0004] 플루오로폴리머를 가교시키는 데 여러 방법이 제안되었다. 가장 일반적으로 사용되는 가교 방법으로는, 열처리, 전자 빔으로의 조사, X-선 조사 및 UV 조사가 언급될 수 있다.

[0005] 논문 [Tan et al. in *J. Mat. Chem. A* 2013 (pages 10353-10361)]은 과산화물 화합물의 존재하에 열 처리에 의한 P(VDF-TrFE) 코폴리머의 가교를 기술한다.

[0006] 논문 [Shin et al. *Appl. Mater. Inter.* 2011 (pages 582-589)]은 또 다른 가교제, 즉 2,4,4-트리메틸-1,6-헥산디아민의 존재하에 열 처리에 의한 P(VDF-TrFE) 코폴리머의 가교를 기술한다.

[0007] 그러나, 열 처리에 의한 가교는 가열에 의한 디바이스의 처리로 인해 다중층 전자 디바이스의 하나 이상의 층을 파괴할 위험을 갖는다. 게다가, 열 처리는 규정된 패턴을 보유하는 필름의 생산을 허용하지 않는데, 이러한 가교 방법은 선택적인 가교를 불가능하게 하기 때문이다.

[0008] 논문 [Desheng et al. *Ferroelectrics* 2001 (pages 21-26)] 및 [Yang *et al.* in *Polymer* 2013 (pages 1709-1728)]은 전자 빔으로의 조사를 이용하여 플루오로폴리머의 가교를 기술한다.

[0009] 논문 [Mandal *et al.* in *Appl. Surf. Sci.* 2012 (pages 209-213)]은 X-선 조사를 이용한 플루오로폴리머의 가교를 기술한다.

[0010] 이러한 조사는 에너지가 매우 높으며, 따라서 폴리머 사슬의 구조에 영향을 미치는 화학적 부반응을 발생시킬 수 있다.

[0011] US 2007/0166838은 비스-아지드 광개시제의 존재하에 UV 조사에 의해 플루오로폴리머를 가교시키는 공정을 기술

한다.

[0012] 유사한 기술이 논문 [van Breemen *et al.* in *Appl. Phys. Lett.* 2011 (No. 183302)] 및 [Chen *et al.* in *Macromol. Rapid. Comm.* 2011 (pages 94-99)]에 기술되어 있다.

[0013] WO 2015/200872는 비닐리덴 플루오라이드, 비-친핵성 광감성 베이스 및 가교제를 기반으로 하는 폴리머를 포함하는 가교 조성물을 기술한다.

[0014] 논문 [Hou *et al.* in *Polym. J.* 2008 (pages 228-232)]은 광개시제로서 4-메톡시벤조페논 메타크릴레이트 및 또한 광개시제를 활성화시키기 위한 보조제의 존재하에 UV 조사에 의한 아크릴레이트 폴리머의 가교를 기술한다.

[0015] 이들 문헌 모두에서, 가교는 폴리머에 더하여 가교제의 존재를 필요로 한다. 이러한 제제의 첨가는 폴리머 필름의 제조를 더욱 복잡하게 하고, 전기활성 특성의 악화를 발생시킬 수 있다. 폴리머 필름을 제조하기 위한 포뮬레이션에 사용되는 성분의 수를 감소시키는 것이 일반적으로 바람직하다.

[0016] 논문 [Kim *et al.* in *Science* 2012 (pages 1201-1205)]은 UV 조사에 의한 벤조페논 분자를 포함하는 비-플루오로 폴리머의 가교를 기술한다.

[0017] WO 2013/087500는 VDF, TrFE 및 아지드 기를 함유하는 제3 모노머를 중합시킴으로써 제조된 플루오로폴리머를 기술한다. 이러한 플루오로폴리머는 후속하여 바람직하게는, 가교제의 존재하에 가교될 수 있다.

[0018] WO 2013/087501은 VDF 및 TrFE로부터 유도된 유닛 및 아지드기를 포함하는 가교제를 포함하는 플루오로폴리머를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0019] WO 2015/128337은 VDF, TrFE, 및 제3의 (메트)아크릴산 모노머를 중합함으로써 제조된 플루오로폴리머를 기술한다. 이러한 플루오로폴리머는 후속하여 바람직하게는, 가교제의 존재하에 가교될 수 있다.

[0020] WO 2010/021962는 플루오로폴리머를 아지드 화합물과 반응시킴으로써 또는 아지드 화합물의 존재하에 모노머를 중합시킴으로써 수득될 수 있는 아지드기를 포함하는 플루오로폴리머를 기술한다. 본 문헌에 제공된 플루오로폴리머 예는 VDF 및 HFP (헥사플루오로프로필렌)을 기반으로 하는 코폴리머, 또는 소듐 아지드와 반응하는 아이오도-말단 폴리머 (PVDF-I 및 1-아이오도퍼플루오로옥탄)이다.

[0021] 따라서, 상기 언급된 유용한 특성(특히, 압전, 초전 및 강유전성)을 가지며, 후속적으로 효율적으로 가교될 수 있으면서, 동시에 가교후 이러한 유용한 특성을 본질적으로 보존하는 광활성 플루오로폴리머를 제공하는 것이 실제로 요구된다.

발명의 내용

[0022] 본 발명은 먼저 하기 화학식 (I)의 플루오로 모노머로부터 유도된 유닛을 포함하는 코폴리머에 관한 것이다:

[0023] (I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

[0024] 상기 식에서,

[0025] 각각의 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 H, F 및 임의적으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며, 플로오로 모노머의 H 및/또는 F 원자는 코폴리머에서 화학식 -Y-Ar-R (Y는 O 원자 또는 S 원자 또는 NH 기를 나타내고, Ar은 아릴기, 바람직하게는 페닐기를 나타내고, R은 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 한자리 또는 두자리 기임)의 광활성 기로 부분적으로 대체된다.

[0026] 특정 구체예에서, 화학식 (I)의 플루오로 모노머는 비닐리덴 플루오라이드 및/또는 트리플루오로에틸렌을 포함하며, 바람직하게는 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌으로 구성된다.

[0027] 특정 구체예에서, 코폴리머는 비닐리덴 플루오라이드 모노머로부터 유도된 유닛 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛 둘 모두를 포함하고, 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛의 비율은 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛의 합에 대해 바람직하게는, 15 내지 55 몰%이다.

[0028] 특정 구체예에서, Ar 기는 Y에 대해 오르토 위치, 및/또는 Y에 대해 메타 위치, 및/또는 Y에 대해 파라 위치에서 R 기로 치환된다.

[0029] 특정 구체예에서, R 기는 카르보닐 작용기(carbonyl function)를 포함하고, 바람직하게는 아세틸기, 치환되거나

비치환되는 벤조일기, 치환되거나 비치환되는 페닐아세틸기, 프탈로일기 및 포스핀 옥사이드 아실기로부터 선택되고; 포스핀은 메틸기, 에틸기 및 페닐기로부터 선택되는 하나 이상의 기로 치환된다.

[0030] 특정 구체예에서, Ar 기는 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 비치환되는 벤조일기이거나, Ar 기는 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 비치환되는 벤조일기이거나, Ar 기는 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 파라 위치에서 하이드록실 기로 치환되는 벤조일기이거나, Ar 기는 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 아세틸기이거나, Ar 기는 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 아세틸기이거나, Ar 기는 오르토 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 카르보닐기에 대해 α에서 하이드록실 기로 치환되는 페닐아세틸기이거나, Ar 기는 메타 위치에서 치환되는 페닐이고 R 기는 카르보닐기에 대해 α에서 하이드록실 기로 치환되는 페닐아세틸기이거나, Ar 기는 오르토 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 포스핀 옥사이드 아실기이거나, Ar 기는 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 포스핀 옥사이드 아실기이거나, Ar 기는 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 포스핀 옥사이드 아실기이거나, Ar 기는 오르토 및 메타 위치에서 치환되는 페닐이고 R 기는 프탈로일기이다.

