

Etude du vieillissement des disques optiques numériques (CD-R, DVD-R)

Réunion du GIS-SPADON

Le 30 Novembre 2012
LAM, Paris

1

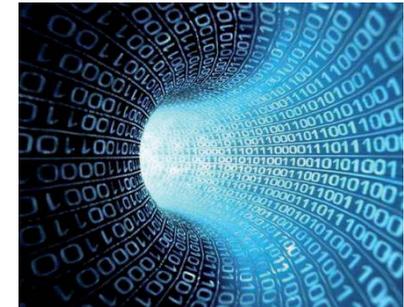


Steeve COLLIN

Contexte

CD-R = support d'archivage de nombreux organismes publics ou privés

→ Pertes d'informations observées sur certaines collections après quelques années de stockage

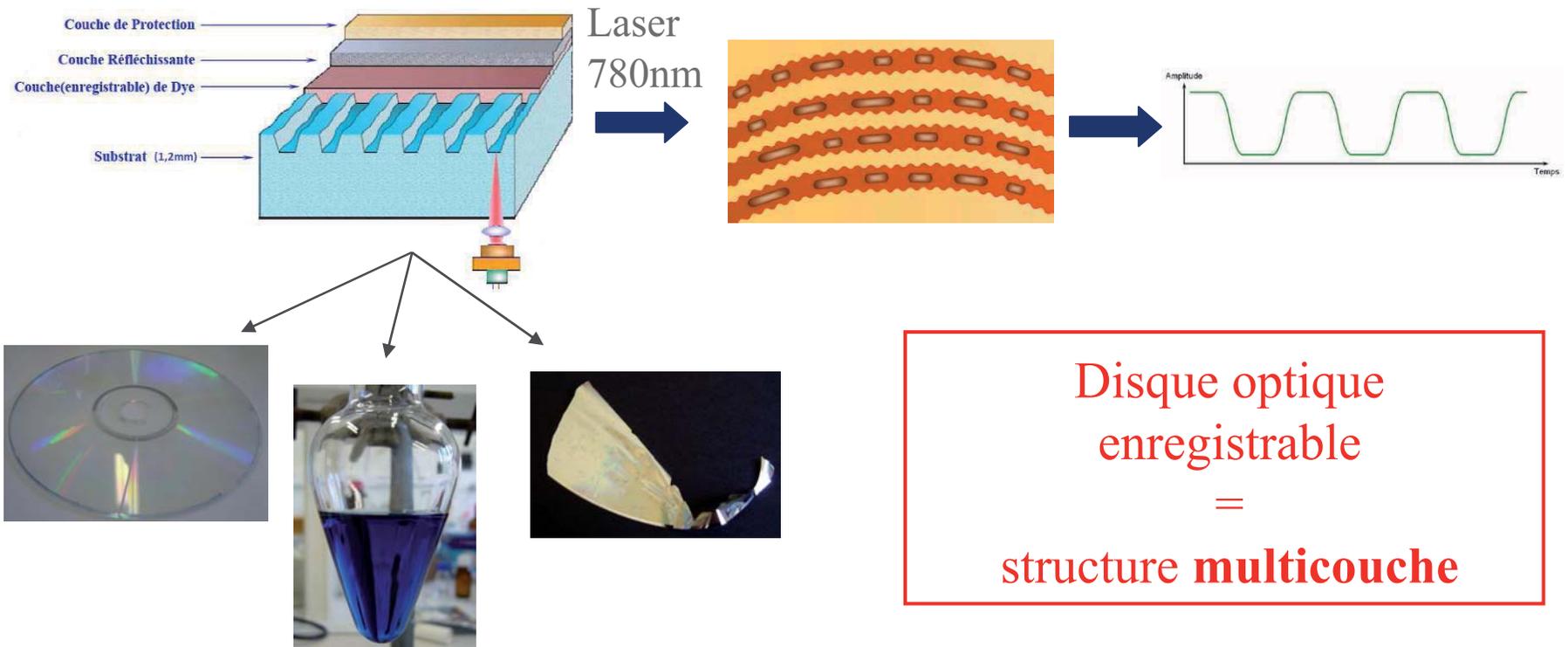


Objectifs de la thèse:

- Identifier les **évolutions physico-chimiques** responsables du vieillissement des supports
- Corréler** ces modifications avec les paramètres de perte de l'information (taux d'erreurs...)

Contexte

Gravure d'un CD-R



Chacun des matériaux est susceptible d'évoluer au cours du temps

→ Approche multi-matériaux et multi-échelles

Contexte

Problématique?

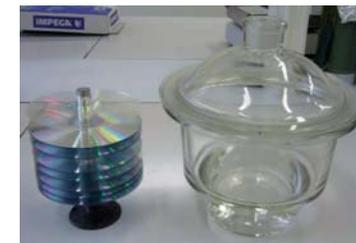
Le vieillissement du CD-R intervient au cours de **périodes d'archivage**

→ impossibilité d'**accélérer** un stockage de façon **représentative**

Démarche adoptée?

Provoquer un vieillissement en appliquant des contraintes:

- Température (Δ)
 - Lumière (hv)
 - Humidité (RH)
- Paramètres contrôlables



→ Vieillissements thermiques effectués en étuves

→ Photovieillissements accélérés (à $\lambda > 295\text{nm}$)

réalisés en enceintes **SEPAP 12/24**

→ Tests d'immersions

Bilan

Dye (AZO + phtalocyanine)

Contraintes	Mesure
$h\nu$ Δ	Absorbance UV-Visible
	Spectre Infrarouge
	n et k (Ellipsométrie)



→ Évolutions chimiques et des propriétés optiques

Vernis

Contraintes	Mesure
$h\nu$	Spectre infrarouge
RH	Diffusion

→ Évolutions chimiques

CD-R entiers (AZO)

Contraintes	Mesure
$h\nu$	Réflectivité, BLER
RH	Impact de l'eau sur les différentes couches (Microscopie optique)

→ Modifications des paramètres numériques et analogiques + interaction eau / constituant de CD-R

Polycarbonate

Contraintes	Mesure
$h\nu$ Δ	Absorbance UV-Visible
	Spectre infrarouge (ATR)
	Composés volatils (SPME-GC/MS)
Δ RH	Microdureté
	AFM:
	- Etude du sillon (imagerie) - Transition vitreuse (Vita) - Dureté (nano-indentation)
	Transition vitreuse (DSC)
	Perméabilité



→ Évolutions mécaniques, optiques et physico-chimiques + réactions d'hydrolyse + diffusion d'eau dans le PC

Sommaire

- I/ Etude du polycarbonate: photovieillissement

- II/ Etude d'un dye azoïque: ellipsométrie

- III/ Etude des CD-R entiers
 - 1) Photovieillissement
 - 2) Impact de l'eau

Sommaire

I/ Etude du polycarbonate: photovieillissement

II/ Etude d'un dye azoïque: ellipsométrie

III/ Etude des CD-R entiers

- 1) Photovieillissement
- 2) Impact de l'eau

I/ Etude du polycarbonate: photovieillissement

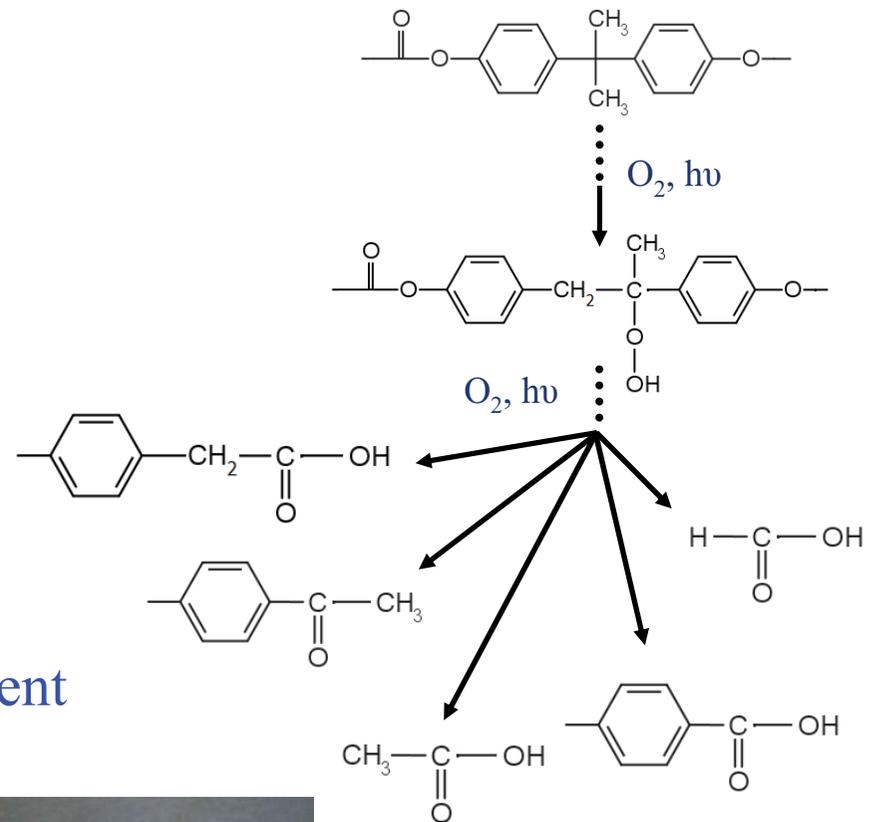
Introduction:

Photo-oxydation de polycarbonate
→ Formation de différents produits d'oxydation*
→ Coupures des chaînes

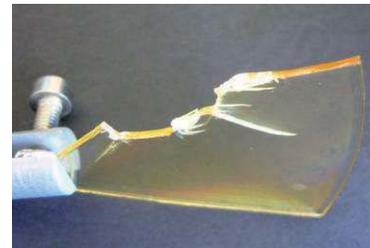
MAIS le polycarbonate devient **cassant** durant les irradiations

→ Des coupures de chaînes ne peuvent pas expliquer cette perte de ductilité

Origine moléculaire de ce changement de propriété?



