



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103890228 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 25

(21) 申请号 201280036124. 4

代理人 王茂华

(22) 申请日 2012. 06. 29

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C23C 16/00 (2006. 01)

61/511, 025 2011. 07. 23 US

13/536, 646 2012. 06. 28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/044839 2012. 06. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/015943 EN 2013. 01. 31

(71) 申请人 威科 ALD 有限公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 李相忍

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

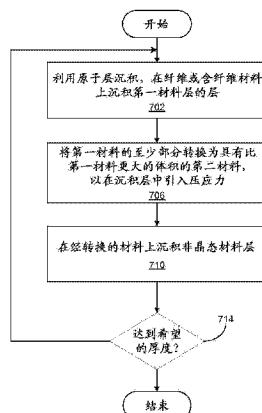
权利要求书2页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

包括利用原子层沉积而沉积有材料以用于增加刚度和强度的纤维的纺织物

(57) 摘要

实施例涉及利用原子层沉积(ALD)在纤维或含纤维材料上沉积一个或多个材料的层，以提供或增强纤维或含纤维材料的功能性。这样的功能性包括纤维或含纤维材料的例如更高的刚度、更高的强度、增加的对弯曲的耐受、增加的对冲击的耐受或者增加的对张应力的耐受。在纤维或含纤维材料上沉积包覆材料的层，并且然后氧化、硝化或碳化材料的表面以增加材料的体积。通过增加材料的体积，材料经受压应力。压应力使得纤维或含纤维材料更具刚性、更强并且更耐受弯曲力、冲击或张力。



1. 一种在纤维或含纤维材料上沉积材料的方法,包括:

将源前体注入到所述纤维或所述含纤维材料的表面上;

利用原子层沉积(ALD)将反应物前体注入到所述纤维或所述含纤维材料的所述表面上,以沉积经受张应力的第一材料的层;以及

将所述层的至少外部部分转换为与所述第一材料相比具有更大体积的第二材料,以在所述层中引起压应力。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一材料包括多晶材料,并且所述转换包括氧化、硝化或碳化所述多晶材料的表面和晶界的至少部分。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述多晶材料包括半导体、金属化合物或金属中的至少一种。

4. 根据权利要求2所述的方法,其中所述多晶材料包括TiN。

5. 根据权利要求2所述的方法,还包括在所述第二材料的所述表面上沉积非晶态材料的层。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述非晶态材料包括Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或SiO<sub>2</sub>中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应物前体包括通过使气体暴露于等离子体而生成的自由基。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一材料包括非晶态材料,并且所述转换包括氧化、硝化或碳化所述第一材料的至少部分。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述非晶态材料包括Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SiN中的至少一种。

10. 一种纺织物,包括:

多个纤维;

利用原子层沉积(ALD)在所述多个纤维中的每个纤维的表面上沉积的第一材料的层,所述层经受张应力;以及

在所述第一材料的至少表面上的第二材料,所述第二材料通过从所述第一材料转换而形成,并且与所述第一材料相比具有更大的体积,以在所述层中引入压应力。

11. 根据权利要求10所述的纺织物,其中所述第一材料包括多晶材料,并且所述转换包括氧化、硝化或碳化所述多晶材料的表面和晶界的至少部分。

12. 根据权利要求11所述的纺织物,其中所述多晶材料层包括半导体、金属化合物或金属中的至少一种。

13. 根据权利要求11所述的纺织物,其中所述多晶材料层包括TiN。

14. 根据权利要求11所述的纺织物,其中所述第二材料包括TiON或TiCN。

15. 根据权利要求11所述的纺织物,还包括利用ALD在所述多晶材料与所述多个纤维之间、或者在所述第二材料的所述表面上沉积的非晶态材料的层。

16. 根据权利要求15所述的纺织物,其中所述非晶态材料包括Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或SiO<sub>2</sub>中的至少一种。

17. 根据权利要求10所述的纺织物,其中所述多个纤维包括碳纤维。

18. 根据权利要求10所述的纺织物,其中所述第一材料通过在所述多个纤维中的每个纤维上注入源前体、并且然后在所述多个纤维中的每个纤维上沉积反应物前体来沉积。

19. 根据权利要求18所述的纺织物,其中所述反应物前体包括通过使气体暴露于等离

子体而生成的自由基。

20. 根据权利要求 10 所述的纺织物,还包括利用 ALD 在所述多个纤维中的每个纤维上沉积的发射率降低层,所述发射率降低层具有比经处理的所述层更低的发射率。
21. 根据权利要求 20 所述的纺织物,其中所述发射率降低层包括铝。
22. 根据权利要求 10 所述的纺织物,其中所述第二材料包括非晶态材料。
23. 根据权利要去 22 所述的纺织物,其中所述非晶态材料包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiN}$  中的至少一种。

# 包括利用原子层沉积而沉积有材料以用于增加刚度和强度的纤维的纺织物

## 技术领域

[0001] 本公开涉及利用原子层沉积在纤维或纺织物上沉积材料，以增加刚度或者向纤维或纺织物提供其它有用的特性。

## 背景技术

[0002] 纤维通常缺少针对各种应用而言足够的强度或刚度。因此，为了更高的强度和刚度，经常将多条纤维互锁为纱线(yarn)。然后将纱线用于生产纺织物、钩织物、编织物和绳索。可替换地，纤维(例如碳纤维)可以与其它材料(例如聚合物)组合，以产生牢固而经济上可行的复合物。此类复合物的示例除其他之外包括碳纤维增强聚合物(CFRP)。除了碳纤维，CFRP 还可以包括凯芙拉(Kevlar)、铝或玻璃纤维以用于增加强度和改善性质。

[0003] 为了增加强度或刚度，纤维可以包覆(coat)有材料。然而，当这种纤维被弯曲超过一定的曲率或者拉长超过一定的程度时，纤维倾向于在它们的表面上形成破裂或其它缺陷。图 1 是经受弯曲力 F 的包覆有材料 102 的纤维 100 的截面图。随着纤维 100 被弯曲(如图 1 所示)，纤维 100 的上部和包覆材料 102 经受张应力(在图 1 中表示为“T”)，而纤维 100 的下部经受压应力(在图 1 中表示为“C”)。当张应力超过一定的限度(例如当纤维 100 被弯曲超过一个角度)，包覆材料可能由于内聚破坏(由标号 104 示出)和粘着破坏(由标号 108 示出)而破裂。类似的破裂可以在纤维 100 和包覆材料 102 被拉拽或者经受张应力时产生。除了由这些包覆材料所提供的功能的退化之外，在包覆材料上形成的破裂还导致纤维的强度或刚度降低。

