



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년01월23일
(11) 등록번호 10-2759816
(24) 등록일자 2025년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 27/16 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08L 33/12 (2006.01) H10K 10/46 (2023.01)
H10N 30/857 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C08L 27/16 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
(21) 출원번호 10-2023-7027970(분할)
(22) 출원일자(국제) 2018년08월07일
심사청구일자 2023년09월05일
(85) 번역문제출일자 2023년08월17일
(65) 공개번호 10-2023-0124113
(43) 공개일자 2023년08월24일
(62) 원출원 특허 10-2020-7006370
원출원일자(국제) 2018년08월07일
심사청구일자 2021년08월04일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2018/052029
(87) 국제공개번호 WO 2019/030453
국제공개일자 2019년02월14일
(30) 우선권주장
1757604 2017년08월09일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
US04708989 A*
KR1020170034435 A*
APPLIED PHYSICS LETTERS 100, 222902 (2012)
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아르프마 프랑스
프랑스공화국, 에프-92700 끌롱브, 뤼 데스띠엔느
도르브 420
유니베르시떼 드 보르도
프랑스 에프-33000 보르도 벨라스 빼이 베를랑 35
(뒷면에 계속)
(72) 발명자
도밍게스 도스 산토스, 패브리스
프랑스 75003 파리 뤼 베랑제 10
소울리스턴, 티보
프랑스 69007 리옹 뤼 프로스퍼 채렛 10
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유)남아이피그룹, 특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 16 항

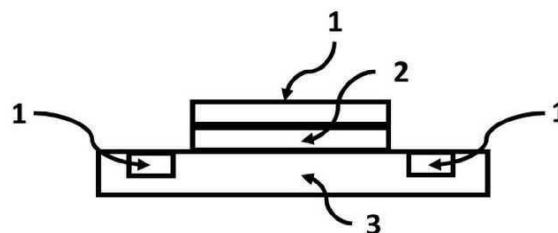
심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 불소화된 전기활성 폴리머의 조성물, 포몰레이션, 필름, 전자 디바이스 및 유기 전계-효과 트랜지스터

(57) 요약

본 발명은, 불소화된 전기활성 폴리머들의 혼합물을 포함하고, 단독으로 사용되는 각 폴리머에 비해 사용 온도의 범위에 걸쳐 더 안정한 유전율을 갖는 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 조성물로부터 제조된 포몰레이션 및 필름에 관한 것이다. 본 발명은 마찬가지로 유전층의 적어도 한 부분이 불소화된 전기활성 폴리머들의 혼합물로 구성되는 전계-효과 트랜지스터에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 33/12 (2013.01)

H10K 10/471 (2023.02)

H10N 30/857 (2023.02)

C08J 2327/16 (2013.01)

C08L 2203/20 (2013.01)

C08L 2205/025 (2013.01)

(73) 특허권자

앵스티튀 폴리테크니크 드 보르도

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

쥘프르 나쇼날르 드 라 르쉴르쉴 씨엥띠삐끄

프랑스, 75016 파리, 뤼 미셸-앙쥐 3

(72) 발명자

투아우, 다미앵

프랑스 33000 보르도 뤼 보르다 37

하드지오아누, 조지

프랑스 33850 레오냥 체민 코쉴라트 158

명세서

청구범위

청구항 1

불소화된 전기활성 폴리머들의 배합물을 포함하는 조성물로서, 상기 배합물이

a) 비닐리덴 플루오라이드 (VDF)로부터 유도된 단위, 트리플루오로에틸렌 (TrFE)인 모노머 X로부터 유도된 단위, 및 제3 모노머 Y를 포함하고, 제3 모노머 Y가 클로로트리플루오로에틸렌 또는 1,1-클로로플루오로에틸렌인, 화학식 P(VDF-X-Y)의 적어도 하나의 불소화된 터폴리머, 및

b) 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도된 단위 및 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위를 포함하는, 화학식 P(VDF-TrFE)의 적어도 하나의 코폴리머로서, 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 비율이 비닐리덴 플루오라이드와 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 합에 대해 50 mol% 초과인 코폴리머로 구성되는, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 모노머 Y로부터 유도된 단위의 비율이 상기 터폴리머의 단위의 전체에 대해 1 내지 15 mol%인, 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 모노머 Y로부터 유도된 단위의 비율이 상기 터폴리머의 단위의 전체에 대해 1 내지 12 mol%인, 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분 b)의 중량 기준 비율이 0.1% 내지 50%인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 성분 b)의 중량 기준 비율이 조성물의 총 중량의 30% 내지 50%인, 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 코폴리머 중의 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 비율이 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 합에 대해 50 mol% 초과인, 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 2 중량% 이하의 첨가제를 추가로 포함하고, 상기 첨가제가 (메트)아크릴 폴리머인, 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, (메트)아크릴 폴리머가 폴리(메틸 메타크릴레이트)인, 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 조성물이 20℃ 내지 80℃의 온도 범위에 걸쳐 1 kHz에서 측정되는 30 초과의 비유전율 (relative permittivity)(ϵ_r)을 나타내는, 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 불소화된 전기활성 터폴리머가 완화형 강유전성 터폴리머(relaxor ferroelectric terpolymer)인, 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 청구된 조성물을 용매 중 용액으로 포함하는 불소화된 전기활성 폴리머를 기반으로 한 포물레이션.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 용매가 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸 설펍사이드, 케톤, 푸란, 에스테르, 카보네이트, 포스페이트 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 포물레이션.

청구항 13

제11항에 청구된 포물레이션으로 이루어진 폴리머 필름.

청구항 14

제13항에 있어서, 0℃ 내지 100℃의 온도 범위에 걸쳐 +/- 10 다른 비유전율을 나타내는, 필름.

청구항 15

기관 및 기관 상에 증착된 제13항에 청구된 필름을 포함하는, (광)전자 디바이스((opto)electronic device).