Mécanisme de photo-oxydation simplifié



*Rivaton A. Polym Degrad Stab 1995;49:163-179.

I/ Etude du polycarbonate: photovieillissement

Méthodes expérimentales

- Echantillons obtenus à partir de substrats de CD-R
- Irradiations en SEPAP 12/24 à 60°C

-Analyses spectroscopiques (UV-Visible, IR)



-Mesures de dureté (échelles nanométrique et micrométrique)



-Analyses thermiques par AFM (nanoscale thermal analyses)

→ Température de transition vitreuse (T_g)



*Transition vitreuse d'un polymère = variation de la **mobilité** des chaînes macromoléculaires*

*Si $T < T_g$ → matériau **rigide***

*Si $T > T_g$ → matériau **déformable***

I/ Etude du polycarbonate: photovieillissement

Principes des techniques d'AFM

- Expériences de nano-indentation:

Mesure de la dureté à l'échelle nanométrique

-Utilisation d'une pointe diamant fixée sur un levier en acier

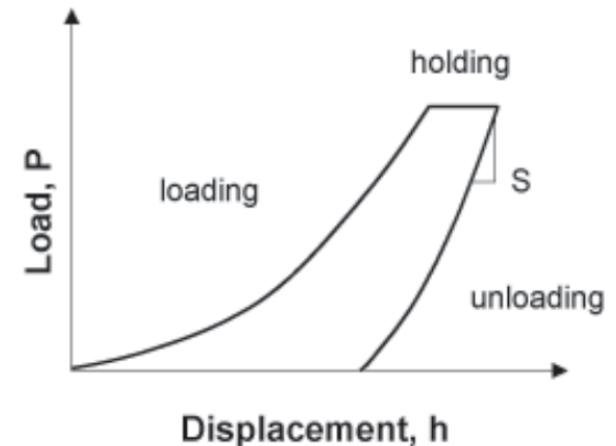
-La pointe est appliquée sur la surface avec une force connue et réglable

→ Enregistrement de courbes force-déplacement au cours de l'approche et du retrait de la pointe

→ Valeurs de dureté calculées en appliquant un modèle (Oliver & Pharr)



Pointe Berkovitch



I/ Etude du polycarbonate: photovieillissement

Principes des techniques d'AFM

- Analyses thermiques

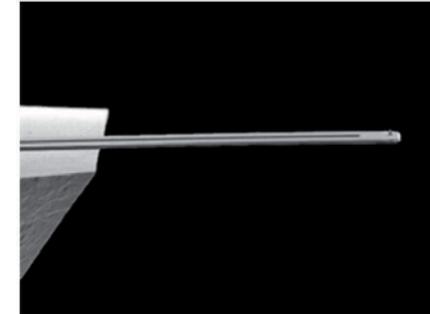
Mesure de la température de transition vitreuse (T_g) à l'échelle nanométrique

-Une pointe chauffante est mise en contact avec l'échantillon

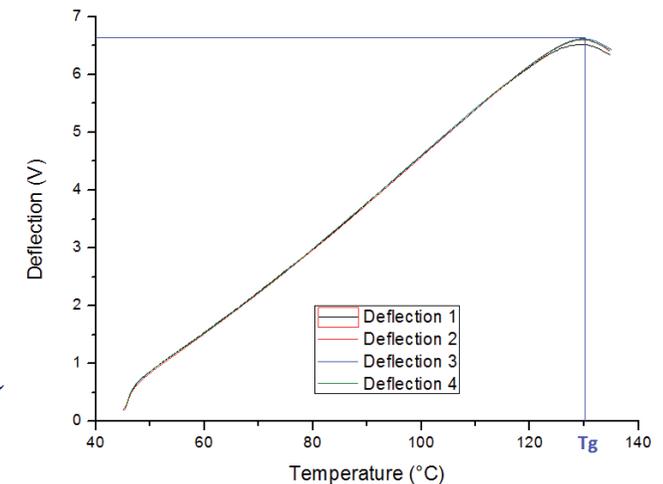
-Application d'un programme de température à la pointe

-Franchissement de la T_g = pénétration de la pointe dans l'échantillon

→ T_g = maximum de la courbe déflexion/température



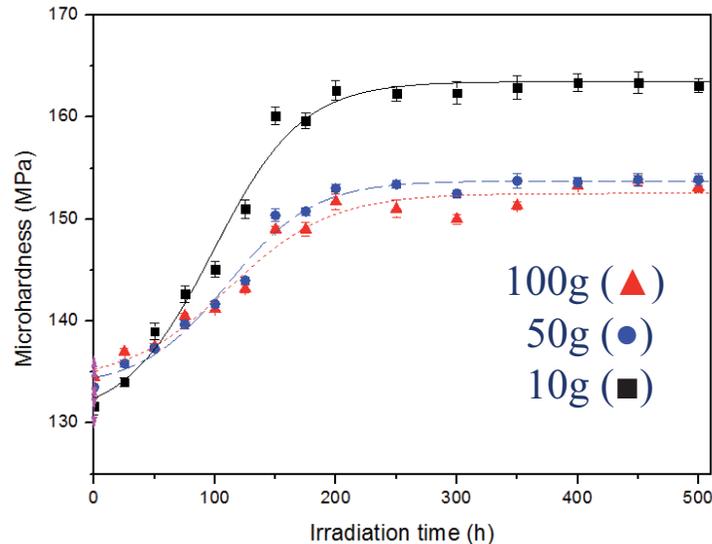
Pointe Vita



I/ Etude du polycarbonate: photovieillissement

Mesures de dureté

Microdureté

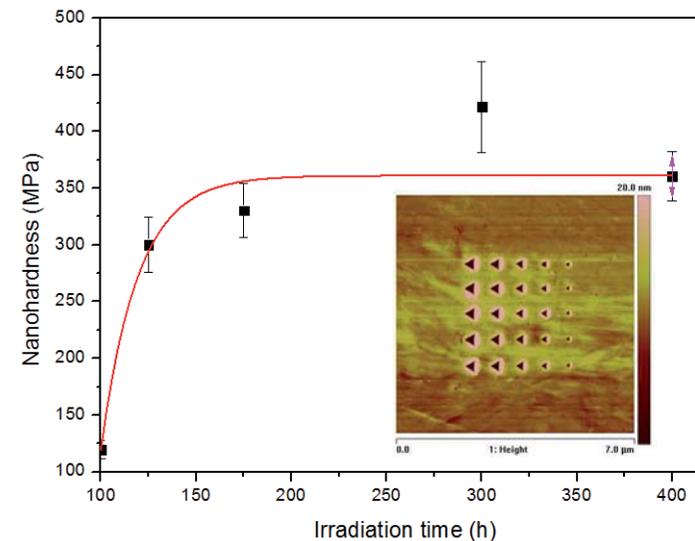


Quelle que soit la masse
→ Augmentation de la dureté

→ Evolutions ne pouvant pas être expliquées par des coupures de chaînes

Quel est l'impact de ce changement mécanique sur la mobilité moléculaire?

