

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
3 juillet 2014 (03.07.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/102188 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C23C 16/04 (2006.01) H01P 11/00 (2006.01)
C23C 16/06 (2006.01) H01J 37/32 (2006.01)
C23C 16/46 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/077672

(22) Date de dépôt international :
20 décembre 2013 (20.12.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1262941 28 décembre 2012 (28.12.2012) FR

(71) Déposants : INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE [FR/FR]; 6, allée Emile Monso, F-31400 Toulouse (FR). MECANO I.D. [FR/FR]; 9, Rue Paul Charrier, F-31100 Toulouse (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs : DUGUET, Thomas; 19 Avenue de Toulouse, F-31290 Villefranche de Lauragais (FR). VAHLAS, Constantin; 17, Rue Jules Lemaitre, F-31500 Toulouse (FR). LEDRU, Yohann; 6, Bis Rue Georges Brassens, F-31600 Muret (FR).

(74) Mandataire : FOURCADE, Emmanuelle; Schmit-Chretien, Parc de Basso Cambo, 4, Rue Paul Mesplé, F-31100 Toulouse (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

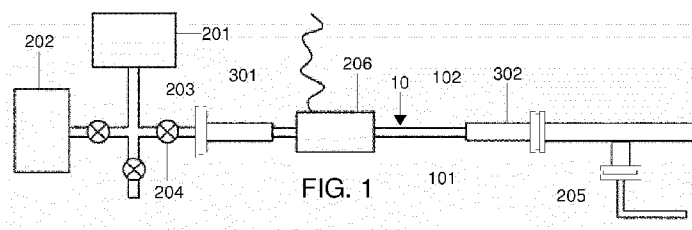
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD AND DEVICE FOR THE FORMATION OF A CONTINUOUS LAYER ON THE INNER AND OUTER SURFACES OF A HOLLOW PART AND PART THUS PRODUCED

(54) Titre : PROCEDE ET DISPOSITIF POUR LA FORMATION D'UNE COUCHE CONTINUE SUR LES SURFACES INTERNE ET EXTERNE D'UNE PIÈCE CREUSE ET PIÈCE AINSI OBTENUE



(57) Abstract : The invention relates to a method for forming, on the inner surface (101) of a hollow part (10) open at two opposing ends (103, 104) and consisting of a first material, a surface layer (70) of a second material extending continuously over at least part of the outer surface (102) of said part, especially at least over the surface of the end segments (107, 108) thereof. Said surface layer (70) is formed by chemical vapor deposition, from a precursor compound of the second material.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de formation, sur la surface interne (101) d'une pièce creuse (10) ouverte à deux extrémités opposées (103, 104) et constituée d'un premier matériau, d'une couche de surface (70) d'un second matériau s'étendant de manière continue sur au moins une partie de la surface externe (102) de cette pièce, en particulier au moins sur la surface de ses tranches d'extrémité (107, 108). Cette couche de surface (70) est formée par dépôt chimique en phase vapeur, à partir d'un composé précurseur du second matériau.



WO 2014/102188 A1

PROCÉDE ET DISPOSITIF POUR LA FORMATION D'UNE COUCHE CONTINUE SUR LES SURFACES INTERNE ET EXTERNE D'UNE PIÈCE CREUSE ET PIÈCE AINSI OBTENUE

La présente invention s'inscrit dans le domaine de la formation de revêtements de surface sur des pièces creuses. Plus particulièrement, elle concerne un procédé et un dispositif pour la formation, sur la surface interne d'une pièce creuse ouverte à deux extrémités opposées, d'une couche de surface s'étendant de manière continue sur au moins une partie de la surface externe de la pièce, ainsi qu'une pièce susceptible d'être obtenue par un tel procédé.

Un domaine d'application particulièrement préféré de l'invention, bien que nullement limitatif, est la métallisation de la surface interne, et d'une partie au moins de la surface externe, de conducteurs d'ondes électromagnétiques, couramment nommés guides d'ondes, notamment mis en œuvre dans le domaine spatial pour le transfert de signaux entre différents appareils tels que des récepteurs, amplificateurs, antennes, etc. Un autre domaine d'application de l'invention est par exemple la métallisation d'antennes, en particulier d'antennes cornets.

A l'heure actuelle, les guides d'ondes mis en œuvre dans le secteur spatial sont formés de tubes en aluminium ou en laiton, dont les surfaces internes et externes peuvent être revêtues par un matériau présentant une forte conductivité électrique, tel que de l'argent, par des techniques dites par voie humide, notamment par traitement électrochimique. De telles techniques, appliquées pour la métallisation de surfaces internes des tubes, présentent cependant l'inconvénient d'induire de fortes variations d'épaisseur du revêtement de surface obtenu, en raison d'une grande inhomogénéité des concentrations locales en réactifs, ou du champ électrique à l'intérieur des tubes. A titre d'exemple, pour s'assurer d'obtenir un revêtement d'argent d'au moins 5 μm d'épaisseur sur l'intégralité de la surface interne d'un tube en aluminium, ces techniques nécessitent de former sur cette surface interne un revêtement d'épaisseur de 10 μm , la variation d'épaisseur entre différentes unités de surface de la pièce étant de 5 μm . En outre, ces techniques sont

limitées quant à la géométrie particulière des pièces creuses pouvant être traitées : elles nécessitent en effet l'introduction d'une électrode et l'écoulement d'une solution liquide à l'intérieur de la pièce, ce qui s'avère très complexe à réaliser pour les pièces de petites dimensions, ou de rapport longueur sur
5 section élevé.

En outre, dans le cas particulier du domaine spatial, les guides d'ondes équipant les satellites mis en orbite sont connectés à des éléments de structure du satellite formés en matériau composite à base de fibres mécaniquement résistantes dispersées dans une matrice de polymère organique, via des jonctions métal/composite. Les satellites étant soumis à des
10 variations de température très importantes, comprises entre -150 et +200 °C, au cours de la vie du satellite, et les matériaux métalliques et composites se comportant différemment sous les contraintes thermomécaniques, ceci induit une fragilité au niveau des jonctions, réduisant ainsi la durée de vie des
15 satellites. Il serait ainsi avantageux de disposer de guides d'ondes également formés en matériau composite à base de fibres mécaniquement résistantes dispersées dans une matrice de polymère organique, et ce d'autant plus que de tels matériaux composites présentent l'avantage d'un gain de masse important par rapport aux métaux tels que l'aluminium, avantage non
20 négligeable dans le domaine du spatial.

Cependant, les techniques de revêtement dites par voie humide ne sont applicables qu'aux pièces formées en matériau électriquement conducteur ou rendu conducteur par prétraitement préalable, et non aux matériaux composites à base de fibres mécaniquement résistantes dispersées dans une
25 matrice de polymère organique, qui ne sont pas électriquement conducteurs. En outre, la mise en œuvre de tels matériaux non électriquement conducteurs pour la fabrication de guides d'ondes nécessiterait une métallisation s'étendant de manière continue sur la surface interne du tube, et sur au moins une partie de sa surface externe, pour la connexion électrique à des éléments coopérant
30 pour assurer la transmission des signaux.

Il a été proposé par l'art antérieur, tel qu'illustré par les documents

US 2004/250772, US 2009/311443 et DE 198 09 675, de revêtir la surface interne et une partie de la surface externe d'une pièce creuse par la technique de dépôt chimique en phase vapeur. Les procédés proposés par cet art antérieur ne permettent cependant pas d'obtenir une bonne uniformité d'épaisseur du revêtement ainsi formé sur la surface de la pièce, en particulier pour les faibles épaisseurs de revêtement.

Il subsiste donc un besoin pour un procédé de formation, sur la surface interne d'un guide d'ondes, et plus généralement d'une pièce creuse ouverte à deux extrémités opposées, d'un revêtement de surface s'étendant de manière continue sur au moins une partie de la surface externe de la pièce, qui soit simple de mise en œuvre, qui soit applicable quelle que soit la nature du matériau constituant ladite pièce, y compris pour les matériaux non ou peu électriquement conducteurs, et qui permette en outre d'obtenir un revêtement de surface ne présentant que de faibles variations d'épaisseur, et ce y compris pour de faibles épaisseurs de revêtement, inférieures à 10 μm . La présente invention vise à proposer un procédé répondant notamment à de tels objectifs.

A cet effet, il est proposé selon la présente invention un procédé de formation, sur la surface interne d'une pièce creuse ouverte à deux extrémités opposées et constituée d'un premier matériau, d'une couche de surface d'un second matériau s'étendant de manière continue sur au moins une partie de la surface externe de la pièce. Selon ce procédé, la couche de surface est formée par dépôt chimique en phase vapeur, à partir d'un composé précurseur du second matériau.

Les présents inventeurs ont en effet découvert que de manière tout à fait surprenante, la mise en œuvre de la technique de dépôt chimique en phase vapeur, couramment nommée CVD, dans des conditions particulières, permet de former une couche de surface d'épaisseur sensiblement constante s'étendant sur la surface interne d'une pièce creuse et, de manière continue, sur au moins une partie de sa surface externe, c'est-à-dire sans présenter de discontinuités entre la surface interne et la surface externe de la pièce. Un tel résultat avantageux est obtenu quel que soit le matériau de base constituant la

pièce, et quelle que soit la géométrie de cette dernière, et en particulier ses dimensions. Le procédé selon l'invention est ainsi applicable à toutes pièces creuses, y compris de géométrie complexe, présentant notamment des angles ou des courbes, de toute section transversale, et de profil aussi bien fermé que
5 semi-fermé.

