

文章编号: 0258-7025(2003)11-1027-04

酶蚀卤化银明胶制作连续微结构

彭钦军, 郭永康, 刘世杰, 朱建华, 曾阳素, 陈 波

(四川大学物理系信息光学研究中心, 四川 成都 610064)

摘要 提出酶蚀卤化银明胶制作连续深浮雕微结构的新方法。给出了卤化银明胶酶蚀成像原理和深刻蚀过程机理的理论分析。求得存在吸收时,刻蚀深度与曝光量关系的解析式。表明胶膜对光的吸收是造成其非线性关系的主要原因,并提出了解决方案和优化工艺参数,通过实验得到在刻蚀深度为 $4\ \mu\text{m}$ 范围内有良好的线性关系,最后成功制作了良好面形的微柱透镜阵列。

关键词 光化学;卤化银明胶;蛋白酶刻蚀;连续微结构;实时掩模

中图分类号 TQ 59 **文献标识码** A

Fabrication of Continuous Microstructure with Enzyme-etching Silver Halide Gelatin

PENG Qin-jun, GUO Yong-kang, LIU Shi-jie,

ZHU Jian-hua, ZENG Yang-su, CHEN Bo

(*Institute of Information Optics, Department of Physics, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610064, China*)

Abstract A new method to fabricate continuous deep relief microstructure with enzyme-etching silver halide gelatin is proposed. Imaging principle of silver halide gelatin with enzyme etching and theoretical analysis of deep etching process are given, and the relationship between etching depth and exposure with absorption is solved. It shows that the nonlinearity of etching process is caused mainly by absorption of emulsion to light. The solving scheme to the nonlinearity and the optimum technique parameters of this process are presented to achieve the good linear relationship in relief depth of $4\ \mu\text{m}$ by experiment. At last, the fabrication of micro cylindrical lens array with good profile has been achieved.

Key words optics chemistry; silver halide gelatin; enzyme etching; continuous microstructure; real time mask

1 引 言

由于微光学^[1]、微电子、微机械的结合,使得微型化和集成化已成为现代科技发展的主要特征之一。作为微光机电系统(MOMES)的重要组成部分的微光学元件通常都要求具有连续的面形结构,因此制作微光学元件需要连续相位感光记录材料。目前,最常使用的有三种感光记录材料:卤化银明胶、光致抗蚀剂和重铬酸盐明胶。光致抗蚀剂的光学性能较差,一般为棕色,透明度不好,曝光的线性动态范围小,且膜面柔软容易被划伤,因此在制作微光学

元件时一般作为牺牲层来使用,即产生浮雕后须向其他材料转移。重铬酸盐明胶对光吸收和散射都很小,透射率很高,但它的感光灵敏度不高,且环境稳定性差。卤化银明胶的感光灵敏度高,是目前使用最广泛的一种材料,但通常它都是产生折射率调制,经特殊处理后可以在其表面产生很浅的浮雕调制。

1993年SUR/FIN'93国际会议上,Ahlhorn等^[2]提出用酶处理来加深卤化银明胶全息图浮雕深度。尽管他们处理后获得的浮雕很浅,深度仅为 $0.02\sim 0.04\ \mu\text{m}$,但是这种用生物化学酶来处理光

收稿日期:2002-06-17;收到修改稿日期:2002-08-10

基金项目:国家自然科学基金(No. 69978014)资助项目。

作者简介:彭钦军(1976—),男,四川南充人,四川大学硕士研究生,主要从事光电信号处理和微光学的研究工作。E-mail: pengqinjun@263.net

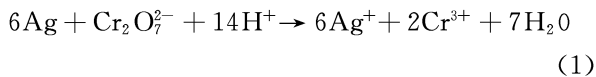
学材料制作浮雕调制图像的新方法,开创了卤化银明胶刻蚀工艺的新方向。

本文提出利用卤化银明胶作为记录材料,采用已报道的实时掩膜曝光技术^[3],通过生化酶刻蚀,获得深浮雕结构的微光学元件的新方法。文中给出了卤化银明胶酶蚀成像基本原理及其深刻蚀过程的理论分析,并通过优化工艺参数最后制作成功了半径为 46.26 μm ,深为 2.868 μm 的微柱透镜列阵。由于卤化银明胶具有性能稳定、感光灵敏度高、透明度较好、且商用卤化银明胶干板易于购买等优点,因此采用这种技术的工艺步骤相对简单、成本低、周期短,是制作良好面型微柱透镜列阵的一种实用方法。

