

發明專利說明書 200426819

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93114804

※ 申請日期：93.5.25

※IPC 分類：G11B7/24

一、發明名稱：(中文/英文)

光學記錄媒體

OPTICAL RECORDING MEDIUM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商皇家飛利浦電子股份有限公司

KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.

代表人：(中文/英文)

J L 凡 德 渥

VAN DER VEER, J. L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭愛因和文市格羅尼渥街1號

GROENEWOUDSEWEG 1, 5621 BA EINDHOVEN, THE
NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

瑞費特 艾塔 莫斯塔法 希克麥特

HIKMET, RIFAT ATA MUSTAFA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭愛因和文市赫斯德蘭街6號

PROF. HOLSTLAAN 6, 5656 AA EINDHOVEN, THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

賽普勒斯 CYPRUS

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2003年05月28日；03101566.2

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種光學記錄媒體。

【先前技術】

多種系統係已使用光學記錄之發光之原理而敘述，及此等系統係已與方法組合以製造多－層，該等層可係使用於寫一次讀多次(WORM)及唯讀記憶體(ROM)磁碟之製造中。相關揭示之摘述係於以下提供。

圖1概略地顯示此種磁碟1，其中資訊2係寫於軌道3中。記錄磁碟沿著軌道部分之剖面係於圖2中概略地顯示。

圖2之層包含記錄之資訊7及於其間之透明層8。於以螢光為基礎之多層記錄概念中，光束5係聚焦於使用於書寫及閱讀之點上。可使用熱以記錄，及閱讀係經由偵檢由光束5引發之發光(光束6)而執行。光束5係通過數個層7及8而聚焦。因此，於此種情況下具有一種材料，該材料具有大之史托克位移(Stoke shift)致使發射係遠離吸收譜帶發生，可係重要的。以此種方式，發射之光6(螢光)可通過該等層行進而不被吸收。亦可於該記錄之層之下或之上安置第三層，俾能增進或協助記錄。此種層可係熱變色性或光色性之層。

美國專利5 399 451揭示經由使用光－反應性之雙穩態消光劑(quencher)之雙穩態異構物經由以於受螢光材料吸收之波長中之光照射該媒體而數位地記錄資訊，其中能量係自該螢光材料轉移至光－反應性之雙穩態消光劑。閱讀係經由以較微弱之光照射該媒體及偵檢由螢光材料發射之螢

光而進行。

美國專利6 027 855敘述非 - 螢光之玫瑰紅B內醯胺之光化學轉變成為螢光之玫瑰紅B衍生物，其係使用於唯讀記憶體(ROM)中。相似地，美國專利5 945 252揭示多環苯醌類之非 - 螢光之迫位 - 苯氧基衍生物(peri-phenoxiderivatives)之轉變成為1,5-苯醌(anaquinones)之螢光之胺基衍生物，以用於ROM。

歐洲專利0 280 284敘述，於熱敏感性記錄材料中電子受體與電子予體之使用，該材料於顏色 - 顯示層中包含特殊之螢光染料及/或螢光顏料。根據提及之專利，該記錄材料具有於曝露於紫外線(UV light)後優越之局部獲得能力及於接近紅外線區域中之良好光學可讀性。

於WO 00/15 425中，於螢光之寫一次讀多次(WORM)磁碟中使用之染料 - 於 - 聚合物中組合物包含約0.1至10重量百分點之螢光染料，該螢光染料具有吸收雷射輻射及轉換該吸收之光成為熱之能力；約10至80重量百分點之硝化纖維素及形成薄膜之聚合物。該含染料之溶液係經由旋轉、滾筒或浸漬塗佈而塗覆於光學閱讀媒體之基版上。該方法使用經聚焦之雷射束以掃描記錄層。

WO 00/48 178揭示用於螢光WORM磁碟之光學記錄媒體，該光學記錄媒體包含螢光染料、硝化纖維素及形成薄膜之聚合物。該媒體對於WORM磁碟提供高容量光學記憶體，包含三維光學記憶體系統。

WO 00/55 850敘述用於製造具有螢光閱讀/記錄之多 -

層光學資訊載體之方法。製造一種結構，該結構係由於其之一面或兩面表面上帶有螢光薄膜之基板形成，其中該基板對於使用於螢光閱讀/記錄之入射輻射係透明的。一種具有圖案之結構係於預先決定方法條件下塗覆於該螢光薄膜，致使產生以分隔之螢光區域之排列之形式具有表面浮雕之螢光具有圖案之結構。相同之程序係重複需要數目之次數，以求於該方法之結束獲得多－層光學資訊載體。

最後，WO 01/06 505敘述具有光敏性層之WORM類型多層光學記憶體，該光敏性層具有螢光讀數。磁碟包含透明之基板、及經由聚合物層而彼此空間地分隔及使用黏合劑層裝配之多資訊層。資訊係儲存於螺旋形軌道內之光敏性物質中。該光敏性物質可係於非－光敏性之背景上如連續之層或如分隔之溝槽形成。用於光敏性物質之各種組合物容許經由改變螢光褪色(bleaching)或發射而記錄，具有低限－類型記錄。

