

THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier
Grenoble I

Discipline: Physique

présentée et soutenue publiquement
par:

Sarah Mimran

7 Décembre 1999

Contribution à la caractérisation et au contrôle ultrasonore
de résines d'encapsulation de circuits intégrés

Composition du jury:

M. Lethiecq Rapporteur

Y. Jayet Rapporteur

P. Averbuch

J.L. Porteseil

A. Clément

M. Saint-Paul

Thèse préparée au sein du Centre de Recherches sur les Très Basses
Températures et de STMicroelectronics

A mes parents

Remerciements

Je tiens à remercier le CRTBT et STMicroelectronics pour m'avoir accueillie pendant ces 3 années.

Je remercie Marc Lethiecq et Yves Jayet d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et Pierre Averbuch et Jean-Louis Porteseil d'avoir accepté de faire partie du jury.

André Clément, directeur du service qualité chez STMicroelectronics, est à l'origine du projet de cette thèse. Je le remercie de m'avoir donné l'opportunité de travailler pour l'Industrie, d'en comprendre les règles et la logique. Je le remercie également d'avoir toujours été disponible pour discuter, me donner des conseils, et suivre mon avancement dans ce travail.

Je remercie Michel Saint-Paul d'avoir accepté de diriger ma thèse. Je le remercie également de m'avoir aidée à la réalisation des mesures ultrasonores et à leur interprétation. Je le remercie enfin pour la confiance qu'il a eue en moi pour me laisser une grande liberté de travail et d'écriture du manuscrit.

Je tiens particulièrement à exprimer ma gratitude à Pierre Averbuch. C'est à lui que je dois le fait de pouvoir soutenir aujourd'hui. Il a lu et relu mon manuscrit, corrigé et recorrecté. Nos entrevues ont toujours été une éclaircie pour moi au milieu des ténèbres de la physique. Il a mis à ma portée de lourdes démonstrations de théoriciens. Enfin, je le remercie d'avoir cru en moi et de m'avoir toujours reçu avec le sourire. Buch, Merci du fond du coeur pour ton aide précieuse, pour ta disponibilité, ton savoir et ton sens de l'humour.

Parmi le personnel de ST, je tiens à remercier Annie Vangi pour son écoute et sa disponibilité. Elle éclaire le labo (par son sourire et sa bonne humeur) et notre esprit (par son savoir). Je remercie Christophe Prior pour ses réponses à mes innombrables questions. Je remercie également Yves Hallez et Didier Faitout, les rois du moulage chez ST. Grâce à eux, j'ai pu mouler de nombreuses résines, comprendre les influences des différents paramètres de réglage et réaliser ces travaux sur les différents échantillons de résines.

Je tiens à dire merci à Annick et Danièle qui m'ont appris à faire des coupes dignes de porter ce nom. Merci à Annie, Nathalie, Laurence, Annick, Danielle de m'avoir intégré à leur groupe et pour les bons moments passés ensemble.

Que Pierrette Amiot trouve ici toute ma reconnaissance. Grâce à elle, le MEB n'a plus de secrets pour moi! Elle a eu la patience de corriger les fautes de frappe de mon manuscrit. Je la remercie aussi pour son amitié, pour les pauses thé et pour ses délicieux gâteaux ...

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Danièle Devillers. Si cette thèse a

de belles images en couleur, c'est grâce à elle. Elle m'a m'aidée à compiler cette thèse, avec calme, gentillesse et surtout avec le sourire.

Parmi les thésards, Carla a partagé mes soirées d'écriture, elle m'a fournit en chocolat (pour garder le moral), elle s'est arraché les cheveux avec mon Mainshort et mon ordinateur qui n'a jamais voulu compiler cette thèse entièrement. Elle a même fait office d'ophtalmo ! J'espère que nous garderons contact... Je remercie Anthony et Laurent pour leur sympathie et leurs va-et-vient à l'imprimante couleurs et Thomas pour sa disponibilité, ses encouragements et son aide précieuse en informatique.

J'ai une pensée particulière pour les amis. Certains ne sont pas directement impliqués dans ce travail mais en partageant des moments de ma vie durant cette thèse et en m'apportant leur amitié, ils ont contribué à ma réussite et à ma détermination de faire ce doctorat. Je ne peux pas citer tout le monde... Merci à Bartosz pour ton soutien (même depuis l'autre bout de la planète), à Hanh pour tes encouragements, à Coco pour m'avoir fait voir la science avec l'esprit du philosophe, à Nath pour ta lecture du manuscrit, tes critiques et ton aide morale, à Franck pour ta lecture du manuscrit et tes conseils. Et puis, merci à Zoubida qui m'a permis d'évacuer le stress avec ses supers cours de gym.

Marc, j'ai du mal à trouver les mots pour exprimer ici ma reconnaissance. Je n'oublierai pas ton aide tout au long de ces années de thèse, ton soutien lors de la rédaction. Les quelques heures où je rentrais à la maison, ton amour et ta gentillesse ont été des recharges en énergie, en vitalité. Cette thèse, on l'a vécue ensemble et c'est un peu la tienne aussi. Merci d'avoir partagé les moments d'enthousiasme ou de vide de ces années de thèse. Merci d'avoir relu et corrigé le manuscrit. Merci aussi pour nos discussions scientifiques. Merci simplement d'être là, auprès de moi.

Pour finir, je voudrais remercier mes parents. Je vous dédie ce manuscrit et ce diplôme. Vous m'avez donné le goût de la connaissance et du travail. Maman, merci d'avoir tant insisté pour que travaille ! Merci d'avoir sacrifié tant de ton temps pour me faire réviser, année après année, et m'avoir encouragé par ta présence, ton optimisme et ton attention. Merci à vous deux de m'avoir simplifié la vie chaque année d'étude (de l'école à la thèse). Merci de m'avoir incité à poursuivre mes études, en m'en donnant l'envie, d'avoir cru en moi, en mes capacités, de m'avoir donné confiance. Merci pour tout votre amour qui m'a porté jusqu'ici et qui je l'espère m'accompagnera tout au long de ma vie.

Sommaire

Introduction	7
1 Résines époxy	11
1.1 Les résines époxy	11
1.1.1 Généralités	11
1.1.2 Chimie	12
1.1.3 Les agents de polymérisation	13
1.1.4 Les charges	14
1.2 Encapsulation des semi-conducteurs	15
1.2.1 Description du moulage par transfert	15
1.2.2 Ecoulement spiral	17
1.2.3 Coefficient de dilatation thermique	17
1.2.4 Température de transition vitreuse	18
1.2.5 Temps de gel	19
1.2.6 Problèmes généraux de moulage	19
1.3 Résines composites d'encapsulation...	20
2 Caractérisation des résines	23
2.1 Analyse thermogravimétrique	23
2.2 Mesure de masses volumiques	24
2.3 Microscopie électronique...	27
2.3.1 Concentration des phases	28

2.3.2	Comptage des particules et calculs	30
2.3.3	Limites de la technique d'analyse d'image	31
2.4	Dilatation thermique	34
2.5	Elaboration d'échantillons modèles	36
3	Acoustique Généralités	37
3.1	Onde Ultrasonore	37
3.1.1	Nature de l'onde ultrasonore	37
3.1.2	Caractérisation de l'onde ultrasonore	39
3.1.3	Faisceau ultrasonore	41
3.2	Interactions des ultrasons avec la matière	42
3.2.1	Absorption des ultrasons dans un milieu homogène	42
3.2.2	Interactions des ultrasons avec une interface	43
3.2.3	Vitesse ultrasonore	46
3.3	Les transducteurs piézoélectriques	46
4	Mesures ultrasonores	49
4.1	Description du dispositif expérimental	49
4.2	Vitesse ultrasonore	51
4.3	Dispersion en fonction de la fréquence	56
4.4	Atténuation ultrasonore	58
4.5	Relations de Kramers-Kronig	62
4.6	Calculs de modules et recherche d'un modèle	65
4.7	Conclusion	76
5	Microscopie Acoustique	77
5.1	Principe de la microscopie acoustique	77
5.1.1	Focalisation des ondes ultrasonores	78
5.1.2	Mode de balayage	79
5.1.3	Contraste	80

5.2	Etude des composites d'encapsulation	81
5.3	Microscope acoustique Sonix	82
5.3.1	Description	82
5.3.2	Résultats expérimentaux	84
5.4	Conclusion	105
6	Traitements thermiques	107
6.1	Traitements thermiques	108
6.1.1	Temps de post cuisson	110
6.1.2	Traitements thermiques	111
6.1.3	Bilan des traitements thermiques	125
6.2	Mesures à basse température	127
6.2.1	Comportement des polymères à basse température	127
6.2.2	Mesures acoustiques à basse température	127
6.2.3	Anharmonicité	130
7	Conclusion	135
	Bibliographie	139

Table des figures

1.1	Fonction époxyde	13
1.2	Séquence de moulage d'un circuit intégré	16
2.1	Masse volumique en fonction de la fraction volumique de charges . . .	26
2.2	Masse volumique mesurée et calculée par la loi des mélanges, tracées en fonction de la fraction volumique de charges	27
2.3	Image MEB de la résine 7351 LS	28
2.4	Image MEB de la résine HC100-1HA	29
2.5	Image MEB traitée de la résine HC100-1HA	31
2.6	Nombre de particules en fonction de l'aire et du périmètre	32
2.7	Nombre de particules en fonction de l'aire et du périmètre	32
2.8	Image MEB de la résine 7320 pour un seuil de 145	33
2.9	Image MEB de la résine 7320CR pour un seuil de 150	33
3.1	Géométrie d'un faisceau d'une onde plane	42
3.2	Transmission et réflexion	44
3.3	Doubles réflexion et réfraction des ultrasons à la frontière entre deux milieux, avec conversion de modes	45
3.4	Schéma général d'un transducteur	47
4.1	Dispositif expérimental	50
4.2	Réponse en fréquence des transducteurs Panametrics V116	51
4.3	Signaux à 10, 15 et 20 MHz	52
4.4	Superposition d'échos	53

4.5	Vitesse longitudinale en fonction de la fraction volumique	54
4.6	Vitesse transverse en fonction de la fraction volumique	54
4.7	Vitesse en fonction de la fraction volumique, résultats de Piché	55
4.8	Vitesse longitudinale en fonction de la fréquence	56
4.9	Atténuation ultrasonore en fonction de la fréquence pour des compo- sites à base d'époxy crésol novolac	59
4.10	Atténuation ultrasonore en fonction de la fréquence pour des compo- sites à base d'époxy dicyclopentadiène	59
4.11	Atténuation ultrasonore en fonction de la fréquence pour des compo- sites à base d'époxy biphenyl et multifonctionnel	60
4.12	Atténuation ultrasonore en fonction de la fréquence	60
4.13	Vitesse mesurée et calculée pour la résine 6300HA	63
4.14	Vitesse mesurée et calculée pour la résine 6600RA	63
4.15	Vitesse mesurée et calculée pour la résine MP8000	64
4.16	Vitesse mesurée et calculée pour la résine 7351LS	64
4.17	Schémas des modèles série et parallèle	68
4.18	Module d'Young en fonction de la fraction volumique de charges, modèles série et parallèle	68
4.19	Module d'Young en fonction de la fraction volumique de charges, li- mites Hashin Shtrickman	69
4.20	Schéma du modèle de Paul	71
4.21	Module d'Young en fonction de la fraction volumique de charges, modèle de Paul	71
4.22	Module d'Young en fonction de la fraction volumique de charges, modèle de Counto	72
4.23	Schéma du modèle d'Ishai	73
4.24	Module d'Young en fonction de la fraction volumique de charges, modèle d'Ishai	73
4.25	Module d'Young en fonction de la fraction volumique de charges, modèle de Devaney	76
5.1	Géométrie d'un faisceau focalisé	79

5.2	Modes A et C	80
5.3	Schéma constructeur	82
5.4	TF plexiglas	86
5.5	TF MP8000	87
5.6	Image résine 7351LS	88
5.7	Signal résine propre	88
5.8	TF Speckle	89
5.9	Signal trou 1	90
5.10	TF trou 1	91
5.11	Signal trou 2	91
5.12	TF trou 2	92
5.13	Résine MP8000	93
5.14	Mode B d'une résine MP8000	94
5.15	Image MP8000	95
5.16	Trous dans une résine MP8000	96
5.17	Signal résine propre	97
5.18	Signal anomalie n1	97
5.19	TF anomalie n1	98
5.20	Signal défaut	98
5.21	TF défaut	99
5.22	Mode B d'une résine MP8000	100
5.23	Mode B d'une résine MP8000, suite	101
5.24	Tami, résine MP800	101
5.25	Tami, résine MP800	102
5.26	Tami, résine MP800	103
5.27	Tami, résine MP800	104
6.1	Résine 7351LS 1, traitement 85°C, 85% (Vitesse)	112
6.2	Résine 7351LS 1, traitement 85°C, 85% (Atténuation)	113

6.3	Résine 7351LS 2, traitement 85°C, 85% (Vitesse)	113
6.4	Résine 7351LS 2, traitement 85°C, 85% (Atténuation)	114
6.5	Résine 7351LS 3, traitement 30°C, 30% (Vitesse)	114
6.6	Résine 7351LS 3, traitement 30°C, 60% (Atténuation)	115
6.7	Résine 7351LS 3, Image SAM	116
6.8	Résine 7351LS 4, traitement 85°C, 85% (Atténuation)	117
6.9	Résine 7351LS 4, Image SAM	117
6.10	Résine 7351LS 5, traitement 85°C, 85% (Atténuation)	118
6.11	Résine 7351LS 5, Image SAM	118
6.12	Résine MP190ML, traitement 85°C, 85% (Vitesse)	119
6.13	Résine MP190ML, traitement 85°C, 85% (Atténuation)	119
6.14	Résine MP8000 1, traitement 85°C, 85% (Vitesse)	120
6.15	Résine MP8000 1, traitement 85°C, 85% (Atténuation)	121
6.16	Résine MP8000 1, Image SAM	122
6.17	Résine MP8000 2, traitement 30°C, 30% (Vitesse)	122
6.18	Résine MP8000 2, traitement 30°C, 60% (Atténuation)	123
6.19	Résine MP8000 2, Image SAM	123
6.20	Résine MP8000 3, Image SAM	124
6.21	Résine MP8000 3, traitement 85°C, 85% (Atténuation)	124
6.22	Dipositif expérimental pour mesures basses températures	128
6.23	Atténuation ultrasonore en fonction de la température	129
6.24	Variation de vitesse ultrasonore en fonction de la température	130
6.25	Grüneisen en fonction de la température pour la résine MP8000	131
6.26	Grüneisen en fonction de la température pour la résine MP190ML	132
6.27	Grüneisen en fonction de la température pour différents polymères	133

Liste des tableaux

1.1	Avantages des charges	14
1.2	Inconvénients des charges	14
1.3	Caractéristiques de quelques résines composites	21
2.1	Résultats thermogravimétrie et mesures de masse volumique	25
2.2	Résultats traitement d'image pour la concentration en charges	29
3.1	Vitesse de propagation des ondes longitudinales et transversales dans quelques matériaux	39
4.1	Vitesses longitudinales et transverses dans quelques résines composites	53
4.2	Modules	66
5.1	Caractéristiques des transducteurs	83
6.1	Influence du temps de cuisson sur la vitesse ultrasonore	110

Introduction

Les matériaux composites sont de plus en plus utilisés dans un grand nombre d'industries : aéronautique, automobile, microélectronique. Ces matériaux présentent en effet d'innombrables propriétés et sont disponibles à des coûts intéressants.

Parmi les différentes industries qui utilisent ce type de matériau, l'industrie microélectronique, et plus particulièrement les fabricants de semiconducteurs, ont trouvé, grâce à ces matériaux, un moyen d'encapsuler leurs circuits intégrés en les préservant le plus possible de toutes les nuisances du milieu environnant tels que l'humidité et les chocs thermomécaniques par exemple [1].

Les résines composites d'encapsulation de circuits intégrés sont des résines époxy renforcées très fortement par des charges de silice amorphe, les taux de charges variant entre 60 et 85 % en volume.

La fabrication de circuits intégrés nécessite des contrôles à tous les stades d'élaboration. Une fois les circuits terminés, il est indispensable d'avoir des techniques non destructives d'observation et de contrôle.

La plus complète de ces méthodes est la microscopie acoustique à balayage, devenue un outil indispensable puisqu'elle permet un contrôle non destructif de très grande qualité [2], [3], [4].

Elle permet notamment d'obtenir des informations sur les couches métalliques déposées sur le semi-conducteur, leurs épaisseurs, leur adhérence sur le substrat, et le contrôle de défauts à une interface [5], [6] et [7]. Cependant, cette technique n'est pas assez rapide pour contrôler toutes les pièces fabriquées.

Ce travail consistait, entre autres, à trouver s'il était possible de mettre au point une méthode de contrôle ultrasonore plus rapide notamment pour l'étude des résines

composites d'encapsulation de circuits intégrés.

Cette étude nécessitait donc tout d'abord une connaissance du matériau, ainsi qu'une interprétation correcte de la propagation d'ondes ultrasonores à l'intérieur de ce matériau inhomogène.

La modélisation de la propagation du son dans un milieu inhomogène comprend deux étapes principales : la première étape est de trouver une description du désordre ; la seconde est le calcul des paramètres du milieu effectif en fonction de ce désordre, et des propriétés physiques des matériaux composants.

Nous chercherons donc à homogénéiser le composite c'est-à-dire à trouver, à partir de ses propriétés physiques et de sa structure, les propriétés du matériau équivalent ou effectif.

Nous aborderons tout d'abord le problème de la détermination précise du taux de charges dans les résines, permettant aussi d'accéder à une description assez sommaire du désordre. Le traitement d'image viendra compléter cette description.

Les mesures ultrasonores permettront de caractériser ces matériaux, notamment par mesure de vitesse, d'atténuation et de recherche de matériau équivalent. Cette recherche de matériau équivalent permettra alors d'accéder à la seconde étape précédemment définie, à savoir le calcul de paramètres du milieu effectif par rapport au désordre (ces paramètres seront ici les modules élastiques du composite). Malheureusement, les modèles existant ne s'appliquent pas à notre cas de concentration très importante en charges et dont les tailles s'étalent sur plus d'un ordre de grandeur.

La microscopie acoustique à balayage permettra de faire du contrôle sur ces matériaux [8], et principalement de détecter des défauts, donc de caractériser les inhomogénéités contenues à l'intérieur du composite. Nous essayerons de mettre au point un protocole d'étude de résines composites dont le moulage a été défectueux et chercherons à améliorer le contrôle de défauts en s'attachant à analyser les échos contenus dans le signal ultrasonore.

La présentation de ce travail s'organisera en six chapitres :

Le premier chapitre est destiné à présenter les résines époxy, les agents permet-

tant leur polymérisation et les renforts utilisés pour élaborer des époxy chargés. Nous détaillerons dans un second temps l'encapsulation de semiconducteurs, plus particulièrement le moulage par transfert utilisé chez STMicroelectronics. Nous donnerons, dans cette partie, les paramètres importants à l'élaboration d'une résine composite époxy d'encapsulation. Nous terminerons ce chapitre par une présentation de quelques résines composites d'encapsulation utilisées chez STMicroelectronics.

Le second chapitre traite de la caractérisation des résines composites. Nous présenterons les résultats d'analyse thermogravimétrique et de mesures de masses volumiques qui ont permis d'obtenir avec précision le taux volumique de charges de quelques résines. Nous expliquerons ensuite les motivations à utiliser une technique d'analyse d'images à partir de photographies réalisées au microscope électronique à balayage. Les limites de cette technique, à l'usage de matériaux tels que ceux étudiés dans ce travail, seront évoquées. Nous signalerons la relation entre le coefficient de dilatation effectif et le module de compressibilité effectif.

Le troisième chapitre donne quelques rappels d'acoustique, principalement sur les ondes ultrasonores et leurs interactions avec la matière créant sous certaines conditions des phénomènes d'absorption et de diffusion.

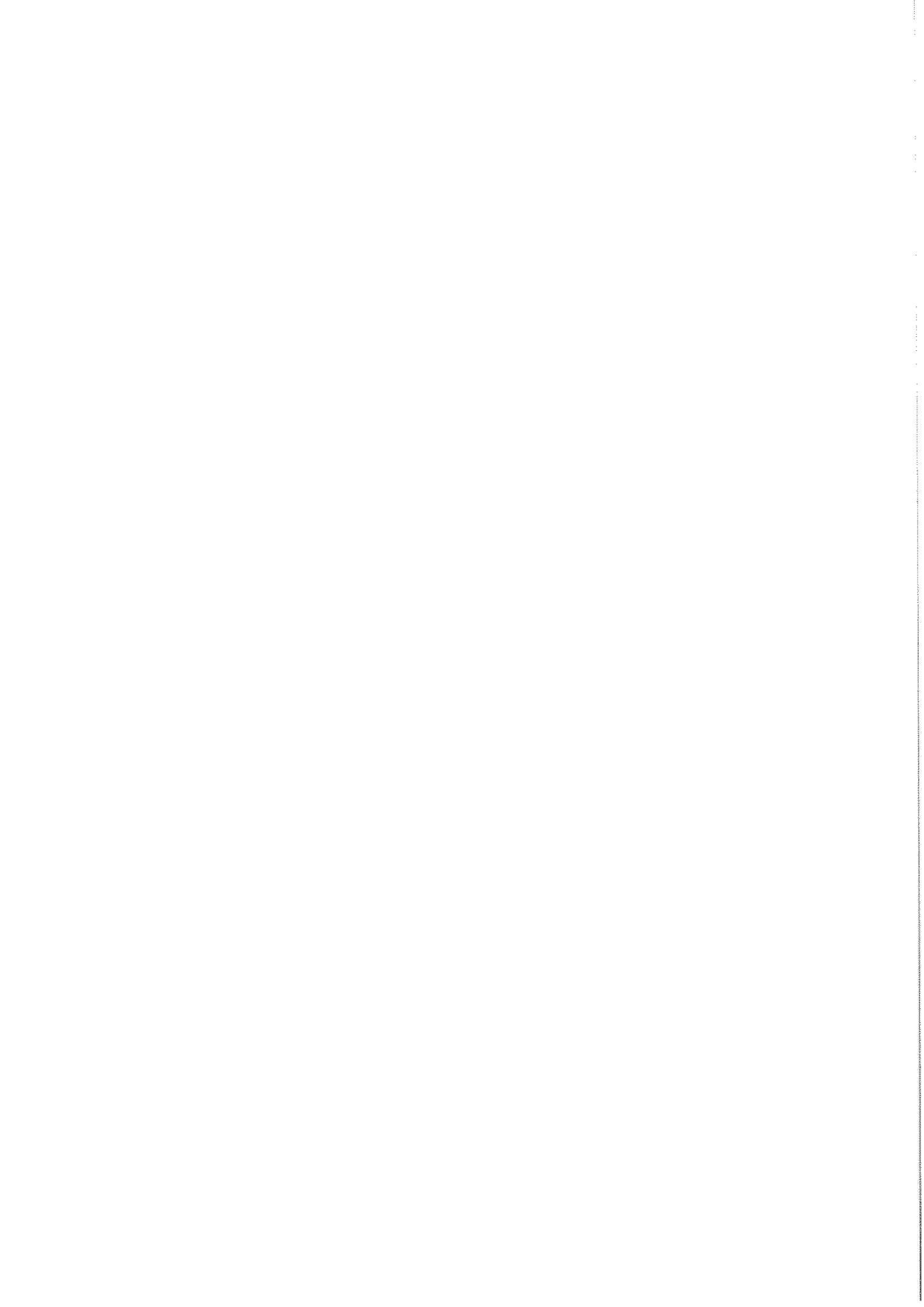
Le quatrième chapitre est consacré aux mesures ultrasonores. Après une description du dispositif expérimental, des mesures de vitesses et d'atténuations ultrasonores seront présentées. Les mesures de vitesse permettront de chercher un modèle décrivant le comportement élastique des différentes résines composites étudiées.

Le cinquième chapitre présente la microscopie acoustique à balayage et les résultats obtenus à partir de cette technique pour l'étude des résines composites d'encapsulation. Nous donnerons le protocole d'étude de résine composite dont le moulage a été défectueux et tenterons de donner quelques éléments à l'amélioration de ce protocole et à l'étude du signal en particulier.

Le dernier chapitre se divise en deux parties : la première présente les résultats de mesures de vitesse et d'atténuation ultrasonores au cours de traitements de reprise d'humidité. En effet, la dégradation induite par l'humidité dans les composites se traduit par des modifications de leurs propriétés mécaniques et des mesures ultrasonores

peuvent mettre en évidence ces modifications et même évoluer les endommagements subis par les composites. Des images de microscopie acoustique viendront compléter ces résultats.

La seconde partie de ce dernier volet présente les résultats de mesures de vitesse et d'atténuation ultrasonores à basse température (100 K-300 K). Ils confirment une hypothèse physique sur l'origine de l'atténuation ultrasonore.



Chapitre 1

Résines époxy

L'objet de cette étude est la caractérisation et le contrôle de composites d'encapsulation de circuits intégrés. Ces composites sont des époxy chargés fortement en silice. Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord, de façon générale, ces matériaux puis nous tenterons de décrire les étapes d'une encapsulation de semiconducteurs en tâchant de détailler les paramètres importants dans l'élaboration d'une résine composite époxy d'encapsulation. Enfin, nous présenterons quelques composites utilisés chez STMicroelectronics pour le moulage de circuits intégrés.

1.1 Les résines époxy

Après quelques généralités, nous détaillerons plus précisément le rôle des agents de polymérisation et des charges qui confèrent au matériau ses propriétés particulières.

1.1.1 Généralités

Un système de résine composite époxy comprend un liant, des charges, et des additifs (retardants de flamme, colorants, ...). Cette classe de matériaux possède les propriétés voulues (dureté, résistance aux chocs, ...) pour être utilisée dans une large gamme d'applications notamment dans l'industrie électronique [1].

Nous nous intéresserons à l'utilisation des époxy pour l'encapsulation. Pour cette application particulière, ces derniers présentent de nombreux avantages parmi lesquels :

- Longue conservation
- Bonne adhésion
- Excellente compatibilité avec les autres matériaux de la formulation comme les charges
- Assez bonne résistance aux produits chimiques et aux solvants
- Maintien d'excellentes propriétés électriques et mécaniques aux températures élevées ($> 150^{\circ}\text{C}$)
- Retrait (ou rétrécissement) relativement faible
- Bonne dureté à haute température
- Traitement rapide
- Bonne reproductibilité

Les époxy présentent cependant des inconvénients parmi lesquels :

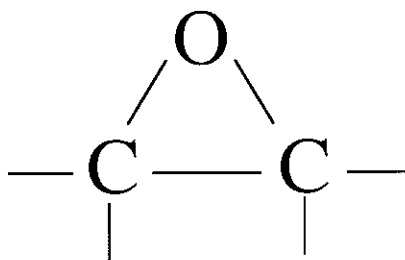
- Ils sont de très bons adhésifs et l'utilisation d'agents de démoulage est donc nécessaire.
- Ils sont inflammables et nécessitent donc des additifs retardant de flamme.
- Ils sont perméables à l'humidité.

Les propriétés des moulages époxy permettent leur utilisation dans de nombreux domaines entre autres : matériaux à faible contrainte, matériaux à marquage laser.... Les variétés de résines époxy permettent de mettre en oeuvre une large variété de matériaux (matériaux mous et flexibles, matériaux durs et résistants...).

1.1.2 Chimie

Un époxy se dit d'un composé macromoléculaire formé à partir d'un époxyde. Une fonction époxyde est constituée de deux atomes voisins d'une chaîne carbonée reliés à un même atome d'oxygène, extérieur à cette chaîne, comme représenté sur la figure 1.1.

La chimie des différents époxy utilisés dans le moulage de circuits intégrés sera

FIG. 1.1: *Fonction époxyde*

détaillée au paragraphe 1.3.

Les structures de ces différents époxy sont détaillées dans les annexes.

1.1.3 Les agents de polymérisation

Ils sont indispensables à la polymérisation. Parmi eux, on trouve les durcisseurs et les catalyseurs dont nous détaillons ici les caractéristiques :

Les durcisseurs:

Les époxy réagissent avec le durcisseur, amine ou anhydride par polycondensation [9].

Parmi les durcisseurs, on distingue :

- Les amines aliphatiques : basse viscosité, bas prix, polymérisation à température ambiante. Ce sont les plus courants.
- Les amines aromatiques : hautes températures de transition vitreuse (cf. paragraphe 1.2.4), grande résistance chimique après polymérisation, moins bonne réactivité que les aliphatiques.
- Les anhydrides : bas prix, excellente stabilité à la chaleur, conviennent parfaitement pour des applications électriques. Assez longue durée de polymérisation et hautes températures nécessaires.

Les agents catalytiques:

On peut les ajouter au mélange époxy-durcisseur. Ils vont jouer un rôle d'accélérateur sur la réticulation et permettent, de plus, d'abaisser le seuil des températures de réaction.