청구항 16

반도체 엘리먼트(3), 전극(1) 및 유전층(2)을 포함하는 전계-효과 트랜지스터(field-effect transistor)로서, 상기 유전층이 적어도 부분적으로 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 조성물로 구성됨을 특징으로 하는, 전계-효과 트랜지스터.

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 불소화된 전기활성 폴리머들의 배합물을 포함하고, 단독으로 사용되는 각 폴리머에 비해 작동 온도 범위에 걸쳐 더 큰 안정성을 나타내는 유전율(dielectric permittivity)을 갖는 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 조성물을 기반으로 하여 생산된 포물레이션 및 필름에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 유전층의 적어도 일부가 불소화된 전기활성 폴리머들의 배합물로 구성되는, 전계-효과 트랜지스터(field-effect transistor)에 관한 것이다. 마지막으로, 본 발명은 적어도 하나의 층 또는 필름이 작동 온도 범위에 걸쳐 안정한 것으로 여겨지는 유전율을 나타내는 불소화된 강유전성 폴리머들의 배합물로 구성되는 (광)전자 디바이스((opto)electronic device)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 전자장치를 위한 가장 유망한 물질들 중에는 전기활성 폴리머가 있다. 전기활성 폴리머는 역학 또는 열 에너지를 전기로(또는 그 반대로) 변환시킬 수 있는 폴리머이다. 이러한 물질들 중에는 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 및 트리플루오로에틸렌(TrFE)을 기반으로 한 불소화된 코폴리머가 있다.

[0003] 이러한 불소화된 전기활성 폴리머(FEP)는 강유전성인데, 이는 이들이 전기장을 인가시킴으로써 역전될 수 있는 자발적 전기 분극을 나타낸다는 것을 의미한다. FEP는 전형적으로 40 mC/m² 내지 120 mC/m²의 150 mV/m의 전기장 하에 자발적 분극을 나타낸다. 이러한 폴리머들 중에서, 타입 P(VDF-TrFE-Y)(여기서, Y는 바람직하게는 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE) 또는 클로로플루오로에틸렌(CFE)임)의 일부 터폴리머는 완화형 강유전성 FEP이다.

[0004] FEP는 폴리머 물질에 대하여 비교적 높은 유전율(10 초과)을 갖는다. 높은 유전율은 이러한 폴리머가 전자 디바이스, 특히 유기 전자 디바이스 및 더욱 특히 전계-효과 트랜지스터의 제작에서 사용되는 것을 가능하게 한다. 특히, 높은 유전율을 갖는 폴리머의 사용은 반도체 층을 도전성으로 만들기 위해 게이트에 인가되어야 하는 필요한 전압을 감소시킴으로써 트랜지스터의 전기 소비를 감소시키는 것을 가능하게 한다.

- [0005] FEP의 유전율은 온도에 따라 달라지고, 큐리 온도(Curie temperature)(T_C)로 흔히 지칭되는 온도에서 최대치이다. 통상적인 강유전성 폴리머 P(VDF-TrFE)의 경우, 이러한 최대치는 온도가 증가함에 따라 강유전성 상에서 상 유전성 상으로의 전이에 상응한다. 추가로, T_C 는 전기장의 주파수에 독립적이다. 그러나, 완화형 강유전성 폴리머의 경우에, T_C 는 전기장의 주파수에 따라 달라진다. 최대 유전율은 T_C 에서 30에 이르거나, 심지어 이를 초과할 수 있다. T_C 는 FEP의 조성(VDF/TrFE 비율 및 터모노머 Y 함량)에 따라 15℃에서 140℃까지 달라진다.
- [0006] 유전율의 변화는 전기활성 디바이스의 성능에 영향을 미친다. 특히, 분극 및 변형과 같은 다수의 특성들이 유전율과 직접적으로 연관이 있다. 일반적으로 말하면, 전기활성 디바이스는 온도가 조절되지 않는 전자 디바이스 내에 통합된다. 일정한 특성을 유지하기 위해, 이러한 변화에 대한 보상이 가능한 시스템이 개발되어야 한다. 흔히 복잡하고 비용이 많이 드는 이러한 시스템은 특정 전자 디바이스에서 FEP의 사용을 제한한다. 더 넓은 온도 범위에 걸쳐 높고 일정한 유전율을 보존하는 것이 전기활성 디바이스의 추가 개발에 필요하다. 전기활성 디바이스의 한 가지 특정 경우에, 고-유전율의 유전층을 포함하는 전계-효과 트랜지스터의 개발은 디바이스가 올바르게 작동하는 것을 보장하기 위해 온도에 따라 안정한 특성을 필요로 한다.
- [0007] 문헌 EP 0206926호에는 상이한 큐리 온도를 갖는 강유전성 폴리머들의 배합물이 기재되어 있으며, 이러한 혼합물은 연장된 온도 및 주파수 범위에 걸쳐 유전 특성을 최적화시키는 것을 목적으로 한다. 60-40의 VDF-TrFE 몰 조성을 갖는 P(VDF-TrFE) 코폴리머와 10 몰%의 CTFE를 함유하는 P(VDF-TrFE-CTFE) 터폴리머의 배합물(혼합물 I, 도 7의 곡선 18에 해당)은, 20℃ 내지 100℃의 온도 범위에 대하여 20 내지 30의 비유전 상수(relative dielectric constant)를 나타내는(최대치는 대략 80℃에 있음) 물질을 수득할 수 있게 한다. 그럼에도 불구하고, 25의 평균 값에 대해 +/-5 다른 30 미만의 이러한 비유전율(relative permittivity) 값은 일부 적용의 경우에, 특히, 트랜지스터의 제작에서 여전히 불충분하다.
- [0008] 따라서, 더 넓은 범위의 온도에 걸쳐 높고 일정한 유전율을 나타내는 조성물을 개발할 필요성이 존재한다. 본 발명은 또한 넓은 온도 범위에 걸쳐 높고 안정한 유전율을 나타내는 불소화된 전기활성 폴리머들의 배합물로 이루어진 유전층을 갖는 전계-효과 트랜지스터를 제공하는 것을 목적으로 한다. 폴리머들의 배합물을 최적화시키는 것은 단일 폴리머의 경우에 얻어지는 유전율보다 15℃ 내지 120℃에서 더 안정한 유전율을 얻는 것을 가능하게 한다.
- 발명의 내용**
- [0009] 발명의 개요
- [0010] 본 발명은 첫째로 불소화된 전기활성 폴리머들의 배합물을 포함하는 조성물로서, 상기 배합물이
- [0011] a) 비닐리덴 플루오라이드 (VDF)로부터 유도된 단위, 트리플루오로에틸렌 (TrFE), 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE), 비닐 플루오라이드, 1,1-클로로플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로프로펜, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜으로부터 선택된 모노머 X로부터 유도된 단위, 및 제3 모노머 Y를 포함하는, 화학식 P(VDF-X-Y)의 적어도 하나의 불소화된 터폴리머, 및
- [0012] b) 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도된 단위 및 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위를 포함하는, 화학식 P(VDF-TrFE)의 적어도 하나의 코폴리머로서, 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 비율이 비닐리덴 플루오라이드와 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 합에 대해 45 mol% 초과인 코폴리머로 구성되는 조성물에 관한 것이다.
- [0013] 다양한 구체예에 따르면, 상기 조성물은 필요 시 조합되는 하기 특징들을 포함한다.
- [0014] 한 가지 구체예에 따르면, 제3 모노머는 1-클로로-1-플루오로에틸렌 또는 클로로트리플루오로에틸렌이다.
- [0015] 한 가지 구체예에 따르면, 모노머 Y로부터 유도된 단위의 비율은 상기 터폴리머의 단위 전체에 대해 1 내지 15 mol%, 더욱 바람직하게는 1 내지 12 mol%이다.
- [0016] 한 가지 구체예에 따르면, 불소화된 터폴리머(성분 a) 및 불소화된 코폴리머(성분 b)는 50:50 내지 99:1, 바람직하게는 55:45 내지 99:1 및 더욱 특히 바람직하게는 60:40 내지 95:5 범위의 중량 기준 비율로 존재한다.
- [0017] 한 가지 구체예에 따르면, 본 발명에 따른 조성물은 2중량% 이하의 첨가제를 추가로 포함하고, 상기 첨가제는