On entend dans la présente description, par couche de surface, une couche épousant la géométrie de la pièce, sur l'intégralité de la surface recouverte.

La technique de dépôt chimique en phase vapeur est ici entendue
10 comme englobant tous les types de procédés de dépôt chimique en phase vapeur, tels que l'ALD (pour l'anglais Atomic Layer Deposition), le MOCVD (pour l'anglais MetalOrganic Chemical Vapor Deposition), le DLICVD (pour l'anglais Direct Liquid Injection Chemical Vapor Deposition), etc. Ces techniques sont bien connues en elles-mêmes, et largement décrites dans la
15 littérature, pour la formation de revêtements sur la surface externe de pièces. Le principe général de la technique de dépôt chimique en phase vapeur est notamment décrit dans l'ouvrage de Hitchman et Jensen, 1993, Chemical Vapor Deposition Principles and Applications, London Academic Press.

Le premier matériau, dit matériau de base de la pièce, peut être de
20 tout type, notamment l'aluminium, ou un matériau composite à base de fibres mécaniquement résistantes dispersées dans une matrice de polymère organique, ou encore un matériau polymère tel que du polytétrafluoroéthylène (PTFE, connu sous le nom de teflon), ou du polyéther éther cétone (PEEK).

Le second matériau, formant la couche de surface, peut aussi bien
25 être un matériau métallique que céramique ou polymère, ou même architecturé, combinant deux ou trois des ces familles de matériaux. Le second matériau peut aussi bien être formé par un élément sensiblement pur, que par un mélange d'éléments, de sorte à former dans la pièce une couche de surface dite mixte, d'un alliage ou solution solide d'une pluralité d'éléments.

30 Le composé précurseur du second matériau, ou le mélange de

composés précurseurs dans le cas où la couche de surface du second matériau est mixte, est choisi, de manière tout à fait classique en elle-même, en fonction du second matériau particulier à obtenir. Il peut s'agir par exemple d'un composé organométallique, pour la formation d'une couche de surface
5 métallique sur la pièce, par réaction chimique, activée par un apport d'énergie, notamment thermique, de décomposition du précurseur, et libération d'un ou plusieurs atomes du métal d'intérêt, qui se déposent sur la surface de la pièce.

Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, le second matériau est plus électriquement conducteur que le premier matériau
10 formant la pièce.

Le procédé selon l'invention peut comporter des étapes successives de dépôt, sur la surface de la pièce, de couches de surface successives d'un deuxième matériau, puis d'un troisième matériau, etc., chaque étape étant réalisée dans des conditions similaires à la précédente, et comme décrit dans
15 la présente description, aux variations opératoires liées à la nature des matériaux près, en particulier à la nature du matériau particulier déposé.

Préférentiellement, la couche de surface est continue sur l'intégralité de la surface interne de la pièce.

Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, la
20 couche de surface s'étend de manière continue sur la surface d'une seule des tranches de la pièce, à une extrémité à laquelle elle présente une ouverture. Une telle caractéristique s'avère notamment tout à fait avantageuse pour l'application préférentielle du procédé à la métallisation d'une antenne cornet, qui doit être connectée à une extrémité avec un élément coopérant dans la
25 structure globale au sein de laquelle elle est mise en œuvre, l'autre extrémité restant libre.

Dans d'autres modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, la couche de surface s'étend de manière continue au moins sur la surface des tranches de la pièce aux deux extrémités opposées auxquelles elle présente
30 des ouvertures. Une telle caractéristique s'avère notamment tout à fait

avantageuse pour l'application préférentielle du procédé à la métallisation de guides d'ondes, la connexion avec les éléments coopérants dans la structure globale au sein de laquelle ces guides d'onde sont mis en œuvre s'effectuant au niveau des parties d'extrémité des guides d'ondes, généralement au niveau

5 de leurs tranches d'extrémités.

La couche de surface externe peut aussi bien être formée uniquement sur ces tranches d'extrémité, que sur une plus grande partie de la surface externe de la pièce. De préférence, elle s'étend également sur au moins la surface externe de deux parties d'extrémité opposées de la pièce, voire sur

10 l'intégralité de la surface externe de la pièce.

Le procédé selon l'invention comprend :

- l'introduction d'une première partie d'extrémité de la pièce dans une première enceinte fermée, et d'une deuxième partie d'extrémité de la pièce, opposée à la première partie d'extrémité, dans une deuxième enceinte fermée,
- 15 - le maintien de la pièce à une température supérieure à la température de vaporisation du composé précurseur, cette température étant fonction des conditions de pression appliquées dans la pièce, de sorte à éviter toute liquéfaction du composé précurseur dans la pièce,
- l'introduction d'un flux de gaz contenant le composé précurseur du second matériau à l'état gazeux dans la première enceinte, de préférence en
- 20 direction de l'ouverture située au niveau de la première extrémité de la pièce, et préférentiellement sensiblement selon l'axe de la pièce à ladite première extrémité,
- l'apport au niveau des surfaces de la pièce à revêtir de la couche de
- 25 surface, d'une énergie supérieure à l'énergie d'activation de la réaction de décomposition du composé précurseur, plus généralement supérieure à l'énergie d'activation de la réaction globale de dépôt à partir du composé précurseur,
- et l'évacuation du flux de gaz hors de la deuxième enceinte.

Par le choix des dimensions des enceintes, et des longueurs de pièce introduites dans chacune d'entre elles, il est ainsi possible de régler facilement l'étendue des zones externes de la pièce sur lesquelles la couche de surface est déposée. En cela, le procédé selon l'invention s'avère notamment tout à fait
5 avantageux d'un point de vue économique, puisqu'il permet de ne revêtir de la couche de surface que la partie de surface externe de la pièce strictement nécessaire, et ceci très facilement.

Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, l'apport d'énergie est réalisé par déplacement le long de la pièce d'un front d'apport
10 localisé d'énergie, d'une des extrémités opposées de la pièce à l'autre. Un tel déplacement le long de la pièce d'un front d'apport d'énergie localisé permet avantageusement de contrôler précisément les variations d'épaisseur de la couche de surface formée à l'intérieur et à l'extérieur de la pièce. Le déplacement du front d'apport d'énergie le long de la pièce peut notamment
15 être réalisé à plusieurs reprises successives.

Préférentiellement, l'apport d'énergie est réalisé par chauffage de la pièce à une température supérieure à la température de décomposition du composé précurseur, dans les conditions de pression appliquées dans la pièce. Ce chauffage peut notamment être réalisé par déplacement d'une zone de
20 chauffage autour de la pièce, d'une de ses extrémités opposées à l'autre.

L'objectif que s'est fixé la présente invention, qui est de réduire les variations d'épaisseur de la couche de surface, est d'autant mieux atteint dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention dans lesquels la température de la zone de dépôt du second matériau est réglée de sorte à se
25 situer à l'intérieur du domaine des températures où la vitesse de dépôt est contrôlée par les réactions de surface, et préférentiellement proche de la limite entre ce domaine et le domaine des températures voisin où la vitesse de dépôt est contrôlée par l'apport du composé précurseur dans le flux de gaz. Il est du ressort de l'homme du métier de déterminer cette température en fonction des
30 caractéristiques particulières du composé précurseur mis en œuvre et des différentes conditions opératoires, notamment la concentration en composé

précurseur dans le flux de gaz, la pression appliquée à l'intérieur de la pièce, etc.

Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, on maintient la vitesse du flux de gaz constante à l'entrée dans la pièce. Une telle caractéristique améliore avantageusement l'homogénéité de la couche du
5 second matériau sur la surface interne de la pièce.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre à pression atmosphérique ou sous pression réduite. Préférentiellement, on applique une pression réduite dans la pièce, ainsi que dans la première et la deuxième
10 enceinte, de préférence une pression inférieure ou égale à 950 mbar.

Lorsque la pièce présente un profil semi-fermé, le procédé comprend une étape préalable d'obturation réversible de l'ouverture, de sorte à former temporairement une pièce de profil fermé.

A titre d'exemple, le procédé selon l'invention peut être appliqué pour
15 la formation, sur une pièce creuse ouverte à deux extrémités opposées, notamment un guide d'ondes, constituée d'aluminium ou d'un matériau composite à base de fibres mécaniquement résistantes dispersées dans une matrice organique polymère, et plus particulièrement sur la surface interne et sur la surface des tranches d'extrémité de cette pièce, ainsi que le cas échéant
20 sur la surface externe de ses parties d'extrémité opposées, d'une couche de surface continue d'un matériau électriquement conducteur, par exemple d'argent ou de cuivre.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne un dispositif de formation, sur la surface interne d'une pièce creuse ouverte à deux extrémités
25 opposées et constituée d'un premier matériau, d'une couche de surface d'un second matériau s'étendant de manière continue sur au moins une partie de la surface externe de cette pièce, ce dispositif étant notamment adapté pour la mise en œuvre d'un procédé répondant à l'une ou plusieurs des caractéristiques ci-avant. Un tel dispositif comporte, outre la pièce creuse :

30 - une première enceinte fermée contenant une première partie

d'extrémité de la pièce,

- une deuxième enceinte fermée, préférentiellement distincte de la première enceinte, contenant une deuxième partie d'extrémité de la pièce, opposée à la première partie d'extrémité,

5 - des moyens d'introduction d'un flux de gaz, contenant un composé précurseur du second matériau à l'état gazeux, dans la première enceinte, de préférence en direction de l'ouverture située au niveau de la première extrémité de la pièce, et préférentiellement sensiblement selon l'axe de la pièce à ladite première extrémité,

10 - des moyens d'évacuation du flux de gaz depuis la deuxième enceinte,

- des moyens de maintien de la pièce à une température supérieure à la température de vaporisation du composé précurseur,

15 - et un système d'apport d'énergie, notamment thermique, apte à apporter au niveau des surfaces de la pièce à revêtir de la couche de surface, une énergie supérieure à l'énergie d'activation de la réaction de décomposition du composé précurseur.