Nano-indentation



Pour des durées d'irradiation >100h:
Augmentation de la nano-dureté

I/ Etude du polycarbonate: photovieillissement

Analyses thermiques par AFM

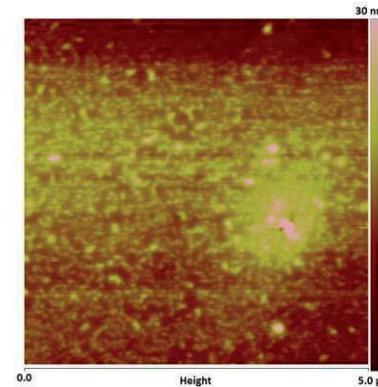
Pour 100h < T < 225h: augmentation de la nano-Tg
→ Diminution de la mobilité moléculaire

Equation de Flory-Fox *

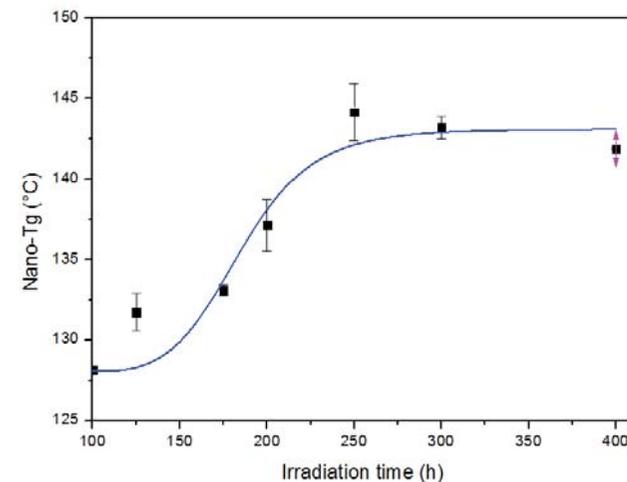
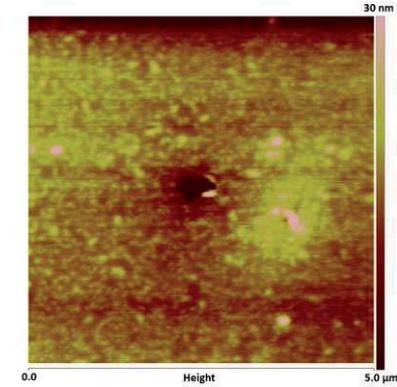
$$Tg = Tg^{\infty} - \frac{K}{Mn}$$

Augmentation de la Tg liée à des réactions de réticulation
→ mécanisme?

Avant la mesure



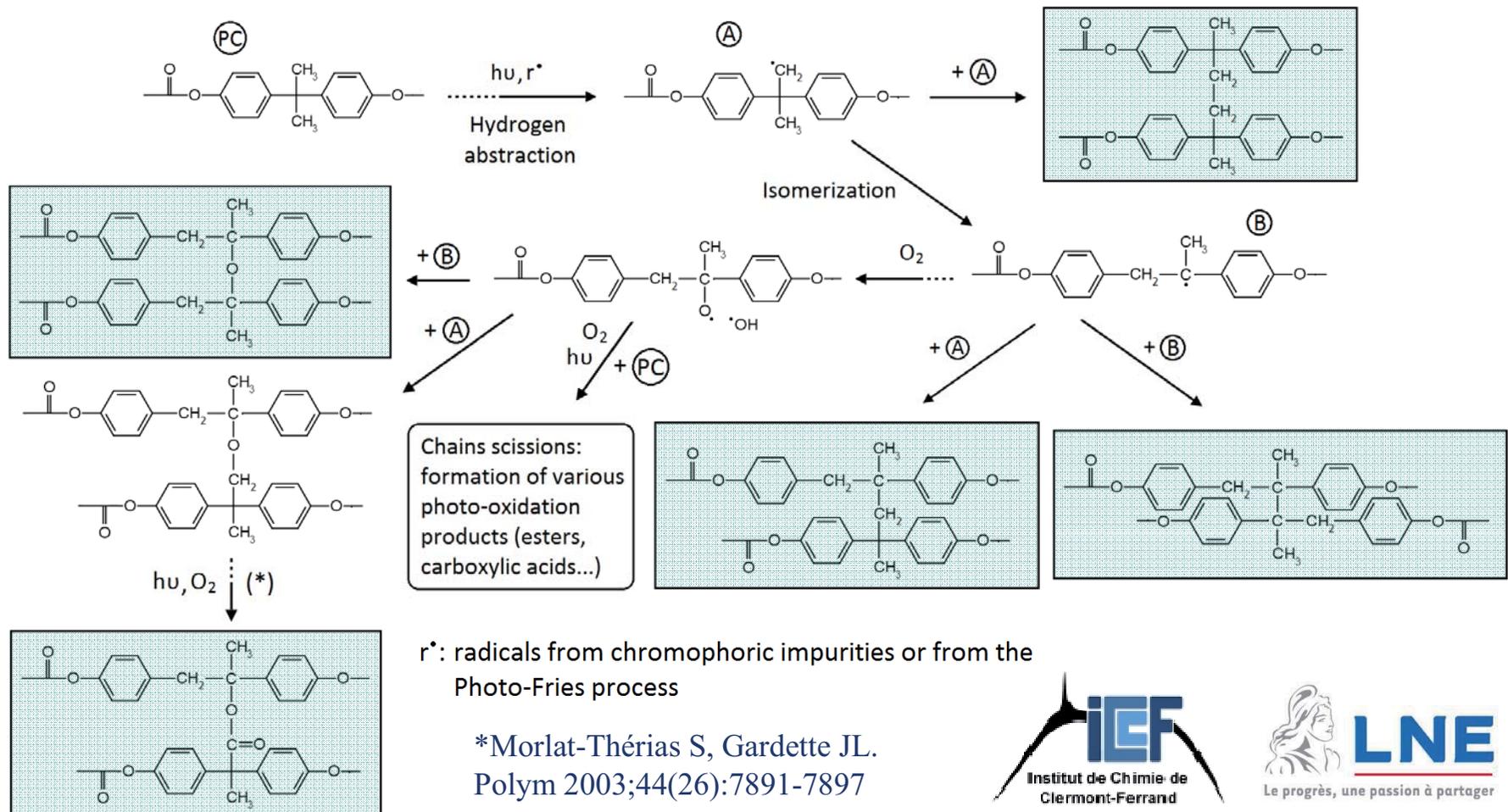
Après la mesure



I/ Etude du polycarbonate: photovieillissement

Mécanisme de photo-oxydation du polycarbonate

Hypothèse: réticulation avec formation de liaisons C-C and C-O



I/ Etude du polycarbonate: photovieillissement

Valorisation

Article publié dans *Polymer Degradation and Stability*:

Collin S, Bussière PO, Thérias S, Lambert JM, Perdereau J, Gardette JL. Physicochemical and mechanical impacts of photo-ageing on bisphenol A polycarbonate. *Polym Degrad Stab* 2012;97:2284-2293.

Résultats présentés lors du congrès international **MODeSt 2012**:

Physicochemical and mechanical impacts of photo-ageing on polycarbonate CD-R substrates. Collin S, Bussière PO, Thérias S, Lambert JM, Perdereau J, Gardette JL. **MoDeSt 2012**, Prague (Czech Republic), 2-6 September 2012.



Sommaire

I/ Etude du polycarbonate: photovieillissement

II/ Etude d'un dye azoïque: ellipsométrie

III/ Etude des CD-R entiers

- 1) Photovieillissement
- 2) Impact de l'eau

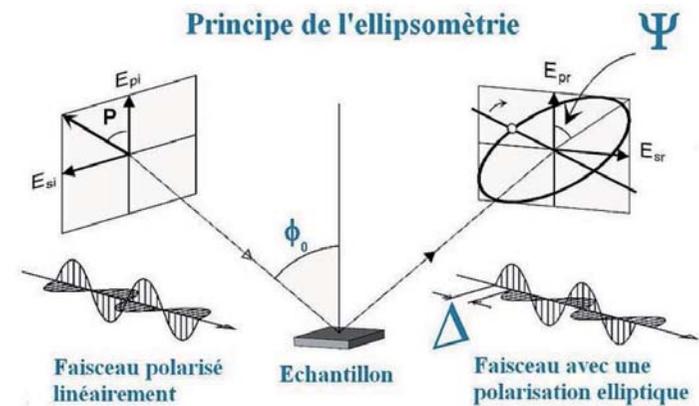
II/ Etude d'un dye azoïque: ellipsométrie

But:

Etudier l'évolution des **indices n et k** au cours d'un photovieillissement

Protocole:

- Extraction du dye AZO de CD-R Verbatim
- Préparation de dépôts de dye sur lames de verre
- Irradiation en SEPAP 12/24
- Analyse par ellipsométrie spectroscopique



II/ Etude d'un dye azoïque: ellipsométrie

Conclusions

Le photovieillissement a conduit à une diminution des indices n et k à 780nm

→ La diminution de l'indice k pourrait induire des problèmes de gravure des CD-R

La réflectivité des disques dépend de l'indice n du dye:

$$A_{\max} = A_0 \sqrt{1 + K \cos \left[\frac{4\pi}{\lambda} (n_0 e + n_1 e_2 - n_1 e_1) \right]} *$$

$$A_{\min} = A_0 \sqrt{1 + K \cos \left[\frac{4\pi}{\lambda} (n_0 e + n_1 e_2 - n_2 e_1) \right]} *$$

