



CLERMONT
UNIVERSITÉ



Journée GIS-DON
Longévité des disques enregistrables: mythe ou réalité?

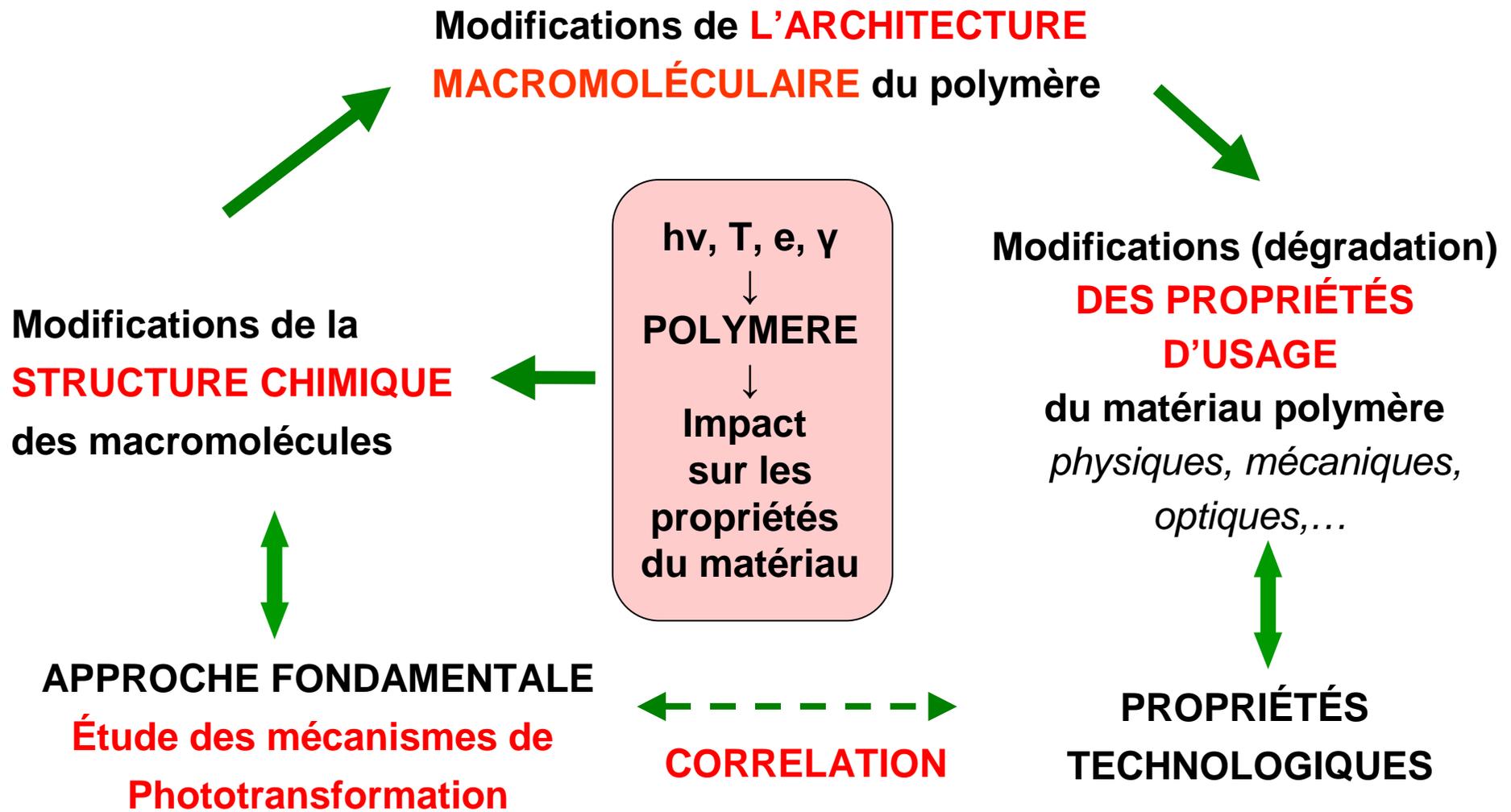
**Processus chimiques mis en jeu
lors du vieillissement des CD-R**

¹Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand

²CNRS, UMR 6505, LPMM, F-63173 Aubière

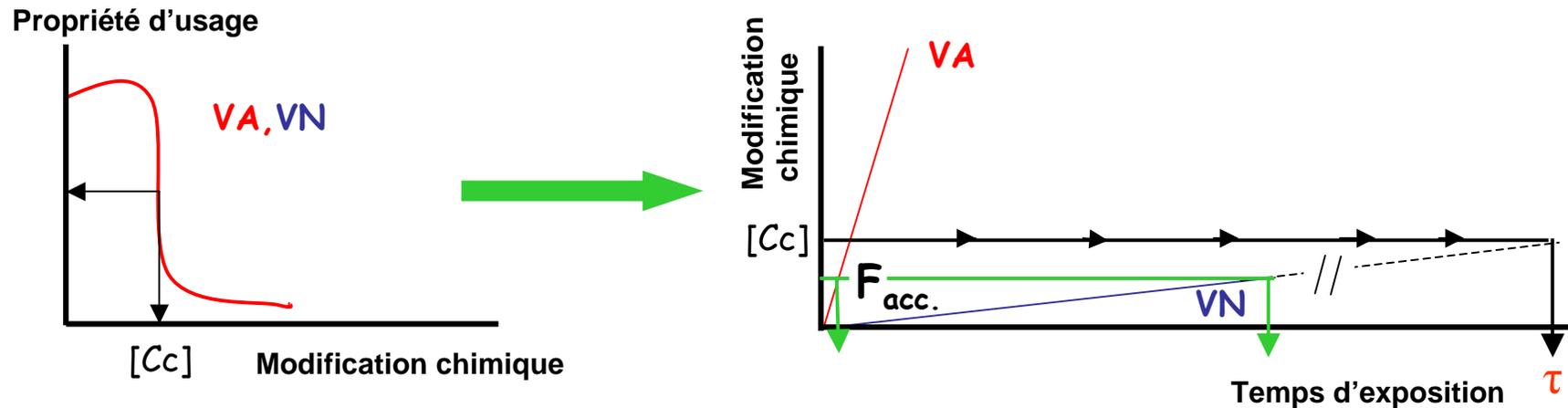
luc.gardette@univ-bpclermont.fr

Longévité des disques enregistrables: mythe ou réalité?
Paris 8 février 2011





Prévision de durée de vie = Accéléré / Naturel



- ✓ Propriété d'usage à définir
- ✓ Produit clé à déterminer (concentration critique Cc)
- ✓ V.A. représentatif V.N.



Activité de Recherche du groupe "Polymère" du LPMM

1. Comprendre les mécanismes de photodégradation
2. Élaborer des stratégies de photostabilisation
3. Prévoir la durée de vie
4. Comprendre l'évolution des ptés fonctionnelles

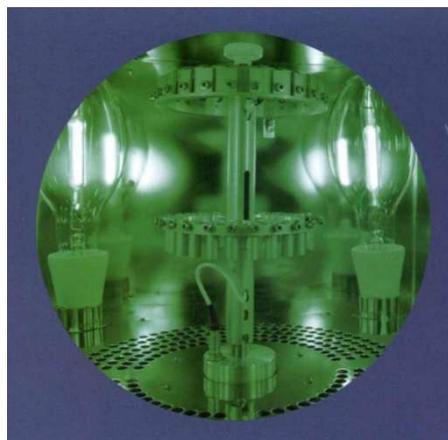
→ Vieillessement A.A.

1. Représentatif du V.N.

2. Facteur d'accélération



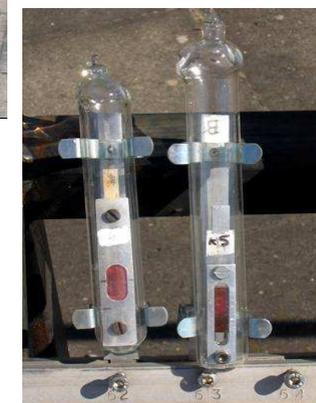
V.A.



SEPAP 12.24
 $\lambda > 300 \text{ nm}$, 60°C



V.N





Domaines d'application

- Nanocomposites polymères/argiles, polymères/NTC, polymères/HDL
- Composites
- Photovoltaïque organique
- Solaire thermique
- Ignifugation des polymères
- Conservation du patrimoine (matériaux organiques)
- Revêtements (protection contre la corrosion, photoprotection, photocatalyse...)



Disques optiques numériques: analyse de la littérature

Bonnes connaissances générales sur la technologie des disques optiques:

- Constitution, fabrication
- Particularités propres à chaque type...

Bonne compréhension théorique des mécanismes intervenant lors:

- de la gravure
- de la lecture
- de l'effacement des DON

Fin de vie des disques réinscriptibles *a priori* plus liée à une évolution physique, qu'à une réelle altération de l'alliage métallique



Définition des axes prioritaires d'investigation, à savoir étude du vieillissement:

- De CD-R (divers types de colorants)
- De DVD-R simple face, simple couche



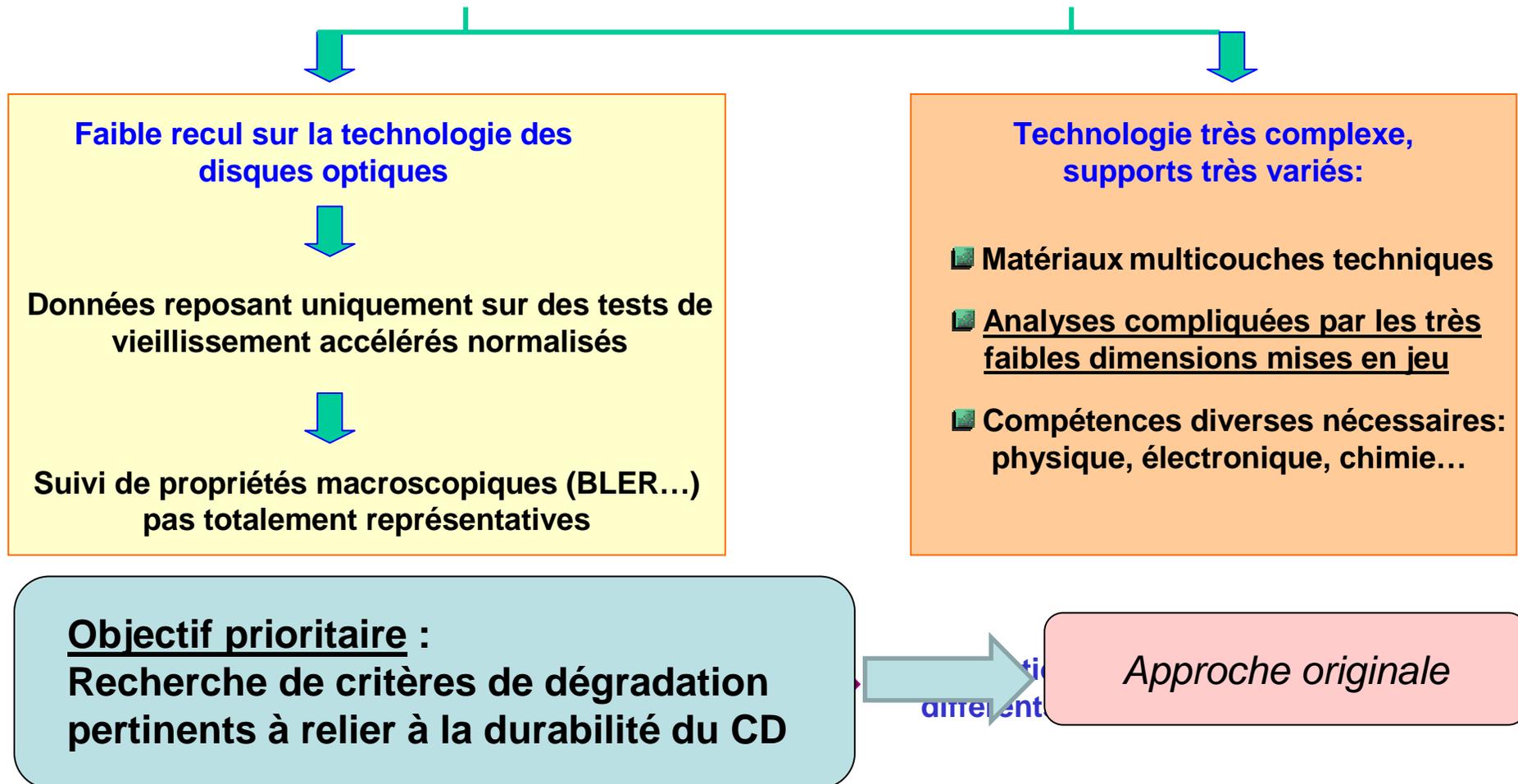
► Technologies proches, mais influence:

- Du spectre d'absorption du colorant?
- De la conception? (épaisseur des différentes couches)



Durabilité des disques optiques: analyse de la littérature, constat

Informations peu nombreuses, parfois contradictoires, et parfois peu fiables !





Durabilité des disques optiques: Facteurs propres aux CD

A priori, chaque couche est susceptible d'intervenir

Substrat polycarbonate:

- Peu sensible au (photo)vieillessement à l'échelle de vie des disques optiques ?
- Hydrolyse possible à T°C et taux d'humidité élevés (v ieillessement climatique)
- Faible influence des rayures peu profondes (non focalisées par le laser)

Mais, évolutions dimensionnelles possibles au plan macroscopique? au niveau des zones gravées?

Etude: Analyse par IR avec couplage microscopie optique / microdureté / nanoindentation



- Caractérisation du PC, avant et après photovieillessement accéléré, et vieillissement climatique
- Etablissement de profils de dégradation,
- Etude sur des CD utilisant une phthalocyanine (*Ultragreen*® de Ciba), un azoïque
- Mécanisme éventuel
- Caractérisation par microscopies (MEB, AFM)



Durabilité des disques optiques: Facteurs propres aux CD

Couche métallique:

- Relativement inerte chimiquement, peu sensible au vieillissement ?
- Ag sensible à la corrosion par les dérivés soufrés (polluants atmosphériques)
- Or: Risque de délamination, compatibilité réduite avec les autres couches

Vernis protecteur: Influence indirecte sur la durabilité des CD

Si dégradation

Risque d'altération des couches inférieures très proches

Diffusion facilitée de l'O₂, de la vapeur d'eau ou des polluants atmosphériques

Aucune étude réalisée, car: ■ Difficile techniquement (réflexion spéculaire IR et UV)
■ Altérations de cette couche liées à un mauvais usage



Autres facteurs susceptibles d'affecter la durabilité des DON

Performances du graveur et du système d'exploitation:

- Puissance du laser
 - Mode et vitesse de lecture
 - Mode de gravure
 - Mémoire tampon
 - Performances du logiciel: détection et correction d'erreurs...
- } ➔ La qualité des déformations (*pits, lands*), et leur uniformité
➔ la durée et le degré d'échauffement de la couche d'enregistrement

Facteurs environnementaux:

- Conditions de stockage
- Rayures, flexion du disque optique
- Corps étrangers: graisse, poussières, traces de doigts...
- Usure naturelle?

Evolution technologique:

- Evolution des formats, des modes de codage...



Facteurs de dégradation: conclusion étude préliminaire

Vérification expérimentale des phénomènes mis en jeu lors de la gravure de CD-R

- ➔ Permis par la caractérisation des propriétés:
 - de 5 colorants de CD-R ou DVD-R
 - De divers CD-R

Réalisation de l'inventaire des facteurs potentiels de dégradation des DON

Facteurs clés pour les disques enregistrables:
PC, couche de colorant ?

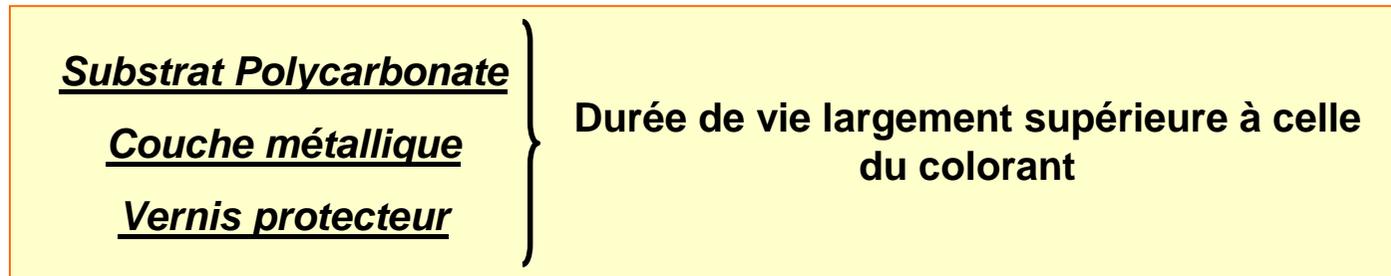
Approche expérimentale:

- Photovieillissement de CD de référence + les 5 colorants
- Vieillissement climatique



Etude de la durabilité de disques optiques

en résumé



Colorant = facteur limitant la durabilité des CD-R ?



Vieillessement photochimique du colorant, plusieurs approches :

- chimique (UV-Visible, photolyse laser...)
- structurale (AFM, MEB...)
- thermique (DSC, ATG...)

Recherche de critères de dégradation photochimique à relier à la durabilité



Durabilité des disques optiques: Colorant

Durabilité des CD-R, DVD-R fortement dépendante des caractéristiques du colorant:

- **Du type de colorant:**
 - ⊗ **Cyanines, colorants azo** plus sensibles au vieillissement climatique et au photovieillissement dans le visible?
 - ⊗ **Phthalocyanines:** photovieillissement principalement induit par les UV?
- **De leur structure moléculaire:** Groupements latéraux, contre-ions, métal central (phthalocyanines)
- **De l'efficacité de la stabilisation :** *quenchers*, antioxydants,...
- **De la qualité des matières premières et de la fabrication des disques**



- **Résultats très disparates: durabilité annoncée de 20 ans à plus de 200 ans**
- **Pas de type de colorant a priori meilleur qu'un autre**
- **Conclusions générales difficiles**



Etude de colorants organiques de disques optiques

1^{ère} phase: étude de colorants “connus “ de CD-R

- Propriétés thermiques: ATG, DSC
- Caractérisation structurale: spectroscopie
- Propriétés optiques: spectroscopie UV

➔ Confirmation de certaines hypothèses relatives au mécanisme d'écriture de données

2^{ème} phase: étude des modifications induites par la gravure sur des CD-R

Difficultés:

- Colorant de nature exacte inconnue:
- Très faible quantité de matière, difficile à recueillir
- Techniques IR conventionnelles inutilisables telles quelles

Etat des lieux:

- Mise au point d'une méthode d'extraction et de caractérisation du colorant
- Aucune évolution notable observée après gravure, au niveau du PC et du colorant



Etude de la durabilité de disques optiques

Durabilité comparée de cyanines, de phthalocyanines, et de colorants azo

1^{ère} phase: CD-R utilisant la phthalocyanine *Ultragreen*

2^{ème} phase: simulation sur des films fins des colorants de référence

Tests:

- Photovieillissement accéléré
- Vieillissement climatique

Buts:

- Evolution des propriétés optiques: diminution de l'absorbance
 - Modifications structurales: fixation de O₂, sous-produits d'oxydation...
 - Mécanisme éventuel (coupures de chaînes, réarrangements) + cinétique
 - Diffusion du colorant dégradé ou non dans le polycarbonate?
 - Comparaison entre les CD-R et les films fins (influence des autres couches)
- ➡ Analyses effectuées par spectroscopies IR, UV + microscopie optique



Etude de la durabilité de disques optiques

3^{ème} phase: tentative de corrélation des propriétés macroscopiques des disques optiques (BLER, E32...), avec les modifications induites par leur photovieillissement, ou vieillissement climatique

Etude réalisée avant et après vieillissement:

- Sur les CD-R à base de phthalocyanine *Ultragreen*[®]
- Sur divers CD-R et DVD-R préalablement étudiés par le LNE

Buts:

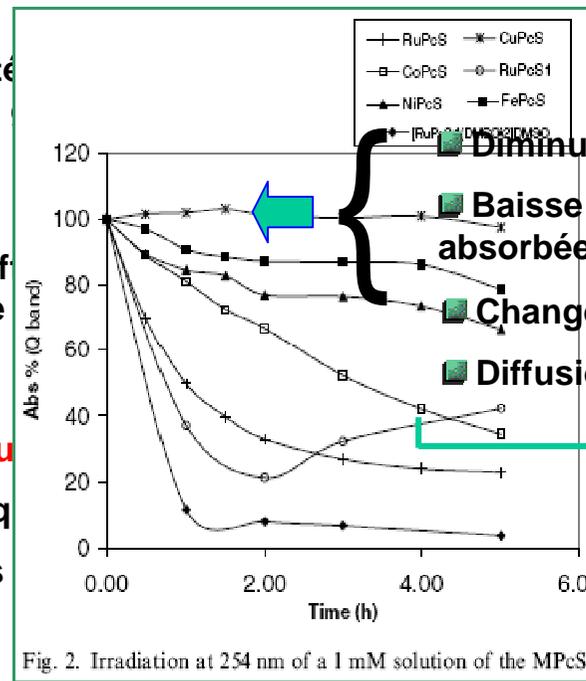
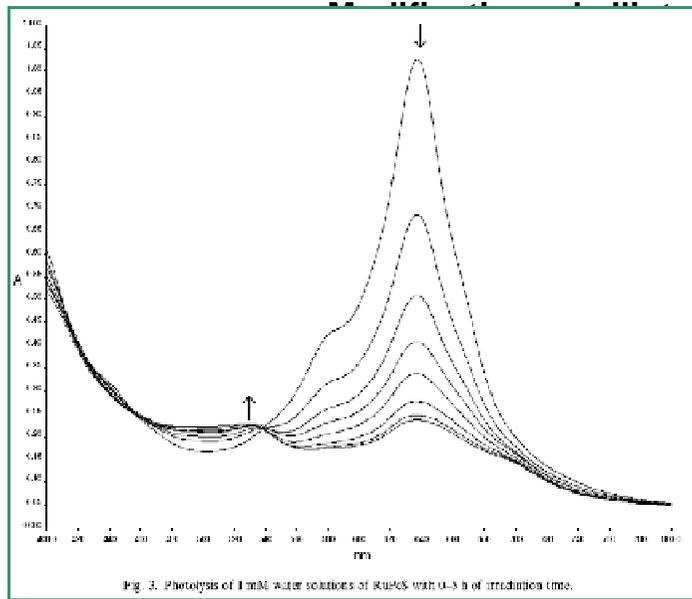
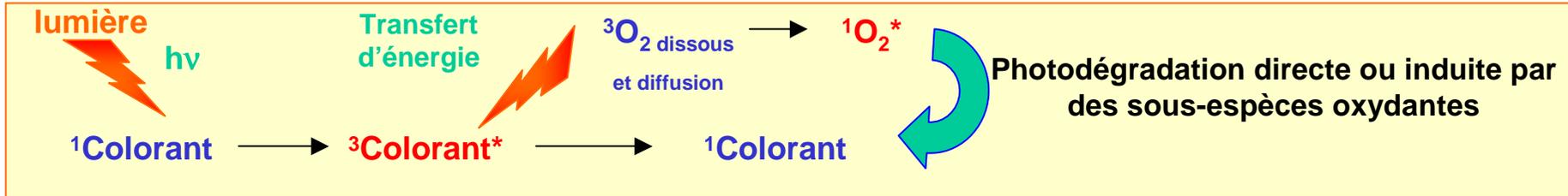
- Stabilité comparée des divers types de colorants
- Homogénéité des résultats pour une classe donnée de colorants?
- Critère de fin de vie le plus représentatif?