1.1.4 Les charges

Le terme de charges couvre une large gamme de matériaux mais s'applique généralement aux matériaux inorganiques (silice, charges métalliques, noir de carbone, argile, ...) ajoutés à un polymère en relativement grandes concentrations. Ces charges sont, entre autres, utilisées pour changer le coefficient de dilatation thermique d'un matériau. Les principaux avantages et inconvénients de l'utilisation des charges sont regroupés dans les tableaux 1.1 et 1.2.

Avantages
augmentation de la conductivité thermique
augmentation de la dureté
amélioration de la stabilité thermique
amélioration de la rigidité diélectrique
amélioration de l'adhérence
amélioration de la résistance à la compression
amélioration de la résistance au frottement
réduction du coût
réduction du coefficient de dilatation thermique
réduction de la pénétration d'humidité, de la perméabilité aux solvants et aux gaz

TAB. 1.1: *Avantages des charges.*

Inconvénients
augmentation de la densité
augmentation probable de la propagation de fissures
augmentation de la constante diélectrique
introduction d'impuretés
réduction de la résistance à la traction et à la courbure
réduction du flux au cours de l'injection
usinabilité variable
perte de la transparence

TAB. 1.2: *Inconvénients des charges.*

Dans l'industrie électronique, les charges de silice amorphe sont les plus utilisées car elles permettent de garder une grande pureté. Le taux d'impureté toléré pour les résines composites n'est que de quelques ppm. Ces charges sont le plus souvent enrobées avec des produits chimiques, "coatings", (polysilanes en général) permettant une meilleure adhésion avec l'époxy. Ceci afin que la dilatation ne se fasse pas avec

des grains de silice "nageant" dans des trous.

1.2 Encapsulation des semi-conducteurs

1.2.1 Description du moulage par transfert

Il existe plusieurs façons d'encapsuler un semi-conducteur pour lui garder une bonne intégrité physique, et lui donner une bonne protection face à l'environnement. La technique de moulage dont nous parlons ici est le moulage par transfert utilisé chez STMicroelectronics lors de l'encapsulation de boîtiers.

Les composants d'une résine composite de moulage chez STMicroelectronics sont :

- Une résine époxy (25 à 30%)
- Des agents de polymérisation
- De la poudre de silice amorphe (65 à 70%)
- Un produit anti-inflammabilité, comme le tétrabrome (2%)
- Des agents de démoulage
- Un colorant

Un boîtier est constitué d'une puce, d'une grille métallique (plateforme recevant la puce, le matériau de collage de la puce et les doigts de connexion) et de fils de câblage pour assurer la continuité entre les plots de la puce et les doigts de connexion. L'ensemble est protégé par le corps moulé du boîtier.

Cette encapsulation est réalisée à l'aide d'une presse de moulage par transfert. Cette presse comprend :

- Un système de chargement et de déchargement des grilles
- Un moule, en deux éléments, qui contient les cavités de moulage
- Une unité hydraulique permettant de fournir la pression nécessaire à la fermeture des moules et à l'injection de la résine
- Enfin, une unité de contrôle informatique.

Une séquence classique de moulage est représentée sur la figure 1.2. Dans cet exemple,

deux cavités identiques sont alimentées par un piston d'injection.

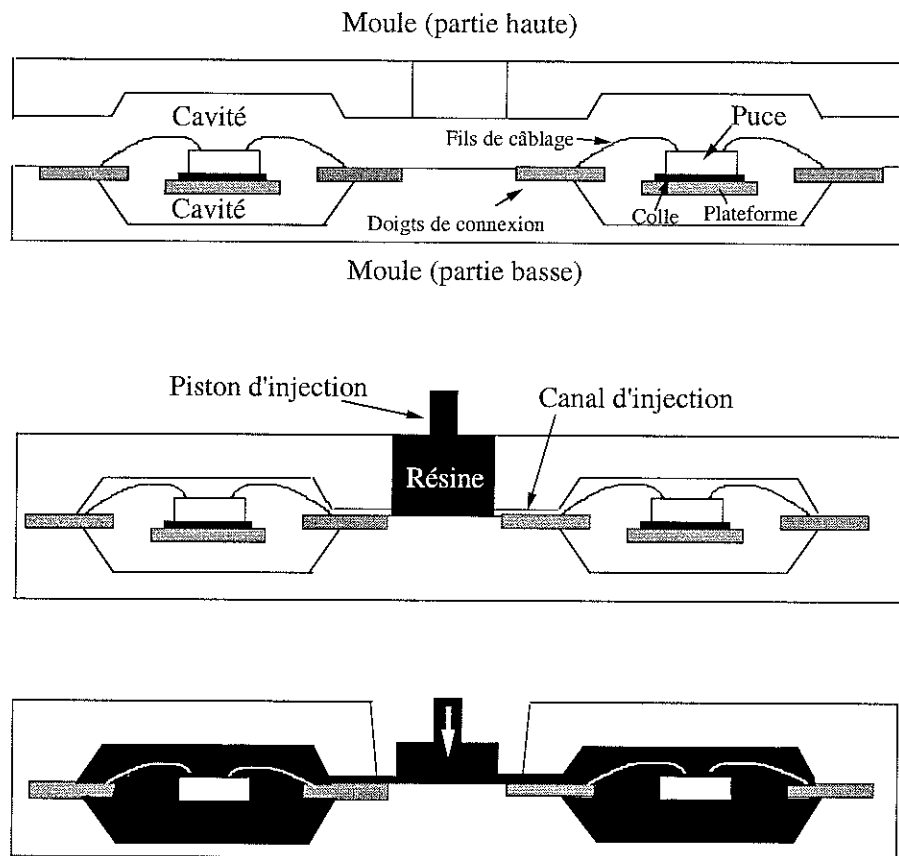


FIG. 1.2: Séquence de moulage d'un circuit intégré

Les paramètres à fixer au départ sont la température, le temps de préchauffe, le temps de transfert, la pression, et le temps de recuit.

Le processus de moulage se déroule de la façon suivante :

- La grille métallique, avec la puce collée et câblée, est disposée sur la partie basse du moule. Le moule est préchauffé à une température de 180°C environ.
- La partie haute du moule est ensuite fermée et maintenue sous pression (de plusieurs tonnes).
- Un cylindre de résine ("pellet") est fondu (à une température d'environ 180°C) et injecté dans les canaux d'injection puis dans les cavités sous l'effet du piston d'in-

jection. Les cavités disposent d'évents permettant d'évacuer l'air initialement présent dans les canaux et dans les cavités. Après remplissage des cavités, le moule est maintenu fermé durant plusieurs dizaines de secondes afin de démarrer la polymérisation des résines.

- Enfin, le moule supérieur est ouvert. La grille moulée est éjectée du moule inférieur. Les canaux d'injection sont retirés de la grille.
- On considère, à ce stade, que 90% des chaînes sont polymérisées. On laisse alors les échantillons 6 heures à 180°C dans une étuve thermique (étape de recuit) afin d'atteindre un taux de polymérisation d'environ 99.9%.

1.2.2 Ecoulement spiral

L'écoulement spiral est la distance sur laquelle la résine va "couler" dans un moule en spirale, avant de se figer en polymérisant. En règle générale, les composés de moulage ont des écoulements compris entre 30 et 150 cm. Cette distance caractéristique varie avec la viscosité des résines et la quantité de charges dans la formulation. Il doit y avoir un bon écoulement quelque soit la composition de la résine. En effet, si la concentration en charges augmente, l'écoulement diminue. Des charges trop grosses peuvent causer des blocages et entraîner un remplissage incomplet des cavités. Par conséquent, la taille des charges et la distribution de taille affectent les caractéristiques du composé fini.

1.2.3 Coefficient de dilatation thermique

La différence des coefficients de dilatation thermique entre la puce et l'encapsulant peut entraîner des contraintes induisant des craquements des couches, des ruptures de fils et même des fissures dans la puce ou dans l'ensemble du boîtier [10]. Une des principales utilités des charges est de réduire la différence de coefficient de dilatation thermique entre l'époxy et la partie encapsulée. Le coefficient de dilatation thermique de la silice amorphe est de $0.55 * 10^{-6} K^{-1}$, celui d'un époxy non chargé est de 50 à $60 * 10^{-6} K^{-1}$ et celui d'un composite d'encapsulation d'environ $20 * 10^{-6} K^{-1}$.

Le coefficient de dilatation thermique du mélange (époxy et charges) n'est pas égal à la moyenne des coefficients de chacune des phases mais il existe une correction évaluée par Levin [11]. Elle sera discutée à la fin du chapitre 2.

Les charges donnant les meilleures caractéristiques de dilatation thermique ne donnent pas la meilleure conductivité thermique. La conductivité thermique de la silice amorphe est de $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ cal}/^\circ\text{C}/\text{cm}/\text{s}$, celle d'un époxy non chargé est de $0.75 \cdot 10^{-3} \text{ cal}/^\circ\text{C}/\text{cm}/\text{s}$ et celle d'un composite d'encapsulation d'environ $2 \cdot 10^{-3} \text{ cal}/^\circ\text{C}/\text{cm}/\text{s}$. L'introduction de silice réduit donc le coefficient de dilatation thermique mais augmente aussi la conductivité thermique.

Des contraintes sont causées par l'écart des coefficients de dilatation thermique entre la résine composite d'encapsulation, la puce en silicium et la grille [12]. Ces contraintes peuvent affecter les propriétés électriques des circuits causant de multiples dégâts allant jusqu'aux fissures. La déformation d'un composé époxy de moulage dépend de nombreux facteurs, les plus importants étant le coefficient de dilatation thermique et le module d'Young du matériau (appelé aussi module d'élasticité).

1.2.4 Température de transition vitreuse

Cette température, T_g , marque la limite entre l'état vitreux rigide ($T < T_g$) et l'état caoutchoutique où le polymère acquiert une certaine souplesse ($T > T_g$). Cette transition est marquée par une baisse du module d'Young du polymère. La température de transition vitreuse est un facteur primordial ayant une influence sur la bonne fiabilité des appareils, particulièrement lorsque des opérations de hautes températures ou des cycles thermiques sont menés. La température de transition vitreuse dépend de la durée, de la température de la réaction et du catalyseur utilisé. Pour chaque composé, il existe une concentration en charges telle que le module d'Young et le coefficient de dilatation thermique sont optimales. Obtenu dans ces conditions, le matériau présente de faibles contraintes et une haute température de transition vitreuse.

1.2.5 Temps de gel

Lors d'une polymérisation menée d'un bout à l'autre, il existe un taux d'avancement critique appelé point de gel en deça duquel le milieu réactionnel est encore liquide et au-delà duquel il devient un gel, sa viscosité est alors infinie et il a des propriétés élastiques. Le temps de gel ou temps de gélification est le temps qui s'écoule entre le moment où l'on ajoute le dernier des adjuvants (en général le catalyseur) à la résine et le moment où l'on obtient l'état de gel.

1.2.6 Problèmes généraux de moulage

De nombreux problèmes peuvent survenir lors du moulage. Nous abordons ici les problèmes principaux et discutons leurs causes :

- Débordement et drainage

Le drainage est la séparation des composés organiques (résines) et des composés inorganiques (charges). Ceci peut être dû à :

- De trop hautes pressions de transfert
- Certains agents externes d'évacuation
- Un composé de moulage non convenable (viscosité, charges)

- Remplissage incomplet

Les causes d'un remplissage incomplet des cavités peuvent être :

- Une quantité de composé de moulage insuffisante ou excessive
- Des pressions et/ou températures de moulage incorrectes
- Une vitesse de transfert trop rapide ou trop lente
- Une température de préchauffe inadaptée, ou pas de préchauffe
- Un mauvais écoulement
- Des événements inadéquats

- Cloques et bulles d'air emprisonnées dans la résine

La présence de bulles d'air dans la résine peut être due à :

- Des volatiles en excès

- Une opération de transfert trop rapide
- Des événements inadéquats
- Une température de moulage excessive
- Une viscosité trop faible lors du moulage.

1.3 Résines composites d'encapsulation chez ST-Microelectronics

Les résines composites d'encapsulation de circuits intégrés chez STMicroelectronics sont fournies, le plus souvent, par des constructeurs japonais (Nitto, Sumitomo...) ou américains (Dexter).

Il y a plusieurs chimies d'époxy différentes. Les époxy novolacs, sont une des catégories de composés pour le moulage de circuits intégrés. Ils ont de hautes densités de greffage sur le réseau polymère, ils permettent une stabilité à haute température et ont une grande viscosité. Ils ont une bonne résistance à l'effet pop corn *. Il servent dans les circuits conventionnels.

Les époxy biphényl servent plutôt pour des boîtiers fins. Ils ont une haute résistance à l'effet pop corn, une température de transition vitreuse assez basse (entre 120 et 140°C), une viscosité faible.

Les époxy multifonctionnels servent pour la technologie des BGA qui sont des boîtiers extrêmement fins (épaisseur pouvant être inférieure au mm) nécessitant une bonne dissipation de la chaleur, et une faible déformation. Ils ont de hautes températures de transition vitreuse, une haute conductivité thermique et un faible coefficient de dilatation thermique.

Le tableau 1.3 regroupe les caractéristiques de quelques résines. La température de transition vitreuse, le temps de gel et la viscosité sont respectivement notés dans ce tableau T_g , t_{gel} et η .

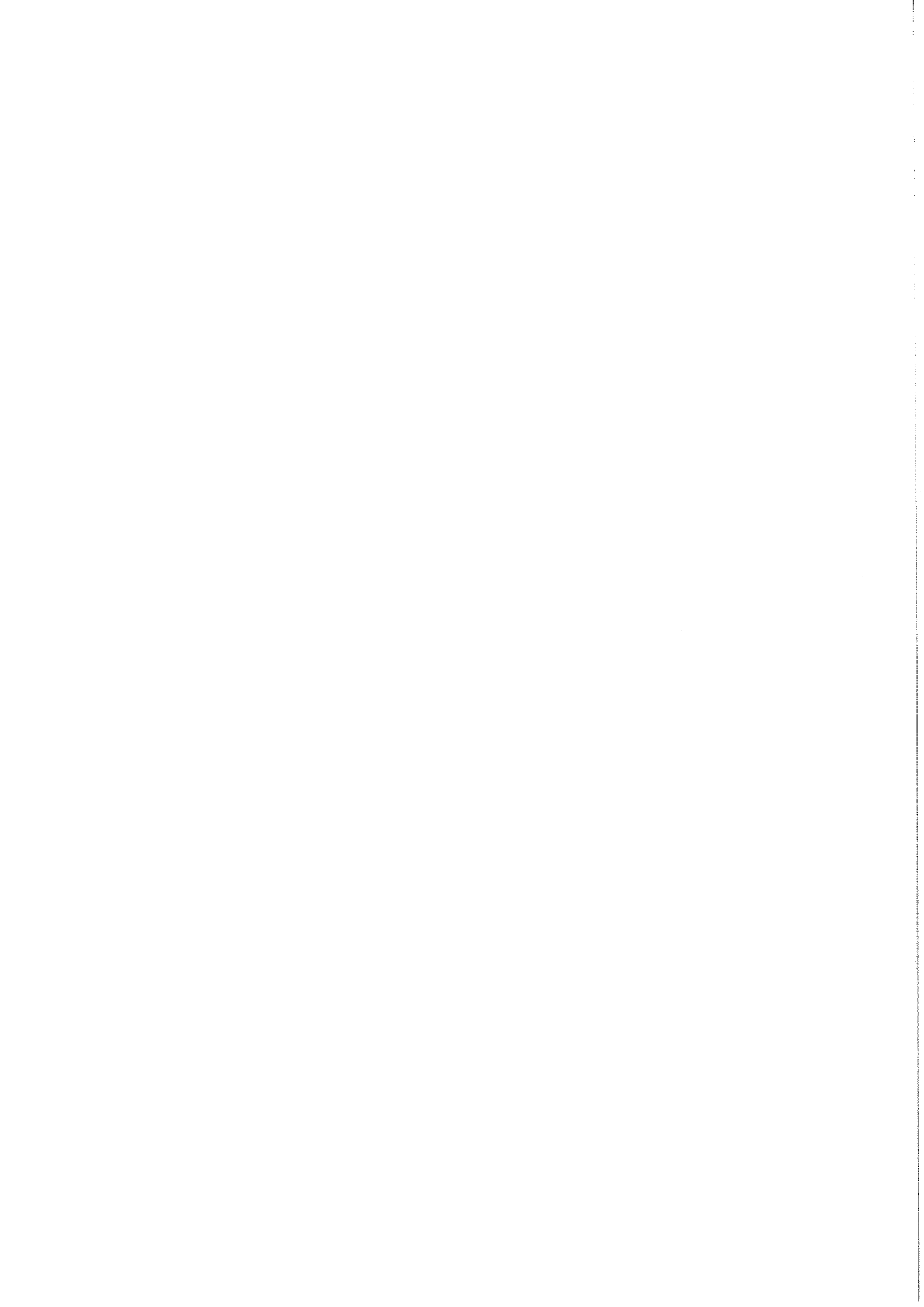
Les valeurs de temps de gel, d'écoulement spiral, et de viscosité sont données pour une température de 175°C.

Résine	Chimie	Charges sphériques %	Charges anguleuses %	T_g (°C)	t_{gel} (sec)	Écoulement spiral (cm)	η (poises)
6300HA	ECN	50	50	165	41	105	250
MP190ML	ECN	71	29	150	26	110	120
6600RA	DCP	50	50	150	30	80	130
7320CR	BP	80	20	141	25	139	80
6600CF	DCP	60	40	150	30	85	200
MP8000CHI	ECN	70	30	150	21	85	280
7025A	DCP	90	10	150	30	80	120
MG47F	BP-DCP			150	25	32	200
7351LS	BP	95	5	120	25	145	100
X8492	DCP	90	10	145	35	100	150
MP7420Ex	BP	90	10	135	23	95	100
HC100-1HA	MF	100	0	160	21	99	100

TAB. 1.3: Caractéristiques de quelques résines composites, ECN : époxy cresol novolac, DCP : dicyclopentadiène, BP : biphényle, MF : multifonctionnel

Les charges ont des formes et tailles variées, permettant une concentration en volume supérieure à celle obtenue pour des sphères de même dimension (et qui ferait là une compacité d'environ 60%).

* L'effet pop corn est lié à la contenance d'humidité dans un boîtier. Lorsque on augmente rapidement la température, il y a vaporisation de l'humidité créant des contraintes et aboutissant à l'éclatement du boîtier.



Chapitre 2

Caractérisation des résines

Après avoir présenté la composition d'une résine composite et sa mise en oeuvre dans le cadre de l'encapsulation, nous allons, dans ce chapitre, présenter les techniques utilisées pour caractériser ces matériaux, particulièrement le taux et la répartition des charges.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique et de la mesure de masse volumique seront comparés et discutés.

Enfin, nous présentons les résultats obtenus par traitement d'images réalisées au microscope électronique à balayage.

2.1 Analyse thermogravimétrique

Des mesures d'analyse thermogravimétrique (ATG) ont permis d'apporter un complément d'information aux caractéristiques fournies par le constructeur pour la détermination précise de la quantité de charges contenues dans ces composites.

Pour réaliser cette analyse, un morceau de résine d'environ 50 mg est broyé au mortier. Il est ensuite calciné pendant 3 heures sous oxygène à 700°C pour mesurer la perte en poids. Après ce traitement thermique, il ne reste que la silice. On peut donc remonter à la concentration initiale en silice dans chaque composite testé. La température

de chauffage de 700°C est suffisamment élevée pour permettre l'élimination des retardants de flamme présents dans les composites.

Pour chaque composite, trois mesures sont réalisées afin de vérifier la reproductibilité du résultat. Ces résultats sont présentés dans le tableau 2.1.

Nous présenterons ultérieurement les avantages et inconvénients de cette technique, en comparant les résultats obtenus avec ceux déduits de la mesure de masse volumique et du traitement d'images.

2.2 Mesure de masses volumiques

Les masses volumiques des résines composites ont été mesurées à l'aide d'une balance, de manière simple, suivant le principe d'Archimède. La masse de l'échantillon testé est de l'ordre du gramme. Cette mesure est réalisée dans le toluène. Ce solvant est choisi car il présente une bonne "mouillabilité" permettant ainsi d'éviter le mieux possible la formation de bulles sur l'échantillon. La variation de la masse volumique du toluène, ρ_t , en fonction de la température est connue, elle intervient dans le calcul. Elle est donnée par :

$$\rho_t = 0.8845 - 9.159 * 10^{-4}\theta + 3.36 * 10^{-7} * \theta^2$$

où θ est la température en °C

La masse volumique de l'échantillon ρ_e est :

$$\rho_e = \rho_t \frac{m}{m - s}$$

où m et s sont respectivement les masses apparentes de l'échantillon dans l'air et dans le toluène.

Les résultats sont répertoriés dans le tableau 2.1. Les valeurs pour l'époxy et la silice proviennent de tables de la littérature [13].

Résine	Chimie	Fraction volumique de charges ± 0.005	Masse volumique ± 0.01 (g/cm ³)
Epoxy pur		0	1.20
6300HA	Cresol Novolac	0.581	1.79
MP190ML	Cresol Novolac	0.608	1.85
6600RA	DCP	0.664	1.90
7320CR	Biphényl	0.684	1.90
6600CF	DCP	0.705	1.94
MP8000	Cresol Novolac	0.707	1.93
7025A	DCP	0.728	1.97
MG47F	Biphényl-DCP	0.755	1.96
7351LS	Biphényl	0.772	2.01
X8492	DCP	0.782	2.02
MP7420Ex	Biphényl	0.809	2.02
HC100-1HA	Multi fonctionnel	0.820	2.03
Silice pure		1	2.20

TAB. 2.1: Résultats thermogravimétrie et mesures de masse volumique.

Les deux méthodes, thermogravimétrie et mesure de masse volumique permettent d'accéder à la quantité de charges présente dans l'échantillon. Le graphe 2.1 représente la masse volumique mesurée comme décrit précédemment, en fonction de la fraction volumique obtenue par thermogravimétrie.

Les mesures de masse volumique autorisent le choix d'échantillons plus volumineux que pour la thermogravimétrie où là, l'échantillon est broyé. Ainsi, la mesure de masse volumique est plus sensible que la thermogravimétrie. En effet, s'il existe des trous dans la masse de la résine, une mesure sur un grand volume prendra en compte ces porosités, ce qui n'est pas le cas pour la thermogravimétrie où l'échantillon est sous forme de poudre. Ce phénomène peut expliquer les faibles écarts constatés.

Si on considère le composite comme un mélange liant-charges, sa masse volumique calculée à partir de la loi des mélanges, ρ_c , serait :

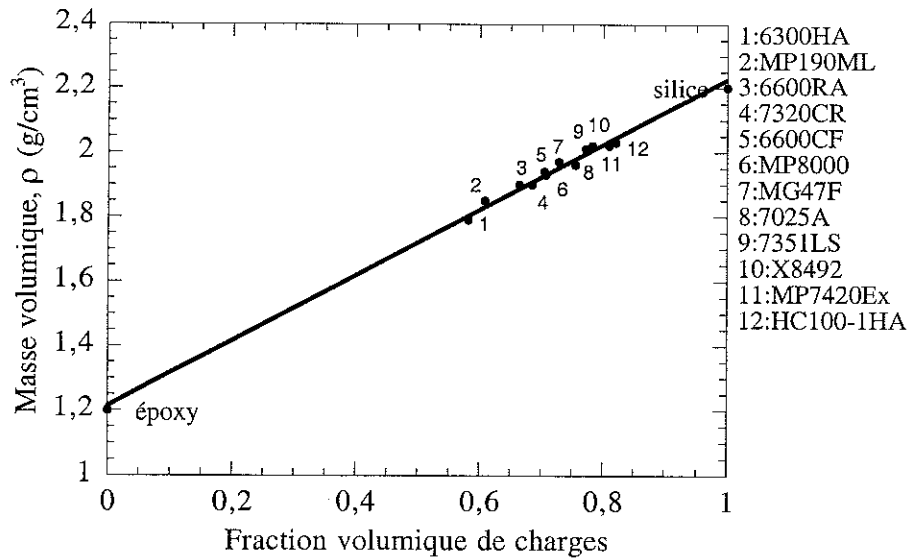


FIG. 2.1: *Masse volumique en fonction de la fraction volumique de charges*

$$\rho_c = \rho_{SiO_2} * x_{SiO_2} + \rho_{Ep} * x_{Ep}$$

où ρ_{SiO_2} , x_{SiO_2} , ρ_{Ep} , et x_{Ep} sont respectivement les masses volumiques et fractions volumiques de la silice et de l'époxy. Cette masse volumique calculée est comparée aux valeurs mesurées, cf. figure 2.2.

Les résultats expérimentaux sont très proches de ceux calculés. Ils peuvent donc être bien décrits par la loi des mélanges comme le sont les composites de Piché et Hamel [14]. Ce comportement suggère que les échantillons mesurés ont un faible taux de porosité.

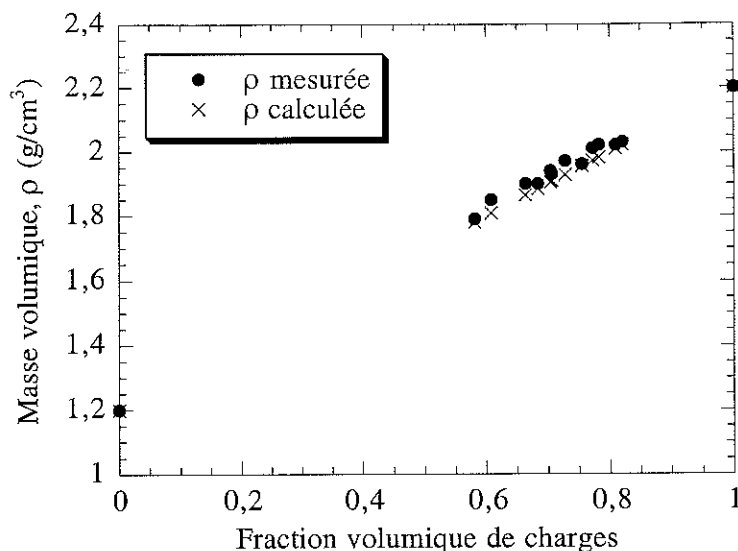


FIG. 2.2: Masse volumique mesurée et calculée par la loi des mélanges, tracées en fonction de la fraction volumique de charges

2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) et traitement d'image

Nous avons réalisé des photographies de résines composites au microscope électronique à balayage (MEB). Le fonctionnement de ce microscope est détaillé en annexes. Le logiciel de traitement d'image "NIH Image" a permis de traiter ces photos pour obtenir des renseignements tels que le pourcentage, la taille moyenne et la distribution des charges.

Le traitement des photos nécessite le réglage de plusieurs paramètres. Il faut ajuster le contraste et déterminer un seuil pour permettre la binarisation de l'image.

Le traitement de ces images permet le calcul de la quantité de chaque phase (époxy et silice) et la répartition des charges suivant leur taille. Ces deux traitements sont détaillés dans les paragraphes 2.3.1 et 2.3.2.

On note que les formes et tailles variées des charges permettent une concentration en volume supérieure à celle obtenue pour des sphères de même dimension (et qui ferait là une compacité de 60% environ).

2.3.1 Concentration des phases

Les photos 2.3 et 2.4 sont des photos prises au MEB, en électrons rétrodiffusés. Ces photos sont des photos de surface des échantillons.

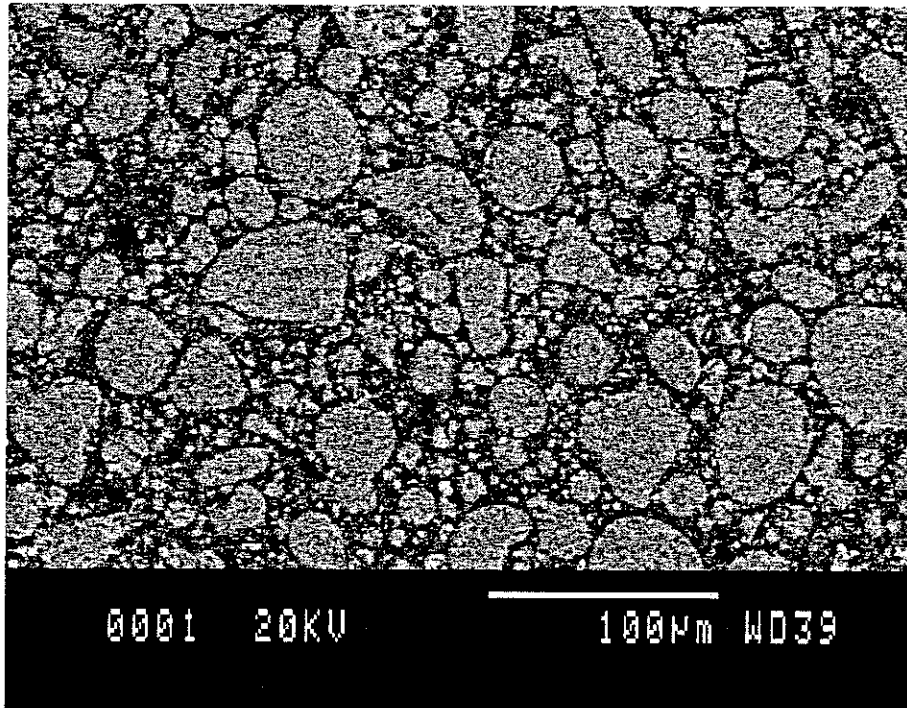


FIG. 2.3: Image MEB de la résine 7351LS

La concentration des phases (époxy et silice) de ces échantillons est obtenue par traitement de ces images. Pour une bonne analyse, le protocole expérimental est le suivant :

Le réglage du seuil s'effectue comme le niveau du contraste qui donne l'image binarisée en noir et blanc la plus ressemblante à l'image réelle. Ensuite le pourcentage des phases noires et blanches est calculé, ces phases correspondent ici à l'époxy et aux charges. Les résultats ainsi obtenus par analyse d'image, en terme de fraction de charges, sont différents de ceux obtenus par thermogravimétrie (ATG), (cf. tableau 2.2).

