

①



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

**0 280 184  
A2**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳

Anmeldenummer: 88102328.7

㉑

Int. Cl. 4: **D06M 11/00**, **D01F 11/10**,  
**D06M 10/00**

㉒

Anmeldetag: 18.02.88

㉓

Priorität: 26.02.87 DE 3706218

㉔

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
31.08.88 Patentblatt 88/35

㉕

Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE ES FR GB IT LI

㉖

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

㉗

Erfinder: **Weisweiler, Werner, Prof. Dr.**  
**Goethering 107**  
**D-7537 Remchingen 2(DE)**  
Erfinder: **Nagel, Gerd, Dr.**  
**Prager Strasse 33**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

㉘

Verfahren zum Aufbringen einer Silicium-Schicht auf Fasern.

㉙

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zum Beschichten von Faserbündeln, insbesondere von Kohlenstoff-Fasern, mit einer Schicht aus Silicium, welches als Carbid, Oxid, Nitrid, Silicium-Kohlenstoff-Wasserstoff-Plasmapolymere oder in elementarer Form vorliegt, durch Hochfrequenz-Kathodenzerstäubung. Die beschichteten Fasern sind insbesondere zur Herstellung von Kunststoff-Verbundwerkstoffen geeignet.

**EP 0 280 184 A2**

### Verfahren zum Aufbringen einer Silicium-Schicht auf Fasern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen einer dünnen, oberflächenschützenden und haftvermittelnden Silicium-Schicht auf Fasern durch Kathodenzerstäubung.

Kohlenstofffasern sind im allgemeinen bei höheren Temperaturen im Kontakt mit carbidbildenden Metallen, wie z.B. Aluminium, nicht stabil, so daß die zur Verstärkung dieser Metalle vorgesehenen Fasern vor ihrer Einlagerung in die Metallmatrix mit einer schützenden Diffusionssperrschicht zu versehen sind. Schutzschichten sind auch für Fasern notwendig, die oxidierenden Medien, insbesondere bei höheren Temperaturen, ausgesetzt sind. Siliciumcarbid bietet sich hierbei wegen seiner guten chemischen Beständigkeit gegenüber Metallen, seiner guten Abriebfestigkeit, seiner geringen Dichte und thermischen Ausdehnung sowie seiner Oxidationsbeständigkeit als schützende Oberflächenschicht an.

Bekannt ist, daß Kohlenstofffasern vor dem Einbau als Verstärkungskomponente in eine Matrix aus Kunstharz durch unterschiedliche Verfahren wie thermische, naß- und elektrochemische Oberflächenoxidation behandelt werden, um die Haftung zur Polymermatrix durch die Erzeugung oberflächenaktiver Gruppen auf der Faser zu verbessern. Neben den Verfahren der oxidativen Oberflächenbehandlung sind Polymerbeschichtungen durch strahlungsinduzierte Pfpfreaktionen oder Elektropolymerisationsverfahren, die sowohl anodisch als auch kathodisch auf der Faseroberfläche durchgeführt werden, bekannt. Hierbei hat die Polymerbeschichtung die Funktion eines Haftvermittlers zwischen Faser und Matrix.

Eine Vielzahl von Beschichtungsverfahren für Kohlenstoff-Fasern ist bekannt. Am häufigsten angewandt werden die Beschichtung aus der Gasphase mit dem sogenannten CVD (chemical vapor deposition)-Verfahren.

Diese Verfahren besitzen den Nachteil, daß für das Aufbringen von Siliciumcarbid-Schichten Substrattemperaturen zwischen 800 und 1200°C erforderlich sind, so daß sie sich ausschließlich für die Beschichtung von Kohlenstoff- oder Siliciumcarbidfasern eignen. Entsprechend der Notwendigkeit, hohe Temperaturen zu verwenden, können die Morphologie und Struktur und somit die chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Beschichtung als auch deren Haftung auf der Faseroberfläche nur bedingt beeinflußt werden. Die Verwendung von Aufdampfverfahren für die Beschichtung von Fasern mit Siliciumcarbid, die nur reaktiv durchgeführt werden können (Silicium in Kohlenwasserstoffatmosphäre), setzen wegen der geringen geometrischen Streuung der von den Verdampferquellen emittierten Teilchen eine mechanische Aufspreizung der Einzelfilamente von Faserbündeln voraus. Zudem muß die reaktive Komponente durch hohe Substrattemperaturen oder die Verwendung eines Plasmas aktiviert werden.

