

# 光存储酞菁薄膜的加速老化研究\*

唐晓东 顾冬红 陈启婴 干福熹

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

**提要** 采用加速老化试验对光存储酞菁薄膜进行了寿命研究,以反射率的变化作为试验的判断依据。在 55℃, 85% RH; 65℃, 85% RH 和 75℃, 85% RH 的条件下,测试了反射率随时间的变化关系,用外推法估算出光存储酞菁薄膜的自然寿命。

**关键词** 光存储, 酞菁薄膜, 加速老化

## 1 引 言

在信息存储中,存储数据的稳定性亦即记录介质的存储寿命,是实际使用中一个极其重要的参数,一般光盘存储寿命至少大于十年。光盘存储系统的寿命应包括系统寿命、存储寿命和介质寿命,而前两者主要取决于介质寿命,所以检测记录介质的稳定性便显得尤为重要。为了对不同的光记录介质进行统一的可靠性测试,必须选择不依赖于测量系统的测量项目和方法。通常选用的参量有:反射率<sup>[1,2]</sup>、载噪比<sup>[3,4]</sup>和误码率<sup>[5,6]</sup>等。酞菁薄膜作为一次写入光记录介质的记录机理是在激光辐照下薄膜产生物理化学变化而引起反射率的变化。为了将酞菁薄膜实用化,研究薄膜的可靠性不但对于它在光存储中的应用非常重要,而且对于它在其它光电子器件中的应用也是必不可少的。通常可靠性的研究是利用加速老化试验而完成的。以下通过对酞菁薄膜的加速老化试验,分析了以酞菁薄膜作为记录介质的多层膜结构中,不同厚度记录层及金属反射层的老化过程并推测了有关的寿命。

薄膜反射率随时间的变化呈现不同的变化趋势:有些下降,有些上升。反射率的变化往往是单调的,能用 Arrhenius 图来估计薄膜寿命<sup>[1,2]</sup>。寿命点按反射率变化的±12%计算,可以从反射率随时间变化的曲线上读出反射率变化为初始值的±12%时的时间。在 Arrhenius 图中,作出寿命与温度的变化曲线,通过外推法估算其寿命。Arrhenius 公式可以表述为

$$D = D_0 \exp \left[ - \frac{E_a}{kT} \right]$$

其中,  $D$  为扩散速率,  $D_0$  为扩散常数,  $E_a$  为激活能,  $k$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为绝对温度。由于寿命(反应时间)  $t$  与  $D$  成反比,即  $t \propto 1/D$ , 可以推导出

$$E_a = k \ln \left[ \frac{t_2}{t_1} \right] \left/ \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \right.$$

\* 863(715-001-0051) 资助项目。

其中,  $t_1$  和  $t_2$  分别是在温度  $T_1$  和  $T_2$  时的寿命。从 Arrhenius 图可以计算出激活能  $E_a$ , 从而能获得加速因子。

有关光盘寿命的国际标准目前尚未达成共识, 一般认为光盘长期储存条件为 4 至 50℃ 和 10 至 90% 相对湿度(RH), 以室温 20℃ 及 85% RH 下的保存时间作为它的寿命, 本文也采用此判据。

## 2 样品制备和测试

本实验所用样品多层膜结构见图 1 所示, 是在 CWD-500 型无油超高真空镀膜机上制备的, 使用

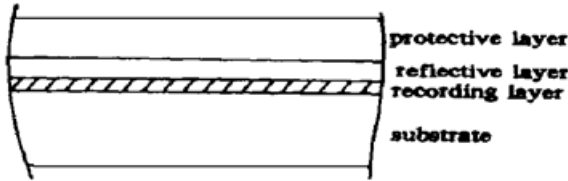


图 1 酞菁样品多层膜结构示意图

Fig. 1 Schematic representation of the sample with a multilayer structure

用两个蒸发源, 一个用于蒸发酞菁染料; 另一个用于蒸发金属反射层(Al, Ag 和 Au)。蒸发时真空室的真空度为  $1.9 \times 10^{-3}$  Pa, 采用光控法控制薄膜厚度, 将染料、反射层依次蒸镀至直径为 30 mm, 厚度为 1.2 mm 的洁净玻璃基片上, 蒸镀时保持室温。树脂保护层采用目前 CD 生产线制备 CD 保护层所采用的材料, 通过旋涂 (spin-coating) 技术获得。