Pour prendre en compte le problème d'homogénéité statistique, des coupes ont

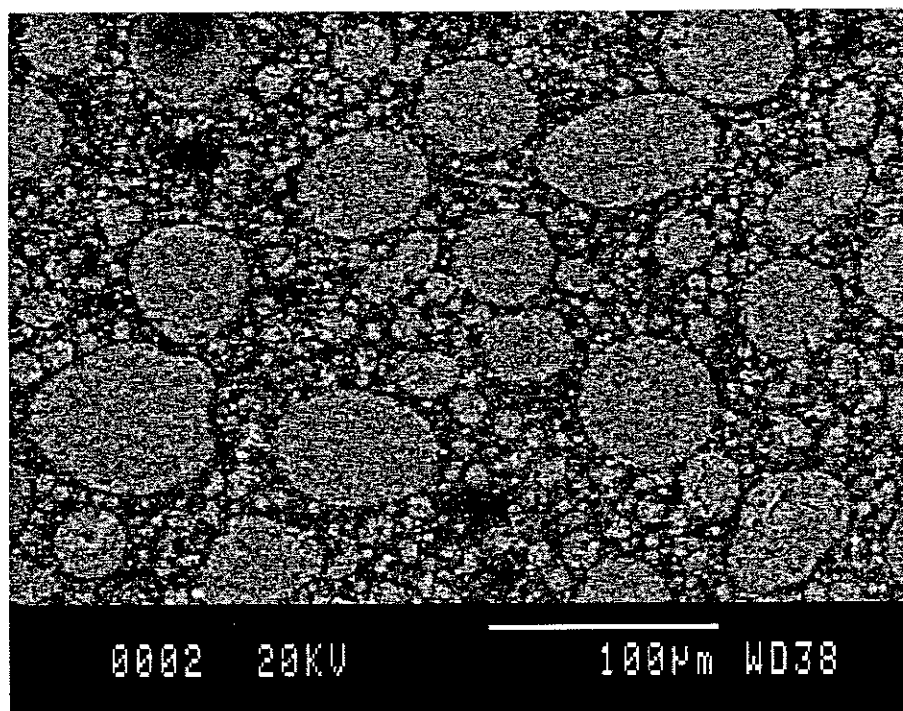


FIG. 2.4: Image MEB de la résine HC100-1HA

Résine	Concentration en époxy %	Concentration en charges %	Concentration en charges par ATG %
6300HA	45	55	58.1
6600RA	39	61	66.4
7320CR	34	66	68.4
7351LS	26	74	77.2
X8492	29	71	78.2
HC100-1HA	25	75	82

TAB. 2.2: Résultats traitement d'image pour la concentration en charges

été faites à différentes profondeurs sur le même échantillon. Les résultats sont sensiblement les mêmes. La répartition des charges est donc quasiment la même d'une surface à une autre.

En analyse d'image, les trous dans la résine sont visibles et sont comptés avec la matrice époxy dans le calcul de charges puisqu'ils apparaissent noir de la même façon. Cette erreur, induite par l'existence de trous, peut être la raison de l'écart avec les résultats de la thermogravimétrie qui ne prend pas en compte les trous dans la résine

(la résine étant réduite en grains), cf. tableau 2.2.

Le MEB donne de très belles images des résines. Cependant, pour la détermination de la quantité de charges, les résultats obtenus par l'analyse d'image sont moins fiables que la thermogravimétrie ou la mesure de masse volumique. Ces dernières techniques prennent en compte l'échantillon en volume et fournissent donc une valeur plus juste de la quantité réelle de charge présente dans l'échantillon.

2.3.2 Comptage des particules et calculs

Les images obtenues au MEB sont d'une grande précision, il est donc possible de compter les particules. C'est la macro 'particle analysis' du logiciel NIH Image qui est utilisée pour déterminer la répartition des charges suivant leur périmètre ou leur surface.

Il faut régler un seuil puis binariser l'image de la même façon que précédemment (c'est-à-dire en contrastant l'image le plus correctement possible). On note que la valeur du seuil est différente suivant chaque image. Ce réglage est systématique et indispensable.

Il est nécessaire de régler d'autres paramètres comme les tailles minima et maxima des charges à considérer, si on veut ou non prendre en compte les charges en bordure de la photo, s'il faut considérer les trous à l'intérieur des charges etc. Le résultat final dépendra, entre autres, de ces paramètres préfixés.

La photo 2.5 montre le traitement de l'image 2.4. Chaque particule est numérotée (le numéro apparaissant sur la charge sur la photo). Le traitement donne la surface et le périmètre de chaque particule comptée.

Des histogrammes effectués sur Kaleidagraph, à partir des données issues du traitement de l'image, représentent le nombre de particules ayant un périmètre et une aire donnée. A partir de ces résultats, on a considéré deux types de répartitions : celle des charges petites (périmètre inférieur à $200 \mu m$) et celle des charges plus grosses (périmètre supérieur à $200 \mu m$). Les petites charges représentées sur la figure 2.6 sont

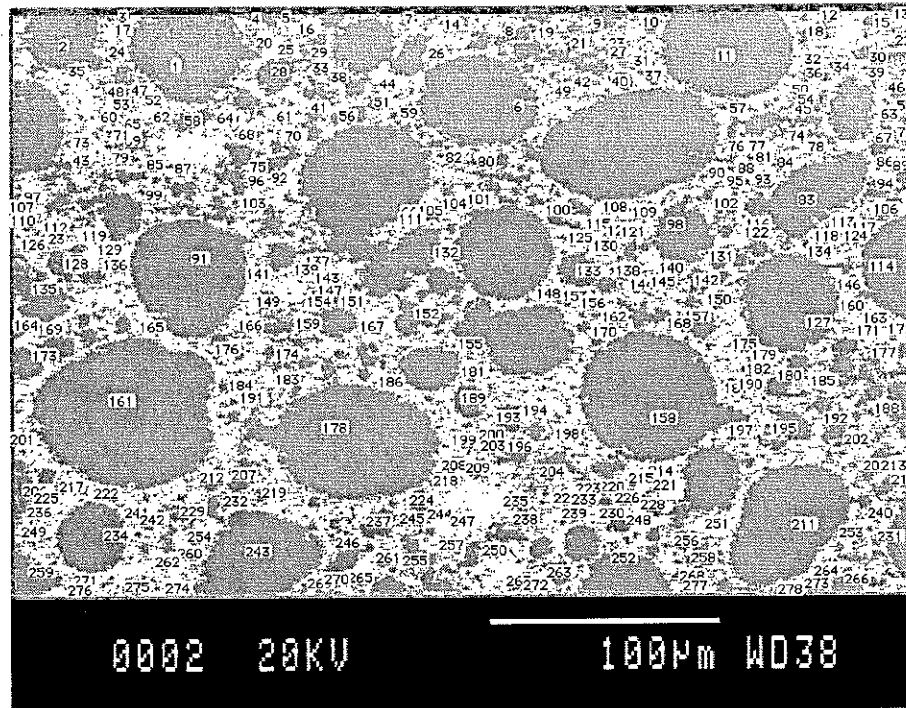


FIG. 2.5: Image MEB traitée de la résine HC100-1HA

généralement nombreuses (taux pouvant aller jusqu'à $60 \text{ particules}/\mu\text{m}^2$) et réparties selon une distribution de type gaussienne. Quant aux grosses charges, représentées sur la figure 2.7, elles sont peu nombreuses (taux inférieur à $3 \text{ particules}/\mu\text{m}^2$) et sont réparties de façon discontinue et aléatoire.

Ces histogrammes donnent la répartition des charges. Ils ne permettent pas, cependant, une mesure précise de la concentration et de la forme des charges.

Par comparaison d'image, on voit que les résines ne sont pas identiques. Il serait intéressant de préciser ce résultat en faisant un grand nombre d'histogrammes pour avoir une réelle statistique de résultats.

2.3.3 Limites de la technique d'analyse d'image

Nous l'avons vu précédemment, l'analyse d'images ne permet pas d'avoir des résultats quantitatifs pour caractériser les résines composites. Notre matériau est, en effet, un composite chargé avec un large éventail de tailles et de formes de charges.

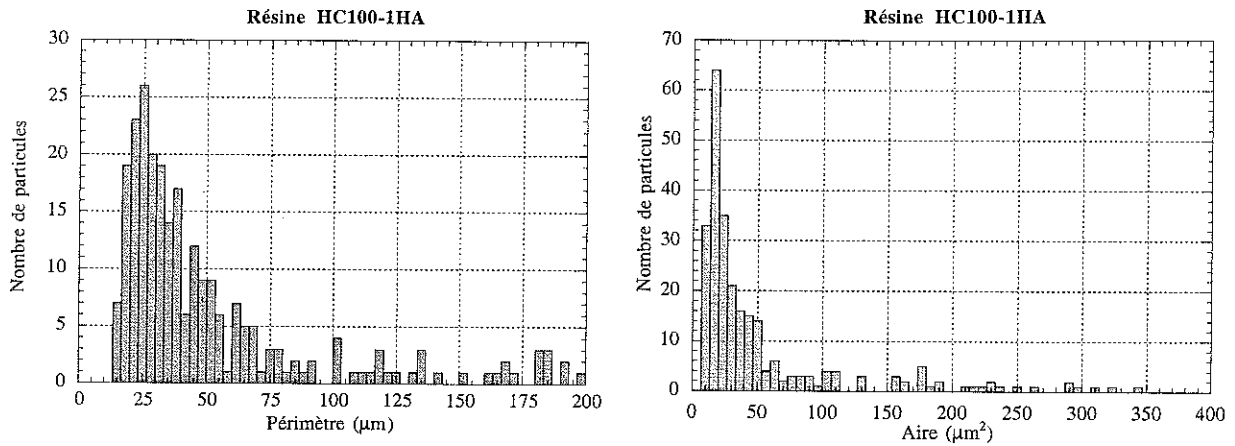


FIG. 2.6: Nombre de particules en fonction de l'aire et du périmètre

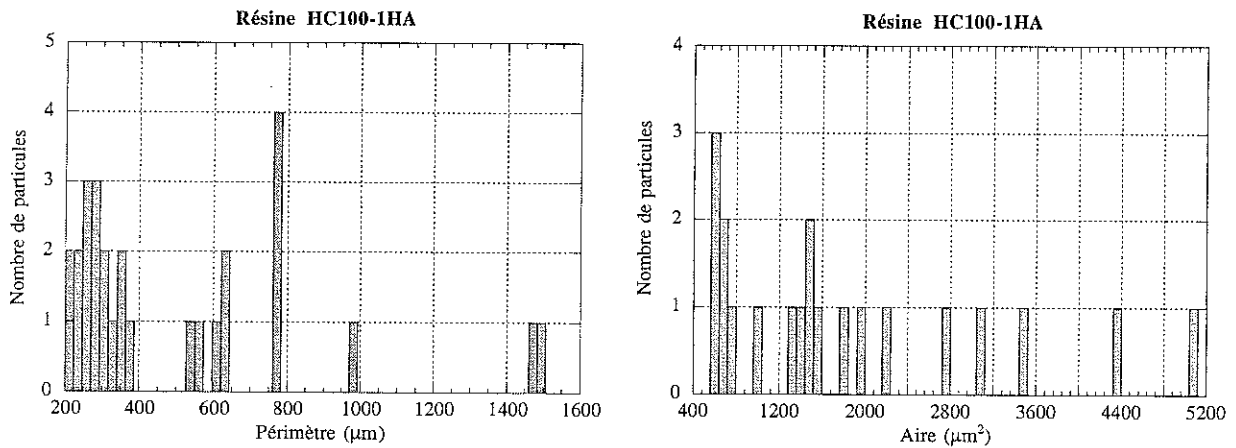


FIG. 2.7: Nombre de particules en fonction de l'aire et du périmètre

Certaines sont en contact, ce qui complique davantage l'analyse.

Le résultat du traitement d'image MEB dépend en partie des préreglages. Tout d'abord, le seuil est difficile à établir et il est, de plus, différent pour chaque photographie. Cette valeur du seuil est très influente sur le résultat final. Ainsi, sur une photo de résine 7320CR lorsque le seuil varie de 145 à 150 (valeurs arbitraires), la concentration en charges varie de 54% à 60%. On peut voir ces deux images, figures 2.8 et 2.9.

On voit là une des limites de ce type de traitement.

La détermination de la taille minimum de charges à considérer dans le calcul,

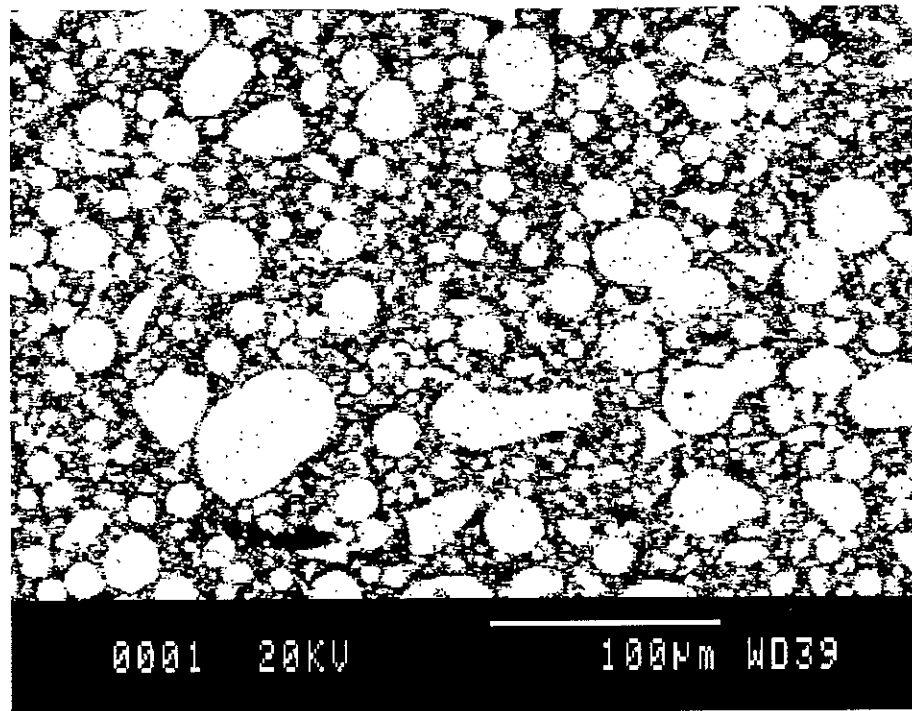


FIG. 2.8: Image MEB de la résine 7320 pour un seuil de 145

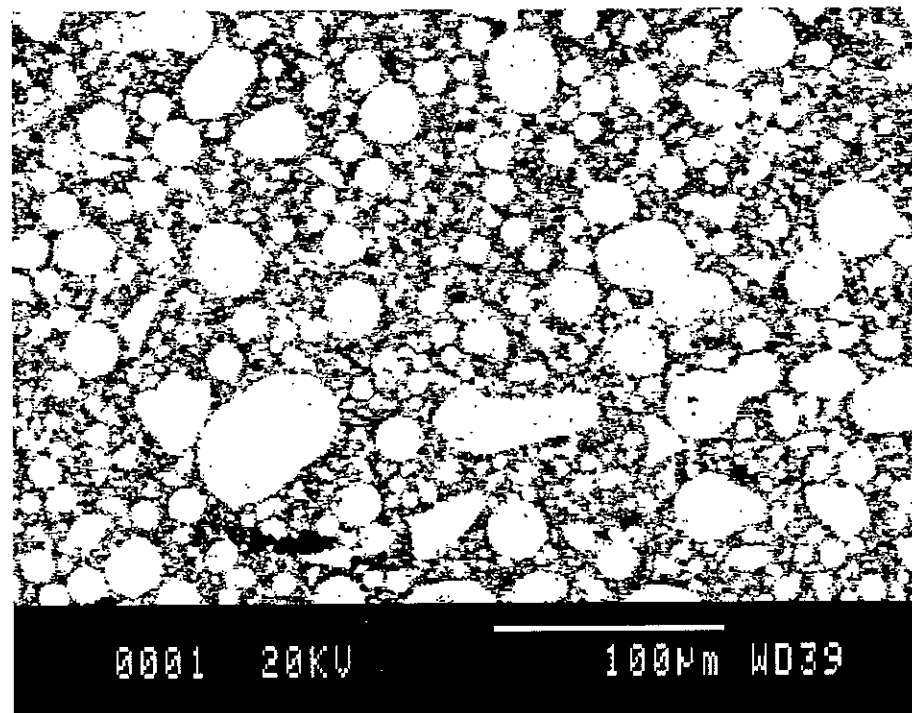


FIG. 2.9: Image MEB de la résine 7320CR pour un seuil de 150

pose également problème. Si on surestime cette valeur, le logiciel ne compte que les grosses charges, le résultat est erroné. De la même façon, si on choisit une valeur trop faible, les petites charges proches seront considérées comme associées et le calcul sera effectué comme si ces petites charges n'en constituaient qu'une seule. Ce problème d'association de charges ne se pose pas réellement pour les grosses charges car celles-ci sont séparées par les petites.

Pour obtenir un résultat correct (par rapport aux concentrations obtenues par thermogravimétrie, mesure de masse volumique et par le constructeur), il faut ajuster parfaitement l'ensemble de ces paramètres. Par manque de critères de réglage, la part de subjectivité de l'expérimentateur reste importante et l'ajustement de ces paramètres est donc mal reproductible.

Finalement, pour obtenir des valeurs fiables de répartition et de concentration de charges, nous préférons les techniques de thermogravimétrie et de mesure de masse volumique. Ce sont les résultats de concentration de charges obtenus par thermogravimétrie qui seront dorénavant proposés et pris en compte dans le reste de ce travail.

Cette partie du chapitre traitait de la caractérisation des résines composites d'encapsulation de circuits intégrés, notamment de l'obtention du taux de charges. Les raisons pour lesquelles les résultats choisis sont ceux de la thermogravimétrie viennent d'être exposées. Pour le contrôle des défauts dans les résines, notamment la présence de trous, la mesure de masse volumique sera préférée à la mesure de thermogravimétrie. En effet, pour cette technique, l'échantillon n'est pas détruit et la présence de trous d'air en volume est donc prise en compte. Comparer deux échantillons d'un même lot de résine afin de savoir si l'un présente un taux de porosités différent se fera donc par mesure de masse volumique.

2.4 Dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique du mélange (époxy et charges) n'est pas exactement égal à la moyenne des coefficients de chacune des phases. Il existe cepen-

nant un terme correctif évalué par Levin [11]. Il s'agit d'une formule rigoureuse qui relie le coefficient de dilatation thermique δ^* et le module de compressibilité du milieu effectif K^* . La base de ce calcul consiste à comparer deux expériences, une de compressibilité et une autre de dilatation. La formule 2.1 permet l'évaluation numérique de cette correction.

$$\delta^* = \langle \delta \rangle + \frac{\delta_1 - \delta_2}{\frac{1}{K_1} - \frac{1}{K_2}} \left[\frac{1}{K^*} - \langle \frac{1}{K} \rangle \right] \quad (2.1)$$

δ_1 et δ_2 sont les coefficients de dilatation de l'époxy et de la silice. K_1 et K_2 sont les modules de compressibilité de l'époxy et de la silice. $\langle \delta \rangle$ et $\langle \frac{1}{K} \rangle$ sont donnés par les équations suivantes :

$$\langle \delta \rangle = c_1 \delta_1 + c_2 \delta_2$$

$$\langle \frac{1}{K} \rangle = \frac{c_1}{K_1} + \frac{c_2}{K_2}$$

c_1 et c_2 sont respectivement les concentrations volumiques de l'époxy et de la silice.

Pour la résine 7351LS, par exemple, le coefficient de dilatation calculé avec la formule 2.1 est de $10 * 10^{-6}/K$.

La moyenne des coefficients de la silice et de l'époxy est de $11.82 * 10^{-6}/K$. La correction est donc d'environ 10%, ce qui est non négligeable.

La mesure directe de δ^* peut être délicate et il se peut que déduire K^* de mesures de vitesses longitudinale et transverse soit plus aisé. Ce serait une application pratique des mesures de vitesses ultrasonores décrites dans le chapitre 4.

2.5 Elaboration d'échantillons modèles

L'intérêt d'élaborer des échantillons modèles est de connaître la microstructure des échantillons, afin d'étalonner avec précision les mesures, et d'améliorer ainsi la démarche expérimentale. Cette élaboration rend également possible le fait d'avoir des charges calibrées et de faire des échantillons avec différents taux de charges.

Les matériaux utilisés pour cet essai sont un époxy Cresol Novolac, un durcisseur (les deux provenant de Ciba-Geigy), des billes de silice (30-100 μm) et un surfactant permettant un bon contact entre la matrice et les charges.

Différents moules ont été utilisés (téflon, étain, avec événements pour évacuer l'air), différents chauffages aussi (étuve, chauffage sous vide), et une presse a été employée pour dégazer les échantillons en leur imposant une forte pression.

Malheureusement, les échantillons réalisés ont tous présenté de nombreuses bulles d'air et n'ont pas pu être utilisés.

Cela explique que la préparation de ces résines composites n'est sans doute pas aussi simple qu'il paraît si l'on veut pouvoir réussir le moulage. Y aurait-il des "secrets de fabrication" ?

Chapitre 3

Acoustique Généralités

Les résines composites d'encapsulation de circuits intégrés ont été décrites et leur taux de charges déterminé dans les deux chapitres précédents. Afin d'étudier les propriétés mécaniques et microstructurales de ces composites, les techniques ultrasonores sont utilisées. Celles-ci permettent une caractérisation et un contrôle non destructifs. Nous présentons dans ce chapitre quelques rappels d'acoustique sur les ondes ultrasonores, l'interaction des ultrasons avec la matière et les transducteurs piézoélectriques. Ces rappels portent sur des milieux isotropes. Les échantillons, cependant, ne le sont peut-être pas, mais on suppose que l'écart à l'isotropie est assez faible. Ces rappels permettront de mieux aborder et comprendre les résultats de mesures ultrasonores traités dans les chapitres suivants.

3.1 Onde Ultrasonore

3.1.1 Nature de l'onde ultrasonore

L'onde ultrasonore est une propagation d'énergie mécanique dans un milieu matériel. C'est une onde de pression ou de cisaillement se propageant dans un milieu élastique avec des vitesses qui dépendent du milieu lui-même et du type d'onde.

Il y a deux types principaux d'ondes, les ondes longitudinales ou ondes de compression, et les ondes transversales ou ondes de cisaillement.

Les ondes longitudinales sont caractérisées par le fait que la direction de la vibration est la même que celle de la propagation. On démontre en théorie des milieux élastiques que la vitesse de propagation de ces ondes, V_l , est liée aux caractéristiques élastiques du matériau tels que le module d'Young, noté E , le coefficient de Poisson, noté σ , ou le module de compressibilité ou de masse, K , et le module de cisaillement G .

Dans un milieu homogène, V_l est donnée par :

$$V_l = \sqrt{\frac{E(1-\sigma)}{\rho(1+\sigma)(1-2\sigma)}} = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (3.1)$$

E , K et G sont exprimés en Pa, σ est sans dimension. ρ la masse volumique est exprimée en Kg/m³ et V_l en m/s.

Les ondes transversales se propagent dans une direction perpendiculaire à celle de la vibration. Ces ondes ne peuvent exister que dans les solides, car leur existence est liée à une résistance au cisaillement que ne possèdent ni les liquides ni les gaz.

La vitesse transverse est également liée aux caractéristiques des matériaux par :

$$V_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\sigma)}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.2)$$

V_t est exprimée en m/s.

Le tableau 3.1 donne quelques valeurs de vitesses longitudinales et transverses :

En dehors de ces deux types d'ondes, il existe des ondes ultrasonores qui se propagent à la surface des matériaux. Pour des matériaux dont l'épaisseur est grande devant la longueur d'onde, ce sont les ondes de surface (ou ondes de Rayleigh) qui se propagent sur une faible épaisseur et où le mouvement des particules est simultanément parallèle et perpendiculaire à la direction de propagation. Pour des matériaux dont

Matériau	V_l (m/s)	V_t (m/s)
Aluminium	6200	3100
Cuivre	4600	2140
Nickel	6040	3010
Verre	5650	3280
Air	330	
Eau	1470	

TAB. 3.1: *Vitesse de propagation des ondes longitudinales et transversales dans quelques matériaux*

l'épaisseur est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde, ce sont les ondes de plaques (ou ondes de Lamb) qui se propagent et concernent toute l'épaisseur de la plaque.

3.1.2 Caractérisation de l'onde ultrasonore

On caractérise l'onde ultrasonore par les paramètres suivants :

- Célérité et impédance

La célérité de l'onde acoustique est la vitesse de propagation de l'onde et elle dépend uniquement du milieu.

L'impédance acoustique caractérise le comportement du milieu vis-à-vis des ultrasons. Cette constante du milieu dépend de la masse volumique et de la compressibilité du milieu, c'est-à-dire de son aptitude à reprendre sa forme initiale après une déformation quelconque. L'impédance acoustique, Z est donnée en $\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$ par $Z = \frac{P}{V}$ où P est la pression acoustique de l'onde ultrasonore et V la vitesse de déplacement des particules autour de leur position de repos. Dans un milieu uniforme, cette impédance locale est également uniforme. Dans les milieux inhomogènes, les impédances locales se combinent pour donner une impédance moyenne que devrait fournir la théorie de l'homogénéisation.

Une analogie peut être faite avec l'impédance électrique donnée par $Z = \frac{U}{I_c}$ où U est la tension et I_c la densité de courant.

L'impédance longitudinale, Z_l , et l'impédance transverse, Z_t , sont données respectivement, dans le cas de milieux homogènes, par :

$$Z_l = \sqrt{\frac{\rho E(1 - \sigma)}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}}$$

$$Z_t = \sqrt{\frac{\rho E}{2(1 + \sigma)}}$$

avec ρ la masse volumique, E , le module d'Young, et σ le coefficient de Poisson.

Pour donner quelques valeurs numériques, l'impédance acoustique longitudinale de l'eau est de $1.48 N.s.m^{-3}$, celle de la silice de $13 N.s.m^{-3}$, celle du cuivre est de $42 N.s.m^{-3}$ et celle d'une résine composite de moulage est d'environ $8 N.s.m^{-3}$.

- Fréquence et longueur d'onde

La longueur d'onde ultrasonore représente la distance séparant, à un instant donné, deux points du trajet de l'onde où la pression est la même. La longueur d'onde est liée à la vitesse de propagation V par la relation : $\lambda = \frac{V}{f}$, où V est exprimée en m/s et f est la fréquence en Hz.

On peut classer les sons selon leur fréquence: les infrasons ont des fréquences comprises entre 0 et 20 Hz, les sons audibles, entre 20 Hz et 20 KHz. Les ultrasons ont des fréquences comprises entre 20 KHz et 1 GHz et les hypersons correspondent à des fréquences supérieures à 1 GHz.

Dans un milieu homogène, l'onde ultrasonore est cohérente, ou en phase c'est-à-dire qu'il n'y a pas superposition décalée de plusieurs ondes de fréquences et de longueurs d'onde identiques.

- Pression et intensité

La pression acoustique varie en chaque point selon la fréquence de l'onde. L'intensité ultrasonore est l'énergie traversant perpendiculairement une unité de surface pendant une unité de temps. La pression acoustique P et l'intensité ultrasonore I sont reliées

par la formule : $I = \frac{P^2}{2\rho V}$ où V est la vitesse de propagation et ρ , la masse volumique. L'intensité s'exprime en W/cm^2 .

Les différences d'intensité s'expriment en décibels. Si deux ondes ultrasonores ont des intensités absolues I_1 et I_2 , la différence de leurs niveaux d'intensité est de D décibels, avec $D = 10 \log \frac{I_2}{I_1}$.

3.1.3 Faisceau ultrasonore

Une onde ultrasonore peut se déplacer dans toutes les directions de l'espace, le front d'onde (surface d'onde telle qu'en tous points la vibration sonore ait la même phase) et l'onde sont alors dits sphériques. Plus on s'éloigne de la source ultrasonore, plus l'intensité est faible puisque l'énergie se disperse. L'intensité ultrasonore décroît dans un milieu homogène comme l'inverse du carré de la distance. Les grandes fréquences d'ultrasons (fréquences supérieures à 1 MHz) autorisent la création d'une onde directionnelle et on parle alors de faisceau. Il est toutefois nécessaire que la longueur d'onde reste inférieure aux dimensions de la source.