Durabilité des disques optiques: étude du colorant

Pour les disques enregistrables (CD-R et DVD-R) = Couche de colorant

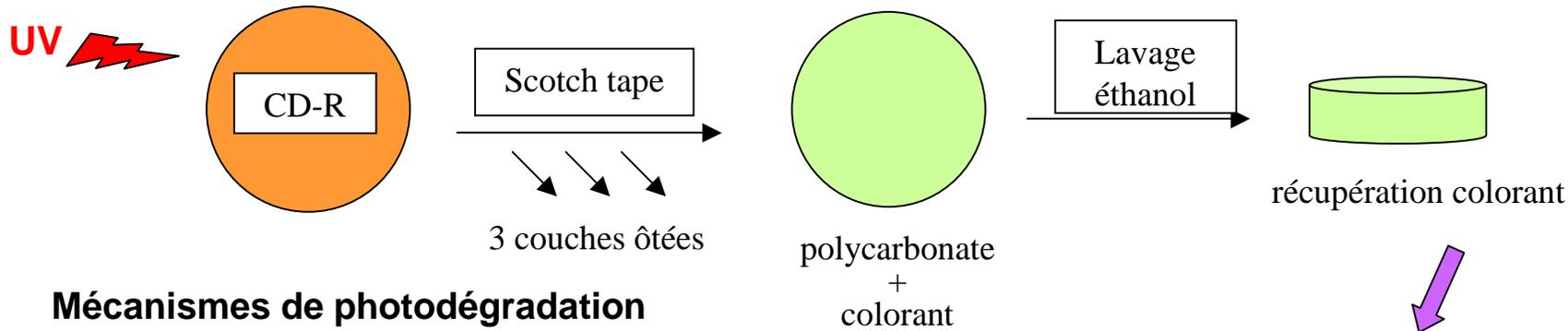


- Diminution d'absorbance du colorant
- Baisse de l'intensité du faisceau laser absorbée
- Changement d'indice optique?
- Diffusion de petites molécules?

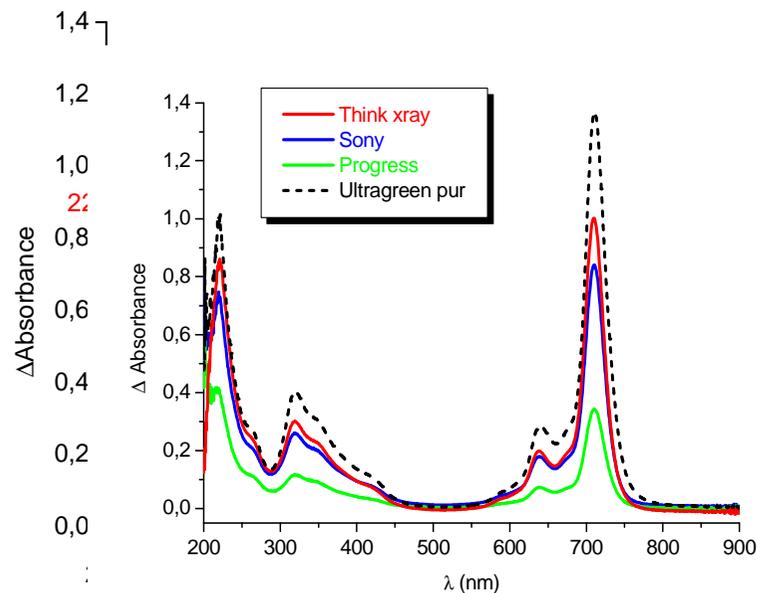
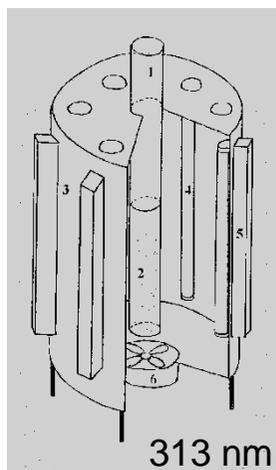
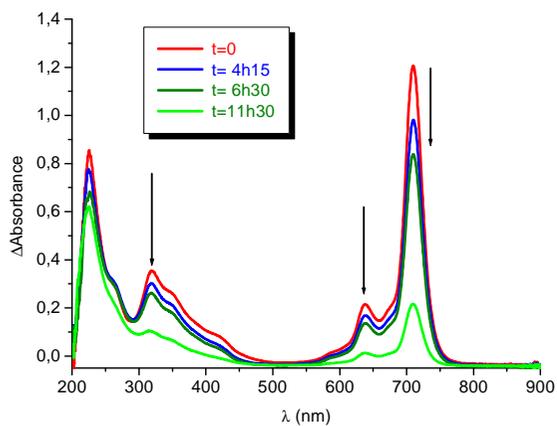
Zones concernées?



Evolution des propriétés optiques des colorants en solution



Mécanismes de photodégradation des colorants

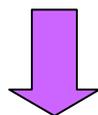




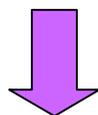
Evolution des propriétés optiques des colorants en solution

Evolution des propriétés spectrales de colorants issus de CD-R vierges à 313 nm :

- en fonction du milieu (O_2 ou N_2)
- en fonction du solvant
- effet de la gravure



Critères de dégradation photochimiques du colorant



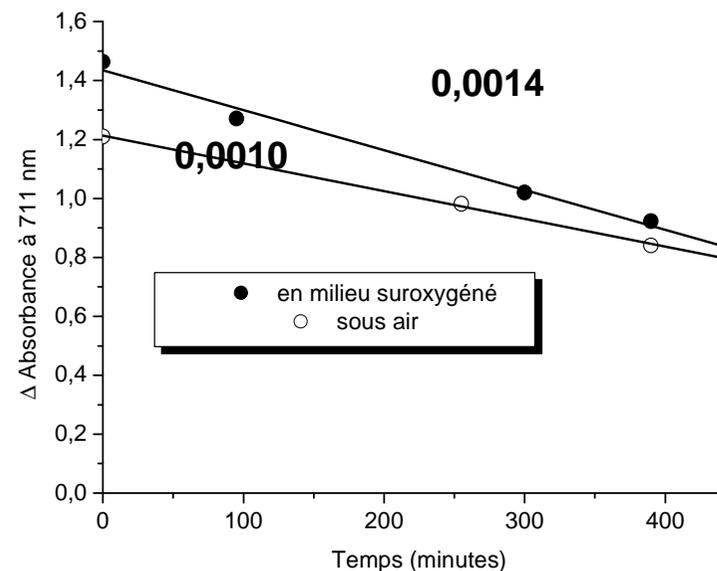
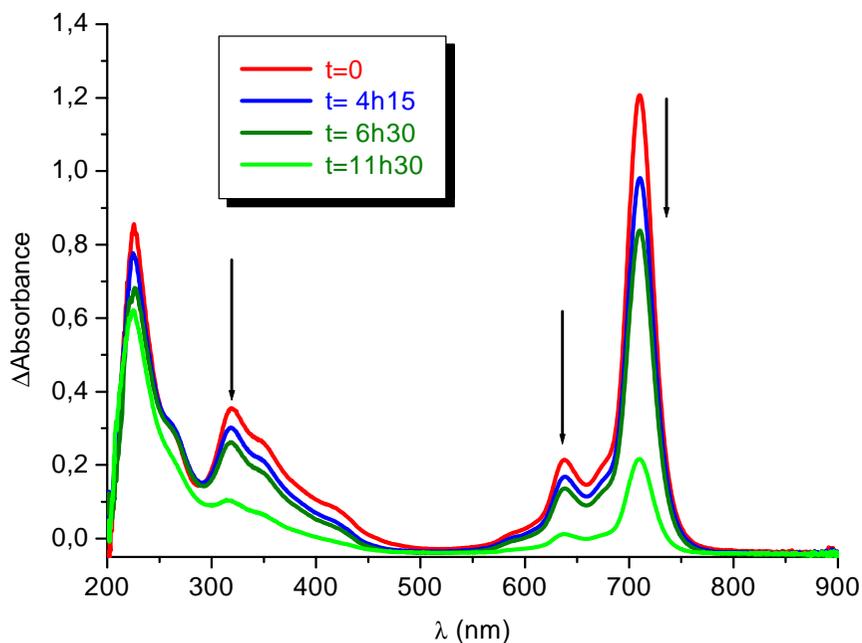
Durabilité des CD-R

