



HAL
open science

Conception et développement d'un dispositif de protection ultime de données à base de nanothermites déposées par impression 3D

Florent Sevely

► To cite this version:

Florent Sevely. Conception et développement d'un dispositif de protection ultime de données à base de nanothermites déposées par impression 3D. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. UPS Toulouse, 2023. Français. NNT: . tel-04199424v1

HAL Id: tel-04199424

<https://laas.hal.science/tel-04199424v1>

Submitted on 27 Jul 2023 (v1), last revised 7 Sep 2023 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par
Florent SEVELY

Le 2 juin 2023

**Conception et développement d'un dispositif de protection ultime
de données à base de nanothermites déposées par impression 3D**

Ecole doctorale : **GEETS - Génie Electrique Electronique, Télécommunications et
Santé : du système au nanosystème**

Spécialité : **MicroNano Systèmes**

Unité de recherche :

LAAS - Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes

Thèse dirigée par

Carole ROSSI

Jury

M. Gilles JACQUEMOD, Rapporteur
M. Pascal NOUET, Rapporteur
Mme Carole ROSSI, Directrice de thèse
M. Alain CAZARRE, Président

REMERCIEMENTS

Ma thèse s'est déroulée au LAAS - CNRS à Toulouse pendant 3 ans et ~4 mois. Malgré quelques imprévus tels que la crise sanitaire mondiale et la pénurie mondiale de composants, qui ont entraîné de légers retards dans la production scientifique, j'ai eu l'opportunité de mener une thèse extrêmement intéressante au sujet très pluridisciplinaire dans un environnement exceptionnel. C'est pourquoi mes premiers remerciements vont à Carole Rossi pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet de thèse au sein du LAAS, pour son encadrement et son soutien constant afin que je puisse donner le meilleur de moi-même. Mes deuxièmes remerciements vont à tous les membres du laboratoire qui contribuent tant sur le plan scientifique que social à son dynamisme.

Cette thèse n'aurait pas pu être réalisée sans la participation de la DGA - AID, qui a financé et suivi ce projet. Je tiens donc à remercier tout particulièrement Julien et Rose-Marie pour leurs conseils et leur expertise tout au long de ma thèse.

Ensuite, cette thèse n'aurait pas été complète sans l'évaluation de mes pairs. Je remercie donc Monsieur Jacquemod et Monsieur Nouet d'avoir accepté de relire mon manuscrit, ainsi que Monsieur Cazarre, président du jury lors de la soutenance.

Tout au long de cette thèse pluridisciplinaire, j'ai eu la chance de collaborer avec de nombreuses personnes au sein du laboratoire. Je tiens alors à exprimer ma gratitude envers les services techniques du LAAS, qui m'ont permis de progresser dans mes recherches. Je remercie tout particulièrement Fabien pour son aide et son expertise en matière de formulation d'encre. Un grand merci également à Samuel, qui m'a assisté dans de nombreux tests, assemblages, collages, polissages et découpes. Je suis reconnaissant envers Lionel, Vincent, Xavier, Sandrine, Bernard, Nicolas et le FabLAAS, que ce soit pour leur contribution à l'impression 3D, à l'électronique, à la mécanique, au LabVIEW ou à tout autre bricolage. Sans eux, la réalisation des prototypes, des bancs de manipulations et de l'imprimante n'aurait pas été aussi efficace.

Je tiens également à remercier les anciens, futurs anciens et actuels membres de l'équipe NEO. Andréa et Séverine, qui ont généreusement partagé une grande partie de leurs connaissances avant leur départ. Merci également à Guillaume, Sarah, Baptiste et Ségolène de m'avoir accueilli dans l'équipe. Je suis reconnaissant envers Sylvain, notre post-doctorant à tout faire, qui a effectué un très grand nombre de tests sur les pyromems et qui continue aujourd'hui à me conseiller judicieusement en salle blanche. Un grand merci à Felipe pour son soutien tout au long de la thèse, pour m'avoir signalé l'absence d'une résistance de pull-down dans mon circuit, ce qui expliquait très probablement pourquoi il ne fonctionnait pas. Je tiens également

à remercier Emilian et Yasser pour vos discussions "philosophiques" interminables et pour m'avoir accueilli dans votre bureau, qui est devenu ensuite "le bureau de Florent" avec par ordre de priorité d'occupant : mes écrans, ma machine à café, mes aloès, et ensuite vous deux. En somme, merci. Enfin, je souhaite remercier chaleureusement Léa et Aurélien, les nouveaux arrivants dans l'équipe NEO, qui ont dû nous entendre radoter sur notre vie en thèse depuis leur arrivée. Bon courage à eux.

Je remercie maintenant Clement, toujours fidèle au rendez-vous à 11h30 pour aller manger ! Merci pour ton soutien lors de la soutenance et pour le pot de thèse. Merci à toi Rouly de me supporter depuis plus de 8 ans, de m'avoir accompagné lorsque je t'ai dit de venir faire une thèse et de partager aujourd'hui mon bureau dans la folie. Merci également à Laplanche de nous avoir accompagnés dans notre Laasventure.

Un grand merci également à l'équipe ISGE, Karine, Josiane et Fred, de m'avoir accueilli au LAAS il y a 4 ans lors de mon stage et de me permettre de poursuivre la recherche en tant que post-doctorant aujourd'hui.

J'aimerais aussi exprimer ma gratitude envers mes amis en dehors du laboratoire, Frechaud, Pinard, Damase et Llopis junior, toujours présents pour les soirées, le geekage et les 3B ! Merci également à Anna de me soutenir et d'être à mes côtés chaque jour.

Avant de conclure, j'aimerais également adresser un mot à tous les enseignants qui n'ont jamais cru en moi : la conseillère d'orientation qui m'a collé lorsque je lui ai dit que je voulais devenir œnologue, la professeure d'allemand qui a tout fait pour entraver ma scolarité, la professeure de mathématiques qui a baissé ma moyenne de 2 points à cause d'une faute d'orthographe sur le mot "parallèle", et quelques autres. Même si je n'ai pas entrepris tout cela uniquement pour leur prouver qu'ils avaient tort, je leur suis reconnaissant de m'avoir donné la motivation d'avancer et de réussir, afin de pouvoir aujourd'hui leur montrer qu'ils avaient tort.

Heureusement, au cours de ma scolarité, j'ai eu la chance de rencontrer des enseignants motivés et passionnés qui ont cru en moi et qui, en plus de partager leurs connaissances, m'ont également transmis leur passion pour les sciences. Sans eux, je ne serais pas là où j'en suis aujourd'hui. Merci aux enseignants de la Licence EEA et du Master ESET de Paul Sabatier. Et surtout, un grand merci à Monsieur Mention et Monsieur Faigt, professeurs de sciences de l'ingénieur au lycée Jolimont, qui, il y a plus de 10 ans maintenant, m'ont donné envie de poursuivre dans le domaine des sciences de l'ingénieur. Je ne sais pas si vous vous souvenez de moi, mais je ne vous ai pas oubliés. Que ce soit les cours sur DessDuss, les examens où la moitié de la classe avait un "confère Sevely" sur leur copie... Bref, merci de m'avoir guidé dans cette voie qui m'a mené jusqu'ici aujourd'hui.

Enfin, j'aimerais remercier ma famille sans laquelle je ne serais pas là aujourd'hui.

LISTE DES ABREVIATIONS

ΔH :	Enthalpie de réaction
%TMD :	Rapport de la densité réelle sur la densité théorique maximale
ABS :	Acrylonitrile Butadiene Styrene
AID :	Agence de l'innovation de Défense
Al :	Aluminium
Al/Bi ₂ O ₃ :	Couple Aluminium / oxyde de Bismuth
Al/Co ₃ O ₄ :	Couple Aluminium / oxyde de cobalt
Al/CuO :	Couple Aluminium / Oxyde de cuivre
Al/Fe ₂ O ₃ :	Couple Aluminium / Oxyde de fer
Al/MoO ₃ :	Couple Aluminium / oxyde de Molybdène
Al/WO ₃ :	Couple Aluminium / oxyde de tungstène
Al ₂ O ₃ :	Alumine
Au :	Or
CMD :	Commande
CMS :	Composant Monté en Surface
COVID :	Coronavirus Disease
cPPA :	cyclic poly(phthalaldehyde)
CPU :	Central Processing Unit
CuC :	Complexe de Cuivre
CVD :	Chemical Vapor Depositio
DGA :	Direction Générale de l'Armement
DMF :	diméthylformamide
DNTF :	3,4-dinitrofurazanofuroxan

DRIE :	Deep Reactive Ion Etching
DRX :	Diffraction de Rayons X en incidence rasante
DTMF :	Dual-Tone Multi-Frequency
EDS :	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EEPROM :	Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory
EMC :	Epoxy Molding Compound
ESD :	Electro Static Discharge
FDM :	Fused Deposition Modeling (Impression 3D par fil fondu)
FIB :	Focused Ion Beam
FPGA :	Field-Programmable Gate Array
GAM EG 13 :	Norme : Guerre Air Mer Essais Généraux d'environnement
GAP :	Glycidyl Azide Polymer
GND :	Ground
H ₂ SO ₄ :	Acide sulfurique
HNO ₃ :	Acide nitrique
HPMC :	Hydroxypropyl methylcellulose
IC :	Integrate Cicuit
LAAS :	Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes
MEB :	Microscope Electronique à Balayage
MEMS :	Micro Electro Mechanical Systems
MET :	Microscope Electronique à Transmission
MIL-STD-883 :	Norme : compatibilité des microcircuits.
MOSFET :	Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor
MRAM :	Magnetoresistive Random-Access Memory
N ₂ :	Azote
N ₂ O :	Protoxyde d'azote

NC :	Nitrocellulose
NG :	Nitroglycérine
Ni :	Nickel
NiCr :	Nickel Chrome
O ₂ :	Oxygène
PC :	Polycarbonate
PCB :	Printed Circuit Board
PEG :	Polyéthylène glycol
PEO :	Polyéthylène oxyde
PET :	Polyéthylène téréphtalate
PLA :	Polylactic acid
PS :	Polystyrène
PTFE :	Polytétrafluoroéthylène
PUF :	Physical Unclonable Functions
PVDF :	Polyfluorure de vinylidène
PVP :	Polyvinylpyrrolidone
RAM :	Random-Access Memory
RDX :	Cyclotriméthylènetrinitramine
REACH :	Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals
RIE :	Reactive Ion Etching
ROHS :	Restriction of Hazardous Substances Directive
SD :	Secure Digital
Si :	Silicium
SiO ₂ :	Oxyde de silicium
SM :	Shadow Mask
SRAM :	Static Random-Access Memory

STANAG :	Standardization Agreement
SU-8 :	Résine époxy photosensible négative
TC :	Thermite plus Complexe
TDI :	2,4-toluene diisocyanate
Ti :	Titane
TiO ₂ :	Dioxyde de titane
TMD :	Theoretical Maximum Density
TNT :	Trinitrotoluène
TRL	Technology Readiness Level
TTL :	Transistor-Transistor logic
UE :	Union Européenne
USB :	Universal Serial Bus
USD :	Ultimate Security Device
wt% :	Weight total pourcentage

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	i
LISTE DES ABREVIATIONS.....	iii
TABLE DES MATIERES	vii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 CONTEXTE, ETAT DE L'ART ET OBJECTIFS DE THESE	7
I. Le climat mondial actuel et les besoins en sécurité.....	9
<i>I.1. La guerre numérique.....</i>	9
<i>I.2. Quelles sont les sécurités existantes et sont-elles efficaces ?.....</i>	12
<i>I.3. Les solutions anti-intrusion ultimes proposées</i>	20
II. Objectifs de la thèse	34
III. Les thermites, un matériau énergétique compatible avec l'électronique	37
<i>III.1. Les nanothermites.....</i>	39
<i>III.2. Le générateur de gaz</i>	43
<i>III.3. Le pyroMEMS.....</i>	45
IV. Conclusion.....	48
CHAPITRE 2 FABRICATION ET CARACTERISATION DES PYROMEMS	51
I. Introduction	53
II. Les procédés et choix technologiques	53
<i>II.1. Le substrat.....</i>	54
<i>II.2. La métallisation</i>	54
<i>II.3. La nanothermite</i>	56
III. Procédé de fabrication des pyroMEMS	58
<i>III.1. Dépôt et mise en forme du filament.....</i>	59
<i>III.2. Dépôt de la nanothermite et découpe.....</i>	61
IV. Caractérisation de l'initiation des pyroMEMS	62
<i>IV.1. La sensibilité, condition de non feu</i>	62
<i>IV.2. L'initiation par effet Joule, impulsion de courant.....</i>	63
<i>IV.3. L'initiation par effet Joule, rampe de tension.....</i>	66
<i>IV.4. L'initiation par décharge capacitive.....</i>	69
<i>IV.5. Résumé.....</i>	73
V. Réalisation d'un initiateur sécurisé 1A/1W/5min	74
<i>V.1. Conception</i>	75
<i>V.2. Caractérisation</i>	77
VI. Conclusion.....	81
CHAPITRE 3 DEVELOPPEMENT D'UN MATERIAU ENERGETIQUE A BASE DE NANO THERMITE EN VUE D'UNE DEPOSE PAR 3D PRINTING	83
I. Introduction	85
II. Etat de l'art des travaux sur l'impression de thermites	85
<i>II.1. L'impression 3D de nanothermites</i>	86
<i>II.2. Dépose de nanothermites par jet d'encre</i>	88

III. Méthodes expérimentales	89
III.1. Analyse thermique	90
III.2. Bombe manométrique	91
III.3. Vitesse de combustion.....	92
III.4. Température de flamme par méthode de spectrométrie multi longueurs d'onde.....	92
IV. Préparation et caractérisation de la nanothermite Al/CuO.....	94
V. Synthèse, broyage et caractérisation des poudres de $\text{Cu}(\text{CN}_3)_4(\text{NO}_3)_2$: le CuC	96
VI. Préparation et caractérisation des mélanges réactifs Al/CuO/CuC.....	98
VI.1. Choix du solvant, l'éthanol	98
VI.2. Influence de la proportion Al/CuO et CuC	100
VII. Préparation et caractérisation des encres réactives Al/CuO/CuC/PVP	103
VII.1. Choix du liant, PVP	103
VII.2. Influence de la proportion de PVP dans Al/CuO/CuC	104
VIII. Développement d'un procédé et dispositif de dépôt de l'encre Al/CuO/CuC/PVP	113
VIII.1. Présentation des éléments du dispositif de dépôt	115
VIII.2. Analyse des dépôts des couches énergétiques	117
IX. Conclusion.....	120
CHAPITRE 4 VERS UN DISPOSITIF DE SECURITE ULTIME : DU CONCEPT A LA	
VALIDATION	121
I. Introduction	123
II. Choix et préparation du composant à détruire : une mémoire flash	123
III. Evaluation du chargement de matériau énergétique pour détruire les données de la mémoire.....	129
III.1. Conditions expérimentales.....	129
III.2. Résultats	130
III.3. Résumé.....	133
IV. Dimensionnement, fabrication et caractérisation de l'Ultimate Security Device : USD	134
IV.1. Premier démonstrateur	134
IV.2. Tests et résultats.....	140
IV.3. Démonstrateur final.....	142
V. Conclusion et perspective	146
CONCLUSION GENERALE.....	149
ANNEXES.....	155
Manuel d'utilisation de l'imprimante.	157
BIBLIOGRAPHIE	161
RESUME.....	185
ABSTRACT	187
LISTE DES PUBLICATIONS	189

INTRODUCTION GENERALE

Les systèmes électroniques sont aujourd'hui omniprésents dans tous les secteurs industriels et les systèmes de défense. Depuis trois décennies, ils ont connu une évolution considérable lié aux progrès non seulement de la microélectronique (réduction toujours en cours de la taille des circuits et composants), mais aussi des technologies de communication, accélérant leur diffusion dans notre vie quotidienne (domotique, smartphones, véhicule connecté, ordinateur au sens large).

Cette situation engendre des problématiques de sécurité des données qui circulent ou sont stockées localement dans les systèmes électroniques qui peuvent être des informations personnelles, propriétés intellectuelles, bancaires mais aussi des secrets militaires quand il s'agit de système d'armement. Bien sûr, toutes ces informations circulantes attirent la convoitise de personnes mal intentionnées que ce soit pour un enrichissement personnel, du sabotage, de l'espionnage industriel ou militaire.

Ainsi, des sécurités sont alors développées et installées sur les systèmes critiques, complexifiant le système et augmentant le cout : software, mot de passe, cryptage, application de type firewall ... et physique avec les packagings renforcés, les PUF (Physical Unclonable Functions) ou les topologies leurres.

Compte tenu du nombre croissant de menaces, le besoin de sécurités explose et surtout la conception de solutions de protection innovantes sont nécessaires pour s'adapter aux nouvelles menaces. Cette thèse propose d'apporter une réponse à ce besoin. Ainsi, nous avons souhaité développer un dispositif de sécurité ultime, intégrable sur tout système électronique miniature ($< 1 \text{ cm}^2$), incontournable et capable de supprimer définitivement les données stockées en un temps très bref ($< 1 \text{ ms}$) pour empêcher leur détournement ou piratage. De plus, nous avons souhaité que la sécurité soit un système présentable comme un composant « plug & play », intégrable sur le composant à protéger. En cas de détection d'une intrusion, le dispositif s'activerait et détruirait physiquement les données, par destruction mécanique du composant cible. Pour effectuer une telle fonction, nous avons opté pour l'utilisation de matériaux énergétiques, seule source d'énergie solide importante, stockage sur des décennies et déclenchable en une fraction de ms.

En effet, les matériaux énergétiques (explosifs, propergols, composés pyrotechniques, combustibles), sont des composés solides ou liquides pouvant stocker de l'énergie des densités d'énergie chimique comme l'essence à 47.2 MJ.kg^{-1} ou la poudre noire à 3 MJ.kg^{-1} . Après libération plus ou moins rapidement en fonction du type de matériau énergétique, cette énergie peut être utilisée pour effectuer une action mécanique, thermique ou même optique. D'ailleurs, les matériaux énergétiques sont présents dans de multiples domaines de la vie quotidienne (essence), transports (fioul, kérosène) pour la propulsion, la démolition de bâtiment et bien sûr dans la défense.

A noter que la libération de l'énergie est unique et non réversible puisqu'il s'agit d'une réaction d'oxido-réduction, donc les composés se transforment formant de nouveaux produits. Cette réaction peut être initiée par un apport d'énergie externe de type thermique et mécanique.

Pour notre projet, nous avons choisi une thermitte composée uniquement de métal (réducteur) et d'oxyde métallique (oxydant) capable de générer jusqu'à $4,08 \text{ kJ.g}^{-1}$ pour le couple Al/CuO très utilisé aujourd'hui ou $1,5 \text{ kJ.g}^{-1}$ pour le couple Al/Fe₂O₃ très utilisé dans le passé [1], [2]. L'énergie thermitte est, selon les composés utilisés, accompagné d'une libération de gaz et flash lumineux. Leurs avantages face aux matériaux énergétiques organiques de type mono-moléculaires sont [1], [3]–[5]:

- La diversité de réactifs (réducteurs et oxydants). On dénombre plus de 800 couples de thermites possibles avec des caractéristiques différentes,
- Leur adaptabilité. Leurs propriétés de réaction peuvent être modifiées ou optimisées selon l'application rien qu'en changeant le rapport massique des réactifs (la richesse) ou leur taille.
- Leur très grande densité d'énergie volumique, pouvant aller jusqu'à 3 fois la densité énergétique massique du TNT (soit 21 kJ.cm^{-3} contre 7 kJ.cm^{-3}).
- Leur réactivité importante malgré une sensibilité permettant leur manipulation sans danger. En effet la vitesse de réaction peut atteindre plusieurs centaines de mètres par seconde dans certaines conditions de mise en forme et compaction.
- Leur simplicité, non-nocivité car simplement composées de métaux et d'oxydes métalliques.

Jusqu'aux années 1990, les applications des thermites étaient focalisées sur la destruction contrôlée, le sabotage ou la soudure de rails. Avec l'essor des nanotechnologies au tournant du XXI^{ème} siècles, les nanothermites se sont avérées très intéressantes pour intégrer des appoints d'énergie thermiques ou mécaniques dans des dispositifs miniatures. Le composant pyroMEMS [6]–[9] est illustratif car combine des nanothermites avec des MEMS (Micro Electro Mechanical Systems).

Au LAAS, les nanothermites sont des multicouches Al/CuO déposées par pulvérisation cathodique [9], [10] et ont été explorées comme micro initiateur pyrotechnique [11]–[13]. Ces derniers sont initiés par une simple impulsion de courant entraînant un échauffement par effet Joule qui va apporter l'énergie nécessaire à l'initiation de la thermitte multicouche. Cette petite puce de quelques millimètres carrés est devenue la marque de fabrique du LAAS [6], [7], [9], [14], [15] et trouve des applications pour l'initiation d'airbag et de lignes pyrotechniques dans les lanceurs.

En parallèle de ces travaux sur les multicouches Al/CuO, les progrès en mise en forme de nanoparticules ont aussi permis la production de nanothermites particulières multipliant leurs applications dans des champs d'applications plus variés. Dopage de propergol et autre

matériaux [16], micro-actionneurs [17], [18], initiateur ultra rapide [19] ou plusieurs applications « niche » comme la soudure dans les circuits [20].

La thèse de A. Nicollet réalisée au LAAS quelques années avant la mienne a apporté la preuve que les thermites et notamment les nanothermites particulières peuvent servir de charge principale dans un interrupteur pyrotechnique [12] pour la sécurisation d'un système embarqué [21]. Même si ce système est appelé « pyrotechnique », il n'utilise aucun composé classifié comme explosif ou pyrotechnique. A noter que les thermites ne détonent pas, elles ne sont pas des « explosifs » et elles sont non nocives. Par conséquent, elles ne sont pas soumises aux mêmes réglementations que les autres matériaux énergétiques. Elles respectent la norme européenne REACH (Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals) et sont compatibles avec tous les domaines de la microélectronique.

Ma thèse cofinancée par la DGA - AID (Direction générale de l'Armement - Agence de l'innovation de Défense) et le CNRS, se construit dans le prolongement des travaux de A. Nicollet puisqu'elle vise l'exploration d'une nouvelle application des nanothermites particulières dans le domaine de la sécurité des systèmes.

Mon travail s'est organisé selon trois objectifs :

1. L'élaboration et la mise en forme d'un matériau énergétique très réactif et générateurs de gaz, intégrable sur des circuits par impression. Nous explorerons le mélange de nanothermites Al/CuO stables et très énergétiques avec un composé de Werner, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$.
2. Le développement d'un dispositif de dépose par jet d'encre et la caractérisation énergétique des couches élaborées.
3. La conception, la fabrication et la caractérisation d'un dispositif stérilisateur de données à partir du matériau énergétique développé.

Pour mener à bien ce travail, j'ai travaillé avec les moyens du LAAS, notamment les moyens micro-nanotechnologie en salle blanche, et les équipements permettant de faire du prototypage dans le fablab. J'ai aussi contribué à développer de nouveaux bancs de caractérisation dans la salle de nano-énergétique, notamment pour caractériser les temps d'initiation et la température de flamme des matériaux énergétiques élaborés.

Pour décrire et détailler mon travail, le manuscrit est organisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre présente le contexte de ce travail, en détaillant notamment l'évolution des technologies et les besoins urgents en sécurité avec en parallèle, l'arrivée de l'augmentation des menaces et de leurs méthodes employées. Il présente ensuite l'état de l'art des solutions sécuritaires ultimes disponibles, en discutant leurs avantages et inconvénients. Il présente ensuite les briques technologiques développées dans l'équipe NEO du LAAS, qui serviront à

cette thèse. Il se termine sur la présentation des objectifs de cette thèse et de mon dispositif de stérilisation de donnée que j'ai nommé USD pour Ultimate Security Device.

Le deuxième chapitre commence par la description des travaux que j'ai effectué sur les pyroMEMS, pièce centrale du dispositif car ils assurent le déclenchement de l'action de destruction. Nous verrons les étapes de fabrication en salle blanche, puis leur caractérisation après avoir discuté des différentes méthodes d'initiation possible. Ce chapitre présente aussi un travail visant à développer un initiateur pyroMEMS fusible, respectant la norme STANAG, capable de supporter au moins 1 A pendant 5 min sans s'initier.

Le troisième chapitre est dédié à la mise en forme d'un matériau énergétique répondant au cahier des charges que nous nous sommes fixés. Sont présentées la composition du matériau, les propriétés et importance de chaque composé. Sont aussi détaillées la recette et la méthode de préparation d'une « encre énergétique » permettant le dépôt par méthode d'impression. Suivra ensuite la présentation de l'imprimante 3D que nous avons développée pour déposer l'encre énergétique élaborée, avant de finir sur les caractérisations des couches énergétiques ainsi déposées.

Le dernier chapitre est consacré à la réalisation et la caractérisation du dispositif de sécurité ultime, l'USD. Après validation du concept et des briques technologiques, au travers de premiers prototypes, nous présentons la fabrication d'un dispositif de sécurité ultime miniaturisé et nous en caractérisons le fonctionnement, validant ainsi l'objectif de ma thèse de doctorat.

CHAPITRE 1

CONTEXTE, ETAT DE L'ART ET OBJECTIFS DE THESE

I. Le climat mondial actuel et les besoins en sécurité

I.1. La guerre numérique

Le monde actuel fait face depuis plusieurs années à une évolution fulgurante dans les domaines de l'électronique et des systèmes embarqués. Depuis le premier ordinateur dans les années 1940 en passant par le premier satellite artificiel Spoutnik-1 lancé en 1957, le XX^{ème} siècle a vu les systèmes électroniques se développer et se complexifier très rapidement. Même si certains objets nous semblent acquis et font aujourd'hui partie de notre quotidien, ils sont le fruit de plusieurs années de recherche, de développement technologique, de fabrication et d'optimisation. La première clef USB (*Universal Serial Bus*) a été commercialisée en 2001 à Taiwan avec une capacité de 8 Mo (mégaoctet, 10^6 octets). À titre de référence, aujourd'hui, une photographie de qualité médium (720 pixels), pèse entre 0,5 et 1 Mo, donc si cette clef était utilisée de nos jours elle ne pourrait contenir qu'une dizaine de photos. Aujourd'hui, sans parler de la multiplication des solutions pour le stockage de données, les clefs USB peuvent aller jusqu'à 1 To (téraoctet, 10^{12} octets) soit contenir 125 000 fois plus de photos. Ces deux évolutions (la taille de nos photos et de nos outils de stockage) sont directement liées à l'évolution de la microélectronique. L'élément principal de tout circuit électronique est le transistor. Au fil des années ceux-ci sont devenus de plus en plus petits et performants. Suivant la loi de Moore, les transistors sont passés d'une finesse de gravure de 10 μm sur le microprocesseur 4004 à une taille de grille de 5 nm dans les laboratoires d'*Intel* aujourd'hui, en 2020.

L'évolution du matériel s'est aussi accompagnée d'un accroissement rapide des capacités de calcul : des logiciels performants génèrent et traitent de grande quantité de données (data) qu'il convient de stocker de façon sécurisée. Mais aussi le pilotage, l'interfaçage et l'interconnexion de tous les systèmes matériels électroniques requièrent l'utilisation d'architectures et de données très complexes. Pour illustration, un satellite ne vole pas tout seul. Il y a derrière toute une architecture, des composants, du code de programmation, des capteurs et des équipements de télécommunication qui brassent, enregistrent et retransmettent une multitude d'informations. Aucun système ne fait exception, et nous utilisons de plus en plus de données et ce dans tous les domaines : transports (aérien, maritime...), énergie (centrale nucléaire, réseau électrique), communication (téléphonie, réseaux de données mobiles 5G, transfert de données numériques), défense (guidage satellite, codes nucléaires), privé (data bancaire, personnel, propriété intellectuelle)

L'évolution des téléphones vers des smartphones est sans aucun doute l'exemple le plus parlant. En quelques années, nous sommes passés d'un dispositif à usage simple, ne servant qu'à communiquer oralement, avec une alimentation fournie par l'opérateur et un cadran mécanique, à un système embarqué très complexe qui stocke et transmet une grande quantité

de données dont certaines sont personnelles. Les premières batteries ont fait leur apparition permettant ainsi un système portatif et non plus fixe, complexifiant les appareils et imposant des systèmes internes de gestion de l'énergie. La composition des numéros est aussi passée du système mécanique, au Dual-tonne (DTMF) jusqu'à, aujourd'hui, un système entièrement numérique avec une connexion à Internet. Même la « forme » d'un appel a évolué. Au début du 20^{ème} siècle, les appels passaient par un standard où un opérateur mettait en relation avec le correspondant en connectant physiquement des câbles, ce qui paraît impensable aujourd'hui. L'évolution des fonctionnalités a aussi explosé. La possibilité de prendre des photos de très haute qualité, de les stocker et de les envoyer à un autre appareil instantanément ou encore la possibilité d'utiliser des applications, logiciels ou jeux en sont des exemples. Aujourd'hui le smartphone est un concentré de technologie mais aussi un concentré de données personnelles, professionnelles et privées.

L'émergence de ces nouvelles technologies n'est pas sans attirer les convoitises malveillantes : bien sur l'objet peut être dérobé pour sa valeur marchande mais aussi pour accéder aux données stockées. Les données privées sont une mine d'or pour les hackers, les publicitaires ou autres qui peuvent les revendre ou les utiliser. Que ce soit par intrusion sur des bases de données, sur des serveurs, par e-mails frauduleux ou virus informatiques, les cyber-attaques sont nombreuses. S'est donc développée en parallèle de l'émergence des nouvelles technologies, la cybercriminalité. À petite échelle, les cybercriminels s'infiltrent dans les objets connectés et dérobent les données contre une rançon. À plus grande échelle ces attaques peuvent devenir du sabotage ou de l'espionnage industriel, ralentir la concurrence ou lui voler ses idées étant devenus des outils utilisés par certaines entreprises. Dans le système international, la cyber-attaque est devenue une arme de guerre utilisée contre des gouvernements ou des infrastructures critiques tels que les dispositifs militaires (missiles ou systèmes radars par exemple) ou les centrales nucléaires. Le conflit Russo-Ukrainien en est l'illustration très récente. On sent bien que la protection des données et des systèmes critiques devient de plus en plus urgente, urgence déjà pointée dès le début des années 2000 avec la transformation de l'environnement stratégique de l'Europe, marquée par la dégradation des relations avec la Russie et accentuée aujourd'hui par la situation en Ukraine, les tensions croissantes avec la Chine et le Moyen-Orient. L'hypothèse de base qui se vérifiait au XX^{ème} siècle, et selon laquelle l'union européenne (UE) assurait la paix au-delà de ses frontières immédiates et que l'Europe ne faisait face à aucune menace à ses frontières, n'est plus valable au XXI^{ème} siècle. Que ce soit pour le vol de données, de propriétés intellectuelles, pour le sabotage ou à des fins militaires, ces attaques peuvent aussi prendre la forme du reverse engineering. En français : la retro ingénierie, est une technique consistant à décomposer un produit ou un système pour comprendre son fonctionnement, sa structure interne et ses principes de fonctionnement. Un système embarqué peut-être volé ou perdu et les possibilités de reverse engineering sont très nombreuses. Il est tout à fait possible aujourd'hui d'ouvrir un système électronique afin de récupérer les

informations qu'il contient ou de copier sa technologie comme par exemple sur un disque dur ou un micro-processeur.

La cybercriminalité coûtait déjà 445 milliards de Dollars par an à l'économie mondiale en 2014 [22]. Elle était chiffrée à 600 milliards d'Euros en 2018 [23] et ce chiffre continue d'augmenter tous les ans. Selon la recherche sur la cybersécurité en UE, les attaques aléatoires de logiciels ont augmenté de 100% entre 2015 et 2017. En 2017 on recensait déjà plus de 700 millions de cyber attaques dans le monde. Dans les actualités récentes on a pu voir la cyberattaque sur le trésor américain [24]. Le nombre de cybercrimes croissant de façon exponentielle montre que les antivirus et protections traditionnelles (mots de passe, cryptages, pare-feux ou anti-virus) ne protègent que partiellement et témoignent du fait que les criminels ont toujours une longueur d'avance par rapport aux développeurs de sécurité. De plus les approches actuelles de cybersécurité s'appuient sur la nécessité d'identifier les menaces potentielles pour y remédier et donc il faut connaître et prévoir la façon de procéder de l'agresseur. Ainsi, chaque jour, de nouvelles protections logicielles ou physiques sont imaginées et développées, mais, quel que soit leur niveau de protection, leur complexité, les chiffres nous montrent que les méthodes de piratage et de revers-engineering évoluent en parallèle des protections puis les dépassent, laissant ainsi des systèmes vulnérables aux cybercriminels et aux terroristes.

La cybercriminalité est un problème majeur pour nos sociétés. Elle engendre un coût économique exorbitant et freine les développements économiques et sociaux. Il y aurait probablement jusqu'à 978 millions de victimes dans le monde et un total de 19 millions de victimes en France [25]. Selon les estimations, en 2014, la cybercriminalité directe ou indirecte aurait coûté 120 000 emplois en Europe et 200 000 aux USA [26]. Le cyberterrorisme a montré des conséquences fatales dans plusieurs parties de l'Europe et dans le monde, entraînant la perte de nombreuses vies et d'importantes pertes économiques. Il a également un impact culturel et sociétal significatif. Non seulement, il vise les personnes individuellement avec des demandes de rançon, de détournements de fonds et d'informations, mais les attaques peuvent aussi toucher des infrastructures vitales pour le fonctionnement d'une société ou de l'économie. Pendant la période de la COVID-19, on a dénombré plusieurs cyberattaques sur des hôpitaux [27]. Des entreprises sont victimes de vol de propriétés intellectuelles ou d'espionnage industriel. A noter aussi le vol de produits, composants et systèmes technologiques pour faire du reverse engineering. On compte plus de 5000 cas traités par la justice par an. La cour suprême est débordée [28]. Plus spécifiquement dans le domaine de la microélectronique, la contrefaçon suite au reverse engineering représente 169 milliards de dollars par an en 2012 [29]. Ce dernier type d'attaque est peu connu du grand public mais est une arme capable de ruiner une société, de rattraper technologiquement un autre pays ou de prendre l'avantage lors d'une guerre. Un

exemple illustratif (Figure 1.1) est la reproduction conforme du bombardier américain par les soviétiques [30], [31] dans les années 1940.

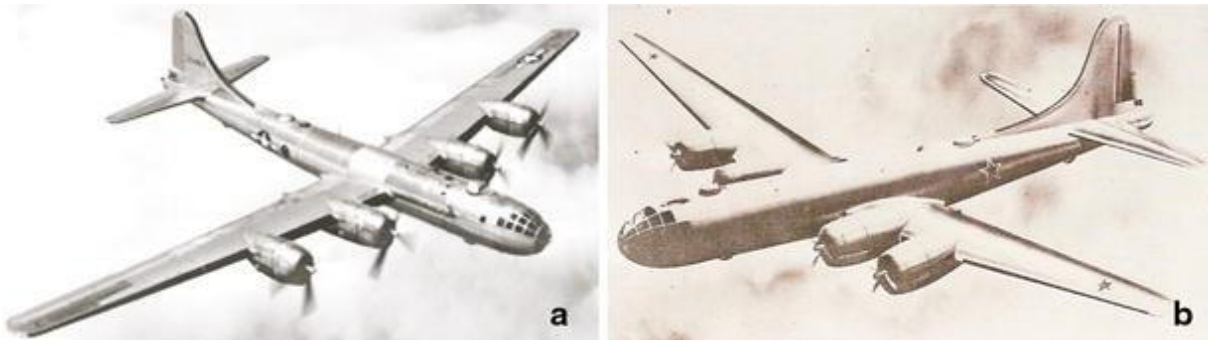


Figure 1.1 : Exemple de reverse engineering de la 2ème guerre mondiale, en (a) le bombardier américain B-29 et en (b) la copie Soviétique, le bombardier Tu-4 [32]

« La cybercriminalité est un impôt sur l'innovation, elle ralentit le rythme de l'innovation dans le monde en réduisant la rémunération des innovateurs et des inventeurs », précise Jim Lewis, vice-président et directeur du programme des technologies stratégiques au CSIS (*Center for Strategic & International Studies*).

En 2004, l'UE a fondé la ENISA (Agence européenne chargée de la sécurité des réseaux et de l'information) pour essayer de lutter contre ce fléau. En 2015, elle a notamment mis en place des lois sur la protection des données. Elle propose même aujourd'hui de reformer l'ENISA en une agence de cybersécurité de l'UE dotée de compétences renforcées et d'un mandat permanent. Les gouvernements et les grandes entreprises investissent aussi beaucoup d'argent pour se protéger. Par exemple, les services de cybersécurité d'airbus représentent plus de 1000 experts employés à la protection des infrastructures critiques.

Malgré les évolutions réglementaires sur la protection des données en Europe et les 6 à 8 milliards d'euros investis par an dans ENISA, les chiffres de la cybercriminalité sont en constante augmentation [33] et le budget alloué à la combattre l'est aussi [34]. Il est alors légitime de se poser la question de leur efficacité, après avoir détaillé leur principe.

I.2. Quelles sont les sécurités existantes et sont-elles efficaces ?

Au cours des années, de nombreuses méthodes de protection ont été développées. Pour les catégoriser, il faut d'abord distinguer les types de cyber-attaques :

1. **L'intrusion à distance, ou informatique** qui consiste à pénétrer un système électronique via ses connexions et interconnexions avec d'autres systèmes ou via Internet.

2. **L'intrusion physique** où le composant/système sensible est volé puis décortiqué pour en récupérer les données ou la technologie. Dans ce deuxième cas, le cybercriminel a tout son temps pour accéder informatiquement aux informations sensibles recherchées.

Les sécurités sont différentes selon ces deux situations. On comprend vite qu'un simple mot de passe protégeant numériquement les données ne sera pas très efficace dans le cas où l'agresseur a tout son temps pour le craquer ou pour accéder physiquement aux données.

I.2.a. Sécurité des systèmes contre les intrusions informatiques

La première sécurité pour protéger les données contre une intrusion informatique est le « mot de passe ». Comme une clé numérique, il permet de déverrouiller l'accès aux données qu'il protège. Il se présente comme une chaîne de caractères comprise par le système. Il a été inventé dans les années 1960 par Fernando J. Corbató et s'est vite montré indispensable [35], [36]. Encore aujourd'hui, des études se poursuivent sur le sujet [37], [38] visant à comparer et définir quel sont les mots de passe les plus efficaces. Son efficacité va dépendre de l'imagination de son utilisateur allant du très célèbre : « 1, 2, 3, 4, 5 » au mot de passe généré aléatoirement par un algorithme complexe [39], [40].

La deuxième sécurité bien connue est le cryptage [41]. Cette méthode consiste à altérer volontairement les données selon un schéma bien précis que seulement le ou les utilisateurs connaissent. Les données altérées sont alors illisibles et seule la clé, le schéma de cryptage, permet de remettre les données dans l'ordre pour les rendre lisible. Une fois encore cette méthode est très ancienne, on note des traces de cryptographie à l'époque des pharaons [42]. Elle a beaucoup été utilisée pendant les guerres pour transmettre des messages « codés ». En France on connaît l'histoire du « grand chiffre », le code utilisé par Louis XIV et développé par Antoine Rossignol au XVIII^e siècle [43]. Aujourd'hui, la cryptographie numérique est faite automatiquement par des programmes complexes [44], [45] et est beaucoup utilisée pour chiffrer les bases de données, les serveurs, les communications, les logiciels [46], [47] ou les IC (Circuits Intégrés) [48].

Une protection logicielle bien utilisée est le pare-feu. Même si celui-ci a émergé dans les années 1980, il est aujourd'hui utilisé sur tous les systèmes connectés à un réseau. Il intervient principalement sur les communications du système avec l'extérieur [49]–[51]. Il protège le système contre toute tentative d'intrusion malveillante. D'autres logiciels de protection, plus spécifiques au support ou au langage de programmation, permettent de détecter les fraudes et altérations dans les programmes [52].

I.2.b. Sécurité des systèmes contre les intrusions physiques

Pour protéger physiquement les composants contre le reverse engineering, d'autres méthodes de protection ont vu le jour dans les années 1990. Les packagings des composants électroniques [53] sont travaillés pour faire barrière physique. En effet, en plus de protéger la puce électronique contre la lumière, contre les chocs mécaniques et contre la surchauffe, ils

masquent sa topologie et protègent les propriétés intellectuelles qu'elle peut contenir. Les recettes exactes de ces packagings sont gardées secrètes par les fabricants. Cependant, on y retrouve toujours les mêmes composés : de la résine époxy qui va composer le corps principal du packaging, des microbilles de silice pour apporter une résistance mécanique et thermique, des pigments noirs pour opacifier le packaging et apporter une protection contre la lumière et des ignifugeants [54]. Ce packaging est généralement directement moulé sur la puce comme le montre la Figure 1.2. et la Figure 1.3. La puce silicium est indissociable de sa protection. Cela complique et retarde toutes opérations ou tentatives d'extraction de la puce. L'ouverture du packaging sans endommager la puce en silicium nécessite alors de faire appel à des moyens chimiques (acide nitrique, sulfurique ...) [54].

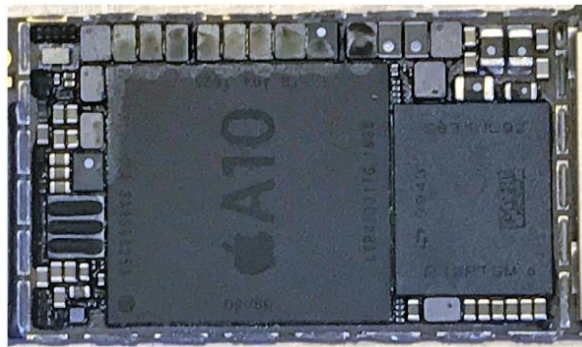


Figure 1.2 : Photo du CPU d'un iPhone 7, du co-processeur et des composants passifs collés sur leur PCB

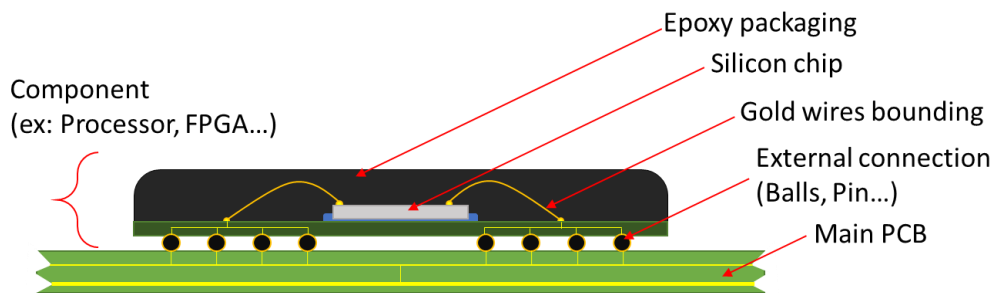


Figure 1.3 : Schéma vue en coupe simplifiée du packaging d'un composant électronique

Pour les composants plus complexes et plus sensibles, des méthodes beaucoup plus complexes et plus chères ont été imaginées notamment pour éviter la contrefaçon [55]. Les « chip ID » sont des solutions qui permettent de tracer les puces et assurer leur provenance ou de prévoir des « codes d'activations » uniques et propres à chaque puce.

La solution la plus courante est basée sur les PUF (*Physical Unclonable Functions*, fonctions physiques non-clonables) [56]–[58]. Chaque composant fabriqué a une « clef d'activation » unique. Ce système fonctionne de manière similaire aux logiciels informatiques sous licence. Sans licence il n'est pas possible d'exécuter le logiciel et dans les autres situations la licence apporte la preuve que le logiciel a bien été payé et que son propriétaire a bien les droits de l'exploiter. Quoique très efficace contre la contrefaçon, la méthode est complexe et

très coûteuse en surface de puce. On rencontre principalement ce type de sécurité sur des composants coûteux et complexes comme par exemple les FPGA (*Field Programmable Gate Arrays* ou réseaux logiques programmables) [59].

La Figure 1.4.(a). présente un schéma simplifié du concept d'une PUF. En fin de fabrication, on associe à chaque composant une empreinte (en anglais : *Fingerprint*,). Cette empreinte est une fonction physiquement implantée dans la puce du composant. Les caractéristiques physiques et l'empreinte de ces PUFs ne sont connues que par leur fabricant. Avec l'achat du composant va être livrée une clef. Cette clef sera unique et propre à la PUF du composant. La Figure 1.4.(b) illustre un exemple d'application : les fonctions principales du composant sont bloquées par un multiplexeur, le multiplexeur va trier des signaux entrants selon une commande qui lui est donnée. Ici la « commande » est donnée par la PUF, elle-même activée par la clef de l'utilisateur. En résumé, sans la clef, le composant ne fonctionne pas ou il est impossible d'accéder aux données qu'il contient.

Cette clef peut se présenter sous plusieurs formes. La plus simple, est le cas où le composant est intégré dans un système intelligent de type objet connecté. La requête de clef peut alors se faire via Internet et son fonctionnement sera donc transparent pour l'utilisateur. Dans le cas où la requête de clef ne peut pas se faire par Internet, soit parce que le fabricant ne l'a pas prévu ou soit que le concepteur du système ne veut pas ou ne peut pas utiliser cette solution, la clef est stockée dans la mémoire du système. En fonctionnement normal, la mémoire transmet la clef à la PUF du composant sensible. Cette clef protégeant les données sensibles du système devient à son tour une donnée sensible ainsi que la mémoire qui la contient.

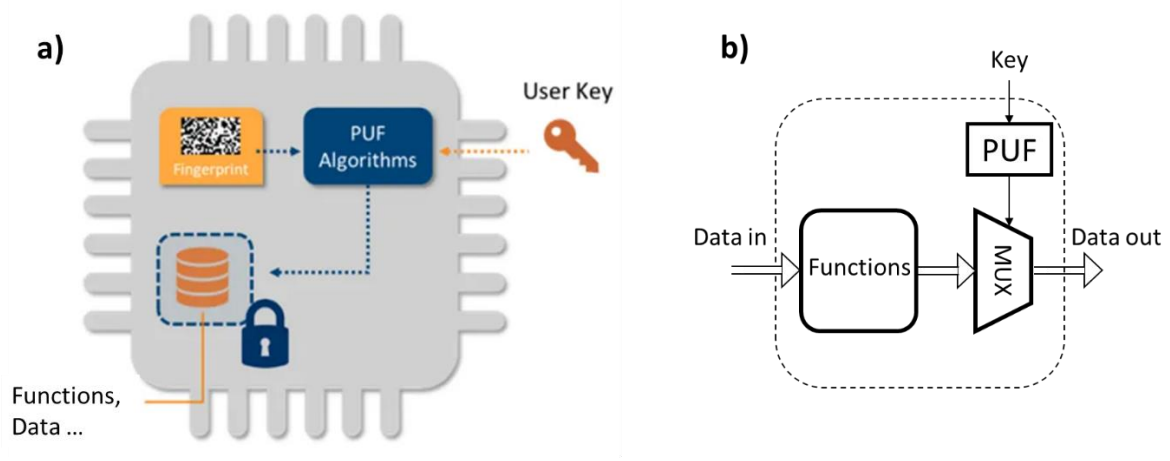


Figure 1.4 : Illustration du concept PUF (a) schéma simplifié d'un circuit intégré équipé d'une PUF ; (b) schéma exemple de topologie d'application du PUF

Cette méthode présente donc un très haut niveau de sécurité pour le composant et elle reste discrète à intégrer. Cependant, elle présente aussi des inconvénients. Générer de nouvelles empreintes et clefs pour chaque composant demande des années de recherche et

développement. Cela a aussi un coût. En effet, en microélectronique les coûts de production viennent principalement du coût des équipements et des masques. De plus les composants sont fabriqués par lot (de plusieurs dizaines à plusieurs milliers), le coût d'un seul composant devient alors dérisoire. Aussi dans le cas de petites séries de production ou dans le cas des PUF où chaque composant est unique, il faut pour chaque lot repenser le design, refabriquer des masques et parfois prévoir de nouveaux équipements. Tous ces désavantages augmentent les coûts de production.

Une chaîne est aussi solide que son maillon le plus faible, ici la clef de sécurité est le maillon faible de la chaîne. Les serveurs en ligne peuvent être piratés, les données peuvent fuiter et une mémoire peut être ouverte. Cette clef, devenue une donnée sensible doit alors aussi être bien protégée numériquement et contre le reverse engineering. Car si la clef est dérobée, toutes les informations et fonctions du composant, comme pour le mot de passe d'un ordinateur, sont accessibles.

L'une des premières étapes du reverse engineering est de visualiser le composant ou le système en réalisant des photos par microscopie optique, électronique (MEB) ou par rayon X pour apprendre la topologie d'un composant, comprendre ses fonctions et le reproduire. Un exemple de photo optique et rayon X d'un composant et d'un système commun est visible sur la Figure 1.5. Une fois la structure du composant ou du système connu, l'attaquant peut cibler son attaque, ouvrir le composant ou lire physiquement la partie qui l'intéresse.

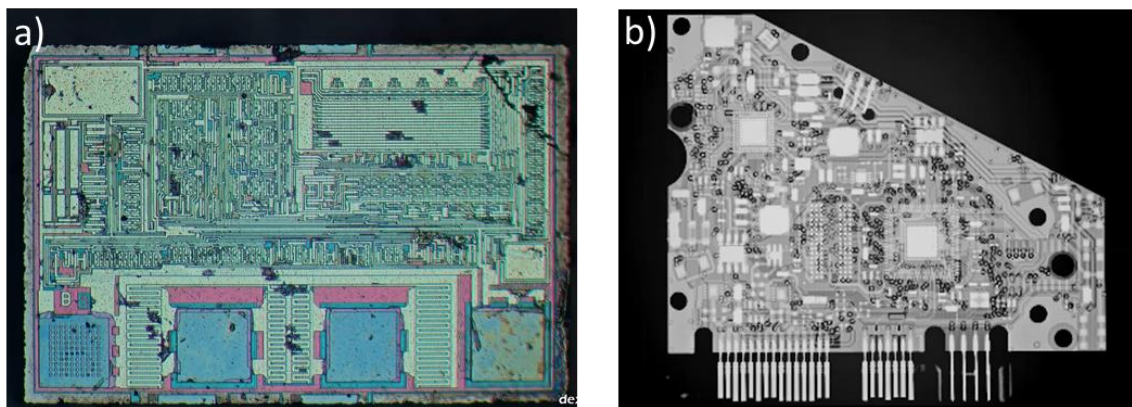


Figure 1.5 : Exemples de photographies de système avec (a) au microscope optique d'un nano synthétiseur (puce en silicium) ; (b) au rayons X d'un disque dur (PCB)

Pour essayer de se prémunir contre cette méthode, on trouve aussi des solutions plus ancrées dans la structure même du composant. Augmenter la complexité de la topologie d'un composant, rajouter des leurres permet de limiter, freiner le reverse engineering. L'objectif est donc de leurrer l'attaquant, l'amenant sur de fausses pistes concernant la structure et la topologie du composant tout en masquant ses vraies fonctions [60]. La Figure 1.6. présente le concept de cette méthode. L'étape clef se trouve après la conception du circuit, lors de son

implémentation physique. Ces éléments leurres rajoutés lors de la fabrication, vont empêcher l'attaquant de remonter jusqu'au concept du circuit.

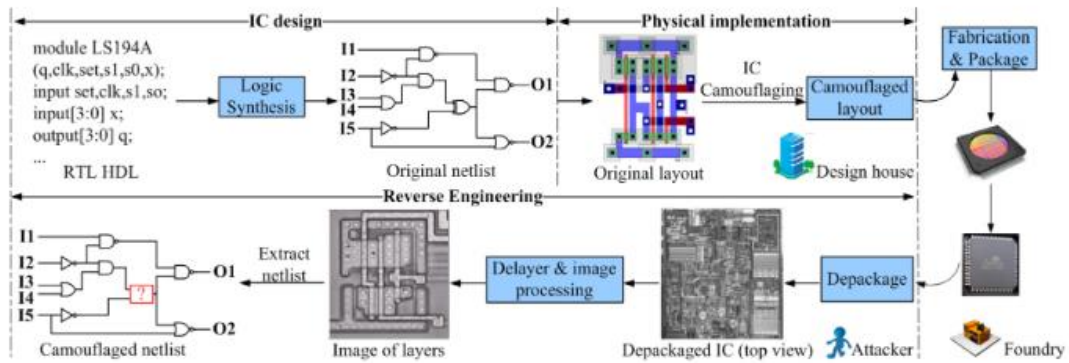


Figure 1.6 : Schéma des étapes de fabrication d'un circuit intégré suivit des étapes de revers-engineering [60]

Aussi, les parties principales d'un composant peuvent être cachées [61] soit en enfouissant les fonctions principales soit en rajoutant dans la structure du composant des faux via ou de fausses interconnexions [60], [62] qui vont servir de leurres. Le rajout des leurres, le masquage et la dispersion des fonctions dans la structure d'un composant vont alors donner une fausse idée de la topologie. On parle de « camouflage », en jouant sur les vias, les zones de dopage ou les oxydes, il est possible de faire passer une fonction pour une autre ou même de rendre incompréhensible la fonction d'origine. La Figure 1.7. montre la différence visuelle (image MEB) entre une fonction dite d'origine sans camouflage (a,b) et la même fonction mais camouflée (c,d). Sur les images de gauche (a,c) on peut voir le niveau du métal soit les interconnexions et accès à la grille, drain et source des transistors. Sur celles de droite (b,d) on peut voir le niveau du silicium soit les régions dopées ou non. Il n'y a visuellement aucune différence entre les fonctions d'origines et les fonctions camouflées, toutes deux sont identifiées à une porte ET (AND) classique [63]. Sur le schéma (e) on peut voir la réalisation d'une fausse fonction, avec à gauche un transistor classique et à droite un faux transistor toujours passant. La différence entre ces deux éléments est invisible, il s'agit d'une fine couche très dopée, et donc conductrice, sous la grille du faux transistor. Le faux transistor ne sert à rien, il est toujours passant. Cependant, il va tromper l'attaquant qui essayerait de retracer la topologie du composant [64].

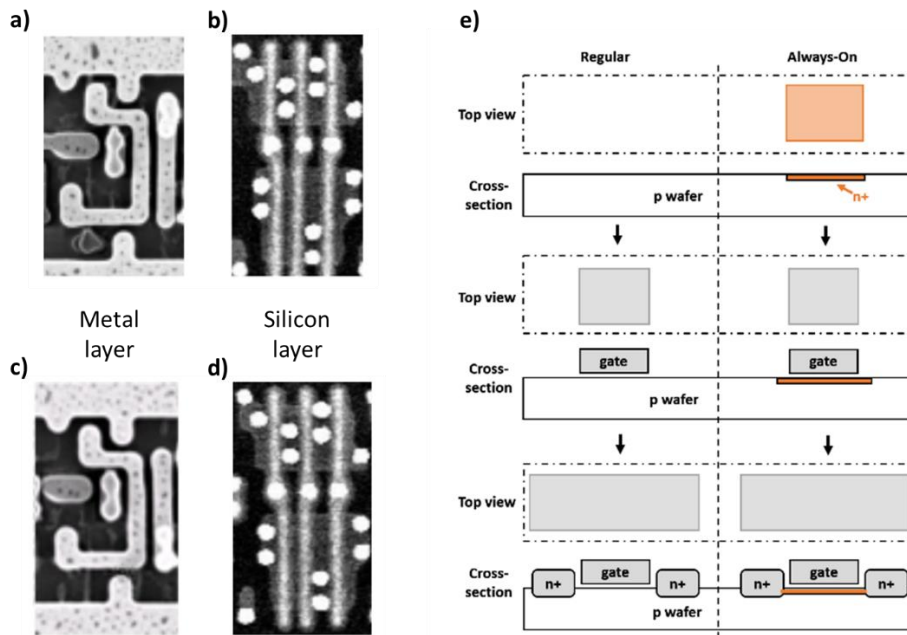


Figure 1.7 : Exemple de solution de camouflage anti reverse engineering; photo MEB (a,b) d'une porte ET conventionnelle et (c,d) d'une fausse porte ET [(a,c) vue du premier niveau de métallisation et (b,d) du silicium] [63]; (e) schématisation des étapes de fabrication d'un composant conventionnel (gauche) et camouflé (droite) avec en top view le masque utilisé et en cross-section le résultat de l'étape [64]

Ces sécurités visant à masquer les fonctions ou topologies principales d'un composant sont efficaces contre les photos optiques et même rayon X. Les coûts de ces implémentations se résument au coût du développement et de quelques étapes technologiques supplémentaires. Elles n'impliquent pas d'achat d'équipement ou la fabrication de nouveau masque pour chaque lot. Cependant, comme on l'imagine, implémenter des fonctions qui « ne servent à rien » occupe de la surface sur une puce, ce qui peut avoir un impact négatif sur les performances du composant qu'elles soient thermiques, de consommation, en capacité parasite. Ce dernier défaut, est un fardeau dans le domaine de la microélectronique, car il engendre des fuites de courant et une augmentation des temps de réponses. Ces réductions de performances varient selon les fabricants ou les solutions proposées. Dans les travaux de B. Shakya et al [64], leur inverseur converti en porte NON-ET / NON-OU inflige une augmentation de la surface de 67%. Les auteurs comparent cela à une solution de camouflage à base de contact leurre qui amène une augmentation de taille de 450%, une augmentation du temps de réponse de 60% et une augmentation de la consommation de 300%. Cocchi et al. [63] parlent pour leur solution d'une augmentation d'encombrement de 10% pour une augmentation du temps de réponse de 5 à 10 %. Gomez et al. [65] ont proposé une solution qui induit une pénalité de performance par cellule de seulement 16% et qui n'est détectée qu'une fois sur deux.

Des recherches sont toujours en cours suivant les trois axes décrits précédemment, cryptage, PUF et leures, afin de trouver des solutions toujours plus innovantes et complexes et d'améliorer les protections. Cependant, ces solutions technologiques et logicielles ralentissent ou rendent plus compliqué le reverse engineering mais elles ne l'empêchent pas car elles ont

des faiblesses qui sont exploitées par les cybercriminels [55], [66], [67]. Par exemple, une fois les premières étapes de reverse engineering réalisées, à savoir,

- Démontage / retrait du packaging de la puce (via acide, polissage...)
- Acquisition d'image (Optique, MEB, rayon X)
- Rétro-traçage de la topologie du circuit (via logiciel ou expert)

Ainsi, les cybercriminels utilisent les méthodes de caractérisation de la microélectronique [68], [69], l'observation au microscope électronique par balayage (MEB) ou transmission (MET) permet une vue en coupe de l'intérieur de la puce en silicium. Cette méthode utilisée pour la caractérisation des procédés de fabrication en salle blanche, permet de distinguer les différentes couches qui composent la puce et même l'agencement atomique d'une couche. Il est alors possible de retrouver et d'identifier les vias, les interconnexions, les couches actives et la structure du composant.

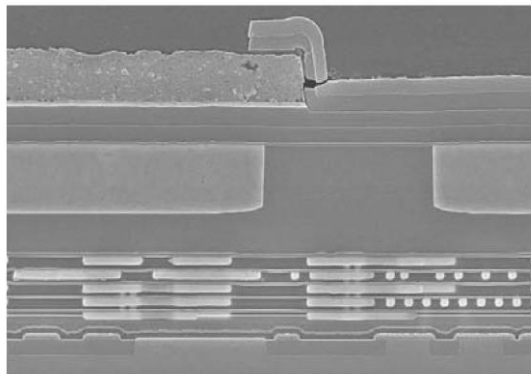


Figure 1.8 : Image MEB en coupe traversante (cross section) d'une puce NOKIA [68]

Une autre méthode de reverse engineering est de venir lire physiquement la mémoire. En effet, dans les mémoires les données numériques y sont stockées sous forme de charges électriques ou magnétiques piégées ou stockées dans le composant. Avec des équipements adéquats (microscopie électronique), il est possible d'observer ces charges et donc de retracer le contenu de la mémoire. D'ailleurs certaines sociétés sont spécialisées dans la récupération de données pour mémoires endommagées ou corrompues très utiles pour les particuliers ou entreprises, qui ont endommagé leur carte SD (Carte mémoire *Secure Digital*) ou disque dur. C'est la solution pour récupérer les données auxquelles ils n'ont plus accès par voies conventionnelles.

Bien que ces sociétés ne détaillent pas leurs méthodes, on imagine qu'elles explorent la méthode la plus simple qui est de refaire le câblage de la puce et la lire de manière classique, à la mise en place de procédé complet de reverse engineering. Par exemple, dans la littérature on trouve une méthode de lecture des mémoires flash EEPROM [69], [70] comme suit : après l'ouverture du packaging de la puce et réalisation de photos pour identifier la partie mémoire, il convient de réaliser des images MEB de la mémoire (cf. Figure 1.9). Les charges piégées

dans le composant sont visibles sur les images MEB (a,c) et elles sont encore plus visibles et traitables numériquement après un post-traitement, en jouant sur le contraste de potentiel (b) ou en effectuant une soustraction d'image de référence (c).

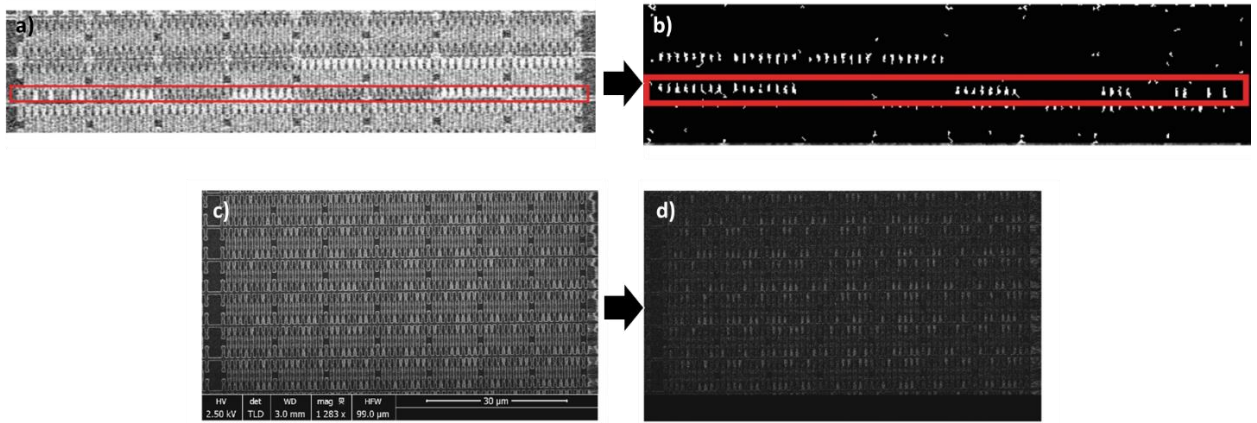


Figure 1.9 : Image MEB d'une mémoire flash EEPROM, (a,c) image brute, (b) image MEB post traité modification de contraste de potentiel, (d) image MEB post traité soustraction d'images [69]

En résumé, il existe de nombreuses solutions qui ne cessent de s'améliorer pour prévenir le reverse engineering ou le piratage de données. Mais on trouve autant de publications visant à l'éviter que sur l'anti reverse engineering [66], [67], [71]–[74]. Une thèse entière ne suffirait pas à décrire toutes les méthodes et serait déjà obsolète à sa sortie. Ce qui ressort de cet état de l'art c'est qu'il n'existe pas de solution simple, 100% fiable, c'est à dire garantissant la protection de l'intégrité d'un système électronique.

A ce jour, la seule solution fiable, quoique radicale, permettant d'éviter le piratage des données ou de la technologie d'un système électronique est de le détruire si une intrusion est détectée. Aussi, plusieurs solutions dites ultimes, que nous allons détailler ci-après, ont été pensées et élaborées.

I.3. Les solutions anti-intrusion ultimes proposées

La première solution ultime est le sectionneur qui consiste à couper les accès électriques au système électronique en le déconnectant physiquement (ex : sectionner une piste ou une connexion Internet...). D'autres solutions sont plus définitives puisqu'elles visent à détruire la partie sensible c'est à dire contenant les données ou la technologie à préserver, si une intrusion est détectée. Ces dispositifs de stérilisation sont appelés *transient security device*. Dans ce qui suit, nous présenterons les solutions et concepts déjà existants les plus innovants.

I.3.a. Les sectionneurs

Le concept de cisaille pyrotechnique voit le jour dans les années 1950 avec les premiers brevets relatifs à la coupure de ligne de parachute [75], [76]. L'objectif est de couper une connexion en venant couper, sectionner ou arracher physiquement un fil ou une piste électrique. A l'image d'un fusible qui protège les systèmes contre les surtensions, un sectionneur protège le système électronique contre les intrusions. Deux possibilités existent pour isoler mécaniquement le système de son alimentation (cf. Figure 1.10) : soit couper mécaniquement la connexion électrique avec un système de cisaille ou l'arracher en l'éjectant grâce à une surpression. Ces deux axes seront présentés au travers de deux applications.

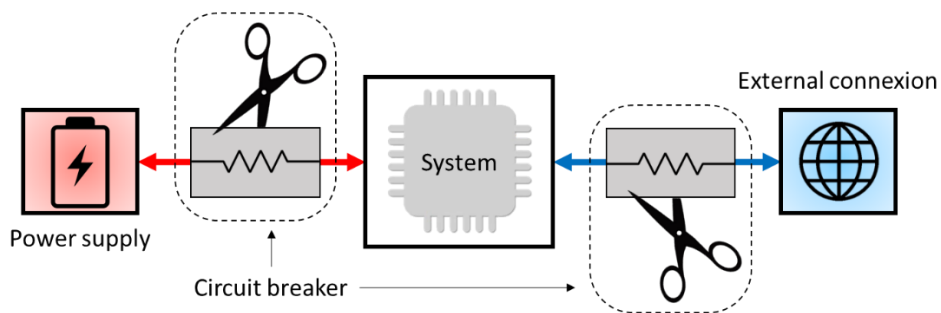


Figure 1.10 : Schéma de principe du sectionneur

W. Keith et al. ont déposé un brevet en 2003 sur un dispositif appelé coupe circuit pyrotechnique [77] utilisant la pression générée par la combustion d'un matériau pyrotechnique pour propulser un projectile, non conducteur électrique, sur la piste de connexion électrique. Le projectile taillé en pointe perce et tranche la piste électrique. Les matériaux pyrotechniques ou énergétiques sont des matériaux capables de stocker de grandes quantités d'énergie puis de la libérer grâce à une réaction chimique. La Figure 1.11. représente les dessins techniques du dispositif, vue isométrique ouverte et vue en coupe de face, avec les différents éléments annotés. Le brevet détaille le principe de fonctionnement mais reste peu précis sur le type de matériau pyrotechnique utilisable, mentionnant seulement la nécessité d'utiliser un matériau générateur de gaz comme ceux utilisés dans les airbags. Le temps de réponse du dispositif dépend du matériau ou du système d'initiation utilisé. La petite cavité sous la piste à sectionner a deux fonctions : (i) faciliter le cisaillement en mettant la piste en porte à faux sous le projectile. Mais aussi, (ii) accueillir les bouts de pistes arrachées et le projectile afin d'assurer que la connexion reste coupée.

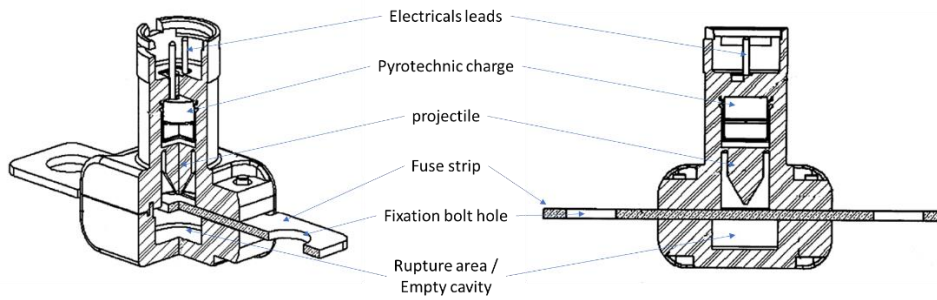


Figure 1.11 : Dessin technique détaillé des cisailles pyrotechniques de Keith et al. [77]

Suivant un principe similaire, plus récemment F. Gaudinat [78], [79] a proposé un dispositif compact de 110 cm³ capable de couper une piste en moins de 5 ms.

En 2006, P. Pennarun propose dans sa thèse réalisée au LAAS et financée par la DGA, un switch pyrotechnique très compact (quelques mm²) à base de matériaux énergétiques enfouis sous les pistes électriques [80], [81]. La Figure 1.12. schématise les switches pyrotechniques de P. Pennarun. Le dispositif OFF-ON (Figure 12.(a)) a pour but de faire fondre une bille métallique (étain + plomb : Sn/Pb) pour réaliser une soudure entre deux pistes électriques. Dans l'état initial, les deux pistes (*tracks to be connected*) ne se touchent pas. Il n'y a donc pas de conduction électrique : état OFF. Dans un deuxième temps la résistance chauffante vient chauffer la colophane solide (*rosin*) et la bille d'étain. Puis, grâce à la chaleur apportée par effet Joule, la colophane ayant une température de fusion de 83 °C, devient liquide permettant à la bille métallique de rentrer en contact avec les pistes électriques. Enfin, à 183 °C la bille d'étain fond et crée le contact électrique par soudure entre les deux pistes électriques. Suivant ces étapes, 5 secondes sont nécessaires pour passer de l'état OFF à l'état ON.

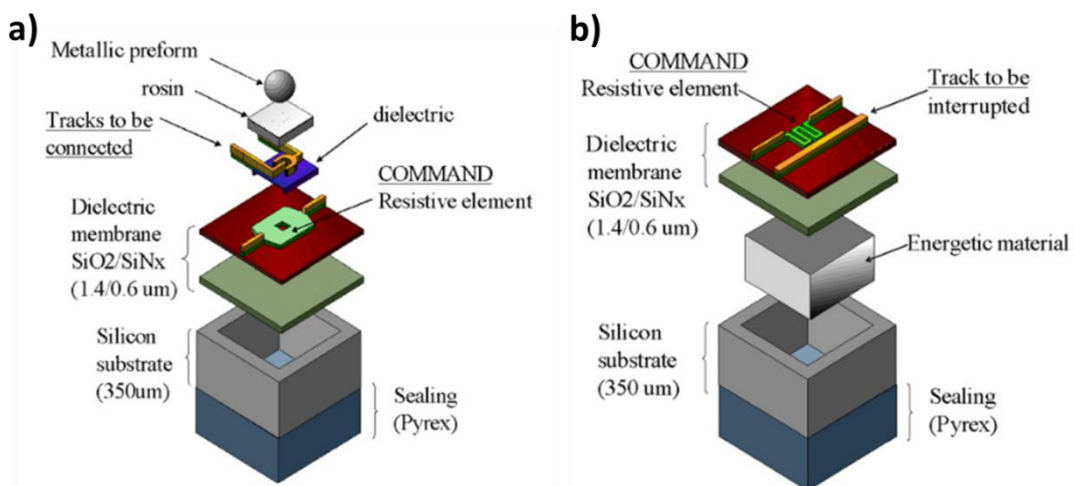


Figure 1.12 : vue explosée des deux switches pyrotechniques réalisés par P. Pennarun : (a) OFF -> ON, (b) ON -> OFF [80]

Dans le cas du dispositif OFF-ON, Figure 1.12.(b), l'objectif est d'arracher la connexion. Pour se faire, le matériau énergétique, du GAP (*Glycidyl azide polymer*), est placé dans une cavité scellée par une fine membrane de 2 µm d'épaisseur. Ce choix repose sur deux aspects,

le GAP est naturellement liquide et se solidifie après un recuit à 60 °C et après son initiation à 250 °C sa combustion est auto soutenue et génère un grand volume de gaz. Le gaz généré par la combustion du GAP génère une surpression dans la cavité jusqu'à expulser la membrane sur laquelle se trouve la piste électrique en seulement 30 ms.

Basé sur le même principe A. Nicollet a réalisé un sectionneur [7], [12] de piste très rapide mais cette fois-ci à base de nanothermites initiées par un pyroMEMS. Ce matériau énergétique que sont les nanothermites ou cet initiateur qu'est le pyroMEMS, seront tous deux détaillés dans la suite de ce chapitre. La pression générée par la combustion de 13 mg de nanothermite permet d'expulser une piste électrique et donc de couper la connexion. Comme présenté sur la Figure 1.13.(a). le dispositif se compose de 2 PCB assemblés. Le PCB supérieur est troué pour accueillir un pyroMEMS, et une rondelle remplie de nanothermite. Le trou est ensuite scellé en soudant sur celui-ci la piste électrique en cuivre.

