



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102005213 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201010277335. X

(22) 申请日 2010. 08. 31

(30) 优先权数据

12/550521 2009. 08. 31 US

(73) 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 A·纳塔拉延 E·P·博登 陈国邦

P·J·麦克洛斯基

V·P·奥斯特罗弗霍夫 E·M·金

D·G·加斯科伊恩 R·J·佩里

R·P·让-吉勒斯 J·L·李

B·L·劳伦斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 徐晶 林森

(51) Int. Cl.

G11B 7/0065(2006. 01)

G11B 7/245(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2005136357 A1, 2005. 06. 23, 说明书第 1

页 0014 段-说明书第 2 页 0017 段, 说明书第 3 页 0036 段.

US 5223356 A, 1993. 06. 29, 说明书摘要.

CN 101248377 A, 2008. 08. 20, 全文.

US 2005136357 A1, 2005. 06. 23, 说明书第 1 页 0014 段-说明书第 2 页 0017 段, 说明书第 3 页 0036 段.

审查员 樊云

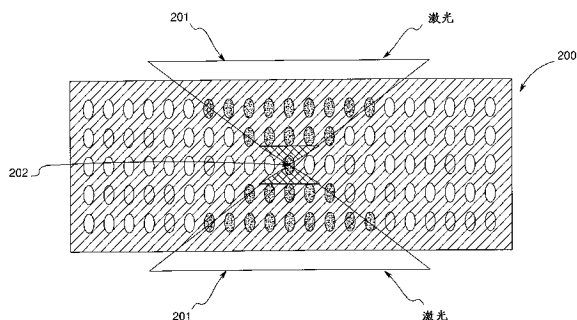
权利要求书1页 说明书12页 附图4页

(54) 发明名称

光学数据存储介质及其使用方法

(57) 摘要

本发明提供了光学数据存储介质及使用其进行光学数据存储的方法。所述光学数据存储介质包含非线性敏化剂, 所述非线性敏化剂能吸收光化辐射而导致向反应物的上能级三线态能量传递, 其中所述反应物在三线态激发时将发生变化。所述介质的折射率变化 (Δn) 至少为约 0.005, 或甚至至少为约 0.05。



1. 一种光学数据存储介质,所述介质包含:

聚合物基体;

反应物,所述反应物能在三线态激发时发生变化,从而引起折射率变化,所述反应物包括肉桂酸酯、肉桂酸酯衍生物、肉桂酰胺衍生物或其组合;和

非线性敏化剂,所述非线性敏化剂能吸收光化辐射而导致向所述反应物的上能级三线态能量传递;

其中所述介质的折射率变化至少为约 0.005。

2. 权利要求 1 的光学数据存储介质,其中所述介质的折射率变化至少为约 0.05。

3. 权利要求 1 的光学数据存储介质,其中所述反应物包括聚肉桂酸乙烯酯(PVCm)、聚 4-氯肉桂酸乙烯酯(PVC1Cm)、聚 4-甲氧基肉桂酸乙烯酯(PVMeOCm)、(2E, 2'E)-((1S, 2S)-环己烷-1, 2-二基)双(3-苯基丙烯酸酯)、(2E, 2'E)-((1S, 2S)-环己烷-1, 2-二基)双(4-氯苯基丙烯酸酯)、(2E, 2'E)-((1S, 2S)-环己烷-1, 2-二基)双(4-甲氧基苯基丙烯酸酯)、(2E, 2'E)-N, N'-((1S, 2S)-环己烷-1, 2-二基)双(3-苯基丙烯酰胺)、(2E, 2'E)-N, N'-((1S, 2S)-环己烷-1, 2-二基)双(3-(4-氯苯基)丙烯酰胺)、(2E, 2'E)-N, N'-((1S, 2S)-环己烷-1, 2-芳二基)双(3-(4-甲氧基苯基)丙烯酰胺)或其组合。

4. 权利要求 1 的光学数据存储介质,其中所述介质能存储微全息数据。

5. 权利要求 1 的光学数据存储介质,其中所述非线性敏化剂通过反饱和吸收体包含相继的两光子吸收过程。

6. 权利要求 5 的光学数据存储介质,其中所述非线性敏化剂包括酞菁染料、亚酞菁染料或炔基铂染料。

7. 权利要求 1 的光学数据存储介质,所述介质还包含能在所述非线性敏化剂和所述反应物间传递能量的介体。

8. 权利要求 1 的光学数据存储介质,其中所述聚合物基体包含一种或多种聚乙烯醇、聚(甲基丙烯酸烷基酯)、聚(丙烯酸烷基酯)、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚(偏二氯乙烯)、聚(醋酸乙烯酯)或其组合。

9. 一种光学数据存储方法,所述方法包括:

提供包含聚合物基体、反应物和非线性敏化剂的光学数据存储介质,其中所述反应物在三线态激发时能发生变化,从而引起折射率变化,所述反应物包括肉桂酸酯、肉桂酸酯衍生物、肉桂酰胺衍生物或其组合;所述非线性敏化剂能吸收光化辐射而导致向所述反应物的上能级三线态能量传递,其中所述介质的折射率变化至少为约 0.005;和

在所述光学数据存储介质中记录微全息图。

光学数据存储介质及其使用方法

技术领域

[0001] 本公开涉及光学数据存储介质,更具体而言,涉及全息存储介质以及其制备和使用方法。

[0002] 发明背景

[0003] 信息技术工业的快速成长带来了对数据存储系统需求的日益增加。近来,某些 RSA 已在数据存储系统领域中得到应用。其中数据的读或写通过光照在例如盘上来实现的光学数据存储比在必须通过其他工具如读取磁性介质的磁感头或读取乙烯基介质(media recorded in vinyl)的针来读取的介质中记录的数据具有优势。另外,与乙烯基介质中可存储的数据相比,光学方式可在更小的介质中存储更多数据。此外,由于读取数据不需要接触,故光学介质不像乙烯基介质那样易于因长时间反复使用而受损。

[0004] 光学数据存储介质还比磁性存储介质提供多重好处。例如,与磁盘驱动器不同,光学数据存储介质最常提供为可移动介质,易于适合归档和备份数据、在未连接的系统间共享内容及分配预录内容。虽然可得到可移动磁性介质如磁带,但这类介质上存储的信息的寿命通常限于 10-12 年,所述介质通常相当昂贵,且数据存取慢。与此相反,光学数据存储介质可提供可移动可录和 / 或预录介质的灵活性、快速的数据存取及为个人计算机和娱乐系统价廉地制造足够负担得起的介质和驱动器。

[0005] 虽然如此,但常规的光学数据存储介质确实具有局限性。首先,光学介质的存储密度受对记录比特的最小尺寸的物理限制条件的限制。光学存储的另一局限性在于数据常存储在一个或两个离散的层中,或在表面上或夹在介质内。以深度方式记录信息可提高存储能力;但这样做的方法即漂白和光反应需要大量的光功率来产生可读的标记。因此,使用这些常规 3D 记录方法的记录速率将慢。此外,这些方法中使用的介质通常对光能具有线性响应,因此在记录数据后可能需要一些机制来消除介质对光的敏感性以消除非预期擦除、数据丢失等。

[0006] 全息存储为光学数据存储,其中数据以全息图表示,全息图为两束光在光敏介质中相交所产生的三维干涉图案的图像。更具体而言,参考光束与含数字编码数据的信号光束的叠加在介质体内形成 3-D 干涉图案,从而导致改变或调制光敏介质的折射率的化学反应。此调制将来自信号的强度和相位信息记录为全息图。该全息图可在后来通过将存储介质单独暴露于参考光束而重新得到,其中参考光束将与存储的全息数据相互作用生成与用来存储所述全息图像的初始信号光束成比例的再现信号光束。

[0007] 全息存储的早期尝试依靠基于页的方法,即其中数字信息的比特以与一“片”其上记录全息图的必要线性介质上的逻辑零和一的二维阵列编码成体全息图。由于利用了介质的较大体积,故利用基于页的方法所需的记录和读出设备可能复杂且昂贵,且介质内的读或写对温度波动、振动以及写或读波长或强度的小变化将非常敏感。

[0008] 由于这些缺点,故对全息数据存储更新近的研究已聚焦于按比特方式(bit-wise)方法,其中信息的各个比特(或几个比特)由局域化于介质内的微小体积以产生反射读出光的区域的全息图所代表。这样的局域体全息微反射器可在介质的整个体积中布置成多个

