

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 474 223

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 01425

(54) Procédé d'inscription thermo-optique d'information et support d'information destiné à la mise en œuvre de ce procédé.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). G 11 B 7/24; G 01 D 15/34.

(22) Date de dépôt 23 janvier 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 30 du 24-7-1981.

(71) Déposant : Société dite : THOMSON-CSF, résidant en France.

(72) Invention de : Jean Cornet, Jean-Claude Lehureau et Henriette Magna.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention se rapporte à l'inscription sur un support d'éléments d'information susceptibles d'être lus optiquement. Elle vise plus particulièrement un procédé d'inscription thermo-optique et un support thermosensible qui autorisent la lecture des éléments d'information immédiatement après leur enregistrement sans qu'il soit nécessaire de prévoir un traitement tel qu'un développement chimique ou thermique.

L'utilisation d'un faisceau laser focalisé a été proposée comme moyen d'inscription en combinaison avec des structures de support d'information comprenant généralement des matériaux en couches minces d'épaisseur comprise entre 30 et 100 nm. Dans les réalisations connues, la densité surfacique d'énergie mise en oeuvre pour obtenir par exemple l'ablation thermique localisée d'une couche est relativement élevée. Comme couche, on a proposé des semi-métaux à bas point de fusion tels que le bismuth ou le tellure. Cependant l'expérience montre que ces semi-métaux ne donnent des empreintes à bords reproductibles que si la taille de ces empreintes est suffisante, ce qui limite fortement la capacité de stockage du matériau. De son côté, la densité surfacique d'énergie requise pour la formation d'une empreinte permanente est normalement supérieure à 80 mJ.cm^{-2} de sorte que les lasers de faible puissance ne sont pas envisageables dès que le débit d'information est supérieur à quelques M bits s^{-1} .

En dehors des semi-métaux, il existe des matériaux fonctionnant par ablation thermique tels que les alliages chalcogénure vitreux qui présentent une plus faible

diffusivité thermique et dont les couches sont plus isotropes. Ces matériaux offrent une plus grande sensibilité et permettent d'obtenir par ablation des empreintes ayant un profil plus reproductible, même à 5 l'échelle de 0,5 μm . Cependant, ici encore, par suite du processus lui-même d'ablation thermique, les empreintes en forme de cuvette sont entourées d'un bourrelet qui est à l'origine d'un bruit important se superposant au signal de lecture.

10 Au lieu d'utiliser comme support d'information un substrat muni d'une seule couche thermosensible, on a songé à recouvrir une couche organique thermodégradable d'une couche métallique mince. Dans ce cas, l'énergie rayonnée d'inscription est convertie en 15 énergie thermique par la couche métallique et la chaleur ainsi créée sert à produire un changement d'état localisé dans la couche thermodégradable. Les produits de décomposition créent une microbulle gazeuse capable de percer la couche métallique et de l'attaquer chimiquement. Ici encore, les empreintes obtenues ont un bord irrégulier qui ne se prête pas au stockage de 20 signaux vidéo de bonne qualité.

La présente invention a pour objet un procédé d'inscription thermo-optique d'information consistant à échauffer superficiellement à l'aide d'un faisceau de rayonnement focalisé et modulé en intensité un support d'information thermosensible comportant une couche métallique qui recouvre une couche organique déposée sur un substrat, caractérisé en ce que l'énergie thermique 25 dégagée dans la couche métallique par l'impact du faisceau provoque une dilatation locale sans changement d'état de la couche organique ; cette dilatation créant dans la couche métallique un étirement situé au-delà de la limite élastique et en deçà de l'allongement de rupture du matériau ductile constituant cette 30 couche métallique.

L'invention a également pour objet un support d'information comprenant un substrat sur lequel est déposée une couche organique recouverte d'une couche métallique, caractérisé en ce que l'échauffement localisé de la 5 couche organique dans la zone d'impact d'un faisceau de rayonnement focalisé engendre par dilatation sans changement d'état un étirement plastique de la couche métallique ; cet étirement se situant au-delà de la limite élastique et en deçà de l'allongement de 10 rupture du matériau ductile constituant cette couche métallique.