→ À corrélérer avec des analyses analogiques et numériques de disques

* Modèle: J.M. Lambert

T0h



T140h



Sommaire

I/ Etude du polycarbonate: photovieillissement

II/ Etude d'un dye azoïque: ellipsométrie

III/ Etude des CD-R entiers

- 1) **Photovieillissement**
- 2) Impact de l'eau

III/ Etude des CD-R Verbatim (AZO)

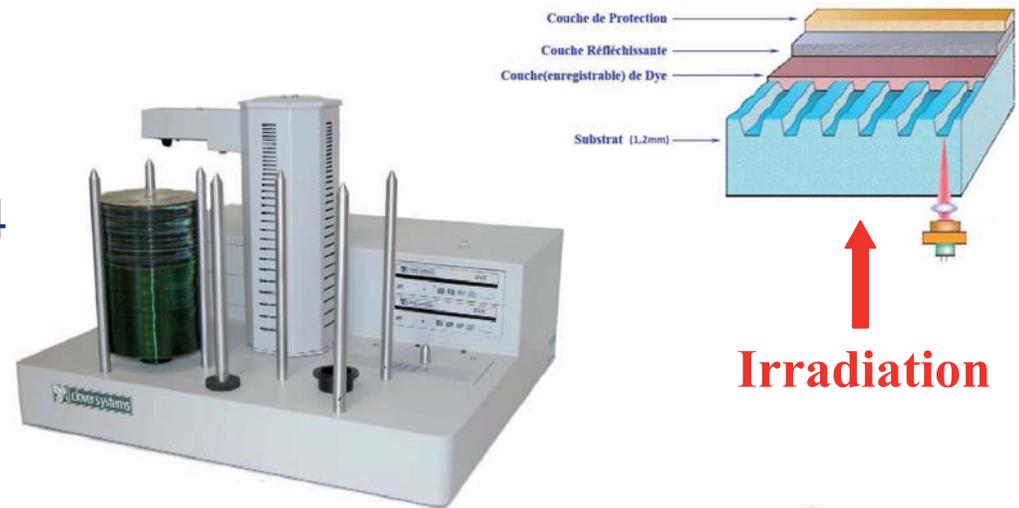
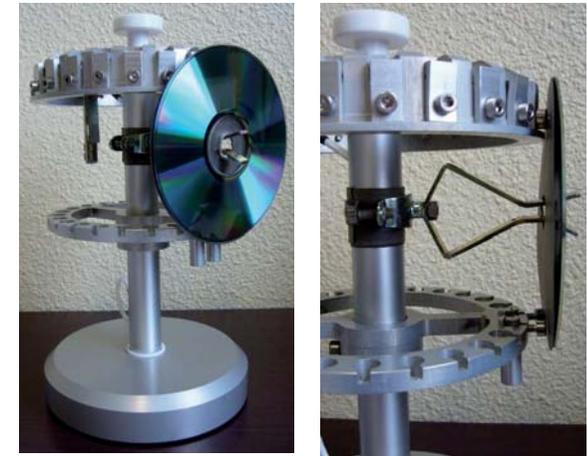
1) Photovieillissement

But:

Etudier l'évolution des paramètres **analogiques** et **numériques** de CD-R au cours d'un photovieillissement

Protocole:

- Irradiation en SEPAP 12/24 de CD-R Verbatim gravés
- Analyse des CD-R par un analyseur de type Clover DVX



III/ Etude des CD-R Verbatim (AZO)

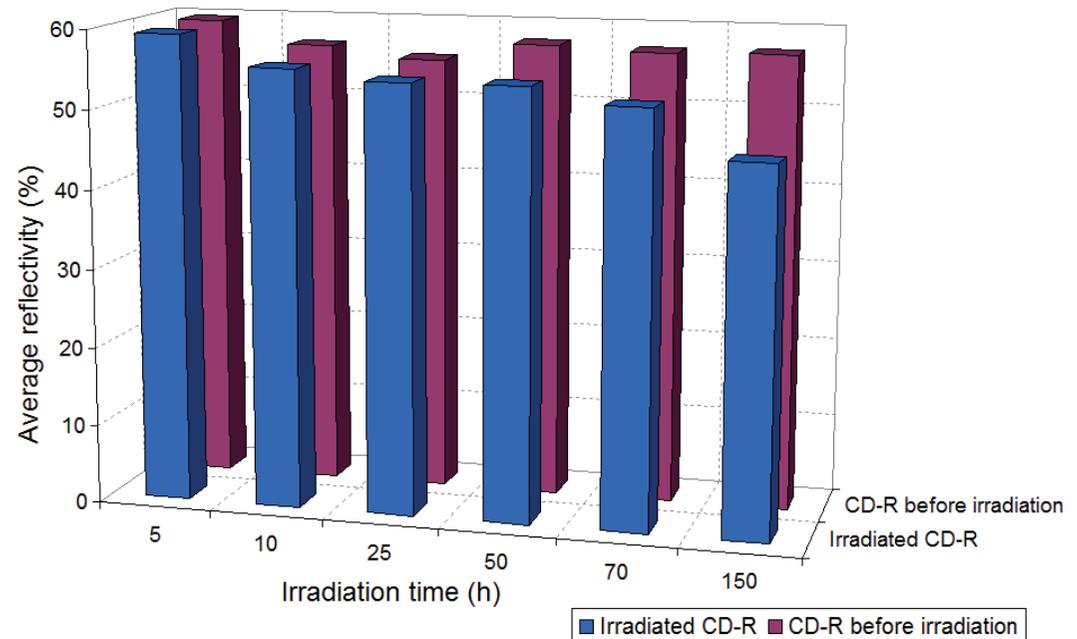
1) Photovieillissement

a) Evolution de la réflectivité

Réflectivité

= intensité de la lumière réfléchi par les lands 11T par rapport à un réflecteur de référence

= **paramètre analogique**



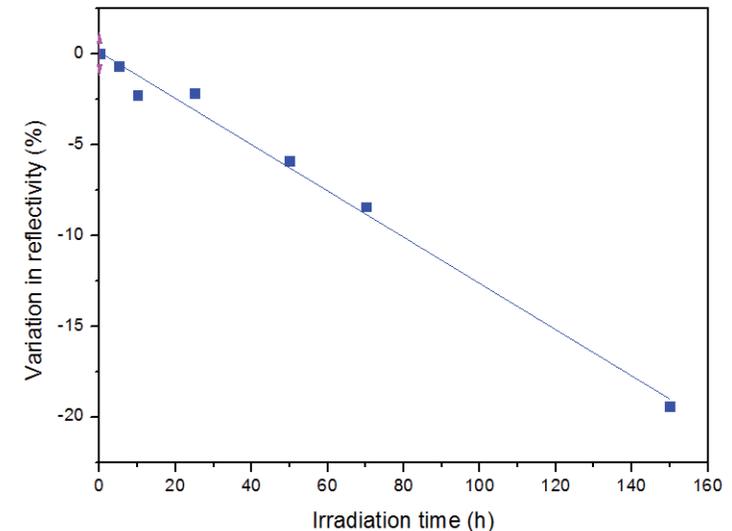
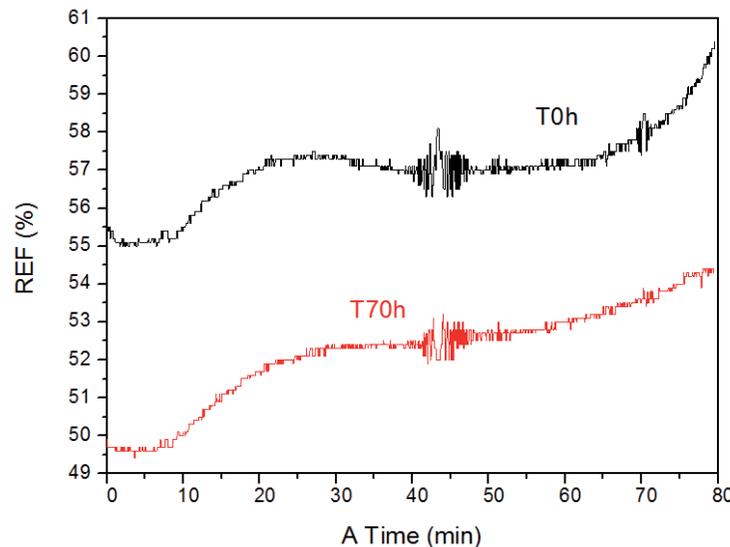
→ Diminution de la réflectivité au cours du photovieillissement

Cohérent avec les études réalisées en Suntest
au LNE

III/ Etude des CD-R Verbatim (AZO)

1) Photovieillissement

a) Evolution de la réflectivité



Diminution importante de la réflectivité au cours de l'irradiation: environ 20% après 150h
→ Evolution linéaire de ce paramètre

Corrélation avec la modification de l'indice n du dye?

