

预硬化明胶酶蚀成像特性的研究*

唐继跃

(浙江师范大学信息光学研究所, 金华 321004)

徐 平 陈 波 郭履容

(四川大学信息光学研究所, 成都 610064)

摘 要 从预硬化重铬酸盐明胶光致抗酶蚀的成像机理出发, 分析和推导了酶蚀成像特性曲线。并从实验上考察了几个主要因素对其线性动态范围的影响。其结果对于明胶酶蚀成像技术的应用, 特别是对保真沟形微结构光学元件的制作具有指导意义。

关键词 重铬酸盐明胶, 蛋白酶, 浮雕光学元件, 光刻术。

1 引 言

早在 1971 年 Meyerhof 等人就对未硬化明胶形成浮雕像的能力进行了考察^[1], 结果表明其浮雕深度和沟形保真度均不尽人意。因而难以用于制作连续沟形的微结构光学元件。最近, Kalyashava^[2]等人用未硬化明胶制作了浮雕全息光学元件, 但是深度只有 0.11~0.29 μm , 沟形保真度也没有给出说明。基于明胶是一种蛋白质的考虑, 作者曾提出: 用预硬化重铬酸盐明胶作为记录介质, 蛋白酶作为显影剂的连续沟形微光学元件的制作工艺^[3], 并获得了较为满意的沟形保真效果。本文进一步对这种技术的感光特性曲线进行研究, 并从实验上考察了几个主要因素对感光特性曲线的影响。这些结果对于酶蚀成像技术的进一步应用具有指导意义。

2 酶蚀成像原理

在兰绿光照射下, 重铬酸盐明胶(DCG)中的六价铬离子 Cr^{6+} 将被还原成三价铬离子 Cr^{3+} 并与明胶中的极性基团形成配位结构^[4]。这样就改变了明胶分子的空间构像, 使它不易被蛋白酶所水解。因此, 经过酶液处理后, 明胶层上的曝光量信息可以转化为浮雕像^[3]。在预硬化明胶酶蚀成像过程中, 明胶的硬化来源有三部分: 胶层中硬化剂产生的硬化、后处理过程中由于浸泡 F-5 而产生的硬化和由曝光(包括暗反应)产生的硬化。本文把前两者统称为化学硬化。如果把酶蚀时明胶层中的几个数密度(单位体积中的某基团或某离子的数目)与曝

* 本文主要工作是作者在四川大学攻博期间完成的, 曾得到国家自然科学基金和浙江省教委科研基金的资助。

收稿日期: 1996 年 3 月 19 日; 收到修改稿日期: 1996 年 6 月 14 日

光量分布之间的对应关系表示为

$$N_1(E) + N_2(E) = N \quad (1)$$

$$N_b = N_c + N_d \quad (2)$$

$$N_1(E) = N_c + k_1 N'_1(E) \quad (3)$$

$$N'_0 = k_0 N \quad (4)$$

式中 $N_1(E)$ 、 $N_2(E)$ 分别表示曝光量 E 处, 已发生和未发生交联的极性基团数密度函数, $N'_1(E)$ 、 $N'_2(E)$ 分别表示曝光量 E 处, Cr^{3+} 离子和 Cr^{6+} 离子的数密度函数, N 、 N'_0 分别表示明胶层刚涂布好时对应的总极性基团数密度值和 Cr^{6+} 离子的总数密度值, N_b 为酶蚀显影时与背景硬化(包括化学硬化和暗反应所产生的硬化)对应的已交联极性基团数密度值, N_c 为酶蚀显影时由于化学硬化而被交联了的极性基团数密度值, N_d 为曝光前由于 Cr^{6+} 离子的暗反应而被交联了的极性基团数密度值, k_1 和 k_0 都是比例因子。前者反应了一个 Cr^{3+} 离子能与几个极性基团发生反应, 而后者反映了胶板在刚涂布时的 Cr^{6+} 离子数量与极性基团数量之比(它与敏化剂的浓度有关)。尽管 Cr^{6+} 离子向 Cr^{3+} 离子的转化并不是经过一次性三电子转移来完成的, 而是要通过中间状态 Cr^{4+} 离子、 Cr^{5+} 离子来向 Cr^{3+} 离子转换。但是一块曝过光的干版经一段时间放置后, 到了酶蚀显影的时候, 完全可以认为这种转换已经完成。因此有:

