

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 621 162**

②1 N° d'enregistrement national :

**87 13701**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : G 11 B 7/24, 13/04.

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29 septembre 1987.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 13 du 31 mars 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : KODAK-PATHE. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Yves Le Cars et Christian Lurin, Kodak-  
Pathé.

⑦3 Titulaire(s) :

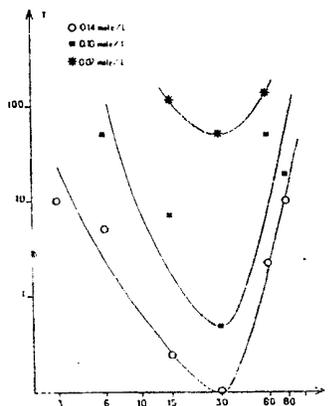
⑦4 Mandataire(s) : Yves Parent, Kodak-Pathé.

⑤4 Préparation de couches minces à base d'oxyde de fer<sup>III</sup> pour l'enregistrement optique et/ou magnétique.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de prépara-  
tion de couches minces à base d'oxyde de Fer<sup>III</sup>.

Il consiste à appliquer sur un support une composition de  
polymère d'oxyde de fer préparée par hydrolyse contrôlée  
d'une solution d'alcoxyde de fer. On contrôle l'hydrolyse en  
utilisant une quantité d'eau telle que le rapport molaire R  
eau/alcoxyde soit compris entre 3 et 15, ou entre 60 et 80.

L'invention s'applique à la préparation de couches minces  
pour l'enregistrement optique et/ou magnétique.



FR 2 621 162 - A1

5

1  
10 PREPARATION DE COUCHES MINCES A BASE D'OXYDE DE FER<sup>III</sup>  
POUR L'ENREGISTREMENT OPTIQUE ET/OU MAGNETIQUE

La présente invention concerne un procédé de  
préparation de couches minces à base d'oxyde de fer<sup>III</sup>,  
par enduction sur un support de solutions visqueuses  
15 formées à partir d'alcoxydes métalliques, et leur  
application à l'enregistrement magnétique ou  
magnétooptique.

Il est connu de polymériser des alcoxydes métalliques,  
par hydrolyse et élimination d'alcool. Ces réactions sont  
20 utilisées pour former des poudres fines et homogènes, ou  
des couches minces, par pyrolyse à haute température des  
polymères obtenus.

Ainsi Hitachi (JP 58045118, 58045119, 58045120,  
58045121) utilise des poudres fines obtenues à partir  
25 d'alcoxyde de fer et de Ba ou de Sr, ou d'alcoxyde de Ba  
ou de Sr et d'acétyl- acétonate de fer, pour préparer des  
aimants permanents, par pressage.

Sentakako (JP 60054925) prépare des poudres de  
particules ultra-fines d'hexaferrites de Pb, de Ba ou de  
30 Sr, à partir, soit d'un mélange d'un alcoxyde de fer et  
d'un alcoxyde d'un autre métal, soit d'un alcoxyde double  
de fer et de l'autre métal. Les alcoxydes, en solution  
dans du benzène, sont hydrolysés par chauffage à reflux  
et agitation en présence d'eau. Il se forme un précipité  
35 qui est recueilli et chauffé à 800° C.

- Les brevets GB 2009723 et US 3647531 décrivent l'obtention de couches de stannate de Cd ou de stannate de Ti ou de Sb, par trempage d'un support dans une solution alcoolique des alcoxydes métalliques. La couche est hydrolysée après son application, par séchage en atmosphère humide, puis chauffée vers 500-650°C. Ces produits sont utilisés comme matériaux électroconducteurs, ou pour faire des fenêtres, des portes de four à micro-ondes, des panneaux solaires, etc.
- 10 Le brevet EP 125507 (Kanegafuchi) décrit la préparation de matériaux électroniques ou magnétiques constitués de couches d'oxydes métalliques mixtes divers, à partir de solutions d'un mélange d'un alcoxyde d'un métal et d'un chélate d'un autre métal. Ces solutions doivent être stables avant le couchage ; on y ajoute éventuellement un solubilisant et/ou un stabilisant, et un épaississant pour régler la viscosité de la composition de couchage. Elles peuvent être hydrolysées éventuellement avec une faible quantité d'eau. Les couches sont ensuite traitées
- 15 entre 600 et 1000° C.
- 20 Le brevet EP 125638 (Kanegafuchi) décrit l'obtention de couches minces de ferrites, par couchage de solutions d'alcoxydes, oligomères ou non, hydrolysées ou non, contenant un polymère organique, puis traitement des couches à 600° C à 1000° C.
- 25 Le brevet JP 61136683 (Fuji) décrit l'obtention d'une couche de ferrite hexagonal pour enregistrement magnétooptique, à partir de solutions de composés organiques des métaux, tels que des carboxylates ou des alcoxydes, éventuellement traités par des acides organiques. Les composés sont dissous et la solution stabilisée avant couchage. Les couches obtenues sont traitées entre 600 et 800° C.
- 30 Dans tous ces procédés, soit on transforme les alcoxydes en gels, puis on forme des poudres par
- 35