(메트)아크릴 폴리머, 특히 폴리(메틸 메타크릴레이트)이다.

- [0018] 본 발명은 또한 용매 중 용액 상태의 상술된 불소화된 폴리머들의 배합물을 기반으로 하여 생산된 포물레이션 (또는 잉크)에 관한 것이다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 주제는 상기 포물레이션을 기반으로 하여 생산된 폴리머 필름 또는 층이다. 이러한 층은 단독으로 사용되는 하나의 불소화된 전기활성 폴리머에 비해 작동 온도 범위에 걸쳐 더 큰 안정성을 나타내는 유전율을 갖는다.
- [0020] 본 발명은 또한 기판 및 기판 상에 증착된 상술된 조성물을 기반으로 하여 제조된 필름을 포함하는 (광)전자 디바이스에 관한 것이다.
- [0021] 한 가지 구체예에 따르면, 디바이스는 필름의 양쪽에 전극을 추가로 포함하고, 상기 디바이스는 바람직하게는 액추에이터(actuator)이다.
- [0022] 본 발명은 또한 반도체 엘리먼트, 전극, 및 온도에 따라 안정한 높은 유전율을 나타내는 유전층을 포함하는 유기 전계-효과 트랜지스터에 관한 것이다. 특징적으로, 유전층은 적어도 부분적으로 불소화된 전기활성 폴리머들의 배합물로 구성된다.
- [0023] 한 가지 구체예에 따르면, 상기 불소화된 전기활성 폴리머들의 배합물은
- [0024] - 비닐리덴 플루오라이드 (VDF)로부터 유도된 단위, 트리플루오로에틸렌 (TrFE), 테트라플루오로에틸렌, 클로로 트리플루오로에틸렌 (CTFE), 비닐 플루오라이드, 1,1-클로로플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로펜 (HFP), 3,3,3-트리플루오로프로펜, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜으로부터 선택된 모노머 X로부터 유도된 단위, 및 제3 모노머 Y를 포함하는, 화학식 P(VDF-X-Y)의 적어도 하나의 불소화된 전기활성 터폴리머, 및
- [0025] - 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도된 단위 및 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위를 포함하는, 화학식 P(VDF-TrFE)의 적어도 하나의 코폴리머로 구성된다.
- [0026] 한 가지 구체예에 따르면, 유전층은 적어도 부분적으로 상술된 본 발명에 따른 조성물로 구성된다.
- [0027] 본 발명은 종래 기술의 단점을 극복할 수 있게 한다. 더욱 특히, 본 발명은 더 넓은 범위의 온도에 걸쳐 높고 일정한 유전율을 나타내는 조성물을 제공한다. 이는 불소화된 전기활성 터폴리머, 및 터폴리머의 큐리 온도와 상이한 큐리 온도를 나타내고 터폴리머와 상용성인 코폴리머의 조합 덕분에 달성된다.
- [0028] 이는 유기 트랜지스터를 위한 유전 물질의 생산에 특히 적합하다. 유전율의 온도에 따른 안정성은 넓은 온도 범위에 걸쳐 사용하기 위한 유기 트랜지스터의 성능을 향상시킨다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도면
- 도 1은 전계-효과 트랜지스터의 개략도를 나타낸 것이다. 엘리먼트(1)는 세 개의 전극을 나타낸다: 소스, 게이트 및 드레인. 엘리먼트(2)는, 본 발명에서, 높은 유전율을 나타내는 불소화된 전기활성 폴리머들의 배합물을 기반으로 생산된 적어도 하나의 층으로 구성된 유전층을 나타낸다. 엘리먼트(3)는 반도체이다.
- 도 2는 세 가지 불소화된 전기활성 폴리머에 대한 온도(X 축)(상승 후 하강)에 따른 1 kHz에서 측정된 비유전율(Y 축)의 곡선을 도시하는 그래프이다: P(VDF-TrFE-CTFE)(점쇄선 곡선), P(VDF-TrFE-CTFE)(실선 곡선) 및 P(VDF-TrFE)(쇄선 곡선). 폴리머의 VDF/TrFE/Y 몰 조성은 각각 60/30/10, 61/35/4 및 70/30이다.
- 도 3은 43/57의 몰 조성을 갖는 P(VDF-TrFE) 불소화된 전기활성 폴리머에 대한 온도(X 축)(상승 후 하강)에 따른 1 kHz에서 측정된 비유전율(Y 축)의 곡선을 도시하는 그래프이다.
- 도 4는 네 가지 조성물에 대한 온도(X 축)(상승만 도시됨)에 따른 1 kHz에서 측정된 비유전율(Y 축)의 곡선을 도시하는 그래프이다: (i) 검정색 파선, 6.9 mol%의 CFE를 함유하는 P(VDF-TrFE-CFE) 터폴리머; (ii) 회색 파선, 8.2 mol%의 CFE를 갖는 P(VDF-TrFE-CFE) 터폴리머; (iii) 회색 실선, 터폴리머 (ii)와 54/46의 몰 조성을 갖는 P(VDF-TrFE) 코폴리머의 중량 기준 70-30 배합물; 및 (iv) 검정색 실선, 터폴리머 (i)와 54/46의 몰 조성을 갖는 P(VDF-TrFE) 코폴리머의 중량 기준 70-30 배합물.
- 도 5에서 A는 6.9 mol%의 CFE를 함유하는 P(VDF-TrFE-CFE) 터폴리머 및 54/46의 몰 조성을 갖는 P(VDF-TrFE)