$$N'_1(E) + N'_2(E) = N'_0 \quad (5)$$

$$N'_1(0) + N'_2(0) = N'_0 \quad (6)$$

式中 $N'_1(0)$ 、 $N'_2(0)$ 分别表示酶蚀显影时 $E = 0$ 处的 $N'_1(E)$ 、 $N'_2(E)$ 函数值, 另外, 根据化学动力学中的质量作用定理可知, 在低曝光量下 Cr^{6+} 离子的减少率应与本身的数密度成正比:

$$-dN'_2(E)/dt = (I/h\nu)\sigma\eta_q N'_2(E) \quad (7)$$

式中 $(I/h\nu)$ 为单位时间内入射的光子数目。 σ 为 Cr^{6+} 离子的吸收截面, η_q 为量子效率。用关系式

$$E = It \quad (8)$$

把方程(7)转化为关于曝光量 E 的微分方程:

$$-dN'_2(E)/dE = (\sigma\eta_q/h\nu) N'_2(E) \quad (9)$$

解方程(9)可得

$$N'_2(E) = N'_2(0) \exp(-a_0 E) \quad (10)$$

$$a_0 = \sigma\eta_q/h\nu \quad (11)$$

由(5)、(6)式可得:

$$N'_1(E) = N'_0 - N'_2(E) = N'_0 - [N'_0 - N'_1(0)] \exp(-a_0 E) \quad (12)$$

将(4)、(12)式代入(3)可得:

$$N_1(E) = N_c + kN - (kN - k_1 N'_1(0)) \exp(-a_0 E) \quad (13)$$

式中 $k = k_0 k_1$, 在(13)式中代入 $E = \infty$ 后可得:

$$kN = N_M - N_c \quad (14)$$

式中 N_M 为酶蚀显影时与饱和硬化(包括化学硬化和所有的 Cr^{6+} 离子都被还原成 Cr^{3+} 离子时所对应的硬化)对应的已交联极性基团数密度值, 而在(3)式中代入 $E = 0$ 后可得:

$$k_1 N_1'(0) = N_1(0) - N_c = N_b - N_c = N_d \quad (15)$$

将(14)、(15)式代入(13)式后得:

$$N_1(E) = N_M - (N_M - N_b) \exp(-a_0 E) \quad (16)$$

$$N_2(E) = N - N_1(E) = N - N_M + (N_M - N_b) \exp(-a_0 E) \quad (17)$$

如果假设明胶层中所有极性基团都被交联处被蚀去的速率为 r_1 , 而没有一个极性基团被交联处被蚀去的速率为 r_2 。则明胶板经蛋白酶液水解处理 T 时间后, 曝光量为 E 处被蚀去的深度应是:

$$\begin{aligned} d' &= [N_1(E)/N]r_1T + [N_2(E)/N]r_2T \\ &= r_2T - (r_2 - r_1)T\{(N_M/N) - [(N_M - N_b)/N] \exp(-a_0 E)\} \end{aligned} \quad (18)$$

从基片算起对应的浮雕高度应为:

$$\begin{aligned} d &= D_0 - d' \\ &= D_0 - (2T - (r_2 - r_1)T\{(N_M/N) - [(N_M - N_b)/N] \exp(-a_0 E)\}) \end{aligned} \quad (19)$$

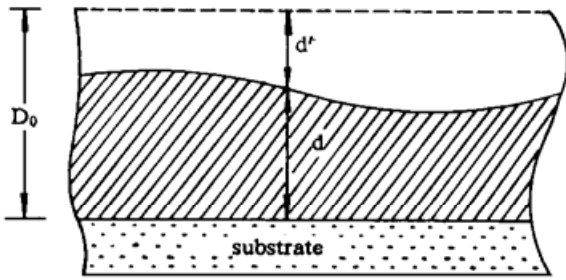


Fig. 1 Relationship of D_0 , d' and d

式中 D_0 为明胶层的初始厚度, d' , d 和 D_0 之间的关系如图 1 所示。(19) 式还可以写成

$$d = d_0 + (d_M - d_0)[1 - \exp(-a_0 E)] \quad (20)$$

$$d_0 = D_0 - \{(N_b/N)r_1T + [1 - (N_b/N)]r_2T\} \quad (21)$$

$$d_M = D_0 - \{(N_M/N)r_1T + [1 - (N_M/N)]r_2T\} \quad (22)$$

$$d_M - d_0 = [(N_M - N_b)/N](r_2 - r_1)T \quad (23)$$

在小曝光量范围内, (20) 式是准线性函数, 它可近似成:

$$d = d_0 + (d_M - d_0)a_0 E \quad (24)$$

此时, 所记录的曝光量调制度 ΔE 就与元件的浮雕调制度 Δd 成正比, 即:

$$\Delta d = (d_M - d_0)a_0 \Delta E \quad (25)$$

(20) 式和(24)式给出了浮雕高度 d 与曝光量 E 之间的对应关系, 本文把 $d \sim E$ 曲线称为酶蚀成像的感光特性曲线。具体的感光特性曲线由 d_0 , d_M 和 a_0 三个参数来决定。其中 a_0 主要由光化学反应中的量子效率 η_q 决定[参见(11)式], 高的量子效率对应于高的感光灵敏度。如何提高量子效率的问题, 已有许多文章报道^[5], 这里不再讨论。 d_0 和 d_M 除了与材料本身的背景硬度(与 N_b 相关)、敏化剂浓度(与 N_M 相关)有关外, 还与酶蚀条件(如酶液的浓度、温度等因素)有关, 因为这些条件直接影响(21)式和(22)式中的 d_0 和 d_M 。下一节作者将从实验上测量酶蚀成像的感光特性曲线, 并考察三个重要因素(背景硬度、酶液浓度和酶液温度)对它的影响。

3 实 验

3.1 预硬化明胶板的准备

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 °C 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°C),敏化后的板在暗室中放置 24 h,就可获得了一块对兰绿光光敏的预硬化 DCG 干版。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干版的背景硬化。

3.2 感光特性曲线的实验考察

为了保证后处理条件的一致性,实验中先用挡板把预硬化明胶板分成十二个区域,并用氩离子激光(488 nm)曝光,使每个区域获得不同的曝光量。然后再按表 1 所示的酶蚀处理工艺进行显影。最后用美国 Tencor 公司生产的 Alpha-Step 500 表面轮廓仪(Surface-Profilor)测出各个区域所剩下的明胶厚度,并绘出不同实验条件下的 $d \sim E$ 曲线(图 2~ 图 4 所示)。其中图 2 显示了明胶胶板的背景硬度对感光特性的影响,四条曲线分别对应于 0、3、6 和 12 min 的后硬化结果,酶液条件为:浓度 0.1%,温度 30°C。图 3 显示了酶蚀浓度对感光特性的影响,四条曲线分别对应于酶液浓度为 0.01%、0.1%、1% 和 2% 的结果,后硬化时间为 3 min,酶液温度为 30°C。图 4 显示了酶蚀温度对感光特性的影响,四条曲线分别对应于 20°C、30°C、35°C 和 40°C 温度下的结果,后硬化时间为 3 min,酶液浓度为 0.1%。所有结果都表明感光特性曲线确与饱和指数曲线相近。