In der DE-C 32 49 624 ist die Herstellung von Fasern mit einer supraleitenden Schicht aus einer Niobverbindung durch reaktive Gleichstrom-Kathodenzerstäubung ("d.c. sputtering") von Niob beschrieben. Auch hier müssen die Faserbündel mechanisch aufgespreizt werden, was zu Faserbruch führen kann.

In JP-A 119 222.85 sind Kohlenstoff-Fasern mit einer keramischen Schicht, z.B. aus Siliciumcarbid beschrieben. Die Beschichtung wird vorzugsweise nach dem CVD-Verfahren vorgenommen, andere Beschichtungsverfahren, z.B. durch Kathodenzerstäubung werden nebenbei ohne Angabe weiterer Einzelheiten erwähnt.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein technisch einfach durchzuführendes Verfahren zum Aufbringen einer oberflächenschützenden und haftvermittelnden Silicium-Schicht auf Verstärkungsfasern zu entwickeln, bei dem gleichzeitig eine Vielzahl von einzelnen, zu einem Bündel zusammengefaßten Fasern homogen beschichtet werden können.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird, wenn die Oberflächenschicht durch Hochfrequenz-Kathodenzerstäubung aufgebracht wird.

Das Prinzip der Kathodenzerstäubung ist bekannt. Bei diesem Verfahren wird zwischen zwei Elektroden in einem Edelgasplasma ein Gasentladungsprozeß aufrechterhalten. In dem hierfür erforderlichen Feld werden die durch Stoßprozesse erzeugten, positiv geladenen Edelgas-Ionen auf eine Kathode zu beschleunigt. Die mit einer Energie von einigen keV auf die Kathode auftreffenden Ionen lösen nun einerseits Sekundärelektronen aus der Kathodenoberfläche heraus, die für die Aufrechterhaltung der Gasentladung sorgen; andererseits schlagen sie Material aus der Kathode heraus. Diese meist neutralen Partikel diffundieren durch den Gasraum und treffen mit mittleren Energien von einigen eV auf die im Gasraum geführten Fasern auf, mit der Folge, daß sie dort zu einer geschlossenen Schicht aufwachsen. Technische Ausführungsformen und Einrichtungen zur Kathodenzerstäubung sind z.B. in der Zeitschrift "Vakuumtechnik" 1975, Seiten 1 bis 11, beschrieben.

Bei der herkömmlichen Gleichstrom-Kathodenzerstäubung ergibt sich das Problem, daß bei Beschichtung geometrisch komplexer Substrate, wie z.B. Faserbündel, infolge der gerichteten Zerstäubung die

