



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2076029 C 2002/02/19

(11)(21) **2 076 029**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1991/12/17

(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1992/07/09

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2002/02/19

(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1992/08/14

(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1991/001017

(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1992/011312

(30) Priorité/Priority: 1990/12/17 (90/15757) FR

(51) Cl.Int.⁵/Int.Cl.⁵ C23C 16/40, C23C 16/50

(72) Inventeurs/Inventors:

Willemot, Antoine, FR;

Bouard, Pascal, FR;

Slootman, Franciscus, FR;

Gastiger, Michel, FR

(73) Propriétaire/Owner:

L'Air Liquide, société anonyme pour l'Étude et

l'Exploitation des procédés Georges Claude, FR

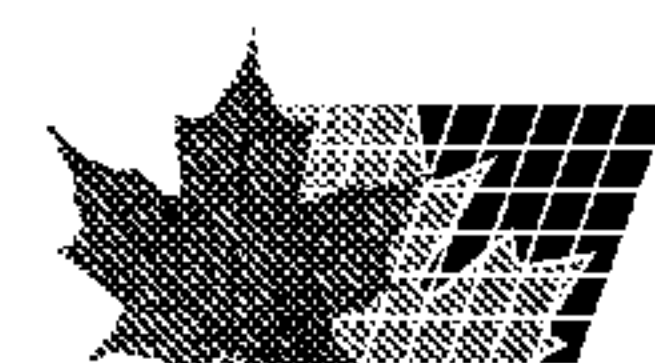
(74) Agent: SWABEY OGILVY RENAULT

(54) Titre : PROCÉDE DE DEPOT D'UNE COUCHE D'OXYDE DE SILICIUM LIEE A UN SUBSTRAT EN MATERIAU
POLYMERE

(54) Title: METHOD OF DEPOSITING A SILICON OXIDE FILM BONDED TO A POLYMER SUBSTRATE

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un procédé de dépôt d'une mince couche d'oxyde de silicium liée à un substrat en un matériau polymère comprenant, concomitamment ou successivement (1) la soumission d'une surface du substrat à une décharge électrique à barrière diélectrique et (2) l'exposition de ladite surface du substrat à une atmosphère contenant un silane, grâce à quoi il se forme un dépôt d'oxyde de silicium lié à ladite surface du substrat. Application à la production de feuilles ou pellicules utiles notamment comme emballage alimentaire.





DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C08J 7/10, C23C 16/40	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/11312 (43) Date de publication internationale: 9 juillet 1992 (09.07.92) 2076029
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/01017 (22) Date de dépôt international: 17 décembre 1991 (17.12.91) (30) Données relatives à la priorité: 90/15757 17 décembre 1990 (17.12.90) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cédex 07 (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : GASTIGER, Michel [FR/FR]; 4, avenue d'Orgeval, F-91400 Orsay (FR). SLOOTMAN, Franciscus [NL/FR]; 11, avenue de Villars, F-78150 Le-Chesnay (FR). BOUARD, Pascal [FR/FR]; 7, allée des Pastoureaux, F-91210 Draveil (FR). WILLEMOT, Antoine [FR/FR]; 4, avenue du Président-Roosevelt, F-92300 Sceaux (FR).		(74) Représentant commun: L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE; 75, quai d'Orsay F-75321 Paris Cédex 07 (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, KR, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: METHOD OF DEPOSITING A SILICON OXIDE FILM BONDED TO A POLYMER SUBSTRATE (54) Titre: PROCÉDE DE DÉPÔT D'UNE COUCHE D'OXYDE DE SILICIUM LIÉE À UN SUBSTRAT EN MATÉRIAU POLYMÈRE (57) Abstract In a method for depositing a thin silicon oxide film bonded to a polymer substrate, the surface of the substrate is subjected to an electric discharge with dielectric barrier and, concomitantly or subsequently, exposed to a silane-containing atmosphere, thus causing a silicon oxide deposit to be formed, bonded to the said substrate surface. Application in the production of foils or films used for example for food packaging. (57) Abrégé X L'invention concerne un procédé de dépôt d'une mince couche d'oxyde de silicium liée à un substrat en un matériau polymère comprenant, concomitamment ou successivement (1) la soumission d'une surface du substrat à une décharge électrique à barrière diélectrique et (2) l'exposition de ladite surface du substrat à une atmosphère contenant un silane, grâce à quoi il se forme un dépôt d'oxyde de silicium lié à ladite surface du substrat. Application à la production de feuilles ou pellicules utiles notamment comme emballage alimentaire.		