[0004] 当使用细纤维时，在纤维上包覆材料的传统方法可能是不够的。即，材料可能不能以保形(conformal)的形式包覆在纤维上，并且包覆材料的厚度可能没有薄到足以获得希望的功能和性质。

## 发明内容

[0005] 本发明的实施例涉及在纤维或含纤维材料上沉积材料以增加纤维或含纤维材料的强度或刚度。将源前体注入到纤维或含纤维材料上，随后将反应物前体注入到纤维或含纤维材料上，以利用原子层沉积(ALD)在纤维或含纤维材料上沉积材料的层。通过将层的至少外部部分转换为另一种材料来在层的至少部分中引起压应力。经转换的材料与未转换的材料相比具有更大的体积，并且因此在层中引入压应力。

[0006] 在一个实施例中，转换包括氧化、硝化或碳化未转换的材料。

[0007] 在一个实施例中，沉积的材料包括多晶材料。通过氧化、硝化或碳化多晶材料的外表面和晶界的至少部分来引起压应力。

[0008] 在一个实施例中，多晶材料包括半导体、金属化合物或金属中的至少一种。多晶材料层可以包括 TiN。

[0009] 在一个实施例中，在经氧化、硝化或碳化的多晶材料层的表面上沉积非晶态材料

层。非晶态材料层可以包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{SiO}_2$  中的至少一种。

[0010] 在一个实施例中,纤维包括碳纤维。

[0011] 在一个实施例中,反应物前体包括通过使气体暴露于等离子体中而生成的自由基(radical)。

[0012] 在一个实施例中,沉积的层包括非晶态材料。非晶态材料可以是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{SiN}$ 。

[0013] 实施例还涉及纺织物,其包括多个纤维,其中每个纤维利用原子层沉积(ALD)在其表面上沉积有材料的层,以增加强度或刚度。经处理的层通过氧化、硝化或碳化材料层的部分而在材料的表面上形成,以在沉积的材料层中引起压应力。经处理的层至少部分地扩散到材料层的晶界中。材料层中的压应力增加每个纤维的强度或刚度。

[0014] 在一个实施例中,沉积的层包括多晶材料。通过氧化、硝化或碳化多晶材料的外表面和晶界的至少部分而引起压应力。

## 附图说明

[0015] 图 1 是示出在传统纤维中的内应力以及在纤维上的包覆材料的破坏的截面图。

[0016] 图 2A 是根据一个实施例的沉积有多晶材料层的纤维的截面图。

[0017] 图 2B 是根据一个实施例的多晶材料表面和晶界的至少部分被氧化、硝化或碳化的图 2A 的纤维的截面图,。

[0018] 图 2C 是根据一个实施例的沉积有非晶态层的图 2B 的纤维的截面图。

[0019] 图 3A 是根据一个实施例的沉积有材料的纤维的截面图。

[0020] 图 3B 是根据另一实施例的沉积有材料的纤维的截面图。

[0021] 图 4 是根据一个实施例的用于利用原子层沉积在纤维或纺织物上沉积材料的装置的透视图。

[0022] 图 5 是根据一个实施例的用于在纤维或纺织物上沉积材料的装置的截面图。

[0023] 图 6 是根据另一实施例的用于在纤维或纺织物上沉积材料的装置的截面图。

[0024] 图 7 是示出根据一个实施例的在纤维或含纤维材料上沉积材料的方法的流程图。

## 具体实施方式

[0025] 通过参照附图来描述实施例。然而,本文中公开的原理可以以不同的形式实施,并且不应被解释为限于本文所阐述的实施例。在说明中,省略了公知的特征和技术的细节,以避免不必要的使实施例的特征模糊。

[0026] 在附图中,附图中相似的标号表示相似的元件。为了清楚的目的可能夸大附图的形状、尺寸和区域等等。

[0027] 实施例涉及,利用原子层沉积(ALD)在纤维或含纤维材料上沉积一个或多个材料的层以增加刚度或强度来提供对弯曲、冲击或张力的耐受性。在纤维或含纤维材料上沉积材料的层,并且然后氧化、硝化或碳化沉积的材料的至少部分以在材料层中引起压应力。沉积的材料可以是多晶材料或非晶态材料。压应力使得纤维或纺织物更坚硬、更强并且更耐受弯曲力、冲击或张力。进一步地,纤维或纺织物可以包覆有附加材料以避免氧化或者避免被夜视相机检测到。

[0028] 本文描述的含纤维材料指任意的含纤维材料。含纤维材料包括例如纱线、纺织物

和复合材料。在含纤维材料中的纤维可以相互互锁或者可以不相互互锁。

[0029] 本文描述的一个或多个材料的层可以在纤维被并入到含纤维材料中之前或之后被沉积在纤维上。

[0030] 示例的包覆有材料的纤维或纺织物

[0031] 纤维或含纤维材料可能缺少希望的性质,比如刚度或强度,这可能导致对弯曲力、冲击或拉应力的耐受性的减少。为了增加刚度或强度,纤维或含纤维材料可以沉积有增强刚度或强度的材料。然而,沉积的材料经常在沉积材料后经受拉应力。从而,当纤维或含纤维材料因为其它原因而被弯曲或经受拉应力时,沉积的材料易受到破裂或其它缺陷。

[0032] 特别地,当在纤维或含纤维材料上沉积的材料是多晶材料时,材料的晶界具有更高的自由能,并且经常处于不稳定状态。此外,晶粒之间的键合力通常很弱。因此,由多晶材料形成的层具有较差的阻挡(barrier)特性,并且易受到破裂或从晶界传播的其它破坏。

[0033] 在一个或多个实施例中,通过在纤维或含纤维材料上沉积多晶材料之后扩大晶粒的体积来增加含纤维材料的纤维的刚度或强度。可以通过氧化、硝化或碳化多晶材料的表面或者晶界的至少部分来增加晶粒的体积。

[0034] 可替换地,可以在纤维或纤维包覆材料上沉积非晶态材料,而不是利用多晶材料沉积纤维或含纤维材料。可以将非晶态材料的外部区域氧化、硝化或碳化以扩大体积,并且在材料的外部区域中引入压应力。

