

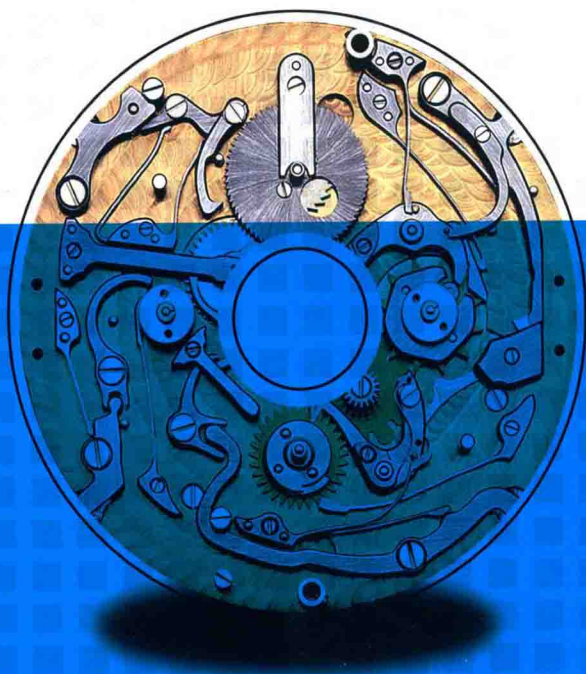


高密度光盘

存储技术及记录材料

陈志敏◇著

GAOMIDU GUANGPAN CUNCHU JISHU JI JILU CAILIAO



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

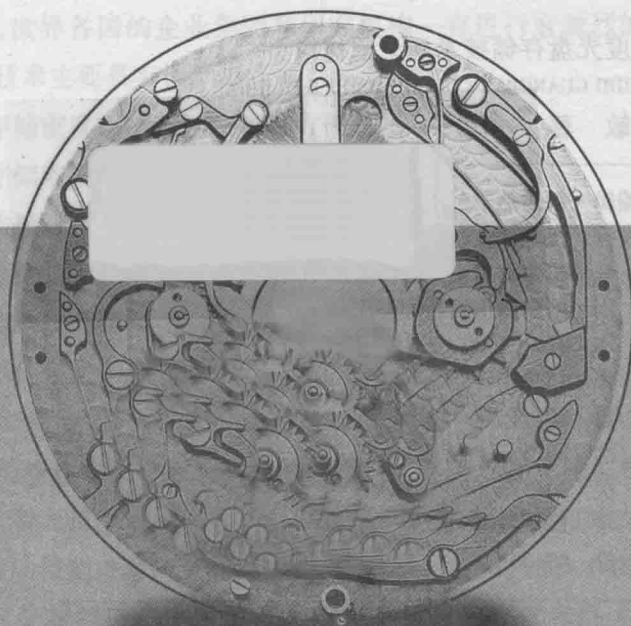


高密度光盘

存储技术及记录材料

陈志敏◇著

GAOMIDU GUANGPAN CUNCHU JISHU JI JILU CAILIAO



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

高密度光盘存储技术及记录材料 / 陈志敏著. -- 哈尔滨 : 黑龙江大学出版社, 2015.6

ISBN 978 - 7 - 81129 - 874 - 1

I. ①高… II. ①陈… III. ①光盘存储器 - 存储技术
IV. ①TP333.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 049311 号



高密度光盘存储技术及记录材料

GAOMIDU GUANGPAN CUNCHU JISHU JI JILU CAILIAO

陈志敏 著

责任编辑 魏翥然
出版发行 黑龙江大学出版社
地 址 哈尔滨市南岗区学府路 74 号
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 720 × 1000 1/16
印 张 15.25
字 数 205 千
版 次 2015 年 6 月第 1 版
印 次 2015 年 6 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978 - 7 - 81129 - 874 - 1
定 价 45.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

前 言

进入 21 世纪,计算机技术发展更加迅速,计算机技术革新、产品升级的速度不断加快,记录介质也在不断升级,光盘技术随着电子技术的进步而不断迈向新的高度。数字光盘产品从最早的 CD、VCD、SVCD 至 DVD,再至目前的蓝光光盘(BD),已经成为消费类电子产品中的主流。由于光盘存储技术有着广阔的市场空间,并可带来巨大的商业利益,世界各国的企业集团和研究机构一直进行着激烈的竞争。光盘存储技术主要具有以下特点:

- (1) 存储密度高,容量大,携带方便;
- (2) 存储寿命长,功能多,适用范围广;
- (3) 非接触式读、写和擦,无磨损;
- (4) 数据访问方便,传输速率高,便于复制;
- (5) 信噪比高;
- (6) 单位信息的存储成本低。

虽然如此,光盘存储技术要有新的提高和发展,就必须在存储密度和数据传输速率等方面有足够快的增长。随着光存储相关技术(如光学技术、激光技术、微电子技术、材料科学技术、微细加工技术、计算机技术、自动控制技术以及编码技术)的进步,光盘存储技术在记录密度、存储容量和数据传输速率等方面还有更高的要求 and 巨大的发展潜力。

光记录材料作为信息的直接载体,一直是光存储技术的关键和核

心,存储技术的发展在相当大程度上依赖于性能优良的光记录材料的研究和发展。本书以现代光存储技术的发展过程、趋势和存储原理为主线,紧紧围绕各种光存储技术对光记录材料的要求,详细介绍了光存储技术领域国内外研究成果和发展状况,系统阐述了已经成熟的传统光存储技术(如 CD、DVD 和 BD 等)和相应的记录材料,以及目前正在迅速发展中的主要光存储技术和材料,如双光子三维存储技术、近场光存储技术以及全息光存储技术等。笔者所在课题组长期从事新型高密度光存储材料研究、多层膜结构设计和盘片制备、光盘性能测试与评估和新型超高密度光存储技术探索等方面的工作。相信本书对于读者了解光盘存储领域涉及的各种存储方法、关键技术以及国内外发展态势将有所裨益。本书在编写过程中参考了大量相关领域的文献,已列示于每章后的参考文献部分中,但仍可能有遗漏。在此谨向已标注和未标注的参考文献的作者们表示诚挚的谢意和由衷的歉意!由于笔者知识水平有限,书中难免出现不妥之处及错误,敬请广大读者和专家批评指正。

陈志敏

2015 年 1 月

1.1	存储技术概述	1
1.2	光盘存储技术的发展概况	3
1.3	CD-R 存储技术及记录材料	5
1.4	DVD±R 存储技术	17
	参考文献	27
2	第2章 可录型蓝光光盘存储技术及记录材料	35
2.1	蓝光存储技术	35
2.2	可录型蓝光记录介质及其研究进展	42
	参考文献	111
3	第3章 相变光存储技术及记录材料	124
3.1	相变光存储技术	124
3.2	相变光存储材料	127
	参考文献	138
4	第4章 双光子三维存储技术及记录材料	140
4.1	双光子三维存储技术简介	140
4.2	有机双光子吸收光存储材料	141
	参考文献	152
5	第5章 近场光存储技术及材料	155
5.1	近场光存储技术简介	155

5.2	孔径探针型近场光存储技术	155
5.3	固体浸没透镜近场光存储技术	157
5.4	超分辨近场结构光存储技术	160
	参考文献	187
第6章	全息存储技术及材料	197
6.1	全息存储的基本原理	197
6.2	全息存储技术的发展	200
6.3	全息记录材料	203
	参考文献	225

第 1 章 CD - R/DVD $\pm$ R

存储技术及记录材料

1.1 存储技术概述

21 世纪是数字化和多媒体化的信息时代。随着社会和经济的发展,信息容量每年以指数方式增长,处于信息爆炸的状态。信息的容量以太位(兆兆位, Tb, 10^{12} bits)计,信息的流速以每秒太位(Tb/s)计,信息的频率以太赫兹(THz)计,即时间响应为皮秒(ps, 10^{-12} s)。我们正处于 3T 信息时代。

在当前的信息技术中,信息的存储是关键之一。信息存储容量正在飞速增长。以全球商用存储设备的总容量为例,1993 年为 2 万太字节(TB, 10^{12} bytes),而到 2004 年则达到 2 808 万太字节,即 11 年中增长了千倍。商业用户在服务器和存储产品上的花费比例将扩大到 1:3,即主要硬件支出用于存储器上。计算机外部存储器容量需求已由几年前的 100 吉(千兆)字节(GB, 10^9 bytes)发展到 1 太字节(1 TB)以上。消费类存储器件主要用于高分辨率数码相机、高清晰度数字录像机和摄像机以及数字电影机等,存储容量要求也在 TB 量级。信息技术领域迎来新的浪潮,即海量存储时代已经到来。