数据层。在这样的布置中,层中数据的读出和记录不可避免地导致邻近层暴露于记录 / 读出辐射,因此,虽然线性材料已经证明可在单比特应用中为全息数据存储效力,但拥有可支撑多个数据层而在写和读步骤过程中不影响其他数据层的介质将更有利。

[0009] 能适应按比特方式的数据存储方法的材料是高度寻求的,因为用来读取和写到这类材料的设备目前已有市售或易于通过改变易于买到的读写设备而提供。此外,通过按比特方式的全息数据存储比使用 基于页的方法存储的全息数据更耐受温度、波长、强度变化及振动。为在全息图特别是微全息图的记录中最有用,按比特方式的数据存储材料必须是非线性的且此外需要随记录光表现出至少约 0.005 到约 0.05 的折射率变化 (Δn)。最后,材料中由记录光产生的折射率调制的幅度将限定给定系统配置的衍射效率,衍射效率与信噪比、误码率和可达到的数据密度相关联。

[0010] 因此仍需要可对记录光强度表现出非线性(或“阈值”)响应并适于按比特方式的全息数据存储的光学数据存储介质。特别地,介质中存储的全息图在深度上受限将是有利的,以便可实现容量的增大。还需要这类数据存储介质以使周围介质的折射率不显著改变且各深度处看不到全息图效率的实质降低的方式写入。理想地,所提供的任何这类材料应具有足够的支持衍射效率的折射率变化,以便能记录高密度微全息数据,从而进一步扩大材料的存储能力。

发明内容

[0011] 提供了一种光学数据存储介质。所述介质包含聚合物基体、反应物和非线性敏化剂,所述反应物能在三线态激发 ($T_n; n > 1$) 时发生变化,所述非线性敏化剂能吸收光化辐射而导致向所述反应物的上能级三线态 - 三线态能量传递,其中所述介质的折射率变化 (Δn) 至少为约 0.005。

[0012] 还提供了一种光学数据存储介质,所述介质包含聚合物基体、反应物和非线性敏化剂,所述反应物包含肉桂酸酯材料并能在三线态激发时发生变化,所述非线性敏化剂包含能吸收光化辐射而导致向所述反应物的上能级三线态 - 三线态能量传递的反饱和吸收体。优选并有利地,所述光学数据存储介质能表现出至少约 0.005 的折射率变化 (Δn)。

[0013] 还提供了光学数据存储的方法。所述方法包括提供包含非线性敏化剂和反应物的光学数据存储介质。所述反应物能在三线态激发时发生变化,所述非线性敏化剂能吸收光化辐射而导致向所述反应物的上能级三线态 - 三线态能量传递。此外,所述光学数据存储介质能表现出至少约 0.005 的折射率变化 (Δn)。

附图说明

[0014] 结合附图阅读下面的详细描述时,本发明的这些及其他特征、方面和优势将得到更好的理解。在整个附图中,相同的符号表示相同的部分,其中:

[0015] 图 1A 为线性敏化剂对光化辐射的响应的图示;

[0016] 图 1B 为阈值敏化剂对光化辐射的响应的图示;

[0017] 图 2 为光学存储介质的横截面视图,示出了如果介质包含线性敏化剂的话光化辐射的影响区域及如果介质包含阈值敏化剂的话光化辐射的影响区域;

[0018] 图 3 为示意性能级图,示出了呈现反饱和吸收的敏化剂的上能级三线态 T_n 激发态

吸收和所致的能量传递；

[0019] 图 4 为在光学数据存储介质的一个实施方案中记录的微全息图的阵列的反射率的图示；和

[0020] 图 5 为光学数据存储介质的一个实施方案的衍射效率随强度变化的图示（对于 $60\text{J}/\text{cm}^2$ 的固定记录积分通量）。

[0021] 发明详述

[0022] 除非另有指出，否则本文中用到的技术和科学术语具有与本发明所属领域技术人员通常所理解的相同的含义。本文中用到的术语“第一”、“第二”等不代表任何顺序、量或重要性，而是用来区分各要素。此外，术语“一个”和“一种”不代表量的限制，而是代表所提及的项目中的至少一者的存在，且术语“前面”、“后面”、“底部”和 / 或“顶部”仅出于描述的方便而使用，而限于任何一个位置或空间取向，另有指出除外。如果公开了范围，则针对同一组分或性质的全部范围的端点都包括端点本身并能独立组合（如范围“至高约 25% 重量，或更具体而言，约 5% 重量到约 20% 重量”包括端点本身和范围“约 5% 重量到约 25% 重量”等的所有中间值）。关于量所使用的修饰语“约”包括所提及的值并具有上下文所指定的含义（例如包括伴随特定量的测定的误差度）。

[0023] 本文中用到的“衍射效率”指在全息图位置处测得的由全息图反射的射束功率相对于入射探测射束功率的分数，而“量子效率”指吸收的光子导致产生折射率变化的化学变化的概率。“积分通量”指通过单位面积射束横截面的光束能量的量（以例如焦耳 $/\text{cm}^2$ 量度），而“强度”指光学辐射通量密度如单位时间内通过单位面积射束横截面的能量的量（以例如瓦特 $/\text{cm}^2$ 量度）。

[0024] 本文中提供了一种适于以按比特的方法记录微全息数据的光学数据存储介质。理想地，所述介质对光化辐射表现出非线性响应，即对低于阈值的入射激光不发生实质性的折射率变化，而在阈值之上发生显著的折射率变化。有利的是，虽然仅用功率或强度超过阈值的光才可记录进这样的介质中，但记录的数据可用强度低于阈值的光反复且基本无破坏性地读取。本发明的光学数据存储介质中记录的微全息图的尺寸预期将比用来记录其的光束的尺寸要小。

[0025] 所述光学数据存储介质包含分散在聚合物基体内的非线性敏化剂和反应物并可表现出适于以高数据密度记录微全息图的折射率变化 (Δn)，例如至少约 0.005 或至少约 0.05 或甚至更高。虽然其他性质（举几个例子来说，如记录速度、记录强度和透明性）也可能影响光学数据存储介质以按比特的方式记录微全息数据的能力，但我们认为特定介质可获得的衍射效率和 / 或折射率变化对于介质以按比特的方式记录微全息数据的能力将是控制性的。由于本发明的光学数据存储介质可获得的衍射效率，所述介质可能在与单张 CD 或单张 DVD 尺寸类似的盘上存储约 1TB 的信息。

[0026] 更特别地，本发明的介质包含能在三线态激发 ($T_n; n > 1$) 时发生变化的反应物。本文中用到的术语“变化”意在包括反应物的任何间接光 化学反应，如光致二聚或异构化。光致二聚为双分子光化学过程，涉及电子激发的不饱和分子与结构相似和 / 或相同的物类的未激发分子进行加成（例如两种烯烃结合形成环丁烷环结构）。该反应中发生的共价结合将产生新的部分，所述新的部分通常可归类为光化产物。当和术语光致二聚或光化学反应或光反应一道使用词语“间接”时，其指反应物不通过吸收光子直接接收能量，而是从另

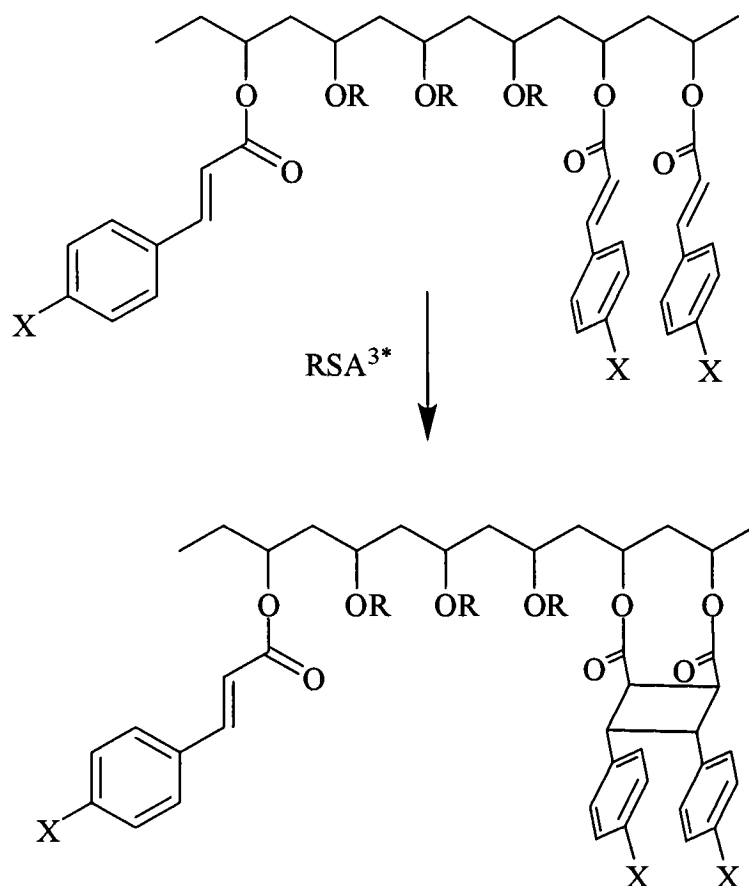
一分子（如敏化剂或介体）接收能量，所述另一分子先吸收光子并然后传递部分该能量给反应物，反应物随后进行二聚。