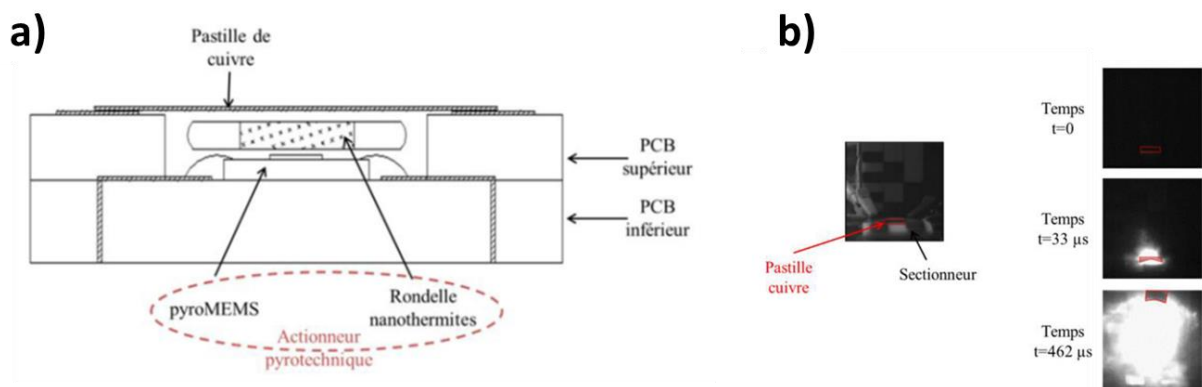


Figure 1.13 : Schéma de présentation, (a) vue en coupe et (b) vue explosée, du dispositif de sectionneur de piste ultra rapide développé par A. Nicollet [7], [12]

Le prototype a donné un résultat très convaincant puisque son objectif a été atteint. La connexion électrique est coupée en seulement $\sim 0.57 \pm 0.11$ ms (Figure 1.13.(b)). Ce délai est lié au temps d'initiation du pyroMEMS égal à 0.4 ± 0.06 ms.

Un autre dispositif éjecteur de piste a été élaboré avec des thermites Al/WO₃ [82]. Cependant, cette thermite se trouve être moins énergétiquement efficace, amenant ainsi une destruction incomplète de la connexion.

Le Tableau 1 résume les principales caractéristiques de ces dispositifs sectionneurs. A l'exception des systèmes à nanothermite, ils restent volumineux et lents, parfois trop pour éviter une cyberattaque. En effet on estime que le temps de réponse d'un système de sécurité doit être inférieur à la milliseconde donc seul le sectionneur à base de nanothermite offre une protection adaptée contre une attaque à distance. De plus, chacun de ces systèmes reste volumineux et surtout difficile à intégrer dans un système embarqué. En dernière remarque, aucun de ces dispositifs ne serait efficace contre les attaques physiques ou le reverse engineering. Car même déconnecté, il serait toujours possible de retrouver des données dans le composant. C'est pour cette raison qu'ont été développés des stérilisateurs.

Tableau 1 Résumé des caractéristiques des sectionneurs pyrotechniques

Dispositif	Temps de réponse	Volume
Cisaille pyrotechnique	< 5 s	> 40 cm ³
Interrupteur par soudure	≈ 5 s	> cm ³
Interrupteur à base de GAP	≈ 30 ms	> cm ³
Interrupteur à base de nanothermite	≈ 0,5 ms	≈ cm ³

I.3.b. Les stérilisateurs de données (*transient security device*)

Dans la littérature, on trouve plusieurs solutions de *transient security device* ou stérilisation visant la destruction définitive des données en cas d'attaque. Certains jouent sur les propriétés intrinsèques des matériaux constitutifs des composants, d'autres utilisent de l'énergie thermique, d'autres l'énergie mécanique et thermique de matériaux énergétiques, ou même l'action d'un acide. Nous allons décrire les principales solutions et dispositifs relevés dans la littérature, par catégorie.

Les solutions basées sur les propriétés intrinsèques des composants.

Certaines solutions exploitent les propriétés électriques, optiques et magnétiques des composants et de leur packaging. En effet, il existe plusieurs catégories de composants mémoires : par exemple, les mémoires volatiles type SRAM ont la particularité de « perdre » leurs données si elles ne sont plus alimentées. Ainsi, B. Candelore [83] en 1997 a développé un IC (*Integrated Circuit*) anti-effraction composé d'une mémoire RAM anti-tamper couplée avec un IC actif. L'alimentation de la puce mémoire se fait via des pistes conductrices incorporées dans le packaging du composant. En cas de déconnexion du boîtier l'alimentation de la RAM (*Random Access Memory*), cette dernière est coupée et les données sont « effacées ».

A. Brian et al. [84] ont développé un packaging spécial qui comprend un petit panneau solaire. La Figure 1.14. montre la cellule photovoltaïque (*PVC*) sous le boîtier du composant. En fonctionnement normal le composant est connecté au PCB principal. Ainsi la cellule fait face au PCB et ne voit donc pas la lumière. En cas d'attaque, il y a déconnexion du composant de son PCB et la cellule voit la lumière ambiante, génère un petit courant transmis au bloc *disabling logic*. Ce bloc contient un transformateur de tension qui va générer une surtension de 25 V pour attaquer la puce active. Cette surcharge permet alors d'endommager de manière irréversible le circuit intégré critique (mémoire effaçable, circuit intelligent ...).

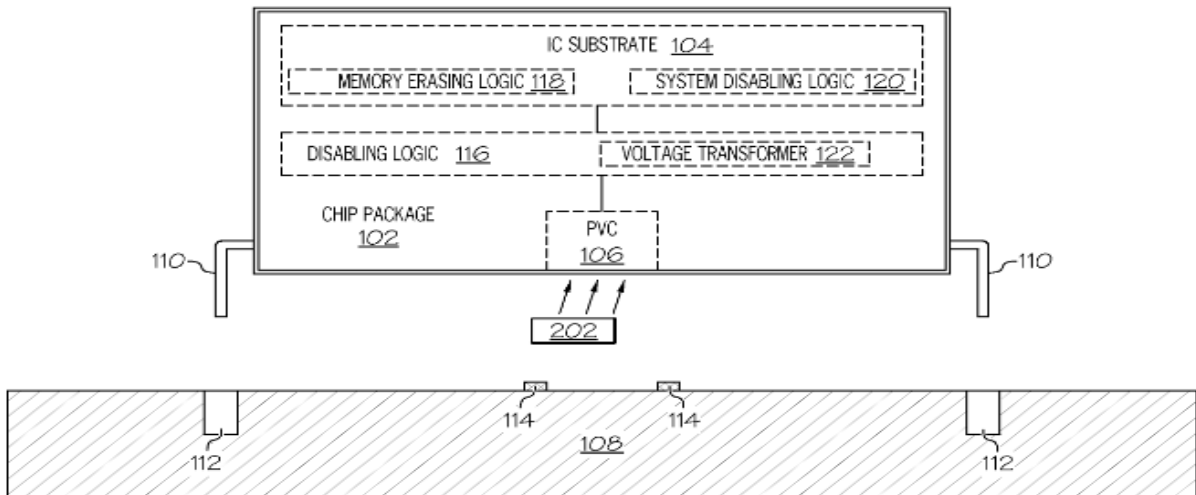


Figure 1.14 : Schéma de concept du packaging auto-désactivant [84]

Sur la même idée de packaging intelligent, J. Leon et al. [85] ont déposé un brevet portant sur un système anti intrusion à base de nanostructures. Des nanostructures conductrices sont intégrées dans le packaging du composant et agissent comme un réseau de résistances connectées à une partie intelligente de la puce. En cas d'intrusion, de perçage du packaging, la nanostructure serait rompue, le composant détecterait alors l'intrusion et viendrait effacer sa mémoire interne.

D'autres catégories de mémoire existent comme la MRAM (Magnetic RAM) qui stocke les données sous forme d'orientation magnétique dans chaque cellule (Contrairement aux autres types de mémoires qui stockent les informations en stockant des électrons). Les cellules MRAM sont très sensibles au champ magnétique car cela peut les démagnétiser et leur faire « perdre » l'information stockée. En 2003, KM. H. Lensen et R. Jochemsen proposent une solution de protection exploitant les propriétés magnétiques des MRAM [86].

Le concept est illustré par la Figure 1.15. On y voit en les cellules MRAM implémentées sur leur substrat. La sécurité est alors réalisée via un aimant permanent placé sous le substrat. Ainsi, le champ magnétique généré par cet aimant permanent va pouvoir purger les données contenues dans la mémoire. Pour permettre à la mémoire de fonctionner en régime normal, une couche magnétique douce est placée entre le composant (Cellules MRAM + Substrat + Aimant permanent) et le PCB principale, sur lequel elle est fixé. Tant que le composant reste connecté sur le PCB, le champ magnétique émis par l'aimant se referme dans la couche magnétique, n'atteignant donc pas les cellules mémoire. En cas d'attaque ou de tentative de déconnexion du composant, la couche magnétique ne sera plus là pour dévier le champ magnétique de l'aimant et donc celui-ci se refermera sur les cellules entraînant leur dépolarisation.

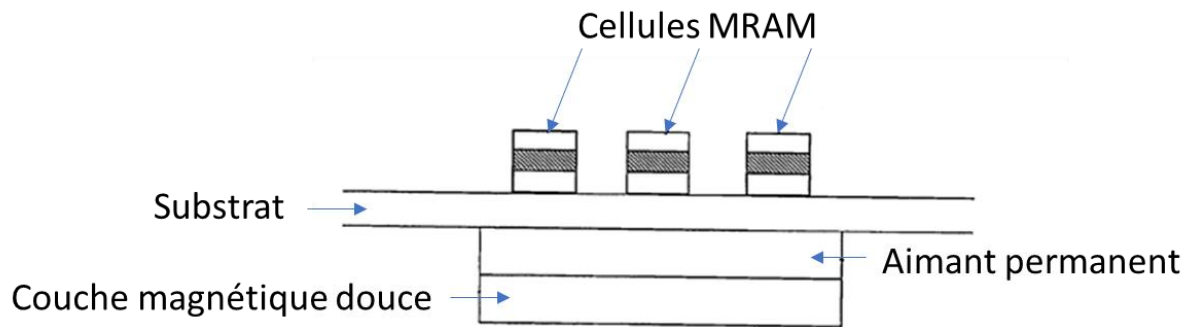


Figure 1.15 : Schéma de concept de protection de MRAM contre les intrusions à base de couches magnétiques [86]

Tous ces systèmes proposent à la fois une détection passive des intrusions mais aussi une réponse efficace. Cependant, l'efficacité n'est réelle que si l'attaquant ignore leur existence. Dans le cas contraire, l'attaquant peut tout simplement retro-inspecter le composant sous-alimentation, dans le noir ou sans le couper de son PCB. De plus comme nous l'avons mentionné, il est possible de retrouver des traces de données ou de topologie même si celles-ci ont été effacées. Il est donc important de se tourner vers des solutions proposant une destruction physique des composants lorsque les données sont vraiment critiques.

Les solutions destructives à base d'énergie thermique ou de dissolution.

Des travaux ont exploré un mécanisme transitoire basé sur la distribution d'un matériau expansible à actionnement thermique dans le silicium pour le fracturer sous la contrainte thermique générée [87], [88]. Le matériau utilisé est un polymère thermo-expansible sous forme de microsphère qui sous l'effet de la chaleur ($\sim 160 - 190$ °C) s'expand jusqu'à plus de 100 fois sa taille originale (Figure 1.16.(a)). Cette solution s'intègre directement dans la puce à protéger et peut être appliquée à n'importe quelle puce en silicium dès lors que cette dernière n'a pas d'élément sur sa face arrière. Tel que décrit dans l'article [88], la protection nécessite trois étapes principales avant l'encapsulation de la puce dans son packaging (Figure 1.16.(b,c)). Dans un premier temps des tranchées orthogonales sont creusées à la scie diamantée sur la face arrière du silicium. Ensuite, des microsphères préalablement mises en solution dans de l'isopropanol puis mélangées par ultrason, sont déposées et tassées dans les tranchées avec une micro-pipette puis recuites à 55 °C pendant 12h. En dernière étape, la puce est reportée sur un support silicium de manière à sceller les tranchées. Au dos de ce support silicium est installé une plate-forme chauffante.

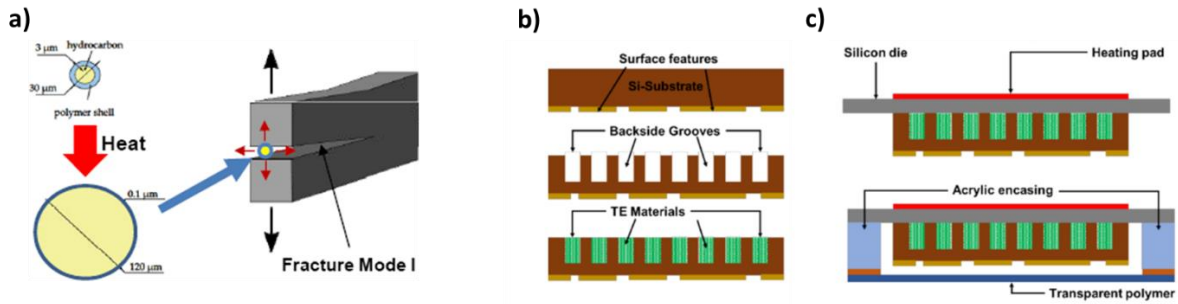


Figure 1.16 : Illustration de la solution à base de matériaux expansible (a) présentation des micro-sphères expansibles. Présentation des étapes d'intégration [89], (b) du matériau sur puce silicium, (c) de la puce dans son packaging de test [88]

En jouant sur les dimensions des tranchées, il est possible de modifier le résultat de la destruction : plus elles sont profondes, plus le silicium fragilisé sera fragmenté sous l'effet des contraintes thermiques. Les propriétés du matériau (dimensions des sphères ...) vont aussi jouer un rôle dans l'effet de la fragmentation de la puce silicium : plus elles sont grosses plus elles vont s'expandre et donc expulser le silicium. Cependant, les grosses billes nécessiteront une température plus élevée. En fonction de ces paramètres, le dispositif a un temps de réponse allant de ~ 0.35 s à 12 s pour une efficacité de destruction variant entre ~ 5 et 60%. La Figure 1.17. montre deux exemples de résultats pouvant être obtenus avec cette méthode. On observe que la puce est réduite à l'état de puzzle.

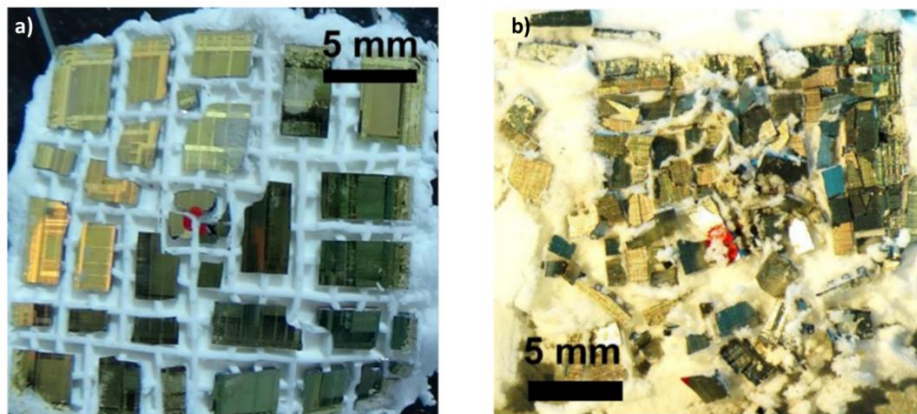


Figure 1.17 : Exemple de résultats obtenus dans les travaux de S.S. Pandey & C. Mastrangelo [88], selon différentes profondeurs de tranchées et tailles de sphères respectivement : (a) 150 μm , 6-9 μm ; (b) 450 μm , 28-38 μm

Cette solution de sécurité offre l'avantage d'être quasi indissociable du composant à protéger. De plus, elle répond à la problématique tout en restant compatible avec les procédés de la micro-électronique et en n'utilisant aucun matériau dangereux. Cependant, le composant doit rester connecté à une alimentation pour chauffer par effet Joule le matériau expansible. A noter que les résultats du dispositif restent très variables, entre 350 à 600 ms pour son temps de réponse, au mieux, ce qui reste élevé, pour une efficacité entre 6 et 60 %.

D'autres auteurs ont exploré la libération d'acides ou de corrosifs pour dégrader chimiquement une puce électronique [21] et d'autres encore ont exploré des substrats ou métaux « solubles » capables de se dissoudre dans différents liquides [90] (acide), (eau) [91] ou même grâce à des UV [92]. L'électronique « soluble » est explorée dans les domaines biomédicaux et

environnementaux et offre de possibles opportunités pour les dispositifs de sécurité. Par exemple, les travaux de C.W. Park [90] ont utilisé un substrat cPPA (*cyclic poly(phthalaldehyde)*) avec des métallisations en magnésium (*Mg*). La puce électronique est recouverte de cire chargée en acide méthylsulfonique (CH_4O_3S). Pour déclencher la destruction, le composant est chauffé (55 °C) pour faire fondre la cire et libérer l'acide qui dégrade rapidement le magnésium (Figure 1.18.(a)). Sur la partie (b) de la Figure 1.18. on peut voir les étapes de destruction et le résultat final qui est la destruction du substrat au bout de 60 s.

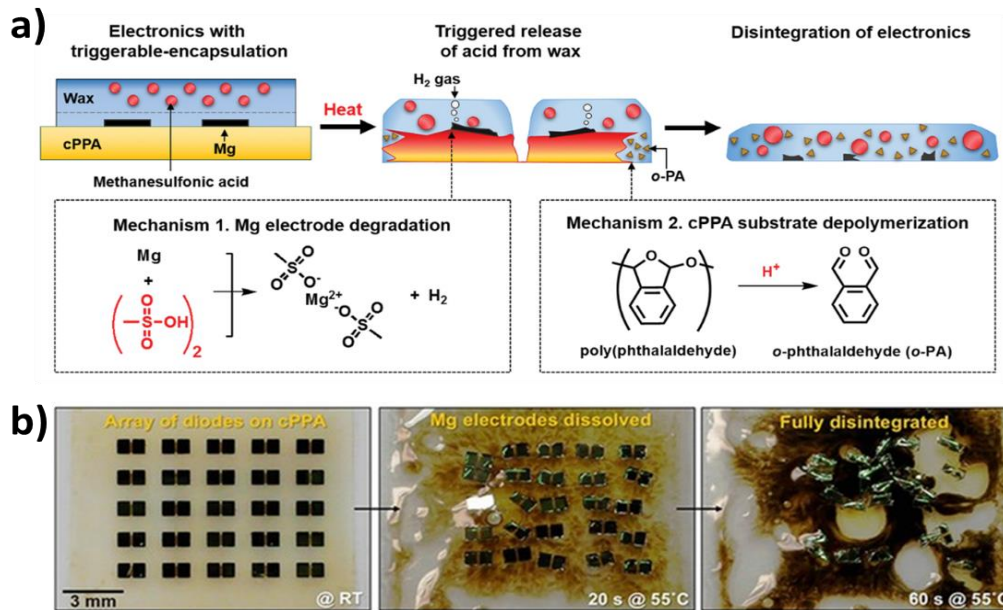


Figure 1.18 : Exemple d'électronique soluble: (a) présentation du concept du dispositif d'électronique soluble, (b) dissolution de diode SI PIN sur substrat cPPA (*cyclic poly(phthalaldehyde)*) après chauffage à 55 °C [90]

Cependant, il n'est pas possible de réaliser des composants électroniques complexes sur substrat soluble. De plus, ces dispositifs ont des temps de réponses très longs c'est à dire supérieurs à plusieurs secondes et même approchant la minute. Pour finir, intégrer un liquide (même de l'eau) dans un micro-dispositif n'est pas chose aisée.

La proposition d'utiliser de la cire pour stocker l'acide est intéressante mais une température de fusion à 55 °C est trop basse quand on sait que la température de fonctionnement normal d'un circuit électronique peut atteindre 60 °C. Cependant, on pourrait parfaitement imaginer un dispositif type sectionneur utilisant cette solution. Cela nous amène aux travaux de S.S. Pandey et al. [21] qui ont travaillé sur un dispositif stockant un liquide corrosif, de l'acide, et libérable sur commande pour détruire une puce électronique complexe comme montré sur la Figure 1.19. Ce dispositif s'intègre directement sur la puce à protéger grâce à quelques étapes technologiques supplémentaires en surface de ladite puce. Pour ce faire, une première fine couche (0,5 μm) de parylène est déposée directement à la surface de la puce par CVD (*chemical vapor deposition* : dépôt chimique en phase vapeur). Sur cette couche est déposée ensuite une fine couche métallique (0,5 μm) servant de résistance chauffante en aluminium, suivie d'une deuxième fine couche de parylène. Ensuite, une étape de photolithographie suivie d'un dépôt

épais (5 μm) de parylène permet de définir des cuvettes. Après le retrait de la résine et l'ouverture des cuvettes par gravure plasma (RIE, reactive ion etching), les cuves sont remplies en immergeant directement le dispositif dans un bain d'acide (BHF, HNO_3 , ou H_2SO_4). Le dispositif ainsi rempli est placé dans une chambre refroidie à l'azote liquide afin de geler l'acide pour pouvoir procéder à la dernière étape, consistant à sceller le réservoir. Cette dernière étape est réalisée grâce à une couche (50 μm) la résine photosensible SU-8 qui une fois insolée forme une couche solide qui résiste à la température. Pour terminer, une dernière couche de parylène (5 μm) est déposée sur la SU-8 pour assurer une très bonne étanchéité.

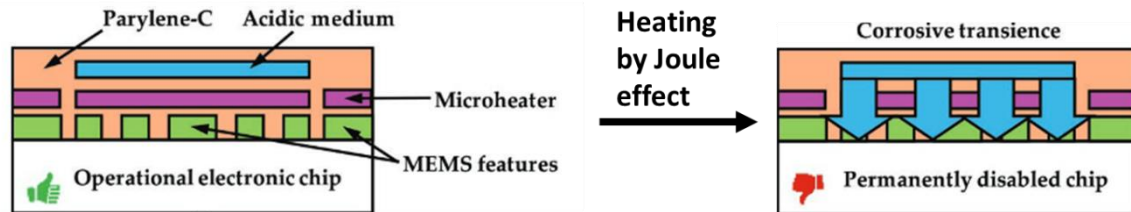


Figure 1.19 : Schéma du principe du dispositif de puce auto destructrice à base d'attaque corrosive [21]

Pour activer la libération de l'acide, un courant est envoyé dans la résistance chauffante, perçant alors la cuve d'acide par destruction du parylène. L'acide peut alors se répandre sur la puce électronique et le composant s'arrête de fonctionner, en 3 à 15 s. Ce temps dépend principalement de l'acide utilisé, de sa concentration mais aussi des matériaux en surface de la puce. La solution quoique très astucieuse, très intégrée est difficile à mettre en œuvre et complexe, mais elle a le mérite d'être générique car tout type de composant silicium peut être dissout par trempage dans un bain d'acide.

D'autres solutions de destruction par voie chimique ou mécanique existent mais leur temps de réponse reste trop important. Par exemple Y. Chen et al. [93], ont proposé une solution de destruction d'une puce silicium par lithiation (pénétration de lithium dans la structure silicium, formation de réseau Li_xSi et destruction de la structure silicium) en ~ 9 h.

Les solutions à base de matériaux énergétiques

D'autres travaux alternatifs ont considéré la chaleur générée par la réaction exothermique d'un matériau énergétique pour détruire mécaniquement le dispositif électronique [94], [95]. Quelques mg de matériaux énergétiques placées en surface telles que la nanothermite $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ se sont avérées efficaces pour fracturer une plaquette de silicium alors que la même quantité d' Al/CuO échoue [96]. Par exemple comme dit précédemment, dans les travaux de S.S. Pandey [21], [89], une couche épaisse de nanothermite Al/CuO mélangée à du Napalm-B est déposée sur le dessus d'une puce en fin d'étape de micro-fabrication. Cependant on trouve quelques travaux comme ceux de Y. Xiao et al. [97], qui ont réussi à pulvériser une puce silicium en utilisant uniquement une charge de thermitite Al/CuO entre la puce et son packaging. D'autre travaux comme ceux de X. Guo et al. [98], ont proposé une solution à base de nanothermites $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$ dopées avec un polymère énergétique.

H. Feng et al. [94], [99], ont proposé une solution à base de l'azoture de cuivre ($\text{Cu}(\text{N}_3)_2$). Ce matériau étant un explosif très sensible, ils l'initient en quelques microsecondes ($\sim 3.4 \mu\text{s}$ au plus rapide) et obtiennent une onde de pression de $\sim 2 \text{ GPa}$ avec seulement 3 mg de matériau. L'objectif de leur dispositif est d'intégrer dans un boîtier un pont à semi-conducteur (initiateur), un collecteur d'énergie et le matériau énergétique. Pour procéder à l'initiation un courant est envoyé dans le pont à semi-conducteur qui par effet Joule va imploser et initie l'azoture de cuivre. L'onde de pression ainsi générée pulvérise le composant placé sous le dispositif (cf. Figure 1.20).

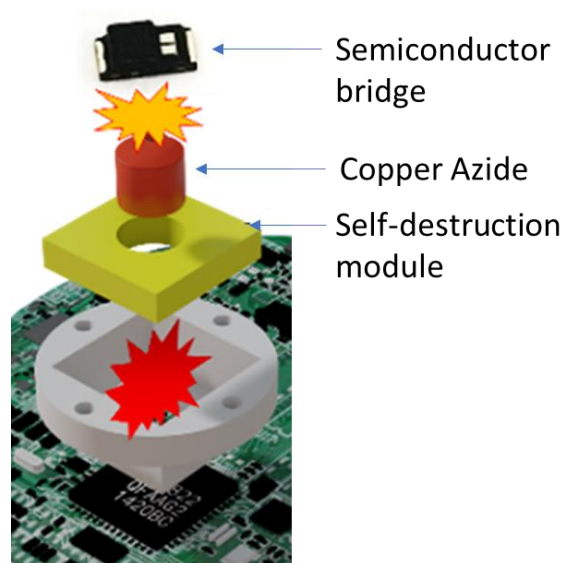


Figure 1.20 : Vue éclatée du dispositif de stérilisation à base de l'azoture de cuivre [94], [99]

L'azoture de cuivre offre la possibilité avantageuse de générer une forte pression à partir de peu de masse. Cependant, il est très sensible ce qui rend son utilisation dangereuse. Ici, une couche sacrificielle isolante est installée autour du $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ pour le protéger de l'environnement extérieur et éviter les déclenchements intempestifs. Aussi, après initiation, ce module sacrificiel doit d'abord être fondu, ce qui ralentit le temps de réponse du dispositif ($\sim 62,2 \mu\text{s}$).

X. Ma et al. [95] ont développé un dispositif de sécurité intégrant un matériau énergétique moins sensible, basé sur un polymère riche en azote (H_2BTO) chargé d'ions cobalt (Co^{2+}) puis incorporé dans des films d'oxyde de graphène 7,5 wt% (% en masse). Ce matériau composite est déposé sur un élément chauffant, une résistance en platine. Le matériau présente une grande densité énergétique ($3,39 \text{ kJ.g}^{-1}$) et génère une pression de 3 MPa (considérant 25 mg de composite énergétique dans 8 ml). L'intérêt de ces travaux est l'encapsulation de la charge énergétique dans un dispositif pouvant être placé comme un module adapté à n'importe quel composant sensible, ce qui le rend générique. 0,1 mg de ce type de matériau énergétique permet de détruire une puce silicium de $200 \mu\text{m}$ d'épaisseur en moins d'une seconde ($\sim 0,8 \text{ s}$), ce qui est tout à fait à l'état de l'art et intéressant.

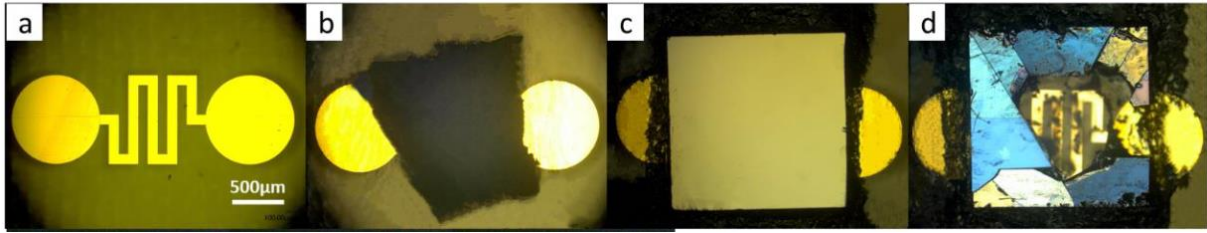


Figure 1.21 : Photos du prototype de X. Ma et al [95], (a) résistance chauffante, (b) dépôt du matériau énergétique, (c) placement de la puce silicium, (d) puce après destruction

Le matériau énergétique sert d'adhésif entre la puce silicium et le substrat. Quant à sa préparation, elle reste assez simple et le matériau est facilement transportable. Mais ce concept nécessite que la puce silicium ou le composant cible soit « préparé » à l'avance et nu. De plus, les tests ont été effectués avec une puce Si de 200 μm d'épaisseur et la destruction de puces plus épaisses ou complexes n'a pas été testée. Cependant, on peut imaginer que ce concept s'intègre dans un boîtier de composant.

Les thermites ont été explorées aussi en remplacement des explosifs sensibles. Comme mentionné précédemment, S.S. Pandey & C.H. Mastrangelo [70] [71] ont essayé de déposer des thermites mélangées à du Napalm-B à la surface d'une puce silicium. Nous observons l'effet de la destruction activée par la thermitite avant et après l'allumage par imagerie microscopique. (Figure 1.22.(a-d)). Cependant, la destruction reste surfacique. Les métallisations sont endommagées et fondues mais la structure silicium semble intacte. Les auteurs ne confirment pas la destruction irréversible des données contenues dans la puce en silicium. De plus l'initiation du matériau énergétique thermitite plus napalm prend 15 s par effet Joule via un fil chaud.

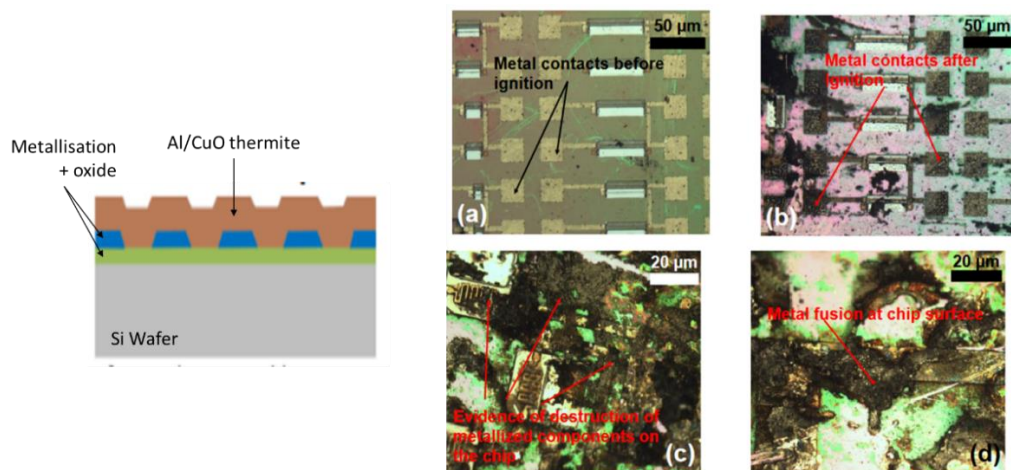


Figure 1.22 : Schéma de la solution testé par S.S. Pandey & C.H. Mastrangelo suivi de photos de la puce (a) avant destruction, (b, c, d) après destruction [89]

Toujours intégrant des thermites, deux prototypes ont été proposés un par T.J. Fleck et al. [96] à base de $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ (Figure 1.23.(a)) et un autre par Y. Xiao et al. [97] à base d' Al/CuO (Figure 1.23.(b)). Dans les deux cas, les thermites sont initiées par effet Joule, au travers d'un fil en NiCr couramment utilisé dans les dispositifs pyrotechniques.

Dans le premier dispositif, la pression générée par la combustion des thermites brise la puce silicium (500 μm d'épaisseur). Celle-ci est placée en porte-à-faux au-dessus d'une cavité facilitant ainsi sa destruction. Ils ont observé que la thermitte Al/Bi₂O₃ est plus efficace lorsque le rapport entre l'aluminium et l'oxyde de bismuth est stœchiométrique. Avec donc seulement 3,9 mg de thermitte, la puce silicium d'épaisseur 500 μm et de surface carrée 169 mm², est désintégrée en moins de 30 μs .

Le même test en utilisant des thermites Al/CuO moins sensibles que l'Al/Bi₂O₃, n'a pas été concluant : la puce est restée intacte après réaction de la thermitte. Contrairement au dispositif de T.J. Fleck et al. à base de Al/Bi₂O₃, ici, les auteurs ont travaillé sur l'aspect intégration de la thermitte en poudre. Une gorge de 0,1 mm de profondeur sur une surface de 1 mm² a été creusée par gravure plasma dans le silicium et remplie avec la thermitte. Le packaging est lui aussi préparé c'est-à-dire qu'un fil chauffant est placé en son centre, aligné sous la gorge remplie de thermitte, puis connecté électriquement au bord du boîtier. La puce silicium de 350 μm d'épaisseur et de 12 mm² de surface (3 x 4 mm²) est encastrée au fond du boîtier scellant ainsi la cavité contenant la thermitte. Après initiation par effet Joule, la pression et la chaleur générée par la combustion de la thermitte dans la petite cavité pulvérisent la puce en silicium en ~6 ms.

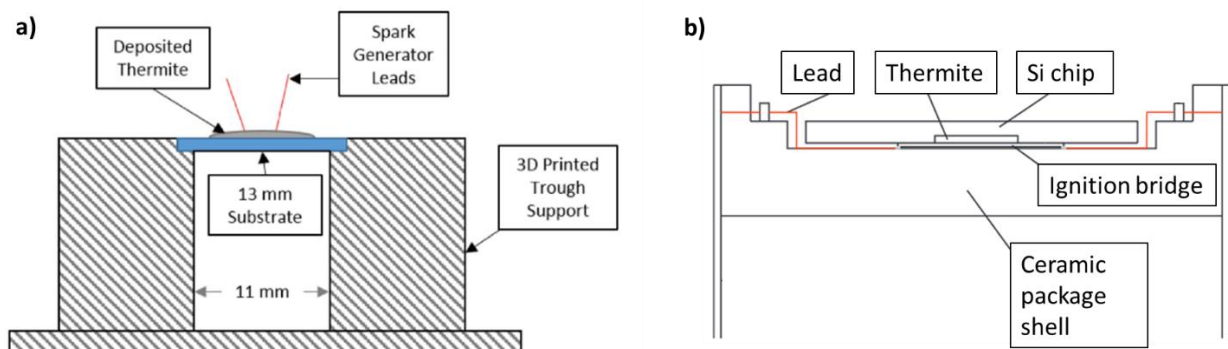


Figure 1.23 : Schéma présentant les solutions à base de nanothermites pour détruire une puce silicium de (a) T.J. Fleck et al. [96] et (b) Y. Xiao et al. [97]

Ces deux concepts [96] et [97], illustrés sur la Figure 1.23, ont prouvé qu'il est possible de détruire une puce silicium à partir de la combustion d'une thermitte. Ils ont aussi démontré l'importance de l'intégration des thermites autour de la puce silicium sur l'efficacité de la destruction. Les temps caractéristiques obtenus avec ces deux concepts sont très bons, mais sont très dépendants du matériau énergétique utilisé. La thermitte à base d'oxyde de bismuth est très sensible comparée à celle à base d'oxyde de cuivre : ainsi, les temps de destruction atteignent ~6 ms avec Al/CuO contre ~30 μs avec Al/Bi₂O₃. A noter que ces temps sont principalement dus au temps d'initiation du matériau, donc il est possible, en augmentant la puissance injectée dans le fil chaud, de réduire le temps de destruction.

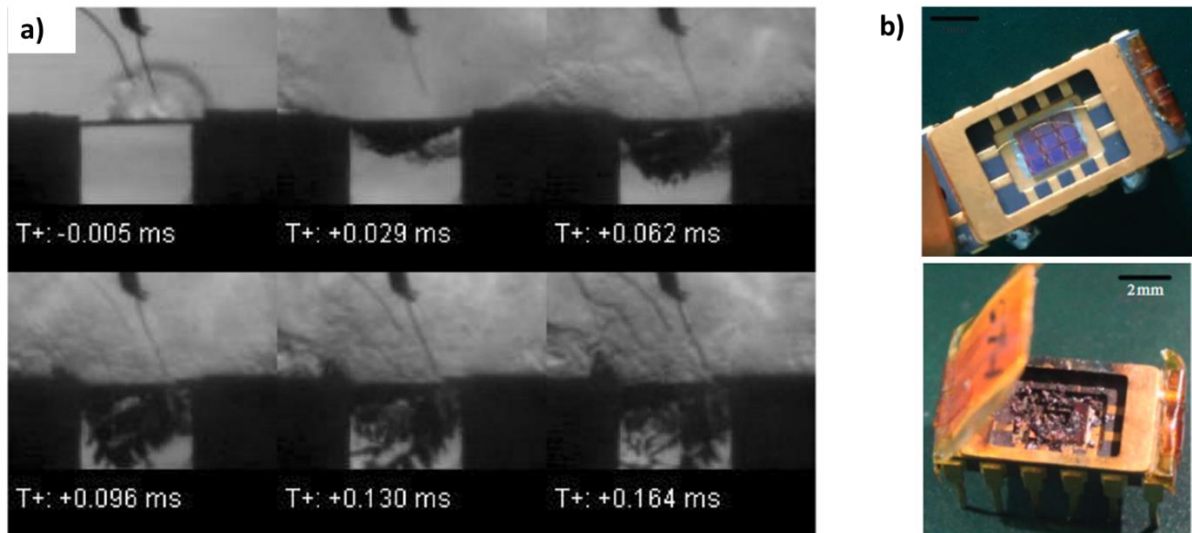


Figure 1.24 : Photos à l'état initial et après initiation, des deux dispositifs à base de thermites (a) Al/Bi_2O_3 [96] et (b) Al/CuO [97]

Par contre, ces deux solutions comportent une contrainte puisqu'elles impliquent la modification du packaging de la puce pour y intégrer la thermite. En effet il faut y insérer un espace de stockage pour la thermite, y intégrer le fil chaud au-dessus ou en-dessous de la puce, prévoir aussi un volume vide pour créer le porte-à-faux, et adapter le packaging pour y insérer la prise des contacts électriques nécessaire à l'initiation sans gêner ou dégrader le bon fonctionnement et la fiabilité de la puce électronique.

I.3.c. Résumé

De nombreuses méthodes et dispositifs de stérilisation ont démontré leur capacité à endommager mécaniquement ou chimiquement une puce de silicium, matériau de base de la microélectronique. Le Tableau 2 les résume. Les modes d'action sont soit la gravure de la puce électronique avec des acides, soit sa destruction mécanique sous l'effet de contraintes thermiques ou par l'action d'un matériau énergétique stocké au contact. Les temps nécessaires à la stérilisation des données, ou destruction de la puce, varient entre plusieurs millisecondes à plusieurs minutes. Les plus rapides sont ceux utilisant des matériaux énergétiques très réactifs comme le CuN_3 ou les nanothermites Al/Bi_2O_3 . Mais, ces matériaux sont très sensibles aux décharges électrostatiques (ESD) ou frictions (>1 mJ). Ils peuvent être considérés comme dangereux et ne peuvent pas être intégrés largement dans des systèmes électroniques grand public.

Toutes les méthodes et dispositifs jusqu'ici développés imposent également des contraintes de conception. Certaines imposent des contraintes lors de la fabrication de la puce, ce qui ne la rend pas générique.

Aussi, les résultats ne sont pas tous concluants, puisque dans certains cas, on note un endommagement de la puce superficiellement, laissant ainsi une possibilité de reverse engineering pour récupérer les données critiques contenues. C'est le cas pour le dispositif S.S. Pandey & C.H. Mastrangelo [70] [71] qui utilise une fine couche de nanothermite Al/CuO déposée en surface du silicium.

Enfin, un point négatif de toutes les solutions trouvées dans la littérature est qu'elles sont activées thermiquement avec des temps de chauffe longs (~ seconde) ce qui nécessite de maintenir une source d'alimentation incompatible avec une miniaturisation et une intégration en systèmes embarqués.

Tableau 2 Résumé de l'état de l'art sur des dispositifs de stérilisation avec leur temps de réponses et leurs avantages / inconvénients

Dispositif	Temps de réponse	Contraintes de conception	Faiblesses face au Reverse engineering	Avantages
SRAM-intelligente	~ s - min	/	Contournable Lent	Simplicité
Boitier intelligente	~ ms	Intégration Volume	Contournable	3 en 1 : Packaging détection action
MRAM intelligente	~ μ s	Intégration Magnétisme Rare	Contournable	Simplicité
Thermo-expansion	~ 100 ^{ne} ms	Micro process supplémentaire	Faible % de destruction Source thermique	Indissociable
Electronique soluble	~ 10 s - min	Compatibilité avec l'électronique complexe	Pratiquement aucune Très lent Source thermique	Indissociable 100% de destruction
Acide	~ 10 s	Liquide Matériau dangereux Intégration	Très lent Source thermique	Indissociable
Azoture de cuivre	~ μ s	Matériau très dangereux	/	Add-on autonome
Polymère énergétique + Co ²⁺	~ s	Lent Intégration	Source thermique	Matériau safe Indissociable
Thermite Al/CuO + napalm-B	~ ms	Micro process supplémentaire	Domage surfacique	Indissociable
Thermite Al/Bi ₂ O ₃	~ μ s	Intégration Matériau trop sensible	/	100 % de destruction Indissociable
Thermite Al/CuO	~ ms	Intégration	/	100 % de destruction Indissociable

II. Objectifs de la thèse

Ma thèse propose donc de développer un dispositif anti-intrusion, hautement réactif (destruction des données électroniques en moins de 1 ms), sûr (pas de matériau énergétique sensible tel qu'un explosif ou Al/Bi₂O₃), qui agit comme un module complémentaire à placer

sur le composant à protéger. Ce dispositif, aussi appelé dispositif de sécurité ultime (USD) dans la suite du document, doit être actionné en moins de 1 milliseconde (si possible 0,1 ms) pour détruire tout type de composants contenant des données sensibles lors de la détection d'une intrusion dans le système. Nous souhaitons aussi limiter les contraintes sur le packaging ce qui impose des restrictions ou complexifie la technologie.

Ce composant n'existant pas, les objectifs de ma thèse sont donc de :

- Le concevoir à partir d'un cahier des charges le plus générique possible,
- Concevoir et développer un matériau énergétique, sûr, peu sensible, très réactif et intégrable par impression 3D pour détruire en moins de 1 ms un composant,
- Développer les briques technologiques nécessaires à son intégration et fonctionnement avec des niveaux de fiabilité, précision et sécurité maximum, à savoir son initiation, et l'actionnement mécanique,
- Démontrer sa capacité à détruire irréversiblement les données contenues dans un composant mémoire « sur étagère ».

Pour satisfaire la généricité, nous proposons d'élaborer et de développer un USD capable de se placer sur n'importe quel composant. Une fois placé discrètement, notre composant sera prêt pour, en cas d'attaque, s'initier et pulvériser sa cible (cf. Figure 1.25).

Pour l'actionnement. Il faudrait détruire en moins de 1 ms au moins 90% d'une puce en silicium d'épaisseur 500 μm . Nous explorerons un matériau énergétique à base de nanothermites Al/CuO, couple peu sensible aux ESD et friction (énergie minimum d'initiation ~ 25 mJ [100] contre < 1 mJ pour Al/Bi₂O₃ [101]) qui génère par réaction d'oxydo-réduction chaleur et appoint de pression [1], [3], [8], [102]–[105] et qui est déposable en couche mince [10], [13], [105]–[118] par PVD ou en couche épaisse par printing [119]–[123]. Pour améliorer les performances énergétiques de la thermitte Al/CuO, nous la mélangerons avec un complexe de cuivre (Cu(NH₃)₄(NO₃)₂) présentant une longue durée de conservation (décennies) et capable de fournir des gaz non toxiques (N₂, O₂, N₂O et H₂O) [124]–[126].

Les briques technologiques. Nous nous appuyerons sur les micro/nanotechnologies, les technologies additives et le pyroMEMS basé sur l'intégration des matériaux énergétiques en technologie couches minces dans des MEMS (Micro Electro Mechanical Systems). Le concept de pyroMEMS, introduit en 1995, au LAAS pour des applications médicales utilisant la puissance mécanique issue de la combustion d'un matériau énergétique [5] pour injecter des médicaments à travers la peau [127], a depuis donné lieu à des innovations majeures pour un large éventail d'applications : micropropulsion [128]–[133], microfluidique [134], protection électrique [15], [135], soudage localisé [80], dispositifs d'armement miniaturisés [11], [114], [136], [137], initiations multipoints [138], [139]....

Autres exigences. Enfin, nous devons considérer que le dispositif devra respecter un certain nombre de contraintes supplémentaires qui s'appliquent aux systèmes militaires :

- 1) Respect des normes de sécurité + GAM EG13, MIL STD 883

- 2) Fiabilité très élevée et durée de stockage pouvant atteindre 30 ans
- 3) Température de fonctionnement entre -55 °C ; + 125 °C
- 4) + 150 °C en stockage
- 5) Respect des normes REACH & ROHS (Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals et Restriction Of Hazardous Substances in electrical and electronic equipment),
- 6) Inoffensif vis-à-vis des personnes et de l'environnement,
- 7) Être compatible avec un système embarqué autonome en énergie, donc consommer très peu d'énergie pour son initiation.

Même si le respect de toutes ces exigences ne sera pas validé sur les démonstrateurs que nous fabriquerons dans cette thèse, nous les prenons en compte pour le choix des technologies et matériaux lors de la conception.

La Figure 1.25. donne un schéma de principe et de fonctionnement du dispositif anti-intrusion à concevoir et développer. On y distingue les éléments constitutifs :

- Un circuit d'initiation intégrant un pyroMEMS qui transforme un signal électrique de commande en énergie thermique pour déclencher la destruction après ordre venant d'une unité de contrôle,
- Un matériau énergétique solide qui assure la destruction irréversible et fiable des données,
- Une encapsulation (packaging) compatible avec tout type de composant électronique.

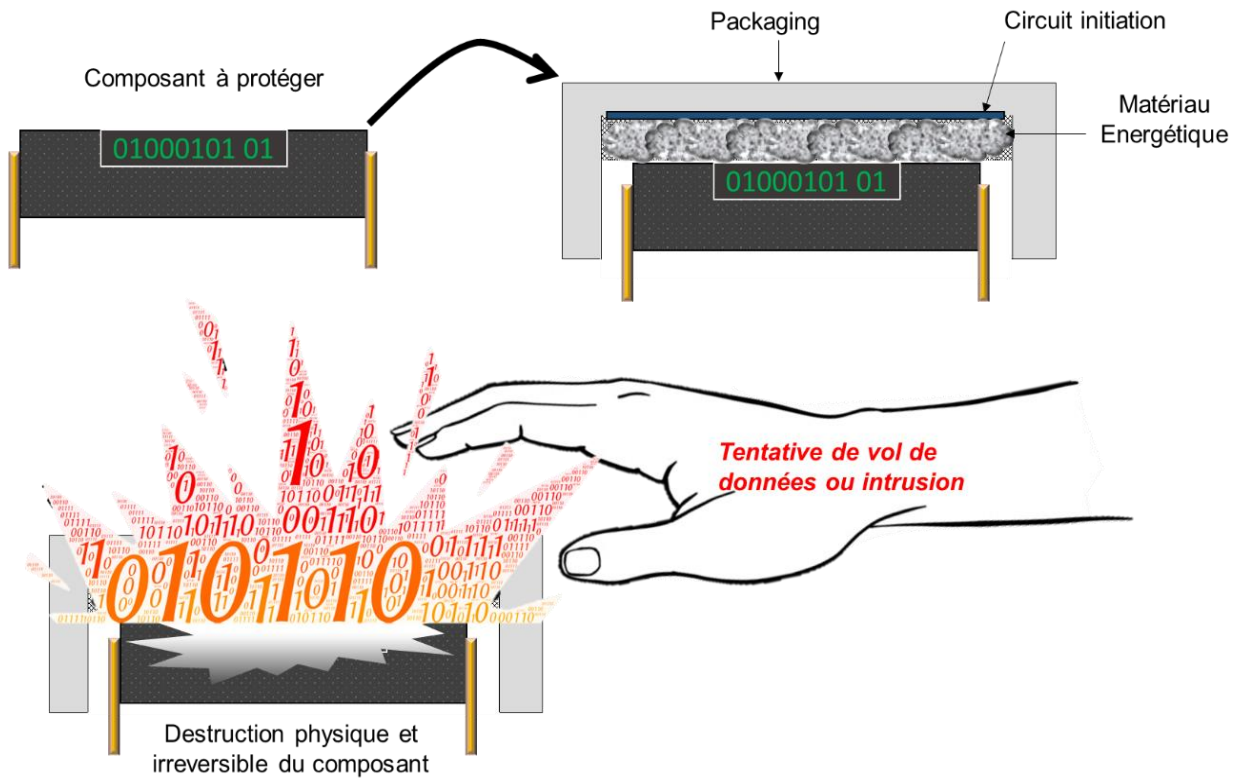


Figure 1.25 : Schématisation du concept de l'USD à développer

Dans ce qui suit, et avant de conclure ce chapitre, nous détaillons les principales briques technologiques récemment développées au LAAS au sein de l'équipe NEO sur lesquelles nous nous appuyons pour ce projet de thèse, à savoir, les nanothermites, le générateur de gaz et les pyroMEMS.

III. Les thermites, un matériau énergétique compatible avec l'électronique

La thermite est un **matériau énergétique composite non-organique**, en opposition au matériau énergétique mono-moléculaire comme le TNT (trinitrotoluène), la nitrocellulose (NC), la nitroglycérine (NG) ou la cyclotriméthylènetrinitramine (RDX). La réaction thermite, plus précisément d'aluminothermites (entre l'aluminium et un oxyde métallique) a été découverte en 1893 et brevetée en 1895 par le Professeur Hans Goldschmidt [140]. C'est une réaction d'oxydoréduction dans laquelle un métal réagit avec un oxyde métallique produisant un important dégagement de chaleur. L'équation de cette réaction peut être écrite de manière générale comme suit :



Avec M le métal, A le métal correspondant à l'oxydant réducteur AO et OM l'oxyde métallique associé au métal M . ΔH est la chaleur dégagée par la réaction ou enthalpie [141]–[145].

Cette réaction est autosuffisante, même si l'oxygène présent dans l'air autour du matériau vient aider la réaction, ce dernier n'est pas nécessaire. Une fois amorcée, la réaction est autoentretenu jusqu'à la consommation complète de tous les éléments présents. Mais dans les faits, cela va grandement dépendre de la taille de ces éléments, du métal et de l'oxyde et de l'environnement.

Un grand nombre d'espèces métalliques utilisées de nos jours présente une tendance naturelle à l'oxydation mais l'aluminium est le plus couramment utilisé car son énergie d'oxydation est la plus grande (Al , -31 kJ.g^{-1}) avec celle du magnésium (Mg , -25 kJ.g^{-1}) et du bore (B , -59 kJ.g^{-1}). Il est très abondant et facile à produire et stocker. Les oxydants, quant à eux, varient. On trouve généralement les oxydes de cuivre (CuO) ou de fer (Fe_2O_3), les iodates (IO_3). Afin de permettre une comparaison rapide des différents couples de thermites, S. Fisher et M. Grubelich [146] et plus récemment A.P.G Shaw [1] ont répertorié tous les couples possibles en mentionnant pour chacun, le rapport métal/oxyde stœchiométrique, la température adiabatique, l'enthalpie de réaction ainsi que la nature des produits de réaction et la quantité de gaz produite. Notons que dans les réactions thermites, la génération de gaz est liée aux très fortes températures de réaction ($> 2000 \text{ }^\circ\text{C}$) occasionnant la vaporisation de certains produits de réaction, notamment le métal réduit.

Le Tableau 3 présente les valeurs de ces paramètres pour les couples de thermites les plus communs.

Tableau 3 Exemple de 6 couples d'alumino-thermites avec le température et enthalpie de réaction [3]

Composition thermite (Al/Oxydant)	Rapport stœchiométrique massique (Al/oxydant)	Température adiabatique (K)	Enthalpie de réaction massique (kJ.g ⁻¹)	Proportion de gaz (kg(gaz).kg ⁻¹)
Al/CuO	1 / 4,422	2843	4,08	0,3431
Al/Fe ₂ O ₃	1 / 1,2959	3135	3,96	0,0784
Al/NiO	1 / 4,454	3187	3,44	0,0063
Al/WO ₃	1 / 4,296	3253	2,91	0,1463
Al/Bi ₂ O ₃	1 / 8,630	3253	2,12	0,8941
Al/MoO ₃	1 / 8,000	3253	4,70	0,2473

La très grande variété des couples de thermites répertoriées (~800) et des propriétés énergétiques associées, permet de sélectionner le couple répondant aux mieux aux contraintes de l'application visée. Par exemple, pour générer une forte et rapide surpression, le couple Al/Bi₂O₃ sera choisi car, dans les conditions stœchiométriques, la réaction Al/Bi₂O₃ est connue pour générer une grande quantité de gaz (0,8941 kg(gaz).kg⁻¹) dû à l'évaporation du bismuth (Bi) produit lors de la réaction. Par contre, pour des applications de soudures nécessitant de la chaleur mais pas de gaz, des couples comme Al/Fe₂O₃ seront privilégiés car la réaction ne produit pas ou peu de gaz (0,0784 kg(gaz).kg⁻¹, soit 11 fois moins que pour le couple Al/Bi₂O₃ [146]).

Pour des applications d'initiation, requérant de fortes températures accompagnées de particules incandescentes ou gaz, des couples ayant un oxyde dont la température de décomposition est bien inférieure à la température de réaction de la thermite seront favorisés comme Al/CuO (température de décomposition de 1027 °C [147], soit 2,5 fois moins que la température de réaction qui s'élève à 2570 °C [146]).

Les cinétiques de réaction, ou vitesses de combustion sont un paramètre important qui n'est pas précisé dans la référence [146] basée sur des calculs thermodynamiques, alors qu'il est très déterminant dans l'application du matériau énergétique. Il est fonction de la nature des constituants mais aussi de la taille de ces derniers

III.1. Les nanothermites

La diminution de la taille des particules rendue possible dans les années 90 grâce aux progrès réalisés dans le domaine des nanopoudres métalliques, a eu un double effet bénéfique sur les cinétiques de réaction : (1) l'augmentation de la surface spécifique/surface de contact entre les réactifs, et (2) la réduction des distances de diffusion entre les réactifs. C'est ainsi que sont nées : *les nanothermites, mélange de poudres métalliques et d'oxydes de taille nanométrique.*

La méthode la plus répandue pour préparer des nanothermites, et aussi la plus simple, est le mélange physique de nanopoudres sous ultrasons. Elle consiste à mélanger des nanoparticules dans un solvant inerte, comme l'hexane, l'éthanol ou le diméthylformamide (DMF), et d'agiter le tout à l'aide d'ultrasons afin d'éliminer les agrégats et d'assurer l'homogénéité du mélange, comme présenté sur la Figure 1.26. Le solvant a deux fonctions : éviter l'initiation des particules lors du mélange, et permettre la propagation des ultrasons entre les particules. Les avantages majeurs de cette technique sont la simplicité et la rapidité de mise en œuvre. D'autres solutions de mélange existent comme la pulvérisation [6]–[9], [14], [107], [114], [115], [148] ou le broyage [149]. La méthode de mélange a un impact mineur sur les propriétés de combustion des thermites [150], tant que l'aluminium ne s'oxyde pas lors de la préparation, et que le mélange est homogène.

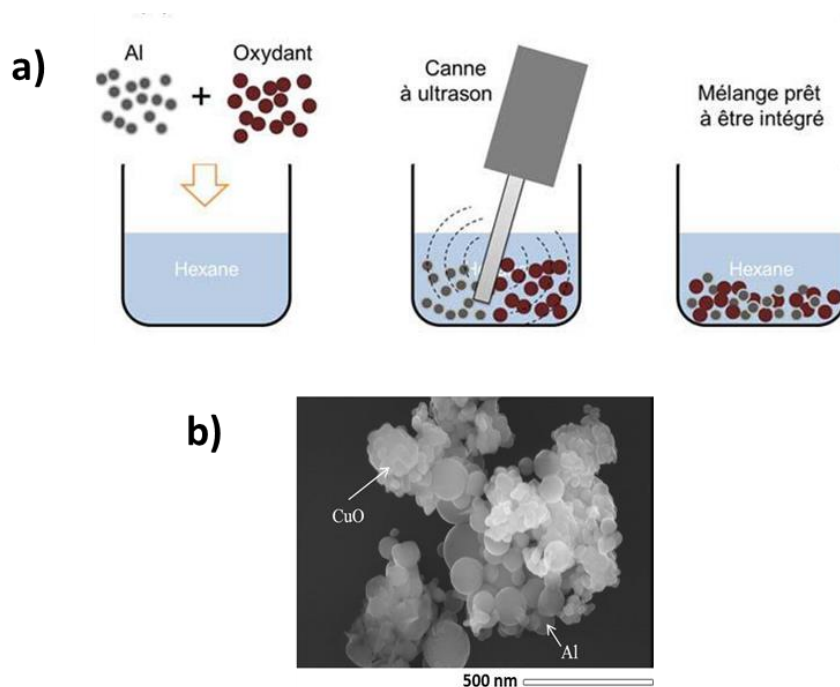


Figure 1.26 : (a) Schématisation des étapes de mélange des nanoparticules par ultrason [151]
 (b) Image MEB d'un mélange de nanoparticules Al/CuO [7]

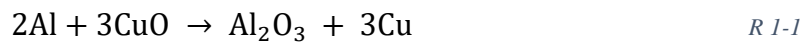
Les nanothermites sont plus réactives que les thermites micrométriques. On note par exemple une vitesse de combustion de 980 m.s^{-1} pour une thermite à base de nano particules ($\sim 33 - 38 \text{ nm}$) contre 180 m.s^{-1} pour celle à base de microparticules ($2 - 2,92 \mu\text{m}$) dans les expériences de M.R. Weismiller [102]. Ces variations sont aussi observées sur tous les types de thermites comme montrent les travaux de J.J Granier & M.L. Pantoya sur la thermite Al/MoO₃ [152]. m.s^{-1}

La réduction de la taille des réactifs (Al et oxyde) a aussi un effet sur la sensibilité aux décharges électrostatiques (ESD) des nanothermites. Une étude menée par Kuo *et al.* montre que le couple Al/Bi₂O₃ est très sensible aux ESD lorsque la taille des particules est réduite [153]. En effet, dans ces travaux, deux mélanges ont été préparés, l'un comprenant des particules de Bi₂O₃ de 40 nm, et l'autre de 2,4 μm avec des nanoparticules d'Al de 80 nm de diamètre. Pour le premier mélange, l'énergie d'initiation (afin de déclencher la réaction de thermites) est de 0,075 μJ , alors que pour le second elle vaut 2 μJ . La même tendance est obtenue pour d'autres couples de nanothermites tels que Al/MoO₃ [154]. Cette variation, avec la diminution de taille, s'explique par la capacité accrue des zones dont le rapport surface/volume est grand, à développer des charges, qui s'accumulent qui déclenchent la réaction. Ces études montrent que la diminution de la taille des particules peut être bénéfique sur les propriétés énergétiques telles que la vitesse de combustion, mais augmente aussi grandement la sensibilité des mélanges aux décharges électrostatiques, ce qui doit être pris en compte lors de la manipulation des nanothermites par les opérateurs. **C'est un point important pour le choix du matériau dans notre cas, car il est très important d'avoir un matériau**

peu sensible aux ESD et stable dans le temps. Le couple Al/CuO allie ces deux caractéristiques [142], [155], [156].

En effet, la nanothermite Al/CuO présente un bon compromis entre sensibilité, température, enthalpie et génération de gaz. L'enthalpie de réaction élevée ($3,9 \text{ kJ.g}^{-1}$) et le faible coût de ses composants (Al et CuO) en font un candidat idéal pour de très nombreuses applications comme le micro-actionnement, l'initiation, le sectionnement... C'est la raison pour laquelle nous l'avons choisi pour la réalisation des travaux présentés dans cette thèse.

La réaction s'écrit selon :



La stœchiométrie, c'est-à-dire, la proportion de métal et d'oxyde, la taille des réactifs (épaisseur des couches ou diamètre des nanoparticules) sont toutes deux très influentes sur les propriétés de combustion. Se rajoutent la nature et l'épaisseur de la couche d'alumine (Al_2O_3) protectrice des particules d'Al (cf. Figure 1.27) et l'organisation des nanoparticules entre elles, ainsi que la compaction.

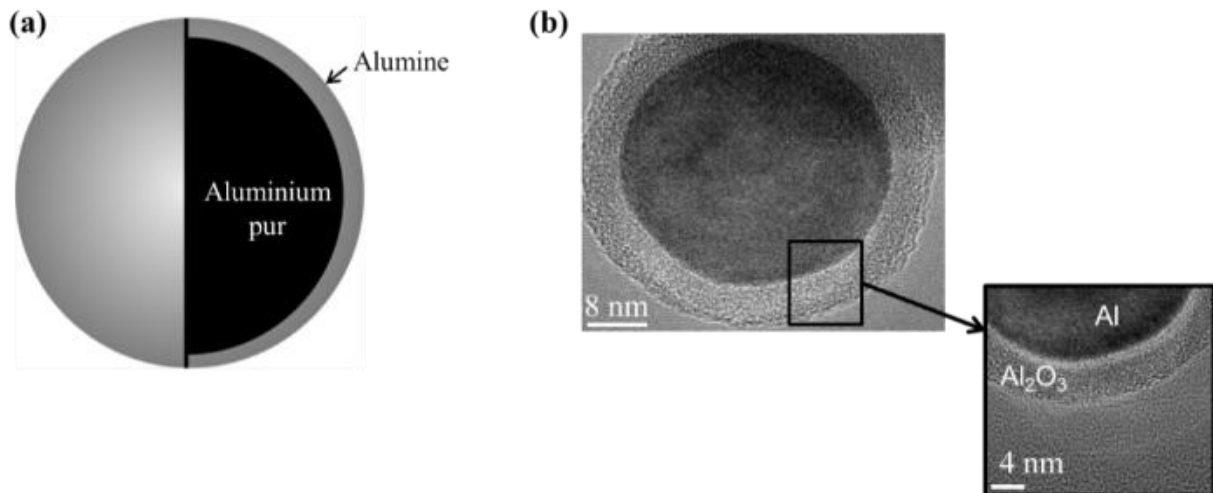


Figure 1.27 : (a) Schéma d'une nanoparticule d'aluminium. (b) Images MET (Microscopie Electronique à Transmission, ou TEM en anglais pour 'Transmission Electron Microscopy') d'une nanoparticule d'aluminium montrant le cœur d'aluminium et les 3-4 nm d'alumine l'entourant

III.1.a. L'impact de la stœchiométrie

On définit la richesse du mélange : Φ , comme le ratio entre la proportion stœchiométrique du mélange et les proportions réelles calculées à partir de m_{Metal} et m_{Oxyde} respectivement la masse d'aluminium et la masse d'oxyde de cuivre (Eq 1.1). Dans le cas où $\Phi = 1$, le mélange est en proportion stœchiométrique. Quand $\Phi > 1$ le mélange est riche en Al.

$$\Phi = \frac{\text{Proportion_Reelles}}{\text{Proportion_stœchio}} = \frac{\left(\frac{m_{\text{Metal}}}{m_{\text{Oxyde}}}\right)_{\text{Reelles}}}{\left(\frac{m_{\text{Metal}}}{m_{\text{Oxyde}}}\right)_{\text{Stœchio}}} \quad \text{Eq 1.1}$$

Plusieurs travaux ont étudié l'impact sur les performances de la richesse [7], [8], [152], [157], [158] et sont arrivés à la conclusion qu'on obtient les meilleures performances en combustion sous air lorsque la richesse du mélange est proche de 1,2 - 1,4 [8]. Au cours de sa thèse, A. Nicollet a observé une vitesse de combustion de 143, de 250 et de 154 m.s⁻¹ pour une richesse respective de 1, de 1,2 et de 1,4. L'impact de la stœchiométrie a été aussi observé avec une application pratique décrite dans la partie précédente avec le dispositif de T.J. Fleck et al. [96]. En augmentant la richesse, le taux de destruction de la puce silicium baissait.

III.1.b. L'impact de la compaction

Le TMD (Theoretical Maximum Density) est la densité maximale théorique d'un matériau. En pratique, lorsqu'un matériau est déposé ou tassé dans un volume, on parle de charge ou de %TMD. Cette valeur correspond au rapport entre la densité expérimentale ou réelle (Densité_{exp}) et la densité théorique (Densité_{th}) (Eq 1.2).

$$\%TMD = \frac{\text{Densité}_{\text{exp}}}{\text{TMD}} = \frac{m_{\text{exp}}}{\text{TMD} \times V_{\text{exp}}} = \frac{\frac{m_{\text{exp}}}{V_{\text{exp}}}}{\frac{m_{\text{th}}}{V_{\text{th}}}} \quad \text{Eq 1.2}$$

La densité expérimentale (Densité_{exp}) dépend de la masse de nanoparticules (m_{exp}) tassées dans un volume choisi (V_{exp}). La densité théorique ou TMD est propre à chaque matériau. Dans le cas de la thermitte Al/CuO, en proportion stœchiométrique, le TMD se calcule, avec le rapport de la masse théorique de matériaux m_{th} sur le volume théorique occupé V_{th}, selon l'équation Eq 1.3. On y note : m_{Al} et m_{CuO} les masses de nanoparticules d'Al et de CuO. On prend les densités ρ_{Al}, ρ_{Al₂O₃} et ρ_{CuO} respectivement les densités de l'Al, de l'Al₂O₃ et du CuO. φ correspond à la pureté des particules d'aluminium : pourcentage d'Al métal dans la particule.

$$TMD = \frac{m_{\text{th}}}{V_{\text{th}}} = \frac{m_{\text{Al}} + m_{\text{CuO}}}{\varphi \times \frac{m_{\text{Al}}}{\rho_{\text{Al}}} + (1 - \varphi) \times \frac{m_{\text{Al}}}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} + \frac{m_{\text{CuO}}}{\rho_{\text{CuO}}}} \quad \text{Eq 1.3}$$

La thermitte Al/CuO offre un TMD très élevé de 4,82 g.cm⁻³ contre par exemple, un TMD de 1,654 g.cm⁻³ pour le TNT. En pratique, pour les nanothermites Al/CuO à base de nanoparticules, il est possible, avec un tassage manuel, d'obtenir un %TMD entre 35 et 50% soit 1,68 à 2.4 g.cm⁻³. En utilisant un matériau plus compact (avec des liants ou presse mécanique), il est possible d'atteindre 60 à 70 %. Ce %TMD va avoir un impact direct sur les performances de combustion de la thermitte [159], il est donc important pour maximiser ces

performances de travailler avec un %TMD élevé. L'importance du %TMD élevé a aussi été observé sur d'autres types de thermites, avec les travaux de B.S. Bockmon et al. qui ont vu une augmentation de la vitesse de combustion de leurs thermites Al/MoO₃ passant de 600 m.s⁻¹ à 1000 m.s⁻¹ en augmentant seulement le TMD de 5% à 10% [158].

III.1.c. L'impact de la pureté de l'aluminium

La particule d'aluminium est naturellement entourée d'une couche d'alumine Al₂O₃ qui se forme au contact de l'air et lors de la fabrication. L'Al₂O₃ ne participe pas à la combustion de la thermite, et même au contraire si cette couche est trop importante elle peut bloquer la réaction. Pour caractériser la qualité des particules d'aluminium, on parle alors de pourcentage d'aluminium actif donnant le ratio entre l'aluminium pur et l'aluminium oxydé en Al₂O₃. Beaucoup de travaux ont été réalisés pour caractériser l'impact de la couche d'alumine sur les particules d'aluminium. On observe, par exemple, une augmentation du temps d'initiation passant de 100 μs pour une épaisseur d'alumine de 2 nm à 2000 μs pour une épaisseur de 4 nm [104]. La présence d'alumine réduit considérablement la vitesse de combustion, passant de 633 m.s⁻¹ sans alumine à 69 m.s⁻¹ avec 15% d'alumine dans les expériences de J.Y. Malchi et al. [103].

III.1.d. Résumé

Les nanothermites proposent des propriétés de combustion très intéressantes, mais aussi très variables, puisque les vitesses de combustion varient entre quelques mètres par seconde à plusieurs centaines de mètres par seconde, en fonction non seulement de la nature des composites (métal et oxyde), mais aussi des propriétés microscopiques des mélanges (taille particules, épaisseur de la couche passivation). En quantifiant l'impact de tous ces paramètres, il serait possible de fabriquer un matériau énergétique qui répond parfaitement au cahier des charges d'une application. Malheureusement, seules des règles empiriques et générales existent sur lesquelles nous nous baserons pour élaborer le matériau énergétique à intégrer dans la sécurité ultime. Pour obtenir une thermite rapide il est préférable d'avoir une richesse proche de 1,2, un %TMD ≈ 30% et des particules d'aluminium les plus pures possible avec un diamètre proche de 100 nm. Par contre, les thermites génèrent peu de gaz et il est donc nécessaire de considérer l'ajout d'un autre composé générateur de gaz.

III.2. Le générateur de gaz

Pour augmenter la quantité de gaz généré lors de la combustion de la nanothermite Al/CuO, nous avons choisi d'ajouter un composé qui lors de sa décomposition génère des gaz non toxiques sans pénaliser la réactivité de la nanothermite. La littérature présente de nombreux

composés dopants, générateur de gaz, pour les matériaux énergétiques, souvent dérivés de propergols traditionnels. Ils sont basés sur l'échauffement d'hydrocarbures aromatiques ou d'amines comme des groupes $-\text{NO}_2$. Issus de la chimie de synthèse ces composés sont nombreux et prennent la forme de $\text{C}_x\text{H}_x\text{N}_x\text{O}_x$ [160]–[163]. L'énergie libérée, la température de décomposition et les gaz générés dépendent de la composition et de la géométrie de ces molécules. Il y en a trop pour les détailler ici sans alourdir la lecture du manuscrit.

Nous avons souhaité explorer l'option développée par un post-doctorant de l'équipe, Tao Wu, pour des applications d'Airbag à partir d'un composé de type Werner contenant des groupes amines $[\text{M}(\text{NH}_3)_x](\text{X})_y$ comprenant un cation métallique : M, et un anion oxydant : X = NO_3 , NO_2 , ClO_4 , etc.). Ces composés se présentent comme de grandes molécules de type Werner composées d'un cation métallique (cuivre, fer, cobalt ou encore manganèse) lié avec des ligands anioniques oxydants principalement composés d'azote et d'oxygène sous forme de NO^- , NO_2^- ou NO_3^- . Des exemples de complexes amines donnés dans la littérature sont : $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_2$ [164], [165], $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_2$ [166], [167], $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_2$ [167], $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_2$ [168] et $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ [169]–[172]. Lorsque chauffés à une température de 150 – 250 °C, ces complexes se décomposent d'un coup (pic très bref, comme schématisé sur la Figure 1.28) en générant des gaz non-toxiques tels que du diazote (N_2), du dioxygène (O_2) ou du protoxyde d'azote (N_2O) [173].