图 1-1 表示计算机系统中的各种存储器。在目前的发展中,随机存取存储器和高速缓冲存储器仍以半导体存储器为主,主要靠微电子集成电路技术实现;在线存储和脱机存储以闪存(flash memory)固态存储器、磁存储器和光存储器为主;数字信息的外部存储和数据分

配主要靠磁存储器和光存储器。^[1]

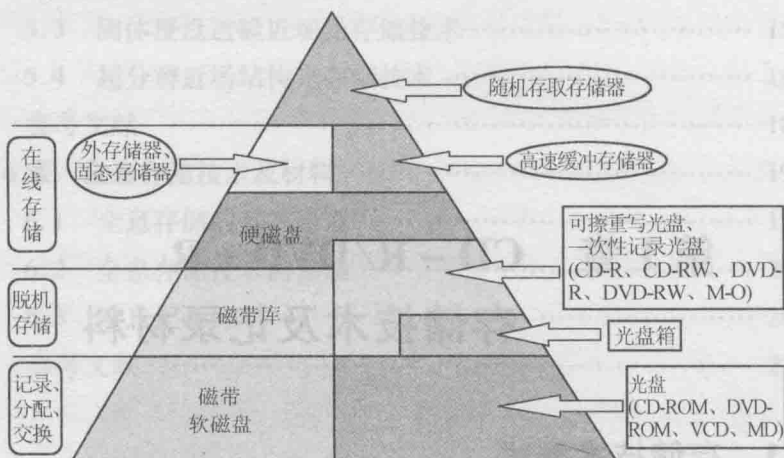


图 1-1 计算机系统中的各种存储器

当前,高性能的硬盘(50 Gb/in^2 , 100 MB/s) ($1 \text{ in} = 25.4 \text{ mm}$) 主要用于计算机联机(inline)存储,以专业用(professional)为主。高性能光盘(5 Gb/in^2 , 10 MB/s)用于脱机(off line)可卸式海量存储和信息分配,以消费用(consumer)为主。要实现增大存储密度的实用化奋斗目标,磁记录介质必须克服超顺磁效应,在磁性材料和存储方式上改进;光存储必须克服光衍射效应,在近场光学及超分辨技术和材料上改进。图 1-2 给出了传统的数据存储技术及发展趋势的情况。

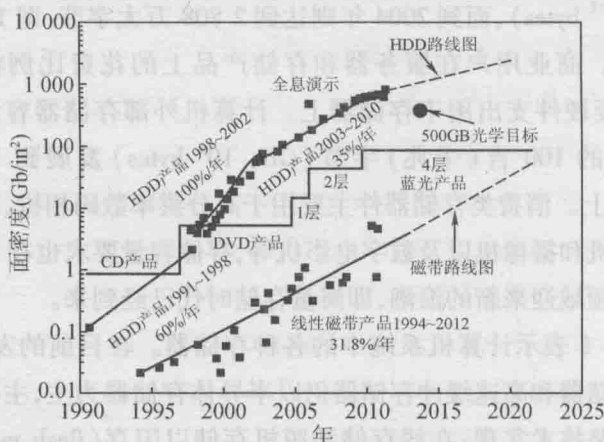


图 1-2 传统的数据存储技术及发展趋势

1.2 光盘存储技术的发展概况

造纸术的发明极大地促进了人类文明的进步,它记载了人类文明的发展史,展示了灿烂的历史文化。光盘存储技术则是伴随着人类记录文明的发展而逐步诞生的。随着科学的发展,特别是信息科技的深入发展,人类记录文明告别铅与火,迎来光与电,计算机的应用深刻地改变了世界,记录介质也因此而发生了天翻地覆的变化,磁盘、光盘取代纸介质而成为现代社会的标志性记录媒体。进入 21 世纪,计算机技术发展更加迅速,计算机技术革新、产品升级的频率不断加大,记录介质也在不断升级,光盘技术不断迈向新的高度。数字光盘从最早的 CD、VCD、SVCD 到 DVD,再到目前的蓝光产品,已经成为消费类电子产品中最前沿的数字音视频主流产品,成为时尚的消费产品之一。光盘产品应该是数字技术最直接的代表,是数字技术发展的标志。^[2]