Procédé de dépôt d'une couche d'oxyde de silicium liée à un substrat en matériau polymère

L'invention concerne un procédé de dépôt d'une couche d'oxyde de silicium liée à un substrat en matériau polymère.

Des matériaux polymères, synthétiques ou naturels, telles les polyoléfines, sont couramment utilisés dans diverses industries. Toutefois, leur manque d'aptitudes à l'adhésion et à la mouillabilité et leur grande perméabilité aux gaz restreignent leurs domaines d'application.

Il a été proposé divers traitements pour remédier à ces insuffisances des matériaux polymères, en particulier des matériaux plastiques, telles les polyoléfines. On a ainsi proposé d'appliquer à des pellicules en polyoléfine des traitements en phase liquide (sulfo-chromique), par plasma (décharge corona) ou par flamme pour améliorer leur aptitude à l'adhésion et à la mouillabilité, ainsi que d'effectuer sur de telles pellicules un dépôt de SiO_2 par dépôt en phase gazeuse sous plasma ou par pulvérisation cathodique, afin de réduire leur perméabilité aux gaz.

Ces traitements proposés ne sont pas toutefois pleinement satisfaisants et laissent divers problèmes sérieux à résoudre comme la formation de polluants, la faible vitesse de traitement obtenue par les techniques en phase liquide, le manque d'uniformité et de sélectivité des traitements par flamme ou plasma, ou la nécessité de travailler sous vide pour effectuer un dépôt en phase gazeuse sous plasma ou par pulvérisation cathodique.

Il existe donc un besoin pour un procédé de traitement de substrats en un matériau polymère qui soit non-polluant et exécutable à une pression supérieure à 10 000 Pa, en ligne avec l'installation de fabrication du substrat, et qui permette d'améliorer les caractéristiques d'adhésion et d'imperméabilité aux gaz du substrat.

L'invention a pour objet de fournir un procédé de dépôt d'une couche d'oxyde de silicium liée à un substrat en un matériau polymère, notamment en matériau plastique et plus spécifiquement le polypropylène, le polyéthylène ou un copolymère de ceux-ci.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de dépôt d'une mince couche d'oxyde de silicium liée à un substrat en un matériau polymère, caractérisé en ce qu'il comprend, concomitamment

2076029

2

ou successivement (1) la soumission d'une surface du substrat en matériau polymère à une décharge électrique à barrière diélectrique à une pression supérieure à 10 000 Pa et (2) l'exposition de ladite surface du substrat à une atmosphère contenant un silane à une pression supérieure à 10 000 Pa, grâce à quoi il se forme un dépôt d'oxyde de silicium liée à ladite surface du substrat.

Bien que l'invention ne soit pas liée à une théorie quelconque, une explication possible de la formation d'un dépôt d'oxyde de silicium sur le substrat ayant subi une exposition à une décharge électrique à barrière diélectrique est la suivante : la décharge électrique à barrière diélectrique exerce un bombardement d'électrons, d'espèces excitées ou chargées et/ou de radicaux sur la surface du substrat exposée à la décharge et ce bombardement crée des sites radicalaires sur la surface du polymère, lesquels réagissent ensuite avec le silane avec formation finale d'oxyde de silicium lors de l'exposition à l'air, à l'oxygène, ou éventuellement un autre gaz comportant de l'oxygène. Dans le cadre de la présente invention, on entend par silane un composé sous forme gazeuse dans les conditions de pression et de températures mises en oeuvre, et incluant au moins un atome de silicium. Un silane selon l'invention peut donc consister en un hydruure de silicium proprement dit, un hydruure de silicium halogéné, tels SiCl_4 , SiH_2Cl_2 , SiH_3Cl , SiHCl_3 , un alkoxysilane tel le tétra-éthoxysilane ou un organosiloxane.

Par "dépôt d'oxyde de silicium", on entend un dépôt de dioxyde de silicium pouvant contenir aussi un oxyde de silicium sous-stoechiométrique en oxygène.

A ce jour, les hydruures de silicium, tels SiH_4 ou Si_2H_6 sont préférés. SiH_4 est tout particulièrement préféré.

L'exposition du substrat traité par la décharge électrique à barrière diélectrique à l'atmosphère contenant un silane peut être effectuée concomitamment au traitement par la décharge électrique à barrière diélectrique en ménageant une atmosphère contenant un silane dans la zone où on effectue le traitement par la décharge électrique à barrière diélectrique en assurant un contact entre la surface du substrat traitée par la décharge électrique à barrière diélectrique

avec une atmosphère contenant le silane dans une zone faisant suite à la zone de traitement par la décharge électrique à barrière diélectrique.