[0027] 适用于所述光学存储介质的一些实施方案中的反应物的实例包括但不限于：(i) 可进行二聚以致从反应物到产物所需的体积变化较小的那些，如不通过反应物的直接光激发而通过从被光激发的敏化剂到反应物的间接“非辐射能量传递”（在本案中，三线态-三线态能量传递）途径进行二聚过程的反应物；(ii) 非线性敏化剂从两光子过程接收能量并传递该能量给一种反应物，该反应物随后与第二反应物缩合得到产物的那些；(iii) 当在聚合物主链上衍生化时可提供非常大的折射率变化的那些，折射率变化对应于材料的有效容量，例如，如果 > 85% 的反应物转化为产物则可获得至少约 0.08 的 $\Delta n_{\max}$ ；和 (iv) 当在聚合物主链上衍生化时能发生分子间和分子内缩合反应从而加速其消耗并因敏化光反应较高的量子效率而用低于 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 的入射积分通量提供所需折射率 (Δn) 变化、继而也可供更高的衍射效率和更短的记录时间的那些。

[0028] 虽然不希望将光学数据存储介质限制于此，但适于用作光学数据存储介质中的反应物并提供光学数据存储介质一种或多种上述变化的一类材料的一个实例为肉桂酸酯材料、肉桂酸酯衍生物和肉桂酰胺衍生物。任何肉桂酸酯材料均可使用，本领域技术人员知道许多适用于光学数据存储介质中的这类材料。在一些实施方案中，由于其在 405nm 或 532nm 下的透明性 (UV 吸收可忽略)，故可使用能发生 [2+2] 间接光致二聚和间接光聚合的肉桂酸酯材料以使肉桂酸酯的线性漂白 (linear bleaching) 保持最小并仅促进从被激发的敏化剂的三线态-三线态能量传递。在一些实施方案中，理想地，肉桂酸酯材料包含聚肉桂酸乙烯酯 (PVCm)，其中聚乙烯基主链的肉桂酸酯含量占聚肉桂酸乙烯酯总重量的约 54% 重量到约 75% 重量。

[0029] 聚肉桂酸乙烯酯、肉桂酸酯衍生物和肉桂酰胺类似物的实例包括但不限于聚肉桂酸乙烯酯 (PVCm)、聚 4-氯肉桂酸乙烯酯 (PVC1Cm)、聚 4-甲氧基肉桂酸乙烯酯 (PVCMeOCm)、(2E, 2'E)-((1S, 2S)-环己烷-1,2-二基) 双 (3-苯基丙烯酸酯)、(2E, 2'E)-((1S, 2S)-环己烷-1,2-二基) 双 (4-氯苯基丙烯酸酯)、(2E, 2'E)-((1S, 2S)-环己烷-1,2-二基) 双 (4-甲氧基苯基丙烯酸酯)、(2E, 2'E)-N, N'-((1S, 2S)-环己烷-1,2-二基) 双 (3-苯基丙烯酰胺)、(2E, 2'E)-N, N'-((1S, 2S)-环己烷-1,2-二基) 双 (3-(4-氯苯基) 丙烯酰胺)、(2E, 2'E)-N, N'-((1S, 2S)-环己烷-1,2-芳二基 (diaryl)) 双 (3-(4-甲氧基苯基) 丙烯酰胺)。其在下面示出：

[0030]



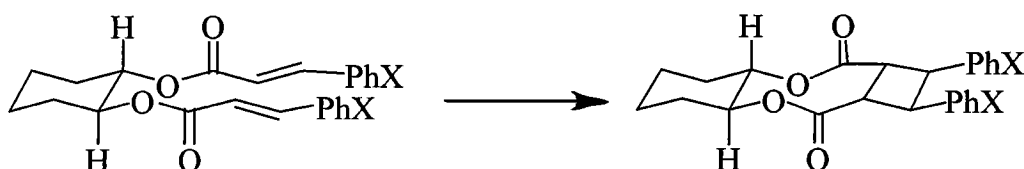
[0031] 其中 $R = \text{H}$ 或肉桂酸酯

[0032] $X = \text{H}$ (聚肉桂酸乙烯酯 (PVCm))

[0033] OMe (聚 4- 甲氧基肉桂酸乙烯酯 (PVCmOMe)), 或

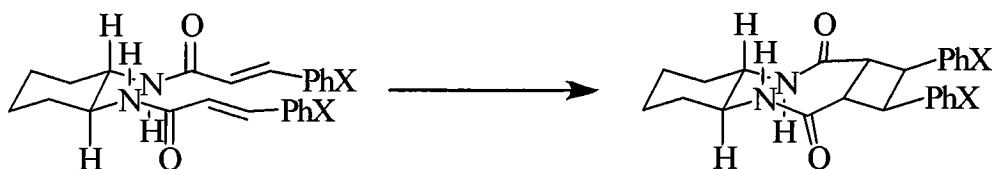
[0034] Cl (聚 4- 氯肉桂酸乙烯酯 (PVCmCl))

[0035]



[0036] 其中 $X = (\text{对位})-\text{H} : (2E, 2'E) - ((1S, 2S) - \text{环己烷} - 1, 2 - \text{二基}) \text{双} (3 - \text{苯基丙烯酸酯})$ 或 $X = (\text{对位})-\text{Cl} : (2E, 2'E) - ((1S, 2S) - \text{环己烷} - 1, 2 - \text{二基}) \text{双} (3 - (4 - \text{氯苯基}) \text{丙烯酸酯})$ 或 $X = (\text{对位})-\text{MeO} : (2E, 2'E) - ((1S, 2S) - \text{环己烷} - 1, 2 - \text{二基}) \text{双} (3 - (4 - \text{甲氧基苯基}) \text{丙烯酸酯})$

[0037]



[0038] 其中 $X = (\text{对位})-\text{H} : (2E, 2'E) - N, N' - ((1S, 2S) - \text{环己烷} - 1, 2 - \text{二基}) \text{双} (3 - \text{苯基丙烯酰胺})$ 或 $X = (\text{对位})-\text{Cl} : (2E, 2'E) - N, N' - ((1S, 2S) - \text{环己烷} - 1, 2 - \text{二基}) \text{双} (3 - (4 - \text{氯苯基}) \text{丙烯酰胺})$ 或 $X = (\text{对位})-\text{MeO} : (2E, 2'E) - N, N' - ((1S, 2S) - \text{环己烷} - 1,$

2-二基)双(3-(4-甲氧基苯基)丙烯酰胺)。

[0039] 在一个实施方案中,本发明的光学数据存储介质中使用的反应物能在三线态激发时发生变化。看图 3,本发明的光学数据存储介质中使用的反应物的三线态能量(箭头 307 所示)低于敏化剂的 T_2 态能量(箭头 308 所示)但高于敏化剂的 T_1 态能量(箭头 309 所示)。所述反应物也能接收来自敏化剂的上能级三线态(T_2 或更高)的能量并发生反应而形成产物,从而提供聚合物基体内的折射率变化和因此记录下来的全息图。