2 卤化银明胶酶蚀成像原理

用卤化银明胶制作相位器件,通常有两种机制:

1) 利用明胶与银化合物的折射率不同;2) 利用明胶本身硬度差别造成的折射率不同。基于第一种机制制作的器件透明度较低、噪声大、存储过程有黑化现象,基于第二种机制制作的器件具有良好的光学性能、透明度好、噪声小。因此,我们采用了基于第二种机制并将其与酶蚀技术相结合的方法来制作连续浮雕微光学元件,其典型的制作步骤包括曝光、显影、漂白、定影、酶蚀等^[4]。在曝光过程中卤化银明胶受到光照后产生光化学反应形成银的潜像。然后在高反差、不含鞣化剂的显影液中显影,形成与曝光量分布相同的灰度银像,再经漂白处理,胶层中的银将发生氧化还原反应^[5]



在这一过程中金属银被氧化为卤化银,六价铬离子 Cr^{6+} 被还原成三价铬离子 Cr^{3+} 。同时卤化银附近的明胶分子发生交联,在明胶中产生了与原来银像对应的硬度潜像,再经过定影处理,去除卤化银后,就可以获得含有硬度潜像的纯明胶板。

纯明胶具有与其他蛋白质一样的分子结构,如图 1 所示,其中氨基酸残基的单元用点划线分开,“—”表示肽键,取代基 R 对每个氨基酸残基可以是不同的,它们是明胶主链上的侧链。根据明胶分子的蛋白多肽链结构中的取代基 R〔官能团〕不同,酶作用于明胶可使其蛋白质大分子链在某处的肽链发生断裂,成为若干段分子量较小的易溶于酶液的肽。在酶液中明胶分子不断裂解剥落,利用不同硬度明胶对蛋白酶具有不同抗水解能力这一特性,就形成

了由曝光量调制的深浮雕图形。因此在这种技术中,被记录的信息的最终载体既不是银也不是卤化银,而是明胶,胶层中的卤化银只是作为明胶的敏化剂来使用,在后处理过程中它将从明胶中被去除。

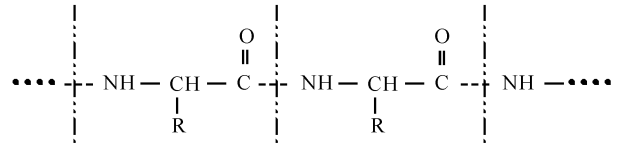


图 1 明胶分子的蛋白多肽链结构

Fig. 1 Multi-peptide chain of gelatin molecule

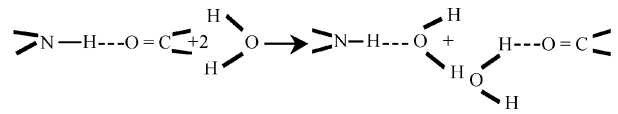


图 2 水分子破坏明胶分子间氢键的示意图

Fig. 2 Illustration of water molecules damaging the hydrogen bonds

明胶在酶蚀液中要发生溶胀效应^[6],原因是酶蚀过程中明胶分子吸收了水。明胶分子中能吸水的基团主要是多肽链主链上的亚胺基和羰基,但它们在主链上形成氢键后已经饱和。在明胶结构中,氨基酸的一些极性侧基,如赖氨酸、精氨酸侧链中的羟基—OH 或胺基— NH_2 ,对水分子有较强的吸引力,因此,明胶对水分子的吸附能力主要取决于明胶中极性基团的数目。但是当明胶浸泡在水中时,水分子将破坏明胶分子主链上由亚胺基和羰基形成的氢键,如图 2 所示,水的氢原子取代亚胺基成为氢键供体,水的氧原子则取代羰基的氧成为氢键受体,同时水分子就被保持在明胶分子主链上。在一定温度的蛋白酶溶液中刻蚀时,明胶分子主链上的氢键受水攻击而瓦解,所有的极性基团都会产生全面的水凝结而导致明胶体积的全面膨胀。在其后的坚膜阶段,烘烤只是使明胶吸收的水分子逸出,并不会改变已形成的浮雕轮廓。