1982 年,CD 产品的问世,使数字音频技术在消费类产品中得到应用,并以最快速度得到市场和消费者的认可,历经 30 多年依然是市场上的主流产品,足见其技术和产品的生命力。

最值得提到的是,1994 年中国 VCD 产业的成功,使数字视频技术以最直接的方式得到中国消费者的认可,创造了我国乃至世界的消费类电子产品的销售奇迹,成就了数以百计的企业。

在 CD 强大市场的推动下,DVD 产品规格和系列标准于 1996 年完成整合,并成功实现了产业化。之后,在 DVD 联盟的大力推进下,DVD 产品迅速在全球取得成功,成为取代 CD 的霸主。2005 年,可录 DVD 光盘的全球需求量已达到 22 亿片(日本储存媒体产业协会 JRIA 数据)。但是,随着 DVD 产品达到顶峰和新一代高清数字产品逐步市场化,DVD 产品的市场占有率逐渐减小,其主要原因是高清晰度和大容量的要求使得 DVD 产品再次受到挑战。

早在 2002 年,世界消费类电子产品巨头企业就开始着手蓝光技术的研究。2004 年,蓝光技术和产品在产业化道路上取得了重大的突

破,开始了产业化的步伐。索尼、松下、三星、LG、东芝等公司纷纷将各自研发的蓝光产品推向市场,成为国际消费类电子产品展览和商场中的亮点,并形成 BD(以索尼、飞利浦、松下等为代表)和 HD DVD(以东芝、三洋、微软等为代表)两大阵营,开始了技术和产品的新一轮激烈的竞争。2006 年以后,蓝光产品逐渐成熟起来,现在我们正处于蓝光产品逐步推广的时代。将来,随着光记录相关技术(如光学技术、激光技术、微电子技术、材料科学技术、微细加工技术、计算机技术、自动控制技术以及编码技术)的进步,光盘存储技术在记录密度、存储容量和数据传输速度等方面,还有更高的需求和巨大的发展潜力。

光存储的信息载体为光子,它可进入到电子载体所不能进入的超高密度、超大容量、超快速率以及并行输入/输出和高度互联的领域。目前实际应用的光盘存储技术中,载有信息的调制激光束通过物镜聚焦于光盘的记录介质层上实现信息记录,属于远场光存储,记录点的直径(d)和位密度(D)决定于光学头的记录光源波长(λ)和数值孔径(NA):

$$d = 1.22 \lambda / NA$$

$$D \propto (NA/\lambda)^2$$

即记录点的尺寸决定于聚焦光的衍射极限。据报道,用波长为 650 nm 的激光器、数值孔径为 0.6 的光学头,在读出过程中的分辨极限大约为 300 nm;用波长为 405 nm 的激光器、数值孔径同样为 0.6 的光学头,读出过程中的分辨极限则减小为 200 nm 左右。^[3-4] 因此,在光盘产品的发展历史中,沿用了一条通过缩短激光器波长、增大数值孔径来减小记录点尺寸和提高存储容量的技术路线,如图 1-3 所示。

第一代光盘,即 CD 系列使用的半导体激光器的波长为 780 nm,物镜的数值孔径为 0.45,轨道间距为 1.6 μm ,最短信息坑长度约为 0.8 μm ,容量为 650 MB。第二代光盘,即 DVD 系列是目前广泛使用的光盘,激光工作波长为 650 nm,物镜的数值孔径为 0.6,轨道间距为 0.74 μm ,最短信息坑长度约为 0.4 μm ,其单面容量为 4.7 GB,比 CD 提高了 7~8 倍。而目前正处于普及推广中的第三代光盘,即蓝光光

盘 (blu-ray disk, BD) (同代产品 HD DVD 光盘于 2008 年 2 月停止开发), 采用波长为 405 nm 的蓝光半导体激光, 物镜的数值孔径为 0.85, 单面存储容量可达 27 GB (约为 $338 \text{ MB}/\text{cm}^2$), 是 CD 容量的 40 倍、DVD 容量的 5~7 倍。毫无疑问, 以蓝光光盘为代表的蓝光存储技术将成为当代信息社会中不可缺少的信息载体, 并在大容量数据、高清活动图像和声音文件存储等方面具有广阔的应用前景。^[5-11]