III/ Etude des CD-R Verbatim (AZO)

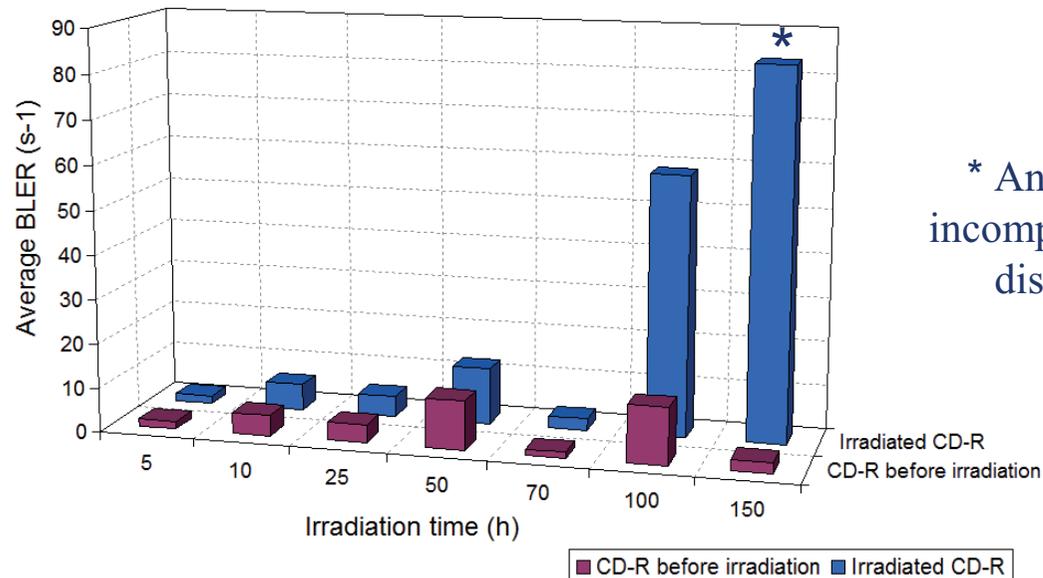
1) Photovieillissement

b) Evolution du BLER

BLER

= taux d'erreurs
mesuré avant
d'appliquer les codes
de correction

= paramètre
numérique



* Analyse
incomplète du
disque

Augmentation brutale du taux d'erreurs

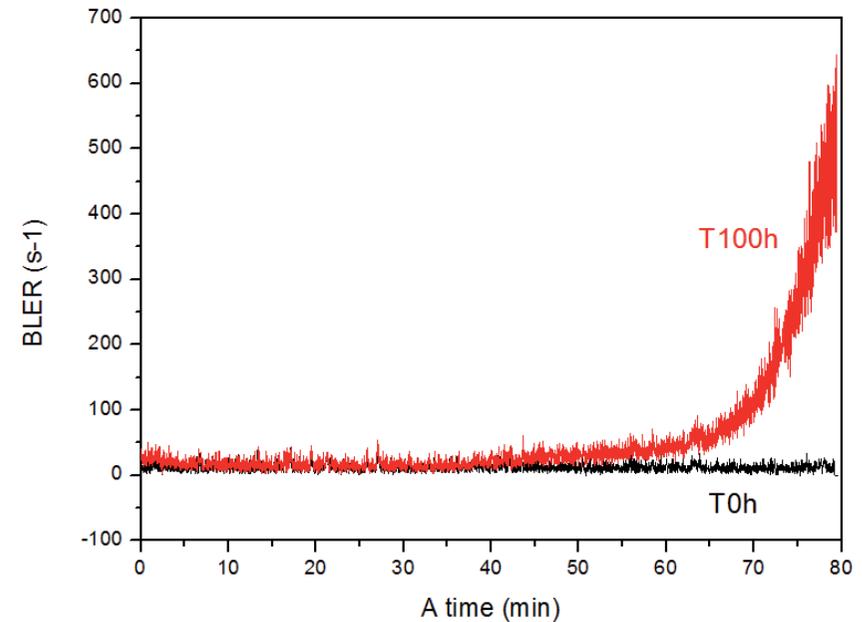
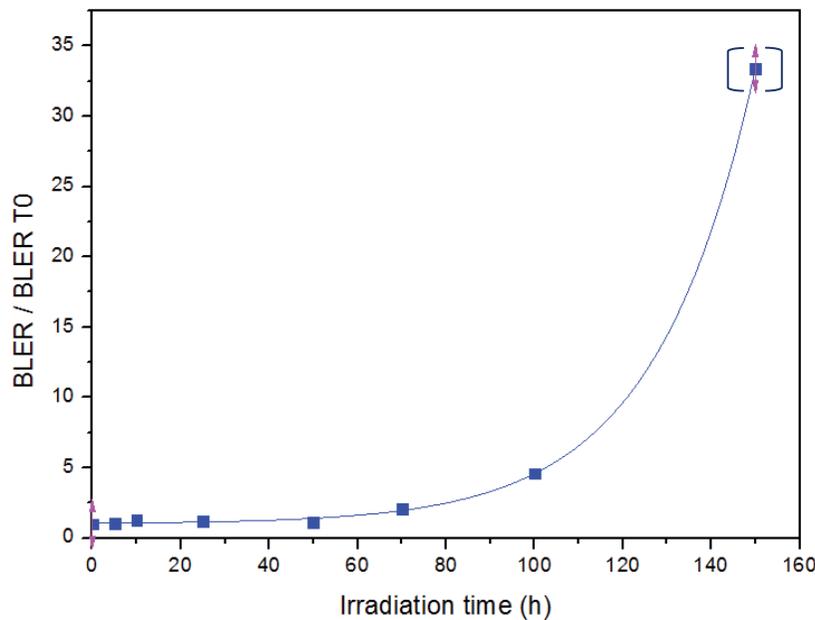
→ effet de seuil

→ l'apparition d'erreurs numériques nécessite une variation importante des paramètres analogiques (REF, jitter...)

III/ Etude des CD-R Verbatim (AZO)

1) Photovieillissement

b) Evolution du BLER



Variation exponentielle du taux d'erreur

Cas du CD-R irradié 100h: erreurs localisées sur le **bord externe** du disque

III/ Etude des CD-R Verbatim (AZO)

Conclusions:

Les erreurs numériques apparaissent soudainement au cours des vieillissements

→ Effet de seuil

L'évolution de la réflectivité est linéaire et uniforme sur tout le disque

La diminution de l'indice n à 780nm pourrait être en relation avec la baisse de réflectivité observée lors de l'irradiation des CD-R



Sommaire

I/ Etude du polycarbonate: photovieillissement

II/ Etude d'un dye azoïque: ellipsométrie

III/ Etude des CD-R entiers

- 1) Photovieillissement
- 2) **Impact de l'eau**

III/ Etude des CD-R Verbatim (AZO)

2) Impact de l'eau

Buts:

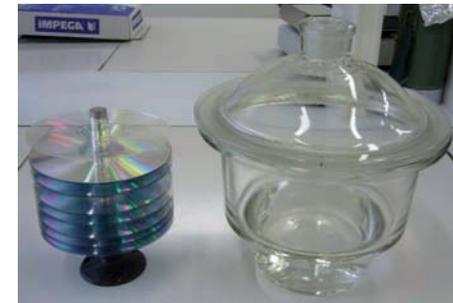
Mettre en évidence une éventuelle diffusion d'eau dans le disque

Etudier l'interaction eau / constituants de CD

Protocole:

Immersion d'un CD-R entier AZO (Verbatim) dans de l'eau à température ambiante

Analyse des différentes couches par microscopie optique après 384h (mode réflexion)

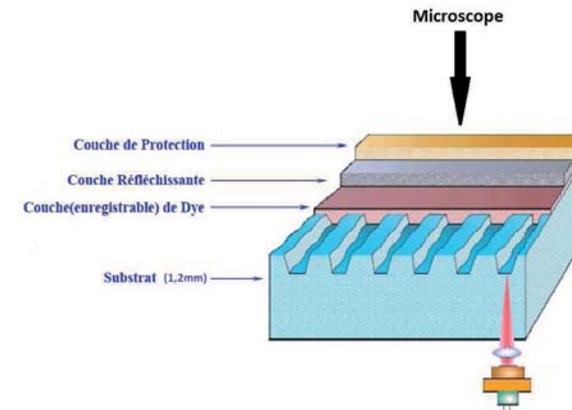
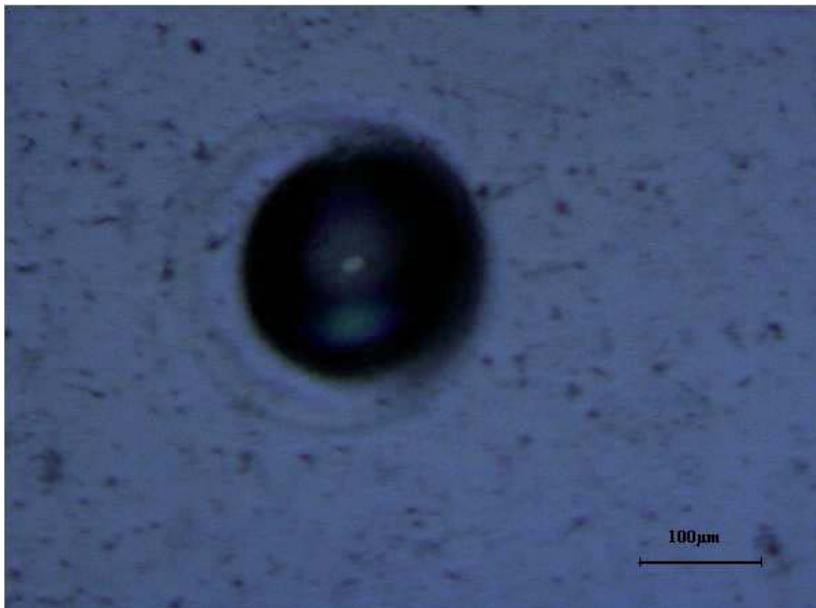