[0040] 除上面提到的好处外,这类材料在本文中所述的光学数据存储介质中作为反应物的使用也可在当在聚合物主链上衍生化时提供比常规反应物更高载量的可能性。也就是说,当在聚合物主链上衍生化时,常规反应物的载量可能限于不超过约 30%重量,而这里描述的新型反应物可以高得多的载量加载到聚合物主链上,即甚至高至光学数据存储介质总重量的约 90%重量。

[0041] 此外,与常规反应物相比,使用本文中提供的反应物将提供双折射的显著减少。最后,所述光学记录介质将提供快速创造高清晰度微全息图的能力,同时,形成的热最少且向相邻位置的信号泄漏极少,向相邻位置的信号泄漏可能导致捕获到的全息图案的拖尾。

[0042] 所述反应物通常以较高浓度存在以在聚合物基体内产生大的光学性质变化和促进高效的三线态能量传递。例如,所述反应物可以占光学数据存储介质总重量的约 2%重量到约 80%重量的量存在于光学数据存储介质中。

[0043] 所述反应物可共价连接到聚合物基体或以其他方式与聚合物基体联系起来。例如,可使用经肉桂酸酯官能化的聚合物作为所述聚合物基体,例如聚肉桂酸乙烯酯易于买到。在这种情况下,光学数据存储介质可包含较高载量的反应物,例如高至光学数据存储介质总重量的约 90%重量。

[0044] 除上述反应物外,理想地,本发明的光学数据存储介质还包含一种或多种非线性敏化剂。所述非线性敏化剂能吸收例如一个或多个光子形式的入射光化辐射并然后将能量传递给反应物分子以诱导反应物分子重排为产物,继而引起介质的折射率调制。该调制将来自入射光化辐射的强度和相位信息记录为全息图。参考图 1A、1B 和 2,使用非线性(或“阈值”)敏化剂相对于线性敏化剂的优势可得到进一步的理解。

[0045] 更具体而言,图 1A 示出了线性光敏材料对入射光化辐射的响应,而图 1B 示出了阈值材料对入射光化辐射的响应。如图 1A 中所示,线性光敏材料将在记录光的任何功率密度(强度)下引起反应且对于材料所接收的相同辐射能(积分通量),所获得的折射率变化(Δn)的量将相同。相比之下,阈值材料将仅在和高于记录光的一定光强度下引起反应。

[0046] 因此并如图 2 中所示,在包含线性光敏材料的光学数据存储介质 200 中,动态范围的消耗将在非寻址体积即基本上光化辐射所途径的每一处中发生,如部分 201 所示。相比之下,如果数据存储介质 200 包含阈值材料,则非寻址体积中动态范围的消耗将减少或消除,消耗将基本仅在靶体积中即光化辐射的焦点 202 处发生。本发明的光学数据存储介质中阈值材料的使用因此将促进记录进掩埋在介质体中的按比特的数据层中而不破坏邻近的先前记录了数据的层或后续记录可利用的空闲空间。此外,由于紧聚焦激光束中的光强度在焦斑的深度上剧烈地改变且通常在束腰(最窄横截面)处处于最大值,故介质的阈值响应将自然地限制材料仅在束腰的紧邻范围内发生转化。这可导致各层内微全息图尺寸的减小,从而促进本发明介质的层数据存储容量的增大,以致也可增大介质的总数据存储容

量。所述数据存储介质还将有利地在环境光中基本稳定,以致暴露于环境光不会导致介质的实质性劣化或损伤。

[0047] 本发明的光学数据存储介质中使用的非线性敏化剂能自寿命非常短(纳秒到数 μ (微)秒)的上能级三线态(T_n ,其中 $n > 1$)向反应物传递能量。自 T_n 态传递能量的能力将提供本文中提供的光学存储介质以非线性、阈值性质。也就是说, T_n 激发态吸收仅在当敏化剂被高强度光如强度比环境光高至少两个数量级或以上的光所激发时才明显,而在当受到低能量辐射时可忽略不计。这使本发明的包含非线性敏化剂的光学数据存储介质可对低强度辐射如读出光或环境光保持基本透明并呈惰性,而仅响应焦点处或接近焦点处的高能量记录光而改变其性质(吸光度和因此折射率)。因此,本发明的光学数据存储介质具有微全息图数据按比特的记录所希望有和/或所必要的阈值行为。

[0048] 图3为示意性能级图,示出了呈现反饱和吸收的敏化剂的上能级三线态 T_n 激发态吸收和所致的能量传递。如能级图300中所示,箭头301示意当从单线基态 S_0 向第一激发态 S_1 跃迁时光子的基态吸收截面。箭头302所代表的系间窜越速率表示当敏化剂从单线激发态 S_1 变到相应的三线态 T_1 时发生的能量传递。箭头303指示三线激发态吸收截面。一旦通过后续线性吸收达到上能级三线态 T_n ,则可能发生两个上能级激发衰变过程。一个可能的衰变过程在图3中由箭头304示出,为通过内转换(IC)非辐射弛豫到较低的 T_1 态。另一可能的衰变过程在图3中由箭头305示出,涉及能量从敏化剂的释放及此能量经由三线态-三线态能量传递向反应物的传递。反应物可然后发生箭头306所示的变化而形成全息光栅并记录数据。这种情况下的变化为化学反应,更特别地,为双分子光化学过程,涉及电子地激发至其三线态的肉桂酸酯分子与未激发或基态肉桂酸酯分子进行加成形成环丁烷环结构。

[0049] 在一些实施方案中,本发明的非线性敏化剂可通常相继地吸收两个光子。此外,一旦本文中描述的敏化剂向反应物传递了吸收的能量(如图3中305所示),其将返回其初始状态,并可多次重复此过程。敏化剂因此基本上不随时间而消耗,虽然其吸收能量和释放能量给一种或多种反应物的能力可能随时间降低。这与通常称为光敏材料材料大不相同,光敏材料可吸收能量(通常是单个光子)但不将其传递给其他分子,而是转化为新的结构或这样一来与另一分子反应形成新的化合物。

[0050] 在一个实施方案中,所述非线性敏化剂包含反饱和吸收体(RSA)。就本申请的目的而言,反饱和吸收体(RSA)为在给定波长(如532或405nm)下具有特别低的线性吸收故而传输几乎所有光的化合物。但当在这些给定波长下遭受高强度激光功率时,低水平线性吸收可能导致分子具有较高吸收截面故而在同一波长下变得高度吸收的状态;从而使其强烈地吸收后续光子。此非线性吸收常被称为相继的两光子吸收。适用于本发明的光学数据存储介质中的RSA的实例见公开于Perry et al.,“Enhanced reverse saturable absorption and optical limiting in heavy atom-substituted phthalocyanines(重原子取代的酞菁中增强的反饱和吸收和光学限制)”,Optics Letters,May 1,1994,Vol. 19, No. 9,625-627页,其通过全文引用结合到本文中。

[0051] 当被波长为532nm的入射光化辐射撞击时,许多RSA将经历光致激发。由于此波长在可见光谱的绿色部分内,故这些RSA通常可被称为“绿色”RSA。任何能在光致激发时进入上能级三线态(T_2)的这些绿色RSA均可用于本发明的光学数据存储介质中。绿色RSA

的实例包括金属 / 配体络合物如酞菁、酞菁或卟啉 ; 富勒烯 ; 或过渡金属簇合物, 包括过渡金属、IIA-VIA 族金属和 / 或稀土金属。在一些实施方案中, 可使用酞菁和卟啉, 特别是包含铟、铅、铜或锌的那些。优选的酞菁包括例如铅 (II) 四 (4- 枯基苯氧基) 酞菁、铜 (II) 四 (4- 枯基苯氧基) 酞菁、锌 2,9,16,23- 四叔丁基 -29H,31H- 酞菁或铟 2,9,16,23- 四叔丁基 -29H-31H- 酞菁。

[0052] 较少为人知的是在被波长为 405nm 的入射光化辐射撞击时能发生光致激发的 RSA 或“蓝色”RSA。新近已发现若干新的 RSA 并已见公开于美国专利申请序号 _____ 和 _____ 中, 其代理机构案号分别为 236639-1 和 236540-1, 与本申请同时提交, 并为任何和所有目的通过全文引用结合到本文中, 只要不与本文中的公开直接矛盾。一般来说, 这些新的蓝色 RSA 包括亚酞菁和基于铂乙炔基的染料, 其具体实例包括但不限于 3,5- 二溴苯氧基 [亚酞氰酸根合] 硼 (III)、3- 碘苯氧基 [亚酞氰酸根合] 硼 (III)、反式 - 双 (三丁基膦) 双 (4- 乙炔基联苯) 合铂 (PPE)、反式 - 双 (三丁基膦) 双 (4- 乙炔基 -1-(2- 苯基乙炔基) 苯) 合铂 (PE2)。