pyrolyse, soit on prépare des solutions d'alcoxydes qu'on est obligé de stabiliser pour former des couches qui sont ensuite soumises à un traitement thermique. Il est difficile d'obtenir des solutions stables. Ceci est particulièrement vrai des alcoxydes, tels que les alcoxydes de fer, qui s'hydrolysent très rapidement, cette hydrolyse conduisant à une prise en masse rapide et donc à la formation d'un gel solide qui ne peut plus être couché.

10 C'est pourquoi, dans la technique antérieure, il est proposé de stabiliser la solution d'alcoxyde par divers moyens, sans contrôle de l'hydrolyse.

Par ailleurs, l'hydrolyse des alcoxydes est un processus délicat qu'il serait très souhaitable de pouvoir contrôler pour diverses raisons, d'une part, pour obtenir des solutions stables de viscosité déterminée permettant d'obtenir des couches d'épaisseur désirée. Il est connu d'autre part que les gels polymères métalliques sont des précurseurs de l'oxyde final souhaité, c'est-à-dire que la structure des polymères se retrouve au moins en partie dans la structure de l'oxyde obtenu. Les effets des conditions de l'hydrolyse sont très importants sur la structure du polymère, et donc sur les propriétés de l'oxyde final.

25 Ainsi il est très souhaitable de trouver un procédé d'hydrolyse des alcoxydes de fer et/ou d'autres métaux permettant d'obtenir des solutions visqueuses de polymères ayant une structure préformée et une viscosité adaptée au couchage de ces polymères sur un support et permettant d'obtenir des couches d'épaisseur désirée.

30 La présente invention a pour objet un procédé de préparation de couches minces à base d'oxydes de fer<sup>III</sup> par application sur un support d'une solution visqueuse de polymère d'oxyde de fer<sup>III</sup> et traitement thermique du support enduit, ladite solution visqueuse étant

obtenue en préparant une solution de l'alcoxyde de fer<sup>III</sup> dans un solvant organique de cet alcoxyde, et en introduisant dans cette solution une quantité d'eau telle que le rapport molaire eau/alcoxyde soit compris  
5 entre 3 et 15, ou entre 60 et 80.

On a observé, en effet, que le taux de gélification d'une solution d'alcoxyde de fer dans un solvant organique dépend de la quantité d'eau ajoutée. Si l'on mesure cette quantité d'eau en rapport molaire eau/fer,  
10 R, le taux de gélification, mesuré par le temps d'obtention de la prise en masse, passe par un minimum pour lequel la gélification est quasi-instantanée, pour une valeur déterminée de R qui dépend de la nature de l'alcoxyde et de celle du solvant, mais ne dépend pas de  
15 la concentration de l'alcoxyde dans la solution organique.

La Fig. 1 représente une courbe donnant le temps de gélification en fonction de R, dans les conditions de l'exemple 5.

20 On préfère en général que le rapport molaire eau/alcoxyde soit compris entre 3 et 6.

Selon ce procédé, on peut utiliser un mélange d'alcoxyde de fer et d'un ou plusieurs autres alcoxydes, ou bien un alcoxyde mixte de fer et d'un autre métal. On choisit un  
25 solvant organique capable de dissoudre l'alcoxyde de fer et/ou les alcoxydes des autres métaux. Plus la concentration de la solution d'alcoxyde est élevée, plus il est possible d'augmenter l'épaisseur des couches.

Les solvants utilisés sont des alcools inférieurs tels  
30 que l'éthanol, l'alcool isopropylique, le butanol, ou les solvants chlorés tels que le tétrachlorure de carbone. Le choix du solvant peut être déterminé par le technicien en fonction de la solubilité des alcoxydes considérés et de l'utilisation finale prévue.