III/ Etude des CD-R Verbatim (AZO)

2) Impact de l'eau

a) Observations du vernis de protection

t = 71h d'immersion



Formation de gouttelettes
d'eau dans le vernis
après quelques dizaines
d'heures d'immersion

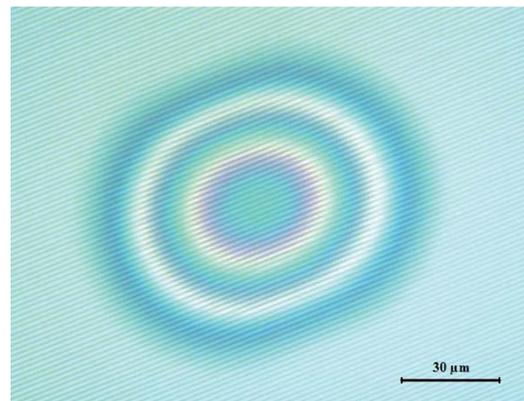
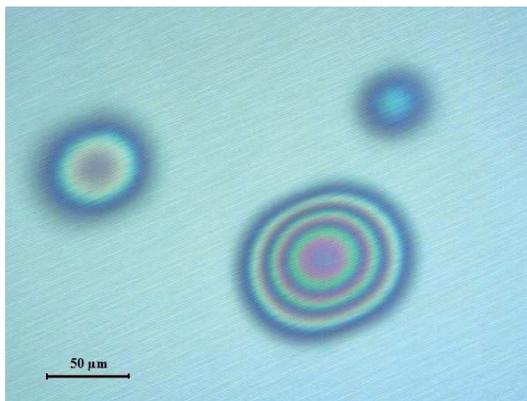
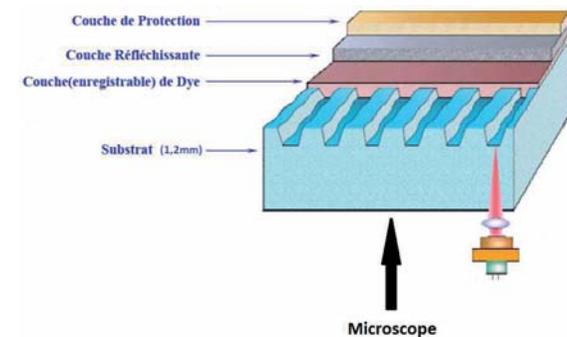
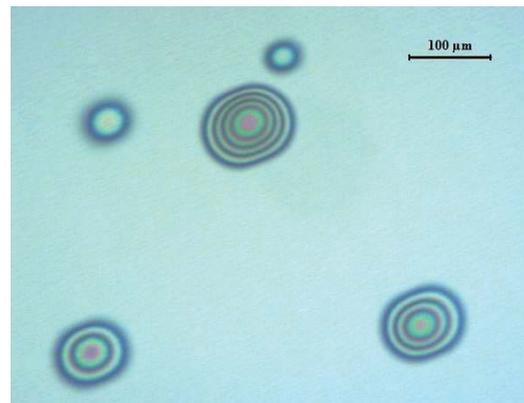
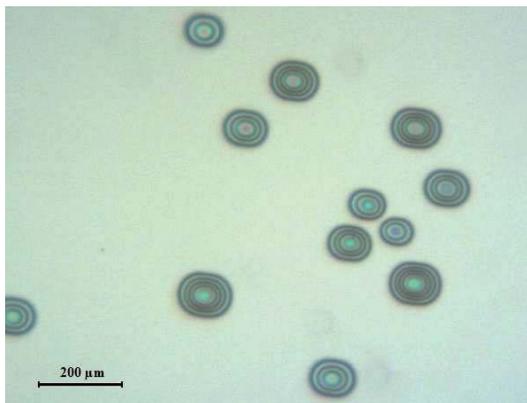
III/ Etude des CD-R Verbatim (AZO)

2) Impact de l'eau

t = 384h d'immersion

b) Observations à travers le polycarbonate

① Analyses effectuées **immédiatement** après le test



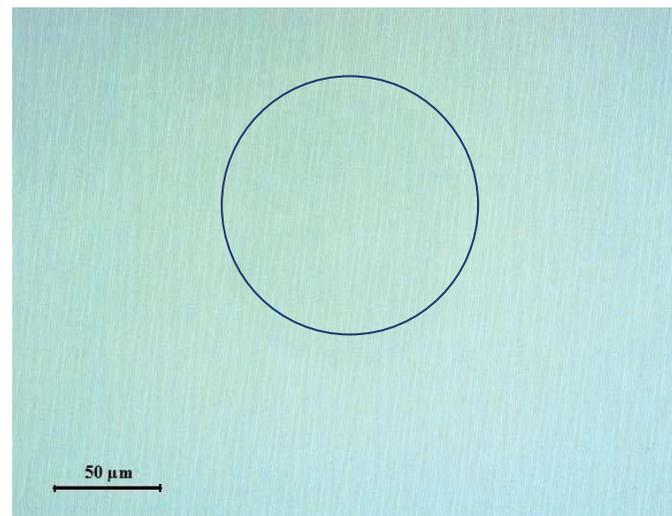
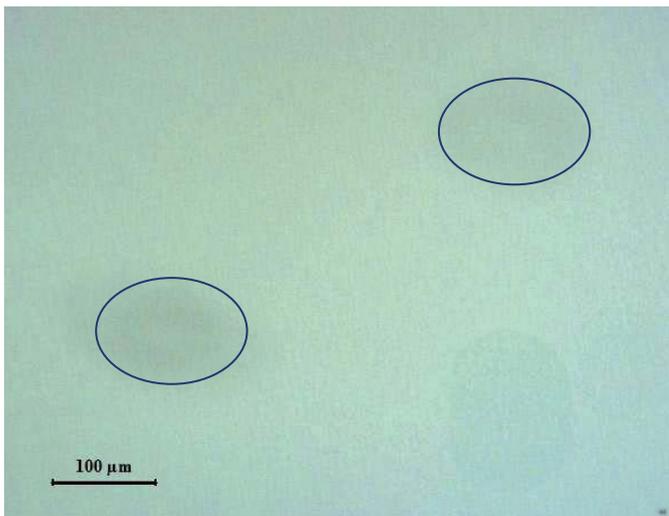
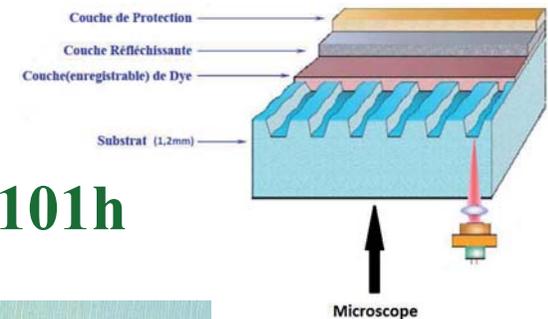
Présence de gouttelettes d'eau au niveau de la couche enregistrable

III/ Etude des CD-R Verbatim (AZO)