Expériences par
photolyse laser





Evolution des propriétés optiques des colorants en solution

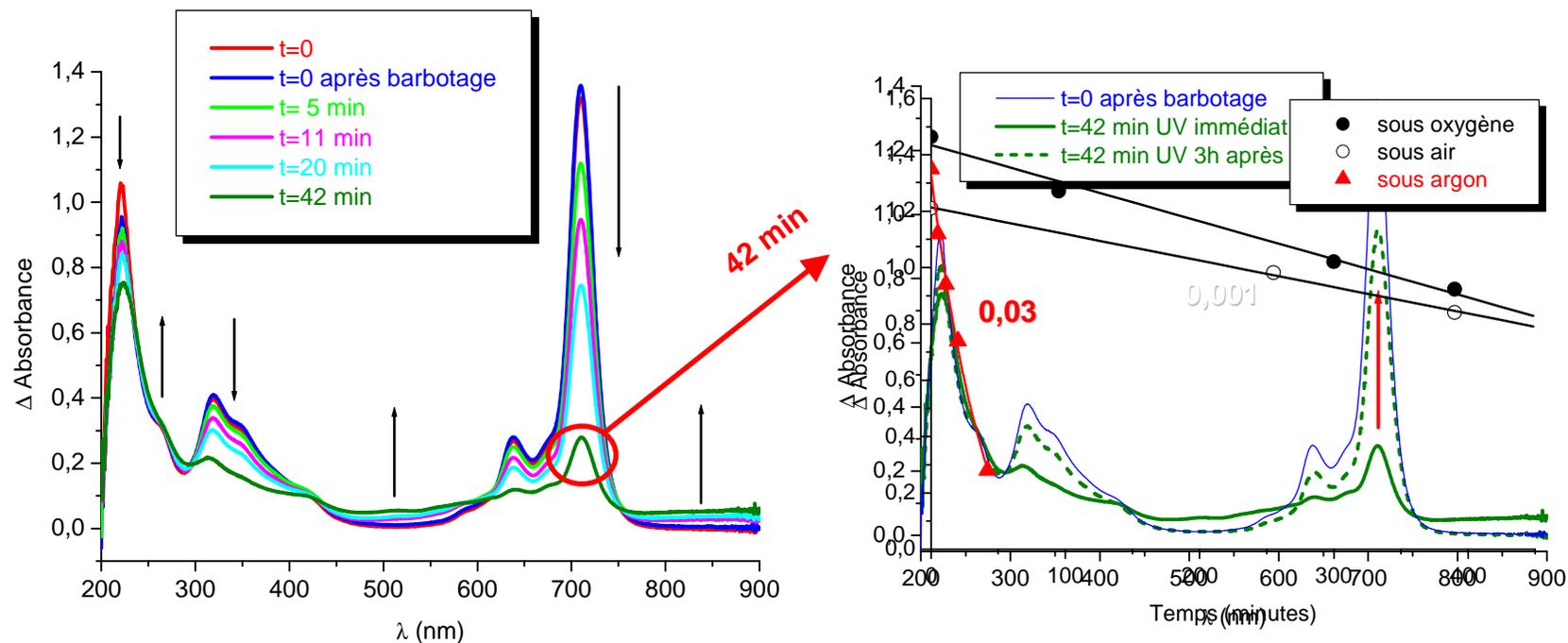


Au cours des irradiations:

- Diminution de l'absorbance sur tout le domaine spectral
 - ➔ pas de photoproduits mis en évidence
- Stabilité des solutions irradiées
- Réaction sous barbotage d' O_2 1,4 fois plus rapide que sous air



Evolution des propriétés optiques des colorants en solution



Au cours des irradiations:

- Apparition de nouvelles bandes d'absorption \rightarrow présence de photoproduits
- Réversibilité des solutions irradiées
- Vitesse de dégradation en absence d' O_2 plus rapide que sous air (v_0)



Evolution des propriétés optiques des colorants en solution

Conclusion (CD-R vierge), dans l'éthanol

Identification des photoproduits (HPLC, masse...) en absence d'oxygène



élucider les mécanismes de photodégradation du colorant



critère d'évaluation de la transformation du colorant

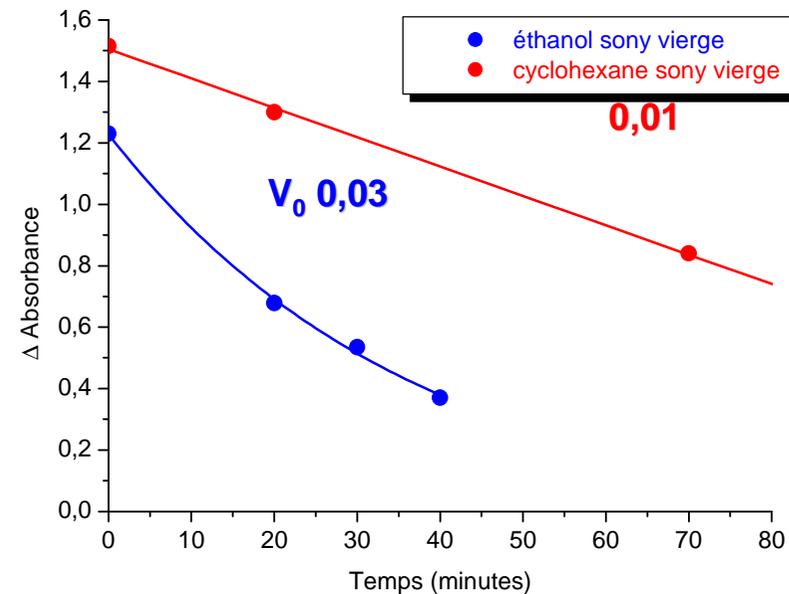
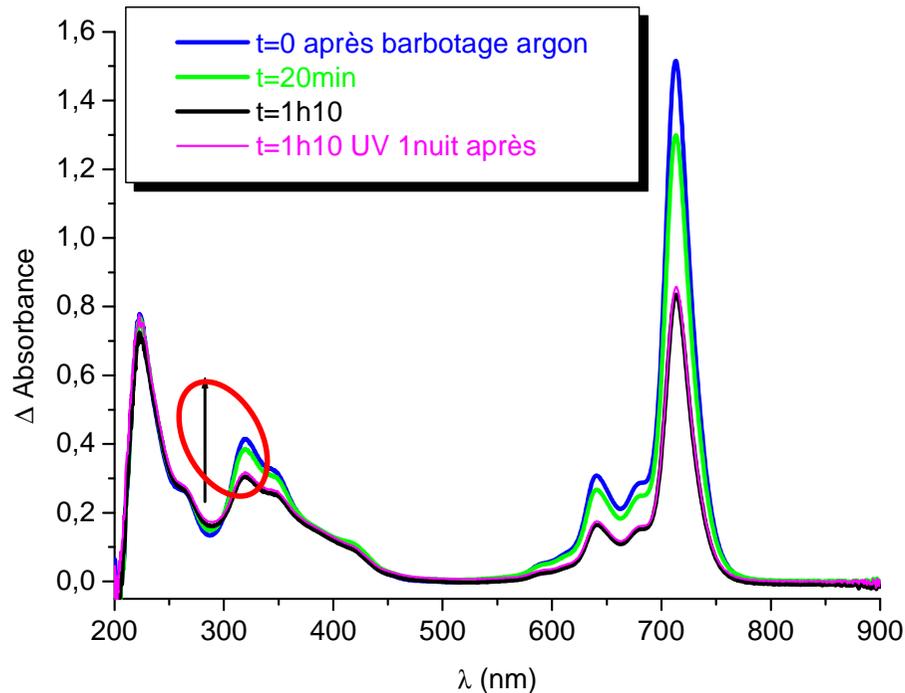


un critère de durabilité



Evolution des propriétés optiques des colorants en solution

Photovieillissement en absence d'oxygène (CD-R vierge) dans le cyclohexane



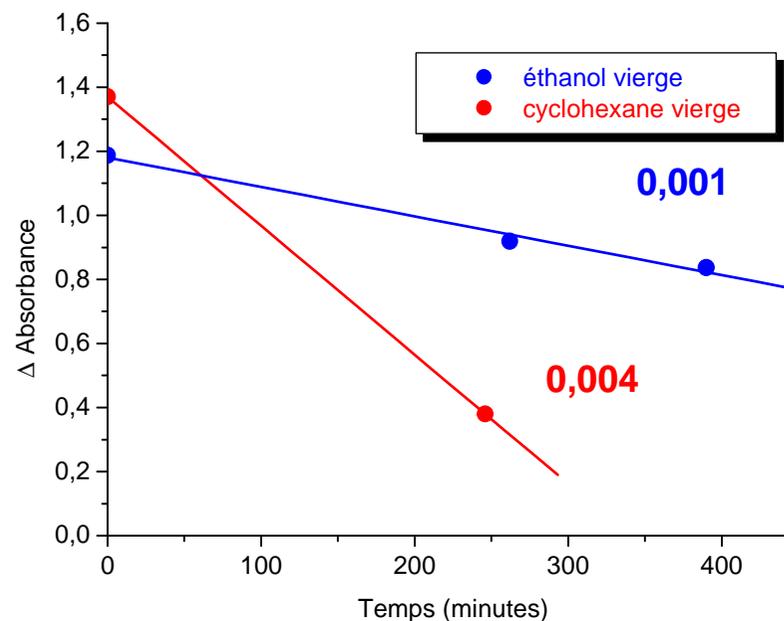
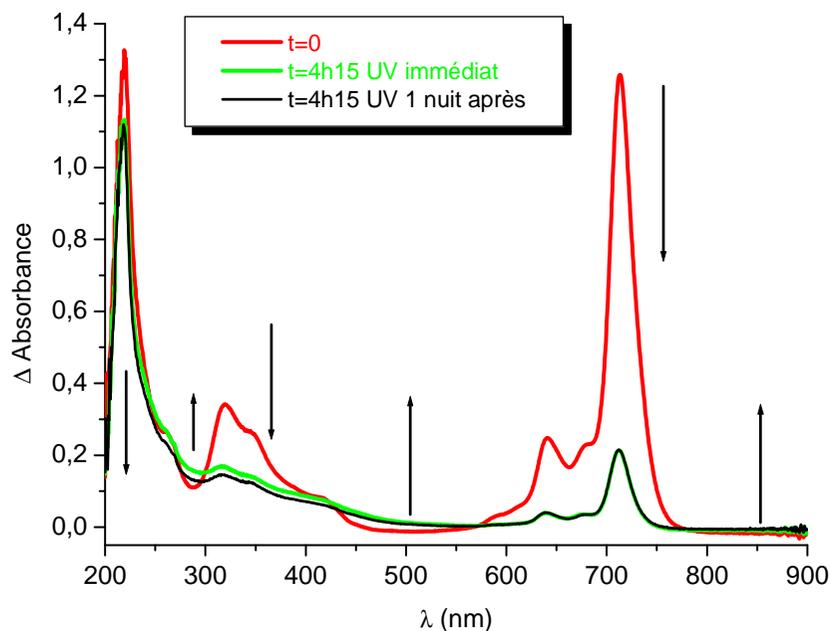
Au cours des irradiations / à l'éthanol :

- Diminution de l'absorbance sur tout le domaine spectral sauf entre 232 et 300 nm
- Stabilité des solutions irradiées \rightarrow réversibilité = interaction colorant/éthanol
- Vitesse de dégradation 3 fois moins rapide dans le cyclohexane



Evolution des propriétés optiques des colorants en solution

Photovieillissement en présence d'oxygène (CD-R vierge) dans le cyclohexane



Au cours des irradiations / à l'éthanol :

- Apparition de photoproduits **stables** dans la solution
- Vitesse de dégradation 4 fois plus rapide dans le cyclohexane



