

花菁化合物薄膜的光存储性能*

唐晓东 顾冬红 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 采用旋涂工艺制备了花菁染料薄膜, 测试了薄膜吸收、透过和反射光谱, 通过椭圆偏振光谱计算了薄膜的光学常数。以该花菁染料薄膜为记录层的可录光盘的动态性能和优化功率测试表明, 光盘的最佳写入功率在 7 mW 左右, 载噪比(CNR)可达 47 dB。利用原子力显微镜观测了以不同功率记录后可录光盘的预刻槽形貌。

关键词 花菁化合物, 薄膜, 光存储性能。

1 引 言

光盘存储技术是 70 年代发展起来的一项新型存储技术。由于光盘存储技术一系列突出的优点, 其应用领域不断扩展, 在声视、计算机、电子出版等方面得到了广泛的应用, 已成为光电子产业的主要支柱^[1]。可录光盘(CD-R)是近年来开发出的较为成功的光盘存储产品, 它允许用户自行记录文字、声音、图像等信息, 1995 年全球的可录光盘销售量已超过 2,000 万片。

光盘存储技术是将具有很高相干性和单色性的激光束在记录介质会聚至光衍射极限的斑点(一般小于 1 μm), 激光照射区域的记录介质受光或热的作用产生化学或/和物理变化, 导致该区域的某种光学性质(如反射率等)与周围区域产生较大的反差, 从而实现信息的录入, 然后再通过激光束检测这些差异完成信息的读出。在光盘存储技术的发展过程中, 开发性能优异的存储材料一直是问题的关键和核心。有机染料作为光盘存储介质的应用正受到越来越多的重视, 尤其是在一次写入型光盘的应用中。目前, 酞菁染料和花菁染料是最为普遍的一次写入型光存储介质, 现在已成功地运用在可录光盘的研究和生产中。

本文选用自行研制的花菁染料化合物, 采用旋涂工艺制备出了适用于光存储的记录介质薄膜, 测试了染料薄膜的光谱和光学性能。通过光盘动态测试和优化功率测试确定了制备可录光盘的写入功率, 并运用原子力显微术观测了记录后可录光盘的预刻槽形状。

2 样品制备和测试方法

本文研究的可录光盘记录介质是直链类花菁染料化合物, 选择四氟丙醇(TFP)作为制备

* 上海市科技发展基金项目资助。

旋涂溶液的溶剂, 因为 TFP 溶液对选用的花菁化合物染料有良好的溶解性, 并且对衬底材料没有侵蚀, 具有适当的粘度和挥发性。将花菁染料、稳定剂按一定比例混合溶解于 TFP 溶液中, 超声波振动 1 小时, 然后分别经过孔径为 $0.5 \mu\text{m}$ 和 $0.22 \mu\text{m}$ 的过滤器过滤, 得到旋涂用的染料溶液。采用旋涂工艺制备染料记录层薄膜, 旋涂时的温度为 22°C , 湿度为 $60\% \text{-RH}$, 采用 GKF-121 型匀胶机。用于光谱测试的样品是选用 $\phi 120 \text{ mm} \times 1.2 \text{ mm}$ PC 盘片作为衬底, 测定光学常数的样品旋涂在 $\phi 30 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的双面抛光的单晶硅片上, 可录光盘的制备是采用带预刻槽的可录盘基, 用旋涂工艺涂布染料记录层, 然后溅射加镀金反射层, 最后加涂保护层。

花菁染料单层薄膜的吸收、反射和透过光谱的测试是在室温和正入射条件下, 在 Perkin-Elmer Lambda 9UV/VIS/NIR 型光谱仪上完成的。染料薄膜的光学常数的测量选用椭圆偏振技术, 是在复旦大学物理系的新型椭偏仪上进行的, 该方法的最大优点就在于能同时获得材料折射率的实部 n 和虚部 k , 具体的测试原理和过程见文献[2]。光盘的动态性能测试就是使光盘在接近于实际运用的条件下对其性能进行测试^[3], 该项测试是在中国科学院上海光学精密机械研究所光盘实验室自行研制的光盘动态测试仪上完成的。制备的可录光盘的性能测试是在深圳市先科数字光盘有限公司的 APEX OMMT-500 型可录测试仪上进行的。对于记录后可录光盘的预刻槽形状的观测是在中国科学院上海原子核研究所核分析中心的 Nano Scape IIIa 型原子力显微镜(AFM)上完成的。