35 Comme alcoxydes de fer<sup>III</sup> et des autres métaux, on

peut utiliser des alcoxydes inférieurs à chaîne droite ou ramifiée comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, par exemple des éthoxydes, des isopropoxydes, des butoxydes, etc...

5 Les autres métaux sont choisis en fonction du composé que l'on souhaite obtenir. Il est connu, en effet, qu'il est nécessaire de doper l'oxyde de fer pour donner à la couche d'oxyde finale des propriétés spécifiques, en fonction des applications magnétiques ou magnétooptiques  
10 envisagées. Ils peuvent être des métaux de transition tels que le chrome, le manganèse, le fer<sup>II</sup>, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le plomb, le baryum, le strontium, le titane, l'yttrium, le gallium, le bismuth, l'aluminium, et les métaux de terre rare.

15 Dans un mode de réalisation, on mélange l'alcoxyde de fer et l'alcoxyde de l'autre métal dans la solution organique.

Dans un autre mode de réalisation, on utilise un alcoxyde double de fer et de l'autre métal.

20 La solubilité des alcoxydes dans le solvant considéré est un facteur important, qui peut être déterminé par le technicien. En particulier, les alcoxydes doubles sont plus solubles que les alcoxydes simples de certains métaux, tel que le cobalt, ce qui les rend très  
25 intéressants.

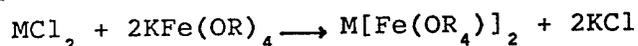
La synthèse des alcoxydes métalliques est connue depuis longtemps. Ainsi la synthèse ammoniacale de l'éthoxyde de fer a été décrite en 1958 par D.C. Bradley et al, S. Chem. Soc., 1958, 126, et la synthèse par l'éthoxyde de  
30 sodium par P.A. Thiessen et al, Z. Anorg. Allgem. Chem., 1929, p. 180, n° 1, pp 65-74.

Les alcoxydes métalliques ont la propriété de pouvoir échanger leurs groupes alkyle, et cette propriété peut être utilisée pour la synthèse. La réaction est la  
35 suivante :



R est un reste alkyle et M un métal. Si l'alcool R'OH a un point d'ébullition plus élevé que l'alcool ROH, on peut facilement déplacer l'équilibre en éliminant ROH par  
 5 distillation fractionnée. Ainsi on peut préparer l'isopropoxyde de fer à partir d'éthoxyde de fer et d'alcool isopropylique.

Les alcoxydes doubles de fer peuvent être préparés par un procédé décrit par Mehrotra et al (Synth. React.  
 10 Inorg. Mer. - Org. Chem, 9(1), 79-88, 1979) pour les alcoxydes doubles d'aluminium. On prépare d'abord un alcoxyde double de fer et d'un métal alcalin, puis, par une réaction d'échange, on remplace le métal alcalin par un autre métal tel que le cobalt ou le baryum. La  
 15 réaction peut être représentée par l'équation suivante :



M est un métal et R est un reste alkyle.

Un problème important et délicat de ces synthèses est l'obtention de produits exempts d'impuretés, d'humidité  
 20 et d'acidité. Etant donné l'hydrolyse très rapide de ces composés, il est indispensable de travailler sous atmosphère inerte, telle que l'azote ou l'argon, dans une verrerie préalablement séchée.

Des exemples de synthèse sont donnés ci-après.

25 Après l'hydrolyse effectuée selon le procédé de l'invention à un stade auquel le produit n'est pas encore complètement gélifié, la solution de polymère obtenue peut être appliquée sur un support. On peut utiliser tout support résistant au traitement thermique ultérieur.  
 30 Cependant, comme la température de ce traitement est abaissée grâce au procédé de l'invention, on peut utiliser des supports résistant à une température aussi basse que 500° C, par exemple du verre ordinaire. Ces supports ne doivent pas interférer avec les propriétés  
 35 souhaitées de la couche d'oxyde finale. On peut appliquer

la solution de polymère sur le support par toute méthode connue, par exemple par enduction centrifuge ou par trempage.

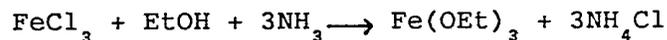
Les couchages obtenus sont séchés, puis recuits, pour éliminer les restes organiques et recristalliser l'oxyde souhaité. On observe qu'on obtient ces oxydes à des températures inférieures à celles qui étaient nécessaires dans la technique antérieure. Ceci sera illustré à l'exemple 6.