Evolution des propriétés optiques des colorants en solution

Conclusion (CD-R vierge), cyclohexane / éthanol

**Évolution des spectres UV-visible (photoproduits stables sous O₂)
et cinétiques de dégradation modifiées**

3 fois > éthanol, sous O₂

3 fois < éthanol, sous N₂

Perte du phénomène de réversibilité en absence d'O₂



**Mécanismes de photodégradation du colorant
dépendent du solvant**



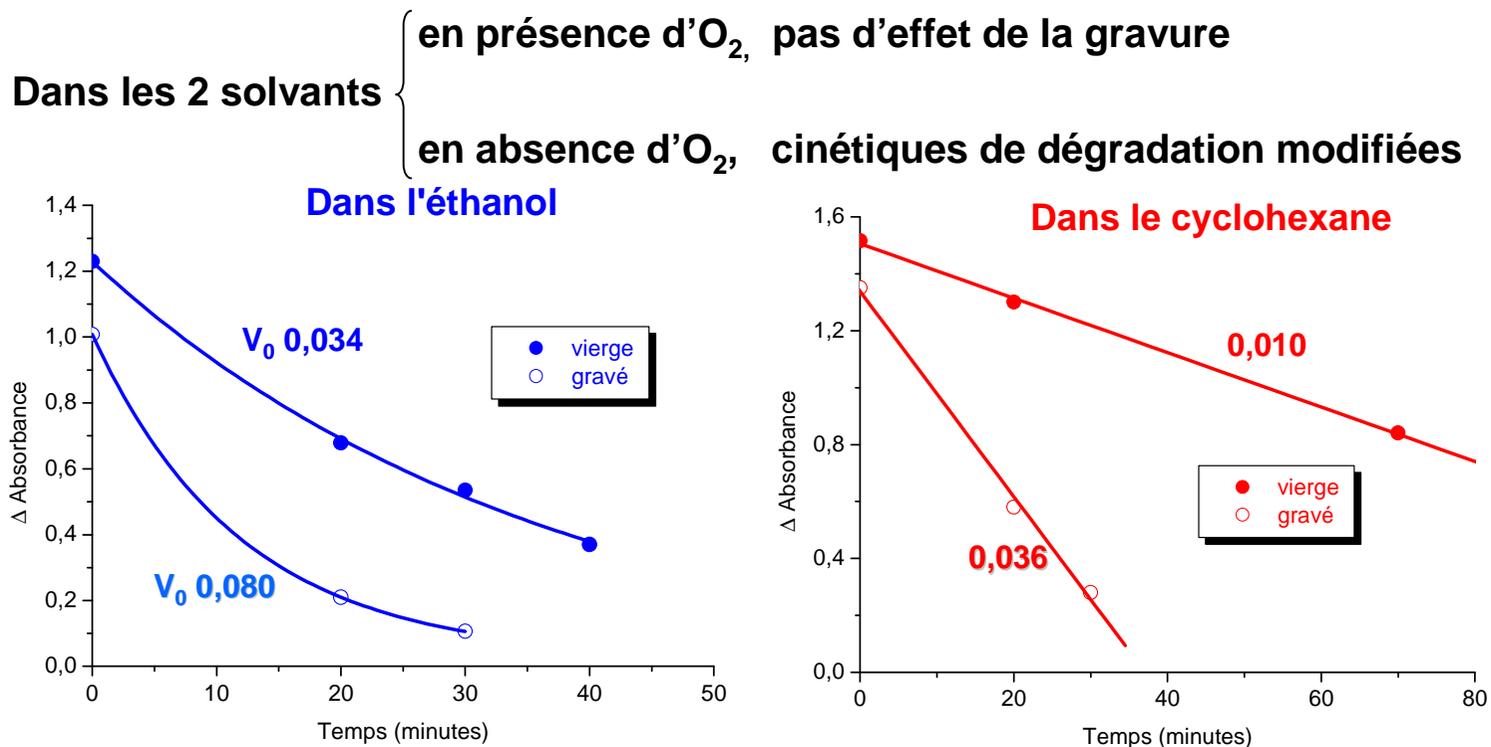
Réversibilité = interaction entre colorant et solvant protique



Evolution des propriétés optiques des colorants en solution

Effet de la gravure

Laser déformations plus ou moins bien définies ➔ modifications des mécanismes de photodégradation du colorant



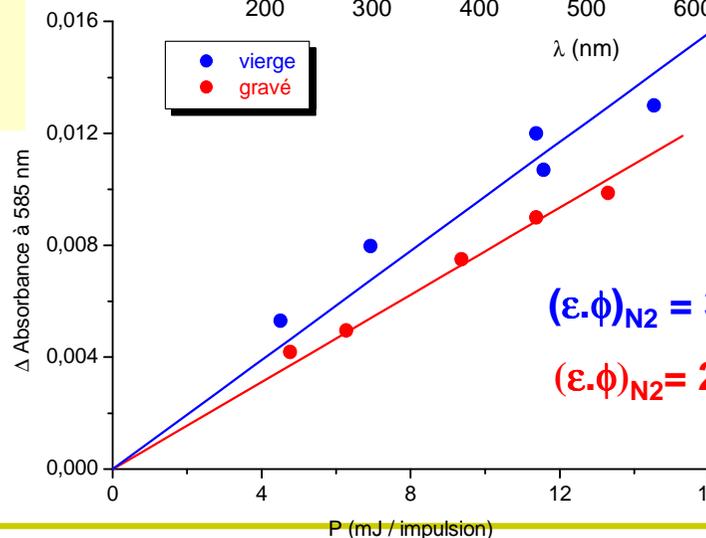
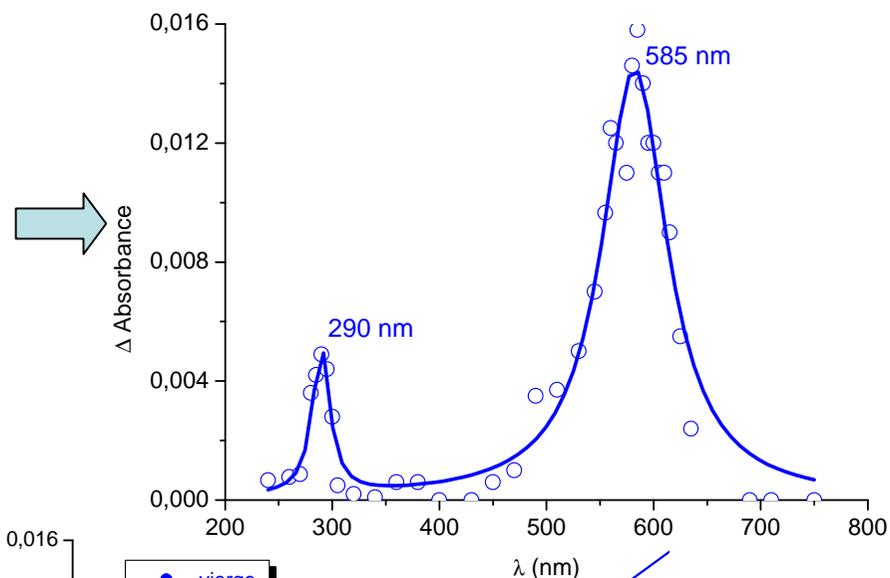
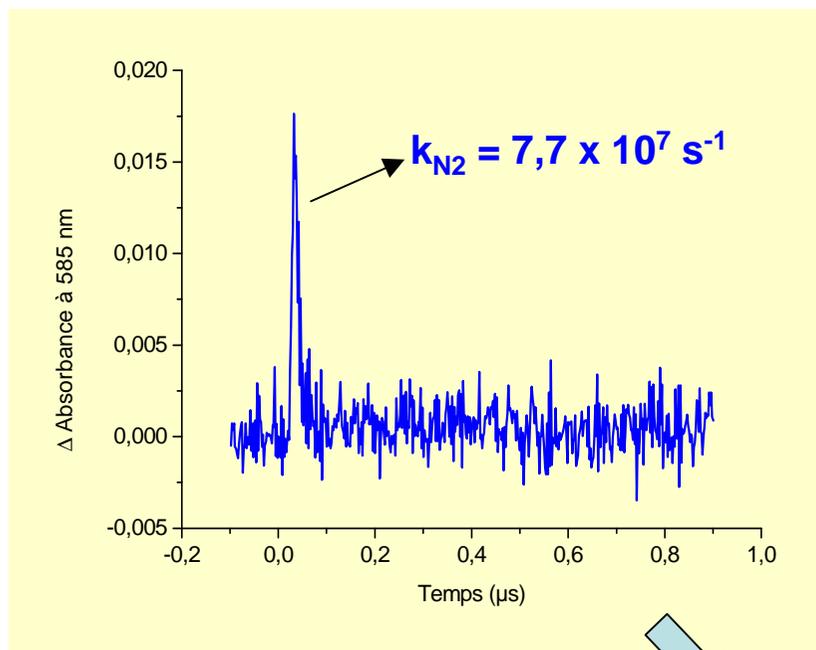
➔ **la gravure accélère la dégradation du colorant en absence d'O₂**

➔ **durabilité différente**



Spectrophotométrie résolue en temps, à 355 nm

Mise en évidence d'intermédiaires réactionnels de courte durée de vie, dans l'éthanol



ϕ_f vierge > ϕ_f gravé

ϕ_d vierge < ϕ_d gravé

Trans~~X~~oire ➔ dégradation du gravé

$(\epsilon \cdot \phi)_{N_2} = 3200 \pm 300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$(\epsilon \cdot \phi)_{N_2} = 2500 \pm 200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$



Evolution des propriétés optiques des colorants en solution

Conclusions

Colorant phtalocyanine très sensible aux irradiations UV

En absence d'O₂, photodégradation modifiée et fortement augmentée



Perte des informations, même sans atteinte des couches protectrices

Mécanismes de photodégradation du colorant dépendent de [O₂] et du solvant

Effet de la gravure dépend uniquement de [O₂]

	<u>Cyclohexane</u>	<u>Ethanol</u>
O ₂	photoproduits stables	pas de photoproduits
N ₂	pas de photoproduits	photoproduits instables

Paramètre de dégradation pertinent du colorant et donc de l'information



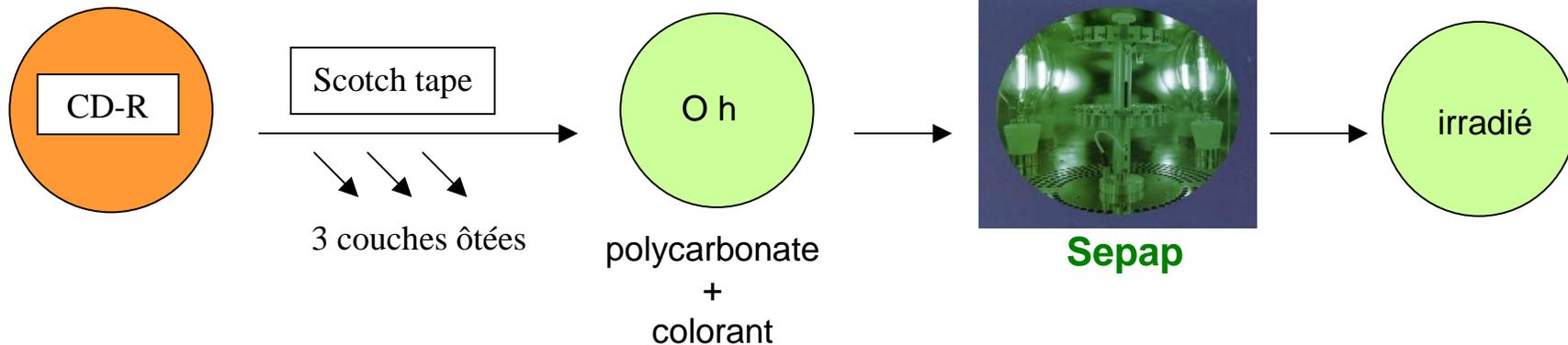
Evolution des propriétés structurales des CD-R