加速老化试验过程中, 湿度选定在 85% RH 以免薄膜上水珠的产生。试验是在 ESPEC 恒温恒湿箱 LH-212 内完成的。在试验过程中选择了三个温度、相对湿度条件: 55℃, 85% RH; 65℃, 85% RH 和 75℃, 85% RH。温度上限的选择是基于聚碳酸酯基片的温度性质, 以防止聚碳酸酯材料的可能劣化。在 Perkin-Elmer-Lambda 9 型分光光度计上测量了正入射条件下样品的反射率, 薄膜厚度由干涉法测量而得, 所有样品的测量均在室温下完成。

## 3 实验结果及讨论

对以酞菁染料为记录膜的多层膜结构样品的反射率随时间变化的测试结果见表 1 所示。

表 1 不同老化条件下(55℃, 85% RH; 65℃, 85% RH 和 75℃, 85% RH)的反射率

Table 1 The reflectivity versus aging time at 55℃, 85% RH; 65℃, 85% RH and 75℃, 85% RH

No.	stress condition	reflectivity/%								
		0 h	300 h	600 h	900 h	1350 h	1700 h	2000 h	2500 h	3000 h
1	55℃, 85% RH	46.1	46.4	45.0	44.7	44.7	44.8	43.8	43.0	42.1
	65℃, 85% RH	46.0	44.0	41.5	40.5					
	75℃, 85% RH	45.8	41.2	33.4						
2	55℃, 85% RH	15.0	15.0	15.0	15.0	14.9	14.8	13.5	12.4	11.5
	65℃, 85% RH	14.6	14.7	13.6	13.2					
	75℃, 85% RH	14.8	13.2	12.7	10.8					
3	55℃, 85% RH	14.6	14.4	14.9	14.2	14.5	14.1	13.1	12.5	
	65℃, 85% RH	14.2	13.4	12.6	12.5	12.4				
	75℃, 85% RH	14.1	12.3	11.9	12.2					
4	55℃, 85% RH	16.2	16.7	16.6	13.9	13.4	12.8	12.0		
	65℃, 85% RH	16.0	15.6	13.4	12.5	12.0				
	75℃, 85% RH	16.1	14.1	11.4	10.3					

样品 1: 酞菁染料层~ 30 nm, 铝反射层~ 100 nm, 保护层~ 3 μm; 样品 2: 酞菁染料层~ 70 nm, 铝反射层~ 100 nm, 保护层~ 3 μm; 样品 3: 酞菁染料层~ 70 nm, 金反射层~ 80 nm, 无保护层; 样品 4: 酞菁染料层~ 70 nm, 银反射层~ 100 nm, 无保护层。每种样品各 3 个, 用于 3 个不同温度和湿度的加速老化研究。

