

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G01N 33/00 (2006.01)
B81C 3/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016996.6

[43] 公开日 2006年2月22日

[11] 公开号 CN 1737570A

[22] 申请日 2005.7.22

[21] 申请号 200510016996.6

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 赵剑英 高连勋 邱雪鹏 卞 证

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称

通过表面原子转移自由基聚合键合两个固体平面的方法

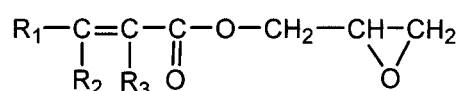
[57] 摘要

本发明属于生物芯片或微机电器件键合技术领域，具体涉及一种通过表面原子转移自由基聚合键合两个固体平面的方法。其条件和步骤包括：①将硅片、石英或玻璃等固体表面清洗羟基化，②将羟基化片基表面氨基化，其特征是还包括：③在氨基化片基表面组装原子转移自由基聚合(ATRP)的引发剂；④将丙烯酸缩水甘油酯类单体通过 ATRP 聚合在片基表面形成超薄膜；⑤最后将表面接枝有环氧基团超薄膜的片基和氨基化片基紧密接触，在适当的温度，压力和真空度下发生反应形成共价键，这样通过双官能团或多官能团分子的组装膜将两个固体平面键合，实现了在分子水平上键合两个固体平面。本发明可用于半导体电子器件、光敏器件，及微机电器件或生物芯片制备。

1、一种通过表面原子转移自由基聚合键合两个固体平面的方法，其条件和步骤包括：
 (1) 将含有硅、氧或金属离子等元素的固体平面清洗并羟基化；(2) 用氨基硅氧烷试剂与固体平面上的羟基反应进行表面氨基化；其特征还在于还包括如下步骤：(3) 将原子转移自由基聚合的引发剂和催化剂溶解在相应的良性溶剂中，所述的引发剂、催化剂与良性溶剂的体积比为 1:1:100—1:1:10 ml/ml，再放入氨基化的固体平面，在温度为 0—30 °C 和氮气保护条件下反应 8—24 小时，固体平面上的氨基与原子转移自由基聚合的引发剂反应组装成单层分子膜，膜的末端为原子转移自由基聚合的活性官能团；(4) 将带有引发剂的片基放入丙烯酸缩水甘油酯类单体或其良性溶剂中，在催化剂作用下进行原子转移自由基聚合反应，在片基表面生成分子量可控的含有环氧基团的聚合物超薄膜；(5) 将含有环氧基团超薄膜的固体平面与另一片氨基化的固体平面紧密接触放入夹具中压紧；在 250—350 °C 和 3-10 mmHg 的真空度的条件下反应 3—10 小时，然后以每小时 15 °C 的降温速度降至室温，膜表面带有的环氧基团在氨基的催化下进行碱性开环和热固化反应，使两个固体平面之间发生固—固界面反应形成共价键，将两个固体平面达到分子水平的稳固的键合；

上述 (3) 中所说的：在固体平面上组装原子转移自由基聚合的引发剂为 2-溴-2-甲基丙酰溴，其组装过程是在其良性溶剂中与氨基化固体平面进行的固—液反应，所选用的良性溶剂和催化剂主要是：二氯甲烷，氯仿、甲苯、苯或四氯化碳做溶剂；与引发剂体积比为 1: 1 的三乙胺、吡啶、N-甲基吡啶或 N,N'-二甲基吡啶做催化剂；

上述 (4) 中所说的：丙烯酸缩水甘油酯类化合物的单体可以选择：



上式中的 R_1 ， R_2 和 R_3 可以是氢原子、甲基或甲氧基等脂肪族分子链；

其良性溶剂可以为甲醇，乙醇，四氢呋喃，N,N-二甲基甲酰胺等。催化剂为：PMDETA，联吡啶。

2. 根据权利要求 1 所述的通过表面原子转移自由基聚合键合两个固体平面的方法，在于 (4) 所述的进行原子转移自由基聚合反应，其特征在于它的聚合反应温度是 30-100 °C；

3. 根据 1 至 2 任意一个权利要求所述的通过表面原子转移自由基聚合键合两个固体平面的方法, 在于(5)中所述的在真空炉中加热, 其特征在于加热温度最好为 280-320 °C

4. 根据 1 至 3 任意一个权利要求所述的通过表面原子转移自由基聚合键合两个固体平面的方法, 在于(5)中所述的在固体平面键合过程中形成的共价键, 其特征在于共价键为醚键 C-O-C 或 C-N 键。

5. 根据 1 至 4 任意一个权利要求所述的通过表面原子转移自由基聚合键合两个固体平面的方法, 在(1)中所述的含有硅、氧或金属离子元素的两个固体平面, 其特征在于它可以为表面平整的单晶硅、氧化硅、掺杂金属元素的化学改性氧化硅、石英或玻璃的固体平面或晶片。

