

# 旋涂法制备可溶性酞菁薄膜的 光存储性能研究

唐福龙 顾冬红 陈启婴 唐晓东 朱从善 千福熹

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

沈淑引 刘 恺 许慧君

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

**提要** 研究了烷基取代的可溶性金属酞菁化合物  $\text{Pr}_4\text{MPc}/\text{PMMA}$  的 DIP 薄膜的光谱特性和光存储性能。研究表明,该薄膜在可见光波段有优良的吸收和反射特性,以该薄膜作记录介质的 5" 光盘的静态测试显示其反射对比度大于 35%,动态测试信噪比大于 40dB。

**关键词** 旋涂法,可溶性酞菁 DIP 薄膜,光存储性能

## 1 引言

一次写入多次读出型光盘(WORM-Write Once and Read Many)由于具有存取时间短、容量大、寿命长等优点,已广泛用来管理人事、医院、政府及各类办公室档案等。在 WORM 基础上发展起来的可录型光盘(CD-R)由于读出系统与 CD-ROM 兼容,使光盘系统硬件价格大大降低,其市场前景十分广阔,因而发展迅速。用于 WORM 和 CD-R 光盘的记录介质有无机材料和有机染料两类。无机材料确有很大的缺点,除了强烈地吸收反射各种波长的光以外,受长时间光照射还易产生鳞片状龟裂,易氧化。有机染料恰好可以避免以上缺点,吸收带窄而且吸收度低,柔顺性好而易于加工。有些染料是可溶的,通过溅射或旋涂技术制备光存储薄膜比真空蒸发镀膜便宜得多。目前,被研究用于光存储记录介质的有机染料主要有亚甲基染料衍生物<sup>[1,2]</sup>、酞菁衍生物<sup>[3]</sup>、特殊稠环化合物<sup>[4]</sup>和金属络合物<sup>[5]</sup>。由于酞菁衍生物具有优异的光、热、湿稳定性,在可见光及近红外区域有较强的吸收,导热率低等优点,正成为研究的热点。

但是,几种具有较好光存储性能的酞菁染料在有机溶剂中溶解度极小,难于用旋涂法制备薄膜,因而实用进程受到限制。我们通过在金属酞菁化合物分子结构中引入烷基侧链合成了  $\text{Pr}_4\text{MPc}$  酞菁染料,使  $\text{Pr}_4\text{MPc}$  在四氯己烷中的溶解度达到 30 mg/ml。本文报道用旋涂法制备的  $\text{Pr}_4\text{MPc}/\text{PMMA}$  薄膜的光谱性质和光存储性能的初步结果。

## 2 实 验

$\text{Pr}_4\text{MPc}$  和 PMMA 混合后溶于四氯己烷溶剂中, 48 h 后用  $0.22 \mu\text{m}$  孔径的微孔过滤器过滤, 得旋涂溶液, 用匀胶机在预先清洗干净的 K9 玻璃基片上匀胶。用于光谱测量和光存储性能静态测试样品的基片尺寸为  $\phi 30 \times 1.2 \text{ mm}$ , 动态测试用基片尺寸为  $\phi 120 \times 1.2 \text{ mm}$ 。用于光存储性能测试的样品均在  $\text{Pr}_4\text{MPc}/\text{PMMA}$  薄膜上再镀一层铝膜以增加薄膜的反射率。铝膜制备在无油高真空镀膜机上完成。为简单起见, 铝膜上面没有镀保护膜。样品的制备和测试均在室温下进行。

反射、吸收和透射光谱用 Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR 型光谱仪测量, 测量时光束采用正入射。静态和动态光存储性能分别用我所自行设计组装的光盘静态读写测试仪<sup>[6]</sup>和动态读写测试仪<sup>[7]</sup>测试。

