



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104851977 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201510174922. 9

(22) 申请日 2015. 04. 14

(71) 申请人 南京理工大学

地址 210094 江苏省南京市孝陵卫 200 号

(72) 发明人 张文超 顾明苏 叶家海 秦志春

田桂蓉

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心

32203

代理人 邹伟红 朱显国

(51) Int. Cl.

H01L 51/00(2006. 01)

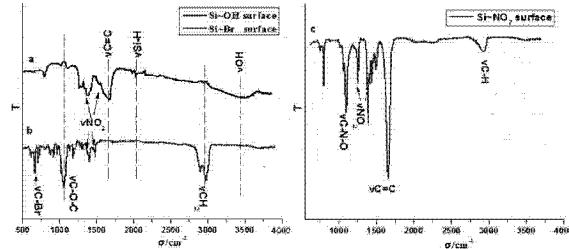
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

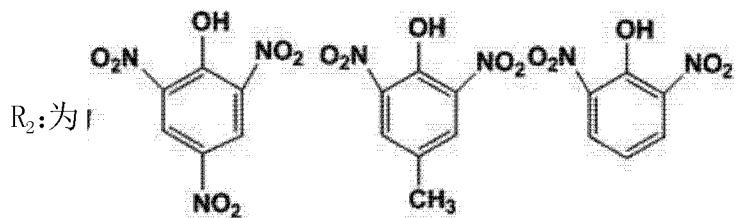
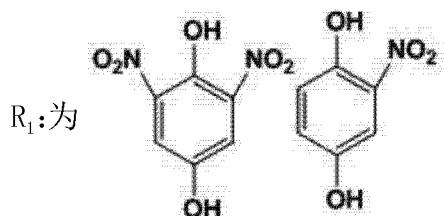
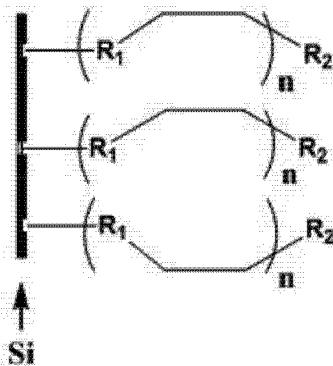
有机含能芯片及其采用硅片为衬底制备的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种有机含能芯片及其采用硅片为衬底制备的方法。包括以下步骤：将待反应硅片置于去除氧气后的R₁盐溶液中搅拌加热，得到R₁/Si含能芯片；将步骤1中得到的含能芯片清洗后加入到DMF中，加入K₂CO₃搅拌形成酚盐，再加入二溴乙烷，搅拌加热，得到二溴乙烷/R₁/Si含能芯片；将步骤2得到的含能芯片依次重复步骤1和步骤2，反复(n-1)次；将R₂含能化合物溶解于DMF中，加入K₂CO₃，室温搅拌反应，形成相应盐溶液；将步骤3中的含能芯片加入步骤4中，搅拌加热，得到Si~R₂的(n+1)层含能芯片。本发明是一种操作简单的湿化学方法，在温和条件下可制备具有高发火量、长发火时间的有机含能薄膜材料。



1. 一种有机含能芯片，其特征在于，所述芯片具有如下结构：



$n : 1 \sim 3$ 。

2. 一种采用硅片为衬底制备权利要求 1 所述有机能芯片的方法，其特征在于，包括如下步骤：

步骤 1：将待反应硅片置于去除氧气后的 R_1 盐溶液中，搅拌加热，得到 R_1/Si 含能芯片；

步骤 2：将步骤 1 中得到的芯片清洗后加入到 DMF 中，加入 K_2CO_3 搅拌形成酚盐，再加入二溴乙烷，搅拌加热，得到二溴乙烷 / R_1/Si 含能芯片；

步骤 3：将步骤 2 得到的含能芯片依次重复步骤 1 和步骤 2，反复 $(n-1)$ 次；

步骤 4：将 R_2 含能化合物溶解于 DMF 中，加入 K_2CO_3 ，室温搅拌反应，形成相应盐溶液；

步骤 5：将步骤 3 中的含能芯片加入步骤 4 中，搅拌加热，得到 $Si \sim R_2$ 的 $(n+1)$ 层含能芯片。

3. 如权利要求 2 所述的采用硅片为衬底制备有机能芯片的方法，其特征在于，步骤 1 中所述的 R_1 盐溶液是将 2,6-二硝基苯-1,4-二酚或 2-硝基苯-1,4-二酚溶解于 DMF 中，加入 K_2CO_3 ，室温搅拌后制得，其中 $n_{R1} : n_{K2CO3} = 2 : 1$ 。

4. 如权利要求 2 所述的采用硅片为衬底制备有机能芯片的方法，其特征在于，步骤 1 中反应温度为 $60 \sim 100^\circ C$ ，反应时间为 $1 \sim 12h$ 。

5. 如权利要求 2 所述的采用硅片为衬底制备有机能芯片的方法，其特征在于，步骤 2 中反应温度为 $50 \sim 90^\circ C$ ，反应时间为 $1 \sim 10h$ ， $n_{R1} : n_{Br(CH_2)_2Br} = 1 : 1$ 。

6. 如权利要求 2 所述的采用硅片为衬底制备有机能芯片的方法，其特征在于，步骤 4 中 R_2 含能化合物为苦味酸、2-硝基苯胺、2,6-二硝基-4-甲基苯酚、2,6-二硝基苯酚等硝基化合物， $n_{R2} : n_{R1} = 1 : 1$ 。

7. 如权利要求 2 所述的采用硅片为衬底制备有机能芯片的方法, 其特征在于, 步骤 5 中反应温度为 60 ~ 100℃, 反应时间为 1 ~ 12h。

有机含能芯片及其采用硅片为衬底制备的方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料的制备技术,特别是一种有机含能芯片及其采用硅片为衬底制备的方法。