[0031] 특정 구체예에서, 화학식 -Y-Ar-R의 광활성 기로 대체되는 코폴리머에서 화학식 (I)의 플루오로 모노머의 H 및 F 원자의 몰 비율은 0.1% 내지 20%, 바람직하게는 1% 내지 10% 및 더욱 바람직하게는 2% 내지 8%이다.

[0032] 본 발명은 또한, 상기 기술된 바와 같은 코폴리머를 제조하는 방법으로서,

[0033] - 화학식 (I) $CX_1X_2=CX_3X_4$ (여기에서, 각각의 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 H, F 및 임의적으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택됨)의 플루오로 모노머로부터 유도된 유닛을 포함하는 출발 코폴리머를 제공하는 단계;

[0034] - 출발 코폴리머를 광활성 분자와 접촉하도록 위치시키는 단계로서, 광활성 분자가 화학식 HY-Ar-R (여기에서, Y는 O 원자 또는 S 원자 또는 NH 기를 나타내고, Ar은 아릴기, 바람직하게는 페닐기를 나타내고, R은 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 한자리 또는 두자리 기임)인 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0035] 특정 구체예에서, 접촉하여 위치시키는 단계는 바람직하게는 디메틸 설폭사이드; 디메틸포름아미드; 디메틸아세트아미드; 케톤, 특히 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 사이클로펜타논; 푸란, 특히 테트라하이드로푸란; 에스테르, 특히 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트; 카르보네이트, 특히 디메틸 카르보네이트; 및 포스페이트, 특히 트리에틸 포스페이트로부터 선택되는 용매에서 수행된다.

[0036] 특정 구체예에서, 방법은 또한, 광활성 분자와 접촉하도록 출발 코폴리머를 위치시키기 전에 광활성 분자를 염기와 반응시키는 단계로서, 염기는 바람직하게는 탄산칼륨인 단계를 포함한다.

[0037] 특정 구체예에서, 광활성 분자와 접촉하도록 출발 코폴리머를 위치시키는 단계는 20 내지 120℃, 및 바람직하게는 30 내지 90℃의 온도에서 수행된다.

[0038] 본 발명은 또한 상기 기술된 바와 같은 코폴리머를 포함하는 조성물에 관한 것이며, 여기에서 조성물은 액체 비히클 중의 코폴리머의 용액 또는 분산액이다.

[0039] 특정 구체예에서, 조성물은 또한 하기 화학식 (I)의 플루오로 모노머로부터 유도된 유닛을 포함하는 제2 코폴리머를 포함한다:

[0040] (I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

[0041] 상기 식에서, 각각의 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 H, F 및 임의적으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택된다.

[0042] 특정 구체예에서, 제2 코폴리머의 화학식 (I)의 플루오로 모노머는 비닐리덴 플루오라이드 및/또는 트리플루오로에틸렌을 포함하며, 바람직하게는 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌으로 구성된다.

[0043] 특정 구체예에서, 제2 코폴리머는 비닐리덴 플루오라이드 모노머로부터 유도된 유닛 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛 둘 모두를 포함하고, 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛의 비율은 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛의 합에 대해 바람직하게는, 15 내지 55 몰%이다.

[0044] 특정 구체예에서, 조성물은 5 중량% 내지 95 중량%의 상기 기술된 바와 같은 코폴리머 및 5 중량% 내지 95 중량

%의 제2 코폴리머; 바람직하게는 30 중량% 내지 70 중량%의 상기 기술된 바와 같은 코폴리머 및 30 중량% 내지 70 중량%의 제2 코폴리머를 포함하며; 함량은 상기 기술된 바와 같은 코폴리머와 제2 코폴리머의 합에 대해 표현된다.

[0045] 특정 구체예에서, 조성물은 또한 반응성 이중 결합에 있어서 이작용성 또는 다작용성인 적어도 하나의 (메트)아크릴산 모노머를 포함한다.

[0046] 특정 구체예에서, 반응성 이중 결합에 있어서 이작용성 또는 다작용성인 상기 (메트)아크릴산 모노머는 디올, 트리올 또는 폴리올, 폴리에스테르, 에테르, 폴리에테르, 폴리우레탄, 에폭시, 시아누레이트 또는 이소시아누레이트로부터 선택되는 이작용성 또는 다작용성 (메트)아크릴산 모노머 또는 올리고머 또는 (메트)아크릴산 유형의 적어도 2개의 반응성 이중 결합을 함유하는 모노머 또는 올리고머이다.

[0047] 특정 구체예에서, 상기 (메트)아크릴산 모노머는 하기 화합물의 목록으로부터 선택된다: 도데칸 디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 알콕실화된 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 알콕실화된 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 도데실 디(메트)아크릴레이트, 사이클로헥산디메탄올 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 선형 알칸 디(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리사이클로데칸디메탄올 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 펜타(메트)아크릴레이트 에스테르, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 알콕실화된 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 프로폭실화된 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 도데칸디올 디(메트)아크릴레이트, 도데칸 디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타/헥사(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 프로폭실화된 글리세릴 트리(메트)아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 폴리에테르 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트, 에폭시 (메트)아크릴레이트, 및 이들의 조합물.

[0048] 본 발명은 또한 필름을 제조하기 위한 방법으로서,

[0049] - 상기 기술된 바와 같은 코폴리머 또는 상기 기술된 바와 같은 조성물을 기판 상에 증착시키는 단계;

[0050] - 코폴리머 또는 조성물을 가교시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0051] 특정 구체예에서, 가교는 소정의 패턴에 따라 수행되며, 방법은 후속하여 가교되지 않은 코폴리머 또는 조성물 부분을 용매와 접촉하도록 위치시킴으로써 이들을 제거하는 것을 포함한다.

[0052] 본 발명은 또한 상기 방법을 통해 얻은 필름에 관한 것이다.

[0053] 본 발명은 또한 상기 기술된 바와 같은 필름을 포함하는 전자 디바이스에 관한 것이며, 이러한 전자 디바이스는 바람직하게는 전계-효과 트랜지스터, 메모리 디바이스, 콘덴서, 센서, 액추에이터, 전기기계적 마이크로시스템 및 햅틱 디바이스로부터 선택된다.

[0054] 본 발명은 종래 기술의 단점을 극복하는 것을 가능하게 한다. 이는 더욱 특히 상기 언급된 유용한 특성(압전, 초전 및 강유전성)을 가지며, 이는 후속하여 효율적으로 가교될 수 있으면서 동시에 가교 후 이러한 유용한 특성을 본질적으로 보존하는 광활성 플루오로폴리머를 제공한다. 가교 후, 본 발명은 소정의 패턴을 갖는 불용성 폴리머 필름을 수득하는 것을 가능하게 한다. 이들 소정의 패턴은 예를 들어, UV 조사에 의해 수득될 수 있는데, 이는 폴리머 필름의 일부를 가교시키고 이어서 현상 단계에 의해 비가교된 부분을 제거한다.

[0055] 게다가, 본 발명은 과도한 에너지 조사에 의존하지 않고 가교를 달성 가능하게 하여, 임의의 가교제를 첨가할 필요 없이 다층 전기 디바이스에서 다른 층의 분해를 방지한다.

[0056] 그러나, 본 발명의 특정 변형에서, 가교 보조제의 존재는 코폴리머에 존재하는 광활성 기가 라디칼 중합 반응을 개시시킬 수 있다는 점에서 유리할 수 있다.

[0057] 본 발명은 화학식 (I)의 플루오로 모노머로부터 유도된 유닛을 포함하는 코폴리머의 사용에 기초한다. 코폴리머의 H 및/또는 F 원자의 일부는 화학식 -Y-Ar-R의 광활성 기로 대체되며, 이는 가교를 허용한다. 이러한 대체는 광활성 기를 함유하는 광활성 분자와 코폴리머를 반응시킴으로써 간단히 수행될 수 있다. H 및/또는 F 원자의 나머지 부분은 보존된다.

