



光盘用2P胶应用研究进展

李 军 陈 萍* 郑德水

(中国科学院感光化学研究所, 北京, 100101)

摘要 对光盘用2P胶的应用研究进展情况进行了评述, 其中光盘制备用光聚合浮雕成型2P胶的基本组成为各类多官能团丙烯酸酯类单体; 光盘保护涂层用2P胶主要组分为环氧丙烯酸酯类预聚体。

关键词 光敏聚合, 光固化胶, 光引发剂, 光盘

经过近20年的研究与工发, 基于全新记录原理上的光盘存储技术正在进入全面实用化阶段^[1]。根据信息存储的类型不同, 目前光盘可分为只读型(ROM)、一次写多次读型(WORM)、可擦重写型(EDRAW)等3种^[2]。尽管光盘的类型不同, 但其大体都由高分子涂层、记录层、反射层、盘基等部分构成^[3], 其中高分子涂层一般是通过光聚合(Photopolymerization, 简称2P制)的方法成型; 此外光聚合成型也成为光盘复制中的重要方法。本文主要针对光盘用光敏聚合胶(2P)应用进展情况进行讨论。

1 光盘用2P胶发展概况

1980年Philips公司最先提出了用光聚合的方法生产激光视盘^[4], 即应用2P胶通过光聚合的方法, 将模板上具有精细结构的二进制数码信息转移到盘基上, 形成精密结构的光固化薄层, 其厚度一般为20~50 μm 。与传统的复制方法(如注塑成型、模压转印等)相比, 由于此方法采用常温固化, 而不需要高温高压, 生产的光盘内应力较小, 大大提高了复制精度及质量, 因而生产的光盘具有高保真度; 同时避免了对模板及盘基的热致破坏, 可延长模板的使用寿命, 降低了生产成本, 被认为是光盘复制中比较理想的一种方法^[5]。

利用光聚合的方法制备光盘, 其关键是理想2P胶的开发与应用。与普通光敏聚合胶相比, 光盘用2P胶要求更高, 为了保证光盘的复

制质量, 要求光固化层必须具有良好的光学性能及机械强度, 同时对盘基及金属反射层需要有良好的粘合性。目前光聚合浮雕成型法复制光盘已成为2P胶在光盘中的主要应用领域, 已用于复制激光视盘^[6]、CD唱盘^[7]、数字光盘^[8]等。同时光聚合浮雕成型法也用于刻录母盘。

2P胶在光盘中的第二类用途为光盘反射层、记录层的保护层, 这是因为光固化层具有良好的透光性, 且具有热稳定性及化学稳定性好、硬度高等优点。

除上述两类主要用途外, 光敏聚合材料还可掺混入热塑性盘基中, 在紫外光的辐射下, 可提高盘基的模压性能^[9]。其他应用领域还包括用于热塑料盘基涂层、双面光盘的密合粘结剂及光固化油墨等^[10]。

下面就光盘制备用光聚合浮雕成型2P胶及光聚合保护涂层用2P胶重点进行讨论。

2 光聚合浮雕成型2P胶

为了保证光盘的制备质量, 浮雕成型2P胶必须满足以下要求^[11]: (1)2P胶粘度要低; (2)聚合速度高, 固化时间短; (3)光固化体积收缩率低; (4)光固化层的折射指数高, 而双折射指数低(1~10 $\text{nm}\cdot\text{mm}^{-1}$); (5)光固化层需具有良好的光学性能及机械性能。

2P胶的粘度低, 就可渗入到模板的细微部位, 提高光盘的复制精度。一般而言聚合体的分子量越小, 其粘度越低。为保证预聚体的粘度较低, 预聚体的分子量一般比较小(1500~3000), 这样就可以减少溶剂的用量, 以降低溶

* 通讯联系人。

剂对盘基造成的侵蚀性破坏。

光固化过程的体积收缩系数要低,这样才能保证光聚合浮雕结构与模板信息一致,以避免失真。光固化过程中体积收缩系数与单体或预聚体的结构有关,一般线型分子的光固化体积收缩系数小于含支链分子的体积收缩系数。

研究表明,光固化层的折射系数与聚合单体的化学结构有关,若单体分子内含有卤素原子或芳香环体,均会增加光固化层的折射指数。聚合材料的双折射性质主要是由聚合时因交联所造成的内应力所致,内应力越小,双折射指数就越低;材料的双折射指数高,就会降低浮雕结构的精确性,而增加噪声水平。