背景技术

[0002] 半导体桥火工品作为钝感点火起爆系统的代表,它的出现有效解决了火工品低发火能量和高安全之间的矛盾。然而半导体桥特别是微型半导体桥的点火输出能量不足难以满足某些特殊条件下的点火需求,从而使得点火可靠性的问题日趋显著。为了克服半导体桥点火输出能量不足的问题,许多研究者将含能材料集成到芯片上,用于提高火工器件的输出能量,集成式火工品应运而生。由于微 / 纳米含能材料具有三维尺度小、能量转化效率高、释放速率快且高度可调等优点,而成为集成式火工品用含能材料的研究热点。

[0003] 在芯片表面进行功能化修饰是近年来刚兴起的一项重要研究课题,并且已经被不断的拓展与深化。与其它衬底材料(如碳、玻璃、金、 TiO_2)相比,硅片不仅便宜容易获得,而且通过简单的化学手段就可以改变其尺寸、结构及表面性能,与微电子机械、半导体及生物系统有很好的兼容性,因此在军工、电子行业及生物和医学领域有着很广泛的应用前景,硝基化合物 2,6-二硝基 -1,4- 二酚制备方法简单,经过二溴乙烷与三硝基苯酚连接形成多硝基化合物,其爆炸性有利于提高半导体桥点火输出能量。

[0004] 国内外的研究工作者研究的在芯片表面进行功能化修饰的方法主要包括:磁控溅射法、电化学法、光致聚合法、光刻法、湿化学法等。例如:

[0005] 文献 1(Peng Zhu, et. al. Characterization of Al/CuO nanoenergetic multilayer films integrated with semiconductor bridge for initiator applications. J. Appl. Phys. 2013, 113(18):184505-184505-5) 采用磁控溅射法将 Al/CuO 纳米含能薄膜沉积到芯片上,SEM、点火实验表明该纳米含能薄膜呈层状结构且 Al 和 CuO 之间的反应热可高达 2181J/g,该高能量有助于在点火时产生局部高温和强烈的冲击波,从而提高芯片的点火输出能量。

[0006] 文献 2(Peng Zhu, et. al. Energetic semiconductor bridge device incorporating Al/MoO_x multilayer nanofilms and negative temperature coefficient thermistor chip. J. Appl. Phys. 2014, 115(19):194502-194502-5) 同样采用磁控溅射法将 Al/MoO_x 多层纳米铝热薄膜沉积到芯片上,测试表明 Al 和 MoO₃ 之间的反应放热量可高达 4.7KJ/g,这使芯片拥有了更高的点火输出能量。此外,实验装置中还加入了负温度系数热敏电阻 (NTC),因此 SCB-Al/MoO_x-NTC 实验器件在 EMI 及 ESD 等复杂的电磁环境下有了高的发火可靠性。

[0007] 文献 3(Rui Guo, et. al. A micro initiator realized by integrating KNO₃@CNTs nanoenergetic materials with a Cu microbridge. CHEM ENG J 2012, 211-212:31-36) 首先采用湿化学法制备出 KNO₃@CNTs 纳米含能材料,随后借助电泳沉积法将含能材料沉积到含有 Cu 导电层的芯片上。电爆性能测试实验表明,在 100V 的充

电电压和 $100 \mu F$ 储能电容条件下, 该微型起爆器件的爆炸温度高达 7000K, 这种高能量的特性使其在民用和军事领域有着广阔的应用前景。

[0008] 文献 4(Benjamin S. Flavel, et. al. A simple approach to patterned protein immobilization on silicon via electrografting from diazonium salt solutions. ACS Appl. Mater. Interfaces 2010, 4(2):1184–1190) 采用光刻法和电化学嫁接法将重氮盐嫁接到硅片表面, 该方法的特点是在电化学嫁接之前, 不一定要去除硅片表面的氧化层, 而且该方法可在硅片表面进行大面积修饰。

[0009] 文献 5(Judith R. C. Lattimer, et. al. Redox properties of mixed methyl/vinylferrocenyl monolayers on Si(111) surfaces. J. Phys. Chem. C 2013, 117(51):27012–27022) 采用湿化学法以 Si-Cl 键为中间体, 在硅片表面嫁接上一层甲基 / 二茂铁混合层。该混合层保持了硅片原有的电学性质, 同时在大气环境及电化学氧化条件下非常稳定。

[0010] 由上述可知, 至今为止报道的各种文献中, 对于寻求改善硅片表面性质以适宜于工业化生产的制备工艺来说, 现有的制备方法存在以下各种缺陷:

[0011] (1) 文献 1,2 采用的磁控溅射法实验条件苛刻, 仪器设备昂贵, 从而不具有制备经济性。

[0012] (2) 文献 3、4 中采用的电泳沉积法和电化学嫁接法只限于能形成离子形式的有机物质, 实验过程复杂、条件较苛刻, 因此其大规模生产应用已受到限制。

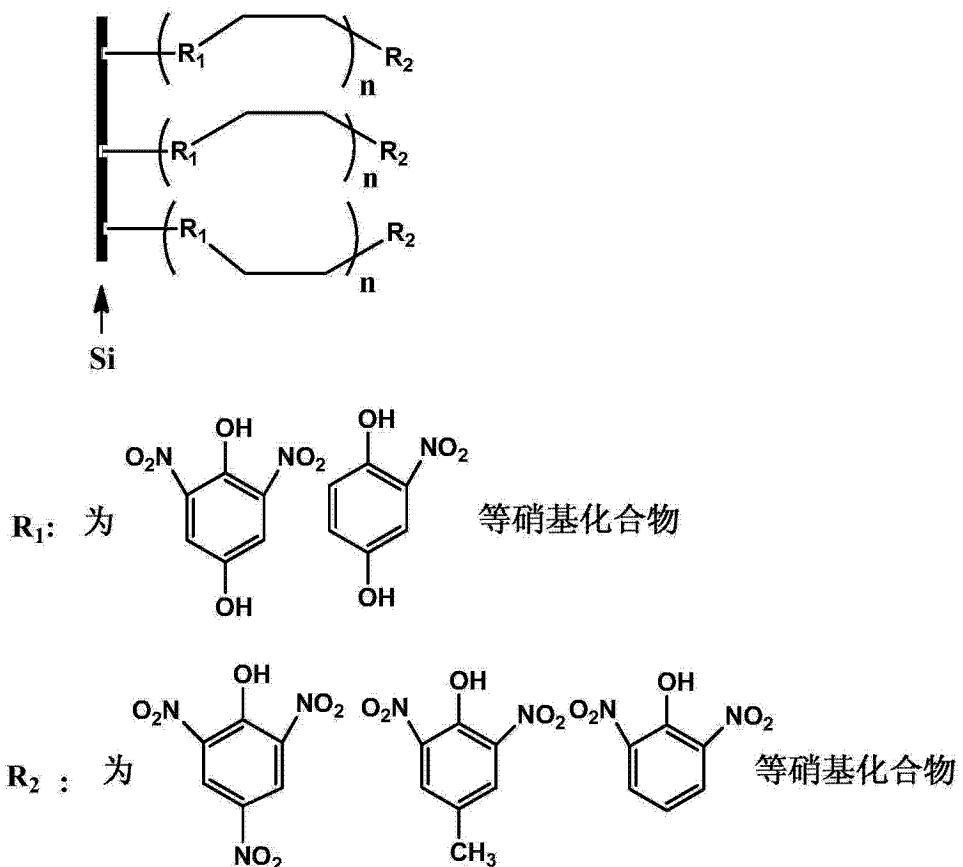
[0013] (3) 文献 5 采用的湿化学法, 虽然实验条件温和, 但其嫁接的甲基 / 二茂铁混合层只能用于生物分子识别、生物传感器方面的应用, 不能用于改善芯片的输出能量。