[0058] 본 발명의 한 이점은 합성이 완전히 숙달되고, 따라서 새로운 중합 공정을 개발할 필요가 없는 현존하는 다양한 폴리머로부터 가교가능한 폴리머를 수득하는 것을 가능하게 한다는 점이다.

[0059] 특히, 본 발명을 구현하기 위해 두 개의 구체예가 구상될 수 있다:

[0060] - 단일 플루오로폴리머를 사용하고, 이를 광활성 분자로 처리하여 플루오로폴리머의 H 및/또는 F 원자를 광활성 기로 부분적으로 대체하고, 그 후 이러한 플루오로폴리머를 가교시키는 것이 가능하다;

[0061] - 플루오로폴리머의 블렌드를 사용하는 것이 가능하며, 이중 단지 하나만 광활성 기로 대체된 H 및/또는 F 원자를 가지며, 그 후 플루오로폴리머의 이러한 블렌드를 가교시키는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0062] **[도 1]**은 화학식 -O-Ar-R의 광활성 기로 개질되기 전(A)과 후(B)의 실시예 1에 따른 폴리머의 적외선 흡광도 스펙트럼을 나타내는 그래프이다. cm^{-1}의 파수는 x-축으로 제시된다.

[도 2]는 화학식 -O-Ar-R의 광활성 기로 개질되기 전(A)과 후(B)의 실시예 1에 따른 폴리머의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 나타내는 그래프이다. ppm의 화학적 시프트는 x-축으로 제시된다.

[도 3]은 실시예 2에 따른 가교되고 개질된 폴리머 층의 광현미경 사진이다.

[도 4]는 실시예 2에 따른 가교되고 개질된 폴리머 층의 20℃, 0.1 Hz 및 2000 V에서 측정된 강유전체 히스테리시스를 나타낸다. y-축은 시프트($\mu C.cm^{-2}$)에 상응하며, x-축은 전압(V)에 상응한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0063] 본 발명은 이제 하기 설명에서 더욱 상세하고 비제한적인 방식으로 설명된다.

[0064] 본 발명은 이하에서 FP 폴리머로 지칭되는 플루오로폴리머의 사용을 기반으로 한다. 이러한 FP 폴리머는 화학식 -Y-Ar-R의 광활성 기로 그래프팅하기 위해 개질되는 출발 폴리머로서 사용될 수 있으며; 이와 같이 개질된 플루오로폴리머는 이하에서 MFP 폴리머로 지칭된다.

[0065] FP 폴리머

[0066] 본 발명에 따르면, FP 폴리머는 하기 화학식 (I)의 플루오로 모노머로부터 유도된 유닛을 포함한다:

[0067] (I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

[0068] 상기 식에서,

[0069] 각각의 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 H, F 및 임의적으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택된다.

[0070] 화학식 (I)의 플루오로 모노머는 적어도 하나의 불소 원자를 포함한다.

[0071] 화학식 (I)의 플루오로 모노머는 바람직하게는 5개 이하의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 4개 이하의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 3개 이하의 탄소 원자를 포함하며, 더욱 바람직하게는 2개의 탄소 원자를 포함한다.

[0072] 특정 구체예에서, 각각의 기 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 독립적으로 H 또는 F 원자 또는 H 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기를 임의적으로 포함하는 메틸 기를 나타낸다.

[0073] 특정 구체예에서, 각각의 기 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 독립적으로 H 또는 F 원자를 나타낸다.

[0074] 특히 바람직하게는, 화학식 (I)의 플루오로 모노머는 비닐 플루오라이드(VF), 비닐리덴 플루오라이드(VDF), 트리플루오로에틸렌(TrFE), 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 트리플루오로프로펜 및 특히

3,3,3-트리플루오로프로펜, 테트라플루오로프로펜 및 특히 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 또는 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 펜타플루오로프로펜 및 특히 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜 또는 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜으로부터 선택된다.

[0075] 화학식 (I)의 가장 바람직한 플루오로 모노머는 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 및 트리플루오로에틸렌(TrFE)이다.

[0076] 특정 변형에서, FP 폴리머는 P(VDF) 폴리머이다.

[0077] 특정 변형에서, FP 폴리머는 P(TrFE) 폴리머이다.

[0078] 또 다른 변형에서, 화학식 (I)의 2개 이상의 상이한 플루오로 모노머로부터 유도된 유닛은 FP 폴리머에 존재할 수 있다.

[0079] FP 폴리머는 바람직하게는, VDF 및 TrFE로부터 동시에 유도된 유닛을 포함한다.

[0080] 특정 바람직한 변형에서, FP 폴리머는 P(VDF-TrFE) 코폴리머이다.

[0081] TrFE로부터 유도된 유닛의 비율은 VDF 및 TrFE로부터 유도된 유닛의 합에 대해 바람직하게는 5 내지 95 몰%, 특히: 5 내지 10 몰%; 또는 10 내지 15 몰%; 또는 15 내지 20 몰%; 또는 20 내지 25 몰%; 또는 25 내지 30 몰%; 또는 30 내지 35 몰%; 또는 35 내지 40 몰%; 또는 40 내지 45 몰%; 또는 45 내지 50 몰%; 또는 50 내지 55 몰%; 또는 55 내지 60 몰%; 또는 60 내지 65 몰%; 또는 65 내지 70 몰%; 또는 70 내지 75 몰%; 또는 75 내지 80 몰%; 또는 80 내지 85 몰%; 또는 85 내지 90 몰%; 또는 90 내지 95 몰%이다. 15 내지 55 몰%의 범위가 특히 바람직하다.

[0082] 특정 변형에서, FP 폴리머는 화학식 (I)의 플루오로 모노머로부터 유도된 유닛으로 구성된다.

[0083] FP 폴리머에서 유닛의 몰 조성은 적외선 분광법 또는 라만 분광법과 같은 다양한 수단에 의해 결정될 수 있다. X-선 형광 분광법과 같은 탄소 또는 불소 원소의 기존 원소 분석 방법을 사용하여 폴리머의 질량 조성을 명확하게 계산할 수 있으며, 이로부터 몰 조성이 추론된다.

[0084] 또한 적합한 중수소화 용매에서 폴리머 용액의 분석에 의해 다핵, 특히 양성자(^{1}H) 및 불소(^{19}F), NMR 기술을 사용할 수 있다. NMR 스펙트럼은 다핵 프로브가 구비된 FT-NMR 분광계에 기록된다. 그 후, 하나의 또는 다른 핵에 따라 생성된 스펙트럼에서 다양한 모노머에 의해 제공된 특정 신호가 확인된다. 따라서, 예를 들어 TrFE로부터 유도된 유닛은 양성자 NMR에서 CFH 기의 특징적인 특정 신호를 (약 5 ppm에서) 제공한다. VDF의 CH_2 기에 대해서도 마찬가지이다(3 ppm에 집중된 광범위한 비분해 피크). 두 신호의 상대적 통합은 두 모노머의 상대적 풍부함, 즉 VDF/TrFE 몰 비율을 제공한다.

[0085] 유사하게는, 예를 들어 TrFE의 -CFH-기는 불소 NMR에서 특징적이고 잘 분리된 신호를 제공한다. 양성자 NMR과 불소 NMR에서 얻은 다양한 신호의 상대적 통합의 조합은 해답이 다양한 모노머로부터 유도된 유닛의 몰 농도를 제공하는 등식 시스템을 발생시킨다.

[0086] 따라서, 당업자는 FP 폴리머의 조성을 모호하지 않고 필요한 정확도로 결정할 수 있도록 하는 다양한 방법 또는 방법의 조합을 이용할 수 있다.