[0035] 图 2A 是根据一个实施例的,沉积有多晶材料层 204 的纤维 200 的截面图。虽然图 2A 示出沉积有多晶材料层 204 的单个纤维 200,但是可以利用原子层沉积(ALD),使全部纱线、纺织物或任何其它含纤维材料沉积有多晶材料层 204。在一个实施例中,多晶材料为 TiN,并且使用沉积设备所得的厚度为 10 Å 到 500 Å,这在下文中参照图 4 至图 6 详细描述。在其他实施例中,多晶材料可以是一种或多种半导体材料(例如 Si、Ge)、金属(例如 Al、Ti、Ta)、具有高熔点的金属化合物(例如 TiAlN、TiCN、WC)。

[0036] 将 ALD 用于沉积多晶材料层 204 是有益的,除了其它原因之外,一个原因是层 204 以保形的方式、以比其它沉积方法更低的沉积温度沉积在纤维 200 上。

[0037] 纤维 200 可以是碳纤维或任意其它纤维。在纤维包括碳的实施例中,起始沉积层可以与碳原子反应以形成更强的与纤维的接合。例如,当碳纤维沉积有 TiN 时,起始 TiN 薄膜的层与碳纤维中的碳原子反应并且形成 TiCN 层。TiCN 层有益地增加碳纤维与进一步在 TiCN 层上沉积的 TiN 层 204 之间的接合力。

[0038] 在 TiCN 层上形成 TiN 的多晶层 204 后,使纤维 200 暴露于氧气、H<sub>2</sub>O、臭氧、O<sup>\*</sup> 自由基或它们的组合,以将 TiN 层 205 的表面和晶界氧化为 TiON。通过使这些氧化剂扩散进入 TiN 层 204 的晶界来氧化晶界。因为氧化剂的扩散程度随着 TiN 层深度而减小,所以 TiN 层 204 的被氧化的部分倾向于在表面更宽,而随着朝着纤维 200 的深度而变得更细。氧化的结果是, TiON 层 208 的截面形状为倒三角形,其至少部分地延伸进入 TiN 层 204 的晶界。

[0039] 因为 TiON 与 TiN 相比占用更多的体积,所以沉积材料的总体积随着 TiN 层 204 的表面和晶界被氧化为 TiON 层 208 而增加。然而,由于 TiN 层 204 和 TiON 层 208 接合到纤维 200,因此这些层的空间扩展是受限的。作为结果,这些层代替地经受压应力。

[0040] 此外, TiON 与 TiN 晶粒的接合比 TiN 晶粒之间的接合更强。从而,破裂较不可能在 TiON 的边界与 TiN 晶粒的边界之间产生。作为结果,将在边界之间的 TiN 氧化为 TiON

进一步地增加了纤维的强度。在一个或多个实施例中, TiON 层的厚度为 5 至 50 Å。

[0041] TiON 与 TiN 相比还更耐受扩散。因此 TiON 层 208 也起到扩散阻挡层作用, 以避免其它材渗入纤维 200。

[0042] 可替换地, 可以使用例如 C\* 自由基来碳化 TiN 层 204。作为结果, TiCN 层在 TiN 层的表面形成, 并且还渗入 TiN 的晶界。TiCN 层也具有与 TiN 层相比更大的体积, 并且从而 TiCN 层在 TiN 层的表面形成并且 TiCN 层渗入晶界导致 TiN 和 TiCN 层中的压应力。此外, TiCN 与 TiN 相比更耐受扩散, 并且因此 TiCN 起到用于阻挡的扩散阻挡层的作用。

[0043] 由氧化、硝化或碳化多晶层形成的层有益地增加纤维的刚度或强度, 并且也起到用于纤维的扩散阻挡层的作用。

[0044] 在一个实施例中, 在经氧化、硝化或碳化的多晶层上沉积非晶层。例如, 在经氧化、硝化或碳化的多晶层上沉积厚度为 10 至 100 Å 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 SiO<sub>2</sub> 层。非晶层减少与多晶层包覆相关联的问题, 因为非晶层可以具有拉应力, 并且组合不同应力薄膜导致刚性(stiffness) 增加。

[0045] 在一个实施例中, 可以在纤维或含纤维材料上沉积多组 TiN 和 TiON 层。沉积 TiN 和形成 TiON 的工艺可以重复预定的次数, 以在纤维或含纤维材料上沉积多组 TiN/TiON 层来进一步增加纤维或含纤维材料的刚度或强度。

[0046] 在另一实施例中, 通过将工艺重复预定的次数, 在纤维上沉积多组层, 每个组包括 TiN 层、TiON 层和非晶层。

[0047] 图 3A 是根据一个实施例的、沉积有材料的纤维 300A 的截面图。纤维 300A 可以是碳纤维, 其然后利用厚度为 t<sub>1a</sub> 的第一材料(例如 TiN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiN); 通过氧化、硝化或碳化第一材料(例如 TiON、TiCN、AlON、SiO<sub>2</sub>) 形成的厚度为 t<sub>2a</sub> 的层 320A; 以及厚度为 t<sub>3a</sub> 的非晶层 330A 进行沉积。在一个实施例中, 厚度 t<sub>1a</sub> 为 10 至 500 Å, 厚度 t<sub>2a</sub> 为 5 至 50 Å, 并且厚度 t<sub>3a</sub> 为 10 至 500 Å。

[0048] 沉积层 310A、320A、330A 的工艺可以重复预定的周期数以在纤维 300A 上沉积层的组。

[0049] 在另一实施例中, 在沉积多晶层之前在纤维上沉积非晶层。如图 3B 所示, 例如首先利用 ALD 在纤维 300B 上形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 SiO<sub>2</sub> 的非晶层 330B。随后, 在非晶层 330B 上沉积多晶层 320B。最后将多晶层 320B 氧化、碳化或硝化, 以形成最终层 310B。非晶层 330B 的厚度为 t<sub>1b</sub>, 多晶层 320B 的厚度为 t<sub>2b</sub>, 并且经氧化、碳化或硝化的层 310B 的厚度为 t<sub>3b</sub>。厚度 t<sub>1b</sub> 为 10 至 500 Å, 厚度 t<sub>2b</sub> 为 10 至 500 Å, 并且厚度 t<sub>3b</sub> 为 5 至 50 Å。