发明内容

[0014] 本发明的目的在于提供一种操作简单的湿化学方法, 在温和的条件下采用硅片为衬底制备有机含能芯片。

[0015] 实现本发明目的的技术解决方案为: 一种有机含能芯片, 所述芯片具有如下结构:

[0016]



n : 1~3

- [0017] 本发明一种采用硅片为衬底制备上述有机能芯片的方法,包括如下步骤 :
- [0018] 步骤 1 :将待反应硅片置于去除氧气后的 R₁盐溶液中,搅拌加热,得到 R₁/Si (Si ~ R₁) 含能芯片 ;
- [0019] 步骤 2 :将步骤 1 中得到的芯片清洗后加入到 DMF 中,加入 K₂CO₃搅拌形成酚盐,再加入二溴乙烷 (Br(CH₂)₂Br),搅拌加热,得到二溴乙烷 /R₁/Si (Si ~ Br) 含能芯片 ;
- [0020] 步骤 3 :将步骤 2 得到的含能芯片依次重复步骤 1 和步骤 2,反复 (n-1) 次 ;
- [0021] 步骤 4 :将 R₂含能化合物溶解于 DMF 中,加入 K₂CO₃,室温搅拌反应,形成相应盐溶液 ;
- [0022] 步骤 5 :将步骤 3 中的含能芯片加入步骤 4 中,搅拌加热,得到 Si ~ R₂ 的 (n+1) 层含能芯片。
- [0023] 步骤 1 中所述的 R₁盐溶液是将 2,6- 二硝基苯 -1,4- 二酚或 2- 硝基苯 -1,4- 二酚溶解于 DMF 中,加入 K₂CO₃,室温搅拌后制得,其中 n_{R1}:n_{K2CO3} = 2:1。
- [0024] 步骤 1 中反应温度为 60 ~ 100℃,反应时间为 1 ~ 12h。
- [0025] 步骤 2 中反应温度为 50 ~ 90℃,反应时间为 1 ~ 10h, n_{R1}:n_{Br(CH2)2Br} = 1:1。
- [0026] 步骤 4 中 R₂含能化合物为苦味酸、2- 硝基苯胺、2,6- 二硝基 -4- 甲基苯酚、2,6- 二硝基苯酚等硝基化合物 ,且 n_{R2}:n_{R1} = 1:1。
- [0027] 步骤 5 中反应温度为 60 ~ 100℃,反应时间为 1 ~ 12h。
- [0028] 本发明有以下显著优点 :1) 在温和条件下,采用湿化学方法在硅片表面形成大面积的含能薄膜,可以有效的改变半导体桥的发火能量 ;2) 原料用量少,反应温度相对较低,