3 深刻蚀过程理论分析

为了获得良好面型深浮雕结构的微光学元件,需要研究刻蚀深度与曝光量和刻蚀时间的关系。假设 $N_1(E)$ 和 $N_2(E)$ 分别表示在线性显影过程中曝光量为 E 处 Ag^+ 和金属 Ag 的数密度函数,则根据化学动力学中的质量作用定理可知,在曝光不过量条件下显影时, Ag^+ 减少率应与本身的数密度成正

比

$$-dN_1(E)/dt = (I/h\nu)\sigma\eta_q N_1(E) \quad (2)$$

式中 I 为光强分布, $I/h\nu$ 为单位时间内入射的光子数, σ 为 Ag^+ 的吸收截面, η_q 为量子效率。设 N_0 为参与反应的银离子总数, 解(1) 式得

$$N_1(E) = N_0 \exp[-(\eta_q\sigma/h\nu)It] \quad (3)$$

用关系式

$$E = It \quad (4)$$

则可得

$$N_1(E) = N_0 \exp[-(\eta_q\sigma/h\nu)E] \quad (5)$$

由于显影中银离子的减少率等于金属银的增加率, 则有 $N_1(E) = N_2(E)$ 。在漂白过程中, 金属银又将转化为卤化银, 同时六价铬离子 Cr^{6+} 被还原成三价铬离子 Cr^{3+} 。设 Cr^{6+} 在曝光量为 E 处的数密度函数为 $N_1^c(E)$, 根据反应式(1), 有 $N_1^c(E) = kN_1(E)$, k 为比例常数, 即

$$N_1^c(E) = kN_0 \exp[-(\eta_q\sigma/h\nu)E] \quad (6)$$

现在设未交联明胶的分子数密度函数为 $N_1'(E)$, 交联明胶的分子数密度函数为 $N_2'(E)$, 明胶分子总数为 N_0' , 可得

$$N_1'(E) = k_0 N_1^c(E) = k_0 k N_0 \exp[-(\eta_q\sigma/h\nu)E] \quad (7)$$

式中 k_0 为另一比例常数, 由于酶对交联明胶和未交联明胶的刻蚀速率不同, 按照刻蚀速率模型, 对于明胶中任何一点被除去的量 z 由下式给出

$$z = T[N_2'(E)r_1/N_0' + N_1'(E)r_2/N_0'] \quad (8)$$

T 为刻蚀时间, r_1 为交联明胶的刻蚀速率, r_2 为未交联明胶的刻蚀速率, 又

$$N_0' = N_1'(E) + N_2'(E) = k_0 k N_0 \quad (9)$$

将式(7)和式(9)代入式(8)得

$$z = T[r_1 - (r_1 - r_2)\exp(-\alpha_0 E)] \quad (10)$$

其中 $\alpha_0 = \eta_q\sigma/h\nu$ 。在制作深浮雕的情况下, 若不考虑横向钻蚀和离焦效应, 光强在胶膜层内按指数规律衰减^[7]

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha N z) = I_0 \exp(-\beta z) \quad (11)$$

其中 I_0 为胶膜层表面光强, α 为分子的吸收截面, N 为参加光化学反应的分子密度, $\beta = \alpha \cdot N$ 。由曝光量 $E(z) = I(z) \cdot t$, $I_0 t = E_0$, 可得

$$E(z) = E_0 \exp(-\beta z) \quad (12)$$

由(10)式, 描写刻蚀过程的微分方程为

$$dz/dT = r_1 - \Delta r \cdot \exp[-\alpha_0 E(z)] \quad (13)$$

其中 $\Delta r = r_1 - r_2$, 将(12)式代入(13)式

$$dz/dT = r_1 - \Delta r \cdot \exp[-\alpha_0 E_0 \exp(-\beta z)] \quad (14)$$

在曝光不过量近似下, 即 $\alpha_0 E(z) \ll 1$, 可得到方程的解为

$$z = (1/\beta) \ln[(1 + k'E_0) \exp(\beta r_2 T) - k'E_0] \quad (15)$$

其中 $k' = (\Delta r \alpha_0)/r_2$ 。上式即为存在吸收时, 刻蚀深度与曝光量、刻蚀时间的关系式。可见即使在曝光不过量条件下, 刻蚀深度和曝光量也不是简单的线性关系, 仅当 β 趋近于零时, $z = r_2 T + \Delta r \alpha_0 E_0 T$, 即当胶膜对光吸收很小时, 刻蚀深度与刻蚀时间和曝光量近似成线性关系。因此减少吸收系数 β 显得特别重要。