[0053] 当然, 这些仅是示例性的, 许多更多种类的反饱和吸收分子或具有非线性吸收的其他分子均可用在本文中公开的光学数据存储介质中。

[0054] 光学数据存储介质中使用的非线性敏化剂的量可取决于其在用来记录全息图的光的波长下的光学密度。敏化剂的溶解度可能也是一个因素。一般来说, 敏化剂的用量可占光学数据存储介质总重量的约 0.002% 重量到约 5% 重量。

[0055] 在一些实施方案中, 本文中所述光学数据存储介质中也可含光稳定剂以有助于其中所用非线性敏化剂的光稳定性。本领域技术人员知道为此目的可用的化合物 / 材料及其有效用量, 且任何这些均可以任何适宜的量使用。可有助于例如酞菁染料的光稳定性的一种示例性化合物为双二硫代联苯酞镍。

[0056] 任选所述数据存储介质可还包含介体以辅助从敏化剂到反应物的上能级三线态能量传递。理想地, 介体的三线态 (T_{1m}) (a) 低于敏化剂的三线态 ($T_n; n > 1$) 但高于敏化剂的 T_1 和 (b) 高于反应物的三线态 (T_{1r}), 或理想地介于约 50kcal/mol 到 90kcal/mol 之间。

[0057] 适宜的介体的实例包括但不限于乙酰苯 ($T_1 \approx 78\text{kcal/mol}$)、邻苯二甲酸二甲酯 ($T_1 \approx 73\text{kcal/mol}$)、丙酰苯 ($T_1 \approx 72.8\text{kcal/mol}$)、异丁酰苯 ($T_1 \approx 71.9\text{kcal/mol}$)、环丙基苯基酮 ($T_1 \approx 71.7\text{kcal/mol}$)、脱氧安息香 ($T_1 \approx 71.7\text{kcal/mol}$)、咪唑 ($T_1 \approx 69.76\text{kcal/mol}$)、二苯醚 ($T_1 \approx 69.76\text{kcal/mol}$)、二苯并噻吩 ($T_1 \approx 69.5\text{kcal/mol}$)、2- 联苯甲酰基苯 ($T_1 \approx 68.57\text{kcal/mol}$)、二苯甲酮 ($T_1 \approx 68\text{kcal/mol}$)、聚乙烯基二苯甲酮 ($T_1 \approx 68\text{kcal/mol}$)、1,4- 二乙酰基苯 ($T_1 \approx 67.38\text{kcal/mol}$)、9H- 芴 ($T_1 \approx 67\text{kcal/mol}$)、三乙酰基苯 ($T_1 \approx 65.7\text{kcal/mol}$)、噻吨酮 ($T_1 \approx 65.2\text{kcal/mol}$)、联苯 ($T_1 \approx 65\text{kcal/mol}$)、菲 ($T_1 \approx 62\text{kcal/mol}$)、菲 ($T_1 \approx 61.9\text{kcal/mol}$)、黄酮 ($T_1 \approx 61.9\text{kcal/mol}$)、1- 萘甲腈 ($T_1 \approx 57.2\text{kcal/mol}$)、聚 (β - 萘甲酰苯乙烯) ($T_1 \approx 55.7\text{kcal/mol}$)、芴酮 ($T_1 \approx 55\text{kcal/mol}$) 及其组合。

[0058] 如果使用, 介体可 (如果需要) 共价连接到聚合物基体或以其他方式与聚合物基体联系起来。以这种方式向聚合物基体中引入介体可允许使用更高浓度的介体, 其继而可提高数据存储介质的记录效率。

[0059] 使用的介体的量 (如果有的话) 应不高到引起自猝灭, 即当介体的两个三线态彼

此相遇时生成介体的单线态和基态。任何介体的优选量也可取决于具体的敏化剂。考虑到这些,介体的可用浓度可为约 1%重量到约 20%重量(如果分散在聚合物基体内)和约 2%重量到约 50%重量(如果共价连接到聚合物基体)。

[0060] 所需的敏化剂和反应物可基本均匀地分散在聚合物基体中,或可以任何将促进介质内按比特的数据记录的方式分散。聚合物基体可包含线形、支化或交联的聚合物或共聚物。任何聚合物均可使用,只要敏化剂和反应物可基本均匀地分散在其中即可。此外希望所用的任何聚合物不实质性地干扰上能级三线态能量传递过程。理想地,聚合物基体可包含在记录和读取光学数据存储介质所涵盖的波长下光学透明或至少具有高透明性的聚合物。

[0061] 适用于聚合物基体中的聚合物的具体实例包括但不限于聚(甲基丙烯酸烷基酯)如聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚乙烯醇、聚(丙烯酸烷基酯)、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚(偏二氯乙烯)、聚(醋酸乙烯酯)等。如上面所提到的,敏化剂也可共价连接到聚合物基体或以其他方式与聚合物基体联系起来。例如,含均二苯乙烯的聚合物如聚酯、聚碳酸酯和聚丙烯酸酯易于买到或易于官能化为含均二苯乙烯单元。

[0062] 聚合物基体可还含增塑剂如邻苯二甲酸二丁酯、癸二酸二丁酯或己二酸二(2-乙基己酯)。增塑剂可通过促进分子运动提高记录效率。典型的增塑剂水平可为存储介质总重量的约 1%重量到约 20%重量,或约 2%重量到约 10%重量。

[0063] 本文中所述的光学数据存储介质可呈自承形式。或者,所述数据存储介质可被涂覆到负载材料如聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚碳酸酯、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(萘二甲酸乙二醇酯)、聚苯乙烯或醋酸纤维素上。在其中可能希望使用负载材料的那些实施方案中,也可使用无机负载材料如玻璃、石英或硅。

[0064] 在这样的实施方案中,负载材料的表面可经处理以改善光学数据存储介质与所述载体的粘附性。例如,负载材料的表面可在施加光学数据存储介质前通过电晕放电进行处理。或者,可向负载材料施加底层如卤化酚或部分水解的氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物以提高存储介质向其上的粘附性。

[0065] 一般来说,本文中所述的光学数据存储介质可通过共混所需的敏化剂、反应物、介体(如果需要的话)和聚合物基体来制备。其比例可在宽范围内变化,本领域技术人员可以容易地确定共混的最佳比例和方法。例如,敏化剂可以占光学数据存储介质总重量的约 0.01%重量到约 90%重量的浓度存在,反应物可以占光学数据存储介质总重量的约 2%重量到约 80%重量或甚至高至约 90%重量的浓度存在。

[0066] 样品制备

[0067] 按如下制备用来写入微全息图和记录写入微全息图后的反射率的薄膜样品:

[0068] 实施例 1:酞菁/聚肉桂酸乙烯酯(PVCm)。将含 68%重量肉桂酸酯的 1g PVCm(MW 100,000)溶解在 1:1 的二氯乙烷/二氯甲烷中。加入 10mg(1%重量)的 InPc(钼 2,9,16,23-四叔丁基-29H-31H-酞菁)染料并通过搅拌和在保持 70℃的热板上加热使之溶解。然后用 0.450mm 的针头过滤器过滤该溶液,将滤出溶液倒到玻璃板装置的玻璃框(直径 5cm)中,在保持 45℃的热板上干燥 12 小时并于 75℃下过夜。在热板上干燥后,从玻璃板上移下膜并于 70℃真空干燥 6 小时。

[0069] 实施例 2:酞菁/聚肉桂酸乙烯酯(PVCm)。将含 68%重量肉桂酸酯的 1g PVCm(MW 100,000)溶解在 1:1 的二氯乙烷/二氯甲烷中。加入 2%重量的 ZnPc(锌 2,9,16,23-四

叔丁基-29H-31H-酞菁)染料并通过搅拌和在保持 70℃的热板上加热使之溶解。然后用 0.450mm 的针头过滤器过滤该溶液,将滤出溶液倒到玻璃板装置的玻璃框(直径 5cm)中,在保持 45℃的热板上干燥 12 小时并于 75℃下过夜。在热板上干燥后,从玻璃板上移下膜并于 70℃真空干燥 6 小时。