코폴리머의 중량 기준 90 내지 10 배합물에 대한 온도(X 축)(상승 및 하강) 및 전기장 주파수(0.1 - 1 - 10 - 100 kHz)에 따른 비유전율(Y 축)의 곡선을 도시하는 그래프이다. 도 5에서 B는 PMMA를 추가로 포함하는 동일한 배합물에 대한 온도(X 축) 및 전기장 주파수(0.1 - 1 - 10 - 100 kHz)에 따른 비유전율(Y 축)의 곡선이다.

도 6은 8.2 mol%의 CFE를 함유하는 P(VDF-TrFE-CFE) 터폴리머와 43/57의 몰 조성을 갖는 P(VDF-TrFE) 코폴리머의 중량 기준 50-50 배합물에 대한 온도(X 축)(상승 후 하강)에 따른 1 kHz에서 측정된 비유전율(Y 축)의 곡선을 도시하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 발명의 구체예의 설명

[0031] 본 발명은 이제 하기 설명에서 보다 상세하게 비-제한적 방식으로 기술된다.

[0032] 본 발명은 첫째로 불소화된 터폴리머(성분 a)의 사용을 기초로 한다. 용어 "불소화된"은 -F 기를 포함하는 터폴리머를 의미하는 것으로 이해된다.

[0033] 바람직하게는, 불소화된 터폴리머는 완화형 강유전성 폴리머이다. 그러한 물질은 약한 보자력 장(전형적으로 10 V/ μm 미만), 낮은(전형적으로 10 mC/m² 미만) 또는 심지어 0의 잔류 분극, 및 전기장의 주파수에 좌우되는 온도에 따른 최대 유전율을 갖는다.

[0034] 화학식 P(VDF-X-Y)의 터폴리머는 비닐리덴 플루오라이드 (VDF)로부터 유도된 단위, 트리플루오로에틸렌 (TrFE), 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE), 비닐 플루오라이드, 1,1-클로로플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로펜 (HFP), 3,3,3-트리플루오로프로펜, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜으로부터 선택된 모노머 X로부터 유도된 단위, 및 제3 모노머 Y를 포함한다.

[0035] 바람직하게는, 모노머 X는 TrFE이다.

[0036] 바람직하게는, Y는 CFE (1-클로로-1-플루오로에틸렌)로부터 또는 CTFE (클로로트리플루오로에틸렌)로부터 유도된 단위를 나타낸다.

[0037] 대안적으로, 제3 모노머는 특히 할로젠화된 알켄, 특히, 할로젠화된 프로펜 또는 에틸렌으로부터, 및 예를 들어 테트라플루오로프로펜 (특히, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜), 클로로트리플루오로프로펜 (특히, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜), 1-클로로-2-플루오로에틸렌, 트리플루오로프로펜 (특히, 3,3,3-트리플루오로프로펜), 펜타플루오로프로펜 (특히, 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜 또는 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜), 1-클로로-2,2-디플루오로에틸렌, 1-클로로-2-플루오로에틸렌, 1-브로모-2,2-디플루오로에틸렌, 브로모트리플루오로에틸렌, 플루오로에틸렌 (또는 비닐 플루오라이드), 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로펜으로부터 선택될 수 있다. 제3 모노머는 또한 일반식 R_f-O-CF=CF₂의 퍼플루오로알킬 비닐 에테르일 수 있고, 여기서 R_f는 바람직하게는 C₁ 내지 C₄ 알킬 기이다. 바람직한 예는 PPVE (퍼플루오로프로필 비닐 에테르) 및 PMVE (퍼플루오로메틸 비닐 에테르)이다.

