

明胶用于制作保真沟形微光学元件 的酶蚀显影技术*

唐继跃 徐平** 郭履容** 陈波** 蔡铁权

(浙江师范大学信息光学研究所 金华 321004 ** 四川大学信息光学研究所 成都 610064)

提要 在分析未硬化重铬酸盐明胶水洗显影工艺沟形保真能力差的原因的基础上,提出了用预硬化明胶来制作高保真沟形微光学元件的酶蚀显影技术。并实验验证了这种技术的可行性。初步结果令人满意。

关键词 微光学,连续沟形,线性动态范围,酶

1 引言

信息时代对器件微型化、轻量化和集成化的迫切需要,大大地推动了微光学这一新兴学科的发展。作为时代的产物,微光学元件的制作也就成了当前研究的一个热门。由于连续沟形微光学元件具有适用频带宽,没有量化噪声等优点而越来越受研究人员的重视。高质量的连续沟形微光学元件的制作需要有高的沟形保真技术。这包括二个要素:一是能产生连续曝光量分布的曝光系统;二是具有线性动态范围大的记录技术(包括记录介质及配套的显影工艺)。目前,已有的技术主要是采用激光直写系统或电子束曝光系统,而记录介质往往采用光致抗蚀剂^[1,2]。因此存在着所需设备极为昂贵,所用材料线性动态范围小等问题。本文的研究工作是针对记录技术而展开的。我们首先对传统的未硬化 DCG 水洗显影技术的沟形保真能力进行分析,然后在此基础上提出用预硬化 DCG 作为记录介质,蛋白酶作为显影剂的新技术。并用实验验证该技术用于制作连续沟形微光学元件的可行性。

2 方法和原理

明胶是一种古老的光学记录材料。早在一百年前,就已经在印刷业中采用仅含重铬酸盐的明胶(未硬化 DCG)作为记录材料,用水洗显影工艺来制作浮雕像^[3]。但是把这种技术用来记录浮雕微光学元件时,就发现了许多问题。Meyerhofer 等人^[4]曾对此作过较为细致的实验考察,其结果表明,用正弦光场曝光后所获得的光栅沟形与矩形相近,因此用这种技术所制得的光栅沟形形变很大。我们认为,沟形矩形化趋势是由这种工艺本身的显影机理所决定的。根据文献[5]可以知道,DCG 胶层是由明胶分子三维网络构成的,六价铬离子就包含在这些网络的

* 国家自然科学基金和浙江省教委科研基金资助项目。

一个个网眼之中。对于未硬化明胶来说,这种网络结构由明胶分子多肽链上的亚胺基(>NH)与羰基(>C=O)之间的氢键来维系。在水洗过程中,由于水分子的强极性和形成氢键的能力,使得水的氢原子可以取代 >NH 基成为氢键的供体,而水的氧原子可以取代 >C=O 基的氢(参见图1)^[6]。因此水可以破坏未硬化DCG网络的“环节”,使未硬化DCG中脆弱的网络结构解体,从而引起明胶的流动,甚至溶解。曝光可以使网眼中的六价铬 Cr^{6+} 变为三价 Cr^{3+} ,同时 Cr^{3+} 可以与多肽链主链上的亚胺基和羰基形成配位键。因此,曝光可以在未硬化明胶原有的由氢键维持的网络之外,再建立起一个由配位键来维持的更为牢固的三维网络结构。应该注意的是,只有在曝光量足够大(称为阈值曝光量)的地方,才有可能获得形成网络结构所需要的配位键数,该处的明胶才不会被水溶解。由此可以预料,未硬化DCG被水溶去的速度关于曝光量的函数曲线应该是一条以阈值曝光量为转折点的准开关函数曲线,它的线性动态范围极小。正是未硬化DCG水显工艺的这种开关响应造成了浮雕像的沟形矩形化趋势——大于阈值曝光量的区域被水溶去的速度很小,而小于该值的区域的速度则很大。因此,要想把明胶用于制作大动态范围的连续浮雕微光学元件,就必须寻找新的显影工艺。