On considère un faisceau acoustique comme la juxtaposition d'une infinité de sources ponctuelles (principe de Huyghens). Les interférences des ondes émises par ces sources créent des zones de maximum et de minimum d'intensité. Si la source est plane, le front d'onde et l'onde sont dits plans. Pour le faisceau d'une onde plane, on peut définir deux zones, la zone de Fresnel et la zone de Fraunhofer (cf. figure 3.1). :

- **La zone de Fresnel** est la région située entre l'émetteur et le dernier maximum d'intensité. Si la source est circulaire, toute l'énergie est concentrée dans une zone cylindrique, de même diamètre d que celui de la source D et de longueur ℓ donnée par : $\ell = \frac{D^2}{4\lambda}$, avec λ , la longueur d'onde.

La zone de Fresnel est la zone de champ proche et l'amplitude de l'onde acoustique varie en $1/r^2$.

- **La zone de Fraunhofer** est la zone de champ lointain où le faisceau diverge, avec un angle constant tel que $\sin \theta = 1.22 \frac{\lambda}{D}$, pour une source circulaire.

D est le diamètre de la source et λ , la longueur d'onde. L'amplitude de l'onde acoustique varie en $1/r$.

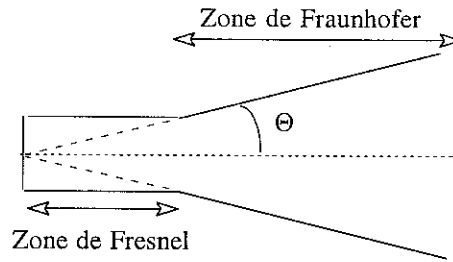


FIG. 3.1: Géométrie d'un faisceau d'une onde plane

Deux paramètres conditionnent la géométrie du faisceau ultrasonore, la fréquence et le diamètre de la source. Quand ils augmentent, la zone de Fresnel s'allonge et la divergence de la zone de Fraunhofer diminue, ce qui améliore la géométrie du faisceau.

La géométrie du faisceau focalisé sera détaillée dans le chapitre 5.

3.2 Interactions des ultrasons avec la matière

Les ondes ultrasonores vont interagir avec la matière qu'elles traversent. Nous présentons ici les phénomènes qui contribuent à leur atténuation : absorption, réflexion, réfraction et diffusion aux changements de milieux.

3.2.1 Absorption des ultrasons dans un milieu homogène

Lors de sa propagation, l'onde ultrasonore cède une partie de son énergie au milieu, il y a absorption de l'énergie ultrasonore et l'intensité du faisceau diminue. Cette absorption est liée essentiellement à la viscosité du matériau. L'absorption obéit à une loi exponentielle décroissante, $I(x) = I_0 \exp(-\alpha * x)$, $I(x)$ étant l'intensité à la distance x , I_0 , l'intensité initiale, α , le coefficient d'absorption et x , la distance à la source.

La dépendance en fréquence de l'absorption a été le sujet de nombreuses études. D.

Royer et E. Dieulesaint [15] ont écrit, pour une onde plane longitudinale se propageant selon l'axe x , l'équation de propagation suivante :

$$\rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} + (\chi + 2\eta) \frac{\partial^3 u_1}{\partial x_1^2 \partial t} \quad (3.3)$$

ρ est la densité, c_{11} , la constante de rigidité, χ , le coefficient d'amortissement longitudinal et η le coefficient d'amortissement en cisaillement.

Ils ont décrit ainsi, de façon très simple, la viscoélasticité d'un solide comme un ressort (terme de dureté c_{11} dans l'équation 3.3) en parallèle avec un amortisseur (terme d'amortissement en $\frac{\partial}{\partial t}$ dans l'équation 3.3).

De l'équation 3.3, on déduit que pour une onde sinusoïdale longitudinale, l'atténuation s'écrit :

$$\alpha_l = 2\pi^2 \frac{\chi + 2\eta}{\rho V_l^3} f^2 \quad (3.4)$$

et pour une onde transversale,

$$\alpha_t = 2\pi^2 \frac{\eta}{\rho V_t^3} f^2 \quad (3.5)$$

Ainsi, le terme d'absorption de l'atténuation ultrasonore est proportionnel au carré de la fréquence.

3.2.2 Interactions des ultrasons avec une interface

Une interface acoustique est la frontière entre deux milieux d'impédances acoustiques différentes. Ce qui caractérise des interfaces acoustiques, c'est leur importance (liée à la différence des impédances acoustiques des deux milieux), leur forme (plane ou incurvée), leur orientation par rapport au faisceau, leur caractère (lisse ou rugueux), et leur dimension par rapport à la longueur d'onde.

Réflexion et transmission en incidence normale

Lorsqu'un faisceau acoustique arrive en incidence normale à l'interface de deux milieux, une partie de l'onde incidente est transmise dans le deuxième milieu, l'autre partie de l'onde incidente est réfléchiée en sens inverse dans le premier milieu, comme représenté sur la figure 3.2.

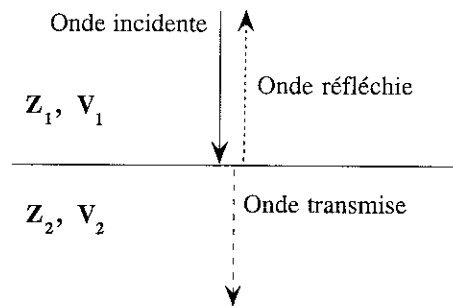


FIG. 3.2: *Transmission et réflexion*

Z_1 , Z_2 , V_1 et V_2 sont respectivement les impédances acoustiques et les vitesses de propagation ultrasonore des deux milieux. Le coefficient de réflexion R peut être calculé, pour une onde plane, par : $R = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1}$

Pour donner quelques exemples, le coefficient de réflexion de l'interface résine air est de 1, celui de l'interface cuivre résine est de 0.7.

R représente l'importance relative de l'onde réfléchiée par rapport à l'onde incidente.

L'onde transmise a une intensité telle que $I_{transmise} = I_{incidente} - I_{réfléchiée}$.

Réflexion et réfraction en incidence oblique

Lorsqu'une onde plane rencontre la surface de séparation de deux milieux d'impédance différente sous incidence oblique, il se produit des conversions de modes. L'onde acoustique incidente est alors réfléchiée et réfractée sous plusieurs angles, avec changement de sa polarisation. Le problème se résout comme dans le cas de l'incidence normale, en écrivant les équations de continuité des elongations et des pressions sur la surface de séparation. On retrouve ainsi les lois de Snell-Descartes. Si l'on part de l'onde incidente longitudinale dans le milieu 1, (vitesse V_{L1}) à l'incidence i , celle-ci est

réfléchi sous le même angle i , mais elle donne lieu également à une onde transverse réfléchi dans le milieu 1 (vitesse V_{T1}) sous l'angle i' et deux ondes réfractées dans le milieu 2, l'une longitudinale et l'autre transverse de vitesses V_{L2} et V_{T2} sous des angles r et r' respectivement. Les lois de Snell-Descartes s'expriment ainsi :

$$\frac{\sin(i)}{V_{L1}} = \frac{\sin(r)}{V_{L2}} = \frac{\sin(i')}{V_{T1}} = \frac{\sin(r')}{V_{T2}}$$

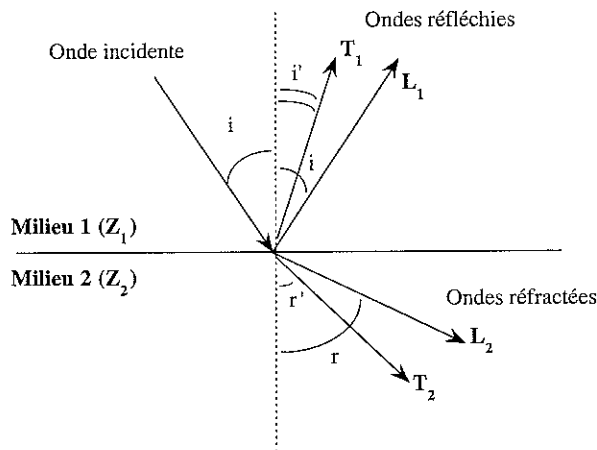


FIG. 3.3: *Doubles réflexion et réfraction des ultrasons à la frontière entre deux milieux, avec conversion de modes*

Diffusion et interférences

Lorsque l'interface est de petite taille par rapport à la longueur d'onde, l'énergie de l'onde ultrasonore est diffusée c'est-à-dire dispersée dans de multiples directions. Les interférences des ondes diffusées peuvent être constructives (renforcement de l'énergie), destructives (diminution de la pression ultrasonore) ou aboutir à la formation d'ondes stationnaires sans que ce phénomène ne reflète réellement la distribution des centres diffuseurs (inhomogénéités, inclusions par exemple). L'atténuation globale de l'onde ultrasonore est dans ce cas une fonction d'ordre 4 de la fréquence : $\alpha = B * f^4$, [16].

3.2.3 Vitesse ultrasonore

La vitesse d'un paquet d'ondes est la vitesse de groupe, V_g , définie par $V_g = \frac{d\omega}{dk}$, où ω est la pulsation et k le nombre d'onde. C'est la vitesse de transmission de l'énergie dans le milieu.

La vitesse de phase est la vitesse de propagation de la phase et elle est donnée par $V_{phase} = \frac{\omega}{k}$. Lorsque le milieu de propagation est absorbant, ou lorsqu'il présente des hétérogénéités avec lesquelles l'onde va interagir, la vitesse de phase dépend alors de la fréquence et le milieu de propagation est dispersif. Tout comme l'atténuation, la dispersion de vitesse est une conséquence de l'interaction de l'onde avec la matière.

3.3 Les transducteurs piézoélectriques

La piézoélectricité est la propriété réversible pour certains matériaux de se déformer sous l'action d'un champ électrique. Un transducteur piézoélectrique est un dispositif qui transforme l'énergie électrique reçue en énergie ultrasonore puis qui convertit les informations ultrasonores en signaux électriques. Aujourd'hui, les piézoélectriques les plus répandus sont des céramiques que l'on polarise dans un champ électrique intense, parmi lesquels le titanate de plomb ($PbTiO_3$), le titanate de baryum ($BaTiO_3$) et le titanate-zirconate de plomb.

Un transducteur est constitué autour d'un élément piézoélectrique en céramique dont les faces parallèles sont métallisées de façon à réaliser deux électrodes auxquelles sont soudés les fils de connexion. Pour limiter les vibrations et améliorer la résolution en temps, le piézoélectrique est posé sur un bloc amortisseur réalisé en matériau dense et très absorbant (métal lourd, sel métallique noyé dans une résine par exemple). Cette résolution temporelle permet d'élargir la bande passante (*) du capteur et de réaliser ainsi des mesures de spectroscopie.

Le piézoélectrique et le bloc amortisseur sont placés dans un boîtier métallique complété par un connecteur électrique et une face de protection devant la pastille piézoélectrique. Cette face de protection est réalisée dans des matériaux très variés : résines, carbures

non métalliques, ...

Le schéma général d'un transducteur est représenté figure 3.4.

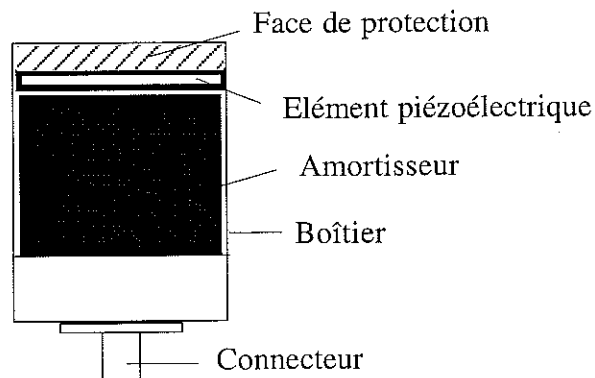
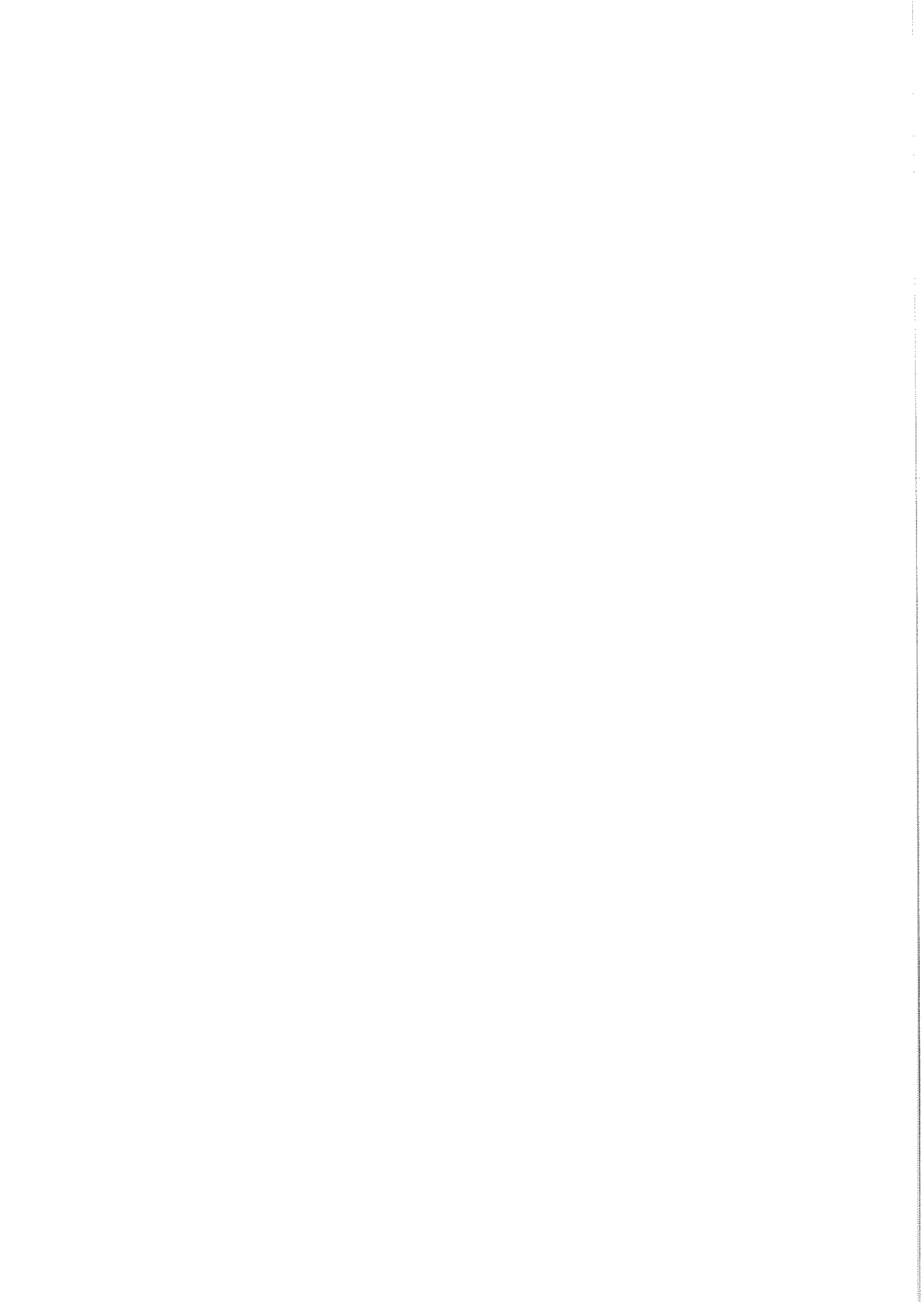


FIG. 3.4: Schéma général d'un transducteur

Les transducteurs fondés sur la piézoélectricité nécessitent un contact entre eux et entre l'objet à analyser qui se fait au moyen d'un couplant (eau, graisse siliconée, ...).

* La bande passante correspond aux fréquences situées de part et d'autre de la fréquence de résonance, permettant de produire des ultrasons avec une perte d'intensité inférieure à 6 ou à 3 dB selon les conventions.



Chapitre 4

Mesures ultrasonores

Les quelques rappels d'acoustique précédents ont mis en évidence le fait que la vitesse et l'atténuation sont les deux paramètres acoustiques significatifs du matériau. Dans cette partie, nous donnerons les résultats des mesures ultrasonores de vitesse et d'atténuation effectuées. Les mesures de vitesse permettront d'accéder aux modules d'Young, de cisaillement et de compressibilité des composites. Les mesures d'atténuation apporteront un complément d'information sur la viscoélasticité et la nature microstructurale des composites étudiés. Nous essayerons donc de relier les paramètres acoustiques mesurés (vitesse et atténuation) aux propriétés physiques du matériau. Les relations de Kramers-Kronig approchées par O'Donnell, Jaynes et Miller seront présentées et permettront de valider ces résultats. Enfin, nous chercherons un modèle décrivant le comportement élastique des composites.

4.1 Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental, représenté sur la figure 4.1, est constitué des éléments suivants :

- Un générateur pulsé à fréquence variable qui envoie un train d'onde pendant un intervalle de temps. (10 V, 100 ns à 1 μ s)
- Deux transducteurs, un étant l'émetteur et l'autre le récepteur. Ces deux transduc-

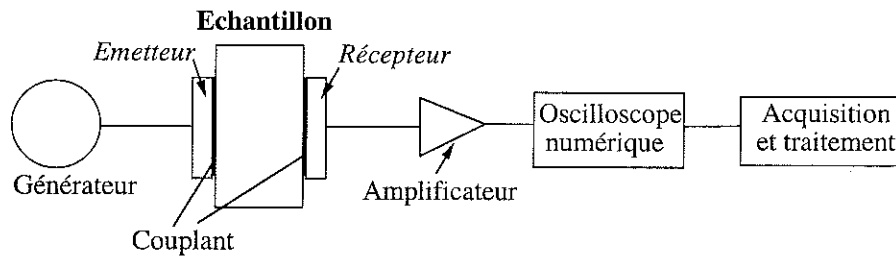


FIG. 4.1: Dispositif expérimental

teurs sont appliqués contre les surfaces latérales de l'échantillon, et le contact se fait au moyen d'un couplant. Les transducteurs utilisés sont des transducteurs Panametrics non focalisés, à large bande, de diamètre 6mm. Le matériau piézoélectrique est ici $LiNbO_3$.

- Un amplificateur de signal.
- Un oscilloscope numérique, Tektronics TDS220, synchronisé avec le générateur.
- Un PC permettant l'acquisition et le traitement des signaux.

Le dispositif expérimental comprend des transducteurs droits et permet ainsi d'obtenir une information générale sur un échantillon et donc de le caractériser. Ces transducteurs sont non résonants. Ils sont dits à large bande (de 4 MHz à 30 MHz) car ils couvrent une large gamme de fréquences. La réponse en fréquence de ces transducteurs, donnée par le constructeur, est présentée sur la figure 4.2.

Les paramètres acoustiques mesurés avec ce dispositif sont la vitesse et l'atténuation de l'onde ultrasonore se propageant à travers le matériau. Pour cela, on utilise un train d'onde de largeur choisie dans la gamme de fréquences 5 à 30 MHz. La vitesse est déduite par superposition d'échos successifs et l'atténuation par le rapport des amplitudes de deux échos successifs.

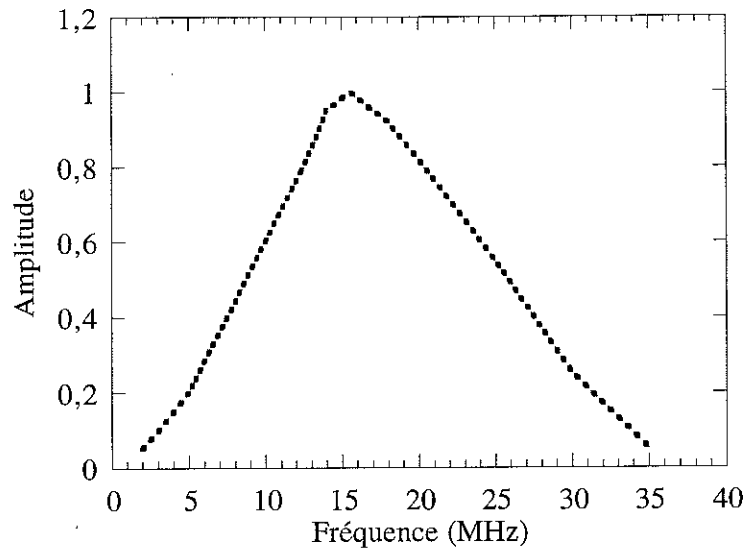


FIG. 4.2: Réponse en fréquence des transducteurs Panametrics V116

4.2 Vitesse ultrasonore

Les vitesses ultrasonores ont été déduites des mesures de temps de vol de l'impulsion ultrasonore à travers l'échantillon. Un train d'onde de largeur choisie 100 ns ou 1 μ s a été utilisé dans la gamme de fréquences 5-30 MHz. Le temps de parcours dans l'échantillon a été déduit à partir de la superposition de deux échos (avec le critère superposition des maximums des échos). Le logiciel Labwindows a été utilisé et la fréquence d'échantillonnage de l'oscilloscope est de 500 MHz.

Le figure 4.3 représentent les signaux obtenus à 10, 15 et 20 MHz par le dispositif pour la résine composite 7351LS.

La figure 4.4 représente la superposition du second écho sur le premier du signal à 10 MHz présenté figure 4.3

Afin de caractériser les différents échantillons, les vitesses longitudinales et transverses ont été mesurées et sont répertoriées dans le tableau 4.1. Les vitesses ont été mesurées avec une résolution de 2/1000^{ème}.

Les valeurs des vitesses pour l'époxy et la silice amorphe sont également données [13].

Les figures 4.5 et 4.6 représentent les vitesses longitudinales et transverses en

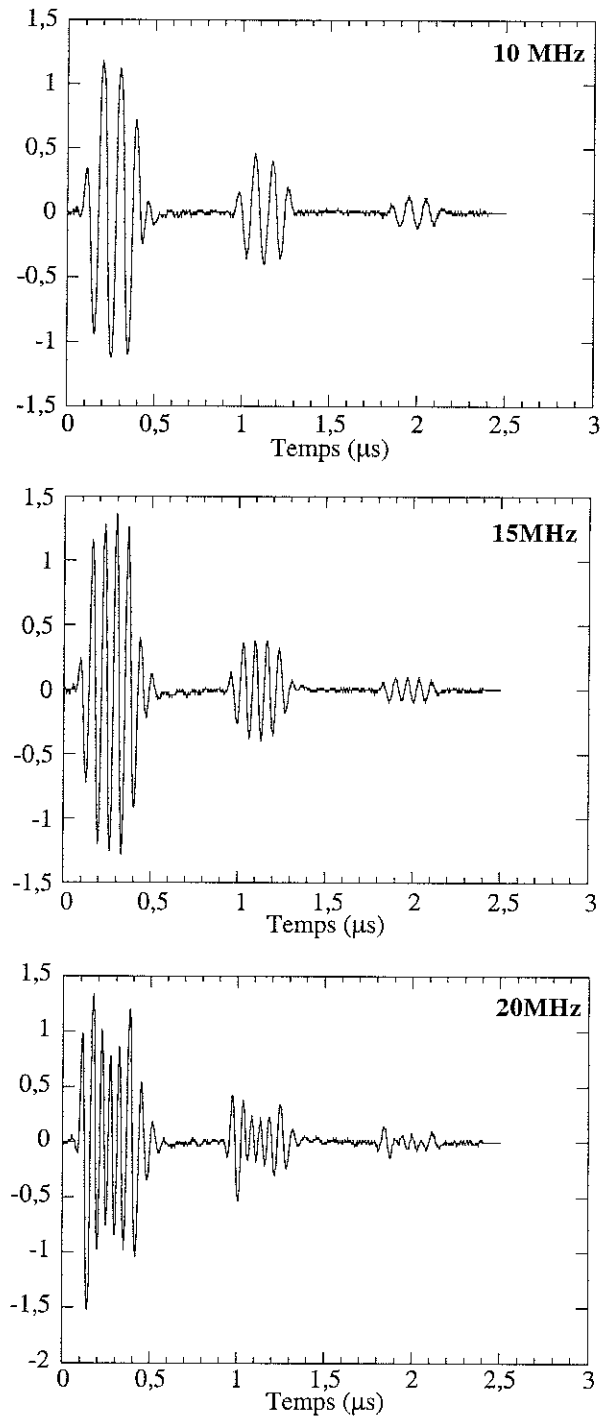
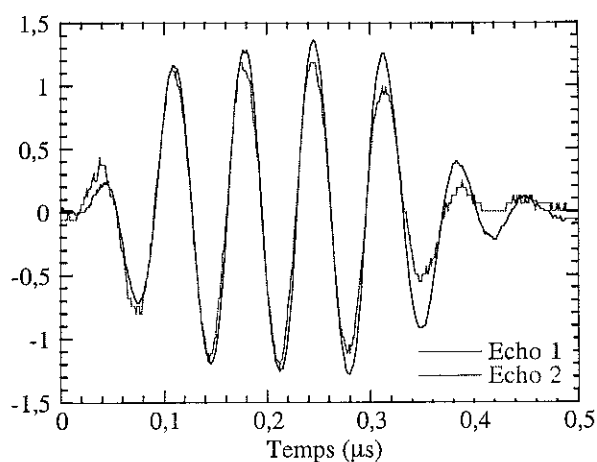


FIG. 4.3: Signaux à 10, 15 et 20 MHz

FIG. 4.4: *Superposition d'échos*

Résine	Vitesse longitudinale (m/s)	Vitesse transverse (m/s)
Epoxy	2600	1320
6300HA	3100	1943
MP190ML	3400	2000
6600RA	3570	2350
7320CR	3680	2320
6600CF	3770	2400
MP8000	4000	2428
7025A	3909	2440
MG47F	4060	2540
7351LS	4070	2446
X8492	4133	2600
MP7420Ex	4200	2700
HC100-1HA	4300	2677
Silice	5968	3763

TAB. 4.1: *Vitesses longitudinales et transverses dans quelques résines composites*

fonction de la fraction volumique de charges.

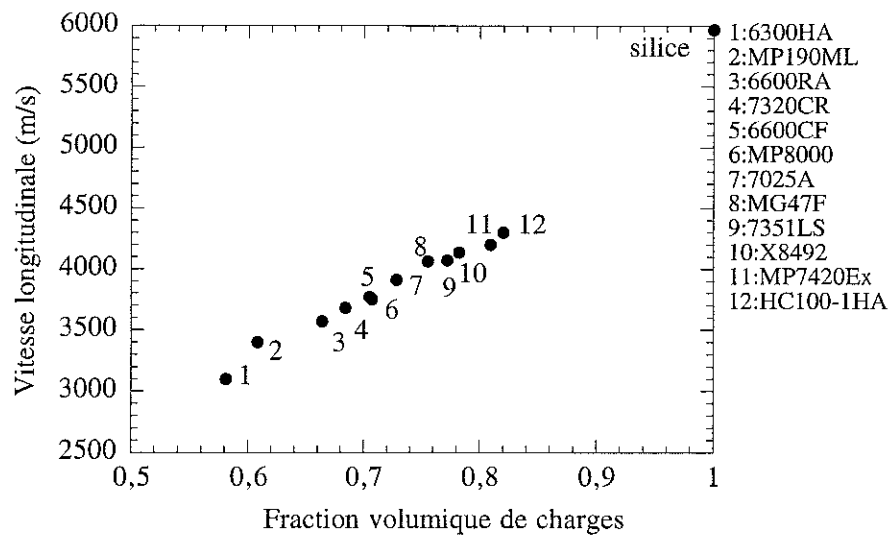


FIG. 4.5: Vitesse longitudinale en fonction de la fraction volumique

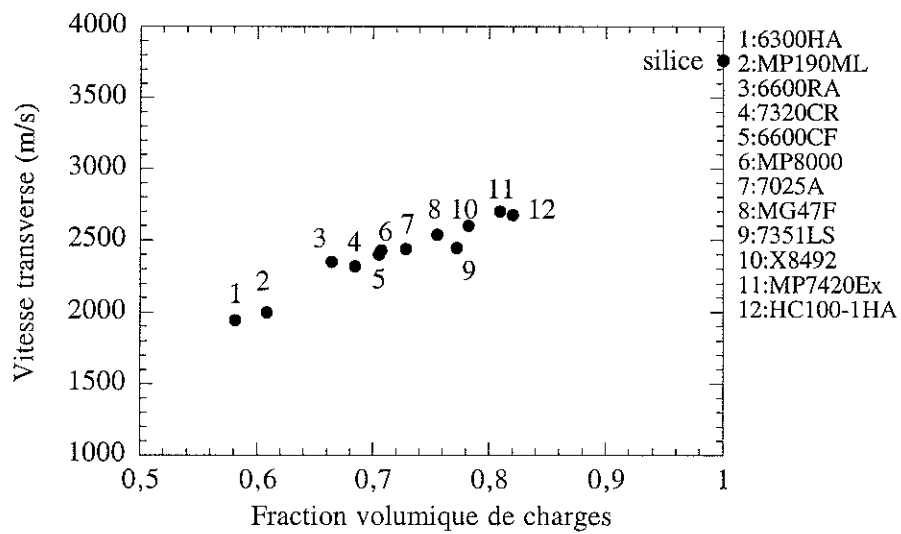


FIG. 4.6: Vitesse transverse en fonction de la fraction volumique

Les valeurs des vitesses transverses sont plus faibles que celles des vitesses longitudinales, comme le montraient les équations 3.1 et 3.2, chapitre 3, paragraphe 3.1.