实验安全,产物后处理方便、环保;3) 操作简单,设备便利,无需加入任何稳定剂,适用于大规模工业化生产。

[0029] 下面结合附图对本发明作进一步详细描述。

附图说明

[0030] 图1 本发明中实例1的每一步反应后对应的 Si ~ OH、Si ~ Br、Si ~ NO₂表面红外光谱图。

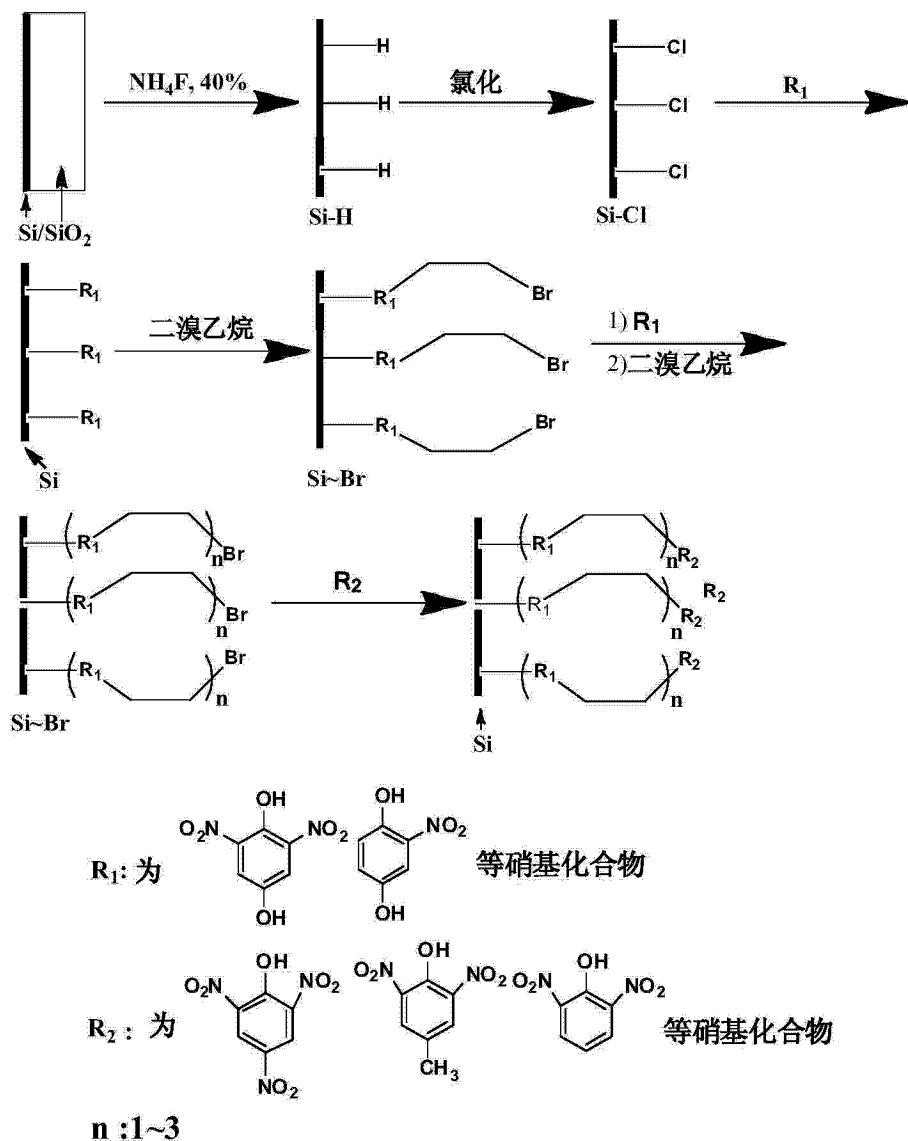
[0031] 图2 本发明中实例1的 Si ~ NO₂含能芯片表面三维形貌图。

[0032] 图3 本发明中实例1和实例6的电爆测试效果图。

具体实施方式

[0033] 本发明的合成路线如下:

[0034]



[0035] 实例1:

[0036] 步骤1:以对苯二酚为原料,经过保护、硝化、去保护制备2,6-二硝基苯-1,4-二

酚；

- [0037] 步骤 2：用 2mL 丙酮、去离子水超声清洗硅片 (5min)，取出后在空气中自然晾干；
[0038] 步骤 3：在氮气保护下，将步骤 2 中的硅片加入到 40% 的氟化铵溶液中 (10ml)，室温浸泡 35min，得到表面氢化的硅片 (Si-H)；
[0039] 步骤 4：将步骤 3 中的氢化硅片在氮气保护下依次用去离子水 (10ml)、DMF (10ml) 超声清洗 5min，吹干；
[0040] 步骤 5：将步骤 4 中的氢化硅片在氮气保护下加入 25ml DMF 和 10ml PCl₅ 及 2ml 过氧化苯甲酰的混合溶液中，80℃加热搅拌 45min，既得表面氯化的硅片 (Si-Cl)；
[0041] 步骤 6：在氮气保护下，将步骤 5 中的氯化硅片用 DMF (10ml) 超声清洗 5min，吹干；
[0042] 步骤 7：取 200mg 步骤 1 中得到的 2, 6- 二硝基苯 -1, 4- 二酚溶解于 30ml 的 DMF 中，加入 247mg K₂CO₃，室温搅拌形成酚盐溶液；
[0043] 步骤 8：将步骤 7 中得到的酚盐溶液用氮气鼓泡 30min，去除溶液中的氧气；
[0044] 步骤 9：将步骤 6 中氯化硅片加入步骤 8 的酚盐溶液中，90℃加热搅拌 10h，得到 2, 6- 二硝基苯 -1, 4- 二酚 / Si (Si ~ OH) 含能芯片；
[0045] 步骤 10：将步骤 9 中得到的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min；
[0046] 步骤 11：将步骤 10 中的芯片加入 30ml DMF、247mg K₂CO₃ 及 1ml 二溴乙烷混合溶液中，70℃加热搅拌 8h，得到二溴乙烷 / 2, 6- 二硝基苯 -1, 4- 二酚 / Si (Si ~ Br) 含能芯片；
[0047] 步骤 12：将步骤 11 中得到的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min；
[0048] 步骤 13：将 230mg 苦味酸溶解于 30ml DMF、138mg K₂CO₃ 溶液中，室温搅拌形成苦味酸盐溶液；
[0049] 步骤 14：将步骤 12 中的含能芯片加入步骤 13 中，90℃加热搅拌 10h，形成苦味酸 / 二溴乙烷 / 2, 6- 二硝基苯 -1, 4- 二酚 / Si (Si ~ NO₂) 含能芯片；
[0050] 步骤 15：将步骤 14 中的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min，烘干，既得两层含能有机薄膜芯片。
[0051] 图 1 分别为每一步反应后得到的 Si ~ OH、Si ~ Br、Si ~ NO₂ 表面对应的红外谱图 (曲线 a、b、c)，虽然在谱图中还能看到硅片表面少量的 Si-H 存在 (~ 2080 cm⁻¹)，但是从每一步官能团的变化来看，大部分活性位点已经被硝基化合物取代，即反应已按照预期的方向进行。可见，含能化合物已经被成功的嫁接到硅片表面。另外，反应所得 Si ~ NO₂ 含能芯片表面三维形貌图如图 2 所示。图中一个个小山状的结构对应实验最终形成的 Si ~ NO₂ 位点。该三维形貌图可以进一步证明大部分活性位点发生了反应，而且得到的各个反应位点相互靠近，可显著提高半导体桥点火输出能量。所得 Si ~ NO₂ 含能芯片电爆发火性能测试图如图 3b 所示。与裸桥 a 相比，Si ~ NO₂ 含能芯片的发火量明显增大，发火时间也由原来的 400 μs 延长到 600 μs，这一现象进一步表明了其在火工品方面具有广阔的应用前景。
[0052] 实例 2：
[0053] 步骤 1：以对苯二酚为原料，经过保护、硝化、去保护制备 2- 硝基苯 -1, 4- 二酚；
[0054] 步骤 2：用 2mL 丙酮、去离子水超声清洗硅片 (5min)，取出后在空气中自然晾干；
[0055] 步骤 3：在氮气保护下，将步骤 2 中的硅片加入到 40% 的氟化铵溶液中 (10ml)，室

