

有机薄膜光盘的微区结构

陈启婴 顾冬红 千福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 通过光学显微镜(OM), 扫描电镜(SEM)和扫描隧道显微镜(STM)观察了光记录有机薄膜的微区结构。从微区结构的形貌可以看出光记录后酞菁薄膜上产生了鼓泡。通过这些观察方法的比较发现扫描隧道显微镜可以提供更加详细、精确的三维参数。薄膜的微区结构研究对于分析光盘的性能、了解记录机理具有重要意义。

关键词 有机薄膜, 光记录, 形貌。

1 引 言

作为信息存储的一个重要领域——光存储技术具有存储密度高, 存储寿命长, 载噪比(CNR)高, 信息位价格低等优点, 而光存储介质是发展光盘存储技术的关键和核心^[1]。近年来, 有机材料在一次写入多次读出(WORM), 特别是在可录光盘(CD-R)上的应用显示了良好的前景, 并吸引了人们极大的兴趣^[2]。与现有半导体激光波长相匹配, 在近红外区域(780 nm 或 830 nm 处)吸收的染料有菁染料^[3, 4], 方铈染料^[5, 6], 酞菁染料^[7~10]等。从公开报道的文献分析, 一般都采用菁染料作为记录介质^[4], 但菁染料不太稳定。酞菁染料作为目前最为稳定的有机染料之一, 在光存储上的应用日益受到重视^[7~10]。

虽然对光存储的记录和重放系统的原理已有较多的描述^[11~13], 但对记录介质与激光束间相互作用的阐述较少。由于光存储性质与记录介质的结构密切相关, 对记录层在激光辐照前后微区结构变化的了解显得十分重要。作为一种传统的微观结构研究工具, 光学显微镜由于不能分辨比光波长更短的细节而限制了它的进一步应用。后来发展起来的直接成像方法, 例如, 扫描电子显微镜和透射电子显微镜, 能提供有关薄膜形貌更仔细的信息。在新近出现的研究方法中, 扫描隧道显微镜已成为具有纳米级分辨率研究薄膜结构的有力技术^[14]。

本文在制备了酞菁染料光盘的基础上, 用光学显微镜、扫描电镜和扫描隧道显微镜方法研究了光存储酞菁薄膜的微区结构, 发现激光辐照后鼓泡的产生, 并分析了记录机理。

2 实 验

一次写入多次读出光盘的多层膜结构示于图1中。为便于扫描隧道显微镜观察, 制备的光盘略去了保护层, 有机记录层位于基片和金属银反射层之间。记录层及反射层是通过真空

制膜法(真空度 2.7×10^{-3} Pa)在室温下(20 °C)制备于 5.25" 的聚碳酸酯基片上。记录层和反射层膜厚大约为 40 和 35 nm。聚碳酸酯基片符合 5.25" 光盘的国际标准,带有预刻槽,轨道间距为 1.6 μm ,如图 1 所示。写入过程通过一个光学头完成,光学头通过光学、机械和电子元件的协调完成聚焦、跟踪及信息的存储和读出等基本功能。为保证可靠的信息处理及高速数据传输,聚焦激光束光斑应该达到衍射极限并且伺服信号在运行过程中保持稳定。光学头的示意图如图 2 所示。一束波长为 830 nm,光强高斯分布的半导体激光经过一个准直透镜后到达一个偏振分束器,偏振分束器选出主要的偏振方向,随后通过一个 $\lambda/4$ 波片将线偏振光转化为圆偏振光。光束经聚焦照射光盘,反射后圆偏振光的旋向与入射光相反。该反射光经过 $\lambda/4$ 波片又成为线偏振光,但其偏振方向与原入射光的偏振方向正交。由于偏振方向的变化,分束器将反射光通过一个象散透镜系统传至光电探测器。准直及聚焦光学元件保证了到达盘面的激光功率大于 10 mW,并且是衍射极限光斑。写入时,激光照射区域由于物理或化学变化产生一个记录点。读出时,一束低功率激光扫描介质,遇到记录点时产生反射光强度的变化,随后经光电探测器转化为电信号。在本文的形貌观察中,从光盘中心至聚焦激光束的距离为 4.70 cm,光盘转速为 1800 c/min。在记录区域的线速度为 8.86 m/s。光学头中半导体激光器的波长为 830 nm,功率为 8.0 mW,脉宽 333.3 ns。

