

文章编号: 0258-7025(2001)02-0146-05

制作重铬酸盐明胶微光学元件的 化学裂解刻蚀方法*

庞霖 严瑛白 金国藩 郭敏贤

(清华大学精密测试技术与仪器国家重点实验室 北京 100084)

郭履容 陈波

(四川大学物理系信息光学研究中心 成都 610064)

提要 从生物化学和蛋白质的裂解机制出发,提出一种新的重铬酸盐明胶(DCG)浮雕形成方法——化学裂解刻蚀法。由于化学裂解试剂较胰蛋白酶具有少得多的作用位点,化学裂解方法比明胶酶蚀方法具有更高的刻蚀分辨率。实验考察表明,化学裂解方法可以获得 500 lines/mm 的刻蚀分辨率。应用化学裂解方法,利用投影曝光系统和灰度掩模,制作了单元线宽为 30 μm 、深度为 0.8 μm 的连续浮雕明胶微棱镜阵列。

关键词 化学裂解,微光学元件,连续浮雕,重铬酸盐明胶

中图分类号:O 648.12+4 文献标识码:A

Chemically Cleaving-etch Method for Fabricating Microoptical Elements in Dichromated Gelatin

PANG Lin YAN Ying-bai JIN Guo-fan WU Min-xian

(State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments,
Tsinghua University, Beijing 100084)

GUO Lirong CHEN Bo

(Information Optics Institute, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract Chemically cleaving-etch method was presented to form relief modulation in gelatin based on the analysis on the cleavage of protein. Thank to the much fewer number of cleavage site for chemical cleavage than that for enzyme, chemical cleavage method was of higher etching resolution and better profile fidelity. The predication was proved to be right and experiments showed that relief modulation resolution was got to 500 lines/mm spatial frequency, which was much higher than enzyme method. With the projection exposure system, a micro-prism array with 30 μm wide and 0.8 μm high cell dimension was fabricated using the chemically cleaving-etch method.

Key words chemical cleavage, microoptical elements, continuous relief, dichromated gelatin

1 引言

微光学(Microoptics 或 MO)是 90 年代兴起的光学新领域,由于其对光学元件与系统的微型化、轻量化和集成化,能够实现传统光学元件难以实现的多

种功能,因此已在航空航天、光纤通讯、光互连及高功率激光等方面展现出广阔的应用前景^[1]。目前制作微光学元件(Microoptical element 或 MOE)的方法一般采用光刻胶作为牺牲层,通过反应离子刻蚀等技术将浮雕图形传递到光学材料(石英等)上^[2]。其制作过程较为复杂,步骤繁多,所使用仪器设备昂贵,致使成本极高,而且由于设备条件限制,不易制作大面积元件。

由于明胶材料在可见光范围内的光学吸收很低,而且光谱响应非常平坦,可以直接用于 MOE 制

* 中国博士后科学基金和清华大学机械学院基础基金资助课题。

作,无需进行向基底的图形传递,这不仅能够极大地简化 MOE 的制作过程,也可很大程度地降低制作成本。正因为如此,重铬酸盐明胶(DCG)直接制作 MOE 引起人们极大的兴趣,并在光学系统中得到应用^[3]。Meyerhofer^[4]曾对未硬化 DCG 水洗显影工艺作过较为细致的实验考察,结果表明,所制得的光栅沟形形变很大(用正弦光场曝光后所获得的光栅沟形趋向于矩形化)。正是利用明胶水显的二值化特性,庄思聪等通过熔融法制作了大孔径的微透镜阵列^[5]。将水显用于制作连续浮雕微光学元件,即使元件口径非常大(接近毫米量级),面形保真情况也不尽如人意^[6]。因此,只有彻底改变水显工艺,才能将明胶真正用于连续浮雕微光学元件的制作。

唐继跃等^[7]将酶处理方法应用于预硬化明胶材料上,在明胶上制成连续浮雕微光学元件。然而明胶酶蚀技术的浮雕调制能力有限,对于大于 200 lines/mm 的空间频率,得不到面形良好的浮雕结构。同时蛋白酶(胰蛋白酶)特殊的化学活性,使得酶蚀工艺重复性较差,而且酶显影液的使用寿命也很短(易发生霉变)此外,明胶浮雕形成机制的研究也严重滞后。因此,对明胶浮雕调制机理的深入认识及其分辨率的进一步提高成为 DCG 研究的重要课题。