Les écarts entre chaque composite sont moins visibles pour les vitesses transverses mais l'ordre entre les composites est conservé.

Ces résultats se placent sur une courbe qui, aux basses concentrations (fraction volumique inférieure à 0.5), peuvent concorder avec les résultats de Piché et Hamel [17]. Ces résultats, montrés sur la figure 4.7, ont été obtenus pour un composite chargé avec des inclusions d'acier de $50 \mu m$. La concentration de ces inclusions n'excède pas 50% en volume, ce qui est faible devant nos concentrations.

La vitesse est très sensible à la présence des charges. Les vitesses longitudinales, V_l , et transverses, V_t , varient de façon quasi-linéaire avec la fraction volumique de charges, ρ . Un modèle homogène pourra donc être utilisé dans la description de ces composites, ce qui sera abordé au paragraphe 4.6.

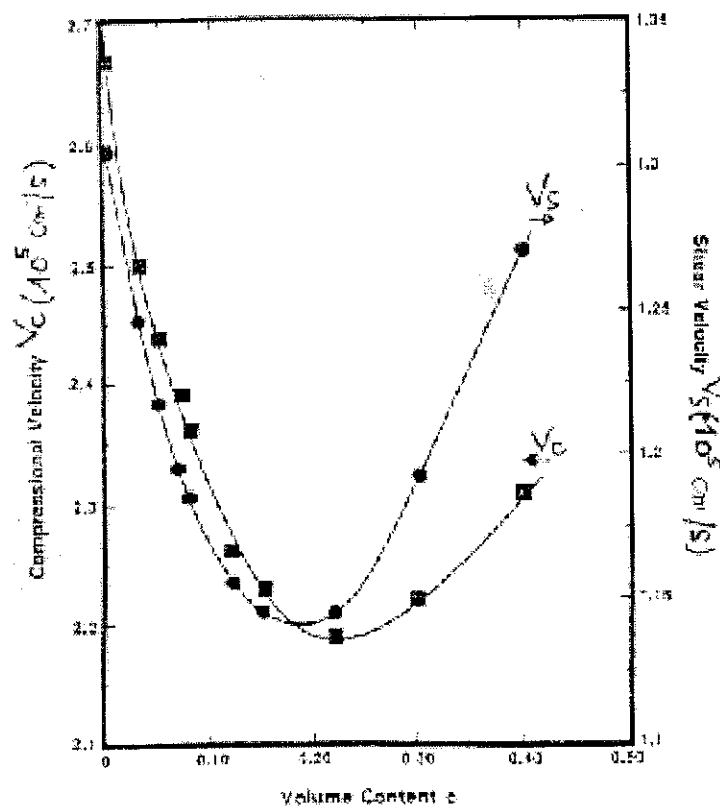


FIG. 4.7: Vitesse en fonction de la fraction volumique, résultats de Piché

4.3 Dispersion en fonction de la fréquence

La vitesse longitudinale en fonction de la fréquence a été mesurée pour plusieurs composites. Le pourcentage de charges de silice en volume est indiqué, à côté du nom de la résine composite, sur la figure 4.8.

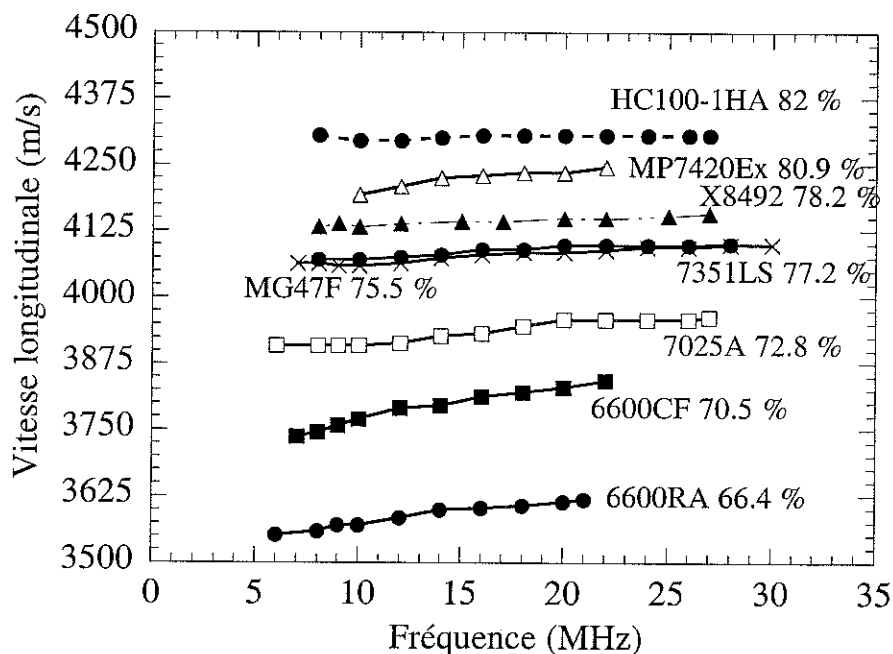


FIG. 4.8: Vitesse longitudinale en fonction de la fréquence

On note que la variation de la vitesse avec la fréquence est faible, le matériau n'est donc pas très dispersif. On constate cependant que la dispersion est plus importante pour les résines composites 6600CF et 6600RA, bien que cette dispersion soit très faible, de l'ordre de 2 à 3%.

La dispersion provient de l'atténuation de l'onde par un milieu absorbant et/ou par des inhomogénéités ou des inclusions dans le matériau. Dans notre cas, chaque phase est donc susceptible de produire de la dispersion, l'époxy et les charges de silice. Compte tenu de l'incertitude statistique et du peu d'informations concernant la répartition de charges dans ces matériaux, il est difficile de dire si un des phénomènes de dispersion sera prédominant.

- Dispersion causée par les inclusions, [18]

Les inclusions (charges de silice amorphe dans notre cas) agissent comme des centres diffuseurs de l'onde ultrasonore. L'amplitude de l'effet dispersif dépend du produit du nombre d'onde $k = 2\pi \frac{f}{V}$ (f , fréquence ultrasonore et V , vitesse ultrasonore) et de la taille moyenne, D , des inclusions. Lorsque $kD \gg 1$, la dispersion est négligeable mais elle devient importante pour $kD = 1$ [19]. Or, dans le cas traité ici, il est difficile de dire si la dispersion sera importante puisque l'on a dans un même échantillon de composite plusieurs tailles d'inclusions et leur proportion n'est pas connue avec précision. Dans le cas des résines composites étudiées, il doit y avoir une très faible quantité de charges telles que kD soit proche de 1 puisque la dispersion est très faible (3% maximum, cf. graphe 4.8).

Cependant, il apparaît difficile de donner un comportement quantitatif général pour un composite donné. Ceci est dû au fait que d'un lot à un autre, la répartition en taille des particules pour un composite n'est pas exactement la même, bien qu'elle provienne du même fournisseur.

- Dispersion causée par la nature absorbante du milieu

Aux vues des mesures effectuées, les résines composites 6600RA et 6600CF, parmi les moins chargées, sont celles présentant un peu de dispersion, ce phénomène restant très faible (2 à 3%, cf. figure 4.8). L'époxy est un matériau viscoélastique et la silice est essentiellement élastique. Il est donc logique que l'époxy, plus visqueux, atténue plus le signal et donc participe plus à la dispersion. Or, les composites pour lesquels il y a un tout petit peu de dispersion sont ceux pour lesquels la concentration en silice est la plus faible donc qui présentent la concentration la plus forte en époxy. Il est normal que ce soit ces composites qui présentent le plus de dispersion, même si, une fois encore, ce phénomène est extrêmement faible ici.

4.4 Atténuation ultrasonore

La mesure de l'atténuation ultrasonore permet d'obtenir une information sur le comportement viscoélastique et la nature microstructurale des composites étudiés. L'atténuation ultrasonore est due à des phénomènes d'absorption et de diffusion par le milieu où se propage l'onde, (chapitre 3, paragraphe 3.2) [20], [18]. La mesure de l'atténuation du son peut fournir une estimation des temps de relaxation microscopiques, bien que la diffraction géométrique sur les charges joue aussi un rôle dans le phénomène observé.

Pour chaque composite, nous avons mesuré (avec une incertitude de mesure de 10 %) l'atténuation ultrasonore en fonction de la fréquence, f , en effectuant le rapport d'amplitude de deux échos successifs.

Des échantillons de verre et de silice de qualité optique et aux faces parallèles ont été pris comme référence. Leurs atténuations intrinsèques sont très faibles au-dessous de 30 MHz. Les mesures d'atténuation ont été corrigées, à partir de ces références, par un terme en $1/f$ correspondant à un terme de diffraction.

Les figures 4.9, 4.10 et 4.11 représentent des courbes d'atténuation en fonction de la fréquence regroupées principalement par chimie de l'époxy. La figure 4.9 représente l'atténuation ultrasonore en fonction de la fréquence pour trois résines composites à base d'époxy crésol novolac qui ont le même comportement. La figure 4.10 représente l'atténuation ultrasonore en fonction de la fréquence pour des résines composites à base d'époxy dicyclopentadiène et là aussi, le comportement est semblable. Quant au graphe 4.11, il représente l'atténuation ultrasonore en fonction de la fréquence pour des résines composites à base d'époxy biphényl et multifonctionnel.

La figure 4.12 représente l'atténuation ultrasonore en fonction de la fréquence pour des composites de chaque catégorie précédente.

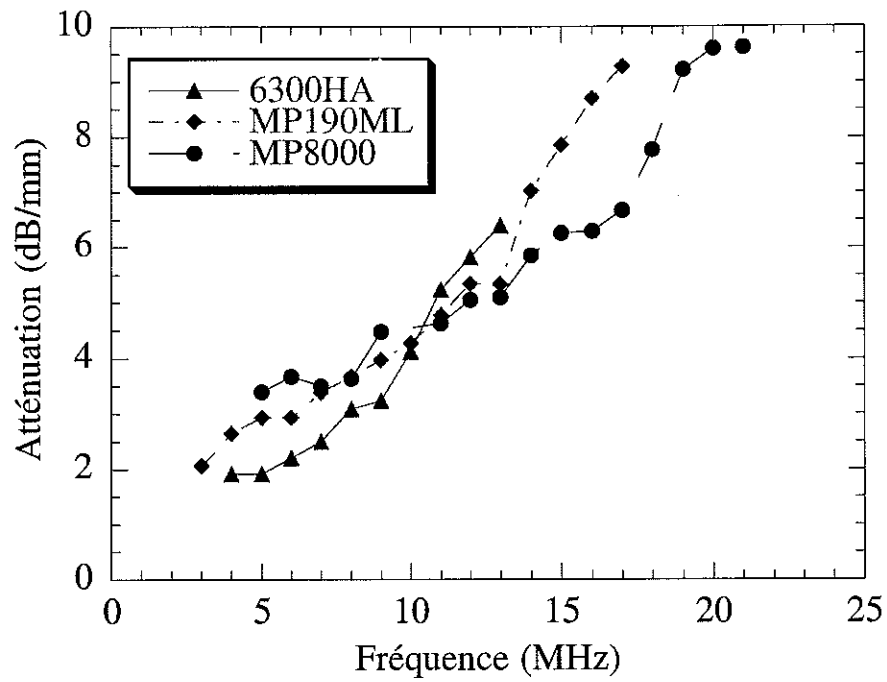


FIG. 4.9: Atténuation ultrasonore en fonction de la fréquence pour des composites à base d'époxy crésol novolac

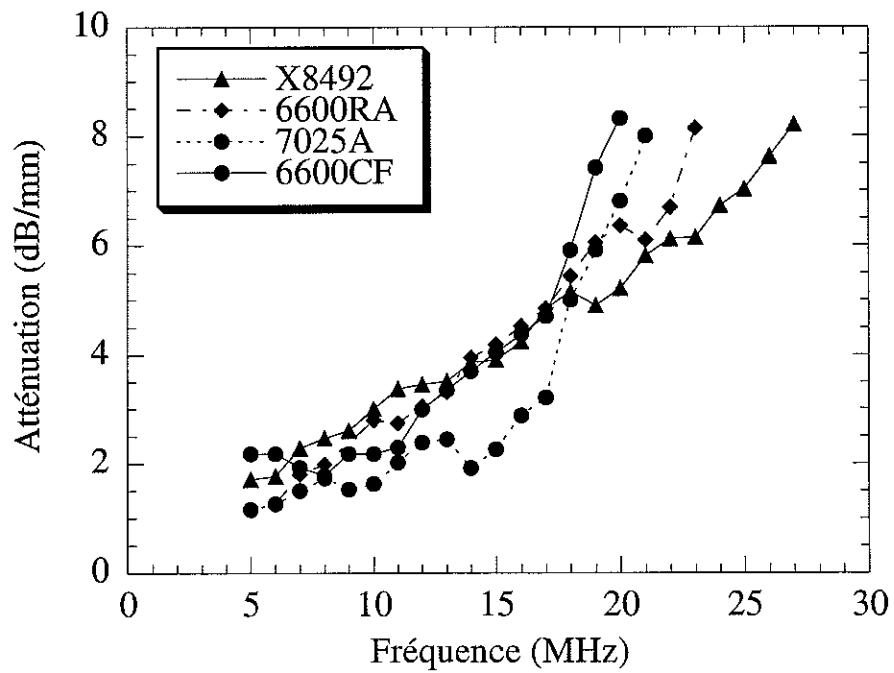


FIG. 4.10: Atténuation ultrasonore en fonction de la fréquence pour des composites à base d'époxy dicyclopentadiène

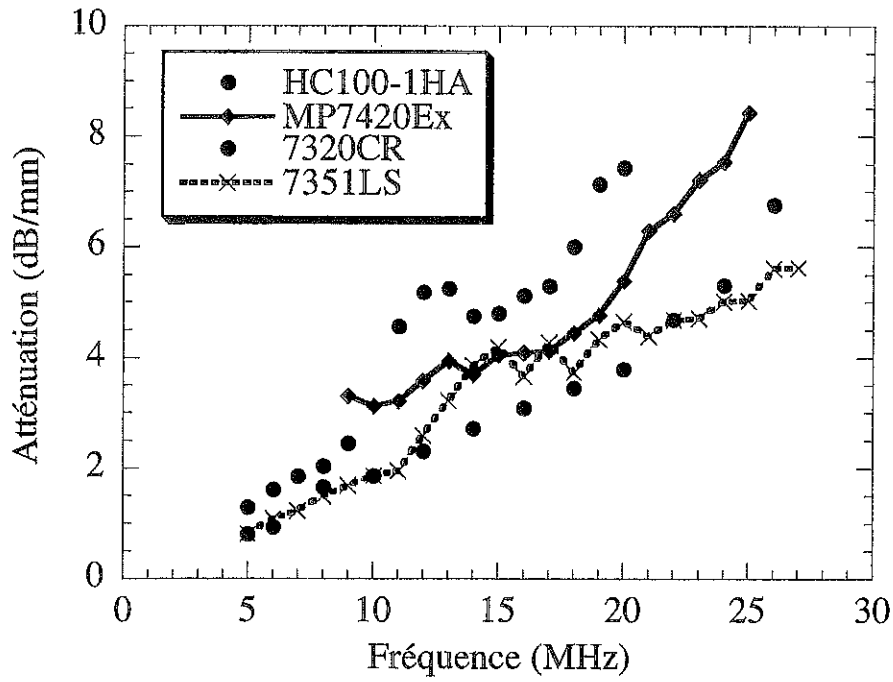


FIG. 4.11: Atténuation ultrasonore en fonction de la fréquence pour des composites à base d'époxy biphenyl et multifonctionnel

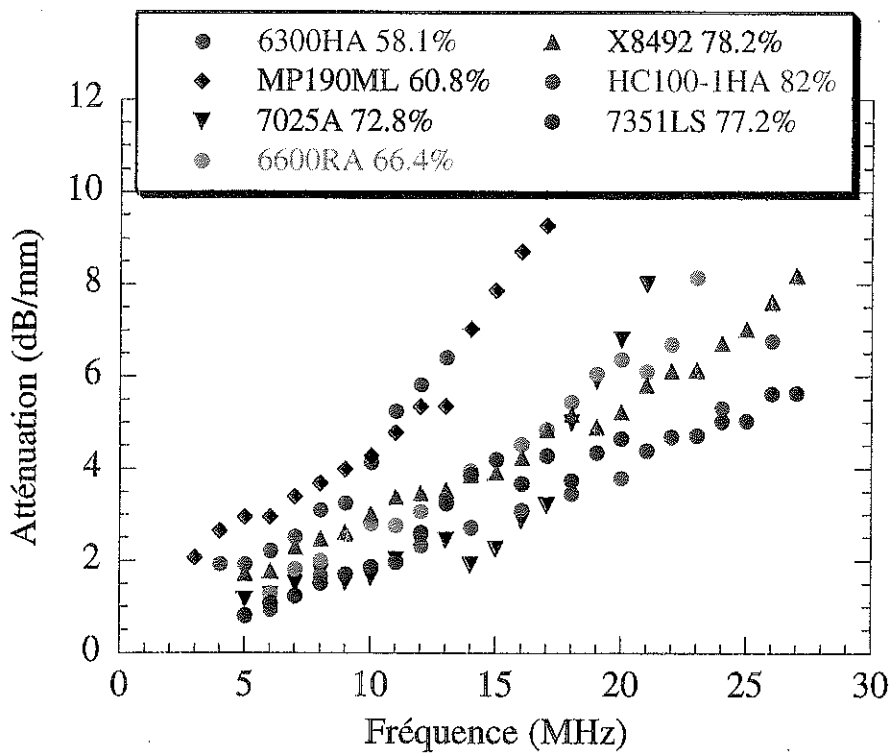


FIG. 4.12: Atténuation ultrasonore en fonction de la fréquence

On observe le comportement général suivant : plus la résine composite est chargée, moins elle atténue. On retrouve donc un comportement concordant avec les résultats de dispersion de vitesse. L'époxy est la phase atténuante donc moins la résine composite est chargée plus il y a d'époxy et plus la résine atténue. Ce résultat est concordant avec les mesures de vitesse où l'on a trouvé que plus le composite est chargé, plus la vitesse augmente. Quand le taux de charges devient plus élevé, le composite devient de plus en plus rigide et il est alors logique que l'atténuation ultrasonore diminue. On peut relier ce résultat à l'équation 3.4, paragraphe 3.2, chapitre 3 où la vitesse ultrasonore du matériau intervient au dénominateur élevée à la puissance trois ce qui implique que plus la vitesse ultrasonore dans le matériau va être élevée, plus l'atténuation va être basse. Globalement, ce terme de vitesse est celui, parmi ceux de l'équation 3.4, qui va vraiment être différent d'un composite à l'autre.

Il y a cependant quelques inversions. Par exemple, la résine composite MP7420Ex atténue plus que la 7351LS alors qu'elle est plus chargée. Ces inversions peuvent être dues à la présence d'additifs dans les formulations ou aux autres termes intervenant dans l'expression de l'atténuation mesurée ainsi qu'aux effets géométriques éventuels discutés ultérieurement.

Le fait de connaître l'atténuation dans les composites a une grande importance. En effet, chez STMicroelectronics, on utilise l'imagerie pour observer, à travers ces composites, la puce et les interfaces métalliques d'un circuit intégré. Il sera plus facile de faire une image d'un circuit encapsulé avec une résine composite HC100-1HA (82% de charges en volume) qu'avec la MP190ML (60.8% de charges en volume) car la première atténue moins à la même fréquence. La résolution de l'image sera donc meilleure.

Pour que la résolution soit bonne, il faut travailler à la plus haute fréquence possible (en prenant en considération l'épaisseur du matériau à observer). Il apparaît clairement qu'il est plus facile de différencier et donc de caractériser les composites par mesure d'atténuation à 20 MHz qu'à 10 MHz où les valeurs sont plus proches et donc plus difficiles à séparer.

Grâce à un modèle naïf détaillé en annexes, on justifie le fait que l'atténuation

est d'autant plus importante que le système est moins chargé en silice et ceci car l'atténuation est liée au volume relatif d'époxy.

4.5 Relations de Kramers-Kronig

La vitesse et l'atténuation ont été déterminées de façon indépendante l'une par rapport à l'autre. Les deux grandeurs sont reliées par les relations de Kramers-Kronig si elles sont dûes au même phénomène d'interaction de l'onde ultrasonore avec le matériau [21].

Les relations de Kramers-Kronig peuvent être appliquées dans les systèmes linéaires respectant les conditions de causalité, ce qui est le cas ici (la manifestation de la réponse du matériau à une sollicitation ne peut précéder l'arrivée du signal généré par celle-ci). Ces relations permettent de relier la dépendance fréquentielle de l'onde dans le matériau à l'atténuation et inversement.

La forme complète nécessite que les données soient prises sur une échelle de fréquence allant de zéro à l'infini. Elle est donc difficile à appliquer à un cas concret. La relation de Kramers-Kronig utilisée est l'approximation de O'Donnell, Jaynes et Miller [22] dont les équations sont les suivantes :

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi\omega^2}{2C_0^2} \frac{dC(\omega)}{d\omega} \quad (4.1)$$

$$\Delta C = C(\omega) - C_0 = \frac{2C_0^2}{\pi} \int_{\omega_0}^{\omega} \frac{\alpha(\omega')}{\omega'^2} d\omega' \quad (4.2)$$

$\alpha(\omega)$ est l'atténuation en fonction de la fréquence, $C(\omega)$ la vitesse du son en fonction de la fréquence, C_0 la vitesse du son à ω_0 .

Cette approximation suppose d'une part que les absorptions "résonantes" aient lieu à des fréquences nettement plus élevées et, d'autre part, que le système puisse être considéré comme homogène. Dans le cas présent, la distance entre les charges de

silice, quelques μm , est très faible devant la longueur d'onde (environ $350 \mu m$ à 10 MHz), et ceci induit l'inexistence d'une résonance importante.

A partir des valeurs mesurées de l'atténuation en fonction de la fréquence et des relations de Kramers-Kronig approchées, 4.1 et 4.2, les variations des vitesses avec la fréquence ont été calculées et comparées aux valeurs mesurées. Les mesures ont été faites sur différentes résines composites (taux de charges différents, chimie différente). Les résultats obtenus pour les composites 6300HA, 6600RA, MP8000 et 7351LS sont reportés sur les graphes 4.13, 4.14, 4.15 et 4.16.

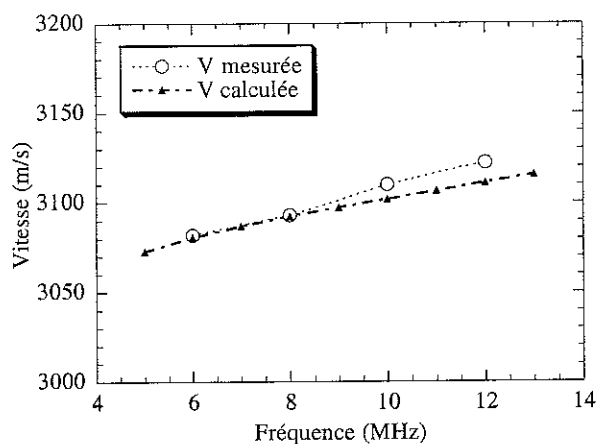


FIG. 4.13: Vitesse mesurée et calculée pour la résine 6300HA

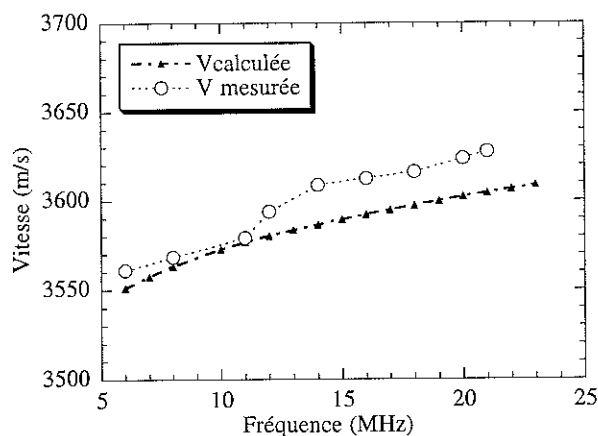


FIG. 4.14: Vitesse mesurée et calculée pour la résine 6600RA

Les figures 4.13, 4.14, 4.15 et 4.16 montrent une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et calculés. Cela permet la validation des mesures de vitesse et d'atténuation effectuées. Ceci signifie sans doute qu'il n'y a pas de trop gros défauts

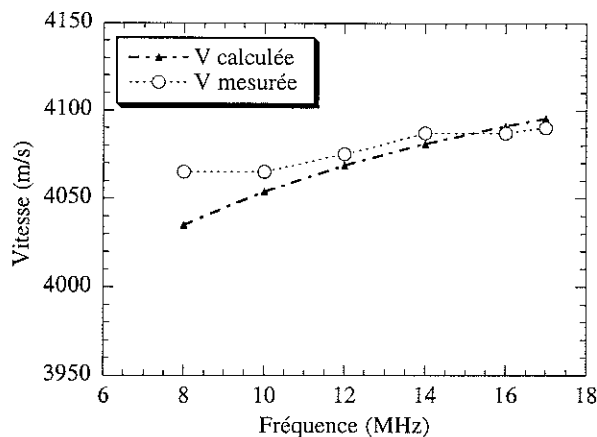


FIG. 4.15: Vitesse mesurée et calculée pour la résine MP8000

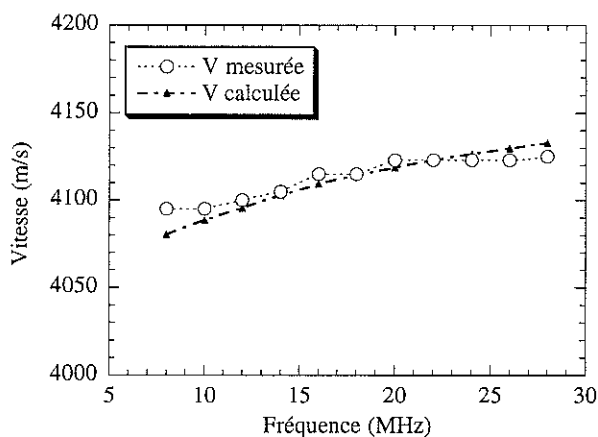


FIG. 4.16: Vitesse mesurée et calculée pour la résine 7351LS

dans les résines composites. En effet, si c'était le cas, il y aurait une résonance propre à ces anomalies et la relation de Kramers-Kronig approchée ne serait alors pas vérifiée. C'est une donnée supplémentaire à la caractérisation des échantillons.

Les relations 4.1 et 4.2 ne semblent pas trop mal vérifiées, bien que cette forme d'approximation des relations de Kramers-Kronig ne soit pas sans défauts : elles n'ont pas la parité en ω ordinaire et ne semblent pas adaptées à un solide viscoélastique ou de Kelvin par exemple. Ce point sera développé en annexe.

Notons aussi que la diffraction sur les grains apparaît comme une atténuation puisque de l'énergie qui devrait aller sur le récepteur se perd ailleurs dans l'échantillon. Cette diffraction est liée à la diffusion en avant elle-même avant est liée à la vitesse ultrasonore dans le milieu effectif [23].

4.6 Calculs de modules et recherche d'un modèle

En présence d'un mélange intime de deux produits, on cherche les propriétés de ce mélange en fonction des propriétés et des concentrations de chaque phase et de la géométrie de leur imbrication.

La finalité de la recherche d'un modèle est d'homogénéiser le composite c'est-à-dire de trouver, à partir des propriétés de ce composite et de sa structure, les propriétés du matériau équivalent.

Rappelons que nous considérons nos échantillons comme isotropes.

Il existe un éventail très riche de modèles dans la littérature scientifique pour décrire le comportement élastique d'un polymère renforcé. Notre cas est celui d'une matrice rigide avec des inclusions rigides en forte proportion (60% à 80% en volume).

Aucune théorie, à ce jour, n'existe vraiment pour un cas semblable où la phase la plus chargée est la phase discontinue de renfort. Notre cas peut être bien décrit par de la silice, sous forme de charges, perturbée par une matrice époxy, la continuité topologique existant uniquement dans la matrice époxy. Ici, les propriétés du composite sont très proches des propriétés de la silice (masse volumique par exemple).

Nous allons, cependant, essayé d'appliquer divers modèles en tâchant d'expliquer dans quelles limites ils peuvent décrire le matériau dont nous nous préoccupons.

Piché et Hamel [17] ont calculé les modules élastiques de polymères à partir de mesures de vitesses ultrasonores, et ceci pour des concentrations en charges inférieures à 50 %. De la même façon, les mesures de vitesse longitudinale, V_l , et transverse, V_t , permettent ici de calculer le coefficient de Poisson, σ , le module d'Young, E , le module de cisaillement, G , et le module de compressibilité, K , à partir des expressions suivantes :

$$\sigma = \frac{2V_t^2 - V_l^2}{2(V_t^2 + V_l^2)} \quad (4.3)$$

$$E = 2\rho V_t^2(1 + \sigma) \quad (4.4)$$

$$G = \rho V_t^2$$

$$K = \rho V_t^2 \left(\frac{V_l^2}{V_t^2} - \frac{4}{3} \right)$$

où ρ est la masse volumique des composites.