雖然於以上引用之專利文獻中提供之廣泛技術揭示，但是對於改良之光學記錄媒體仍然具有需要。特定言之，對於以上之光學記錄媒體，彼等係以作為光－活性成分之有機化合物為基礎，係通常的。此等系統具有該等有機化合物可能不是安定的及對於褪色可係敏感之缺點。

【發明內容】

本發明之目的係克服以上之缺點及提供以安定之光－活性成分為主之光學記錄媒體。

此種目的係經由如於申請專利範圍第1項中定義之光學

記錄媒體而獲得。該光學記錄媒體之較佳具體實施例係於申請專利範圍附屬項中敘述。

於本發明之聚合物複合物中包含之無機粒子基本上係屬於奈米尺寸。彼等之性質係受彼等尺寸影響。當粒子尺寸降低時，發生自整體結構至分子結構之逐漸轉移，及反之亦然。顯示此等量子化效應之粒子時常稱為量子點。彼等顯示視尺寸而定之光學及電子之行為。例如，關於具有降低之粒子尺寸之粒狀材料(bulk material)，此等材料之譜帶間隙可顯示經由若干電子伏特而增加。此係反映於材料之吸收及光發光光譜中，其隨著降低之粒子尺寸而位移數百奈米。

以上粒子之尺寸可係經由於複合物聚合物之製造後施加熱而影響。此種方法可致使粒子改變尺寸。

無機粒子之尺寸可係經由於複合聚合物之製造後施加熱而影響。視該等無機粒子之行為而定，此種方法具有不同之效應。

具有於加熱後趨於黏聚，因此於尺寸中成長之無機粒子。於此種案例中，於尺寸中之改變係增加。CdS係此種類型之無機粒子之一種樣本。

具有經歷熱引發之化學轉化作用，導致於尺寸中之降低之其他無機粒子。此種類型之無機粒子之一種實例係CdSe，當於大氣空氣中加熱時，其係部分地轉化成為CdO。此種轉化作用實際上不是於無機粒子彼等本身之總尺寸中之改變，而係，導致於其組成中之部分改變之化學反應。

以上轉化作用亦可光化學地獲得。其可係使用X-射線光電子光譜學而偵檢。

無機粒子之光學性質(吸收及/或發射波長)可係對應地改變。應注意，於溫度升高與於粒子尺寸中之改變之間存在著穩定之關係。於製造後之處理溫度愈高，則無機粒子之改變及因此造成之於光學性質中之改變愈多。

自以上推論，當於室溫製造此種粒子以具有特定之尺寸時，彼等將於某些波長吸收及/或發射。於加熱至提高之溫度後，彼等於尺寸中將穩定地改變(增加或降低)，如於以上敘述，及將對應地改變彼等之光學性質(吸收及光-發光譜帶之位移)。根據本發明之第一種態樣，此等改變致使本發明之組合物適合於光學記錄。適合之溫度係於100至300℃之範圍內。此種溫度係經由使用於光學記錄技術中之雷射而達到。通常，該位移以長波之方式發生，即至較高之波長。

根據本發明之第二種態樣，本發明之無機粒子可係使用於消除(quenching)具有高發光效率之系統之螢光。當無機粒子係嵌於有機鈍化層中時，提供此種系統。此種層安定化該表面狀態，致使以上之高發光效率係獲得。將粒子加熱至高溫度可自彼等表面移除有機分子，因此消除螢光。再次地，觀察到於系統之光學性質中之改變，可使用其以用於光學記錄。其後將顯示，此種螢光消除不是如此造成發射譜帶之波長位移，而主要地對於發射之光之強度具有影響。

根據本發明之較佳具體實施例，該等無機粒子係CdS、CdTe、CdSe、ZnS、ZnSe、PbS、HgS、HgTe、GaAs、GaP、InAs、InP、及ZnO。

根據另一種較佳具體實施例，於尺寸中之改變係經由於複合聚合物之吸收光譜中之改變而可偵檢的。

根據另一種較佳具體實施例，本發明之無機粒子係發光之粒子。根據再另一種較佳具體實施例，彼等於形狀中係圓形的、似盤形的或似桿形的，於至少於一個方向中具有小於10奈米之尺寸。

根據再另一種較佳具體實施例，該聚合物係丙烯酸酯、環氧基化合物(epoxy)或硫醇(thiolene)單體之聚合物。或者，該聚合物可包含羧酸基及/或羧酸鹽。根據再另一種較佳具體實施例，該聚合物係化學地交聯的。