Analyses de la topographie de surface
colorant/polycarbonate par MEB et par AFM

- sur CD-R vierges et gravés non irradiés
- sur CD-R vierges et gravés photovieillis



Étude de l'évolution structurale et de
la stabilité des déformations au cours
du photovieillissement

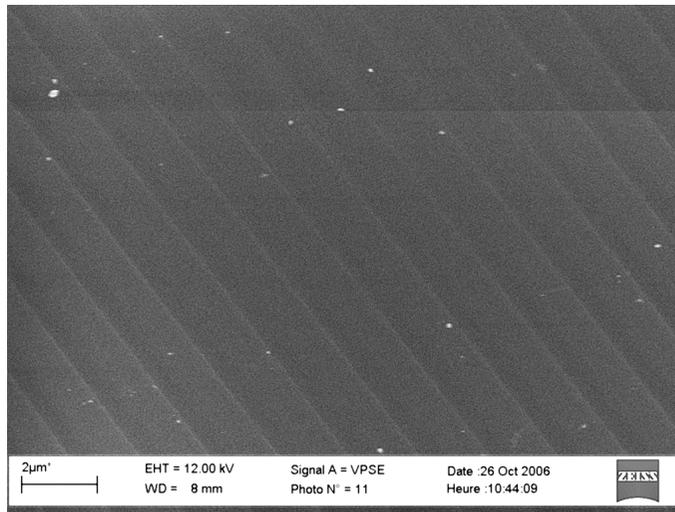




Evolution des propriétés structurales des CD-R par MEB

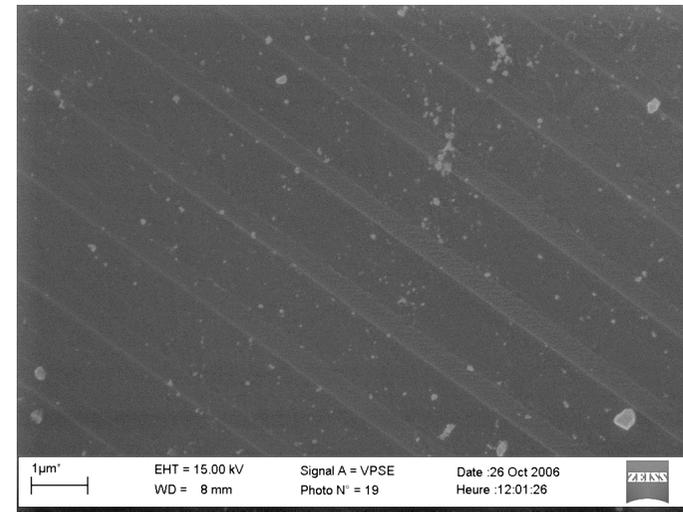
Évolution structurale de CD-R vierge soumis au photovieillissement

Image MEB à 20K



non irradié

Image MEB à 30K



irradié

Au cours du photovieillissement :

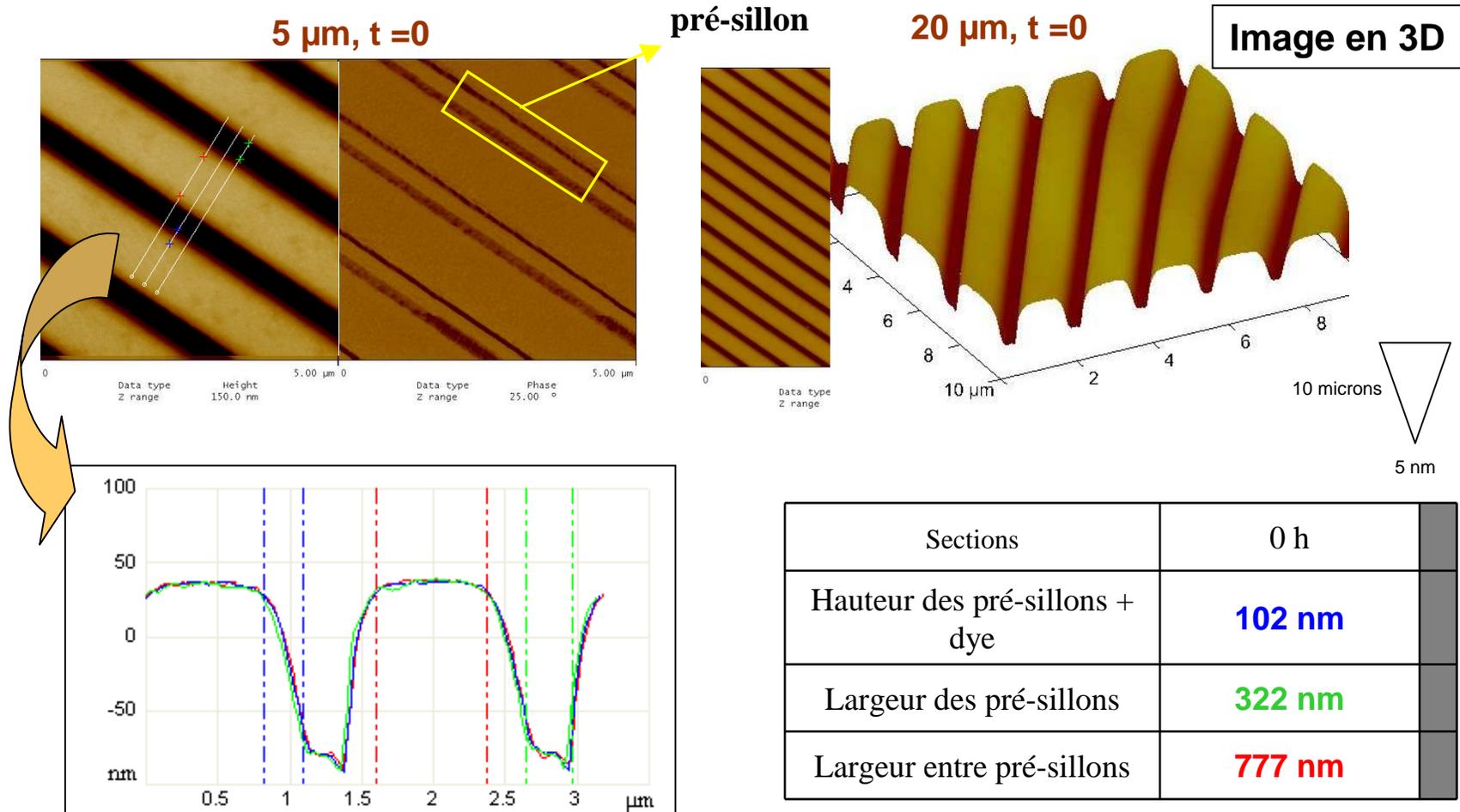
- zones dans les pré-sillons plus hétérogènes
- augmentation de contraste des zones dans et entre les pré-sillons

➡ relief nettement modifié



Evolution des propriétés structurales des CD-R par AFM

CD-R vierge avant photovieillissement

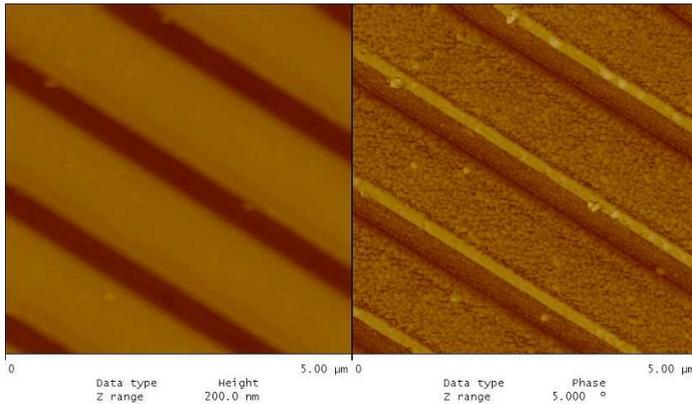




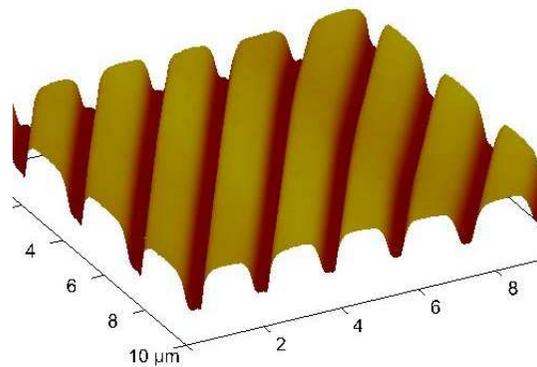
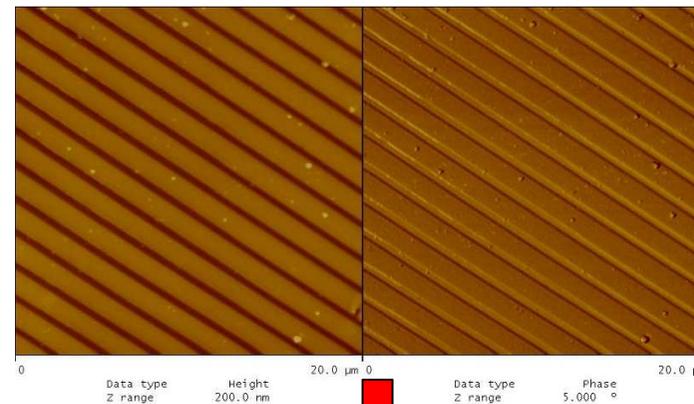
Evolution des propriétés structurales des CD-R par AFM