温浸泡 35min, 得到表面氢化的硅片 (Si-H) ;

[0056] 步骤 4 :将步骤 3 中的氢化硅片在氮气保护下依次用去离子水 (10ml)、DMF (10ml) 超声清洗 5min, 吹干 ;

[0057] 步骤 5 :将步骤 4 中的氢化硅片在氮气保护下加入 25ml DMF 和 10ml PCl₅ 及 2ml 过氧化苯甲酰的混合溶液中, 80℃加热搅拌 45min, 既得表面氯化的硅片 (Si-Cl) ;

[0058] 步骤 6 :在氮气保护下, 将步骤 5 中的氯化硅片用 DMF (10ml) 超声清洗 5min, 吹干 ;

[0059] 步骤 7 :取 200mg 步骤 1 中得到的 2- 硝基苯 -1, 4- 二酚溶解于 30ml 的 DMF 中, 加入 356mg K₂CO₃, 室温搅拌形成酚盐溶液 ;

[0060] 步骤 8 :将步骤 7 中得到的酚盐溶液用氮气鼓泡 30min, 去除溶液中的氧气 ;

[0061] 步骤 9 :将步骤 6 中氯化硅片加入步骤 8 的酚盐溶液中, 80℃加热搅拌 12h, 得到 2- 硝基苯 -1, 4- 二酚 /Si (Si ~ OH) 含能芯片 ;

[0062] 步骤 10 :将步骤 9 中得到的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min ;

[0063] 步骤 11 :将步骤 10 中得到的芯片加入 30ml DMF 和 356mg K₂CO₃ 溶液中搅拌形成酚盐, 再加入 1ml 二溴乙烷, 70℃加热搅拌 8h, 得到二溴乙烷 /2, 6- 二硝基苯 -1, 4- 二酚 /Si (Si ~ Br) 含能芯片 ;

[0064] 步骤 12 :将步骤 11 中得到的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min ;

[0065] 步骤 13 :将 295mg 苦味酸溶解于 30ml DMF 及 180mg K₂CO₃ 溶液中, 室温搅拌形成苦味酸盐溶液 ;

[0066] 步骤 14 :将步骤 12 中的含能芯片加入步骤 13 中, 90℃加热搅拌 10h, 形成苦味酸 / 二溴乙烷 /2- 硝基苯 -1, 4- 二酚 /Si (Si ~ NO₂) 含能芯片 ;

[0067] 步骤 15 :将步骤 14 中的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min, 烘干, 既得两层含能有机薄膜芯片。

[0068] 实例 3 :

[0069] 步骤 1 :以对苯二酚为原料, 经过保护、硝化、去保护制备 2, 6- 二硝基苯 -1, 4- 二酚 ;

[0070] 步骤 2 :用 2mL 丙酮、去离子水超声清洗硅片 (5min), 取出后在空气中自然晾干 ;

[0071] 步骤 3 :在氮气保护下, 将步骤 2 中的硅片加入到 40% 的氟化铵溶液中 (10ml), 室温浸泡 35min, 得到表面氢化的硅片 (Si-H) ;

[0072] 步骤 4 :将步骤 3 中的氢化硅片在氮气保护下依次用去离子水 (10ml)、DMF (10ml) 超声清洗 5min, 吹干 ;

[0073] 步骤 5 :将步骤 4 中的氢化硅片在氮气保护下加入 25ml DMF 和 10ml PCl₅ 及 2ml 过氧化苯甲酰的混合溶液中, 80℃加热搅拌 45min, 既得表面氯化的硅片 (Si-Cl) ;

[0074] 步骤 6 :在氮气保护下, 将步骤 5 中的氯化硅片用 DMF (10ml) 超声清洗 5min, 吹干 ;

[0075] 步骤 7 :取 200mg 步骤 1 中得到的 2, 6- 二硝基苯 -1, 4- 二酚溶解于 30ml 的 DMF 中, 加入 247mg K₂CO₃, 室温搅拌形成酚盐溶液 ;

[0076] 步骤 8 :将步骤 7 中得到的酚盐溶液用氮气鼓泡 30min, 去除溶液中的氧气 ;

[0077] 步骤 9 :将步骤 6 中氯化硅片加入步骤 8 的酚盐溶液中, 90℃加热搅拌 10h, 得到

2,6-二硝基苯-1,4-二酚/Si(Si~OH)含能芯片；

[0078] 步骤10：将步骤9中得到的含能芯片依次用去离子水、DMF各10ml超声清洗5min；

[0079] 步骤11：将步骤10中的芯片加入30ml DMF、247mg K₂CO₃及1ml二溴乙烷混合溶液中，70℃加热搅拌8h，得到二溴乙烷/2,6-二硝基苯-1,4-二酚/Si(Si~Br)含能芯片；

[0080] 步骤12：将步骤11中得到的含能芯片依次用去离子水、DMF各10ml超声清洗5min；

[0081] 步骤13：取200mg步骤1中得到的2,6-二硝基苯-1,4-二酚溶解于30ml的DMF中，加入247mg K₂CO₃，室温搅拌形成酚盐溶液；

[0082] 步骤14：将步骤13中得到的酚盐溶液用氮气鼓泡30min，去除溶液中的氧气；

[0083] 步骤15：将步骤12中含能硅片加入步骤14的酚盐溶液中，90℃加热搅拌10h，得到2,6-二硝基苯-1,4-二酚/二溴乙烷/2,6-二硝基苯-1,4-二酚/Si(Si~OH)两层含能芯片；

[0084] 步骤16：将步骤15中含能芯片依次用去离子水、DMF各10ml超声清洗5min；

[0085] 步骤17：将步骤15中含能芯片加入30ml DMF、100mg K₂CO₃及1ml二溴乙烷混合溶液中，70℃加热搅拌8h，得到二溴乙烷/2,6-二硝基苯-1,4-二酚/二溴乙烷/2,6-二硝基苯-1,4-二酚/Si(Si~Br)含能芯片；

