



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 334 955 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
13.08.2003 Patentblatt 2003/33

(51) Int Cl.7: **C06B 45/00**, C06B 45/30,
C06B 33/00

(21) Anmeldenummer: **03002476.4**

(22) Anmeldetag: **05.02.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO

(30) Priorität: **06.02.2002 DE 10204895**

(71) Anmelder: **Diehl Munitionssysteme GmbH & Co.
KG
90552 Röthenbach (DE)**

(72) Erfinder:
• **Diener, Joachim, Dr.
84061 Ergoldsbach (DE)**
• **Gross, Egon
82024 Taufkirchen (DE)**

- **Künzner, Nicolai
80337 München (DE)**
- **Kovalev, Dimitri, Dr.
85748 Garching (DE)**
- **Timosenko, Victor, Dr.
123592 Moskau (RU)**
- **Schildknecht, Manfred, Dr.
90542 Eckental-Eckenhaid (DE)**
- **Rudolf, Karl
86529 Schrobenhausen (DE)**
- **Hofmann, Heinz
91220 Schnaittach (DE)**

(74) Vertreter: **Diehl Patentabteilung
c/o Diehl Stiftung & Co.
Stephanstrasse 49
90478 Nürnberg (DE)**

(54) **Nanostrukturierte Reaktivstoffe**

(57) Manostrukturierte, poröse Reaktivstoffe zum Beispiel aus Silicium, bestehend aus Reaktivkörpern, deren Hohlräume mit Oxidationsmittel versehen sind. Eine Durchmischung von Silicium und Oxidationsmittel auf Nanometer-Größenskala ermöglicht einen nahezu direkten Kontakt zwischen dem Brennstoff und dem Oxidationsmittel, nur getrennt durch eine Sperrschicht.

Nach Aufbrechen der Sperrschicht liegen Brennstoff und Oxidationsmittel räumlich unmittelbar beieinander und können unter Energiefreisetzung reagieren. Der Reaktivstoff weist eine hohe Umsetzrate gegenüber herkömmlichen reaktiven Materialien auf.

EP 1 334 955 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf nanostrukturierte Reaktivstoffe gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

[0002] In der Publikation **Strong explosive interaction of hydrogenated porous silicon with oxygen at cryogenic temperatures, Physical Review Letters 87 (2001), 068301 (July 19, 2001)** wird beschrieben, wie poröse Siliciumproben bestehend aus Siliciumstrukturen im Größenbereich von einigen Nanometern mit wasserstoffbedeckten Oberflächen explosiv reagieren, wenn sie in flüssigen Sauerstoff eingetaucht werden, bzw. wenn Sauerstoff aus der Umgebung in den Poren der Siliciumproben bei tiefen Temperaturen kondensiert. Die Reaktion liegt in einem Temperaturbereich von 4.2 K bis etwa 90 K. Die Wasserstoffatome auf der Oberfläche der Siliciumstrukturen spielen hierbei die Rolle einer Puffer- bzw. Sperrschicht, die den direkten Kontakt des Brennstoffs Silicium mit dem Oxidationsmittel flüssigem Sauerstoff verhindert. Sobald diese Pufferschicht durch Energieeinwirkung, Stoß, Laserpuls aufgebrochen wird, liegen Siliciumatome an der Oberfläche der Siliciumstrukturen frei und können mit dem Sauerstoff in den Poren reagieren. Die hierbei freigesetzte Energie der Oxidationsreaktion bewirkt unter anderem das weitere Entfernen von Wasserstoff von der Oberfläche der Siliciumstrukturen und somit das Freilegen von Siliciumatomen, die ihrerseits nun mit dem Sauerstoff der Umgebung reagieren.

[0003] Eine partielle Oxidation der Oberfläche der Siliciumstrukturen führt zu einer Stabilisierung des Systems. Da für die Reaktion flüssiger Sauerstoff eingebracht werden muss läuft diese aber nur bei kryogenen Temperaturen bis ~90K ab.

Die Auslösung der Reaktion erfolgt spontan. Das reaktive System ist somit nicht stabil und in der Praxis nicht handhabbar.