以提高明胶浮雕调制分辨率为出发点,基于明胶是一种蛋白质的考虑,从蛋白质裂解的角度出发,

提出一种新的 DCG 刻蚀方法——化学裂解法^[8]。本文将给出此方法的理论分析及进一步的实验结果,实验考察证明,化学裂解方法可以获得 500 lines/mm 的刻蚀分辨率。作为这一方法的应用,我们利用灰度掩模制作了连续浮雕微棱镜列阵。

2 DCG 裂解刻蚀机理

明胶是一种从动物的结缔组织中的胶原部分水解而来的蛋白质,作为蛋白质,明胶具有一般蛋白质的共性结构,对一般蛋白质的任何分析和操作都适合于明胶。既然明胶是一种蛋白质,明胶酶蚀就是酶处理液对蛋白质的作用,因此,提高明胶刻蚀分辨率,应该从酶对蛋白质的作用机理入手。

根据生物化学原理^[9],酶对蛋白质的作用是使蛋白质肽链发生裂解。蛋白质肽链的裂解是测定氨基酸顺序的基本方法。所谓裂解就是应用某种试剂或某种方法使蛋白质分子肽链在某处断裂,成为若干段较小的肽,而后者可以很顺利地用 Edman 方法确定其顺序。

现将生物化学中常用的裂解试剂及相应的裂解部位列于表 1;同时,我们对鼠皮胶原的氨基酸序列^[10]进行统计,将每 1000 个氨基酸残基中相应裂解部位的数量也列于第三列中。

表 1 蛋白质的专一性裂解

Table 1 Specific cleavage of polypeptides

Cleavage reagent	Cleavage site	Number of the cleavage sites per 1000 amino acid residues	
		Lys	Arg
Trypsin	Carboxyl side of lysine (Lys) and arginine (Arg) residues	27	47
Hydroxylamine	Asparagine-glycine (Asn-Gly) bonds	9	
Cyanogen bromide	Carboxyl side of methionine (Met) residues	6	

由表 1 可见,明胶酶蚀显影技术就是明胶蛋白质的酶裂解技术,而胰蛋白酶只在赖氨酸或精氨酸残基的羧基端断裂肽键。因此酶裂解技术形成明胶浮雕图形的原理为:

DCG 曝光所生成的三价铬离子 Cr^{3+} 与明胶分子配位交联,此种反映光调制的交联叠加在明胶原有网络(氢键及硬化交联)之上,造成不同曝光量区域明胶分子交联程度的差异,导致其分子量的差异。而不同分子量的明胶分子在水中的溶解度是不同的,小分子量明胶比大分子量明胶具有更大的溶解度。因此,降低未曝光区明胶分子量,便是显影浮雕

像的关键。通过酶对明胶蛋白质的裂解,曝光、未曝光区域明胶肽键中相应键产生断裂,其分子量急剧变小。由于曝光区比未曝光区多一层光致交联,在同样的裂解程度下,未曝光区明胶分子量远远小于曝光区,因此,未曝光区明胶的溶解度远远高于曝光区,造成未曝光区明胶不断溶解进入溶液,浮雕像便显现出来。

既然明胶酶裂解可以用来显影明胶浮雕结构,那么其他试剂也应该可以用来形成明胶浮雕调制。由表 1,有些化学试剂同样可以专一裂解蛋白质肽键,如溴化氰、羟胺等。

另外,从酶裂解部位(刻蚀位点)的数目可见,胰蛋白酶为羟胺的 8 倍,因此,前者的刻蚀速率远大于后者,酶是一种强刻蚀剂。在较高空间频率刻蚀时,由于其强烈的刻蚀特性,极易将 DCG 曝光较少的轻微交联区域连同未曝光区同时刻蚀掉,导致面形保真度下降。而在低空间频率下,这种横向钻蚀同浮雕周期相比很小,不足以引起整个图形的失真。这就是酶蚀显影技术分辨率不能进一步提高的原因。酶蚀工艺中所用酶液浓度极低(1‰),其原因也在于此。