- Le traitement par décharge électrique à barrière diélectrique consiste à produire une décharge électrique entre deux électrodes, dont l'une au moins est recouverte d'un matériau diélectrique, tels le verre, l'alumine ou la silice. Un tel traitement est classique et connu en lui-même. Il peut notamment consister en une décharge luminescente ou "silent glow discharge" ou, de préférence, en une décharge couronne.

Le traitement par la décharge couronne est également un traitement classique bien connu en lui-même, cf. par exemple, l'article "The flexible adaptation of the effective contact surface" de E. Prinz paru dans "Plastics Southern Africa", juin 1983, pages 50 et suivantes, et l'article "Traitement par effet corona, considérations techniques sur l'équipement" de G. Tuffin paru dans "Plastiques Modernes et Elastomères", mai 1977, pages 54-56, qui donnent des indications sur le matériel à utiliser et les conditions opératoires. Le traitement par décharge électrique à barrière diélectrique, en particulier par décharge couronne, peut être réalisé dans de l'air, de l'azote, de l'oxygène, de l'argon, de l'hélium ou un mélange de ceux-ci lorsqu'on ne désire pas opérer concomitamment avec l'exposition au silane. Lorsqu'on désire effectuer concomitamment le traitement par le silane conduisant au dépôt d'oxyde de silicium, on peut effectuer le traitement par la décharge électrique à barrière diélectrique dans une atmosphère sensiblement neutre contenant le silane. Dans l'atmosphère neutre contenant le silane, ce dernier peut être dilué dans un gaz inerte, tel que l'azote, l'argon ou leur mélange, pour des raisons de sécurité. On pourra utiliser, par exemple, un mélange d'azote, d'argon et de silane comprenant, de préférence de 0,01 à 5 % en volume de silane. Dans le cas où l'exposition au silane est effectuée successivement au traitement à la décharge électrique par barrière diélectrique, le substrat traité sera mis en contact avec une atmosphère contenant le silane où le silane peut aussi être dilué par un gaz inerte tel que l'argon ; la concentration du silane étant aussi, de préférence, de 0,01 à 5 % en volume. La présence d'un peu d'air dans l'atmosphère contenant le

silane peut être tolérée sans inconvénient dans certaines conditions, notamment lorsque la concentration en silane est inférieure à environ 2 %, que l'exposition au silane soit réalisée concomitamment ou non à la décharge électrique à barrière diélectrique.

La décharge électrique à barrière diélectrique peut se faire à une pression comprise entre 50 000 et 120 000 Pa, et de préférence à la pression atmosphérique, la température étant comprise généralement entre l'ambiante et la température de fusion du substrat traité. Lorsque l'exposition du substrat à l'atmosphère contenant le silane se fait successivement à la décharge électrique à barrière diélectrique, la pression de cette atmosphère peut également être comprise entre 50 000 et 120 000 Pa et de préférence sensiblement égale à la pression atmosphérique ; quant à sa température, elle peut encore être comprise entre l'ambiante et la température de fusion du substrat.

La durée de contact du substrat traité par la décharge couronne avec l'atmosphère contenant le silane n'est pas critique et peut notamment être choisie en fonction de l'épaisseur du dépôt d'oxyde de silicium désirée. A titre indicatif, elle peut aller de 10^{-3} seconde à 1 minute ou plus.

Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre en ligne avec l'installation (par extrusion ou extrusion-soufflage par exemple) de fabrication du substrat en matériau polymère, ou être mis en oeuvre sur un substrat fabriqué et stocké avant traitement. Le substrat peut être par exemple, une feuille, une pellicule ou un article conformé. L'épaisseur du substrat n'est généralement pas critique et peut par exemple être comprise entre 5 μm et 2 cm, plus particulièrement entre 10 et 200 μm .

Le procédé de l'invention est utile pour traiter des substrats en matériau polymère, synthétique ou naturel. A titre de matériau naturel, on peut citer la cellulose, le substrat traité pouvant alors être en papier ou en carton. Toutefois, les substrats en matériau polymère synthétique, en particulier en plastique, sont préférés dans le cadre de la présente invention. Parmi ces derniers, les plus avantageux sont en matériau thermoplastique, notamment en polyoléfine, tels le polyéthylène, le polypropylène ou le polystyrène, en polyéthylène téréphtalate, en polyamide, en polychlorure de vinyle ou en polycarbonate. Les substrats en polyoléfines sont tout particulièrement préférés dans le cadre de la présente invention.