聚合材料的机械性能与预聚体的官能度及官能团的分布有关,此外也与分子链的结构有关,一般单体的官能度愈高,其固化后的硬度就愈大。为防止水气、溶剂等对光盘的侵蚀性影响,光盘用预聚体的官能度要比一般用途预聚体的官能度高,以保证必需的交联度。

光盘复制用光聚合浮雕成型 2P 胶的基本组成为多官能团丙烯酸酯类单体,如 1,6-己二醇-二丙烯酸酯(HDDA),其光聚合反应后对盘基及金属反射层均具有优良的粘合性能^[12];多官能团甲基丙烯酸酯类单体,如四甘醇-二甲丙烯酸酯(TEGDMA),尽管其光聚合速率比丙烯酸酯类单体要慢,但因其聚合产物具有更小的双折射指数及毒性更低,故也可选为聚合单体^[13]。

为了满足多方面的性能要求,实际过程中也可将多种单体与预聚体共用,所选预聚体要充分考虑其结构与性能,既要有良好的机械性能,又能有效快速固化;并且预聚体的分子量要适宜,分子量高的聚合时体积收缩率小,但粘度会增大。为保证光固化层具有一定的机械强度,2P 胶体系中还需加入一些交联剂单体,如二(2-羟乙基)-双酚 A-二甲基丙烯酸酯(HEBDM)^[14]。

文献报道 1,4-丁二醇-二丙烯酸酯(BDDA)与环氧丙烯酸酯(EAS-637)组成的双

组分体系,可成功地应用于光盘复制 2P 胶^[15]。环氧丙烯酸酯类预聚体受氧气的阻聚影响作用较小,其光固化层具有良好的机械性能及化学性能。

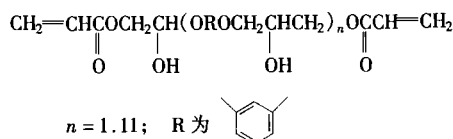
表 1 给出 BDDA、EAS-637 双组分体系(A)与 HDDA 单组分体系(B)的性能比较结果。

表 1 两种光聚合浮雕成型 2P 胶的性能比较

2P 胶	组成 ^① (质量分数)	296K 下的 粘度 /mPa·s	室温空气 中光固化 时间/s	体积收 缩率 /%	硬度 /MPa
A	65% BDDA 35% EAS-637 ^②	40	6	11.7	20.5
B	100% HDDA	6.7	6	12.6	11.0

①组分中另加有 3% 的光聚合引发剂(DIBAP)。

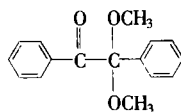
②EAS-637 结构为



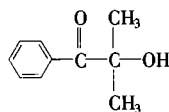
从表 1 可以看出,双组分体系(A)光固化后具有更大的硬度,而 B 体系的光固化层硬度要小一些,但用于复制激光视盘时噪声水平也低^[8]。

2P 胶体系中另一个重要组分就是光聚合引发剂,在紫外光的照射下它可引发不饱和单体发生聚合。在 2P 胶中常用的光聚合引发剂有下面几种。

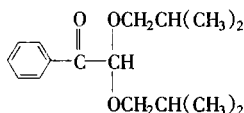
(1) 2,2-二甲氧基-2-苯基-苯乙酮(DMPA)



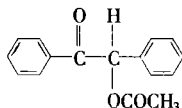
(2) 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮-1(HMPP)



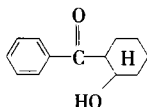
(3) 2,2-二异丁氧基-苯乙酮(DIBAP)



(4) 苯偶姻乙酸酯 (BZNA)



(5) 苯甲酰基-环己醇-2 (BZHA)



在以上光聚合引发剂中,作为 2P 胶最常用的为 DMPA。DMPA 的最大吸收在 342nm,可以与紫外光源的发射相匹配,能有效地引发丙烯酸酯类单体聚合,但其不足之处是光解产物带有浅黄色^[6]。使用 HMPP 或 DIBAP 作引发剂可避免颜色的影响^[12,16]。另外还应注意引发剂对光固化层的不良影响,当引发剂的浓度较高时,光固化层的性质将会受未反应的引发剂或者引发剂反应的产物的影响,只是对于不同的光引发剂其影响的程度不同而已。