Le système d'apport d'énergie peut être de tout type classique en lui-même, notamment du type thermique (résistif, convectif et/ou radiatif), par
20 plasma, photonique ou électronique.

Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, il s'agit d'un système de chauffage apte à former à la surface de la pièce une zone de chauffage à une température supérieure à la température de décomposition du composé précurseur. Ce système de chauffage peut être constitué par les
25 moyens de maintien de la pièce à une température supérieure à la température de vaporisation du composé précurseur, ou en être distinct. Préférentiellement, ce système de chauffage est un système à émetteurs infrarouge, particulièrement adaptés au chauffage de matériaux composites à base de fibres de carbone et de matrice polymère du type époxy, qui sont disposés
30 autour de la circonférence de la pièce.

Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, le dispositif comporte des moyens de déplacement du système d'apport d'énergie le long de la pièce, d'une de ses extrémités opposées à l'autre.

Dans le cas particulier où le système d'apport d'énergie est du type à
5 émetteurs infrarouge disposés autour de la pièce, ces derniers sont montés sur un module de guidage linéaire permettant de les déplacer le long de la pièce, à une vitesse réglable. Dans d'autres variantes particulièrement avantageuses de l'invention, le système de chauffage comporte un ensemble d'émetteurs infrarouge disposés autour de la pièce sur toute la longueur de cette dernière,
10 et des moyens d'allumage, d'extinction et de réglage de la puissance de radiation de chacun de ces émetteurs indépendamment les uns des autres.

Lors de la mise en œuvre du dispositif selon l'invention, le flux de gaz introduit dans la première enceinte pénètre dans la pièce creuse par la première extrémité de cette dernière, et y circule jusqu'à parvenir au niveau de
15 l'extrémité opposée, dans la deuxième enceinte, d'où il est évacué. Au niveau de la première enceinte, une partie du flux de gaz se répand également autour de la surface externe de la première partie d'extrémité de la pièce, notamment au niveau de la tranche d'extrémité, permettant d'y former une couche de surface du second matériau dans la continuité de la couche de surface interne.
20 Au niveau de la deuxième enceinte, une partie du flux de gaz s'échappant de la pièce est ramené, par des boucles de recirculation, autour de la surface externe de la deuxième partie d'extrémité de la pièce contenue dans la deuxième enceinte, comprenant la tranche d'extrémité, pour y former, sous l'effet de l'apport d'énergie, une couche de surface du second matériau
25 également continue avec la couche de surface interne.

Le dispositif peut comporter des moyens d'application d'une pression réduite dans la pièce, et le cas échéant dans la première et la deuxième enceinte.

Dans des variantes de l'invention, la première enceinte et la deuxième
30 enceinte sont des pièces distinctes.

Dans d'autres variantes avantageuses de l'invention, la première enceinte et la deuxième enceinte sont constituées par deux chambres distinctes d'un même réacteur contenant la pièce. Ces deux chambres, dites de réaction, sont de préférence séparées par une chambre dite intermédiaire, contenant la partie centrale de la pièce située entre les deux parties d'extrémité opposées.

L'ensemble de ces chambres sont séparées par des cloisons qui sont préférentiellement aptes à permettre l'équilibrage des pressions entre les chambres, de sorte à obtenir une pression identique à l'intérieur et autour de la pièce creuse, sur toute la longueur de cette dernière. Ces cloisons peuvent par exemple être formées par des organes en matériau thermorésistant, par exemple en verre à faible coefficient de dilatation thermique, tel qu'un verre borosilicaté commercialisé sous le nom Pyrex®.

Le réacteur comporte de préférence une paroi en verre, transparente aux radiations infrarouge, préférentiellement en verre à faible coefficient de dilatation thermique, tel qu'un verre borosilicaté commercialisé sous le nom Pyrex®.

Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, le dispositif comporte des moyens pour assurer le maintien d'une vitesse du flux de gaz constante à l'entrée dans la pièce. Ces moyens comportent de préférence un organe de guidage du flux de gaz vers une première extrémité ouverte de la pièce, notamment disposé dans la première enceinte, présentant sensiblement la même section transversale que la pièce à ladite première extrémité, et apte à conditionner le flux de gaz de telle sorte que 95 à 99 % des lignes de gaz de ce flux parvenant à la pièce pénètrent dans cette dernière sensiblement parallèlement à son axe à sa première extrémité. Les autres lignes de gaz se distribuent autour de la surface externe de la pièce. Cet organe, placé en amont de la pièce dans la direction du flux de gaz, à proximité immédiate de la pièce, c'est-à-dire à quelques millimètres de sa première extrémité, permet de canaliser le flux de gaz et d'éviter qu'il subisse une accélération à son entrée dans la pièce.

Un autre aspect de l'invention concerne une pièce creuse, ouverte à deux extrémités opposées, constituée d'un premier matériau, et susceptible d'être obtenue par un procédé répondant à l'une ou plusieurs des caractéristiques ci-avant. Cette pièce comporte, sur sa surface interne et au moins une partie de sa surface externe, de préférence sur au moins la surface d'une de ses tranches, préférentiellement de ses deux tranches auxdites deux extrémités opposées, et le cas échéant sur la surface externe de ses deux parties d'extrémité opposées, une couche de surface continue d'un second matériau, d'épaisseur inférieure ou égale à 100 μm .

L'épaisseur de cette couche de surface est de préférence inférieure ou égale à 25 μm , plage dans laquelle l'uniformité de la couche, tant sur la longueur de la pièce qu'au niveau de sa section transversale, s'avère avantageusement particulièrement importante. De préférence, la couche de surface continue présente une épaisseur inférieure ou égale à 20 μm , préférentiellement inférieure à 15 μm . Une couche de surface d'épaisseur inférieure ou égale à 10 μm est particulièrement préférée dans le cadre de l'invention, en particulier car l'adhérence de la couche à la surface de la pièce est particulièrement bonne dans une telle plage d'épaisseurs. Préférentiellement, la variation d'épaisseur de cette couche de surface est, en fonction de l'épaisseur de la couche, inférieure ou égale à 2 μm , préférentiellement inférieure ou égale à 0,5 μm .

Le premier matériau formant la pièce peut être de tout type, notamment métallique, tel que l'aluminium, composite, céramique ou polymère, tel que le teflon ou le PEEK.

Le second matériau peut également être de tout type, par exemple métallique, tel que le cuivre, l'argent ou le nickel, céramique, polymère, etc., y compris constitué par un mélange de différents éléments.

Dans des modes de réalisation particulièrement préférés de l'invention, le second matériau est plus électriquement conducteur que le premier matériau.

Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, la pièce est constituée d'un premier matériau non électroniquement conducteur, notamment d'un matériau composite à base de fibres mécaniquement résistantes distribuées dans une matrice de polymère organique, et la couche
5 de surface est constituée d'un deuxième matériau électriquement conducteur, par exemple d'argent ou de cuivre.

Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, la pièce comporte, sur sa surface interne et au moins une partie de sa surface externe, plusieurs couches successives continues d'un second matériau, d'un troisième
10 matériau, etc. Un tel mode de réalisation s'avère notamment tout à fait avantageux d'un point de vue économique, puisqu'il permet en particulier d'obtenir un revêtement de surface d'épaisseur totale et de propriétés de surface prédéterminées, par plusieurs couches successives, comportant par exemple une première couche de faible coût et d'épaisseur plus importante, et
15 une couche finale de faible épaisseur et de propriétés souhaitées. Il peut également permettre par exemple d'obtenir un revêtement présentant une bonne adhérence à la surface de la pièce, par insertion d'une couche d'un matériau présentant de meilleures propriétés d'adhérence, sous une couche d'un matériau présentant de moins bonnes propriétés d'adhérence.

20 Par exemple, un guide d'ondes en matériau composite métallisé peut comporter, en surface de la pièce, une première couche de nickel, matériau peu onéreux, et une deuxième couche de cuivre, matériau présentant les propriétés requises pour l'application.

La pièce selon l'invention est notamment un guide d'ondes, en
25 matériau composite ou en aluminium métallisé, en particulier pour une application dans le domaine spatial. Il peut également s'agir par exemple du cône d'une antenne cornet.

Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lumière des exemples de réalisation ci-après, fournis à simple
30 titre illustratif et nullement limitatifs de l'invention, avec l'appui des figures 1 à 12, dans lesquelles :

- la figure 1 représente de manière schématique un dispositif selon un premier mode de réalisation particulier de l'invention ;
- la figure 2 montre une vue partielle du dispositif de la figure 1, illustrant une première partie d'extrémité de la pièce creuse et l'enceinte associée ;
5
- la figure 3 représente une vue en coupe selon le plan A-A du dispositif de la figure 2 ;
- la figure 4 représente de manière schématique un dispositif selon un deuxième mode de réalisation particulier de l'invention ;
- 10 - la figure 5 montre une vue partielle du dispositif de la figure 4, illustrant la pièce creuse disposée dans le réacteur du dispositif ;
- la figure 6 représente une vue partielle d'une variante du dispositif de la figure 4, comportant un organe de guidage du flux de gaz disposé en amont de la pièce creuse ;
- 15 - la figure 7 représente une vue en coupe selon le plan B-B du dispositif de la figure 4 ;
- la figure 8a illustre un système de chauffage d'un dispositif selon un mode de réalisation particulier de l'invention ;
- la figure 8b illustre un système de chauffage d'un dispositif selon un
20 mode de réalisation différent de l'invention ;
- la figure 9 représente de façon schématique, en vue en coupe selon un plan longitudinal, une pièce creuse conforme à l'invention, revêtue d'une couche de surface continue sur sa surface interne et une partie de sa surface externe ;
- 25 - la figure 10 représente un spectre obtenu par spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X sur la surface interne d'une pièce creuse conforme à l'invention, revêtue d'une couche de surface de cuivre d'environ 5 μm d'épaisseur ;

- la figure 11 représente une image de microscopie électronique à balayage d'une partie d'une coupe transverse d'une pièce creuse conforme à l'invention, revêtue d'une couche de surface de cuivre d'environ 5 μm d'épaisseur ;

- 5 - et la figure 12 représente une image de microscopie électronique à balayage de la surface interne d'une pièce creuse conforme à l'invention, revêtue d'une couche de surface de cuivre d'environ 5 μm d'épaisseur.

Un exemple de dispositif selon un premier mode de réalisation particulier de l'invention, pour la formation, sur la surface interne 101 et au moins une partie de la surface externe 102 d'une pièce creuse 10 ouverte à
10 deux extrémités opposées 103, 104, et constituée d'un premier matériau, d'une couche de surface continue d'un second matériau, est illustré sur la figure 1.

La pièce creuse 10 peut présenter toute forme et toutes dimensions. Dans l'exemple de réalisation représenté sur les figures 1 à 7, il s'agit d'un tube
15 de section rectangulaire, particulièrement adapté à la formation d'un guide d'ondes, ouvert à ses deux extrémités longitudinales opposées 103, 104, et présentant un axe longitudinal 109. Cette pièce peut être constituée en tout matériau, notamment en matériau composite à base de fibres mécaniquement résistantes, telles que des fibres de carbone, de verre, d'aramide, ou un de
20 leurs mélanges, qui sont distribuées dans une matrice d'un polymère organique, par exemple du type époxy.

Le dispositif comporte une première enceinte fermée 301, dont la paroi est percée d'une fenêtre 303 à l'intérieur de laquelle est insérée une première partie d'extrémité 105 de la pièce creuse 10, comme illustré sur la figure 2. La
25 longueur de pièce introduite dans la première enceinte 301 est variable, et choisie en fonction de la longueur de pièce dont il est souhaité revêtir la surface externe 102. Elle est par exemple égale à environ 1 cm. L'étanchéité à l'interface de l'enceinte 301 et de la pièce 10 est assurée par un joint d'étanchéité 304, en matériau thermorésistant, intercalé entre la paroi
30 définissant la pièce 10 et les bords périphériques de la fenêtre 303, comme

illustré sur la figure 3.

Le dispositif comporte une deuxième enceinte fermée 302, visible sur la figure 1, de constitution identique à la première enceinte 301, et à l'intérieur de laquelle est disposée une deuxième partie d'extrémité 106 de la pièce 10.

5 L'étanchéité à l'interface de la deuxième enceinte 302 et de la pièce 10 est assurée de la même manière que pour la première enceinte 301. La longueur de pièce introduite dans la deuxième enceinte 302 est variable, et peut être sensiblement identique à, ou différente de, celle introduite dans la première enceinte 301.

10 Le dispositif comporte, outre la pièce creuse 10 et les enceintes 301, 302, des moyens classiques en eux-mêmes de génération d'un flux d'un gaz neutre, par exemple d'azote, contenant un composé précurseur du second matériau à l'état gazeux. Ces moyens peuvent par exemple comporter des sources de gaz ou de mélanges gazeux 201, 202, reliées par des conduites
15 203 équipées de vannes 204 à des moyens, non visibles sur la figure 1, d'introduction du flux de gaz ainsi généré dans la première enceinte 301. Ces moyens d'introduction du flux de gaz dans la première enceinte sont classiques en eux-mêmes, et sont notamment constitués par un injecteur. L'injection est de préférence réalisée en direction de la première extrémité 103 de la pièce 10,
20 sensiblement selon l'axe de cette dernière.

Le dispositif comporte également des moyens d'évacuation du flux de gaz hors de la deuxième enceinte 302, classiques en eux-mêmes, par exemple une pompe à vide reliée à la deuxième enceinte 302 par une canalisation 205. Cette pompe à vide réalise en même temps la mise sous pression réduite de la
25 pièce 10 et des enceintes 301, 302, qui sont en communication hydraulique les unes avec les autres.

Il comporte en outre des moyens de maintien de la pièce à une température supérieure à la température de vaporisation du composé précurseur, de sorte à éviter toute liquéfaction dudit composé précurseur dans
30 ou autour de la pièce.

Le dispositif comporte enfin un système d'apport d'énergie 206. Ce système peut notamment être un système de chauffage, dont des exemples de réalisation seront décrits ci-après de manière détaillée, en référence aux figures 8a et 8b, et qui est par exemple apte à générer une zone de chaleur localisée déplaçable le long de la pièce 10, d'une extrémité 103, 104 à l'autre, de sorte à assurer que chaque unité de surface de la pièce 10 soit exposée à la même quantité de chaleur.

Un tel dispositif est particulièrement adapté à la mise en œuvre d'un procédé de dépôt sous pression réduite d'un revêtement à la surface de pièces creuses 10 qui sont suffisamment rigides à haute température pour ne pas subir de déformation géométrique sous l'effet d'une différence de pression entre leur volume intérieur et l'extérieur, qui se trouve à la pression atmosphérique, par exemple aux pièces en aluminium de paroi d'épaisseur supérieure ou égale à 0,5 mm.

Un exemple de dispositif selon un mode de réalisation différent de l'invention est représenté sur la figure 4. Ce dispositif comporte des moyens 201, 202, 203, 204 de génération d'un gaz contenant le composé précurseur du second matériau, des moyens d'introduction d'un flux de ce gaz dans la première enceinte, des moyens d'évacuation 205 du flux de gaz hors de la deuxième enceinte, et un système d'apport d'énergie, notamment de chauffage 206, qui sont similaires à ceux décrits ci-avant en référence à la figure 1.

Il diffère du premier dispositif décrit ci-avant en ce que la première enceinte 401 et la deuxième enceinte 402 sont constituées par des chambres distinctes formées dans un même réacteur 40 contenant la pièce creuse 10. Ces chambres dites de réaction 401, 402 sont séparées par une chambre intermédiaire 403, contenant la partie centrale de la pièce 10.

Le réacteur se présente notamment sous forme d'un tube en verre, de préférence en verre borosilicaté résistant aux variations de température et à des différences de pression entre son volume intérieur et l'extérieur, de dimensions suffisamment importantes pour contenir la pièce 10 dans son intégralité.

Les chambres 401, 402 et 403 sont délimitées les unes par rapport aux autres par des cloisons 404, formées par exemple par des organes de verre, occupant toute la section transversale interne du réacteur 40, et percées en leur centre d'une fenêtre 405 de forme et aux dimensions de la pièce 10, permettant l'insertion de cette dernière à travers elle, comme illustré sur la figure 7. Ces cloisons 404, qui réalisent en outre le support de la pièce 10 dans le réacteur 40, sont configurées pour permettre l'équilibrage des pressions entre les différentes chambres, sans pour autant permettre le passage d'une quantité importante du flux de gaz introduit dans le réacteur 40. Elles peuvent notamment être percées d'une pluralité d'orifices de petite taille.

Au moins deux telles cloisons 404 sont prévues dans le réacteur, de sorte à former une première chambre de réaction 401 recevant la première partie d'extrémité 105 de la pièce 10, et une deuxième chambre de réaction 402, recevant la deuxième partie d'extrémité 106 de la pièce, séparées par une chambre intermédiaire 403, comme illustré sur la figure 5.

Un tel mode de réalisation du dispositif selon l'invention est avantageusement adapté à tous types de pièces creuses, y compris celles formées en matériau composite thermosensible. En effet, il assure l'établissement et le maintien de conditions de pression sensiblement égales à l'intérieur et autour de la pièce 10.