einzelnen Fasern der Faserbündel sich gegenseitig abschatten. Wegen des mangelhaften Streuvermögens der aufzutragenden Partikel ist deshalb durch Gleichstrom-Kathodenzerstäubung eine gleichzeitige Beschichtung der einzelnen Fasern nur möglich, wenn die Faserbündel mechanisch aufgefächert wurden. Erfindungsgemäß wird dieses Problem durch die Hochfrequenz-Kathodenzerstäubung gelöst. In dem angelegten Wechselfeld gelangen wegen der höheren Beweglichkeit der Elektronen während der positiven Halbwelle wesentlich mehr Elektronen an die zu zerstäubende Silicium-bzw. Siliciumcarbid-Elektrode als in der negativen Halbwelle Ionen. Da Silicium bzw. Siliciumcarbid ein Halbleiter ist, d.h. als Dielektrikum wirkt, lädt sich die Oberfläche dieser Elektrode negativ auf; sie wird zur Kathode. Dem angelegten Wechselfeld überlagert sich also ein Gleichspannungspotential, unter dessen Einfluß die Kathode, wie oben beschrieben, zerstäubt. Durch elektrische Aufladung der Faserfilamente im Hochfrequenz-Plasma kommt es nun zu einer gegenseitigen Abstoßung der einzelnen, sonst eng aneinander anliegenden Filamente der Faserbündel. Hierdurch wird bewirkt, daß die von der Kathode abgestäubten und an Plasmateilchen bzw. an der Faseroberfläche gestreuten Partikel auch auf der Oberfläche der im Inneren des Faserbündels liegenden Filamente kondensieren und so eine geschlossene, homogene Beschichtung bilden.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß die Kathoden-Zerstäubung auch reaktiv betrieben werden kann. Dazu werden dem Edelgasplasma eine oder mehrere gegenüber dem abgestäubten Kathodenmaterial chemisch aktive Komponente zugesetzt. So können z.B. mit einer Silicium-Kathode durch Zusatz von Kohlenwasserstoffen zum Plasma je nach Art und Konzentration des Kohlenwasserstoffs und der Zerstäuberleistung Beschichtungen der Summenformel  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$  erhalten werden, deren Eigenschaften zwischen denen des Siliciums, des Siliciumcarbids und der von Silicium-Kohlenstoff-Wasserstoff-Plasmapolymeren liegen. Durch Zusatz von anderen reaktiven Gaskomponenten, wie Sauerstoff oder Stickstoff, lassen sich Oxide bzw. Nitride abscheiden. Es können auch gezielt einstellbare Konzentrationsgradienten in der Grenzschicht zwischen Faser und Beschichtungsmaterial erhalten werden. So kann man z.B. direkt auf der Faser erst eine Siliciumschicht und darauf dann eine Schicht aus Siliciumcarbid abscheiden.

Eine deutliche Steigerung der üblicherweise mit Kathodenzerstäubungsanordnungen erzielbaren Aufstäubungsrate von einigen nm Beschichtungsdicke pro Minute läßt sich durch zusätzliche Verwendung eines fokussierenden in der Grenzschicht zwischen Faser und Magnetfelds erzielen. Bei diesen sogenannten Magnetronputtern werden durch Anlegen eines Magnetfeldes senkrecht zur Elektronenbewegungsrichtung die Elektronen auf spiralförmige Bahnen um die Feldrichtung gezwungen, was ihren Weg und damit die Ionisationswahrscheinlichkeit vergrößert, wodurch höhere Aufstäubraten möglich werden.

Das Kathodenmaterial kann entweder aus  $\alpha\text{-SiC}$  bestehen, das als solches zerstäubt und auf den Fasern niedergeschlagen wird, oder es kann aus Si bestehen, welches während der Zerstäubung gegebenenfalls mit reaktiven Zusätzen zum Plasma umgesetzt werden kann, so daß die entsprechenden Umsetzungsprodukte auf den Fasern niedergeschlagen werden.

Bevorzugtes Material für die Fasern ist Kohlenstoff; nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können aber auch Fasern aus Glas, Siliciumcarbid, Bor, Stahl oder Polymeren, wie z.B. aromatischen Polyamiden oder Polypropylen beschichtet werden. Die Fasern liegen in Form von Faserbündeln vor, die bis zu mehrere tausend Einzelfilamente enthalten können. Zweckmäßigerweise werden mehrere Faserbündel gleichzeitig beschichtet, indem man sie von Trägerspulen abwickelt, durch das Plasma führt und beschichtet und auf Aufnehmerspulen wieder aufwickelt. Dabei kann die Beschichtung mit mehreren hintereinander geschalteten Kathoden erfolgen, die z.B. um  $180^\circ$  oder um  $120^\circ$  (im Fall von drei Kathoden) gegeneinander versetzt sein können. Der Abstand der Elektroden voneinander liegt im allgemeinen zwischen 2 und 10 cm; Größe und Form der Elektroden kann beliebig gestaltet werden, sie richten sich nach der Geometrie der zu beschichteten Substrate.