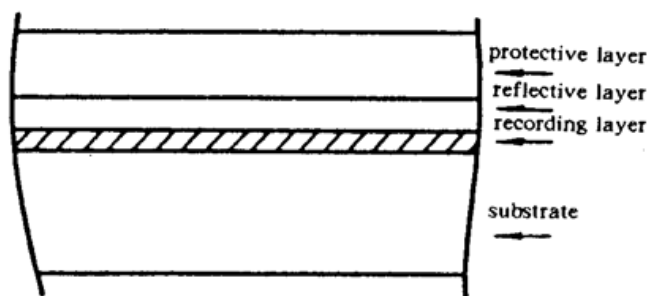


Fig. 1 Typical structure of an optical disc

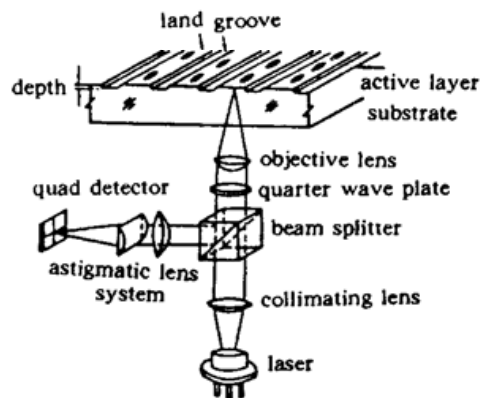


Fig. 2 A simplified schematic of an optical head

光存储薄膜的光学显微镜观察是在一台光学显微镜上完成(Leitz, Germany)。在 Hitachi S-520 (Hitachi, Japan)上进行扫描电镜观察。本文研究中所用的扫描隧道显微镜工作在大气中,采用等电流模式,样品偏置电压 0.4 V,隧道电流 0.5~1.0 nA^[15]。扫描隧道显微镜针尖通过电化学腐蚀钨丝而获得。上述观察均沿着反射层至基片方向进行。

3 结果和讨论

3.1 光学显微镜观察

图 3 给出了在光学显微镜上获得的在预刻槽聚碳酸酯基片上薄膜经激光照射前后的形貌。图 3 左边的平行直线是基片上的沟槽。图 3 左边显示了记录前带预刻槽基片上薄膜的形貌,右边是记录后的形貌。可以看出,薄膜在激光照射前后产生了明显的差异,由于受光学显微镜分辨率的限制,未能获得更详细的有关激光照射区域的进一步细节。

3.2 扫描电镜观察

扫描电镜观察到的记录薄膜的形貌见图 4,电子的能量为 20 keV,放大率为 5000 倍。显然,经激光照射的薄膜处产生了鼓泡。观察时发现电子束能量的再增加会破坏记录区域,因而限制了扫描电镜的观察。另外,从扫描电镜的观察结果也不能获得观察区域的高度信息。

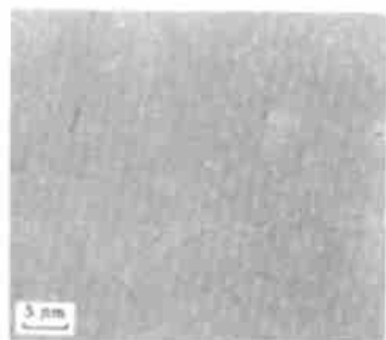


Fig. 3 OM observation of the film on a pregrooved polycarbonate substrate before and after laser irradiation (magnification, 1875)