若用羟胺溶液进行明胶刻蚀,它具有同酶蚀同样的裂解明胶蛋白质的能力,而且其作用位点(裂解部位)相对较少,是一种柔性刻蚀剂。因此,有理由相信,羟胺溶液比酶蚀方法具有更高的刻蚀分辨率。而且,羟胺作为化学试剂,同具有生物活性的酶相比,具有更高的工艺稳定性。应当注意的是,柔性刻蚀并不简单等同于强刻蚀剂的稀释。以胰蛋白酶为例,稀释以后,单位体积溶液中酶分子数减少,虽然刻蚀速率下降了,但其对明胶的作用位点并没有减少。对于一个酶分子,仍然有 74 个明胶作用位点,横向钻蚀几率不变,因此分辨率提高是极为有限的。

3 DCG 化学裂解实验考察

首先用低频二元掩模(空间周期约为 $53 \mu\text{m}$)对明胶干版进行接近式曝光,以检验羟胺溶液的浮雕形成能力,结果如图 1、2 所示(图中黑点是由于显微镜镜头的霉点造成的)。由图可见,羟胺裂解可以用作形成明胶浮雕的显影手段,此即明胶化学裂解刻蚀方法。

其次,通过制作浮雕光栅,考察此方法的浮雕调制能力。采用 He-Cd(441.6 nm)激光光源,利用双光束干涉方法制作正弦光栅。实验中通过调节两光束夹角,以获得不同的空间调制频率。

实验中所用测试仪器为美国 Tencor 公司产

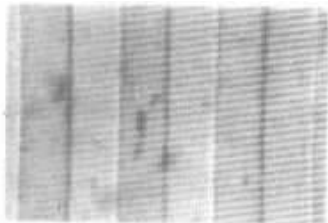


图 1 羟胺裂解法制作明胶二元低频光栅显微照片

Fig. 1 Microphotograph of binary gelatin grating with $53 \mu\text{m}$ spacing

Alpha-Step 500 台阶仪,上海光学仪器厂产 6JA 型干涉显微镜。用台阶仪对 200 lines/mm 明胶光栅进行测量,结果表明其面形保真效果良好,浮雕深度为 $0.4 \mu\text{m}$ 。图 3 为 200 lines/mm 光栅的干涉显微照片,它给出了光栅结构的整体形貌。图 4 为 500 lines/mm 明胶光栅实验结果,由图 4(b)的干涉条纹曲折量,浮雕深度估计约为 $0.3 \mu\text{m}$ (图中黑斑由显微镜镜头的霉点及明胶中的杂质造成)。由于视场所限,图 4(b)中左右两侧的条纹发生严重的变形。

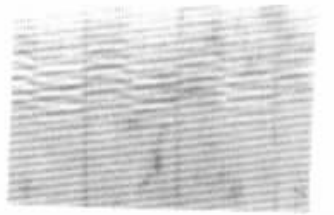


图 2 明胶二元低频光栅干涉显微照片

Fig. 2 Interferogram of the binary grating with $53 \mu\text{m}$ spacing

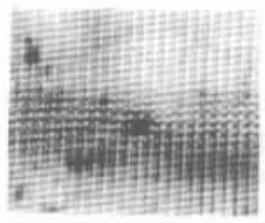


图 3 200 lines/mm 明胶光栅的干涉显微照片

Fig. 3 Interferogram of the 200 lines/mm grating showing the configuration

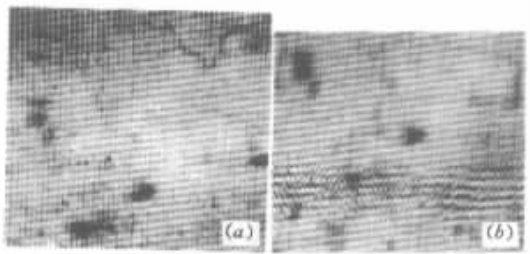


图 4 500 lines/mm 明胶光栅的显微照片(a)和干涉显微照片(b)

Fig. 4 Microscope photograph(a) and interferogram(b) of the 500 lines/mm gelatin grating

以上实验结果说明,化学裂解刻蚀方法的确具有比酶蚀方法高得多的刻蚀分辨率。对于更高的空间频率,由于明胶在水溶液中的易溶胀性,在浮雕较浅时,能够保证光栅沟形;浮雕较深时,沟形不容易保证。因此,浮雕调制分辨率的进一步提高,有待于今后深入研究。