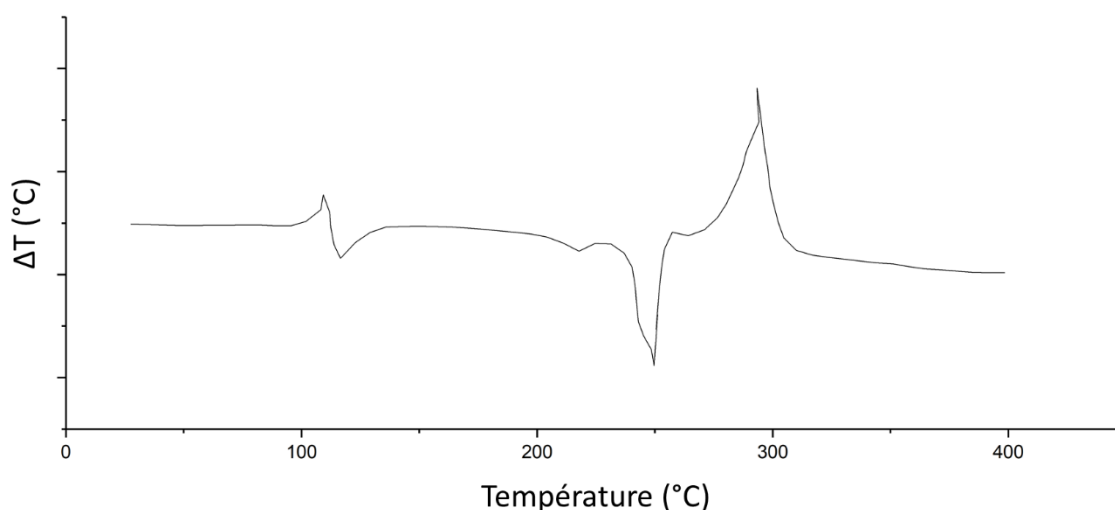


Figure 1.28 : Courbe DTA (Differential thermal analysis) du $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ obtenue pour une chauffe à $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air [169]

Parmi ces composés, le $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, est intéressant car il présente déjà un atome de cuivre, et il possède une température de décomposition suffisamment haute (270 °C) pour assurer la stabilité du matériau énergétique à l'ambiante. La réaction du $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, aussi appelé CuC dans la suite du manuscrit, génère du $\text{CuO}(\text{s})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ et $\text{NH}_3(\text{g})$ [173]. La quantité de gaz produite est de $0,03\text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de CuC solide, ce qui nous semble très intéressant pour rendre notre matériau énergétique plus efficace dans l'actionnement qu'une simple nanothermite. C'est donc l'option que nous suivrons comme détaillé dans le chapitre 3.

III.3. Le pyroMEMS

Le concept initial de pyroMEMS a été proposé en 1995 [174]. Il consistait en un dépôt de matériau propergol sur un filament résistif et deux contacts électriques de part et d'autre du filament, déposés sur un substrat. La Figure 1.29.(a) donne une vue éclatée et générale de la puce pyroMEMS et de chacun de ses constituants. Sous l'effet d'un courant électrique, le filament chauffe par effet Joule, initiant la réaction du matériau déposé et la génération d'une flamme. Cette petite puce peut ainsi être utilisée comme initiateur pour initier un autre matériau ou une charge pyrotechnique principale.

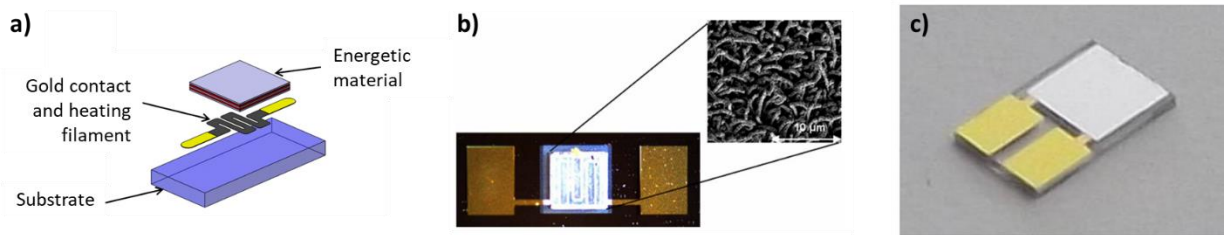


Figure 1.29 : (a) Schéma générique d'un pyroMEMS en vue éclatée, (b) photo d'un pyroMEMS à base de nanofils de M. Petrantoni [6], (c) photo d'un pyroMEMS à base de multicouches de M. Bahrami [14]

En 2010, les thèses de M. Petrantoni [6] et M. Bahrami [14] ont conduit au développement d'une technologie de dépôt de nanothermites Al/CuO multicouches sur ce même initiateur (cf. Figure 1.29.(b,c)). Le remplacement des matériaux énergétiques propergols organiques par des nanothermites a été justifié par la haute densité énergétique des thermites, particulièrement de la thermite Al/CuO.

Par la suite, G. Taton [175], L. Glavier [151] et JL. Pouchaïret [136] ont fait évoluer le composant et utilisé les pyroMEMS pour l'initiation de charges secondaires dans les domaines spatial et militaire. Aujourd'hui, une technologie de référence pour le pyroMEMS, décrite dans la thèse de doctorat de A. Nicollet en 2018 [7], consiste en un filament de titane en couche mince, sur lequel la nanothermite Al/CuO est déposée par pulvérisation cathodique [9] (Figure 1.30). C'est sur cette version que je m'appuierai pour mon travail de thèse, notamment pour réaliser le système d'allumage de mon dispositif USD.

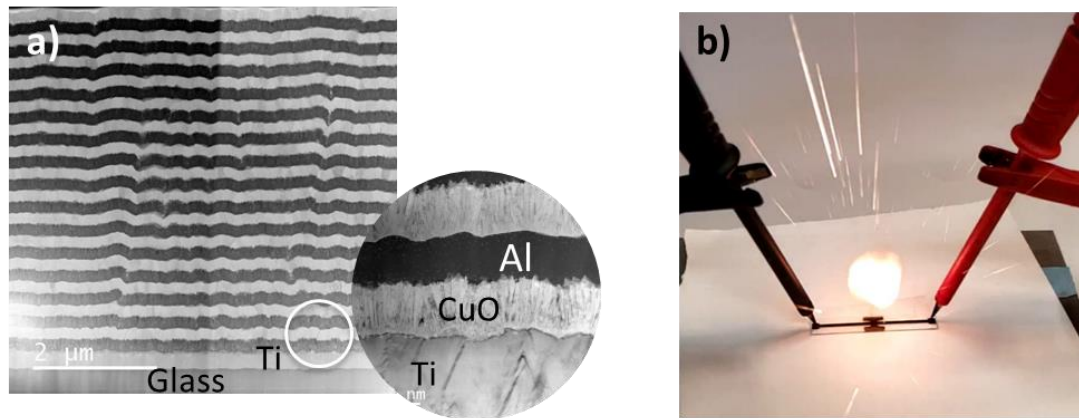


Figure 1.30 : (a) Image MEB d'un empilement multicouche Al/CuO sur une couche de titane (résistance chauffante), (b) photo d'un pyroMEMS initié par effet Joule

III.3.a. Les autres types de pyroMEMS existants

D'autres versions de pyroMEMS ont été déclinées utilisant différents matériaux énergétiques comme du propergol [176], [177] ou des thermites Al/MoO₃ [178] pour différentes applications, micro-inflammateurs [179], micro-propulseurs [180] et [181] ou micro-ballons [179].

Dans [179], le pyroMEMS consiste en du propergol de type K-DNBF (*potassium 4,6-dinitrobenzofuroxan*) encapsulé dans une membrane extensible. Le K-DNBF est choisi pour sa stabilité et sa capacité à générer du gaz (>810 cm³.g⁻¹). Le dispositif arrive à gonfler la membrane comme un ballon en moins de 500 ms (cf. Figure 1.31).

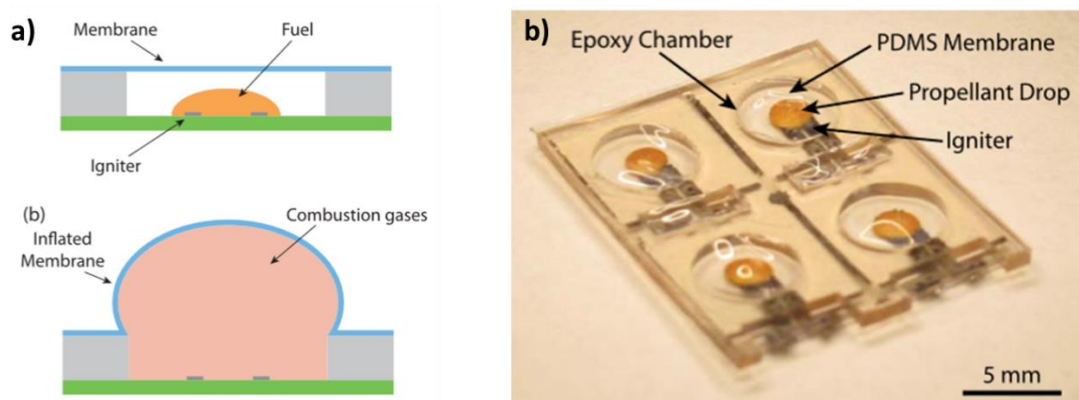


Figure 1.31 : (a) schéma de principe, (b) photo du pyroMEMS inflateur [179]

Les pyroMEMS appliqués à la propulsion apparaissent en 1999 au LAAS. C'est une solution à base de GAP (*glycidyle azide polymer*) injecté dans des réservoirs en silicium micro-processé [128], [182]. Aujourd'hui dans ce domaine, on peut trouver de nombreux travaux cherchant à optimiser les matériaux énergétiques pour optimiser les impulsions spécifiques caractérisant la poussée.

Par exemple, combiner du DNTF (*3,4-dinitrofurazanofuroxan*) et du TDI (*2,4-toluene diisocyanate*) avec de la NC (*nitrocellulose*) ou du GAP pour formuler une encre énergétique. Le matériau obtenu a des propriétés de combustion bien supérieures à chacun pris isolément et peut être déposé par une méthode type 3D printing [181]. En plus de l'ergonomie apportée par la possibilité de déposer par 3D printing, le matériau énergétique déposé est naturellement dense puisqu'il atteint 95% du TMD ($1,773 \text{ g.cm}^{-3}$). Sa vitesse de détonation atteint 8686 m.s^{-1} contre 7150 ou 8000 m.s^{-1} , obtenu lors de précédentes applications avec les matériaux pris individuellement.

En Chine, une équipe a proposé une solution de matrice de micro-propulseurs MEMS à base de nanothermites [180] Al/CuO mises en solution avec de la nitrocellulose (~10 wt%) déposable par 3D printing. Ils obtiennent une impulsion spécifique variant de $155,9 \mu\text{N.s}$ à $346,9 \mu\text{N.s}$. Pour fabriquer chaque cellule de leur dispositif, visible sur la Figure 1.32.(a), ils partent d'un wafer silicium classique sur lequel sont déposés : une membrane en polysilicium soit le futur élément chauffant (initiateur), puis des contacts en or. Au dos du wafer, est creusée la tuyère par DRIE (*deep reactive ion etching*). En parallèle est fabriquée la chambre de combustion qui est collée sur le wafer au-dessus des initiateurs puis remplie de matériau énergétique (Figure 1.32.(b)). Le dos de la chambre de combustion est ensuite scellé. La matrice de micro-propulseurs à base de thermite Al/CuO, visible sur la Figure 1.32.(c,d), présente un temps d'initiation de $\sim 478 \mu\text{s}$ en utilisant comme matériau Al/CuO/NC 10 wt%, contre $271 \mu\text{s}$ en utilisant uniquement Al/CuO.

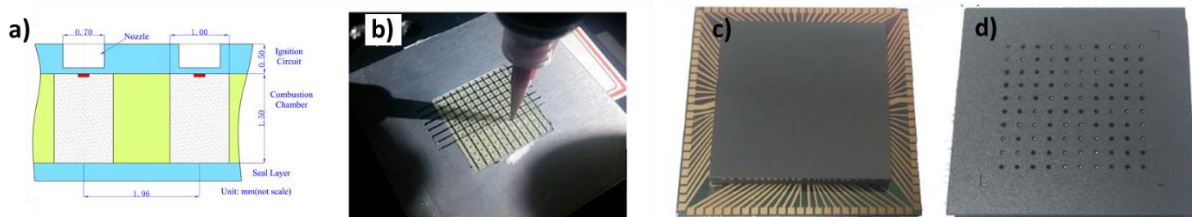


Figure 1.32 : Schéma et photos du micro-propulseur [180] avec (a) schéma du dispositif, (b) photo de la dépose du matériau énergétique par 3D printing, (c) vue face arrière et (d) vue face avant du dispositif final

En résumé, la base des composants pyroMEMS de la littérature reste, en dehors de leur petite taille et de leur usage unique, l'initiation par élément résistif chauffant, c'est-à-dire par effet Joule. Le matériau énergétique utilisé et son intégration varient pour obtenir des effets différents en fonction des applications. Dans le cas des pyroMEMS à base de propergol [176], [177] les temps d'initiation sont plus longs ($\sim 100 \text{ ms}$), ainsi que la durée de flamme ($\sim 500 \text{ ms}$). A contrario, les pyroMEMS à base de thermites [114], [178] présentent des temps d'initiation très courts $\sim 10 - 100 \mu\text{s}$, avec également une durée de flamme (étincelle) très courte.

Certains propergols ont l'avantage d'être visqueux et peuvent donc être facilement déposés par 3D printing ou autre méthode similaire. D'un autre côté, les thermites peuvent être déposées par des dépôts en phase vapeur, méthodes utilisées en salle blanche pour la microélectronique,

permettant une production de plusieurs centaines de pyroMEMS par substrat et donc une réduction des coûts de fabrication.

IV. Conclusion

Nous avons vu que les systèmes électroniques sont omniprésents dans tous les secteurs industriels et d'armement. Leur diffusion dans notre vie quotidienne (domotique, smartphones, véhicule connecté, ordinateur au sens large) engendre des problématiques de sécurité des données qu'ils contiennent. Ces données peuvent contenir des informations personnelles, mais aussi des propriétés intellectuelles, bancaires ou des secrets militaires quand il s'agit de systèmes d'armement. Cela attire la convoitise de personnes mal intentionnées, que ce soit pour un enrichissement personnel, du sabotage, de l'espionnage industriel ou militaire.

C'est la raison pour laquelle des solutions sécuritaires sont installées sur les systèmes critiques. Elles prennent soit la forme de solutions logicielles (mot de passe, cryptage, application de type firewall), ou de protection contre une intrusion physique possible en renforçant le packaging ou via les PUF (Physical Unclonable Functions) ou topologies leurres.

Ces dernières années, compte tenu du nombre croissant de menaces, un nouveau type de solution est apparu, basé sur l'intégration de matériaux énergétiques (organique ou autre composite) sur le système électronique à protéger, afin de supprimer définitivement les données stockées pour empêcher leur détournement ou piratage.

Jusqu'ici, tous les travaux de la littérature imposent des contraintes de conception et certains exigent des contraintes sur la fabrication de la puce électronique, comme une épaisseur inférieure à 200 μm pour pouvoir être détruite. De plus, les résultats montrent un endommagement de la puce superficiellement, laissant ainsi une possibilité de reverse engineering pour récupérer les données critiques contenues. Enfin, nous avons vu que les systèmes publiés dans la littérature sont activés thermiquement et avec des temps longs (\sim seconde) nécessitant des sources d'alimentation trop volumineuses pour être miniaturisées.

Ainsi l'objectif de ma thèse est de développer un dispositif de sécurité ultime, générique, c'est-à-dire intégrable sur tout système électronique miniature ($< 1 \text{ cm}^2$), incontournable et capable de supprimer définitivement les données stockées en moins d'une milliseconde pour empêcher leur détournement ou piratage.

De plus, nous souhaitons un dispositif de type « plug & play », intégrable sur le composant à protéger de façon discrète. En cas de détection d'une intrusion, le dispositif s'activerait et détruirait physiquement les données, par destruction mécanique du composant cible. Pour effectuer une telle fonction, nous avons opté pour l'utilisation d'un matériau énergétique à base de nanothermites Al/CuO, source d'énergie solide importante, fiable, stockable sur des

décennies et déclenchable en une fraction de milliseconde par un pyroMEMS. Leur efficacité a été démontrée lors du travail de thèse de A. Nicollet.

La suite du manuscrit est organisée en 3 chapitres. Les deux suivants présentent la conception et le développement du pyroMEMS et du matériau énergétique, deux éléments clés du dispositif car le pyroMEMS doit assurer un déclenchement de la destruction avec une fiabilité de 100% et en moins de 1 ms. Le matériau énergétique doit pouvoir être stocké de façon sûre et stable pendant 30 ans à 150 °C et sous déclenchement assurer la destruction irréversible de 90% des données d'un composant mémoire. Le dernier chapitre décrira la conception et la réalisation d'un démonstrateur.

Quelques questions et verrous technologiques ont été adressés :

- Comment optimiser l'initiation des pyroMEMS pour consommer un minimum d'énergie pour le déclenchement du système de sécurité ?
- Comment optimiser en composition la thermitte Al/CuO pour détruire définitivement la puce silicium d'épaisseur 500 μm ?
- Comment formuler ce nouveau matériau énergétique pour le rendre compatible avec une méthode de dépose par 3D printing ?
- Quelle masse de matériau énergétique minimale est nécessaire pour détruire une puce silicium ?
- Quelles sont les contraintes à prendre en compte pour l'intégration finale et le développement du dispositif ?

La réponse à chacune de ces questions est détaillée dans les 3 chapitres suivants.

CHAPITRE 2

FABRICATION ET CARACTERISATION DES PYROMEMS

I. Introduction

Parmi ces dispositifs de sécurité ultime c'est-à-dire anti-intrusion par destruction des données, nous avons retenu ceux à base de matériaux énergétiques qui présentent l'intérêt d'une réponse rapide et d'un taux de destruction élevé. Un point clé de ces dispositifs, outre le matériau énergétique qui va produire la destruction des données par réaction exothermique violente, est le composant qui va initier cette réaction. Nous avons proposé au chapitre précédent d'utiliser un composant disponible au LAAS, de type pyroMEMS, qui présente l'avantage d'être très compact, très réactif, compatible avec l'utilisation d'une électronique embarquée et permet, selon sa conception d'initier tous types de matériaux énergétiques.

Dans ce deuxième chapitre, après la présentation de ses différents paramètres dimensionnant (épaisseurs des couches Al/CuO de la nanothermite, la forme du filament résistif capable de convertir l'énergie électrique en énergie thermique, et bien sûr le substrat), nous présentons le procédé de fabrication du pyroMEMS. Nous avons fait le choix de travailler avec deux modèles de pyroMEMS, appelés NBW03 et PYRO17. Ensuite, les composants pyroMEMS fabriqués sont caractérisés en initiation, soit par décharge capacitive, soit par effet Joule. Aussi, afin de comprendre un peu les mécanismes d'initiation des thermites multicouches, ces dernières ont été initiées par rampe de tension pour suivre en temps réel l'évolution de la résistance. Cela a permis de voir que l'initiation ne se faisait pas uniquement par effet Joule mais l'application d'une différence de potentiel entre les contacts était à l'origine de fuite de courant dans les multicouches. Enfin dans une dernière section, la conception, la fabrication et la caractérisation d'un pyroMEMS respectant la norme STANAG 4187 (1A/1W/5 min) sont présentées.

II. Les procédés et choix technologiques

Un pyroMEMS est composé de 3 éléments (Figure 2.1) :

- un substrat en verre
- une métallisation constituant les contacts électriques et la résistance chauffante
- une thermite multicouche Al/CuO

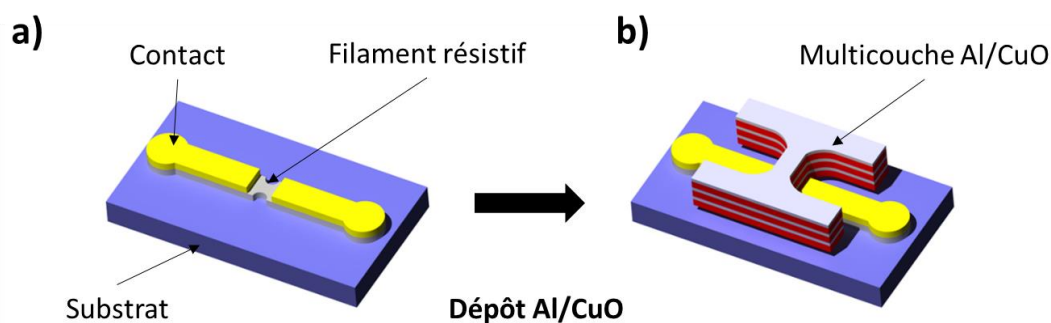


Figure 2.1 : illustration d'un pyroMEMS (a) avant dépôt de la thermite multicouche, (b) avec thermite

II.1. Le substrat

En micro-électronique, le substrat le plus commun est le silicium. Il se présente comme un disque, appelé wafer, généralement de 4 pouces (en laboratoire) de diamètre et 500 μm d'épaisseur. Cependant le silicium cristallin possède une conductivité thermique élevée $\sim 140 - 170 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (à 300 K) [7], [183] ce qui le rend non utilisable pour réaliser des plates-formes chauffantes qui, pour limiter l'énergie électrique nécessaire à chauffer, doit être la plus résistante thermiquement. De plus, dans notre cas, la conductivité thermique du substrat a aussi un impact direct sur la réactivité de la thermité qui est déposée dessus. Si la dissipation thermique dans le substrat est trop importante, cela ralentit la vitesse de combustion du front de flamme dans la thermité jusqu'à stopper la réaction. Les films minces diélectriques (SiO_x ou SiN_x) [184], [185], ont été une option très intéressante pour les plates-formes chauffantes dans les années 1990 car ils allient faible conductivité thermique (entre 1,5 et $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et faible épaisseur. Mais ils amènent des contraintes et une fragilité à la structure que nous ne pouvons pas risquer, comme une mauvaise adhérence des couches métalliques sur ceux-ci. Des membranes épaisses polymères de type PET (Polyéthylène téréphtalate) [13] ou résine photosensible SU-8 [11] et d'autre comme du Kapton ont aussi été utilisées pour supporter une résistance chauffante. Cependant la thermité étant déposée sous vide (cf. partie II.3.), il nous est impossible de travailler sur un substrat polymère qui dégazerait pendant le dépôt. Finalement, le seul matériau qui permet un bon compromis entre robustesse, contrainte de dépôt sous vide et faible conductivité thermique est le verre. Ce matériau offre une conductivité thermique égale à $\sim 1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, et est classiquement utilisé en salle blanche pour la réalisation de MEMS et de dispositifs micro fluidiques, il ne nécessite pas de traitement de surface ou d'étapes technologiques supplémentaires comme du polissage. Nous utiliserons donc un verre (wafer 4 pouces, verre AF32, *SCHOTT AG*, Allemagne [186]) pour réaliser le pyroMEMS.

II.2. La métallisation

Le filament résistif consiste en un film métallique déposé sur le substrat par évaporation dans un bâti sous vide comme précédemment mentionné. Ces méthodes de dépôt permettent de déposer des couches minces métalliques d'épaisseur de 10 nm à quelques μm relativement uniforme ($\pm 5\%$ sur la surface d'un wafer 4 pouces), avec des vitesses rapides (50 \AA.s^{-1}) et pour un coût relativement faible car sur de grandes surfaces. Le dessin de la forme du filament ou des contacts électriques du métal est fait par une étape préalable de photolithographie comme décrite dans la partie III.1.

Ici deux métaux sont déposés : une première couche de métal qui définit le filament servant à la résistance chauffante puis une couche d'or assurant les connexions électriques. Dans tous

composants électroniques, l'or est utilisé comme couche supérieure pour les connexions électriques car il possède une très haute conductivité électrique, $\sim 45,2 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ permettant de limiter les résistances parasites entre le composant et l'extérieur. De plus, il ne s'oxyde pas et il protège les autres métaux de l'oxydation.

Le titane a été choisi pour le filament. En plus de son faible coût, le titane est très courant dans les procédés microélectroniques pour sa bonne adhérence sur les substrats de silicium et de verre. Ce métal présente une résistivité de $\sim 4,27 \cdot 10^{-7} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ (contre $\sim 2,21 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ pour l'or) ce qui en fait un candidat de choix pour la réalisation d'une résistance de faible valeur. En effet une résistance électrique, notée R , dépend de trois paramètres (Eq 2.1) : la résistivité du matériau, notée ρ , la longueur du filament, notée L , et sa section (largeur (l) x hauteur (h)), notée S .

$$R = \frac{\rho \times L}{S} = \frac{\rho \times L}{l \times h} \quad \text{Eq 2.1}$$

Lors des précédents travaux, deux dessins de résistance ont été élaborés. Le premier, un filament serpentin de $\sim 67 \text{ } \Omega$ appelé par la suite Pyro17. Le deuxième, plus court, consiste en un point étroit de $5 \text{ } \Omega$ ou $2 \text{ } \Omega$ en fonction de l'épaisseur de Ti (300 ou 350 nm) qui est appelée NBW03. Toutes deux sont représentées en Figure 2.2 : on y voit en jaune la partie contact électrique en or et entre les contacts la partie résistance en titane.

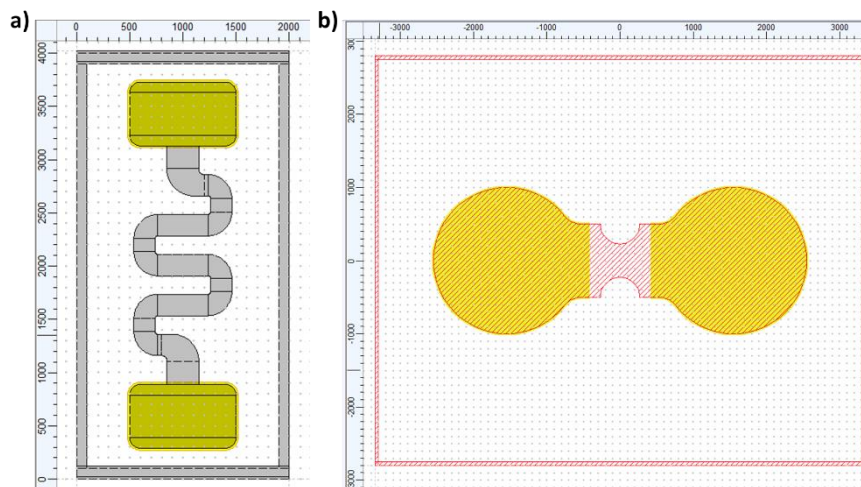


Figure 2.2 : Dessin de la résistance du pyroMEMS (a) serpentin de $67 \text{ } \Omega$ modèle Pyro17, (b) point étroit de $5 \text{ } \Omega$ modèle NBW03

La version Pyro17 présente une surface de chauffe supérieure à celle de NBW03 : $\sim 1 \text{ mm}^2$ contre $\sim 0,6 \text{ mm}^2$ équivalent à un seul point chaud. Cette concentration de chaleur en un seul point permet de ne pas chauffer tout le bloc de thermite et donc d'accélérer l'initiation.

A noter que le choix du titane offre aussi un avantage car il forme avec le CuO une thermite, $\text{Ti} + \text{CuO} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Cu} + \sim 3,05 \text{ kJ.g}^{-1}$ [187], [188], donc l'échauffement sera aidé par la réaction entre le filament et la première couche de CuO directement en contact. En d'autres termes, la résistance se transforme en TiO_2 , qui est une réaction d'oxydation exothermique.

II.3. La nanothermite

II.3.a. La technique de dépôt des multicouches

La thermite consiste en un multicouche Al/CuO. Les couches d'Al et de CuO sont déposées par pulvérisation cathodique, technique de dépôt largement utilisée en micro-électronique pour élaborer des matériaux en couches minces, tels que des métaux, semi-conducteurs ou encore des oxydes isolants. Elle a l'avantage d'être assez simple et rapide, malgré le coût machine important, et d'avoir une bonne maîtrise de la nature et des épaisseurs des couches déposées. Le principe est le suivant : le substrat sur lequel on souhaite déposer la thermite est disposé sur une plaque métallique, l'anode, reliée à la masse. Une cible du matériau à déposer est placée sur une plaque jouant le rôle de cathode. Le tout est placé dans une chambre sous vide (10^{-5} Pa). Un potentiel électrique est appliqué entre l'anode et la cathode, et un gaz inerte, l'argon, est introduit dans la chambre, ce qui a pour effet de créer un plasma froid. Les ions Ar^+ sont attirés à grande vitesse vers la cathode, et entrent en collision avec les atomes de la cible qui sont arrachés de la surface. Ces atomes viennent alors se déposer sur le substrat. Les électrons secondaires émis par la cible lors des collisions ont assez d'énergie pour ioniser les atomes d'Ar, qui vont alors répéter le même schéma, le processus est donc auto-entretenu. La Figure 2.3. illustre le principe de façon simplifiée. Pour le dépôt de couches d'oxydes métalliques, telles que l'oxyde de cuivre, un plasma d'oxygène (plasma O_2) est ajouté au plasma d'argon. Le film de CuO polycristallin est obtenu par un dépôt sous une pression d'argon de 4 mTorr (533,3 mPa) et une puissance de pulvérisation de 600 W, avec un rapport Ar/ O_2 de 20/80.

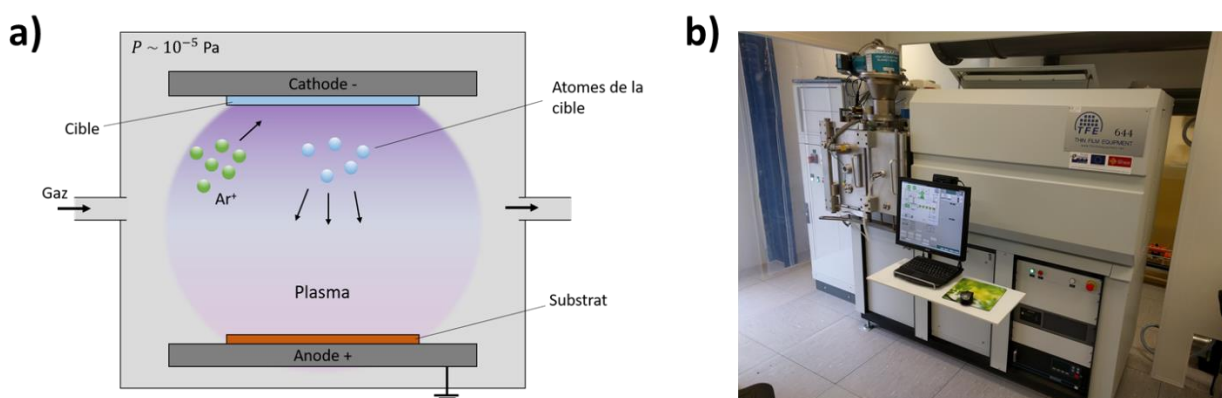


Figure 2.3 : (a) Schéma de principe du procédé de dépôt par pulvérisation cathodique. (b) Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique Thin Film Equipment (TFE) présent au LAAS [115]

Sur les pyroMEMS, nous avons choisi de déposer 15 bicouches Al/CuO chacune d'épaisseur 150 nm. L'épaisseur totale est donc de 4,5 μ m. Ce choix est issu d'études précédentes montrant un bon compromis entre, temps d'initiation ($< ms$), intensité du flash émis par la réaction de la thermite suffisant pour initier tous types de matériau en aval, et, temps de dépôt. Bien sûr, il serait possible de déposer plus de bicouches (jusqu'à 30) ou des couches avec des épaisseurs plus importantes (jusqu'à 300 nm). Cette dernière option permettrait un flash plus intense et

plus long mais occasionnerait des temps d'initiation plus longs. Dans de nombreuses applications, la rapidité d'initiation est une caractéristique recherchée.

II.3.b. L'impact du masque « shadow » sur le dépôt de la thermitte

Pour la mise en forme de la thermitte, qui est un matériau énergétique, il ne peut pas être utilisé de lift-off. En effet la résine utilisée pour le lift-off est un composé organique qui peut accumuler de l'énergie lors de la dépose de la thermitte et entrainer son initiation. Donc nous utilisons un masque physique (« shadow mask » abrégé SM) placé devant l'échantillon lors de la dépose (Figure 2.4).

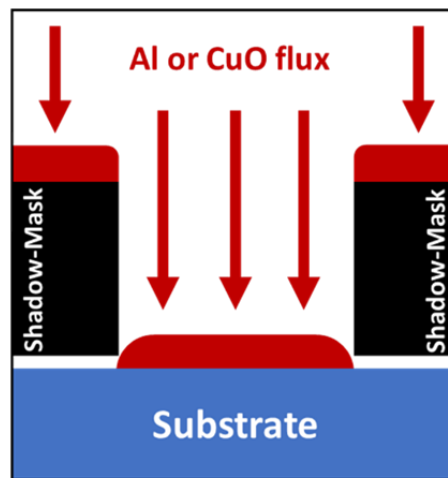


Figure 2.4 : Schéma illustrant l'utilisation d'un masque shadow

Deux versions de SM existent : soit en silicium (appelé par la suite SM_Si), d'épaisseur 500 μm , gravé de part en part par DRIE (Deep Reactive Ion Etching ou en français gravure ionique réactive profonde). Le masque est placé et maintenu sur la plaque de verre qui contient les pyroMEMS grâce à des pinces métalliques. Cependant la métallisation par pulvérisation n'est pas directive : les atomes sont projetés dans toutes les directions et ainsi, certains atomes vont rebondir sur les parois des cavités du masque physique (cf. Figure 2.4). De cette façon la couche qui se dépose au centre des cavités est plus épaisse que sur les bords. Ceci a un impact direct sur l'épaisseur des multicouches Al/CuO (cf. Figure 2.5.(a)).

Une deuxième version de SM est une feuille de nickel (appelé par la suite SM_Ni) de 50 μm d'épaisseur fabriquée par électrodéposition. Le masque est maintenu plaqué contre l'échantillon grâce à une matrice d'aimants. Compte tenu de la faible épaisseur de la feuille de Ni, le rapport entre hauteur et largeur des ouvertures est négligeable ce qui supprime l'effet de « diffraction » des atomes observé avec le SM_Si. La thermitte ainsi déposée présente une épaisseur uniforme sur toute sa surface (cf. Figure 2.5.(b)).

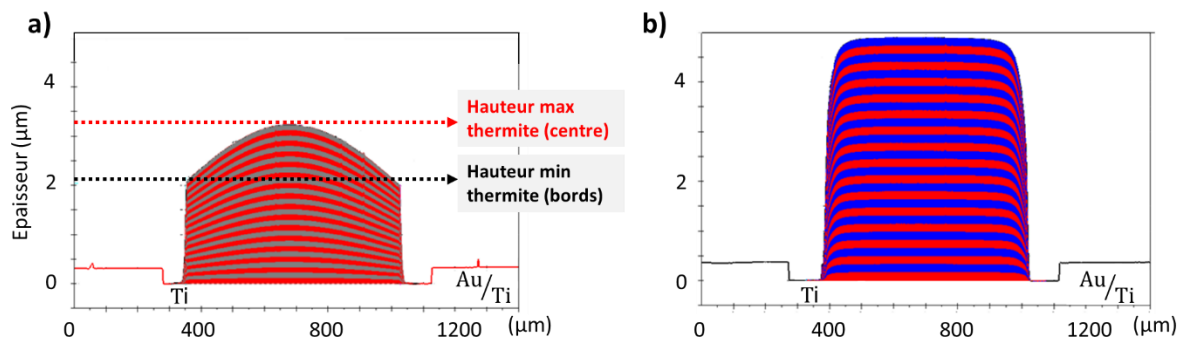


Figure 2.5 : Schéma d'une mesure d'épaisseur d'un stack de thermitte multicouche Al/CuO (composée de 15 bicouches, chaque couche mesurant 150 nm : 15 x 150/150) déposé au travers (a) SM_Si, (b) SM_Ni

Les SM_Ni permettent d'obtenir des dépôts quasi-parfaits en termes d'uniformité et de conformité par rapport à la consigne. Là où des masques plus épais (SM_Si) ne permettent de déposer que 70 à 80% en volume de la matière désirée. On obtient ainsi des dispositifs dont le signal lumineux de la flamme est jusqu'à 59% plus intense. Cependant ce très bon résultat est largement tempéré par la détérioration des temps d'initiation qui sont 55 fois plus élevés pour les dépôts au travers de SM_Ni comparé aux dépôts obtenus au travers de SM_Si (102 µs contre 54.4 ms sous 6.125 W) et beaucoup plus dispersés. Ceci est dû à la plus grande épaisseur des dépôts obtenus.

A noter aussi que nous avons (non présenté ici) étudié l'impact du champ magnétique autour des aimants sur la qualité des couches déposées. Le dépôt de thermitte réalisé avec un aimant placé sous la plaquette au travers d'un masque SM_Si a un volume total de 8% plus élevé que le dépôt de référence sans aimant (toujours avec SM_Si). La thermitte réalisée avec un aimant sous la plaquette a un temps d'initiation identique à celle déposée sans aimant, mais les temps d'initiation sont plus « dispersés » lorsqu'un aimant est utilisé. Ainsi, nous utiliserons un SM_Si pour la réalisation des dépôts des multicouches Al/CuO sur les pyroMEMS, car la minimisation de l'énergie électrique d'initiation est une exigence primordiale, même si le SM_Ni permet un dépôt plus propre, et surtout des masses de thermites plus importantes.

III. Procédé de fabrication des pyroMEMS

Lors de mon arrivée au laboratoire, j'ai pu bénéficier d'un procédé de fabrication des pyroMEMS bien établi. Comme mentionné, les substrats utilisés sont des wafers de verre de 4" et ont une épaisseur de 500 µm. Avant de commencer le procédé de fabrication, le substrat de verre est nettoyé par plasma oxygène d'une puissance de 800 W pendant 5 min afin d'assurer une bonne adhésion des résines et métaux par la suite.

III.1. Dépôt et mise en forme du filament

La mise en forme du filament résistif et des contacts électriques est réalisée par photolithographie optique, permettant de transférer l'image d'un masque vers un substrat, à l'aide de résines photosensibles. La première étape consiste donc à réaliser les photo-masques nécessaires pour l'ensemble des étapes de mise en forme. Pour cela, le dessin du masque est d'abord réalisé sur un logiciel appelé *Clewin*, en prenant en compte les différentes couches nécessaires. Puis les photo-masques (un masque par couche) sont réalisés par lithographie laser. Cela comprend une étape de dépôt Ti/Au pour mettre en forme la résistance (filament et contacts), et une étape de gravure chimique de l'or pour faire apparaître le filament résistif en Ti. Deux designs de puce (labellisé Pyro17 et NBW03) ont été utilisés. Le filament comportant la résistance en Ti et les contacts en Au est mis en forme par un procédé dit de « lift-off » comprenant 5 étapes (Figure 2.6) décrites ci-dessous.

1. Une couche de résine photosensible négative (AZ NLOF 2035) épaisse de 5 μm est déposée sur le substrat verre par spin coating (enduction centrifuge), qui consiste en une platine tournant à quelques milliers de tours par minute. Le wafer est maintenu sur la platine par aspiration. La vitesse de rotation, l'accélération ainsi que le temps de rotation permettent de contrôler l'épaisseur de résine déposée. Le wafer est ensuite placé sur plaque une chauffante à 110 °C pendant 90 s afin d'évaporer les solvants contenus dans la résine.

2. La résine est insolée à la lumière UV (405 nm) à travers le masque correspondant au motif de la résistance. La résine exposée aux UV réticule (durcit dans le cas de la résine négative). Après insolation, le wafer est recuit une seconde fois (110 °C - 90 s) pour finir de durcir la résine.

3. Le wafer est plongé dans un bain de solution MFCD26, soit un développeur capable de dissoudre les zones de résine non désirées, dans notre cas, la résine non insolée aux UV.

4. Le substrat est ensuite placé dans un bâti de dépôt métallique par évaporation pour le dépôt de la couche de Ti et de la fine couche d'Or (300 nm). Pour la fabrication de nos pyroMEMS nous avons choisi une épaisseur de Ti de 300 nm.

5. Le substrat métallisé est plongé dans un bain de diméthylsulfoxyde (DMSO) chauffé. Ce solvant dissout la résine afin de ne laisser plus que le titane et l'or seulement aux endroits où la résine n'était pas présente.

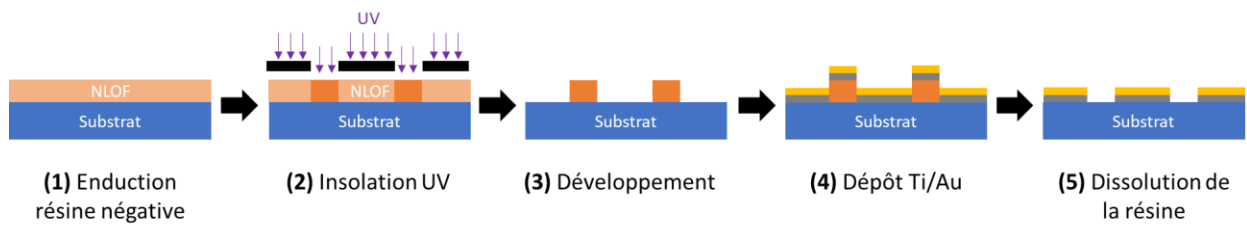


Figure 2.6 : Principe du procédé de lift-off utilisé pour la mise en forme des filaments résistifs

L'étape suivante consiste à graver l'or présent au niveau du filament pour ne laisser que le Ti. Pour cela, une nouvelle étape de photolithographie consiste à venir enduire le substrat d'un film de $1\ \mu\text{m}$ d'une résine photosensible, cette fois-ci positive (ECI 3012). De la même façon, la résine est recuite ($90\ ^\circ\text{C}$, 1 min) puis exposée aux UV à travers un nouveau masque consistant à protéger les contacts électriques de l'exposition. Cette étape nécessite d'aligner le masque par rapport aux motifs déjà présents sur le substrat. Cet alignement est effectué manuellement, directement dans la machine d'insolation qui possède un système d'alignement précis au micron. Après un second recuit ($110\ ^\circ\text{C}$, 1 min), la résine est développée, laissant de la résine seulement au niveau des contacts. La gravure de l'or est réalisée en plongeant le substrat dans une solution mélange d'iodure de potassium et de diiode ($\text{KI} + \text{I}_2$) entre 1 et 2 minutes, en fonction de l'épaisseur d'or à graver. Une fois les filaments résistifs en titane apparents c'est-à-dire la gravure complète de l'or à la surface de ceux-ci, le substrat qui comprend désormais des filaments en titane distincts des contacts en or est nettoyé à l'acétone pour enlever la résine restante.

La Figure 2.7. présente une photo d'un substrat de pyroMEMS NBW03 prêt pour le dépôt de la nanothermite multicouche Al/CuO.

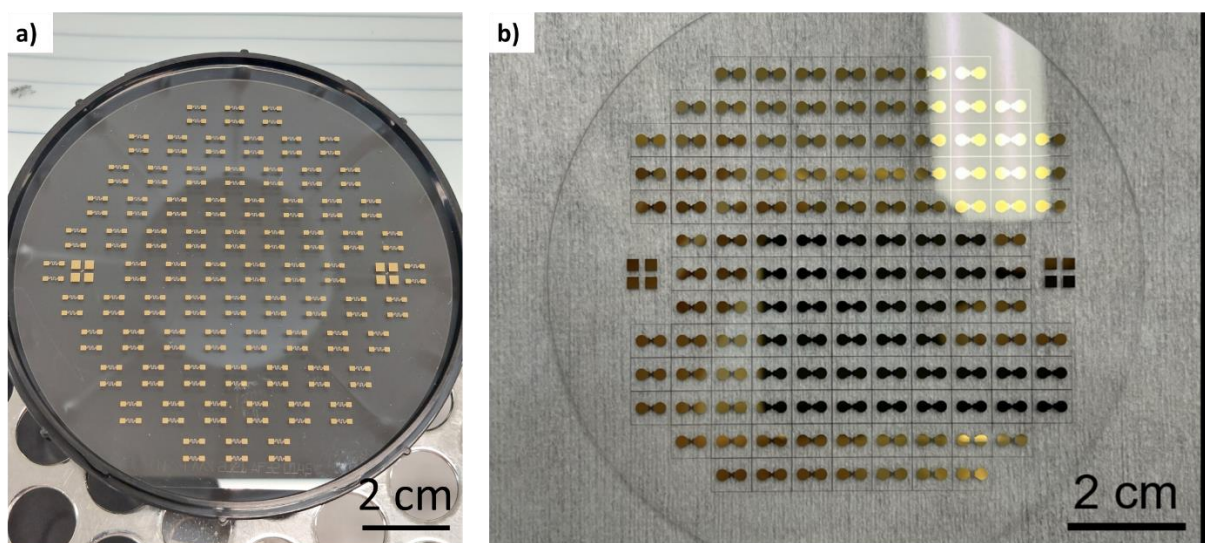


Figure 2.7 : Photo d'un substrat verre comportant les métallisations (a) Pyro17, (b) NBW03 (filament résistif et pads électriques), avant dépôt des multicouches

III.2. Dépôt de la nanothermite et découpe

L'étape suivante est donc le dépôt des 15 bicouches Al/CuO, comme décrit au paragraphe II.3. qui ont deux formes de thermites différentes. La puce Pyro17 a une surface de $1,8 \times 3,8 \text{ mm}^2$ avec $2,72 \text{ mm}^2$ de thermites. La NBW03 a une surface de $6,6 \times 5,5 \text{ mm}^2$ avec $12,95 \text{ mm}^2$ de thermite (Figure 2.8).

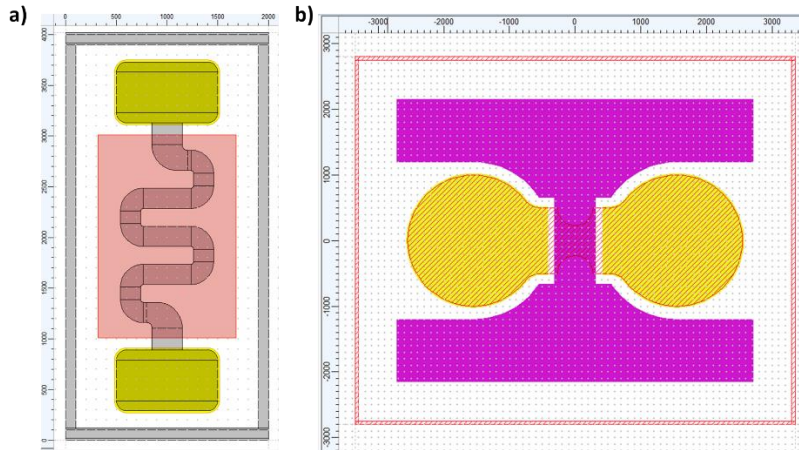


Figure 2.8 : Dessin des pyroMEMS (a) modèle Pyro17, (b) modèle MBW03 avec la forme de la thermite multicouche déposée sur la résistance de titane

Un exemple de thermite 15 bicouches Al/CuO 150/150 déposée avec un SM_Si est présentée Figure 2.9. On y voit en (a) une coupe FIB (*Focused ion beam*) au centre de la thermite, les épaisseurs des couches y sont respectées, et on ne note que très peu de défauts. Par contre, en (b), on observe un défaut dans l'empilement et des épaisseurs de couche très fines lorsque la thermite est déposée au-dessus de la lisière de la couche de titane.

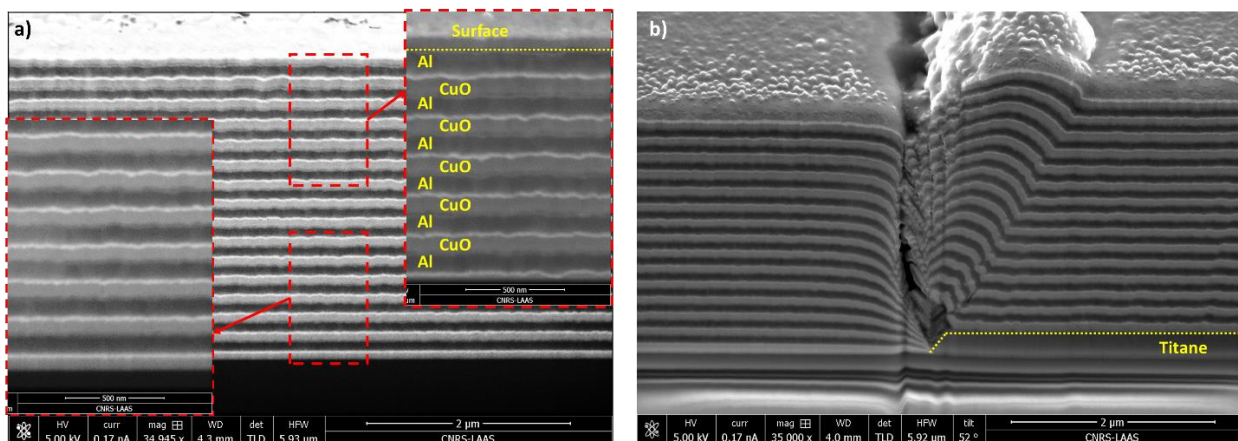


Figure 2.9 : Photo d'une coupe FIB d'une thermite Al/CuO multicouche 15x150 nm/150 nm (a) au centre de la thermite, (b) défaut sur l'empilement occasionné par la marche de titane

Après le dépôt de la nanothermite, les substrats comportant une centaine de puces d'initiation, 125 dans le cas des NBW03 et 984 pour les Pyro17 (filaments recouverts de la nanothermite) sont alors découpés individuellement. La Figure 2.10. montre une image optique d'un initiateur après découpe. En (a), une puce Pyro17, où la thermite est déposée sur la résistance en serpentin. On obtient pour ce modèle des résistances entre 60 et 70 Ω . En (b), une puce NBW03, où le « H »

retourné constitue la thermite, déposée sur la résistance en Ti. La résistance électrique de l'initiateur obtenue communément avec ce type de dispositif est de l'ordre de 3 à 5 Ω .

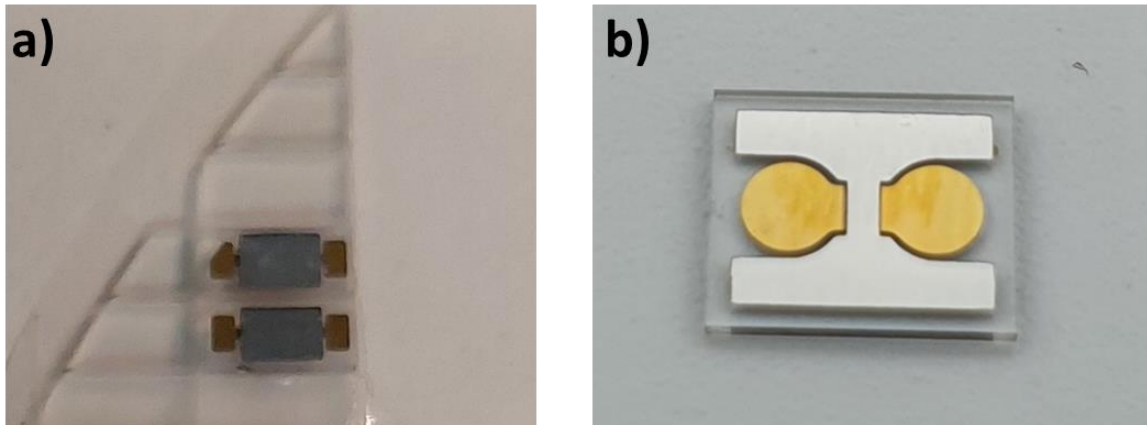


Figure 2.10 : photo d'un initiateur aussi appelé pyroMEMS de type (a) Pyro17, (b) NBW03

IV. Caractérisation de l'initiation des pyroMEMS

Deux méthodes d'initiation sont possibles : soit par effet Joule, soit par décharge capacitive. Nous allons voir les caractéristiques d'initiation des deux types de pyroMEMS selon ces deux modes.

IV.1. La sensibilité, condition de non feu

La sensibilité des bicouches et des puces se caractérise par des tests de non feu. Ces tests s'effectuent en envoyant un courant continu progressif dans une puce jusqu'à son initiation. L'objectif est de trouver le niveau de courant / puissance que la puce peut encaisser sans s'initier.

Dans le Tableau 2.1. est présenté le résultat de puissance de non feu sur des pyroMEMS de 15 bicouches Al/CuO d'épaisseur 150 nm, est annoté le nombre de bicouches x épaisseur Al en nanomètre / épaisseur CuO en nanomètre. Les pyroMEMS testés présentaient une résistance de $2 \pm 0,2 \Omega$ pour les NBW03 et $67 \pm 4 \Omega$ pour les Pyro17. On constate que le courant de non feu est 7,5 fois plus grand pour les puces NBW03 que pour les Pyro17. Cependant la puissance de non feu ne présente qu'un facteur 2 entre les deux types de puces. A noter que les différences entre ces deux puces sont la valeur de la résistance du filament, la surface de chauffe du filament et le volume total de la thermite.

Tableau 2.1 : Conditions de non feu pour des pyroMEMS NBW03 (~2 Ω) et Pyro17 (~67 Ω)

pyroMEMS	Multicouches	Surface de chauffe	Volume de la thermite	Courant de non feu	Puissance de non feu
NBW03 (2 Ω)	15 x 150/150	1 mm ²	0,058275 mm ³	~750 mA	~1125 mW
Pyro17 (67 Ω)		0,6 mm ²	0,01224 mm ³	~100,9 mA	~681,8 mW

IV.2. L'initiation par effet Joule, impulsion de courant

Un courant électrique est injecté dans la résistance en Ti. Son échauffement chauffe la nanothermite qui est à son contact jusqu'à sa température d'auto inflammation, ce qui provoque son initiation. Ensuite, la réaction se propage dans le reste de la nanothermite, ce qui est détecté par le flash lumineux émis par les fortes températures de réaction (cf. Figure 2.11).

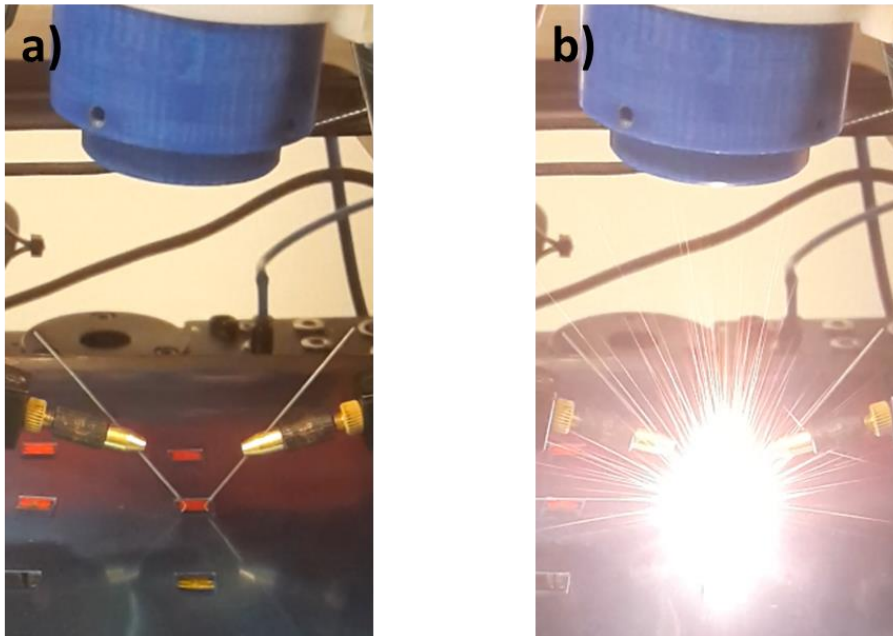


Figure 2.11 : Photo de l'initiation d'une puce type MBW03 (a) avant, (b) après initiation

Le courant électrique est envoyé via une source pyrotechnique (NIMTECH AKLV16) générant des impulsions de courant contrôlables en intensité et en temps, et assurant des fronts de montée du courant d'environ 25 μ s. Ce point est essentiel car les temps d'initiation peuvent être de l'ordre de quelques 10^{ème} à quelques 100^{ème} de microseconde, et donc les caractéristiques des alimentations de laboratoire classiques ne permettent pas des fronts de montée suffisamment rapides. Le banc expérimental utilisé pour caractériser l'initiation des puces est présenté sur la Figure 2.12.

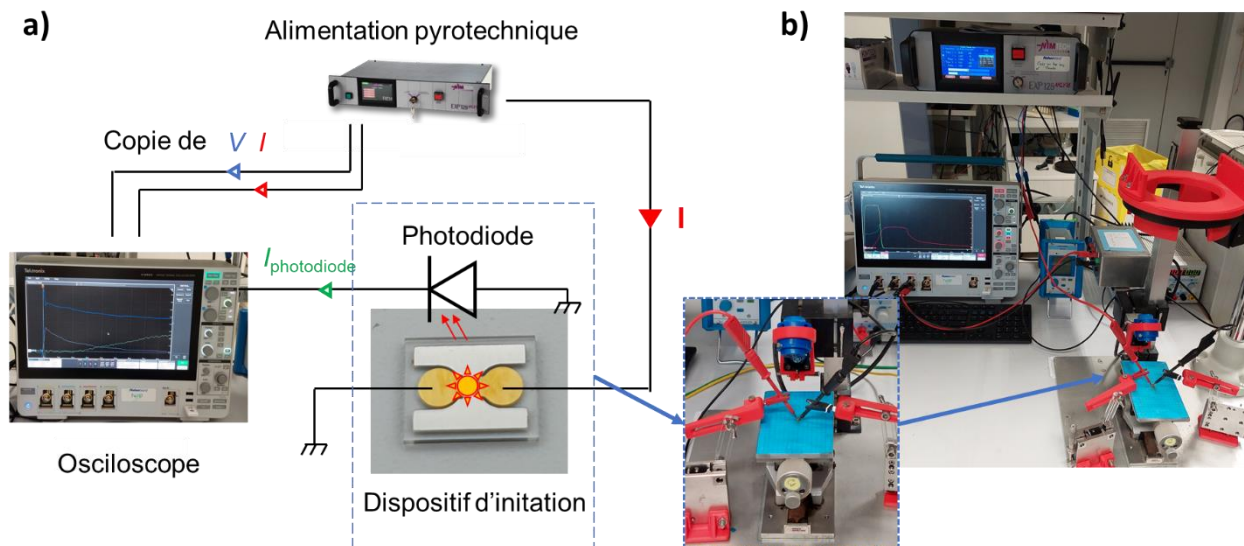


Figure 2.12 : (a) Schéma du principe, (b) photo du banc expérimental pour caractériser l'initiation des puces pyroMEMS par impulsion de courant via une alimentation Pyro

Le signal électrique envoyé pour initier la puce est une impulsion de courant de 1,15 A. Dans cette expérience, la durée du pulse n'est pas importante : il est suffisamment long pour permettre l'initiation puis le temps d'initiation est détecté par une photodiode (VISHAY, BPV10) polarisée à 5 V et placée à 5 cm au-dessus de la nanothermite à caractériser. Le photocourant produit par la diode est mesuré au travers d'une résistance de 1 k Ω . Enfin, il est à noter que nous travaillons à une puissance fixe de 6,125 W permettant des initiations en moins de 1 ms avec nos pyroMEMS. Ainsi, en fonction des légères variations de la valeur de résistance d'un pyroMEMS à l'autre, la valeur du courant de consigne est ajustée pour maintenir cette puissance d'initiation fixe.

La Figure 2.13. présente un exemple de résultat d'initiation d'une puce NBW03, 5 Ω avec 15 bicouches Al/CuO 150/150, avec en bleu le photocourant issu de la photodiode, interprétation électrique du flash lumineux, et en rouge l'impulsion de courant appliquée, soit un créneau de 1,15 A. On constate que très vite après l'initiation, le niveau du courant traversant la résistance chauffante retombe à zéro. Lors de la combustion de la thermitte, la résistance est détruite, ou suffisamment endommagée, atteignant une valeur de l'ordre du M Ω . La couche de titane résistive s'oxyde, comme précédemment mentionné.

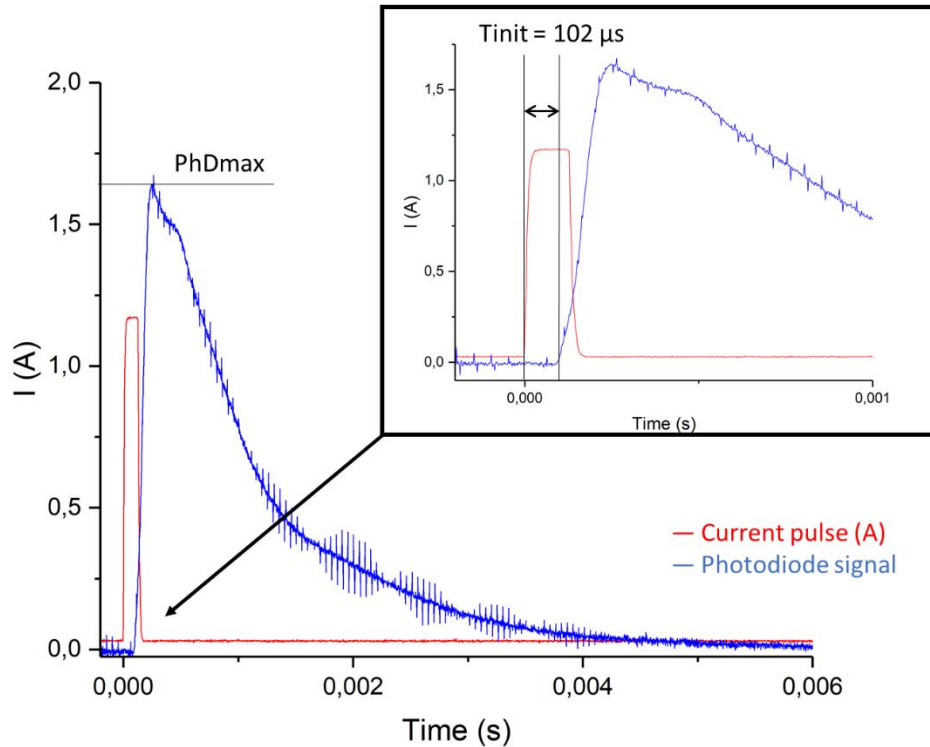


Figure 2.13 : Graphique du pulse de courant et du signal de la photodiode lors de l'initiation d'une puce NBW03, 5 Ω , 15 x 150/150, illustrant la mesure du temps d'initiation et du signal maximum de la photodiode

Les délais d'initiation sont donc calculés en mesurant le temps entre l'application du courant et l'apparition du flash lumineux. Sur les pyroMEMS NBW03 de 5 Ω , le temps d'initiation est de $0,10 \pm 0,018$ ms. L'intensité maximale, et donc l'intégrale sous la courbe, du signal de la photodiode sont impactés directement par la distance entre celle-ci et la puce. Ces valeurs dépendent du réglage du banc expérimental refait à la main pour chaque série de tests.

Le Tableau 2.2, présente les résultats des tests d'initiation par impulsion de courant sur les pyroMEMS NBW03, 15 tests ont été effectués par type de puce les valeurs moyennes sont reportées dans le tableau.

Tableau 2.2 : Caractéristique d'initiation des puces NBW03 par impulsion de courant à la puissance 6,125 W (1,1 A)

PyroMEMS	Épaisseur totale thermite (μm)	Temps initiation (ms)	Intensité maximale de la photodiode (A)	Intégrale du signal de la photodiode (A.s)
NBW03 20 bicouches Al/CuO 115/115	4,6	$0,098 \pm 0,07$	$2,55 \pm 0,1$	$1,97 \pm 0,09$
NBW03 15 bicouches Al/CuO 150/150	4,5	$0,10 \pm 0,02$	$1,46 \pm 0,03$	$1,56 \pm 0,04$
NBW03 20 bicouches Al/CuO 150/150	6	$0,47 \pm 0,06$	$2,47 \pm 0,07$	$2,21 \pm 0,92$

On constate qu'à puissance fixe, l'épaisseur des couches a un impact sur le temps d'initiation. Le temps d'initiation est environ cinq fois plus long lorsque l'épaisseur des couches

augmente de 30%, soit, 98 μs contre 470 μs pour des épaisseurs de bicouches respectivement de 115 et 150 nm. Le nombre de bicouches joue un rôle important, ici on voit une augmentation du temps d'initiation de 102 μs à 470 μs pour seulement un passage de 15 à 20 bicouches. On observe une petite variation dans le signal photodiode. Celui-ci est principalement impacté par le nombre de bicouches.

Notre équipement d'alimentation pyrotechnique étant conçu pour des filaments résistifs de faible valeur de résistance ($< 40 \Omega$), il n'est pas compatible avec le filament résistif des puces Pyro17 ($> 60 \Omega$). Les tests d'initiation par impulsion de courant n'ont donc pas pu être effectués sur ces puces.

IV.3. L'initiation par effet Joule, rampe de tension

Au cours des travaux de cette thèse nous avons été amenés, pour comprendre les phénomènes d'initiation, à conduire une étude sur l'initiation des pyroMEMS par rampe de tension. Cette étude a été menée sur les deux types de pyroMEMS : Pyro17 et NBW03. Ici, nous utilisons le même dispositif expérimental que celui de la Figure 2.12, mais une rampe en tension entre 0 à 15 V en ~ 1 s est appliquée au filament de titane.

Les résultats sont similaires dans les deux cas. La Figure 2.14. présente un exemple de résultat obtenu sur Pyro17, avec en bleu le signal de la tension appliquée, en vert le signal de la photodiode permettant de repérer l'initiation et en rouge le courant traversant la résistance. On observe que la courbe du courant n'est pas linéaire ce qui signifie que la résistance du Ti varie au cours du test. En effet, un changement de pente apparaît pour une tension de $\sim 1,7$ V. Avant l'initiation, vers 3,8 V, le courant atteint 0,16 A soit 2,5 fois la valeur attendue avec une résistance de 67 Ω . Lors de l'initiation, une forte augmentation du courant apparaît, puis celui-ci revient à zéro après l'initiation.

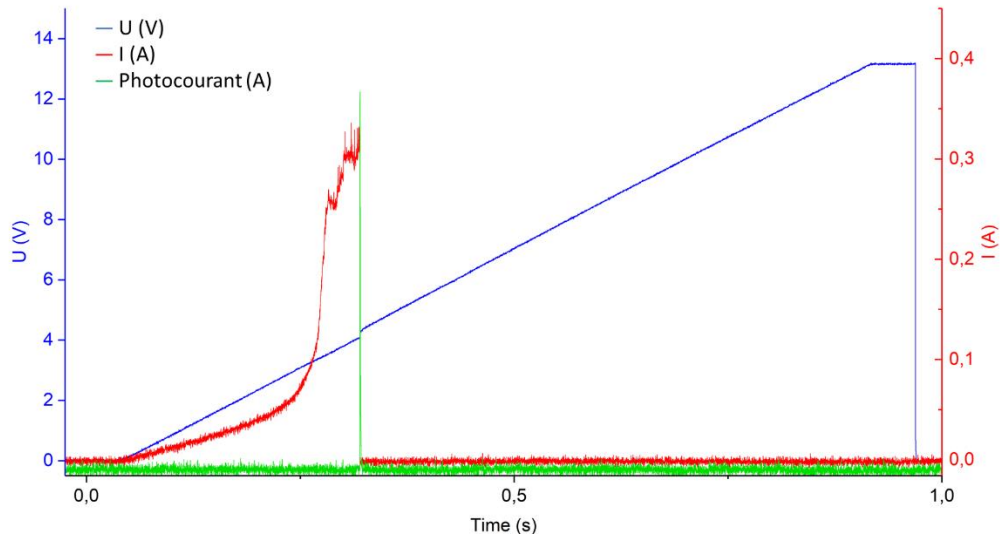


Figure 2.14 : Exemple de courbe d'un test d'initiation par rampe de tension sur une puce Pyro17 avec en rouge la tension, en vert le courant et en bleu le signal photodiode en fonction du temps

La Figure 2.15. trace la valeur de la résistance réelle, quotient de la tension sur le courant. Malgré le bruit, on a bien une résistance initiale de $\sim 67 \Omega$ au départ. Puis cette valeur décroît dès que la tension atteint $\sim 1,7 \text{ V}$ jusqu'à l'initiation pour atteindre une valeur proche de $\sim 16 \Omega$ avant destruction du filament.

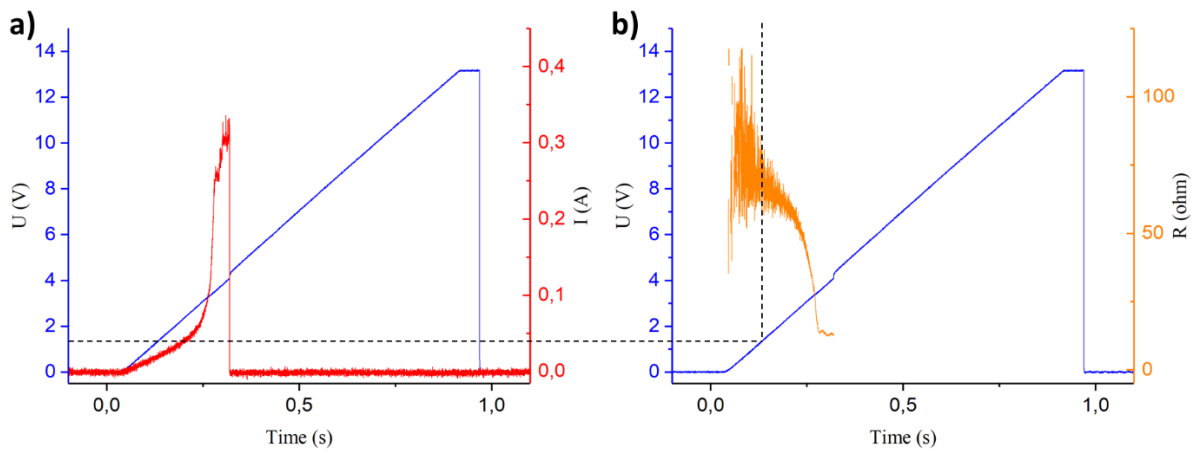


Figure 2.15 : Tracé (a) du courant et (b) de la résistance calculée ($R = U/I$) en fonction du temps sur le test d'initiation par rampe de tension sur une puce Pyro17

Il semblerait qu'il y ait une modification dans le matériau résistif à 1.7 V ou dans le CuO qui est en contact avec le Ti.

Pour mieux comprendre d'où vient ce phénomène, les mêmes tests ont été effectués sur des pyroMEMS Pyro17 sans thermitte, donc n'ayant que la résistance en titane. Les résultats sont donnés sur la Figure 2.16.

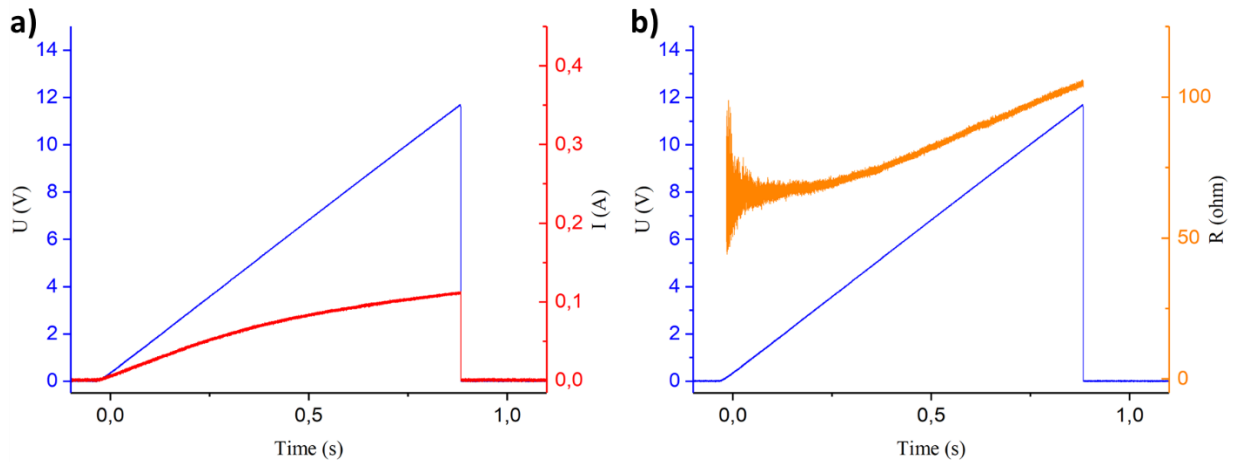


Figure 2.16 : Tracé (a) du courant et (b) de la résistance calculée ($R = U/I$) en fonction du temps sur le test de rampe de tension sur une résistance utilisé pour les pyroMEMS Pyro17

La variation de résistance à 1.7 V, visible sur les pyroMEMS, n'est donc pas due à une variation interne de la résistance en titane, mais bien à la présence de la couche de CuO qui est un semiconducteur. Le couple Ti/CuO forme une diode métal/semi-conducteur. Le CuO a un seuil de tension, avant de devenir conducteur, proche de 1,5 V. D'ailleurs, il est utilisé dans quelques applications pour la réalisation de diodes [189]–[191].