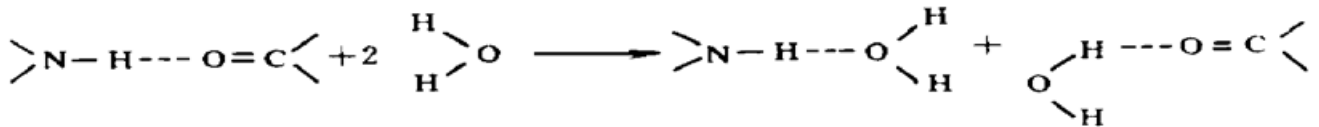


图1 水破坏明胶分子间氢键的示意图

Fig. 1 Destruction of the hydrogen bonds between gelatin molecules by water

基于明胶是一种天然蛋白质的考虑,我们在这里提出用预硬化DCG(含有硬化剂的重铬酸盐明胶)作为记录材料,蛋白酶作为显影剂的记录技术。在这种技术中,一方面由于记录材料是预硬化明胶,胶层在感光前就已经有牢固的三维网络结构,因此在显影过程中,即使是曝光量为零的地方也不会被水溶解,而且其三维网状结构不易产生横向形变;另一方面,蛋白酶处理可以通过催化反应来使明胶分子的某些肽链水解。由于一定的蛋白酶使蛋白质水解的部位具有一定的空间构像选择性,明胶分子链中只有那些原子排列方式适于与酶构成“酶-底物”的位点才可能发生水解^[7],而曝光会使明胶分子链上各原子的排列方式经受不同程度的构造,其结果就会使明胶分子中原来适于与蛋白酶结合的位点变得不适宜,这样曝光量大处的明胶就将比曝光量小处的明胶有更大的抗水解能力,因此酶处理方法可以显现明胶浮雕像。考虑到预硬化DCG的酶蚀显影技术是先在牢固的预硬化明胶三维网络上迭加上与曝光量分布对应的交联度分布,然后再用酶蚀的方法来切断明胶分子中的一些肽链,使部分明胶从胶层网络上脱落(或称为被蚀去),而且在一定的显影时间内,被蚀去的明胶量应与被交联的肽链数量成反相关系。因此有理由认为这种技术将会有较大的线性动态范围,可以用于制作深浮雕、高保真沟形的微光学元件。

3 实验

3.1 预硬化DCG胶板的准备

实验中所用的预硬化DCG胶板是这样来准备的,2 g明胶加入100 ml的去离子水中并逐

渐升温到 45℃, 等它完全溶解后再加入 0.04 g 的铬矾, 采用重力沉积的方法涂布成膜。等膜干后, 再放入 70℃ 的烘箱中烘 2 h, 这样就制成了厚度为 5 μm 的备用明胶板。使用前把明胶板放入 5% 的重铬酸铵水溶液中敏化 5 min(20℃), 敏化后的板在暗室中放置 24 h, 就可获得一块对蓝绿光光敏的预硬化重铬酸盐明胶板。其预硬化来源有二: 硬化剂铬矾引起的硬化和重铬酸铵暗反应引入的硬化。它们将与表 1 中的后硬化一起构成胶板的背景硬度。

表 1 后处理工艺

Table 1 Post-procedure

Steps	Conditions	Time
(1) Post-harden (soak in F-5 fixer)	20℃	5 min
(2) Wash in water	20℃	3 min
(3) Enzyme treating with 601 U/mg activity	pH= 7, C = 0.2%, T = 25℃	10 min
(4) Wash in flowing water	20℃	1 min
(5) Dehydrate in isopropanol	20℃	3 min
(6) Dry in oven	90℃	2 h

3.2 酶蚀显影工艺

实验中采用表 1 所示的酶蚀处理工艺来显影。这一工艺只是我们根据初步的试验所获得的, 因此其中参数并不一定是最佳的。

3.3 实验和结果

为了说明本文所提出的记录技术能够用于连续沟形微光学元件制作的可行性, 我们进行了如下两个实验。

3.3.1 制作闪耀光栅(锯齿波光栅)

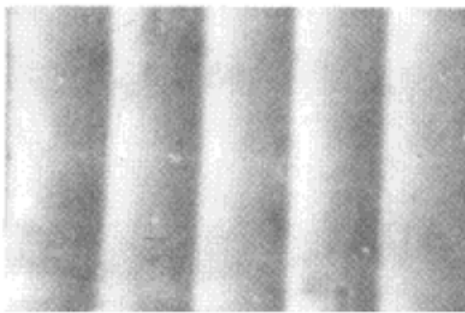


图 2 母板的灰度分布情况

Fig. 2 Photograph of the continuous-tone master

实验中采用母版拷贝的方法来在 DCG 版上获得呈连续分布的曝光量记录。我们曾在文献[8, 9]中, 用自制的平动物面曝光系统制作了具有锯齿波分布的连续灰度光栅。实验中我们把它作为母版光栅, 其灰度情况如图 2 所示, 实际透过率分布如图 3 所示, 周期为 33 μm。由于自制的平动物面曝光系统的制作精度不够高, 本应陡峭的壁被平滑化, 因而锯齿波直边有一过渡区 *ab*, 它约占整个周期的 10%。拷贝采用图 4 所示的曝光系统, 其中光源采用汞灯所发出的部分相干光, 汞灯功率为 50 W, 曝光距离为 40 cm, 光源与拷贝夹具之间用透镜进行准直和滤波。拷贝夹具采用真