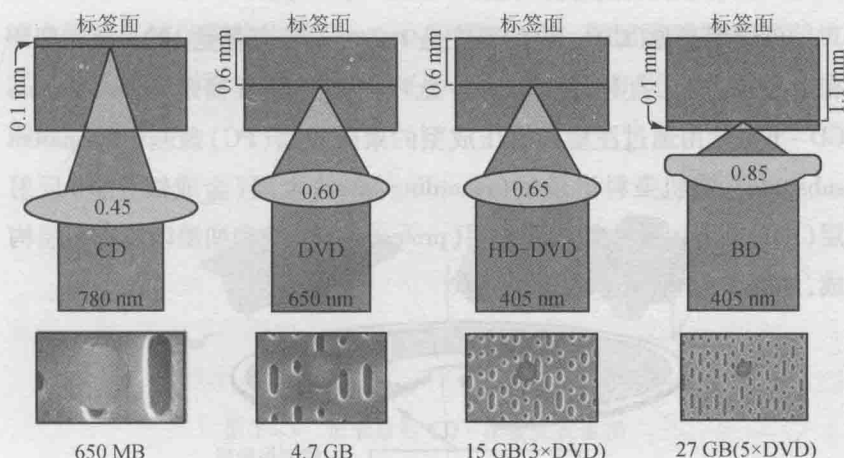


图 1-3 CD、DVD、HD DVD 和 BD 的记录直径及容量比较

1.3 CD-R 存储技术及记录材料

1.3.1 CD-R 存储技术规格及结构

1958 年人们就发明了光盘技术, 可是直到 1972 年, 第一张视频光盘才问世, 6 年后的 1978 年它开始在市场上出售。那个时候的光盘是只读的, 虽然不能写, 但是能够保存达到 VHS 录像机水准的视频, 这使得它很有吸引力。CD 的全称是 compact disc (激光唱片, 光盘), 也称为小型镭射盘, 是一个用于所有 CD 媒体格式的一般术语。CD 最大容量 700 MB, 直径仅仅 12 cm, 利用数字信号录音, 只要一个按钮就可以选曲, 能够半永久地使用, 实现了许多音乐迷的梦想。1977 年, 日本

的日立、松下、东芝、三菱等公司以及欧洲的飞利浦公司相继开发出了用于图像和文件存储的光盘系统。光存储技术发展到 20 世纪 80 年代以后,在音频领域促进了激光唱片(包括激光声盘 CD 和激光视盘 LD)和激光唱机产业的迅猛发展,从只读型(read only memory, ROM)、一次写入多次读出型(write once and read many, WORM; 后来称可录型 recordable, R)发展到可擦写型(rewritable, RW)。

可录型光盘(CD-R)的厚度是 1.2 mm,外直径是 120 mm。盘片有中心孔,内孔直径是 15 mm。盘片的夹持区直径是 26 ~ 33 mm。CD-R 盘片由通过注塑和模压成型的聚碳酸酯(PC)盘基(transparent substrate)、有机染料记录层(recording layer)金属(金或银合金)反射层(reflective layer)、蜡刻保护层(protective layer)和油墨印刷标识层构成,如图 1-4 所示。

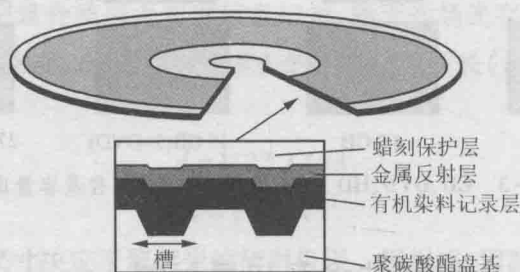


图 1-4 CD-R 盘片的结构

未记录的 CD-R 盘片上有螺旋状沟槽,称为预刻槽,其典型尺寸是:槽深 200 nm、槽宽 600 nm。预刻槽的作用是使光盘驱动器的读写光斑能由内圈向外圈跟踪沟槽,在槽内读写数据。读写光斑以恒定的线速度扫描预刻槽轨道,扫描速度规定为 1.20 ~ 1.40 m/s(1 倍速度)。为了实现等线速度,在读盘片内圈时转速快(7.5 ~ 9 r/s),而在读盘片外圈时转速慢(约 4 r/s)。两相邻预刻槽之间的距离称为轨道节距,一般为 1.5 ~ 1.7 μm ,典型值是 1.6 μm 。CD-R 的数据存储容量与线速度、轨道节距有关,线速度越慢,轨道节距越小,存储容量越大。如 700 MB、80 min 的 CD-R 光盘,线速度为 1.2 m/s,轨道节距为 1.5 μm ;650 MB、74 min 的 CD-R 光盘,线速度为 1.2 m/s,轨道节距