6. 根据 1 至 5 任意一个权利要求所述的通过表面原子转移自由基聚合键合两个固体平面的方法, 在(1)中所述的含有硅、氧或金属离子元素的两个固体平面, 其特征在于它的表面粗糙度的范围是: 1nm-20 nm。

通过表面原子转移自由基聚合键合两个固体平面的方法

技术领域

本发明属于一种生物芯片或微机电器件的键合技术领域。

背景技术

面临着 21 世纪科技发展中提出的众多挑战,分析仪器和分析科学也正经历着深刻的变革,其中一个日益明显的发展趋势就是化学分析设备的微型化,集成化与便携化。当前,主要为了适应生命科学发展的需要,仪器分析的发展在出现一个以微型化为主要特征的,带有革命性的重要转折时期。20 世纪 90 年代出现的以微机电加工技术 (micro-electromechanical systems, MEMS) 为基础的“微全分析系统”(micro total analysis system, μ -TAS) [Manz A, Graber N, Widmer H M. Sens. Actuators . B.1990, B1: 244] 预计在未来 10 年内也将对分析科学乃至整个科学技术的发展发挥重大作用, μ -TAS 的目的是通过化学分析设备的微型化与集成化,最大限度地把分析实验室的功能转移到便携的分析设备中,甚至集成到分寸大小的芯片上。

μ -TAS 是一个高度学科交叉的领域,它既依赖于许多分析技术的发展,又依赖于微加工技术的支持与发展,用于制作微流控分析芯片的材料有单晶硅、无定型硅、玻璃、石英、金属和有机聚合物。用光刻和蚀刻的方法可以在各种材料上通过微细加工技术将微管道、微泵、微阀、微储液器、微电极、微检测元件、窗口和连接器等功能元器件像集成电路一样,集成在芯片材料(基片)上,再将基片和盖片键合在一起,就组装成微流控分析芯片,再将其内部微管道进行表面化学改性,使其表面生成羟基、氨基或醛基等带有生化活性的官能团,利用这些官能团可以键合酶,蛋白质,抗原抗体或生物素等生化大分子或其他生化试剂,能使成千上万个与生命相关的信息集成在一块厘米见方的芯片上。采用生物芯片可进行生命科学和医学中所涉及的各种生物化学反应,从而达到对基因、抗原和活体细胞等进行分析测试的目的。

目前微流控分析芯片制作的方法一般分为两步:第一步是基片上微通道网络的制作,第二步是将基片和盖片键合在一起形成完整的微芯片,键合要求基片和盖片具有足够的结合强度,既要网络通道完全密封,又要防止微通道的变形和堵塞,所以键合成为制作性能良好的微流控分析芯片的关键技术之一,键合的方法有热键合、阳极键合、粘合和低温键合等。

从目前微流控分析芯片制作的键合方法来看,较常采用的是热键合,热键合(fusion bonding),也称熔融键合,将硅片或玻璃片在硫酸溶液中洗净,再用盐酸除去片基表面的有机物和金属污染物,然后将其浸泡在氢氧化铵溶液中,再水化后将片基紧密贴合在一起放在高温炉中加热到 800—1000℃退火,使两块片基牢固的键合在一起,玻璃材质一般在高温炉熔融键合【美国化学会,分析化学, Zhonghui H. Fan, Micromachining of Capillary Electrophoresis Injectors and Separators on Glass Chips and Evaluation of Flow at Capillary Intersections., *Anal. Chem.*; 1994; 66(1); 177-184.】,温度高达 650℃,石英芯片键合温度在 1000℃以上【美国化学会,分析化学, Stephen C.; Fused Quartz Substrates for Microchip Electrophoresis., *Anal. Chem.*; 1995; 67(13); 2059-2063.】。为了达到比较理想的粘接效果,键合时周围环境要达到一定的洁净度,基底材料要有较好的平整度,此方法对操作技术要求较高,热键合的缺点是在于不能用于封装有温度敏感试剂,电极和波导管的芯片,也不能用于不同热膨胀系数材料的封接。对于聚合物材质,它们的玻璃态转化温度和(或)熔点比较低,热键合的温度也比较低,一般在聚合物的玻璃态转化温度附近,键合时将基片和盖片对齐夹紧,置于高温烘箱中放置一段时间即可;对于高分子粘合剂,其操作简单,粘合温度较低,粘结强度高,工艺成熟,但实验发现,这种方法易使微通道变形,甚至塌陷堵塞。热键合工艺相对比较成熟,键合强度较大,芯片使用寿命较长,在一般制作中应用较多。但是,常用的高温键合对基片上的微通道网络有一定的影响,键合成功率较低,且不适合于一些对热比较敏感的材料或器件。