母盘预制刻槽用光刻胶,也为光聚合浮雕成型 2P 胶,不过一般对其性能要求更高。文献报道第一个用于数字光盘“预制刻槽”的是前面给出的 HEBDM^[10]。已研究的 2P 胶体系还有 2,4,6-三溴苯乙氧基-丙烯酸酯与二季戊四醇-六丙烯酸酯(DPEHA)^[17]、聚氨酯-甲基丙烯酸酯、DPEHA 和异冰片烯-甲基丙烯酸酯^[11]等体系。由多官能团硫甲基丙烯酸酯组成的 2P 胶也被用于预制光盘,其固化层折射指数大于 1.6^[18]。

文献报道由对苯二甲酸二烯丙酯、顺-1,2-二乙烯基环己烷及氰尿酸三烯丙基酯组成的2P胶体系,光固化后具有很小的双折射指数,特别适用于复制光盘及预制光盘母盘^[19]。Rot等人研究发现,用碳酸酯-丙烯酸酯或聚氨酯-丙烯酸酯代替甲基丙烯酸酯,也可以得到非常低的双折射指数^[20]。多官能团碳酸酯-甲基丙烯酸酯光聚合后,体积收缩率及双折射指

数都很小,并且具有一系列优良的光学性能及热稳定性能,也可用于光盘预制刻槽 2P 胶^[21]。

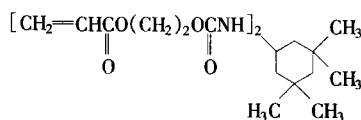
表 2 列出了分别由木糖醇-碳酸酯-甲基丙烯酸酯(A)、HEBDM(B)、DICOA(C)组成的 3 种光盘预制刻槽用 2P 胶体系的性能。

表 2 三种预制浮雕成型 2P 胶体系的性能

2P 胶 ^①	296K 下粘度 /mPa·s	空气中 固化时 间/s	体积 收缩率 ·/%	双折射 指数 /nm·mm ⁻¹	拉伸 强度 /MPa	吸湿率 /%
A	258	30	5.5	10	73.0	0.31
B	1600	30	5.8	40	35.0	0.28
C ^②	—	40	—	10	51.0	—

①这些组分中还含有3%的光聚合引发剂(DIBAP)。

②DICOA 的分子结构如下:



从表 2 可以看出, A 体系光聚合后产物具有更小的体积收缩率及良好的拉伸强度, 这主要与木糖醇-碳酸酯-甲基丙烯酸酯的分子结构有关, 可显著提高光盘母盘的预制质量。

3 光聚合保护涂层

用于光盘记录介质及反射层的光聚合保护2P胶应满足以下条件:(1)粘度低,易涂层;(2)空气中聚合速度快,固化时间短;(3)硬度高,柔顺性好;(4)透光性能好;(5)耐用性好,能阻止水气及一些化学气体的侵蚀。

在实际应用中可通过选择合适的聚合单体或预聚体来满足上述要求。环氧丙烯酸酯类预聚体常用于光盘的保护涂层,其固化层具有较高的硬度及良好的化学稳定性能,同时氧气对其光固化的阻聚作用较小^[22]。在氧气的存在下,其自身可形成过氧化物,进而引发链转移聚合,因此总体讲环氧丙烯酸酯受氧气的阻聚影响较小^[23]。为了保持聚合时体积收缩率较低,且2P胶的粘度又较小,可选择环氧丙烯酸酯类预聚体与丙烯酸酯类单体(尤其是多官能团丙烯酸酯)共用^[24],如76.9%的2-羟乙基-甲