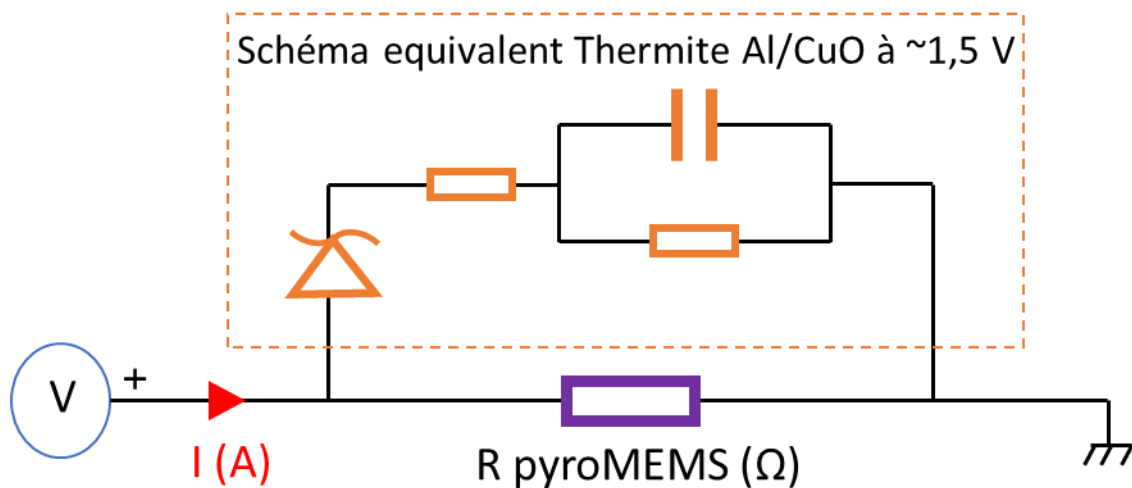


Figure 2.17 : Schéma électrique équivalent du pyroMEMS (résistance + multicouches)

Au-delà de ~1.7 V, le courant passe au travers de la couche de CuO devenue conductrice. Celle-ci devient un couple résistance / capacité en parallèle de la résistance Ti du pyroMEMS (cf Figure 2.17). Pour valider cette hypothèse, nous avons réalisé une caractérisation I(V) (rampe de tension appliquée et mesure du courant) sur des diodes Ti-CuO-Ti que nous avons fabriquées en salle blanche par les mêmes procédés que ceux utilisés pour la fabrication des pyroMEMS (Cf. Figure 2.18.(a)).

Les résultats sont donnés sur la Figure 2.18.(b) : on y observe un premier palier à ~1 V qui s'approche de la tension de seuil du CuO. Au-delà des 6 V, le CuO n'est plus isolant, l'oxyde

est « percé » et ne se comporte plus que comme une simple résistance. Sur le courant de retour (en rouge), on observe un nouveau comportement.

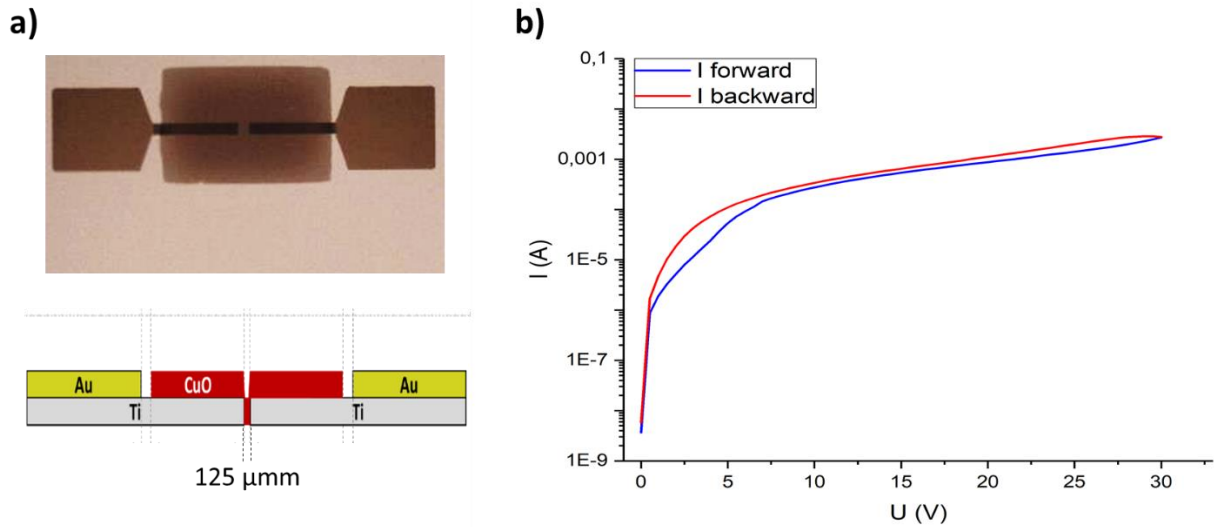


Figure 2.18 : Caractérisation $I(V)$ de diodes Ti-CuO-Ti réalisées par les mêmes procédés que nos pyroMEMS (a) photographie et schéma, (b) courbe $I(V)$ du dispositif

Cette étude a prouvé que l'initiation de la thermité ne se fait pas uniquement par effet Joule au travers de la résistance chauffante en Ti. La couche de CuO en contact contribue aussi puisque qu'elle se comporte comme une résistance en parallèle au-delà de la tension de seuil de la diode. A faible tension, elle est supposée infinie (\gg à 67 ohms), par contre, dès que la tension atteint 1.7 V, des fuites de courant non négligeables s'opèrent dans le CuO, et certainement dans la thermité. En effet, la thermité étant un empilement de couches conductrices (Al) et semi-conductrices (CuO), les fuites de courant sont d'autant plus importantes car on multiplie les résistances en parallèle. On suppose que ces fuites sont d'autant plus facilitées par les défauts présents dans la structure de la thermité, comme par exemple des bicouches très fines en bord de thermité (cf. Figure 2.5) ou des défauts d'empilement en bord de résistance (cf. Figure 2.9.(b)). Ces fuites de courant au travers de la thermité peuvent conduire à des échauffements très localisés dans la thermité, entraînant son initiation.

IV.4. L'initiation par décharge capacitive

Afin d'avoir une initiation plus rapide, plus autonome et intégrable dans un système embarqué, nous pouvons aussi initier le pyroMEMS par décharge capacitive. La méthode est simple et schématisée sur la Figure 2.19: il s'agit de charger un condensateur (C) en tension grâce à un premier interrupteur. Lorsque le pyroMEMS doit être initié, le premier interrupteur s'ouvre déconnectant l'alimentation et le deuxième vient se fermer connectant le condensateur à la résistance du pyroMEMS.

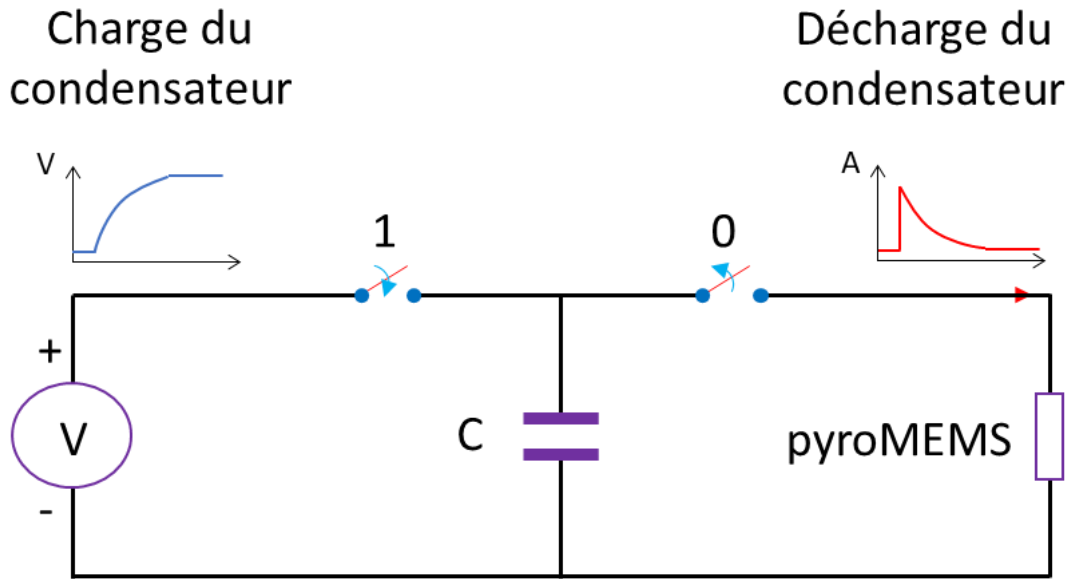


Figure 2.19 : Schéma de principe d'un circuit de décharge capacitive

Ce système offre plusieurs avantages. D'abord un temps de charge ajustable avec la valeur de la capacité : plus la capacité est importante, plus elle peut stocker de l'énergie, mais la charger entièrement est plus long. De plus, une fois chargé le condensateur peut être déconnecté de la source de tension afin de stocker l'énergie sans la perdre, ce qui est idéal pour les systèmes embarqués autonomes en énergie. Ensuite, la décharge peut être aussi très rapide, et sa vitesse va principalement dépendre de la valeur de la capacité et de celle de la résistance ($\tau = R \times C$). De cette façon, elle permet de transmettre très rapidement une grande quantité d'énergie au pyroMEMS en un temps très court. Et enfin, il peut être intégré dans un circuit électronique de taille réduite ($< \text{cm}^2$) compatible avec les systèmes électroniques embarqués.

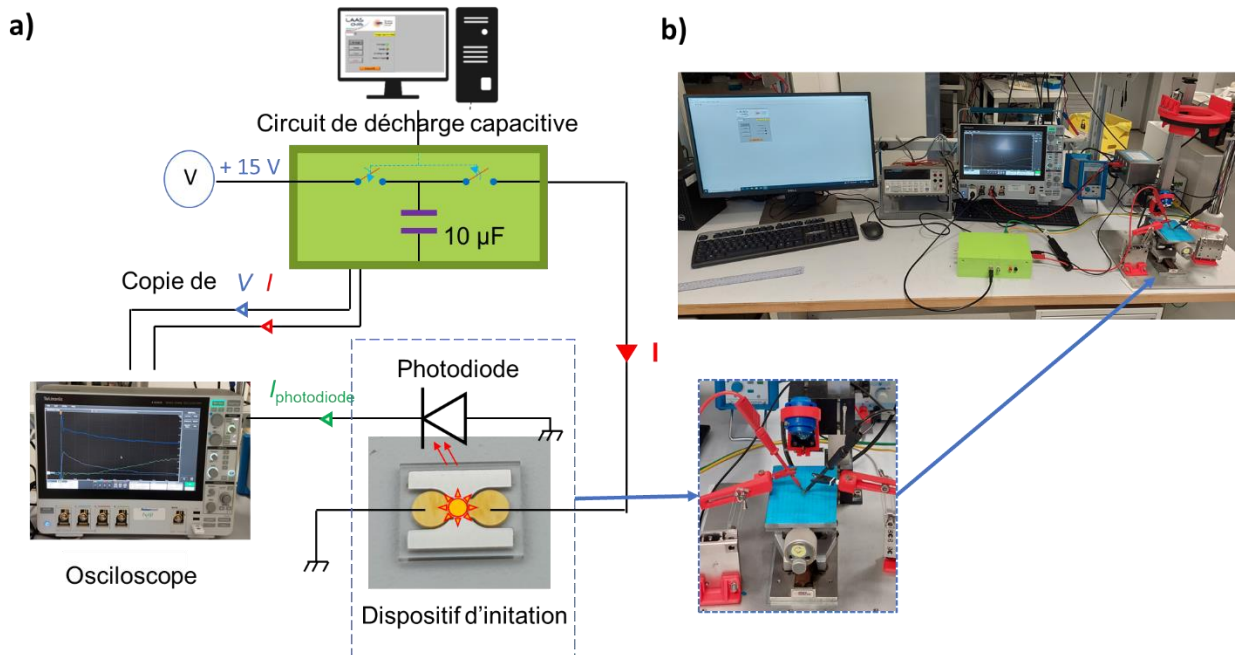


Figure 2.20 : (a) Schéma du principe et (b) photo du banc expérimental pour caractériser l'initiation des puces pyroMEMS par décharge capacitive

On considère la charge du condensateur complète au bout de 5τ , en sachant qu'une pile ou une batterie ont des résistances internes très faibles ($< \Omega$) et que les capacités utilisées présentent des valeurs de l'ordre du μF , on a des temps de charge de l'ordre de la microseconde. Il en est de même pour la décharge.

On note l'équation Eq 2.2. pour la charge du condensateur en tension. Le courant maximum d'une décharge capacitive est fixé par la tension de charge et la valeur de la résistance du pyroMEMS (Eq 2.3). Quant à l'énergie délivrée, elle dépend de la tension de charge et de la valeur de la capacité (Eq 2.4), avec :

- V : la tension aux bornes du condensateur
- I : le courant du condensateur
- V_0 : la tension de la source de courant
- τ : la constante de temps, équivalente à $R \times C$
- R : la valeur de la résistance du système
- C : la valeur de la capacité
- E : l'énergie stockée dans le condensateur

$$V = V_0 e^{-t/\tau} \quad \text{Eq 2.2}$$

$$I = \frac{V_0}{R} e^{-t/\tau} \quad \text{Eq 2.3}$$

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad \text{Eq 2.4}$$

On constate que la valeur de la capacité va jouer un rôle important dans le temps de charge ou de décharge, pour avoir un système rapide, il faut travailler avec une petite capacité. L'énergie et l'intensité maximum du courant délivré par la décharge dépendent eux principalement de la tension de charge.

Nous fixons la capacité à $10 \mu\text{F}$ bon compromis entre encombrement du composant et capacité énergétique. En effet des capacités de $10 \mu\text{F}$ sont disponibles en boîtier CMS 0603 ou 0805 intégrables sur PCB, qui présentent des dimensions (longueur/largeur/hauteur) de $1,6/0,8/0,5$ et $2/1,25/0,6$ mm, respectivement. Une capacité de $10 \mu\text{F}$ permet d'avoir un temps de charge de $\sim 30 \mu\text{s}$ sous 15 V .

La Figure 2.21. montre deux exemples de courbes obtenues lors d'une initiation par décharge capacitive chargée sous 15 V et sur les pyroMEMS (a) Pyro17 et (b) NBW03. Dans les deux cas, l'initiation est rapide, $< 100 \mu\text{s}$. On remarque cependant, une différence d'intensité max sur les courbes de courant. En effet, on retrouve ici le même phénomène que celui décrit dans le cas des initiations par effet Joule. Le condensateur étant chargé à 15 V , on devrait, d'après les calculs, trouver un courant max de $\sim 0,25 \text{ A}$ pour Pyro17 et $\sim 3 \text{ A}$ pour NBW03. Or, on

mesure respectivement ~ 3 A et ~ 6 A pour Pyro17 et NBW03. Ce qui indique que les résistances réelles ne sont pas 60 et 5 Ω mais plutôt ~ 5 Ω pour les Pyro17 et $\sim 2,5$ Ω pour les NBW03, lié à la contribution de la couche de CuO.

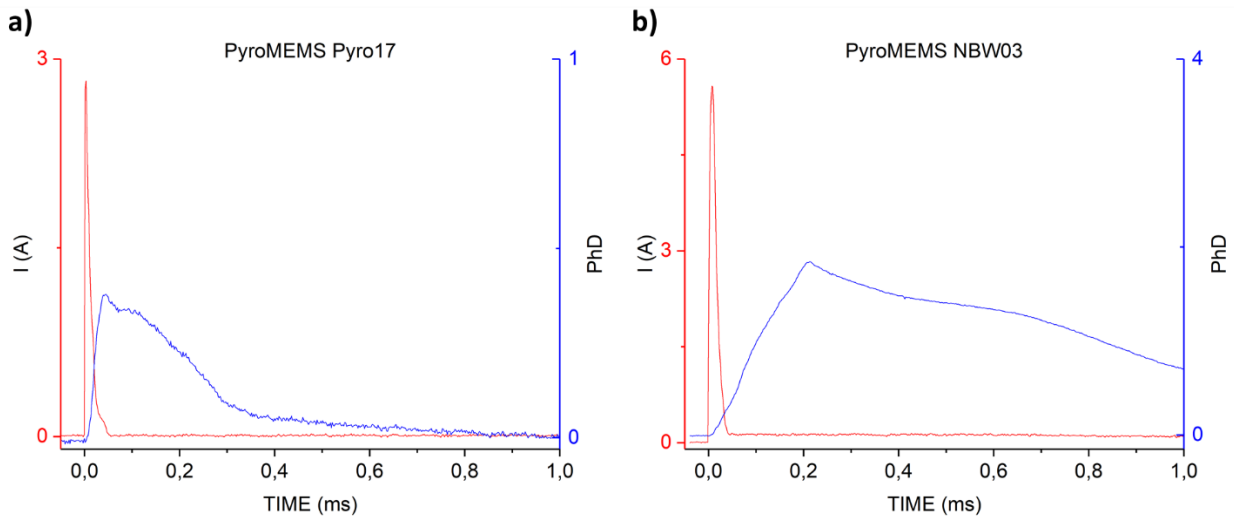


Figure 2.21 : Courbe du courant de décharge capacitive en rouge et du signal photodiode en bleu en fonction du temps pour l'initiation par décharge capacitive sur des puces (a) Pyro17, (b) NBW03

Le Tableau 2.3. résume les résultats des tests d'initiation par décharge capacitive sur les deux types de pyroMEMS, NBW03 et Pyro17. Les temps d'initiation sont très rapides, plus que si la thermitte est initiée par effet Joule : ~ 10 μ s contre ~ 14 μ s. On remarque aussi qu'on obtient 100% de réussite d'initiation avec une tension de charge de 15 V dans le cas des NBW03, alors qu'on obtient 100% de réussite d'initiation avec seulement 10 V pour les Pyro17.

Tableau 2.3 : Récapitulatif de l'étude d'initiation par décharge capacitive en fonction de la tension

Type de pyroMEMS	Tension de charge (V)	Initiation réussie /10	Temps d'initiation (μ s)	Courant maximal de la photodiode (mA)	Intégrale du signal de la photodiode (A.s)
NBW03 ($5 \pm 0,3$ Ω)	5	1	$38,2 \pm 19,4$	$1,87 \pm 0,14$	$1,44 \pm 0,12$
	6	2			
	10	8	$10,7 \pm 4,0$		
	15	10			
Pyro17 (60 ± 10 Ω)	5	2	$15,1 \pm 4,8$	$0,35 \pm 0,10$	$0,09 \pm 0,01$
	6	7			
	10	10	$14,2 \pm 2,1$		
	15	10			

Nous observons aussi que le « flash » généré par la combustion de la thermitte, capté par la photodiode, est indépendant de la méthode (par décharge capacitive ou effet Joule), du courant, de la tension ou du temps d'initiation. Il est lié seulement aux paramètres de la thermitte : nombre ou épaisseur des bicouches et surface ou masse totale de thermitte. Les pyroMEMS NBW03 produisent un flash ~ 5 fois plus intense avec une intégrale du signal ~ 14 fois plus importante, car la surface et donc le volume de thermitte est ~ 5 fois plus élevé que sur les pyroMEMS Pyro17.

La tension de charge a un impact négligeable sur le temps d'initiation sur les puces Pyro17. Cet impact est un peu plus important sur les puces NBW03, pratiquement x 3, mais reste tout de même dans le même ordre de grandeur.

Dans notre cas, la fiabilité des puces étant un point très crucial, nous avons choisi de concevoir tous nos circuits d'initiation avec une alimentation en tension de 15 V. De cette façon, nous pouvons assurer un taux d'initiation de 100% pour chacun de nos futurs dispositifs.



Figure 2.22 : Time lapse de l'initiation d'un NBW03

IV.5. Résumé

La décharge capacitive de 10 μF chargée sous 15 V permet un temps d'initiation plus rapide que l'initiation par effet Joule sous 6,125 W. Les temps d'initiation sont corrects $< 100 \mu\text{s}$, ce qui remplit les exigences du cahier des charges que nous nous sommes fixés. Le pyroMEMS modèle NBW03 avec 15 bicouches Al/CuO 150 nm/150 nm a été retenu car il assure un temps d'initiation très rapide ($< 30 \mu\text{s}$), et contient une plus grande énergie stockée grâce à sa surface de thermité plus importante que Pyro17. De plus, ses contacts électriques plus larges ($\sim 1 \text{ mm}^2$) sont plus faciles d'accès et permettent une intégration simplifiée sur un PCB. Enfin, il assure une fiabilité d'initiation de 100 % sous initiation par décharge capacitive sous 15 V.

Nous avons vu aussi que bien que la nanothermite s'initie, la compréhension des mécanismes d'initiation est encore incomplète. Les questions qui restent en suspens sont :

- Peut-on assimiler la thermité à une diode Zener plus un couple résistance/capacité en parallèle du filament résistif ?
- Quels rôles jouent les défauts ou les épaisseurs de couche dans les fuites de courant lors de l'initiation ?
- Jusqu'à quel point peut-on jouer sur ces défauts et fuites de courant pour optimiser l'initiation des multicouches ?

Toutes ces questions n'ont actuellement pas de réponse, et peuvent servir de base pour des travaux futurs. Nous ne les avons pas adressées plus en profondeur car elles dépassent le cadre de cette thèse de doctorat.

V. Réalisation d'un initiateur sécurisé 1A/1W/5min

Des normes de sécurité s'appliquent à tous les initiateurs pyrotechniques, qu'ils soient utilisés dans un produit destiné à des applications civiles ou militaires. Ces normes sont résumées dans des documents de normalisation militaire traitant de la sécurité des systèmes d'armes et plus spécifiquement, dans notre cas, des amorces. La norme STANAG 4187 [192] expose les différents critères à prendre en compte lors de la conception d'une amorce. Les principaux sont :

1. il faut que l'initiateur reste en sommeil lorsque celui-ci est exposé à 1 A et 1 W pendant 5 minutes sans initier la charge pyrotechnique (la nanothermite dans notre cas).
2. il faut que l'initiateur ne soit pas déclenché par des phénomènes naturels telles les décharges électrostatiques ou ondes électromagnétiques.
3. il faut que la charge pyrotechnique secondaire soit protégée en cas d'initiation intempestive de la charge pyrotechnique de l'initiateur (la nanothermite).

Le premier élément de sécurité sera inclus dans l'architecture de l'initiateur. Le deuxième point est propre au matériau énergétique utilisé. Quant au dernier point, il implique la mise en place d'un module tel qu'un écran ou d'un système mécanique qui vient interrompre la chaîne pyrotechnique, comme utilisé dans le dispositif de P. Pennarun [81] ou de G. Taton [175].

Ici, nous considérons la tenue du pyroMEMS à remplir les conditions des deux premiers points. La nanothermite multicouche déposée sur le substrat verre du pyroMEMS ne réagit pas après 30 impacts à 50.1 Joules, 30 frictions à 320 N ou décharges électriques de type « corps humain » ± 25 kV. Donc, le pyroMEMS remplit l'exigence du point 2.

S'agissant de l'exigence 1, le pyroMEMS tel que conçu jusqu'ici, c'est-à-dire en minimisant l'énergie d'initiation ne remplit pas la condition de non-initiation sous 1 A, 1 W, 5 min. D'ailleurs, les caractérisations présentées à la section précédente donnent des courants et puissances de non feu de 0,750 A, soit inférieur à 1 A. C'est pourquoi, nous avons conçu et fabriqué un pyroMEMS dit « stanag », capable de supporter un courant de 1 A, et une puissance de 1 W pendant 5 minutes sans s'initier (cf. Figure 2.23). Ici le temps d'initiation n'est pas une contrainte, alors que la fiabilité sur le respect de la norme est importante : nous visons 100% de non initiation pour des courants jusqu'à 1 A, et 100 % d'initiation pour des courants > 3 A.

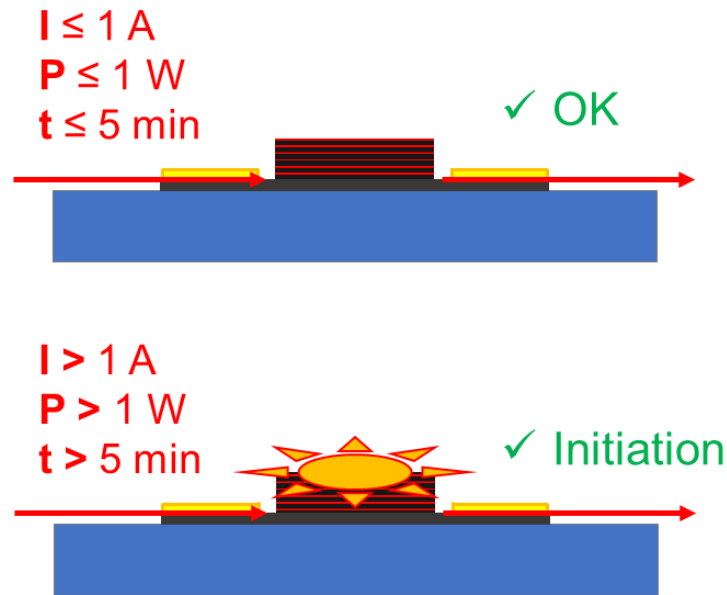


Figure 2.23 : Schéma du concept du pyroMEMS « Stanag » respectant la contrainte non feu 1A/1W/5 min

V.1. Conception

Pour commencer, le modèle choisi pour la résistance du pyroMEMS est le NBW03 tel que décrit dans la partie précédente, car c'est le design qui permet d'obtenir une résistance la plus faible : 2Ω , sachant que les initiateurs à fil chaud pyrotechniques ont une résistance $\sim 1 \Omega$. Nous proposons d'y intégrer des fusibles métalliques dont la résistance est calculée de sorte que :

- pour un courant inférieur ou égal à 1 A et une puissance inférieure 1 W, le filament du pyroMEMS ne s'échauffe pas afin de ne pas initier la nanothermite. En d'autres termes, une majorité du courant est détourné dans les fusibles.
- pour un courant supérieur à 3 A, les fusibles cassent pour permettre au courant de traverser le filament résistif en Ti.

Le pyroMEMS « stanag » se compose donc de deux parties (cf. Figure 2.24): la partie filament résistif en titane recouvert par la thermite multicouche, suivant le design NBW03 (résistance + thermite) et la partie fusible à concevoir à partir des contraintes ci-dessus énoncées.

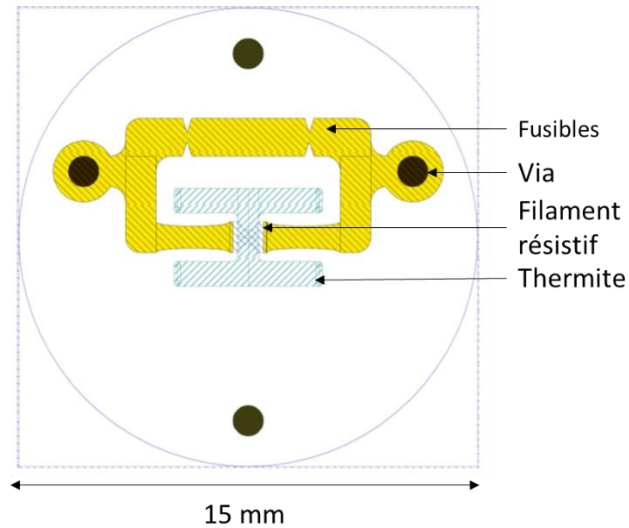


Figure 2.24 : Dessin du pyroMEMS « stanag » avec les fusibles, le filament résistif et la thermitte multicouche

Afin d’avoir un procédé de fabrication simplifié, nous choisissons des fusibles métalliques, fabriqués pendant la réalisation des contacts électriques du pyroMEMS. Ils consisteront en un rétrécissement métallique, comme le montre la Figure 2.25, très peu résistif par rapport à la résistance du pyroMEMS de 2Ω . Nous avons évalué qu’un rapport 4 entre la résistance du fusible et celle du filament devrait permettre de garantir le non échauffement de la résistance. Selon nos tests, 0,250 A (0,125 W) sont largement insuffisants pour chauffer la nanothermite sur le NBW03 jusqu’à son point d’auto inflammation, puisque le courant de non feu des pyroMEMS NBW03 d’une résistance de 2Ω est ~ 750 mA (1,125 W) (§ IV.1. , Tableau 2.1.), ce qui est 3 fois supérieur à 250 mA (1/4 A).

Tout d’abord, nous avons conçu et testé différents fusibles afin de trouver les dimensions optimales pour répondre à la problématique présentée ci-dessus. La section du fusible est dimensionnée de sorte que le fusible casse pour un courant de 4 A, pour ce faire, nous avons ajusté la largeur du rétrécissement et l’épaisseur d’or que nous avons fixées entre 500 nm et 600 nm (cf. Figure 2.25). Nous avons fixé la largeur du fusible à $1300 \mu\text{m}$. Le masque comprend plusieurs fusibles de ces dimensions mais avec des largeurs de rétrécissement variant de $50 \mu\text{m}$ (très étroit) à $1300 \mu\text{m}$ (pas de point de rétrécissement). Les résultats des tests fusibles sont résumés dans le Tableau 2.4.

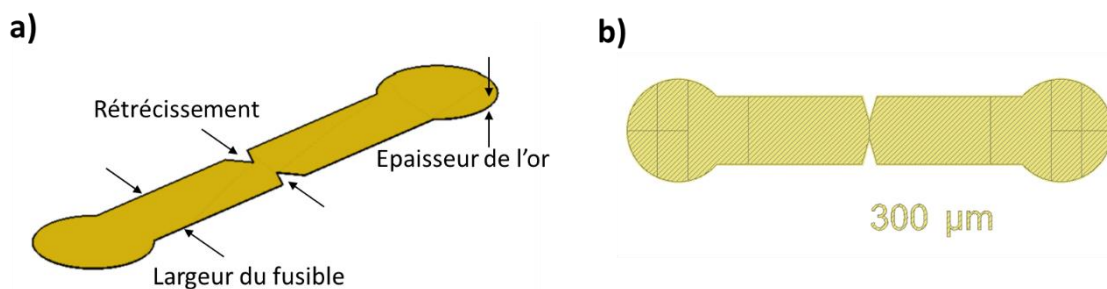
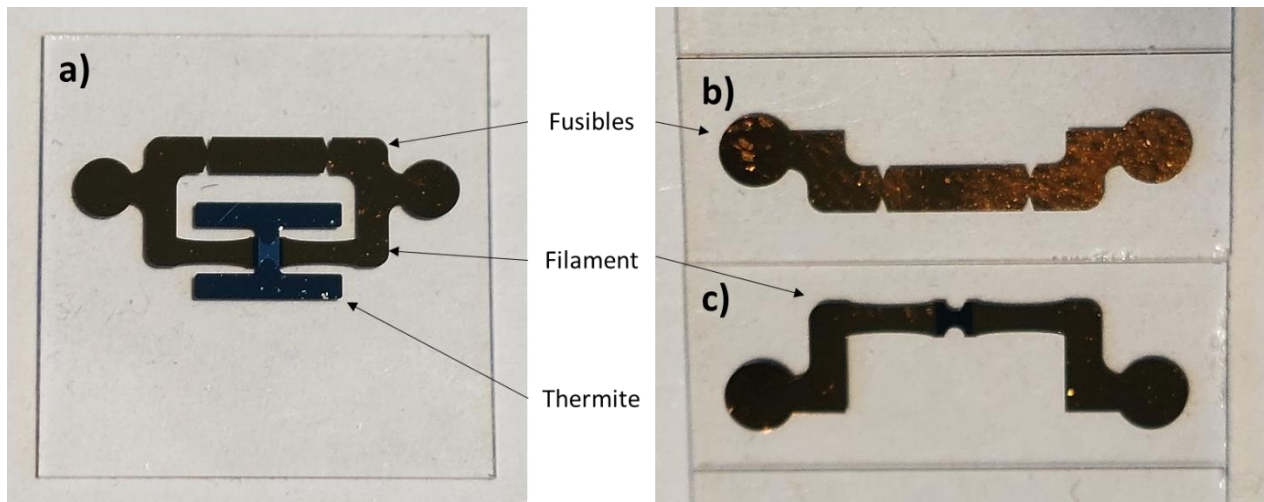


Figure 2.25 : Schéma du fusible (a) annoté des paramètres variables (b) exemple de dessin de fusible de section $1820 \mu\text{m}^2$ et de section de rétrécissement $420 \mu\text{m}^2$

Dans un second temps, nous avons réalisé la puce complète avec le fusible optimal retenu. Ce pyroMEMS « stanag » est présenté sur la Figure 2.26. Les puces sont fabriquées en salle blanche au LAAS, les procédés de métallisation et de dépose de la thermitite sont les mêmes que ceux décrits dans les parties III. III.1. et III.2. Deux groupes de puces ont été fabriqués : le premier avec une épaisseur d'or de 600 nm et le deuxième avec une épaisseur d'or de 500 nm. Les puces réalisées présentent une épaisseur de titane de $828 \pm 22,5$ nm et d'or de $595 \pm 39,7$ nm ou de 501 ± 3 nm, une largeur de fusible de $1300 \mu\text{m}$, une largeur de rétrécissement de $300 \mu\text{m}$. La thermitite multicouche déposée consiste en 15 bicouches Al/CuO de 150/150 nm. Les dimensions de la puce sont inscrites dans un cercle de 15 mm de diamètre. Pour des raisons de compatibilité avec nos équipements de découpe, la puce a été découpée en carré de 15 mm de côté.

Pour la fabrication de ces initiateurs « stanag », nous avons prévu un fusible de $0,5 \Omega$ soit $\frac{1}{4}$ de la valeur du filament. Sur les composants du premier groupe avec 600 nm d'or, la résistance du fusible est mesurée à $0,5 \pm 0,08 \Omega$, la résistance du filament à $2,2 \pm 0,1 \Omega$ et le dispositif complet, fusible plus filament, donne $0,4 \pm 0,07 \Omega$. Sur le deuxième groupe, comportant 500 nm d'or, la résistance du fusible est mesurée à $0,7 \pm 0,08 \Omega$, celle du filament à $2,3 \pm 0,12 \Omega$ et celle de la puce complète à $0,6 \pm 0,1 \Omega$.

Sous 1 A pendant 5 min, dans le cas du premier groupe (600 nm d'or) le fusible dévie $\sim\frac{3}{4}$ du courant, le filament ne « voit » alors que ~ 250 mA. Dans le cas du deuxième groupe, le fusible dévie $\sim\frac{2}{3}$ du courant, le fusible est soumis à $\sim 0,3$ mA



V.2. Caractérisation

Les tests électriques ont été effectués avec une alimentation de laboratoire *Keithley 2430*. L'initiation de la nanothermitite est détectée par la photodiode placée au-dessus, comme détaillé dans le § IV.

Concrètement, la caractérisation s'est déroulée en deux temps :

Les tests fusibles : réalisés sur des fusibles seuls, pour déterminer les paramètres optimaux pour les fusibles. Les fusibles de rétrécissement variable sont testés afin de valider la bonne tenue des 1 A pendant 5 min. Puis, ils sont alimentés sous un courant variable (entre 1 et 3 A) pour mesurer leur temps de claquage.

Les tests d'initiation : réalisés sur les pyroMEMS « stanag ». Ces tests, pour la validation des puces réalisées, se sont déroulés selon le protocole suivant :

- Un courant d'initiation de 3 et 4 A est envoyé dans 10 pyroMEMS « stanag » vierges (5 du premier groupe avec 600 nm d'or et 5 du deuxième groupe avec 500 nm d'or) et les temps d'initiation sont mesurés.
- Des courants d'initiation de 3 A et 4 A sont envoyés dans 10 pyroMEMS ayant subi 1 A pendant 5 min et les temps d'initiation sont mesurés.

V.2.a. Résultats tests fusibles

Les résultats des tests fusibles sont résumés dans le Tableau 2.4. Les fusibles annotés d'un « V » tiennent le courant de 1 A pendant 5 min, ceux annotés d'un « X » ne le tiennent pas, et donc ne remplissent pas l'objectif. La deuxième partie du tableau indique le temps que met le fusible à claquer (si il claquer, sinon annoté NC) lorsqu'il est exposé à un courant supérieur à 1 A.

Tableau 2.4 : Récapitulatif des résultats tests ayant pour objectif la validation de la non initiation 1A 5 min. Epaisseur Ti : 800 nm et Or = 500 nm

Largeur rétrécissement	1 A 5 min	1,1 A	2 A	3 A
50 μm	X	-	-	-
100 μm	X	-	-	-
200 μm	V	7 s	17 ms	2 ms
300 μm	V	NC	64 ms	8 ms
400 μm	V	-	174 ms	15 ms
600 μm	V	-	982 ms	/
800 μm	V	-	/	251 ms
900 μm	V	-	120 s	NC
>1000 μm	V	-	NC	-

On voit que les fusibles avec une largeur de rétrécissement inférieure à 200 μm ne remplissent pas l'objectif. D'un autre côté, les fusibles avec un rétrécissement trop large, supérieur à 800 μm , ne claquent pas ou prennent quelques minutes à le faire. Le fusible qui se présente comme le plus intéressant est celui ayant une largeur de rétrécissement de 300 μm , en effet, celui-ci ne claquer pas à 1 A et tient aussi 1,1 A ce qui présente une bonne marge de sécurité contrairement au fusible de 200 μm . En effet, l'épaisseur quoique fixée à 600 nm, présente des variations par rapport à la consigne lors des dépôts, une marge de sécurité est donc

nécessaire. De plus, le fusible de 300 μm de rétrécissement claqué en 8 ms, ce qui, même si le temps d'initiation n'est pas une contrainte pour ce projet, est le plus faible parmi les fusibles fabriqués. Ainsi, on retient pour la suite, les fusibles de largeur de piste de 1300 μm , de largeur de rétrécissement de 300 μm .

V.2.b. Résultats des tests initiation

Les résultats des tests d'initiation sont présentés dans le Tableau 2.5. Tous les composants, qu'ils aient 600 nm ou 500 nm d'or, respectent le premier objectif, la tenue des 1 A pendant au moins 5 min. Nous avons remarqué dans les deux cas sur des tests prolongés, qu'après 15 min à 1 A, le fusible n'avait toujours pas claqué.

Aussi, tous les composants, vierges ou ayant subi 1 A, 1 W pendant 5min, s'initient sous 3 A et 4 A : le taux de réussite d'initiation est de 100%, et ils présentent une caractéristique de photocourant similaire. Donc, l'agression de 1 A, 1 W pendant 5min n'endommage pas la thermitte de façon visible, ce qui valide que le filament résistif ne s'échauffe pas au-delà de 300 $^{\circ}\text{C}$ [105]. Nous avons donc bien conçu un pyroMEMS « stanag ». Enfin, on note aussi que le courant d'initiation (3 A ou 4 A) n'a aucun impact sur la caractéristique du photocourant.

Par contre, les temps d'initiation varient considérablement en fonction de l'épaisseur d'or et du courant appliqué. Les pyroMEMS ayant 600 nm d'or ont des temps d'initiation ~ 2 fois plus longs que les pyroMEMS qui ont 500 nm d'or, et ce sous 3 A et 4 A. (cf. Tableau 2.5). Deux raisons peuvent expliquer ces phénomènes. La première : est que les fusibles possèdent une section de rétrécissement plus grande (780 μm^2 contre 650 μm^2), les lignes de courant traversant le rétrécissement sont donc moins denses, et le matériau est plus épais donc plus résistant. La seconde, est que le rapport de résistance fait que comme moins de courant passe dans le fusible (250 mA contre 300 mA), il reçoit alors moins d'énergie. Sous 4 A, le temps d'initiation est 10 fois plus court que sous 3 A, et les temps sont moins dispersés. En effet à 4 A le dispositif « encaisse » 177% de puissance en plus (pour 3 A : $P = R \times 3^2 = R \times 9 \text{ W}$; pour 4 A : $P = R \times 4^2 = R \times 16 \text{ W}$)

Enfin, de façon importante, les pyroMEMS ayant subi l'agression 1A/1W/5min présentent des temps d'initiation plus longs par rapport aux vierges, et ont des temps plus dispersés que les pyroMEMS vierges. L'agression agit comme un vieillissement accéléré du pyroMEMS. Les modifications des matériaux n'étant pas reproductibles d'une puce à l'autre, on obtient en parallèle de plus grandes variations sur les temps d'initiation. L'utilisation d'un courant d'initiation de 4 A contre 3, atténue les variations ainsi que les différences de temps d'initiation entre pyroMEMS vierges et agressées.

Tableau 2.5 : Résumé des tests effectués sur les pyroMEMS « stanag » en termes de temps d'initiation (T_{init}) en fonction de l'épaisseur d'or et du courant d'initiation

Puces épaisseur or	Test 1 A, 5 min	Tinit 3 A (ms)	Tinit 4 A (ms)	Photocourant max (A)
600 nm	Vierges	1882 ± 111	129 ± 12,2	3,87 ± 0,147
	Agressées	2685 ± 260	137 ± 29,8	
500 nm	Vierges	741 ± 17	63,1 ± 1,45	
	Agressées	788 ± 181	73.5 ± 6,05	

Au cours de ces tests nous avons fait une observation supplémentaire. Lors du traitement des courbes, en relevant le temps d'initiation des pyroMEMS, il est possible d'identifier l'instant du claquage du fusible (augmentation de la résistance globale du dispositif de 0,4 à ~2 Ω identifié par le changement brutal de la tension d'alimentation passant de 0,4 V à 2 V) et le moment de l'initiation de la thermitte (flash lumineux identifié par le photocourant).

On observe alors que le temps d'initiation de la thermitte après le claquage du fusible (différence de temps entre le moment du claquage et le moment de l'initiation du pyroMEMS) est très faible par rapport au temps d'initiation total. On relève des temps d'initiation de la thermitte post claquage du fusible de quelques centaines de μ s pour les puces vierges et ~ 1 ms pour les puces agressées (cf Tableau 2.6). Comme vu précédemment, l'agression du 1 A pendant 5 min n'a pas d'impact sur l'intensité du flash lumineux de la combustion de la thermitte. Cependant, celui-ci semble avoir un impact sur la sensibilité et le temps d'initiation des multicouches. On relève des temps d'initiation entre 3 et 4 fois plus élevés sur les pyroMEMS agressés par rapport aux pyroMEMS vierges. Cela peut s'expliquer par le fait que la puissance thermique dégagée par le filament, bien que faible (~0,125 W), suffise pour faire « vieillir » la thermitte, du moins les premières interfaces. Vieillir signifie ici que même à quelques centaines de °C, il doit s'opérer une légère oxydation des premières bicouches en contact avec le filament, soit une formation de Al_2O_3 et TiO_2 aux dépens du couple CuO qui devient du Cu. Cette fine formation de couches barrières, non réactives, nécessite plus d'énergie pour être percée et donc retarde l'initiation.

Même si au vu de la non-variation du photocourant, l'énergie totale stockée dans la thermitte semble inchangée, ce petit retard sur l'initiation de la thermitte reste notable.

Tableau 2.6 : Délai d'initiation des multicouches mesuré entre le claquage du fusible (variation brusque de la tension d'alimentation) et l'initiation de la thermitte (photocourant)

Puces épaisseur or	Test 1 A, 5 min	Délai d'initiation post-claquage 3 A (ms)	Délai d'initiation post-claquage 4 A (ms)
600 nm	Vierges	0,32 ± 0,12	0,27 ± 0,06
	Agressées	1,71 ± 0,93	1,375 ± 0,375
500 nm	Vierges	0,34 ± 0,15	0,2 ± 0,07
	Agressées	1,85 ± 0,65	0,86 ± 0,15

VI. Conclusion

Les éléments constitutifs des pyroMEMS ont été présentés puis les procédés de fabrication et de caractérisation de nos initiateurs pyroMEMS ont été détaillés. Deux modèles de pyroMEMS ont été étudiés : Pyro17 initiateur très petit (1,8 par 3,8 mm²) présentant une résistance de $\sim 67 \Omega$ et NBW03 de taille 6,6 par 5,5 mm² et de résistance comprise entre 2 et 5 Ω .

De façon intéressante, nous avons montré que les pyroMEMS NBW03 s'initient plus rapidement (quelques dizaines de μs) par décharge capacitive que par effet Joule. Avec un taux de succès de 100 % lorsque le condensateur est chargé sous 15 V, niveau de tension courant dans un système électronique sur batterie. L'initiation par décharge capacitive offre aussi l'avantage d'être compatible avec tout système embarqué. Un circuit de décharge capacitif au plus simple ne nécessite que trois transistors deux résistances et une capacité. Tous ces éléments existent en boîtier CMS ($< 1 \text{ mm}^3$), le circuit final ayant donc une surface réduite.

Nous avons tenté de caractériser les mécanismes d'initiation des multicouches : le déclenchement de l'initiation des thermites multicouches n'est pas le seul fait de l'échauffement du matériau, mais sûrement de phénomènes électriques s'opérant dans les couches, car nous avons constaté des fuites de courant importantes dans la thermite. Celles-ci sont accentuées par les défauts dans le matériau introduits lors du dépôt. On peut imaginer que sous l'effet de charges, des ions O^{2-} ou Al^{2+} migrent et provoquent l'initiation de la réaction Al/CuO . Cependant, du fait de la nature d'un matériau énergétique (son usage unique) et de la taille des couches, ces phénomènes sont difficilement observables.

Pour finir, nous avons développé un pyroMEMS « stanag » ayant un fusible intégré avec un rétrécissement de 300 μm qui remplit les objectifs. Il ne s'initie pas sous 1A/1W/5min, et s'initie à 100 % lorsque le courant est supérieur à 3 A. Le fusible conçu dévie 2/3 du courant ce qui évite l'échauffement du filament par effet Joule et donc l'initiation de la thermite. Lorsque le courant est supérieur à 1 A, il claque et permet l'initiation. Enfin, nous concluons qu'une épaisseur d'or de 500 nm d'or est suffisante et permet une initiation plus rapide des pyroMEMS : $\sim 70 \text{ ms}$, contre $\sim 130 \text{ ms}$ avec 600 nm d'or sous 4 A. Le courant joue un rôle important dans ce projet. Avec un courant inférieur à 3 A les temps d'initiation sont de l'ordre de plusieurs centaines de millisecondes. Pour avoir des puces rapides ($< 100 \text{ ms}$), il est préférable de prévoir un courant d'initiation élevé ($> 4 \text{ A}$).

CHAPITRE 3

DEVELOPPEMENT D'UN MATERIAU ENERGETIQUE A BASE DE NANO THERMITE EN VUE D'UNE DEPOSE PAR 3D PRINTING

I. Introduction

Le chapitre précédent a présenté la technologie de fabrication des initiateurs pyroMEMS basés sur la réaction de multicouches Al/CuO puis leurs caractéristiques d'initiation en fonction de la méthode employée, décharge capacitive ou courant constant. Nous avons abouti à une configuration de pyroMEMS permettant d'obtenir une fiabilité de 100% d'initiation avec un temps inférieur à 100 μ s. Après une discussion sur les mécanismes d'initiation possible lorsque l'on initie par décharge capacitive, nous avons conçu un initiateur pyroMEMS dit « stanag » capable de respecter la norme 1A/1W/5min sans initiation. Cette dernière partie visait à satisfaire la généralité de notre solution car certains domaines d'application requièrent de satisfaire à la norme STANAG décrite au chapitre précédent.

Ce chapitre décrit les travaux réalisés sur le matériau énergétique, cœur du système puisqu'il doit être stable pendant 30 ans à 150 °C et, capable sous stimulation extérieure (stimulation thermique par le pyroMEMS) de produire une onde énergétique suffisante à détruire de façon irréversible les données contenues dans une mémoire ou un composant électronique.

Nous explorerons les nanothermites Al/CuO qui sont stables jusqu'à 300 °C et peuvent libérer ~ 4 kJ.g⁻¹ en quelques microsecondes, alors qu'une batterie au lithium ne libère que 0,5 kJ.g⁻¹ en quelques minutes. Cependant, la réaction d'une nanothermite Al/CuO génère peu de gaz : $0,3431 \sim$ kg(gaz).kg⁻¹. C'est pourquoi nous allons y ajouter un complexe de cuivre générateur de gaz permettant d'obtenir un actionnement puissant. Ce chapitre décrira donc l'élaboration d'une encre énergétique à base de ces deux composants spécialement développés pour notre dispositif puis la technique et l'équipement mis en place pour déposer ce matériau énergétique sur des circuits électroniques, après l'état de l'art des travaux sur l'impression de thermites et la description des méthodes expérimentales utilisées dans ce travail.

II. Etat de l'art des travaux sur l'impression de thermites

Cette dernière décennie, les thermites ont bénéficié des progrès réalisés dans les technologies de fabrication additive telles que l'impression 3D [193] ou le jet d'encre [134], [194] qui fournissent une solution de fabrication peu coûteuse et rapide pour déposer ces matériaux énergétiques sur des échelles centimétriques soit en une seule couche soit par succession de couches. Les technologies de fabrication additive nécessitent néanmoins d'ajouter un liant organique (polymère) aux poudres thermites dispersées dans le solvant pour former une encre à viscosité contrôlée déposable au travers d'une buse ou seringue, pour avoir un matériau énergétique ayant une bonne intégrité structurale. On distingue dans la littérature deux types de techniques schématisées sur la Figure 3.1:

- La dépose par impression 3D
- La dépose par jet d'encre

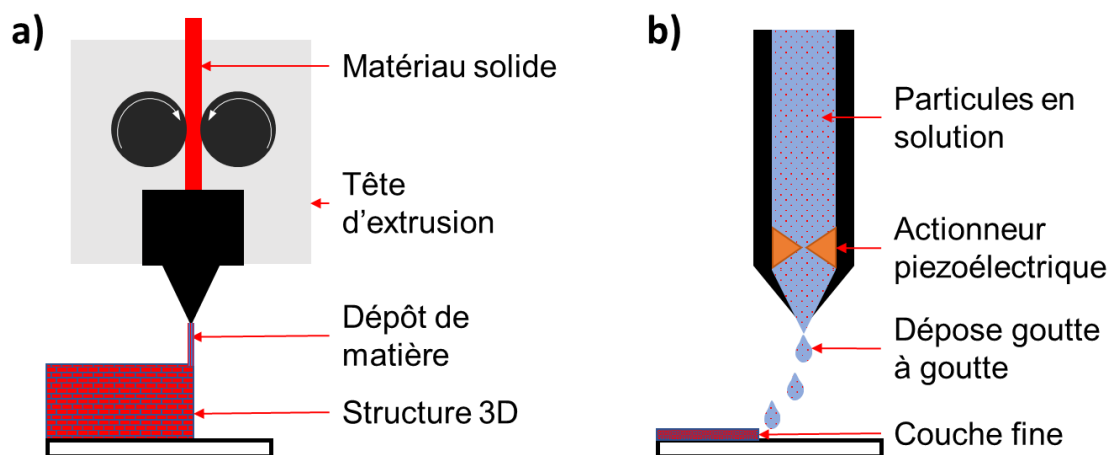


Figure 3.1 : Schéma de principe du dépôt de matière par (a) 3D printing, (b) jet d'encre

L'impression 3D permet de créer des structures en trois dimensions avec des formes complexes. Cela nécessite un matériau solide ou très dense, ou dans le cas des matériaux énergétiques, un grand pourcentage de liant. L'impression par jet d'encre permet de déposer des couches (en deux dimensions) de solution, plus liquide, soit moins chargée en liant.

II.1. L'impression 3D de nanothermites

B. Clark et al. [195] ont développé un matériau énergétique Al /MoO₃/KClO₄ avec comme liant de l'ABS (*acrylonitrile butadiene styrene*) qui est un organique utilisé pour l'impression 3D classique. Les poudres Al, MoO₃ et KClO₄ ont été mises en solution dans de l'acétone avant l'ajout de l'ABS, puis déposées par impression 3D. Avec 20 wt% (pourcentage en masse) d'ABS, le matériau énergétique présente une vitesse de combustion de 1,2 cm.s⁻¹ et une densité d'énergie estimée à 5737 kJ. kg⁻¹. Avec 30 wt% puis 40 wt% d'ABS la vitesse de combustion diminue à 0,18 cm.s⁻¹ et 0,05 cm.s⁻¹, témoignant de l'effet flegmatisant d'un liant non énergétique.

L'équipe de M.R. Zachariah [196], [197], a testé différents liants pour réaliser une encre de nanothermite Al/CuO dispersée dans du diméthylformamide (DMF): l'hydroxypropyl methylcellulose (HPMC), la nitrocellulose (NC), le polystyrène (PS), le polyfluorure de vinylidène (PVDF) ou le Polytétrafluoroéthylène (PTFE). Certains liants sont énergétiques comme la NC et le PTFE. Les matériaux énergétiques ainsi formulés sont déposés par impression 3D et leur vitesse de combustion testée. Elle est comprise entre 0,02 et 0,25 m.s⁻¹ selon les liants utilisés. La vitesse de combustion la plus élevée est obtenue avec 30 wt% de HPMC, 35 wt% de NC et 35 wt% de PS. Ces expériences ont été reproduites avec d'autres couples de thermites mais la vitesse de combustion maximum est bien obtenue avec le couple

Al/CuO ($\sim 25 \text{ cm.s}^{-1}$), suivi par Al/Co₃O₄ ($\sim 24 \text{ cm.s}^{-1}$). Les thermites Al/WO₃ et Al/Fe₃O₄ présentent elles une vitesse de combustion autour de 10 cm.s^{-1} .

D'autres travaux ont exploré la réalisation de structures 3D complexes par dépôt de couches successives toujours par impression 3D. Des exemples sont donnés sur la Figure 3.2.

Dans [198], l'encre est formulée à base de nanothermites Al/CuO mises en solution dans du polyacrylate d'ammonium et liées avec de l'hydrogel de méthylcellulose ajouté à du polyéthylèneimine. Dans [199], le matériau énergétique, composé d'aluminium plus du Polytétrafluoroéthylène (Al/PTFE à 15 wt%) est mis en solution dans de l'acétate de butyle, le PTFE joue à la fois le rôle de polymère énergétique et liant. Dans [200], des nanoparticules d'Al combinées avec un fluoropolymère (3M™ Dyneon™ Fluoroplasti) (67 wt%) sont dissoutes dans une solution de tétrahydrofurane pour former une encre énergétique. Enfin, dans [201], des encres de Al/CuO sont réalisées avec un fluoropolymère (Viton® fluorine Rubber à 10 wt%) et mises en solution dans de l'acétate de butyle. Les vitesses de combustion mesurées sur tous ces matériaux élaborés sont comprises entre 10 et 35 cm.s^{-1} .

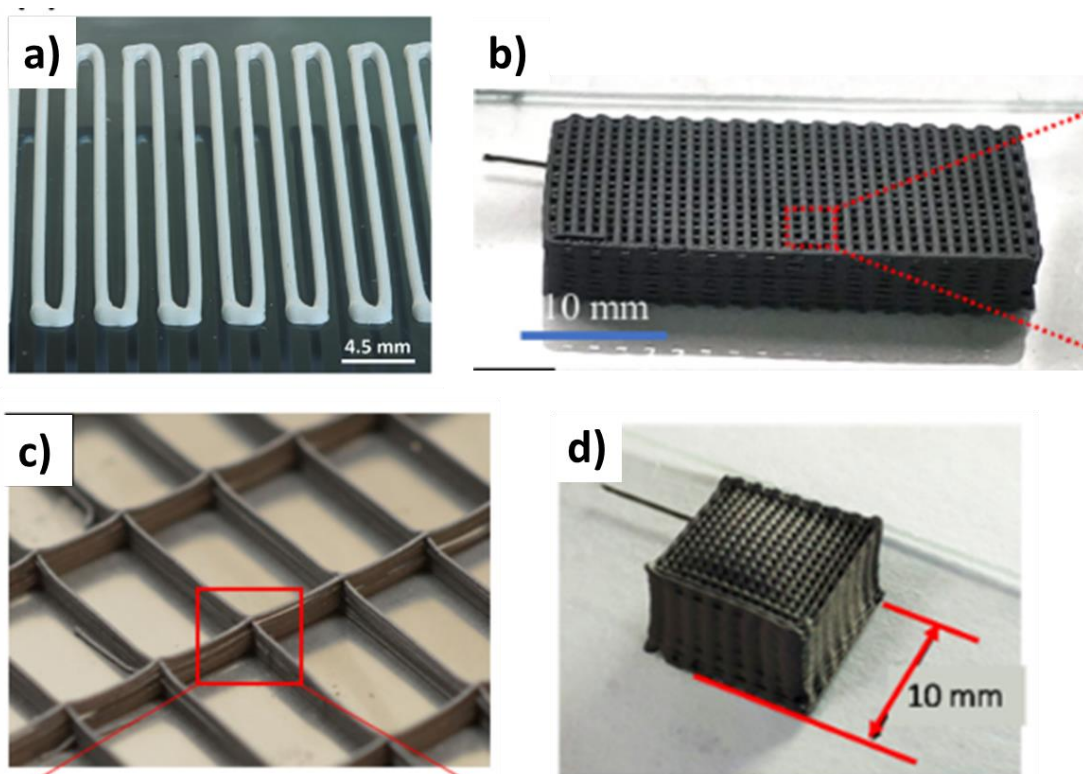


Figure 3.2 : Structures 3D de matériaux énergétiques présentés dans les travaux de (a) M.M. Durban [198], (b) D. Zheng et al. [199], (c) F.D. Ruz-Nuglo and L.J. Groven [200] et (d) Y. Mao [201]

De façon intéressante, à partir de l'encre formulée par M.M. Durban et al. [198], E.R. Wainwright et al. [202] ont montré qu'il était possible de créer des structures 3D poreuses par dépôts successifs et ainsi augmenter les vitesses de combustion (cf. Figure 3.3.) jusqu'à 100 m.s^{-1} . La particularité de la structure de Wainwright est d'être imprimée comme un tube qui confine les gaz de combustion limitant ainsi les pertes de chaleur dans l'environnement. Par

comparaison, le matériau imprimé en espace ouvert possédait une vitesse de combustion de l'ordre de 12 cm.s^{-1} .

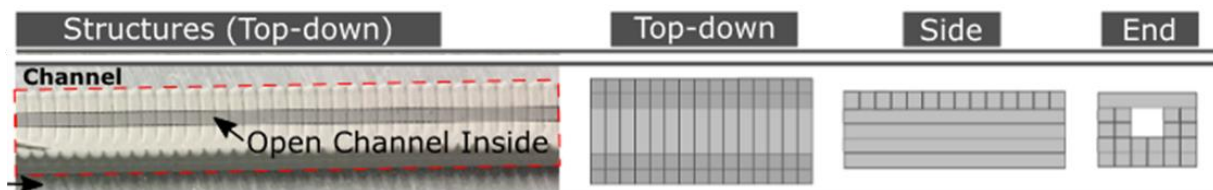


Figure 3.3 : Vue de dessus et vues schématiques : de dessus, de côté et de derrière de la structure énergétique de E.R. Wainwright et al. [202]

En résumé, les nombreux travaux dans les équipes américaines, essentiellement sur l'impression 3D de nanothermites, ont montré la possibilité de synthétiser des encres énergétiques stables et imprimables sur des substrats ou dispositifs variables. Fréquemment, un liant énergétique comme la NC, le PVDF, le PTFE ou du Viton (*Copolymère de fluorovinylidène et d'exafluoropropylène...*) [203]–[206] est préféré à un liant non énergétique car il évite de trop dégrader les propriétés énergétiques du matériau final. Etant organiques, ils ajoutent aussi de la génération de gaz mais ralentissent beaucoup la cinétique de réaction. Ainsi les vitesses de combustion sont très inférieures aux poudres seules, entre 100 et 1000 fois plus lentes en fonction de la proportion de liant. Il est à noter aussi que les polymères doivent être ajoutés en grande quantité pour permettre la stabilisation des particules : par exemple 10 % pour le PVDF ou 30 % pour le Viton.

Pour notre application, des vitesses de combustion de l'ordre du cm.s^{-1} ne sont pas adaptées puisque nous souhaitons une impulsion d'énergie très rapide. Confiner les gaz de combustion lors de la réaction du matériau en travaillant sur la structure 3D peut augmenter considérablement la vitesse de combustion, mais l'impression de structures complexes n'est pas adaptée à un dispositif de petite taille.

II.2. Dépense de nanothermites par jet d'encre

Il est aussi possible de déposer les encres de nanothermites par gouttes successives en formulant une encre très peu visqueuse c'est-à-dire peu chargée en liant. Les travaux de A.K. Murray et al. [194], [207] présentent une technique de jet d'encre capable de déposer des gouttes de Al/CuO combiné à du polymère polyvinylpyrrolidone (PVP 0,5 wt%) le tout dissout dans du DMF (diméthylformamide). L'encre est préparée dans un bain à ultrasons puis placée dans un réservoir avant d'être éjectée goutte par goutte, grâce à un actionnement piézoélectrique. La Figure 3.4. montre une ligne de matériau énergétique constitué ainsi, qui présente une vitesse de combustion de $2,7 \text{ m.s}^{-1}$. Cette méthode ne permet pas de réaliser des structures 3D complexes, mais elle permet un dépôt très précis en masse ($\sim 4.5 \mu\text{g}$ par goutte).

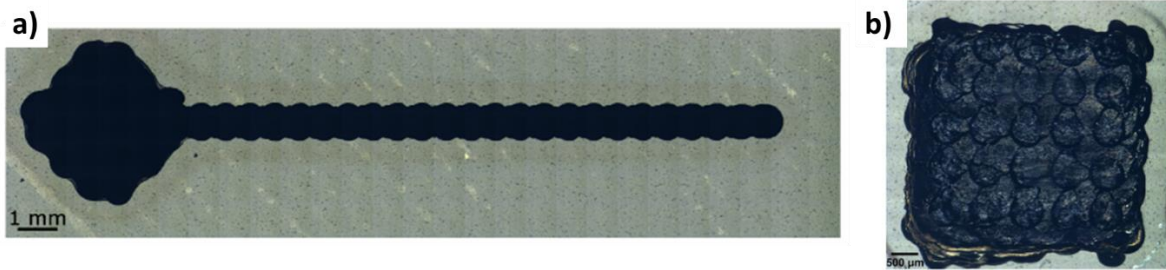


Figure 3.4 : Photo (a) d'une ligne d'une seule couche et (b) d'un carré de 3 couches consécutives obtenues par dépôt goutte à goutte par A.K. Murray et al. [194], [207]

Cette solution de dépôt est intéressante car elle autorise une quantité de liant moins importante dans l'encre, et donc les matériaux énergétiques obtenus ont des vitesses de combustion plus élevées que ceux obtenus par impression 3D.

Dans le cas du dispositif de sécurité ultime, le matériau utilisé doit présenter une réactivité la plus élevée possible. Or, ceux déposés par 3D printing présentent tous des vitesses de combustion faibles, du fait de leur haute teneur en polymère. De plus, pour le remplissage du dispositif, la création de structures 3D complexes n'est pas adapté. La dépose de matériau par impression jet d'encre semble donc la plus adaptée. Le matériau énergétique faiblement chargé en polymère conserve une réactivité plus élevée. Les gouttes déposées forment une couche fine et bien délimitée grâce à la précision et au petit volume des gouttes formées par l'actionneur piézoélectrique.

Cependant, pour remplir un réservoir (plusieurs mm^3), nous envisageons une solution plus simple et plus rapide. A mi-chemin entre l'impression 3D et le jet d'encre, nous avons fait le choix d'utiliser une seringue, dont la méthode d'actionnement sera discutée au paragraphe VIII.2.

III. Méthodes expérimentales

Dans cette section, nous décrivons les méthodes et bancs expérimentaux utilisés pour caractériser le matériau énergétique. D'abord, la structure et la composition chimique des mélanges élaborés sont analysées par méthode d'observation électronique (MEB) et spectroscopies rayon X (EDS ou DRX). Les équipements utilisés sont : pour l'imagerie MEB un MEB *Hitachi S-4800, cold FEG, 2.0 kV* ; pour l'imagerie MEB et analyse EDS un MEB-FIB *Dual Beam Hélios 600i* et pour l'analyse DRX un diffractomètre *SEIFERT XRD 3000 TT*

Aussi les propriétés énergétiques des mélanges élaborés sont caractérisées, notamment :

1. Les étapes de décomposition sous l'effet d'un chauffage lent sous atmosphère contrôlé
2. La capacité à générer de la pression dans un volume fermé
3. La vitesse de combustion à pression atmosphérique et sous air
4. La température de la flamme à pression atmosphérique et sous air

III.1. Analyse thermique

L'analyse thermique est réalisée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) sous atmosphère d'argon (pur à 99,998 %) avec un équipement *NETZSCH DSC 404 F3 Pegasus* équipé d'un capteur *DSC-Cp type S* (cf. Figure 3.5). La mesure s'effectue de ~ 25 °C à 900 °C avec une rampe de température de 10 °C.min⁻¹. ~ 5 mg de matériau sont placés dans un creuset en platine. L'équipement relève une différence de température entre l'échantillon et un creuset de référence vide. Selon les réactions ou transition de l'échantillon, cette différence va augmenter ou diminuer permettant de remonter au flux de chaleur absorbée ou dégagée par ces réactions ou transitions de l'échantillon. Les courbes obtenues sont normalisées par rapport à la masse du matériau énergétique utilisé. Avant chaque expérience, un cycle est effectué sur un creuset vide. La courbe obtenue, le signal thermique du creuset seul, est soustraite aux courbes du flux de chaleur de l'échantillon afin de s'affranchir de l'effet thermique du creuset

L'intégrale, ou l'aire sous la courbe du flux de chaleur obtenue, permet de remonter à l'enthalpie de réaction, soit la chaleur dégagée (ou absorbée), en kJ.g⁻¹, par la réaction de l'échantillon. Cette méthode permet de connaître les réactions exo- ou endo- thermiques d'un matériau ainsi que leur température d'apparition. La chaleur (ΔH) est calculée selon l'équation Eq 3.1. où $\beta = dT/dt$, est la vitesse de chauffe.

$$\Delta H = \frac{1}{\beta} \int \text{Signal}_{\text{DSC}} dt$$

Eq 3.1



Figure 3.5 : Image de l'équipement de DSC utilisé

III.2. Bombe manométrique

Une bombe manométrique cylindrique en acier inoxydable, de volume total égal à $\sim 200 \text{ mm}^3$ a été conçue et fabriquée selon le principe de la bombe manométrique développée par J.L. Pouchairet [136]. Elle se compose de 5 parties (cf. Figure 3.6). De haut en bas on peut y voir :

- la chambre fileté pour accueillir le capteur de pression piézoélectrique de type *Kistler 6215*. Celui-ci transcrit la variation de pression par une variation de tension relevée sur un oscilloscope (*Tektronix 4 Series MSO Mixed Signal Oscilloscope*).
- la chambre cylindrique de combustion de $\sim 200 \text{ mm}^3$
- l'emplacement pour la rondelle contenant le matériau énergétique, le pyroMEMS monté sur son PCB support placé au fond de la base.

L'initiateur pyroMEMS est connecté électriquement et mécaniquement par de la colle conductrice *Epotek H20E*, une colle bi-composant à base de nanoparticules d'argent qui nécessite un recuit à 90°C pendant quelques heures. Pour ce faire, un pont de colle est établi entre les métallisations du pyroMEMS et celles du PCB. Une fois recuite la colle durcit et offre une bonne résistance mécanique, et une très bonne conductivité électrique. La connectique électrique est faite par deux vis traversant les vias métallisés du PCB ainsi que la base. Une pièce imprimée en 3D en PLA (acide polylactique) permet d'assurer l'isolation électrique entre les vis et la base. L'étanchéité du dispositif est assurée par 2 joints, placés au-dessus et au-dessous du PCB, mis en compression lors du scellage de la bombe.

Pour tous les tests, environ 13 mg de matériaux énergétiques sont positionnés dans une rondelle et initiés par un pyroMEMS. La densité de compactage finale des matériaux réactifs à l'intérieur de la bombe est calculée à $1,625 \text{ g.cm}^{-3} \sim 6,3\% \text{ TMD}$ (densité maximale théorique). Les multicouches composant le pyroMEMS présentent une génération de gaz quasi nulle, de plus, leur masse (μg) est négligeable par rapport à celle du matériau énergétique (mg) la présence de la thermité du pyroMEMS n'est donc pas prise en compte lors des tests.

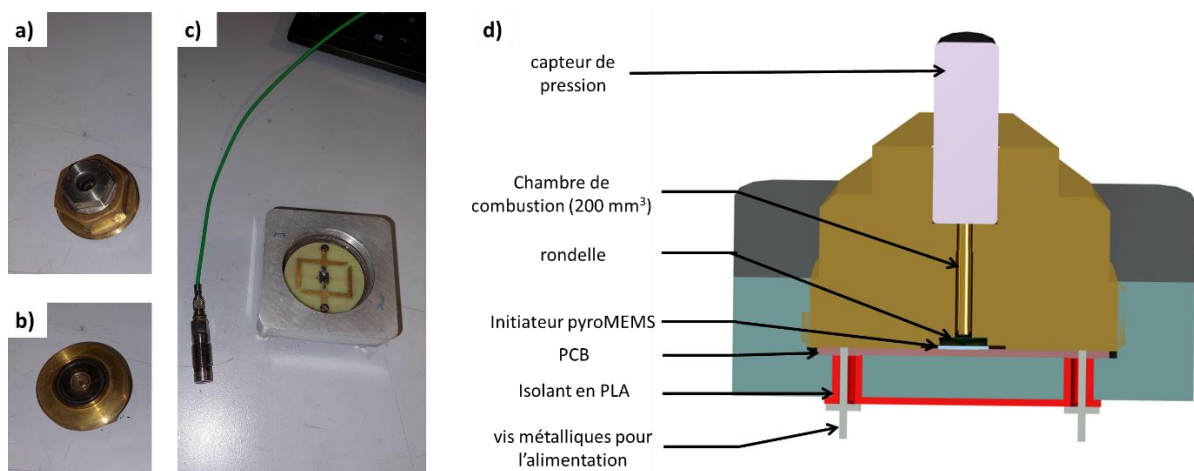


Figure 3.6 : Présentation de la bombe manométrique fabriquée pour les tests de pression avec : photo de la chambre de combustion plus, support capteur face (a) avant, (b) arrière. (c) Photo du capteur et de la base de la bombe munie de son PCB plus pyroMEMS pour l'initiation et (d) vue en coupe de la bombe manométrique

III.3. Vitesse de combustion

La propagation du front de flamme sous air est enregistrée à l'aide d'une caméra rapide Photon SA3 (75000 images par seconde) avec une résolution d'image de 128×32 pixels. La vitesse de propagation de la flamme, ou vitesse de combustion, est ensuite calculée par traitement d'images [208]. Une valeur étalon permet de convertir les pixels des images en millimètres. Ensuite, connaissant le nombre d'images par seconde, il est possible de remonter au déplacement de la flamme en pixel par seconde, puis en millimètre par seconde.

Environ 25 mg de matériau énergétique sont déposés dans une tranchée de 30 mm de long, 1 mm de large et 1 mm de profondeur en polycarbonate (cf. Figure 3.7). Là encore, l'initiation du matériau se fait par un pyroMEMS placé à une des extrémités de la tranchée. La densité du matériau énergétique à l'intérieur du moule a été évaluée à $0,008 \text{ g.cm}^{-3}$, soit $\sim 0,24\%$ du TMD.

La vitesse de combustion est calculée sur la phase stabilisée c'est-à-dire au bout de quelques mm.