[0070] 实施例 3:亚酞菁/聚肉桂酸乙烯酯(PVCm)。将含 68%重量肉桂酸酯的 1g PVCm(MW 100,000)溶解在 1:1 的二氯乙烷/二氯甲烷中。加入 1.3%重量的 diBrSubPc(3,5-二溴苯氧基[亚酞氰酸根合]硼(III))并通过搅拌和在保持 70℃的热板上加热使之溶解。然后用 0.450mm 的针头过滤器过滤该溶液,将滤出溶液倒到玻璃板装置的玻璃框(直径 5cm)中,在保持 45℃的热板上干燥 12 小时并于 75℃下过夜。在热板上干燥后,从玻璃板上移下膜并于 70℃真空干燥 6 小时。

[0071] 实施例 4:亚酞菁/聚肉桂酸乙烯酯(PVCm)。将含 68%重量肉桂酸酯的 1g PVCm(MW 100,000)溶解在 1:1 的二氯乙烷/二氯甲烷中。加入 1.3%重量的 3IPhOSubPc(3-碘苯氧基[亚酞氰酸根合]硼(III))并通过搅拌和在保持 70℃的热板上加热使之溶解。然后用 0.450mm 的针头过滤器过滤该溶液,将滤出溶液倒到玻璃板装置的玻璃框(直径 5cm)中,在保持 45℃的热板上干燥 12 小时并于 75℃下过夜。在热板上干燥后,从玻璃板上移下膜并于 70℃真空干燥 6 小时。

[0072] 实施例 5:铂乙炔基/聚肉桂酸乙烯酯(PVCm)。将含 68%重量肉桂酸酯的 1g PVCm(MW 100,000)溶解在 1:1 的二氯乙烷/二氯甲烷中。加入 0.5%重量的 PPE(反式-双(三丁基膦)双(4-乙炔基联苯)合铂)并通过搅拌和在保持 70℃的热板上加热使之溶解。然后用 0.450mm 的针头过滤器过滤该溶液,将滤出溶液倒到玻璃板装置的玻璃框(直径 5cm)中,在保持 45℃的热板上干燥 12 小时并于 75℃下过夜。在热板上干燥后,从玻璃板上移下膜并于 70℃真空干燥 6 小时。

[0073] 实施例 6:铂乙炔基/聚肉桂酸乙烯酯(PVCm)。将含 68%重量肉桂酸酯的 1g PVCm(MW 100,000)溶解在 1:1 的二氯乙烷/二氯甲烷中。加入 1.5%重量的 PE2(反式-双(三丁基膦)双(4-乙炔基-1-(2-苯基乙炔基)苯)合铂)并通过搅拌和在保持 70℃的热板上加热使之溶解。然后用 0.450mm 的针头过滤器过滤该溶液,将滤出溶液倒到玻璃板装置的玻璃框(直径 5cm)中,在保持 45℃的热板上干燥 12 小时并于 75℃下过夜。在热板上干燥后,从玻璃板上移下膜并于 70℃真空干燥 6 小时。

[0074] 微全息图记录

[0075] 使用微全息静态测试仪系统进行在本发明的光学数据存储介质中记录 μ -全息图的实验演示

[0076] 532nm 装置。532nm 系统包含连续波(CW)($< 50\text{mW}$)激光器和调 Q(Q-Switched)(5ns, $< 10\text{mJ}$ /脉冲)激光器,二者均在 532nm 下运行。光束的尺寸设定为产生数值孔径(NA)为 0.2 的聚焦光束,从而使记录空间的大致尺寸为 $1.6 \times 1.6 \times 14 \mu\text{m}$ 。脉冲激光器用作写入光源,因为光脉冲的短持续时间使可在这类聚焦记录光束的焦斑处获得数百 MW/cm^2 到数 GW/cm^2 的光强度值。CW 激光器用作探测器,因为其更易于探测连续光源。两个 532nm 激光器均具有长相干长度($> 1\text{m}$),如果其被用于记录,这将确保样品处的高对比干涉图案而无需光程补偿。CW 和脉冲激光束使用偏振被耦合进同一光通路以便所述光束中的任一者可用于记录或读出。脉冲曝光经由与脉冲激光器周期同步运行的高速机械快门控制以便记

录时单个或少数几个脉冲可通向介质。

[0077] 405nm 装置。使用在 405nm 波长下运行的可调光学参量振荡器系统作为记录和读出微全息图的脉冲光源。用数值孔径 (NA) 为 0.16 的光学器件将该光聚焦在介质样品中,使记录空间的大致尺寸为 $1.6 \times 1.6 \times 17 \mu\text{m}$ 。用于微全息图记录的脉冲能量介于 10s 到 100s 纳焦之间,从而可在这类聚焦记录光束的焦斑处获得数百 MW/cm^2 到数 GW/cm^2 的光强度值。自微全息图反射的光的读出用相对于记录功率衰减了约 100–1000x 的相同光束进行。

[0078] 使用适合于敏化剂的系统,光学数据存储介质中 μ -全息图的记录通过聚焦在记录介质体中并在其中交叠的两个高强度对向传播脉冲记录光束产生由亮区和暗区(条纹)组成的强度条纹图案来实现。干涉图案的亮区如上所述发生变化而导致材料折射率的局部改变,而暗区保持原封不动,从而产生体全息图。本发明的阈值光学数据存储介质对高强度光敏感而对低强度辐射相当惰性。调节记录光束的功率使光束聚焦区附近的光强度高于记录阈值(高于其上将易于发生变化),而在远离光束焦斑的可记录区外保持低强度,从而消除非预期的介质变化(记录或擦除)。

[0079] 在 μ -全息图记录过程中,主要的记录光束用半波片($\lambda/2$)和第一偏振分束器分裂成信号光束和参考光束。两个辅助光束以对向传播几何被导向样品并通过数值孔径(NA)高至 0.4 的相同非球面透镜聚焦为在光学数据存储介质体中交叠。两个光束的偏振经两个四分之一波片($\lambda/4$)转化为圆偏振以确保光束干涉产生高对比度条纹图案。样品和信号光束透镜安装在闭环三轴定位平台上,清晰度为 25nm。使用样品参考侧上的位置敏感探测器定位信号透镜以便于聚焦的信号和参考光束在介质中的最优化交叠和因此最优化记录。

[0080] 使用可变衰减器和半波片/PBS 组件来控制记录和/或读出过程中的功率水平。这使得可以测量光学数据存储介质的 μ -全息记录特征与记录功率和/或能量的函数关系。此函数依存关系可区分线性光学数据存储介质/记录与非线性阈值光学数据存储介质/记录,在线性光学数据存储介质/记录中,记录的全息图的强度在很大程度上由介质所接收的光能的总量限定而与光强度无关,而在非线性阈值光学数据存储介质/记录中,记录效率与光的强度高度相关。在线性介质中,小的曝光将导致低强度全息图,随着曝光度增大,全息图强度将逐渐提高。相比之下,在非线性阈值介质中,记录仅在当强度超过阈值时方才可能。

[0081] 在读出过程中,信号光束被阻断,参考光束以与入射方向相反的方向被 μ -全息图反射。反射的光束用四分之一波片和第二偏振分束器从入射光路耦合出去并以共焦几何收集在校准的光电二极管上以提供衍射效率的绝对度量。通过关联样品与读出光学,可获得微全息图衍射响应的 3D 轮廓和评价微全息图的尺寸。

[0082] 实施例 1 和 2 采用在约 532nm 下起作用的敏化剂,因此性能用 532nm 装置评价。对于实施例 1 和 2,在 $\text{NA} = 0.2$ 时,预期光学数据存储介质将具有至少约 0.05 或约 0.05 到约 15% 的衍射效率,具体取决于记录积分通量。还预期根据实施例 1 和 2 的光学数据存储介质将表现出至少约 0.005 或甚至约 0.05 的折射率变化。

[0083] 实施例 3、4、5 和 6 采用在约 405nm 波长下起作用的敏化剂,因此其试验使用 405nm 装置。图 4 示出了根据实施例 3 制得的光学数据存储介质的一系列 μ -全息图的实验测得反射率对样品相对于读出光束的横向位置的关系。当参考光束位于阵列中一个微全息图的