L'analyse par spectroscopie électronique de pellicules traitées par le procédé de l'invention a montré la présence d'un revêtement à base d'oxyde de silicium, de faible épaisseur, sur les pellicules.

L'existence d'une modification de la surface de pellicules traitées par le procédé de l'invention a aussi été démontrée par la méthode de la goutte d'eau. Cette méthode, bien connue, consiste à déposer une goutte d'eau (ou d'un autre liquide) à la surface de la pellicule à l'essai, puis à mesurer l'angle que fait celle-ci avec la surface. Cette méthode a montré que les pellicules traitées par le présent procédé donnent lieu à la mesure d'un angle plus petit que celui mesuré sur des pellicules non traitées ou traitées seulement par une décharge couronne, et ont donc des propriétés de mouillabilité améliorées.

Des essais préliminaires concernant les propriétés d'adhésion et de perméabilité aux gaz ont également révélé une amélioration des propriétés d'adhésion et une réduction de la perméabilité aux gaz de pellicules traitées selon l'invention par rapport à des pellicules-témoins non traitées.

L'exemple non limitatif ci-après est donné en vue d'illustrer l'invention.

Exemple

On a traité un ruban de polypropylène d'une largeur de 30 mm et d'une épaisseur de 1 mm par un dispositif de traitement par décharge couronne en le faisant passer en continu, à une vitesse de 70 cm/minute, entre les électrodes du dispositif entre lesquelles on pouvait appliquer une tension maximale de 20 kV sous une fréquence minimale de 20 kHz. Les électrodes étaient formées d'une électrode supérieure en forme de couteau (lame de rasoir) et d'une électrode inférieure en forme de cylindre sur laquelle la pellicule défilait au cours de son passage entre les électrodes, l'interstice entre les électrodes étant d'environ 2 mm. Afin de pouvoir mettre le procédé de l'invention en oeuvre, étaient, en outre, prévues deux enceintes disposées au-dessus du ruban aussi

2076029

6

près que possible de ce dernier, la première coiffant l'électrode en forme de couteau et la seconde disposée à la suite immédiate de la première. La première enceinte pouvait soit être laissée remplie d'air, soit être balayée par un courant d'azote (auquel cas l'atmosphère régnant dans la première enceinte était constituée d'azote avec un peu d'air résiduel) ou par un mélange d'azote, et de SiH_4 , dilué dans l'argon à 1% en volume de SiH_4 dans l'argon (auquel cas l'atmosphère régnant dans la première enceinte était constituée d'un mélange azote-argon- SiH_4 -air résiduel contenant moins de 1% en volume de SiH_4) de manière à effectuer, à volonté, le traitement par : décharge couronne dans l'une de ces atmosphères, tandis que la deuxième pouvait être remplie d'air lorsque l'atmosphère de la première enceinte était constituée du mélange azote-argon- SiH_4 -air résiduel, ou balayée par un mélange d'argon et de SiH_4 à 1% en volume de SiH_4 (auquel cas l'atmosphère régnant dans la seconde enceinte était constituée d'un mélange argon- SiH_4 -air résiduel contenant moins de 1% en volume de SiH_4) dans le cas où la première enceinte était remplie d'air ou d'azote. La longueur de la première enceinte était suffisante pour coiffer les électrodes et ménager une distance d'environ 2 cm entre les électrodes et la sortie du ruban à l'atmosphère. La longueur de la deuxième enceinte était telle que la durée de contact du ruban prétraité par la décharge couronne avec l'atmosphère argon- SiH_4 -air soit de l'ordre de 20 secondes.

Le Tableau ci-dessous récapitule les conditions des essais et les résultats d'essais menés par la méthode de la goutte d'eau tant sur des rubans traités selon l'invention que sur des rubans non traités ou traités par la décharge couronne seulement. L'effet d'un post-lavage sur divers rubans est également indiqué.