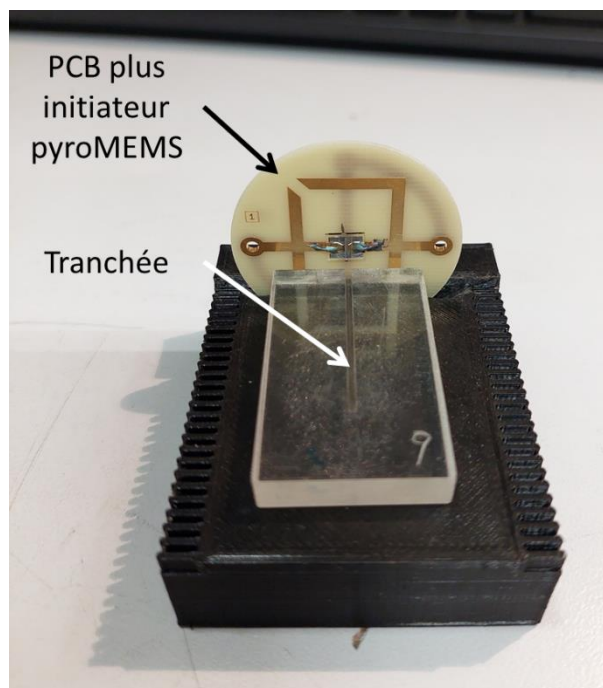


Figure 3.7 : Photo de la tranchée utilisée pour la mesure de vitesse de combustion

III.4. Température de flamme par méthode de spectrométrie multi longueurs d'onde

Pour mesurer la température de flamme du matériau énergétique, le spectre d'émission optique produit par la combustion est capté par une fibre optique et analysé par un spectromètre (*spectromètre AvaSpecULS2048CL-EVO, Avantes Inc.*). Une lentille de collimation de 6 mm de diamètre (longueur focale 8,7 mm) est placée à environ 40 mm de l'échantillon.

Le système est étalonné à l'aide d'une source *mercure-argon HG-1 d'Ocean Optics, Inc.* Une méthode de spectrométrie multi-ondes a ensuite été utilisée pour calculer la température de la flamme. La méthode est similaire à celle rapportée pour la première fois par Ng et Fralick [209] et détaillée dans [8]. En bref, considérant que la flamme est principalement composée d'un nuage de particules d'oxyde d'aluminium à température proche de 3000 K, on suppose que l'émissivité, ϵ , est indépendante de la longueur d'onde (hypothèse corps gris). Par conséquent, la distribution de Planck peut s'écrire comme dans l'équation Eq 3.2

$$\ln \left[\frac{2\pi hc_0^2}{\lambda^5 L} \right] = hc_0/k_B \lambda T + \ln \left[1 - \exp \left(-hc_0/k_B \lambda T \right) \right] - \ln \epsilon \quad \text{Eq 3.2}$$

Avec:

- L, intensité du rayonnement émis,
- λ , longueur d'onde,
- h, constante de Planck,
- c_0 , vitesse de la lumière dans le vide,
- k_B , constante de Boltzmann,

Ensuite, en traçant $\frac{\ln \left[\frac{2\pi hc_0^2}{\lambda^5 L} \right]}{hc_0/k_B \lambda}$ en fonction de λ , on obtient une droite avec une pente de $\frac{-k_B \ln \epsilon}{hc_0}$.

La plage spectrale de 400 à 800 nm a été utilisée pour cette analyse car elle présente la meilleure efficacité du détecteur.

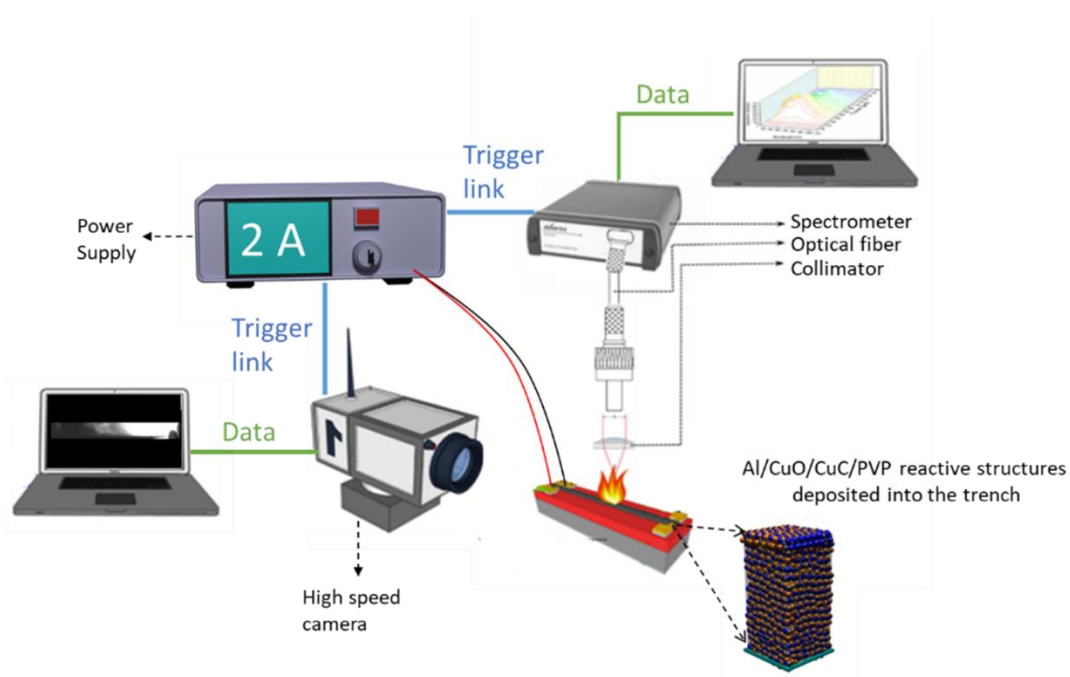


Figure 3.8 : Schéma du banc expérimental utilisé pour la mesure de vitesse de combustion et mesure de température de flamme par spectrométrie

Les équipements expérimentaux présentés, nous allons détailler les différentes étapes de synthèse du matériau énergétique, en commençant par l'élaboration de la nanothermite Al/CuO, suivi de la synthèse du CuC puis à l'élaboration du mélange Al/CuO/CuC, avant de poursuivre sur l'élaboration et la caractérisation de l'encre énergétique qui sera utilisée pour les démonstrateurs. A chacune des étapes de synthèse, nous avons caractérisé les propriétés énergétiques et évalué l'influence des ingrédients sur ces dernières.

IV. Préparation et caractérisation de la nanothermite Al/CuO

Les nanopoudres d'aluminium (Al, taille moyenne des particules : 80 nm, pureté : 69%) ont été achetées chez *Novacentrix* (USA) et stockées dans une boîte à gants pour des utilisations futures. L'oxyde de cuivre (CuO, taille moyenne des particules : 100 nm) a été acheté chez *Merck* (Allemagne).

Pour préparer les nanothermites Al/CuO, 114 mg de poudre d'Al et 286 mg de CuO ont été dispersés dans de l'éthanol, puis agités pendant 1h dans un bain à ultrasons refroidi par de la glace. La suspension séchée à 50 ° C est appelée Al/CuO_ref. Notons que les masses d'Al et de CuO ont été calculées sur la base d'un rapport stœchiométrique de 1,2, puisque comme nous l'avons vu au chapitre 1, c'est le rapport stœchiométrique qui permet une réactivité maximale (vitesse de combustion maximale). En terme de masse, cela correspond à une masse d'oxyde de cuivre 2,54 fois plus importante que celle d'aluminium. Soit, pour 200 mg de thermites Al/CuO, cela correspond à 144 mg de CuO et 56,5 mg d'Al. Ce résultat s'obtient de la manière suivante :

$$m_{\text{CuO}} = m_{\text{Al}} \times \frac{\text{Pureté}_{\text{Al}}}{\text{Rm}_{\text{stoechio}} \times \Phi} = m_{\text{Al}} \times \frac{\text{Pureté}_{\text{Al}}}{\frac{2}{3} \frac{M_{\text{Al}}}{M_{\text{CuO}}} \times \Phi} \quad \text{Eq 3.3}$$

- m_{CuO} : masse d'oxyde de cuivre (mg) ;
- m_{Al} : masse d'aluminium (mg) ;
- $\text{Pureté}_{\text{Al}}$: pureté de l'aluminium = 69% ;
- $\text{Rm}_{\text{stoechio}}$: rapport stœchiométrique massique = 0,23 ;
- Φ : richesse = 1,2 ;
- M_{Al} : masse molaire de l'aluminium = 79,55 g.mol⁻¹ ;
- M_{CuO} : masse molaire de l'oxyde de cuivre = 26,98 g.mol⁻¹ ;
- $\frac{2}{3}$: rapport d'atomes Al/CuO pour assurer la réaction 2Al + 3CuO.

Pour des masses totales plus importantes, ce même rapport s'applique. Par exemple, 400 mg de Al/CuO_ref est composé de 114 mg d'aluminium et 286 mg d'oxyde de cuivre.

Les deux réactants sont toujours stockés ensemble sous solvant. Lorsque la poudre est déposée et séchée, celle-ci a une couleur noire, soit la couleur de l'oxyde de cuivre (cf. Figure 3.9.(a)).

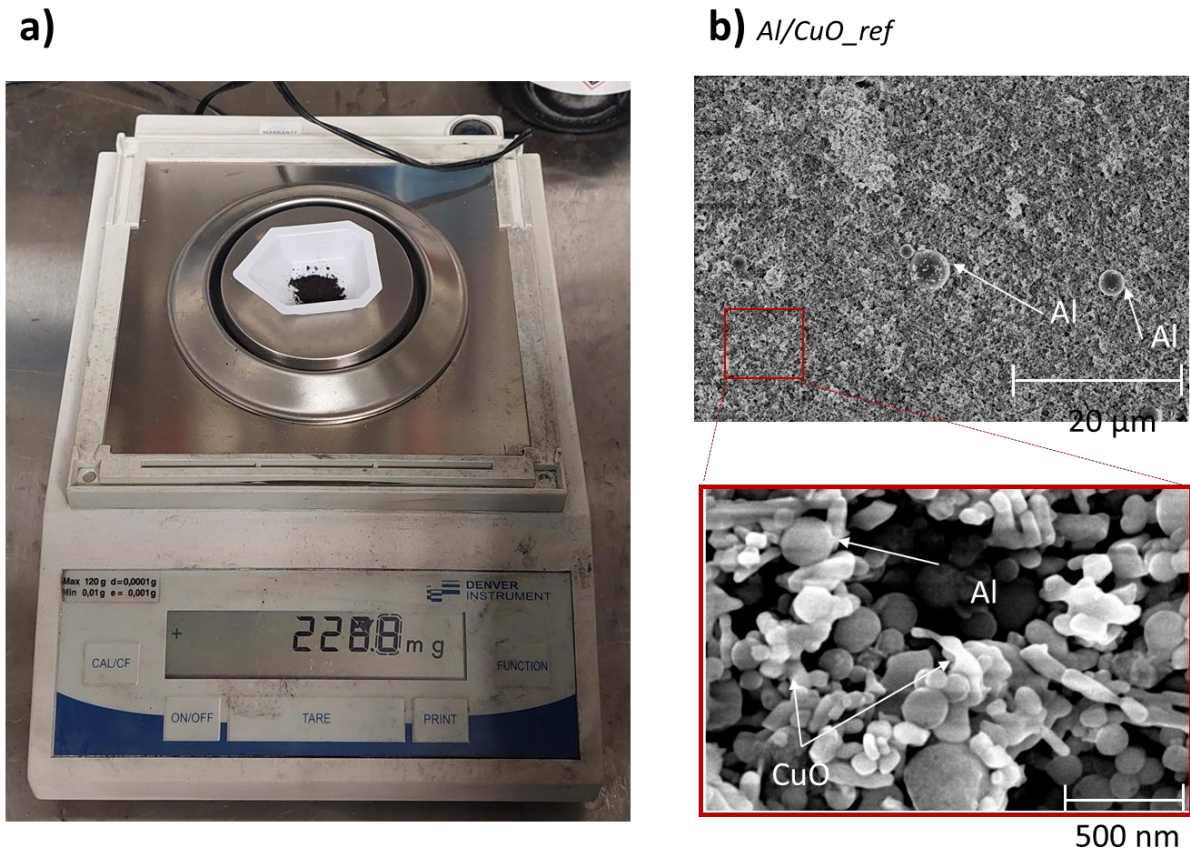


Figure 3.9 : (a) Photo de nanoparticules d'oxyde de cuivre pesées pour la préparation d'une nanothermite Al/CuO et (b) images MEB de après préparation

Comme le montre la Figure 3.9.(b), les nanoparticules d'aluminium ont une forme ronde, tandis que celles de CuO ressemblent plus à des bâtonnets. Pour les nanoparticules de Al, on mesure un diamètre de ~ 80 nm et pour les particules de CuO on observe une longueur entre ~ 135 à 230 nm pour une largeur entre ~ 40 à 80 nm. On observe aussi quelques imperfections parmi les particules d'aluminium, certaines d'entre elles sont clairement visibles sur l'image à échelle $20 \mu\text{m}$ car elles présentent des diamètres de plusieurs micromètres.

Comme le montre la courbe DSC de la Figure 3.10, la réaction de la thermitte Al/CuO s'opère suivant trois étapes [105] : vers 570°C , le CuO se décompose en Cu_2O et O_2 , de son côté, l'Al s'oxyde en Al_2O_3 (R 3-1). Cette première réaction exothermique est suivie d'une deuxième réaction endothermique vers 800°C où l' Al_2O_3 réagit avec le Cu_2O pour former du CuAlO_2 R 3-2. Et enfin vers 1000°C , ce dernier se décompose et forme de l' Al_2O_3 , du Cu et de l' O_2 . Cette méthode permet aussi de connaître l'énergie libérée par le matériau. L'enthalpie de réaction est calculée autour de $2 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ (moitié moins que théorique).

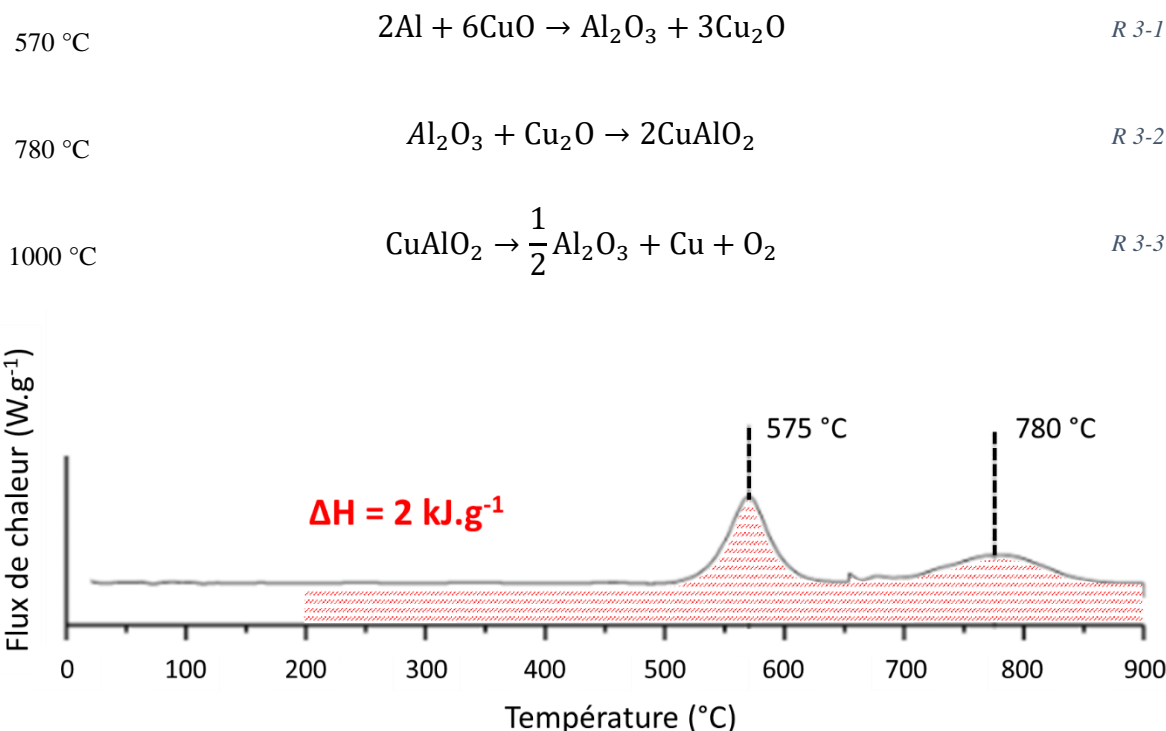


Figure 3.10 : Courbe DSC de la nanothermite Al/CuO annotée avec l'enthalpie de réaction (ΔH) obtenue par intégration entre 200 à 900 °C

La nanothermite Al/CuO génère une pression maximale de $\sim 130 \pm 5$ kPa et brûle à l'air libre avec une vitesse de $\sim 50 \pm 8$ m.s⁻¹.

V. Synthèse, broyage et caractérisation des poudres de $\text{Cu}(\text{CN}_3)_4(\text{NO}_3)_2$: le CuC

Le $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, CuC, a été synthétisé par un post-doctorant, Tao Wu, selon une méthode publiée antérieurement [171], [172]. 4,83 g (0,02 mole) de nitrate de cuivre trihydraté sont dissous dans 10 ml d'eau distillée, suivi par l'addition de 15 ml d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 25% (0,24 mole). La solution une fois mélangée est placée dans un bain de glace avec une petite agitation pendant 1 h, puis sans agitation pendant 3 h. Le résultat final est séparé par filtration sous vide, puis séché dans un four à 70 °C.

Le CuC synthétisé s'apparente à une poudre de couleur bleue stockée dans une fiole, scellée à la paraffine. Cette poudre est constituée de microcristaux de forme plutôt cylindrique de 20 μm de large pour 60 μm de long en moyenne. Ces cristaux présentent une taille importante, 100 μm , c'est à dire 200 à 600 fois plus grand que les particules de Al/CuO de taille proche de 100 nm.

Nous avons alors broyé les cristaux de CuC avec un broyeur cryogénique (*Retsch CryoMill*) en utilisant des billes en ZrO_3 de diamètre 2,5 mm. Cet équipement permet de broyer sous température contrôlée pour ne pas dégrader le matériau. L'opération de broyage dure quelques

minutes dans un flux constant d'azote liquide ($\sim -195^\circ\text{C}$). Le CuC broyé ($\text{CuC}^{\text{milled-temps de broyage}}$) présente des cristaux de forme irrégulière et de taille autour de $1\ \mu\text{m}$ et de surface rugueuse.

Les images de la Figure 3.11.(a,b), montrent des cristaux de CuC après leur synthèse. Les bâtonnets de CuC possèdent des dimensions de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$. Après broyage (photos c, d, e), les dimensions des cristaux deviennent submicroniques : $\sim 500\ \text{nm}$. De plus leur forme change puisque nous observons des particules de taille, forme, et surface variable.

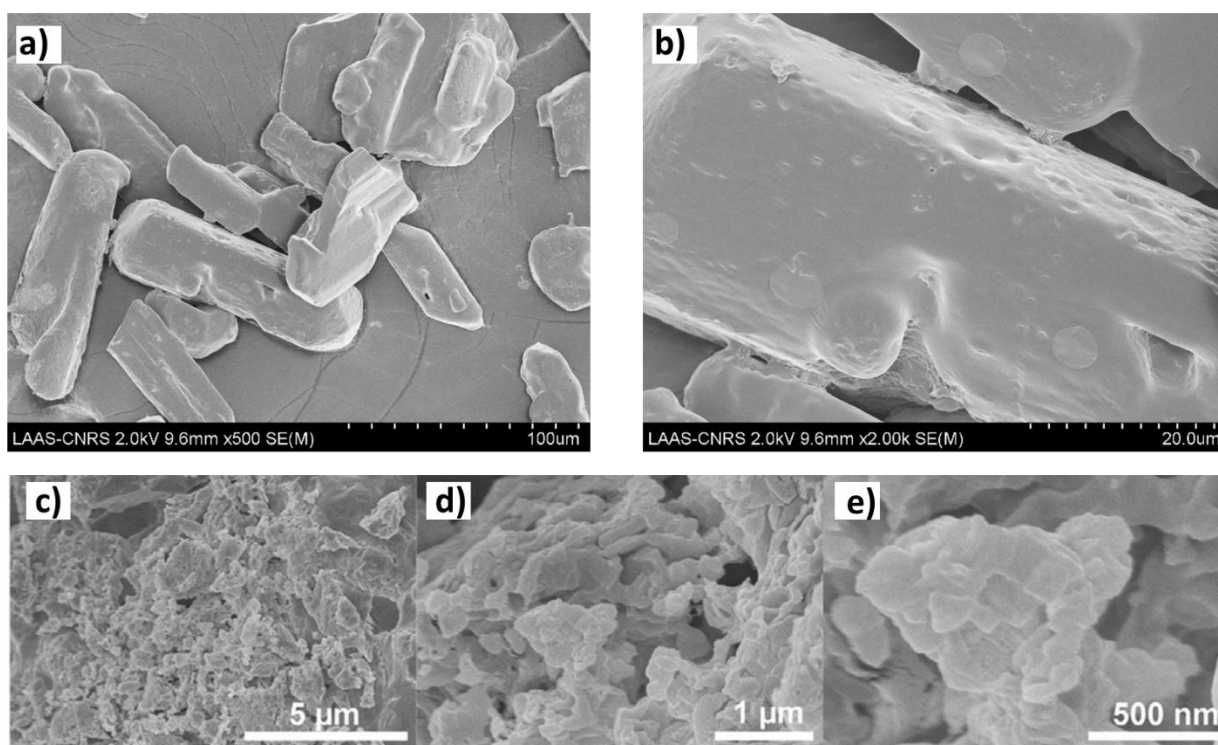
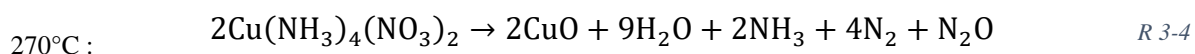


Figure 3.11 : Image MEB des cristaux de CuC (a, b) après synthèse [125], (c, d, e) après 10 min de broyage [210]

L'analyse thermique de la poudre de CuC est donnée sur la Figure 3.12. On y voit que le CuC se décompose vers 270°C , en différents composés comme des gaz : H_2O , N_2 , N_2O et NH_3 ou de l'oxyde de cuivre (CuO) solide (cf. réaction R 1-1) en une réaction très rapide. Cette réaction est précédée de deux pics endothermiques : le premier apparaissant vers 120°C pourrait correspondre à l'évaporation des molécules d'eau physiquement absorbées. Le second endotherme vers 210°C pourrait être lié à la fusion du complexe de cuivre et/ou à la désorption de l'ammonium physiquement absorbé [125], [211].



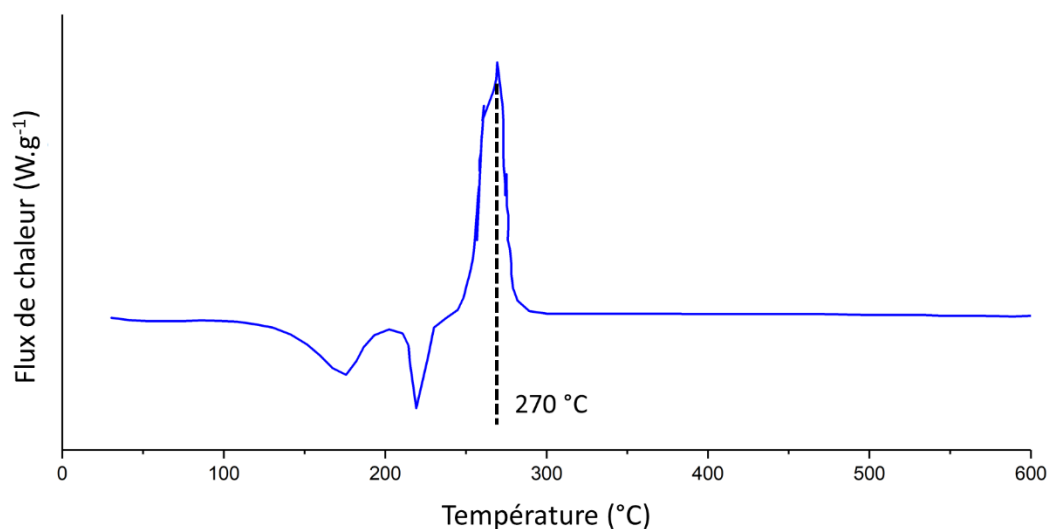


Figure 3.12 Signal obtenu par expérience DSC du $\text{Cu}(\text{CN}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (CuC)

Même si le CuC libère de l'énergie lors de sa décomposition, environ 300 J.g^{-1} , il n'est pas capable de maintenir sa combustion, sa réaction n'est pas auto-entretenu contrairement aux thermites. Il va donc consommer une petite quantité d'énergie libérée par la réaction thermique pour se décomposer [212]. Les gaz violemment libérés vont permettre d'augmenter la pression générée ainsi que la vitesse de combustion du matériau énergétique.

La synthèse, le broyage et la caractérisation du CuC ont fait l'objet de deux publications : [125], [126].

VI. Préparation et caractérisation des mélanges réactifs Al/CuO/CuC

Pour préparer le mélange réactif Al/CuO/CuC, les différents composés, 96 mg d'Al, 214 mg de CuO et 90 mg de CuC, ont été mélangés en suivant la même procédure que pour la préparation de la nanothermite Al/CuO. Le rapport stœchiométrique Al/CuO a été maintenu à 1,2 et le rapport CuC sur Al/CuO est de 25% en masse totale. Le matériau énergétique est conservé en solvant, pour utilisation, la poudre est déposée et séchée (appelée TC_ref) dans des dispositifs de tests, rondelles ou tranchées, qui sont ensuite stockés dans une armoire adaptée au stockage de matériaux énergétiques.

VI.1. Choix du solvant, l'éthanol

Pour le choix du solvant, plusieurs possibilités se présentaient : utiliser l'hexane [213], un solvant qui est déjà utilisé, car il ne dégrade pas les propriétés des réactifs et s'évapore à l'ambiante très rapidement. Cependant, ce produit est dangereux pour l'environnement et irritant. Ainsi, nous l'avons exclu au profit de l'eau ou de l'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) [214]. La

contrepartie de ces solvants est leur point d'ébullition élevé ($\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour l'eau et $\sim 78\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour l'éthanol) qui nécessite de chauffer pour évaporer le solvant. Pour choisir entre l'eau et l'éthanol, nous avons mis en solution le mélange réactif Al/CuO/CuC dans une fiole d'eau distillée et dans une fiole avec de l'éthanol à 99,9% pendant une nuit. Nous avons évaporé le solvant puis caractérisé les propriétés de combustion du matériau. Nous avons fait plusieurs constatations :

1. Après mise en solution du mélange réactif Al/CuO+CuC dans l'éthanol, celui-ci noircit (cf. Figure 3.13), prend donc la couleur de la nanothermite, puis quelques minutes après, toutes les particules sédimentent au fond de la fiole.
2. Dans l'eau, le mélange prend une couleur bleue, couleur du CuC ! Le CuC étant soluble dans l'eau, il s'est désagrégé et ne présente donc plus aucune utilité.
3. Après test de combustion, nous voyons que le Al/CuO+CuC solvaté avec l'éthanol présente les mêmes propriétés que celui extrait d'une solution solvatée à l'hexane.

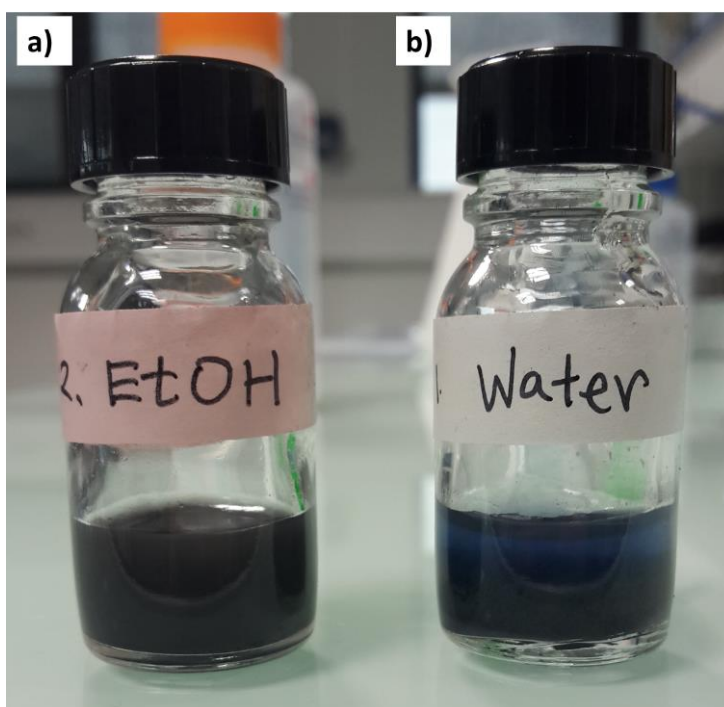


Figure 3.13 : Photos des fioles de solution Al/CuO+CuC dans (a) l'éthanol, (b) l'eau distillée

Nous choisissons donc de mettre en solution les mélanges réactifs dans l'éthanol, le dosage optimal étant 100 mg poudre dans 1 ml d'éthanol. Il reste à trouver une solution pour stabiliser la solution.

VI.2. Influence de la proportion Al/CuO et CuC

VI.2.a. Pressurisation

13 mg de mélange Al/CuO/CuC avec différentes fractions massiques de CuC ont été caractérisés en bombe manométrique. Les résultats en termes de pression maximale et taux de pressurisation obtenus sont présentés dans le Tableau 3.1. et comparés à ceux de Al/CuO_ref qui donne une pression maximale de 1,8 MPa. Les solutions sont annotées Al/CuO+CuC_X% où 'X' est le pourcentage en masse de CuC dans le mélange. On constate que les échantillons avec une proportion de CuC supérieure à 38% (Al/CuO+CuC_75 à 38%) ne s'initient pas. On suppose qu'une trop grande quantité de CuC inhibe la réaction. L'énergie nécessaire pour atteindre le premier pic de décomposition du CuC est plus importante que l'énergie que nous fournissons à l'échantillon. Pour vérifier, nous avons tenté d'initier ces solutions au briquet : au bout des plusieurs secondes, la rondelle en nylon commence à fondre, et le matériau s'initie de manière violente.

L'échantillon avec seulement 5% de CuC dans le mélange présente une pression maximale de 3,7 MPa, soit deux fois celle de la nanothermite Al/CuO_ref. Plus la fraction massique de CuC augmente, plus cette pression maximale augmente, jusqu'à 25% de CuC (Al/CuO+CuC_25%) où l'on atteint la plus forte pression maximale avant l'inhibition. Cette dernière solution permet de tripler la pression maximale générée par la thermitte Al/CuO.

Tableau 3.1 : Résultats des tests en bombe manométrique pour l'étude comparative sur l'impact du dosage du CuC. Réalisés par T. Wu avec une bombe manométrique de plus faible volume (25 mm³) et utilisant un fil chaud pour initier l'échantillon de matériau énergétique

Solution	Pression max (MPa)	Vitesse de pressurisation (kPa/μs)
Al/CuO_ref	1,8 ± 0,2	11 ± 0,1
Al/CuO+CuC_75%	Pas d'initiation	
Al/CuO+CuC_50%		
Al/CuO+CuC_38%		
Al/CuO+CuC_25%	5,9 ± 0,2	41 ± 8
Al/CuO+CuC_18%	4,0 ± 0,3	36 ± 10
Al/CuO+CuC_10%	3,5 ± 0,1	45 ± 4
Al/CuO+CuC_5%	3,7 ± 0,2	69 ± 6

Un autre facteur intéressant est visible sur la Figure 3.14, donnant les enregistrements des courbes de pression. Celle de la nanothermite Al/CuO chute à 0 très vite après avoir atteint son maximum, alors que les courbes de pression des mélanges Al/CuO+CuC_18% et Al/CuO+CuC_25% maintiennent une pression élevée sur plusieurs dizaines de millisecondes. On observe ici le fait que la thermitte Al/CuO ne génère pas de gaz et donc même dans un volume fermé, la pression ne se maintient pas après le refroidissement. Les échantillons Al/CuO+CuC_10% et Al/CuO+CuC_5% ne génèrent pas suffisamment de gaz pour maintenir une pression élevée car le pic de pression s'effondre au bout de quelques millisecondes.

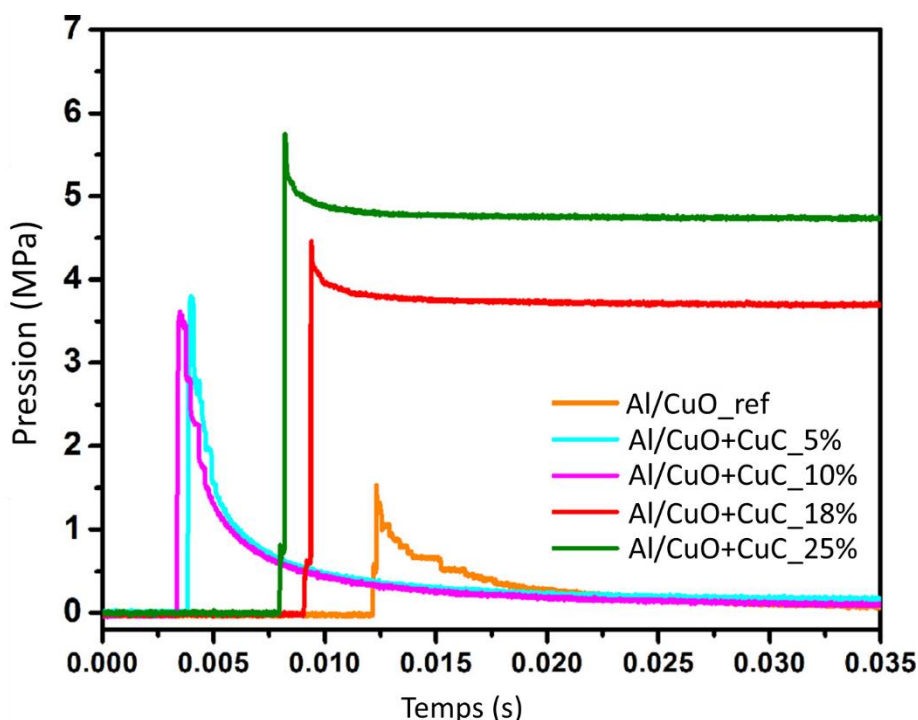


Figure 3.14 : Courbes de pression en fonction du temps des différentes solutions Al/CuO+CuC et de la nanothermite Al/CuO comme référence [125]

Il est à noter que ces tests de pression ont été réalisés avec une bombe manométrique de plus faible volume (25 mm^3) et utilisant un fil chaud pour initier le matériau énergétique et non un pyroMEMS.

VI.2.b. Vitesse de combustion

Les mélanges Al/CuO+CuC avec différentes fractions massiques de CuC ont été aussi caractérisés en vitesse de combustion. Les résultats sont donnés dans le Tableau 3.2. Comme vu précédemment, il n'est pas possible d'initier le mélange Al/CuO+CuC_75%. Al/CuO_ref présente une vitesse de propagation autour de 36 m.s^{-1} . Contrairement aux tests précédents, l'ajout de 5% de CuC n'a pratiquement pas d'impact sur la vitesse de combustion. Avec 18% de CuC dans le mélange, la vitesse de combustion a doublé. Avec 25% de CuC dans le mélange, la vitesse de combustion triple, passant à 141 m.s^{-1} . Dans cette configuration, les mélanges Al/CuO+CuC_50% et Al/CuO+CuC_38% se sont initiés. Le mélange avec 50% de CuC a une vitesse de combustion très faible avec quelques mètres par seconde. Ces tests montrent bien que l'ajout de CuC ralentit la propagation de la flamme et donc flegmatise le matériau du fait de sa mauvaise conductivité thermique ($56 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $42 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour Al/CuO+CuC_25% et Al/CuO+CuC_50% contre $69 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour Al/CuO_ref), et aussi car sa réaction n'est pas très énergétique. L'optimum est atteint avec un mélange contenant entre 25 - 38% de CuC en masse.

Tableau 3.2 : Résumé des vitesses de combustion de différentes solutions CuC+Al/CuO et de la référence Al/CuO

Solution	Vitesse de propagation (m.s-1)
Al/CuO_ref	36 ± 5
Al/CuO+CuC_75%	Pas d'initiation
Al/CuO+CuC_50%	3 ± 1
Al/CuO+CuC_38%	135 ± 25
Al/CuO+CuC_25%	141 ± 25
Al/CuO+CuC_18%	79 ± 15
Al/CuO+CuC_10%	64 ± 10
Al/CuO+CuC_5%	40 ± 5

Pour la suite nous avons choisi de travailler avec un mélange contenant 75% de Al/CuO et 25% de CuC, Al/CuO+CuO_25%, car c'est celui qui présente les meilleures propriétés de combustion et pressurisation. **Nous avons nommé ce mélange TC pour Thermite plus Complexe.**

VI.2.c. Influence de la taille des cristaux de CuC

Le mélange TC, ou Al/CuO+CuO_25%, contenant 96 mg de Al, 214 mg de CuO et 90 mg de CuC a été testé en bombe manométrique et en combustion à l'air libre, en faisant varier la taille des cristaux de CuC. Pour ce faire, les poudres de CuC synthétisées ont été broyées suivant les conditions détaillées au paragraphe V. pendant 3 min, 10 min et 20 min. Les mélanges sont alors nommés TC^{3min}, TC^{10min}, TC^{20min}. Les résultats comparatifs en termes de pressurisation (pression maximale et taux de pressurisation) et vitesse de combustion sont présentés sur Figure 3.15 et comparés avec la référence TC_ref, non broyée.

Le mélange TC_ref n'ayant pas eu l'étape de broyage génère une pression maximale de ~490 ± 90 kPa et brûle à l'air libre avec une vitesse de ~85 ± 20 m.s⁻¹. Les mélanges TC^{Xmin} broyés en présentent de meilleures. En effet, la pression maximale est presque doublée avec ~750 kPa dans le mélange avec du CuC^{3min}. Mais de façon intéressante, après 10 min de broyage la pression maximale se stabilise à ~700 kPa. Donc il n'est pas utile d'augmenter le temps de broyage au-delà des 10 min. Concernant la vitesse de combustion, la valeur maximale est obtenue sur le mélange contenant du CuC^{10min}. Le mélange TC^{3min} brûle avec une vitesse de ~110 m.s⁻¹, alors que TC^{10min} brûle avec une vitesse de 150 m.s⁻¹. Par contre, TC^{20min} brûle avec une vitesse de 140 m.s⁻¹.

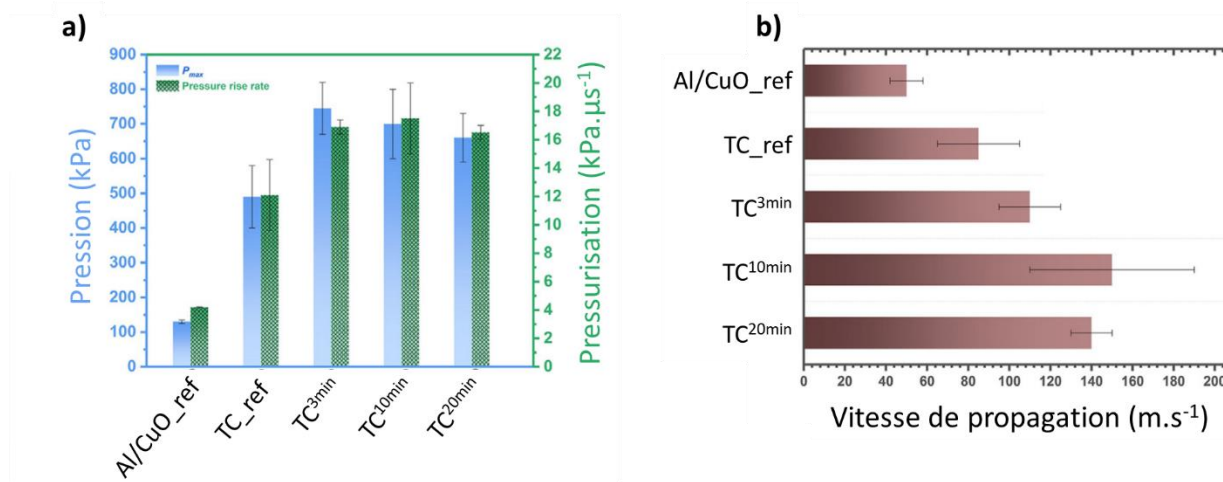


Figure 3.15 : Résumé des résultats des tests (a) de pression, et, (b) de vitesse de combustion des solutions à base de CuC broyé 3, 10 & 20 min, comparé aux références Al/CuO et Al/CuO + CuC (non broyé) [126]

VII. Préparation et caractérisation des encres réactives Al/CuO/CuC/PVP

VII.1. Choix du liant, PVP

Le liant doit être soluble dans le solvant, ici l'éthanol choisi. Ensuite, il doit assurer la stabilité des poudres sur une durée suffisante pour envisager de faire une dépose par « jet d'encre ». Nous fixons une exigence de non sédimentation des poudres sur une durée de 24h qui nous semble suffisante pour pouvoir faire la dépose après préparation des encres. De plus, nous souhaitons avoir une encre énergétique très réactive (forte pression et vitesse de combustion) pour assurer la destruction du composant électronique, donc, nous fixons un pourcentage en poids (wt%) de liant maximum de 5% pour qu'il ait peu d'effet négatif sur les propriétés énergétiques de la poudre.

Nous avons exploré trois polymères fournis par *Merck* (Allemagne) et disponibles au laboratoire : le PEG, le PVP et le PEO, avec différentes masses molaires, présentés dans le Tableau 3.3. La masse molaire de ces polymères est directement liée à la longueur de leur chaîne.

Tableau 3.3 : Liste et données des polymères testés comme liant

Polymère	Nom	Formule	Masse molaire g.mol ⁻¹
PEG	Polyéthylène glycol	$C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$	1 000
			10 000
PVP	Polyvinylpyrrolidone	$(C_6H_9NO)_n$	10 000
			40 000
			1 300 000
PEO	Polyéthylène oxyde	$(C_2H_4O)_nH_2O$	100 000
			8 000 000

La première étape a été de vérifier que les polymères stabilisaient les mélanges Al/CuO/CuO pendant 24h. Ainsi, plusieurs fioles contenant Al/CuO/CuO/Ethanol + le polymère ont été préparées et suivies visuellement. Chacune contenait un des trois polymères mélangés suivant différentes proportions : 1%, 3%, 5% (wt%).

On observe sur la Figure 3.16, les photos des différentes fioles laissées au repos pendant 24h à température ambiante. Les fioles contenant 1% de polymère, quel qu'il soit (photos a, b, c), et celles contenant du PEG ou du PEO (e, g) ne sont pas stables. En effet, on y voit très nettement la démarcation entre le solvant transparent en surface et la couche de nanoparticules déposées au fond de la fiole. Pour la fiole contenant du PVP 40k à 1% (photo d), on ne distingue pas de limite nette, mais on observe une fine couche de particules déposées au fond de la fiole. De plus, un dégradé en couleur, allant du noir au fond de la fiole au marron en surface, est visible. Cela prouve que la concentration en particules dans la fiole n'est pas homogène. Enfin, pour les fioles contenant 5% de PVP 10k ou 40k (photo f, h), il n'y a pas de dépôt de particules au fond de la fiole et la couleur est uniforme dans tout le volume de la fiole. Le PVP est alors le seul polymère à retenir notre intérêt. De plus, celui-ci présente la particularité d'être biocompatible [215].

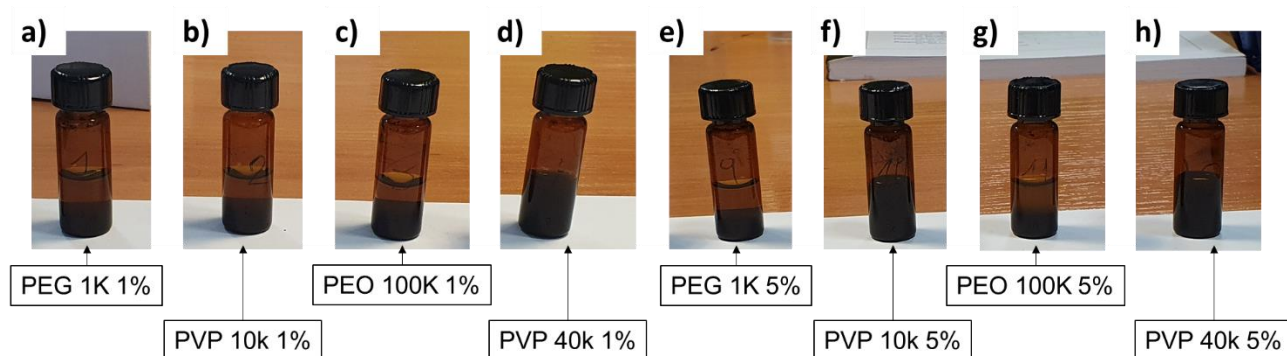


Figure 3.16 : Observation des fioles contenant les différentes recettes d'encre énergétique après 24 h de stockage à température ambiante

En conclusion, seul le PVP permet de stabiliser la poudre Al/CuO/CuO en solution pendant 24h. Nous retenons 4 fioles comme présenté dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Résultats en termes de stabilité des solutions sur 24 h en fonction de la teneur en PVP

Pourcentage ajouté :	PVP		
	10 000	40 000	1 300 000
wt% = 1%	Sédimenté	Sédimenté	Sédimenté
wt% = 3%	Sédimenté	Non sédimenté	Sédimenté
wt% = 5%	Non sédimenté	Non sédimenté	Non sédimenté

VII.2. Influence de la proportion de PVP dans Al/CuO/CuO

Pour préparer les encres réactives Al/CuO/CuO+PVP, le PVP a d'abord été dissous dans de l'éthanol (avec un rapport PVP sur Al/CuO/CuO de 5% en masse totale) et agité manuellement

jusqu'à dissolution complètement. Ensuite, les poudres de CuO, d'Al et de CuC ont été ajoutées dans la solution d'éthanol plus PVP, suivi d'un mélange par bain à ultrasons refroidi par de la glace pendant 1h. La solution obtenue a ensuite été caractérisée. Pour plus de clarté, nous avons choisi le marquage suivant : TC _ #%, où TC se réfère au mélange réactif Al/CuO+CuC_25%, et #% indique la fraction massique de PVP dans le mélange. A titre d'exemple, TC_5% signifie que le composite contient 5% de PVP et 95% d'Al/CuO/CuC en masse, soit pour 400 mg : 91,2 mg d'Al, 20,3 mg de CuO, 85,5 mg de CuC et 20 mg de PVP.

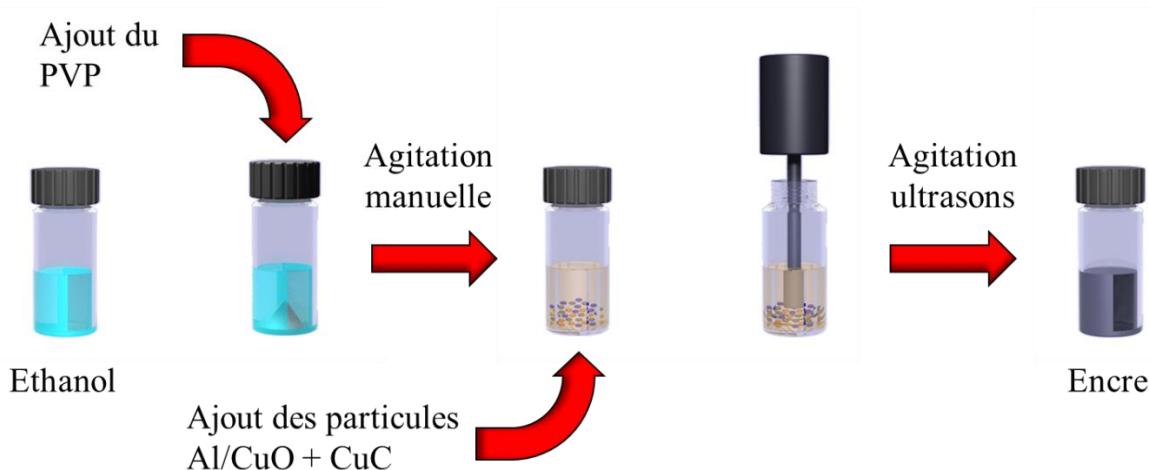


Figure 3.17 : Schéma des étapes de préparation de l'encre énergétique

La Figure 3.17. schématise la préparation des encres réactives et la Figure 3.18. donne les photos des solutions Al/CuO/CuC/PVP préparées avec différents pourcentages de PVP après 24h de stockage. Ici, il est à noter que dans cette étude nous avons poussé la quantité de PVP jusqu'à 25% en masse totale.

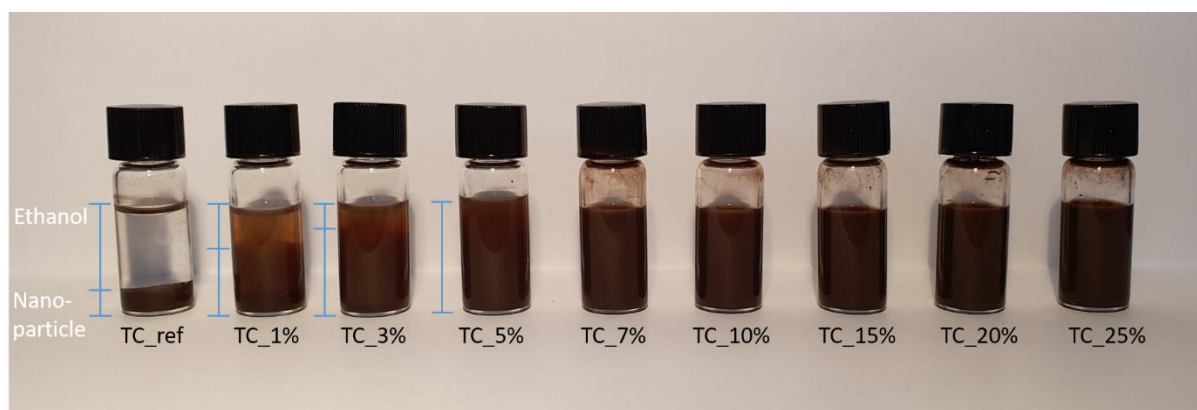


Figure 3.18 : Photos des solutions TC_1% jusqu'à TC_25% avec la référence TC_ref, après 24 h de stockage à température ambiante

VII.2.a. Viscosité

La viscosité dynamique de l'encre a été mesurée en utilisant un viscosimètre *Anton Paar AMVn* et un capillaire de 1,6 mm à température ambiante (25 °C). Deux capteurs dans

l'équipement mesurent le temps de chute d'une bille de métal dans le capillaire en utilisant différents angles d'inclinaison. Ce temps est comparé au temps de chute dans l'eau en prenant la viscosité de l'eau (1 mPa.s) comme référence. L'ajout de PVP n'augmente quasiment pas la viscosité au-delà de 3,2 mPa.s (cf. Figure 3.19) ce qui signifie que les encres restent très liquides même pour 25% de PVP.

Pour moins de 7% en masse totale de PVP, l'impact sur la viscosité est presque nul (~1,25 mPa.s). A 20% en masse totale de polymère, la viscosité est le double de la valeur de viscosité de l'éthanol (~2,5 mPa.s). A titre de référence, la viscosité de l'éthanol est de 1,2 mPa.s. Toutes les solutions testées présentent une très faible viscosité.

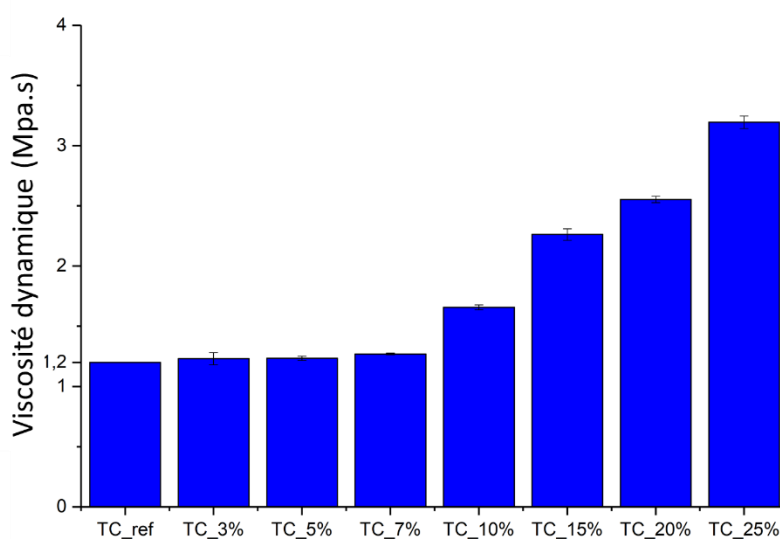


Figure 3.19 : Viscosité dynamique en fonction de la teneur en PVP

Aussi, au cours des tests nous avons vu que la densité de nanoparticules Al/CuO, tant que celle-ci n'excède pas 600 mg.ml^{-1} , n'a pas d'impact sur la viscosité. Au-delà, le volume de particules présentes dans la fiole excède le volume occupé par le solvant

VII.2.b. Observation structurale

La Figure 3.20. donne les images MEB de quatre encres réactives après évaporation du solvant : TC_3%, TC_5%, TC_10%, TC_25% en comparaison avec les références. Les caractéristiques distinctives de chaque composant (particules Al, CuO, CuC et PVP) sont clairement observables. La dispersion des particules d'Al et de CuO semble homogène dans toutes les encres. On observe une bonne organisation des nanoparticules d'Al et de CuO autour des gros grains de CuC (b, c, d, e & f) : des lignes blanches sont dessinées sur les images pour les localiser. De plus, la présence du liant PVP améliore la cohésion et la densité des particules d'Al, CuO et CuC. En effet, sur les inserts (a, b, c), on observe des nanoparticules d'Al et de CuO bien organisées et tassées. Comme indiqué dans les images à faible grossissement (a, c),

l'Al est organisé autour de tiges de CuO (~ 35 – 65 nm par 135 - 230 nm). Enfin, l'augmentation de la quantité de PVP produit des agrégats Al/CuO et CuC plus denses dans lesquels les réactifs sont complètement noyés dans le PVP.

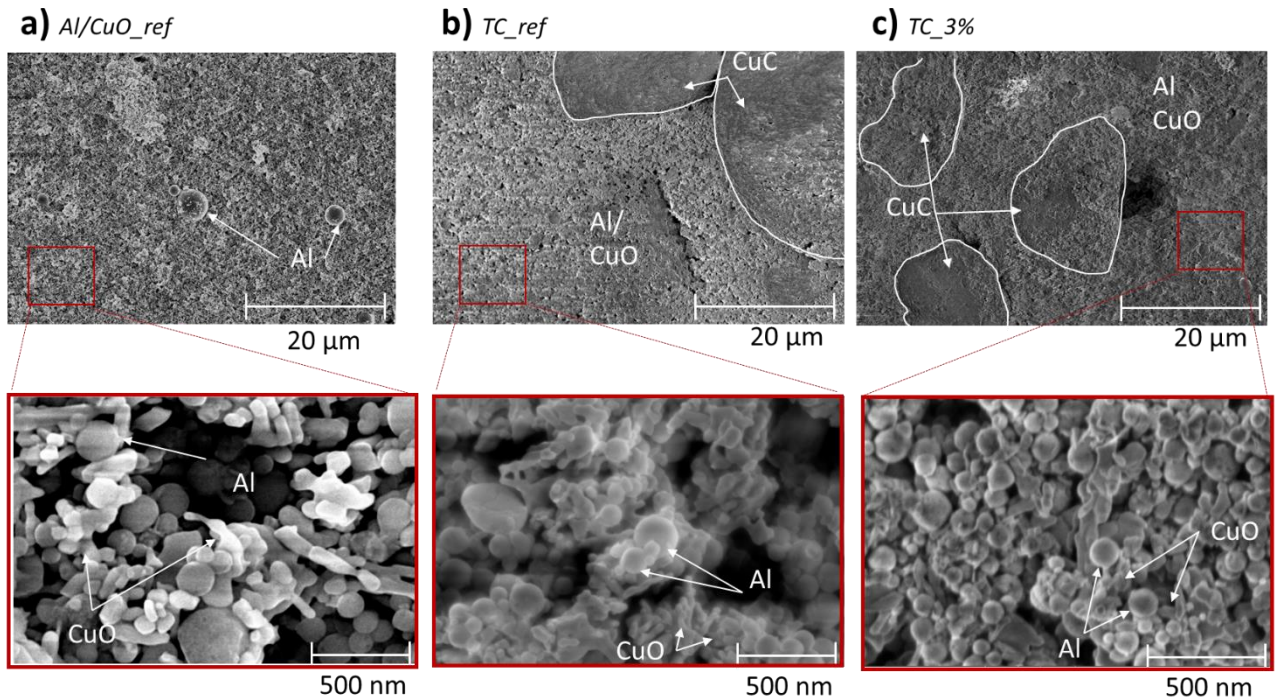


Figure 3.20-1 : Images MEB de (a) Al/CuO_ref, (b) TC_ref, (c) TC_3% (échelle 20 μm et échelle 500 nm dans les inserts)

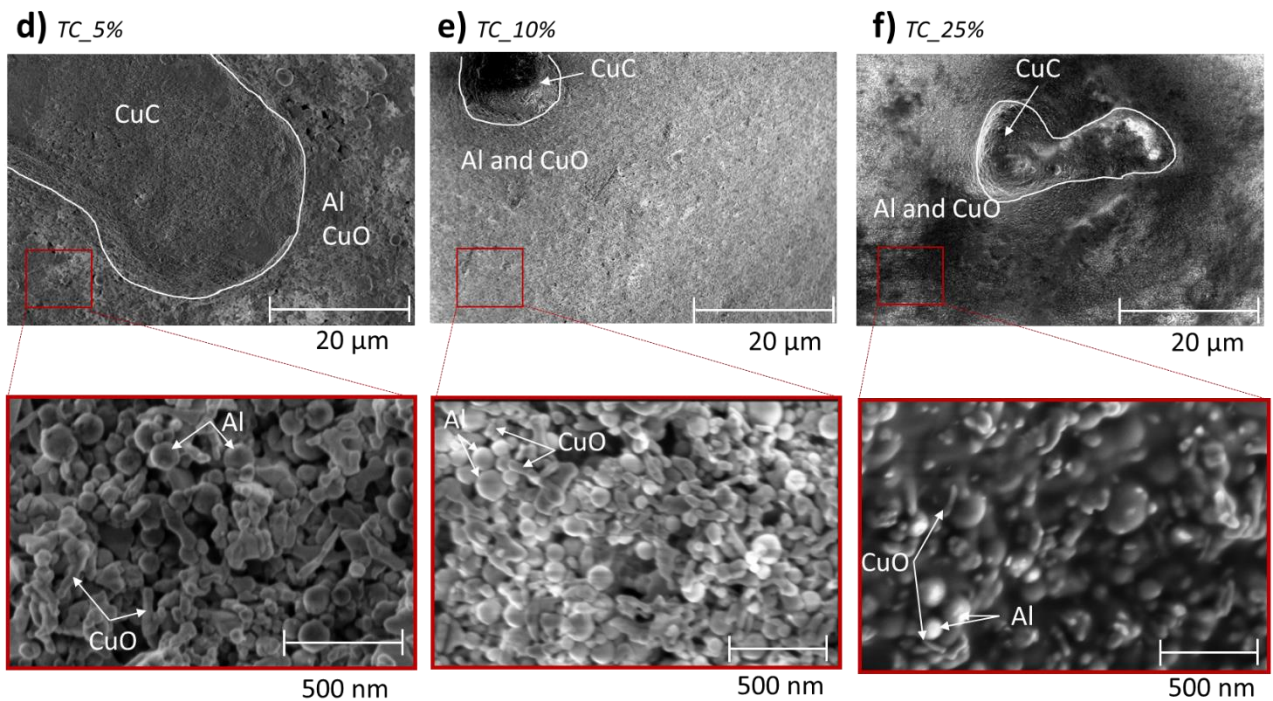


Figure 3.20-2 : Images MEB de (d) TC_5%, (e) TC_10%, (f) TC_25% (échelle 20 μm et échelle 500 nm dans les inserts)

L'identification des différents éléments et leur homogénéité ont été faites par EDS (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) avec un FIB Dual Beam *Hélios 600i*.

L'imagerie EDS de l'équipement permet d'obtenir des images à échelle 5 μm , insuffisantes pour observer nos amas de nanoparticules, mais acceptables pour observer leur répartition. Sur la Figure 3.21.(a), image MEB de la solution TC_5% et sur les inserts (b, c, d, e et f) on peut y voir respectivement les présences d'aluminium, de cuivre, d'oxygène, d'azote et de carbone. Il est possible d'identifier sur la droite de l'image un cristal de CuC. Il est clairement identifiable par l'absence d'aluminium et la forte concentration de cuivre, d'azote et d'oxygène. On note que le CuO, soit le cuivre et l'oxygène, est présent sur toute la surface de l'échantillons ainsi que l'aluminium. La répartition du polymère, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, est aussi homogène sur tout l'échantillons puisqu'on observe une présence de l'azote (et de carbone) sur toute la surface même en dehors des cristaux de CuC. On remarque sur l'image MEB (a) des billes de $\sim 1 \mu\text{m}$ de diamètre, en comparant avec l'insert de l'aluminium (b) on voit à ces endroits une très forte concentration d'aluminium, on en déduit donc que les particules en forme de billes, quel que soit leur taille, sont des particules d'aluminium.

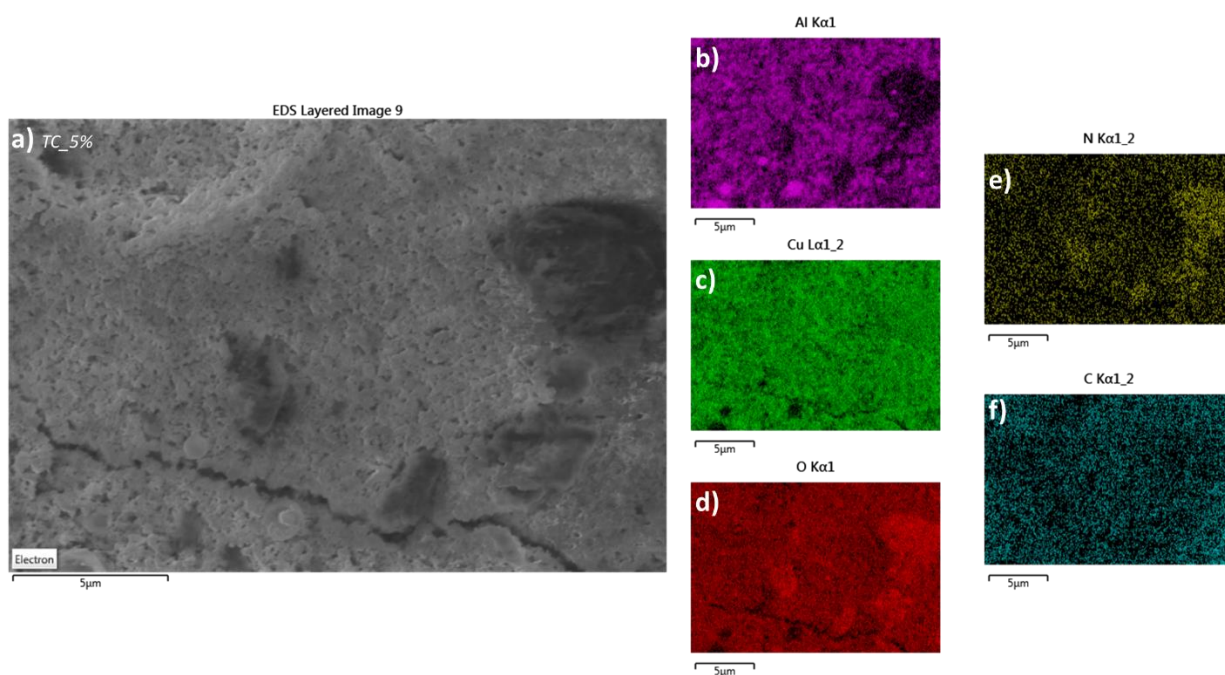


Figure 3.21 : (a) Images MEB de l'échantillon TC_5% avec en insert l'identification de (b) l'aluminium, (c) du cuivre, (d) de l'oxygène, (e) de l'azote et (f) du carbone

VII.2.c. Analyse thermique

La Figure 3.22.(a) donne les courbes DSC des différentes encres, comparées avec celles du PVP seul, Al/CuO_ref et TC_ref.

Pour une fraction massique de PVP inférieure à 7% de la masse totale, la courbe DSC présente un premier pic exothermique autour de 270 $^{\circ}\text{C}$ correspondant à la décomposition du CuC suivi des deux pics principaux, autour de 575 et 780 $^{\circ}\text{C}$, correspondant à la réaction entre Al et CuO. La signature du PVP en DSC est représentée par un pic endothermique vers 65 $^{\circ}\text{C}$ sous argon ou 85 $^{\circ}\text{C}$ sous air, correspondant à sa température de transition vitreuse qui se

produit bien avant les réactions exothermiques. Pour une fraction massique de PVP $< 7\%$, il ne semble pas y avoir d'impact sur la décomposition du matériau comme en témoigne les pics exothermiques. En augmentant la fraction massique PVP au-delà de 7% de la masse totale, le premier pic exothermique est déplacé à une température plus basse : 550 °C (au lieu de 575 °C), et le second pic exothermique disparaît. En augmentant la fraction massique de PVP au-delà de 10% de la masse totale (TC_10% et TC_25%), aucun pic exothermique n'est détecté dans les courbes DSC. Le pic endothermique que l'on retrouve sur notre courbe est un peu plus bas que dans la littérature, où celui-ci se situe plus proche de 95 °C ($10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{N}_2\ 80\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) [216]. D'après les fiches techniques du PVP, cette température de décomposition devrait se trouver autour de 130 °C .

Sur la Figure 3.22.(b) sont représentées l'enthalpie de réaction (ΔH) calculée pour les différents mélanges Al/CuO/CuC/PVP. A partir d'une fraction massique de 3% de PVP dans les mélanges, on observe une baisse de l'enthalpie de réaction. Elle chute brusquement au-delà de 7% de PVP jusqu'à devenir presque nulle pour 25% de PVP. Cela est attendu, car le PVP n'est pas énergétique et nécessite donc de l'énergie pour se décomposer.

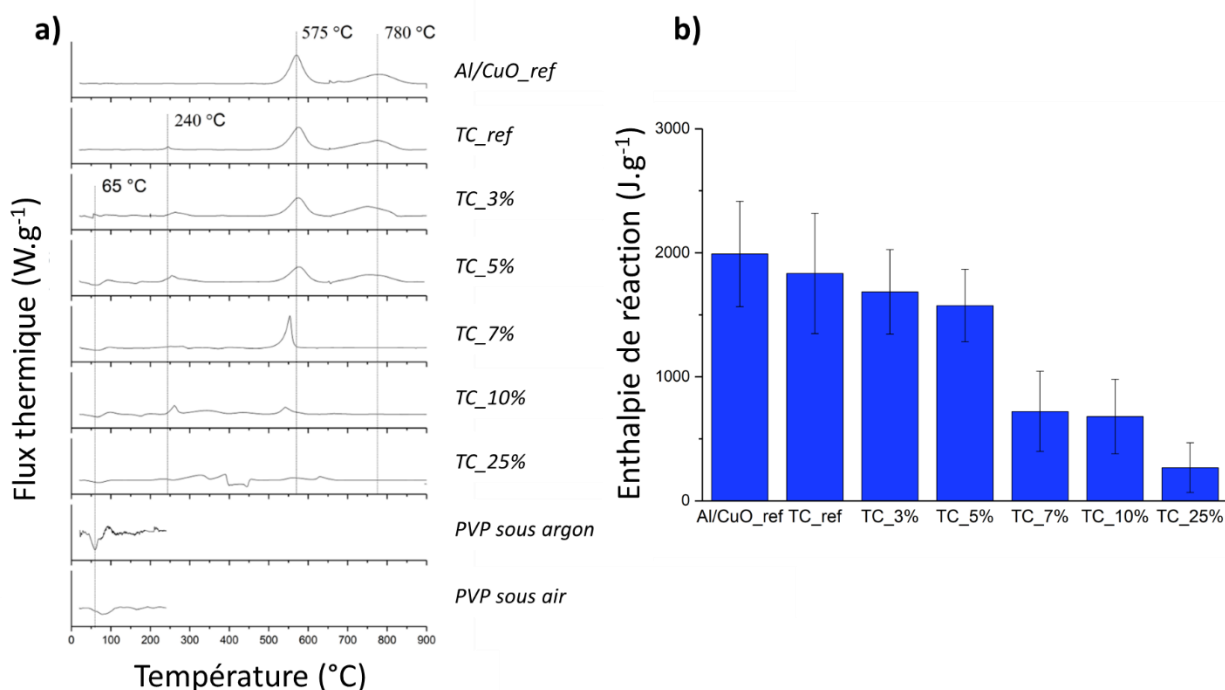


Figure 3.22 : (a) Courbes DSC des différentes solutions et du PVP sous argon et sous air. (b) Graphique représentant le ΔH calculé par l'intégrale des courbes DSC entre 200 et 900 °C

VII.2.d. Analyses des produits de réaction

Les profils DRX (diffraction de rayons X en incidence rasante) en mode 2θ ont été réalisés sur les produits collectés après les expériences DSC. L'équipement est un *SEIFERT DRX 3000 TT* avec un rayonnement Cu-K α ($\lambda = 1,54059\text{ \AA}$) équipé d'un monochromateur graphite à faisceau diffracté. L'angle de diffraction (2θ) a été balayé de 10 à 80° .

Pour tous les mélanges, on observe que le CuC s'est totalement décomposé. Sur le graphique du CuC (c, d) on voit que celui-ci se décompose principalement en CuO. Après la réaction de la thermite Al/CuO on ne retrouve que majoritairement du Cu, un peu de Cu₂O et de l'Al₂O₃ difficile à observer avec cette méthode. Dans le cas de la solution de référence (TC_ref) on retrouve les mêmes éléments, mais avec une présence plus marquée du Cu₂O. Dans TC_ref et Al/CuO_ref on ne trouve plus de trace d'Al après le cycle de DSC ; celui-ci a bien été entièrement consommé. Pour les mélanges TC_X%, ce n'est pas le cas : des traces d'Al et de CuO sont bien présentes après le cycle DSC prouvant l'inhibition de la réaction par le polymère, et donc une réaction incomplète.

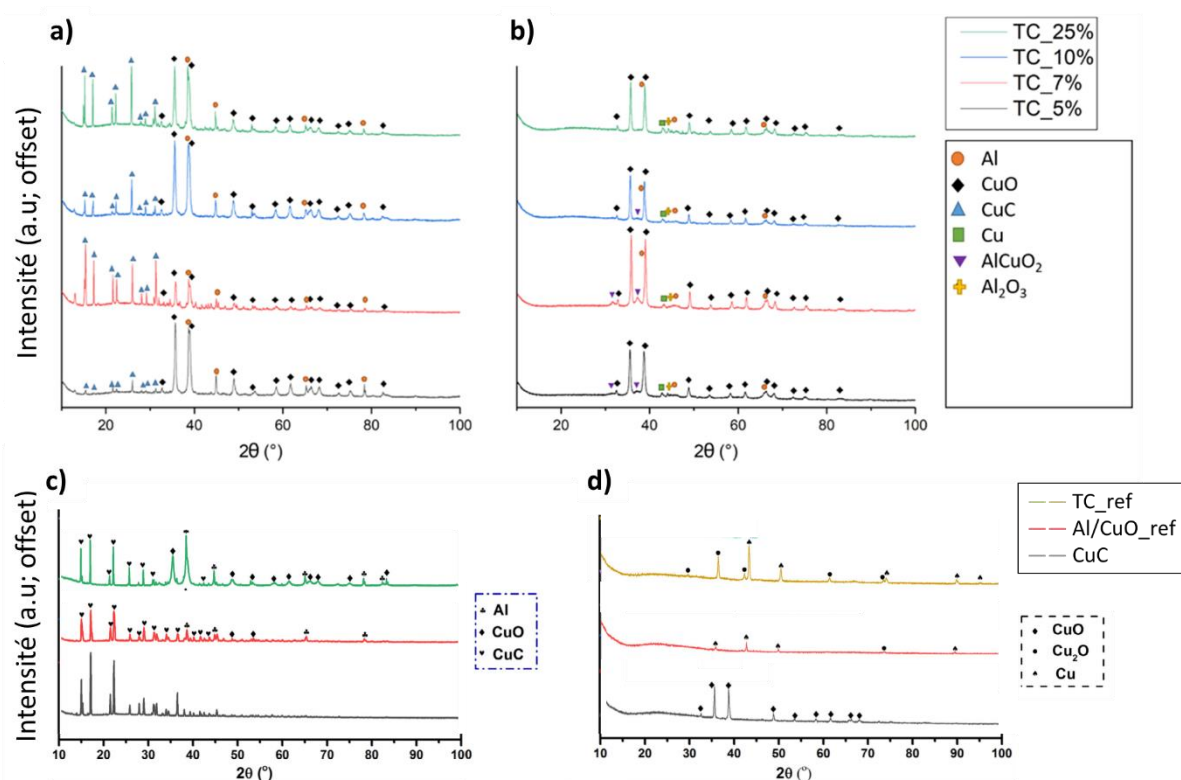


Figure 3.23 : Diagramme de diffraction des rayons X de plusieurs encres réactives sélectionnées (a) après préparation, et, (b) après un cycle DSC (900 °C) ; en comparaison avec les références (c) après préparation, et, (d) après un cycle DSC (900 °C) [125]

VII.2.e. Performances énergétiques : pressurisation, vitesse de combustion et température de flamme

Nous avons caractérisé les encres Al/CuO/CuO/PVP entre 3 et 15% dans la bombe manométrique et en combustion. Les images de la flamme se propageant dans les mélanges sont présentées sur la Figure 3.25. La vitesse de combustion de chaque mélange est rapportée sur la Figure 3.24.(a) et comparée avec celles de Al/CuO_ref et de TC_ref. La vitesse de combustion diminue de 51 à 14 m.s⁻¹ quand la fraction massique de PVP augmente de 3% de la masse totale à 7% de la masse totale, ce qui est 3 fois plus lent que ce qui est obtenu pour un mélange Al/CuO/CuC sans PVP, c'est-à-dire TC_ref (140 m.s⁻¹). Un coefficient de régression

a été calculé pour un ajustement exponentiel aux résultats : $r^2 = 0,976$. Augmenter la fraction massique de PVP au-dessus de 5% pénalise rapidement la vitesse de combustion : elle descend à 7 m.s^{-1} pour 7% de la masse totale de PVP et la flamme ne se propage pas pour une fraction massique de PVP $> 7\%$.