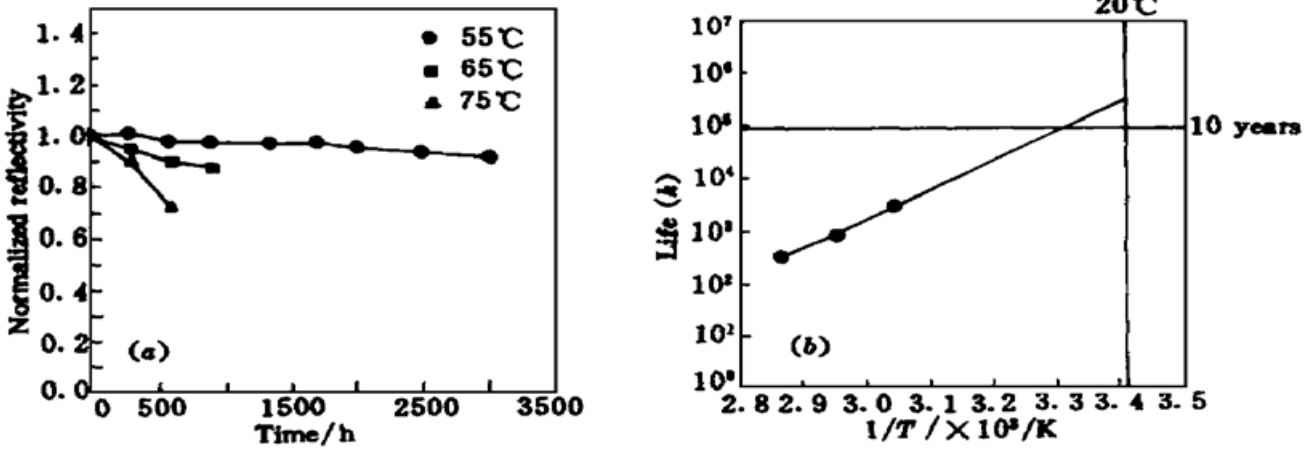


图 2 酞菁样品 1 在 55°C, 85% RH; 65°C, 85% RH 和 75°C, 85% RH 条件下的实验结果  
(a) 反射率变化与时间的关系; (b) 反射率的 Arrhenius 图

Fig. 2 Reliability test of sample 1 at 55°C, 85% RH; 65°C, 85% RH and 75°C, 85% RH  
(a) normalized reflectivity versus aging time; (b) Arrhenius plot for the reflectivity

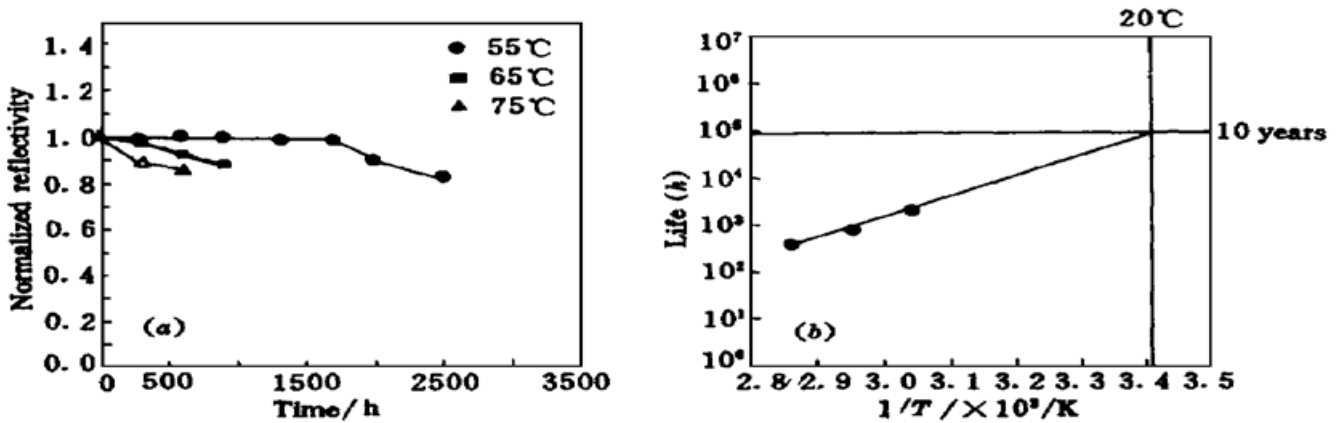


图 3 酞菁样品 2 在 55°C, 85% RH; 65°C, 85% RH 和 75°C, 85% RH 条件下的实验结果  
(a) 反射率变化与时间的关系; (b) 反射率的 Arrhenius 图

Fig. 3 Reliability test of sample 2 at 55°C, 85% RH; 65°C, 85% RH and 75°C, 85% RH  
(a) normalized reflectivity versus aging time; (b) Arrhenius plot for the reflectivity