阳极键合(anodic bonding),被用于含钠玻璃片和硅片的键合,在玻璃和硅片上施加 500—1500V 高压,玻璃片接负极,硅片接正极。阳极键合法【英国物理学会,微机械和微工程,第一卷,(1991) 139-144., A. Honneborg et al., Silicon to silicon anodic bonding with a borosilicate glass layer., *J. Micromech. Microeng.*, vol. 1 (1991) 139-144.】是通过在玻璃表面沉积一层薄膜材料如多晶硅、氮化硅等作为中间层,在两玻璃片之间施加约 700—1200 V 电压,升温到 400℃时可以实现两块玻璃片的键合。这种方法的键合温度虽然有了明显降低,但仍然属于高温键合,且存在碱金属污染问题。

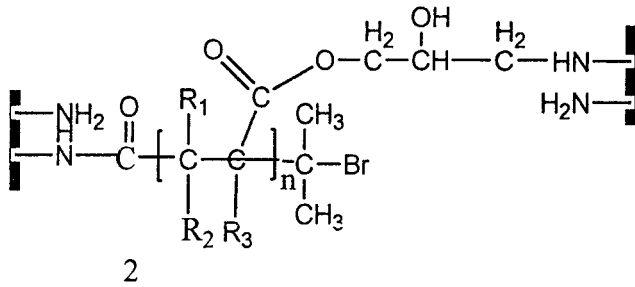
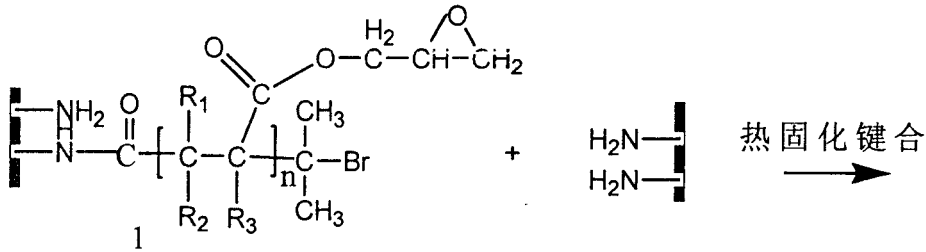
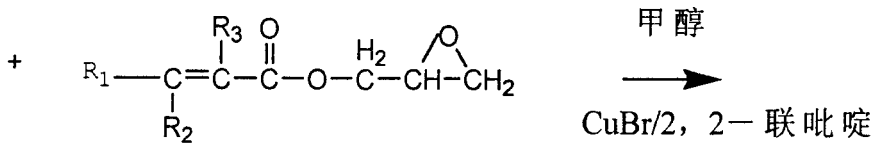
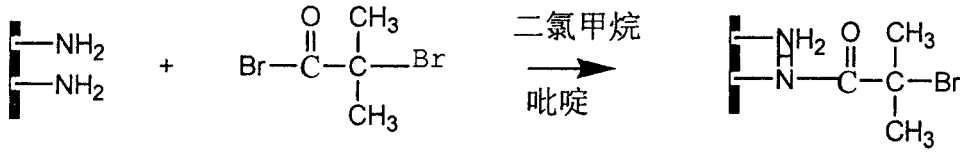
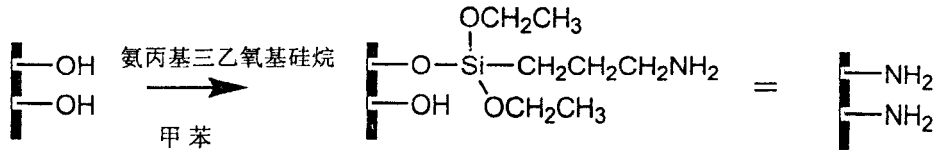
作为制作微流控分析芯片的传统材料,玻璃或石英片基具有优良的光学性质以及成熟的微加工工艺,但常规的高温键合技术限制了它的进一步应用。使用低温键合技术,如紫外光固化【美国化学会,分析化学, 1998, 70, 3553-3556; Xu, N., Lin, Y., A Microfabricated Dialysis Device for Sample Cleanup in Electrospray Ionization Mass Spectrometry., *Anal. Chem.* 1998, 70, 3553-3556;】 【美国化学会,分析化学, 1999, 71, 1485-1490.; Xiang, F., An Integrated