Le tableau 4.2 donne les valeurs des modules pour quelques composites, ainsi que pour l'époxy et la silice.

Résine	Charges silice (%)	E (GPa)	G (Gpa)	K (GPa)	σ (sans unité)
Epoxy	0	5.55	2.09	5.32	0.33
6300HA	58.1	15.89	6.76	8.19	0.176
MP190ML	60.8	18.28	7.4	11.52	0.235
6600RA	66.4	23.46	10.49	10.22	0.118
7320CR	68.4	23.93	10.23	12.09	0.170
6600CF	70.5	25.90	11.17	12.67	0.159
MP8000	70.7	27.49	11.38	15.71	0.208
7025A	72.8	27.70	11.73	14.46	0.181
MG47F	75.5	29.79	12.64	15.45	0.178
7351LS	77.2	29.27	12.02	17.26	0.217
X8492	78.2	32.01	13.65	16.30	0.172
MP7420Ex	80.9	33.81	14.72	15.99	0.148
HC100-1HA	82	34.42	14.55	18.14	0.183
Silice	100	72.9	31.15	36.82	0.17

TAB. 4.2: Modules

On note que le coefficient de Poisson des résines composites est très proche de celui de la silice.

Le module d'Young a été calculé d'après plusieurs modèles et comparé au module d'Young expérimental. On appelle module d'Young expérimental, le module d'Young

obtenu à partir des mesures de vitesses longitudinales et transversales et des équations 4.3 et 4.4.

Le module d'Young, appelé aussi module d'élasticité, a été choisi car il reflète bien la force liant les atomes dans un solide et permet donc une assez bonne description des composites.

Une description succincte de chaque modèle considéré est présentée.

- Modèles série et parallèle

Lorsque l'on manque d'information sur la géométrie de l'imbrication d'une phase dans l'autre, on utilise des modèles simples tels que les modèles en série et en parallèle.

Le modèle en série est basé sur l'hypothèse que les contraintes locales sont distribuées de façon uniforme et le calcul est fait comme une moyenne pondérée. Dans cette théorie, on ajoute donc les déformations.

Le modèle en parallèle est lui basé sur l'hypothèse que la déformation totale est uniforme dans les deux phases. Ce sont les contraintes ou forces qui sont donc ajoutées ici.

La figure 4.17 représente de façon schématique ces deux modèles. Les flèches représentent les contraintes.

Les équations relatives à ces modèles [24] sont les suivantes :

$$\text{Modèle en série: } \frac{1}{E} = \frac{1-c}{E_1} + \frac{c}{E_2}$$

$$\text{Modèle en parallèle: } E = (1-c) * E_1 + c * E_2$$

avec E : module de la résine composite, E_1 : module de l'époxy, E_2 : module de la silice et c : fraction volumique de silice.

Pour faire une analogie électrique, les modules d'Young s'ajoutent comme des capacités. La déformation stocke l'énergie statique dans la masse comme la tension entre les électrodes.

La figure 4.18 représente le module d'Young expérimental comparé au module d'Young calculé d'après les deux modèles série et parallèle.

Il apparaît que nos résultats ne coïncident pas avec ces deux modèles et ceci réside

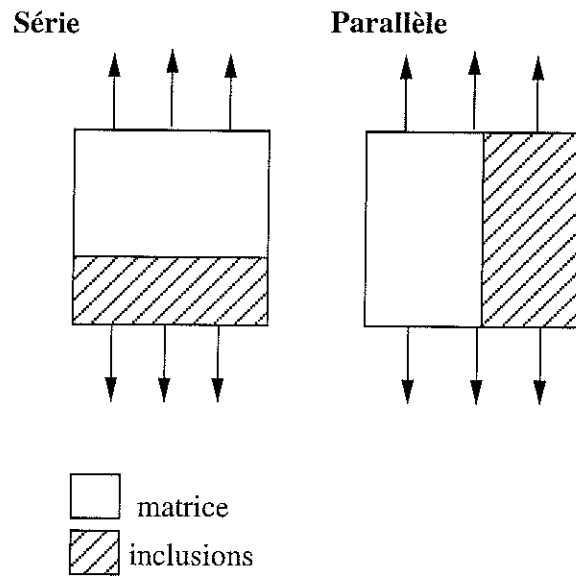


FIG. 4.17: Schémas modèles série, parallèle

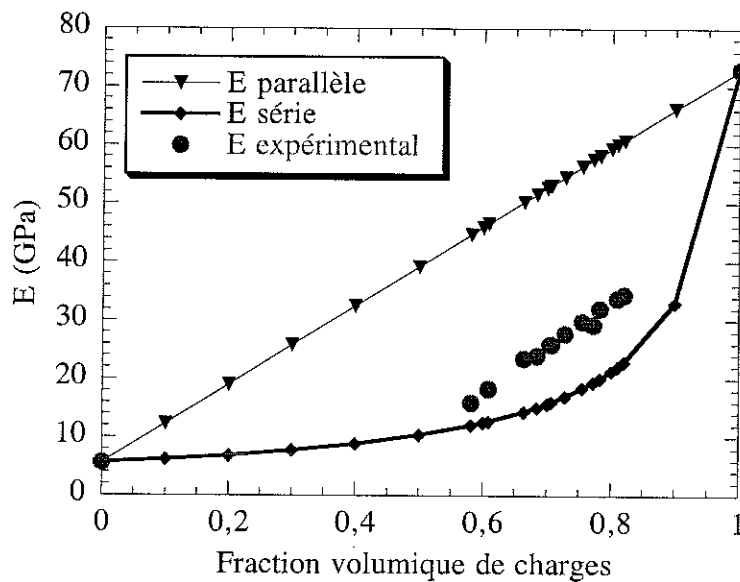


FIG. 4.18: Module d'Young en fonction de la fraction volumique de charges, modèles série et parallèle

dans le fort contraste existant entre les deux phases du composite. Pour un module d'Young des particules de silice très proche du module d'Young de la matrice époxy, les courbes tendraient vers le modèle en série.

Les deux approches série et parallèle donnent des valeurs extrêmes des modules.

Il a été suggéré par de nombreux auteurs [25], que ces deux modèles pourraient être combinés dans un modèle série-parallèle. Cependant, cela fait intervenir un paramètre arbitraire inconnu pour décrire la contribution relative de chaque phase.

- **Limites d'Hashin et Shtrickman** [26], [27] et [28]

Dans le cas où le désordre du composite est isotrope en moyenne, des considérations énergétiques donnent les bornes d'Hashin et Shtrickman. Ils ont établi les limites hautes et basses d'un modèle série-parallèle. Ces limites sont plus restrictives que celles données par les deux modèles série et parallèle qui ne sont pas isotropes en moyenne. La réponse du composite est supposée être isotrope et linéairement élastique. Les équations pour les limites hautes et basses sont détaillées dans l'article [27]. La séparation des limites hautes et basses dépend de la valeur du rapport du module d'Young des charges sur le module d'Young de la matrice.

La figure 4.19 représente le module d'Young expérimental comparé au module d'Young calculé d'après les deux limites hautes et basses d'Hashin et Shtrickman.

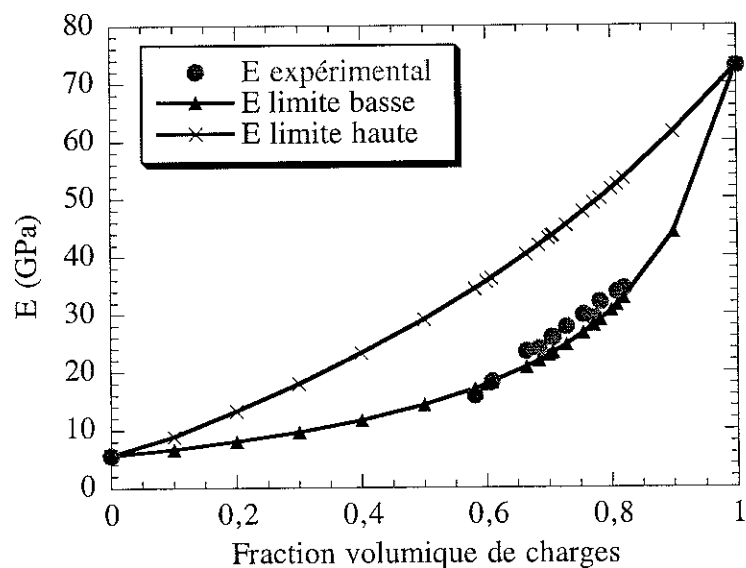


FIG. 4.19: Module d'Young en fonction de la fraction volumique de charges, limites Hashin Shtrickman

Les trois modèles qui suivent : Paul, Counto et Ishai sont des modèles série-parallèle. Ils ignorent l'inhomogénéité du composite et la différence entre les coef-

ficients de Poisson des deux matériaux constituant le composite. Ils donnent donc une description simpliste du composite sans en décrire rigoureusement la réalité physique.

Paul, Counto et Ishai ont recours à un modèle de deux phases, une zone sous forme de matrice polymère et une zone continue unique de renfort dans cette matrice. Ces trois modèles ont des formules dissymétriques ce qui est bien cohérent avec la dissymétrie topologique des composites.

Dans ces modèles, E_m est le module d'Young de la matrice (l'époxy dans notre cas), V_p , la fraction volumique de particules (donc ici de silice) et on pose $m = \frac{E_p}{E_m}$ avec E_p , module d'Young des particules de silice.

- Modèle de Paul [29]

Ce modèle simple suppose que l'on peut comparer la force appliquée sur un cube de composite (inclusions de matériau 2 dans la matrice 1) à la force appliquée sur une seule particule de matériau 2 incrustée dans un cube unité de la matrice 1.

La figure 4.20 donne une représentation schématique de ce modèle. Paul choisit comme modèle équivalent, un cube avec trois zones en série, deux zones matricielles et une zone matrice-inclusions. La zone matrice-inclusions étant elle assemblée en parallèle.

Ce modèle donne comme module d'Young de la résine composite E_c :

$$E_c = E_m \frac{1 + (m - 1)V_p^{2/3}}{1 + (m - 1)(V_p^{2/3} - V_p)}$$

La figure 4.21 représente le module d'Young expérimental comparé au module d'Young calculé d'après le modèle de Paul.

Ce modèle amplifie dans le calcul la contribution du polymère, ce qui peut expliquer l'écart, cependant faible, avec nos résultats expérimentaux. Dans les composites étudiés, en effet, la concentration du polymère époxy reste faible par rapport à celle des charges en silice.

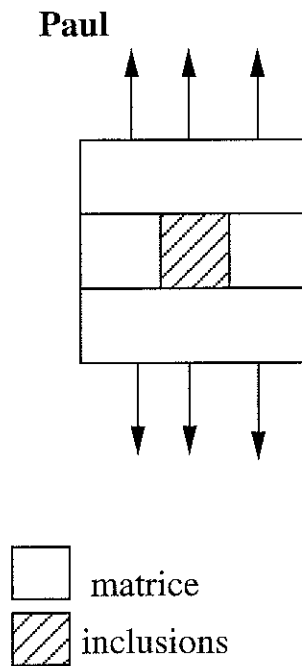


FIG. 4.20: Schéma du modèle de Paul

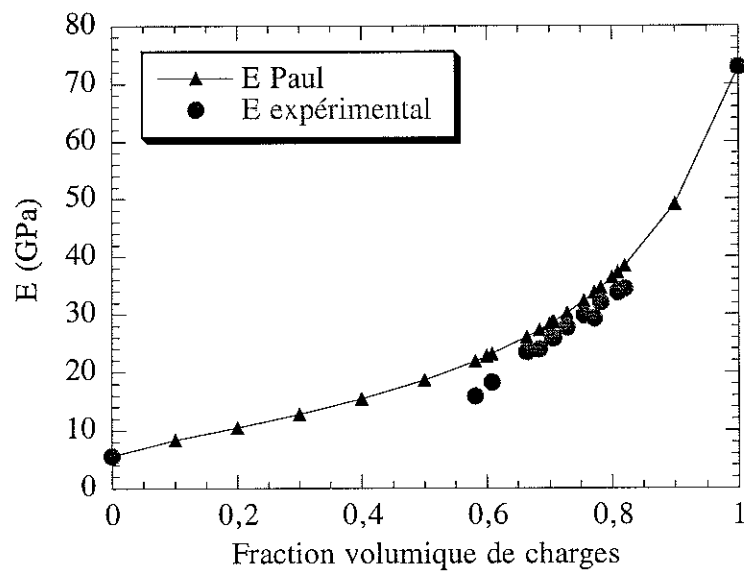


FIG. 4.21: Module d'Young en fonction de la fraction volumique de charges, modèle de Paul

- Modèle de Counto [24], [30]

C'est un modèle très proche de celui de Paul. Counto considère un cylindre de renfort au centre d'un cylindre de matrice de volume unité. Dans ce cas, le module d'Young de la résine composite E_c est donné par :

$$\frac{1}{E_c} = \frac{1 - V_p^{1/2}}{E_m} + \frac{1}{\frac{1 - V_p^{1/2}}{V_p^{1/2}} E_m + E_p}$$

Le $V^{1/2}$ vient de l'hypothèse géométrique particulière qui ici semble peu justifiée.

La figure 4.22 représente le module d'Young expérimental comparé au module d'Young calculé d'après le modèle de Counto.

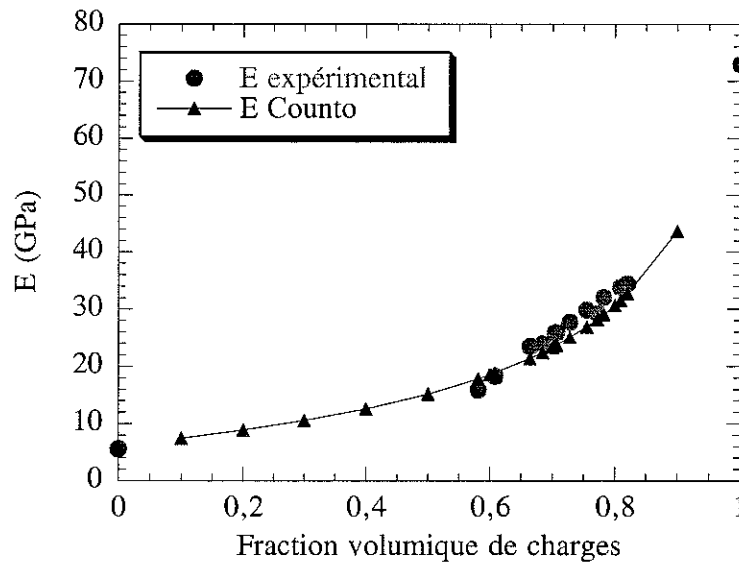


FIG. 4.22: Module d'Young en fonction de la fraction volumique de charges, modèle de Counto

On voit que nos résultats sont très proches des deux modèles de Paul et de Counto.

- Modèle d'Ishai et Cohen [31]

Ils utilisent le même modèle que Paul en considérant une déformation continue du matériau à la séparation des deux phases. Ishai et Cohen choisissent, en fait, comme modèle équivalent, un cube avec deux zones en parallèle, une zone matricielle entourant une zone matrice-inclusions. La zone matrice-inclusions est elle assemblée en série.

La figure 4.23 donne une représentation schématique de ce modèle.

Ishai et Cohen donnent comme module d'Young de la résine composite E_c :

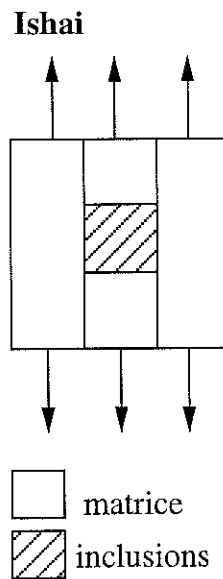


FIG. 4.23: Schéma du modèle d'Ishai

$$E_c = E_m \left(1 + \frac{V_p}{\frac{m}{m-1} - V_p^{1/3}} \right)$$

La figure 4.24 représente le module d'Young expérimental comparé au module d'Young calculé d'après le modèle d'Ishai et Cohen.

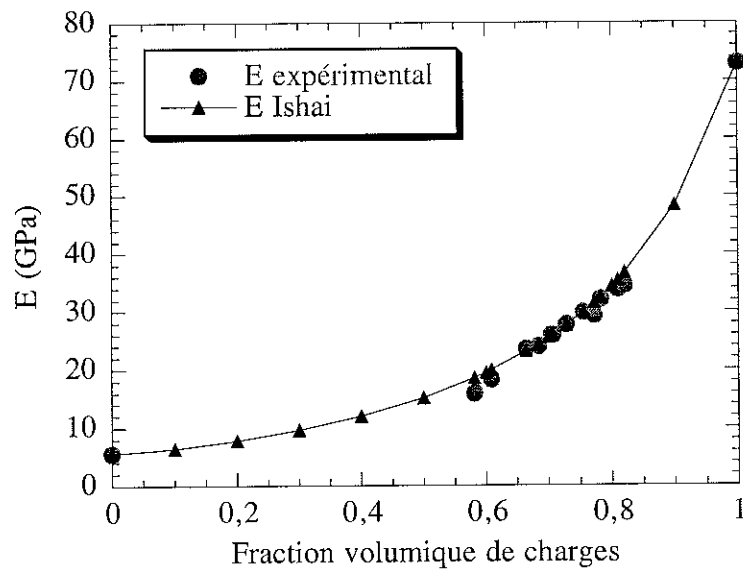


FIG. 4.24: Module d'Young en fonction de la fraction volumique de charges, modèle d'Ishai

Ce modèle est un de ceux qui ajustent le mieux nos résultats expérimentaux. Ce résultat peut être cohérent puisque la contribution du polymère va être assez faible dans le calcul, comme dans la réalité où ce sont principalement les charges de silice qui vont conférer au matériau ses propriétés particulières.

De plus, la présence de "coatings" dans les échantillons mesurés permet une excellente adhésion entre les charges et la matrice, ce qui peut être assez bien décrit comme cette continuité à l'interface des deux matériaux dans le modèle.

Les modèles qui viennent d'être décrits sont des modèles qui ne tiennent pas compte ni de l'inhomogénéité ni du désordre des échantillons, ni du coefficient de Poisson.

Il existe de nombreux autres modèles beaucoup plus complexes et reposant sur des théories plus ou moins simplifiées de diffusion simple ou multiple.

Le modèle de Kuster et Toksoz [32] repose sur des considérations de diffusion simple. Ils ont considéré des inclusions sous forme de microsphères et ont calculé le champ diffusé par ces microsphères, sans prendre en considération les diffusions multiples.

Berryman [33] ne prend pas en compte les effets de diffusion multiple et fait l'hypothèse que la somme des effets de diffusion simple est nulle, ce qui le rapproche d'une théorie de milieu effectif.

Enfin, le modèle de Devaney et Levine que nous présentons maintenant est plus complexe. C'est un modèle basé sur une théorie de diffusion multiple prenant en compte les déphasages entre les inclusions et recherchant un milieu effectif tel que la perturbation moyenne par une inclusion soit nulle. C'est une généralisation de la démarche que Bruggemann avait appliqué à la polarisation diélectrique [34]. Ce modèle permet, du point de vue de la physique, de décrire de façon plus correcte le comportement d'un milieu à deux phases.

- **Modèle de Devaney et Levine** [23], [35] et [36]

Le modèle de Devaney et Levine s'applique normalement si les inclusions sont sphériques et de même diamètre, ce qui ne correspond pas tout à fait à notre cas. Il s'applique dans le cas où la longueur d'onde est bien supérieure à la taille des inclusions ce qui est, dans notre cas, faux pour les gros grains de silice (de 150 à 200 μm environ).

Dans ce modèle, les modules de compressibilité, K , et de cisaillement, G , sont donnés respectivement par les équations 4.5 et 4.6.

$$K = K_1 + \nu_2 \frac{(3K + 4G)(K_2 - K_1)}{3K + 4G + 3(K_2 - K_1)} \quad (4.5)$$

$$G = G_1 + \nu_2 \frac{5(3K + 4G)G(G_2 - G_1)}{15K + 20G + 6(K + 2G)(G_2 - G_1)} \quad (4.6)$$

K_1 et G_1 sont relatifs à l'époxy et K_2 et G_2 à la silice.

Notons que ces équations sont autocohérentes comme c'est toujours le cas en théorie des milieux effectifs. K et G sont dans les membres de gauche et de droite des équations, ceci nécessitant une résolution numérique. Comme cela n'a pas été possible, les membres de droite des équations 4.5 et 4.6 ont été calculés avec les valeurs expérimentales de K et G .

Le module d'Young en a été déduit grâce à l'équation 4.7 et comparé ensuite aux valeurs expérimentales, cf. figure 4.25.

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad (4.7)$$

Le modèle de Devaney semble bien décrire le comportement de nos composites. C'est le modèle le plus complet de ceux qui ont été présentés dans cette étude. Les composites étudiés ici ont des taux de charges très élevés et il semble donc que les effets de diffusion multiple et d'interaction entre inclusions ne doivent pas être négligés. Il paraît donc logique que ce modèle soit celui qui se rapproche le plus de nos résultats expérimentaux.

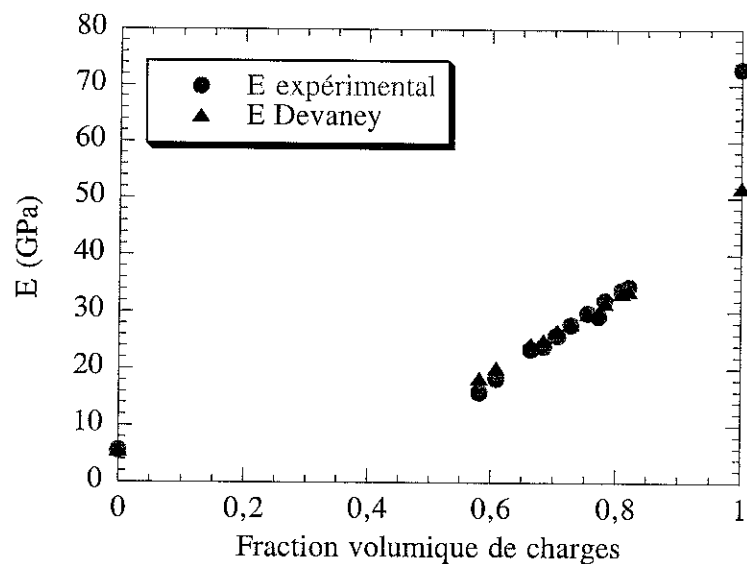
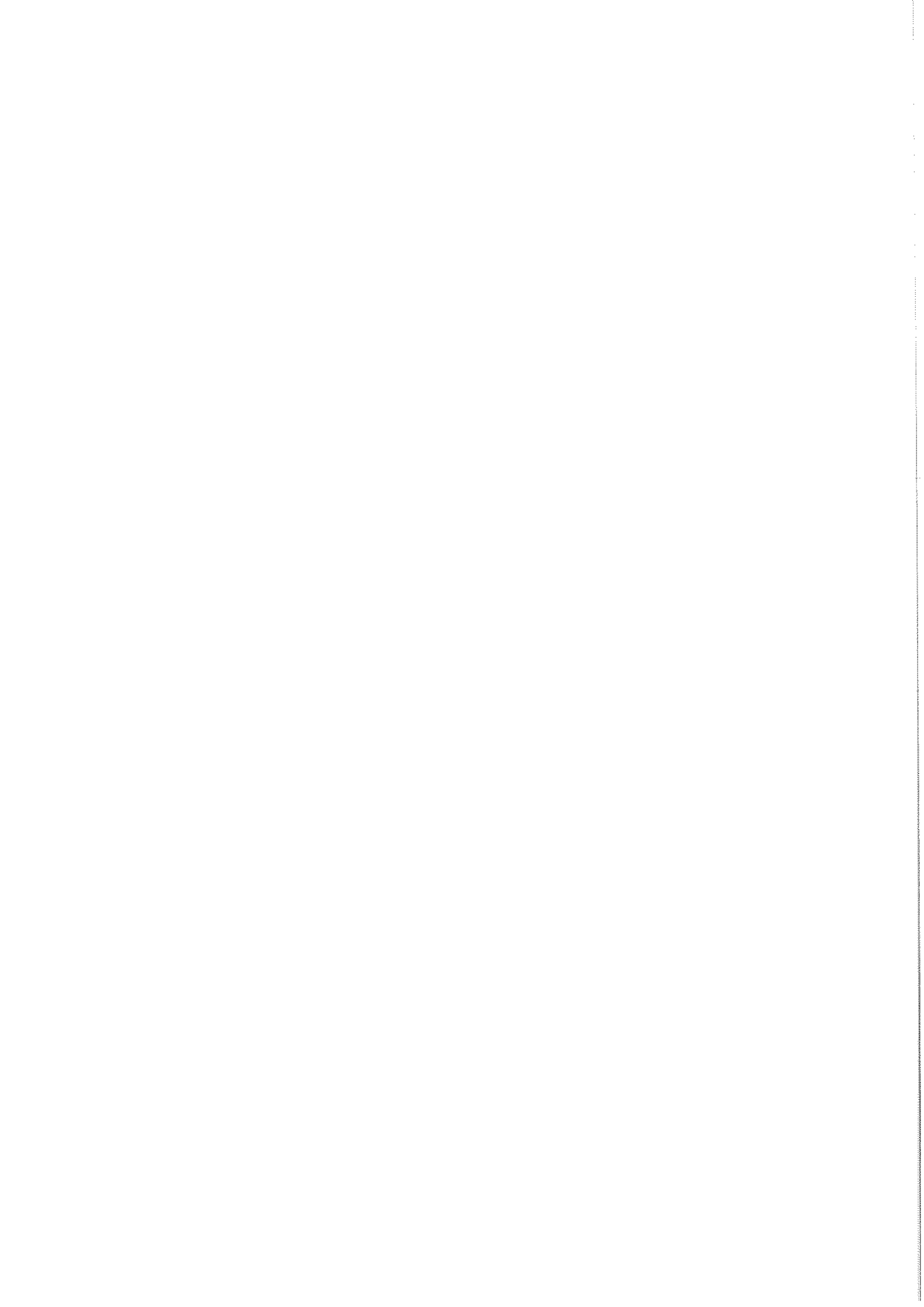


FIG. 4.25: Module d'Young en fonction de la fraction volumique de charges, modèle de Devaney

4.7 Conclusion

Les mesures de vitesse et d'atténuation ultrasonores ont été présentées et ont été reliées à la microstructure des composites. Ces mesures ont été validées par les relations de Kramers-Kronig. Les mesures de vitesse et d'atténuation ont permis d'accéder respectivement à l'élasticité et à la viscosité de ces matériaux. Les mesures de vitesse ont montré une variation linéaire en fonction de la fraction volumique de charges. Différents modèles ont été utilisés pour homogénéiser les composites et il semble nécessaire de prendre en compte la diffusion multiple par les charges de silice pour décrire le comportement élastique de ces matériaux.



Chapitre 5

Microscopie Acoustique

Dans le chapitre précédent, une caractérisation globale du matériau a été effectuée. Nous allons maintenant présenter une caractérisation locale par microscopie acoustique à balayage ou plus exactement par échographie haute résolution. Après avoir présenté brièvement le principe de la microscopie acoustique à balayage, nous expliquerons pourquoi cette technique est indispensable chez un fabricant de semiconducteurs comme STMicroelectronics. Nous présenterons ensuite le microscope acoustique à balayage Sonix, installé chez ST, puis aborderons les résultats expérimentaux obtenus.

5.1 Principe de la microscopie acoustique

La microscopie acoustique est une des applications des ultrasons. Cette microscopie utilise la propagation d'ondes ultrasonores à l'intérieur d'un matériau à examiner [37]. Le principe du microscope acoustique à balayage est de parcourir la surface d'un échantillon avec un faisceau focalisé d'ultrasons. L'ensemble des échos réfléchis (ou transmis) permet d'obtenir une image de la surface balayée. De plus, il est possible de balayer l'échantillon en profondeur pour obtenir des images en coupe. Nous avons aussi la possibilité de travailler directement sur le signal en positionnant le faisceau sur un point précis.

La résolution est de l'ordre du micron, c'est-à-dire sensiblement la même que pour un microscope optique mais avec l'avantage d'observer le matériau en profondeur [38].

Le faisceau acoustique est focalisé au moyen d'une lentille sphérique. Les ultrasons vont être réfléchis à la surface du matériau solide à examiner, lequel se trouve au point de focalisation du faisceau acoustique incident. La pièce à examiner ainsi que le transducteur sont dans une cuve d'eau. Comme l'impédance caractéristique de solides (silice, métal ou verre) est très grande par rapport à celle de l'eau, le coefficient de réflexion est très élevé.

Il est possible de travailler en réflexion (un seul transducteur joue alors à la fois le rôle d'émetteur et de récepteur) ou en transmission (un transducteur émet le signal, un autre récupère les signaux transmis).

En réflexion, l'intensité acoustique réfléchie repassera par le même chemin que le faisceau incident, sera détectée par le même transducteur et transformée en signal électrique.