[0087] FP 폴리머는 바람직하게는 랜덤형 및 선형이다.

[0088] 이는 유리하게는 열가소성이며(플루오로엘라스토머와 대조적으로) 탄성이 아니거나 매우 탄성이 아니다.

[0089] FP 폴리머는 균일하거나 불균일할 수 있다. 균일한 폴리머는 균일한 사슬 구조를 가지며, 다양한 모노머로부터 유도된 유닛의 통계적 분포는 사슬 사이에서 거의 변화하지 않는다. 불균일 폴리머에서 사슬은 다중모드 또는 확산 유형의 다양한 모노머로부터 유도된 유닛의 분포를 갖는다. 따라서, 불균일 폴리머는 주어진 유닛에서 더 풍부한 사슬 및 이 유닛에서 더 빈약한 사슬을 포함한다. 불균일 폴리머의 예는 WO 2007/080338에 나와 있다.

[0090] FP 폴리머는 전기활성 폴리머이다.

[0091] 특히 바람직하게는, 0 내지 150℃, 바람직하게는 10 내지 140℃의 최대 유전체 유전율을 갖는다. 강유전성 폴리머의 경우, 이러한 최대값은 "퀴리 온도"로 불리며, 강유전 상에서 상유전 상으로의 전이에 상응한다. 이러한 최대 온도 또는 전이 온도는 시차 주사 열량계 또는 유전체 분광법으로 측정할 수 있다.

[0092] 폴리머는 바람직하게는, 90 내지 180℃, 더욱 특히 100 내지 170℃의 융점을 갖는다. 융점은 표준 ASTM D3418에

따라 시차 주사 열량계에 의해 측정될 수 있다.

[0093] FP 폴리머의 제조

[0094] FP 폴리머는 유화 중합, 현탁 중합 및 용액 중합과 같은 임의의 공지된 공정을 사용하여 생성될 수 있다.

[0095] 폴리머의 중량 평균 몰 질량 Mw는 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 $g.mol^{-1}$이다. 이는 반응기의 온도와 같은 특정 공정 파라미터를 변경하거나 전달제를 추가함으로써 조정될 수 있다.

[0096] 분자량 분포는 용리제로서 디메틸포름아미드(DMF) 중에서 다공성이 증가하는 3개 칼럼 세트를 사용하는 SEC(크기 배제 크로마토그래피)로 추정될 수 있다. 고정 상은 스티렌-DVB 겔이다. 검출 방법은 굴절률 측정을 기반으로 하며, 보정은 폴리스티렌 표준으로 수행된다. 샘플을 DMF에 0.5 g/l로 용해시키고, 0.45 μm 나일론 필터를 통해 여과한다.

[0097] MFP 폴리머

[0098] MFP 폴리머는 폴리머 사슬에 화학식 -Y-Ar-R의 광활성 기가 혼입되도록 화학식 HY-Ar-R의 광활성 분자와의 반응에 의해 FP 폴리머로부터 제조될 수 있으며, 여기서 Y는 O 원자 또는 S 원자 또는 NH 기를 나타내며, Ar은 아릴기, 바람직하게는 페닐기를 나타내고, R은 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 한자리 또는 두자리 기이다.

[0099] 용어 "*한자리 기*"는 이러한 R 기의 단지 하나의 원자를 통해 Ar 기에 결합하는 기를 의미한다.

[0100] 용어 "*두자리 기*"는 이러한 R 기의 2개의 상이한 원자를 통해 바람직하게는 Ar 기의 2개의 상이한 위치에서 Ar 기에 결합하는 기를 의미한다.

[0101] 특정 구체예에서, Ar 기는 Y에 대해 오르토 위치, 및/또는 Y에 대해 메타 위치, 및/또는 Y에 대해 파라 위치에서 기 R로 치환될 수 있다.

[0102] R 기는 특히 2 내지 20개의 탄소 원자, 또는 3 내지 15개의 탄소 원자, 또는 4 내지 10개의 탄소 원자, 및 더욱 바람직하게는 6 내지 8개의 탄소 원자를 포함할 수 있다.

[0103] R 기는 치환되거나 비치환될 수 있는 알킬 또는 아릴 또는 아릴알킬 또는 알킬아릴 사슬을 포함할 수 있다. 이는 O, N, S, P, F, Cl, Br, I로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있다.

[0104] R 기는 바람직하게는, 카르보닐 작용기를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 아세틸기, 치환되거나 비치환되는 벤조일기, 치환되거나 비치환되는 페닐아세틸기, 프탈로일기 및 포스핀 옥사이드 아실기로부터 선택될 수 있고; 포스핀은 특히 메틸기, 에틸기 및 페닐기로부터 선택되는 하나 이상의 기로 임의적으로 치환된다.

[0105] 특정 구체예에서, Ar 기 상의 유일한 치환기는 R 기이다. 다른 구체예에서, 이는 또한 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 하나(또는 그 이상)의 추가 치환기를 포함할 수 있다. 추가적인 치환기는 O, N, S, P, F, Cl, Br, I로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있다. 또한, 추가의 치환기는, 예를 들어, 지방족 탄소계 사슬일 수 있다. 대안적으로, 추가 치환기는 치환되거나 비치환되는 아릴기, 바람직하게는 페닐기, 또는 방향족 또는 비방향족 헤테로사이클일 수 있다.

[0106] 특정 구체예에서, Ar 기는 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 비치환되는 벤조일기이거나, Ar 기는 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 비치환되는 벤조일기이거나, Ar 기는 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 파라 위치에서 하이드록실기로 치환되는 벤조일기이거나, Ar 기는 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 아세틸기이거나, Ar 기는 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 아세틸기이거나, Ar 기는 오르토 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 카르보닐기에 대해 α에서 하이드록실기로 치환되는 페닐아세틸기이거나, Ar 기는 메타 위치에서 치환되는 페닐이고 R 기는 카르보닐기에 대해 α에서 하이드록실기로 치환되는 페닐아세틸기이거나, Ar 기는 오르토 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 포스핀 옥사이드 아실기이거나, Ar 기는 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 포스핀 옥사이드 아실기이거나, Ar 기는 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 포스핀 옥사이드 아실기이거나, Ar 기는 오르토 및 메타 위치에서 치환되는 페닐이고 R 기는 프탈로일기이다.

[0107] 바람직하게는, Y는 산소 원자이다.

[0108] 따라서, 광활성 분자는 예를 들어, 3-하이드록시벤조페논, 4-하이드록시벤조페논, 1-하이드록시안트라퀴논, 2-

하이드록시안트라퀴논, 3-하이드록시아세토페논, 4-하이드록시아세토페논, 4,4-디하이드록시벤조페논, 2-하이드록시벤조인, 4-하이드록시벤조인, 에틸-(4-하이드록시-2,6-디메틸벤조일)페닐포스피네이트 및 (4-하이드록시-4,6-트리메틸벤조일)(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드로부터 선택될 수 있다.

[0109] 광활성 분자는 또한 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에서 하이드록실기로 치환됨); 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 메타 위치에서 하이드록실기로 치환됨); 2,4,6-트리메틸벤조일에틸페닐포스피네이트 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 메타 위치에서 하이드록실기로 치환됨); 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에서 하이드록실기로 치환됨); 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 메타 또는 파라 위치에서 하이드록실기로 치환됨); 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토 또는 메타 위치에서 히드록실 기로 치환됨); 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에서 하이드록실기로 치환됨); 2-메틸-1[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토 또는 메타 위치에서 하이드록실기로 치환됨); 및 2,4-디에틸티오크산톤 (티오크산톤기는 또한 하이드록실기로 치환됨)으로부터 선택될 수 있다.

[0110] 대안적으로, Y는 NH 기일 수 있다.