3 结果和讨论

通过对单层染料薄膜的光谱研究发现, 该染料薄膜在 620 nm 和 670 nm 有两个较强的吸收峰, 分别为染料分子单体和多聚体的吸收峰, 单层薄膜在 780 nm 处的反射率大约为 20% (见图 1)。图 2 为染料薄膜的光学常数 n 、 k 随波长的变化, k 值在 625 nm 和 680 nm 附近有两个峰值, n 值 730 nm 附近有一最大峰值。薄膜在 780 nm 处的 n 值和 k 值分别为 2.071 和 0.0536 。根据 Hamada 对能够获得高反射率的材料光学常数范围的计算和分析^[4], 本文所选用的花菁染料薄膜的多层膜反射率能达到 75% 以上。经过多层膜匹配设计加镀金反射层后, 该多层膜系的总反射率达 78.4% , 符合可录光盘标准(橙皮书)对反射率大于 70% 的要求。

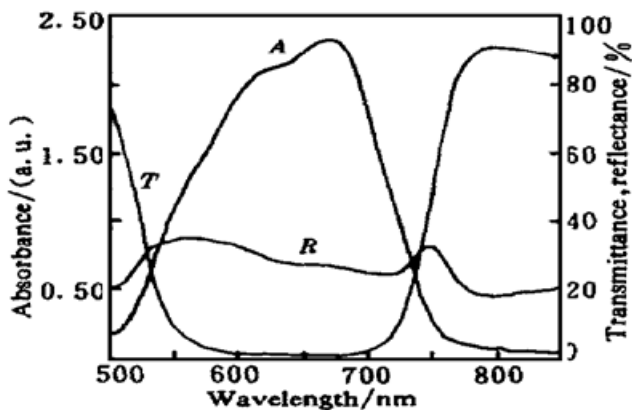


Fig. 1 Absorption A , transmission T and reflection R spectra of single cyanine layer

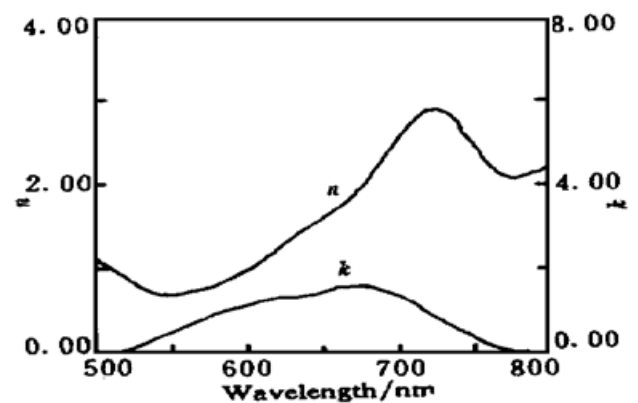


Fig. 2 Optical constant of cyanine thin film

图 3 为不同旋涂速度条件下制备的薄膜吸收的变化。根据 Meyhofer 的模型和分析^[5], 对于粘度不随切变速度变化的牛顿型液体, 用旋涂工艺制备薄膜的最终厚度 h_f 和旋涂转速 ω 的

关系符合关系:

$$\lg h_f = \lg C - \frac{1}{2} \lg \omega,$$

式中 C 是与温度、湿度和溶液浓度有关的一个参数。由于薄膜的吸收 A 和厚度 h_f 成正比, 从图 3 中可以看到 $\lg A$ 和 $\lg \omega$ 成良好的线性关系, 并且直线的斜率接近 -0.5 , 符合上述关系式。这说明该染料的 TFP 溶液属于牛顿型液体, 采用旋涂方法可以制备出大面积的均匀薄膜。

图 4 为以本文选用的染料为记录层的可录光盘的动态测试结果。在记录频率 500 kHz 时, 不同记录速度 (1.2 m/s 、 2.4 m/s 和 4.8 m/s) 条件下载噪比 CNR 随记录功率的变化趋势是基本一致的, 在记录功率为 7 mW 时达到一个最大值。从图中可以看出, 最初载噪比随记录功率的变化较为迅速, 在达到最大载噪比值后缓慢下降。因为, 在低功率情况下, 记录层上会聚的能量较低难以形成完整的记录点; 达到 7 mW 左右时形成记录点的大小适中, 边缘规整, 此时的载噪比最大; 当超过该功率值后, 由于会聚的激光能量过高, 对记录点的形成反而起了破坏作用, 导致光盘的载噪比有所下降。