Die erfindungsgemäße Hochfrequenz-Kathodenzerstäubung (radio frequency sputtering) kann mit einer Frequenz ab ca. 10 kHz, vorzugsweise von größer als 10 MHz betrieben werden. In der Bundesrepublik Deutschland sind von der Post Frequenzen von 13,56 und 27,2 MHz zugelassen. Die maximal erreichbare Leistungsdichte liegt bei etwa  $20 \text{ W/cm}^2$ , in der Praxis wird bei Leistungsdichten um  $10 \text{ W/cm}^2$  gearbeitet.

Die erzielbaren Schichtdicken können in weiten Grenzen zwischen 5 und 1000 nm schwanken; bevorzugt werden Dicken von 10 bis 100 nm.

Die in der Figur dargestellte Vorrichtung enthält eine Beschichtungskammer 1, die über zwei Pumpstutzen 2 mit einer Vorpumpe 3 und einer Diffusionspumpe oder einer Turbomolekularpumpe 4 auf einen Restgasdruck von unter  $10^3 \text{ Pa}$  evakuiert werden kann. In den Innenraum der Beschichtungskammer kann über ein Einlaßventil 5 und einen Durchflußmesser 6 ein Inertgas, das auch als Plasma-oder Arbeitsgas bezeichnet wird und üblicherweise Argon ist, eingelassen werden. Dem Arbeitsgas kann über einen zweiten Durchflußmesser 6 und eine Mischkammer 7 ein reaktives Gas für die reaktive Zerstäubung zudosiert werden, dessen Anteil über einen Quadrupolmassenspektrometer 8 analysiert wird. Ein durch den das

Kathodenzerstäubungsverfahren und Elektrodenabstand vorgegebener Arbeitsdruck von beispielsweise 0,1 bis 2 Pa kann dadurch konstant gehalten werden, daß dem Rezipienten durch das Einlaßventil 5 soviel Gas zugeführt wird, so daß sich bei gleichmäßigem Abpumpen des Gases über ein Drosselventil 9 der gewünschte Arbeitsdruck einstellt.

5 Für die Zerstäubung des Targetmaterials 10, z.B. aus SiC oder Si, das auf wassergekühlte Edelstahlkathoden 11 gebondet ist, die ihrerseits gegen die Wände der Beschichtungskammer elektrisch isoliert sind, wird zwischen den Elektroden ein Niederdruckplasma 12 gezündet. Die hierzu erforderliche Energie kann den Kathoden 11 über eine koaxiale Zuleitung und ein Anpassungsnetzwerk 13 von einem externen Hochfrequenz-Generator 14 zugeführt werden. Das Plasma selbst dient als Ionisationsquelle für die Gase, 10 welche zur Zerstäubung eingesetzt werden. Die zu beschichtenden Faserbündel 15 werden in einem Abstand von 3 bis 6 cm zu den Targetoberflächen durch das Plasma 12 geführt. Hierzu werden die Faserbündel 15 von Abwickelspulen 16, die außerhalb der Plasmazone liegen und gegen die Wände der Beschichtungskammer elektrisch isoliert sind, über zwei Umlenkrollen 17 durch das Plasma 12 transportiert. Dort werden die Faserbündel durch Teilchen, die durch den Ionenbeschuß aus der Targetoberfläche 15 austreten, getroffen, die zu der eigentlichen Beschichtung aufwachsen. Durch Auffangspulen 18, deren Antrieb über eine Vakuumwellendurchführung elektromechanisch von außen erfolgt, werden die beschichteten Fasern aufgewickelt. Um beispielsweise das Korngefüge der Beschichtung oder die Haftung der Schichten auf den Substraten zu beeinflussen, die wesentlich von der Substratoberflächentemperatur abhängen, können die Faserbündel durch Infrarotstrahler 19 vor der Beschichtung aufgeheizt werden.

20 Die erfindungsgemäß beschichteten Fasern weisen eine verbesserte Haftung zu Kunstharzmatrizes auf; beschichtete Kohlenstoff- und Siliciumcarbid-Fasern zeigen eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit.