[0111] 따라서, 광활성 분자는 또한 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에서 아민기로 치환됨); 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 메타 위치에서 아민기로 치환됨); 2,4,6-트리메틸벤조일에틸페닐포스피네이트 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 메타 위치에서 아민기로 치환됨); 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에서 아민기로 치환됨); 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 메타 또는 파라 위치에서 아민기로 치환됨); 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토 또는 메타 위치에서 아민기로 치환됨); 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에서 아민기로 치환됨); 2-메틸-1[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토 또는 메타 위치에서 아민기로 치환됨); 및 2,4-디에틸티오크산톤 (티오크산톤기는 또한 아민기로 치환됨)으로부터 선택될 수 있다.

[0112] 대안적으로, Y는 황 원자일 수 있다.

[0113] 따라서, 광활성 분자는 또한 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에서 티올기로 치환됨); 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 메타 위치에서 티올기로 치환됨); 2,4,6-트리메틸벤조일에틸페닐포스피네이트 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 메타 위치에서 티올기로 치환됨); 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에서 티올기로 치환됨); 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 메타 또는 파라 위치에서 티올기로 치환됨); 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토 또는 메타 위치에서 티올기로 치환됨) ; 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에서 티올기로 치환됨); 2-메틸-1[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토 또는 메타 위치에서 티올기로 치환됨); 및 2,4-디에틸티오크산톤 (티오크산톤기는 또한 티올기로 치환됨)으로부터 선택될 수 있다.

[0114] FP 폴리머는 FP 폴리머가 용해되는 용매 중의 광활성 분자와 FP 폴리머를 조합함으로써 MFP 폴리머로 전환될 수 있다.

[0115] 사용된 용매는 특히 디메틸포름아미드; 디메틸아세트아미드; 디메틸 설폭사이드; 케톤, 특히 아세톤, 메틸 에틸 케톤(또는 부탄-2-온), 메틸 이소부틸 케톤 및 사이클로펜타논; 푸란, 특히 테트라하이드로푸란; 에스테르, 특히 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트; 카르보네이트, 특히 디메틸 카르보네이트; 및 포스페이트, 특히 트리에틸 포스페이트일 수 있다. 이들 화합물의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0116] 광활성 분자는 용매에서 FP 폴리머와 접촉하도록 위치시키기 전에 염기와 반응하여 광활성 분자를 탈양성자화하고 화학식 -Y-Ar-R (여기서 Y, Ar 및 R은 상기 정의된 바와 같음)의 광활성 음이온을 형성할 수 있다.

[0117] 광활성 분자를 탈양성자화하는데 사용되는 염기는 9 내지 12.5, 및 바람직하게는 10 내지 12의 pKa를 가질 수 있다.

[0118] 광활성 분자를 탈양성자화하는데 사용되는 염기는 바람직하게는 탄산칼륨, 탄산칼슘 및 탄산나트륨으로부터 선택되고, 바람직하게는 탄산칼륨이다.

[0119] 염기는 광활성 분자에 대해 1 내지 1.25 당량, 또는 1.25 내지 1.5 당량, 또는 1.5 내지 2.0 당량, 또는 2.0 내지 3.0 당량, 또는 3.0 내지 4.0 당량, 또는 4.0 내지 5.0 당량, 또는 5.0 내지 6.0 당량, 또는 6.0 내지 7.0 당량, 또는 7.0 내지 8.0 당량의 몰량으로 사용될 수 있다.

[0120] 광활성 분자와 염기의 반응은 전술한 바와 같이 용매 중에서 수행될 수 있다.

[0121] 광활성 분자와 염기의 반응에 사용되는 용매는 FP 폴리머를 광활성 분자와 접촉하도록 위치시키는데 사용되는 용매와 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직하게는, 광활성 분자와 염기의 반응에 사용되는 용매는 FP 폴리머를 광활성 분자와 접촉하도록 위치시키는데 사용되는 용매와 동일하다.

[0122] 광활성 분자와 염기의 반응은 20 내지 80℃, 더욱 바람직하게는 30 내지 70℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0123] 광활성 분자와 염기의 반응 기간은 예를 들어, 5분 내지 5시간, 바람직하게는 15분 내지 2시간, 더욱 바람직하게는 30분 내지 1시간일 수 있다.

[0124] 특정 구체예에서, 광활성 분자를 염기와 반응시키는 단계 후에 과잉 염기를 제거하는 단계가 뒤따를 수 있다.

[0125] 반응 매질에 도입되는 FP 폴리머의 농도는 예를 들어 1 내지 200 g/l, 바람직하게는 5 내지 100 g/l, 및 더욱 바람직하게는 10 내지 50 g/l일 수 있다.

[0126] 반응 혼합물에 도입되는 광활성 분자의 양은 H 및/또는 F 원자의 광활성 기로의 원하는 대체 정도에 따라 조정될 수 있다. 따라서, 이러한 양은 (FP 폴리머에 존재하는 H 및 F 원자에 대해 반응 매질에 도입되는 광활성 기의) 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 당량일 수 있다.

[0127] FP 폴리머와 광활성 분자의 반응은 바람직하게는 교반하면서 수행된다.

[0128] FP 폴리머와 광활성 분자의 반응은 바람직하게는 20 내지 120℃, 더욱 바람직하게는 30 내지 90℃, 및 더욱 특히 40 내지 70℃의 온도에서 수행된다.

[0129] FP 폴리머와 광활성 분자의 반응 기간은 예를 들어, 15분 내지 96시간, 바람직하게는 1시간 내지 84시간, 더욱 바람직하게는 2시간 내지 72시간일 수 있다.

[0130] 원하는 반응 시간에 도달하는 경우, MFP 폴리머는 비-용매 예를 들어, 탈이온수로부터 침전될 수 있다. 후속하여 여과되고 건조될 수 있다.

[0131] MFP 폴리머의 조성은 상기 기술된 바와 같이 원소 분석 및 NMR, 및 또한 적외선 분광법에 의해 특성 결정될 수 있다. 특히, 방향족 및 카르보닐 작용기의 특징적인 원자가 진동 밴드는 1500 내지 1900 cm^{-1}에서 관찰된다.

[0132] 출발 FP 폴리머의 H 및/또는 F 원자는 MFP 폴리머의 광활성 기로 부분적으로만 대체된다.

[0133] FP 폴리머의 유리한 특성(특히, 압전, 초전 및 강유전 특성)을 유지시키기 위해, 광활성 기로 대체되는 H 및/또는 F 원자의 몰 비율이 0.1% 내지 20%, 바람직하게는, 1% 내지 10% 및 바람직하게는, 2% 내지 8%인 것이 바람직하다.

[0134] 따라서, 광활성 기로 대체되는 H 및/또는 F 원자의 몰 비율은 0.1 내지 0.5 몰%; 또는 0.5 내지 1 몰%; 또는 1 내지 2 몰%; 또는 2 내지 4 몰%; 또는 4 내지 6 몰%; 또는 6 내지 8 몰%; 또는 8 내지 10 몰%; 또는 10 내지 15 몰%; 또는 15 내지 20 몰%일 수 있다.

[0135] MFP 폴리머에서, 광활성 기를 포함하는 구조 유닛의 비율은 예를 들어, 0.1 내지 0.5 몰%; 또는 0.5 내지 1 몰%; 또는 1 내지 2 몰%; 또는 2 내지 4 몰%; 또는 4 내지 6 몰%; 또는 6 내지 8 몰%; 또는 8 내지 10 몰%; 또는 10 내지 15 몰%; 또는 15 내지 20 몰%일 수 있다.

[0136] 필름의 제조

[0137] 본 발명에 따른 플루오로폴리머 필름은 기판 상에 단독으로 하나 이상의 MFP 폴리머; 또는 적어도 하나의 FP 폴리머 및 적어도 하나의 MFP 폴리머를 증착함으로써 제조될 수 있다. 특히, FP 폴리머는 고려 중인 FP 폴리머로부터 수득된 MFP 폴리머와 조합될 수 있다.