De préférence, le dispositif comporte en outre, comme illustré sur la figure 6, un organe de guidage du flux de gaz introduit dans la première chambre de réaction 401 vers la première extrémité 103 de la pièce 10, présentant sensiblement la même section transversale que la pièce 10 à cette première extrémité 103 et apte à conditionner le flux de gaz de telle sorte que la majeure partie des ligne de gaz parvenant à la pièce 10 y pénètrent sensiblement parallèlement à son axe 109. Cet organe se présente par exemple sous la forme d'un tube 406 de même section transversale que la pièce 10 à sa première extrémité 103, disposé dans la première chambre 401 en amont de la pièce 10 par rapport à la direction du flux de gaz, illustrée en 407 sur la figure 6, et de sorte à déboucher sensiblement en vis-à-vis de la

première extrémité 103 de la pièce. Ce tube 406 présente une longueur suffisante pour canaliser le flux de gaz. Il est disposé à proximité immédiate de la pièce 10, c'est-à-dire à une distance de quelques millimètres d'elle. Une telle distance est avantageusement suffisamment faible pour ne pas induire de
5 changement de la vitesse du flux de gaz entre la sortie du tube 406 et l'entrée dans la pièce 10, et suffisamment élevée pour permettre à une petite partie du flux de gaz de se répartir autour de la première partie d'extrémité 105 de la pièce 10, pour y former la couche de surface du second matériau souhaitée.

Le tube 406 peut être supporté dans le réacteur 40 par des organes
10 408 similaires aux organes 404 de support de la pièce 10.

Un premier exemple de système de chauffage du dispositif selon l'invention est illustré sur la figure 8a. Ce système comporte un ensemble d'émetteurs infrarouge 501, disposés autour de la pièce 10 et fixés à une même structure 502 montée sur un convoyeur linéaire 503, apte à la déplacer
15 d'une extrémité 103, 104 de la pièce 10 à l'autre, selon les directions indiquées en 504, 505 sur la figure 8a, y compris autour des enceintes 301, 302 ou du réacteur 40, selon le cas. Un tel système est associé à des moyens distincts de maintien de l'ensemble de la pièce à une température supérieure à la température de vaporisation du composé précurseur, dans les conditions de
20 pression appliquées dans la pièce.

Un deuxième exemple de réalisation particulièrement avantageux de ce système de chauffage est illustré sur la figure 8b. Il comporte une pluralité d'émetteurs infrarouge 601, par exemple de forme annulaire, disposés les uns à la suite des autres autour de la pièce 10 et des enceintes 301, 302, ou du
25 réacteur 40 selon les cas, à intervalles réguliers sur toute la longueur de la pièce. Ces émetteurs 601 sont aptes à être contrôlés individuellement, par des moyens de contrôle 602 illustrés de manière schématique sur la figure 8b, si bien que leur puissance de radiation peut être réglée individuellement. Le déplacement de la zone de chauffage s'effectue alors par augmentation, puis
30 diminution, de la puissance de radiation des émetteurs 601 successifs. Un tel mode de réalisation permet notamment avantageusement à la fois de déplacer

le front de chaleur localisé induisant la réaction de décomposition du composé précurseur, et de maintenir la pièce à une température toujours supérieure à la température de vaporisation de ce composé précurseur, tout au long de la mise en œuvre du procédé de formation de la couche de surface, par un réglage
5 adéquat de la puissance de chaque émetteur.

Un tel procédé de formation d'une couche de surface continue du second matériau sur la surface interne 101 et une partie de la surface externe 102 de la pièce 10, comporte des étapes préalables d'introduction de la première partie d'extrémité 105 de la pièce 10 dans la première enceinte 301,
10 401, et de la deuxième partie d'extrémité 106 dans la deuxième enceinte 302, 402.

Il est ensuite établi une pression réduite, par exemple inférieure ou égale à 100 mbar, dans la pièce 10 et les enceintes, puis il est introduit dans la première enceinte 301, 401 un flux de gaz contenant un composé précurseur
15 du second matériau à l'état gazeux.

Le système de chauffage peut le cas échéant avoir été préalablement mis en œuvre pour amener la pièce à une température supérieure à la température de vaporisation du composé précurseur à la pression appliquée dans la pièce. Autrement, cette étape peut avoir été réalisée par tout autre
20 moyen de chauffage classique en lui-même.

Il est ensuite généré une zone de chauffage localisée au niveau d'une des extrémités 103, 104 de la pièce 10, à une température supérieure à la température de décomposition du composé précurseur du second matériau à la pression appliquée dans la pièce. Cette zone est déplacée, à une vitesse
25 contrôlée et constante, par exemple comprise entre 0,5 et 500 cm/min, jusqu'à l'extrémité opposée 104, 103 de la pièce 10.

Alternativement, le front d'apport d'énergie peut être déplacé d'une première extrémité 103 de la pièce 10 jusqu'à une partie centrale de cette dernière, de sorte à y former la couche de surface, puis le procédé de
30 formation de la couche peut être interrompu, et la pièce 10 retournée de sorte à

positionner la deuxième extrémité 104 à l'emplacement initial de la première extrémité 103. Le procédé de formation de la couche de surface peut alors être appliqué sur la partie de la pièce non encore recouverte, de sorte à former une couche continue s'étendant sur l'intégralité de la surface interne de la pièce et
5 au moins une partie de sa surface externe.

On obtient alors sur la pièce une couche de surface 70 du second matériau, qui s'étend de manière continue sur la surface interne 101 et sur une partie de la surface externe 102, notamment sur la surface des tranches d'extrémité 107, 108, correspondant à l'épaisseur de paroi de la pièce en
10 périphérie des ouvertures d'extrémité, et sur la surface externe des parties d'extrémités 105, 106 de la pièce, comme montré de manière schématique sur la figure 9. Sur cette figure, on a représenté pour des raisons de clarté la couche de surface 70 légèrement espacée de la surface de la pièce 10. En réalité, cette couche de surface est plaquée contre la surface de la pièce, et en
15 épouse parfaitement la géométrie.

Des exemples détaillés de mise en œuvre d'un procédé selon l'invention répondent respectivement aux conditions opératoires suivantes.

Exemple 1 – Formation d'une couche de surface de cuivre dans un tube en matériau composite

20 La pièce creuse 10 est un tube en matériau composite à base de matrice époxy et de fibres de carbone, de forme et dimensions particulièrement adaptées à la réalisation d'un guide d'ondes, plus particulièrement de section rectangulaire, de dimensions internes 9,53 mm x 19,05 mm, et de longueur 6 cm.

25 La veille de la mise en œuvre du procédé selon l'invention, le tube est soumis à un nettoyage préalable, comprenant la friction de ses surfaces interne et externe avec un goupillon souple, du détergent et de l'eau ; le rinçage à l'eau pendant 30 s sous un robinet, puis à l'eau dé-ionisée ; le rinçage à l'acétone, pendant 30 s ; et le séchage sous flux d'argon.

30 Le réacteur 40, et l'organe de guidage 406, lorsqu'ils sont mis en

œuvre, sont soumis aux mêmes étapes de préparation.

Le lendemain, le tube est mis en place dans le dispositif, une longueur d'1 cm environ de chacune de ses parties d'extrémité étant introduite dans l'enceinte correspondante.

5 En fonction du dispositif mis en œuvre, le joint d'étanchéité 304 est formé au niveau des interfaces enceintes / tube, ou les organes de support 404 sont mis en place dans le réacteur 40. Le cas échéant, l'organe de guidage 406 et ses supports 408 sont disposés dans le réacteur, à quelques millimètres en amont du tube à revêtir.

10 L'ensemble du dispositif est placé dans une enceinte thermostatée à une température permettant d'amener la surface externe du tube à une température constante d'environ 90 °C.

 Une pression réduite, égale à 7 mbar, est appliquée dans le tube et les enceintes, puis un flux d'azote de 320 sccm (standard cubic centimeters per
15 minute) est établi dans le tube.

 Le système de chauffage 206 est mis en place autour du tube et des enceintes. Il s'agit d'un four infrarouge, régulé de manière à obtenir, sur les surfaces internes du tube, et à une coordonnée longitudinale correspondant au centre du four, une température de 195 °C environ. Le tube est chauffé de la
20 sorte pendant quelques dizaines de minutes, jusqu'à parvenir à la stabilisation de la température.

 Le précurseur mis en œuvre est un précurseur du cuivre, plus particulièrement une solution d'(hexafluoroacétylacétonato)Cu(2-méthyl-1-hexen-3-yne), connue commercialement sous le nom Gigacopper®, préparée
25 de manière classique en elle-même et diluée dans de l'octane pour obtenir une concentration de 60 g/l.

 Pour la réalisation du dépôt de la couche de cuivre sur la surface du tube, la pression, les températures et les débits sont régulés de la façon suivante : $T_{\text{Vaporisation}} = 80 \text{ °C}$, $T_{\text{lignes de gaz}} = 90 \text{ °C}$, $P_{\text{totale dans le réacteur}} = 5 \text{ Torr}$,
30 débit d'azote de 320 sccm.

La solution de précurseur dans l'octane est diffusée dans le flux d'azote, puis l'ensemble est vaporisé à 80 °C avant d'être introduit dans la première enceinte, selon les paramètres suivants : débit volumique de solution de 0,9 mL/min, équivalant à un débit d'environ 130 sccm de solution de précurseur en phase gazeuse ; débit de gaz de 320 sccm.

A l'issue du procédé, l'ensemble est ramené sous pression atmosphérique et à température ambiante, et le tube est retiré du dispositif.

Il ressort d'une observation visuelle qu'il a été formé sur la surface interne du tube, sur ses tranches d'extrémité et sur la surface externe de ses parties d'extrémité, une couche continue, d'épaisseur mesurée à $5\text{ }\mu\text{m} \pm 0,5\text{ }\mu\text{m}$, présentant un aspect cuivré métallique. Les angles internes sont bien revêtus, et les tranches et bords externes également.