Toutes sortes de couches minces à base d'oxydes de fer peuvent être préparées par le procédé selon l'invention. Une application particulièrement intéressante de ces couches minces est l'enregistrement magnétique ou magnétooptique. Parmi les composés utilisables dans cette application et qui peuvent être préparés selon le procédé de l'invention, on peut citer  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $[\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Al}_y)_2\text{O}_4$ , des grenats comme  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

Les exemples suivants illustrent l'invention :

Exemple 1 - Synthèse de l'éthoxyde de fer<sup>III</sup>  $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  par la méthode ammoniacale.

La réaction de synthèse est la suivante :



Dans un ballon à fond rond à 4 cols de 3 litres, muni d'un agitateur magnétique, on introduit 100 g de chlorure ferrique anhydre et 1 litre de benzène qualité réactif (teneur en eau inférieure à 0,03 % en masse). Le ballon avait été préalablement séché sous vide à 120-140° C, purgé deux fois avec de l'argon, et refroidi sous argon.

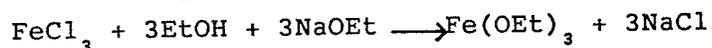
On distille directement dans le ballon 500 ml d'alcool éthylique séché sur du sodium. A cette étape, la plus grande partie du chlorure de fer est dissous. On fait passer ensuite de l'ammoniac dans la solution à raison de 1,2 mole/heure pendant 3 heures. La réaction est légèrement exothermique. La température de la solution

atteint environ 45° C. Il est nécessaire d'agiter vigoureusement pour assurer une bonne homogénéité du mélange. On laisse décanter pendant une nuit le précipité obtenu, puis on l'élimine par filtration. Par évaporation du solvant sous pression réduite, on obtient un résidu brun foncé visqueux qu'on redissout dans un litre d'éthanol ; des cristaux brun foncé se déposent. On peut laver ces cristaux avec de l'éthanol sec, les dissoudre à nouveau en les chauffant à 60° C, et les recristalliser.

10 La solubilité de ces cristaux est proche de 30 mg/ml (0,15 mole/l) à température ambiante, dans l'éthanol ; elle est égale à 1,4 mole/l dans le tétrachlorure de carbone, et de 0,7 mole/l dans le décane.

Exemple 2 - Synthèse de l'éthoxyde de fer<sup>III</sup> Fe(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> par la méthode de l'éthoxyde de sodium.

La réaction de synthèse est la suivante :



Une solution d'éthoxyde de sodium est préparée par dissolution de sodium métallique dans de l'éthanol distillé. 25 g de FeCl<sub>3</sub> (0,15 mole) sont ajoutés à 200 ml de benzène dans un réacteur. 50 ml d'éthanol sont distillés dans ce réacteur. Le mélange est homogénéisé par un agitateur mécanique. 200 cm<sup>3</sup> d'une solution 2,25 molaire d'éthoxyde de sodium sont ajoutés goutte à goutte à la solution précédente. Après une nuit de décantation, le surnageant est filtré, les solvants sont évaporés sous vide et le résidu est repris par de l'éthanol fraîchement distillé. Des cristaux de Fe(OEt)<sub>3</sub> apparaissent en quelques heures. Ils peuvent être lavés et recristallisés dans l'éthanol. Comme précédemment, toutes ces manipulations sont effectuées sous atmosphère inerte (Argon ou azote).

Exemple 3 - Préparation d'isopropoxyde de Fe<sup>III</sup>  
On dissout dans du benzène des cristaux d'éthoxyde de fer Fe(OEt)<sub>3</sub>. On ajoute à cette solution un excès

d'alcool isopropylique. On chauffe à reflux pendant une heure, puis on élimine l'alcool éthylique sous forme d'azéotrope benzène/éthanol. On arrête la distillation fractionnée jusqu'à ce qu'on ne détecte plus d'alcool éthylique dans le produit de distillation. On répète trois fois toutes ces opérations. On élimine ensuite l'alcool isopropylique sous forme d'azéotrope benzène/isopropanol. Par évaporation du benzène, on obtient un liquide visqueux rouge-brun qui peut être redissous dans un autre solvant, conformément au procédé selon l'invention.

La chromatographie en phase vapeur montre qu'on obtient un alcoxyde mixte  $\text{Fe}(\text{O}^i\text{Pr})_{3-x}(\text{OEt})_x$ . La solubilité de ce composé dans le décane semble augmenter quand  $x$  diminue.