[0004] In der Veröffentlichung **Explosive Nanocrystalline Porous Silicon and Its Use in Atomic Emission Spectroscopy, Advanced Materials 2002, 14, No. 1 (January 4, 2002)** wird beschrieben, wie poröses Silicium mit einer typischen Struktur- bzw. Porengröße bis zu 1 Mikrometer mit einer Lösung von Gadoliniumnitrat ($Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) in Ethanol gefüllt wird. Die Proben werden danach getrocknet. Diese reaktiven, gefüllten Proben explodieren beim Anritzen mit einem Diamantschneider oder beim Zünden mit einem elektrischen Funken. Die bei der Explosion auftretenden hohen Temperaturen ermöglichen es, an den jeweiligen im Nitratsalz enthaltenen Metallen, Li, Na, K, Rb, Cs Spektroskopie zu betreiben. Proben, die viel Oberflächenoxid enthalten, also oxidiert bzw. getempert wurden, reagieren nicht. Deshalb wurden bei diesem Experiment ausschließlich frisch hergestellte Proben mit Wasserstoffbedeckung verwendet. Es wird nicht erwähnt, dass die oxidierten Proben stabil sind, bzw. dass das Oxid eine Pufferschicht bildet. Es wird auch auf die vorgenannte Veröffentlichung Bezug genommen und behauptet, dass im Gegensatz zur Füllung mit flüssigem Sauerstoff oder anderen flüssigen Oxidationsmitteln, die Proben kontrollierter zur Explosion gebracht werden können, wenn sie als reaktiver Feststoff eine Füllung aus Nitratsalz aufweisen. Jedoch ist hierbei immer noch die Aktivierungsenergie für das Auslösen der explosiven Reaktion zu gering, um einen praktikablen Einsatz als sicheren pyrotechnischen Stoff zu gewährleisten.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde einen sicher handhabbaren nanostrukturierten Reaktivstoff vorzuschlagen, bei dem Brennstoff und Oxidationsmittel auf Nanometergrössenskala voneinander räumlich getrennt stabil vorliegen und durch Energieeinwirkung zur explosiven Reaktion miteinander gebracht werden können.

[0006] Eine Durchmischung von Brennstoff (Silicium) und Oxidationsmittel auf Nanometer-Größenskala ermöglicht einen nahezu direkten Kontakt zwischen dem Brennstoff und dem Oxidationsmittel, nur getrennt durch eine Sperrschicht. Nach Aufbrechen der Sperrschicht liegen Brennstoff und Oxidationsmittel räumlich unmittelbar beieinander und können unter Energiefreisetzung reagieren.

[0007] Die Silicium-Sauerstoffbindung ist z. B. um etwa 18 KJ/mol stärker als die Kohlenstoff-Sauerstoffbindung, wodurch sich die erhöhte Energiedichte erklärt.

[0008] Durch die nahezu unabhängige Einstellbarkeit von Porösität und mittlerer Größe der Siliciumstrukturen bzw. Poren ist es möglich die Menge der an der Reaktion beteiligten Edukte so einzustellen, dass deren Ablauf beeinflusst werden kann. So sind je nach Verhältnis von Brennstoff (Silicium) und Oxidationsmittel die Reaktionstypen Abbrand, Explosion, Detonation möglich. Um einen bestimmten Reaktionstyp zu erreichen sind die Parameter für Porösität und mittlere Poren- bzw. Siliciumstrukturgröße so auf das Oxidationsmittel abzustimmen, dass die aus der Stöchiometrie folgenden optimalen Mengenverhältnisse vorhanden sind.

[0009] Der erfindungsgemäße Reaktivstoff ist sicher handhabbar im Temperaturbereich von - 40 C° bis + 100 C° und auch bei ungewollten äußeren Einwirkungen, wie Stoß, Fall, Licht, Wärme, elektromagnetische Felder, Anritzen bzw. Sägen in Siliciumprozesslinien.

[0010] Der Reaktivstoff ist auf Chips oder anderen Bauelementen integrierbar und geeignet für Zünder oder Anzünder für impuls-, gas-, licht-, flamm- und stoßwellenerzeugende Medien.

[0011] Insbesondere ist die Erfindung als Impulselement geeignet für Projektile, zur Lageregelung von Satelliten und Steuerung von Raketen, Flugkörpern und Projektile sowie zur Zündung von Sprengstoffen und Anzündung von sonstigen Ladungen, wie Treibladungen, pyrotechnische Ladungen.

[0012] Weiterhin eignet sich der Reaktivstoff als chipintegriertes, ultraschnelles Heizelement, für massenspektro-

skopische Anwendung oder zur Zerstörung von EPROMS.