L'invention sera mieux comprise au moyen de la description ci-après et des figures annexées parmi lesquelles :

- 15 - la figure 1 représente un faisceau d'inscription et l'empreinte laissée sur un support d'information lorsque la puissance du faisceau produit une ablation thermique ou un perçage localisé ;
- 20 - la figure 2 montre l'empreinte permanente obtenue par le procédé conforme à l'invention ;
- les figures 3 et 4 sont des diagrammes explicatifs ;
- la figure 5 est une vue en coupe d'un support d'information conforme à l'invention ;
- 25 - la figure 6 est une vue en coupe d'une variante de réalisation du support d'information conforme à l'invention.

Sur la figure 1, on peut voir un support d'information comprenant un substrat 1 porteur d'une couche 2 30 de substance organique. La couche 2 est recouverte par une couche 3, par exemple métallique, qui est soumise à l'ablation thermique en vue d'obtenir une empreinte permanente 8 le long d'un axe 7. L'ablation thermique superficielle est réalisée selon le mode représenté au moyen d'un faisceau 35 d'énergie rayonnée 4 que l'on focalise à la surface de la

couche 3 au moyen d'un objectif 5. Dans le cas d'une forme de révolution, le spot inscripteur 6 fournit une puissance qui décroît radialement à partir du point de focalisation situé sur l'axe 7 de la piste à inscrire. Le profil 11 illustre cette variation de puissance incidente dans le système d'axe P, R où P désigne la puissance et R le rayon passant par le point de focalisation. Compte tenu de la puissance incidente et de la vitesse de translation du spot 6 le long de l'axe 7, on peut obtenir un échauffement localisé de la couche 3 et de sa voisine 2 tel qu'il y ait ablation thermique par fusion de la couche 3. La couche 3 peut également subir localement un perçage provoqué par les produits de décomposition de la sous-couche 2 lorsque celle-ci se dégrade thermiquement. Par ces mécanismes d'inscription thermique, on obtient une empreinte 8 en forme de cuvette plus ou moins allongée avec un bourrelet 9 dont les caractéristiques géométriques sont difficilement reproductibles.

Sur la figure 2, on peut voir une empreinte 10 qui ne présente ni bourrelet ni déchirure de la couche 3. Conformément à l'invention, le relief de l'empreinte 10 se maintient de façon permanente après le passage de l'impulsion lumineuse, car il résulte d'une déformation plastique de la couche 3 engendrée par la dilatation thermique transitoire de la sous-couche 2. A cet effet le support 1 porte une sous-couche 2 d'un matériau organique thermodéformable ayant une épaisseur de l'ordre de 50 à 300 nm et cette sous-couche 2 est recouverte d'une fine couche métallique 3 ayant une épaisseur de l'ordre de 5 à 10 nm. Le support 1 peut être quelconque, métallique, vitreux ou organique, opaque ou transparent, souple ou rigide, d'épaisseur également quelconque. A titre d'exemple non limitatif, le support 1 est un support transparent et rigide de 1 à 2 mm d'épaisseur.

La sous-couche 2 est choisie de préférence fortement dilatable thermiquement, mais le matériau utilisé ne doit subir aucune dégradation ou décomposition notable pendant le processus d'inscription thermique.

- 5 La couche métallique 3 remplit plusieurs fonctions. Elle sert à convertir le rayonnement incident en énergie thermique, ce qui suppose qu'elle absorbe le rayonnement inscripteur. Cette couche doit en outre épouser le gonflement thermique transitoire de la sous-couche 2. A cet
 10 effet, elle est faite d'un matériau ductile de façon à être le siège d'une déformation plastique au cours du processus d'enregistrement. Enfin, l'allongement de rupture du matériau constituant la couche 3 doit être suffisamment grand pour que celle-ci conserve son intégrité
 15 lors du gonflement thermique transitoire de la sous-couche 2. Etant donné que le processus d'inscription thermique n'entraîne ni perçage de la couche 3, ni formation d'un bourrelet autour de l'empreinte, on obtient un bon rapport signal à bruit lors de la lecture. En outre, l'absence de changement d'état permet d'obtenir une bonne inscription avec une densité surfacique d'énergie
 20 de 20 à 40 mJ.cm^{-2} .