图 2 (a) 和图 3(a) 给出了样品 1 和样品 2 的归一化反射率的变化(不同老化时间下的反射率与初始反射率的比值) 曲线。从图中可以看出, 在上述三个温度、相对湿度条件下, 随着处理时间的增加, 反射率的下降均较平缓。图 2(b) 和图 3(b) 是从图 2(a) 和图 3(a) 读出反射率变化在 ±12% 时的时间所作的 Arrhenius 图, 外推后可以得到在 20°C, 85% RH 条件下的寿命为 3.0 × 10<sup>5</sup> h (34.27 年) 和 1.0 × 10<sup>5</sup> h (11.42 年)。图 4 (a) 和图 5(a) 分别是样品 3 和样品 4 的归一化反射率的变化曲线。在这两种情形中, 均无保护层。可以看出, 随着处理时间的增加, 薄膜的反射率下降幅度较涂有保护膜的样品要快。图 4(b) 和图 5(b) 是从图 4(a) 和图 5(a) 读出反射率变化在 ±12% 时

的时间所作的 Arrhenius 图, 外推后可以得到在 20°C, 85% RH 条件下的寿命分别为  $0.9 \times 10^5$  h (10.27 年) 和  $1.1 \times 10^4$  h (1.26 年)。

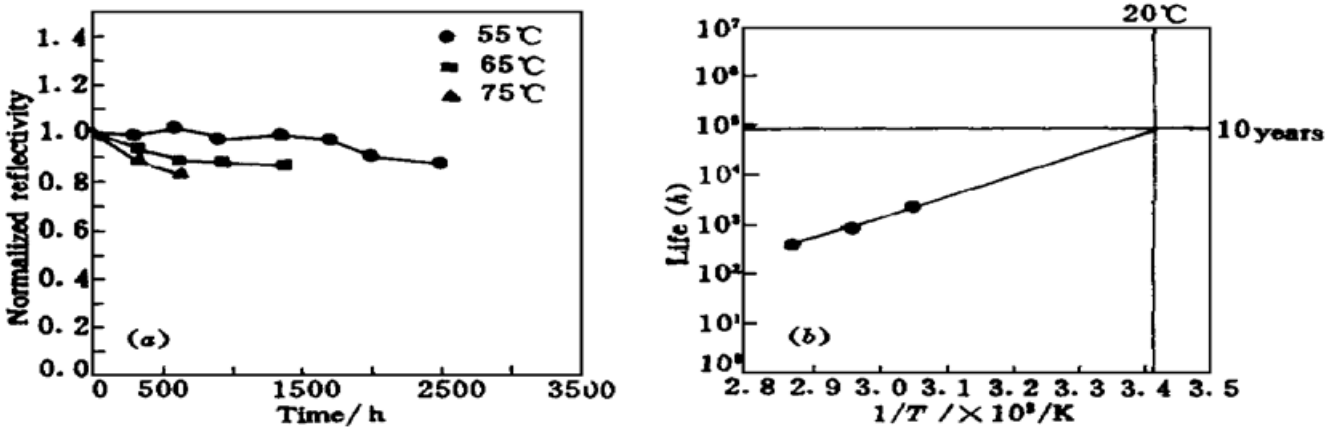


图 4 酞菁样品 3 在 55°C, 85% RH; 65°C, 85% RH 和 75°C, 85% RH 条件下的实验结果  
(a) 反射率变化与时间的关系; (b) 反射率的 Arrhenius 图

Fig. 4 Reliability test of sample 3 at 55°C, 85% RH; 65°C, 85% RH and 75°C, 85% RH  
(a) normalized reflectivity versus aging time; (b) Arrhenius plot for the reflectivity