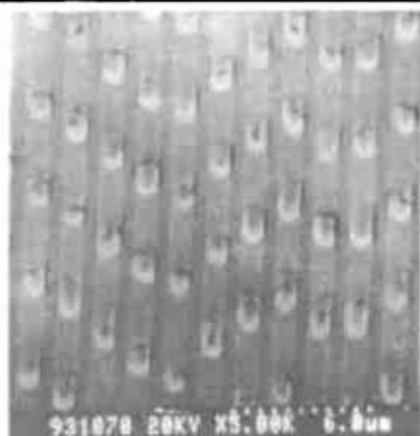


Fig. 4 SEM observation of the film on a pregrooved polycarbonate substrate before and after laser irradiation (magnification, 5000)

3.3 扫描隧道显微镜观察

扫描隧道显微镜观察到的未记录光盘区域的形貌如图 5(a)所示, 图中的扫描区域为 $4.0 \mu\text{m} \times 4.0 \mu\text{m}$ 。灰度代表了样品的高度, 其中浅色部分代表了高度数值较大区域。沿垂直于沟槽方向所作高度剖面线的结果示于图 5(b)。由图可以看出, 基片的平台及沟槽的宽度分别约为 $1.0 \mu\text{m}$ 和 $0.6 \mu\text{m}$, 周期约为 $1.6 \mu\text{m}$ 。薄膜覆盖后, 沟槽的深度约为 45 nm 。

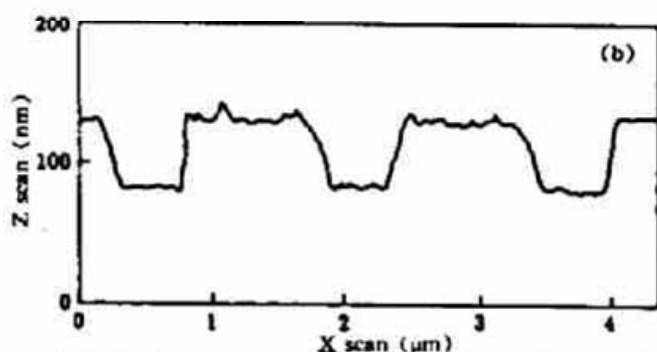
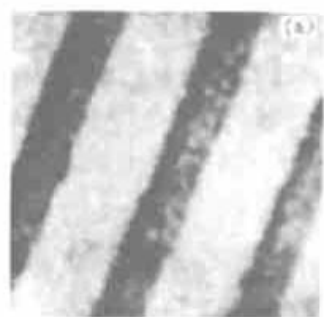


Fig. 5 STM observation of unrecorded disc area; (a) STM images; (b) A line scan perpendicular to the groove direction

图 6 给出了一些写入区域的扫描隧道显微镜图像, 图中的扫描区域为 $7.0 \mu\text{m} \times 7.0 \mu\text{m}$ 。激光辐照薄膜处产生了跃出薄膜平整表面的半椭球形的鼓泡, 而鼓泡附近的薄膜表面未发生明显的形变。从对应的高度剖面线图 6(b)可以看出, 鼓泡高度约为 177 nm 。由于写入过程中盘片转动的缘故, 鼓泡呈椭球形, 在长、短轴方向上的半高全宽分别约为 1.0 和 $0.9 \mu\text{m}$ 。

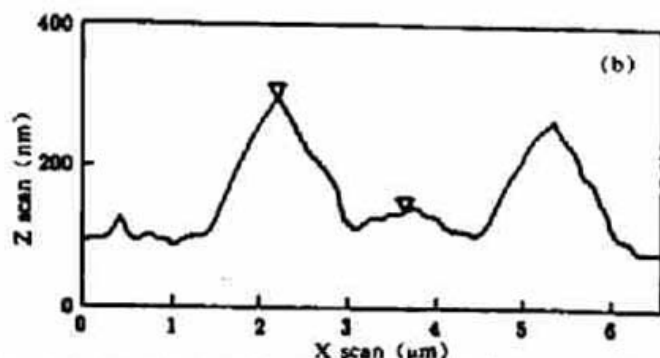


Fig. 6 STM images of the recorded film on a pregrooved polycarbonate substrate before and after laser irradiation; (a) STM images; (b) A line scan across the bubble