4 DCG 化学裂解刻蚀法制作连续浮雕微棱镜列阵

在明胶上制作微光学元件,就是利用明胶良好的光学性质,同时,它也是制作微光学元件迅速、有效的一种途径。本节将应用化学裂解方法制作明胶微棱镜列阵。

4.1 DCG 干版的制作

DCG 的配制采用如下配方组成:明胶:5%,重铬酸铵:10%。其中各成分均以重量百分比配制,用去离子水作为溶剂。首先将明胶及重铬酸铵按上述比例配制成溶液,然后以一定的体积比在 40℃ 下混

合搅拌。整个感光胶的配制过程及随后的涂布过程可在红灯黄灯及强度较弱的白光下进行。

采用中国科学院微电子中心生产的 KW-4A 型台式匀胶机进行 DCG 干版的涂布。明胶涂层的均匀性依赖于匀胶速度、匀胶时间、明胶浓度及溶液温度。选择适当的参数,可以得到厚度适当,而且均匀性较好的明胶层。表 2 为旋转匀胶均匀性实验结果,其中测量时以过干版中心的一直线为基准线,中心为零点。

由表 2 可见,如此参数配置的胶层均匀性起伏仅在 0.020.05 μm 之间,说明旋转涂布 DCG 膜的均匀性良好。

表 2 旋转用胶法明胶膜厚均匀性(转速 450 r/min,胶浓度 5%,胶温 40℃)

Table 2 Uniformity of film thickness for spinning coating (450 r/min, concentration of 5%, temperature of 40℃)

Position/mm	0	4	8	12	16	20	24
Thickness/μm	0.76	0.76	0.76	0.78	0.78	0.76	0.73
Position/mm	0	-4	-8	-12	-16	-20	-24
Thickness/μm	0.76	0.76	0.76	0.81	0.76	0.76	0.78

4.2 制作连续浮雕明胶微棱镜列阵

实验中采用如图 5 所示的投影曝光系统进行曝光处理。汞灯置于椭球反射镜的焦点上,光经反射镜 1 后,经过均匀化系统均匀,再经过反射镜 2 和聚光镜,实现竖直方向的均匀照明。掩模面上的掩模被照明后,经投影系统以一定的缩小比例(约 5:1)成像在曝光台(像面)上的 DCG 干版上。实验所用灰度掩模为计算机产生并经缩放机缩小数十倍,最后在全息干版上记录所得。曝光前,应尽量保证干版面在投影系统的焦面(掩模的像面)上。曝光时间约为 20 s 左右。

曝光后的 DCG 干版按表 3 所示的步骤进行显影处理。

表 3 DCG 化学裂解显影工艺

Table 3 Processing schedule for chemically cleaving-etch method

- (1) Soak in fixer F-5 for 4 min.
 - (2) Develop in 10% NH₂OH water solution for 3 min.
 - (3) Wash in running water for 1.5 min.
 - (4) Rinse in deionized water for 1.5 min.
 - (5) Dehydrate in 50% isopropanol water solution for 2 min.
 - (6) Dry in oven at 80℃ for 1 hour.
- (All steps, except those noted, were at 20℃)

其中 F-5 定影液的作用是硬化 DCG 胶层,以形成明胶分子间氢键之外的网络交联,确保 DCG 胶层在 20℃ 水中整体不溶胀。硬化时间根据 DCG 放置时间适当调节,另外,烘干温度不宜过高,高温易造成明胶膜破裂。

用 6JA 型干涉显微镜观察所制作的明胶微棱镜列阵,如图 6 所示。

由图可见,微棱镜单元底边线度约为 30 μm 左右,深度(高度)约 0.8 μm,图形保真度还是令人满意的。其中,整体的非均匀性由掩模图形的灰度非均匀性所致,这些非均匀性包括棱镜单元之间间隔、单元顶部及不同单元大小等的灰度层次的不足。正是由于掩模制作中的上述不均匀性,导致棱镜单元之间的间隔扩大(实际制作单元线度低于设计要求)