較佳地，以複合聚合物之總重量為基準，無機粒子係以1至60重量百分點之數量包含於聚合物中。

獲得以上無機粒子之一種方法係經由於包含彼等之金屬鹽類之溶液中之沉澱作用。於彼等中，硫化物類、硒化物類、碲化物類及磷化物類(CdS、CdTe、CdSe、ZnS、ZnSe、PbS、HgS、HgTe、GaP、InP)可係使用 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te 或 PH_3 或彼等之鹼金屬鹽類而沉澱。 AsH_3 及 $As(CH_3)_3$ 可係使用於砷化物類(GaAs、InAs)之製備中。氧化物諸如ZnO可係經由鹼諸如氫氧化物之添加而獲得。

製造此等粒子之另一種其他方法係經由有機金屬先質諸如二甲基鎘及醋酸鎘於提高之溫度使用配位溶劑諸如三正

辛基膦(氧化物)及十二胺之熱解作用。

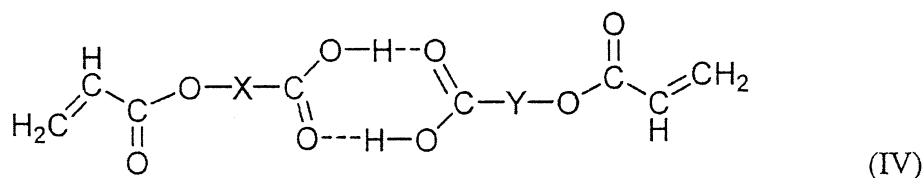
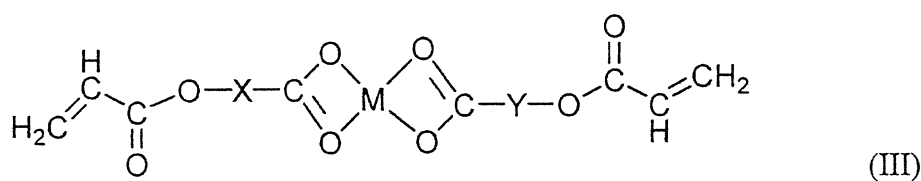
如以上提及，適合之粒子於形狀中可係圓形的、似桿形的或似盤形的。然而，其等亦可係不對稱的。

製造本發明之光學記錄媒體之一種方法包含預-製造之無機粒子之分散於聚合物基質中。對於此種目的，奈米尺寸粒子可係於有機溶劑中於安定化之分子之存在下製造。隨後，將該等粒子加入聚合物溶液中。此種聚合物溶液可係於將該溶液旋轉塗佈於基板之頂部之期間經由溶劑之蒸發而形成為包含奈米尺寸晶體之薄聚合物層。聚碳酸酯及聚苯乙烯係可使用於此種目的之熟知之聚合物。然而，亦可使用其他之聚合物。

製造光學記錄媒體之另一種方法包含無機粒子於聚合物基質中之當場製造。對於此種目的，先質金屬鹽類及/或錯合物類係溶解於聚合物基質中。隨後，該等先質係使用反應物而還原，以生成如以上提及之奈米尺寸粒子。為了分散該等先質材料於聚合物基質中，使用具有溶劑合或配位基之聚合物係必要的。對於此種目的，可使用同元聚合物、共聚物以及嵌段共聚物。具有溶劑合基之聚合物之實例係聚(苯乙烯磺酸)、聚(N-烷基吡啶鹵化物)、聚(甲基)丙烯酸、聚(N-乙基吡咯啉酮)、聚(乙基醚類)、聚(氧化乙烯(丙烯))、聚(乙基甲基醚)、聚(甲基)丙烯酸酯類、及聚(乙基丁基醚類)。

根據本發明之一種較佳具體實施例，其中分散無機粒子之聚合物包含經交聯之網狀結構(network)。此種網狀結構

可係使用以下表示之基本式(I)及(II)之分子而生成，該等分子具有反應性之端基(A)及(C)諸如丙烯酸酯、環氧基化合物或硫醇(thiolene)。該網狀結構亦可包含具有與金屬離子生成錯合物之能力之基，或應具有溶解金屬離子之能力。可使用羥基、羧酸、吡啶及氧化乙烯基作為側基或橋聯基(B)。金屬離子可係於各種相中而引進入此種網狀結構中。其可係於單體相中而引進入該系統中。此可係經由選擇於式(I)中包含金屬原子之基B及聚合該系統，以生成包含該金屬原子(M)之固體薄膜而達成。此種丙烯酸酯係以(III)表示。於此實例中，X可係任何之橋聯基。隨後，其可係轉變成奈米尺寸粒子。製造網狀結構然後經由潤脹該溶劑而將金屬離子引進，亦係可能的。具有丙烯酸酯基之此種分子之一種實例係式(IV)。