[0138] 적어도 하나의 FP 폴리머가 적어도 하나의 MFP 폴리머와 조합되는 경우, FP 및 MFP 폴리머 전체에 대해 FP 폴리머(들)의 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.

[0139] 필름 제조는 MFP(또는 MFP 또는 FP) 폴리머를 기판 상에 증착시키는 단계 후 가교 단계를 포함할 수 있다.

[0140] MFP(또는 MFP 및 FP) 폴리머는 또한 하나 이상의 다른 폴리머, 특히 플루오로폴리머와 조합될 수 있다.

[0141] 기판은 특히 유리, 실리콘, 폴리머-물질 또는 금속 표면일 수 있다.

[0142] 증착을 수행하기 위한, 하나의 바람직한 방법은 "잉크" 조성물을 형성하기 위해 액체 비히클에 폴리머(들)를 용해 또는 현탁시키고, 후속적으로 기판 상에 증착시키는 것으로 이루어진다.

[0143] 액체 비히클은 바람직하게는, 용매이다. 이러한 용매는 바람직하게는, 디메틸포름아미드; 디메틸아세트아미드; 디메틸 설폭사이드; 케톤, 특히 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 사이클로펜타논; 푸란, 특히 테트라하이드로푸란; 에스테르, 특히 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에틸 아세테이트; 카르보네이트, 특히 디메틸 카르보네이트; 및 포스페이트, 특히 트리에틸 포스페이트로부터 선택된다. 이들 화합물의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0144] 액체 비히클에서 폴리머의 총 질량 농도는 특히 0.1% 내지 30%, 바람직하게는 0.5% 내지 20%일 수 있다.

[0145] 잉크는 임의적으로 하나 이상의 첨가제, 특히 표면 장력 개질제, 레올로지 개질제, 내노화성 개질제, 접착 개질제, 안료 또는 염료, 및 필러(나노필러 포함)로부터 선택되는 첨가제를 포함할 수 있다. 바람직한 첨가제는 특히 잉크의 표면 장력을 변경하는 공용매이다. 특히, 용액의 경우, 화합물은 사용되는 용매와 혼화성인 유기 화합물일 수 있다. 잉크 조성물은 또한 폴리머(들)의 합성에 사용된 하나 이상의 첨가제를 함유할 수 있다.

[0146] 유리하게는, 본 발명은 어떠한 광개시 첨가제도 사용하지 않는다. 그 이유는, MFP 폴리머 상의 광활성 기의 존재로 인해, 광개시 첨가제의 첨가가 불필요하기 때문이다.

[0147] 특정 구체예에서, 잉크는 적어도 하나의 가교 보조제, 바람직하게는 가교제를 포함한다.

[0148] 가교제의 존재는 폴리머와의 공유 결합을 형성하는 이점을 가지며, 그 결과는 용매에 대한 폴리머의 내성이 개선된다는 점이다.

[0149] 가교제는 예를 들어, 적어도 2개의 이중 결합을 보유하는 분자, 올리고머 및 폴리머, 예컨대, 트리알릴 이소시아누레이트(TAIC), 폴리부탄디엔; 적어도 2개의 반응성 탄소-탄소 또는 탄소-질소 삼중 결합을 보유하는 화합물, 예컨대 트리프로파르길아민; 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0150] 가교제는 또한 우선적으로 반응성 이중 결합에 있어서 이작용성 또는 다작용성인 (메트)아크릴산 모노머일 수 있다. 가교성 조성물은 이러한 유형의 하나 이상의 모노머를 함유할 수 있다.

[0151] 반응성 이중 결합에 있어서 이작용성 또는 다작용성인 상기 (메트)아크릴산 모노머는 이작용성 또는 다작용성 (메트)아크릴산 모노머 또는 올리고머일 수 있다. 본 발명에 사용되는 모노머와 관련하여, (메트)아크릴산 유형의 적어도 2개의 반응성 이중 결합을 함유하는 모노머 및 올리고머가 언급될 수 있다. 라디칼 중합 개시제에 의해 이들 반응성 이중 결합은 [전기활성 플루오르화된 코폴리머 - (메트)아크릴산 가교된 네트워크] 구조 내에서 (메트)아크릴산 네트워크의 중합 및 가교를 허용할 것이다. 그 결과, 임의의 순수한 (메트)아크릴산 이작용성 또는 다작용성 모노머, 예를 들어, 도데칸 디메타크릴레이트가 본 발명에 사용된다.

[0152] 그러나, 일반적으로 (메트)아크릴산 모노머 또는 올리고머는 순수한 알칸 화학 물질 이외의 작용기로부터 유도된 화학 구조를 가지며, 예컨대 디올, 트리올 또는 폴리올, 폴리에스테르, 에테르, 폴리에테르, 폴리우레탄, 에폭시, 시아누레이트 또는 이소시아누레이트가 있다. 단, 결과적으로 혼합된 화학 구조(순수하게 탄화수소-기반 성질이 아님; 알칸 유형의)에서, 이들 모노머가 라디칼 중합에서 반응성인 적어도 2개의 (메트)아크릴산 작용기를 포함하는 경우, 이들은 본 발명에 사용하게 된다. 따라서, 예를 들어, 하기 화합물이 언급될 수 있다: 1,3-

부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 알콕실화된 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 알콕실화된 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 도데실 디(메트)아크릴레이트, 사이클로헥산디메탄올 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 선형 알칸 디(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리사이클로데칸디메탄올 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 펜타(메트)아크릴레이트 에스테르, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 알콕실화된 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 프로폭실화된 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 도데칸디올 디(메트)아크릴레이트, 도데칸 디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타/헥사(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 프로폭실화된 글리세릴 트리(메트)아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 폴리에테르 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트, 에폭시 (메트)아크릴레이트, 및 이들의 조합물.

[0153] 바람직하게는, 이작용성 또는 다작용성 (메트)아크릴산 모노머 또는 올리고머는 하기로부터 선택될 수 있다: 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(예컨대, 참조번호 SR351로 Sartomer 사로부터 판매되는 제품), 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(예컨대, 참조번호 SR454로 Sartomer 사로부터 판매되는 제품), 폴리아크릴레이트 개질된 지방족 우레탄(예컨대, 참조번호 CN927로 Sartomer 사에 의해 판매되는 제품).

[0154] 기타 (바람직한) 구체예에서, 기판 상에 증착되는 잉크 중에 가교 보조제, 예컨대, 가교제는 존재하지 않는다.

[0155] 증착은 특히 스핀-코팅, 스프레이 코팅, 바 코팅, 딥 코팅, 롤투롤(roll-to-roll) 인쇄, 스크린 인쇄, 석판 인쇄 또는 잉크젯 인쇄에 의해 수행될 수 있다.

[0156] 증착 후, 액체 비히클은 증발된다.

[0157] 이와 같이 구성된 플루오로폴리머 층은 특히 10 nm 내지 1 ㎜, 바람직하게는 100 nm 내지 500 ㎛, 더욱 바람직하게는 150 nm 내지 250 ㎛, 및 더욱 바람직하게는 50 nm 내지 50 ㎛의 두께를 가질 수 있다.

[0158] 가교 단계는 특히 열 처리에 의해 및/또는 전자기 조사에의 노출에 의해, 및 바람직하게는, UV 조사에 의해 수행될 수 있다. 바람직하게는, 폴리머 필름의 단지 일부만이 소정의 패턴에 따라 가교되며, 가교시키고자 하지 않은 필름 부분을 보호하기 위해 마스크를 사용하는 것이 가능하다.

[0159] 어떠한 이론에도 얽매이지 않기를 바라면서, 가교 단계 동안, 광활성 기는 분해를 겪어 라디칼을 형성하는 것으로 여겨진다. 이들 잔기는 C-F 또는 C-H 기와 반응하고/거나 함께 재조합되어 폴리머(들)의 가교로 이어질 수 있다.