Évolution structurale de CD-R vierge soumis au photovieillissement

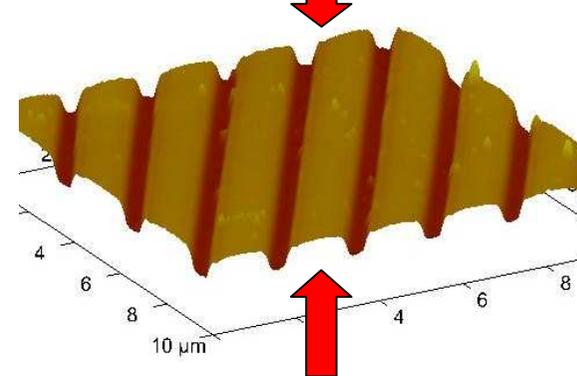
5 μm , $t = 153 \text{ h}$



20 μm , $t = 153 \text{ h}$



$t = 0$

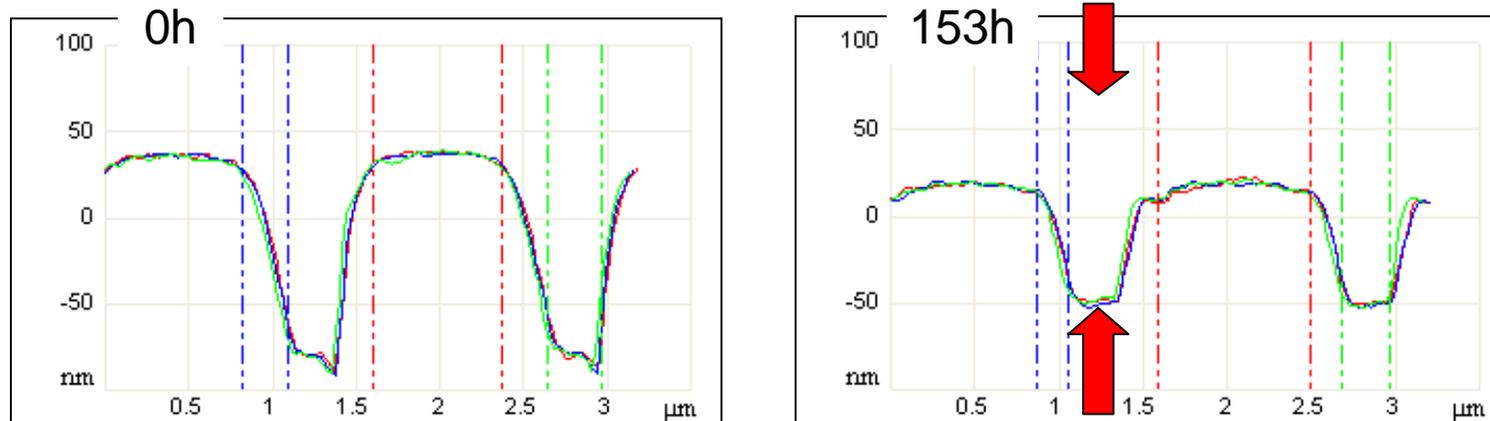


$t = 153 \text{ h}$



Evolution des propriétés structurales des CD-R par AFM

Évolution structurale de CD-R vierge soumis au photovieillissement

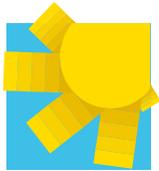


Sections \ temps	0 h	153 h
Hauteur des pré-sillons + dye	102 nm	55 nm
Largeur des pré-sillons	322 nm	300 nm
Largeur entre pré-sillons	777 nm	885 nm

Au cours du photovieillissement : aplanissement de la surface



Conclusion CD-R vierge soumis au photovieillissement



Aplanissement de la surface

Diminution de la hauteur des pré-sillons

Élargissement des zones entre les pré-sillons



Dimensions modifiées



Altération dans le stockage de l'information

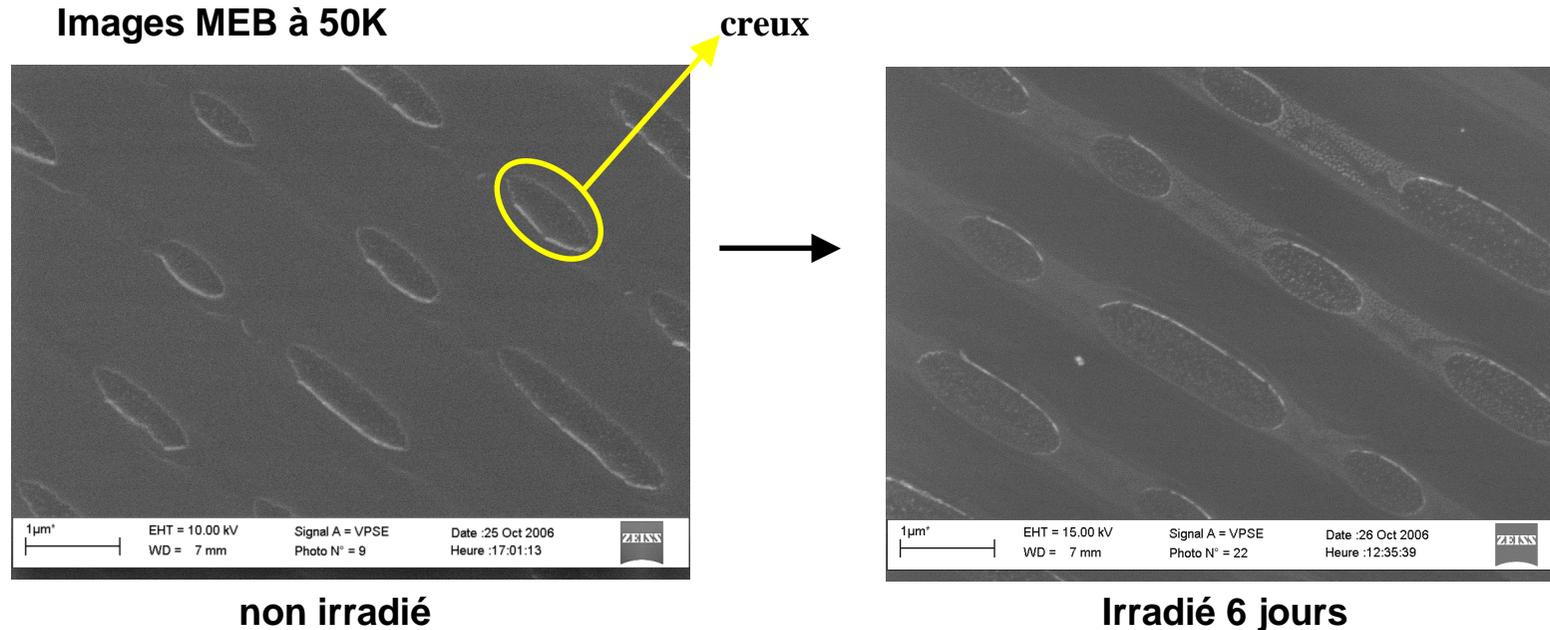
Problème de durabilité

Critère de dégradation des CD-R vierges : évolution de la hauteur des pré-sillons



Evolution des propriétés structurales des CD-R par AFM

Évolution structurale de CD-R gravé soumis au photovieillissement



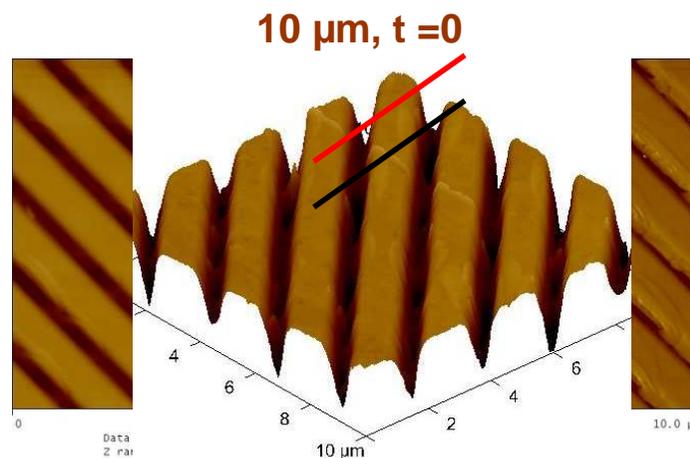
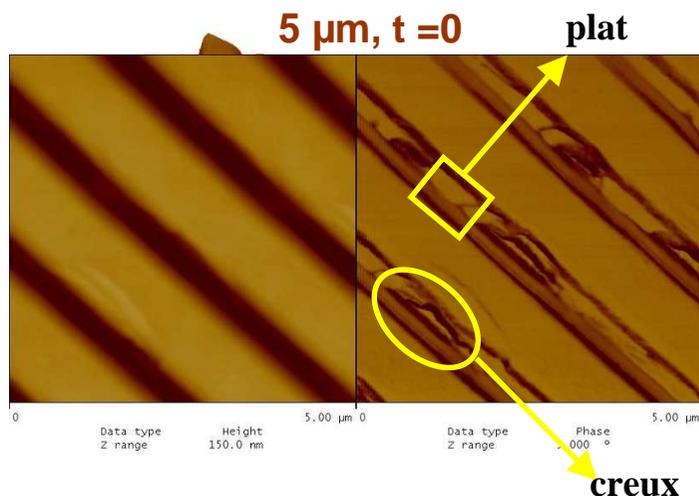
Au cours du photovieillissement :

- zones vierges dans les pré-sillons plus hétérogènes
- augmentation de contraste des zones dans et entre les pré-sillons
- la dimension des creux semble être modifiée

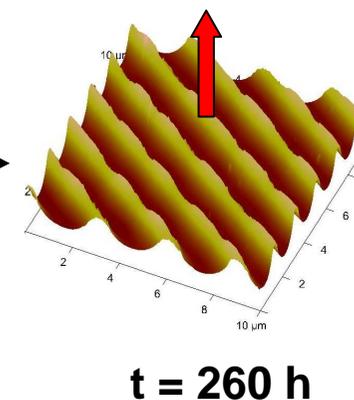
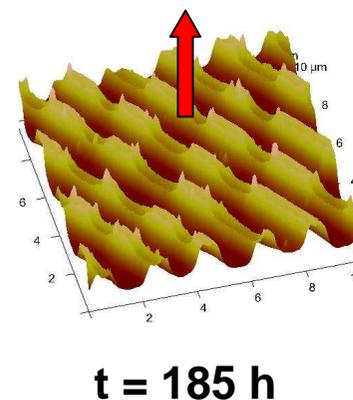
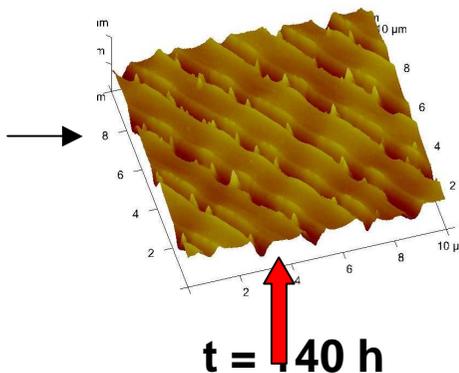
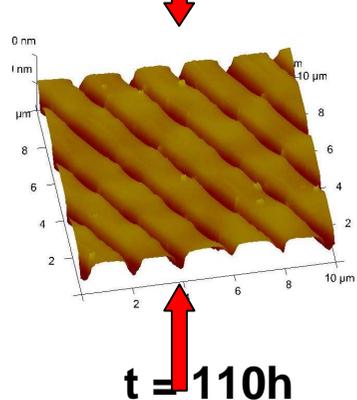


Evolution des propriétés structurales des CD-R par AFM

CD-R gravé avant photovieillissement



Evolution structurale de CD-R gravé soumis au photovieillissement

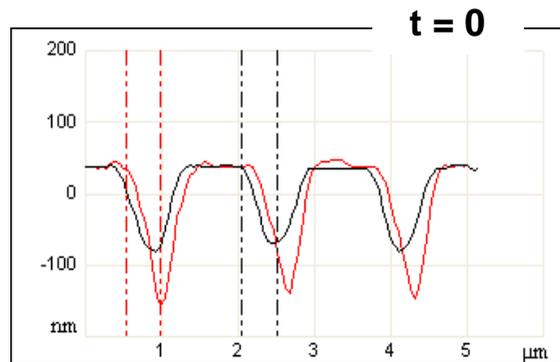


Longévité des disques enregistrables: mythe ou réalité?
Paris 8 février 2011



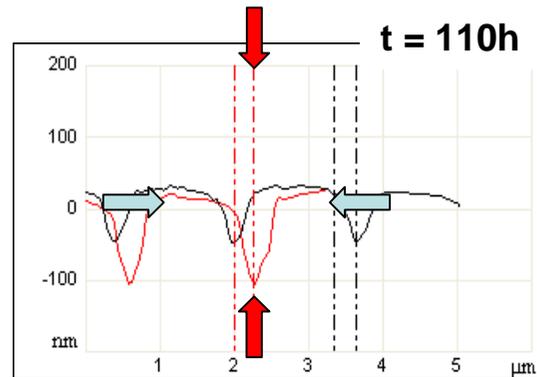
Evolution des propriétés structurales des CD-R par AFM