为 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 。CD-R 记录数据的原理是:写入激光被光盘预刻槽内有有机染料层吸收,形成不同的热效应,包括:预刻槽底的畸变;染料的分解、漂白;形成小气泡;染料的膨胀使反射层凸起鼓包,使染料层烧蚀出类似只读光盘数据凹坑形式的写入标记,从而改变染料的吸收率、光的干涉和散射状态,使写入点的反射率发生变化,引起记录部分和未记录部分在读出时的光学性质差异。同时,我们把预刻槽和两预刻槽之间的区域分别称为槽(groove)和岸(land),把记录凹坑和两凹坑之间的区域分别称为坑(pit)和台(land)。记录后的 CD-R 盘基表面如图 1-5 所示。

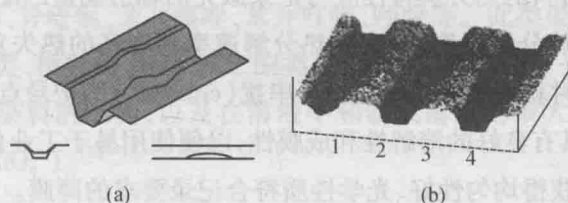


图 1-5 记录后的 CD-R 盘基表面图

(a) 槽内形变模拟;(b) 记录后的 CD-R 盘基

1.3.2 CD-R 记录材料

记录材料作为信息的直接载体,一直是存储技术的关键和核心,存储技术的发展依赖于性能优良的记录材料的研究和发展。可录光盘记录材料按其组成可分无机材料和有机材料两大类。目前实用化的可录光盘记录材料均为有机材料,因为有机材料作为可录光盘记录介质具有以下优点:

- (1) 熔化和分解温度低,有较高的记录灵敏度;
- (2) 热传导性较弱,记录位较小,有利于信噪比(signal-to-noise ratio, SNR)的提高;
- (3) 成本低,可用旋涂法制备薄膜;
- (4) 分子结构多样化,可通过改变分子结构来实现理想的光学、热

学性质;

(5) 毒性小。

有机材料作为可录光盘记录介质应满足以下基本要求:

(1) 材料薄膜的吸收光谱应与激光工作波长相匹配。通常薄膜的最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 应比记录、读出波长小 30 ~ 50 nm, 且长波边的峰形要陡峭, 以便获得适宜的光学参数。

(2) 材料薄膜在记录波长处应具有适当的折射率和消光系数。一般地, 具有较高的折射率 n 与较低的消光系数 k 的材料, 可以获得较高的薄膜初始反射率。

(3) 材料的热分解特性应与记录激光的辐射能量匹配。材料应具有适当的热分解温度、较大的热分解速率和较高的热失重百分比, 以便在记录时获得边缘清晰且不易串扰 (crosstalk) 的记录点。

(4) 具有良好的溶解性和成膜性, 以便使用易于工业化、成本低廉的旋涂法获得均匀性好、光学性质符合记录要求的薄膜。

(5) 具有较高的环境稳定性, 对如潮湿、光、热等环境条件不敏感, 以便使记录的信息具有较长的寿命。

已实用化的有机材料 CD-R 记录介质主要有花菁、酞菁和偶氮染料。

1.3.2.1 花菁染料

CD-R 可视为一个多层膜系组成的光学系统。记录层(染料层)是其中的关键。研究表明, 与 780 nm 激光匹配的 CD-R 染料薄膜的最大吸收, 酞菁染料为 700 ~ 730 nm, 花菁染料为 650 ~ 680 nm, 染料在写入波长和读出波长(780 nm)处只能有很小的吸收, 处于染料吸收峰陡峭的右边缘。

花菁染料是一种发色团共轭体系两端建立在两个氮原子间的脒离子插烯物(含氮多甲川染料)的衍生物, 其结构如图 1-6 所示。当两个氮原子及部分多甲川链为杂环核的组成部分时, 即形成典型的花菁染料。