酞菁薄膜在激光辐照下产生的记录过程可以认为经历了如下两个阶段: (1) 染料吸收激

光能量及吸收能量的辐射转换。酞菁分子与激光相互作用的有关能级如图 7 所示, 在激光的作用下, 染料分子吸收激光能量, 处于基态 S_0 的分子受激跃迁至单重态第一电子激发态的某一振动能级 S_n 上, 然后快速无辐射弛豫到单重态第一电子激发态的最低振动能级 S_1 上, 并以很大的几率快速跃迁(称系际跃迁)至三重态第一电子激发态 T_1 上, 处于能级 S_1 和 T_1 上的分子也可被激光激发跃迁到更高的激发态能级 S_x 和 T_x , 通过无辐射跃迁快速回到 S_1 和 T_1 能级。通过上述快速跃迁和无辐射跃迁过程, 吸收的激光能量转化为辐射(荧光或磷光)或热量而释放。(2) 酞菁薄膜产生热致溶解、气化, 产生的气体被反射层所包围, 即形成了鼓泡, 如图 8 所示。由于金属的热传导系数通常是有机染料的几千倍, 染料记录层之上的金属反射层可视为散热层, 在光记录过程中保持与周围环境一致的温度。

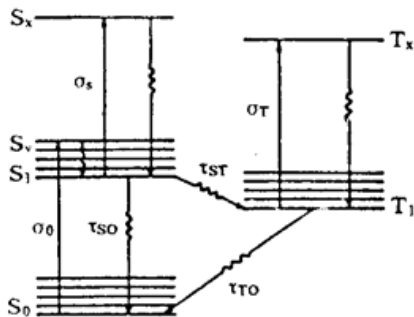


Fig. 7 Energy level diagram of phthalocyanine molecule

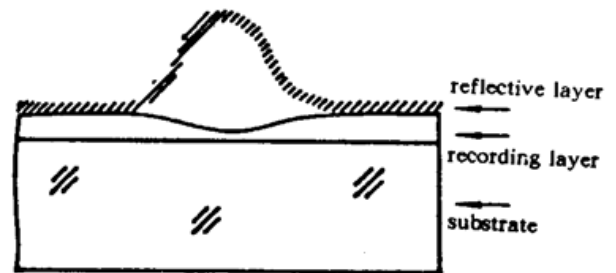


Fig. 8 Schematic of bubble forming medium

从图 3, 图 4 和图 6 所示光盘的形貌可以看出, 其局部具有二维准周期的结构, 可以看作是一个随时间移动的二维位相体光栅。由于读出激光束光斑和记录点(鼓泡)的几何尺寸只比激光波长稍大一点, 读出时必须考虑衍射效应。基于光盘与二维光栅的相似性, 可以把衍射光栅的理论作为分析光盘的理论基础。阮玉等^[16]利用衍射光栅的理论, 从解记录位的亥姆霍兹方程入手, 运用模式耦合理论建立起一个能较为精确地反映入射光场与衍射光场之间关系的数学模型。虽然该论文重点讨论了记录位是凹坑的情形, 但给出的分析方法也同样适用于记录位是鼓泡的情形。

对于利用半导体激光实现写入和读出的光记录而言, 酞菁记录层经激光辐照后产生了热致物理变化(鼓泡的产生), 从而导致薄膜反射率的变化, 这样, 两种不同的物理状态即可用来进行数字信息存储。在光盘的动态分析中, 载噪比通过下述方程与记录区域和未记录区域的反射率相联系:

$$\Delta R = R_M - R_L \quad (1)$$

$$CNR = \text{Carrier Signal (dBm)} - \text{Noise Level (dBm)} \quad (2)$$

$$CNR = 20 \log(\Delta R) - |k| \quad (3)$$

其中, R_M 为记录区域的反射率, R_L 为未记录区域的反射率, k 为一个常数项, 代表记录介质及系统的本征噪音。与制盘过程密切相关的盘片的不平整会引起反射激光束的散射, 产生介质噪音。有关光盘动态特性与形貌的详细分析, 将另文给出。