Les résultats des tests en bombe manométrique sont résumés sur la Figure 3.24.(b,c) et des exemples de courbes obtenues sont présentés sur la Figure 3.26. Comme attendu, les résultats sont en accord avec les caractérisations de la vitesse de combustion : l'augmentation de la fraction massique de PVP dans le mélange a pour effet de diminuer linéairement les performances de pressurisation ($r^2 = 0,96$). TC_3% produit 0,6 MPa de pression avec un taux de pressurisation de 250 MPa.s^{-1} contre 0,2 MPa et 90 MPa.s^{-1} pour TC_7%. Pour une fraction massique de polymère plus élevée, la pression maximale atteinte chute. Elle est égale à 0,07 MPa pour TC_10% et 0,01 MPa pour TC_15%. On note également que pour TC_5%, le PVP n'a qu'un léger impact sur le taux de pressurisation (diminution d'environ 10%) ce qui n'était pas le cas pour la vitesse de combustion et la pression. Néanmoins, à titre de comparaison, la pression maximale générée par le TC_3% est le double de celle générée par une thermitte Al/CuO_ref caractérisée dans les mêmes conditions. Comme attendu, les pressions maximales et de pressurisation les plus élevées sont obtenues avec le matériau TC_ref, c'est-à-dire sans le polymère ($0,8 \text{ MPa}$ et 280 MPa.s^{-1}).

La température de flamme est calculée à $\sim 2800 \pm 600 \text{ K}$ (Figure 3.24 (d)). Le taux d'erreur est relativement important lié à la méthode de calcul. La température est indépendante de la teneur en PVP. Elle est au-dessus du point de vaporisation de l'Al (2740 K) et du point de fusion de l' Al_2O_3 (2345 K). Cependant, elle reste cohérente avec la littérature qui donne des températures de réaction Al/CuO entre 2400 et 2800 K [1]

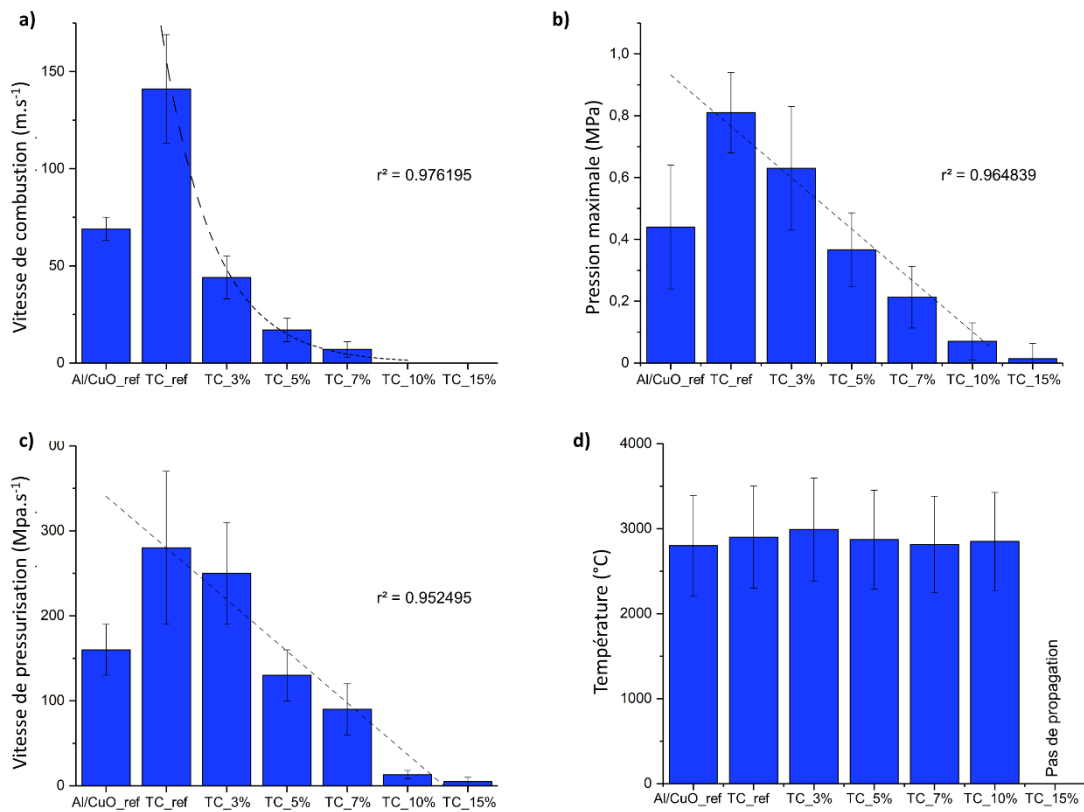


Figure 3.24 : (a) Vitesse de combustion, (b) pression maximale, (c) vitesse de pressurisation et (d) température de la flamme pour différentes solutions (TC_X%) selon leur teneur en PVP et comparé aux références Al/CuO_ref et TC_ref

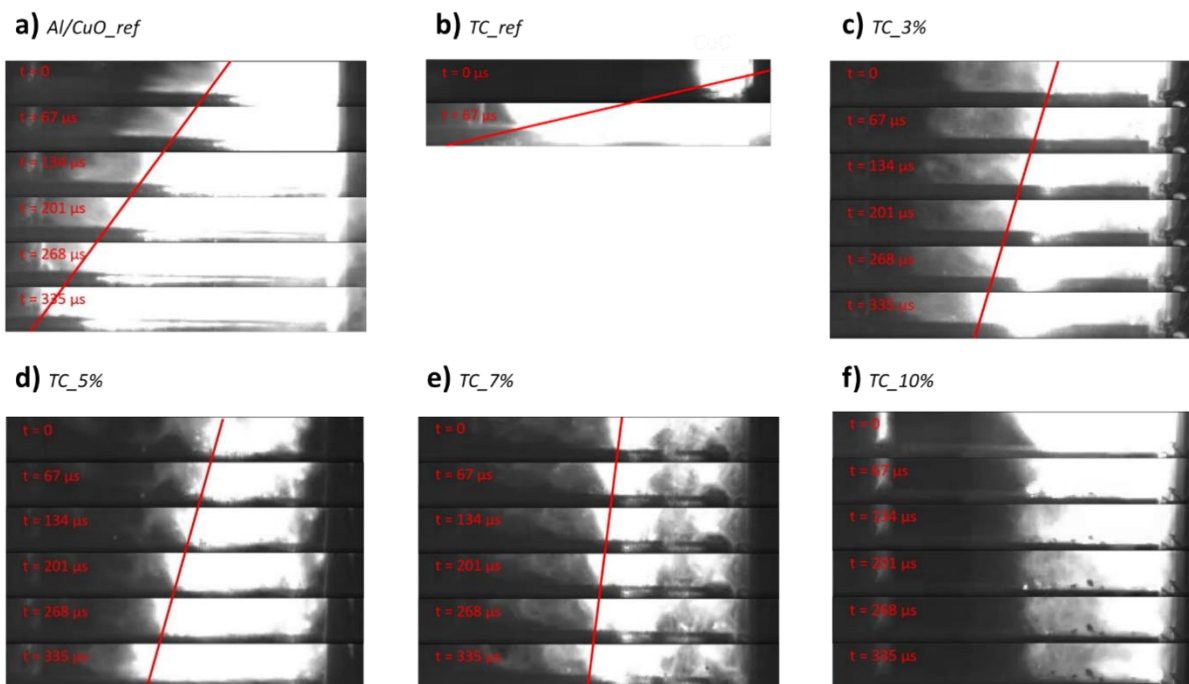


Figure 3.25 : Images des vidéos haute vitesse enregistrées pour (a) Al/CuO_ref, (b) TC_ref, (c) TC_3%, (d) TC_5%, (e) TC_7%, (f) TC_10%. Chaque image est composée de 6 images séparées par 67 μ s sauf pour TC_ref qui brûle trop vite et ne contient que 2 images. La longueur totale de combustion est de 3 cm

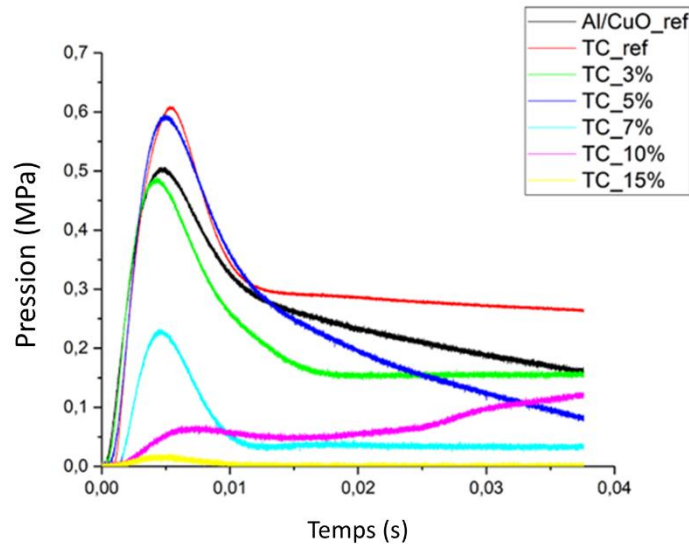


Figure 3.26 : Exemples de courbes de pression obtenues lors des tests en bombes manométriques (200 mm³)

VII.2.f. Résumé

La fraction massique de PVP impacte négativement la vitesse de combustion des mélanges. Par contre, pour une fraction massique de PVP $\leq 5\%$, l'effet peut être jugé négligeable. Les encres brûlent à des vitesses $> 10 \text{ m.s}^{-1}$ ce qui est dix fois plus rapide que la majorité des travaux traitant de formulations énergétiques imprimées.

Une fraction massique de PVP de 5% de la masse totale de TC est donc choisie pour préparer des encres énergétiques imprimables pour la suite du projet. Il a été calculé pour ce nouveau matériau un TMD de $3,51 \text{ g.cm}^{-3}$, légèrement inférieur au TMD de la thermitte Al/CuO qui est de $4,81 \text{ g.cm}^{-3}$.

VIII. Développement d'un procédé et dispositif de dépôt de l'encre Al/CuO/CuC/PVP

Dans cette partie, la technologie de dépôt de goutte développée spécifiquement pour déposer les encres TC_5% est détaillée.

Nous avons choisi pour notre encre une méthode de dépôt goutte à goutte. La faible teneur en polymère ne permet pas l'impression de structure 3D complexe. Par contre, sa faible viscosité permet une dépôt type jet d'encre. Les solutions jet d'encre précédemment présentées utilisent des actionneurs piézoélectriques pour déposer avec précision de petites gouttes. Dans notre cas, nous avons besoin d'allier précision et reproductibilité, mais les masses à déposer peuvent être importantes ($>100 \text{ mg}$). Aussi, il a été choisi d'utiliser une seringue.

Le volume de matériau déposé et la précision dépendent du diamètre de l'aiguille, de la seringue et son actionnement. Deux types d'actionnement ont été conçus et testés. Le premier

utilise une seringue actionnée pneumatiquement (par air comprimé) pour déposer l'encre, et le second est un actionnement par moteur pas-à-pas (pousse-seringue) qui permet de régler non pas la pression d'actionnement mais le volume de liquide injecté.

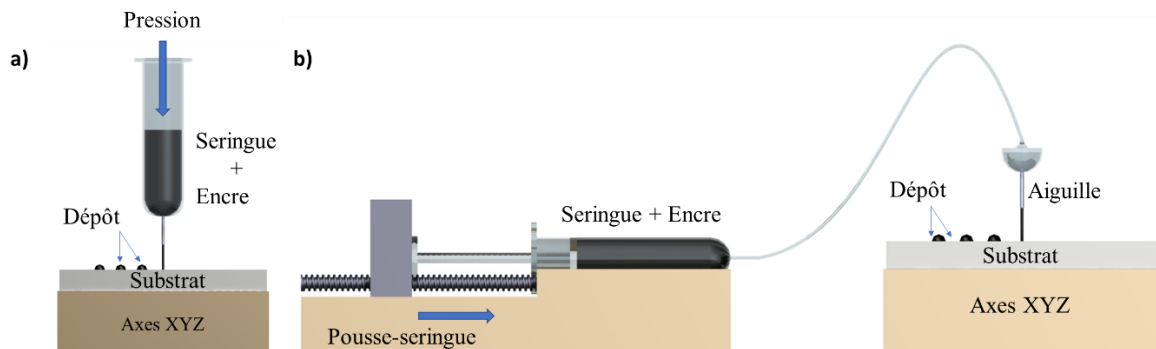


Figure 3.27 : Schéma de principe du dépôt (a) avec dispenser pneumatique et (b) pousse-seringue muni d'une tuyauterie microfluidique

Ces deux solutions d'actionnement sont schématisées sur la Figure 3.27. Chacune sera détaillée et les caractéristiques des dépôts obtenus seront discutées. Mais avant, rappelons le cahier des charges que nous nous étions fixés pour le développement de ce dispositif de dépôt. La technique de dépôt doit permettre :

- une utilisation simple
- une impression semi-automatique
- des dépôts uniformes, reproductibles et précis (quelques μl par goutte)
- un dépôt « rapide », soit le remplissage de cavités de $\sim 100 \text{ mm}^3$ en moins de quelques heures.

Aussi, pour respecter les réglementations de sécurité vis-à-vis de l'utilisation de nanoparticules, l'imprimante est placée sous une hotte à nanoparticules. Les parties électroniques ainsi que l'ordinateur sont placées à l'extérieur de la paillasse (cf. Figure 3.28). La paillasse de travail est reliée à la masse. Les différents éléments composant l'imprimante visible sur l'image sont décrits dans les paragraphes suivants.

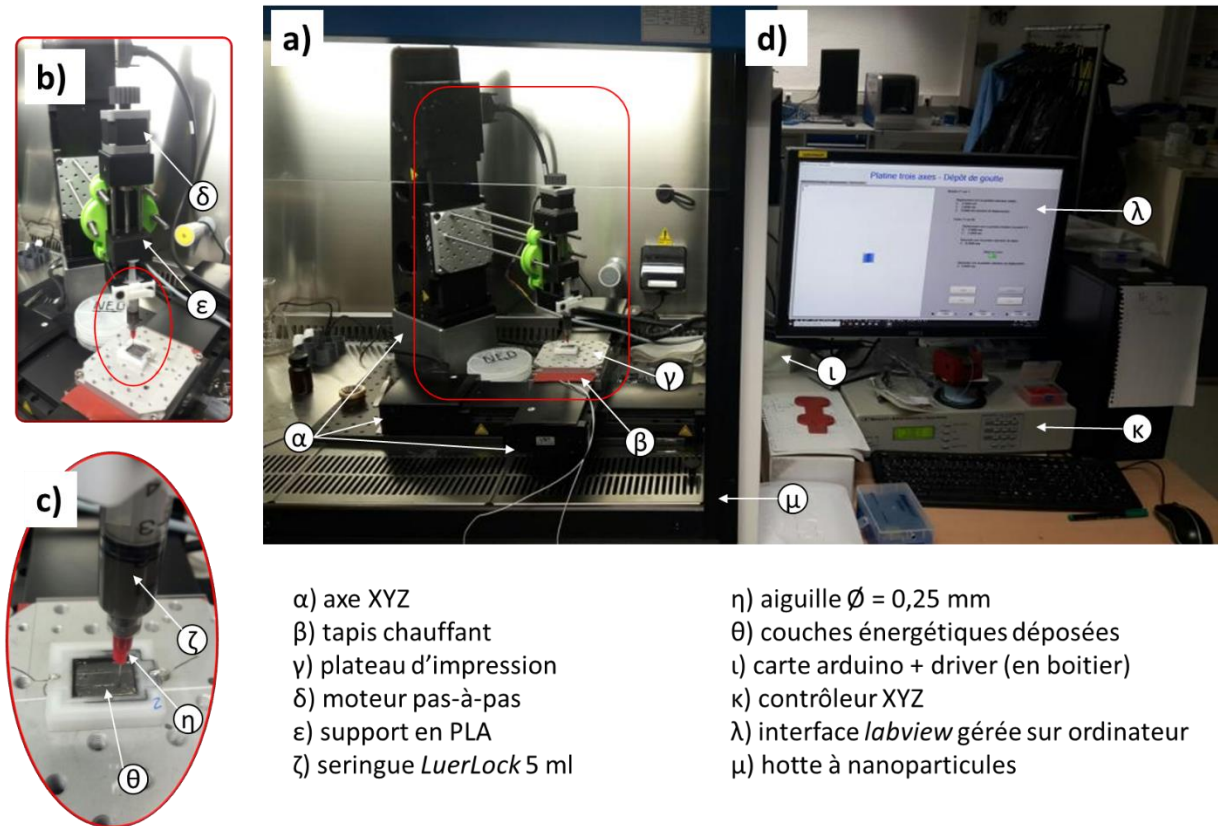


Figure 3.28 : Photos annotées de (a) l'imprimante 3D sur la paillasse dans la hotte à nanoparticules, (b) du pousse seringue, (c) de la tête d'impression et (d) de l'électronique de commande (ordinateur ...)

VIII.1. Présentation des éléments du dispositif de dépôt

VIII.1.a. Le contrôle du déplacement suivant les 3 directions XYZ

Le contrôle de la position, ou contrôle x , y , z , permet un déplacement sur les 3 axes et est possible grâce à un contrôleur *Newport model ESP301*. Chaque axe est pilotable indépendamment. Les axes x et y déplacent la surface d'impression, quant à l'axe z , il comprend la hauteur de la tête d'impression. L'équipement est connecté à un ordinateur sur lequel est exécuté un programme *labview* détaillé par la suite.

La précision sur chaque axe est de 0,1 mm. Les vitesses de déplacement sont comprises entre 1 m.s^{-1} et 50 m.s^{-1} . A noter que ces deux bornes peuvent être modifiées, en cas de besoin par le logiciel.

L'axe z est le support de la tête d'impression, soit la seringue contenant l'encre. Les axes x et y sont fixés sur la paillasse.

VIII.1.b. Le plateau chauffant

Sous le plateau d'impression, est placé un tapis chauffant alimenté en tension par une alimentation de laboratoire. La partie chauffante d'une imprimante 3D est cruciale pour la

qualité de l'impression. Dans notre cas, ce tapis chauffant sert à accélérer l'évaporation du solvant ou le séchage de la goutte, et donc à améliorer la précision du dépôt et sa vitesse. A l'ambiante, une goutte de $\sim 10 \mu\text{l}$ d'éthanol met quelques minutes à s'évaporer ($\sim 5 \text{ min}$), ce qui nécessite un temps d'attente important (entre 2 et 5 min selon la taille de la goutte) entre chaque dépôt de goutte mitoyenne ou de couche successif. De plus, l'évaporation accélérée du solvant évite à la goutte d'encre de s'étaler, gagnant ainsi en précision d'impression. Le chauffage permet donc de réduire le temps de dépose et d'améliorer la précision du dépôt (moins d'étalement).

La température du tapis est fixée à $115 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui donne une température à la surface du plateau d'environ $57 \text{ }^\circ\text{C}$. cette température est légèrement en dessous de la température d'ébullition de l'éthanol ($78,4 \text{ }^\circ\text{C}$), mais est inférieure à la température de décomposition du PVP ($65 \text{ }^\circ\text{C}$) évitant ainsi la dégradation de l'encre lors de la dépose.

VIII.1.c. La tête d'impression

La tête d'impression est la seringue munie de l'aiguille. Nous avons choisi des seringues *LuerLock* de 5 ml de *Fisherbrand*. Elles sont équipées d'un pas de vis permettant d'interchanger et d'utiliser différentes aiguilles. Après de nombreux tests préliminaires, nous avons constaté que les aiguilles de 0,25 mm de diamètre interne (aiguilles rouges de *Nordson EDF*, USA) offraient le meilleur confort d'utilisation. Notre encre étant très liquide, des fuites sont possibles pour des diamètres d'aiguille $> 0,25 \text{ mm}$. Des aiguilles avec de trop petits diamètres s'obstruent à cause des nanoparticules qui ont tendance à s'agglomérer, ou des imperfections parmi les nanoparticules (particules de diamètre $> \mu\text{m}$).

VIII.1.d. Le contrôleur pneumatique

Un dispenser de pression (*Ultimus II*, *Nordson*) est connecté directement à la seringue par un tuyau vissé sur celle-ci. L'étanchéité est assurée par des joints comprimés. Le dispenser se programme en indiquant la pression et le temps d'application (cf. Figure 3.27.(a)). Par cette méthode, avec une seringue de 5 ml et des aiguilles de 0,25 mm de diamètre interne, il est possible d'obtenir une goutte de $6 \mu\text{l}$ en appliquant une pression de 0,3 bar pendant 0,25 s.

Cette méthode présente un inconvénient majeur : l'encre étant en contact direct avec l'air, l'éthanol s'évapore et donc la dépose n'est pas répétitive. Au bout d'une dizaine de gouttes, il n'y a plus d'éthanol, les particules s'agrègent et le matériau Al/CuO/CuC/PVP obstrue l'aiguille. Cela implique, pour finir un dépôt complet, un changement d'aiguille fréquent rendant la méthode non viable.

VIII.1.e. Le pousse seringue

Le pousse-seringue que nous avons conçu est composé d'une pièce support imprimée en 3D en PLA (acide polylactique) sur laquelle est fixée la seringue. Le tout est conçu pour s'adapter à différentes tailles de seringues ayant des volumes compris entre 1 et 10 ml. Le pousse-seringue est actionné par un moteur pas à pas piloté par une carte Arduino et un petit driver de puissance. Le pas effectué par le moteur détermine la distance que parcourt le piston dans la seringue et donc la quantité d'encre déposée. Cette valeur est réglée expérimentalement. Grâce à ce système, l'encre chargée en nanoparticules est déposée sous forme de gouttes de volume contrôlé avec une précision de $\sim 1 \mu\text{l}$. De plus, le dépôt est reproductible car le liquide est poussé par le piston de la seringue sans risque de séchage (cf. Figure 3.27.(b)). Avec une seringue de 5 ml et des aiguilles de diamètre interne 0,25 mm, la goutte la plus petite déposable est de $\sim 7 \mu\text{l}$.

VIII.1.f. L'interface logicielle

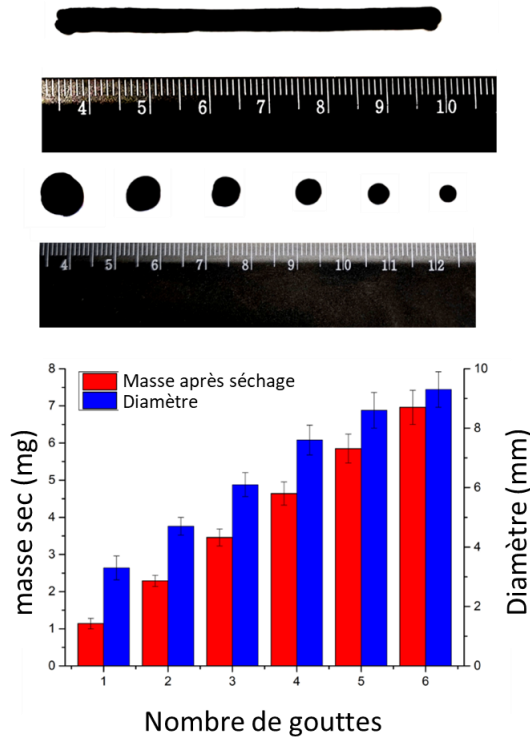
L'interface logicielle a été réalisée sous *LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench)* qui permet de créer des interfaces conviviales et simples d'utilisation. Le logiciel permet de communiquer avec la platine de contrôle x, y, z , ainsi que la carte *arduino* qui elle contrôle le moteur pas-à-pas. En d'autres termes, l'*arduino* reçoit ses instructions du programme *labVIEW*, les traite puis envoie ses instructions au driver qui les convertit en signaux de puissance interprétable par le moteur pas à pas. La forme de ces signaux de puissance détermine dans quelle direction, à quelle vitesse et combien de temps le moteur doit tourner. Cette méthode permet un contrôle de la rotation pas-à-pas et donc le déplacement du piston de la seringue.

VIII.2. Analyse des dépôts des couches énergétiques

Nous avons réalisé une série de tests pour comparer les deux méthodes de dépôt, par actionnement pneumatique et par pousse seringue. La Figure 3.29. montre des images des dépôts linéaires et de gouttes de l'encre TC_5%, ainsi que le résumé de la masse moyenne et des diamètres des impressions séchées en fonction du nombre de gouttes déposées sur la même position. Les gouttes ont été déposées sans temporisation entre deux. La taille minimale d'une goutte imprimée avec le pousse-seringue est légèrement plus grande que celle écrite par la seringue à actionnement pneumatique. Pour le premier cas, la masse et la taille d'une seule goutte sont d'environ 1,14 mg et 3,3 mm ; pour l'autre, 0,84 mg et 3,1 mm. La masse et la taille des gouttes augmentent linéairement avec le nombre de gouttes déposées. On observe également sur la Figure 3.29.(a) que le pousse-seringue permet d'obtenir un film continu plus

propre et mieux défini, la précision sur la largeur du trait déposé est de $\pm 0,5$ mm contre $\pm 1,1$ mm pour la seringue à actionnement pneumatique.

a) Dépôt par pousse-seringue



b) Dépôt par distributeur pneumatique

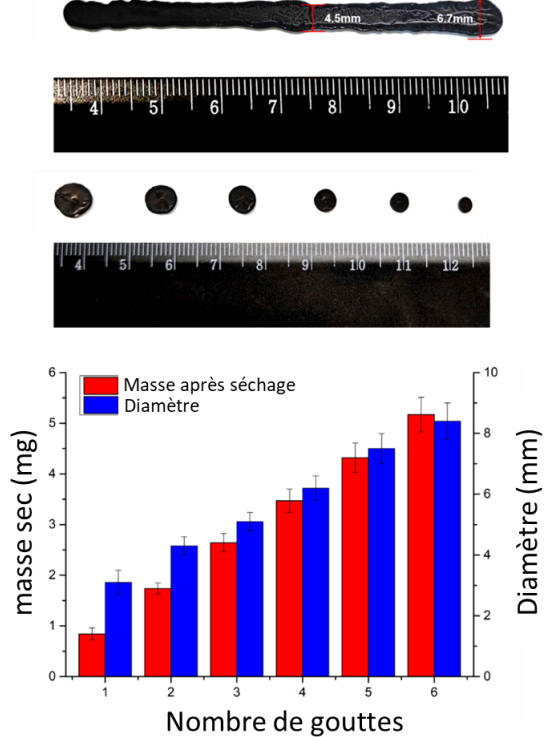


Figure 3.29 : Photographies du dépôt linéaire, goutte à goutte ainsi que le diamètre et masse moyenne des dépôts en fonction du nombre de gouttes ; déposées à l'aide (a) du pousse-seringue, (b) du distributeur pneumatique

Nous avons examiné des sections de nos impressions par microscopie optique et n'avons trouvé aucune inhomogénéité dans l'impression à l'échelle microscopique présentée sur la Figure 3.30.

A noter qu'une préoccupation majeure lors de l'impression de matériaux énergétiques est la cohésion des gouttes car, si elle est mal réalisée, cela peut conduire à des instabilités de combustion et même à un arrêt de la combustion. La présence de bulles ou de vides peut aussi créer des instabilités : lorsque le front de flammes rencontre un vide, la chaleur sera transportée par convection, alors que dans les milieux denses, le principal mécanisme de transport de chaleur est la conduction [217]. Par conséquent, les inhomogénéités conduiront à des variations de vitesse à l'échelle microscopique comme décrit dans [218]. De plus, la présence de bulles, si elles sont grosses, peut conduire à une mise sous pression à l'intérieur du matériau qui peut induire une fissuration voire une désintégration du film. Pour les deux dépôts on observe une couche de matériau énergétique dense, sans défaut ou lacune.

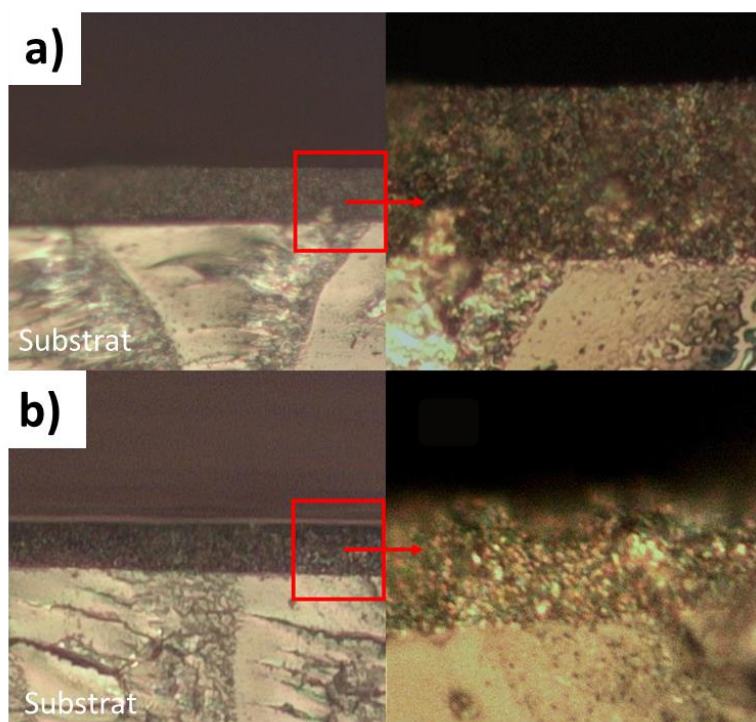


Figure 3.30 : Photos d'une section d'une couche de matériau déposé sur substrat verre par (a) pousse-seringue, (b) distributeur pneumatique

Bien que les deux solutions présentent des résultats similaires, la solution pneumatique ne convient pas pour le dépôt de l'encre car il y a des fuites, ou même l'aiguille se bouche après quelques secondes car l'encre sèche. Cela implique de remplacer l'aiguille au cours d'un dépôt.

Nous retiendrons donc l'option pousse-seringue car l'encre est totalement isolée de l'air extérieur. Cette solution répond à nos besoins et permet des dépôts semi-automatiques, reproductibles, denses et rapides, aussi bien monocouche que 3D dans le cadre d'un remplissage d'une cuve (exemple Figure 3.31).

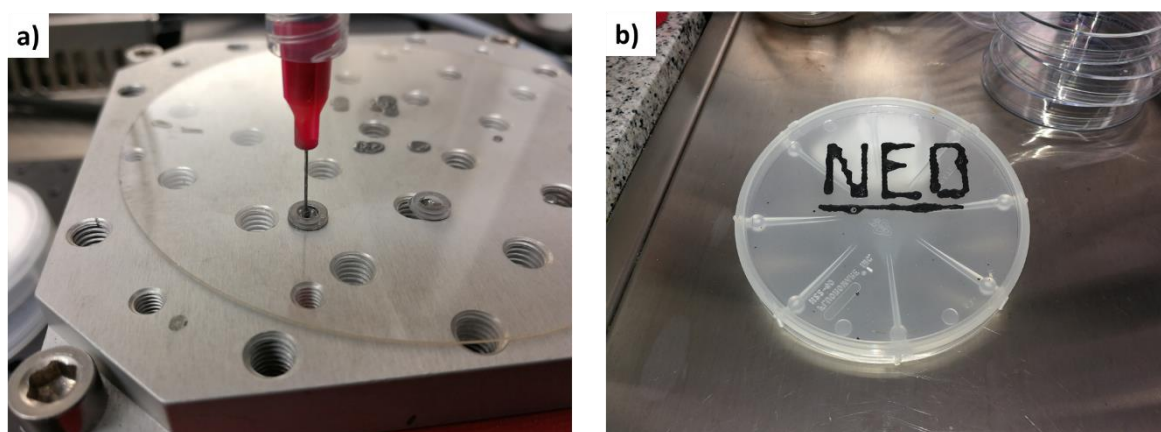


Figure 3.31 : Photos de dépôts faisables avec notre imprimante : (a) remplissage de rondelles, (b) écriture de mots : NEO

Le manuel d'utilisation de l'imprimante est présenté en annexe.

IX. Conclusion

Nous avons présenté la formulation d'une encre énergétique à base de nanothermite Al/CuO et complexe de cuivre, et l'avons stabilisée grâce à 5% en masse de polyvinylpyrrolidone (PVP). Une série de caractérisations a permis de caractériser ses propriétés énergétiques et surtout l'influence de chacun des paramètres et composants sur ces dernières. Nous avons aussi présenté le développement d'un équipement de dépôt de l'encre par goutte afin d'obtenir une couche de matériau énergétique générateur de gaz.

Nous n'avons pas testé la stabilité du matériau énergétique pendant 30 ans à 150 °C, mais nous supposons compte tenu des ingrédients utilisés, qu'il devrait tenir la spécification. Néanmoins, c'est un aspect que devront traiter les futures études.

L'imprimante développée et présentée ici reste très rudimentaire dans ses composantes, son logiciel et ses fonctionnalités. Il est à noter que le développement d'une imprimante complexe n'était pas le cœur du sujet de thèse. Son objectif est de répondre au cahier des charges présenté précédemment, mais aussi de prouver que l'encre conçue est compatible avec les solutions de dépose. Il est tout à fait possible de trouver dans le commerce des imprimantes de type impression 3D ou jet d'encre capables d'imprimer des encres de nanoparticules avec une précision et résolution très élevées.

Le travail qui suit utilisera le matériau énergétique développé pour détruire une mémoire du commerce.

CHAPITRE 4

VERS UN DISPOSITIF DE SECURITE ULTIME : DU CONCEPT A LA VALIDATION

I. Introduction

Les chapitres précédents ont détaillé le pyroMEMS et le matériau énergétique développé pour détruire un composant qui contiendrait des données sensibles. Le matériau énergétique composé de 75% de nanothermite Al/CuO, 25% de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ et 5% de PVP sont ajoutés à ce mélange, Al/CuO/CuC/PVP_5%, permet d'atteindre des pressions de $1 \text{ kPa}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mm}^{-3}$, et une vitesse de combustion de $\sim 20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Sa température de flamme a été mesurée à 2800 K. Ce dernier chapitre finalise notre travail puisqu'il présente l'intégration des éléments précédemment détaillés dans un dispositif de sécurité ultime et démontre la capacité de détruire une mémoire.

Cette dernière phase de la thèse s'est déroulée en 4 étapes qui seront détaillées dans ce chapitre. D'abord, nous avons fait le choix d'un composant à détruire, une mémoire flash, et avons localisé les données pour mieux les cibler. Ensuite, nous avons mis en place une première série d'expérimentations pour estimer la masse de matériau Al/CuO/CuC/PVP_5% à intégrer pour détruire physiquement la mémoire. Enfin, nous avons conçu et assemblé deux versions du dispositif de stérilisation ou dispositif de sécurité ultime : une première validant la destruction, et une deuxième, compacte, plus représentative d'un dispositif miniaturisé capable d'être placé sur n'importe quel composant à protéger et compatible avec un système embarqué, c'est-à-dire peu consommatrice et commandable avec des tensions de 5 V. Nous terminons ce chapitre et cette thèse par une analyse des améliorations possibles pour que notre concept puisse être transformé en innovation.

II. Choix et préparation du composant à détruire : une mémoire flash

Nous avons utilisé le terme composant à multiples endroits, il convient de préciser un peu plus ce terme qui englobe de multiples fonctionnalités et technologies en électronique. On peut distinguer deux catégories de composants (Tableau 4.1) : les élémentaires, qui ne remplissent qu'une seule fonction, et les composants complexes qui sont une combinaison de composants élémentaires pour réaliser des fonctions plus complexes, comme des mémoires, des microprocesseurs.... Dans ce chapitre, nous considérons un composant de type mémoire flash, pour démontrer la fonctionnalité de notre dispositif de stérilisation, car ce sont des composants mémoire très présents dans la conception de systèmes embarqués, facilement programmables et reprogrammables.

Tableau 4.1 : Présentation des composants élémentaires et des composants complexes.

Composants « élémentaires »	Composants passifs (résistance, capacité, inductance) Composants actifs (diode, transistor, porte logique ...)
Composants « complexes »	Mémoire (RAM, Flash, EEPROM, SDRAM...), Microprocesseurs, FPGA, Amplificateur, circulateur RF, convertisseurs, Fonctions combinatoires ...

Les données sont stockées dans les mémoires numériquement, c'est-à-dire sous forme d'un ensemble de « bits » ('0' et '1'). D'un point de vue technologique, seule une fine couche à la surface de la « puce » en silicium, l'élément principal du composant, appelée couche active, contient les éléments stockant ces bits. La Figure 4.1. en illustre les différents éléments. On y voit aussi les transistors (Figure 4.1.(c)) présents dans la couche active à la surface de la « puce silicium » (Figure 4.1.(b)) qui sont le cœur du stockage de données. Celles-ci sont stockées sous la forme de charges électriques piégées dans les grilles des transistors. Pour détruire les données de ce composant, il suffit alors de détruire la couche active et non l'intégralité de sa puce silicium

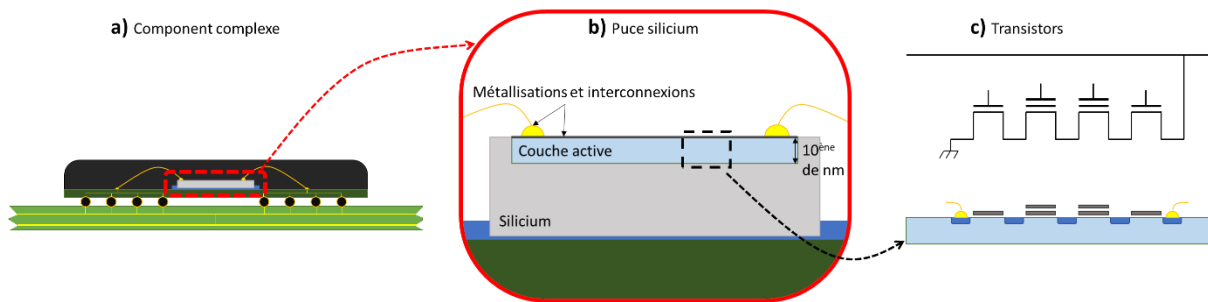


Figure 4.1 : Schémas présentant la composition, simplifiée, d'un composant complexe avec (a) une vue globale (b) une vue zoomée de sa puce en silicium détaillant la zone active et (c) une représentation de l'intérieur de la zone active avec le schéma électrique d'une ligne mémoire flash à 2 bits.

Parmi les différentes mémoires flash disponibles dans le commerce, nous avons choisi de travailler sur un composant simple et commercial, bien connu de tous : une carte SD (*Transcend SDHC Card 8GB*).

II.1.a. Présentation de la mémoire flash

Le composant est livré dans un boîtier (packaging) de 23 mm × 32 mm (Figure 4.2.(a)), assurant la protection mécanique de la carte SD. Après ouverture, nous constatons que le boîtier est peu rempli : la carte SD est visible sur la Figure 4.2.(b,c). Elle est constituée d'un PCB très fin avec des métallisations de contact face arrière (photo (c)). En face avant de la carte, on observe une couche dense et noire de ~500 µm d'épaisseur.



Figure 4.2 : Photos de la carte SD (a) telle que vendue et après ouverture du packaging plastique (b) face avant, (c) face arrière de la partie utile de la carte extraite du packaging plastique

Il est important de bien localiser la couche active de la mémoire pour y positionner le matériau énergétique qui détruira les grilles des transistors contenant les données.

Ainsi, nous avons radiographié le composant par rayons X (Figure 4.3) une technique de reverse engineering qui nous permet de distinguer, en haut et à gauche de l'image, le câblage (*wire bonding*) interne de la puce. On y voit aussi quelques composants passifs en boîtier CMS (Composant Monté en Surface). La grande quantité de câblage sur le côté gauche laisse penser à la présence d'une puce silicium mais celle-ci est trop petite pour être la mémoire. Il peut s'agir d'un microcontrôleur permettant d'établir les protocoles de communication, l'écriture et la lecture de la mémoire.

Sur la grande étendue à droite, on observe un vaste plan de masse en damier de losanges ainsi que de nombreux vias et interconnexions. Tout laisse à penser que la puce mémoire ($\sim 8 \times 14 \text{ mm}^2$) se trouve à cet endroit.

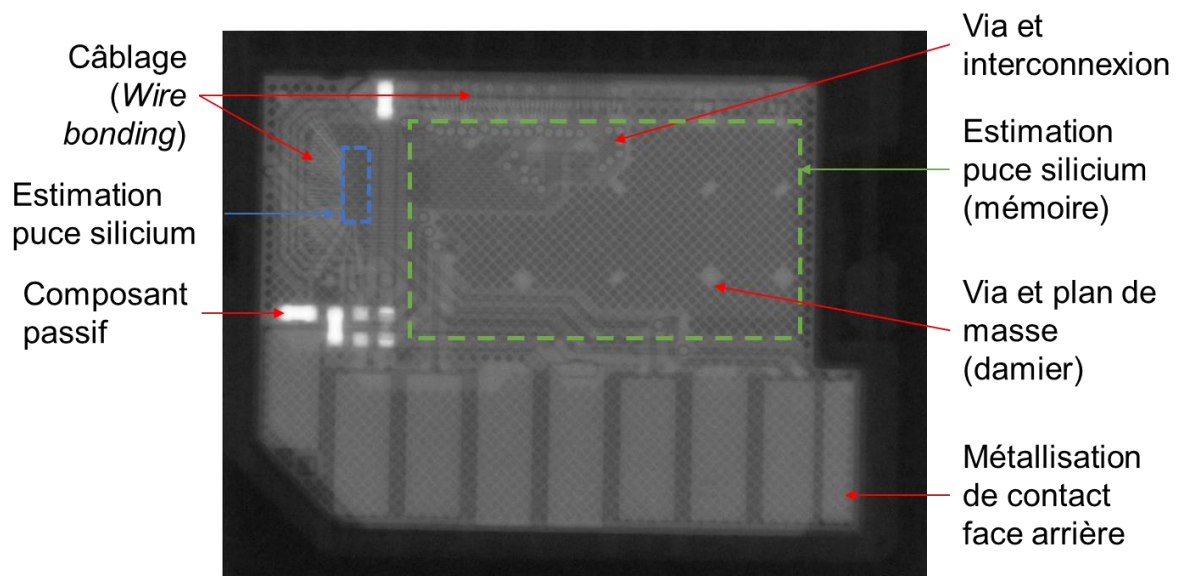


Figure 4.3 : Photo rayons X d'une carte SD

II.1.b. Le boîtier

Les boîtiers utilisés en microélectronique sont classiquement constitués d'une couche d'époxy appelé aussi EMC (*Epoxy Molding Compound*). Nous ne disposons pas d'informations quant à la composition et propriétés du boîtier enrobant la carte mémoire [219]. En effet, ces informations sont, pour la plupart des composants électroniques, gardées secrètes par les fabricants. Cependant, des exemples de composition de boîtier EMC sont donnés dans la littérature [220], [221]:

- **2 à 15 % de résine époxy,**
- **2 à 15 % de résine phénol,**
- **60 à 90 % de remplissage (ex : silice),**
- 0,1 à 0,6 % de catalyseur,
- 0,1 à 3 % de d'agent de démoulage,
- **0,1 à 1% de pigment (noir),**
- 0,05 à 3% de silane,
- 0 à 3% d'agent piège à ion,
- **0 à 15% d'agents ignifugeants,**
- 0 à 2% de modificateur de résistance.

La structure est bien assurée par l'assemblage de résines qui vont permettre de former une pâte, qui, par thermo-moulage ou lamination viendra épouser la forme du composant à protéger. On retrouve ensuite des pigments de couleur noire, rendant le boîtier opaque. Un élément attire notre attention : la présence de silice, qui confère au packaging de bonnes propriétés mécaniques (Module de Young variant de 8 GPa [222] à 21,6 GPa [223]), sans pénaliser la conductivité thermique, d'environ $\sim 0,4 - 0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [224], [225].

Ce boîtier étant résistant, nous avons choisi de l'amincir afin de déposer le matériau énergétique au plus près de la surface de la partie active du silicium. En effet, percer le boîtier nécessiterait une quantité de matériau énergétique trop importante que nous ne souhaitons pas produire et manipuler pour des questions évidentes de sécurité. Aussi, la composition et l'épaisseur des boîtiers étant très variables, nous avons préféré démontrer la faisabilité de notre concept sur des puces silicium nues.

II.1.c. L'ouverture du boîtier

Deux solutions sont envisageables pour retirer le boîtier recouvrant la mémoire flash sans l'endommager : soit par voie mécanique, soit par voie chimique.

Par polissage

La technique de polissage est utilisée couramment en microélectronique notamment pour l'amincissement des substrats. Nous avons utilisé une polisseuse *PM5 Logitech* disponible au LAAS pour polir la face avant de la carte SD. Le résultat est présenté sur la Figure 4.4 avec la puce silicium clairement visible. Par contre lors du polissage, les câblages, composants passifs et une partie de la puce silicium ont été endommagés rendant la mémoire illisible. Cette méthode n'est pas adaptée car il est difficile de polir strictement parallèlement à la surface de silicium pour ne pas endommager les câblages.

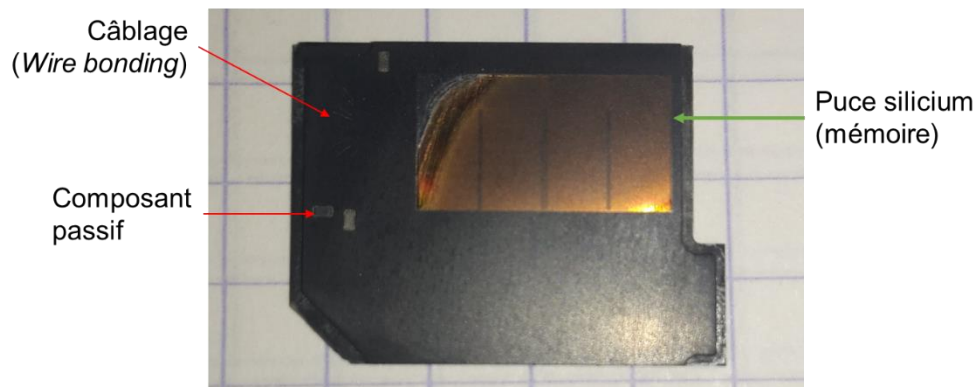


Figure 4.4 : Photo de la carte SD après 7min30 de polissage

Par découpe

La partie droite de la puce silicium étant vide, nous avons tenté une découpe du boîtier à cet endroit avec une scie diamantée (*disco DAD-321 Automatic Dicing saw*) disponible au LAAS. L'idée était de réaliser une série de découpes en profondeur pour retirer 0,5 mm d'épaisseur de packaging sur la surface de la puce.

L'équipement possède une longueur de découpe minimum de 2 pouces (50,8 mm). Un offset horizontal de 3,5 mm par rapport à la position de la puce a été réalisé afin de terminer la découpe au bord de la puce, sans endommager les câblages et les composants passifs. Un deuxième offset vertical de 3,3 mm a été réglé avant de commencer la première ligne de découpe. Le packaging a alors été retiré par une série de 35 lignes de découpes successives, soit une longueur de 7 mm avec un pas de 0,2 mm (Figure 4.5.(a)).

Une marge de sécurité a été prise sur la profondeur de découpe pour être sûr de ne pas endommager la puce silicium laissant ainsi une épaisseur de boîtier d'environ $\sim 50 \pm 40 \mu\text{m}$ sur le silicium. L'inconvénient de cette méthode est la faible reproductibilité liée aux imprécisions de l'emplacement de la puce de silicium dans le packaging et aussi sur les épaisseurs de chaque élément constitutif de la carte SD : PCB, silicium, époxy. En effet, nous avons observé beaucoup de variations d'une carte à l'autre. La Figure 4.5.(b) donne le meilleur résultat obtenu par cette méthode. Une fenêtre de $7 \times 11 \text{ mm}^2$ a été ouverte, soit $\sim 70\%$ de la surface de la puce en silicium. La couche d'époxy laissée sur la puce mesure $\sim 10 \mu\text{m}$ et aucun composant ou

câblage n'a été endommagé. Un test de la lecture de la mémoire confirme que cette dernière est intacte après la découpe du boîtier. Cependant, nous ne retiendrons pas cette méthode car elle a montré un faible taux de succès, une faible reproductibilité sur l'épaisseur d'époxy laissée sur le silicium.

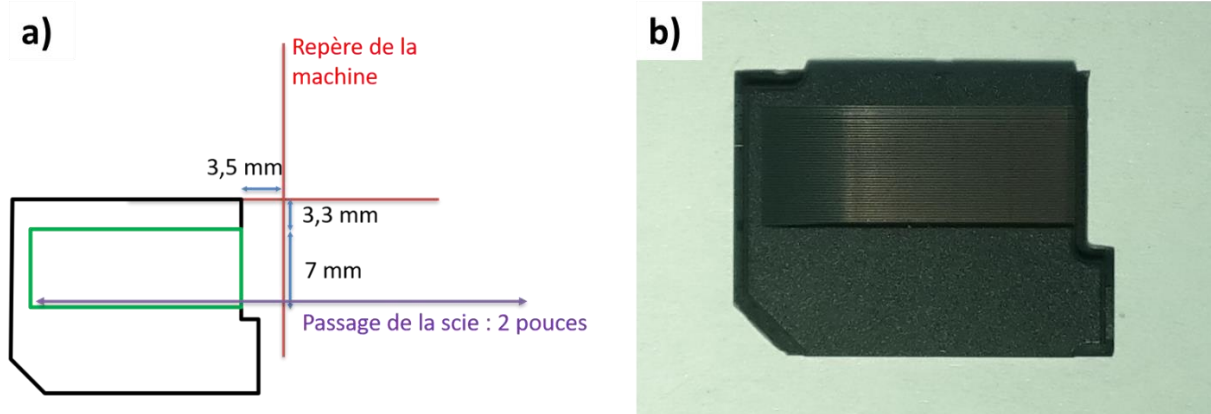


Figure 4.5 : (a) schéma du protocole établi expérimentalement pour la découpe du packaging à la scie diamantée, (b) photo de la carte SD après découpe de son packaging

Par attaque à l'acide nitrique

Après quelques tentatives infructueuses, nous avons utilisé un bain d'acide nitrique (HNO_3 concentré à 99%) chauffé à 60 °C. La résine époxy se dissout en ~2 min 30 malgré la présence des billes de silice. Afin de localiser la gravure sur une fenêtre de $\sim 11 \times 7 \text{ mm}^2$ (Figure 4.6), la carte SD a été au préalable enveloppée dans du ruban adhésif en aluminium, insensible à l'acide nitrique. Une fenêtre a été découpée dans le ruban adhésif en aluminium laissant entrevoir l'époxy présente au-dessus de la puce en silicium.

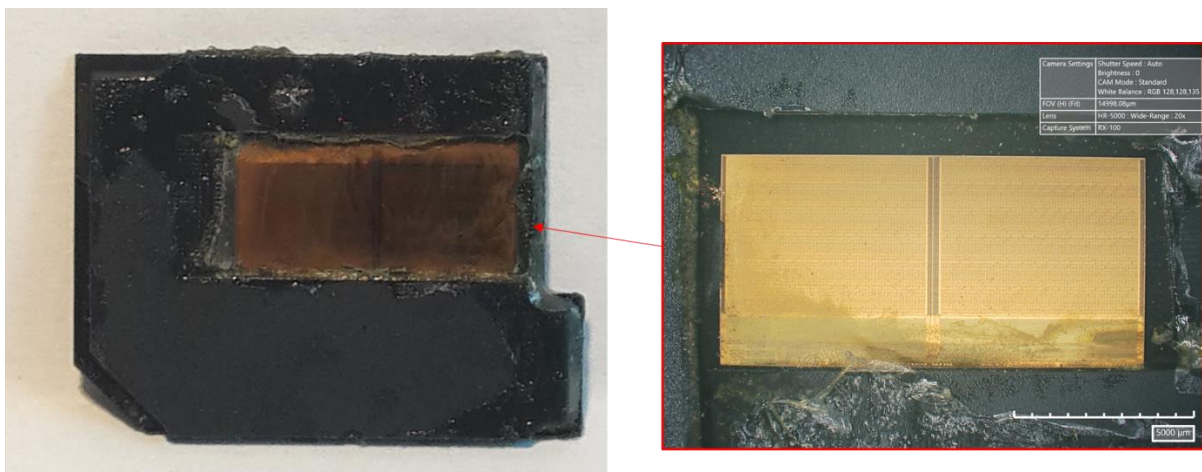


Figure 4.6 Photos de la carte SD après ouverture de son packaging à l'acide nitrique chauffé à 60 °C pendant 2 min 30

Cette dernière solution s'est avérée la plus fiable et très reproductible. Après l'ouverture du boîtier, la carte mémoire est toujours lisible et fonctionnelle. Cependant la reproductibilité et dimension de l'ouverture dépendent de la qualité du masque en ruban adhésif aluminium réalisé, celui-ci étant posé à la main.

III. Evaluation du chargement de matériau énergétique pour détruire les données de la mémoire

Avant la fabrication du dispositif de stérilisation qui conclura ce travail de thèse, nous avons réalisé des tests de destruction de la mémoire SD ouverte afin de déterminer la masse de matériau énergétique nécessaire pour détruire irréversiblement les données. Ici, nous travaillons avec la composition Al/CuO/CuC/PVP_5% composée de 75% de nanothermite Al/CuO, 25% de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ et 5% de PVP.

III.1. Conditions expérimentales

Un premier dispositif a été conçu et fabriqué à cet effet. Comme présenté sur la Figure 4.7, celui-ci s'apparente à une bombe manométrique en polyuréthane ou en acier. Le support se compose de deux parties ajustées grâce à quatre vis. La partie inférieure (photo (c)) comporte un premier évidement pour accueillir la carte SD, suivi d'un deuxième évidement pour accueillir le PCB (photo (b)). Ce PCB, initialement conçu par A. Nicollet [7], comporte 2 couches : une première couche définit une cavité ($\sim 95 \text{ mm}^3$ pour les petites masses ou $\sim 286 \text{ mm}^3$ pour les masses $> 100 \text{ mg}$) au centre et permet le positionnement et le câblage d'un pyroMEMS. Une colle conductrice *Epotek H20E* permet à la fois le collage mécanique et électrique du pyroMEMS via ses contacts électriques face arrière. Le matériau énergétique est placé dans la cavité puis encapsulé par un film de cellophane. Le volume libre pour le matériau est calculé à 77 et 268 mm^3 (volume de la cavité moins le volume de la puce pyroMEMS). La carte SD ouverte est placée de telle sorte que la puce silicium soit face au matériau énergétique. Sa tenue mécanique est assurée par quatre vis. Une impulsion de courant est envoyée dans le pyroMEMS qui initie à son tour le matériau énergétique.

Plusieurs masses de matériau énergétique (5, 13, 25, 80, 100, 200, 300, 400, 600 mg correspondant à un %TMD de $\sim 2\%$, 5%, 9%, 29%, 37%, 21%, 32%, 42% et 65%) ont été testées. Après chaque test, les puces silicium des cartes sont nettoyées avec de l'éthanol, puis observées au microscope optique (*Hirox RX-100*) permettant l'obtention d'une image en 2,5D et, enfin, les données programmées avant les tests sont relues. Les tests ont aussi été filmés avec un téléphone portable à 30 images par seconde (30 ips), en ralenti à 240 ips ou en super ralenti à 960 ips. Les vidéos sont ensuite traitées pour en extraire des images illustratives.

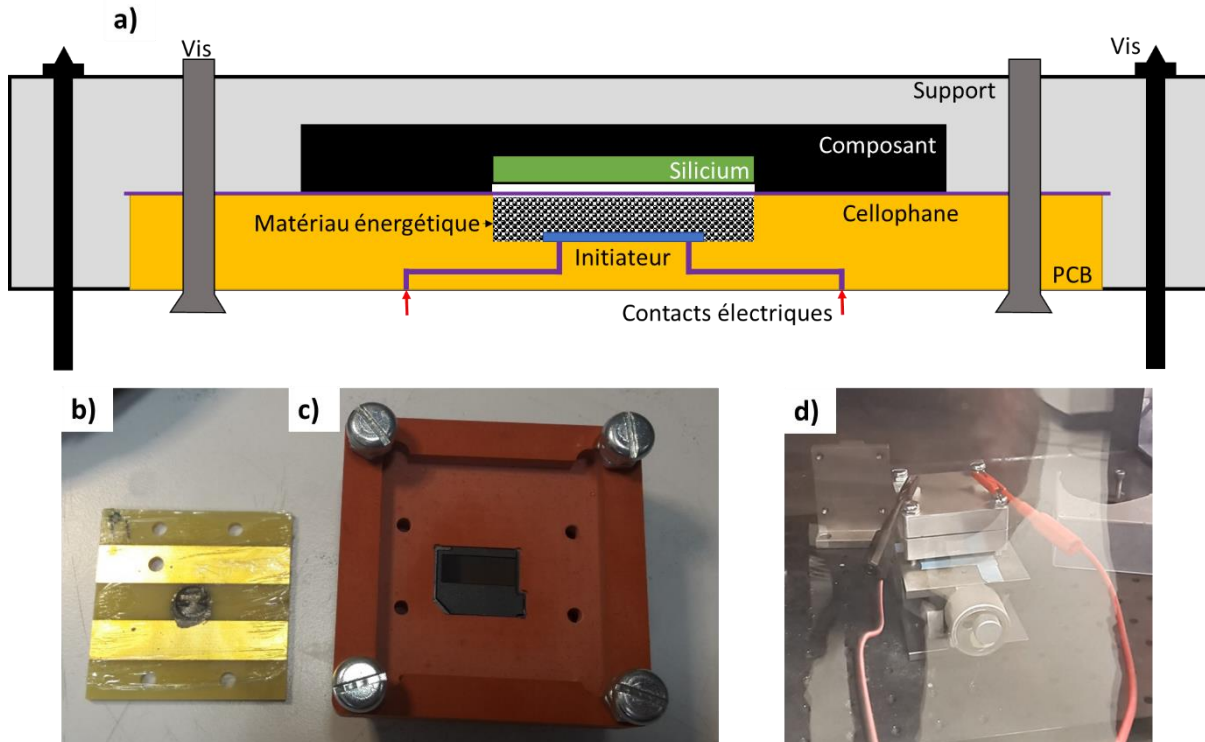


Figure 4.7 : (a) Schéma du prototype type bombe manométrique et photos (b) du PCB monté avec un pyroMEMS et chargé de matériau énergétique (13 mg), (c) du support (polyuréthane) accueillant la carte SD, (d) du banc de test avec type bombe manométrique (en acier)

III.2. Résultats

Pour une masse de matériau énergétique ≤ 80 mg, 5, 13, 25 et 80 mg, correspondant à un %TMD respectif de $\sim 2\%$, 5%, 9% et 29%, les cartes ont été juste noircies en surface mais nullement endommagées physiquement. La lecture des cartes après les tests a confirmé que les données préalablement programmées étaient intactes, 0% de données perdues.

La Figure 4.8 présente le résultat du test avec 100 mg de matériau énergétique correspondant à un %TMD de 37%. Nous voyons la puce silicium recouverte de résidus de couleur grise et marron (photo (b)) probablement composés d'une fine couche de Cu et d'alumine, produits de réaction. Après nettoyage, la surface de la puce silicium est bien visible (photo (a,c)) et intacte. Seuls quelques résidus métalliques restent visibles en surface ainsi que quelques rayures, probablement dues au nettoyage. Le PCB (photo (d)), ne semble pas abîmé, en dehors de la zone au-dessus de la carte SD, ce qui permet de penser que le dispositif est resté étanche pendant le test.

Alors que la surface du silicium est peu endommagée, suite au test, la mémoire est illisible. Une expertise complémentaire a montré que les transistors ne sont pas endommagés et donc, les données sont bien toujours présentes même si elles ne sont pas accessibles. Par contre, les câblages internes et les interconnexions métalliques à la surface du silicium ont été

endommagés rendant la carte illisible par voie conventionnelle. Le boîtier du composant directement en contact avec le matériau énergétique a légèrement fondu.

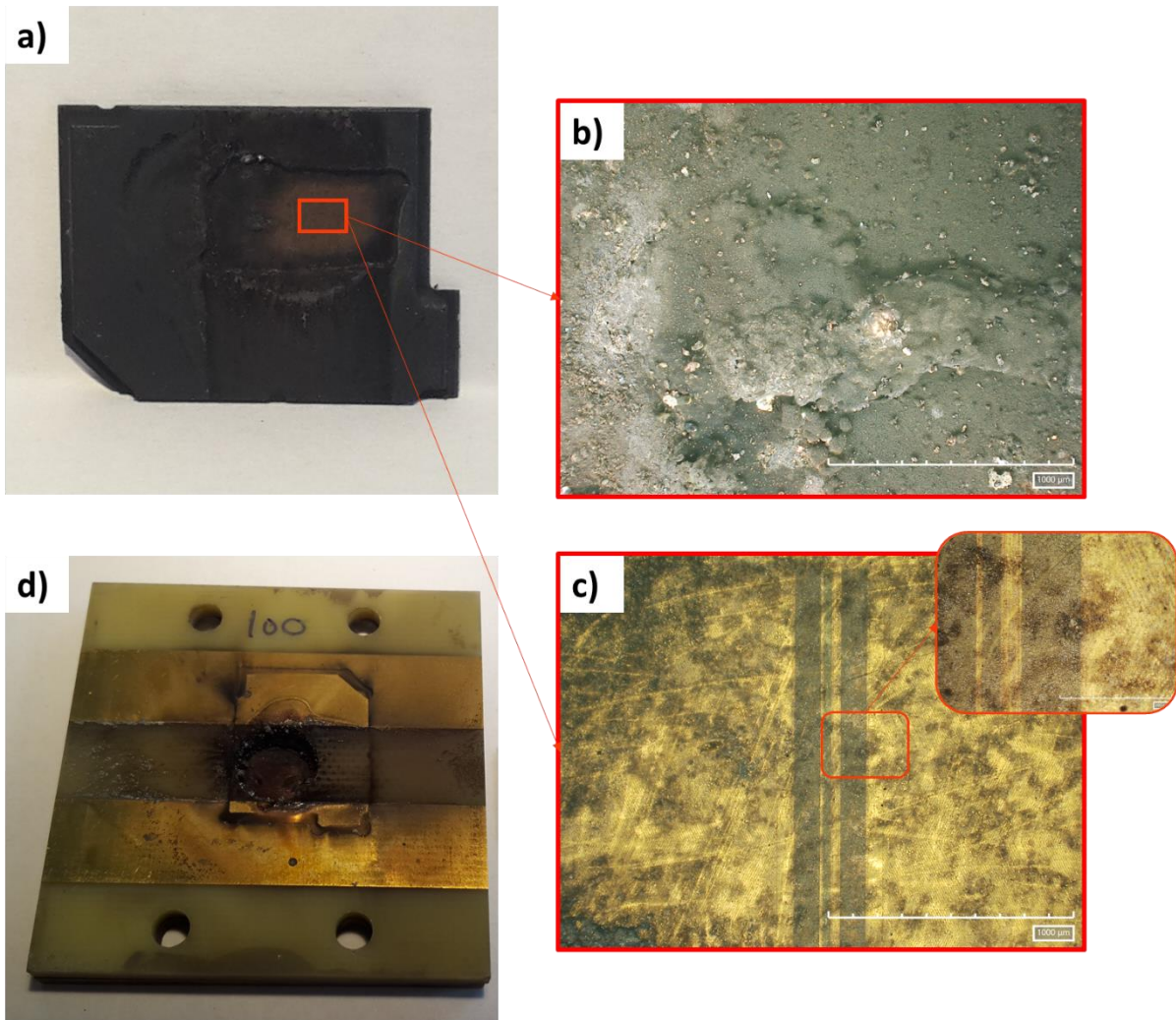


Figure 4.8 : Photo (a) de la carte SD, du silicium (d) avant, (c) après nettoyage et (d) du PCB après test à 100 mg

Après ces résultats non satisfaisants, la masse de matériau énergétique a été considérablement augmentée considérant 200, 300, 400 et 600 mg de matériau correspondant à des %TMD respectif de ~ 21%, 32%, 42% et 65%. Le boîtier a été fabriqué en acier car le polyuréthane ne résiste pas aux pressions générées par de tels chargements de matériau énergétique. Les images issues d'une vidéo sur la Figure 4.9. illustrent un test avec 600 mg de matériau énergétique occasionnant la pulvérisation du boîtier en polyuréthane

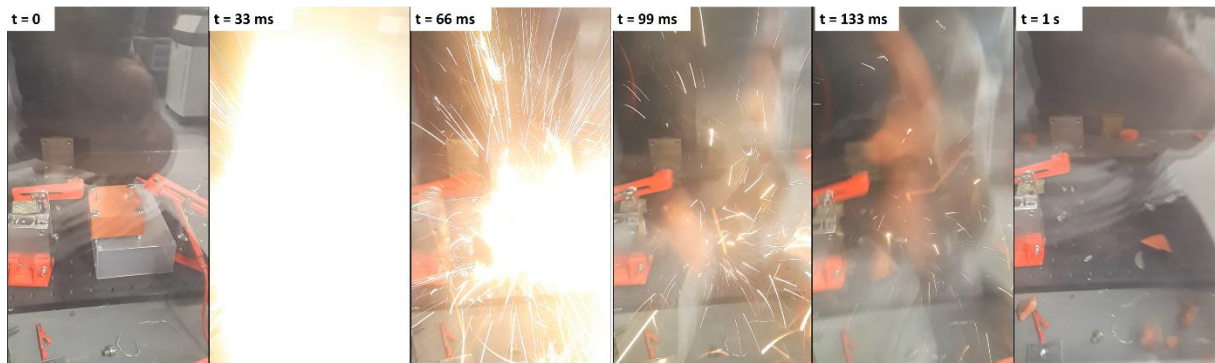


Figure 4.9 : Images illustratives du dernier test (600 mg) effectué dans le dispositif type bombe manométrique en polyuréthane

Avec 600 mg de matériau énergétique (Figure 4.10), la carte SD est complètement détruite. En effet, la majeure partie de la puce silicium est pulvérisée et une partie du packaging est arrachée. La partie de la puce de silicium pulvérisée est visible sur la droite de la photo : la partie supérieure ($\sim 300 \mu\text{m}$) du silicium a disparu laissant apparaître une surface grise très crevassée. Lorsqu'il n'est pas pulvérisé, le silicium présente des crevasses et des trous ($\sim 200 \mu\text{m}$). Dans ces zones « grises », zone où le silicium est pulvérisé, il n'y a plus aucun composant et donc plus aucune donnée.

a) masse = 600 mg (%TMD : 65%)

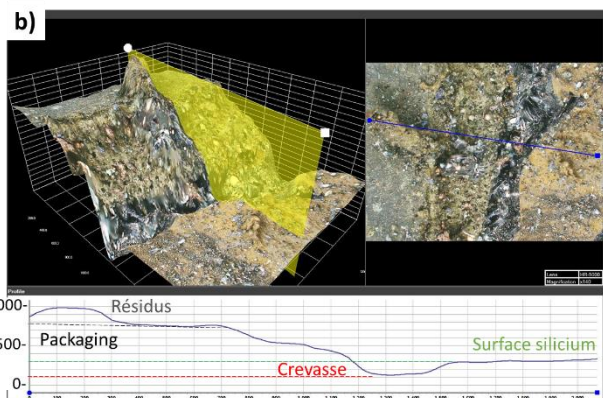
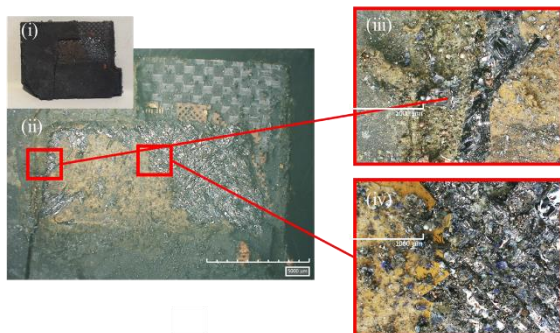


Figure 4.10 : Photo (a) de la carte SD et de sa puce en silicium après les tests à 600 mg et (b) reconstitution multi-focus d'une partie du silicium avec mesure de profondeur

Avec 400 mg de matériau énergétique (Figure 4.11) certaines parties du silicium ont été pulvérisées et des fissures traversent la puce formant des éclats de grande taille désolidarisés les uns des autres. Bien que les dommages soient moins importants qu'avec 600 mg de matériau énergétique, une grande surface, répartie en plusieurs points disparates, est endommagée. En dehors des points où le silicium est pulvérisé et des fissures, il n'est pas possible d'assurer que les transistors de la couche active de la mémoire soient bien détruits.

Avec 300 mg de matériau énergétique, nous observons des fissures dans le silicium et certains éclats ont été arrachés ($\sim 0,75 \text{ mm}^2$). La surface est recouverte de rayures superficielles, mais celle-ci reste en grande majorité intacte. Quant au test avec 200 mg de matériau énergétique, la surface du silicium est complètement intacte, on n'observe qu'une griffure, peu profonde, sûrement liée au nettoyage. Ces deux derniers tests ont donc échoué. Après les tests,

toutes les mémoires sont illisibles alors que la puce silicium est intacte. En effet, là encore, les câblages ont été endommagés, rendant impossible l'accès électrique à la puce silicium.