[0038] 본 발명의 터폴리머는 임의의 공지된 공정, 예컨대, 에멀전 중합, 마이크로에멀전 중합, 현탁 중합 및 용액 중합을 이용함으로써 생성될 수 있다. 문헌 WO 2010/116105호에 기재된 공정의 이용이 특히 바람직하다. 이러한 공정은 고분자량 및 적합한 구조화의 폴리머를 수득하는 것을 가능하게 한다.

[0039] 한 가지 구체예에 따르면, 터폴리머 중의 Y 단위의 몰 비율은 1% 내지 15%, 바람직하게는 1% 내지 12% 범위의 값을 갖는다.

[0040] 한 가지 구체예에 따르면, 터폴리머 중의 VDF 단위 대 TrFE 단위의 몰비는 85/15 내지 30/70 및 바람직하게는 75/25 내지 40/60의 값을 갖는다.

[0041] 한 가지 구체예에 따르면, 본 특허 출원의 문맥에서 터폴리머의 "분자량" (Mw)으로도 지칭되는 중량-평균 몰 질량은 200,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol, 바람직하게는 250,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol 및 더욱 특히 300,000 g/mol 내지 700,000 g/mol 범위의 값을 갖는다.

[0042] 후자는 반응기 내 온도와 같은 공정의 특정 파라미터를 변형시킴으로써, 또는 전달제(transfer agent)를 첨가함으로써 조절될 수 있다.

- [0043] 분자량 분포는 다공성이 증가하는 일련의 3개의 컬럼과 함께, 용리액으로서 디메틸포름아미드(DMF)로 SEC(size exclusion chromatography, 크기 배제 크로마토그래피)에 의해 추정될 수 있다. 고정상은 스티렌-DVB 겔이다. 검출 공정은 굴절률의 측정을 기초로 하며, 보정은 폴리스티렌 표준물로 수행된다. 샘플은 DMF 중 0.5 g/ℓ로 용해되고, 0.45 μm 나일론 필터를 통해 여과된다.
- [0044] 분자량은 또한 ASTM D1238(ISO 1133)에 따라 5 kg의 하중 하에서 230℃에서의 용융 흐름 지수의 측정에 의해 평가될 수 있다.
- [0045] 더욱이, 분자량은 또한 표준 ISO 1628에 따라 용액 중의 점도의 측정에 의해 특징화될 수 있다. 메틸 에틸 케톤(MEK)은 점도 지수를 결정하기 위한 터폴리머에 대한 바람직한 용매이다.
- [0046] 더욱 일반적으로, 본 발명의 터폴리머의 물 조성은 다양한 수단에 의해 결정될 수 있다. 탄소, 불소 및 염소 또는 브롬 원소의 원소 분석을 위한 통상적인 방법들은 두 개의 독립적인 미지 물질들을 지니는 두 개 또는 세 개의 독립적인 방정식의 시스템을 생성시키는데(예를 들어, % VDF 및 % TrFE, 이와 함께 $\% Y = 100 - (\% VDF + \% TrFE)$), 이는 폴리머의 중량 기준 조성을 모호하지 않게 계산하는 것을 가능하게 하며, 이로부터 물 조성이 추론된다.
- [0047] 또한, 적절한 중수소화된 용매의 폴리머 용액의 분석에 의해, 다핵, 이러한 경우에 양성자(1H) 및 불소(^{19}F) NMR 기술이 이용될 수 있다. NMR 스펙트럼은 다핵 프로브가 장착된 FT-NMR 분광기 상에서 기록된다. 하나의 핵 또는 다른 핵에 따라 생성된 스펙트럼에서 다양한 모노머에 의해 주어지는 특정 신호들이 이후에 확인된다. 이에 따라, 예를 들어, TrFE (CFH=CF₂) 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.
- [0048] 양성자 NMR 및 불소 NMR에서 얻어지는 다양한 신호들의 상대적 통합의 조합은 방정식의 시스템을 생성시키며, 이의 해법은 얻어지는 다양한 모노머 단위의 몰 농도를 생성시킨다.
- [0049] 마지막으로, 예를 들어, 염소 또는 브롬과 같은 헤테로원자에 대한 원소 분석 및 NMR 분석을 조합하는 것이 가능하다. 이에 따라, CTFE 또는 CFE의 함량은 원소 분석에 의해 염소 함량의 측정으로 결정될 수 있다.
- [0050] 따라서, 당업자는 이들이 본 발명의 터폴리머의 조성을 모호하지 않게 필요한 정확도로 결정할 수 있게 하는 다양한 방법 또는 방법들의 조합을 이용 가능하다.
- [0051] 다음으로, 본 발명은, 터폴리머와 상용성이고 터폴리머의 큐리 온도와 상이한 큐리 온도를 나타내는, 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도된 단위 및 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위를 포함하는 화학식 P(VDF-TrFE)의 코폴리머(성분 b)의 사용을 기초로 한다.
- [0052] 용어 "상용성"은 두 개의 폴리머들의 배합이 단일 유리 전이 온도를 갖는 균질한 상을 형성시킴을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0053] 특징적으로, 코폴리머에서 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 비율은 비닐리덴 플루오라이드로부터 및 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 합에 대해 45 mol% 초과, 및 바람직하게는 50 mol% 초과이다.
- [0054] 코폴리머의 큐리 온도는 20℃ 내지 80℃이다. 본 발명의 폴리머의 큐리 온도는 시차 주사 열량 측정법에 의해 또는 유전체 분광법에 의해 측정될 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 조성물은 적어도 하나의 불소화된 터폴리머(성분 a) 및 45 mol% 초과 TrFE의 물 조성을 갖는 적어도 하나의 P(VDF-TrFE) 코폴리머(성분 b)를 포함하는 불소화된 완화형 강유전성 폴리머들의 배합물이다.
- [0056] 본 발명에 따른 조성물에서, 성분 b)의 중량 기준 비율은 조성물의 총 중량의 0.1% 내지 50%, 바람직하게는 1% 내지 45% 및 유리하게는 5% 내지 40%이다.
- [0057] 본 발명의 조성물은 적어도 하나의 상술된 바와 같은 터폴리머(임의로 둘 이상의 터폴리머) 및 적어도 하나의 상술된 바와 같은 코폴리머(임의로 둘 이상의 코폴리머)를 포함한다.
- [0058] 본 발명의 조성물은 또한 유전율을 증가시키는 작용을 하는 첨가제를 포함할 수 있다. 한 가지 구체예에 따르면, 조성물은 2 중량% 이하의 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 (메트)아크릴 폴리머, 특히, 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)이다.

