

一种菁染料-聚合物薄膜的光存存储性能

唐福龙 顾冬红 陈启婴 唐晓东 朱从善 干福熹
(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

田 禾 姚祖光
(华东理工大学精细化工研究所, 上海 200237)

摘 要 用旋涂法制备了一种菁染料-聚合物薄膜, 并研究了该染料-聚合物薄膜的光谱性质和光存储性能。该染料薄膜在 660~ 830 nm 波段有较强的吸收和 20% 以上的反射率。在最佳实验条件下, 获得了 58 dB 的信噪比。信噪比 (CNR)、载波信号强度 (C) 和薄膜反射率变化 (ΔR) 的对数 ($\lg \Delta R$) 成正比。

关键词 菁染料, 旋涂法, 光存储。

1 引 言

开拓新的光存储介质是发展光盘存储技术的关键和核心。有机材料作为光记录介质有存储密度高、信噪比高、感度高、速度快、抗磁性能好和易于加工等优点, 因而受到人们的关注。目前被研究用作光存储记录介质的有机染料主要有酞菁^[1]、菁^[2,3]、特殊稠环化合物^[4]和金属络合物^[5]。目前, 菁染料及酞菁的某些衍生物已成功地用于可录光盘 CD-R 的记录材料。

菁染料及其衍生物与其它可用作光记录介质的材料相比具有吸收波长可调谐范围大, 在不溶解腐蚀有机聚碳酸酯基片的有机溶剂中溶解度大, 能方便地用设备简单、生产效率高、成本低的旋涂法制成薄膜。可通过添加适当的氧猝灭剂改善长期稳定性差的弱点, 使光盘的寿命达 100 年以上。菁染料的种类繁多, 各类染料的性质和光存储性能差别很大。作者合成了一种菁染料, 用旋涂法制备出该染料掺杂的聚合物薄膜, 并研究了其光存储性能。

2 实 验

将所合成的染料(吡啶类结构)、氧猝灭剂和聚乙烯醇(PVA)按一定比例溶解于二丙酮醇中, 加热使染料和聚合物溶解完全后, 用孔径为 0.5 μm 和 0.22 μm 的微孔过滤器过滤, 得到旋涂溶液。用该溶液在符合 ISO 标准的带预刻槽的 PC 盘基上镀膜, PC 盘基预刻槽槽间距为 1.6 μm , 槽宽 0.6 μm 。通过溶液的浓度、匀胶时间和转速来控制膜厚。所得薄膜在 70°C 下干燥 15 分钟。薄膜的光谱用 Perkin-Elmer Lambda 9UV/VIS/NIR 分光光度计测量。

用于光记录的激光二极管发射波长为 830 nm, 光束直径为 1.4 μm (1/e)。从激光器发出的激光分成两束功率适当的激光束, 经反射镜调整后以很小夹角通过同一物镜, 在光盘表面有

效聚焦,其中一束用来写入,一束用来读出。写入光束预先通过声光调制器,调制成“0”、“1”位(bit)的光束。读光束在光盘表面紧跟写光束,反射回去后与写光束分离,经光学差分检出读出信号。测量了薄膜在不同记录条件下的光记录特性。记录前后薄膜反射率的变化根据反射电平数值确定。在薄膜反射率不太高的情况下,其反射率 R 和反射电平 RL 满足