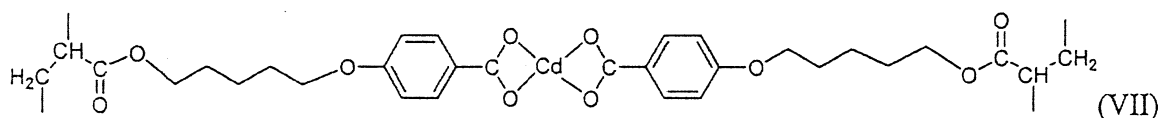
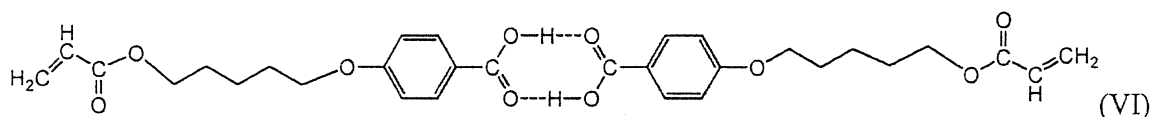
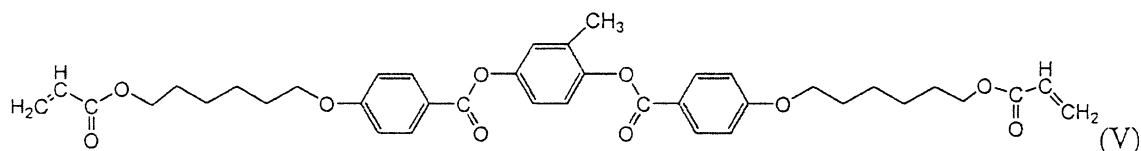


本發明將係參考較佳實例及附隨之圖式而較詳細地敘述及解釋。

【實施方式】

實例 1

實例 1 係關於本發明之第一種態樣及使用經由無機粒子之熱引發之生長而造成之吸收譜帶之長波位移。使用具有下列結構之化合物(丙烯酸酯)：



製造於化合物 (IV) 中包含 10 重量 % 化合物 (V) 之混合物。該混合物係置於一槽中及聚合反應係使用來自 10 瓦 (W) 螢光燈 (Philips PL10) 之紫外線 (UV) 輻射而引發。將經聚合之薄膜置於包含 3% 醋酸鎘二水合物、40% 乙醇、7% 去離子水及 50% 二氯甲烷之溶液中，俾能中和該網狀結構及將 Cd 組合建造進入化合物 (VI) 中，將其轉化成化合物 (VII)。樣本係沉浸於該溶液中歷時半日及於包含 42% 乙醇、8% 去離子水及 50% 二氯甲烷之混合物中清洗，以洗去未結合於網狀結構之離子。隨後，樣本係於室溫乾燥及溶劑之殘餘物係經由加熱彼等至 150°C 而移除。使用紅外線光譜學，發現，化合物 (VI) 係完全轉化成化合物 (VII)。為了製造 CdS 量子點，包含鎘之網狀結構係置於具有乾燥 H₂S 之管中於大

氣壓力及室溫歷時4小時。於此種處理後；化合物(VII)之分子恢復原狀以生成化合物(VI)，如經由紅外線(IR)光譜學及生成CdS晶體之事實觀察到。

圖3顯示於室溫測量及於各種溫度加熱該樣本歷時2分鐘後測量之光譜。於此圖中，亦提供純粹網狀結構之光譜以用於比較。可觀察到，CdS量子點之存在引起於純粹網狀結構中不存在之吸收譜帶。此外，隨著增高之溫度，吸收譜帶之開始(λ_e)位移至較高波長。增加之吸收限顯示，CdS晶體之尺寸隨著增高之儲存溫度而增加。

晶體之尺寸(R)係自吸收限使用下列之實驗式而計算：

$$R(\text{奈米}) = 0.1 / (0.1338 - 0.0002345 * \lambda_e)$$

結果係於圖4中表示。可觀察到，於樣本之加熱之期間，晶體之尺寸維持幾乎不改變直到80°C，高於該溫度觀察到連續之增加如儲存溫度之函數。

樣本之光發光光譜亦係於提及之處理溫度儲存彼等之後測量。結果係於圖5中表示。可觀察到，隨著增高之溫度，發射最大值移動至較高之波長(長波位移)，如晶體之增加之尺寸之結果。

可觀察到，經由施加熱，可改變晶體之尺寸及可獲得於發射譜帶之位置中之大改變，致使該系統適合於光學記錄。

於此等層上亦進行各種之記錄實驗。該層係如以上敘述製備。使用雷射束，CdS晶體係於當場製造。於此種層中，可偵檢之線可係經由局部加熱而記錄。

對於高速度，使用具有固體狀態雷射之靜力試驗器，該

雷射具有 $\lambda = 405$ 奈米之波長。使用具有0.85之數字孔(NA)之物透鏡。該雷射之功率係設定至10毫瓦及點係於各種脈長記錄。於記錄之前及之後之每一次，測量來自該點之反射。於反射中之變動係於圖6中繪於圖上，如雷射脈長之函數。

於圖6中可看到，吾人於10奈秒(ns)已觀察到於樣本之反射性中之足夠之變動，表示於此短時間製造記錄係可能的。於同一圖中，亦可看到，較長於500奈秒之脈動可於反射中產生較大之變動。此種效應係與於圖3中顯示之行為結合。當晶體生長時，約400奈秒之另外之吸收最初逐漸地增加及當彼等達到某種大小時，彼等顯示於此波長之吸收中快速之增加。