空吸附, 并在母板与 DCG 板之间注入折射率匹配液。曝光后的板用表 1 所示的工艺进行显影。用干涉显微镜和轮廓仪(美国 Tencor 公司生产的 Alpha-Step 500 型 Surface-Profilier) 来观察所获得光栅的沟形, 其结果分别示于图 5 和图 6 之中。由轮廓仪可以读出光栅的周期为 33 μm, 过渡区为 6.7 μm, 浮雕深度为 0.96 μm。比较图 3 和图 6 可见, 尽管直边过渡区由原来的 10% 扩大为 20%, 但是其斜边却保持很好的直线线形, 因此可以认为酶蚀显影技术具有较大的线性动态范围。实验中过渡区的扩大的原因多方面, 主要原因可能是拷贝时的光扩散和后处理过程中的化学扩散。

由公式^[10]

$$d/\Lambda = \text{tg}\phi = m\lambda/(n - 1)\Lambda$$

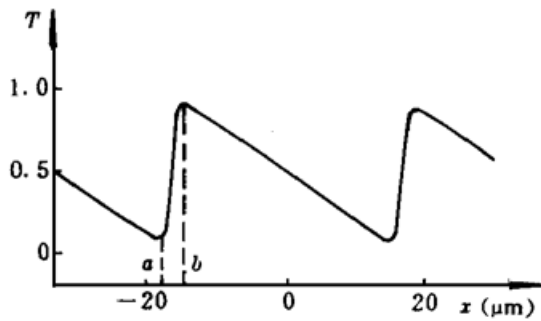


图 3 母板的透过率分布情况

Fig. 3 Transparency distribution of the master

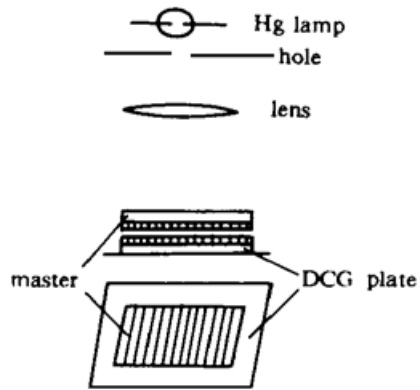


图 4 拷贝的曝光系统

Fig. 4 Copying system

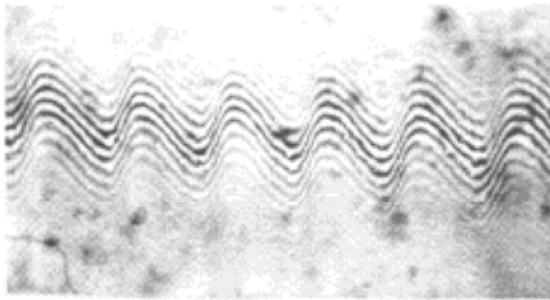


图 5 锯齿光栅沟形的干涉显微镜观察结果

Fig. 5 Photograph of groove profile of the sawtooth grating taken with an interferometric microscope

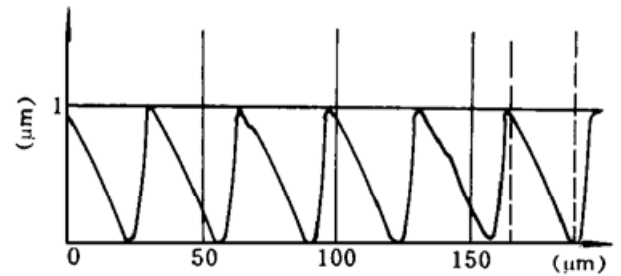


图 6 锯齿光栅沟形的轮廓仪输出结果

Fig. 6 Results of the groove profile of the sawtooth grating recorded with a surface profiler

可以推算出, 深度 (d) 为 $0.96 \mu\text{m}$, 周期 (Λ) 为 $33 \mu\text{m}$ 的理想闪耀光栅的一级闪耀波长 (λ) 为 480 nm 。我们用波长为 488 nm 的激光束测量了与图 6 对应光栅的一级衍射效率, 结果为 62% , 衍射效率未达到 100% 的原因主要有二: 一是使用波长与闪耀波长有偏离, 因而其它级衍射能量不能被完全抑制; 二是实际沟形有过渡区存在, 它把光能衍射到其它方向。