5.1.1 Focalisation des ondes ultrasonores

Les transducteurs utilisés, au cours de ce travail, par le microscope acoustique Sonix sont des transducteurs focalisés.

Il s'agit de piézoélectriques classiques qui, au lieu de posséder une couche avant de protection constituée par une lame à faces parallèles, possèdent en face avant une lentille acoustique. La géométrie est alors modifiée et il est possible de concentrer l'énergie ultrasonore dans un petit cylindre, et donc d'augmenter la sensibilité.

C'est en modifiant le front d'onde pour avoir une surface d'onde concave que l'on obtient une focalisation du faisceau ultrasonore.

La géométrie d'un faisceau focalisé est représentée sur la figure 5.1. L'énergie est donc concentrée dans ce cylindre appelé tache focale, de diamètre d et de longueur F_z à la distance F de la pastille donnés par :

$$d = \lambda \frac{F}{D}$$

F étant la distance focale, D , le diamètre du transducteur. On a la distance focale très grande devant le diamètre du transducteur.

$$F_z = 4\lambda \left(\frac{F}{D}\right)^2$$

λ est la longueur d'onde.

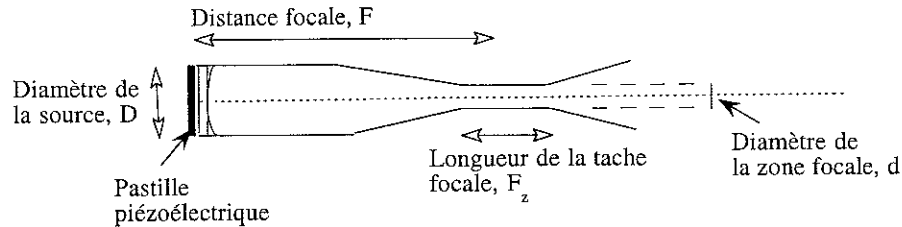


FIG. 5.1: Géométrie d'un faisceau focalisé

La focalisation implique d'avoir une grande quantité de couplant entre le piézoélectrique et l'échantillon, d'où la présence d'une cuve remplie d'eau permettant l'immersion des pièces et le déplacement du transducteur pour sonder les échantillons. Cette immersion permet une bonne reproductibilité des conditions de couplage.

5.1.2 Mode de balayage

Le microscope acoustique peut fonctionner de façons différentes, suivant le mode de balayage utilisé. Il y a trois modes de fonctionnement appelés mode A, B ou C (plus connus par les utilisateurs sous les appellations AScan, BScan et CScan). Le transducteur peut être déplacé dans les 3 directions X, Y, Z, la direction Z déterminant le point focal.

Dans le mode A, le transducteur reste fixe à un point au-dessus de l'échantillon et est focalisé à une profondeur précise dans l'échantillon. On étudie un point précis, [39].

Dans le mode B, le transducteur est déplacé mécaniquement dans la direction X et est incrémenté dans la direction Z. Ce mode donne une image en coupe verticale ($2D(X, Z)$ ou $2D(Y, Z)$).

Dans le mode C, on bouge à la fois le transducteur dans les directions X et Y, et le résultat est une image en coupe (2D(X,Y)) à une profondeur spécifique dans l'échantillon étudié.

La figure 5.2 représente schématiquement les modes de balayage A et C.

Ainsi, en déplaçant le capteur produisant le faisceau acoustique parallèlement à la surface de l'échantillon (mode imagerie), on obtient une cartographie qualitative des caractéristiques mécaniques du matériau. En déplaçant le capteur perpendiculairement à la surface de l'échantillon (caractérisation par signature acoustique), il est possible de déterminer de façon quantitative les propriétés locales du matériau, sur la tache focale.

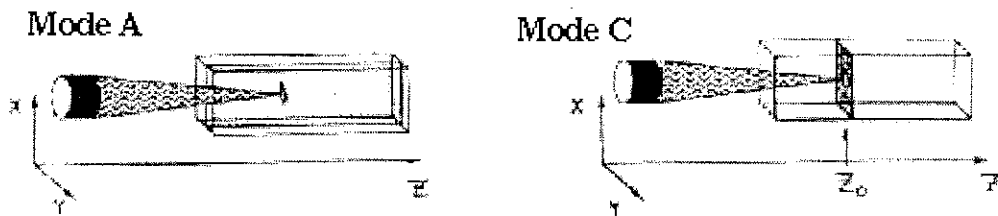


FIG. 5.2: Modes A et C

5.1.3 Contraste

Le contraste de l'image obtenue par microscopie acoustique est dépendant des propriétés locales du matériau [40]. Il est déterminé par la variation de la densité, des propriétés élastiques et de l'atténuation acoustique du milieu étudié. Aux effets de la variation d'amplitude de l'écho se superposent des effets de variation de phase d'un point à l'autre de l'échantillon. On peut faire des images d'amplitude ou de phase selon le contraste [41]. Il peut être dépendant de l'amplitude de l'écho réfléchi ou de sa polarité.

Des comparaisons d'amplitude et de polarité permettent ainsi de différencier, par exemple, un trou d'une délamination (interface résine-air défini dans le paragraphe suivant) d'un bon interface.

5.2 Etude des composites d'encapsulation par microscopie acoustique

La microscopie acoustique est un outil très utile en microélectronique. En particulier, elle donne beaucoup d'informations sur les couches métalliques sur semi-conducteurs, leur épaisseur, leur adhérence sur le substrat et l'existence d'une couche intermédiaire d'oxyde [42].

Chez STMicroelectronics à Grenoble, le microscope Sonix permet, par exemple, de contrôler la présence de défauts à une interface, en particulier entre la puce et la résine d'encapsulation, et des délaminations. La délamination correspond à une interface résine air, cf. images en annexes. L'impédance acoustique de l'air étant nulle, le coefficient de réflexion est -1 donc tout l'écho est réfléchi avec une inversion de phase. Pour contrôler des délaminations, on fait des images en phase en cherchant des inversions de phase dans le signal réfléchi. Les endroits présentant cette particularité seront colorés en rouge sur l'image. On pourra dire alors que les zones rouges sont les zones délaminées. Les transducteurs utilisés chez STMicroelectronics ont des fréquences comprises entre 15 MHz et 100 MHz.

A partir des ondes ultrasonores réfléchies et transmises, une image acoustique d'une grande précision est réalisée. Chaque point de cette image est fonction de l'énergie acoustique réfléchie. Grâce au transducteur focalisé piézoélectrique, (cf. paragraphe 5.1.1), et à la très haute précision de déplacement des moteurs, la méthode se révèle très sensible à des variations locales des propriétés mécaniques du matériau étudié.

En variant la distance séparant le transducteur de l'échantillon, on obtient une focalisation différente, et donc une image à une profondeur différente dans l'échantillon.

Cette méthode permet donc d'obtenir des images des circuits de très grande qualité, en profondeur, sans les détruire. Cette technique est devenue, de ce fait, indispensable au contrôle de qualité des circuits intégrés.

5.3 Microscope acoustique Sonix

5.3.1 Description

Le schéma général des composants d'un microscope acoustique à balayage, provenant du constructeur Sonix, est donné figure 5.3.

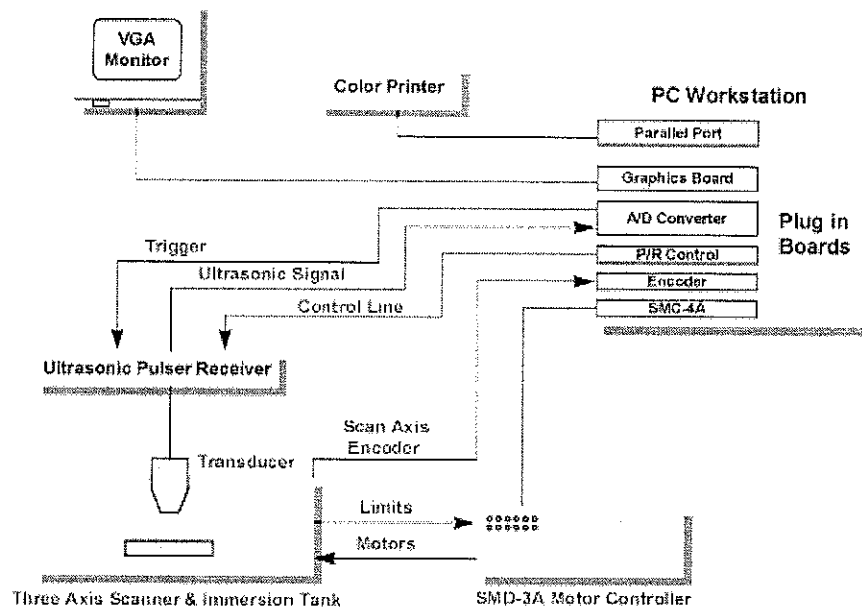


FIG. 5.3: Schéma constructeur

De courtes impulsions d'énergie acoustique (ultrasons) sont produites par le transducteur et les ultrasons sont réfléchis et transmis. Les échos reçus par le transducteur sont analysés sur un oscilloscope digital.

Il est indispensable de travailler dans la zone de champ proche où l'énergie est concentrée. Les transducteurs disponibles chez STMicroelectronics sont des transducteurs focalisés circulaires de différentes fréquences, 15 MHz, 30 MHz, 75 MHz, 100 MHz. Ces différents transducteurs sont utilisés selon l'épaisseur des échantillons à analyser. Une haute fréquence autorisera une petite longueur d'onde donc une meilleure résolution. Cependant, les ultrasons pénétreront sur une épaisseur plus petite qu'avec une fréquence moindre.

Quelques caractéristiques des transducteurs utilisés chez STMicroelectronics sont

répertoriées dans le tableau 5.1.

La longueur de zone focale, F_z , correspond à une chute d'amplitude inférieure à 6 dB.

La vitesse longitudinale des ultrasons dans l'eau est de 1470 m/s. Dans le tableau 5.1, D est le diamètre de la lentille, ℓ la longueur de la zone de champ proche (ou de Fresnel), F la distance focale, μ le demi-angle d'ouverture de la lentille, d le diamètre du faisceau et F_z la longueur de la zone focale.

Fréquence (MHz)	D (cm)	ℓ (cm)	F (cm)	μ (deg)	d (mm)	F_z (mm)
15	0.635	10.2	1.27		0.203	2.98
30	0.635	20.4	2.5	13	0.2	5.77
50	0.635	34	3	11	0.144	5.07
75	0.3	11.4	1.2	13	0.038	2.4
100	0.635	68	1.27		0.03	0.470

TAB. 5.1: *Caractéristiques des transducteurs*

Le traitement du signal se fait à l'aide de portes de mesure. Les portes mesurent le signal transmis ou réfléchi afin d'associer à chaque point un temps et une amplitude. L'amplitude mesurée est celle de la plus grande crête du signal se trouvant dans la porte. Le temps mesuré est le temps qui s'écoule entre l'émission des ultrasons et l'apparition de la plus grande crête du signal qui se trouve dans la porte. Le réglage de la hauteur de la porte permet l'ajustement du seuil minimum de prise en compte du signal.

Il existe différentes portes. La porte appelée porte de données est positionnée sur l'écho de la surface sur laquelle on veut faire la focalisation.

- Transformée de Fourier

La transformée de Fourier permet de passer du domaine temporel au domaine fréquentiel et d'avoir donc la réponse en fréquence d'un signal.

On utilise la porte de transformée de Fourier en la plaçant sur l'écho dont on veut avoir la réponse en fréquence.

- Tami, Tomographic Acoustic Micro Imaging

Le tami est une technique permettant de générer des images en couches très rapidement. Le matériau est scanné une fois seulement et trente images en mode C sont alors générées, représentant des tranches en profondeur de l'échantillon. En positionnant la "porte" du tami à l'endroit où on désire que le "découpage virtuel" en tranches commence et en détaillant les positions des focus à faire, on obtient une analyse de l'échantillon sur toute son épaisseur.

Cette technique présente de nombreux intérêts, notamment la simplicité du montage, la rapidité et l'exceptionnelle qualité de l'analyse.

5.3.2 Résultats expérimentaux

Nous présentons maintenant quelques résultats expérimentaux. Précisons que nous nous sommes plus particulièrement intéressés à des résines composites présentant des trous ou porosités afin d'établir un protocole d'étude de résine composite dont le moulage a été défectueux.

La résolution fréquentielle des transformées de Fourier est définie en fonction de la fréquence d'échantillonnage :

Si F_e est la fréquence d'échantillonnage du signal, et si N désigne le nombre de points sur lesquels la transformée de Fourier est effectuée, alors la résolution fréquentielle est F_e/N . Les mesures ont été réalisées avec un échantillonnage de 500 MHz, sur 512 points, ce qui donne une résolution fréquentielle d'environ 1 MHz.

Nous présentons ici des résultats obtenus en réflexion c'est-à-dire dans la configuration où le même transducteur joue le rôle d'émetteur et de récepteur. Les échantillons sont des résines composites moulées en boîtiers standard de dimensions latérales 28 mm * 28 mm et de 3.4 mm d'épaisseur.

Les images présentées ici ont été réalisées avec une résolution de 72 dpi * 72 dpi, (dpi: dot per inch).

Protocole

On fait tout d'abord une image en profondeur de l'échantillon. Cela permet d'avoir une première approche de la constitution en volume de l'échantillon (présence ou non de défauts).

Le signal d'entrée correspond à la réflexion des ultrasons sur la face supérieure de l'échantillon. L'écho de fond correspond, lui, à la réflexion des ultrasons sur la face inférieure de l'échantillon après l'avoir traversé deux fois (une fois à l'aller et une fois au retour puisqu'on travaille en réflexion).

La position de ces deux échos (entrée et fond) détermine le temps de vol, c'est-à-dire le temps mis par les ultrasons pour traverser l'échantillon. Connaissant l'épaisseur de l'échantillon, on peut ainsi en déduire la vitesse des ultrasons dans le matériau.

Si l'échantillon présente un ou plusieurs défauts (trous, fissures...) visibles à l'image, on positionne le transducteur sur le (ou les) défaut(s) pour observer le (ou les) signal(aux) réfléchi(s).

Si l'écho de défaut n'est pas trop étendu, à partir de la vitesse des ultrasons dans l'échantillon et du temps mis par les ultrasons pour parcourir la distance entre la surface de la résine et le défaut, on peut en déduire la profondeur de celui-ci dans l'échantillon.

Pour compléter les informations déjà obtenues, une transformée de Fourier du signal de défaut permet d'avoir la réponse en fréquence du défaut. Ainsi, si c'est un trou, on sait que le coefficient de réflexion est -1 et que tout le signal est réfléchi. On a alors une transformée de Fourier très proche de la réponse en fréquence du transducteur.

Un balayage en mode B (BScan) permet de se rendre compte de l'étendue du défaut. Si l'écho de défaut est très étendu, une analyse par tami peut être complémentaire pour connaître la hauteur du défaut.

Si le défaut est un trou de taille proche de la longueur d'onde, il y a résonance et ceci

donne un écho de défaut étendu et bruiteux.

Si la résine présente de très nombreux défauts, par exemple de très nombreux trous sur tout l'échantillon, on a de nombreux échos de défaut et le signal est alors très difficile à analyser.

Transformée de Fourier et atténuation

Les figures 5.5 et 5.4 sont respectivement les transformées de Fourier (TF sur les légendes) de signaux de réflexion (surface supérieure et fond) d'un morceau de plexiglas et d'une résine MP8000 de mêmes dimensions (dimensions latérales 28 mm * 28 mm, épaisseur de 3.4 mm). Ces mesures sont effectuées avec le transducteur 30 MHz.

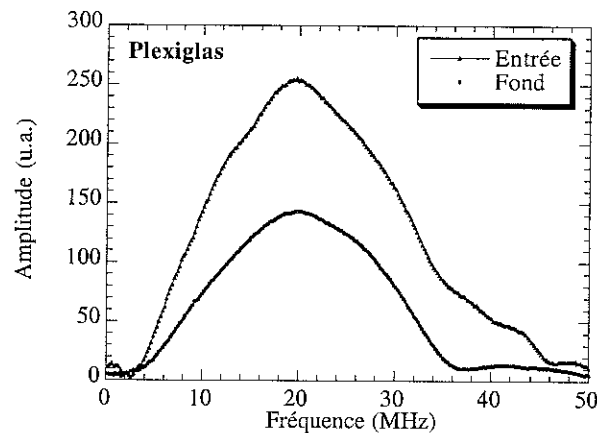


FIG. 5.4: TF plexiglas

Dans le cas du plexiglas, l'amplitude de la transformée de Fourier chute et la valeur maximale de cette amplitude est quasiment à la même fréquence. Dans le cas de la résine, l'amplitude de la transformée de Fourier chute beaucoup plus et il y a un déplacement du maximum vers les basses fréquences. Les résines se comportent donc comme de mauvais filtres passe-bas. Ces résultats mettent en évidence le caractère fortement atténuant des résines étudiées.

Comme nous l'avons souligné lors du paragraphe 4.4, chapitre 4, le polymère atténue très fortement le signal. Ainsi, malgré la disponibilité de plusieurs transducteurs fonctionnant à différentes fréquences, la forte atténuation observée au-dessus

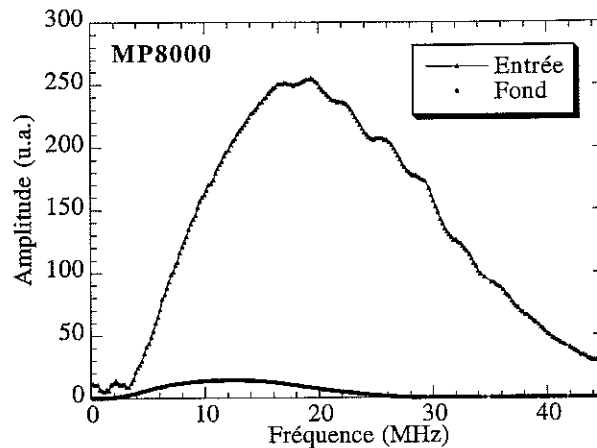


FIG. 5.5: TF MP8000

de 30 MHz a limité notre utilisation au transducteur 15 MHz. C'est un transducteur à large bande, dont le spectre fréquentiel est centré sur 10 MHz et a une largeur de 10 MHz à mi-hauteur.

A 15 MHz, le diamètre de la tache focale est de 0.203 mm et sa largeur de 2.98 mm. Ceci implique qu'à cette fréquence de travail, le Sonix ne pourra détecter des défauts de tailles inférieures à ces limites.

Résine 7351 LS

Sur l'ensemble des images présentées ici, on peut voir une armature sur les côtés. C'est une partie de la grille métallique en cuivre que nous avons laissée pour permettre le moulage d'échantillons composés uniquement de résine. La focalisation a été faite sur cette grille pour tous les résultats présentés ici.

Une image de cet échantillon de résine 7351LS est présentée figure 5.6.

Sur cette image, on voit de très nombreuses anomalies sur une des diagonales de l'échantillon. Une coupe a permis de conclure que ces anomalies sont des trous dans la résine. La diagonale de positionnement de ces trous est la diagonale du canal d'injection (cf. chapitre 1, paragraphe 1.2). Il est très fréquent que les trous, quand il y en a, soient localisés à cet endroit de la résine. La technique de moulage utilisée ici

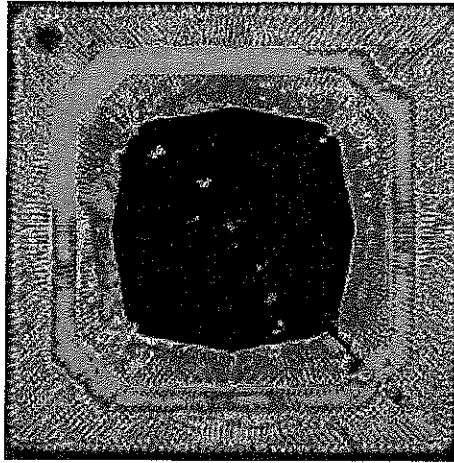


FIG. 5.6: Image résine 7351LS

a donc tendance à générer ce type de défauts.

La figure 5.7 donne le signal de réflexion obtenu en positionnant le transducteur sur un endroit propre de la résine, c'est-à-dire un endroit ne présentant pas, à l'image, de trous ou autres défauts.

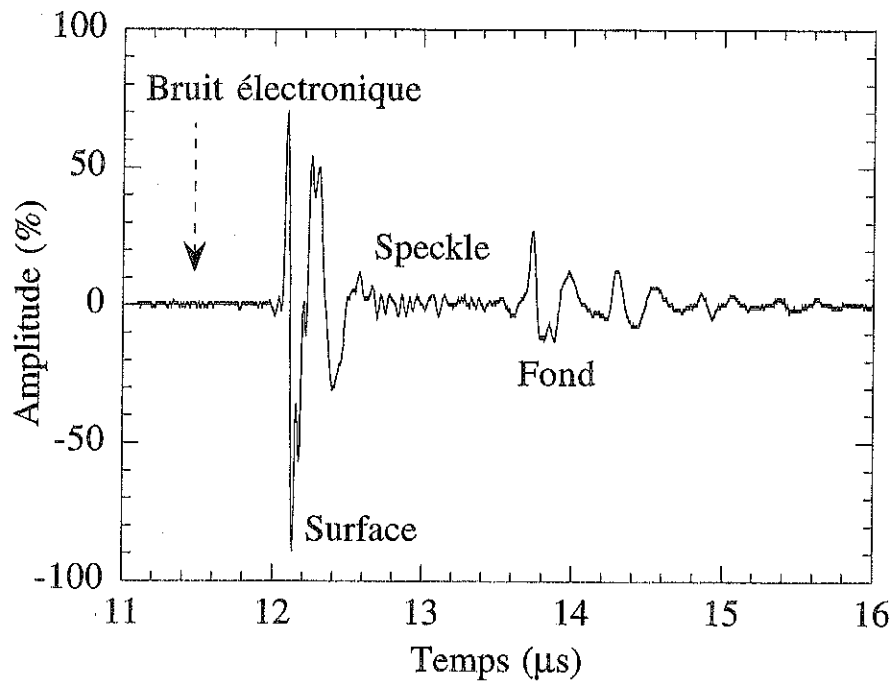


FIG. 5.7: Signal résine propre

Sur la figure 5.7, l'écho d'entrée, ou de surface, et l'écho de fond ont été indiqués.

Il semble important de noter la différence entre le bruit électronique (propre à

l'appareillage) et le bruit de structure ou "speckle" dû à la structure de la résine traversée [43]. Ce speckle correspond à des ondes revenant vers le transducteur après avoir traversé une partie du matériau sans être arrivées au fond de l'échantillon. Le speckle a une amplitude environ cinq fois plus importante que le bruit électronique. Ce speckle contient probablement de nombreuses informations sur la structure de la résine, peut-être même sur la répartition et taille des charges de silice, mais il se révèle très complexe à analyser.

Il est, de plus, gênant pour les analyses de circuits. En effet, si un circuit intégré est analysé au microscope acoustique et qu'un défaut sur la puce (à l'intérieur du boîtier) envoie un écho de taille inférieure au speckle, il ne pourra pas être détecté.

La figure 5.8 représente la transformée de Fourier du speckle.

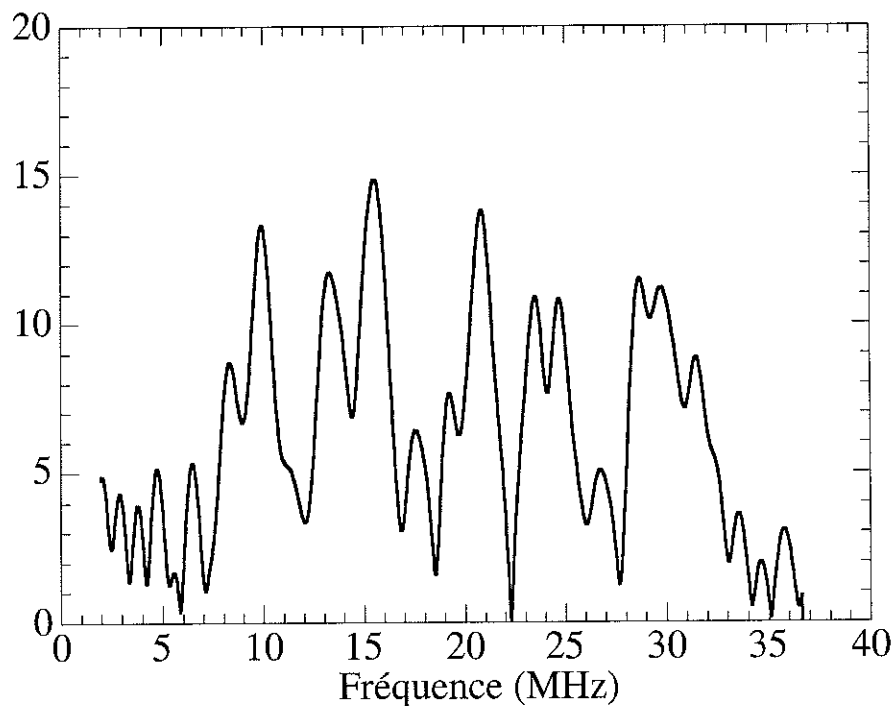


FIG. 5.8: TF Speckle

La gamme de fréquences est très large et semble montrer plusieurs fréquences prédominantes. Les hautes fréquences correspondraient à des charges d'environ $100 \mu m$ et les basses fréquences à des charges de taille d'environ $300 \mu m$, ce qui paraît élevé; On peut supposer l'existence d'interférences constructives de paquet de charges. Une étude plus approfondie de ce speckle pourrait apporter de plus amples

informations.

Sur la figure 5.7, le temps de propagation entre l'écho d'entrée et de fond est d'environ $1.7 \mu s$. L'échantillon ayant une épaisseur de 3.4 mm , la vitesse ultrasonore est donc de $4000 \text{ m/s} \pm 10 \text{ m/s}$. Cette précision est celle donnée par le traitement numérique effectué par le Sonix. Elle peut avoir un sens dans la comparaison entre des expériences mais certainement pas dans l'absolu du fait d'une erreur systématique liée à une définition peut-être arbitraire de l'optimisation.

Les figures 5.9 et 5.11 correspondent aux signaux de réflexion obtenus en positionnant le transducteur sur des endroits de la résine présentant des trous.

Les figures 5.10 et 5.12 représentent les transformées de Fourier des signaux de réflexion représentés figures 5.9 et 5.11.

Les transformées de Fourier ont été réalisées avec des fenêtres de $0.1 \mu s$.

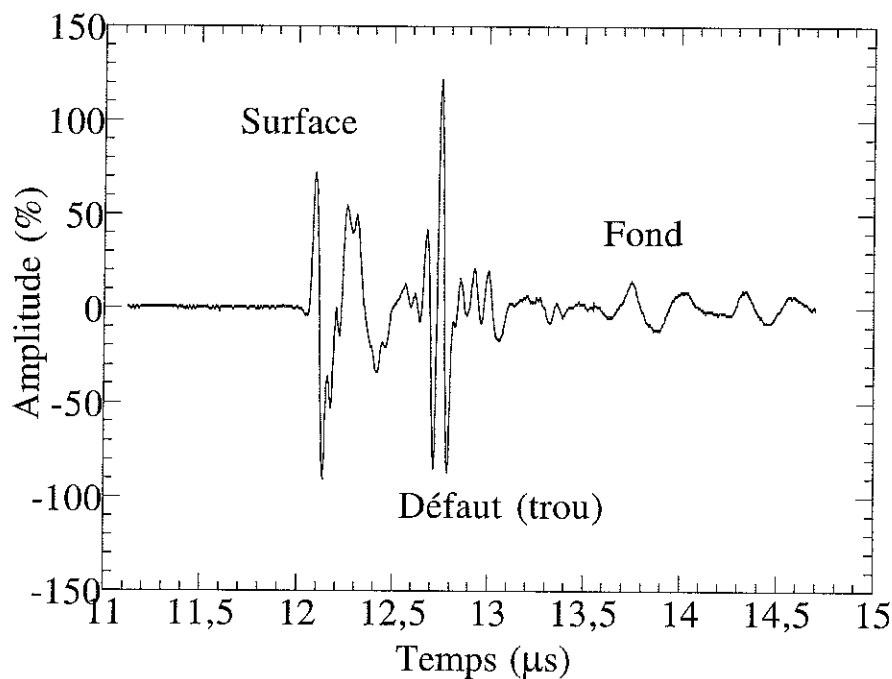


FIG. 5.9: Signal trou 1

Le temps séparant le signal d'entrée et l'écho du premier trou est de $0.65 \mu s$. Les ultrasons ont donc mis $0.65 \mu s$ pour parcourir la distance de la face supérieure de la résine au trou. La vitesse des ultrasons dans la résine étant de 4000 m/s , on peut en déduire la position de ce trou à 1.3 mm de la surface de l'échantillon.

Une étude avec des cales étalons pourrait, dans l'avenir, permettre de relier l'amplitude des échos de trou aux dimensions de ceux-ci.