[0086] 步骤18：将步骤17中含能芯片依次用去离子水、DMF各10ml超声清洗5min；

[0087] 步骤19：将230mg苦味酸溶解于30ml DMF、138mg K₂CO₃溶液中，室温搅拌形成苦味酸盐溶液；

[0088] 步骤20：将步骤17中含能芯片加入步骤18中，90℃加热搅拌10h，形成苦味酸/二溴乙烷/2,6-二硝基苯-1,4-二酚/二溴乙烷/2,6-二硝基苯-1,4-二酚/Si(Si~NO₂)含能芯片；

[0089] 步骤21：将步骤14中的含能芯片依次用去离子水、DMF各10ml超声清洗5min，烘干，既得三层含能有机薄膜芯片。

[0090] 实例4：

[0091] 步骤1：以对苯二酚为原料，经过保护、硝化、去保护制备2,6-二硝基苯-1,4-二酚；

[0092] 步骤2：用2mL丙酮、去离子水超声清洗硅片(5min)，取出后在空气中自然晾干；

[0093] 步骤3：在氮气保护下，将步骤2中的硅片加入到40%的氟化铵溶液中(10ml)，室温浸泡35min，得到表面氯化的硅片(Si-H)；

[0094] 步骤4：将步骤3中的氯化硅片在氮气保护下依次用去离子水(10ml)、DMF(10ml)超声清洗5min，吹干；

[0095] 步骤5：将步骤4中的氯化硅片在氮气保护下加入25ml DMF和10ml PCl₅及2ml过氧化苯甲酰的混合溶液中，80℃加热搅拌45min，既得表面氯化的硅片(Si-C1)；

[0096] 步骤6：在氮气保护下，将步骤5中的氯化硅片用DMF(10ml)超声清洗5min，吹干；

[0097] 步骤7：取200mg步骤1中得到的2,6-二硝基苯-1,4-二酚溶解于30ml的DMF中，加入247mg K₂CO₃，室温搅拌形成酚盐溶液；

[0098] 步骤8：将步骤7中得到的酚盐溶液用氮气鼓泡30min，去除溶液中的氧气；

[0099] 步骤 9 :将步骤 6 中氯化硅片加入步骤 8 的酚盐溶液中,90℃加热搅拌 10h,得到 2,6- 二硝基苯 -1,4- 二酚 /Si (Si ~ OH) 含能芯片 ;

[0100] 步骤 10 :将步骤 9 中得到的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min ;

[0101] 步骤 11 :将步骤 10 中的芯片加入 30ml DMF、247mg K₂CO₃ 及 1ml 二溴乙烷混合溶液中,70℃加热搅拌 8h,得到二溴乙烷 /2,6- 二硝基苯 -1,4- 二酚 /Si (Si ~ Br) 含能芯片 ;

[0102] 步骤 12 :将步骤 11 中得到的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min ;

[0103] 步骤 13 :将 200mg 4- 甲基 -2,6- 二硝基苯酚溶解于 30ml DMF、210mg K₂CO₃ 溶液中,室温搅拌形成胺盐溶液 ;

[0104] 步骤 14 :将步骤 12 中的含能芯片加入步骤 13 中,90℃加热搅拌 12h,形成 4- 甲基 -2,6- 二硝基苯酚 / 二溴乙烷 /2,6- 二硝基苯 -1,4- 二酚 /Si (Si ~ CH₃) 含能芯片 ;

[0105] 步骤 15 :将步骤 14 中的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min, 烘干,既得两层含能有机薄膜芯片。

[0106] 实例 5 :

[0107] 步骤 1 :以对苯二酚为原料,经过保护、硝化、去保护制备 2,6- 二硝基苯 -1,4- 二酚 ;

[0108] 步骤 2 :用 2mL 丙酮、去离子水超声清洗硅片 (5min), 取出后在空气中自然晾干 ;

[0109] 步骤 3 :在氮气保护下,将步骤 2 中的硅片加入到 40% 的氟化铵溶液中 (10ml), 室温浸泡 35min, 得到表面氢化的硅片 (Si-H) ;

[0110] 步骤 4 :将步骤 3 中的氢化硅片在氮气保护下依次用去离子水 (10ml)、DMF (10ml) 超声清洗 5min, 吹干 ;

[0111] 步骤 5 :将步骤 4 中的氢化硅片在氮气保护下加入 25ml DMF 和 10ml PCl₅ 及 2ml 过氧化苯甲酰的混合溶液中,80℃加热搅拌 45min, 既得表面氯化的硅片 (Si-Cl) ;

[0112] 步骤 6 :在氮气保护下,将步骤 5 中的氯化硅片用 DMF (10ml) 超声清洗 5min, 吹干 ;

[0113] 步骤 7 :取 200mg 步骤 1 中得到的 2,6- 二硝基苯 -1,4- 二酚溶解于 30ml 的 DMF 中, 加入 247mg K₂CO₃, 室温搅拌形成酚盐溶液 ;

[0114] 步骤 8 :将步骤 7 中得到的酚盐溶液用氮气鼓泡 30min, 去除溶液中的氧气 ;

[0115] 步骤 9 :将步骤 6 中氯化硅片加入步骤 8 的酚盐溶液中,90℃加热搅拌 10h, 得到 2,6- 二硝基苯 -1,4- 二酚 /Si (Si ~ OH) 含能芯片 ;

[0116] 步骤 10 :将步骤 9 中得到的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min ;

[0117] 步骤 11 :将步骤 10 中的芯片加入 30ml DMF、247mg K₂CO₃ 及 1ml 二溴乙烷混合溶液中,70℃加热搅拌 8h, 得到二溴乙烷 /2,6- 二硝基苯 -1,4- 二酚 /Si (Si ~ Br) 含能芯片 ;

[0118] 步骤 12 :将步骤 11 中得到的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min ;

[0119] 步骤 13 :将 184mg 2,6- 二硝基苯酚溶解于 30ml DMF、140mg K₂CO₃ 溶液中, 室温搅拌形成酚盐溶液 ;

[0120] 步骤 14 :将步骤 12 中的含能芯片加入步骤 13 中,90℃加热搅拌 10h, 形成 2,6- 二

硝基苯酚 / 二溴乙烷 / 2, 6- 二硝基苯 -1, 4- 二酚 / Si 含能芯片；

[0121] 步骤 15 : 将步骤 14 中的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min, 烘干, 既得两层含能有机薄膜芯片。