Une mesure de composition chimique réalisée par spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDX, pour l'anglais *energy dispersive X-ray spectroscopy*) montre que la couche de surface est bien constituée de cuivre pur. Le spectre obtenu sur la surface interne du tube est montré sur la figure 10. Sur ce spectre, les pics correspondant au carbone (C) et à l'oxygène (O) sont très peu intenses, et traduisent une pollution très minime de la surface, due à l'exposition à l'air ambiant.

La morphologie de la couche surface de cuivre est illustrée par les images de microscopie électronique à balayage montrées sur les figures 11 à 12, obtenues à différents grossissements. La figure 11, obtenue à partir d'une coupe transverse du tube, montre que la couche couvre bien les angles du tube, avec une épaisseur constante et sans discontinuité. La figure 12 montre la morphologie de surface de la couche de cuivre. On observe que cette couche est homogène et peu rugueuse.

Les spectres de diffraction des rayons X montrent que le cuivre possède sa structure stable cubique à faces centrées, sans texturation (orientation privilégiée des cristallites) flagrante.

Enfin, la résistivité électrique, qui est la propriété essentielle pour évaluer les performances de la couche de surface en termes de transmission du signal RF, est mesurée à l'aide d'un résistivimètre 4 pointes, à une valeur d'environ 3-4 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, tout à fait satisfaisante pour une application de guide d'ondes.

Exemple 2 – Formation d'une couche de surface de cuivre dans un tube en aluminium

La pièce creuse 10 est un tube en aluminium, de forme et dimensions particulièrement adaptées à la réalisation d'un guide d'ondes, plus particulièrement de section rectangulaire, de dimensions internes 9,53 mm x 19,05 mm, et de longueur 50 cm.

Les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites ci-avant en référence à l'Exemple 1, sauf pour les paramètres précisés ci-après.

Le système de chauffage est ici un cordon chauffant placé autour de la pièce. La température est réglée de sorte à obtenir une température de 180 °C environ au niveau de la surface interne de la pièce.

Le précurseur mis en œuvre est un précurseur du cuivre, plus particulièrement une solution d'(hexafluoroacétylacétonato)Cu(2-méthyl-1-hexen-3-yne), connue commercialement sous le nom Gigacopper®, préparée de manière classique en elle-même et diluée dans de l'octane pour obtenir une concentration de 40 g/l.

Pour la réalisation du dépôt de la couche de cuivre sur la surface du tube, la pression, les températures et les débits sont régulés de la façon suivante : $T_{\text{Vaporisation}} = 80\text{ °C}$, $T_{\text{lignes de gaz}} = 90\text{ °C}$, $P_{\text{totale dans le réacteur}} = 5\text{ Torr}$, débit d'azote de 320 sccm.

Deux expériences ont été réalisées avec deux durées différentes, respectivement de 1 h 41 min. et 42 min.

A l'issue de ces expériences, les tubes obtenus ont été découpés dans le sens de la longueur au moyen d'un petit disque diamanté. On y observe pour

l'un comme l'autre qu'il s'est formé sur la surface interne et une partie de la surface externe de la pièce un revêtement de cuivre continu présentant un aspect métallique. Des analyses MEB et EDS montrent que ce revêtement contient des traces négligeables d'oxygène et de carbone, et qu'il présente une
5 épaisseur uniforme. Pour le tube de la première expérience, cette épaisseur moyenne est de 5 μm .

Exemple 3 – Formation d'une couche de surface d'argent dans un tube en PEEK

La pièce creuse 10 est un tube en PEEK, de dimensions internes
10 10 mm x 3 mm, et de longueur 10 cm.

Les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites ci-avant en référence à l'Exemple 1, sauf pour les paramètres précisés ci-après.

Le précurseur est l'hexafluoroacétylacétonato-Ag-vinyltriéthylsilane ((hfac)Ag(VTES)) à une concentration de 0,1 mol/L dans le toluène.

15 La pièce est traitée par dégazage, et polissage au papier SiC P4000, puis traitée aux UV sous air pendant 2 h 40 min.

La durée de dépôt est de 39 min.

La température de dépôt est de 220 °C.

A l'issue de cette expérience, on observe qu'il s'est formé sur la
20 surface interne et une partie de la surface externe de la pièce un revêtement d'argent continu d'épaisseur homogène, d'environ 900 nm.

Exemple 4 – Formation d'une couche de surface d'argent dans un tube en matériau composite

La pièce creuse 10 est un tube en matériau composite à base de
25 matrice époxy et de fibres de carbone, de dimensions internes 10 mm x 3 mm, et de longueur 10 cm.

Les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites ci-avant en référence à l'Exemple 3.

A l'issue de cette expérience, on observe qu'il s'est formé sur la surface interne et une partie de la surface externe de la pièce un revêtement d'argent continu d'épaisseur uniforme, d'environ 1 μm .

REVENDICATIONS

1. Procédé de formation, sur la surface interne (101) d'une pièce creuse (10) ouverte à deux extrémités opposées (103, 104) et constituée d'un premier matériau, d'une couche de surface (70) d'un second matériau s'étendant de manière continue sur au moins une partie de la surface externe (102) de ladite pièce, selon lequel ladite couche de surface (70) est formée par dépôt chimique en phase vapeur, à partir d'un composé précurseur dudit second matériau, caractérisé en ce qu'il comprend :
- l'introduction d'une première partie d'extrémité (105) de ladite pièce (10) dans une première enceinte fermée (301, 401) et d'une deuxième partie d'extrémité (106) de ladite pièce, opposée à ladite première partie d'extrémité, dans une deuxième enceinte fermée (302, 402),
 - le maintien de ladite pièce (10) à une température supérieure à la température de vaporisation dudit composé précurseur,
 - l'introduction d'un flux de gaz contenant ledit composé précurseur à l'état gazeux dans ladite première enceinte (301, 401),
 - l'apport au niveau des surfaces de ladite pièce (10) à revêtir de la couche de surface, d'une énergie supérieure à l'énergie d'activation de la réaction de décomposition dudit composé précurseur,
 - et l'évacuation dudit flux de gaz hors de ladite deuxième enceinte (302, 402).
2. Procédé selon la revendication 1, selon lequel la couche de surface (70) s'étend de manière continue sur la surface des tranches (107, 108) de la pièce auxdites deux extrémités opposées, et de préférence sur la surface externe de deux parties d'extrémité opposées (105, 106) de ladite pièce (10).
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, selon

lequel l'apport d'énergie est réalisé par déplacement d'un front d'apport d'énergie (206) le long de ladite pièce, d'une desdites extrémités opposées (103, 104) à l'autre.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, selon lequel l'apport d'énergie est réalisé par chauffage de ladite pièce à une température supérieure à la température de décomposition dudit composé précurseur.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, selon lequel on applique une pression réduite dans ladite pièce (10), de préférence une pression inférieure ou égale à 950 mbar.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, selon lequel on maintient la vitesse dudit flux de gaz constante à l'entrée dans ladite pièce (10).

7. Dispositif de formation, sur la surface interne (101) d'une pièce creuse (10) ouverte à deux extrémités opposées (103, 104) et constituée d'un premier matériau, d'une couche de surface (70) d'un second matériau s'étendant de manière continue sur au moins une partie de la surface externe (102) de ladite pièce, caractérisé en ce qu'il comporte :

- ladite pièce creuse (10),
- une première enceinte fermée (301, 401) contenant une première partie d'extrémité (105) de ladite pièce,
- une deuxième enceinte fermée (302, 402) contenant une deuxième partie d'extrémité (106) de ladite pièce opposée à ladite première partie d'extrémité,
- des moyens d'introduction d'un flux de gaz, contenant un composé précurseur dudit second matériau à l'état gazeux, dans ladite première enceinte (301, 401),
- des moyens d'évacuation dudit flux de gaz hors de ladite deuxième

enceinte (302, 402),

- des moyens de maintien de ladite pièce à une température supérieure à la température de vaporisation dudit composé précurseur,

- et un système d'apport d'énergie (206) apte à apporter au niveau
5 des surfaces de ladite pièce (10) à revêtir de la couche de surface, une énergie supérieure à l'énergie d'activation de la réaction de décomposition dudit composé précurseur.

8. Dispositif selon la revendication 7, comportant des moyens de déplacement dudit système d'apport d'énergie le long de ladite pièce (10) d'une
10 desdites extrémités opposées (103, 104) à l'autre.

9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 7 à 8, dans lequel le système d'apport d'énergie (206) est un système de chauffage apte à former au niveau des surfaces de ladite pièce (10) à revêtir de la couche de surface, une zone de chauffage à une température supérieure à la température
15 de décomposition dudit composé précurseur.

10. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, dans lequel ladite première enceinte (401) et ladite deuxième enceinte (402) sont constituées par deux chambres distinctes d'un même réacteur (40) contenant ladite pièce (10), et sont de préférence séparées par une chambre dite
20 intermédiaire (403).

11. Dispositif selon la revendication 10, dans lequel lesdites chambres (401, 402, 403) sont séparées par des cloisons (404) aptes à permettre l'équilibrage des pressions entre les chambres.