自以上實驗之發現(特定言之來自圖5者)推論，處理溫度(即無機粒子經由記錄雷射而加熱達到之溫度)應係高於80°C。進一步之細節係視提供之環境而定。在一方面，為了訊號產生之原因，吾人將喜歡具有高達160至220°C之溫度。在另一方面，於高速度記錄中不能達成高溫度。此等係矛盾之需求，其必須係經由技術之最適化而協調。

實例2

實例2係關於本發明之第二種態樣及使用熱引發之螢光消除。使用CdTe粒子。該等粒子係依循於文獻中敘述之程序而合成。此種粒子係經由硫醇分子而安定化及顯示很高之發光。將聚合物(聚乙基吡咯啉酮)加入此種混合物中及於玻璃基板上可製造包含CdTe粒子之聚合物層。於室

溫，該層顯示很強之發光。然而於高於 250°C 加熱之後，觀察到於發光中之大量降低，如於圖7中表示。如以上顯示，當彼等之波長係常數時，於光學性質中之改變主要在於發射譜帶之強度。其需要 250°C 之高溫度，以長波位移該譜帶。

【圖式簡單說明】

圖1係習用之記錄磁碟1之圖，其中資訊2係書寫於軌道3中；

圖2顯示圖1之記錄磁碟1之剖面；

圖3顯示根據本發明之第一種態樣包含CdS作為無機粒子及係當製造時(室溫)測量及於 100 與 200°C 之間之溫度處理後測量之以聚丙烯酸酯為主之複合聚合物之吸收光譜；

圖4顯示圖3之吸收光譜之吸收限 λ_e 之位置(波長)及表示之CdS晶體半徑，皆相對於處理溫度；

圖5顯示圖3之複合聚合物之光發光光譜；

圖6顯示，於根據本發明包含CdS作為無機粒子之以聚丙烯酸酯為主之複合聚合物上，於點之反射中之變動，該等點係已經由於各種脈長之雷射照射而記錄；

圖7顯示，根據本發明之第二種態樣包含CdS作為無機粒子及係當製造時(室溫)測量及於 100 與 250°C 之間之溫度處理後測量之以聚乙基吡咯啉酮為主之複合聚合物之發射光譜。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---|----|
| 1 | 磁碟 |
| 2 | 資訊 |

- 3 軌道
- 5 光束
- 6 光束
- 7 記錄之資訊
- 8 透明層

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種光學記錄媒體，該光學記錄媒體包含於高於室溫之溫度加熱後能經歷於尺寸中之改變之奈米尺寸之無機粒子；及包含一種聚合物，該等無機粒子係分散於其中以形成複合聚合物。根據一種較佳具體實施例，該於尺寸中之改變係經由於複合聚合物之吸收光譜中之改變而可偵檢。

六、英文發明摘要：

Disclosed is an optical recording medium comprising inorganic particles of nanometer size capable to undergo a change in size upon heating at a temperature above room temperature; and comprising a polymer in which the inorganic particles are dispersed to form a composite polymer. According to a preferred embodiment, the change in size is detectable by a change in the absorption spectrum of the composite polymer.

十、申請專利範圍：

1. 一種光學記錄媒體，該光學記錄媒體包含於高於室溫之溫度加熱後能經歷於尺寸中之改變之奈米尺寸之無機粒子；及一種聚合物，該無機粒子係分散於其中以形成複合聚合物。
2. 根據申請專利範圍第1項之記錄媒體，其中該高於室溫之溫度係於100至300°C之範圍內，較佳係高於80°C。
3. 根據申請專利範圍第1項之記錄媒體，其中該於尺寸中之改變係經由於該複合聚合物之吸收光譜中之改變而可偵檢的。
4. 根據申請專利範圍第1項之記錄媒體，其中該無機粒子係發光之粒子。
5. 根據申請專利範圍第1項之記錄媒體，其中該無機粒子係CdS、CdTe、CdSe、ZnS、ZnSe、PbS、HgS、HgTe、GaAs、GaP、InAs、InP、或ZnO。
6. 根據申請專利範圍第5項之記錄媒體，其中該無機粒子係圓形的、似盤形的或似桿形的，於至少於一個方向中具有小於10奈米之尺寸。
7. 根據申請專利範圍第1項之記錄媒體，其中該聚合物係丙烯酸酯、環氧基化合物或硫醇單體之聚合物。
8. 根據申請專利範圍第1項之記錄媒體，其中該聚合物包含羧酸基類及/或羧酸鹽類。
9. 根據申請專利範圍第1項之記錄媒體，其中該聚合物係經化學地交聯的。