- 75 Kim E, Xia Y, Whitesides G M. *Adv Mater*, 1996, 8; 245; Xhao X M, Xia Y, Whitesides G M. *Adv Mater*, 1996, 8; 837
- 76 Xia Y, Kim E, Zhao X M, Rogers J A, Prentiss M, Whitesides G M. *Science*, 1996, 273; 347; Kim E, Xia Y, Whitesides G M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118; 5722
- 77 Lodge T P, Muthukumar M. *J Phys Chem*, 1996, 100; 13275
- 78 Bongers J, Versmold H. *J Chem Phys*, 1996, 104; 1519
- 79 Van Blaaderen A, Wiltzius P. *Science*, 1995, 270; 1177
- 80 Liu A J, Ramaswamy S, Mason T G, Weitz D A. *Phys Rev Lett*, 1996, 76; 3017
- 81 Landfester K, Boeffel Ch, Lamba M, Spiess H W. *Macromolecules*, 1996, 29; 5972
- 82 Akari S, Schrepp W, Horn D. *Langmuir*, 1996, 12; 857
- 83 Lehmann U, Köhler W, Albrecht W. *Macromolecules*, 1996, 29; 3212
- 84 Rovati L, Fankhauser F, Ricka J. *Rev Sci Instrum*, 1996, 67; 2615
- 85 Friedenber M C, Fuller G G, Frank C W, Robertson C R. *Macromolecules*, 1996, 29; 705
- 86 Burchard W, Michel E, Trappe V. *Macromolecules*, 1996, 29; 5934
- 87 Shimada J, Handa S, Kaneko H, Takada T. *Macromolecules*, 1996, 29; 6408
- 88 Montaudo G. *Trends in Polym Sci*, 1996, 4; 8; Chaudhary A K, Chritchley G, Diaf A, Beckman E J, Russell A J. *Macromolecules*, 1996, 29; 2213
- 89 Leukel J, Burchard W, Krüger R - P, Much H, Schulz G. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17; 359
- 90 Schweer J, Sarnecki J, Mayer - Posner F, Müllen K, Räder H J, Spickermann J. *Macromolecules*, 1996, 29; 4536; Zammit M D, Davis T P, Haddleton D M. *Macromolecules*, 1996, 29; 492
- 91 Räder H J, Spickermann J, Kreyenschmidt M, Müllen K. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197; 3285
- 92 Wilczek - Vera G, Danis P O, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1996, 29; 4036
- 93 Krüger R - P, Much H, Schulz G, Wachsen O. *Macromol Symp*, 1996, 110; 155

(上接第 241 页)

5 参考文献

- 1 Ooki H. *Opt Quantum Electron*, 1993, 25; 587
- 2 坂本希, 玉野美智子. *日特开平*, 05, 131750. 1993
- 3 Michael E, et al. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1989, 28; 1445
- 4 Haverkon H C, et al. *Philips Tech Rev*, 1982, 40; 287
- 5 Rot A, et al. *Progress in Organic Coatings*, 1993, 21; 285
- 6 Kloosteboer J G, et al. *J Radiat Curing*, 1984, 1; 10
- 7 Gossine R G. *Angew Makromol Chem*, 1986, 145; 365
- 8 Fujiwara S. *Jpn Plase Age*, 1986, 24; 21
- 9 雄水宏明, 池野忍. *日特开昭*, 62, 218408. 1987
- 10 三宅英男等. *日特开昭*, 62, 34926. 1988
- 11 Sudo R, et al. *EP*, 01 56372. 1985
- 12 Kloosteboer J G, et al. *Philips Tech Rev*, 1982, 40; 298
- 13 Bowman C N, et al. *Polym Bull*, 1988, 20; 329
- 14 Zwisser R J M, et al. *Appl Opt*, 1985, 24; 4483
- 15 Rot A S, et al. *Lakokras Mater Ikh Primen*, 1988, 26; 12
- 16 Van der Broek A J M, et al. *Photogr Sci Eng*, 1984, 28; 128
- 17 三岛朗. *日特开昭*, 61, 96710. 1986
- 18 Matasuda Tatsuhito, et al. *EP*, 0273710. 1988
- 19 松尾隆宏, 井上考夫等. *日特开昭*, 62, 283112. 1987
- 20 Rot A S, et al. *Zh Nauchn Prikl Fotogr Kinematogr*, 1991, 36; 226
- 21 Rot A S, et al. *Polymery (Warsaw)*, 1991, 3; 16
- 22 Rot A S, et al. *Compoz Polym Mater*, 1989, 41; 16
- 23 Decker C. *Acta Polym*, 1994, 45; 333
- 24 Lee N, et al. *EP*, 0139438. 1985
- 25 Galloway L. *US*, 46 50734. 1987
- 26 丸山竹介等. *日特开昭*, 61, 2113. 1986
- 27 恒本秋雄等. *日特开平*, 06, 333 264. 1994
- 28 西山作夫等. *日特开昭*, 59, 202229. 1984
- 29 Slaten G G, et al. *US*, 4814257. 1989
- 30 Mayer I, et al. *US*, 4617194. 1987

Recent Development in Study on the 2P Coating for Optical Disk

Li Jun, Chen Ping, Zheng Deshui

(*Institute of Photographic Chemistry, The Chinese Academy of Science, Beijing 100101*)

Summary In this paper, the application of photopolymer(2P) coatings for optical disk have been reviewed, it shows that the basic components of relief - forming 2P coating are multifunctional acrylate monomers, the epoxy acrylate oligomers are the optimum choice for protective coatings.

Key words Photopolymerization, Photocuring coatings, Photoinitiators, Optical disk