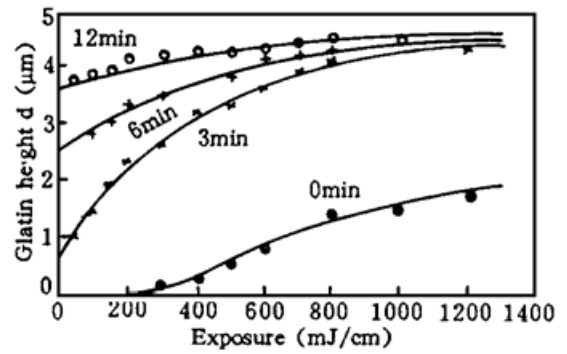


Fig. 2 d - E curve at different hardness

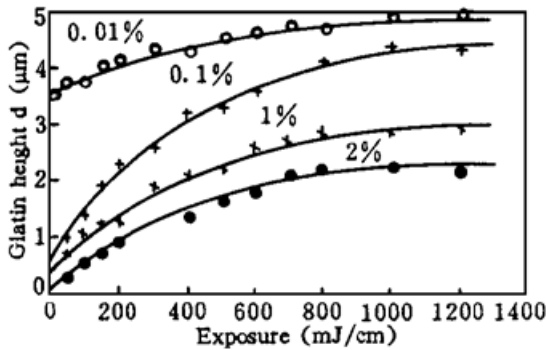


Fig. 3 d - E curve at different enzyme concentration

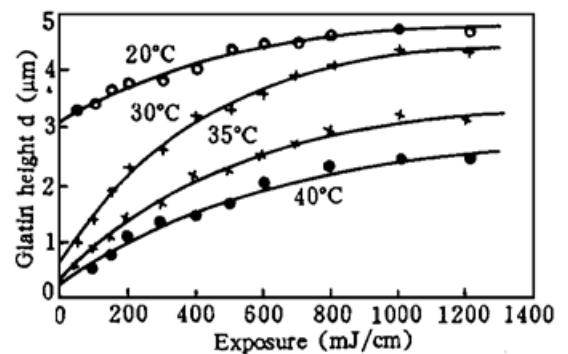


Fig. 4 d - E curve at different enzyme temperature

Table 1. Post-processing procedure

steps	conditions	time
(1) post-harden (soak in F-5 fixer)	20°C	5 min.
(2) wash in water	20°C	3 min.
(3) Enzyme treating with 601U/mg activity	PH= 7, Temperature 25°C, concentration 0.2%	10 min.
(4) wash in flowing water	20°C	1 min.
(5) dehydrate in isopropanal	20°C	3 min.
(6) dry in oven	90°C	2 hr.

从图 2 结果可以看到:当后硬化时间太短时, $d \sim E$ 曲线几乎没有线性段,浮雕高度 d 的动态范围也很小。这一点与(20)~(23)式是相符的。因为短的后硬化时间对应着小的背景硬度(N_b 也就小),这就会使(21)式中的 d_0 出现负值。但由于实际的 d_0 最小只能是零,故原来

(20) 式表示的指数函数的准线性段就被压缩为零。另一方面, 当后硬化时间太长时, 浮雕高度的动态范围也将减小, 甚至变为零。其原因可能是由于过长的后硬化, 导致了明胶背景数密度 N_b 接近甚至等于总的极性基团数密度 N , 从而把高感光段的浮雕高度动态范围压缩。

由图 3 和图 4 可见, 过高或过低的酶液浓度和温度都将引起浮雕高度 d 的动态范围的减少。这也可用(20) ~ (23) 式来解释: 当酶液的浓度和温度增加时, 尽管 r_2 和 r_1 都将增大, 但它们的增大情况不一定是同步的。随着温度和浓度的增大, $(r_2 - r_1)$ 会出现先增后减的情况, 从而使动态范围($d_M - d_0$) 先增后减。

3.3 应 用

作为酶蚀特性曲线应用的一个例子, 实验制作了具有等腰三角波沟形的光栅。实验中用

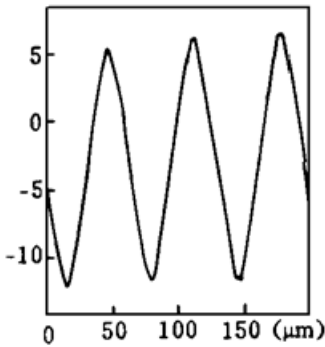


Fig. 5 Result of the groove profile of trigonometric grating with surface profiler

接触考贝的方法将一块单元灰度呈等腰三角波的母板光栅考贝到重铬酸明胶干版上。为了防止多次反射所产生的干扰, 重铬酸明胶干版的后表面进行了吸光处理, 并在重铬酸明胶干版与母板之间注入折射率匹配液。用平行激光束(488 nm) 作为曝光光源。为了兼顾大的浮雕深度和良好的沟形保真度, 所用曝光量为 300 mJ/cm^2 。曝光后的板按表 1 所示的工艺进行显影, 其中后硬化时间取 6 min, 酶液浓度和温度分别用 0.1% 和 30°C 。最后用轮廓仪来测量光栅的沟形,

轮廓仪输出的沟形结果如图 5 所示, 由此可见, 半周期为 $33 \mu\text{m}$, 浮雕深度为 $1.72 \mu\text{m}$, 其沟形除了在高曝光区由于非线性引起一点形变外, 其它地方保真性良好, 为了考察表 1 工艺中酶蚀时间对沟形的影响, 本文还用干涉显微镜观察了不同酶处理时间所对应的光栅