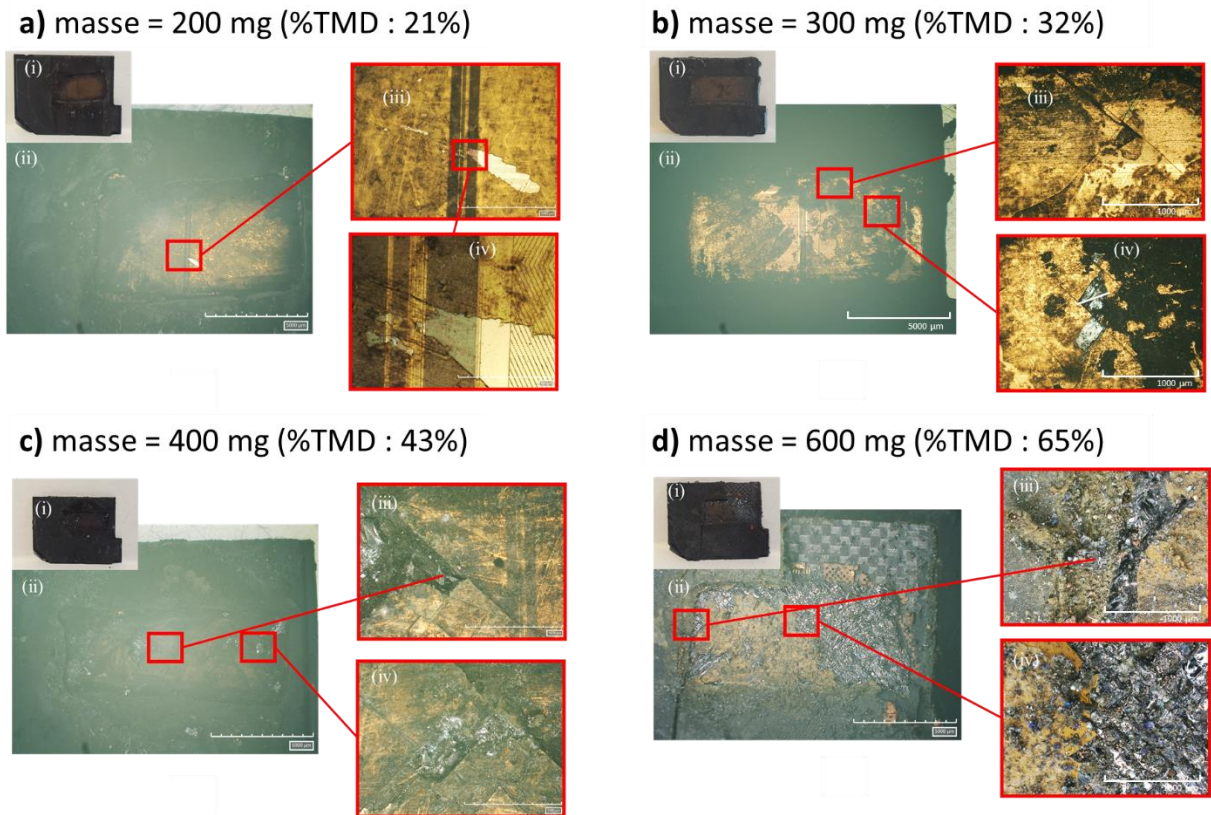


Figure 4.11 : Photo des cartes SD et de leur puce en silicium après les tests ayant été réalisés avec (a) 200 mg, (b) 300 mg, (c) 400 mg, (d) 600 mg

III.3. Résumé

Cette première série de caractérisations démontre la faisabilité de notre concept, puisque dans certaines configurations nous avons observé la destruction irréversible du silicium, donc des transistors et leur contenu mémoire. Ces tests préliminaires ont aussi permis de préciser la masse de matériau énergétique à intégrer : elle doit être supérieure à 400 mg pour un volume de 268 mm^3 , en d'autres termes, il convient de respecter un taux de compaction exprimé en %TMD supérieur à 42%. Le Tableau 4.2 donne le volume du réservoir à concevoir en fonction de la masse de matériau énergétique Al/CuO/CuC/PVP_5%.

Les calculs considèrent une densité du matériau énergétique imprimé de $3,51 \text{ g.cm}^{-3}$ (cf. Chapitre 3) et la conservation d'une compaction supérieure à 42%. Le dispositif sera alors conçu avec un réservoir de $\sim 407 \text{ mm}^3$ afin de pouvoir accueillir 600 mg de matériau avec un %TMD de 42%

Tableau 4.2 : Calcul de volume libre maximum pour obtenir un %TMD minimum de 42% selon différentes masses

Masse (mg)	Volume libre (mm ³)	%TMD
400	271	42%
500	339	
600	407	

IV. Dimensionnement, fabrication et caractérisation de l'Ultimate Security Device : USD

Tous les éléments pour la réalisation d'un prototype final ont été présentés : La carte SD ouverte, 450 mg de matériau énergétique Al/CuO/CuC_25, le pyroMEMS ainsi que le circuit d'initiation par décharge capacitive 10 μ F, 15 V. Dans le cadre de cette thèse visant la preuve de concept de la destruction des données par une nanothermite, la détection de l'intrusion ne sera pas traitée ; ainsi le déclenchement de la destruction sera réalisé par commande électrique. Une vue en coupe du dispositif tel que pensé est donnée sur la Figure 4.12., de sorte qu'il soit :

- Générique (a), c'est-à-dire intégrable sur tout composant déjà présent dans un système comme une mémoire RAM. L'USD s'installe comme un capuchon sur le composant (b),
- Réactif (c) : en cas de détection d'attaque ou d'intrusion, un signal électrique de faible intensité déclenche la réaction du matériau énergétique en moins de 1 ms (d), grâce à l'utilisation d'un pyroMEMS
- La destruction est irréversible (90 % du silicium actif est détruit) grâce à l'énergie (pression, chaleur) (e).

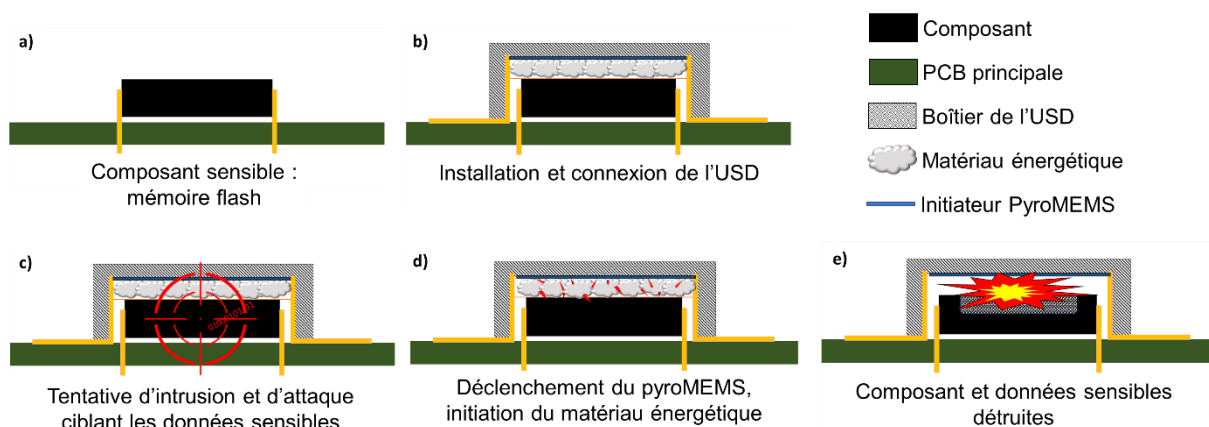


Figure 4.12 : Schéma de principe de l'USD tel que conçu

IV.1. Premier démonstrateur

Un premier démonstrateur a permis de valider les fonctionnalités, les étapes d'assemblage, ainsi que le bon déroulement des étapes d'initiation. Les différentes parties du démonstrateur sont présentées sur la Figure 4.12

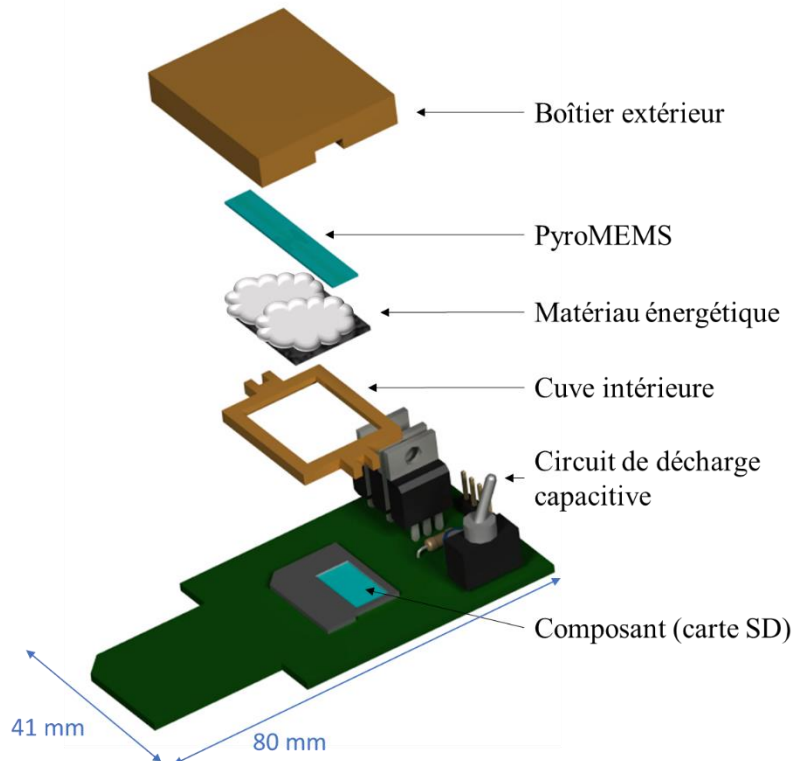


Figure 4.13 : Schéma en vue explosé présentant l'assemblage et l'intégration du prototype de test de l'USD

IV.1.a. PCB principal et circuit d'initiation

Pour la première démonstration de fonctionnement du dispositif, le circuit de décharge capacitive utilisé pour l'initiation du pyroMEMS, a été intégré sur un PCB extérieur au boîtier (pour des raisons de simplification de ce premier prototype de test), sur lequel est montée (connectée électriquement et mécaniquement) la carte SD ouverte.

Le PCB comporte trois parties (Figure 4.14.(a)). Une première partie centrale accueille la carte SD ainsi que le réservoir contenant le matériau énergétique et le pyroMEMS. Une deuxième partie comprend le circuit d'initiation par décharge capacitive (Figure 4.14.(b,c)). Et enfin un rétrécissement, qui comprend des pistes électriques issues des contacts de la carte SD (face arrière du PCB). On note ainsi que grâce à cette géométrie, ce circuit peut être introduit dans le lecteur de carte SD d'un ordinateur. Ainsi, il est possible, et surtout facile, de connecter et de lire la mémoire du composant avant et après les tests, sans retirer la carte.

Le circuit d'initiation (Figure 4.14.(b,c)) comprend deux transistors, un n-MOSFET plus un p-MOSFET, pilotant la charge, ainsi qu'un transistor n-MOSFET pilotant la décharge du condensateur ($10 \mu\text{F}$). Un interrupteur manuel de sécurité a été rajouté à la sortie de la capacité : c'est une protection supplémentaire, utile lors de la manipulation du dispositif sur le banc expérimental. Le circuit dispose de deux entrée/sortie qui sont les contacts électriques du pyroMEMS.

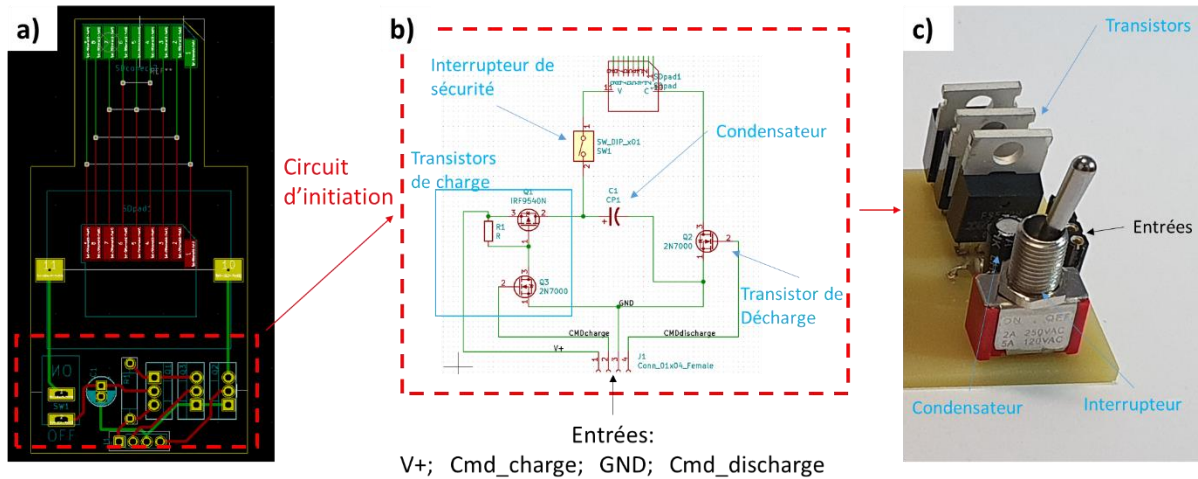


Figure 4.14 : (a) Dessin du PCB principal et (b) schéma, (c) photo du circuit électrique de décharge capacitive

Pour ces tests, un pyroMEMS a été fabriqué avec des pistes d’amenée de courant de 34 mm (Figure 4.15), mais ses caractéristiques d’initiation restent inchangées par rapport aux pyroMEMS NBW03 présentés dans le chapitre 2.

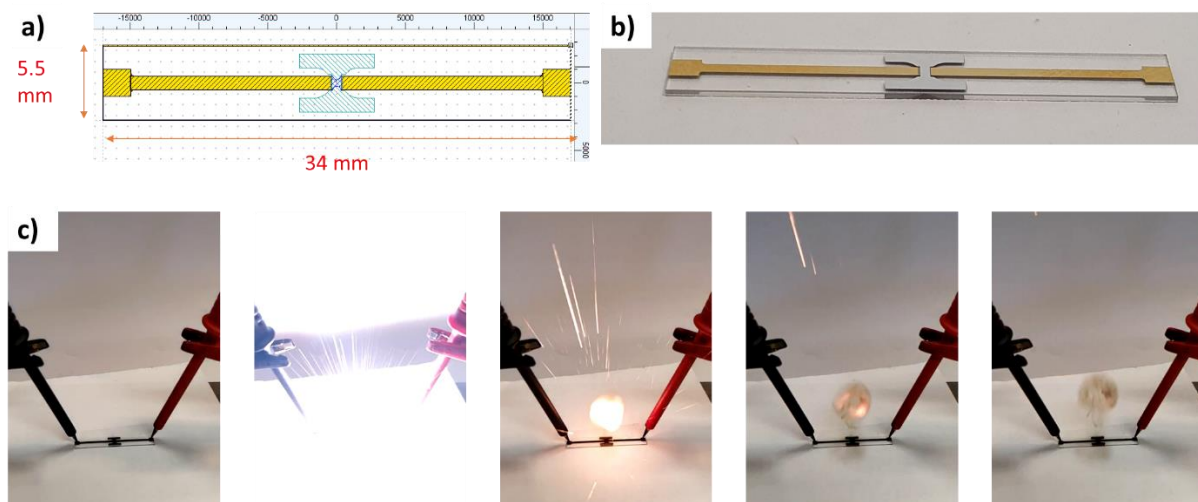


Figure 4.15 : (a) Schéma, (b) photo et (c) images illustratives de l’initiation du pyroMEMS fabriqué conçu pour le premier prototype de l’USD

IV.1.b. Boîtier et réservoir du matériau énergétique

Nous avons choisi de fabriquer le réservoir du matériau énergétique en polymère pour garantir une bonne isolation thermique et électrique. Après exploration des différentes solutions d’usage, nous avons opté pour l’impression 3D FDM (*Fused Deposition Modeling*) disponible au LAAS. Il s’agit d’une impression par fil chaud en nylon qui offre un grand avantage pour du prototypage de petites séries. En effet, elle permet de faire des pièces 3D avec une bonne précision ($\sim 100 \mu\text{m}$) contrairement à de la fabrication par usinage mécanique. Aussi, cette méthode est versatile : après impression de la pièce, le dessin 3D peut être ajusté pour lancer la fabrication d’une nouvelle pièce de dimension différente. Cela permet de fabriquer des pièces sur mesure adaptées aux besoins sans fabrication d’outillage contrairement à une

fabrication par moulage qui implique la fabrication d'un moule pour chaque nouveau dessin de pièce.

Parmi les matériaux disponibles en impression 3D FDM communs, le nylon présente les propriétés les plus intéressantes : mécaniques, thermiques et chimiques (résistance aux solvants). Les méthodes d'impression de ce matériau sont simples et maîtrisées, et n'imposent pas de contrainte de manipulation (contrairement aux PC ou à l'ABS) (Tableau 4.3). A noter quand même que ces propriétés sont celles des matériaux imprimés par FDM fournis par le fabricant : *UltiMaker*, elles sont légèrement inférieures aux propriétés des matériaux massifs moulés ou usinés.

Tableau 4.3 : Ordre de grandeur des propriétés mécaniques et thermiques de matériaux imprimés en 3D [226]

Nom	Résistance à la traction (MPa)	Module de Young (GPa)	Température de dégradation (°C)*
PLA (polylactic acid)	53	3	59
ABS (acrylonitrile butadiene styrene)	38	1,4	87
Nylon	63	1,9	89
PC (polycarbonate)	69	1,8	111

* La température de dégradation est une mesure de la résistance d'un polymère à l'altération sous une charge donnée, à une température élevée. Elle est mesurée à 0,455 MPa.

Le boîtier de dimension $31 \times 37 \times 8 \text{ mm}^3$ comprend plusieurs parties. Une partie extérieure (en rouge sur la Figure 4.16.) assure la tenue mécanique avec des parois d'épaisseur 4 mm et un corps d'épaisseur 6 mm. Une tranchée centrale (profondeur : 0,5 mm) permet d'accueillir le pyroMEMS. La cuve intérieure (en violet sur la Figure 4.16) s'encastre dans la pièce rouge. Cette cuve permet de bloquer le pyroMEMS et stocke le matériau énergétique tout en épousant la forme de la carte SD ouverte. A noter un renforcement de 1 mm de largeur ajouté au périmètre de la cuve pour sceller le matériau énergétique par la suite. Enfin, une cuve intérieure en forme de 'U' maintient le pyroMEMS et libère ses contacts pour soudure.

Le volume intérieur de la cuve accueillant le matériau énergétique est $\sim 437 \text{ mm}^3$ qui permettra d'intégrer 600 mg de matériau énergétique (cf. Tableau 4.2).

La partie de « renforcement » de dimensions $18 \times 23 \times 1 \text{ mm}^3$ (agrandissement de 2 mm en largeur et longueur de la cuve) sert à accueillir la carte SD de taille $\sim 21 \times \sim 16 \times 1 \text{ mm}^3$

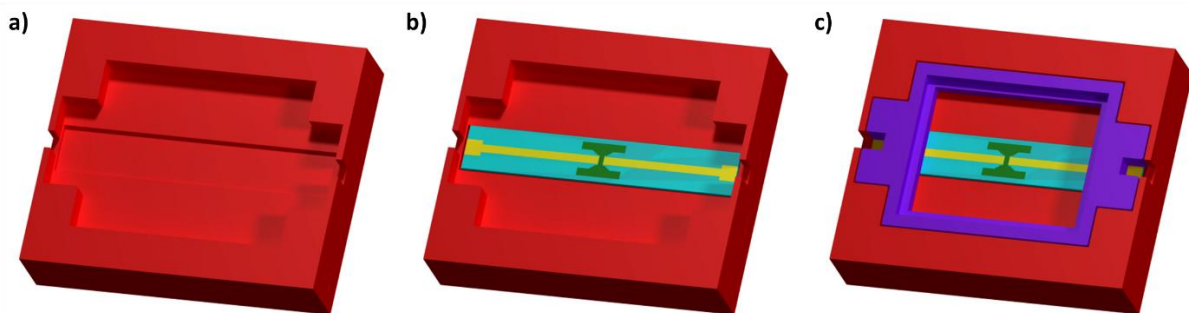


Figure 4.16 : Schémas du packaging de l'USD : (a) boîtier extérieur, (b) placement du pyroMEMS, (c) encastrement de la cuve intérieure

Les deux parties du boîtier ont été imprimées avec une buse d'impression 0,4 mm de diamètre, en utilisant un remplissage type triangle avec un taux de remplissage de 70% (cf. Figure 4.17) permettant le meilleur compromis entre résistance et souplesse. En effet, le remplissage type triangle permet une structure en forme de nid d'abeille, bien connue pour ses propriétés mécaniques. Au-delà de 70% en taux de remplissage, la pièce perd en souplesse, ce qui la fragilise lors des manipulations. L'épaisseur des murs extérieurs est fixée à 1,2 mm, ce qui nous a semblé suffisant pour résister à la surpression.

Aussi, la cuve intérieure est remplie à 100% pour augmenter au maximum sa rigidité, ses petites dimensions lui assurent une bonne souplesse.

L'impression d'un boîtier incluant toutes les parties ci-dessus décrites nécessite ~1h30. Sa masse est 6,14 g.

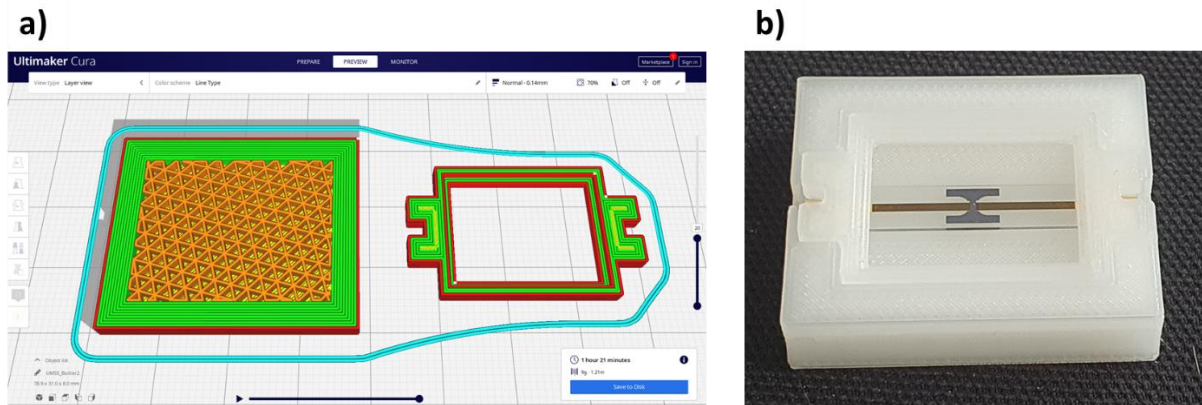


Figure 4.17 : (a) Capture d'écran du logiciel pour la préparation des fichiers de l'impression 3D et (b) photo du packaging de l'USD imprimé avec le pyroMEMS allongé

IV.1.c. Assemblage

L'assemblage est réalisé en plusieurs étapes. D'abord, la carte SD ouverte est collée sur le PCB qui comprend déjà les composants du circuit d'initiation câblés.

Ensuite, le pyroMEMS est collé dans le boîtier (partie extérieure), avec une goutte de super glue. La cuve est insérée. Là encore quelques gouttes de super glue sont utilisées pour assurer le maintien de ces deux pièces entre elles. La cuve est ensuite remplie avec le matériau énergétique par impression, comme détaillé au chapitre 3. Une fois préparé, le boîtier est rempli de matériau énergétique. Après évaporation du solvant, un film de cellophane permet le scellement. Ce film étirable à base de cellulose est souvent utilisé comme emballage pour les matériaux énergétiques ou propergols [227]–[229], du fait de sa bonne étanchéité, de sa souplesse et de son faible potentiel énergétique [230]. (Figure 4.18)

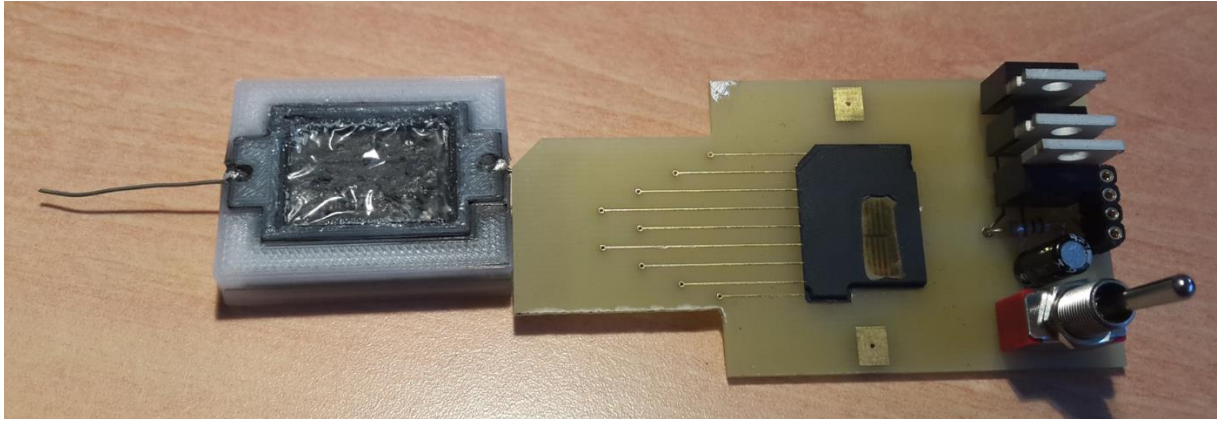


Figure 4.18 : Photo d'un USD assemblé, rempli de matériau énergétique et scellé avec du cellophane et du PCB monté avec le composant sensible (carte SD ouverte) et le circuit de décharge capacitive

A noter que pour des questions de sécurité, nous avons court-circuité les deux contacts électriques du PyroMEMS avec un fil soudé entre ses deux contacts (cf. Figure 4.18). Le court-circuit est enlevé juste avant l'initiation.

Ensuite, le boîtier est collé sur le PCB. Cette étape a fait l'objet d'une étude sur différentes colles pour déterminer laquelle tient la surpression générée par la réaction du matériau énergétique. Ainsi, plusieurs prototypes ont été préparés en utilisant plusieurs colles (Tableau 4.4) et testés.

Tableau 4.4 : Liste des colles testées pour la tenue mécanique de l'USD sur le PCB ainsi que leurs propriétés

Colle	Type	Etat	Réticulation	Résistance
RS pro super glue pen	"Super glue" Cyanoacrylate	Liquide	Température ambiante ~ min	21 MPa ~80 °C
Bostik SUPERCYANO 206	"Super glue" Cyanoacrylate	Liquide	Température ambiante ~ min	Non connue
Panacol vitralit 4282 mod./2	Modified acrylate	Liquide	UV ~ 10 s plus Temperature ambiante 2 h	~ 10 MPa ~170 °C
Loctite Power Epoxy rapide	Epoxy bi composant	Visqueuse	Température ambiante 24 h	23,5 MPa ~150 °C
3M Scotch-Weld Epoxy Adhesive 2216	Epoxy bi composant	Très visqueuse	Recuit 30 min à 93 °C ou Température ambiante 7 jours	22 MPa > 170 °C

La colle retenue, c'est-à-dire celle qui permet un maintien du boîtier sur le PCB pendant les tests, est la colle *Loctite*.

Enfin, les contacts du pyroMEMS sont soudés (à l'étain) aux pistes du PCB (cf. Figure 4.19).

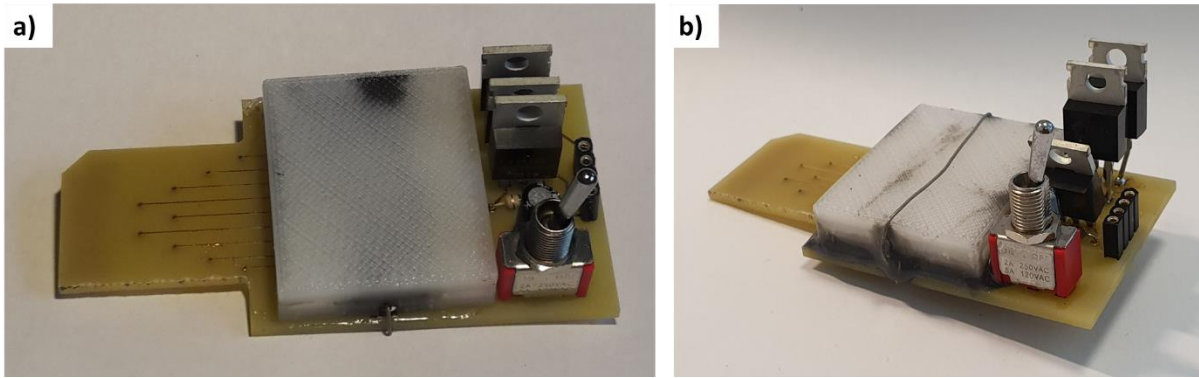


Figure 4.19 : Photo de prototype assemblé avec la colle (a) Loctite power epoxy, (b) 2216 3M

IV.2. Tests et résultats

Plusieurs tests ont été effectués avec 450 mg de matériau énergétique.

Une carte *Arduino* est utilisée pour générer les signaux de commande (cf. Figure 4.20.(b)). Ces deux signaux, sont des impulsions de tension (~ 5 V), délivrées par les sorties numériques de la carte *Arduino*. L'alimentation en 15 V est assurée par une alimentation de laboratoire. L'intrusion est simulée par un appui sur un bouton poussoir. L'impulsion électrique qui en résulte est captée par la carte *Arduino*, cette interruption déclenche le cycle d'initiation de l'USD, soit l'envoi successif des deux signaux de commande par l'*Arduino*. Dans le cadre des tests, pour faciliter les observations, le premier signal de commande est envoyé 3 μ s après la détection de l'intrusion et les deux signaux de commande sont espacés de 10 μ s. Les étapes d'initiation sont illustrées en Figure 4.20.(c). Il a été mesuré une durée de 168 μ s entre la simulation de l'intrusion et l'initiation du pyroMEMS. Le condensateur de 10 μ F se charge à sa tension maximale en 30 μ s, et le pyroMEMS s'initie dans les 24 μ s suivant le début de la commande d'initiation. En retirant l'excès de temps après la charge complète du condensateur (~ 70 μ s) et les temps de retard des signaux (3 + 10 μ s), le temps de réaction réel minimum de l'USD est de ~ 85 μ s.

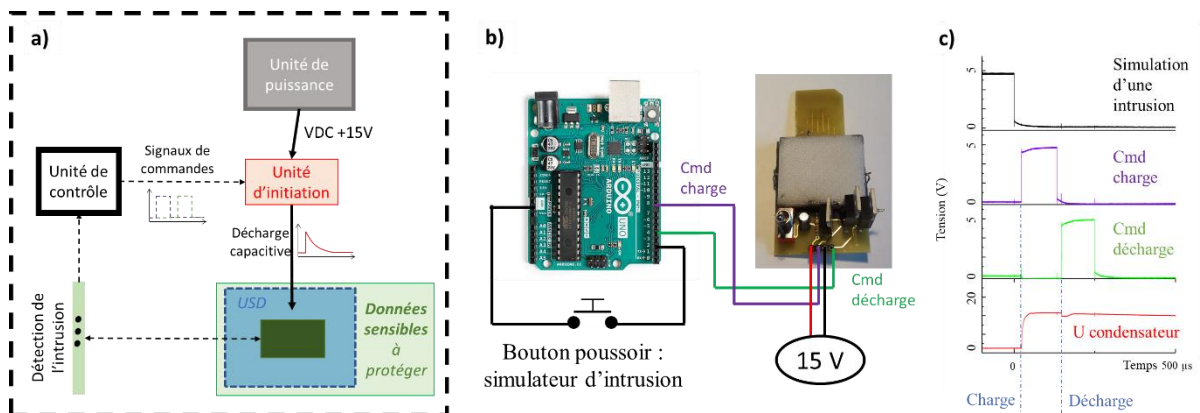


Figure 4.20 : (a) Représentation schématique des éléments et (b) des signaux de commande nécessaires au fonctionnement normal de l'USD

Après chaque test, les cartes SD sont retirées du PCB puis observées au microscope optique. Un exemple est donné sur la Figure 4.21. Même si le boîtier est arraché, libérant une grande partie de l'énergie dans l'air, environ 45% de la puce de silicium de la carte SD a été pulvérisé (cf. Figure 4.22) et la surface du silicium restante présente de nombreuses fissures, les données sont détruites. On a mesuré une surface détruite de $\sim 23,9 \text{ mm}^2$. Ce premier résultat, obtenu dans par un test non optimal (arrachement du boîtier), est très convaincant.

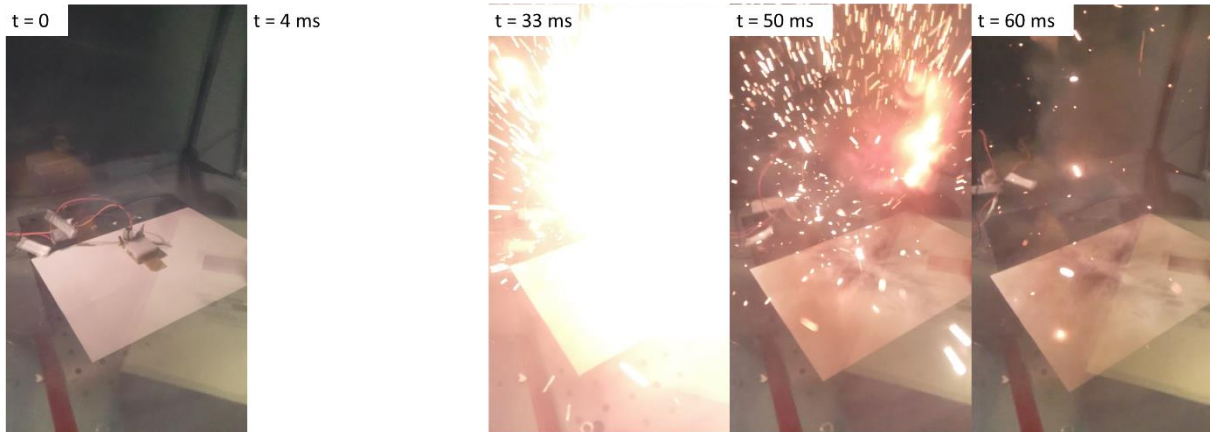


Figure 4.21 : Images illustratives du test effectué avec 450 mg de matériau énergétique

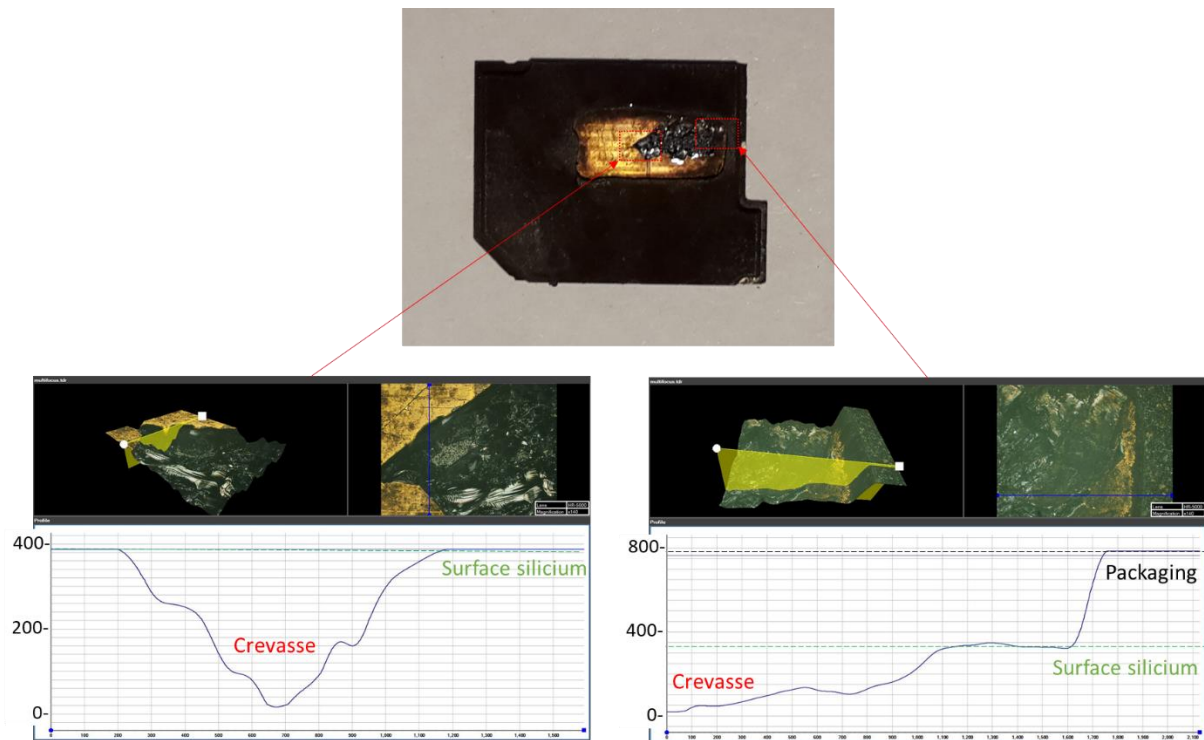


Figure 4.22 : Photo de la carte SD et de sa puce en silicium après le test chargé avec 450 mg de matériau énergétique. Une reconstitution multi-focus de deux points du silicium a été réalisée pour mesure de profondeur

A noter cependant que :

- nous avons eu des défauts d'initiation du pyroMEMS « allongé », c'est-à-dire que la résistance du pyroMEMS a cassé avant que celui-ci ne puisse s'initier. Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer cette défaillance : les lignes d'amenée du courant trop longues et en contact direct avec le matériau énergétique

(Al/CuO/CuC/PVP_5%), ceci peut engendrer des pertes thermiques et électriques importantes, des contraintes mécaniques engendrées par le recuit à 90 °C pour réticulation de la colle époxy. Pour la suite, nous utiliserons un pyroMEMS NBW03 tel que décrit dans le Chapitre 2.

- Le boîtier se dissocie du PCB pendant le test, ce qui n'est pas idéal, même si la puce de silicium est détruite. Ainsi, il convient d'augmenter la surface ainsi que la méthode de collage.

IV.3. Démonstrateur final

Après avoir validé le concept avec ce premier démonstrateur, nous avons conçu le prototype du stérilisateur de données, appelé aussi USD, dans lequel le circuit d'initiation est totalement intégré dans le boîtier pour le rendre indétectable, tout en rectifiant si possible les points de faiblesse rencontrés dans la première version du démonstrateur. De plus, nous souhaitons que le dispositif soit alimenté sous 5 V (et non 15 V), plus compatible avec les tensions de référence des composants électroniques utilisés dans les circuits intégrés, comprises entre 2.5 V et 10 V. Un pyroMEMS type NBW03 sera utilisé. De plus, nous explorons une connectique par des méthodes classiques (soudure traversante, ou pâte à braser).

IV.3.a. PCB et circuit d'initiation

Le nouveau circuit d'initiation comporte deux parties (Figure 4.23) : la première est un circuit élévateur de tension, composé d'un boost DC/DC *LT3580 Linear Technology* entre la tension d'entrée de 5 V à une tension de sortie de 15 V connectée à la deuxième partie, le circuit de décharge capacitive déjà présenté (schéma (b)) pour l'allumage du pyroMEMS. La tension de sortie est fixée par la résistance 'R' tel que $R = (V_{sortie} - 1,215) / 83,3 \cdot 10^{-6}$.

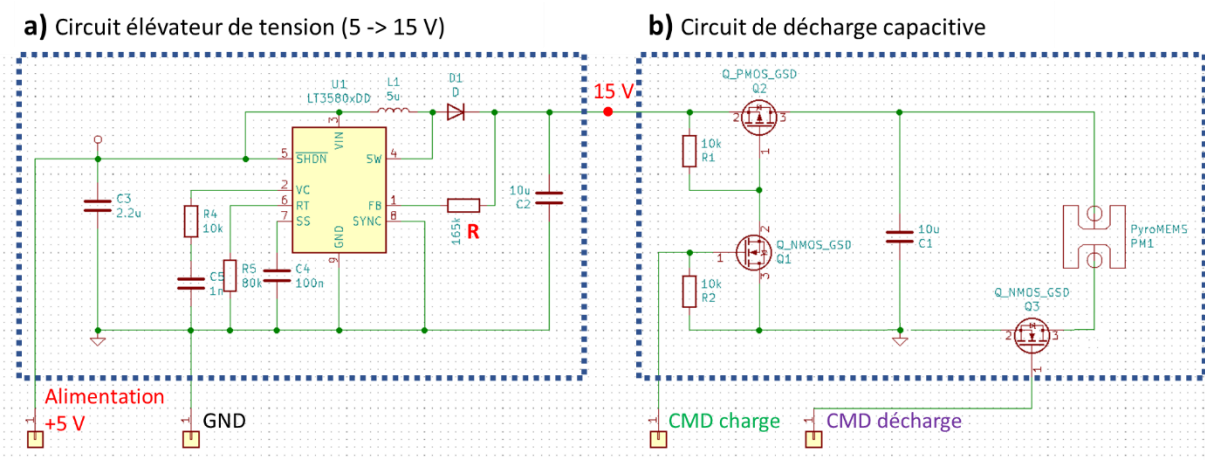


Figure 4.23 : Schéma électrique du circuit du prototype de l'USD V2 avec (a) le circuit élévateur de tension et (b) le circuit de décharge capacitive

Une vue 3D du PCB (36 mm × 19 mm) est présentée sur la Figure 4.24 : il épouse parfaitement la géométrie et les dimensions du boîtier de l'USD présenté à la section suivante. Nous avons choisi des composants montés en surface (CMS) de petite taille pour réduire la surface du circuit. Les résistances et les condensateurs sont en boîtier 0805. Les transistors à canal N en boîtier SOT-23 et ceux à canal P sont en boîtier SC70. L'inductance (*SRR5018-5R0Y* de chez *BOURNS*) est le composant le plus volumineux (33,64 mm² × 1,8 mm). Nous voyons aussi, sur la figure, l'emplacement du pyroMEMS qui est connecté électriquement et mécaniquement au PCB par collage (*Epotek H20E*). Des embases traversantes (pins) ont été installées pour les connexions entrée et sortie.

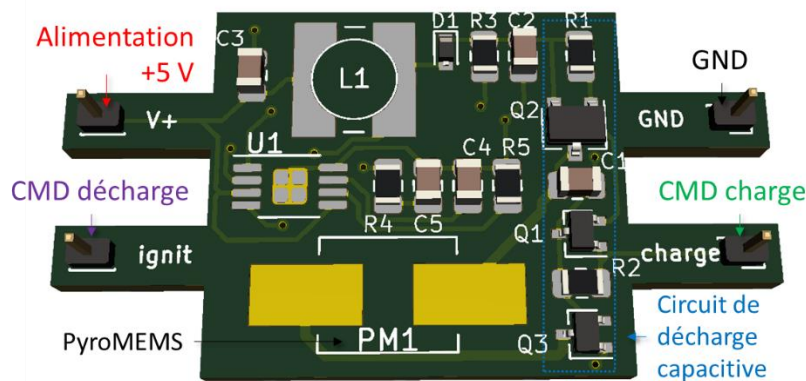


Figure 4.24 : Vue 3D du PCB d'initiation de l'USD_V2

IV.3.b. Boîtier et réservoir du matériau énergétique

Les éléments du boîtier restent les mêmes que ceux présentés à la section précédente. Par contre, leur forme a été modifiée. Notamment, au fond du boîtier extérieur, la tranchée prévue initialement pour accueillir le pyroMEMS est modifiée pour accueillir le PCB d'initiation incluant le pyroMEMS (Figure 4.25). La cuve intérieure vient toujours s'encasturer dans le boîtier extérieur afin de bloquer le PCB. Des trous sont maintenant présents dans la cuve pour permettre les accès électriques via les quatre embases du PCB. La cuve intérieure possède toujours le petit renforcement (1 mm dans chaque direction) prévu pour épouser la forme de la carte SD et pour sceller le matériau énergétique par la suite.

Ce nouveau boîtier mesure 37,5 × 32 × 8,65 mm³. La cuve qui accueillera le matériau énergétique mesure 18 × 20 × 2 mm³, soit 720 mm³, mais une partie de ce volume estimée à ~120 mm³ est dévolue aux composants soudés sur le PCB. Ainsi, le volume disponible pour le matériau énergétique est estimé à 600 mm³. Une fois imprimé, ce nouveau pèse ~9,34 g à vide et ~10,64 g après assemblage avec le circuit d'allumage et le pyroMEMS.

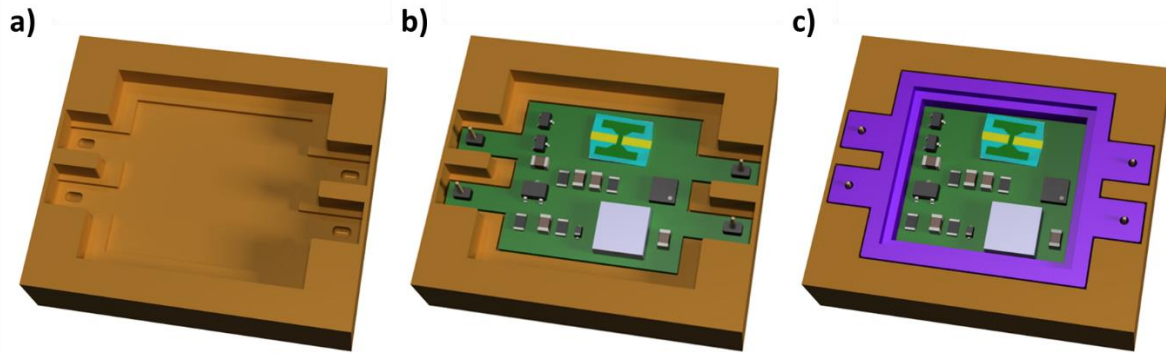


Figure 4.25 : Schémas du packaging de l'USD_V2 : (a) boîtier extérieur, (b) placement du PCB d'initiation, (c) encastrement de la cuve intérieure

La Figure 4.26.(a) présente le schéma de configuration des entrée et sortie de l'USD comprenant l'entrée de l'alimentation continue 5 V, la masse et les deux entrées, compatible, TTL (5 V), pour les signaux logiques de commandes relative à la charge et décharge du condensateur. En (b), elle présente le dessin technique, vue de face et les vues de côté du dispositif.

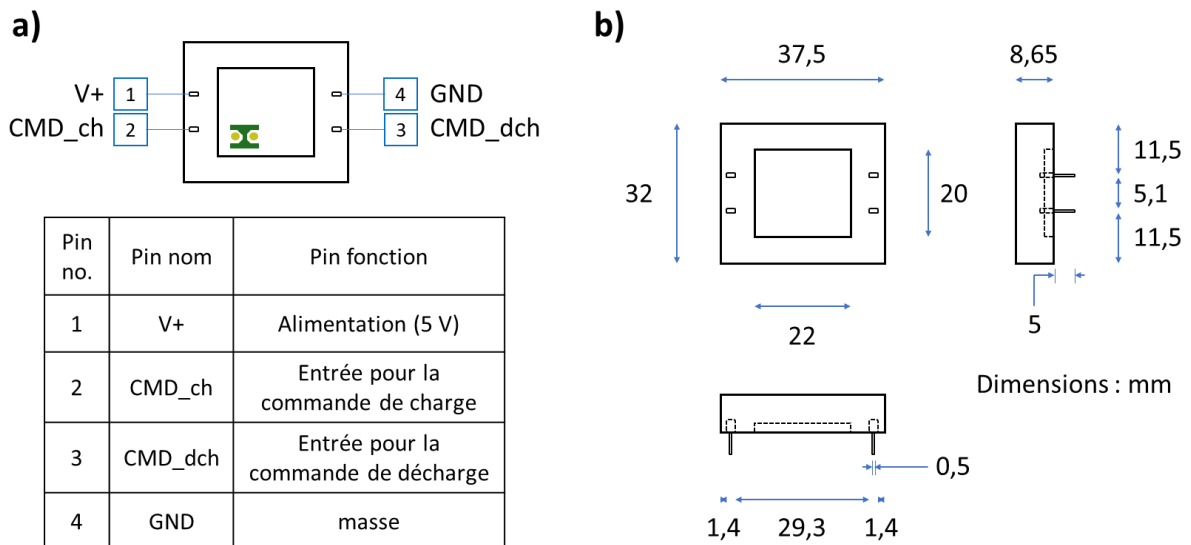


Figure 4.26 : Schéma (a) de la configuration de pin entrée/sortie et (b) technique du packaging de l'USD_V2

IV.3.c. L'assemblage

Les étapes d'assemblage sont les mêmes que celles décrites dans le paragraphe IV.1.c. Rapidement, le circuit d'initiation est collé au fond du boîtier extérieur avec une goutte de super glue. La cuve intérieure est ensuite encastrée et collée avec de la glue dans le boîtier extérieur. Une masse de matériau énergétique Al/CuO/CuC/PVP_5% est imprimée dans la cuve, puis une feuille de cellophane est reportée dessus. Les plots de contacts des embases laissés apparentes via les trous dans la cuve intérieure servent à connecter l'USD comme un composant traversant le PCB principal du système embarqué (cf. Figure 4.27).

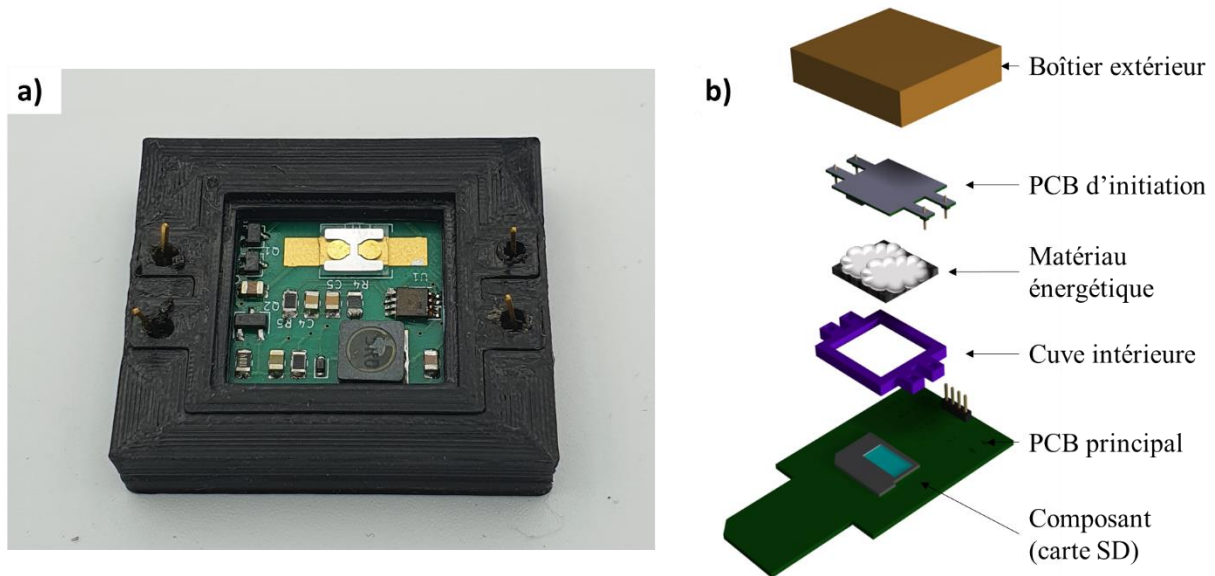


Figure 4.27 : (a) Photo de l'USD_V2 assemblé et (b) schéma en vue explosée présentant l'assemblage et l'intégration de l'USD_V2

IV.3.d. Tests

Le nouveau circuit électrique avec le boost de tension fonctionne, le condensateur se charge à 15 V comme souhaité. L'étage boost met $\sim 110 \mu\text{s}$ pour se stabiliser à son régime de fonctionnement normal. Le temps de charge de la capacité est aussi plus long. On note un temps de charge de $\sim 230 \mu\text{s}$ (au lieu de $30 \mu\text{s}$) après la commande de charge. La décharge du condensateur reste inchangée. L'ajout de l'étage boost retarde l'initiation du dispositif (de $\sim 340 \mu\text{s}$) si on considère que celui-ci doit se stabiliser et charger le condensateur au moment de l'intrusion (Figure 4.28).

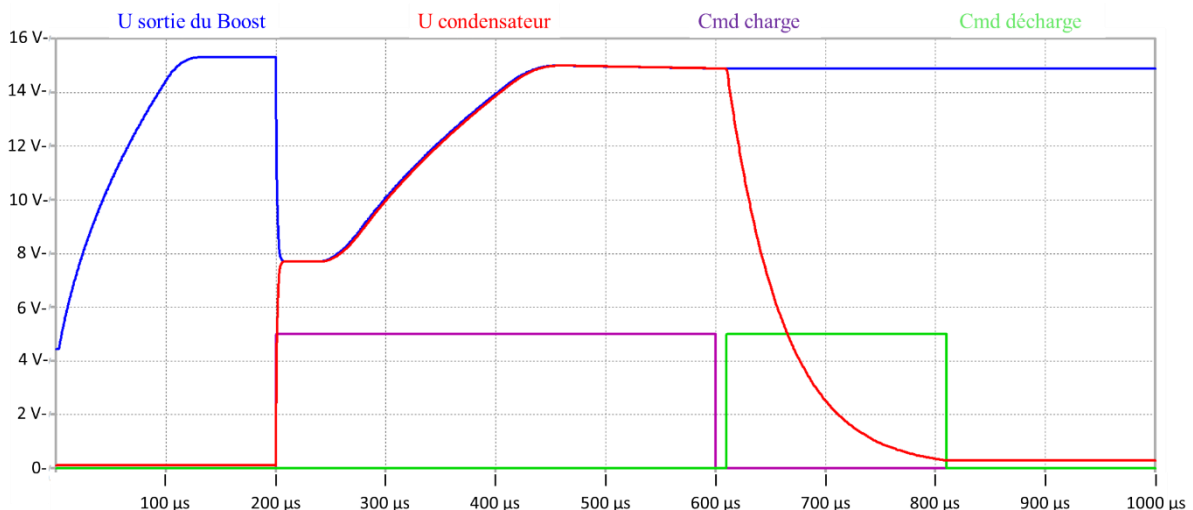


Figure 4.28 : Simulation LTSpice du circuit électrique de l'USD_V2 (Figure 4.23)

La pénurie de semi-conducteurs de 2022 a entraîné des retards importants sur les livraisons de composants nécessaires à la fabrication de ce dernier prototype. Il n'a, aujourd'hui, pas encore été testé.

V. Conclusion et perspective

Nous avons validé le concept de destruction d'une carte mémoire « dénudée » à partir d'un matériau énergétique à base de nanothermite Al/CuO combiné à un composé générateur de gaz de type $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. Nous avons montré qu'il était possible avec un chargement de $0,0010 \text{ g}\cdot\text{mm}^{-3}$, soit 450 mg de ce matériau déposé dans 430 mm^3 (%TMD de 30%), pour pulvériser au moins 24 mm^2 (40%) de puce en silicium qui contient les données. Certes, nous ne répondons pas totalement à la condition du cahier des charges qui mentionnait la destruction de 90 % d'une puce de silicium en moins de 1 ms. Il est à noter que nous avons limité la masse du matériau énergétique à 450 mg pour chaque test pour des questions de sécurité. Aussi, la destruction de la puce mémoire pourrait être plus importante et atteindre sans aucun doute 90% en augmentant la masse de matériau énergétique dans le même volume.

Nous avons montré que la destruction est réalisée en moins de $100 \mu\text{s}$ après le signal de commande, ce qui est très rapide, bien inférieur à 1 ms, tel qu'imposé dans le cahier des charges. Aucun dispositif publié dans la littérature n'a démontré une telle réactivité en utilisant un matériau énergétique de type nanothermite, c'est-à-dire non détonant. C'est donc un résultat très intéressant publié dans *Sensors and Actuators A: Physical*. A noter que l'ajout de l'étage boost (non obligatoire et pouvant être activée avant une possible intrusion) rallonge ce temps d'initiation (de $340 \mu\text{s}$), mais celui-ci reste toujours bien en dessous de 1 ms.

Enfin, nous avons aussi respecté le point 1 du cahier des charges qui visait l'élaboration d'un dispositif générique qui vient se placer comme un « add-on » sur le composant à protéger. Notre dispositif, ne nécessite que 4 entrées : l'alimentation, la masse et deux entrées logiques pour le piloter. Il faut donc juste intégrer cette contrainte dans la conception du composant à protéger ou plus exactement du circuit sur lequel le composant sera reporté.

Bien sûr, l'USD développé dans cette thèse est un premier prototype de laboratoire. Des modifications et améliorations devront être apportées dans les versions ultérieures. Elles sont ci-dessous discutées :

Le circuit électronique. Il présente deux points faibles sur lequel il faudrait travailler :

1. En fonctionnement normal, le condensateur reste vide et se charge à la détection de l'intrusion, impliquant que si l'intrusion entraîne une déconnexion rapide du dispositif ou de l'alimentation, le cycle charge/décharge du condensateur pourrait ne pas avoir lieu. Une alternative est de maintenir le condensateur chargé (maintien constant de l'alimentation ou recharges cycliques régulières) ce qui présente deux avantages. D'abord, le temps de réponse de l'USD serait plus rapide, supprimant le temps d'attente pour la charge du condensateur, en particulier dans le cas de l'USD_V2 avec le rajout de l'étage boost. Mais surtout, le dispositif resterait fonctionnel et initiable même déconnecté ou coupé de son alimentation.

2. Pour la décharge capacitive et l'initiation du dispositif, l'intelligence du système doit transmettre à l'USD un signal logique normally-off. Là encore, si le système ou le composant à protéger est déconnecté de son alimentation, l'USD ne pourrait pas fonctionner. Il serait préférable de remplacer l'interrupteur de décharge, actuellement normally-off, c.a.d. nécessitant un signal haut pour devenir passant et donc déclencher la décharge, par un interrupteur normally-on. Dans cette configuration, le circuit du composant à protéger devrait en permanence maintenir un signal logique haut pour ouvrir l'interrupteur et empêcher la décharge. Pour l'initiation, l'envoi d'un signal logique bas (0 V) entrainerait la fermeture de l'interrupteur et donc l'initiation. La mise en place de cette configuration nécessite quelques précautions. En effet, il faut bien ouvrir l'interrupteur de décharge avant de charger le condensateur. Mais elle présente le gros avantage qu'une déconnexion de l'USD, du circuit de pilotage ou de l'alimentation, déclencherait immédiatement la destruction du dispositif.

Ainsi, ces deux modifications rendraient le dispositif autonome et incontournable.

Fabrication des prototypes. Nous avons choisi l'impression 3D pour rapidement fabriquer quelques démonstrateurs selon des versions et dimensions différentes.

Pour une production plus robuste, le moulage serait une alternative intéressante. Cette méthode implique la fabrication d'un moule mais permet ensuite une production rapide et reproductible d'une même pièce. Elle permettrait aussi l'utilisation d'un plus large choix de matériaux, plus solides, comme de la résine, du PEEK, du polyuréthane ou du métal.

L'initiateur. Il a été choisi dans ce projet d'initier le matériau énergétique par un pyroMEMS composant disponible et simple d'utilisation. L'utilisation d'un autre type d'initiateur comme un fil chaud peut être une possibilité.

Le collage de USD sur le composant. Nous avons utilisé le collage, mais cette étape doit être optimisée pour assurer que le boîtier ne s'ouvre pas pendant la réaction pour garantir la destruction de la puce de silicium. L'utilisation de vis et d'écrous pourrait être une bonne solution.

Enfin, l'ajout, sur la face de dessus de l'USD, d'un repère et d'un numéro de référence permettrait de faciliter son placement et d'apporter un suivi du composant. Une fois scellé, le boîtier est parfaitement symétrique et ne présente aucun signe distinctif. Une sérigraphie effaçable après le placement du dispositif pourrait répondre à cette problématique sans trahir la discrétion de l'USD.

CONCLUSION GENERALE

Ce projet de thèse s'inscrit dans le contexte de recherche initié par l'équipe NEO au LAAS sur l'intégration de matériaux énergétiques de type thermites dans des dispositifs MEMS pour réaliser des actionnements puissants et localisés. Principalement étudiée, la thermite Al/CuO commence à révéler son potentiel et à diversifier ses applications, notamment pour réaliser des fonctions de sécurité. Ce travail s'est inscrit dans la continuité de précédents travaux de thèse, ceux d'Andrea Nicollet [7], [12], [114], démontrant un dispositif sectionneur de piste électrique avec seulement ~13 mg de thermite Al/CuO. Suite aux résultats encourageants, l'idée d'utiliser le fort potentiel énergétique des thermites dans un dispositif miniature pour détruire des composants électroniques, a été proposée à la DGA – AID (Délégué Général pour l'Armement - Agence de l'Innovation de Défense) qui a répondu favorablement. Les courses à l'armement, à la sécurité, à l'espionnage industriel mondial ont été vectrices de ce projet. L'objectif principal du projet était de prouver qu'une solution de sécurité pouvait être apportée par les thermites. Il devait être démontré qu'il était possible de pulvériser en moins de 1 ms un composant électronique de n'importe quelle nature. Une fois cette preuve de concept réalisée, il s'agissait de développer une solution d'intégration d'un dispositif électronique, chargé avec le matériau énergétique, compatible avec un système embarqué, en adéquation avec les normes en cours et enjeux de la sécurité.

Pour ce faire, avant l'étape finale de la thèse réalisant la fabrication et le test d'un dispositif de sécurité ultime à base de nanothermite, plusieurs axes de recherche et travail technologique ont été abordés :

- l'étude et l'optimisation de l'initiation des thermites multicouches présentes sur les pyroMEMS. En effet la fiabilité de notre dispositif est une contrainte majeure.
- Assurer qu'un pyroMEMS, initialement conçu pour qu'il s'initie sous faible apport d'énergie électrique, puisse respecter les normes STANAG incontournables dans la défense, notamment le respect de la condition non feu sous 1A/1W/5 min.
- Concevoir, développer un matériau à base de nanothermite Al/CuO dont les propriétés de combustion soient modifiables en fonction de l'application. Autrement dit, y ajouter des composants permettant de générer plus ou moins de gaz.
- Mettre au point une technique d'impression reproductible de nanothermite et développer un dispositif semi-automatique,
- Proposer un premier prototype fonctionnel du dispositif de sécurité (TRL 1-2).

Ce manuscrit a reporté les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse en quatre chapitres :

Le **Chapitre 1** de ce manuscrit a dressé un état des lieux des besoins en sécurité dans le contexte actuel marqué par un accroissement des menaces et des évolutions constantes des méthodes d'intrusion. Les solutions existantes ont été examinées et leur efficacité a été évaluée. Face à ce constat, des solutions anti-intrusions ultimes existent et ont été présentées. Mais aucune n'a proposé un dispositif de sécurité complet pouvant être implémenté simplement. Ainsi, le concept, le développement et l'intégration d'un tel dispositif ont été présentés comme

objectif de cette thèse. Enfin, le chapitre décrit le cœur matériel de notre système de sécurité : les thermites, des matériaux énergétiques à base de métal, qui servent d'initiateur ou de charge principale.

Le **Chapitre 2** décrit la fabrication et la caractérisation des pyroMEMS. Nous avons vu comment les choix technologiques ont été effectués. Nous avons également abordé les deux étapes principales de la fabrication, à savoir le dépôt et la mise en forme du filament, et le dépôt de la nanothermite. Nous avons ensuite examiné les différents phénomènes d'initiation sur deux modèles de pyroMEMS et avons conclu que leur initiation n'était pas seulement due à un effet Joule. Nous avons mis en place une méthode d'initiation très rapide des pyroMEMS par décharge capacitive. Nous obtenons des temps d'initiation de l'ordre de la dizaine de microsecondes. En deuxième partie de ce chapitre, nous avons également présenté le travail réalisé autour d'un initiateur « STANAG » (1A/1W/5min). Les résultats obtenus ont montré que le modèle de pyroMEMS conçu respectait, grâce à des fusibles en parallèle de la thermite, la condition de non-feu lorsque soumis à un courant et une puissance de 1 A et 1 W. Les travaux détaillés dans ce chapitre ont ainsi permis d'avancer significativement vers l'objectif de développer un dispositif de sécurité très rapide grâce à l'initiation des pyroMEMS par décharge capacitive.

Le **Chapitre 3** décrit le développement du matériau énergétique à base de nanothermite et de sa formulation en encre en vue d'un dépôt par impression 3D. L'état de l'art présenté en première partie montre que l'impression 3D de nanothermites est un domaine de recherche en pleine expansion qui offrira des opportunités très importantes pour les applications de ces matériaux. Nous avons montré que la composition et la méthode de dépôt des encres ont un impact important sur leurs propriétés énergétiques : vitesse de combustion, pression générée. A partir des travaux réalisés et décrits dans la littérature, nous avons développé notre propre encre pour répondre à nos besoins. La préparation et la caractérisation de l'encre ont été présentées en trois temps. Premièrement, l'élaboration de la nanothermite Al/CuO, suivie par le dopage avec un composé générateur de gaz, le $\text{Cu}(\text{CN}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. L'ajout de ce composé (25% wt%) a permis de formuler un matériau énergétique présentant une vitesse de combustion deux fois supérieure et une génération de pression trois fois supérieure à la thermite Al/CuO seule. La troisième partie décrit la mise en solution, dans du solvant éthanol, des réactifs Al/CuO/CuC stabilisés par un liant polymère, du PVP ainsi que la caractérisation de la nouvelle solution obtenue. L'influence de la proportion de PVP dans Al/CuO/CuC a été aussi étudiée. Le meilleur compromis entre stabilité et réactivité a été obtenu avec 5% de PVP (en masse). Enfin, la dernière partie de ce chapitre, décrit le développement d'un procédé et d'un équipement de dépôt, type impression 3D, de l'encre Al/CuO/CuC/PVP, ainsi que l'analyse des dépôts des couches énergétiques.

Enfin, dans le **Chapitre 4**, nous avons présenté en détail le développement et la validation de notre concept de dispositif de sécurité ultime, nommé USD. Ce dispositif est conçu pour 'protéger' les données sensibles en pulvérisant le composant qui les contient. La première partie de ce chapitre aborde la question de ce que nous considérons comme données sensibles. Nous avons également présenté le composant à détruire, une carte SD. Nous avons ouvert son packaging afin d'atteindre la puce silicium contenant les données sensibles. Dans une deuxième partie, nous avons présenté le premier prototype de test conçu pour évaluer le chargement de matériau énergétique à intégrer pour détruire le silicium. Il faut au moins 400 mg de matériau énergétique pour détruire 40 % (24 mm²) de la puce de silicium. La troisième partie a présenté la réalisation et les tests du prototype de l'USD. Enfin, la dernière partie de ce dernier chapitre a présenté la dernière version de l'USD soit un modèle intégré et autonome ainsi que ses perspectives d'amélioration.

En résumé, nous avons développé un prototype fonctionnel de dispositif de sécurité ultime. Il permet de protéger efficacement les données sensibles stockées dans un composant électronique. Ce dispositif ainsi que sa preuve de concept ont été validés lors de tests préliminaires et en situation de fonctionnement normal. **Le dispositif, ainsi nommé USD, chargé de matériau énergétique à base de nanothermite Al/CuO est capable de pulvériser en moins de 100 µs un composant électronique protégeant de cette manière les données sensibles contenues d'une intrusion malveillante.**

Ces travaux ouvrent la voie à une nouvelle solution de sécurité dans un monde où toutes les solutions existantes se retrouveront rapidement dépassées. Si le mot ultime est utilisé pour décrire ce dispositif c'est car il est à utiliser en dernier recours, lorsque toutes les autres méthodes de sécurité ont échoué ou sont obsolètes.

Nous avons démontré l'opérabilité de notre solution à base de nanothermite, ainsi que son mode de dépôt par une méthode se situant entre le jet d'encre et l'impression 3D. Il est maintenant possible de transférer ce savoir-faire sur un équipement de dépôt, non plus fait maison / rudimentaire, mais sur un équipement à vocation industrielle. Quant à l'initiateur, le pyroMEMS Al/CuO, celui-ci a été choisi non pas seulement car il est le cœur du savoir-faire de l'équipe, mais surtout car il propose une initiation très rapide et fiable, intégrable dans un petit volume.

A présent, l'avenir de ce prototype est de se tourner vers son industrialisation vers des TRL (*niveau de maturité technologique*) plus élevés, même si ses applications possibles demeurent pour l'heure un marché de niche. Ainsi, il est nécessaire d'adapter les étapes de fabrication pour être compatible avec une chaîne de production industrielle. Il faut également fixer un cahier des charges afin de résoudre les questionnements sur les aspects circuits, et enfin passer d'un boîtier fabriqué à l'unité sur mesure, à différents boîtiers de tailles standardisées.

Afin d'amener ce dispositif jusqu'à sa commercialisation, un travail d'étude de fiabilité doit être effectué, comme des études en température, exemple de -50 °C à + 150 °C. A 150 °C le matériau se dégraderait, mais ne s'initierait pas, par contre, même si on l'estime à priori négligeable, on ne connaît pas l'impact d'une température négative. Pour répondre à ces contraintes, normes et besoins, des modifications devront surement être prises en compte, que ce soit au niveau du matériau énergétique, de l'électronique, du boîtier ou de sa méthode d'intégration.

ANNEXES

Manuel d'utilisation de l'imprimante.

Dans le chapitre 3, nous détaillons le développement d'une encre énergétique. Nous avons par la suite prouvé que celle-ci était compatible avec une méthode de dépôt par pousse-seringue, en utilisant une imprimante développée au laboratoire. Une fois la fonctionnalité de l'imprimante prouvée, nous avons remplacé le pousse-seringue commercial par notre pousse-seringue fabriqué au LAAS. Cette dernière version de l'imprimante a été utilisée pour remplir les démonstrateurs réalisés au cours du projet. Dans cette dernière partie, nous présentons comment les couches de matériaux énergétiques ont été obtenues avec cette imprimante.

L'interface développée sur *LabVIEW* comprend une fenêtre principale avec plusieurs onglets comme présenté en Figure A.1. L'onglet principal est dédié aux paramètres de dépôt et de déplacement. Il est composé de deux parties, et comprend les champs de saisie et de commande suivants. La première partie comprend tous les champs relatifs au pousse-seringue, des commandes pour activer le moteur, l'avancer et le reculer d'un tour ou lui ordonner de déposer une goutte. Cette goutte sera déposée en effectuant le nombre de pas rentré dans les champs, cette valeur est enregistrée par l'utilisateur et servira pour l'impression. De l'autre côté de la page, on trouve tous les champs relatifs aux déplacements XYZ. Soit : la vitesse de déplacement de chaque axe, la position « 0 », c'est-à-dire la position initiale pour l'impression.

Détail de l'interface

L'onglet suivant est dédié à la saisie des points de déplacement, soit le tracé du « paterne » d'impression. Il comprend les éléments suivants : un tableau pour entrer les coordonnées des différents points de déplacement des axes. Pour chaque point il est possible de rentrer un décalage sur la hauteur d'impression ainsi qu'un temps d'attente. Le motif ainsi décrit est représenté en partie gauche de la page. Une fonction permet de répéter ce motif d'impression en ajoutant un décalage sur la hauteur d'impression. Toutes ces informations peuvent être enregistrées au format *.txt* pour pouvoir être rechargées ultérieurement. Les fonctions de décalage sur la hauteur d'impression permettent d'imprimer sur les substrats de nature différente, ainsi que d'effectuer plusieurs couches successives sans que l'aiguille ne touche le substrat ou ne morde dans les couches précédemment imprimées.

Le dernier onglet permet de suivre l'impression en temps réel, voir le point en cours d'impression etc., depuis ce menu, il est possible de stopper, mettre en pause ou reprendre l'impression.