Microfabricated Device for Dual Microdialysis and On-Line ESI-Ion Trap Mass Spectrometry for Analysis of Complex Biological Samples., *Anal Chem* 1999, 71, 1485-1490.】粘接剂室温键合玻璃芯片可防止粘接剂扩散到微通道内部,一般在硅片上喷涂一薄层粘接剂,将蚀刻有微通道的玻璃基片小心地放在硅片上,当粘接剂充满玻璃片和硅片交界处时立即分离,将刻有微通道的基片和盖片对齐压紧,最后通过掩模使用紫外光固化粘接剂,键合过程中特别注意不要使粘接剂进入微通道,在粘接剂从硅片转移到刻蚀有微通道的基片上要迅速,防止粘接剂挥发。和其他使用粘接剂的低温键合方法相比,这种方法优点在于所形成的微通道表面性质基本上一致。低温键合技术可以防止粘接剂扩散到微通道改变通道的性质或者堵塞通道,满足多方面的研究需要,使得芯片功能更加完善和全面,缺点是粘接剂的使用使得微通道的表面性质不一致,而且粘接剂可能与被分析物作用从而对分析产生干扰,对分析系统会产生污染,或对周围环境要求较高,不适合芯片的批量生产。

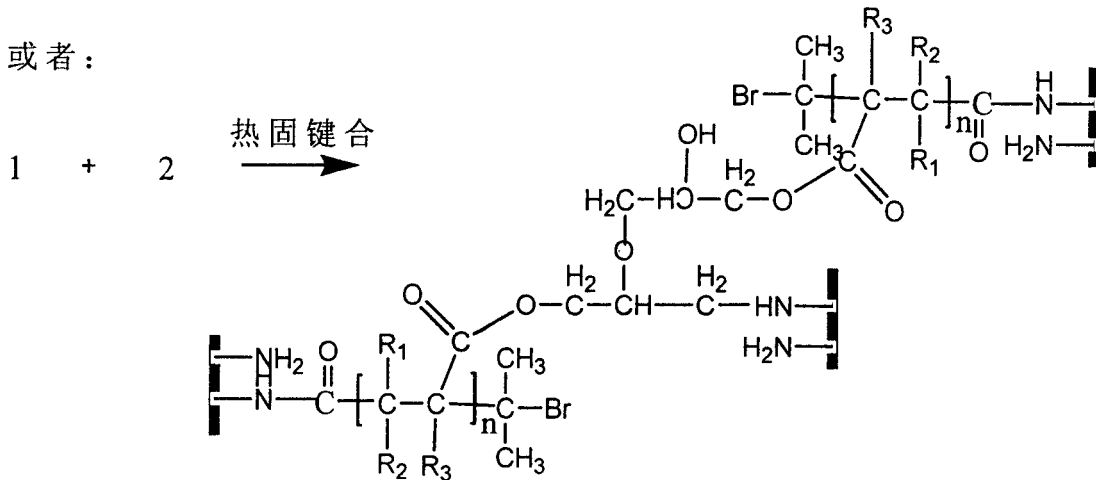
发明内容:

本发明的目的是为了克服已有粘接技术的缺点,获得一种在分子水平键合两个含有硅、氧或金属离子等元素的固体平面的新方法,即通过在氨基化片基表面引入原子转移自由基聚合反应的引发剂,将带有引发剂的片基放入丙烯酸酯类的单体或良性溶液中,在引发剂的作用下,将丙烯酸缩水甘油酯类接枝聚合在片基表面,引入可以进行粘接固化的环氧基团,该组装环氧基团的片基可以和另一片氨基化片基加热条件下进行进行碱性催化开环固化反应,从而在中等温度(300℃左右)将两个固体平面键合的方法,从而解决半导体电子器件、光敏器件,及微机电器件或生物芯片制备中的相同固体平面材料之间的键合,或不同固体平面材料之间的键合问题。这些领域所用的固体平面材料主要为表面平整的不同直径、不同厚度的单晶硅晶片或经化学改性后掺杂不同元素的单晶硅晶片、氧化硅晶片或经化学改性后掺杂不同金属元素改性后的氧化硅晶片、石英片或玻璃片等含有硅、氧或金属离子等元素的平面。为实现上述目的,本发明是通过如下技术方案来实现的:

本发明的通过原子转移自由基聚合两个平面固体反应的原理如下:



或者：



注：其中 R1、R2 和 R3 可以为氢原子、甲基或乙基等脂肪族化合物的分子链，

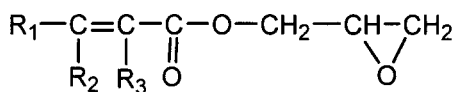
本发明的步骤和条件如下：

(1) 将含有硅、氧或金属离子等元素的固体平面清洗并羟基化；(2) 用氨基硅氧烷试剂与固体平面上的羟基反应进行表面氨基化；它还包括：(3) 将原子转移自由基聚合的引发剂和催化剂溶解在相应的良性溶剂中，所述的引发剂、催化剂与良性溶剂的体积比为 1:1:10—1:1:100 ml/ml，再放入氨基化的固体平面，在温度为 0—30 °C 和氮气保护条件下反应 8—24 小时，固体平面上的氨基与原子转移自由基聚合的引发剂反应组装成单层分子膜，膜的末端为原子转移自由基聚合的活性官能团，(4) 将带有引发剂组装成单层分子膜的固体平面放入丙烯酸缩水甘油酯类单体或其良性溶剂中，在催化剂作用下进行原子转移自由基聚合反应，在上述的固体平面表面生成分子量可控的含有环氧基团的聚合物超薄膜；