Évolution structurale de CD-R gravé soumis au photovieillissement



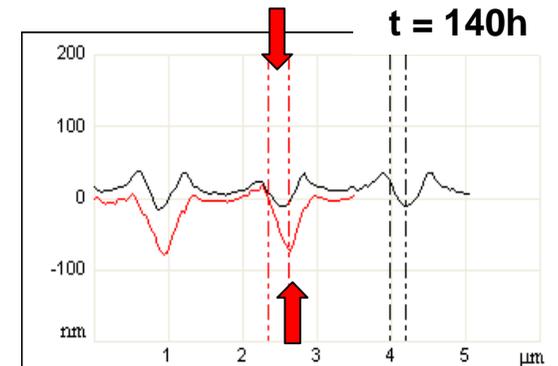
Sections	Hauteur des pré-sillons (nm)	Largeur à mi-hauteur (nm)
plat (noir)	102	500
creux (rouge)	190	450

Profondeur des creux 88 nm



Sections	Hauteur des pré-sillons (nm)	Largeur à mi-hauteur (nm)
plat (noir)	60	315
creux (rouge)	100	335

Profondeur des creux 37 nm



Sections	Hauteur des pré-sillons (nm)	Largeur à mi-hauteur (nm)
plat (noir)	30	320
creux (rouge)	70	340

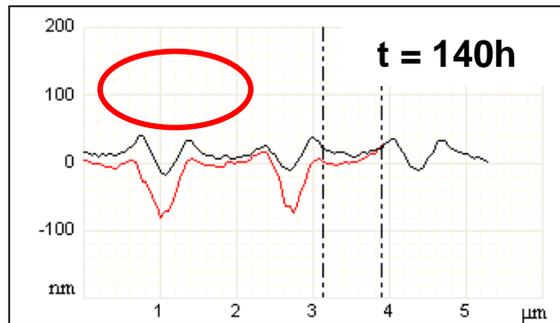
Profondeur des creux 30 nm

Au cours du photovieillissement : aplanissement de la surface

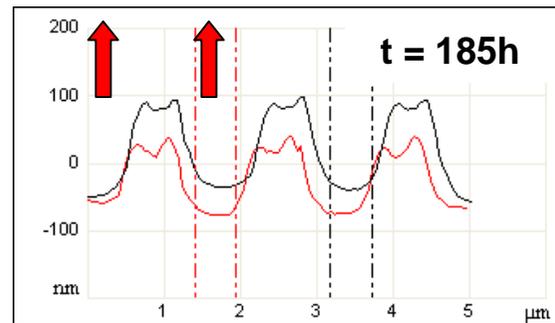
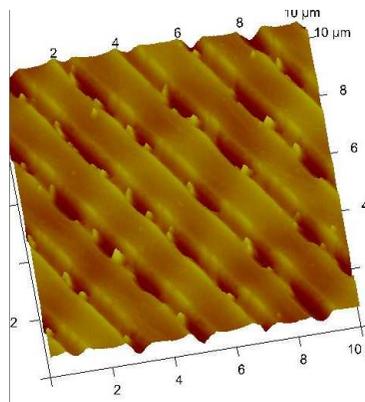


Evolution des propriétés structurales des CD-R par AFM

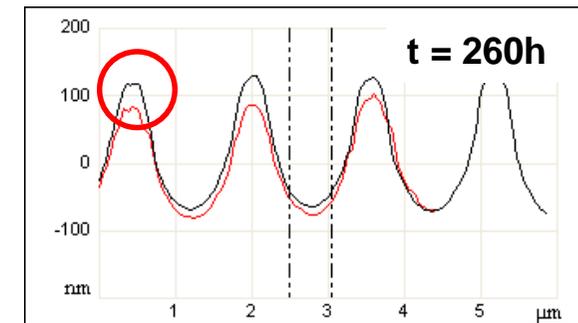
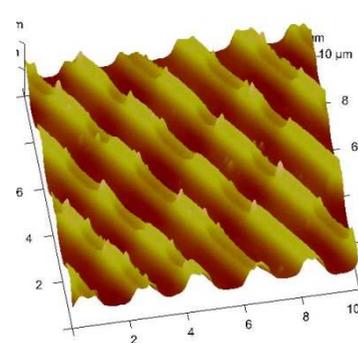
Évolution structurale de CD-R gravé soumis au photovieillissement



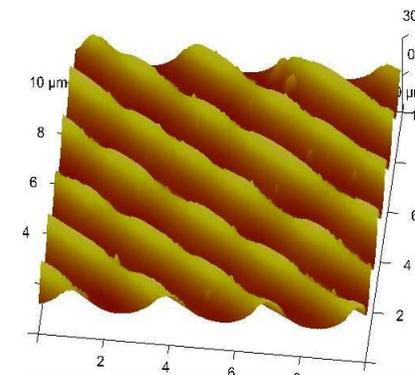
800 nm



550 nm



530 nm

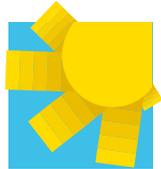


Disparition des pré-sillons \rightarrow bosses

Disparition des parties codées \rightarrow élimination complète de l'information



Evolution des propriétés structurales des CD-R par AFM



Conclusion CD-R gravé soumis au photovieillissement

Diminution de la hauteur et de la largeur des pré-sillons
➔ élimination complète sous irradiation poussée



Risque de lecture incorrecte des données enregistrées



Altération dans le stockage de l'information
Problème de durabilité

Critères de dégradation des CD-R gravés:

- évolution de la hauteur des pré-sillons
- évolution de la largeur à mi-hauteur des pré-sillons



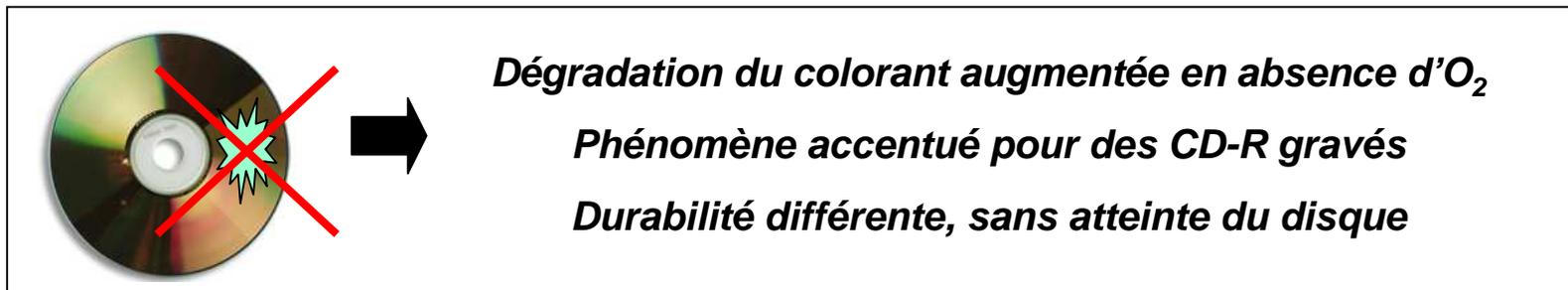
Conclusion générale

Facteur limitant la durabilité des CD-R : couche de colorant

➔ **Par spectrophotométrie d'absorption UV-visible**

Les mécanismes de photodégradation du colorant dépendent du solvant et du milieu

Paramètres de dégradation : photoproduits stables (cyclohexane, O₂)



➔ **Par AFM**

Critères de dégradation

{ CD-R vierges : évolution de la hauteur des pré-sillons
{ CD-R gravés : évolution de la hauteur et de la largeur à mi- hauteur des pré-sillons

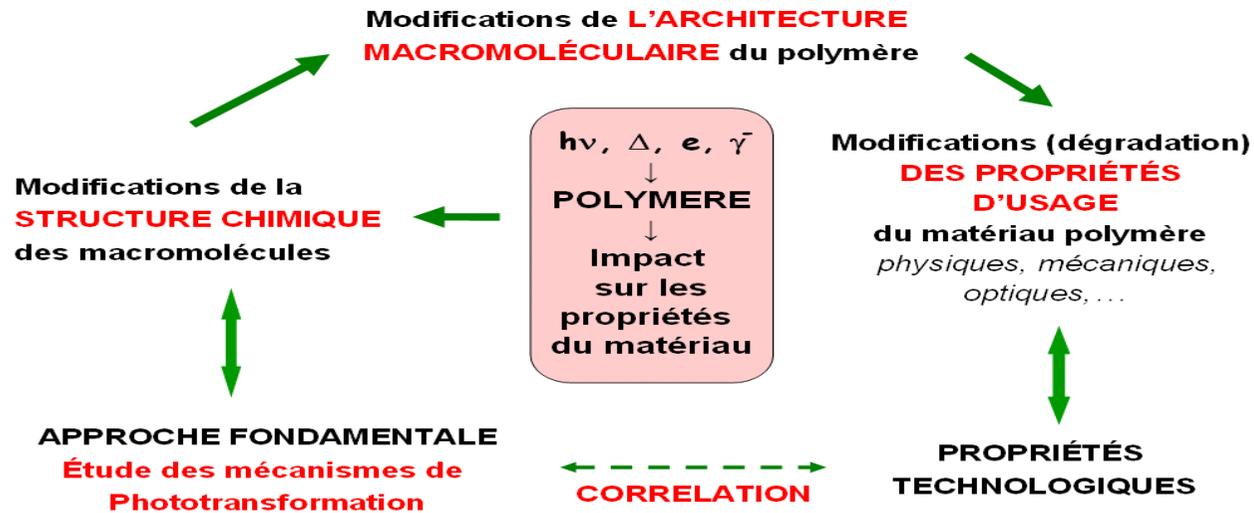
Identification of parameters involved in the photochemically induced degradation of CD-R phthalocyanine dye
Florence Rollet, Sandrine Morlat-Thérias, Jean-Luc Gardette, Jean-Marc Fontaine, Jacques Perdereau, Jean-Dominique Polack, Journal of Cultural Heritage, 9 (2008) 234-243

AFM analysis of CD-R photoageing

Florence Rollet, Sandrine Morlat-Thérias, Jean-Luc Gardette, Polymer Degradation and Stability 94 (2009) 877-885



Thèse LPMM- LNE



Etude des constituants; PC, dye, PC + dye

Etude du rôle de l'humidité sur le vieillissement des DON:

- Hydrolyse
- Impact physique: diffusion radiale et tangentielle: délamination?
- Conditions d'un vieillissement accéléré représentatif



Remerciements

Florence Rollet
Matthieu Manceau
Christian Esbelin
Steeve Collin

¹Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand

²CNRS, UMR 6505, LPMM, F-63173 Aubière

Ministère de la Culture et de la Communication
Mission de la Recherche et de la Technologie





CLERMONT
UNIVERSITÉ



Merci de votre attention