[0050] 沉积层 310B、层 320B、层 330B 的工艺可以重复预定的周期数以在纤维 300B 上沉积层的组。

[0051] 代替在纤维上沉积多晶材料, 可以在纤维上沉积非晶态材料。例如, 可以使用三甲基铝(TMA)作为源前体在纤维上沉积 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 随后使用吹扫气吹扫物理吸附在纤维上的 TMA, 并且然后将从 H<sub>2</sub>O、O<sub>3</sub>、O<sub>2</sub> 等离子体或 N<sub>2</sub>O 等离子体生成的反应物前体注入到纤维上。这种 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层通常具有 5×10<sup>9</sup> 至 1×10<sup>10</sup> 达因 / 厘米<sup>2</sup> 的张应力。

[0052] 然后使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层暴露于 O\* 自由基和 / 或 N\* 自由基, 该自由基是通过在包括 O<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 或者 N<sub>2</sub>O 和 NH<sub>3</sub> 的气体中引起等离子体而生成的。NH<sub>3</sub> 的百分比可以被保持在低于 30%, 这

是因为过多的 NH<sub>3</sub> 倾向于产生可以对沉积工艺造成负面影响的粒子。以这种方式, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的外围被转换为 AlON, 其与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相比体积增加。AlON 层经受大约  $1 \times 10^9$  至  $5 \times 10^9$  达因 / 厘米<sup>2</sup> 的压应力。

[0053] 作为在纤维上沉积 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 AlON 的结果, 纤维变得对弯曲更稳健, 并且变得更坚硬。可以以交替的方式在纤维上沉积多层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 AlON 以增加对弯曲的耐受力和硬度。

[0054] 在纤维上形成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层的厚度可以小于纤维直径的 2%。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层的厚度可以是 50Å 至 300Å。

[0055] 非晶态材料还可以是 SiN。可以使用 HMDS (六甲基二硅氮烷: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si-NH-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 作为源前体、和 N\* 自由基作为反应物前体在纤维上沉积 SiN。SiN 层的厚度可以小于纤维直径的 2%。SiN 层的厚度可以是 50Å 至 300Å。可以将 SiN 层的外围暴露于 O\* 自由基以将 SiN 层的被暴露部分转换为 SiO<sub>2</sub>。SiO<sub>2</sub> 与 SiN 相比具有更大的体积, 并且从而, 在沉积材料中引入压应力。

[0056] 沉积设备的示例

[0057] 图 4 是根据一个实施例的沉积设备 400 的透视图。尽管沉积设备 400 被示出为在纺织物上沉积材料的层, 相同的沉积设备 400 可以用于在纤维或其它含纤维材料上沉积材料的层。

[0058] 沉积设备 400 除其它部件之外可以包括上反应器 430A 和下反应器 430B。纺织物 420 从左向右移动(如箭头 414 所示), 并且从上反应器 430A 和下反应器 430B 之间经过, 纺织物 420 沉积有材料的层 440。在一个实施例中, 层 440 为多晶层, 该层是通过氧化、碳化或硝化多晶层或非晶层而形成的。

[0059] 整个沉积设备 400 可以封装在真空或加压的容器中。尽管沉积设备 400 被示出为, 在纺织物 420 水平移动时在纺织物 420 上沉积材料, 但是沉积设备 400 可以被定向使得在纺织物 420 垂直或在不同的方向上移动时沉积层 440。

[0060] 上反应器 430A 连接到管道 442A、446A、448A, 该管道将前体、吹扫气体和它们的组合提供到上反应器 430A 中。排气管道 452A 和 454A 也连接到上反应器 430A, 以从上反应器 430A 的内部排出多余的前体和吹扫气体。上反应器 430A 的下表面面向纺织物 420。

[0061] 下反应器 430B 也连接到管道 442B、446B、448B, 以接收前体、吹扫气体和它们的组合。排气管道(例如管道 454B)也连接到下反应器 430B, 以从下反应器 430B 的内部排出多余的前体和吹扫气体。下反应器 430B 的上表面面向纺织物 420。

[0062] 当纺织物 420 在上反应器 430A 的下表面和下反应器 430B 的上表面之间从左向右移动时, 沉积设备 400 在纺织物 420 上执行原子层沉积(ALD)。通过在纺织物 420 上注入源前体, 并随后在纺织物 420 上注入反应物前体来执行 ALD。

[0063] 图 5 是沉积设备 400 沿图 4 的线 A-B 的截面图。上反应器 430A 除其它部件之外可以包括源注入器 502 和反应物注入器 504。源注入器 502 连接到管道 442A, 以接收源前体(与诸如氩气之类的载体气体结合), 并且反应物注入器 504 连接到管道 448A 以接收反应物前体(与诸如氩气之类的载体气体结合)。可以经由单独的管道(例如管道 446A)或者经由提供源前体或反应物前体的管道注入载体气体。

[0064] 源注入器 502 的主体 510 形成有流道(channel)542、穿孔(例如孔洞或切口)544、

反应室 534、缩颈区 (constriction zone) 560 以及排气部分 562。源前体经由流道 542 和穿孔 544 流动到反应室 534 中并且与纺织物 120 反应。源前体的部分渗透纺织物 420，并且经由在下反应器 430B 上形成的排气部分 268 排出。剩余的源前体流经与纺织物 420 的表面平行的缩颈区 560，并且排出进入排气部分 562。排气部分连接到管道 452A，并且将多余的源前体排出注入器 502。

[0065] 当源前体流经缩颈区 560 时，由于源前体在缩颈区 560 中更高的速度，多余的源前体被从纺织物 420 的表面去除。在一个实施例中，缩颈区 560 的高度 M 小于反应室 534 的高度 Z 的 2/3。这种高度 M 对于从纺织物 420 的表面去除源前体而言是理想的。

[0066] 反应物注入器 504 的结构与源注入器 502 相似。反应物注入器 504 接收反应物前体，并且将反应物前体注入到纺织物 420 的表面上。源注入器 504 具有主体 514，该主体 514 形成有管道 546、穿孔 548、反应室 536、缩颈区 564 以及排气部分 566。反应物注入器 504 的这些部分的功能和结构与源注入器 502 的对应的部分基本上相同。排气部分 566 连接到管道 454A。