La figure 3 est un relevé expérimental montrant en fonction de la densité surfacique d'énergie E comment évolue l'amplitude Δh du relief que l'on peut obtenir avec un support d'information tel que celui de la figure 1. La courbe 12 montre que le relief de l'empreinte prend une amplitude croissante en régime transitoire jusqu'à ce que l'on atteigne une densité d'énergie E_V au-dessus de laquelle on observe un changement d'état qui se manifeste par ablation ou perçage de la couche métallique. La branche en trait plein de la courbe 12 située à droite de l'abscisse E_V indique que la couche 3 a subi une ablation ; il en résulte un relief négatif d'amplitude e . Dans une autre configuration, on peut observer un gonflement qui se termine par un perçage de la couche 3 ; ce cas est illustré par la branche en pointillé 15.

Conformément à l'invention, on réalise l'empreinte avec une densité d'énergie inférieure à E_V , afin que ni la couche 3, ni la sous-couche 2 ne subissent un changement d'état. Pour obtenir dans ces conditions une empreinte permanente, on réalise une déformation plastique de la couche 3, celle-ci étant induite par une forte dilatation thermique transitoire de la sous-couche 2. A titre d'exemple, la courbe 13 illustre la dilatation transitoire obtenue en ajoutant au matériau organique de la sous-couche 2 un plastifiant. Le plastifiant modifie les propriétés thermiques et mécaniques du polymère auquel on l'incorpore. L'introduction du plastifiant diminue la densité du polymère, abaisse son point de ramollissement, sa viscosité à une température donnée, sa limite élastique et sa dureté. En outre, le plastifiant augmente sensiblement le coefficient de dilatation thermique et l'elongation à la rupture.

La figure 4 illustre le mode d'action de la couche 3 dans le processus d'inscription. Le diagramme représente l'allongement relatif $\Delta l/l$ en fonction de la tension mécanique σ créée dans la couche 3 par le gonflement localisé de la sous-couche 2. Pour un allongement relatif compris entre 0 et A, la couche 3 se déforme élastiquement comme le montre la portion linéaire de la courbe de charge 14 et cette déformation est réversible. Dès que l'on dépasse la limite élastique σ_L , on constate un fort allongement relatif dans une zone de déformation plastique qui comporte, une plage quasi horizontale suivie d'une plage arrondie où le matériau atteint la charge de rupture. Après passage de l'onde de chaleur, la relaxation de la sous-couche 2 laisse subsister un allongement permanent $(\frac{\Delta l}{l})_r$ que l'on obtient en traçant la ligne de déchargement 20. Pour une onde de chaleur plus intense, on peut faire atteindre à la couche 3 l'allongement de rupture OB. La zone d'allongement plastique qui s'étend entre les points A et B est celle dans laquelle la couche 3 s'étire fortement avec

un effet de striction qui l'amène finalement à se rompre pour une tension σ_R inférieure à la charge de rupture. En fait, c'est le coefficient de dilatation différentiel entre la sous-couche 2 et la couche métallique 3 qui détermine l'ampleur de la déformation plastique résultant de l'inscription thermique. En utilisant une sous-couche 2 fortement plastifiée, il n'est pas rare que le coefficient de dilatation différentiel soit aussi élevé que 10^{-4} K^{-1} . L'élévation de température de la couche métallique 3 soumise à un faisceau laser de diamètre égal à un micron et de puissance égale à quelques milliwatts peut atteindre quelques centaines de degrés Kelvin au bout de 50 ns. Il en résulte que la dilatation en surface due au gonflement de la sous-couche 2 peut atteindre 4 %. Environ 0,2 % de cette dilatation peut se résorber élastiquement après passage de l'onde de chaleur. Le reliquat de déformation de la sous-couche a donc produit une déformation plastique créant le relief permanent de la figure 2. La hauteur de ce relief peut aisément atteindre 200 nm. En exagérant la puissance du faisceau inscripteur, il peut y avoir une dégradation du plastifiant puis celle du polymère. Il en résulterait la formation d'une bulle gazeuse avec au bout d'un certain temps le perçage de la couche 3.