3.3.2 正弦沟形光栅的制作

实验中用氩离子激光器的双平行光激光束 (488 nm) 来产生正弦分布的光场, 参物夹角约为 9° , 参物比为 1.15 。曝光后的 DCG 板仍用表 1 所示的工艺进行显影。最后将所制得的光栅用轮廓仪来测量其面形, 结果如图 7 所示, 从轮廓仪上可以读出光栅周期为 $7.26 \mu\text{m}$, 浮雕深度为 $0.68 \mu\text{m}$, 面形的保真度良好。

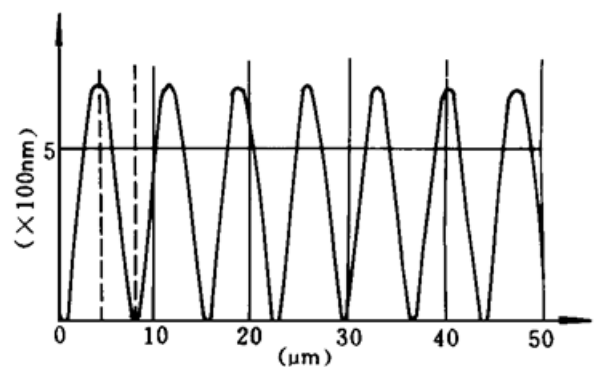


图 7 正弦光栅沟形的轮廓仪输出结果

Fig. 7 Results of the groove profile of the sine-shaped grating recorded with the surface profiler

4 结束语

好的记录技术(包括记录介质和配套的显影工艺)是制作高保真深浮雕微光学元件的前提。从本文的原理分析和实验结果可以看到,配以酶蚀显影工艺的预硬化 DCG 记录技术具有良好的线性动态范围和沟形保真能力。因此它很有希望成为一种理想的线性记录技术,可用于多种微浮雕器件及微光学元件的制作,具有广阔的应用前景。我们相信,经过更细致更全面的研究后,这一技术将进一步优化和完善。它将对微加工技术的发展起到良好的推动作用。

致谢 四川大学生物系郑常文教授曾对本文的实验提出有益的建议,中国科学院成都光电所微细加工国家重点实验室的周明宝博士为光栅沟形的测量提供了帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 W. Goltsos, M. Holz. Agile beam steering using binary optics microlens arrays. *Opt. Eng.*, 1990, **29** (11): 1392
- 2 G. Jin. High efficiency multiple-phase-level lenslet array. *Proc. SPIE*, 1992, **1751**: 165
- 3 H. M. Smith 编, 马春荣等译. 全息记录材料. 北京: 科学出版社, 1984, 97
- 4 Meyerhofer. Spatial resolution of holograms in dichromated gelatin. *Appl. Opt.*, 1971, **10**(2): 416
- 5 A. G. Ward 编, 李文渊等译. 明胶的科学工艺学. 北京: 轻工业出版社, 1982, 194
- 6 [美]L. Stryer 著, 唐有祺译. 生物化学. 北京: 北京大学出版社, 1990, 98
- 7 [美]L. Stryer 著, 唐有祺译. 生物化学. 北京: 北京大学出版社, 1990, 78
- 8 陈 波, 郭履容, 唐继跃. 一种产生连续光强分布的曝光系统. *光电工程*, 1995, **22**(专辑): 79
- 9 Chen Bo, Guo Lurong, Tang Jiyue. Novel method for making microoptics elements with continuous relief. *Chinese Journal Laser*, 1997, **B6**(1): 57~ 63
- 10 Y. Baiying. Applied physics optics, Engineering industry Press, 1990, 266

Enzyme-etching-developing Technique for Fabricating Continuous Relief Microoptics Elements

Tang Jiyue Xu Ping^{**} Guo Lurong^{**} Chen Bo^{**} Cai Tiequan

(*Information Optics Inst., Zhejiang Normal Univ., Jinhua 321004;*

*** Information Optics Inst., Sichu Univ., Chengdu 610064)*

Abstract A new technique for fabricating continuous-relief microoptics elements is presented, in which the prehardened dichromate gelatin (DCG) is used as the recording medium and the protein-digesting enzyme as developer. The experimental demonstration for this method is given as well in this paper.

Key words microoptics, continuous-relief, enzyme, dynamic range