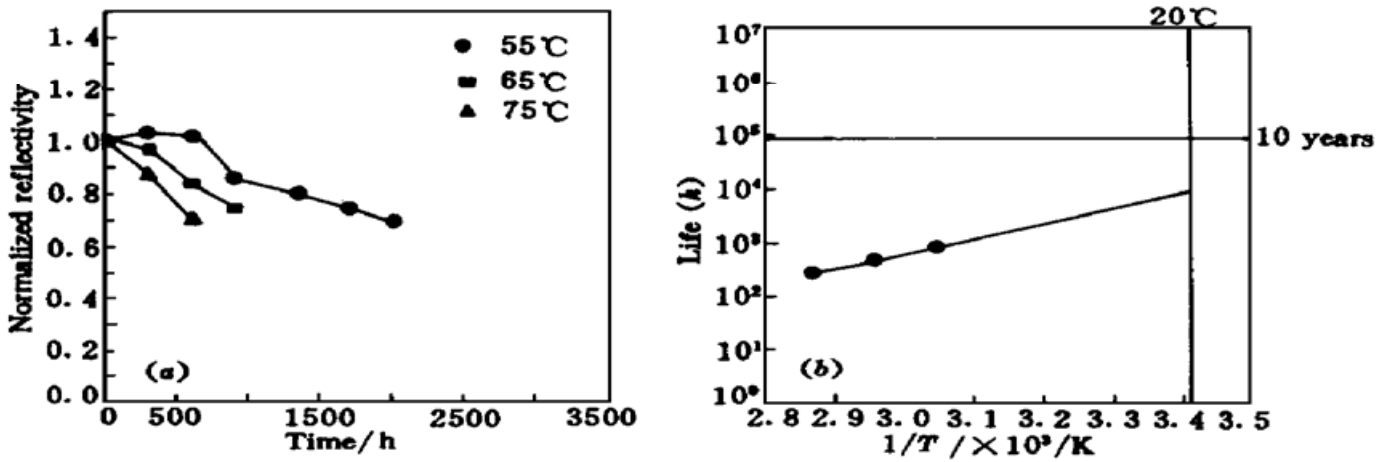


图 5 酞菁样品 4 在 55°C, 85% RH; 65°C, 85% RH 和 75°C, 85% RH 条件下的实验结果  
(a) 反射率变化与时间的关系; (b) 反射率的 Arrhenius 图

Fig. 5 Reliability test of sample 4 at 55°C, 85% RH; 65°C, 85% RH and 75°C, 85% RH  
(a) normalized reflectivity versus aging time; (b) Arrhenius plot for the reflectivity

## 4 结 论

从图 2 (b) 与图 3 (b) 结果的比较可以看出, 酞菁薄膜记录层的厚度是决定多层膜寿命的重要因素; 图 4 (b) 与图 5 (b) 结果显示, 金属反射层直接影响了寿命。实验所用的三种金属反射层中, 以银作为反射层的样品稳定性最差, 而以金为反射层的样品即使在不涂保护层的情况下, 其多层膜结构的寿命也与同样染料厚度、以铝为反射层并涂有保护膜的样品相当, 显然, 就多层膜稳定性而言, 金是作为反射层较理想的金属材料; 并且保护层的作用对多层膜结构的记录染料的稳定性也是相当重要的。

## 参 考 文 献

- 1 M. Sato, N. Tsukane, S. Tokuhara *et al.*. Magneto-optical memory disk using plastic substrate. *Proc. SPIE*, 1985, **529** : 33
- 2 Y. Nakane, N. Sato, H. Makino *et al.*. Principle of laser recording mechanism by forming an alloy in the multilayer of thin metallic films. *Proc. SPIE*, 1985, **529** : 76~ 82
- 3 D. E. Nikles, C. E. Forbes, H. A. Goldberg *et al.*. Accelerated aging studies for organic optical data storage media. *Proc. SPIE*, 1989, **1078** : 43~ 50
- 4 S. Nakamura, S. Yasui, H. Inoue *et al.*. Characteristics of the mass-produced optica disks. *Proc. SPIE*, 1986, **695** : 33~ 37
- 5 F. L. Podio. Research on methods for determining optical disk media life expectancy estimates. *Proc. SPIE*, 1992, **1663** : 447~ 455
- 6 T. Ohta, K. Kotera, K. Kimura *et al.*. New write-once media based on Te-TeO<sub>2</sub> for optical disks. *Proc. SPIE*, 1986, **695** : 2~ 9

## Studies of Accelerated Aging of Phthalocyanine Films for Optical Storage

Tang Xiaodong Gu Donghong Chen Qiying Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

**Abstract** Methodology for determining extrapolated life expectancy values for phthalocyanine (Pc) thin films was investigated. The reflectivity was measured as a function of exposure time for media exposed to 55°C, 85% RH, 65°C, 85% RH, and 75°C, 85% RH. The excellent stability of Pc thin films in studies of accelerated aging was reported.

**Key words** optical storage, phthalocyanine thin film, accelerated aging