T A B L E A U

Echantillon	Tension appliquée, kv	1ère enceinte	2ème enceinte	Post-lavage (à l'eau)	Angle mesuré, degrés**
Non traité (comparatif)	-	-	-	Non	87
	-	-	-	Oui	82
Traité par DC* seulement (comparatif)	12	air	air	Non	66
	12	air	air	Oui	72
	12	N ₂	air	Non	63
Traité selon l'invention	8	azote + argon + SiH ₄ + air résiduel	air	Non	82
		ditto			
		ditto	air	Non	46
	10	ditto	air	Non	42
	12	ditto	air	Oui	55
	12	ditto	air	Non	35
	13	ditto	air	Oui	52
	13	ditto	air	Oui	53
	12	air	air + argon + SiH ₄	Non	
			ditto		
	12	N ₂		Non	56

* DC = décharge couronne
** angle mesuré selon la méthode de la goutte d'eau. Il s'agit de la moyenne de 5 à 10 points de mesure

2076029

On peut voir, d'après ce Tableau, que les meilleurs résultats, quant à l'amélioration de la mouillabilité, sont obtenus dans les cas où le traitement par décharge couronne et l'exposition au silane sont effectués concomitamment et que les résultats sont d'autant meilleurs que la tension appliquée aux électrodes est plus élevée. Il est à remarquer, toutefois, que l'accroissement de tension possible est limité par les phénomènes de claquage qui peuvent se produire.

On peut remarquer aussi que le post-lavage des rubans traités par décharge couronne seulement ou par le procédé de l'invention tend à élever l'angle formé par la goutte d'eau avec la surface du matériau à l'essai, alors que, dans le cas du matériau non traité, elle le réduit. Cette différence de comportement n'est pas expliquée à l'heure actuelle. On peut aussi noter que, comme le matériau traité par une décharge couronne seulement présente le même comportement que les matériaux traités selon l'invention, le phénomène d'augmentation de l'angle induit par le post-lavage ne peut être expliqué uniquement par un enlèvement partiel de l'oxyde de silicium déposé, mais peut-être par un effet de vieillissement du traitement.

Les substrats obtenus par le procédé de l'invention peuvent trouver des applications dans divers domaines, par exemple dans l'emballage alimentaire en remplacement des pellicules aluminisées ou de films multicouches, où des propriétés de barrière sont requises, comme substrats pouvant être métallisés, peints, imprimés ou autrement pré-traités, etc...

Il va de soi que les modes de réalisation décrits ne sont que des exemples et qu'on pourrait les modifier, notamment par substitution d'équivalents techniques, sans sortir pour cela du cadre de l'invention.

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme il suit.

5 1. Procédé de dépôt d'une mince couche d'oxyde de silicium liée à un substrat en un matériau polymère, caractérisé en ce qu'il comprend, concomitamment ou successivement, (1) la
10 soumission d'une surface du substrat en un matériau polymère à décharge électrique à barrière diélectrique à une pression supérieure à 10 000 Pa et (2) l'exposition de ladite surface du
 substrat à une atmosphère contenant un silane à une pression supérieure à 10 000 Pa, grâce à quoi il se forme un dépôt d'oxyde de silicium lié à ladite surface du substrat.

15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la décharge électrique à barrière diélectrique est effectuée à une pression comprise entre 50 000 et 120 000 Pa.

 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce
20 que la décharge électrique à barrière diélectrique est effectuée à la pression atmosphérique.

 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite décharge électrique est une
25 décharge couronne.

 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on effectue concomitamment les opérations (1) et (2).

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on réalise les opérations (1) et (2) en ménageant une atmosphère contenant un silane dans la zone où l'on effectue le traitement par décharge électrique à barrière diélectrique.

5

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on effectue successivement les opérations (1) puis (2).

10

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'opération (1) est effectuée dans l'air ou un gaz inerte, et en ce que l'opération (2) est effectuée en exposant le substrat ayant subi l'opération (1) à une atmosphère contenant un silane et régnant dans une zone faisant suite à la zone de traitement par la décharge électrique à barrière diélectrique.

15

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'atmosphère contenant un silane comprend de 0,01 à 5% en volume dudit silane.

20

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le silane est un hydruure de silicium, un silane halogéné, un alkoxysilane.

25

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'alkoxysilane est un tétraéthoxysilane ou un organosiloxane.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le silane est SiH_4 .

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'atmosphère comprenant le silane comporte en outre un gaz inerte choisi parmi l'azote, l'argon, l'hélium ou un mélange de ceux-ci.

5

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que ledit matériau polymère est naturel ou synthétique.

10

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit matériau polymère naturel est la cellulose.

16. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit matériau polymère synthétique est un matériau plastique.

15

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que ledit substrat en matériau plastique est choisi dans le groupe constitué par les substrats en polyoléfine, les substrats en polyéthylène téréphtalate, les substrats en polyamide, les substrats en polychlorure de vinyle et les substrats en polycarbonate.

20

18. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le substrat est en polyoléfine.

25

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que le substrat est une feuille ou une pellicule.