由上可见, 刻蚀前的处理程序中对其影响最大的是显影和漂白。对显影来说, 要小心控制显影液的浓度和温度, 以达到最佳的灰度分布。卤化银明胶被漂白以后, 由于明胶曝光部分与未曝光部分的收缩量不一致, 将产生一定深度的浮雕。这种浮雕对低频有较高的响应, 对中高频的响应则衰减很快。由于高频损失较多, 它对于获得良好的深浮雕结构是不利的, 称之为浮雕噪声。为减小浮雕噪声需改进漂白处理工艺, 例如当使用 R-10 漂白液时可适当调节 A, B 液的比例。B 液中 Br^- 的作用是用来控制 Cr^{3+} 的寿命。当 Br^- 的含量比较少时, Cr^{3+} 与 Br^- 结合生成 CrBr_3 的几率变小, Cr^{3+} 有较长的寿命。它由于热运动而到达曝光区外附近, 使相应的明胶分子交联。随着 Br^- 浓度的增加, 达到曝光区域的 Cr^{3+} 很快与 Br^- 结合生成 CrBr_3 , 减少了与曝光区外明胶分子交联的几率。如果 Br^- 过多, Cr^{3+} 与 Br^- 迅速结合, 而与曝光区内明胶分子交联的几率变小, 减少了折射率调制。因此若要制作低频深浮雕器件, B 液比例需要适当减小, 若要制作高频浅浮雕元件, B 液比例可以适当增大。

4 实验及结果

制作微柱头阵列的工艺步骤是: 1) 利用实时掩模技术产生如图 3 所示的曝光量分布, 将预处理后的卤化银明胶板放入实时光刻系统中曝光 90 s; 2) 用 Kodak D76(稀释 1:3) 显影 2.5 min; 3) 停影液中停显 20 s; 4) 用改进 R-10 漂白液漂白 5 min; 5) 用 Kodak S-13B 液清洁 1 min, 放入 F-24 定影液定影 5 min 去除漂白后生成的卤化银以及感光层中未曝光显影的卤化银; 6) 放在无水乙醇中去除增感剂, 从而只剩下纯净的有硬度差别的明胶; 7) 用 0.1% 的胰酶水溶液 (pH=7, 30°C) 处理 5~15 min 后, 在 80°C 的烘箱中烘 1 h 使其干燥坚膜。各处理步骤除了酶蚀

外,其温度皆在 20℃,空气相对湿度大约为 50%。同时以上每一步处理后都需用去离子水冲洗膜面使其干净。此外,经湿法处理后的明胶板或多或少都将覆盖有白膜,称之为白膜噪声,这主要是明胶中的小分子蛋白质在脱水时析出造成的,通过加入适量的三乙醇胺可以得到一定的控制,三乙醇胺是一种黏度比较大的液体,具有柔剂的作用。