10. 根據申請專利範圍第1項之記錄媒體，其中以該複合聚合物之總重量為基準，該無機粒子係以1至60重量百分點之數量包含於該聚合物中。

十一、圖式：

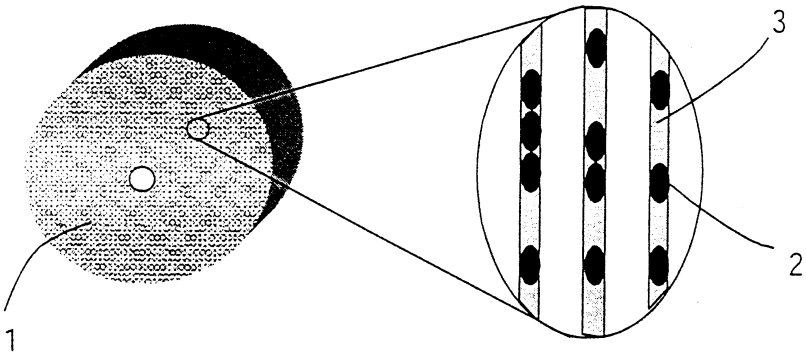


圖 1

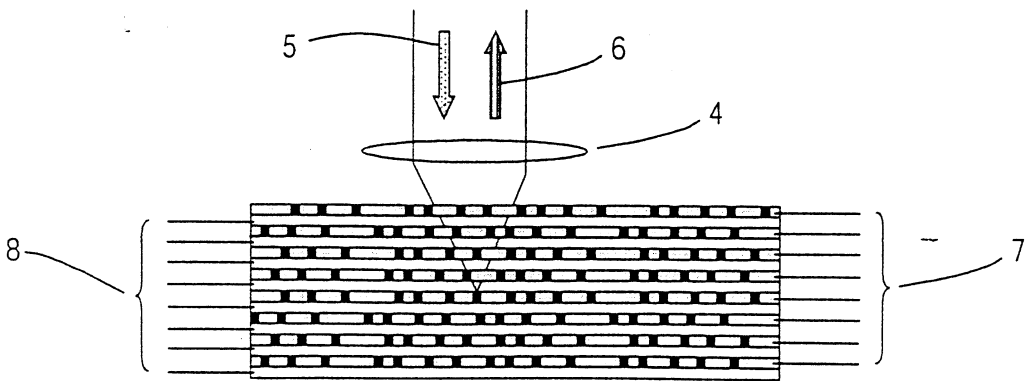


圖 2