[0160] 어떠한 이론에도 얽매이지 않기를 바라면서, 본 발명의 한 변형에 따르면, 가교제가 존재하는 경우, 광활성 기는 분해를 겪어 라디칼을 형성하는 것으로 여겨진다. 이들 라디칼은 라디칼 중합 메카니즘을 통해 가교 보조제와 반응하여 폴리머(들)의 가교로 이어질 수 있다.

[0161] 열 처리는 필름을 예를 들어, 통풍 오븐 또는 핫플레이트에서 예를 들어, 40℃ 내지 200℃, 바람직하게는 50 내지 150℃, 바람직하게는 60 내지 140℃의 온도로 처리함으로써 수행될 수 있다. 열 처리 시간은 특히, 1분 내지 4시간, 바람직하게는, 2분 내지 2시간, 및 바람직하게는, 5 내지 20분일 수 있다.

[0162] 용어 "UV 조사"는 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.

[0163] 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 및 더욱 바람직하게는 3 J/cm^2 이하이다. 낮은 선량이 필름 표면의 분해를 회피하는데 유리하다.

[0164] 바람직하게는, 처리는 다시 필름의 임의의 분해를 방지하기 위한 목적으로 본질적으로 산소의 부재하에 수행된

다. 예를 들어, 처리는 진공하에 또는 불활성 대기하에서 또는 산소에 불투과성인 물리적 장벽으로 주변 공기로부터 보호되는 필름(예를 들어, 유리 플레이트 또는 폴리머 필름)을 사용하여 수행될 수 있다.

[0165] 본 발명의 한 변형에 따르면, 열 전처리 및/또는 열 후처리는 UV 조사 전 및/또는 후에 수행될 수 있다.

[0166] 열 전처리 및 열 후처리는 특히, 20 내지 250℃, 바람직하게는 30 내지 150℃, 바람직하게는 40 내지 110℃, 및 예를 들어, 약 100℃의 온도에서 30분 미만, 바람직하게는, 15분 미만 및 더욱 바람직하게는 10분 미만의 시간 동안 수행될 수 있다.

[0167] 이들 처리는 가교 반응의 효율을 개선시킨다(필름 두께 손실 감소, 요구되는 UV 선량 감소, 필름의 거칠기 향상).

[0168] 가교가 필름 전체에서 수행되지 않는 경우, 현상 단계가 후속하여 수행되어 가교되지 않은 필름 부분을 제거하고 필름에 요망되는 기하학적 패턴을 드러나게 할 수 있다. 현상은 바람직하게는, 용매 조에서의 침지에 의해 용매와 접촉하도록 필름을 위치시킴으로써 수행될 수 있다. 용매는 바람직하게는, 디메틸포름아미드; 디메틸아세트아미드; 디메틸 설폭사이드; 케톤, 특히 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 사이클로펜타논; 푸란, 특히 테트라하이드로푸란; 에스테르, 특히 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에틸 아세테이트; 카르보네이트, 특히 디메틸 카르보네이트; 및 포스페이트, 특히 트리에틸 포스페이트로부터 선택될 수 있다. 이들 화합물의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0169] 용매와 혼화성인 비용매 액체가 특정 용량, 바람직하게는 용매 및 비용매 총량에 대해 50 질량% 내지 80 질량%로 이러한 용매에 첨가될 수 있다. 비용매 액체는 특히, 하기 용매 이외의 임의의 용매일 수 있다: 디메틸포름아미드; 디메틸아세트아미드; 디메틸 설폭사이드; 케톤; 푸란; 에스테르; 카르보네이트; 포스페이트. 이는 특히 양성자성 용매, 즉 O 원자 또는 N 원자에 결합된 적어도 하나의 H 원자를 포함하는 용매일 수 있다. 바람직하게는, 알콜(예컨대, 에탄올 또는 이소프로판올) 또는 탈염수가 사용될 수 있다. 비-용매의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 용매와 조합되는 비용매의 존재는, 단지 헹굼동안에만 비용매가 사용되는 가상의 경우와 비교하여 수득된 패턴의 선명도에서 추가의 개선을 가능하게 할 수 있다.

[0170] 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.

[0171] 현상 후, 필름은 용매 또는 용매/비용매 혼합물과 혼화성인 플루오로폴리머에 대한 비용매인 액체로 헹굴 수 있다. 이는 특히, 양성자성 용매, 즉 O 원자 또는 N 원자에 결합된 적어도 하나의 H 원자를 포함하는 용매일 수 있다. 바람직하게는, 알콜(예컨대, 에탄올 또는 이소프로판올) 또는 탈염수가 사용될 수 있다. 비용매의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 이러한 헹굼 단계는 필름 패턴의 선명도 및 이들 표면의 거칠기를 개선시킨다.

[0172] 헹굼은 특히 가교된 필름 상으로의 비용매를 분무시킴으로써 수행될 수 있다. 헹굼은 또한, 비용매 조에서의 침지에 의해 수행될 수 있다. 바람직하게는, 헹굼 동안의 온도는 5 내지 80℃, 더욱 바람직하게는, 10 내지 70℃, 및 특히 15 내지 35℃의 주변 온도일 수 있다. 헹굼 단계의 시간은 바람직하게는 10분 미만, 더욱 바람직하게는 5분 미만, 및 특히 1분 미만이다.

[0173] 선택적 헹굼 후, 필름은 공기 중에서 건조될 수 있으며, 이를 예를 들어, 30 내지 150℃, 및 바람직하게는 50 내지 140℃ 범위의 온도에 노출시킴으로써 가교후 열 처리로 선택적으로 처리될 수 있다.

[0174] 본 발명에 따른 필름은 바람직하게는, 8 이상 및 바람직하게는, 10 이상의 1 kHz 및 25℃에서의 유전 상수(또는 상대적 유전율)를 특징으로 한다.

[0175] 유전 상수는 기하학적 치수(두께 및 반대 표면)의 지식으로 물질의 커패시턴스를 측정할 수 있는 임피던스 미터를 사용하여 측정될 수 있다. 상기 물질은 2개의 전도성 전극 사이에 위치한다.

[0176] 본 발명에 따른 필름은 15 pC/N 초과 및 바람직하게는 20 pC/N 초과의 압전 계수 d_{33}를 특징으로 할 수 있다.

[0177] 압전 계수의 측정은 PM300 압전계를 사용하여 수행될 수 있다.

[0178] 특정 구체예에서, 본 발명에 따른 필름은 40 내지 60 MV/m의 보자력장을 특징으로 한다.

[0179] 본 발명에 따른 필름은 또한 30 mC/m² 초과, 바람직하게는 50 mC/m² 초과 및 바람직하게는 65 mC/m² 초과의 잔류 분극을 특징으로 할 수 있다; 150 MV/m의 전기장 및 25℃에서 측정됨.

[0180] 보자력장 및 잔류 분극 측정은 물질의 분극 곡선을 측정하여 얻을 수 있다. 상기 필름은 2개의 전도성 전극 사

이에 배치되고, 그 후 사인파 전기장이 인가된다. 상기 필름을 통과하는 전류를 측정하면 분극 곡선에 접근할 수 있다.

[0181] 전자 디바이스의 제조

[0182] 본 발명에 따른 필름은 전자 디바이스에서 층으로 사용될 수 있다.

[0183] 따라서, 하나 이상의 추가 층이 본 발명의 필름이 구비된 기판 상에 당업계에 알려져 있는 방식으로 증착될 수 있으며, 이의 예로는 폴리머의, 반도전성 물질의, 또는 금속의 하나 이상의 층이 있다.

[0184] 용어 "전자 디바이스"는 전자 회로에서 하나 이상의 기능을 수행할 수 있는 단일 전자 부품, 또는 전자 부품 세트를 의미한다.