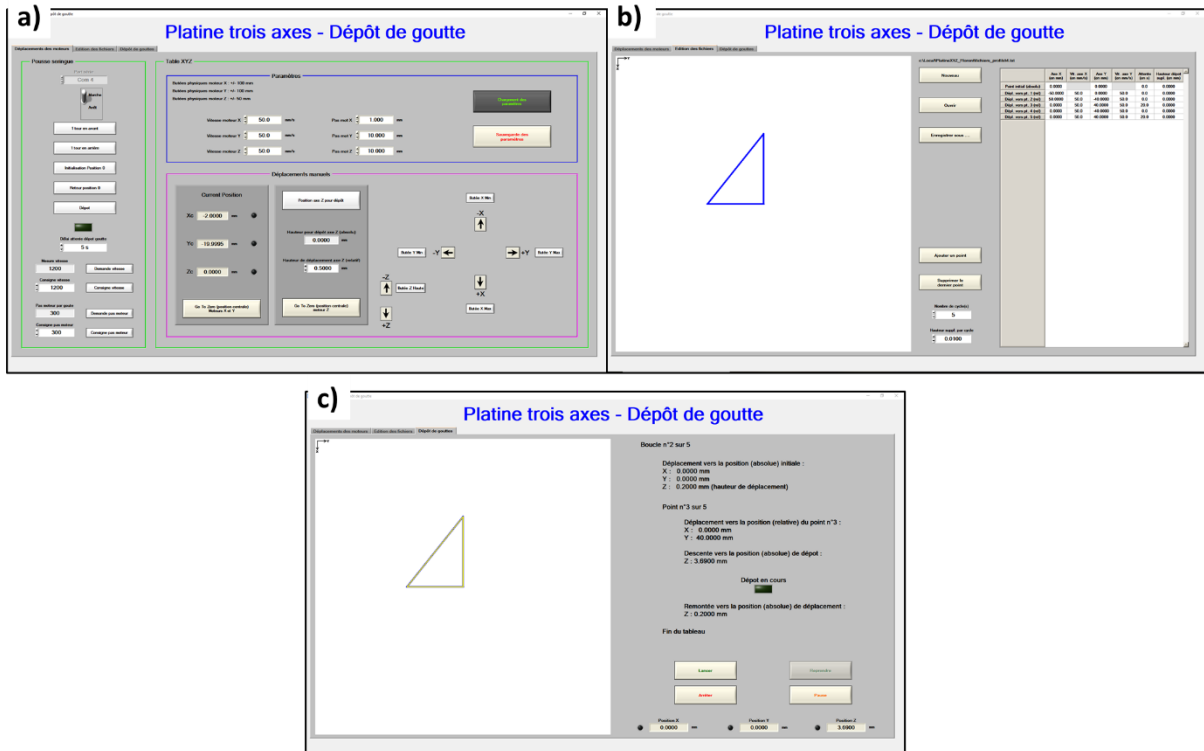


Figure A.1 : Capture d'écran du logiciel Labview utilisé pour la dépose, (a) premier, (b) deuxième et (c) troisième onglet

Mise en place

Après avoir préparé, purgé l'air et monté la seringue sur le pousse-seringue, la hauteur d'impression (distance entre le support et l'aiguille) a été réglée à 0,8 mm. De cette façon, la goutte formée touche le substrat et vient se déposer sans trop s'étaler. Dans notre configuration, décrite précédemment, le nombre de pas moteur est réglé à ~110. Cette valeur suffit pour ne déposer qu'une seule goutte en une seule commande. Elle a été optimisée par dichotomie. Si après une commande aucune goutte ne tombe, cette valeur doit être augmentée ; si après une commande une goutte tombe suivie de la formation, ou de la chute d'une autre goutte, alors le nombre de pas est trop important. Cette valeur est réajustée avant chaque impression. Dans notre cas, il n'a pas été nécessaire d'ajuster la vitesse de rotation du moteur, elle a été prise par défaut à 1200. Cette valeur peut être ajustée ou réduite, principalement dans le cas d'utilisation d'une solution beaucoup plus visqueuse, afin d'éviter une surpression dans la seringue.

Programmation

Après avoir fixé l'origine des coordonnées sur les axes XY, la hauteur de dépose sur l'axe Z, la hauteur de déplacement en axe Z (hauteur où la tête d'impression doit se placer lorsque celle-ci se déplace) et mis à température le plateau chauffant, une impression peut être lancée. A partir du deuxième onglet, il est possible de saisir les coordonnées des gouttes à déposer. Les déplacements à saisir sont relatifs au point précédent. Chaque point est alors renseigné par son déplacement en X, en Y, son temps d'attente et sa hauteur supplémentaire. Cette hauteur

supplémentaire permet d'imprimer sur différents substrats d'épaisseur variable sans avoir à lancer plusieurs impressions. Le temps d'attente est très important lorsque l'impression comprend des lignes continues ou des couches successives. Son objectif est de laisser le temps à une première goutte de sécher avant d'en déposer une à côté ou au-dessus. Cela évite la formation de « flaques ». Pour une première goutte, le temps d'attente de séchage est de ~25 s. Dans le cas du dépôt de couches successives, ce temps vient à augmenter de façon non linéaire, ~40 s pour la 3^{ème} couche et ~50 s pour la 5^{ème}. Ces temps d'attente peuvent être optimisés en repensant le motif de dépôt ou en augmentant le nombre d'échantillons à remplir, afin de répartir les temps d'attente. Dans le cas où plusieurs couches doivent être effectuées, une fonction « cycle » est utilisée permettant de reproduire le motif des points renseignés en ajustant pour chaque cycle la hauteur de dépôt (la hauteur renseignée est additive par rapport à la hauteur de dépôt précédemment enregistrée).

Perspective d'optimisation, compatibilité avec d'autres encres

Les fonctions de l'imprimante restent très simples et ne permettent que difficilement de faire des formes complexes. La dépose peut ressembler à du pixel art, mais celle-ci reste parfaitement adaptée pour remplir des dispositifs, comme des cuves. Pour se rapprocher d'une imprimante commerciale quelques options peuvent être ajoutées. Comme l'ajout d'une butée basse sur l'axe Z afin d'éviter tout accident de mauvaise manipulation, ou un détecteur de fin de course sur le pousse-seringue capable d'arrêter l'impression en cas de manque d'anticipation. Le logiciel utilisé est lui aussi plus fonctionnel que pratique, l'utilisation de coordonnées relatives et non absolues pour les points du motif d'impression peut prêter à confusion et avoir ses limites lors de l'impression de points discontinus. Actuellement, les fichiers lus et générés par le logiciel sont des *.txt* comprenant les différentes informations de chaque point séparé par des tabulations. Ajouter la possibilité d'interpréter des fichiers plus classiques, 2D (*.dxf*, *.dwg*) ou 3D (*.stl*, *.stp*), simplifierait et rendrait l'utilisation plus accessible.

Les gouttes obtenues ici, avec une aiguille de 0,01 mm, font ~7 μ l et s'étalent sur 2 mm de diamètre. L'utilisation d'une aiguille plus large n'est pas possible du fait de la faible viscosité de l'encre et sa tendance à fuir. Pour obtenir des gouttes plus petites, il est possible d'utiliser une aiguille plus petite (0,008 ou 0,006 mm). Cependant, comme nous l'avons vu, les nanoparticules peuvent présenter des anomalies comme des agrégats de taille supérieure au μ m et des cristaux de CuC de quelques μ m. Même après broyage, ils peuvent être présents dans l'encre. Ces anomalies aléatoires peuvent boucher une aiguille qui serait trop fine.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. P. G. Shaw, *Thermitic Thermodynamics: A Computational Survey and Comprehensive Interpretation of Over 800 Combinations of Metals, Metalloids, and Oxides*. CRC Press, 2020.
- [2] P. Thakur, V. Sharma, et N. Thakur, « Study of energy release in Fe₂O₃/Al nanothermite with graphene as an additional fuel », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 610, p. 412803, juin 2021, doi: 10.1016/j.physb.2020.412803.
- [3] S. H. Fischer et M. C. Grubelich, « Theoretical energy release of thermites, intermetallics, and combustible metals », Sandia National Lab. (SNL-NM), Albuquerque, NM (United States), SAND-98-1176C; CONF-980728-, juin 1998. doi: 10.2172/658208.
- [4] C. Rossi, K. Zhang, D. Esteve, P. Alphonse, P. Tailhades, et C. Vahlas, « Nanoenergetic Materials for MEMS: A Review », *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 16, n° 4, p. 919-931, août 2007, doi: 10.1109/JMEMS.2007.893519.
- [5] C. Rossi, « Two decades of research on nano-energetic materials », *Propellants Explos. Pyrotech*, vol. 39, n° 3, p. 323-327, 2014.
- [6] M. Petrantoni, « Nanomatériaux énergétiques sur puce : élaboration, modélisation et caractérisation », These de doctorat, Toulouse 3, 2010. Consulté le: 9 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2010TOU30229>
- [7] A. Nicollet, « De l'étude de l'initiation de nanolaminés réactifs Al/CuO par point chaud à l'intégration de pyroMEMS pour la sécurité », These de doctorat, Toulouse 3, 2018. Consulté le: 23 avril 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2018TOU30230>
- [8] J. Zapata, A. Nicollet, B. Julien, G. Lahiner, A. Esteve, et C. Rossi, « Self-propagating combustion of sputter-deposited Al/CuO nanolaminates », *Combustion and Flame*, vol. 205, p. 389-396, juill. 2019, doi: 10.1016/j.combustflame.2019.04.031.
- [9] A. Nicollet, F. Sevely, S. Vivies, L. Salvagnac, et C. Rossi, « AL/CUO SPUTTERED NANOTHERMITES AS NEW ENERGETIC THIN FILMS FOR TUNABLE IGNITION AND ACTUATIONS », in *Journées Nationales sur les Technologies Emergentes (JNTE 2019)*, Grenoble, France, nov. 2019. Consulté le: 22 avril 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02347739>
- [10] M. Petrantoni et al., « Multilayered Al/CuO thermite formation by reactive magnetron sputtering: Nano versus micro », *Journal of Applied Physics*, vol. 108, n° 8, p. 084323, oct. 2010, doi: 10.1063/1.3498821.
- [11] G. Taton, D. Lagrange, V. Conedera, L. Renaud, et C. Rossi, « Micro-chip initiator realized by integrating Al/CuO multilayer nanothermite on polymeric membrane », *J.*

Micromech. Microeng., vol. 23, n° 10, p. 105009, sept. 2013, doi: 10.1088/0960-1317/23/10/105009.

[12] A. Nicollet, L. Salvagnac, V. Baijot, A. Estève, et C. Rossi, « Fast circuit breaker based on integration of Al/CuO nanothermites », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 273, p. 249-255, avr. 2018, doi: 10.1016/j.sna.2018.02.044.

[13] L. Salvagnac, S. Assie-Souleille, et C. Rossi, « Layered Al/CuO Thin Films for Tunable Ignition and Actuations », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 10, Art. n° 10, oct. 2020, doi: 10.3390/nano10102009.

[14] M. Bahrami, « Nanothermite multicouche Al/CuO, caractérisation et application », These de doctorat, Toulouse 3, 2013. Consulté le: 9 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2013TOU30266>

[15] C. Rossi et D. Estève, « Micropyrotechnics, a new technology for making energetic microsystems: review and prospective », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 120, n° 2, p. 297-310, mai 2005, doi: 10.1016/j.sna.2005.01.025.

[16] C. Ru et al., « Superior performance of a MEMS-based solid propellant microthruster (SPM) array with nanothermites », *Microsyst Technol*, vol. 23, n° 8, p. 3161-3174, août 2017, doi: 10.1007/s00542-016-3159-x.

[17] L. Glavier et al., « Nanoenergetics as pressure generator for nontoxic impact primers: Comparison of Al/Bi₂O₃, Al/CuO, Al/MoO₃ nanothermites and Al/PTFE », *Combustion and Flame*, vol. 162, n° 5, p. 1813-1820, mai 2015, doi: 10.1016/j.combustflame.2014.12.002.

[18] S. B. Kim, K. J. Kim, M. H. Cho, J. H. Kim, K. T. Kim, et S. H. Kim, « Micro- and Nanoscale Energetic Materials as Effective Heat Energy Sources for Enhanced Gas Generators », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 14, p. 9405-9412, avr. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b00070.

[19] J. Dai et al., « From nanoparticles to on-chip 3D nanothermite: electrospray deposition of reactive Al/CuO@NC onto semiconductor bridge and its application for rapid ignition », *Nanotechnology*, vol. 31, n° 19, p. 195712, févr. 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab6fd8.

[20] M. P. Kremer, A. Roshanghias, et A. Tortschanoff, « Self-propagating reactive Al/Ni nanocomposites for bonding applications », *Micro and Nano Systems Letters*, vol. 5, n° 1, p. 12, févr. 2017, doi: 10.1186/s40486-017-0046-x.

[21] S. S. Pandey, N. Banerjee, Y. Xie, et C. H. Mastrangelo, « Self-Destructing Secured Microchips by On-Chip Triggered Energetic and Corrosive Attacks for Transient Electronics », *Advanced Materials Technologies*, vol. 3, n° 7, p. 1800044, 2018, doi: 10.1002/admt.201800044.

[22] « La cybercriminalité coûte 445 milliards de dollars à l'économie mondiale », BFM BUSINESS. https://www.bfmtv.com/economie/international/la-cybercriminalite-coute-445-milliards-de-dollars-a-l-economie-mondiale_AN-201406090074.html (consulté le 5 septembre 2022).

[23] « La cybercriminalité coûte 600 milliards \$/an », LEFIGARO, 21 février 2018. <https://www.lefigaro.fr/flash-actu/2018/02/21/97001-20180221FILWWW00170-la-cybercriminalite-coute-600-milliards-an.php> (consulté le 5 septembre 2022).

[24] « Etats-Unis : des pirates ont réussi à infiltrer les départements du Trésor et du commerce », Le Monde.fr, 14 décembre 2020. Consulté le: 5 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://www.lemonde.fr/international/article/2020/12/14/le-gouvernement-americain-evoque-une-activite-suspecte-sur-ses-reseaux-des-cyberattaques-suspectees_6063261_3210.html

[25] Ouest-France, « Cybercriminalité. 19 millions de Français touchés, 6 milliards d'euros de perte ! », Ouest-France.fr, 1 février 2018. <https://www.ouest-france.fr/high-tech/internet/cybercriminalite-19-millions-de-francais-touchees-6-milliards-d-euros-de-perte-5538164> (consulté le 5 septembre 2022).

[26] L. Duval, « La cybercriminalité aurait coûté 120.000 emplois en Europe », Tom's Hardware : actualités matériels et jeux vidéo, 16 juin 2014. <https://www.tomshardware.fr/la-cybercriminalite-aurait-coute-120-000-emplois-en-europe/> (consulté le 5 septembre 2022).

[27] A. Boero, « Coronavirus : les Hôpitaux de Paris frappés par une cyberattaque dimanche », Clubic.com, 24 mars 2020. <https://www.clubic.com/coronavirus/actualite-889510-coronavirus-hopitaux-paris-frappes-cyberattaque.html> (consulté le 5 septembre 2022).

[28] « Reverse-engineering the Supreme Court ». <https://www.thenews.com.pk/print/987810-reverse-engineering-the-supreme-court> (consulté le 7 septembre 2022).

[29] F. Koushanfar et al., « Can EDA combat the rise of electronic counterfeiting? », in Proceedings of the 49th Annual Design Automation Conference, in DAC '12. New York, NY, USA: Association for Computing Machinery, juin 2012, p. 133-138. doi: 10.1145/2228360.2228386.

[30] W. J. Boyne, « Carbon copy bomber », Air Force Mag, vol. 92, n° 6, p. 52-56, 2009.

[31] M. O. Norby et U. S. D. of the A. Force, Soviet Aerospace Handbook. Department of the Air Force, 1978.

[32] S. K. Curtis, S. P. Harston, et C. A. Mattson, « The fundamentals of barriers to reverse engineering and their implementation into mechanical components », *Res Eng Design*, vol. 22, n° 4, p. 245-261, oct. 2011, doi: 10.1007/s00163-011-0109-6.

[33] « État de l'Union 2017: la Commission renforce sa capacité de réaction face aux cyberattaques », European Commission - European Commission. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/fr/MEMO_17_3194 (consulté le 5 septembre 2022).

[34] « Annual Budgets », ENISA. <https://www.enisa.europa.eu/about-enisa/accounting-finance/files/annual-budgets> (consulté le 5 septembre 2022).

[35] D. C. Feldmeier et P. R. Karn, « UNIX Password Security - Ten Years Later », in *Advances in Cryptology — CRYPTO' 89 Proceedings*, G. Brassard, Éd., in *Lecture Notes in Computer Science*. New York, NY: Springer, 1990, p. 44-63. doi: 10.1007/0-387-34805-0_6.

[36] R. Morris et K. Thompson, « Password security: a case history », *Commun. ACM*, vol. 22, n° 11, p. 594-597, nov. 1979, doi: 10.1145/359168.359172.

[37] M. Zviran et W. J. Haga, « Password Security: An Empirical Study », *Journal of Management Information Systems*, vol. 15, n° 4, p. 161-185, mars 1999, doi: 10.1080/07421222.1999.11518226.

[38] D. Wagner et I. Goldberg, « Proofs of Security for the Unix Password Hashing Algorithm », in *Advances in Cryptology — ASIACRYPT 2000*, T. Okamoto, Éd., in *Lecture Notes in Computer Science*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2000, p. 560-572. doi: 10.1007/3-540-44448-3_43.

[39] S. Zibaei, D. R. Malapaya, B. Mercier, A. Salehi-Abari, et J. Thorpe, « Do Password Managers Nudge Secure (Random) Passwords? », présenté à *Eighteenth Symposium on Usable Privacy and Security (SOUPS 2022)*, 2022, p. 581-597. Consulté le: 17 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.usenix.org/conference/soups2022/presentation/zibaei>

[40] M. D. Leonhard et V. N. Venkatakrisnan, « A comparative study of three random password generators », in *2007 IEEE International Conference on Electro/Information Technology*, mai 2007, p. 227-232. doi: 10.1109/EIT.2007.4374533.

[41] H. C. A. van Tilborg et S. Jajodia, *Encyclopedia of Cryptography and Security*. Springer Science & Business Media, 2014.

[42] S. Singh, *Histoire des codes secrets: De l'Égypte des Pharaons à l'ordinateur quantique*. JC Lattès, 2014.

[43] D. Kahn, *The Codebreakers: The Comprehensive History of Secret Communication from Ancient Times to the Internet*. Simon and Schuster, 1996.

- [44] S. Dolev, O. Margalit, B. Pinkas, et A. Schwarzmann, Éd., *Cyber Security Cryptography and Machine Learning: 5th International Symposium, CSCML 2021, Be'er Sheva, Israel, July 8–9, 2021, Proceedings*, vol. 12716. in *Lecture Notes in Computer Science*, vol. 12716. Cham: Springer International Publishing, 2021. doi: 10.1007/978-3-030-78086-9.
- [45] A. Amalraj et J. J. R. Jose, « A survey paper on cryptography techniques », *IJCSMC*, vol. 5, n° 8, p. 55-59, 2016.
- [46] G. Ozsoyoglu, D. A. Singer, et S. S. Chung, « Anti-Tamper Databases », in *Data and Applications Security XVII: Status and Prospects*, S. De Capitani di Vimercati, I. Ray, et I. Ray, Éd., in *IFIP International Federation for Information Processing*. Boston, MA: Springer US, 2004, p. 133-146. doi: 10.1007/1-4020-8070-0_10.
- [47] M.-J. Kim et al., « Design and Performance Evaluation of Binary Code Packing for Protecting Embedded Software against Reverse Engineering », in *2010 13th IEEE International Symposium on Object/Component/Service-Oriented Real-Time Distributed Computing*, mai 2010, p. 80-86. doi: 10.1109/ISORC.2010.23.
- [48] D. D. Hwang et al., « AES-Based Security Coprocessor IC in 0.18- μ m CMOS With Resistance to Differential Power Analysis Side-Channel Attacks », *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, vol. 41, n° 4, p. 781-792, avr. 2006, doi: 10.1109/JSSC.2006.870913.
- [49] K. Neupane, R. Haddad, et L. Chen, « Next Generation Firewall for Network Security: A Survey », in *SoutheastCon 2018*, avr. 2018, p. 1-6. doi: 10.1109/SECON.2018.8478973.
- [50] R. K. Sharma, H. K. Kalita, et B. Issac, « Different firewall techniques: A survey », in *Fifth International Conference on Computing, Communications and Networking Technologies (ICCCNT)*, juill. 2014, p. 1-6. doi: 10.1109/ICCCNT.2014.6963102.
- [51] A. X. Liu et M. G. Gouda, « Diverse Firewall Design », *IEEE Transactions on Parallel and Distributed Systems*, vol. 19, n° 9, p. 1237-1251, sept. 2008, doi: 10.1109/TPDS.2007.70802.
- [52] K. Lim et al., « An Anti-Reverse Engineering Technique using Native code and Obfuscator-LLVM for Android Applications », in *Proceedings of the International Conference on Research in Adaptive and Convergent Systems*, in *RACS '17*. New York, NY, USA: Association for Computing Machinery, sept. 2017, p. 217-221. doi: 10.1145/3129676.3129708.
- [53] H. Ardebili, J. Zhang, et M. G. Pecht, *Encapsulation Technologies for Electronic Applications*. William Andrew, 2018.
- [54] T. Heckmann, J. P. McEvoy, K. Markantonakis, R. N. Akram, et D. Naccache, « Removing epoxy underfill between neighbouring components using acid for component chip-off », *Digital Investigation*, vol. 29, p. 198-209, juin 2019, doi: 10.1016/j.diin.2019.04.003.

[55]U. Guin, D. Forte, et M. Tehranipoor, « Anti-counterfeit Techniques: From Design to Resign », in 2013 14th International Workshop on Microprocessor Test and Verification, déc. 2013, p. 89-94. doi: 10.1109/MTV.2013.28.

[56]D. Li, W. Liu, X. Zou, et Z. Liu, « Hardware IP Protection through Gate-Level Obfuscation », in 2015 14th International Conference on Computer-Aided Design and Computer Graphics (CAD/Graphics), août 2015, p. 186-193. doi: 10.1109/CADGRAPHICS.2015.39.

[57]M. S. Enamul Quadir et J. A. Chandy, « Key Generation for Hardware Obfuscation Using Strong PUFs », *Cryptography*, vol. 3, n° 3, Art. n° 3, sept. 2019, doi: 10.3390/cryptography3030017.

[58]J. B. Wendt et M. Potkonjak, « Hardware obfuscation using PUF-based logic », in 2014 IEEE/ACM International Conference on Computer-Aided Design (ICCAD), nov. 2014, p. 270-271. doi: 10.1109/ICCAD.2014.7001362.

[59]S. Tajik, J. Fietkau, H. Lohrke, J.-P. Seifert, et C. Boit, « PUFMon: Security monitoring of FPGAs using physically unclonable functions », in 2017 IEEE 23rd International Symposium on On-Line Testing and Robust System Design (IOLTS), juill. 2017, p. 186-191. doi: 10.1109/IOLTS.2017.8046216.

[60]L. Li, P. Wang, et Y. Zhang, « Design of anti-key leakage camouflage gate circuit for reverse engineering based on dummy vias », *Microelectronics Journal*, vol. 90, p. 163-168, août 2019, doi: 10.1016/j.mejo.2019.06.006.

[61]A. Chhotaray et T. Shrimpton, « Hardening Circuit-Design IP Against Reverse-Engineering Attacks », in 2022 IEEE Symposium on Security and Privacy (SP), mai 2022, p. 1672-1689. doi: 10.1109/SP46214.2022.9833634.

[62]S. Chen, J. Chen, D. Forte, J. Di, M. Tehranipoor, et L. Wang, « Chip-level anti-reverse engineering using transformable interconnects », in 2015 IEEE International Symposium on Defect and Fault Tolerance in VLSI and Nanotechnology Systems (DFTS), oct. 2015, p. 109-114. doi: 10.1109/DFT.2015.7315145.

[63]R. P. Cocchi, J. P. Baukus, L. W. Chow, et B. J. Wang, « Circuit camouflage integration for hardware IP protection », in 2014 51st ACM/EDAC/IEEE Design Automation Conference (DAC), juin 2014, p. 1-5. doi: 10.1145/2593069.2602554.

[64]B. Shakya, H. Shen, M. Tehranipoor, et D. Forte, « Covert Gates: Protecting Integrated Circuits with Undetectable Camouflaging », *IACR Transactions on Cryptographic Hardware and Embedded Systems*, p. 86-118, mai 2019, doi: 10.13154/tches.v2019.i3.86-118.

[65]H. Gomez, C. Duran, et E. Roa, « Standard cell camouflage method to counter silicon reverse engineering », in 2018 IEEE International Conference on Consumer Electronics (ICCE), janv. 2018, p. 1-4. doi: 10.1109/ICCE.2018.8326300.

[66]I. McLoughlin, « Secure Embedded Systems: The Threat of Reverse Engineering », in 2008 14th IEEE International Conference on Parallel and Distributed Systems, déc. 2008, p. 729-736. doi: 10.1109/ICPADS.2008.126.

[67]S. E. Quadir et al., « A Survey on Chip to System Reverse Engineering », J. Emerg. Technol. Comput. Syst., vol. 13, n° 1, p. 6:1-6:34, avr. 2016, doi: 10.1145/2755563.

[68]R. Torrance et D. James, « The State-of-the-Art in IC Reverse Engineering », in Cryptographic Hardware and Embedded Systems - CHES 2009, C. Clavier et K. Gaj, Éd., in Lecture Notes in Computer Science. Berlin, Heidelberg: Springer, 2009, p. 363-381. doi: 10.1007/978-3-642-04138-9_26.

[69]F. Courbon, S. Skorobogatov, et C. Woods, « Reverse Engineering Flash EEPROM Memories Using Scanning Electron Microscopy », in Smart Card Research and Advanced Applications, K. Lemke-Rust et M. Tunstall, Éd., in Lecture Notes in Computer Science. Cham: Springer International Publishing, 2017, p. 57-72. doi: 10.1007/978-3-319-54669-8_4.

[70]F. Courbon, S. Skorobogatov, et C. Woods, « Direct Charge Measurement in Floating Gate Transistors of Flash EEPROM Using Scanning Electron Microscopy », présenté à ISTFA 2016, ASM International, nov. 2016, p. 327-335. doi: 10.31399/asm.cp.istfa2016p0327.

[71]K. H. Davis et P. H. Alken, « Data reverse engineering: a historical survey », in Proceedings Seventh Working Conference on Reverse Engineering, nov. 2000, p. 70-78. doi: 10.1109/WCRE.2000.891454.

[72]F. Buonamici, M. Carfagni, R. Furferi, L. Governi, A. Lapini, et Y. Volpe, « Reverse engineering modeling methods and tools: a survey », Computer-Aided Design and Applications, vol. 15, n° 3, p. 443-464, mai 2018, doi: 10.1080/16864360.2017.1397894.

[73]S. E. Quadir, « Anti-Reverse Engineering Techniques for Integrated Circuits and Electronics Hardware », p. 19.

[74]M. Hassan, A. M. Kaushik, et H. Patel, « Reverse-engineering embedded memory controllers through latency-based analysis », in 21st IEEE Real-Time and Embedded Technology and Applications Symposium, avr. 2015, p. 297-306. doi: 10.1109/RTAS.2015.7108453.

[75]G. Reinhold, « Cutting implement », US2742697A, 24 avril 1956 Consulté le: 14 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US2742697A/en>

[76]J. A. Stupian, « Explosive cutter for parachute lines », US2897799A, 4 août 1959 Consulté le: 14 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US2897799A/en>

[77]K. W. Caruso, A. G. Bonas, et A. A. Tirmizi, « Pyrotechnic circuit breaker », US7123124B2, 17 octobre 2006 Consulté le: 1 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US7123124B2/en>

[78]F. Gaudinat, A. Magne, et P. JACQUOT, « Pyrotechnic circuit breaker », US10068732B2, 4 septembre 2018 Consulté le: 14 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US10068732B2/en>

[79]F. Gaudinat, A. Magne, et P. JACQUOT, « Pyrotechnic circuit breaker », US10431406B2, 1 octobre 2019 Consulté le: 14 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US10431406B2/en>

[80]P. Pennarun, C. Rossi, D. Estève, et D. Bourrier, « Design, fabrication and characterization of a MEMS safe pyrotechnical igniter integrating arming, disarming and sterilization functions », J. Micromech. Microeng., vol. 16, n° 1, p. 92-100, déc. 2005, doi: 10.1088/0960-1317/16/1/013.

[81]P. Pennarun, « Conception et intégration d'un micro-initiateur sécurisé à base de micro-interrupteurs pyrotechniques sur silicium », These de doctorat, Toulouse, INSA, 2006. Consulté le: 14 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2006ISAT0029>

[82]F. Z. Keister et G. S. Smolker, « Self-destruct aluminum-tungstic oxide films », US3666967A, 30 mai 1972 Consulté le: 19 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US3666967A/en>

[83]B. Candelore, « Anti-tamper integrated circuit », US5880523A, 9 mars 1999 Consulté le: 6 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US5880523A/en>

[84]B. A. Baker, W. M. Megarity, L. D. Remis, et C. L. Wood, « IC chip package disabling device », US9189656B1, 17 novembre 2015 Consulté le: 1 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US9189656B1/en>

[85]J. Leon, J. Yamaguchi, W. E. Boyd, et V. Ozguz, « Secure Anti-Tamper Integrated Layer Security Device Comprising Nano-Structures », US20110227603A1, 22 septembre 2011 Consulté le: 14 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US20110227603A1/en>

[86] K.-M. H. Lenssen et R. Jochemsen, « Method and device for protection of an mram device against tampering », US7712147B2, 4 mai 2010 Consulté le: 1 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US7712147B2/en>

[87] N. Banerjee, Y. Xie, Md. M. Rahman, H. Kim, et C. H. Mastrangelo, « From chips to dust: The MEMS shatter secure chip », in 2014 IEEE 27th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), janv. 2014, p. 1123-1126. doi: 10.1109/MEMSYS.2014.6765843.

[88] S. Pandey et C. Mastrangelo, « Towards Transient Electronics through Heat Triggered Shattering of Off-the-Shelf Electronic Chips », *Micromachines*, vol. 13, n° 2, Art. n° 2, févr. 2022, doi: 10.3390/mi13020242.

[89] S. S. Pandey et C. H. Mastrangelo, « An exothermal energy release layer for microchip transience », in 2013 IEEE SENSORS, nov. 2013, p. 1-4. doi: 10.1109/ICSENS.2013.6688572.

[90] C. W. Park et al., « Thermally Triggered Degradation of Transient Electronic Devices », *Advanced Materials*, vol. 27, n° 25, p. 3783-3788, 2015, doi: 10.1002/adma.201501180.

[91] S.-W. Hwang et al., « High-Performance Biodegradable/Transient Electronics on Biodegradable Polymers », *Advanced Materials*, vol. 26, n° 23, p. 3905-3911, 2014, doi: 10.1002/adma.201306050.

[92] H. L. Hernandez et al., « Triggered Transience of Metastable Poly(phthalaldehyde) for Transient Electronics », *Advanced Materials*, vol. 26, n° 45, p. 7637-7642, 2014, doi: 10.1002/adma.201403045.

[93] Y. Chen et al., « Electrochemically triggered degradation of silicon membranes for smart on-demand transient electronic devices », *Nanotechnology*, vol. 30, n° 39, p. 394002, juill. 2019, doi: 10.1088/1361-6528/ab2853.

[94] H. Feng, W. Lou, B. He, S. Lv, et W. Su, « Information self-destruction module design based on micro thermoelectric power generation and energetic materials », *ISA Transactions*, juin 2022, doi: 10.1016/j.isatra.2022.06.019.

[95] X. Ma, S. Gu, Y. Li, J. Lu, G. Yang, et K. Zhang, « Additive-Free Energetic Film Based on Graphene Oxide and Nanoscale Energetic Coordination Polymer for Transient Microchip », *Advanced Functional Materials*, vol. 31, n° 42, p. 2103199, 2021, doi: 10.1002/adfm.202103199.

[96] T. J. Fleck et al., « Controlled Substrate Destruction Using Nanothermite », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 42, n° 6, p. 579-584, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/prop.201700008>.

[97] Y. Xiao, Z. Zhang, X. Liao, F. Jiang, et Y. Wang, « Design, Simulation, and Experimental Verification of a Destruction Mechanism of Transient Electronic Devices », *Active and Passive Electronic Components*, vol. 2020, 2020.

[98] X. Guo, T. Liang, H. Huang, B. Yuan, et J. Wang, « Additive-Free Super-reactive metastable intermixed C-doped Al/Co₃O₄ coating with excellent Structural, exothermic and hydrophobic stability for a Transient-chip », *Applied Surface Science*, vol. 581, p. 152324, avr. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.152324.

[99] H. Feng, W. Lou, B. He, S. Lv, et W. Su, « Design of information self-destruction module based on security control of energetic materials », *Measurement*, vol. 198, p. 111396, juill. 2022, doi: 10.1016/j.measurement.2022.111396.

[100] C. Weir, M. L. Pantoya, G. Ramachandran, T. Dallas, D. Prentice, et M. Daniels, « Electrostatic discharge sensitivity and electrical conductivity of composite energetic materials », *Journal of Electrostatics*, vol. 71, n° 1, p. 77-83, févr. 2013, doi: 10.1016/j.elstat.2012.10.002.

[101] J. Dai et al., « Facile formation of nitrocellulose-coated Al/Bi₂O₃ nanothermites with excellent energy output and improved electrostatic discharge safety », *Materials & Design*, vol. 143, p. 93-103, avr. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2018.01.056.

[102] M. R. Weismiller, J. Y. Malchi, J. G. Lee, R. A. Yetter, et T. J. Foley, « Effects of fuel and oxidizer particle dimensions on the propagation of aluminum containing thermites », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 33, n° 2, p. 1989-1996, janv. 2011, doi: 10.1016/j.proci.2010.06.104.

[103] J. Y. Malchi, R. A. Yetter, T. J. Foley, et S. F. Son, « The Effect of Added Al₂O₃ on the Propagation Behavior of an Al/CuO Nanoscale Thermite », *Combustion Science and Technology*, vol. 180, n° 7, p. 1278-1294, mai 2008, doi: 10.1080/00102200802049471.

[104] S. Chowdhury, K. Sullivan, N. Piekielek, L. Zhou, et M. R. Zachariah, « Diffusive vs Explosive Reaction at the Nanoscale », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 20, p. 9191-9195, mai 2010, doi: 10.1021/jp906613p.

[105] I. Abdallah et al., « Structure and Chemical Characterization at the Atomic Level of Reactions in Al/CuO Multilayers », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, n° 4, p. 1762-1770, avr. 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00296.

[106] J. Zapata, « Self-propagating combustion of sputter-deposited Al/CuO nanolaminates », *Combustion and Flame*, p. 8, 2019.

- [107] C. Rossi, « Engineering of Al/CuO Reactive Multilayer Thin Films for Tunable Initiation and Actuation », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 44, n° 1, p. 94-108, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/prop.201800045>.
- [108] P. Zhu, R. Shen, Y. Ye, S. Fu, et D. Li, « Characterization of Al/CuO nanoenergetic multilayer films integrated with semiconductor bridge for initiator applications », *Journal of Applied Physics*, vol. 113, n° 18, p. 184505, mai 2013, doi: [10.1063/1.4804315](https://doi.org/10.1063/1.4804315).
- [109] K. Zhang, C. Rossi, M. Petrantoni, et N. Mauran, « A Nano Initiator Realized by Integrating Al/CuO-Based Nanoenergetic Materials With a Au/Pt/Cr Microheater », *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 17, n° 4, p. 832-836, août 2008, doi: [10.1109/JMEMS.2008.926144](https://doi.org/10.1109/JMEMS.2008.926144).
- [110] M. Petrantoni, « Nanomatériaux énergétiques sur puce : élaboration, modélisation et caractérisation », These de doctorat, Toulouse 3, 2010. Consulté le: 8 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2010TOU30229>
- [111] M. Bahrami, « Nanothermite multicouche Al/CuO, caractérisation et application », These de doctorat, Toulouse 3, 2013. Consulté le: 8 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2013TOU30266>
- [112] G. Taton, D. Lagrange, V. Conedera, L. Renaud, et C. Rossi, « Micro-chip initiator realized by integrating Al/CuO multilayer nanothermite on polymeric membrane », *J. Micromech. Microeng.*, vol. 23, n° 10, p. 105009, sept. 2013, doi: [10.1088/0960-1317/23/10/105009](https://doi.org/10.1088/0960-1317/23/10/105009).
- [113] M. Bahrami et al., « Magnetron Sputtered Al-CuO Nanolaminates: Effect of Stoichiometry and Layers Thickness on Energy Release and Burning Rate », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 39, n° 3, p. 365-373, 2014, doi: [10.1002/prop.201300080](https://doi.org/10.1002/prop.201300080).
- [114] A. Nicollet et al., « Investigation of Al/CuO multilayered thermite ignition », *Journal of Applied Physics*, vol. 121, n° 3, p. 034503, janv. 2017, doi: [10.1063/1.4974288](https://doi.org/10.1063/1.4974288).
- [115] B. Julien, « ETUDE DES MECANISMES D'INITIATION ET DE COMBUSTION DANS DES FILMS REACTIFS MULTICOUCHES Al/CuO : INFLUENCE D'ADDITIFS ET DE POROSITE », These en préparation, Toulouse 3, 2019. Consulté le: 30 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/s294480>
- [116] T. Wu et al., « Engineered Porosity-Induced Burn Rate Enhancement in Dense Al/CuO Nanothermites », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 5, n° 3, p. 3189-3198, mars 2022, doi: [10.1021/acsaem.1c03805](https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03805).

- [117] H. Wang et al., « Probing the Reaction Zone of Nanolaminates at $\sim\mu\text{s}$ Time and $\sim\mu\text{m}$ Spatial Resolution », *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, n° 25, p. 13679-13687, juin 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c01647.
- [118] B. Julien, J. Cure, L. Salvagnac, C. Josse, A. Esteve, et C. Rossi, « Integration of Gold Nanoparticles to Modulate the Ignitability of Nanothermite Films », *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 3, n° 3, p. 2562-2572, mars 2020, doi: 10.1021/acsanm.9b02619.
- [119] J. Shen et al., « Combustion of 3D printed 90 wt% loading reinforced nanothermite », *Combustion and Flame*, vol. 215, p. 86-92, mai 2020, doi: 10.1016/j.combustflame.2020.01.021.
- [120] E. R. Wainwright, K. T. Sullivan, et M. D. Grapes, « Designer Direct Ink Write 3D-Printed Thermites with Tunable Energy Release Rates », *Advanced Engineering Materials*, vol. 22, n° 6, p. 1901196, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/adem.201901196>.
- [121] M. C. Rehwoldt et al., « Ignition and combustion analysis of direct write fabricated aluminum/metal oxide/PVDF films », *Combustion and Flame*, vol. 211, p. 260-269, janv. 2020, doi: 10.1016/j.combustflame.2019.08.023.
- [122] N. V. Muravyev, K. A. Monogarov, U. Schaller, I. V. Fomenkov, et A. N. Pivkina, « Progress in Additive Manufacturing of Energetic Materials: Creating the Reactive Microstructures with High Potential of Applications », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 44, n° 8, p. 941-969, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/prop.201900060>.
- [123] Y. Mao et al., « 3D Printing of Micro-Architected Al/CuO-Based Nanothermite for Enhanced Combustion Performance », *Advanced Engineering Materials*, vol. 21, n° 12, p. 1900825, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/adem.201900825>.
- [124] C. Pradère, S. Suhard, L. Vendier, G. Jacob, B. Chaudret, et S. Sabo-Etienne, « Heterometallic Werner complexes as energetic materials », *Dalton Transactions*, vol. 0, n° 20, p. 2725-2731, 2008, doi: 10.1039/B719515J.
- [125] T. Wu et al., « New coordination complexes-based gas-generating energetic composites », *Combustion and Flame*, vol. 219, p. 478-487, sept. 2020, doi: 10.1016/j.combustflame.2020.05.022.
- [126] T. Wu, F. Sevely, S. Pelloquin, S. Assié-Souleille, A. Estève, et C. Rossi, « Enhanced reactivity of copper complex-based reactive materials via mechanical milling », *Combustion and Flame*, vol. 233, p. 111598, nov. 2021, doi: 10.1016/j.combustflame.2021.111598.

- [127] M. Puig-Vidal, J. Lopez, P. Miribel, J. Samitier-Marti, C. Rossi, et A. Berthold, « Smart drug delivery system based on pyrotechnical actuation », in *Bioengineered and Bioinspired Systems*, SPIE, avr. 2003, p. 226-235. doi: 10.1117/12.501509.
- [128] C. Rossi, T. D. Conto, D. Estève, et B. Larangot, « Design, fabrication and modelling of MEMS-based microthrusters for space application », *Smart Mater. Struct.*, vol. 10, n° 6, p. 1156-1162, nov. 2001, doi: 10.1088/0964-1726/10/6/304.
- [129] B. Larangot et al., « Solid Propellant Micro Rockets - Towards a New Type of Power MEMS », in *NanoTech 2002 - « At the Edge of Revolution »*, American Institute of Aeronautics and Astronautics. doi: 10.2514/6.2002-5756.
- [130] B. Larangot, V. Conedera, P. Dubreuil, T. Do Conto, et C. Rossi, « Solid propellant microthruster: an alternative propulsion device for nanosatellite », présenté à *Aerospace Energetic Equipment Conference (Avignon, France)*, 2002.
- [131] S. Orieux, C. Rossi, et D. Estève, « Compact model based on a lumped parameter approach for the prediction of solid propellant micro-rocket performance », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 101, n° 3, p. 383-391, oct. 2002, doi: 10.1016/S0924-4247(02)00203-0.
- [132] A. Chaalane, C. Rossi, et D. Estève, « The formulation and testing of new solid propellant mixture (DB+x%BP) for a new MEMS-based microthruster », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 138, n° 1, p. 161-166, juill. 2007, doi: 10.1016/j.sna.2007.04.029.
- [133] C. Rossi et al., « Solid Propellant Microthrusters on Silicon: Design, Modeling, Fabrication, and Testing », *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 15, n° 6, p. 1805-1815, déc. 2006, doi: 10.1109/JMEMS.2006.880232.
- [134] G. A. A. Rodríguez et al., « A microactuator based on the decomposition of an energetic material for disposable lab-on-chip applications: fabrication and test », *J. Micromech. Microeng.*, vol. 19, n° 1, p. 015006, nov. 2008, doi: 10.1088/0960-1317/19/1/015006.
- [135] C. Rossi et R. Shen, « Miniaturized Pyrotechnic Systems Meet the Performance Needs While Limiting the Environmental Impact », *Micromachines*, vol. 13, n° 3, Art. n° 3, mars 2022, doi: 10.3390/mi13030376.
- [136] J.-L. Pouchairet-Ramona, « Développement d'un système d'initiation pyrotechnique, sécurisé, autonome, intelligent et intégrant des nanothermites », These de doctorat, Toulouse, INSA, 2019. Consulté le: 10 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2019ISAT0001>

- [137] L. Glavier et al., « Nanothermite/RDX-Based Miniature Device for Impact Ignition of High Explosives », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 42, n° 3, p. 308-317, 2017, doi: 10.1002/prop.201600154.
- [138] H. Pezous et al., « Integration of a MEMS based safe arm and fire device », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 159, n° 2, p. 157-167, mai 2010, doi: 10.1016/j.sna.2010.03.017.
- [139] H. Pezous et al., « Fabrication, assembly and tests of a MEMS-based safe, arm and fire device », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, n° 2, p. 75-79, févr. 2010, doi: 10.1016/j.jpcs.2009.08.018.
- [140] H. Goldschmidt, « Verfahren zur Herstellung von Metallen oder Metalloiden oder Legierungen derselben. ('Process for the production of metals or metalloids or alloys of the same') », *Kaiserliches (German) Patent*, 96317, 1895
- [141] G. Lahiner et al., « A diffusion–reaction scheme for modeling ignition and self-propagating reactions in Al/CuO multilayered thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 122, n° 15, p. 155105, oct. 2017, doi: 10.1063/1.5000312.
- [142] V. Baijot, L. Glavier, J.-M. Ducéré, M. Djafari Rouhani, C. Rossi, et A. Estève, « Modeling the Pressure Generation in Aluminum-Based Thermites », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 40, n° 3, p. 402-412, 2015, doi: 10.1002/prop.201400297.
- [143] C. Lanthony, J.-M. Ducéré, A. Estève, C. Rossi, et M. Djafari-Rouhani, « Formation of Al/CuO bilayer films: Basic mechanisms through density functional theory calculations », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 14, p. 4768-4771, mai 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2011.10.184.
- [144] V. Baijot, D.-R. Mehdi, C. Rossi, et A. Estève, « A multi-phase micro-kinetic model for simulating aluminum based thermite reactions », *Combustion and Flame*, vol. 180, p. 10-19, juin 2017, doi: 10.1016/j.combustflame.2017.02.031.
- [145] E. Tichtchenko, A. Estève, et C. Rossi, « Modeling the self-propagation reaction in heterogeneous and dense media: Application to Al/CuO thermite », *Combustion and Flame*, vol. 228, p. 173-183, juin 2021, doi: 10.1016/j.combustflame.2021.01.040.
- [146] S. H. Fischer et M. C. Grubelich, « Theoretical Energy Release of Thermites, Intermetallics, and Combustible Metals », *24th International Pyrotechnics Seminar*, vol. 220, n° 3, p. 56, 1998, doi: 10.2172/658208.
- [147] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, 87th Edition. Taylor & Francis, 2006.

- [148] T. P. Weihs, « 5 - Fabrication and characterization of reactive multilayer films and foils », in *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications*, K. Barmak et K. Coffey, Éd., Woodhead Publishing, 2014, p. 160-243. doi: 10.1533/9780857096296.1.160.
- [149] E. L. Dreizin, « Metal-based reactive nanomaterials », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 35, n° 2, p. 141-167, avr. 2009, doi: 10.1016/j.pecs.2008.09.001.
- [150] I. Monk, M. Schoenitz, R. J. Jacob, E. L. Dreizin, et M. R. Zachariah, « Combustion Characteristics of Stoichiometric Al-CuO Nanocomposite Thermites Prepared by Different Methods », *Combustion Science and Technology*, vol. 189, n° 3, p. 555-574, mars 2017, doi: 10.1080/00102202.2016.1225731.
- [151] L. Glavier, « Conception et développement d'un micro détonateur électrique intégrant des nanothermites pour l'amorçage par impact d'explosifs secondaires », Thèse de doctorat, Toulouse 3, 2017. Consulté le: 8 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2017TOU30016>
- [152] J. J. Granier et M. L. Pantoya, « Laser ignition of nanocomposite thermites », *Combustion and Flame*, vol. 138, n° 4, p. 373-383, sept. 2004, doi: 10.1016/j.combustflame.2004.05.006.
- [153] K. K. Kuo et K. Hori, « Ignition characteristics of nanothermite systems », in *Advancements in Energetic Combustion and Chemical Propulsion*, 2008, p. 73-86.
- [154] C. Weir, M. L. Pantoya, et M. A. Daniels, « The role of aluminum particle size in electrostatic ignition sensitivity of composite energetic materials », *Combustion and Flame*, vol. 160, n° 10, p. 2279-2281, 2013, doi: 10.1016/j.combustflame.2013.05.005.
- [155] L. Zhong et al., « Combustion/decomposition characteristics of 3D-printed Al/CuO, Al/Fe₂O₃, Al/Bi₂O₃ and Al/PTFE hollow filaments », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 271, p. 124874, oct. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124874.
- [156] H. P. Lv, G. P. Pan, X. Chen, H. H. Chen, C. G. Zhu, et G. S. Liu, « Experimental Study on the Thermodynamic Properties of Thermites », *Advanced Materials Research*, vol. 550-553, p. 2777-2781, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.550-553.2777.
- [157] D. Prentice, M. L. Pantoya, et A. E. Gash, « Combustion Wave Speeds of Sol-Gel-Synthesized Tungsten Trioxide and Nano-Aluminum: The Effect of Impurities on Flame Propagation », *Energy Fuels*, vol. 20, n° 6, p. 2370-2376, nov. 2006, doi: 10.1021/ef060210i.
- [158] B. S. Bockmon, M. L. Pantoya, S. F. Son, B. W. Asay, et J. T. Mang, « Combustion velocities and propagation mechanisms of metastable interstitial composites », *Journal of Applied Physics*, vol. 98, n° 6, p. 064903, sept. 2005, doi: 10.1063/1.2058175.

- [159] V. E. Sanders, B. W. Asay, T. J. Foley, B. C. Tappan, A. N. Pacheco, et S. F. Son, « Reaction Propagation of Four Nanoscale Energetic Composites (Al/MoO₃, Al/WO₃, Al/CuO, and B₁₂O₃) », *Journal of Propulsion and Power*, vol. 23, n° 4, p. 707-714, 2007, doi: 10.2514/1.26089.
- [160] S. E. Creegan, M. Zeller, E. F. C. Byrd, et D. G. Piercey, « Energetic 1,2,4-Triazines: 3,5-Diamino-6-nitro-1,2,4-triazine and Its Oxide », *Crystal Growth & Design*, vol. 21, n° 7, p. 3922-3927, juill. 2021, doi: 10.1021/acs.cgd.1c00241.
- [161] J. Zhang, J. Zhou, F. Bi, et B. Wang, « Energetic materials based on poly furazan and furoxan structures », *Chinese Chemical Letters*, vol. 31, n° 9, p. 2375-2394, sept. 2020, doi: 10.1016/j.ccllet.2020.01.026.
- [162] T. Liu, X. Qi, K. Wang, J. Zhang, W. Zhang, et Q. Zhang, « Green primary energetic materials based on N-(3-nitro-1-(trinitromethyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl)nitramide », *New Journal of Chemistry*, vol. 41, n° 17, p. 9070-9076, 2017, doi: 10.1039/C7NJ01917C.
- [163] T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, et B. Weber, « New energetic materials: Synthesis and characterization of copper 5-nitriminotetrazolates », *Inorganica Chimica Acta*, vol. 362, n° 7, p. 2311-2320, mai 2009, doi: 10.1016/j.ica.2008.10.014.
- [164] M. Liszka-Skoczylas, E. Mikuli, J. Szklarzewicz, et J. Hetmańczyk, « Thermal behaviour, phase transition and molecular motions in [Co(NH₃)₆](NO₃)₂ », *Thermochimica Acta*, vol. 496, n° 1, p. 38-44, déc. 2009, doi: 10.1016/j.tca.2009.06.017.
- [165] W. W. Wendlandt et J. P. Smith, « Thermal decomposition of metal complexes—VI some ammine cobalt (II) complexes », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 25, n° 8, p. 985-993, août 1963, doi: 10.1016/0022-1902(63)80032-9.
- [166] J. M. Janik et al., « Calorimetry, Proton Magnetic Resonance and Neutron Quasielastic Scattering Studies of [Mg(H₂O)₆](NO₃)₂ », *Phys. Scr.*, vol. 28, n° 5, p. 569, nov. 1983, doi: 10.1088/0031-8949/28/5/010.
- [167] A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, R. Dziembaj, D. Majda, et Ł. Hetmańczyk, « Thermal decomposition of [Mg(NH₃)₆](NO₃)₂, [Ni(NH₃)₆](NO₃)₂ and [Ni(ND₃)₆](NO₃)₂ », *Thermochimica Acta*, vol. 419, n° 1, p. 223-229, sept. 2004, doi: 10.1016/j.tca.2004.01.035.
- [168] E. Mikuli, M. Liszka, et M. Molenda, « Thermal decomposition of [Cd(NH₃)₆](NO₃)₂ », *J Therm Anal Calorim*, vol. 89, n° 2, p. 573-578, août 2007, doi: 10.1007/s10973-006-7610-6.

- [169] T. M. Southern et W. W. Wendlandt, « The thermal decomposition of metal complexes—XX: Some amine copper(II) nitrate complexes », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 32, n° 12, p. 3783-3792, déc. 1970, doi: 10.1016/0022-1902(70)80552-8.
- [170] S. Mathew, C. G. R. Nair, et K. N. Ninan, « Thermal Decomposition Studies on Amine Complexes of Copper(II) Nitrate in Solid State », *BCSJ*, vol. 64, n° 10, p. 3207-3209, oct. 1991, doi: 10.1246/bcsj.64.3207.
- [171] M. Künzel, O. Vodochodský, R. Matyáš, Z. Jalový, J. Pachman, et J. Maixner, « Tetraamminecopper(II) Nitrate and Its Effects on Ammonium Nitrate(V) », *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, vol. 14, n° 1, p. 169-183, mars 2017, doi: 10.22211/cejem/67469.
- [172] M. Künzel, J. Selesovsky, et R. Matyáš, « Characterization of tetraamminecopper salts », *New Trends Res. Energ. Mater., Proc. Semin. 18th*, p. 664-669, 2015.
- [173] C. Pradère, S. Suhard, L. Vendier, G. Jacob, B. Chaudret, et S. Sabo-Etienne, « Heterometallic Werner complexes as energetic materials », *Dalton Trans.*, n° 20, p. 2725-2731, mai 2008, doi: 10.1039/B719515J.
- [174] C. Rossi, D. Estève, P. Temple-Boyer, et G. Delannoy, « Realization, characterization of micro pyrotechnic actuators and FEM modelling of the combustion ignition », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 70, n° 1, p. 141-147, oct. 1998, doi: 10.1016/S0924-4247(98)00136-8.
- [175] G. Taton, « Conception et réalisation d'un microsystème d'initiation pyrotechnique intelligent et sécurisé pour applications spatiales », *phdthesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III*, 2013. Consulté le: 9 mars 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00989770>
- [176] D. A. de Koninck, D. Briand, L. Guillot, U. Bley, V. Gass, et N. F. de Rooij, « Ignition and Combustion Behavior in Solid Propellant Microsystems Using Joule-Effect Igniters », *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 20, n° 6, p. 1259-1268, déc. 2011, doi: 10.1109/JMEMS.2011.2167667.
- [177] D. A. de Koninck, D. Briand, et N. F. de Rooij, « A shadow-mask evaporated pyroMEMS igniter », *J. Micromech. Microeng.*, vol. 21, n° 10, p. 104013, sept. 2011, doi: 10.1088/0960-1317/21/10/104013.
- [178] J. Xu et al., « Tuning the Ignition Performance of a Microchip Initiator by Integrating Various Al/MoO₃ Reactive Multilayer Films on a Semiconductor Bridge », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 6, p. 5580-5589, févr. 2017, doi: 10.1021/acsami.6b14662.

- [179] D. A. de Koninck, F. Molina-Lopez, D. Briand, et N. F. de Rooij, « Foil-Level Inkjet-Printed pyroMEMS Balloon Actuators: Fabrication, Modeling, and Validation », *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 23, n° 6, p. 1417-1427, déc. 2014, doi: 10.1109/JMEMS.2014.2314702.
- [180] C. Ru et al., « Superior performance of a MEMS-based solid propellant microthruster (SPM) array with nanothermites », *Microsyst Technol*, vol. 23, n° 8, p. 3161-3174, août 2017, doi: 10.1007/s00542-016-3159-x.
- [181] Y. He et al., « Inkjet Printing of GAP/NC/DNTF Based Microscale Booster with High Strength for PyroMEMS », *Micromachines*, vol. 11, n° 4, Art. n° 4, avr. 2020, doi: 10.3390/mi11040415.
- [182] C. Rossi, M. D. Rouhani, et D. Estève, « Prediction of the performance of a Si-micromachined microthruster by computing the subsonic gas flow inside the thruster », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 87, n° 1, p. 96-104, déc. 2000, doi: 10.1016/S0924-4247(00)00464-7.
- [183] H. R. Shanks, P. D. Maycock, P. H. Sidles, et G. C. Danielson, « Thermal Conductivity of Silicon from 300 to 1400 K », *Phys. Rev.*, vol. 130, n° 5, p. 1743-1748, juin 1963, doi: 10.1103/PhysRev.130.1743.
- [184] C. Rossi, P. Temple-Boyer, et D. Estève, « Realization and performance of thin SiO₂/SiN_x membrane for microheater applications », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 64, n° 3, p. 241-245, janv. 1998, doi: 10.1016/S0924-4247(97)01627-0.
- [185] P. Temple-Boyer, C. Rossi, E. Saint-Etienne, et E. Scheid, « Residual stress in low pressure chemical vapor deposition SiN_x films deposited from silane and ammonia », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 16, n° 4, p. 2003-2007, juill. 1998, doi: 10.1116/1.581302.
- [186] « SCHOTT AF 32® eco - Caractéristiques techniques ». <https://www.schott.com/fr-fr/products/af-32-eco-p1000308/technical-details> (consulté le 9 juin 2023).
- [187] P. Zhu, R. Shen, N. N. Fiadosenka, Y. Ye, et Y. Hu, « Dielectric structure pyrotechnic initiator realized by integrating Ti/CuO-based reactive multilayer films », *Journal of Applied Physics*, vol. 109, n° 8, p. 084523, avr. 2011, doi: 10.1063/1.3576138.
- [188] T. Wu, V. Singh, B. Julien, C. Tenailleau, A. Estève, et C. Rossi, « Pioneering insights into the superior performance of titanium as a fuel in energetic materials », *Chemical Engineering Journal*, vol. 453, p. 139922, févr. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.139922.

- [189] İ. Y. Erdoğan et Ö. Güllü, « Optical and structural properties of CuO nanofilm: Its diode application », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 492, n° 1, p. 378-383, mars 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.11.109.
- [190] R. R. Prabhu, A. C. Saritha, M. R. Shijeesh, et M. K. Jayaraj, « Fabrication of p-CuO/n-ZnO heterojunction diode via sol-gel spin coating technique », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 220, p. 82-90, juin 2017, doi: 10.1016/j.mseb.2017.03.008.
- [191] B. Singh, B. R. Mehta, Govind, X. Feng, et K. Müllen, « Electronic interaction and bipolar resistive switching in copper oxide-multilayer graphene hybrid interface: Graphene as an oxygen ion storage and blocking layer », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, n° 22, p. 222109, nov. 2011, doi: 10.1063/1.3663971.
- [192] « NATO - STANAG 4187 - Fuzing Systems - Safety Design Requirements | Engineering360 ». <https://standards.globalspec.com/std/1025587/stanag-4187> (consulté le 22 novembre 2022).
- [193] N. V. Muravyev, K. A. Monogarov, U. Schaller, I. V. Fomenkov, et A. N. Pivkina, « Progress in Additive Manufacturing of Energetic Materials: Creating the Reactive Microstructures with High Potential of Applications », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 44, n° 8, p. 941-969, 2019, doi: 10.1002/prop.201900060.
- [194] A. K. Murray et al., « Selectively-deposited energetic materials: A feasibility study of the piezoelectric inkjet printing of nanothermites », *Additive Manufacturing*, vol. 22, p. 69-74, août 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.05.003.
- [195] B. Clark, Z. Zhang, G. Christopher, et M. L. Pantoya, « 3D processing and characterization of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) energetic thin films », *J Mater Sci*, vol. 52, n° 2, p. 993-1004, janv. 2017, doi: 10.1007/s10853-016-0395-5.
- [196] H. Wang et al., « Direct Writing of a 90 wt% Particle Loading Nanothermite », *Advanced Materials*, vol. 31, n° 23, p. 1806575, 2019, doi: 10.1002/adma.201806575.
- [197] J. Shen et al., « Combustion of 3D printed 90 wt% loading reinforced nanothermite », *Combustion and Flame*, vol. 215, p. 86-92, mai 2020, doi: 10.1016/j.combustflame.2020.01.021.
- [198] M. M. Durban, A. M. Golobic, E. V. Bukovsky, A. E. Gash, et K. T. Sullivan, « Development and Characterization of 3D Printable Thermite Component Materials », *Advanced Materials Technologies*, vol. 3, n° 12, p. 1800120, 2018, doi: 10.1002/admt.201800120.

- [199] D. Zheng et al., « 3D Printing of n-Al/Polytetrafluoroethylene-Based Energy Composites with Excellent Combustion Stability », *Advanced Engineering Materials*, vol. 23, n° 5, p. 2001252, 2021, doi: 10.1002/adem.202001252.
- [200] F. D. Ruz-Nuglo et L. J. Groven, « 3-D Printing and Development of Fluoropolymer Based Reactive Inks », *Advanced Engineering Materials*, vol. 20, n° 2, p. 1700390, 2018, doi: 10.1002/adem.201700390.
- [201] Y. Mao et al., « 3D Printing of Micro-Architected Al/CuO-Based Nanothermite for Enhanced Combustion Performance », *Advanced Engineering Materials*, vol. 21, n° 12, p. 1900825, 2019, doi: 10.1002/adem.201900825.
- [202] E. R. Wainwright, K. T. Sullivan, et M. D. Grapes, « Designer Direct Ink Write 3D-Printed Thermites with Tunable Energy Release Rates », *Advanced Engineering Materials*, vol. 22, n° 6, p. 1901196, 2020, doi: 10.1002/adem.201901196.
- [203] N. V. Muravyev, K. A. Monogarov, U. Schaller, I. V. Fomenkov, et A. N. Pivkina, « Progress in Additive Manufacturing of Energetic Materials: Creating the Reactive Microstructures with High Potential of Applications », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 44, n° 8, p. 941-969, 2019, doi: 10.1002/prop.201900060.
- [204] Y. Jiao, S. Li, G. Li, et Y. Luo, « Effect of fluoropolymer content on thermal and combustion performance of direct writing high-solid nanothermite composite », *RSC Advances*, vol. 12, n° 9, p. 5612-5618, 2022, doi: 10.1039/D1RA08970F.
- [205] H. Wang et al., « Direct Writing of a 90 wt% Particle Loading Nanothermite », *Advanced Materials*, vol. 31, n° 23, p. 1806575, 2019, doi: 10.1002/adma.201806575.
- [206] H. Nie, S. Pisharath, et H. H. Hng, « Reactivity of Al/CuO Nanothermite Composites with Fluoropolymers », *Combustion Science and Technology*, vol. 194, n° 7, p. 1378-1394, mai 2022, doi: 10.1080/00102202.2020.1813119.
- [207] A. K. Murray et al., « Two-component additive manufacturing of nanothermite structures via reactive inkjet printing », *Journal of Applied Physics*, vol. 122, n° 18, p. 184901, nov. 2017, doi: 10.1063/1.4999800.
- [208] T. Wu et al., « New coordination complexes-based gas-generating energetic composites », *Combustion and Flame*, vol. 219, p. 478-487, sept. 2020, doi: 10.1016/j.combustflame.2020.05.022.
- [209] D. Ng et G. Fralick, « Use of a multiwavelength pyrometer in several elevated temperature aerospace applications », *Review of Scientific Instruments*, vol. 72, n° 2, p. 1522-1530, janv. 2001, doi: 10.1063/1.1340558.

- [210] T. Wu, F. Sevely, S. Pelloquin, S. Assie-Souleille, A. Esteve, et C. Rossi, « Enhanced Reactivity of Copper Complex-Based Reactive Materials via Mechanical Milling », *Combust Flame In Review*, 2021.
- [211] M. Künzel, J. Selesovsky, et R. Matyáš, « Characterization of tetraamminecopper salts », *New Trends Res. Energ. Mater., Proc. Semin. 18th*, p. 664-669, 2015.
- [212] H. S. Kim et al., « Effects of metal oxide nanoparticles on combustion and gas-generating performance of NaN3/Al composite powders ignited using a microhotplate platform », *Advanced Powder Technology*, vol. 31, n° 3, p. 1023-1031, mars 2020, doi: 10.1016/j.appt.2019.12.034.
- [213] « Hexane (FT 113). Généralités - Fiche toxicologique - INRS ». https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_113 (consulté le 28 novembre 2022).
- [214] « Éthanol (FT 48). Généralités - Fiche toxicologique - INRS ». https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_48 (consulté le 28 novembre 2022).
- [215] E. Biazar, Z. Roveimiab, G. Shahhosseini, M. Khataminezhad, M. Zafari, et A. Majdi, « Biocompatibility Evaluation of a New Hydrogel Dressing Based on Polyvinylpyrrolidone/Polyethylene Glycol », *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, vol. 2012, p. e343989, août 2011, doi: 10.1155/2012/343989.
- [216] M. A. Da Costa, R. C. Seiceira, C. R. Rodrigues, C. R. D. Hoffmeister, L. M. Cabral, et H. V. A. Rocha, « Efavirenz Dissolution Enhancement I: Co-Micronization », *Pharmaceutics*, vol. 5, n° 1, Art. n° 1, mars 2013, doi: 10.3390/pharmaceutics5010001.
- [217] G. C. Egan et M. R. Zachariah, « Commentary on the heat transfer mechanisms controlling propagation in nanothermites », *Combustion and Flame*, vol. 162, n° 7, p. 2959-2961, juill. 2015, doi: 10.1016/j.combustflame.2015.04.013.
- [218] B. Julien et al., « Elucidating the dominant mechanisms in burn rate increase of thermite nanolaminates incorporating nanoparticle inclusions », *Nanotechnology*, vol. 32, n° 21, p. 215401, mars 2021, doi: 10.1088/1361-6528/abe6c8.
- [219] « 0900766b816b6fe2.pdf ». Consulté le: 22 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://docs.rs-online.com/d1d7/0900766b816b6fe2.pdf>
- [220] L. FAN, H. MEI, J. YAN, Q. DING, S. SHEN, et X. Zhang, « Epoxy molding compound, its manufacturing process and use, and transistor outline package product containing molded product thereof », WO2016145661A1, 22 septembre 2016 Consulté le: 21

janvier 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/WO2016145661A1/fr?oq=WO2016145661>

[221] D. DING, S. Jin, B. Chen, Y. Qian, L. JIA, et W. QIN, « Epoxy molding compound for high power soic semiconductor package application », WO2016145648A1, 22 septembre 2016 Consulté le: 21 janvier 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/WO2016145648A1/en>

[222] Y. He, B. E. Moreira, A. Overson, S. H. Nakamura, C. Bider, et J. F. Briscoe, « Thermal characterization of an epoxy-based underfill material for flip chip packaging », *Thermochimica Acta*, vol. 357-358, p. 1-8, août 2000, doi: 10.1016/S0040-6031(00)00357-9.

[223] S. Omi et al., « Development of 0.45 mm thick Ultra-Thin Small Outline Package (UTSOP) », in 1994 Proceedings. 44th Electronic Components and Technology Conference, mai 1994, p. 498-505. doi: 10.1109/ECTC.1994.367547.

[224] H. Deng, J. P. Ramos, et P. Yang, « Thermal Properties of a Glass Fiber Filled Epoxy (Sumitomo E264H). », Sandia National Lab.(SNL-NM), Albuquerque, NM (United States), 2015.

[225] P. L. Teh, M. Jaafar, H. M. Akil, K. N. Seetharamu, A. N. R. Wagiman, et K. S. Beh, « Thermal and mechanical properties of particulate fillers filled epoxy composites for electronic packaging application », *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 19, n° 4, p. 308-315, 2008, doi: 10.1002/pat.1014.

[226] « Material Selector », <https://ultimaker.com>. <https://ultimaker.com/materials/material-selector> (consulté le 22 février 2023).

[227] « Impacts of Fire Ecology Range Management (FERM) on the Fate and Transport of Energetic Materials on Testing and Training Ranges ». Consulté le: 1 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADA462175>

[228] A. Birk, M. Del Guercio, A. Kinkennon, D. E. Kooker, et P. Kaste, « Interrupted-Burning Tests of Plasma-Ignited JA2 and M30 Grains in a Closed Chamber », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 25, n° 3, p. 133-142, 2000, doi: 10.1002/1521-4087(200006)25:3<133::AID-PREP133>3.0.CO;2-G.

[229] R. Auras, B. Harte, et S. Selke, « An Overview of Polylactides as Packaging Materials », *Macromolecular Bioscience*, vol. 4, n° 9, p. 835-864, 2004, doi: 10.1002/mabi.200400043.

[230] R. Zhang et al., « Cellulose-Based Fully Green Triboelectric Nanogenerators with Output Power Density of 300 W m⁻² », *Advanced Materials*, vol. 32, n° 38, p. 2002824, 2020, doi: 10.1002/adma.202002824.

Conception et développement d'un dispositif de protection ultime de données à base de nanothermites déposées par impression 3D

La sécurité est devenue un élément essentiel des systèmes électroniques utilisés dans le stockage de données personnelles, bancaires ou dans des équipements critiques tels que les systèmes militaires, systèmes embarqués ou les infrastructures énergétiques. En effet, les systèmes électroniques manipulent de plus en plus des données sensibles dans des environnements non contrôlés et sont confrontés à des attaques de sabotage, de l'espionnage industriel ou du rétro engineering. Compte tenu du nombre croissant d'attaques au cours de la dernière décennie, il est crucial de durcir les technologies et développer des micro-sécurités capables de protéger les données sensibles ainsi qu'empêcher l'intrusion physique.

Cette thèse rentre dans ce contexte, en proposant un nouveau concept de sécurité ultime consistant à placer sur le composant sensible, un dispositif capable de détruire de façon très rapide et fiable le composant contenant les données sensibles en cas de d'intrusion. Notre concept et le dispositif en découlant, appelé dispositif de sécurité ultime (USD), est actionné par un matériau composite réactif à base d'une nanothermite Al/CuO dont la réaction très énergétique détruit en moins de 100 μ s la puce contenant les données sensibles.

Dans cette thèse nous avons d'abord développé un pyroMEMS pour initier en moins de 30 μ s le matériau composite réactif à base de nanothermite, et avons proposé une version alternative qui ne s'initie pas sous 1A/1W pendant 5 min respectant ainsi les réglementations STANAG en vigueur dans certaines applications.

Nous avons conçu et mis en forme une encre réactive à base de nanopoudre Al/CuO et de complexe de cuivre déposable par impression 3D sur des circuits électroniques. Après avoir étudié la stabilisation de cette encre avec un polymère PVP (wt% = 5%) nous avons non seulement mis au point un équipement de dépôt par pousse seringue mais aussi caractérisé en initiation et combustion les couches de matériau composite réactif ainsi déposé.

Ma thèse s'est conclue avec la réalisation de plusieurs prototypes d'USD (Ultimate Security Device) et leur caractérisation lors de tests de fonctionnement en situation quasi réelle. Ces tests se sont prouvés concluants : le dispositif, actionné par le pyroMEMS et chargé avec le matériau énergétique, est capable de détruire un composant électronique en moins de 100 μ s. Ce résultat a apporté la preuve de faisabilité de notre concept de sécurité.

ABSTRACT

Design and development of an ultimate data protection device based on nanothermites deposited by 3D printing

Security has become an essential element of electronic systems used in the storage of data personal or banking data or in critical equipment such as military systems, embedded systems or energy infrastructures. Indeed, electronic systems increasingly handle sensitive data in uncontrolled environments and are faced with sabotage attacks, industrial espionage or reverse engineering. Given the increasing number of attacks over the past decade, it is crucial to harden technologies and develop micro-security capable of protecting sensitive data as well as preventing physical intrusion.

This thesis falls into this context, by proposing a new concept of ultimate security consisting in placing on the sensitive component, a device capable of very quickly and reliably destroying the component containing the sensitive data in the event of an intrusion. Our concept and the resulting device, called ultimate security device (USD), is activated by a reactive composite material based on an Al/CuO nanothermite whose very energetic reaction destroys the chip containing the sensitive data in less than 100 μ s.

In this thesis we first developed a pyroMEMS to initiate in less than 30 μ s the reactive composite material based on nanothermite, and proposed an alternative version which does not initiate under 1 A / 1 W for 5 min thus respecting the STANAG standardization in effect in some applications. We have designed and shaped a reactive ink based on Al/CuO nanopowder and copper complex that can be deposited by 3D printing on electronic circuits. After studying the stabilization of this ink with a polymer, the PVP, (wt% = 5%) we have not only developed a syringe-driver deposition equipment but also characterized in initiation and combustion the layers of reactive composite material thus deposited.

My thesis ended with the realization of several prototypes of the USD (Ultimate Security Device) and their characterization through functional tests in a quasi-real situation. These tests proved conclusive: the device, activated by the pyroMEMS and charged with the energetic material, is able of destroying an electronic component in less than 100 μ s. This result proved the feasibility of our security concept.

LISTE DES PUBLICATIONS

F. Sevely et al., « Effect of Process Parameters on the Properties of Direct Written Gas-Generating Reactive Layers », *ACS Applied Polymer Materials*, vol. 3, no 8, p. 3972-3980, 2021.

F. Sevely et al., « Developing a highly responsive miniaturized security device based on a printed copper ammine energetic composite », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 346, p. 113838, 2022.

F. Sevely, T. Wu, S. Pelloquin, L. Segulier, F. Mesnilgrete, et C. Rossi, « Development of a Chip-Level Ultimate Security Device Using Reactive Composites », présenté à 2021 IEEE 20th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS), IEEE, 2021, p. 204-207.

F. Sevely, S. Charlot, L. Séguier, F. Mesnilgrete, et C. Rossi, « Design, Fabrication and Testing of a Miniaturized end-of-life Ultimate Security Device Using Reactive Composites », présenté à 45th International Pyrotechnics Society Seminar, 2022.

F. Sevely, « Conception, fabrication et test d'un système de sécurité ultime à base de nanothermites », présenté à Conference on Green Energy and Environmental Technology (GEET-22), 2022, p. 3p.

A. Nicollet, F. Sevely, S. Vivies, L. Salvagnac, et C. Rossi, « AL/CUO SPUTTERED NANOTHERMITES AS NEW ENERGETIC THIN FILMS FOR TUNABLE IGNITION AND ACTUATIONS », présenté à Journées Nationales sur les Technologies Emergentes (JNTE 2019), 2019.

T. Wu et al., « New coordination complexes-based gas-generating energetic composites », *Combustion and Flame*, vol. 219, p. 478-487, 2020.

T. Wu, F. Sevely, S. Pelloquin, S. Assié-Souleille, A. Estève, et C. Rossi, « Enhanced reactivity of copper complex-based reactive materials via mechanical milling », *Combustion and Flame*, vol. 233, p. 111598, 2021.