[0067] 下反应器 430B 的结构与上反应器 430 相似，但是下反应器的上表面面向的方向与上反应器 430A 相反。下反应器 430B 可以包括源注入器 506 和反应器注入器 508。源注入器 506 经由管道 542B 接收源前体，并且将源前体注入到纺织物 420 的背表面上。源前体的部分渗透纺织物 420，并且经由排气部分 562 排出。剩余的源前体流动到平行于纺织物 420 的表面的排气部分 568 中，并且从源注入器 502 排出。

[0068] 反应器注入器 508 的结构与反应器注入器 504 的基本上相同，并且从而简洁起见，本文中省略它们的详细描述。

[0069] 沉积设备 400 还可以包括用于移动纺织物 420 的机构 580。机构 580 可以包括电动机或制动器，其如图 5 所示将纺织物 420 拉向右边方向。当纺织物 420 逐渐向右移动时，基本上纺织物 420 的整个表面都暴露于源前体和反应物前体，作为结果在纺织物 420 上沉积材料。

[0070] 通过具有相反的反应器组，源前体和反应物前体垂直于纺织物 420 的表面并且平行于纺织物 420 的表面流动。从而，在平坦表面以及在纺织物 420 中的孔隙或孔洞上沉积保形的材料的层。因此，材料更均匀并完整地沉积在纺织物 420 上。

[0071] 为了减少泄漏在沉积设备 400 之外的前体材料，纺织物 420 与上 / 下反应器 430A、430B 之间的距离 H 被保持在较低值。在一个实施例中，距离 H 小于 1 毫米，并且优选地小于几十微米。

[0072] 在一个实施例中，为了在纺织物 420 上形成多晶材料 TiN 层，使用  $TiCl_4$  作为源前体，并且使用  $NH_3$  作为反应物前体。在纺织物上形成 TiN 层后，可以将纺织物暴露于氧气、 $H_2O$ 、臭氧、 $O^*$  自由基或它们的组合，以将 TiN 层的表面和晶界氧化为 TiON。

[0073] 此外，为了在纤维上沉积  $SiO_2$ ，使用诸如  $SiH_4$ 、 $SiCl_2H_2$  之类的无机材料或诸如六甲基二硅氮烷 (HMDS)、四甲基二硅氧烷 (TMDSO)、三(二甲基氨基) 硅烷 (TDMAS) 之类的有机材料化合物作为源前体，并且使用  $O^*$  自由基、 $H_2O$ 、臭氧或它们的组合作为反应物前体。为了沉积  $Al_2O_3$ ，可以使用 TMA 或二甲基氯化铝 (DMAH) 作为源前体。

[0074] 图 6 是根据一个实施例的，包括自由基反应器 604、608A 的沉积设备 600 的截面图。沉积设备 600 与沉积设备 500 基本上相同，除了注入器 504、508 由自由基反应器 604、

608A 代替。

[0075] 沉积设备 600 包括源注入器 602、606A 和自由基反应器 604、608A。源注入器 602、606A 的结构和功能与源注入器 502、506 相同，并且从而简洁起见，本文中省略对它们的描述。如在图 6 中箭头 611 所示，纺织物 420 从左向右移动，使得纺织物 420 首先(通过源注入器 602、606A)被暴露于源前体，并且然后(通过自由基反应器 604、608A)被暴露于自由基。

[0076] 自由基反应器 604 除其它部件之外可以包括内电极 614 和主体 620。主体 620 除其它结构之外可以形成有流道 622、穿孔(例如孔洞或切口)618、等离子体室 612、注入孔 626、反应室 624 以及排气部分 632。经由流道 622 和穿孔 618 将气体提供到等离子体室 612 中。在自由基反应器 604 的内电极 614 与主体 620 之间施加电压差，以在等离子体室 612 内生成等离子体。自由基反应器 604 的主体 620 起到外电极的作用。在一个可替换实施例中，可以环绕等离子体室 612 提供与主体 620 分开的外电极。作为生成等离子体的结果，气体的自由基在等离子体室 612 中形成，并且经由注入孔 626 被注入到反应室 624 中。

[0077] 如上文参照图 5 所述，由自由基反应器 604、608A 生成的自由基的部分渗透基底，并且由被设置在相反侧的自由基反应器中的排气部分排出。其它自由基平行于纺织物 420 的表面流动，并且通过生成自由基的自由基反应器的排气部分排出。

[0078] 在一个实施例中，自由基反应器 604、608A 生成 N\* 自由基，并且将 N\* 自由基作为反应物前体注入到之前注入有包括 TiCl<sub>4</sub> 的源前体的纺织物 420 上，以在纺织物 420 上形成多晶 TiN 层。

[0079] 在一个实施例中，自由基反应器 604、608A 产生 O\* 自由基，并且将 O\* 自由基作为反应物前体被注入到之前注入有源前体的纺织物 420 上，以在纤维上沉积 SiO<sub>2</sub>，该源前体包括诸如 SiH<sub>4</sub>、SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 之类的无机材料或者诸如六甲基二硅氮烷(HMDS)、四甲基二硅氧烷(TMDSO)、三(二甲基氨基)硅烷(TDMAS) 之类的有机材料化合物。相似地，O\* 自由基可以作为反应物前体被注入到之前注入有源前体的纺织物 420 上，以在纺织物 420 上沉积 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，该源前体包括三甲基铝(TMA) 或二甲基氢化铝(DMAH)。

[0080] 可以由沉积设备 500、600 处理纤维或含纤维材料，以在纤维或含纤维材料上沉积材料。此外，相同的纺织物、纤维、纱线或其它组成结构可以在沉积设备 500、600 处经过重复的处理，以在纤维或含纤维材料上沉积多组层。

[0081] 以上参照图 4 至图 6 的对用于在纤维或含纤维材料上沉积材料的设备的描述仅仅是说明性的。可以使用各种其它设备在纤维或含纤维材料上沉积材料。

#### [0082] 沉积材料的示例方法

[0083] 图 7 是示出根据一个实施例的在纤维或含纤维材料上沉积材料的方法的流程图。首先，利用 ALD 在纤维或含纤维材料上沉积(702)第一材料层的层。为了这一目的，可以使用上文参照图 4 至图 6 描述的沉积设备。第一材料可以是诸如 TiN 之类的多晶材料或诸如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 SiO<sub>2</sub> 之类的非晶态材料。

[0084] 在纤维或含纤维材料上沉积第一材料的层后，将第一材料的至少部分转换(706)为具有比第一材料更大的体积的第二材料，以在层中引入压应力。转换可以氧化、硝化或碳化第一材料。当第一材料为 TiN 时，第二材料可以包括例如 TiON。