[0185] 특정 변형에 따르면, 전자 디바이스는 더욱 특히, 광전자 디바이스, 즉 전자기 복사를 방출, 검출 또는 제어할 수 있는 디바이스이다.

[0186] 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, 전기열량 디바이스, 및 검출기가 있다.

[0187] 바람직한 변형에 따르면, 본 발명에 따른 필름은 2개의 금속 또는 폴리머 전극 사이에 포함된 활성층으로서 센서, 특히 압전 센서에서 사용될 수 있다.

[0188] 전자 및 광전자 디바이스는 여러 전자 디바이스, 장비 또는 서브-어셈블리의 품목, 및 다수의 물품 및 적용물, 예컨대, 텔레비전, 휴대 전화, 강성 또는 가요성 스크린, 박막 광기전력 모듈, 조명 소스, 에너지 변환기 및 센서 등에서 사용되고 이로 통합된다.

[0189] 하기 실시예는 본 발명을 제한하지 않고 예시한다.

[0190] **실시예 1**

[0191] 몰 조성 75/25의 P(VDF-TrFE) 코폴리머 0.6 g을 제1 Schlenk 튜브에 넣은 다음, 10 mL의 아세톤을 넣었다. 혼합물을 폴리머가 용해될 때까지 교반하였다. 4-하이드록시벤조페논 (0.79 g, 4.0 mmol), 탄산칼륨 (0.83 g, 6.0 mmol) 및 15 mL의 아세톤을 불활성 분위기 하에 50℃에서 1시간 동안 제2 Schlenk 튜브에서 교반하였다. 제2 용액을 실온으로 냉각한 후, 제2 Schlenk 튜브의 내용물을 1 μm PTFE 필터를 통해 여과하고 제1 Schlenk 튜브로 옮기고, 제1 Schlenk 튜브를 50℃에서 3일 동안 가열하였다. 그런 다음 용액을 냉각하고 몇 방울의 염산으로 산성화된 물에서 두 번 침전시켰다. 그런 다음 양털 모양의 흰색 고형물을 에탄올로 2회 및 클로로포름으로 2회 세척하였다. 개질된 폴리머를 60℃에서 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[0192] 최종 생성물은 FTIR, SEC 및 액체 ^{1}H NMR에 의해 특성 결정하였다. 최종 폴리머는 4.4 몰%의 벤조페논기를 함유한다.

[0193] 폴리머의 적외선 스펙트럼을 개질 전(A)과 후(B)에 측정하였다.

[0194] 결과는 **도 1**의 그래프에서 볼 수 있다. 폴리머의 개질 후, 1500 내지 1900 cm^{-1}에서 벤조페논의 특징적인 밴드의 출현이 관찰되었다.

[0195] 폴리머의 액체 ^{1}H NMR 스펙트럼을 또한 개질 전(A)과 후(B)에 측정하였다.

[0196] 결과는 **도 2**의 그래프에서 볼 수 있다. 폴리머의 개질 후, 폴리머의 개질 후의 방향족 핵의 양성자에 상응하는 8 내지 10 ppm의 특징적 신호의 출현이 관찰되었다.

[0197] **실시예 2**

[0198] 실시예 1에 따른 개질된 코폴리머를 실온에서 24시간 동안 자석 교반하면서 사이클로펜타논 중에 4 질량%의 함량으로 용해시켰다.

[0199] 개질된 코폴리머의 필름을 실리콘 웨이퍼 상에서 1000 rpm에서 스핀-코팅에 의해 제조하였다. 증착물을 125℃에서 5분 동안 건조시킨 후, 질소 스트림 하에 6 $J.cm^{-2}$의 선량으로 수은 램프로 마스크를 통해 선택적으로 조사하

였다. 그 후, 110℃에서 5분 동안 어닐링을 수행하였다.

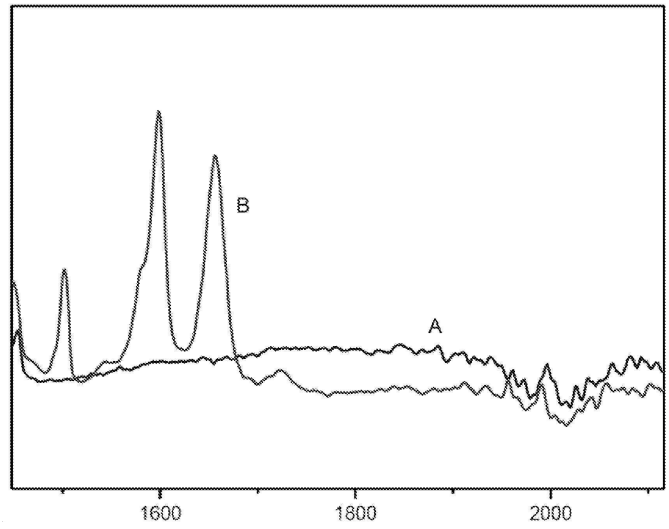
[0200] 그 후, 생성물을 아세톤 조에서 1분 동안 현상시키고, 그 후 이소프로판올로 헹구었다. 가교되고 조사된 구역은 불용성이었다. 비조사된 구역은 가용성이며, 기판으로부터 제거되었다.

[0201] 도 3은 가교되고 개질된 폴리머의 층의 광현미경 사진이다. 광 구역은 조사되고 가교된 구역이며, 암 구역은 기판에 상응한다. 마스크에 상응하는 패턴이 실제로 만들어 졌다.

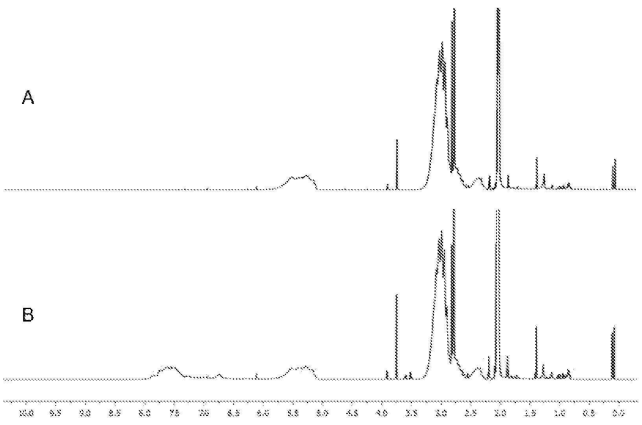
[0202] 도 4는 가교되고 개질된 폴리머 층의 20℃, 0.1 Hz 및 2000 V에서 측정된 강유전체 히스테리시스를 나타낸다. 가교되고 개질된 폴리머 층은 4 $\mu C.cm^{-2}$ 초과의 잔류 분극성을 가짐이 관찰되었다. 따라서, 이로부터 가교되고 개질된 폴리머는 우수한 전기활성 특성을 보존한다고 결론내려진다.

도면

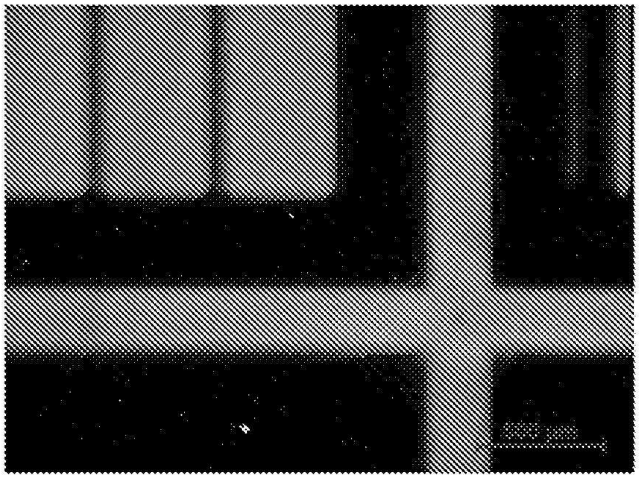
도면1



도면2



도면3



도면4