Cette éventualité sort du cadre de la présente invention.

Le procédé d'inscription par déformation plastique conforme à l'invention est applicable à la quasi totalité des polymères thermoplastiques non dégradables à basse température. Le choix des substances organiques destinées à constituer la sous-couche 2 prend en considération la facilité de dépôt en couche mince ou semi-épaisse sur de grandes surfaces, la qualité microscopique de la couche (continuité, absence de granulation ou autres défauts), sa transparence et son adhérence au substrat 1.

A titre d'exemples non limitatifs, on peut adopter pour la sous-couche le polyméthacrylate de méthyle, le polystyrène, les polycarbonates, polyuréthanes, les dérivés de la cellulose (nitrocellulose, acétate de cellulose, ethylcellulose, acétobutyrate de cellulose) ; ces substances peuvent être mises en solution et déposées après plastification sur le substrat choisi. Comme solvants, on peut adopter des solvants simples à forte tension de vapeur tels que : acétone, cyclohexanone ou le mélange de solvants défini sous l'appellation "AZ Thinner" par la firme SHIPLEY. Le couchage de la sous-couche 2 peut se faire par tirage ou par centrifugation. D'autres méthodes de dépôt de la sous-couche 2 sont également utilisables, telles que la sublimation sous vide et la pulvérisation cathodique.

En ce qui concerne les adjuvants utilisés pour plastifier les polymères de base, on peut citer les diesters linéaires saturés comme les adipates, azélates et sébacates d'isodecyl, de butoxyethyl ou d'éthylhexyl. En trent également en ligne de compte, les diesters cycliques comme les phtalates d'isodecyl, de cyclohexyl ou d'éthylhexyl. Tous ces plastifiants peuvent être incorporés aux polymères de base avec des teneurs allant jusqu'à 75 %.

Pour la réalisation de la couche 3, les métaux sont choisis en fonction de leur ductilité et de leur aptitude à former des couches minces dépourvues de contraintes. En effet, quoique les élongations subies par la couche métallique 3 ne dépassent pas quelques pourcents, la vitesse à laquelle se produit la déformation implique l'utilisation d'une couche résistante au choc et présentant une ductilité statique d'au moins 40 %. L'existence de contraintes dans la couche métallique peut être nuisible à la bonne conservation des données inscrites, car de telles contraintes conduiraient à plus ou moins

longue échéance à une relaxation dans le polymère plastifié.

En pratique, il y a lieu de déposer la couche 3 à faible vitesse ($2 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-1} nm.s $^{-1}$). L'épaisseur 5 du dépôt est préférentiellement inférieure ou égale à 10 nm. Une faible dureté et une bonne résistance à l'oxydation sont également souhaitables. L'oxydation même légère peut durcir suffisamment la couche métallique pour y induire des contraintes. D'autre part, 10 l'oxydation introduit un risque d'inhomogénéité puisqu'elle influence le pouvoir absorbant de la couche métallique.

Compte tenu de ce qui précède, le choix peut se porter de préférence sur l'or, l'argent et le platine. 15 On peut également utiliser des alliages entre ces métaux dans la mesure où ces alliages sont en phase homogène et ont une faible dureté, ce qui est le cas des alliages Au-Ag. Afin de diminuer le prix de revient pour le dépôt de la couche 3, on peut aussi allier à l'or, à 20 l'argent ou au platine l'un quelconque ou un ensemble des éléments suivants : Zinc, bismuth, nickel, cuivre et germanium dans la mesure où la teneur en métal précieux reste supérieure ou égale à 60 % en poids de façon à conserver une excellente résistance à l'oxydation et à rester 25 en phase homogène de grande ductilité et de faible dureté. C'est ainsi que les alliages Au-Ag-Cu utilisés en bijouterie sont utilisables. D'autre part, la demanderesse a obtenu d'excellents résultats avec des alliages Au-Cu dans des proportions massiques en cuivre 30 allant jusqu'à 40 % en particulier pour la composition Cu₂₀ Au₈₀. Tous ces métaux permettent de réaliser des couches minces ayant un pouvoir absorbant voisin de 50 % pour le rayonnement incident lorsque l'épaisseur de ces couches est comprise entre 4 et 10 nm.