[0013] Aufgrund der hohen Energiedichte genügen kleine Mengen des Reaktivstoffes, so dass er ohne weiteres miniaturisierbar ist.

[0014] Der Reaktivstoff weist eine hohe Energiedichte und Energiefreisetzungsrates gegenüber herkömmlichen reaktiven Materialien auf. Die Energiefreisetzungsrates ist in einfacher Weise durch die Wahl einer geeigneten geometrischen Struktur und/oder Strukturgröße frei wählbar. Sie kann von Abbrand bis zur Detonation eingestellt werden.

Wird der Reaktivstoff als Sprengstoff eingesetzt, so ist die Energiedichte um bis zu einem Faktor 5 größer als bei TNT.

[0015] Die für eine Explosion charakteristischen Parameter sind zum Beispiel

- 1) hohe Temperatur (12.000 K)
- 2) schneller Reaktionsablauf > 104 m/s
- 3) große Energiedichte (28 kJ/g)

[0016] Eine Möglichkeit der Realisierung basiert auf porösem Silicium. Poröses Silicium wird durch elektrochemisches Ätzen von kristallinem Silicium (z.B. Siliciumscheiben, Wafern) hergestellt und stellt eine schwammartige Struktur dar, bestehend aus einem Siliciumgerüst und Poren (Löchern). Die mittlere Größe, der Poren und der nach dem Ätzen verbleibenden Siliciumstrukturen, sowie die Porösität (definiert als Volumenanteil der Poren am Gesamtvolumen der porösen Siliciumprobe) können durch geeignete Wahl der Parameter des verwendeten Ausgangsmaterials (Substratdotierung, Ätzstromdichte, Konzentration bzw. Zusammensetzung der Ätzlösung) eingestellt werden.

[0017] Es können mittlere Größen für Poren und Siliciumstrukturen im Bereich von etwa 1nm bis 1000 nm erreicht werden. Die Porösität lässt sich etwa über einen Bereich von 10%-98% einstellen.

Da das Porennetzwerk der porösen Siliciumproben von außen (der Umgebung) her zugänglich ist, können Oxidationsmittel in die Poren eingebracht werden. Geeignet erscheinen die nachgenannten aufgeführten Substanzen.

[0018] Nach der Herstellung (elektrochemisches Ätzen) der porösen Siliciumproben ist die Oberfläche der verbleibenden Siliciumstrukturen mit einer Monolage atomaren Wasserstoffs bedeckt. Befindet sich nun ein Oxidationsmittel in den Poren der porösen Siliciumprobe, so ist es ausreichend, eine Silicium-Wasserstoffbindung an der Oberfläche der Siliciumstrukturen durch Energieeinwirkung aufzubrechen und somit einen Kontakt des nun freiliegenden Siliciums mit dem Oxidationsmittel zu erhalten. Das Silicium oxidiert dabei unter Energiefreisetzung. Diese führt zum Aufbrechen weiterer Bindungen, der passivierten Oberfläche des Siliciumgerüsts und es kommt in der Folge zu einer Kettenreaktion, bei der weiteres Silicium oxidiert wird.

[0019] Die Silicium-Wasserstoffbindung an der Oberfläche des nanostrukturierten Gerüsts ist relativ schwach und somit ist das auf Nanometergrössenskala vorliegende Gemisch aus Brennstoff (Silicium) und Oxidationsmittel in den Poren relativ instabil. Zur Erhöhung der Stabilität ist es erforderlich, eine zusätzliche Passivierung der Oberfläche des Siliciumgerüsts vorzunehmen. Diese kann z.B. durch eine Oxidation (thermische Behandlung der Proben in Sauerstoffatmosphäre) der porösen Siliciumprobe nach der Herstellung erfolgen. Es bildet sich eine Sperr- bzw. Pufferschicht (Suboxidschicht bestehend aus einer Submonolage Sauerstoff) aus. Die Stärke der Passivierung kann je nach Dauer der thermischen Behandlung (Vollständigkeit der Oxidation der Oberfläche) eingestellt werden. Details dazu siehe das Ausführungsbeispiel. Die Sperrschicht erhöht die Stabilität der in den reaktiven Zustand (Füllung der Poren mit Oxidationsmittel) gebrachten Proben. Die eingebrachte Sperrschicht kann auch als Diffusionsbarriere für langsam ablaufende Oxidationsprozesse fungieren, welche zu einer Degradation des reaktiven Gemisches führen können. Im gegebenen Anwendungsbeispiel ist anzumerken, dass die wasserstoffbedeckte Oberfläche der Siliciumstrukturen in porösem Silicium an Luft nicht stabil gegen Oxidation ist. In einem Zeitraum von etwa einem Jahr bildet sich eine Submonolage Siliciumoxid an der Oberfläche der Siliciumstrukturen. Für ein reaktives Gemisch aus nicht getempertem porösem Silicium und Oxidationsmittel bedeutet dies, dass sich die Eigenschaften der explosiven Reaktion sowie der Zündmechanismus (Zündschwelle) im Laufe der Zeit ändern.