- [0059] 본 발명의 또 다른 주제는 상술된 조성물을 용매 중 용액 상태로 포함하는 불소화된 전기활성 폴리머를 기반으로 한 포물레이션(또는 잉크)이다. 한 가지 구체예에 따르면, 상기 용매는 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸 설펍사이드, 케톤, 특히, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 사이클로헥산온, 푸란, 특히, 테트라하이드로푸란, 에스테르, 특히, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 카보네이트, 특히, 디메틸 카보네이트, 포스페이트, 특히, 트리에틸 포스페이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0060] 용매는 적어도 50%, 및 바람직하게는 적어도 80%의 중량 기준 비율로 포물레이션에 존재할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 포물레이션은 이의 다양한 화합물을 용매에 용해시킴으로써 생성될 수 있다. 불소화된 전기활성 폴리머는 용매에 동시에 용해될 수 있거나, 하나 후에 다른 하나를, 또는 개별적으로 용해될 수 있고, 이러한 경우에 포물레이션이 그 후에 혼합된다. 코폴리머 이전에 터폴리머를 용매에 용해시키는 것이 바람직하다.
- [0062] 본 발명은 특히 본 발명에 따른 포물레이션을 기반으로 하여 생성되고 기판 상에 증착되는 필름을 제공한다. 기판은, 예를 들어, 폴리머 기판, 예컨대, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트 기판, 또는 페이퍼, 유리 또는 금속 기판일 수 있다.
- [0063] 바람직하게는, 필름은 용매 또는 용융된 경로에 의해 증착된 후, 건조되고(용매의 증발), 어닐링(annealing)되어 이의 결정도를 증가시킨다(조성물의 용점보다 낮고 조성물의 유리 온도보다 높은 온도에서 1분 또는 그 초과 의 기간 동안 가열함으로써).
- [0064] 유리하게는, 본 발명에 따른 필름은 0℃ 내지 100℃, 바람직하게는 10℃ 내지 80℃ 및 유리하게는 15℃ 내지 70℃의 온도 범위에 걸쳐 +/- 10, 바람직하게는 +/- 5 및 유리하게는 +/- 2 다른 안정한 비유전율인 것으로 여겨지는 유전율을 나타낸다.
- [0065] 유전율은 유전율에 비례하는 커패시턴스의 측정을 가능하게 하는 Sefelec LCR 819 LCR 미터에 의해 측정될 수 있다.
- [0066] 따라서, 이러한 필름은 이들의 작동 동안 넓은 범위의 온도에 걸쳐 안정한 유전율을 필요로 하는 전자 디바이스를 제작하는 데 적합하다.
- [0067] 본 발명은 이에 따라 기판 및 본 발명에 따른 적어도 하나의 필름을 포함하는 전자 디바이스를 제공한다. 용어 "전자 디바이스"는 전자 회로, 예컨대, 트랜지스터(특히, 전계-효과 트랜지스터), 칩, 배터리, 광기전력 전지, 발광 다이오드(light-emitting diode: LED), 유기 발광 다이오드(organic light-emitting diode: OLED), 센서, 액추에이터, 변압기(transformer), 햅틱 디바이스(haptic device), 전기기계적 마이크로시스템(electromechanical microsystem), 전기열소 디바이스(electrocaloric device), 및 검출기에서 하나 이상의 기능을 수행할 수 있는 단일 전자 부품 또는 전자 부품 세트를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0068] 특정 변형예에 따르면, 전자 디바이스는 더욱 특히 광전자 디바이스, 즉, 전자기선을 방출시키거나, 검출하거나, 조절할 수 있는 디바이스이다.
- [0069] 한 가지 구체예에 따르면, 디바이스는 본 발명의 조성물의 적어도 하나의 필름 및 양쪽의 전극을 포함하고, 그에 따라 액추에이터를 형성시킨다.
- [0070] 본 발명의 또 다른 주제는 반도체 엘리먼트(3), 전극(1) 및 유전층(2)을 포함하는(첨부된 도 1과 관련) 유기 전계-효과 트랜지스터에 관한 것이다. 특징적으로, 유전층은 적어도 부분적으로 불소화된 전기활성 폴리머들의 배합물로 구성된다.
- [0071] 한 가지 구체예에 따르면, 상기 불소화된 전기활성 폴리머들의 배합물은
- [0072] - 비닐리덴 플루오라이드 (VDF)로부터 유도된 단위, 트리플루오로에틸렌 (TrFE), 테트라플루오로에틸렌, 클로로 트리플루오로에틸렌 (CTFE), 비닐 플루오라이드, 1,1-클로로플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로프로펜, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜으로부터 선택된 모노머 X로부터 유도된 단위, 및 제3 모노머 Y를 포함하는, 화학식 P(VDF-X-Y)의 적어도 하나의 불소화된 전기활성 터폴리머, 및
- [0073] - 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도된 단위 및 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위를 포함하는, 화학식 P(VDF-TrFE)의 적어도 하나의 코폴리머로 구성된다.