35 On a vu au sujet de la figure 4, qu'avant d'atteindre la charge de rupture, la tension mécanique σ subit

un accroissement qui signale en fait une réduction d'épaisseur. Cet effet, sensible dans toute l'étendue de la zone de déformation plastique peut être mis à profit pour lire l'empreinte par la diminution locale de la 5 réflectance et par l'augmentation corrélative de la transmittance de la couche métallique. On dispose donc d'un contraste d'amplitude qui vient compléter le contraste de phase lié au relief de l'empreinte.

La finesse de la couche 3 et la faible tenue mécanique 10 de la sous-couche 2 plastifiée rendent le support d'information assez vulnérable aux manipulations de sorte qu'il peut être utile de protéger les éléments sensibles du support d'information au moyen d'un capot.

Sur la figure 5, on peut voir un support d'information 15 réalisé au moyen d'un substrat transparent 1. La sous-couche 2 et la couche 3 sont protégées par un capot 16 qui ménage un espace vide au-dessus de la couche 3. L'inscription peut se faire au moyen d'un faisceau 4 qui traverse le substrat 1 et qui est 20 focalisé sur la couche 3 par la lentille 5.

Sur la figure 6, on peut voir une variante de réalisation du support d'information de la figure 5. Le capot de protection 16 est ici perméable au rayonnement d'inscription et le substrat 1 peut être opaque 25 si la lecture se fait par réflexion. Pour une lecture par transmission, les deux éléments donnant accès à la couche 3 doivent être perméables au rayonnement de lecture.

Un exemple typique de réalisation d'un support 30 d'information conforme à l'invention pourrait avoir les caractéristiques suivantes : le substrat 1 est constitué par un disque en polyméthacrylate de méthyle de 356 mm de diamètre et de 1,5 mm d'épaisseur. Ce substrat est

recouvert d'une sous-couche 2 de nitrocellulose de 100 nm d'épaisseur. Cette sous-couche 2 est déposée en partant d'une solution à 8 g de nitrocellulose dans un litre de "AZ Thinner" contenant 3 % de plastifiant Di 5 (2-ethyl-hexyl) phthalate. La couche est centrifugée à la vitesse de 6 tours.s⁻¹. Après évaporation complète du solvant à la température ordinaire, la sous-couche 2 est recouverte d'une couche 3 d'or de 7 nm par évaporation sous vide à la vitesse de 5.10⁻² nm.s⁻¹. L'inscription 10 du support d'enregistrement est effectuée au travers du substrat avec un faisceau provenant d'un laser hélium néon ($\lambda = 633$ nm) modulé à la fréquence de 10 MHz. L'objectif de projection utilisé possède une ouverture numérique de 0,45. Le disque étant entraîné 15 à la vitesse de 25 tours.s⁻¹ et l'inscription se faisant selon un rayon de 130 nm, on a obtenu une succession d'empreintes de 0,7 μ m de large avec un relief haut de 150 nm. Les empreintes ont une longueur suivant l'axe d'inscription égale à 1 μ m et sont espacées de 1 μ m 20 pour une puissance incidente de 5 mW. Avec un tel support enregistré, le signal de lecture mesuré à l'analyseur de spectre et rapporté au bruit optique se situe à un niveau de 60 dB pour une bande de fréquence de 30 kHz. Ce support est donc tout à fait approprié au 25 stockage de signaux vidéo de bonne qualité.