[0020] Die Zündung der reaktiven Proben erfolgt durch Energiezufuhr und bricht die Sperrschicht auf, wobei ein direkter Kontakt des Brennstoffs (Silicium) mit dem Oxidationsmittel erreicht wird. Mögliche Zündmechanismen sind Stoss, Temperaturerhöhung (z.B. durch Stromfluss oder Laserpuls), gepulste Laserstrahlung (die sich z.B. in Resonanz mit einer Silicium-Wasserstoff- bzw. Silicium-Sauerstoff-Oberflächenbindung befindet).

[0021] Es ist möglich, kleine, nanometergroße Siliciumpartikel (Kolloide) herzustellen und daraus ein Pulver zu bilden. Die Reaktion verläuft beispielsweise über die langsame Verbrennung von Silan. Im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Prozess, bei dem Poren in einen Festkörper (Silicium) geätzt werden, ist es nun das Ziel, die Siliciumpartikel mit einer Schicht aus Oxidationsmittel zu umgeben und dann zu einem festen Körper zu kompaktieren. Dabei wird der Abstand der Partikel in dem Material durch die Dicke der auf die Siliciumpartikel aufgetragenen Schicht eingestellt. Ein anderes Verfahren besteht darin, die einzelnen Silicium-Nanokristalle durch Oberflächenatome der Siliciumpartikel miteinander zu verbinden. Die funktionellen Gruppen von "**Spacer**"-Molekülen, fungieren als Abstandhalter auch als Lieferant für einen Oxidanten. Ein Vorteil bei dieser Realisierung liegt darin, dass im Gegensatz zum porösen Silicium keine "Verbindungsstege" zwischen den nanometergroßen Siliciumstrukturen bestehen (Festkörpergerüst),

die bei Stosseinwirkung leicht brechen können, freie Siliciumbindungen bilden und so zu einer nichtbeabsichtigten Reaktion führen können. Auch ist der kompaktierbare Körper im Gegensatz zu porösem Silicium geometrisch frei formbar.

5 **Ausführungsbeispiel**

Poröses Silicium mit LiNO_3 als Oxidationsmittel in den Poren:

10 **[0022]** Poröses Silicium wird durch elektrochemisches Ätzen eines Siliciumwafers (Oberfläche (100), spezifische Leitfähigkeit 8 Ohmcentimeter) mit einer Ätzlösung aus Flußsäure (HF 49 Gewichtsprozent in Wasser) und Ethanol (Volumenanteil 1:1) hergestellt. Die Ätzstromdichte beträgt 50 mA/cm^2 . Die Ätzdauer beträgt 30 Minuten.

15 **[0023]** Nach dem Ätzprozess wird die Probe bei 200°C an Luft für 1600 Minuten getempert, die Oberfläche der Siliciumstrukturen wird hierbei mit einer Submonolage (eine Atomlage unter der Oberfläche der Siliciumstrukturen) Sauerstoff passiviert. Die Oberfläche der Siliciumstrukturen bleibt allerdings mit Wasserstoff bedeckt. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Temperung bei 700°C für 30 Sekunden. Dabei wird auch noch der Wasserstoff an der Oberfläche der Siliciumstrukturen entfernt. Je nach Art der Temperung kann die Stabilität der mit Oxidationsmittel gefüllten reaktiven Proben leicht bzw. stark gegenüber den Proben ohne Temperung erhöht werden.