[0122] 实例 6 :

[0123] 步骤 1 : 以对苯二酚为原料, 经过保护、硝化、去保护制备 2, 6- 二硝基苯 -1, 4- 二酚；

[0124] 步骤 2 : 用 2mL 丙酮、去离子水超声清洗硅片 (5min), 取出后在空气中自然晾干；

[0125] 步骤 3 : 在氮气保护下, 将步骤 2 中的硅片加入到 40% 的氟化铵溶液中 (10ml), 室温浸泡 35min, 得到表面氢化的硅片 (Si-H)；

[0126] 步骤 4 : 将步骤 3 中的氢化硅片在氮气保护下依次用去离子水 (10ml)、DMF (10ml) 超声清洗 5min, 吹干；

[0127] 步骤 5 : 将步骤 4 中的氢化硅片在氮气保护下加入 25ml DMF 和 10ml PCl₅ 及 2ml 过氧化苯甲酰的混合溶液中, 85℃ 加热搅拌 35min, 既得表面氯化的硅片 (Si-Cl)；

[0128] 步骤 6 : 在氮气保护下, 将步骤 5 中的氯化硅片用 DMF (10ml) 超声清洗 5min, 吹干；

[0129] 步骤 7 : 取 200mg 步骤 1 中得到的 2, 6- 二硝基苯 -1, 4- 二酚溶解于 30ml 的 DMF 中, 加入 247mg K₂CO₃, 室温搅拌形成酚盐溶液；

[0130] 步骤 8 : 将步骤 7 中得到的酚盐溶液用氮气鼓泡 30min, 去除溶液中的氧气；

[0131] 步骤 9 : 将步骤 6 中氯化硅片加入步骤 8 的酚盐溶液中, 90℃ 加热搅拌 10h, 得到 2, 6- 二硝基苯 -1, 4- 二酚 / Si (Si ~ OH) 含能芯片；

[0132] 步骤 10 : 将步骤 9 中得到的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min；

[0133] 步骤 11 : 将步骤 10 中的芯片加入 30ml DMF、247mg K₂CO₃ 及 1ml 二溴乙烷混合溶液中, 70℃ 加热搅拌 8h, 得到二溴乙烷 / 2, 6- 二硝基苯 -1, 4- 二酚 / Si (Si ~ Br) 含能芯片；

[0134] 步骤 12 : 将步骤 11 中得到的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min；

[0135] 步骤 13 : 将步骤 12 中的含能芯片加入用步骤 7 的方法制备的 2, 6- 二硝基苯 -1, 4- 二酚盐溶液中, 90℃ 加热搅拌 10h, 得到 Si ~ OH 含能芯片；

[0136] 步骤 14 : 将步骤 13 中得到的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min；

[0137] 步骤 15 : 将步骤 14 中的芯片加入 30ml DMF、247mg K₂CO₃ 及 1ml 二溴乙烷溶液中, 70℃ 加热搅拌 8h, 得到 Si ~ Br 含能芯片；

[0138] 步骤 16 : 将步骤 15 中得到的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min；

[0139] 步骤 17 : 将步骤 16 中的含能芯片加入用步骤 7 的方法制备的 2, 6- 二硝基苯 -1, 4- 二酚盐溶液中, 90℃ 加热搅拌 10h, 得到 Si ~ OH 含能芯片；

[0140] 步骤 18 : 将步骤 13 中得到的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min；

[0141] 步骤 19 : 将步骤 18 中的芯片加入 30ml DMF、247mg K₂CO₃ 及 1ml 二溴乙烷溶液中, 70℃ 加热搅拌 8h, 得到 Si ~ Br 含能芯片；

[0142] 步骤 20 :将步骤 19 中得到的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min ;

[0143] 步骤 21 :将步骤 20 的芯片加入 230mg 苦味酸、30ml DMF 中及 138mg KCO₃混合溶液中,90℃搅拌 10h 形成苦味酸结尾的含能薄膜 ;

[0144] 步骤 22 :将步骤 21 中的含能芯片依次用去离子水、DMF 各 10ml 超声清洗 5min, 烘干, 既得 4 层含能有机薄膜芯片。

[0145] 所得 Si ~ NO₂含能芯片电爆发火性能测试图如图 3c 所示。与嫁接了两层有机膜的硅片 3b 相比, 芯片的发火量增大的更明显, 同时发火时间由原来的 600 μ s 延长到 1000 μ s。