12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 7 à 11,
25 comportant des moyens pour assurer le maintien d'une vitesse dudit flux de gaz constante à l'entrée dans ladite pièce (10), de préférence un organe (406) de guidage dudit flux de gaz vers une première extrémité (103) de ladite pièce, présentant sensiblement la même section transversale que ladite pièce (10) à

ladite première extrémité, et apte à conditionner ledit flux de gaz de telle sorte que 95 à 99 % des lignes de gaz dudit flux parvenant à la pièce (10) y pénètrent parallèlement à l'axe (109) de ladite pièce à ladite première extrémité (103).

5 **13.** Pièce creuse (10) ouverte à deux extrémités opposées (103, 104), constituée d'un premier matériau, et susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comporte, sur sa surface interne (101) et au moins une partie de sa surface externe (102), de préférence sur au moins la surface de ses tranches
10 (107, 108) auxdites deux extrémités opposées, une couche de surface continue (70) d'un second matériau, d'épaisseur inférieure ou égale à 100 μm .

14. Pièce selon la revendication 13, dans laquelle la couche de surface continue (70) d'un second matériau est d'épaisseur inférieure ou égale à 25 μm , de préférence inférieure ou égale à 20 μm , et préférentiellement
15 inférieure ou égale à 10 μm .

15. Pièce selon l'une quelconque des revendications 13 à 14, dans laquelle le second matériau est plus électriquement conducteur que le premier matériau.

16. Pièce selon la revendication 15, constituée d'un matériau non
20 électroniquement conducteur, notamment d'un matériau composite à base de fibres mécaniquement résistantes distribuées dans une matrice de polymère organique, et dans laquelle la couche de surface (70) est constituée d'un matériau électriquement conducteur.

1/3

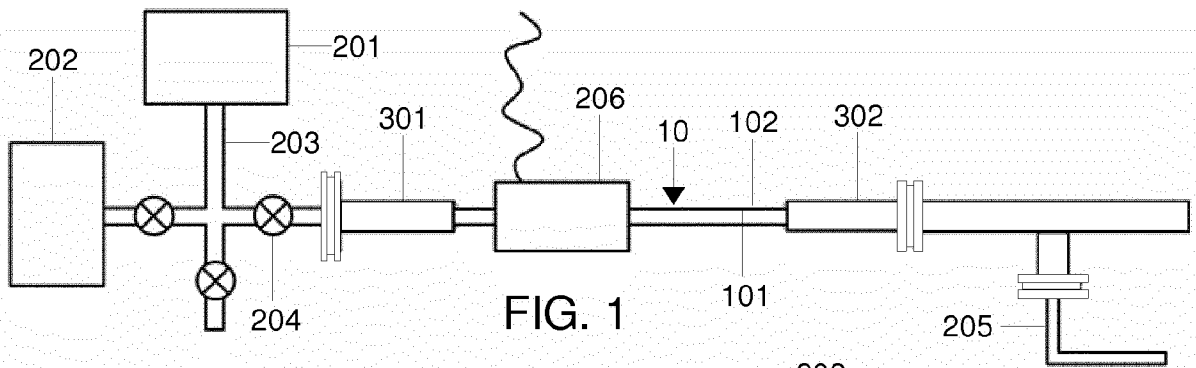


FIG. 1

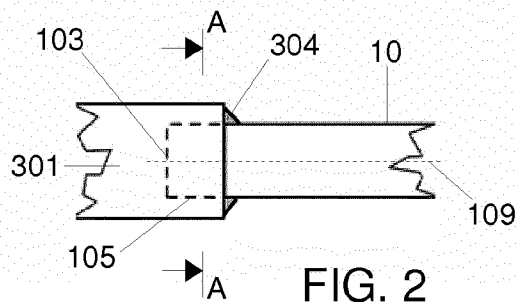


FIG. 2

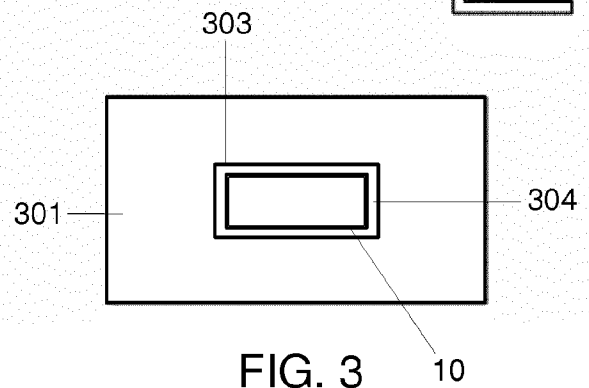


FIG. 3
Coupe AA

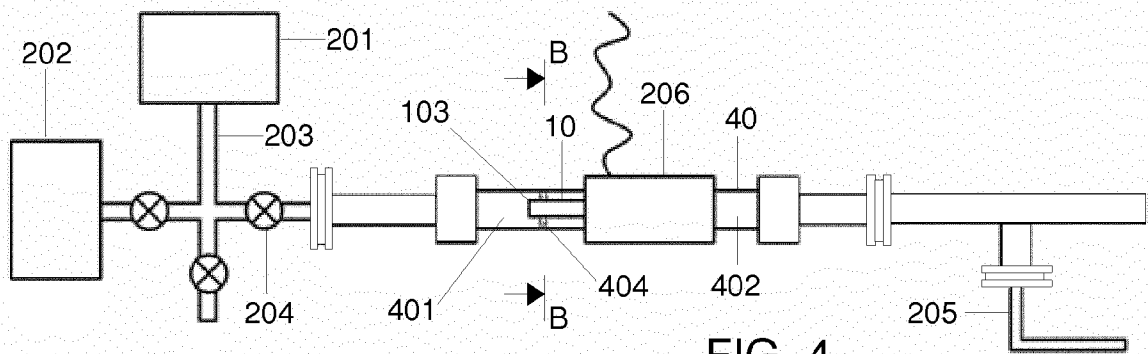


FIG. 4

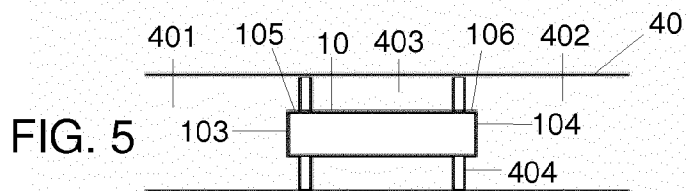


FIG. 5

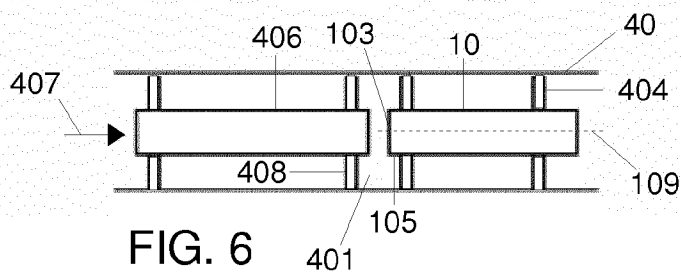


FIG. 6

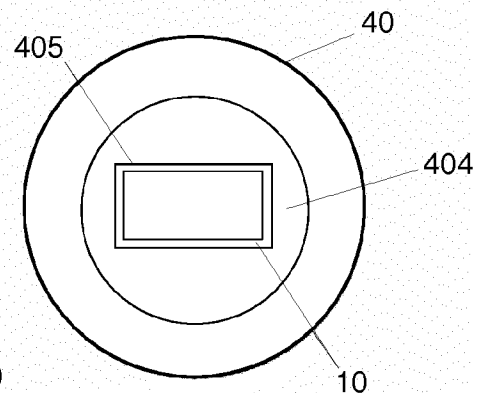


FIG. 7
Coupe BB

2/3

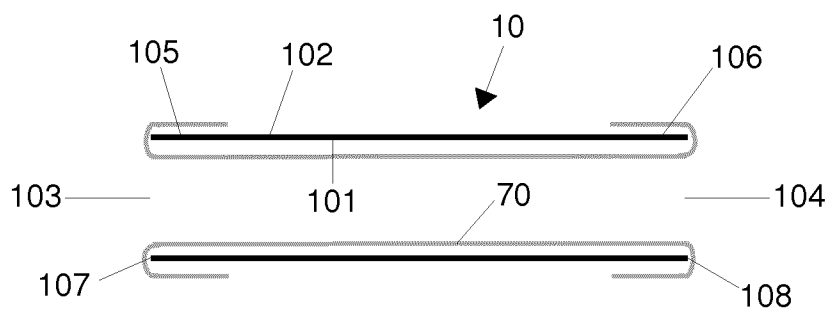
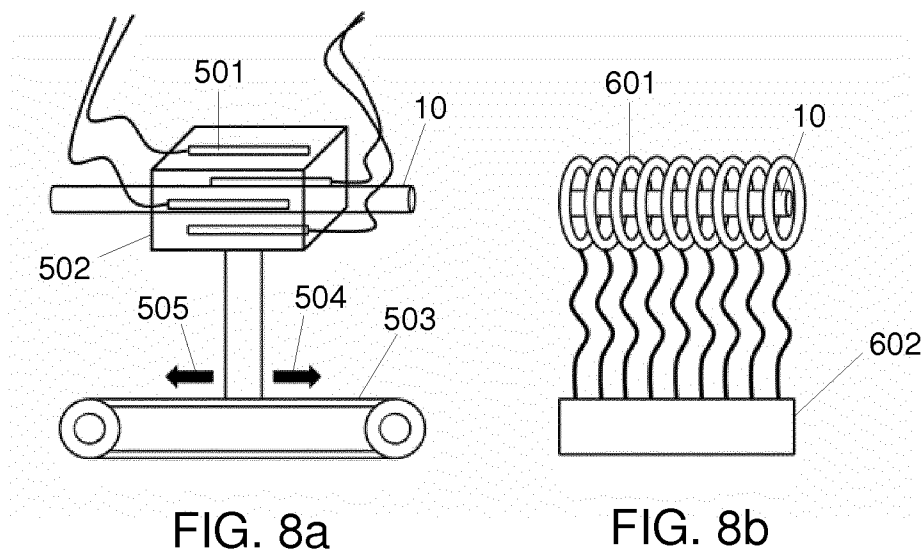