[0085] 然后，可以在经氧化、硝化或碳化的多晶材料层的表面上沉积(710)非晶态材料层。非晶态材料可以包括例如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 SiO<sub>2</sub>。以这种方式，非晶态材料可以经受张应力，并

且经受不同应力的薄膜的组合将增加纤维或含纤维材料的硬度，并且最外层应当具有压应力，以便在纤维或含纤维材料上增加刚度。

[0086] 然后，确定(714)沉积的材料的厚度是否足够。如果沉积的材料的厚度不够，则过程返回至在纤维或含纤维材料上沉积(702)第一材料的层。如果沉积的材料的厚度足够则过程终止。

[0087] 图7示出的过程仅仅是示例性的。可替换地，图7中的某些步骤可以省略。例如，沉积(710)非晶态层可以于在纤维或含纤维材料上沉积多晶材料之前执行。可替换地，沉积(710)非晶态材料可以省略。

[0088] 沉积用于其它功能性的材料

[0089] 为了增加刚度或强度，代替包覆材料、或者除包覆材料之外，纤维或含纤维材料可以包覆有材料以降低纤维、纱线或纺织物的发射率(emissivity)。发射率是材料的一种性质，涉及相对其它材料从其表面发射的能量。在诸如军装之类的应用中，有利的是降低纤维或含纤维材料的发射率以避免穿着军装者被夜视装置检测到。为了降低发射率，纤维或含纤维材料可以包覆有涂料以减小制服的发射率。然而，涂料的效果可能不能耐受很长的时间，因为涂料可能在清洗或重复使用制服的过程中被剥离或去除。

[0090] 在一个实施例中，利用ALD在纤维、纱线或纺织物上沉积铝以降低发射率。为了这一目的，可以使用二甲基氢化铝(DMAH)作为源前体，并且可以使用氢等离子体作为反应物前体。利用ALD沉积的铝牢固地接合到纤维、纱线或纺织物。因此，减小的发射率与在纺织物上包覆涂料相比坚持更长的时间。

[0091] 纤维可以沉积有材料，以将纤维从水分或氧气隔离。例如碳纤维由于其很高的电导率而被用作加热器中的加热部件。然而，这些纤维在高温(例如300°C)下可以与水分或氧气反应并且氧化。因此，可以在碳纤维上沉积诸如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之类的材料以避免碳纤维在高温下氧化。可以例如使用三甲基铝(TMA)或二甲基氢化铝(DMAH)作为源前体，并且使用O<sup>\*</sup>自由基、H<sub>2</sub>O、臭氧或它们的组合作为反应物前体。

[0092] 沉积有材料的纤维、纱线或纺织物的示例用途

[0093] 沉积有多晶材料及其对应的经碳化、硝化或氧化的层的纤维、纱线或纺织物可以被用于形成织物。这种形式可以剪裁并且成型为可穿戴的衣物。这样的可穿戴的衣物中的一种是军装或防弹背心。可以如上所述，相同的纤维、纱线或纺织物可以包覆有低发射材料以减小被夜视相机检测到的机率。可替换地，包覆有低发射材料的不同的纤维、纱线或纺织物可以与包覆有多晶材料的纤维、纱线或纺织物结合使用以用于制造具有增强的强度和刚度以及不易被夜视相机检测到的衣服。

[0094] 包覆有多晶材料及其对应的经碳化、硝化或氧化的层的纤维、纱线或纺织物可以用作用于复合材料的组分。例如，包覆有多晶材料的纤维、纱线或纺织物可以用于在碳纤维增强聚合物(CFRP)中使用。

[0095] 虽然在上文关于若干实施例中描述了本发明，但是在本发明的范围内可以做出各种修改。因此，本发明的公开旨在于说明而不是限制本发明的范围，本发明的范围在以下权利要求中阐明。