中心时,样品位置处出现峰。图5示出了根据实施例4制得的光学数据存储介质中记录的微全息图反射率与相同积分通量但不同强度的相关性,表明了材料的阈值函数性:当强度超过阈值($\sim 100..200\text{MW}/\text{cm}^2$)时,材料的记录敏感性急剧提高,而对于低于阈值的强度,记录的全息图反射率基本为零(在系统的检测极限内)。

[0084] 对于实施例3、4、5和6,各自测得的衍射效率如下:实施例3)D.E. 7.74%;实施例4)D.E. 1.55%;实施例5)D.E. 0.43%;和实施例6)D.E. 0.031%。

[0085] 虽然仅示意和描述了本发明的某些特征,但本领域技术人员可想到许多改变和变化。因此应理解,附随的权利要求涵盖落在本发明的真实精神范围内的所有这类改变和变化。

[0086] 部件清单:

- [0087] 200 数据存储介质
- [0088] 201 部分
- [0089] 202 焦点
- [0090] 300 能级图
- [0091] 301 箭头指示基态吸收截面
- [0092] 302 箭头指示能量传递
- [0093] 303 箭头指示激发的三线态吸收截面
- [0094] 304 箭头指示一个可能的衰变过程
- [0095] 305 箭头指示另一可能的衰变过程
- [0096] 306 箭头指示反应物变化。