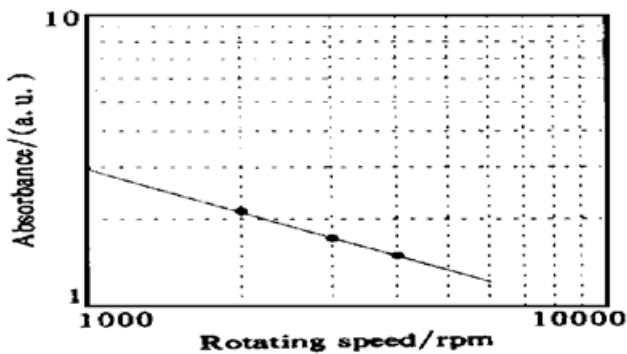


Fig. 3 Measured absorbance of cyanine film as a function of spin speed

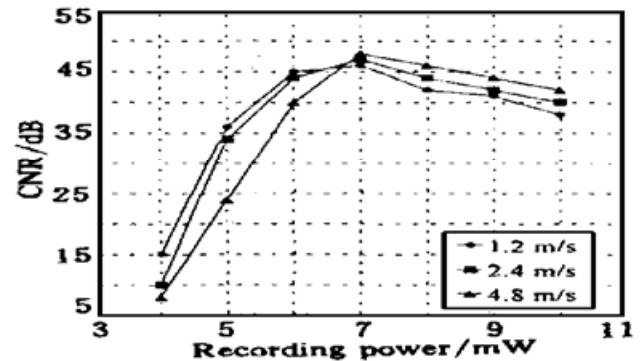


Fig. 4 The relationship between CNR and recording power at different recording speed

另一个值得注意的现象是, 在达到最佳激光记录功率前, 以 1 倍速记录时的载噪比总是要略高于相同功率情况下 2 倍速和 4 倍速的载噪比值。但一旦超过最佳功率, 1 倍速记录的载噪比迅速下降, 并低于相同记录功率下 2 倍速和 4 倍速记录的载噪比。这主要是因为, 在 1 倍速条件下进行记录时, 在染料记录层上单位时间和单位面积汇聚的激光能量要高于相同条件下 2 倍速和 4 倍速记录时染料层上的能量, 在记录功率较低时, 这有利于进一步形成完整的记录斑点, 从而获得较高的载噪比。达到最佳记录功率时, 形成的记录点的外形最规整, 载噪比值达到最大值。超过最佳记录功率后, 在低转速条件下单位时间和单位面积记录染料获得的能量要高于转速较高时的, 产生的记录点变形也较严重, 盘片的载噪比也相应较低。

图 5 为单倍速记录情况下, 制备的可录光盘以不同记录功率后的预刻槽内的反射电平 I_{ga} 、台阶上的反射电平 I_{la} 和径向对比度 R_a 的变化。总的来说, I_{ga} 和 I_{la} 随着记录功率的提高逐渐下降。在低记录功率阶段 ($3 \sim 4 \text{ mW}$) R_a 上升缓慢, 当记录功率大于 4 mW 后, R_a 迅速增大直至最大值, 此时记录功率约为 $7 \sim 8 \text{ mW}$, 随即 R_a 随记录功率的变化趋于平稳并略有下降。

根据可录光盘的存储机理, 记录激光束会聚于染料记录层, 使得激光照射区域产生物理和/或化学变化, 从而导致该区域的反射率下降而实现信息记录。由于可录光盘的反射电平与其反射率成正比, 所以随着记录激光功率的增大, 其反射电平呈下降趋势。 R_a 随着记录功率的增大逐步增大, 达到最大值后略有下降趋势。这是因为 R_a 是一个与 I_{ga} 和 I_{la} 直接有关的