Die verbesserte Oxidationsbeständigkeit ist aus Tabelle 1 ersichtlich. Dabei wurden Kohlenstoff-Fasern (HTA 7 der Fa. TOHO RAYON), die mit Siliciumcarbid-Schichten verschiedener Dicke überzogen waren, jeweils auf 900°C (Aufheizrate 10°K/min) erhitzt. Der Massenverlust wurde gravimetrisch bestimmt.

Tabelle 1

30	Schichtdicke	Massenverlust
	in nm	in %
	0	83,5
	50	51,5
35	100	50,5
	300	40,3
	500	36,9

40 Die erfindungsgemäß beschichteten Fasern können als Verstärkungsfasern für keramische und metallische Werkstoffe, insbesondere aber zur Herstellung von Kunststoff-Verbundwerkstoffen benutzt werden. Als Kunststoffe kommen dabei alle üblichen Thermoplaste und Duroplaste in Frage.

Tabelle 2 zeigt die verbesserten mechanischen Eigenschaften von Epoxidharz-Verbundwerkstoffen mit beschichteten Fasern. Verbundwerkstoffe wurden hergestellt aus einem handelsüblichen Epoxidharz und 60 45 Vol.% Verstärkungsfasern aus Kohlenstoff (HTA 7 der Fa. TOHO) bzw. Siliciumcarbid (Nicalon der Fa. Nippon Carbon Co.), die mit SiC verschiedener Dicke beschichtet waren.

Die Eigenschaften wurden nach folgenden Methoden gemessen:

Interlaminare Scherfestigkeit (ILSF): ASTM-D-2344-76  
 50 Biegefestigkeit: in Anlehnung an DIN 53 452  
 Bruchdehnung: in Anlehnung an DIN 53 452

55

Tabelle 2

	Faser	Schichtdicke nm	ILSF MPa	Biegefestigkeit MPa	Bruchdehnung %
5					
10	C	-	73,4	1885	1,44
	C	9	86,7	1975	1,61
	C	21	84,4	1961	1,63
	C	73	93,0	1962	1,59
15	SiC	-	30,4	1073	0,83
	SiC	50	70,3	2118	1,52

## Ansprüche

20

1. Kontinuierliches Verfahren zum gleichzeitigen Beschichten einer Vielzahl von einzelnen, zu einem Bündel zusammengefaßten Fasern mit einer Schicht aus Silicium, welches als Carbid, Oxid, Nitrid, Silicium-Kohlenstoff-Wasserstoff-Plasmapolymer oder in elementarer Form vorliegt, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenschicht durch Hochfrequenz-Kathodenzerstäubung aufgebracht wird.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Siliciumcarbid durch Ionenbeschuß von einer  $\alpha$ -SiC-Kathode abgetragen und auf den Fasern niedergeschlagen wird.

30

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Silicium durch Ionenbeschuß von einer Si-Kathode abgetragen wird, in einem kohlenwasserstoffhaltigen Edelgasplasma zu Siliciumcarbid oder einem Silicium-Kohlenstoff-Wasserstoff-Plasmapolymeren reagiert und als solches auf den Fasern niedergeschlagen wird.

35

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mit zwei um 180° versetzte bzw. mit drei um 120°C versetzte Kathoden erfolgt.

40

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Faserbündel von Trägerspulen abgewickelt, durch das Plasma geführt und beschichtet werden und auf Aufnehmerspulen wieder aufgewickelt werden.

45

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenzerstäubung mit einer Frequenz von größer als 10 kHz, vorzugsweise von größer als 10 MHz, durchgeführt wird.

50

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenzerstäubung in einem fokussierenden Magnetfeld erfolgt.

55

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Fasern aus Kohlenstoff, Glas, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Bor, Stahl oder Polymeren beschichtet werden.

9. Verwendung der nach Anspruch 1 beschichteten Fasern zur Herstellung von Kunststoff-Verbundwerkstoffen.

60

10. Verwendung der nach Anspruch 1 beschichteten Fasern zur Verstärkung von keramischen oder metallischen Werkstoffen.

65

70

75