沟形情况, 其结果示于图 6 之中。图 6(a) 是酶蚀时间为零的结果, 正如所预料的那样, 浮雕深度很浅。图 6(b) ~ (d) 分别是酶蚀 10、20 和 25 min 的结果, 从中可见: 酶蚀 10 min 时, 获得了 7 个条纹的位相形变, 对应约 $1.75 \mu\text{m}$ 的浮雕深度; 酶蚀 20 min 时, 由于低曝光区对应的较软的明胶已被蚀穿, 露出了抗酶蚀的玻璃基底, 故三角波形在谷区变平坦了。酶蚀 25 min 后, 虽然这种平坦区进一步扩大, 但未蚀穿区域的浮雕仍保持良好的三角波形。这说明这种技术在胶层厚度范围内具有良好的面形传递能力。这种能力对于明胶用作对其基底材料的光致抗蚀剂将是十分有利的。

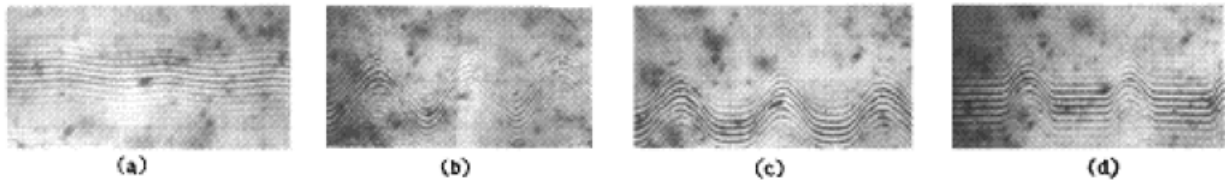


Fig. 6 Photograph of groove profile of trigonometric grating with interfere-microscope

结 论 本文由重铬酸盐明胶的光致抗酶蚀机理出发, 推导了酶蚀成像的感光特性曲线。并从实验上考察了重铬酸盐明胶板的背景硬度、酶液的浓度和温度对感光特性曲线的影响。由此可以得到如下结论:

- 1) 酶蚀成像感光特性曲线接近于饱和指数曲线, 其具体形状受干版的背景硬度、酶液浓度和温度等因素的影响。

2) 为了获得较大的线性动态范围, 干版的背景硬度一定要适当。对于含有硬化剂的预硬化重铬酸盐明胶板(含有 2% 明胶重量比的铬矾), 再加 3~ 6 min 的后硬化(用 F-5 定影液)就可获得比较适当的背景硬度。

3) 为了获得较大的动态范围, 还必须选择合适的酶处理条件。对于本文所用的蛋白酶来说, 在 $PH = 7$ 的条件下, 采用 0.1% 的浓度, 30℃ 的温度是比较好的。

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实验结果的测量提供了帮助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] D. Meyerhofer, Spatial resolution of holograms in dichromated gelatin. *Appl. Opt.*, 1971, **10**(2) : 416 ~
- [2] Z. N. Kalyashova, E. R. Galina, The large format relief-phase HOEs on DCG. *SPIE.*, 1993, **2043** : 186~ 191
- [3] 唐继跃, 郭履容, 陈 波等, 在明胶上形成深浮雕像的酶蚀方法. *光电工程*, 1995, **22**(光电专辑) : 88 ~ 89
- [4] H. M. Smith, Holographic recording material, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1977 : 77
- [5] K. P. Wang, L. R. Guo, Red sensitivity of a novel positive photoetching film. *Opt. Lett.*, 1994, **19** (16) : 1240~ 1244

Study on the Exposure Characteristics of Prehardened DCG Used as Photoresist to Resist Enzyme-Etching

Tang Jiyue

(Information Optics Institute, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004)

Xu Ping Chen Bo Guo Lurong

(Information Optics Institute, Sichu University, Chengdu 610064)

(Received 19 March 1996; revised 14 June 1996)

Abstract The exposure characteristics of prehardened dichromate gelatin (DCG) used as photoresist to resist enzyme-etching are presented herein. The experimental results and the effect of three primary factors on the exposure characteristics are discussed.

Key words DCG, protein-digesting enzyme, continuous-relief DOEs, photolithography.