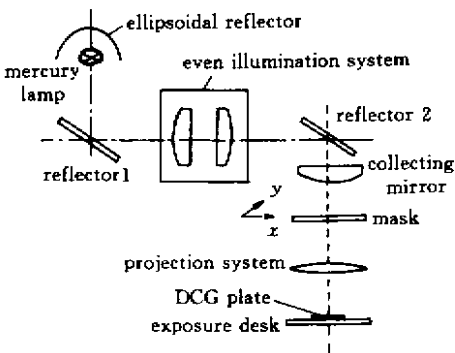


图 5 投影曝光系统示意图

Fig.5 Projection exposure system for fabricating MOE

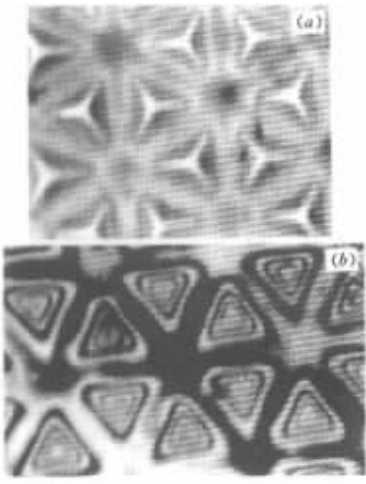


图 6 明胶微棱镜列阵显微照片 (a) 和干涉显微照片 (b)

Fig. 6 Microphotograph of the surfaces of the microprisms (a) and interferogram of the prisms, which gave information of height of the microprisms (b)

及顶部平顶化趋势。因此,高质量、高均匀性微棱镜列阵的制作,还有待于掩模制作技术的进一步完善,这一工作正在进行。

由于明胶是一种生物蛋白质,从应用角度而言,明胶微光学元件对环境有一定的要求。长期在高湿度下曝露容易生酶;尽量室温使用,长时间的过高温易使明胶老化。

5 结束语

基于蛋白质化学裂解的考虑,提出了 DCG 化学裂解显影技术,这一显影技术由于较酶蚀工艺有更少的作用位点,而形成一种缓冲效果,因而较酶蚀工艺有更高的显影分辨率,从不足 200 lines/mm 提高到至少 500 lines/mm。作为化学裂解的一种应用,利用灰度掩模、投影曝光,制作了单元线宽 $30\ \mu\text{m}$ 、高度 $0.8\ \mu\text{m}$ 的连续浮雕明胶微棱镜列阵。DCG 微光学元件的真正广泛应用仍有一些问题需要解决。

首先是克服明胶材料的吸水溶胀性,力争 DCG 浮雕分辨率的进一步提高;其次,在掩模制作、曝光图形的形成等过程中,控制精度还有待提高。另外,显影过程的优化、溶液的纯化及明胶中杂质的剔除,都是需要注意的问题,因为它们直接影响 DCG 元件的质量。尽管如此,化学裂解方法用于明胶微光学元件的制作,已经展现了令人鼓舞的应用前景。

致谢 作者感谢中国科学院微细加工国家重点实验室杜春雷研究员和曾红军博士的有益讨论及在测试方面提供的便利。

参 考 文 献

- 1 W. B. Veldkamp. Overview of microoptics: past, present, and future. *SPIE*, 1991, **1544**: 287298
- 2 Z. D. Propovic, R. A. Sprague, G. A. Neville Connell. Technique for monolithic fabrication of microlens arrays. *Appl. Opt.*, 1988, **27**: 12811284
- 3 Tian Weijian, Ding Zhuhua, Guo Lirong *et al.*. A confocal method for measuring whole-field three-dimensional surface topography. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1998, **18**(6): 757761 (in Chinese)
- 4 D. Meyerhofer. Spatial resolution of relief holograms in dichromated gelatin. *Appl. Opt.*, 1971, **10**(2): 416421
- 5 Zhuang Sicong, Zhu Ruixing. A novel microlens array made of ammonium dichromate gelatin. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1997, **17**(11): 15761580 (in Chinese)
- 6 Sergio Calixto, Marija S. Scholl. Relief optical microelements fabricated with dichromated gelatin. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(10): 21012106
- 7 Tang Jiyue, Xu Ping, Guo Lurong *et al.*. Enzyme-etching-developing technique for fabricating continuous relief microoptics elements. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1997, **24**(4): 302306 (in Chinese)
- 8 Lin Pang, Jianhua Zhu, Bo Chen *et al.*. Improvement on spatial resolution of relief holograms in dichromated gelatin. *SPIE*, 1998, **3559**: 6064
- 9 Lubert Stryer, *Biochemistry*, Third Edition. New York: Freeman, 1988. 56
- 10 A. G. Ward, A. Courts. *The Science and Technology of Gelatin*. London: Academic Press, 1977. VIII, 73100