$$R \propto RL \quad (1)$$

3 结果与讨论

3.1 薄膜的光学性质

图 1 为镀在带预槽的 PC 盘基上薄膜的 AFM(原子力显微镜)图像。从该图可以看出,用旋涂法制备的薄膜厚度均匀,能较好地保持预刻槽的几何形状。

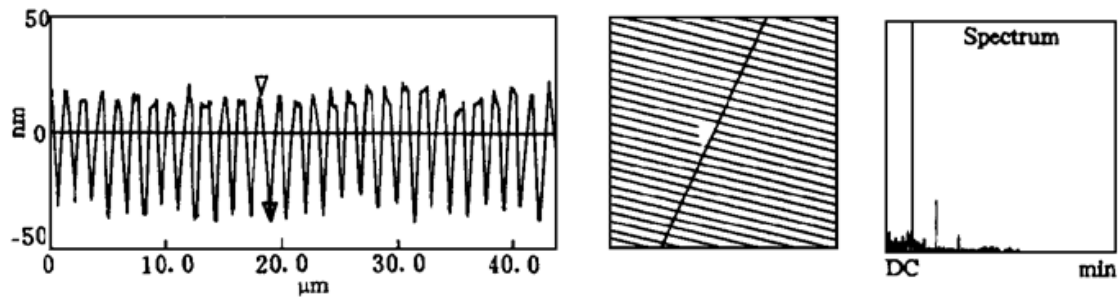


Fig. 1 AFM images of the film spin-coated on the pregrooved PC substrate

图 2 为染料聚合物薄膜的吸收光谱。可以看出,薄膜有分别位于 665nm 和 776nm 波长处两个吸收峰,两峰和记录波长 830 nm 均相隔一定波长。这样的染料与吸收峰在 830 nm 的染料相比,光记录的灵敏性可能差一点,但薄膜的长期稳定性(特别是在多次读出的情况下)可得到提高。图 3 为厚度为 40 nm 薄膜的透过和反射光谱,图 4 则为根据透过和反射光谱算出的薄膜光学常数 n, k 随波长的变化。

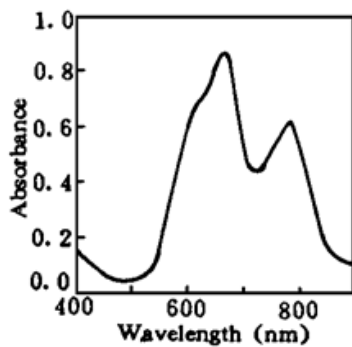


Fig. 2 Absorption spectrum of the film

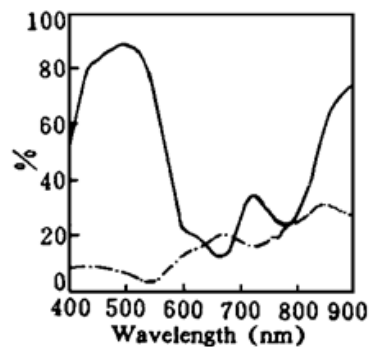


Fig. 3 Transmission and reflection spectra of the film

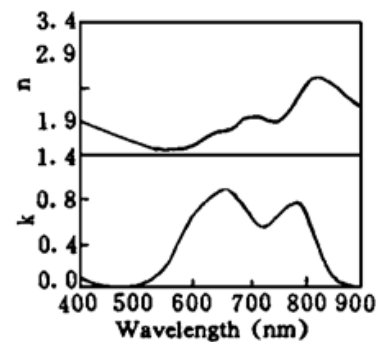


Fig. 4 The dependence of the optical constant (n, k) of the film on the wavelength

图 6 为根据图 5 所示的光学模型和常数计算得到的薄膜的吸收、反射和透过率随薄膜厚度的变化。可以看到,在膜厚 70 nm 处,可以得到 40% 的反射率和 17% 的吸收率。这对反射型光盘来说,已具备足够高的反射强度和写入灵敏度。

3.2 光存储性能

图 7 为厚度不同的几种膜的信噪比和记录功率之间的关系。可以看到,各种厚度的膜都可以获得 45 dB 以上的信噪比。其中反射电平为 0.49 V 的光盘可获得 58 dB 的信噪比。图 8 则为反射电平为 0.32 V 的光盘在不同线速度下记录得到的信噪比和记录功率的关系。当记