- [0074] 모노머 X는 바람직하게는 트리플루오로에틸렌이다.
- [0075] 한 가지 구체예에 따르면, 유전층은 적어도 부분적으로 본 발명에 따른 조성물로 구성되고, 여기서 코폴리머 b 중의 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 비율은 비닐리덴 플루오라이드로부터 및 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 합에 대해 45 mol% 초과, 바람직하게는 50 mol% 초과이다.
- [0076] 실시예
- [0077] 하기 실시예들은 본 발명을 제한하지 않으면서 본 발명을 예시하는 것이다.
- [0078] 부탄-2-온 중의 7 중량%의 포물레이션(메틸-에틸-케톤, MEK)을 수직 응축기가 장착된 둥근-바닥 플라스크에서 하나 이상의 전기활성 폴리머와 혼합함으로써 생성시키고, 80℃에서 16 h 동안 가열하였다. 완전 용해 후, 용액을 PTFE로 제조된 1 μm 필터를 통해 여과하였다.
- [0079] 약 250 nm의 필름을 스핀 코터 상에서 상기 제조된 포물레이션으로부터 규소 기판 상에서 생성시켰다. 이를 이 후 60℃에서 5분 동안 건조시켰다. 그 후에, 얻어진 필름을 115℃에서 2시간 동안 어닐링시켰다. 금으로 제조된 상부 전극을 진공 하에 증발에 의해 또는 스퍼터링에 의해 증착시켰다.
- [0080] 필름의 유전 특성을 임피던스 분광법에 의해 측정하였다.
- [0081] 연구된 다양한 조성은 하기 표 2에 제시되어 있다.
- [0082] 비교예 - 도 2
- [0083] 도 2 및 3은 온도에 따라 유전율의 큰 변화를 나타낸다. 추가로, 70/30의 몰 조성을 갖는 P(VDF-TrFE) 코폴리머의 경우, 온도의 상승과 하강 사이에 히스테리시스가 상당했다. 따라서, 동일한 온도에 대하여, 두 개의 가능한 유전율 값이 존재하는데, 이는 전계-효과 트랜지스터에서 사용하기에 바람직하지 않다. 그러나, 43/57의 몰 조성을 갖는 P(VDF-TrFE) 코폴리머의 경우, 히스테리시스는 무시할 만한 정도였다.
- [0084] 일부 P(VDF-TrFE) 코폴리머의 경우에 관찰된 히스테리시스는 또한 가열 시 및 냉각 시 전이 피크에서 큐리 온도를 측정하는 것을 가능하게 하는 시차 주사 열량 측정법에 의해 측정될 수 있다. 표 1에는 DSC에 의해 측정되는 이차 가열 및 삼차 냉각 시 전이 피크에서 큐리 온도 값이 들어 있다. 43/57의 몰 조성을 갖는 P(VDF-TrFE) 코폴리머의 경우, 델타 T는 2℃ 미만이었다.
- [0085] Su R. 등의 논문[Polymer, 2012, 53, 728-739, DOI: 10.1016/j.polymer.2012.01.001]에서는 가열 시 64℃에서 및 냉각 시 60℃에서 측정되는 큐리 온도와 함께 51/49의 몰 조성을 갖는 P(VDF-TrFE) 코폴리머에 대하여 이러한 히스테리시스의 존재가 확인된다.

[0086]

VDF/TrFE 몰 조성	T _{큐리} (°C)		
	이차 가열	삼차 냉각	델타 T
70/30	104.7	60.1	44.6
55/45	63.0	60.0	4.6
43/57	59.9	58.1	1.8

[0087] 표 1

조성물	성분 a	성분 b	중량%	도면
A	P(VDF-TrFE-CTFE) 10 mol% CTFE			2 점쇄선 곡선
B	P(VDF-TrFE-CTFE) 4 mol% CTFE			2 실선 곡선
C		P(VDF-TrFE) 70/30		2 쇄선 곡선
D		P(VDF-TrFE) 43/57		3
E	P(VDF-TrFE-CFE) 6.9 mol% CFE			4 파선 김정색 곡선
F	P(VDF-TrFE-CFE) 8.2 mol% CFE			4 파선 회색 곡선
G	P(VDF-TrFE-CFE) 8.2 mol% CFE	P(VDF-TrFE) 54/46	70/30	4 실선 회색 곡선
H	P(VDF-TrFE-CFE) 6.9 mol% CFE	P(VDF-TrFE) 54/46	70/30	4 실선 김정색 곡선
I	P(VDF-TrFE-CFE) 6.9 mol% CFE	P(VDF-TrFE) 54/46	90/10	5 의 A
J	P(VDF-TrFE-CFE) 6.9 mol% CFE	P(VDF-TrFE) 54/46	90/10 + PMMA	5 의 B
K	P(VDF-TrFE-CFE) 8.2 mol% CFE	P(VDF-TrFE) 43/57	50/50	6

[0088]