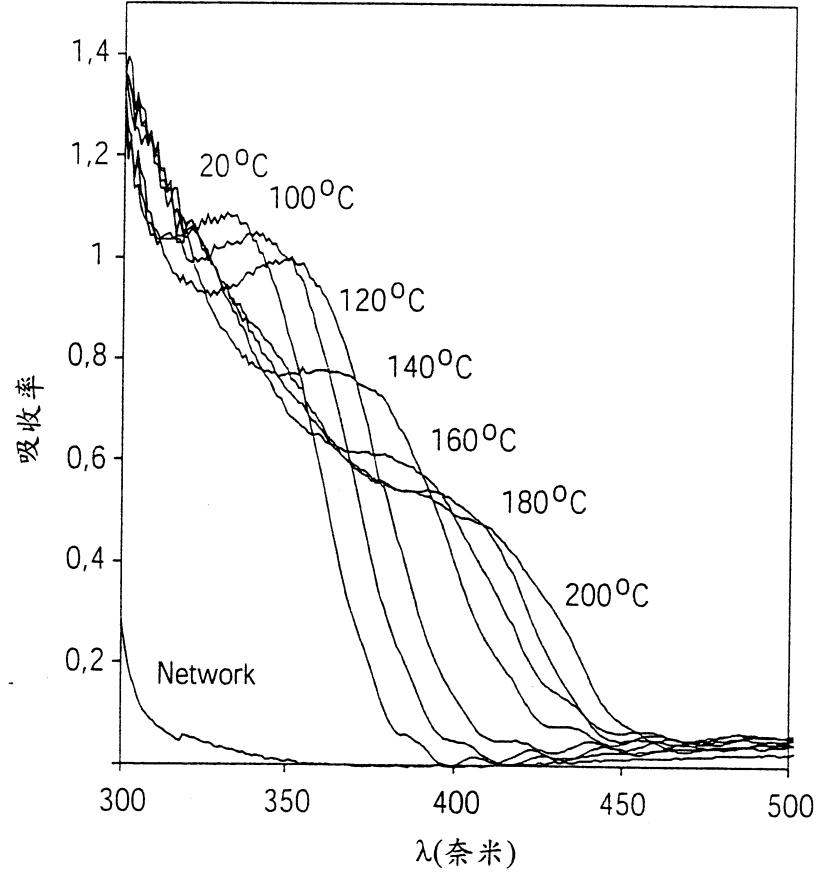


圖3

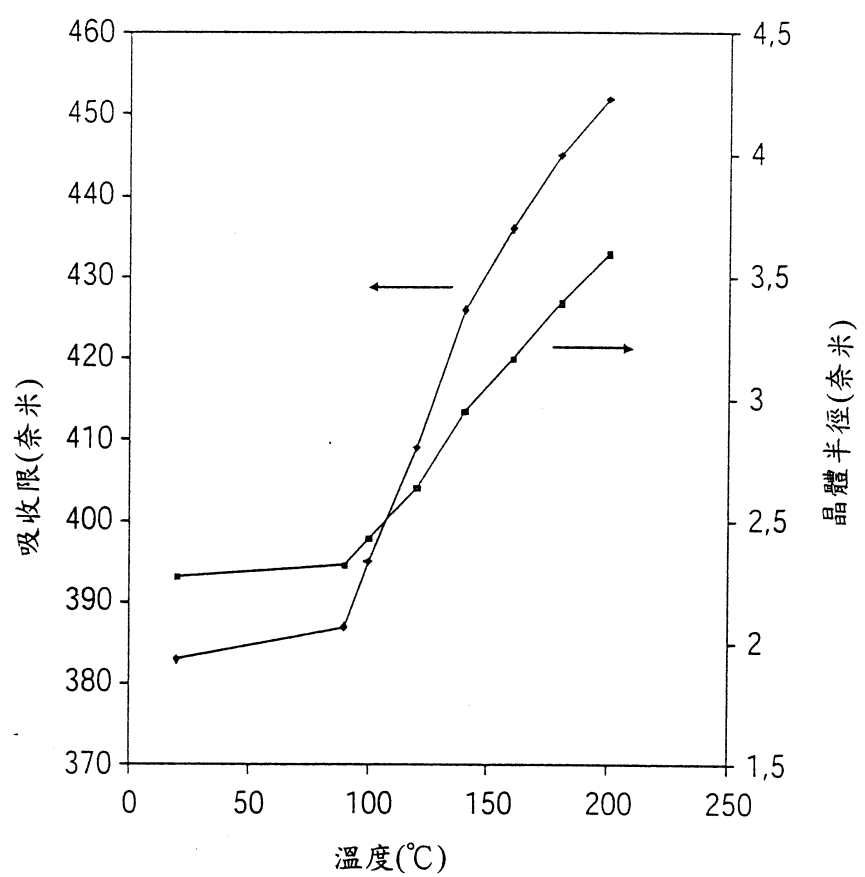


圖 4

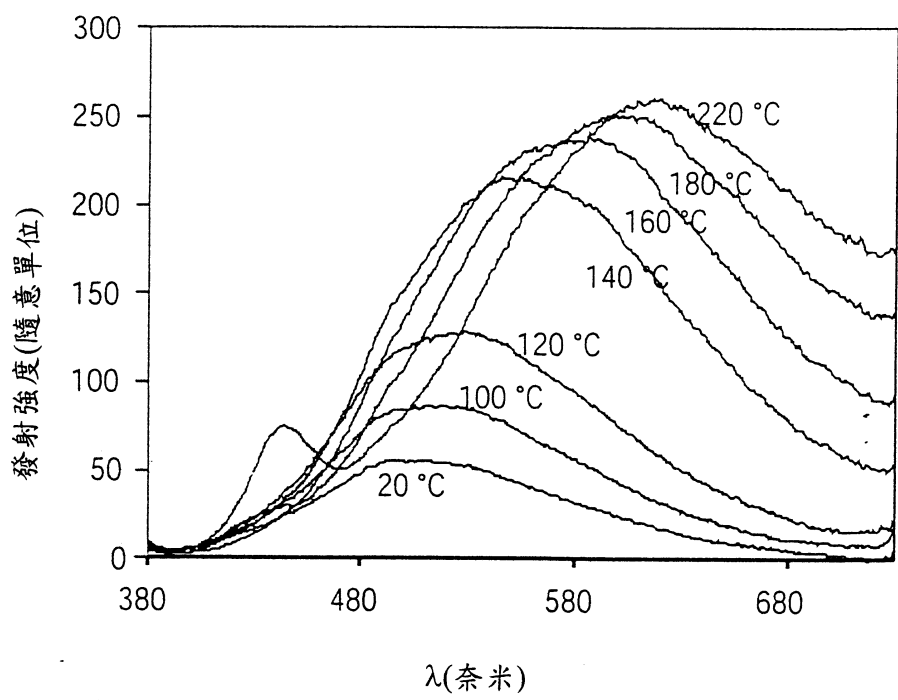


圖 5

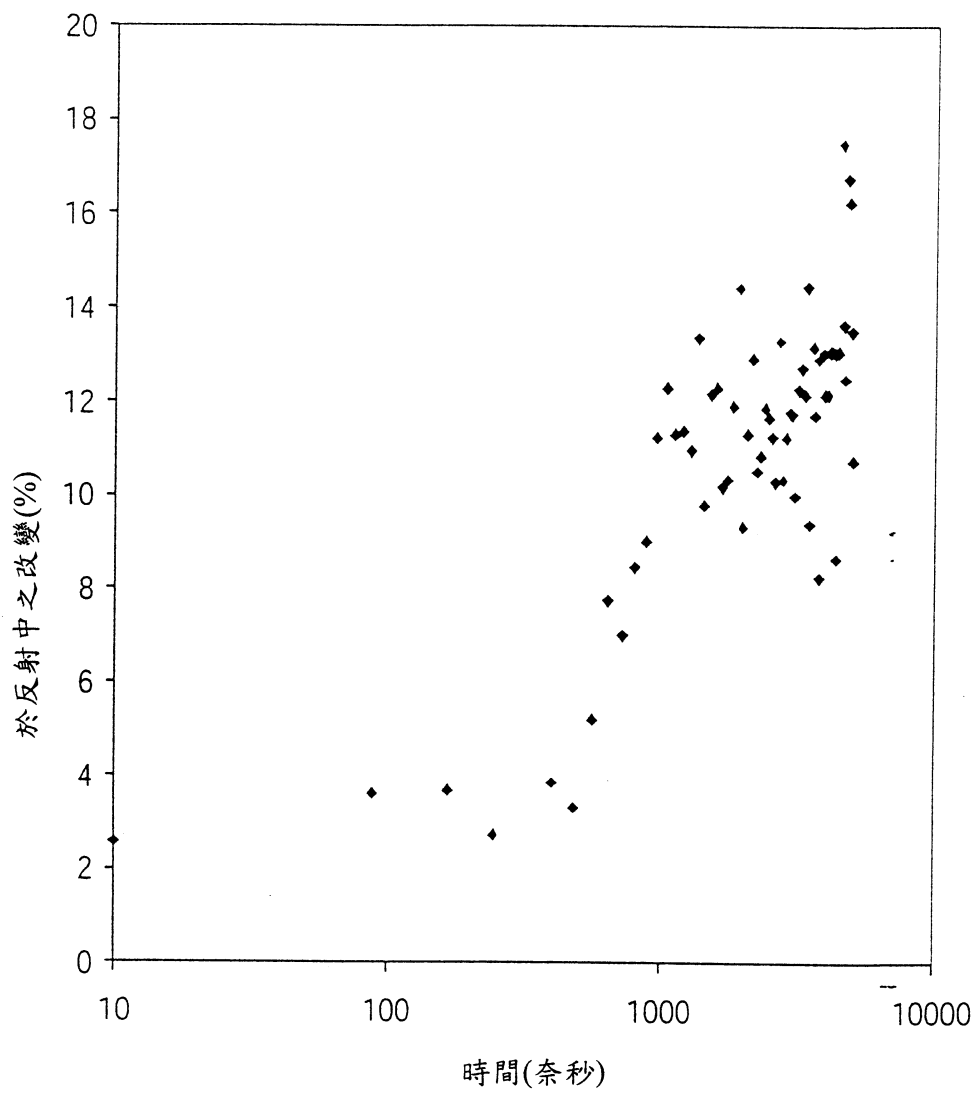