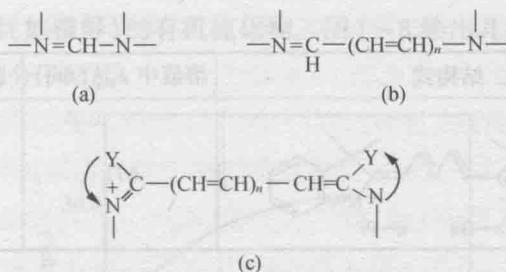


图 1-6 花菁染料的结构式

(a) 脞离子; (b) 脞离子插烯物;

(c) 典型的花菁染料结构通式, Y 为可组成杂环的杂原子

在多甲川链两端的次甲基或多次甲基上通常可以连接杂环类化合物,如喹啉、异喹啉、苯并噻唑、苯并吡唑、吡咯等。此类染料化合物可分为直链类、桥链类、环丁烯二酮类、克酮酸类等。表 1-1 给出了典型的花菁染料的结构,以及在溶液中和制成薄膜的最大吸收波长(阴离子为 ClO_4^-)。[12-17]

表 1-1 典型花菁染料的结构,以及在溶液中和制成薄膜的最大吸收波长

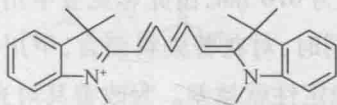
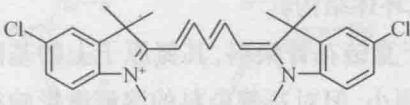
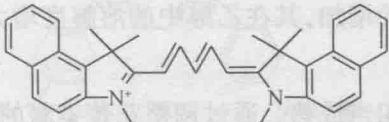
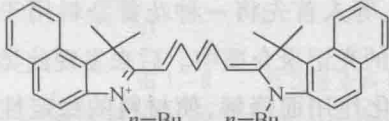
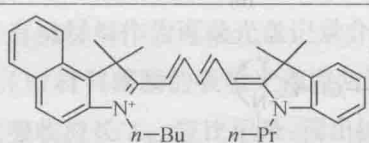
结构式	溶液中 $\lambda_{\max}$ (nm)	薄膜 $\lambda_{\max}$ (nm)
	649	679
	662 689	694 723
	702	800
	680	712

表 1-1(续)

结构式	溶液中 $\lambda_{\max}$ (nm)	薄膜 $\lambda_{\max}$ (nm)
	671	710

花菁染料的最大吸收波长主要取决于:

(1) 杂环。杂环的碱性是影响花菁染料发色及其他性能的重要因素,杂环碱性越大,杂环氮原子获得正电荷的能力就越强,正电荷从完全离域逐渐向定域在这个杂环氮原子上的状态转变,从而使染料的最大吸收波长变短。

(2) 多甲川链。一般共轭体系越大,分子基态与第一激发态之间的能差越小。这种能差的大小决定着吸收波带向长波方向移动的程度。在花菁染料中,几乎每增加两个甲川基,吸收波长就向长波方向移动 100 nm 左右,例如:三甲川花菁染料的最大吸收波长为 550 nm 左右,而五甲川花菁染料的最大吸收波长可达 650 nm 左右。用于制作 CD-R 的花菁染料最大吸收波长为 670 nm,由此可见五甲川花菁染料和七甲川花菁染料较为合适。同时,对花菁染料而言,甲川链越长,其分子的稳定性以及对光、热的稳定性就越差。为改善其对光、热的稳定性,可以引入吸电子基团或环体结构。

(3) 成盐烷基和阴离子。对于直链花菁染料,其氮原子上的基团对花菁染料最大吸收波长的影响很小,但对花菁染料的溶解度影响很大。随着氮原子上烷基碳原子数的增加,其在乙醇中的溶解度增大,如图 1-7 所示。

对花菁染料合成的研究已经相当成熟。通过调整花菁染料的结构可以得到特定的吸收波长。Law 等人首先将一种花菁染料用于与 780~830 nm 半导体激光器相匹配的光记录介质中。后来发现此类花菁染料很容易与单线态氧发生氧化作用而降解,使材料的稳定性变差,需添加单线态氧猝灭剂以改善其稳定性。单线态氧猝灭剂主要是