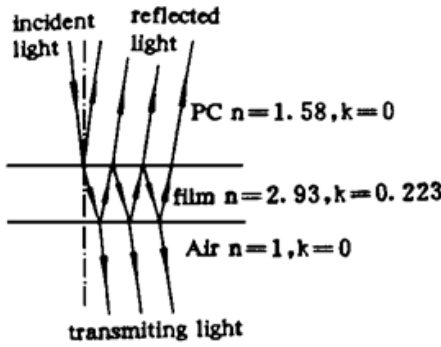


Fig. 5 The optical model of optical disk with monolayer

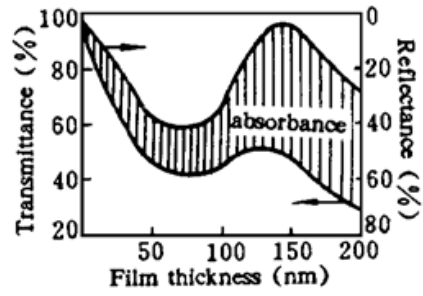


Fig. 6 The change of distribution of the incident optical energy as film thickness

录线速度为 2 m/s 时信噪比最高, 线速度为 4.05 m/s 时信噪比最低。太快和太慢的记录速度都不能得到高的信噪比。其原因可能是: 花菁染料的记录机理为激光烧蚀, 烧蚀坑的形状和深度对信噪比的影响很大。深度适当, 形状规则、边缘光滑的记录点才能获得高的信噪比。记录速度太慢, 烧蚀坑太深; 记录速度太快, 烧蚀坑太浅。两种条件下都不能得到高的信噪比。所以, 记录线速度为 1.1 m/s 时, 信噪比先随记录功率增加而提高, 达到极大值后, 信噪比反而随记录功率的提高而下降。这表明记录能量已超过了最佳记录能量。而记录速度为 4.05 m/s 时, 信噪比一直随记录功率增加而提高。由于受仪器激光器功率的限制, 未能进一步提高记录功率以达到最高的信噪比。

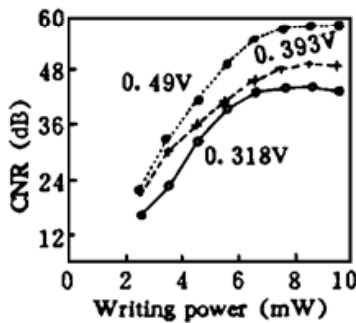


Fig. 7 The change of CNR of films with different reflectance as writing power

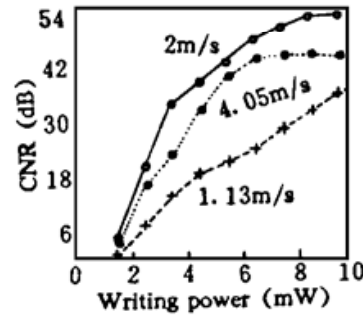


Fig. 8 The relationship between CNR and writing power at different writing speed

图 9 和图 10 分别为反射电平为 0.49 V 和 0.328 V 的光盘的各类信号和记录功率的关系。可以看到, 反射电平为 0.328 V 的光盘的载波信号强度和载波信号强度随着记录功率的提高先是较快地增加, 在 6 mW 左右达到极值, 然后随记录功率提高而略有下降。信噪比也呈现类似的变化趋势。噪音信号强度(Noi)平滑地随记录功率增加而下降。反射电平为 0.49 V 的光盘的载波信号强度则开始随着记录功率的提高而较快地上升, 5.5 mW 时增加幅度最大, 进一步提高记录功率, 载波信号强度的变化不大, 最后趋于平稳。信噪比呈现出和载波信号强度完全相似的变化规律。噪音信号强度的变化幅度很小。比较这两种反射率不同(亦即膜厚不同)光盘载波信号强度、信噪比和噪音信号强度随记录功率变化的行为, 可以发现, 对于反射电平为 0.32 V 的光盘, 其信噪比和载波信号强度均经历一极大值, 然后稍有下降。反射电平为 0.49 V 光盘的信噪比和载波信号强度达到极大后趋于稳定, 变化很小。而噪音信号强度的变化趋势差别很大; 反射电平为 0.328 V 光盘的噪音信号强度随记录功率的提高而下降; 反射电平为 0.49 V 光盘的噪音信号强度, 则在记录功率为 3.5 mW 处经历一极大值后下降, 然后再增加, 其噪音信号强度的总体水平高于前者。造成这种状况的原因是记录膜的厚度。