Exemple 4 - Préparation d'alcoxydes doubles de fer<sup>III</sup>. On utilise la synthèse de Mehrotra mentionnée ci-dessus. On mélange en proportions stoechiométriques deux solutions benzéniques de  $\text{K}(\text{OEt})$  et de  $\text{Fe}(\text{OR})_3$ . Le mélange obtenu est utilisé pour préparer des alcoxydes doubles de cobalt et de fer<sup>III</sup>, de baryum et de fer<sup>III</sup>, et de fer<sup>II</sup> et de fer<sup>III</sup>.

A la solution benzénique préparée ci-dessus, on ajoute le chlorure du métal considéré en quantité stoechiométrique. Les chlorures de cobalt, de baryum et de fer<sup>II</sup> sont insolubles dans le benzène. On porte les solutions à reflux pendant quelques heures. Un précipité blanc de  $\text{KCl}$  apparaît lentement et on le filtre.

La solution surnageante contient l'alcoxyde double souhaité, qui est soluble, contrairement aux alcoxydes simples de cobalt, de baryum et de fer<sup>II</sup>.

Exemple 5 - Hydrolyse de l'éthoxyde de fer<sup>III</sup>.

On prépare trois solutions d'éthoxyde de  $\text{Fe}_{\text{III}}$  dans un mélange éthanol-butanol, à raison de 0,14, 0,10 et 0,07 mole/l, à partir d'éthoxyde de fer cristallisé

préparé à l'exemple 1 ou 2. On ajoute une quantité d'eau définie par le rapport molaire R eau/alcoxyde et on détermine le taux de gélification. On estime qu'il y a gélification quand on n'observe plus d'écoulement du produit lors de l'inclinaison à l'horizontale du tube le contenant.

On trace la courbe illustrée à la figure, donnant le temps de gélification en fonction de R. On observe un minimum pour  $R = 30$ , quelque soit la concentration initiale de l'éthoxyde.

Exemple 6 - Préparation de couches.

On utilise une solution visqueuse d'éthoxyde de fer<sub>III</sub> préparée comme indiqué à l'exemple 5, à partir d'une solution contenant 0,14 mole/l d'éthoxyde hydrolysée avec une quantité d'eau telle que R est égal à 4, pendant 10 heures.

Cette solution visqueuse est appliquée sur un support de verre par enduction centrifuge, avec une vitesse de rotation de 1500 tours/minute et un temps de rotation de 20s.

On chauffe les couches ainsi préparées sous atmosphère inerte. Le traitement thermique est le suivant :

- Montée en température jusqu'à 120°C à raison de 30°C/heure.
- Palier de 2 heures à 120°C.
- Montée jusqu'à 470°C à raison de 50°C/heure.
- Palier de 3 heures à 470°C.
- Retour lent à température ambiante.

On obtient des courbes très adhésives ayant une épaisseur égale ou inférieure à 150 nm.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de préparation de couches minces à base d'oxyde de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  par application sur un support d'une solution visqueuse de polymère d'oxyde de fer<sup>III</sup> et traitement thermique du support enduit, ladite solution visqueuse étant obtenue :
- 5
- 1) en préparant une solution de l'alcoxyde de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dans un solvant organique de l'alcoxyde,
- 2) en introduisant dans cette solution une quantité d'eau telle que le rapport molaire eau/alcoxyde soit compris entre 3 et 15, ou entre 60 et 80.
- 10
- 2 - Procédé conforme à la revendication 1, dans lequel le rapport molaire eau/alcoxyde est compris entre 3 et 6.
- 15
- 3 - Procédé conforme aux revendications 1 ou 2, dans lequel le solvant organique est un alcool inférieur ou un solvant chloré.
- 4 - Procédé conforme à la revendication 3, dans lequel l'alcool inférieur est l'éthanol, l'alcool isopropylique, le butanol, ou un mélange de ces alcools.
- 20
- 5 - Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les alcoxydes sont des alcoxydes inférieurs comprenant de 1 à 8 atomes de carbone.
- 25
- 6 - Procédé conforme à la revendication 5, dans lequel l'alcoxyde est un éthoxyde, un propoxyde, un butoxyde, et des mélanges de ces composés.
- 7 - Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel on mélange un alcoxyde de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  avec au moins un alcoxyde d'un autre métal soluble dans le solvant organique.
- 30
- 8 - Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel on utilise un alcoxyde double de fer et d'un autre métal.
- 35

- 9 - Procédé conforme à l'une quelconque des  
revendications 7 ou 8, dans lequel l'autre métal est  
le chrome, le manganèse, le fer<sup>II</sup>, le cobalt, le  
nickel, le cuivre, le zinc, le plomb, le baryum, le  
5 strontium, le titane, l'yttrium, le gallium, le  
bismuth, l'aluminium, et les métaux de terre rare.
- 10 - Utilisation des couches minces formées par le  
procédé conforme à l'une quelconque des  
revendications 1 à 9 pour l'enregistrement  
10 magnétique ou magnétooptique.