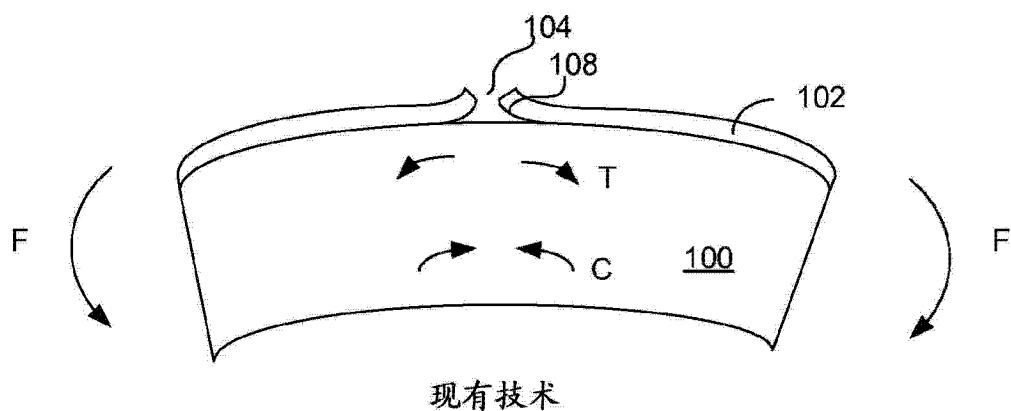


图 1

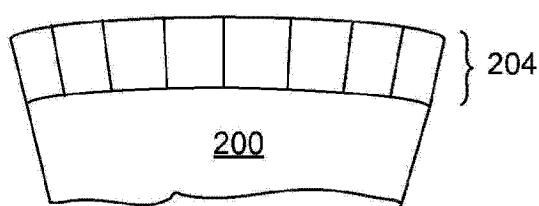


图 2A

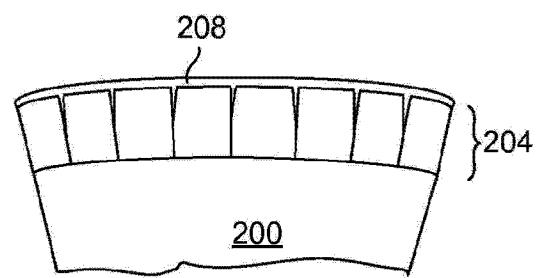


图 2B

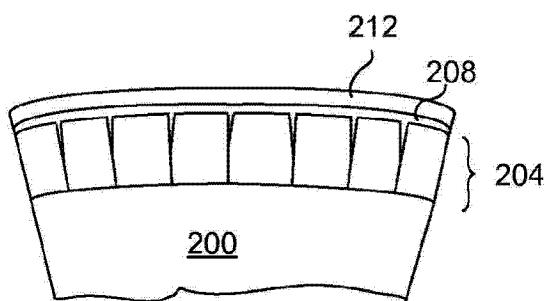


图 2C

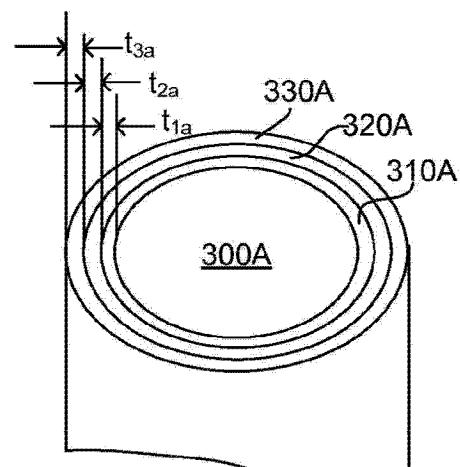


图 3A