## 3 结果与讨论

### 3.1 光谱性质

酞菁染料在可见光区域(600~800 nm 的  $Q$  带)和近紫外区域(300~400 nm 的  $B$  带)显示出强烈的电子跃迁。 $Q$  带和  $B$  带均源于酞菁分子轨道  $\pi, \pi^*$  电子跃迁。 $Q$  带强烈地定域于酞菁环, 它对酞菁分子所处的环境非常敏感, 而且与固态中酞菁分子间的相对取向有关。图 1 给出了  $\text{Pr}_4\text{MPc}$  酞菁在氯仿溶液( $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ )和  $\text{Pr}_4\text{MPc}/\text{PMMA}$  [ $\text{Pr}_4\text{MPc}/\text{PMMA} = 2:1$  (重量比)] 薄膜中的吸收光谱。溶液中  $\text{Pr}_4\text{MPc}$  酞菁的吸收光谱出现主吸收峰(709 nm)、肩峰(663.7 nm)和弱吸收峰(635.7 nm)。高能端弱吸收峰可归因为酞菁分子的振动激发因素。而位于 663.7 nm 的肩峰可归因为酞菁分子二聚体的吸收。 $\text{Pr}_4\text{MPc}/\text{PMMA}$  薄膜中, 663.7 nm 的吸收峰成为主吸收峰, 而位于 709 nm 的吸收峰成为次吸收峰。同一种染料在不同的介质中显示出完全不同的吸收光谱, 说明  $\text{Pr}_4\text{MPc}$  染料的电子状态对环境十分敏感。图 2 为 200 nm 厚的 DIP 薄膜的反射光谱。从该图可以看出, 该薄膜在近红外区域具有较高的反射率。

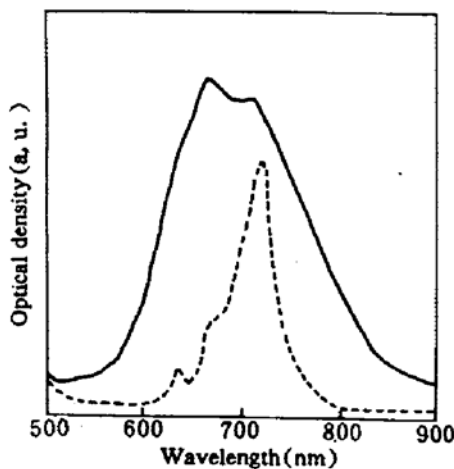


Fig. 1 Absorption spectra of  $\text{Pr}_4\text{MPc}$  in chloroform (---) and in a spin-coated  $\text{Pr}_4\text{MPc}/\text{PMMA}$  film (—)

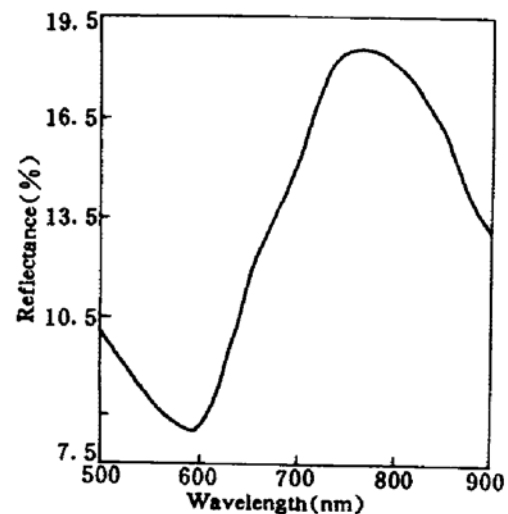


Fig. 2 Reflection spectrum of a spin-coated  $\text{Pr}_4\text{MPc}/\text{PMMA}$  film

从图 1 和图 2 可以看出, Pr<sub>4</sub>MPc/PMMA 薄膜在 600~700 nm 波段有较强的吸收和较高反射率, 有可能成为工作在该波段的光存储记录介质。

### 3.2 光存储性能

图 3 和图 4 分别给出了镀有铝膜的 5" 光盘的吸收、反射和透射光谱。可以看出, 镀有铝膜后, 吸收、反射均增加了, 且吸收带增宽了。

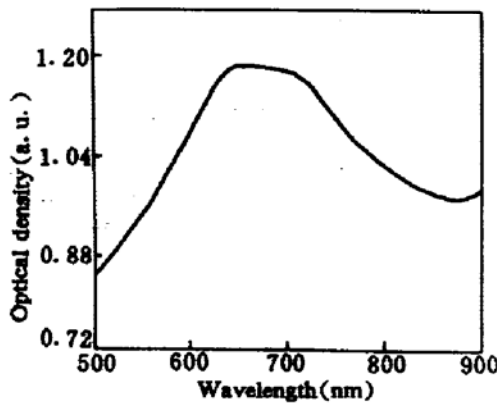


Fig. 3 Absorption spectrum of a 5" disk

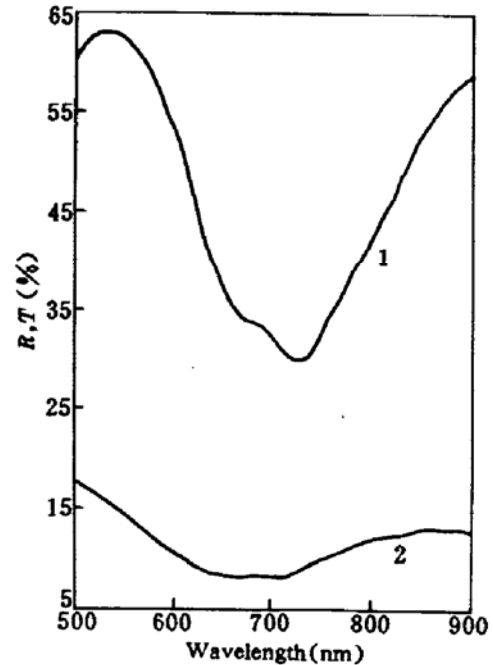


Fig. 4 Wavelength dependences of reflectance (curve 1) and transmittance (curve 2) of a 5" disk