15

20

25

30

35

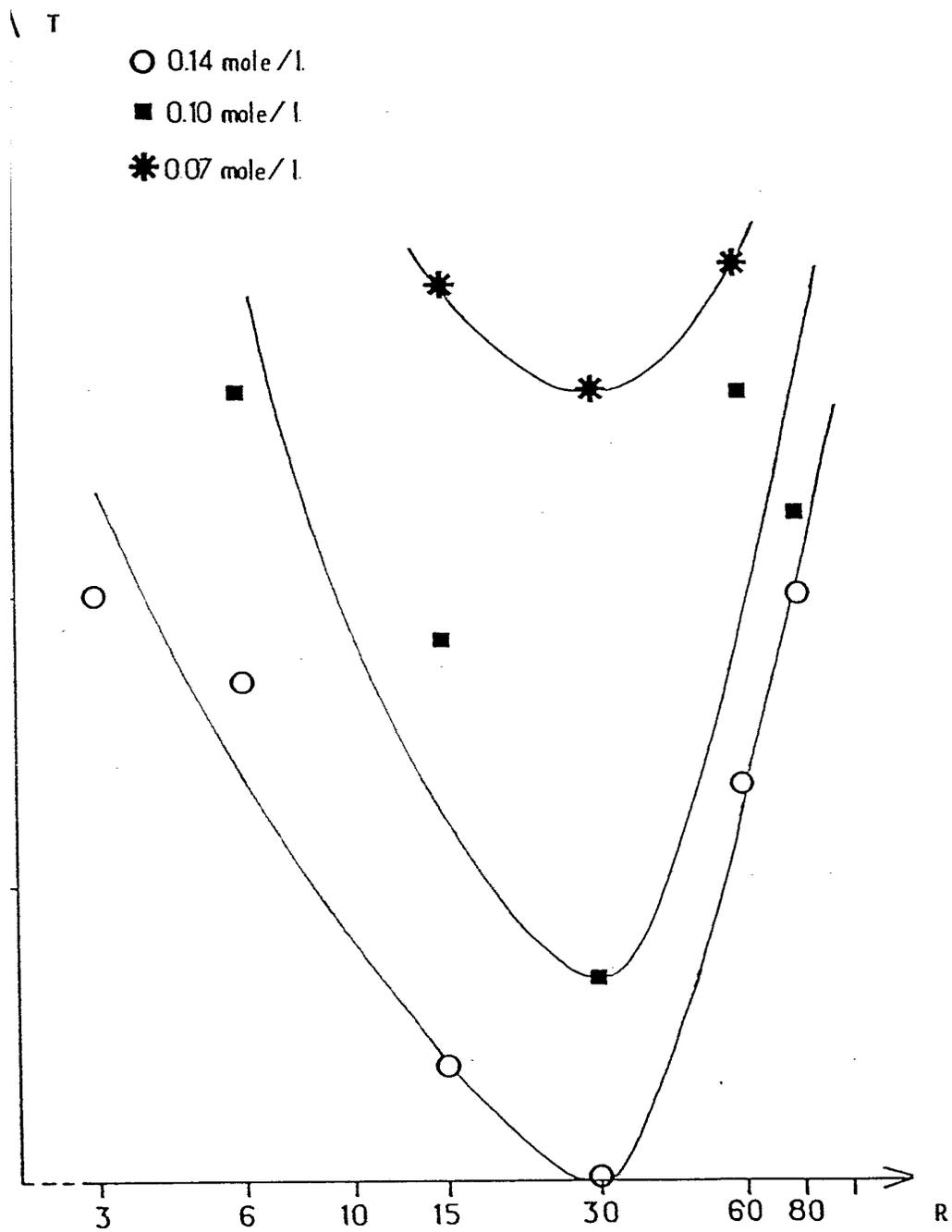


Fig. Unique