结 论 本文利用光学显微镜、扫描电镜和扫描隧道显微镜观察了光记录酞菁薄膜的记录区域, 发现了激光辐照后记录区域的鼓泡产生, 说明记录介质通过激光辐照所产生的热致物理变化(如, 反射率变化等)实现信息的记录。与光学显微镜、扫描电镜相比, 扫描隧道显微镜能提供更详细、更准确的薄膜微区结构参数, 是微区观察的有力工具。薄膜形貌的观察对于分析记录机理至关重要, 并有助于完善制盘工艺, 提高光盘性能。

作者感谢中国科学院感光化学研究所许慧君、沈淑引研究员提供了本研究所用的酞菁染料,同时感谢中国科学院上海原子核研究所李民乾研究员和徐磊博士在扫描隧道显微观察上的大力帮助。

参 考 文 献

- [1] 干福熹主编, 数字光盘和光存储材料, 上海科学技术出版社, 1992
- [2] B. J. Bartholomeusz, Thermal modeling studies of organic compact disk-writable media. *Appl. Opt.*, 1992, **31**(7): 909~918
- [3] H. Oba, M. Abe, M. Umehara *et al.*, Organic dye materials for optical recording medium. *Appl. Opt.*, 1986, **25**(22): 4023~4026
- [4] E. Hamada, T. Fujii, Y. Takagishi *et al.*, Recording process of recordable compact disk. *Proc. SPIE*, 1992, **1663**: 443~446
- [5] V. B. Jipson, C. R. Jones, Infrared dyes for optical storage. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1981, **18**(1): 105~109
- [6] A. H. Sporer, Laser marking process in an oriented dye film. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(6): 2738~2743
- [7] 小林节郎, 岩崎纪四郎, 中村麻里子等, 光学的情报记录媒体. 公开特许公报, 1991, 平 3-173686: 669~675
- [8] Fuxi Gan, Donghong Gu, Qiyong Chen, Write-once optical recording performance of phthalocyanine compound films. *Proc. SPIE*, 1993, **2032**: 480~489
- [9] Qiyong Chen, Donghong Gu, Fuxi Gan, Optical recording using copper phthalocyanine thin films. *Solid-State Electronics*, 1994, **37**(10): 1768~1770
- [10] 陈启婴, 顾冬红, 何朝玲等, 酞菁铜薄膜的光记录特性. 光学学报, 1994, **14**(10): 1049~1053
- [11] G. Bouwhuis, J. Bratt, A. Huijser *et al.*, *Principles of Optical Disk Systems*, Adam Hilger Ltd., Bristol and Boston, 1985
- [12] Martin Clifford, *The Complete Compact Disk Player*, New Jersey, Prentice-Hall Inc., 1987
- [13] Jordan Isailovic, *Video Disk and Optical Memory Systems*, New Jersey, Prentice-Hall Inc., 1985
- [14] 白春礼编著, 扫描隧道显微术及其应用. 上海科学技术出版社, 1992
- [15] Xiaowei Yao, Lei Xu, Lanping Zhang *et al.*, Piezoelectric sliding-pushing micropositioner in a scanning tunneling microscope. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1994, **12**(3): 1646~1647
- [16] 阮玉, 周治平, 光盘衍射特性的研究——严格模式法. 中国激光, 1985, **13**(10): 612~617

Microstructure of Organic Optical Disc

Chen Qiyong Gu Donghong Gan Fuxi

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

(Received 26 January 1995; revised 21 April 1995)

Abstract In this paper, optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and scanning tunneling microscopy (STM) are used to investigate the microstructure of recorded organic thin film. Bubbles are found for organic thin film after laser irradiation. Among these methods, STM can provide more detailed and accurate three dimensional parameters of the microstructure. The microstructural study plays an important role in analyzing disc performance and recording mechanism.

Key words organic thin film, optical recording, morphology.