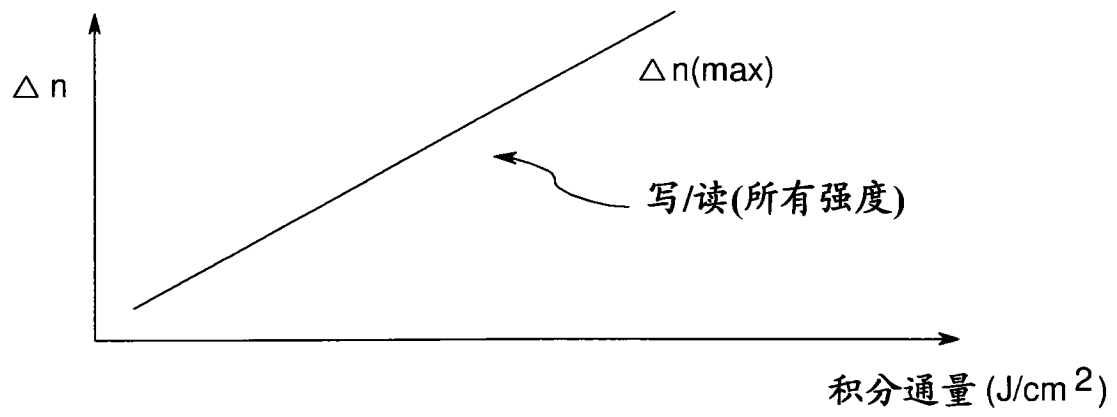


图 1A

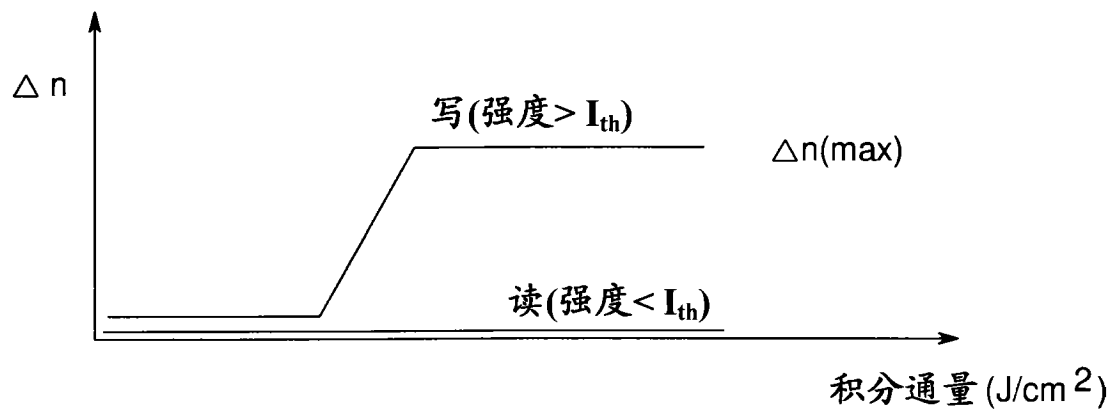


图 1B

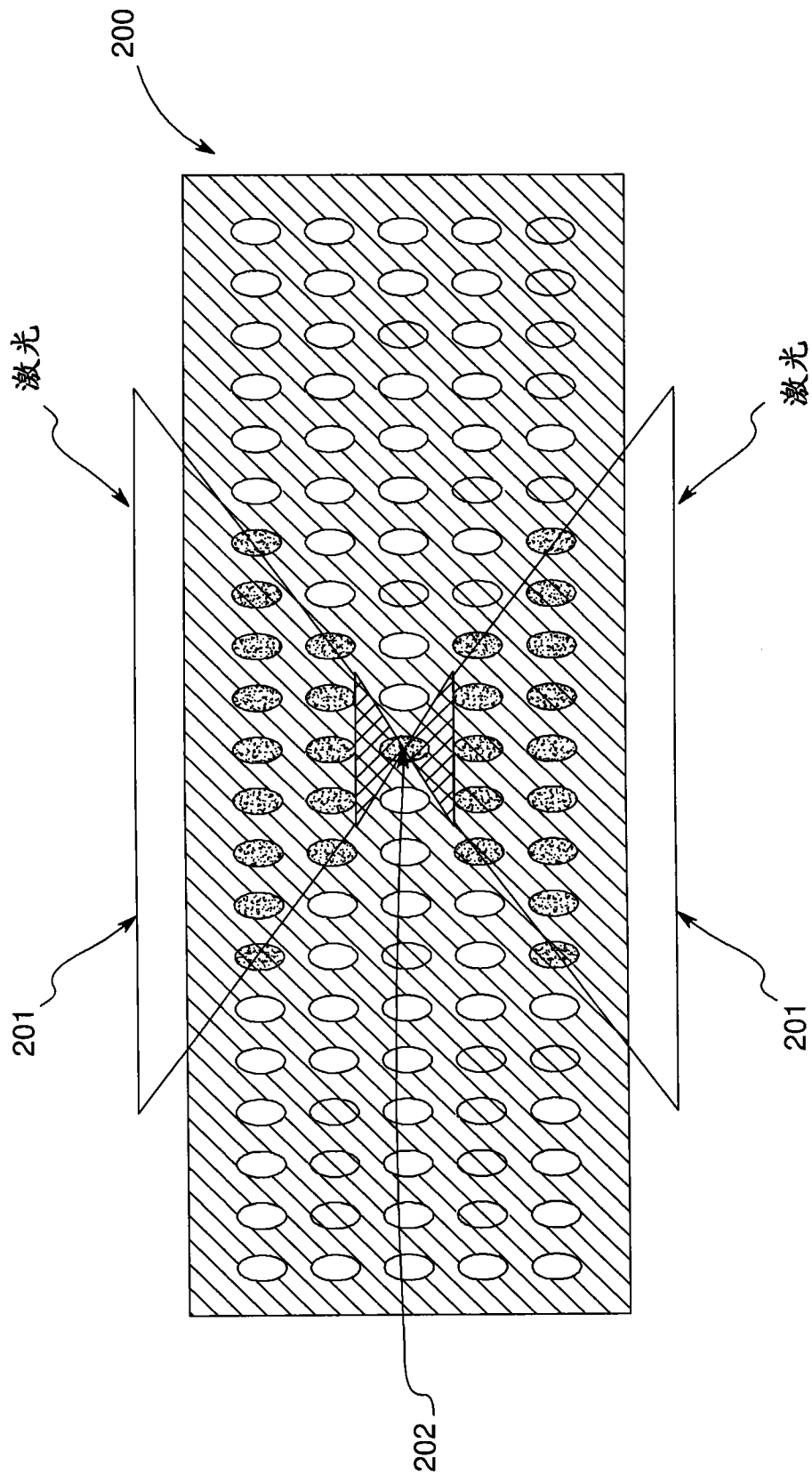


图 2

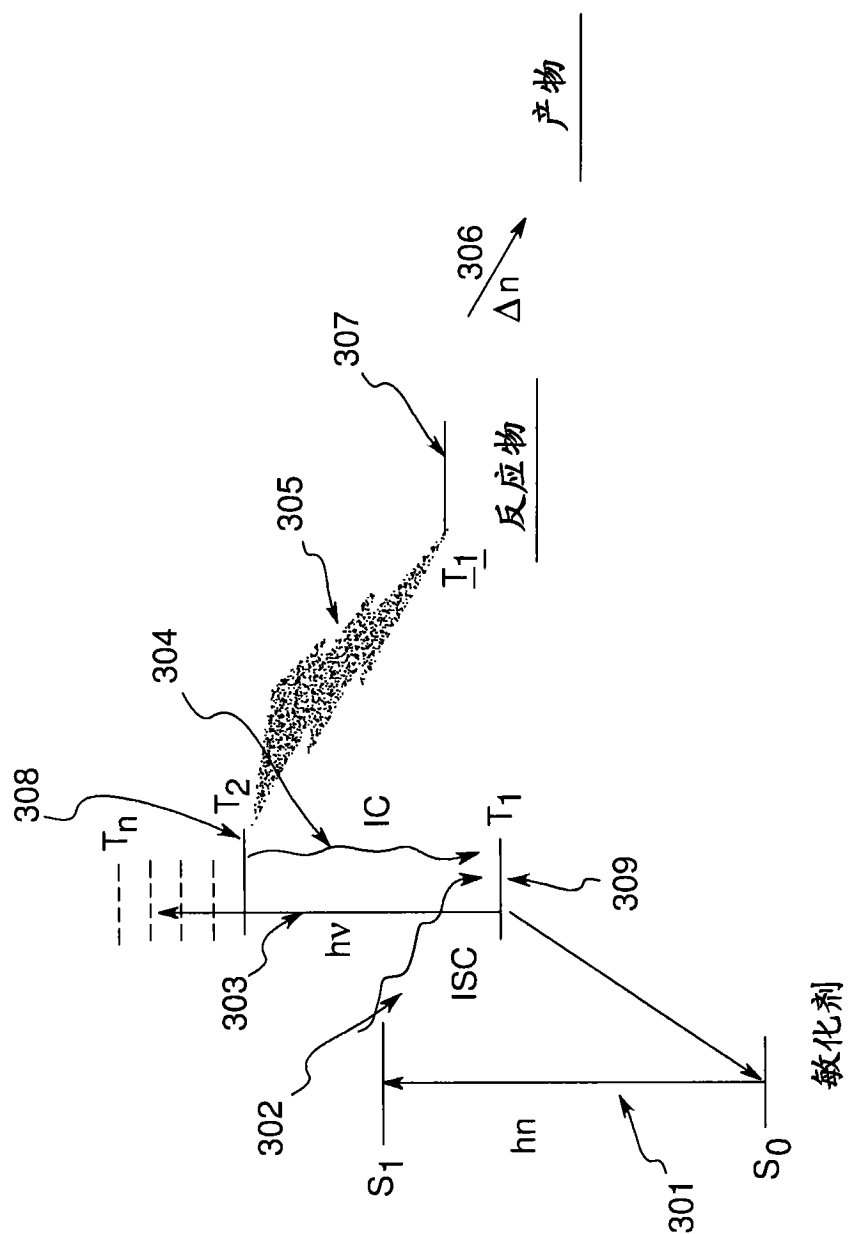


图 3

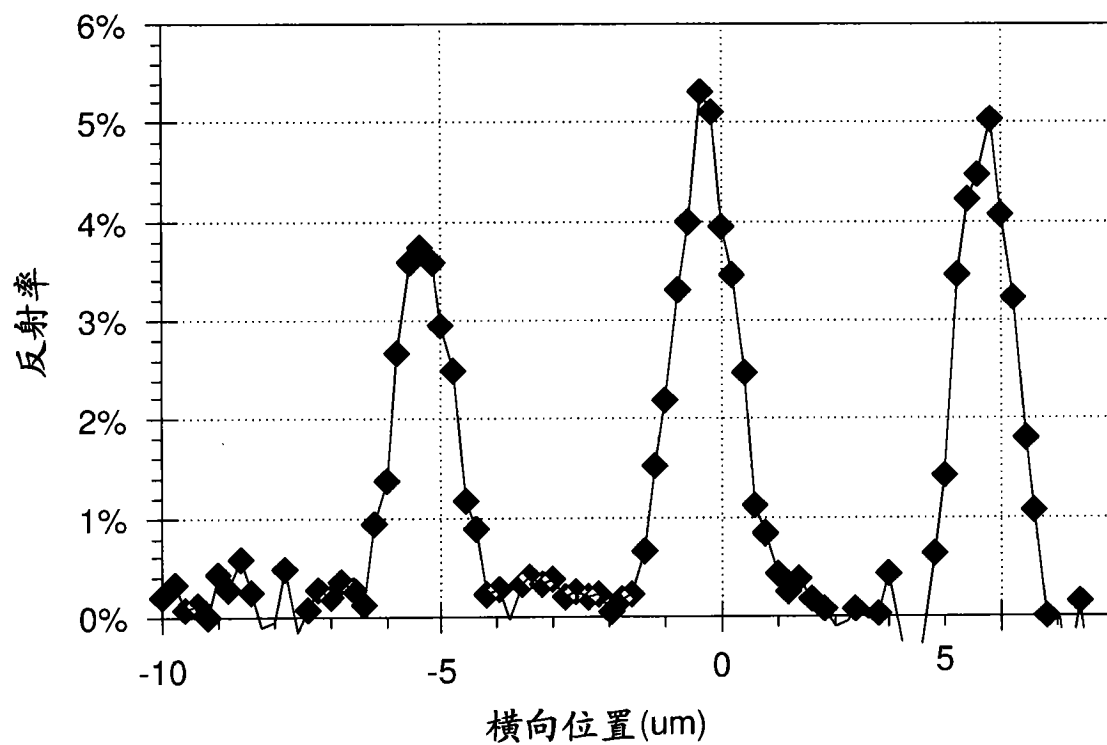


图 4

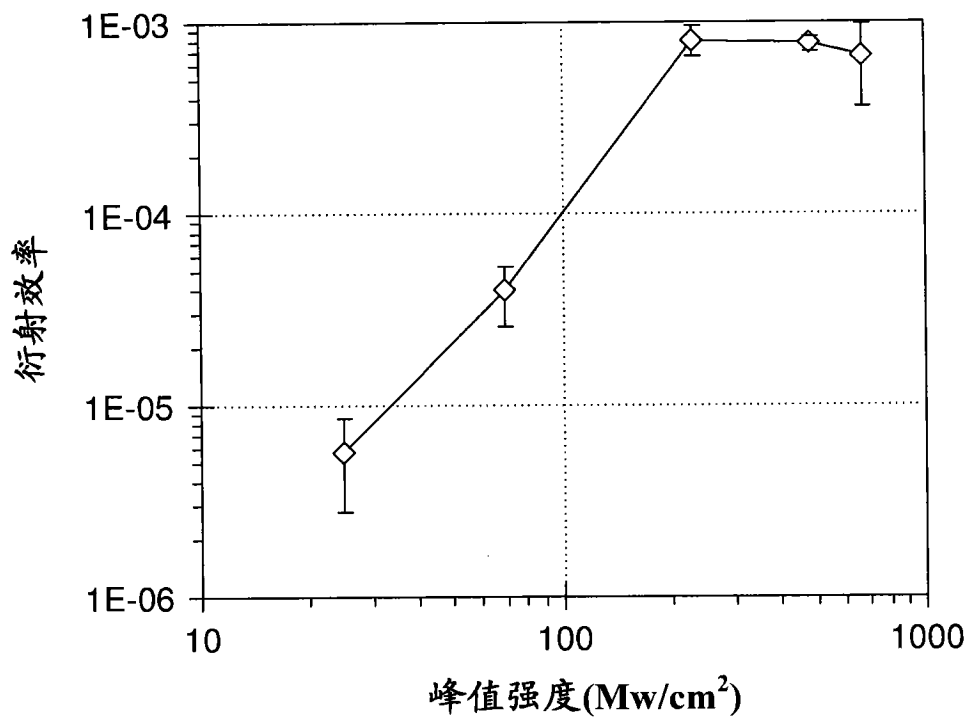


图 5