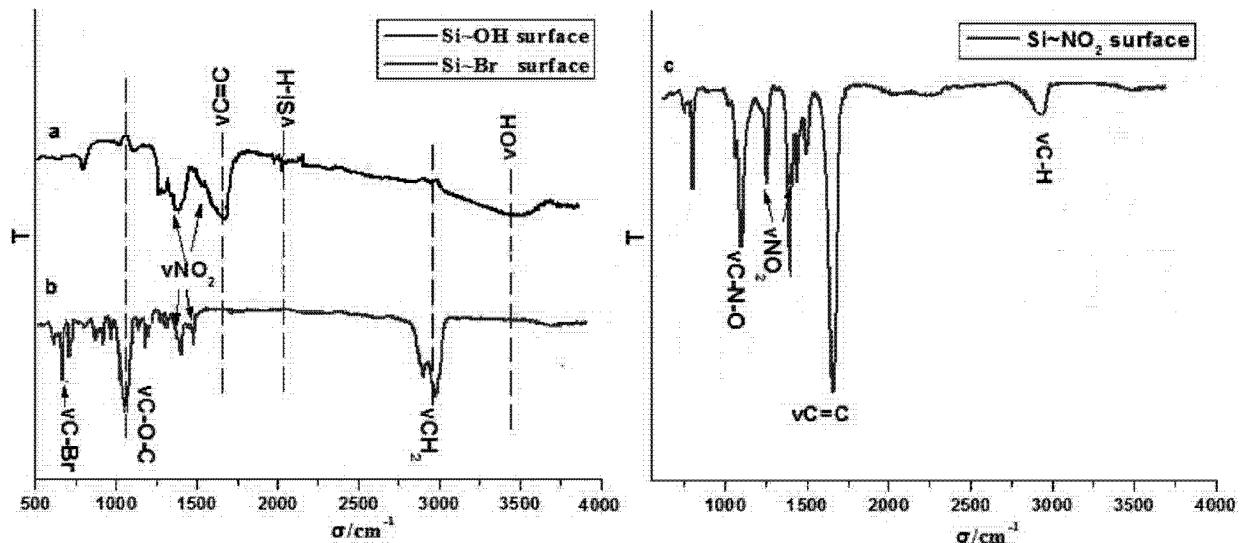


图 1

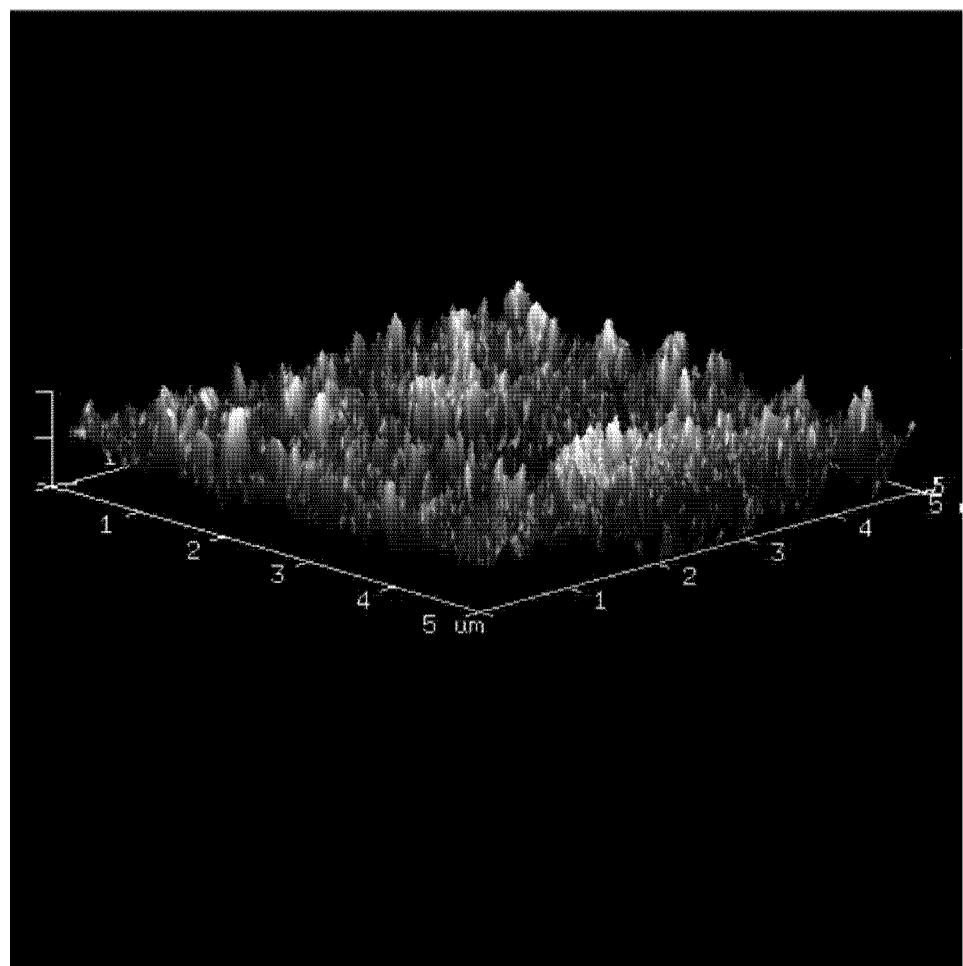
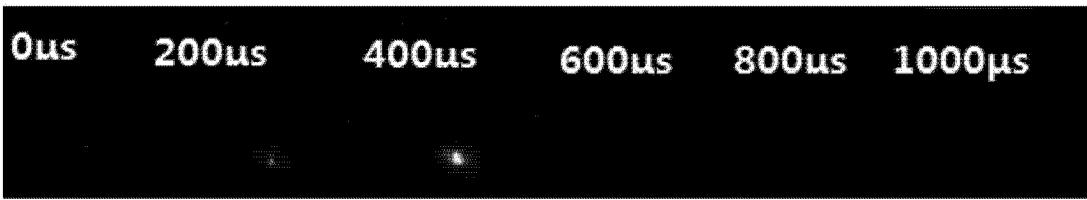
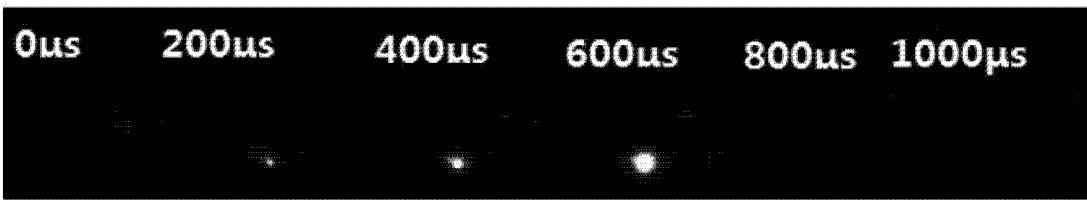


图 2

(a)未修饰的Si(111)表面



(b)两层有机层修饰的Si(111)表面



(C) 四层有机层修饰的Si(111)表面

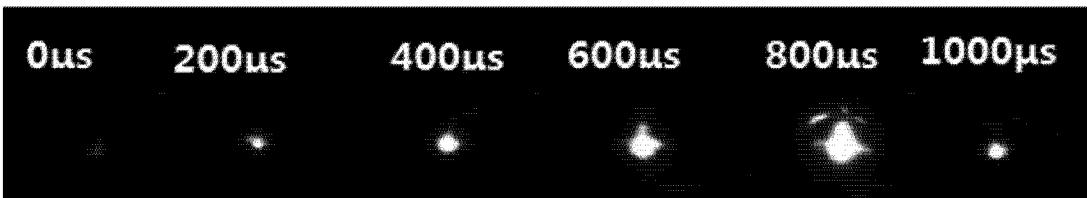


图 3