(5) 将含有环氧基团超薄膜的固体平面与另一片氨基化的固体平面紧密接触放入夹具中压紧；在 250—350 °C 和 3-10 mmHg 的真空度的条件下反应 3—10 小时，然后以每小时 15 °C 的降温速度降至室温，膜表面带有的环氧基团在氨基的催化下进行碱性开环和热固化反应，使两个固体平面之间发生固—固界面反应形成共价键，将两个固体平面达到分子水平的稳固的键合；

上述 (3) 中所说的：在固体平面上组装原子转移自由基聚合的引发剂为 2—溴—2—甲基丙酰溴，其组装过程是在其良性溶剂中与氨基化固体平面进行的固—液反应，所选用的良性溶剂和催化剂主要是：二氯甲烷，氯仿、甲苯、苯或四氯化碳做溶剂；与引发剂体积比为 1: 1 的三乙胺、吡啶、N-甲基吡啶、或 N, N'-二甲基吡啶做催化剂；

上述 (4) 中所说的：丙烯酸缩水甘油酯类化合物的单体可以选择：



上式中的 R_1 、 R_2 和 R_3 可以是氢原子、甲基或甲氧基等脂肪族分子链，

其良性溶剂可以为甲醇，乙醇，四氢呋喃，N,N-二甲基甲酰胺，间甲酚等。催化剂为：N, N, N, N', N'-五甲基二乙烯基三胺 (PMDETA)，联吡啶等；

前面的 (1) 所述的含有硅、氧或金属离子元素的两个固体平面，它可以为表面平整的单晶硅、氧化硅、掺杂金属元素的化学改性氧化硅、石英或玻璃的固体平面或晶片；表面粗糙度的范围是：1nm—20 nm；

前面的 (4) 所述的进行原子转移自由基聚合反应，它的聚合反应温度是 30-100 °C；

前面的(5)所述的在真空炉中加热,加热温度最好为280-320℃;

前面的(5)所述的在固体平面键合过程中形成的共价键,共价键为醚键C-O-C或C-N键。

本发明的有益效果十分明显,是一种在分子水平键合两个含有硅、氧或金属离子等元素的固体平面的新方法,固体平面为表面平整的用于半导体电子器件、半导体光敏器件、微电子器件或生物芯片制备的不同直径、不同厚度的单晶硅晶片或经化学改性后掺杂不同元素的单晶硅晶片、氧化硅晶片或掺杂不同金属元素改性后的氧化硅晶片、石英片或玻璃片等含有硅、氧或金属离子等元素的平面。可以是相同固体平面材料之间的键合,也可以是不同固体平面材料之间的键合。表现在氨基化片基表面组装带有环氧活性官能团的分子膜,使氨基化片基的和带有活性环氧官能团超薄膜(20-60 nm)的片基之间发生碱性催化开环和热固化反应形成共价键,从而能达到在分子水平键合两个固体平面;相比于熔融粘接(600-1000 ℃)粘接所用温度较低;相比于阳极析出粘接(200-400 ℃,1000-2000 V),无需外加高压电场,不存在碱金属玷污问题;本发明属于固-固界面反应,而且表面越光滑平整,越有利于平面间活性官能团的接触键合,得到的粘接强度越大;本发明方法不会导致微流体内部管道阻塞,不污染微流体内部网络,胶接强度高,固化收缩率小,耐化学介质稳定性好,在固化体系中的醚基和脂肪羟基不易受酸碱侵蚀,电绝缘性优良。通过氨基催化使环氧树脂实现交联反应,由于固化过程中不放出H₂O或其他低分子化合物,避免了某些缩聚型高分子在热固化过程中所产生的气泡和界面上的多孔性缺陷和应力,键合层清晰透明,键合层为20-60 nm的超薄膜,键合后具有大的剪切强度;还可以根据芯片或器件的实际用途将氨基预留在微流体管道内,用以键合酶,蛋白质,抗原抗体或生物素等生化大分子或其他生化试剂,进行各种生物化学物质的分离、分析和检测。

对本发明利用紫外-可见光谱仪(UV 2550, SHIMADZU)对石英片基的表面引发剂组装和原子转移自由基聚合多层膜及其键合过程进行了跟踪检测,并用XL30 ESEM FEG对粘接片基的粘接层进行扫描观察其表面结构及膜厚度测量,在进行SEM扫描前,需要将断面进行氧化处理,否则断面太平及粘接层太薄,在电镜下很难看到清楚的界面,其谱图及解释如下:

图 1: 用甲基丙烯酸缩水甘油酯进行原子转移自由基聚合及键合的紫外谱图。

将石英片基按照实施例 1 处理,分别对氨基化片基,引发剂片基,聚合 GMA 片基,

键合片基进行紫外检测，每组装一层对对苯二甲醛或对苯二胺后，都检测其紫外吸收谱线。得到谱图 1。

图 1 中的谱线 1 为氨基化谱线，谱线 2 为组装引发剂 2-溴-2-甲基丙酰溴的谱线，谱线 3 为带有引发剂的片基与甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）进行原子转移自由基聚合成含有环氧基团超薄膜的片基的紫外吸收谱线，谱线 4 为表面聚合有 GMA 的片基与氨基化片基键合后的紫外吸收谱线，谱线 5 为谱线 3 的吸光度减去谱线 2 吸光度处理后的紫外吸收谱线，即为键合前 GMA 的紫外吸收谱线，谱线 6 为谱线 4 减去谱线 1 和 2 的吸光度处理后的谱线，即为键合后的 GMA 的紫外吸收谱线，比较谱线 5 和 6 可以看出键合后，净的 GMA 的吸收谱线发生了明显变化，表明其结构发生了变化，即发生了固化反应，生成了共价键。

图 2：用甲基丙烯酸缩水甘油酯进行原子转移自由基聚合键合片基的腐蚀断面的 SEM 扫描图片。

该图为粘接片基的断面结构图，为清楚测量粘接层厚度，用王水及铬酸洗液各处理 30 秒钟，取出，分别用水、甲醇及丙酮超声洗涤，各洗 2 次，每次 1 分钟，洗净后，减压抽干，表面喷金，进行扫描检测，其膜厚为 20—60 nm 之间。

图 3：用甲基丙烯酸缩水甘油酯进行原子转移自由基聚合键合片基的断面的 SEM 扫描图片。

该图为粘接片基的断面结构图，为清楚测量粘接层厚度，用王水及铬酸洗液各处理 10 秒钟，取出，分别用水、甲醇及丙酮超声洗涤，各洗 2 次，每次 1 分钟，洗净后，减压抽干，表面喷金，进行扫描检测，其膜厚为 20—60 nm 之间。

附图说明：

图 1：用甲基丙烯酸缩水甘油酯进行原子转移自由基聚合及键合的紫外谱图。

图 2：用甲基丙烯酸缩水甘油酯进行原子转移自由基聚合键合片基的腐蚀较大的断面的 SEM 扫描图片。

图 3：用甲基丙烯酸缩水甘油酯进行原子转移自由基聚合键合片基的腐蚀较小的断面的 SEM 扫描图片。

具体实施方式：

实施例 1：以甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）进行原子转移自由基聚合组装膜片基和氨基化片基进行粘接。

第一步：片基的清洗及羟基化

【美国化学会，朗缪尔，1996, 12, 4621-4624; Joong Ho Moon, Ji Won Shin, Formation of Uniform Aminosilane Thin Layers: An Imine Formation To Measure Relative Surface Density of the Amine Group., *Langmuir* 1996, 12, 4621-4624】

将玻璃，石英或表面层预先氧化为氧化硅的硅片片基先用去离子水在超声波仪器中洗涤 5 分钟，在 30 °C 的乙醇(95%)溶液中超声洗涤 5 分钟，再用二氯甲烷超声洗涤 5 分钟后，用 NH₃(25%) : H₂O₂(30%) : H₂O = 1:1:5 (V/V/V) 的混合溶液在 70 °C 超声洗涤 30 分钟，用大量去离子水洗涤至中性，再用盐酸(37%) : 水=1:6 的溶液超声洗涤 30 分钟，而后用大量去离子水洗涤至中性，再依次用甲醇、甲醇/甲苯(1:1=V/V)混合溶液、甲苯超声洗涤，每次 5 分钟，而后将片基在真空下抽干，得到羟基化片基。