参数: $R_a = 2(I_{la} - I_{ga}) / (I_{la} + I_{ga})$, 而在记录功率变化过程中, 预刻槽内反射电平 I_{ga} 和台阶上反射电平 I_{la} 下降幅度的不同, 导致了 R_a 的不同变化趋势。由于可录光盘预刻槽的宽度要小于激光束斑点的大小, 记录时总有部分的激光能量集中在台阶上, 所以激光在预刻槽内进行记录时, 同样会对台阶上的染料记录层产生作用, 只是在不同记录功率时的程度不同而已。当记录功率较低时, 记录区域的形变主要还是集中在预刻槽内, 此时槽内反射电平的下降幅度要大于台阶上的, 随着记录功率的增大, 记录区域逐渐扩展到台阶上, 槽内和台阶上的反射电平的变化幅度相当, 在 7 mW 左右 R_a 达到最大值。功率进一步增大后, 记录激光对台阶的影响略大于槽内的, 所以在记录功率较大时, R_a 随记录功率呈现出略有下降的趋势。

图 6 为单倍速记录条件下, 制备的可录光盘的误码率(BLER)随记录功率的变化。在记录功率逐步增大的过程中, 盘片的误码率呈现出了先下降后上升的现象, 在记录功率为 7 mW 时, 光盘的误码率达到了最低值, 约为 7.7×10^{-6} 。当记录功率较低时, 会聚于染料层的能量不足以形成大小规整、边缘清晰的信息记录点, 而记录功率较高时, 由于能量过大反而对记录区域起破坏作用, 同样不利于形成程度完整的记录点。只有在适当的记录功率条件下 (7 mW 左右), 此时的记录状态最为理想, 光盘的误码率也最小。

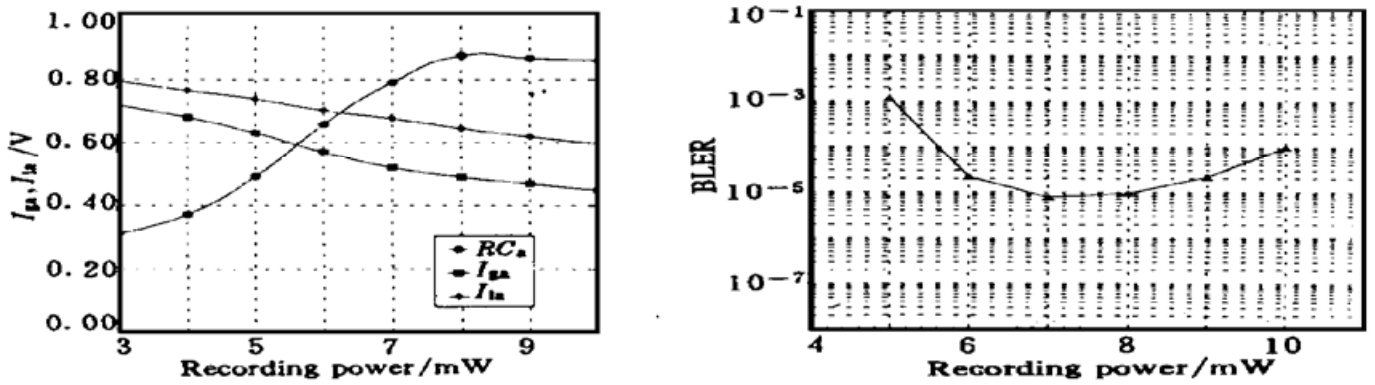


Fig. 5 I_{ga} 、 I_{la} and R_a dependence of recording power Fig. 6 The change of BLER at different recording power

通过图 7 中以不同记录功率记录后可录光盘预刻槽形状的原子力显微镜形貌像, 可以比较直观地观察到激光记录功率对光盘预刻槽的影响, 这也解释了图 5 中预刻槽槽内和台阶上反射电平的不同变化。从图中可以看出, 在记录功率为 4~ 5 mW 时, 记录点的形成还只是局限在预刻槽中, 预刻槽的形状还保持良好。当功率提高到 6~ 7 mW 时, 记录区域已经开始逐