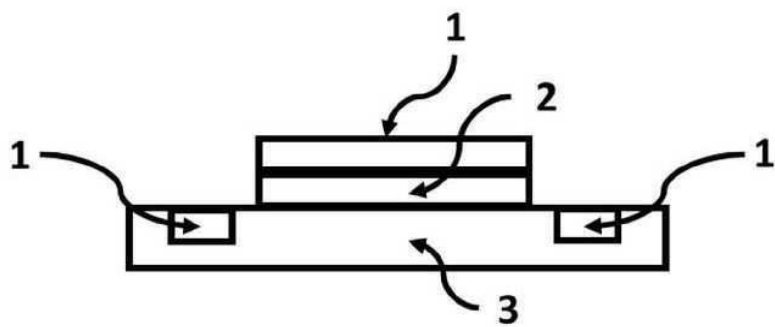
[0089] 표 2

[0090] 본 발명에 따른 실시예 - 도 4 내지 6

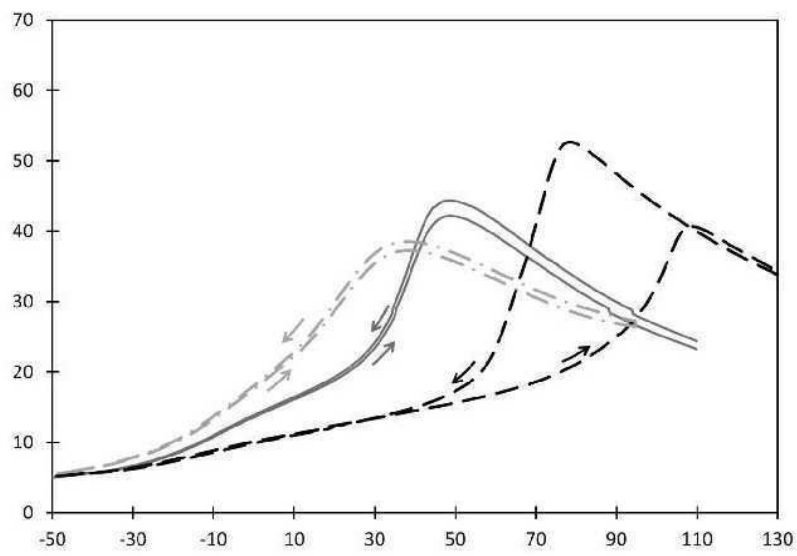
[0091] 단독의 터폴리머는 온도에 따라 크게 다른 유전율을 나타냈다. 그러나, TrFE-풍부 코폴리머와의 연구된 배합물의 경우에 유전율의 안정성이 관찰되었다(도 4 및 6). 코폴리머를 첨가하는 것은 배합물에서 히스테리시스의 출현을 초래하지 않았다(도 5). 유전율의 증가가 관찰되었다. 이러한 결과는 놀라운 것이고, 3% 또는 6%의 PMMA의 첨가가 유전율을 감소시킨 특허 WO 2017/093145호에서의 실시예(비교예 C2 및 C3)와 상이하다.

도면

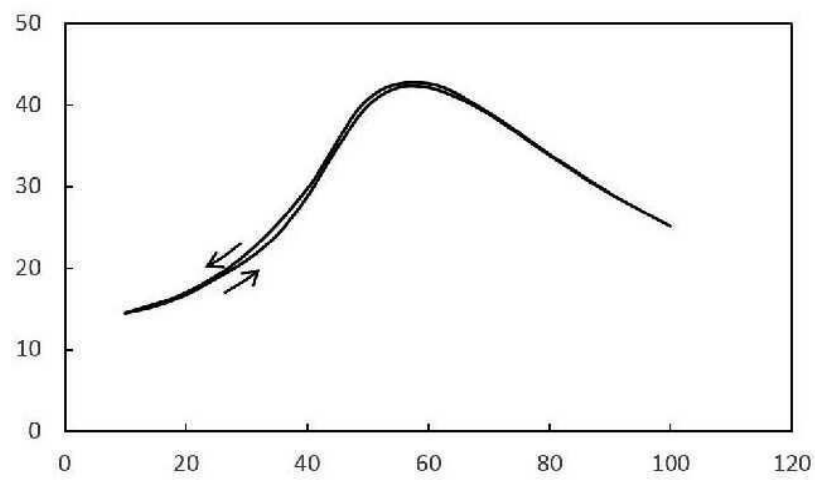
도면1



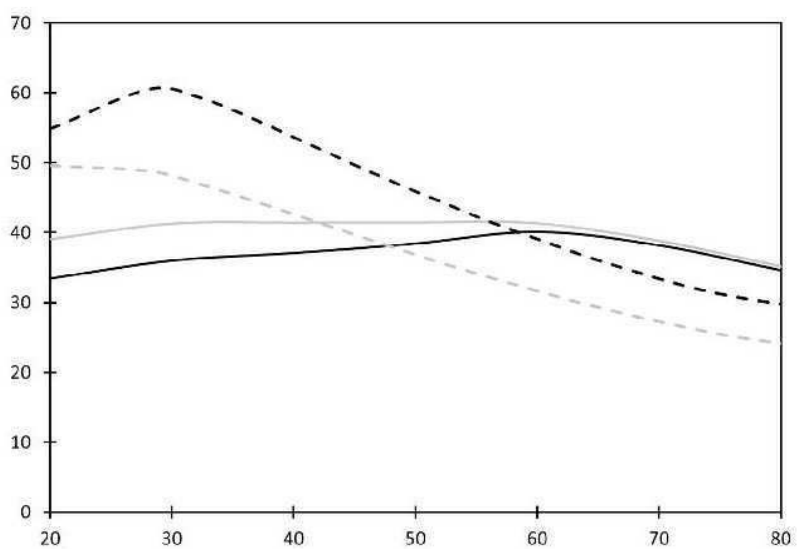
도면2



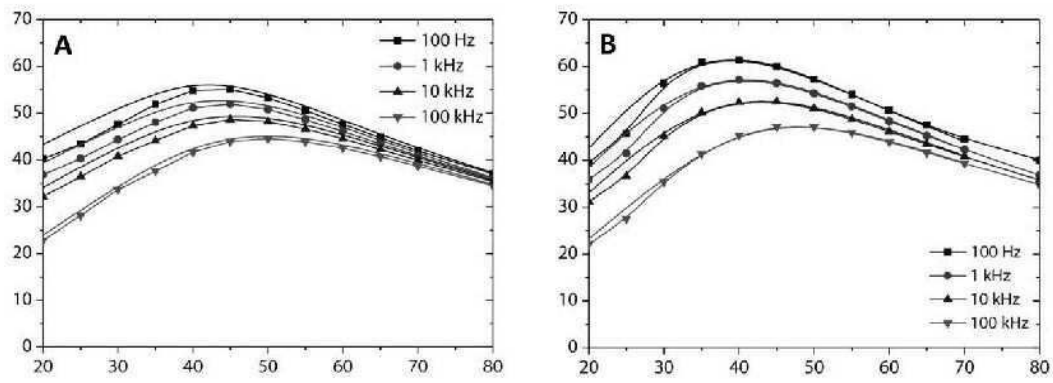
도면3



도면4



도면5



도면6