第二步：羟基化片基的氨基化

将第一步所得羟基化片基放入含有1%(V/V)氨基化试剂氨丙基三乙氧基硅烷的甲苯溶液中，在25 °C进行氨基化，40小时后停止反应，依次用甲苯、甲醇/甲苯(1:1= V/V)混合溶液，甲醇室温超声清洗，每次5分钟，清洗后片基在120 °C真空加热60分钟后，缓慢降至室温，再分别用甲苯，甲醇超声清洗5分钟后，真空抽干，得到初步氨基化片基；再将该片基放入含有0.1% CH₃COOH的去离子水溶液中室温超声洗涤10分钟后，用去离子水超声洗涤2次，每次5分钟，再依次用甲醇；甲醇/甲苯(1:1= V/V)混合溶液及甲苯超声洗涤，每次5分钟，而后真空抽干，再重复上述氨基化过程一次，以增加片基表面的氨基密度，这样经过两次氨基化过程的片基的氨基密度【美国化学会，朗缪尔，1997, 13, 4305-4310; Joong Ho Moon, Jin Ho Kim, Joon Won Park* , Absolute Surface Density of the Amine Group of the Aminosilylated Thin Layers: Ultraviolet-Visible Spectroscopy, Second Harmonic Generation, and Synchrotron-Radiation Photoelectron Spectroscopy Study., *Langmuir* 1997, 13, 4305-4310】为40-100个/nm²。

第三步：在氨基化片基表面组装原子转移自由基聚合的引发剂；

将氨基化片基放入 25 cm 长的细管中，烤瓶三次，冷却后加入 40 ml 二氯甲烷，在室温搅拌和氮气保护的条件下缓慢滴加 1ml 2-溴-2-甲基丙酰溴，再滴加 1ml 吡

啶，在室温下反应 8 小时后取出片基，用二氯甲烷超声洗涤 3 次，而后减压抽干，氮气保存，用于下一步反应。

第四步：是将甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）在带有引发剂的片基表面进行聚合反应生成带有环氧基团的超薄膜；

将第三步制得的带有引发剂的片基放入 25 cm 长的细管中，烤瓶三次，冷却后加入 30 ml 的 GMA，15 ml 无水甲醇，0.6 mg 的 2, 2-联吡啶，0.2 mg 的溴化亚铜在氮气保护下搅拌均匀，30 分钟后逐渐升温至 40℃，反应 12 小时后停止反应，用甲醇或丙酮超声洗涤片基三次，真空抽干，氮气保存。

第五步：将表面带有环氧基团膜的片基和表面带有氨基的片基进行键合粘接

将第四步所制得的表面带有环氧基团超薄膜的片基与另一片第二步所制制得的氨基化片基紧密贴紧放入夹具中，将夹具放入真空（3-10 mmHg）加热炉中，逐渐升温至 300℃保持 5 小时，然后以每小时 15℃的降温速度降温至室温，在室温放置 2 小时后，打开夹具，得到粘接效果较好的芯片，粘接强度 21.5 kg/cm²。

实施例 2：以丙烯酸缩水甘油酯进行原子转移自由基聚合组装膜片基和氨基化片基进行粘接。

第一步：片基的清洗及羟基化和

第二步：羟基化片基的氨基化均同实施例 1；

第三步：在氨基化片基表面组装原子转移自由基聚合的引发剂；

将氨基化片基放入 25 cm 长的细管中，烤瓶三次，冷却后加入 40 ml 二氯甲烷，在室温搅拌和氮气保护的条件下缓慢滴加 1ml 2-溴-2-甲基丙酰溴，再滴加 1ml 吡啶，在室温下反应 10 小时后取出片基，用二氯甲烷超声洗涤 3 次，而后减压抽干，氮气保存，用于下一步反应；

第四步：是将丙烯酸缩水甘油酯在带有引发剂的片基表面进行聚合反应生成带有环氧基团的超薄膜

将第三步制得的带有引发剂的片基放入 25 cm 长的细管中，烤瓶三次，冷却后加入 30 ml 的丙烯酸缩水甘油酯，15 ml 四氢呋喃，0.6 mg 的 2, 2-联吡啶，0.2 mg 的溴化亚铜在氮气保护下搅拌均匀，30 分钟后逐渐升温至 60℃，反应 12 小时后停止反应，用甲醇或丙酮超声洗涤片基三次，真空抽干，氮气保存；

第五步：将表面带有环氧基团膜的片基和表面带有氨基的片基进行键合粘接

将第四步所制得的表面带有环氧基团膜的片基与另一片第二步所制得的氨基化片基紧密贴紧放入夹具中，将夹具放入真空（3-10 mmHg）加热炉中，逐渐升温至 300 °C 保持 6 小时，然后以每小时 15 °C 的降温速度降温至室温，在室温放置 2 小时后，打开夹具，得到粘接效果较好的芯片，粘接强度 18.5 kg/cm²。

实施例 3：以甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）本体进行原子转移自由基聚合组装膜片基和氨基化片基进行粘接。

第一步：片基的清洗及羟基化和

第二步：羟基化片基的氨基化均同实施例 1；

第三步：在氨基化片基表面组装原子转移自由基聚合的引发剂；

将氨基化片基放入 25 cm 长的细管中，烤瓶三次，冷却后加入 40 ml 二氯甲烷，在室温搅拌和氮气保护的条件下缓慢滴加 1ml 2-溴-2-甲基丙酰溴，再滴加 1ml 吡啶，在室温下反应 8 小时后取出片基，用二氯甲烷超声洗涤 3 次，而后减压抽干，氮气保存，用于下一步反应；