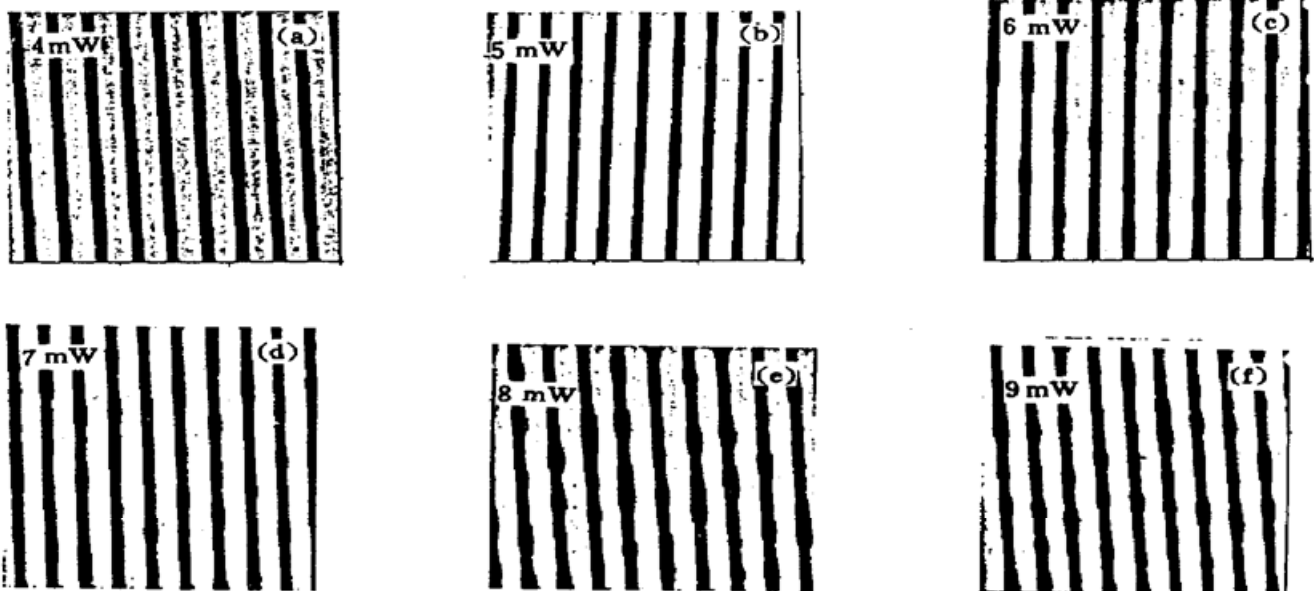


Fig. 7 AFM images of the pregroove after recorded with different writing power. Pregroove width is 1.6 μm

渐扩展到预刻槽的台阶上。当记录功率达到 8~ 9 mW 时, 已经可以从台阶的变形中清晰地观察到预刻槽中的记录点, 而且 8 mW 和 9 mW 记录功率下预刻槽的形变已没有太大的差别。总的看来, 以本文所选用的染料作为记录层的可录光盘的最佳记录功率在 7 mW 左右。

结 论 本文所选用的花菁染料在 780 nm 处具有良好的吸收和反射, 通过加镀金反射层可以获得大于 75% 的反射率, 这完全可以满足可录光盘标准(橙皮书)对盘片反射率大于 70% 的要求。花菁染料的四氟丙醇溶液是牛顿型液体, 其粘度不随切变速度的变化而变化, 可以采用旋涂工艺制备出大面积的均匀薄膜。对制备的可录盘片的动态性能测试、优化功率测试以及原子力显微镜观测表明当记录功率为 7 mW 左右时, 盘片能获得较好的记录性能。

参 考 文 献

- [1] 干福熹主编. 数字光盘存储技术, 北京: 科学出版社, 1998.
- [2] Azzam R M R, Bashara N M. *Ellipsometry and Polarized Light*. North-Holland: Amsterdam, 1997.
- [3] Wu Z, Pan T, Chen X *et al.*. Investigation on the micros-optical readout characteristics of optical recording media. *Proc. SPIE*, 1990, **1230**: 675~ 677
- [4] Hamade E, Shin Y, Ishiguro T. Compact write once disk with high reflectivity. *Proc. SPIE*, 1989, **1078**: 23~ 26
- [5] Meyhofer D. Characteristics of resist films produced by spinning. *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**(7): 3993~ 3997

Optical Storage Performance of Cyanine Compound Thin Films

Tang Xiaodong Gu Donghong Gan Fuxi

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

(Received 7 August 1998; revised 22 January 1999)

Abstract The cyanine thin films were prepared by spin-coating process. The transmission, reflection and absorption spectra of the cyanine films were measured by spectrophotometer. The refractive index n , k were calculated from the ellipsometric spectrum. The results of the dynamic measurement and optimum recording power measurement indicate that CNR can be reached up to 47 dB at different traveling rate and the optimum recording power is about 7 mW. The dimensions of the deformed area of CD-R under different writing power were measured by atomic force microscope.

Key words cyanine compound, thin film, optical storage performance.