这两种膜记录信号中二次谐波信号强度随记录功率变化的趋势最相似: 先是增加, 在 5.5

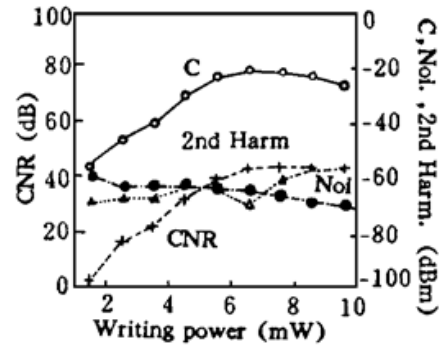
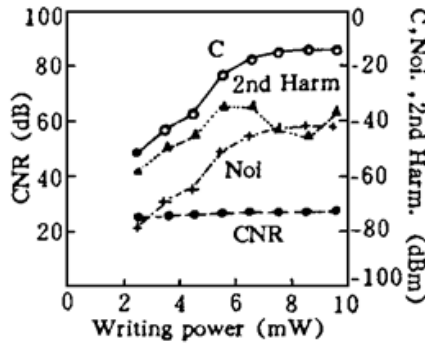


Fig. 9 The recording spectrum of disk with RL of 0.49V Fig. 10 The recoding spectrum of disk with RL of 0.32V

mW 记录功率处达到一极大值, 然后下降, 之后再随记录功率增加而增大。对应于二次谐波信号强度出现极大值, 载波信号强度和信噪比均出现最快的增长, 极大值过后, 尽管记录功率进一步提高, 但载波信号强度和信噪比增加很小。因此, 出现该极大值可能意味着最佳记录功率的获得。

图 9 和图 10 的记录数据显示, 似乎膜越厚反射率越高获得的信噪比就越高。总结了不同厚度和反射率的记录膜的信噪比、载波信号强度、优化记录功率及反射率变化。如表 1 所列。

Table 1 The storage performance of the film with different thickness and reflectance

thickness (nm)	RL (V)	optimum writing power (mW)	CNR (dB)	$Noi.$ (dBm)	C (dBm)	$\Delta(RL)$ (V)
43	0.304	8.5	33.9	-59.9	-26.0	0.015
51	0.392	6.5	45.9	-64.4	-18.5	0.028
81	0.491	7.5	57.4	-72.8	-15.4	0.132
93	0.441	6.5	55.4	-74.8	-19.4	0.124
107	0.214	6.0	49.6	-80.1	-30.5	0.108
111	0.245	6.0	50.3	-76.2	-25.9	0.041

从表 1 中可以看到, 在一定的膜厚和反射率范围内, 记录性能并不和膜厚和初始反射率存在直接的关系。只要反射率达到一定的幅度, 就可以获得 45 dB 以上的信噪比。膜厚为 43 nm 光盘的信噪比较低, 可能和其较高的介质噪音有关。

薄膜的反射率 (R) 和反射电平 (RL) 之间关系如(1) 式, 因此可以用反射电平之差来代替记录前后薄膜反射率的变化。对某一厚度薄膜的记录实验得到的载波信号 C 、信噪比 CNR 对反射率(反射电平) 变化 $\Delta(RL)$ 的对数作图, 可以得到一条直线。如果系统稳定性好, 在不调整仪器工作参数的情况下, 各实验的斜率几乎相同。得到的斜率值为: $C \sim \lg \Delta(RL)$ 为 23.8; $CNR \sim \lg \Delta(RL)$ 为 23.3。如图 11 和图 12 所示。