衡量光盘读写性能测试分为静态读写和动态读写两种性能。静态读写性能测试是在盘片静止的情况下, 测量盘片上不同点在激光辐射前后的反射率, 从而给出衡量光盘静态读写性能的参数——对比度  $C$

$$C = \frac{R_i - R_f}{R_i + R_f} \times 2$$

式中  $R_i$ 、 $R_f$  为写入前后盘片的反射率。对比度越大, 潜在的光存储性能越好。动态测试是在盘片以一定的速度转动下, 测量激光辐射前后的反射率并经频谱分析后得出信噪比。信噪比越高, 盘片光存储性能越好。

图 5 给出了我们所制光盘的静态读写性能。该盘片的最大对比度大于 35%。在写入转速为 1500 rpm, 写入功率为 16 mW, 频率 500 kHz, 读出功率 1 mW, 读出转速 1500 rpm 时, 信噪比 40 dB。显示该薄膜有较好的实用前景。

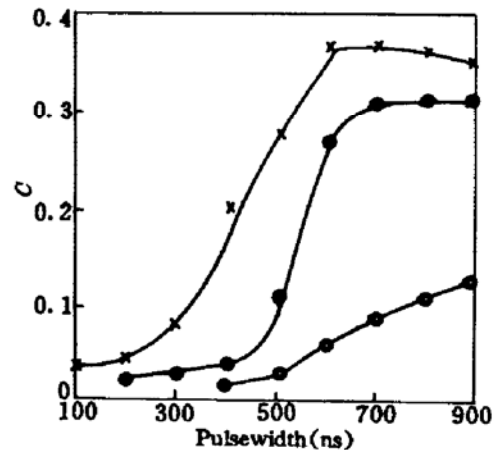


Fig. 5 Pulse width dependence of reflectivity contrast at different writing powers  
×: 20 mW; o: 17 mW; •: 15 mW

### 参 考 文 献

- 1 V. B. Jipson, C. R. Jones. Infrared dyes for optical storage. *J. Vac. Technol.*, 1981, 18(1):105

- 2 H. Oba, M. Abe, M. Umebara *et al.*. Organic dye materials for optical storage media. *Appl. Opt.*, 1986, 25 (22):4023
- 3 P. Kivits, R. de Bont, J. van der Veen. Vanadyl phthalocyanine; an organic materials for optical data recording. *Appl. Phys.*, 1981, A26:101
- 4 M. Itoh, S. Esho, K. Nakagawa. New organic dye medium for ablative optical recording. *SPIE*, 1983, 420: 332
- 5 H. Shiozaki, H. Nakazumi, Y. Nakado *et al.*. Pronounced hypsochromic shift of absorption based and improved solubility of ( 1,2-diaryl-1,2-ethylendithiolato ) nickels, prospective near-IR dyes for optical data storage. *Chem. Lett.*, 1987, 192(12): 2393
- 6 陈仲裕, 何国珍. 相变光盘材料的静态测试装置. 中国激光, 1987, 14(10):627
- 7 吴忠俊, 陈祥祯, 孙保定. 一种用于测试光盘记录介质特性的弹性支承振动台. 中国激光, 1991, 18(5): 334

## Optical Storage Performances of Spin-coated Pr<sub>4</sub>MPc/PMMA Films

Tang Fulong Gu Donghong Chen Qiying Tang Xiaodong  
Zhu Congshan Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Sheng Shuying Liu Kai Xu Huijun

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100101)

**Abstract** Spectroscopic properties and optical storage performances of spin-coated soluble metallophthalocyanine Pr<sub>4</sub>MPc/PMMA films were studied. Pr<sub>4</sub>MPc showed different absorption spectra for the chloroform solvent and the spin-coated films. The spin-coated film based 5" disk testing showed that its reflectivity contrast  $C$  was bigger than 35% in a static optical storage testing, and the signal to noise ratio (SNR) was 40 dB in a dynamic optical storage testing.

**Key words** soluble phthalocyanine, spin-coated films, optical storage performances