圖6

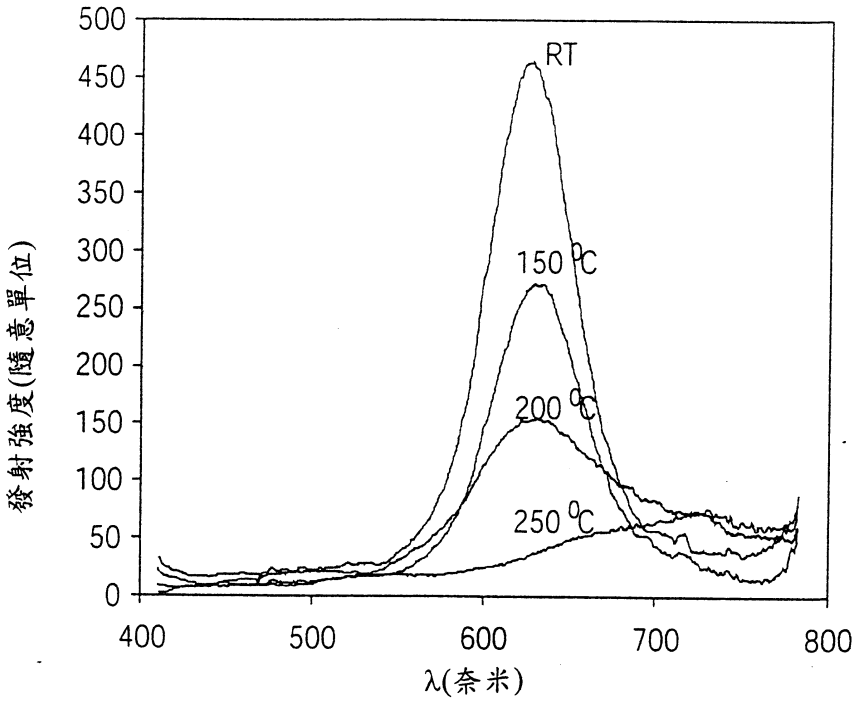


圖 7

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (4) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)