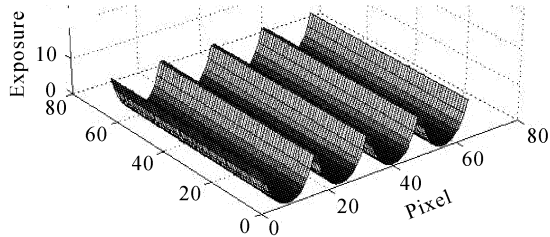


图 3 微柱透镜阵列的曝光量分布

Fig. 3 Calculated exposure of microcylindrical lens

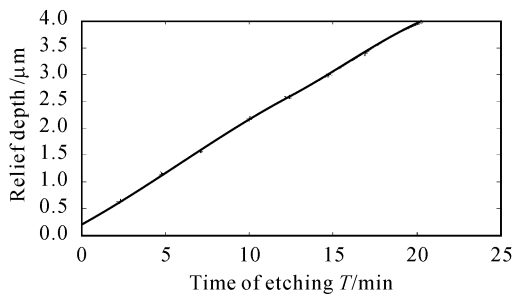


图 4 刻蚀浮雕深度与刻蚀时间曲线

Fig. 4 Curve of etching relief depth and time

为了获得微结构的良好面形,曝光、显影和酶蚀过程均应精心控制,以保持线性传递的条件。暗室要保持基本恒定的温度和湿度(我们的暗室温度和相对湿度分别是 20℃和 50%左右),恒温槽和恒温磁力搅拌器的控制精度要高(误差在 1℃以内)。在暗室里处理步骤中最关键的是显影和漂白,为了准确确定线性显影条件,可先进行显影和定影,检查其灰度分布,再反复调节显影时间(其他实验条件不变),使其灰度分布最佳为止。为了准确确定漂白时间,可以先在微光下进行,看到灰度分布的卤化银干板完全变白时记下其漂白时间,然后以此时间为基础在 2 min 内延长漂白时间以使其金属银被完全氧化为卤化银,并用干涉显微镜检查膜面干涉条纹,以膜面光洁、条纹清楚光滑无损为准。这个过程需要反复实验调整。同时为了减少吸收系数 β , 在实验中采用了预处理方法,即在曝光前用稀释的 F5 定影液(1:5)去掉部分卤化银颗粒,同时采用浓度很低的显影液显影,这样得到的卤化银明胶,被刻蚀完之

后有较好的线性,如图 4 所示。其中有一些差异主要是由湿法刻蚀普遍存在的横向钻蚀和离焦等引起的。

图 5 和图 6 分别为用 Alpha-Step 500 型台阶仪和 6JA 型干涉显微镜测量所制作的微柱透镜阵列的结果,其柱面半径为 46.26 μm ,深为 2.868 μm ,并具有很好的面形轮廓。

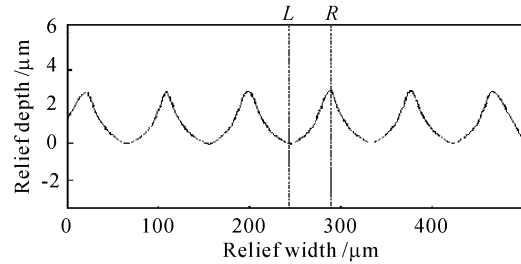


图 5 微柱透镜阵列的轮廓测量

Fig. 5 Profile of microcylindrical lens array measured by Alpha-Step 500 stepper

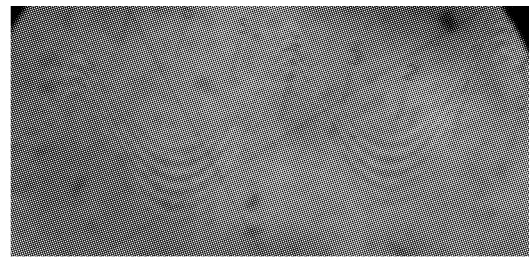


图 6 微柱透镜阵列的干涉显微照片

Fig. 6 Interference pattern of microcylindrical lens

参 考 文 献

- 1 W. B. Veldkamp, J. R. Leger, G. J. Swanson. Overview of microoptics past, present and future [C]. *SPIE*, 1991, **1544**:287~299
- 2 T. Ahlhorn, K. Gnadin, H. Kreye. Transferring relief holograms formed in silver halide emulsions into nickel foils fore Embossing [C]. Proc. SUR/Fin'93, 1993, Anaheim, USA, 623~630
- 3 Q. J. Peng, Y. K. Guo, B. Chen *et al.*. LCD real-time mask technique for fabrication of arbitrarily shaped microstructure [C]. *SPIE*, 2002, **4720**:557~660
- 4 Yu Meiwen. Materials of Holography Recording and Their Applications [M]. Beijing: High Education Press, 1997. 47~68 (in Chinese)
- 5 W. R. Graver, J. W. Gladden, J. W. Eastes. Phase holograms formed by silver halide (sensitized) gelatin processing [J]. *Appl. Opt.*, 1980, **19**(9):1529~1536
- 6 Jun Yao, Fuhua Gao, Yongkang Guo *et al.*. Fabrication of refractive microlens array by etching dichromate gelatin with enzyme solution [J]. *Opt. Eng.*, 2001, **40**(9):2022~2025
- 7 Fan Meigong. The Principle of Photochemistry and Photonics Material Science [M]. Beijing: Science Press, 2001. 5 (in Chinese)