2) Impact de l'eau

b) Observations à travers le polycarbonate

② Analyses effectuées après un séchage de 101h



t = 384h
d'immersion

Des traces circulaires semblent présentes après évaporation de l'eau

→ Analyse après scotch-tape

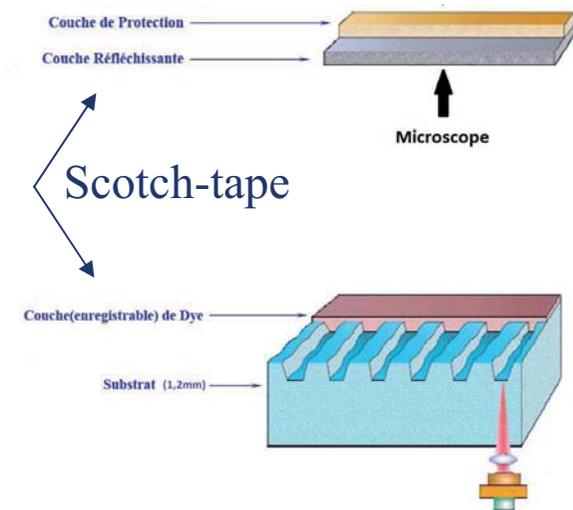
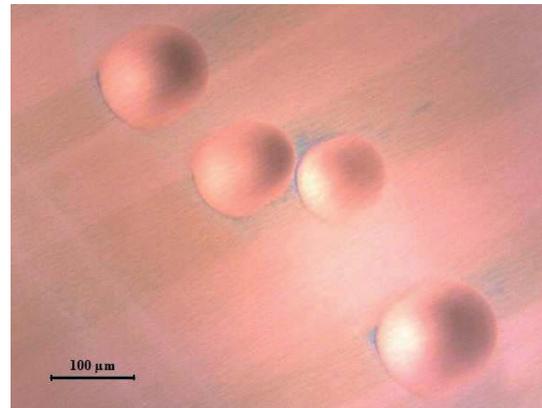
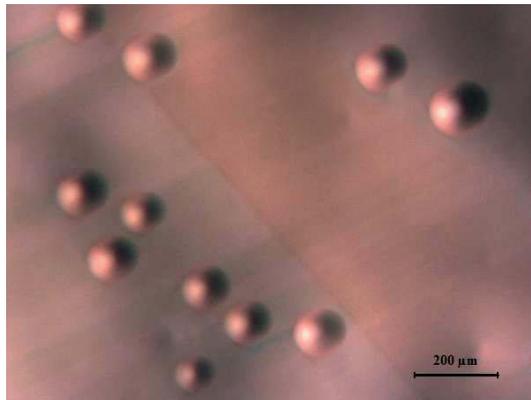
III/ Etude des CD-R Verbatim (AZO)

2) Impact de l'eau

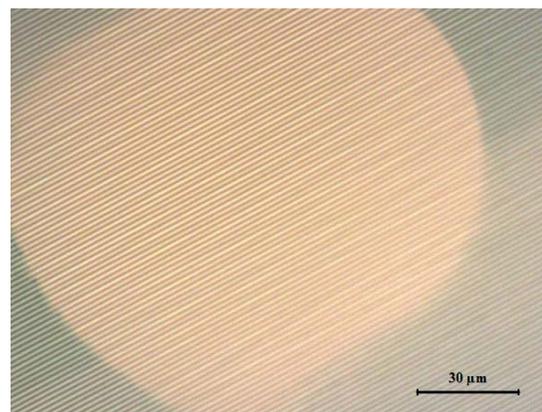
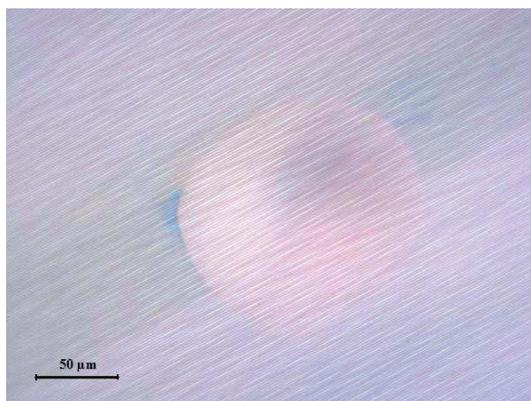
t = 384h d'immersion

c) Observations de la couche réfléchissante après scotch-tape

① Analyses effectuées **immédiatement** après le test



→ Modifications de la couche réfléchissante



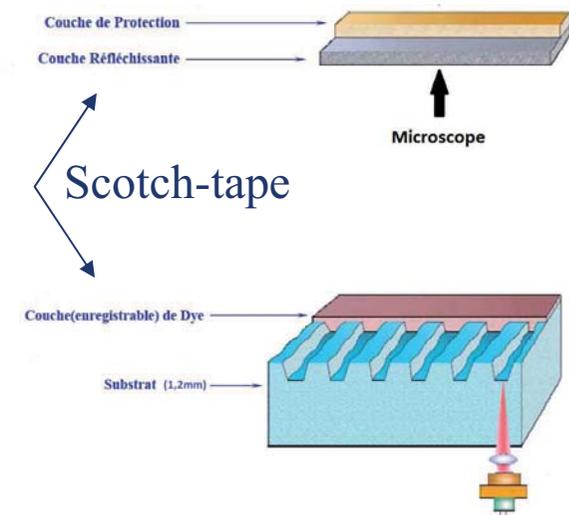
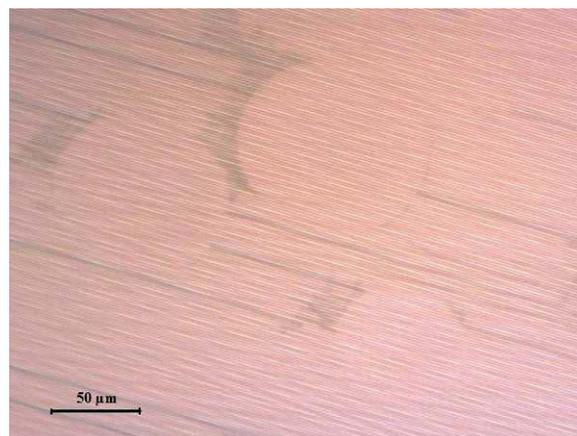
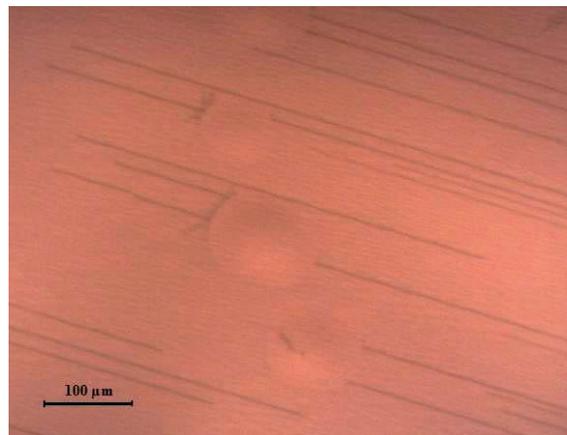
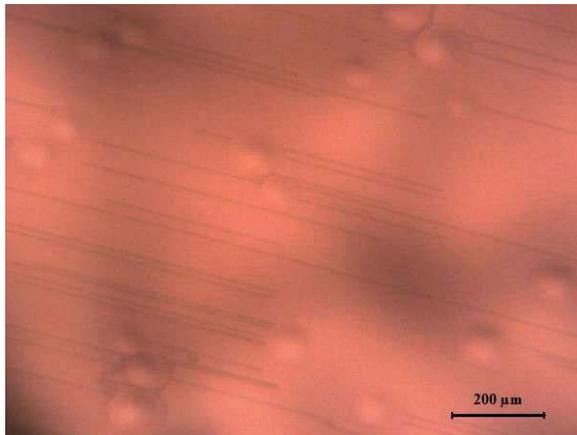
III/ Etude des CD-R Verbatim (AZO)