Le processus d'inscription thermo-optique qui vient d'être décrit se prête à la surimpression, car il est possible de réaliser plusieurs déformations de valeurs croissantes dans la plage AB de déformation plastique. 30 En particulier, il est possible de créer à la surface du support d'information une piste vierge par exemple en forme de spirale et sur ce relief continu de réinscrire des données sous la forme d'une succession d'empreintes isolées qui viennent accentuer le relief 35 préenregistré. Il est également possible d'assigner plus de deux valeurs signalétiques à l'information

12

enregistrée notamment en jouant sur le contraste de phase et/ou sur le contraste d'amplitude.

Bien que l'on ait décrit dans ce qui précède et représenté sur les dessins, les caractéristiques essentielles de la présente invention appliquées à des modes de réalisation préférés de celle-ci, il est évident que l'homme de l'art peut y apporter toute modification de forme ou de détail qu'il juge utiles, sans pour autant sortir du cadre de l'invention.

13
REVENDICATIONS

1. Procédé d'inscription thermo-optique d'information consistant à échauffer superficiellement à l'aide d'un faisceau de rayonnement focalisé et modulé en intensité un support d'information thermosensible comportant une couche métallique (3) qui recouvre une couche organique (2) déposée sur un substrat (1), caractérisé en ce que l'énergie thermique dégagée dans la couche métallique par l'impact du faisceau (4) provoque une dilatation locale sans changement d'état de la couche organique (2) ; cette dilatation créant dans la couche métallique (3) un étirement situé au-delà de la limite élastique (A) et en-deça de l'allongement de rupture (B) du matériau ductile constituant cette couche métallique (3).
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le couche organique (2) est faite d'au moins un matériau polymère de base auquel a été incorporé au moins une substance plastifiante destinée à accroître le coefficient de dilatation thermique.
- 20 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la couche organique (2) est déposée en partant d'une solution préparée au moyen d'un solvant ; le solvant étant évaporé complètement avant de déposer la couche métallique (3).
- 25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les couches organique (2) et métallique (3) sont protégées par un capot (16) fixé au support d'information.
- 30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'au moins deux phases d'inscription se succèdent en vue de créer un premier relief et de modifier localement ce premier relief par un second relief plus accusé que le premier relief.

6. Support d'information destiné à la mise en oeuvre du procédé d'inscription selon l'une quelconque des revendications précédentes et comprenant un substrat (1) sur lequel est déposée une couche organique (2) recouverte d'une couche métallique (3), caractérisé en ce que l'échauffement localisé de la couche organique (2) dans la zone d'impact d'un faisceau (4) de rayonnement focalisé engendre par dilatation sans changement d'état un étirement plastique de la couche métallique (3) ; cet étirement se situant au-delà de la limite élastique (A) et en deça de l'allongement de rupture (B) du matériau ductile constituant cette couche métallique (3).

7. Support d'information selon la revendication 15 6, caractérisé en ce que la couche organique (2) est constituée par au moins un polymère de base auquel est incorporé un adjuvant ayant des propriétés plastifiantes.

8. Support d'information selon la revendication 20 7, caractérisé en ce que le polymère de base est un dérivé de la cellulose.

9. Support d'information selon la revendication 25 7, caractérisé en ce que le polymère de base appartient au groupe comprenant les polyméthacrylates, les polycarbonates, le polystyrène et les polyuréthanes.

10. Support d'information selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que l'adjuvant est un diester de type phtalate, adipate, azelate ou sebacate.

30 11. Support d'information selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisé en ce que la couche métallique (3) est faite d'un métal précieux or, argent ou platine, d'un alliage entre ces métaux précieux ou d'un alliage de ces métaux précieux contenant au moins l'un des métaux : nickel, zinc, bismuth, cuivre, germanium.

15

12. Support d'information selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, caractérisé en ce que la couche métallique (3) est munie d'une piste préenregistrée.

5 13. Support d'information selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, caractérisé en ce que la couche métallique (3) est protégée par un capot (16) surplombant le support d'information.

14. Support d'information selon la revendication
10 11, caractérisé en ce que la couche métallique est un alliage Cu₂₀ Au₈₀.