20 **[0024]** Nach dem Abkühlen wird eine gesättigte Lösung von Lithiumnitrat LiNO_3 in Methanol auf die Probe aufgebracht. Durch Kapillarwirkung wird diese gesättigte Lösung in die Poren gesogen. Das Lösungsmittel wird verdampft. Das Aufbringen der Lösung kann mehrfach wiederholt werden, um die Poren möglichst vollständig mit LiNO_3 zu füllen. Auf die poröse Siliciumprobe werden nun Metallkontakte aufgedampft, an die eine Spannung angelegt wird, um die Reaktion zwischen Silicium und dem Sauerstoff aus dem LiNO_3 auszulösen.

25 **Patentansprüche**

1. Nanostrukturierte, poröse Reaktivstoffe, bestehend aus Reaktivkörpern,
dadurch gekennzeichnet,
30 **dass** deren Hohlräume, die im Größenbereich von 1-1000 nm liegen, mit Oxidationsmittel versehen sind, und die Reaktivstoffe aus voneinander unabhängigen, schutzschichtummantelten, reaktiven Partikeln bestehen.
2. Nanostrukturierte, poröse Reaktivstoffe, bestehend aus Reaktivkörpern,
35 **dadurch gekennzeichnet,** **dass** die Oberfläche vollständig oxidiert ist, und deren Hohlräume mit Oxidationsmitteln versehen sind.
3. Reaktivstoffe nach den Ansprüchen 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
40 **dass** die Schutzschicht aus einem dritten Material, zusätzlich zu Brennstoff und Oxidationsmittel, besteht und chemisch, elektrochemisch, thermisch oder physikalisch aus einem Brennstoff aufgebaut ist.
4. Reaktivstoffe nach einem der Ansprüche 1-2,
dadurch gekennzeichnet,
45 **dass** der Reaktivkörper aus Silicium, Bor, Aluminium, Titan oder Zirkon besteht.
5. Reaktivstoffe nach einem der Ansprüche 1-2,
dadurch gekennzeichnet,
dass wenigstens partielles Suboxid die Oberfläche des Reaktivkörpers (Brennstoffs) aus Silicium bedeckt.
- 50 6. Reaktivstoffe nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Reaktivkörper aus einzelnen, voneinander unabhängigen Nanokristallen besteht.
7. Reaktivstoffe nach Anspruch 4,
55 **dadurch gekennzeichnet,**
dass die nanostrukturierten Reaktivkörper nicht kristallin sondern amorph bzw. teilkristallin sind.
8. Reaktivstoffe nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,
dass als Oxidatoren vorgesehen sind

Alkali-Metall-Nitrate: $M^+NO_3^-$, $M^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$
 Erdalkalimetall-Nitrate: $M^{2+}(NO_3^-)_2$, $M^{2+} = Ca, Sr^{2+}, Ba^{2+}$

Perchlorate der Alkali-und: $M^+ClO_4^-$,

Erdalkalimetalle $M^{2+} (ClO_4^-)_2$,

Nitrate und Perchlorate der Seltenerdmetalle

Ammoniumperchlorat: NH_4ClO_4

Ammoniumnitrate: NH_4NO_3

Peroxide: H_2O_2 (stabilisiert, flüssig)

Flüssige Oxidatoren: NH_2-NH_2 , $NH_2-NH_3^+NO_3^-$, NH_2-OH

9. Verfahren zur Herstellung von Reaktivstoffen nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die reaktiven Sperrschichten zur Verhinderung einer frühzeitigen Oxidation durch chemische, elektrochemische, physikalische Verfahren oder durch Aufdampfverfahren aufgebracht werden.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein Siliciumwafer mit Flusssäure und Ethanol elektrochemische geätzt und anschließend in sauerstoffhaltiger Atmosphäre getempert wird, danach der prozessierte Siliciumwafer mit einem Oxidationsmittel befüllt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Temperung bei 20-1000°C erfolgt.
12. Verfahren zur Herstellung von Reaktivstoffen nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Oxidationsmittel mehrfach in die Poren eingebracht wird, um den Füllgrad mit Oxidationsmittel zu variieren.
13. Verfahren zur Herstellung von Reaktivstoffen nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass auf das reaktive Brennstoff-Oxidationsmittel-System Metallkontakte aufgebracht werden.
14. Reaktivstoffe nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die mit einem Oxidator und/oder Sperrschicht versehenen Reaktivkörper zu einem Körper verpresst werden.