2) Impact de l'eau

t = 384h d'immersion

c) Observations de la couche réfléchissante après scotch-tape

② Analyses effectuées après un séchage de 101h



→ Modifications irréversibles de la couche réfléchissante

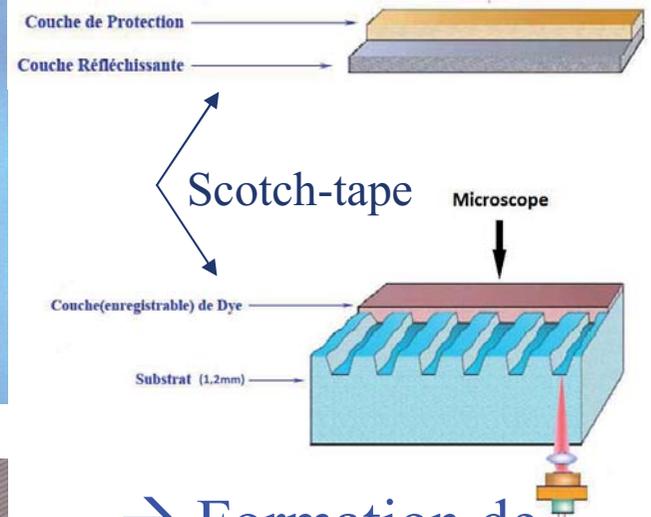
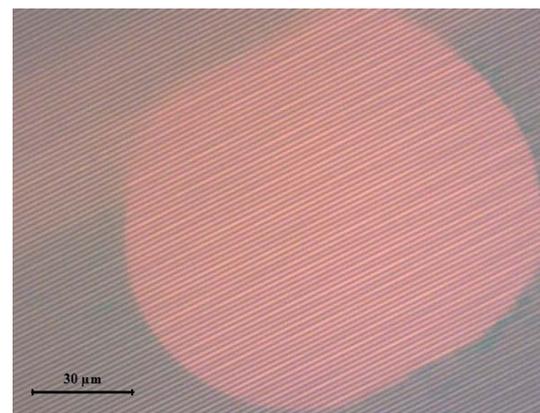
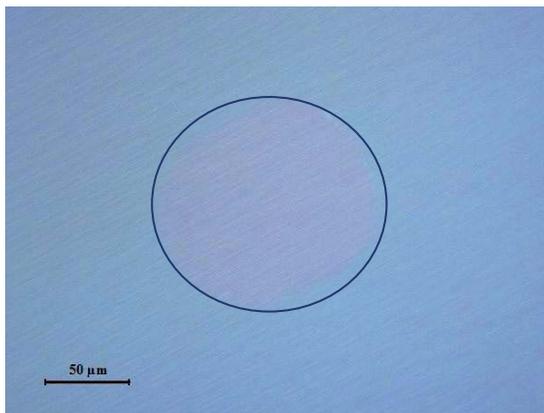
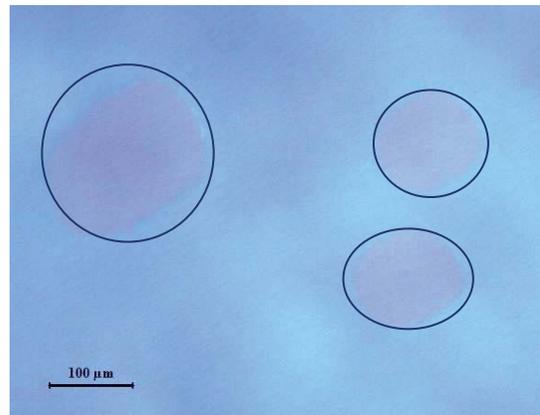
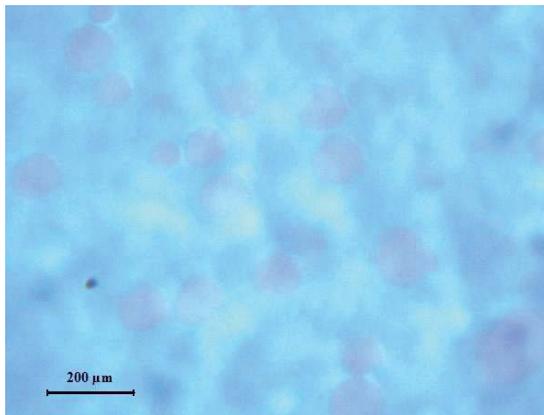
III/ Etude des CD-R Verbatim (AZO)

2) Impact de l'eau

t = 384h d'immersion

d) Observations du dye après scotch-tape

① Analyses effectuées **immédiatement** après le test



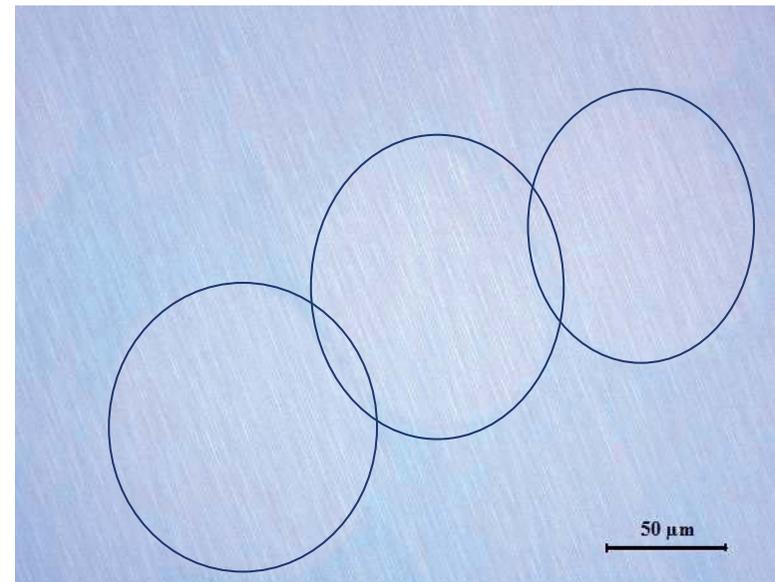
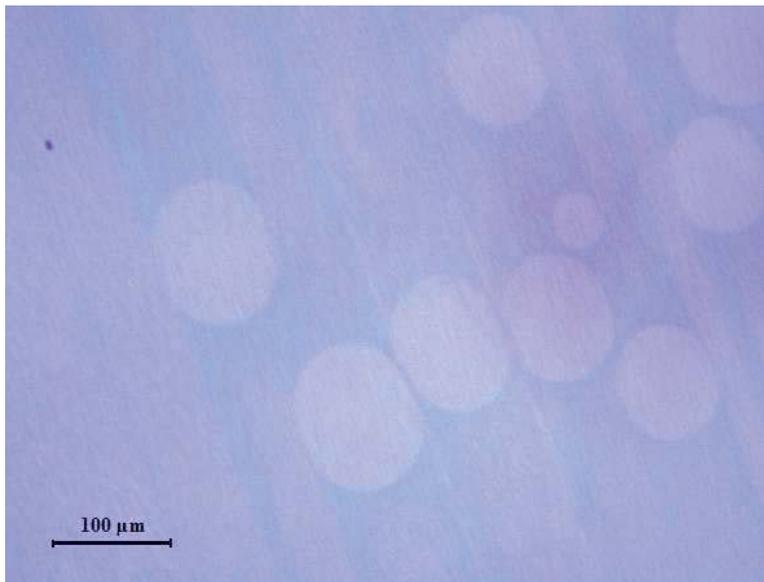
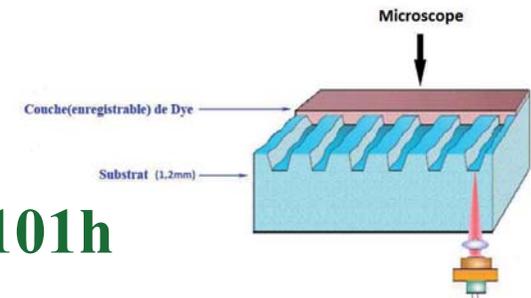
→ Formation de « taches » sur la couche enregistrable

III/ Etude des CD-R Verbatim (AZO)

2) Impact de l'eau

d) Observations du dye après scotch-tape

② Analyses effectuées après un séchage de 101h



→ Dégradations irréversibles de la couche de dye

t = 384h d'immersion

III/ Etude des CD-R Verbatim (AZO)

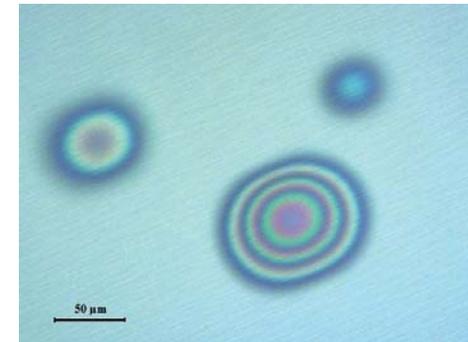
Conclusions:

L'immersion de CD-R dans de l'eau à température ambiante a conduit à une importante **diffusion d'eau**

Présence de 2 phénomènes distincts:

→ Vernis de protection **perméable** à l'eau

→ Diffusion côté PC: **dégradations irréversibles** de la couche enregistrable et de la couche réfléchissante



Bilan

Dye (AZO + phtalocyanine)

Contraintes	Mesure
hv	Absorbance UV-Visible
	Spectre Infrarouge
Δ	n et k (Ellipsométrie)



→ Évolutions chimiques et des propriétés optiques

Vernis

Contraintes	Mesure
hv	Spectre infrarouge
RH	Diffusion

→ Évolutions chimiques

CD-R entiers (AZO)

Contraintes	Mesure
hv	Réflectivité, BLER
RH	Impact de l'eau sur les différentes couches (Microscopie optique)



Polycarbonate

Contraintes	Mesure
hv	Absorbance UV-Visible
	Spectre infrarouge (ATR)
	Composés volatils (SPME-GC/MS)
Δ	Microdureté
	AFM: -Etude du sillon (imagerie) -Transition vitreuse (Vita)
RH	- Dureté (nano-indentation)
	Transition vitreuse (DSC)
	Perméabilité

→ Évolutions mécaniques, optiques et physico-chimiques + réactions d'hydrolyse + diffusion d'eau dans le PC

Merci de votre attention

Réunion du GIS-SPADON

Le 30 Novembre 2012
LAM, Paris

37



Steeve COLLIN