1/3

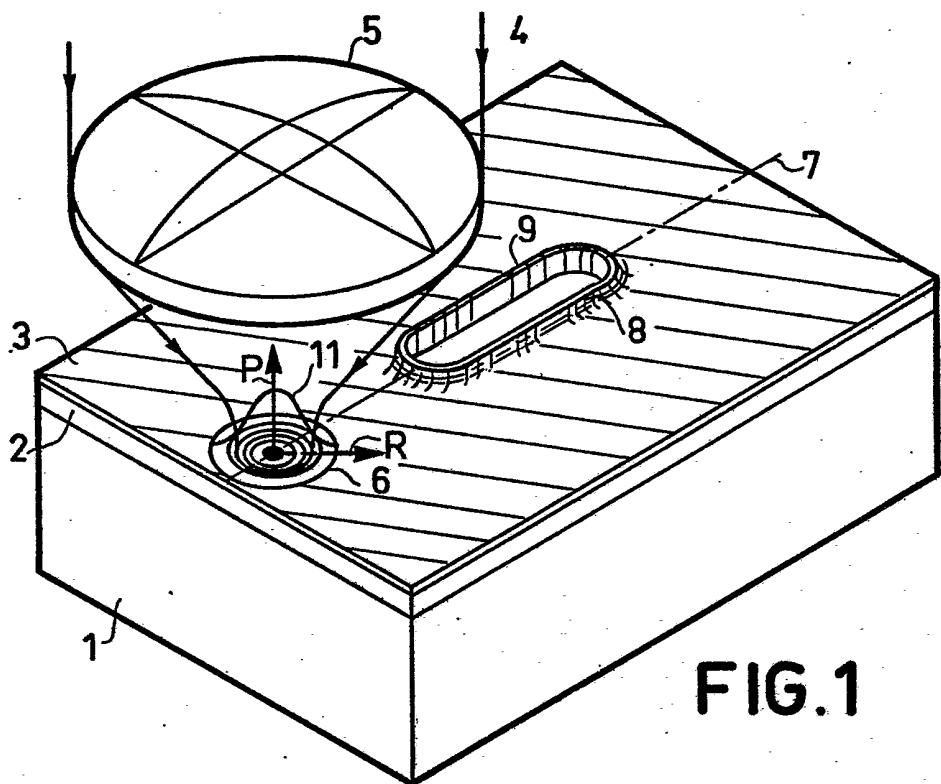


FIG.1

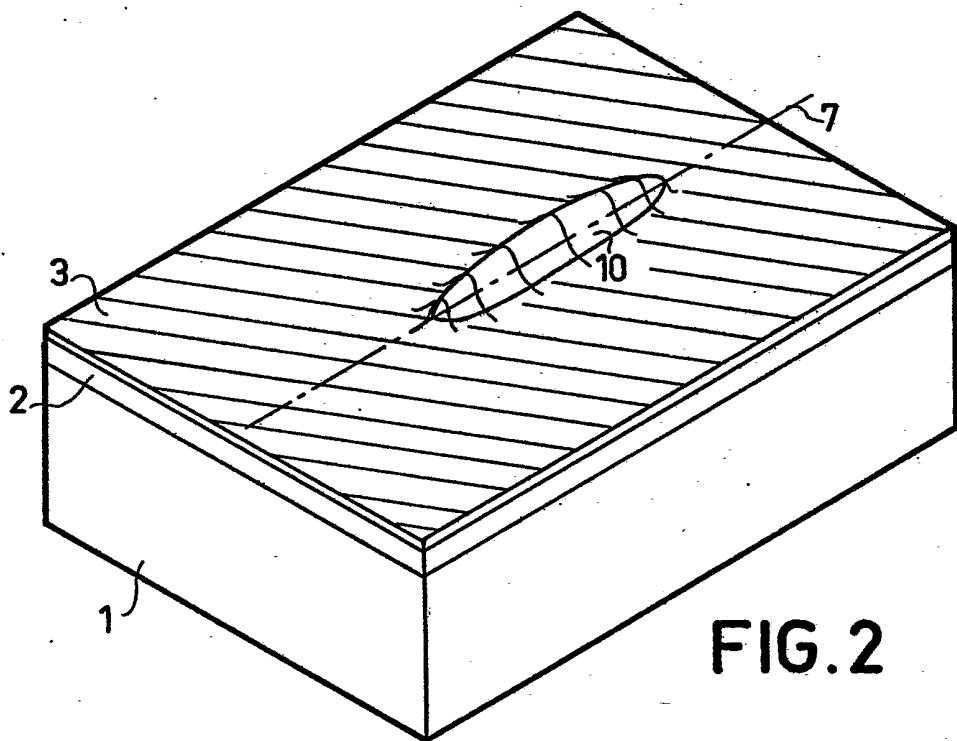


FIG.2