第四步：是将甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）在带有引发剂的片基表面进行聚合反应生成带有环氧基团的超薄膜

将第三步制得的带有引发剂的片基放入 25 cm 长的细管中，烤瓶三次，冷却后加入 40 ml 的 GMA，0.6 mg 的 2, 2-联吡啶，0.2 mg 的溴化亚铜在氮气保护下搅拌均匀，30 分钟后逐渐升温至 50℃，反应 12 小时后停止反应，用甲醇或丙酮超声洗涤片基三次，真空抽干，氮气保存；

第五步：将表面带有环氧基团膜的片基和表面带有氨基的片基进行键合粘接

将第四步所制得的表面带有环氧基团膜的片基与另一片第二步所制得的氨基化片基紧密贴紧放入夹具中，将夹具放入真空（3-10 mmHg）加热炉中，逐渐升温至 300 °C 保持 5 小时，然后以每小时 15 °C 的降温速度降温至室温，在室温放置 2 小时后，打开夹具，得到粘接效果较好的芯片，粘接强度 16.4 kg/cm²。

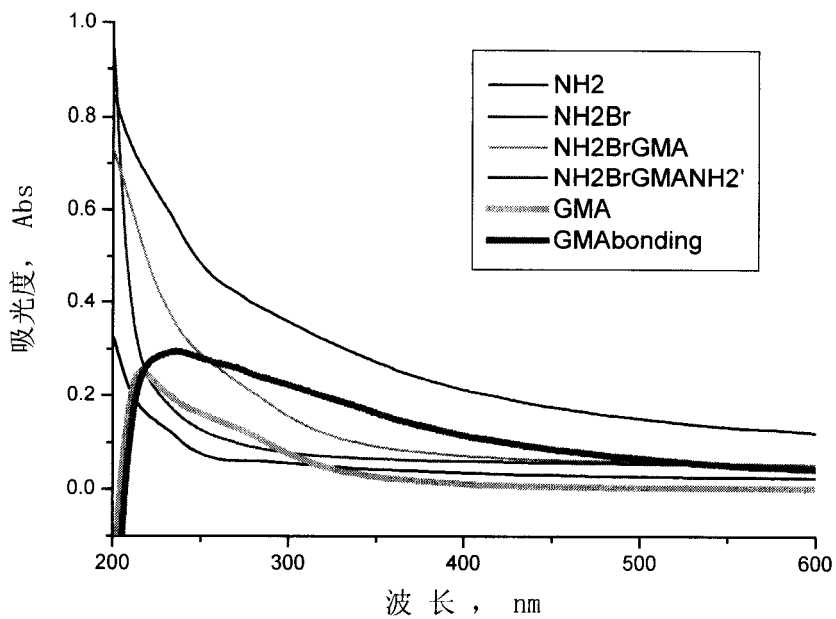


图 1

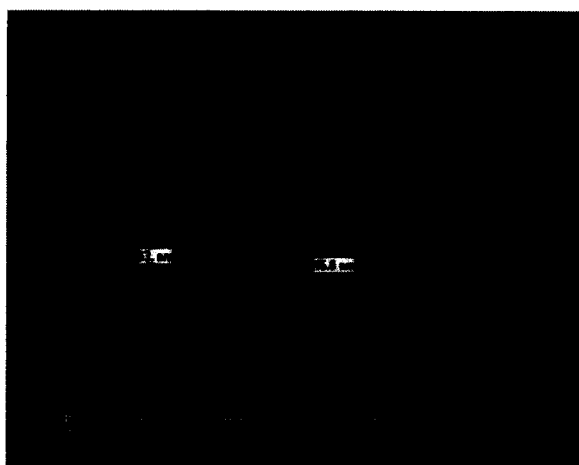


图 2

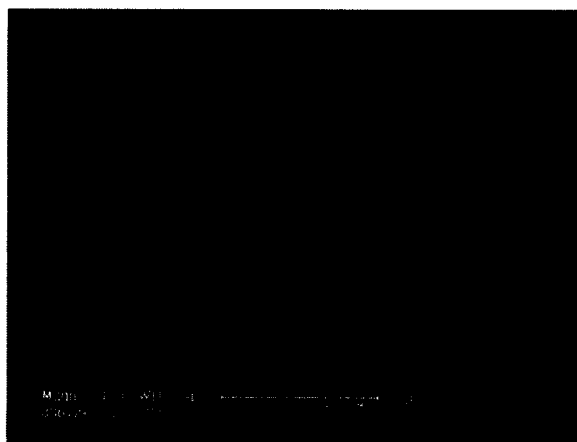


图 3