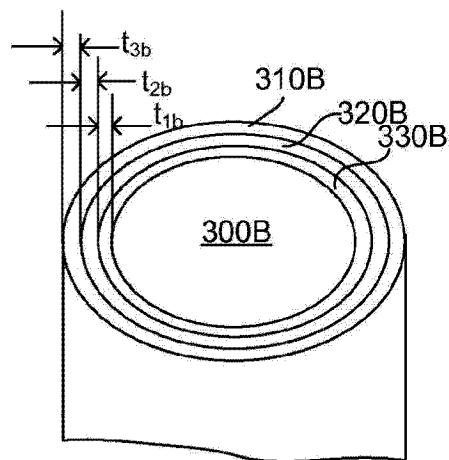


图 3B

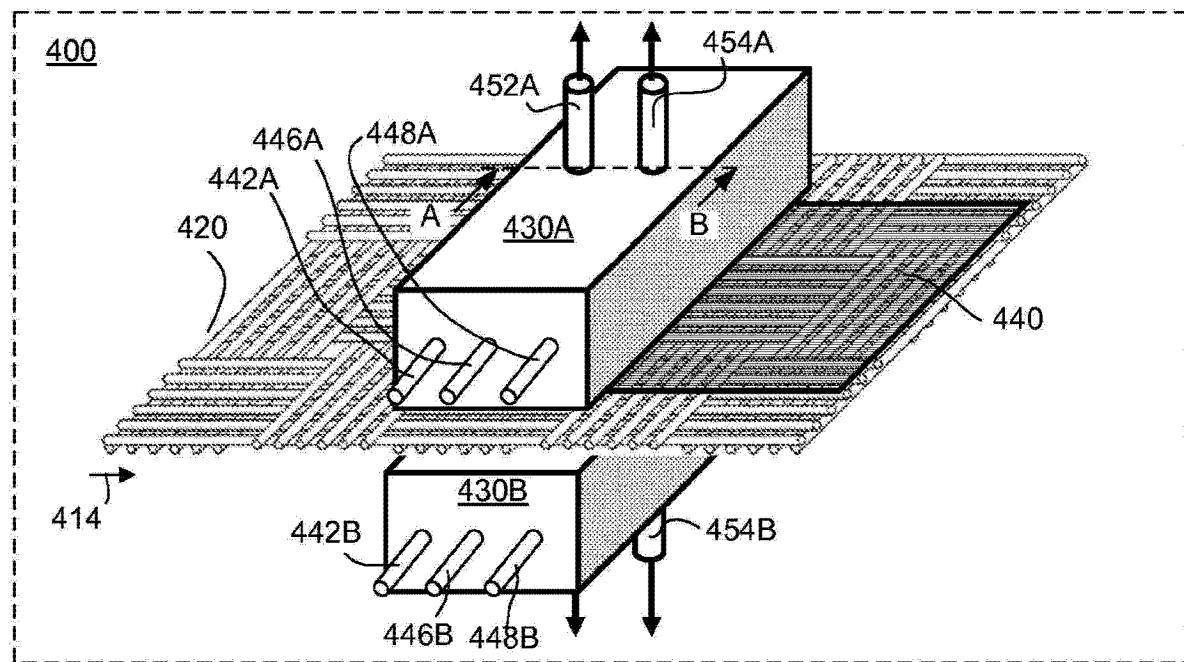


图 4

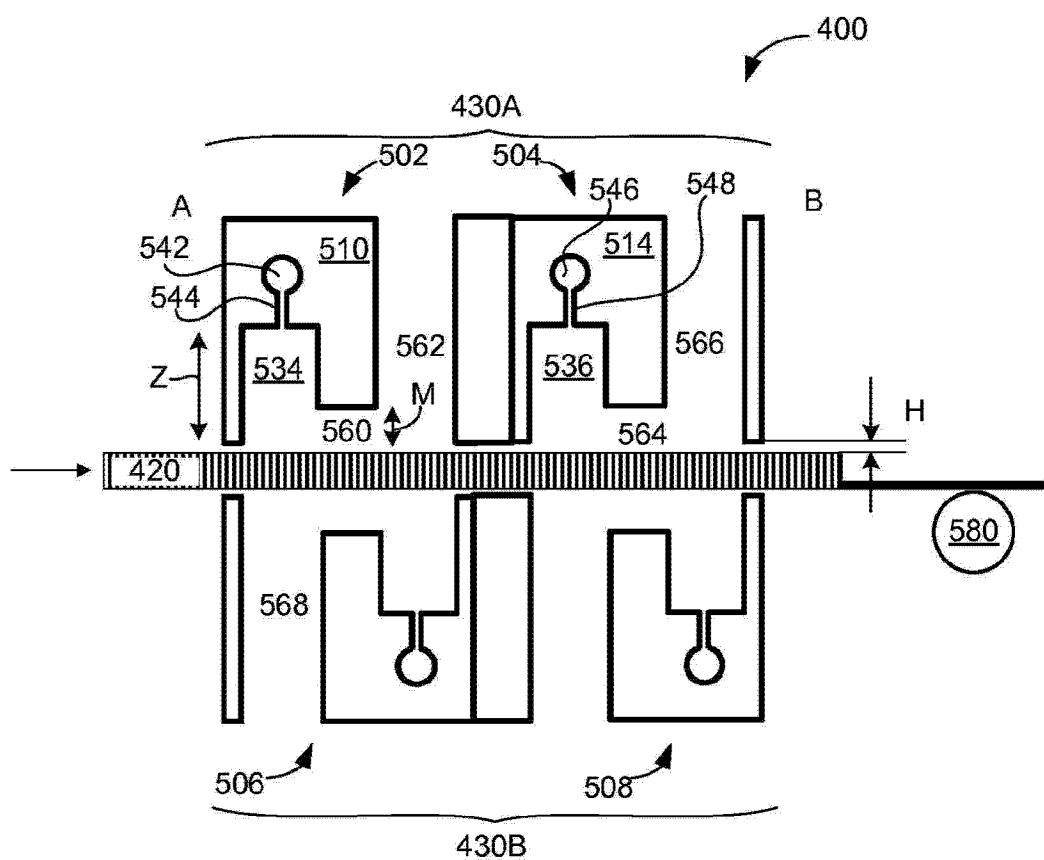


图 5

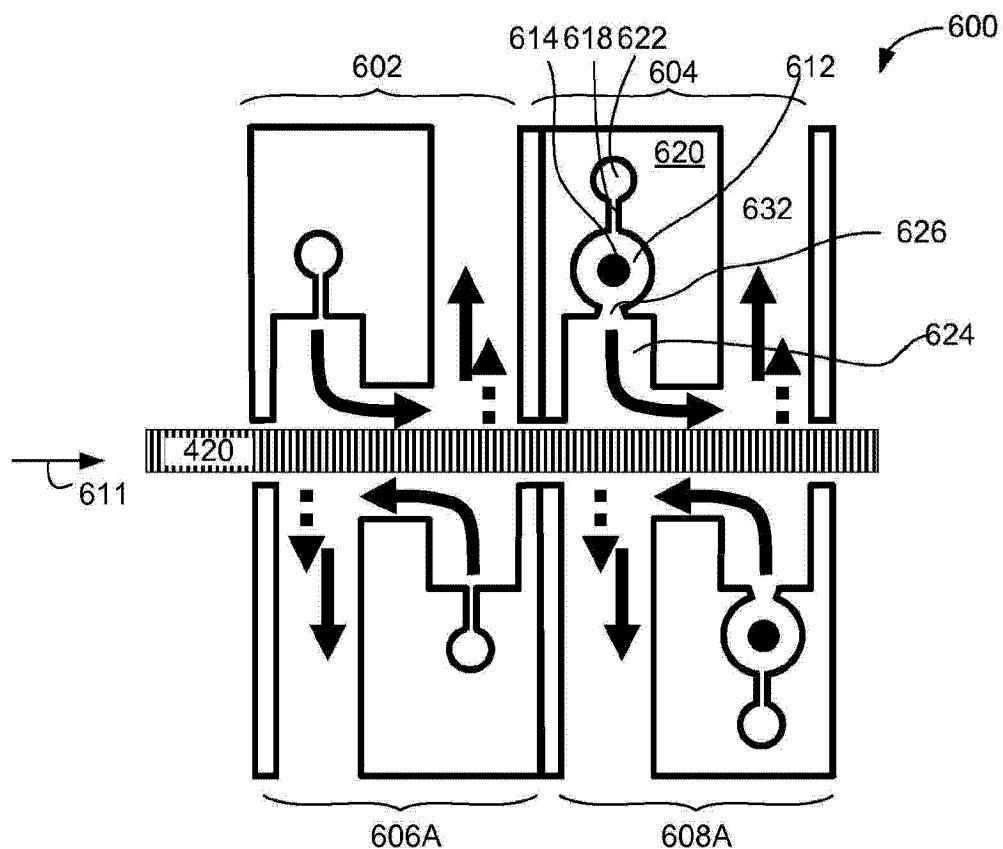


图 6

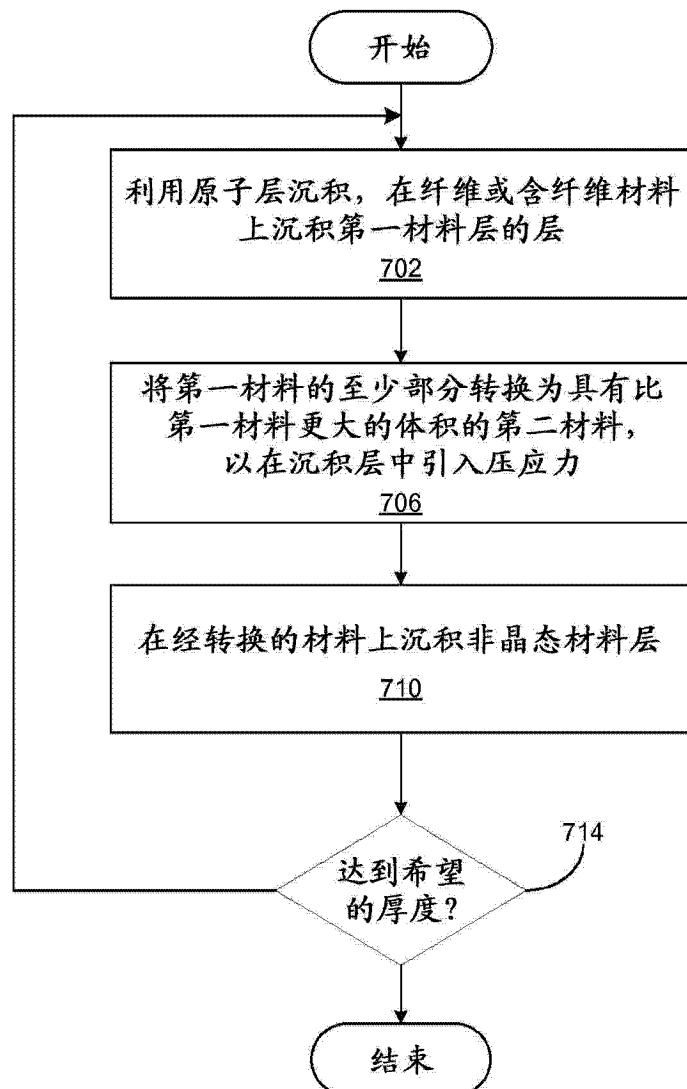


图 7