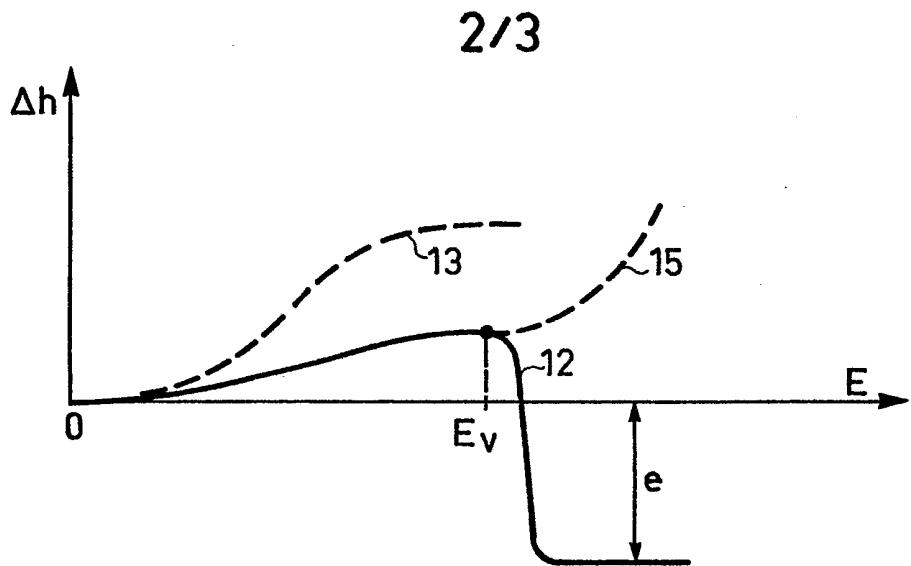


FIG.3

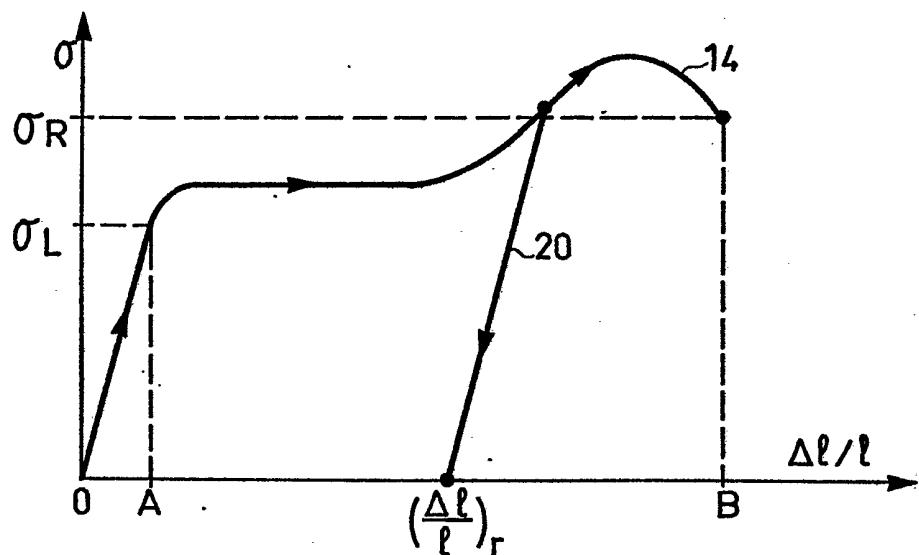


FIG.4

3/3