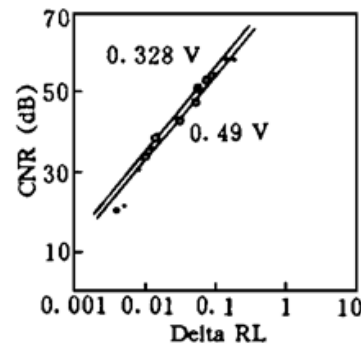
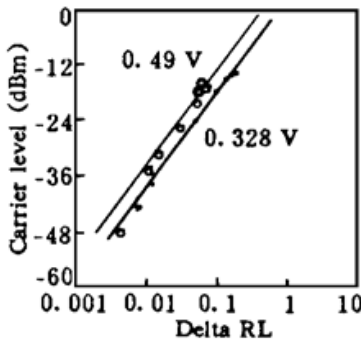


Fig. 11 The relationship between C and $\Delta(RL)$, line slope: 23.8 Fig. 12 The relationship between CNR and $\Delta(RL)$, line slope: 23.3

上面的结果可以用数学公式来表述总结。对于载波信号强度 C 可用方程(2) 来表示:

$$C = 23.8 \lg (|\Delta R|/c) \quad (2)$$

式中 c 为系统的回放常数。而频谱仪对于任何频率的信号, 都可根据(3)式确定信号强度:

$$C = A \lg (v_{rms}/v_{ref}) \quad (3)$$

可以看到(2)式和(3)式是十分相似的。而信噪比 CNR 亦可表示为:

$$CNR = 23.3 \lg (|\Delta R|/c) \quad (4)$$

由于载波信号强度的变化规律服从方程(2), 而噪声又基本为常数(见图 9、图 10 和表 1), 所以信噪比的变化规律近似服从方程(4)是很正常的。

该染料-聚合物薄膜置于 55°C 、85% 的相对湿度下两个月后, 薄膜的反射率无明显变化。和其它类型的菁染料相比, 该菁染料薄膜的稳定性是比较好的。

结 论 1) 用旋涂法可以在带刻槽的 PC 盘基上制得厚度均匀、使预刻槽保存完好的染料-聚合物薄膜; 2) 所制得的薄膜在 830 nm 具有较高的反射率和足够的吸收灵敏度, 在记录线速度为 2 m/s、记录功率 5.5 mW 和 600 kHz 的记录条件下, 获得了 58 dB 的信噪比; 3) 薄膜信噪比、载波信号强度与薄膜反射率变化 ΔR 的对数 $\lg \Delta R$ 成正比。

感谢陈仲裕副研究员、李如凤高工和乔玉苓女士为薄膜所作的光存储性能测试和光谱测试工作。

参 考 文 献

- [1] H. Oba, M. Abe, M. Umebara, Organic dye materials for optical storage media. *Appl. Opt.*, 1986, **25** (22): 4023~ 4028
- [2] P. Kivits, R. de Bont, J. Van der Veen, Vanadyl phthalocyanine: an organic materials for optical sata recording. *Appl. Phys.*, 1981, **A26**(1): 101~ 107
- [3] V. B. Jipson, C. R. Jones, Infrared dyes for optical storage. *J. Vac. Technol.*, 1981, **18**(1): 105~ 111
- [4] M. Itoh, S. Esho, K. Nakagawa, New organic dye medium for ablative optical recording. *Proc. SPIE*, 1983, **420**: 332~ 337
- [5] H. Shiozaki, H. Nakazumi, Y. Nakaso, Pronounced hypsochromic shift of absorption based on improved solubility of (1, 2-diaryl-1, 2-ethylendithiolate) mickels, prospective near-IR dyes for optical data storage. *Chem. Lett.*, 1987, **192**(12): 2393~ 2395

Study on Optical Storage Performance of a Cyanine-Polymer Film

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

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

Tian He Yao Zuguang

(Institute of Fine Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(Received 6 February 1996; revised 15 March 1996)

Abstract A cyanine-polymer coating was prepared by spin-coating process on pregrooved PC substrate, and its optical storage performance was studied. The reflectance and the absorbance at 830 nm of the coating are high enough for optical storage. With optimum recording condition, 58 dB CNR was obtained. The CNR , C (carrier signal level) have following relations with ΔR (change of reflectance of the coating before and after recording): $C \propto \lg \Delta R$, $CNR \propto \lg \Delta R$.

Key words cyanine, optical storage, spin-coating.