FIG. 9

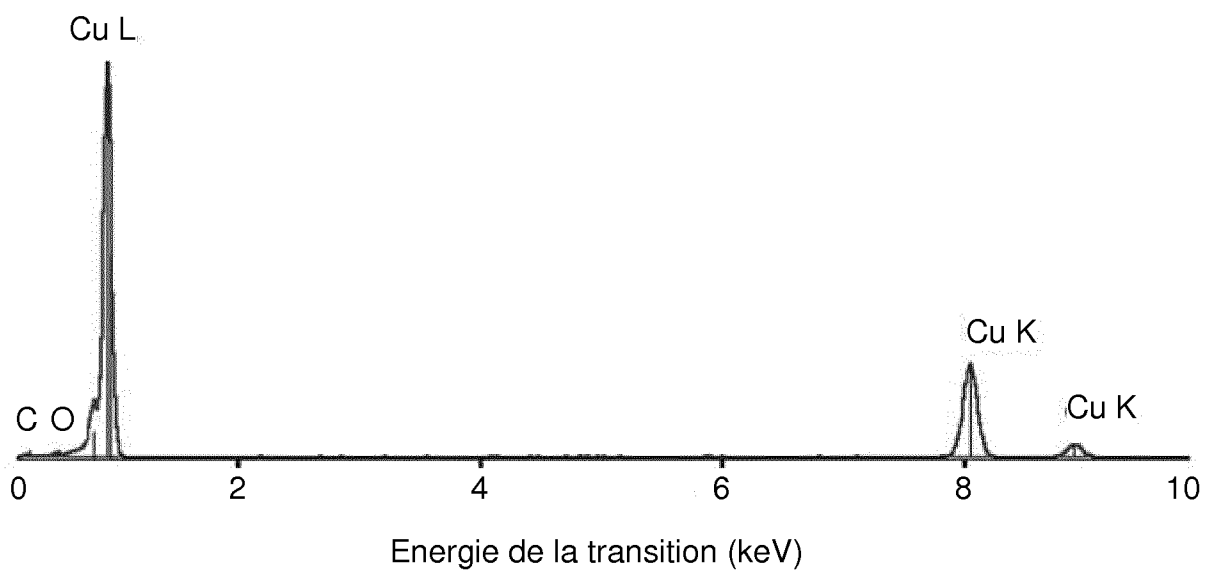


FIG. 10

3/3

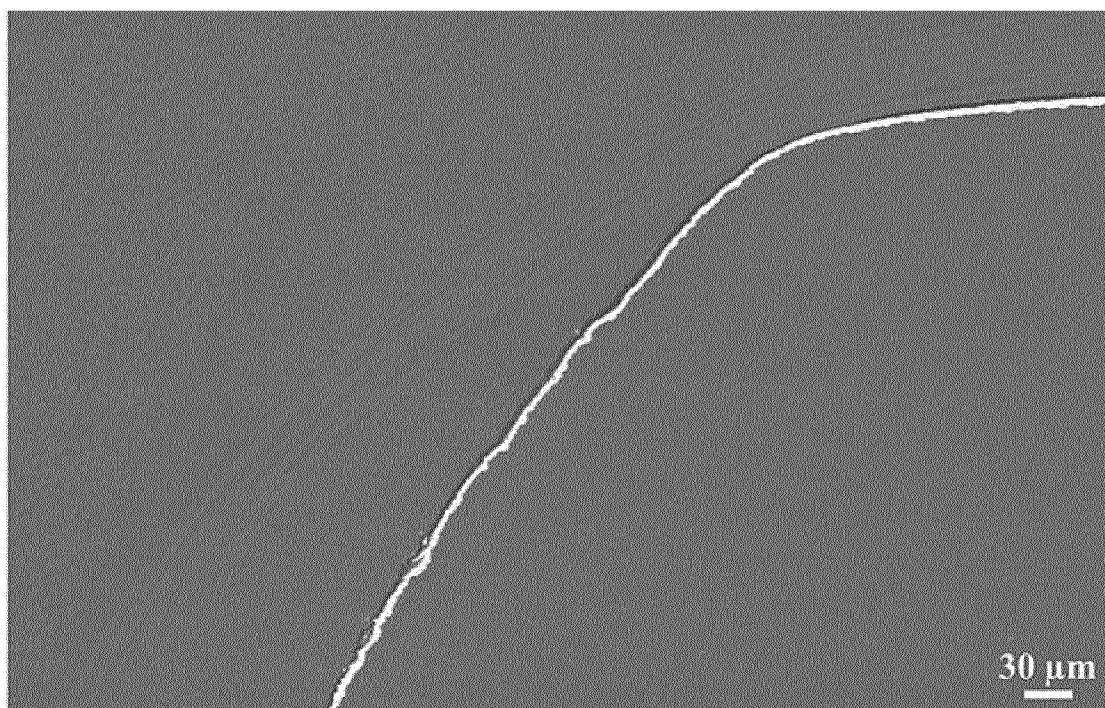


FIG. 11

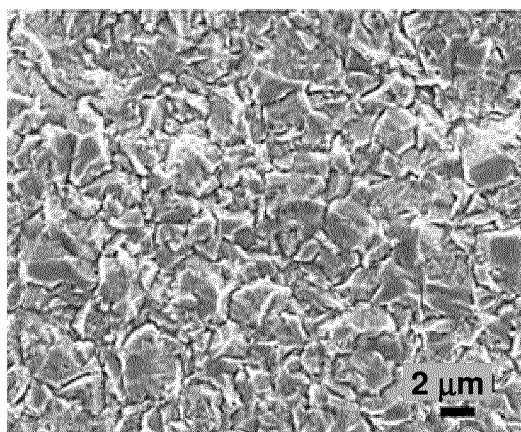


FIG. 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/077672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23C16/04 C23C16/06 C23C16/46 H01P11/00 H01J37/32
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C H01P F16L H01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/250772 A1 (RAMAMURTHY SUNDAR [US] ET AL) 16 December 2004 (2004-12-16)	13-16
A	paragraphs [0039] - [0040], [0045], [0047] - [0048]; claims 1-5; figures 3-4 -----	1-12
X	US 2009/311443 A1 (BOARDMAN WILLIAM J [US] ET AL) 17 December 2009 (2009-12-17)	13-16
A	paragraph [0022]; figure 2 -----	1-12
X	DE 198 09 675 C1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 25 November 1999 (1999-11-25) column 8, lines 23-31; figure 6 -----	13-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 January 2014

Date of mailing of the international search report

05/02/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Castagné, Caroline

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/077672

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004250772 A1	16-12-2004	CN 1574208 A JP 4527449 B2 JP 2005051206 A KR 20040111061 A TW 1338317 B US 2004250772 A1	02-02-2005 18-08-2010 24-02-2005 31-12-2004 01-03-2011 16-12-2004
US 2009311443 A1	17-12-2009	CA 2724334 A1 CN 102112648 A EP 2286001 A1 JP 2011521106 A US 2009311443 A1 WO 2009140417 A1	19-11-2009 29-06-2011 23-02-2011 21-07-2011 17-12-2009 19-11-2009
DE 19809675 C1	25-11-1999	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2013/077672

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C23C16/04 C23C16/06 C23C16/46 H01P11/00 H01J37/32
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C23C H01P F16L H01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2004/250772 A1 (RAMAMURTHY SUNDAR [US] ET AL) 16 décembre 2004 (2004-12-16)	13-16
A	alinéas [0039] - [0040], [0045], [0047] - [0048]; revendications 1-5; figures 3-4 -----	1-12
X	US 2009/311443 A1 (BOARDMAN WILLIAM J [US] ET AL) 17 décembre 2009 (2009-12-17)	13-16
A	alinéa [0022]; figure 2 -----	1-12
X	DE 198 09 675 C1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 25 novembre 1999 (1999-11-25) colonne 8, ligne 23-31; figure 6 -----	13-16

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 janvier 2014

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/02/2014

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Castagné, Caroline

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/077672

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2004250772 A1		16-12-2004	CN 1574208 A	02-02-2005
			JP 4527449 B2	18-08-2010
			JP 2005051206 A	24-02-2005
			KR 20040111061 A	31-12-2004
			TW 1338317 B	01-03-2011
			US 2004250772 A1	16-12-2004

US 2009311443 A1		17-12-2009	CA 2724334 A1	19-11-2009
			CN 102112648 A	29-06-2011
			EP 2286001 A1	23-02-2011
			JP 2011521106 A	21-07-2011
			US 2009311443 A1	17-12-2009
			WO 2009140417 A1	19-11-2009

DE 19809675 C1		25-11-1999	AUCUN	