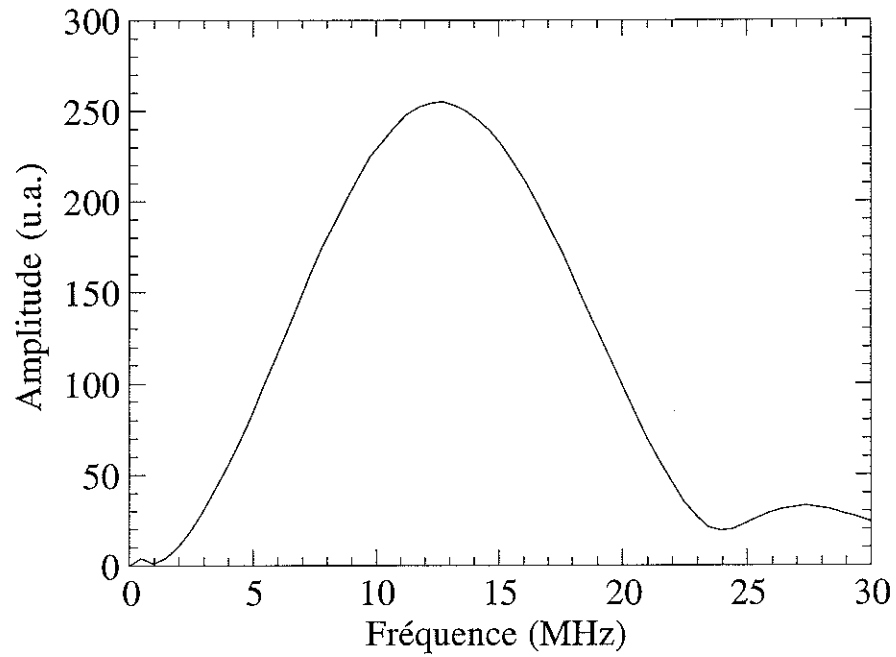


FIG. 5.10: TF trou 1

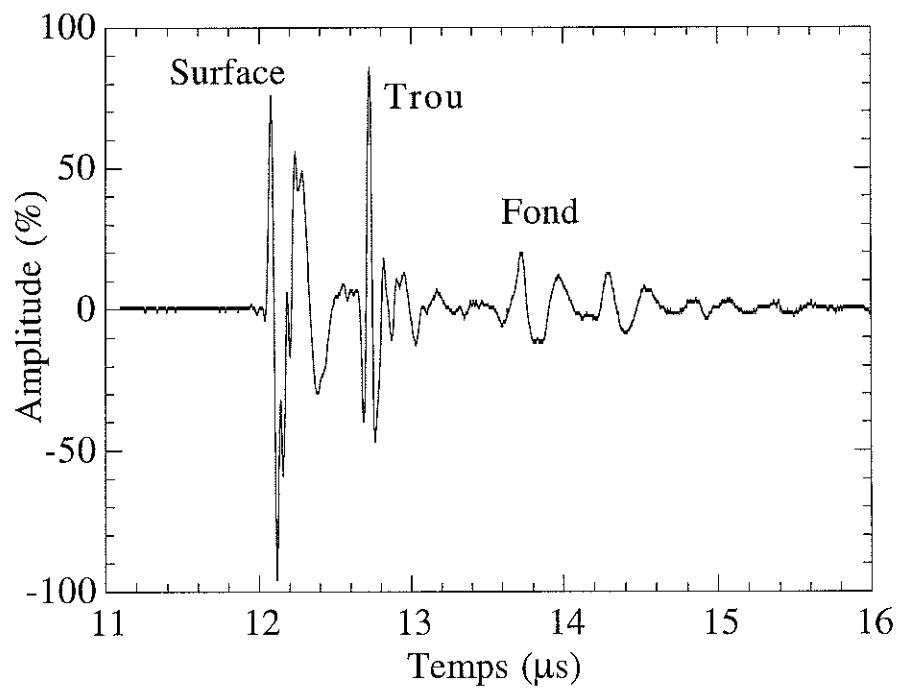


FIG. 5.11: Signal trou 2

Le temps séparant le signal d'entrée et l'écho du second défaut est de $0.6 \mu s$, d'où

la position de ce trou à 1.2 mm de la surface de l'échantillon.

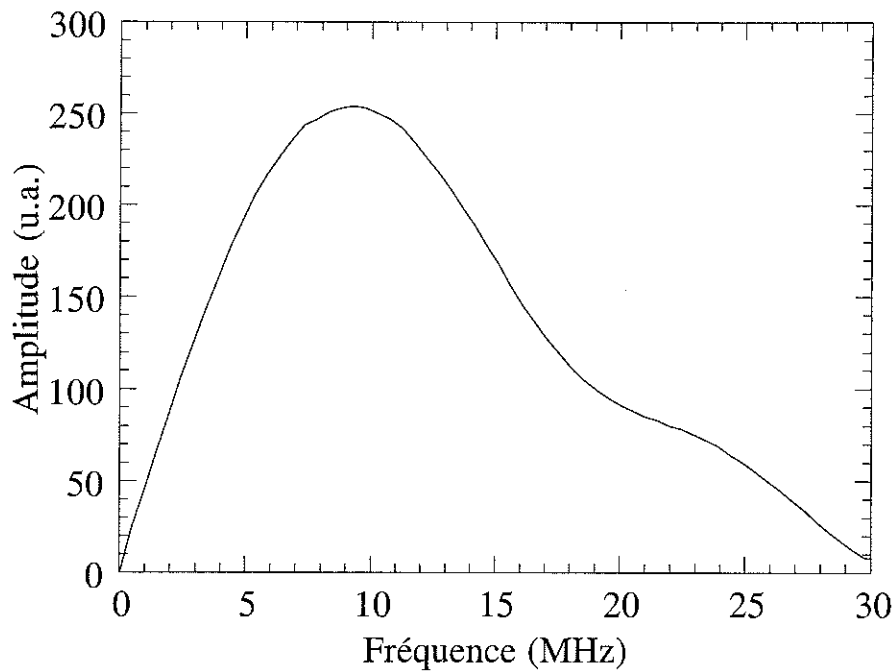


FIG. 5.12: TF trou 2

Ces transformées de Fourier ont un maximum vers 10-12 MHz et leur forme est large, laissant passer une gamme de fréquences étendue. La réponse en fréquence des défauts est donc assez proche de la réponse en fréquence du transducteur. La quasitotalité du signal a été réfléchi par ces trous.

Les transformées de Fourier sont uniformes, il n'y a pas de résonance, les trous ont des tailles bien supérieures à la longueur d'onde (environ $250 \mu\text{m}$ à 15 MHz).

Résine MP8000

Sur la figure 5.13, l'image avec "peak amplitude" en entête représente l'image de cet échantillon de résine MP8000.

La structure métallique en cuivre tout autour de la résine est visible sur cette image. La focalisation a été faite sur cette grille en cuivre à mi-hauteur de l'épaisseur de l'échantillon.

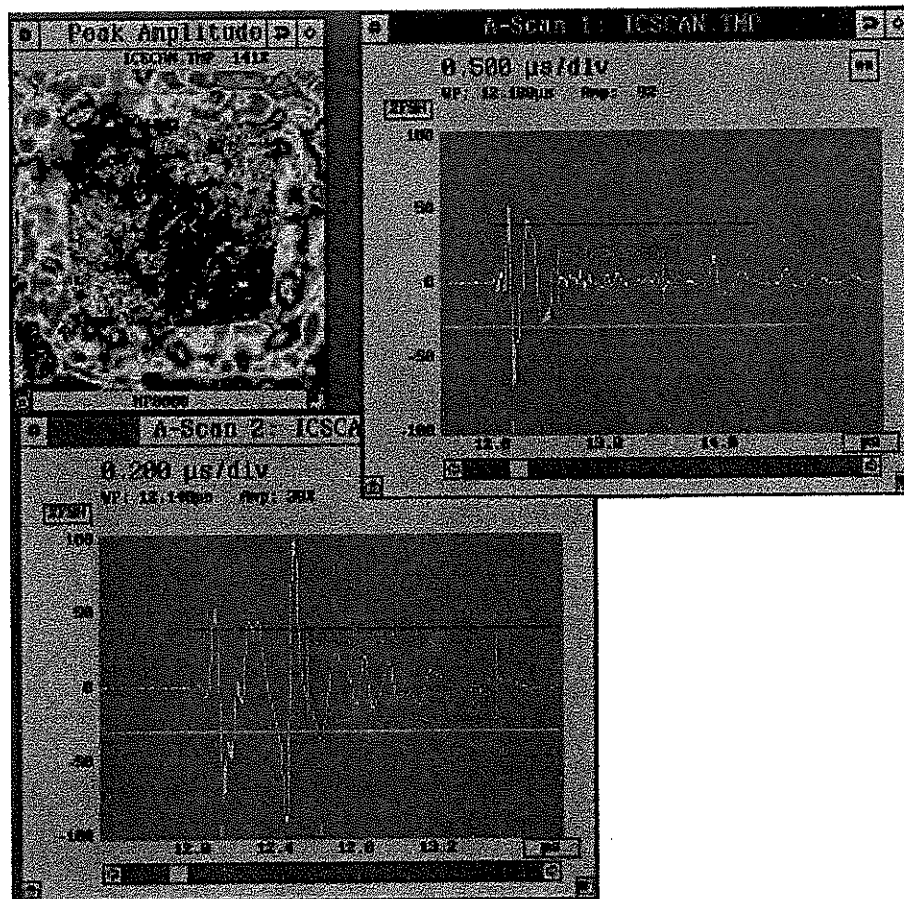


FIG. 5.13: Résine MP8000

Sur la figure 5.13 on voit les échos de réflexion obtenus en positionnant le transducteur sur un endroit propre de la résine (partie haute de la figure, AScan 1 en entête, croix 1 sur l'image) puis sur un endroit présentant un trou (partie basse de la figure, AScan 2 en entête, croix 2 sur l'image).

Sur le signal de la partie haute de la figure 5.13, (A Scan 1 en entête), le temps de propagation entre l'écho d'entrée et de fond est de $1.8 \mu\text{s}$. L'échantillon ayant une épaisseur de 3.4 mm, la vitesse ultrasonore est de $3800 \text{ m/s} \pm 8 \text{ m/s}$.

La partie basse de la figure 5.13, (A Scan 2 en entête), correspond au signal réfléchi par le trou. Les ultrasons ont mis 332 ns pour parcourir la distance de la surface de la résine au défaut observé. La position de celui-ci est donc à 0.6 mm de la surface.

L'écho de défaut est très perturbé et il est difficile de déterminer précidément le début et la fin de cet écho. Afin d'obtenir une information sur la profondeur de ce

trou dans l'épaisseur de la résine, un balayage en mode B est effectué.

La figure 5.14 représente ce balayage en mode B. Les 5 images (RF en entête) représentent 5 coupes à des positions latérales différentes dans l'échantillon. Les 5 images en coupe ont été faites dans la zone délimitée par les lignes rouges sur l'image ("peak amplitude" en entête). On vérifie sur la figure 5.14 que ces lignes passent bien au niveau du trou qui nous intéresse.

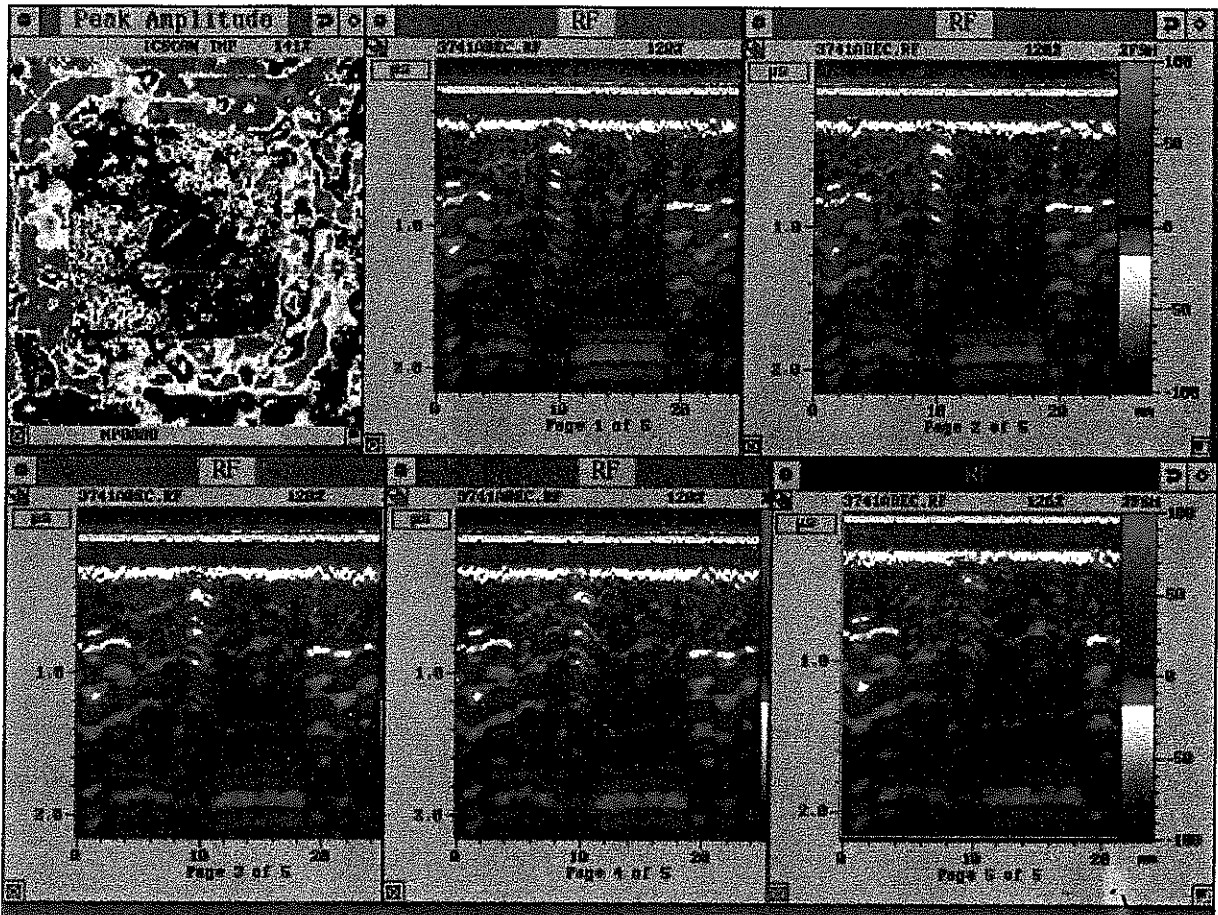


FIG. 5.14: Mode B d'une résine MP8000

Les valeurs données sur les cotés des images de mode B sont des valeurs arbitraires. Sur ces photos, le haut et le bas de l'image correspondent respectivement aux parties supérieures et inférieures de la résine.

Sur les images de mode B, on constate que le trou est présent sur les 5 images. Il correspond aux vaguelettes (signalées par une flèche au-dessus des images). Ce trou n'est pas présent sur toute la hauteur de l'image et donc n'existe pas dans toute

l'épaisseur de la résine. Il occupe visiblement à peu près la moitié de l'épaisseur de la résine.

Nouvel échantillon de résine MP8000

La focalisation a été faite sur la grille en cuivre à mi-hauteur de l'épaisseur d'un nouvel échantillon de résine MP8000.

La figure 5.15 est l'image Sonix de cet échantillon de résine.

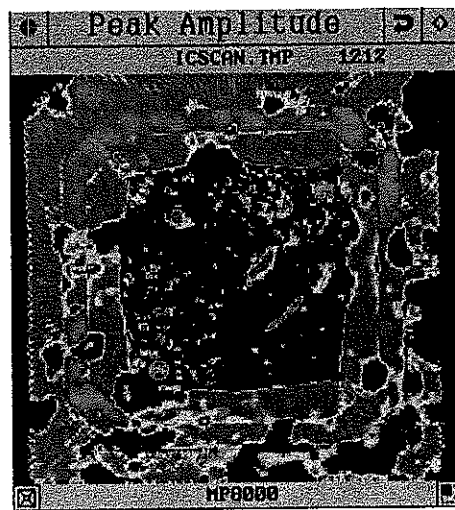


FIG. 5.15: Image MP8000

La photographie 5.16 réalisée au microscope optique après une coupe de l'échantillon montre la présence de nombreux trous dans cette résine, ce qui confirme bien l'image faite au microscope acoustique.

Le trou le plus gros au centre de l'image a comme plus grandes dimensions latérales $0.4 \text{ mm} \times 0.9 \text{ mm}$.

La figure 5.17 correspond au signal de réflexion obtenu en positionnant le transducteur sur un endroit propre de la résine, en se basant sur l'image 5.15. On observe tout de même un écho de défaut placé juste après le signal de surface. Celui-ci doit correspondre à un petit défaut juste en dessous de la surface supérieure. L'analyse doit tenir compte à la fois de l'image et du signal.

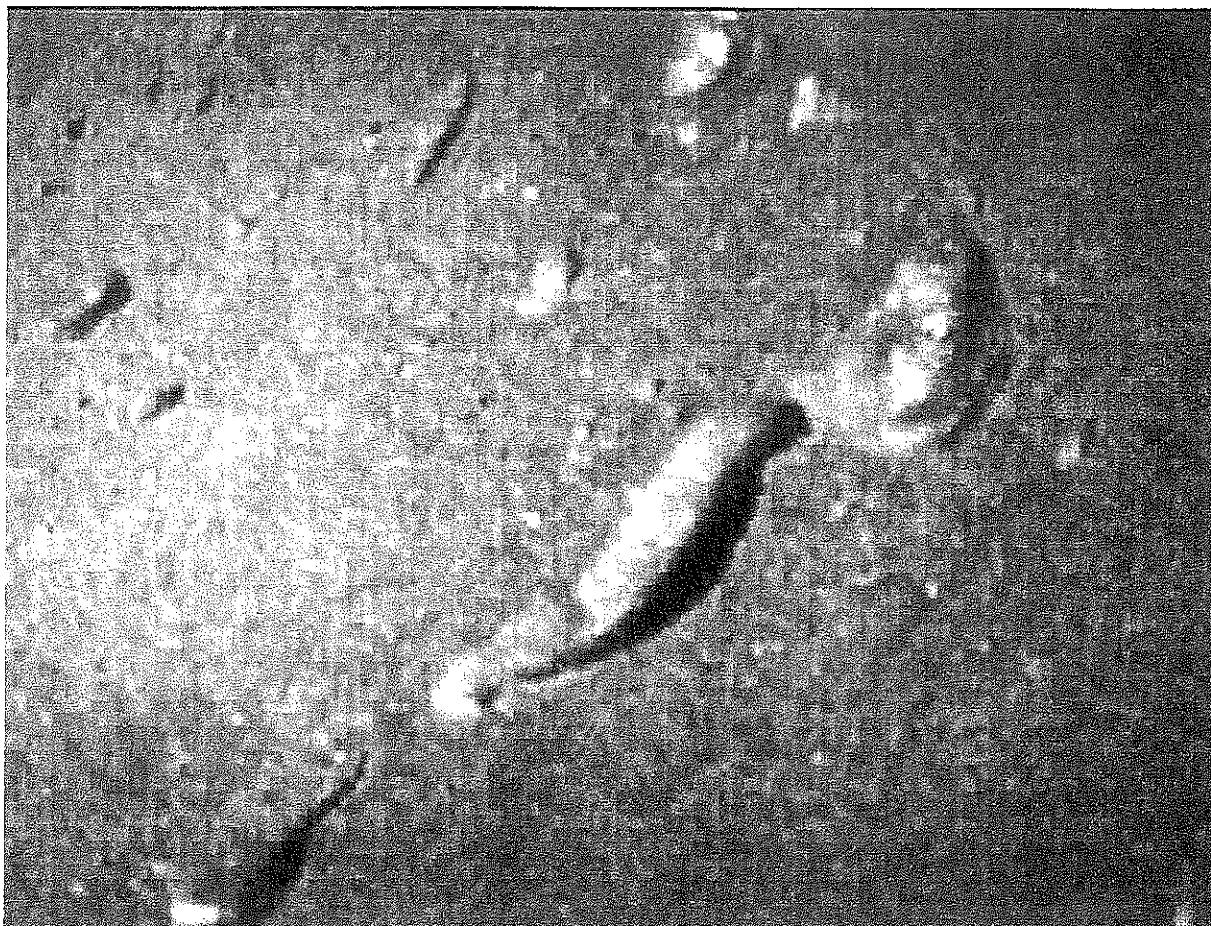


FIG. 5.16: Trous dans une résine MP8000

La position des échos d'entrée et de fond permettent de déduire la vitesse ultrasonore dans la résine égale à $4000 \text{ m/s} \pm 10 \text{ m/s}$.

La figure 5.18 représente le signal de réflexion obtenu en positionnant le transducteur sur un endroit de la résine présentant une anomalie. La position de ce défaut est difficile à déterminer avec précision car le signal est étendu et non délimité. Ce signal correspond probablement à plusieurs défauts puisque l'on a plusieurs échos entre l'écho d'entrée et celui de fond de la résine.

La figure 5.19 représente la transformée de Fourier du signal de réflexion représenté figure 5.18.

Cette transformée de Fourier a une allure similaire à celle d'un écho mieux défini comme celle de la figure 5.10.

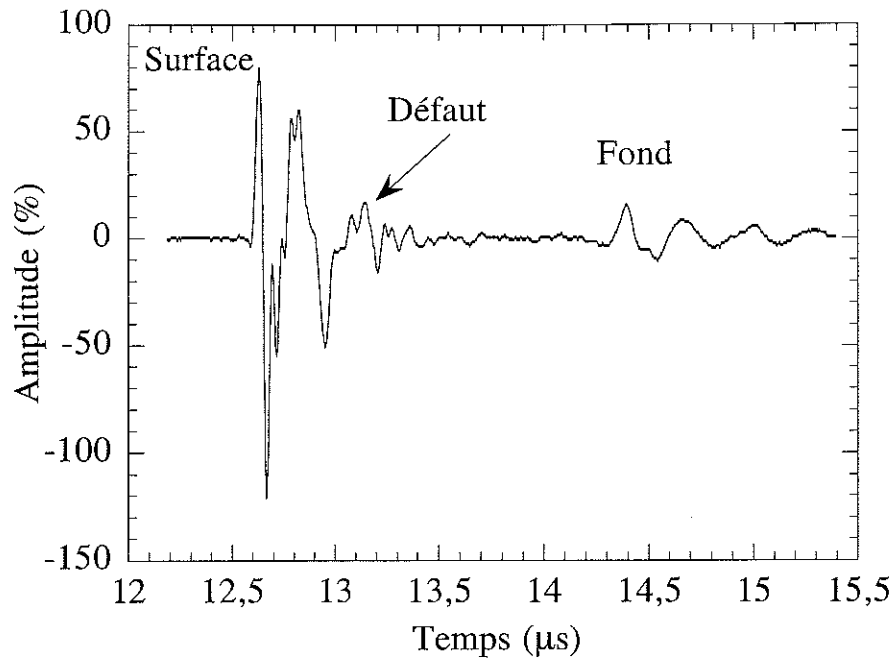


FIG. 5.17: Signal résine propre

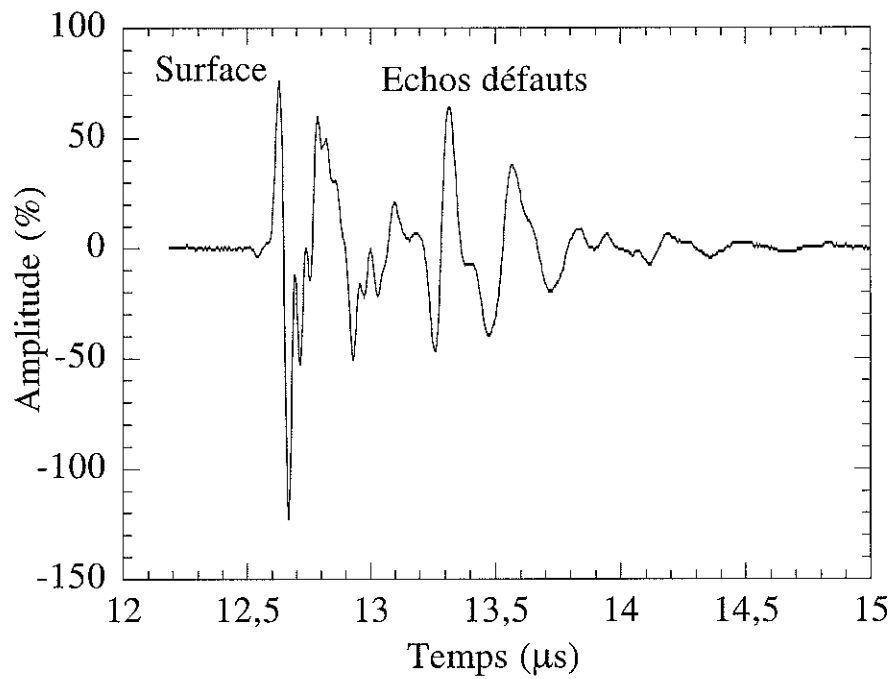


FIG. 5.18: Signal anomalie n1

En plaçant le transducteur sur le trou signalé par la croix rouge sur le bas et à gauche de la photographie 5.15, on obtient le signal donné figure 5.20, et sa transformée de Fourier figure 5.21.

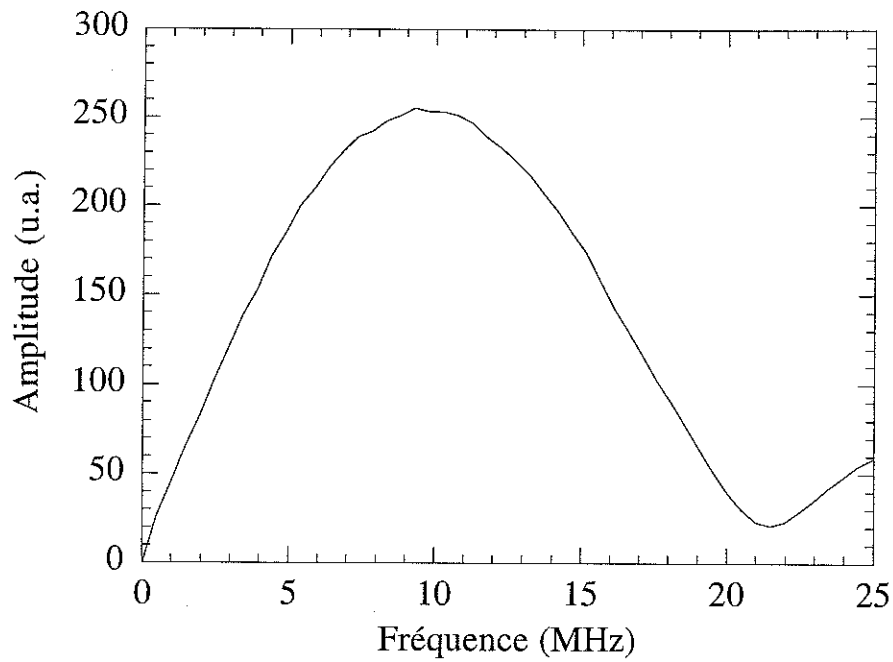


FIG. 5.19: TF anomalie n1

Ce signal est très perturbé et il est difficile de déterminer où commence l'écho de défaut et donc de localiser ce trou dans l'épaisseur de la résine.

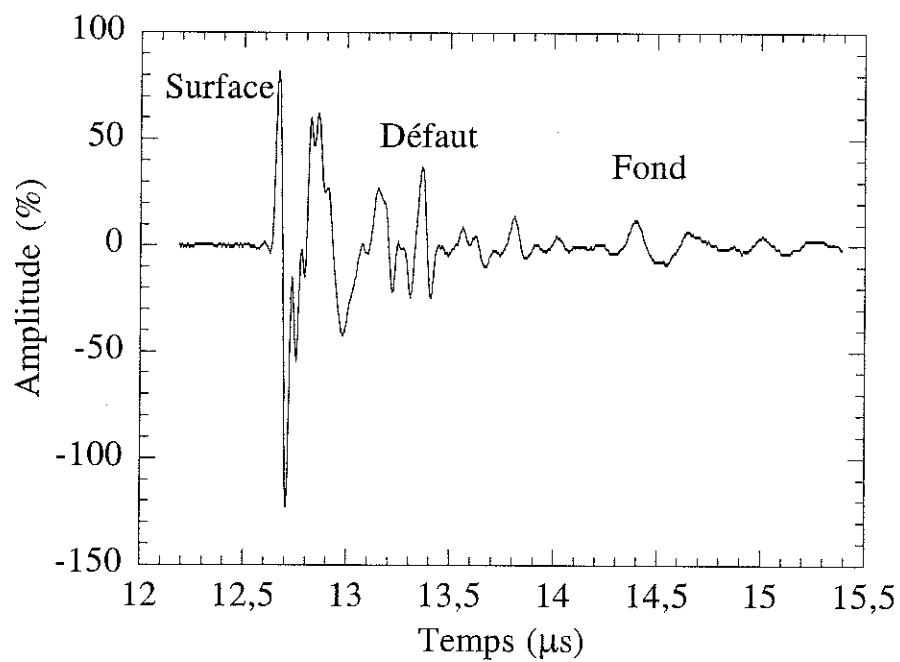


FIG. 5.20: Signal défaut

Le résultat d'un balayage en mode B d'autre point observé dans cette résine

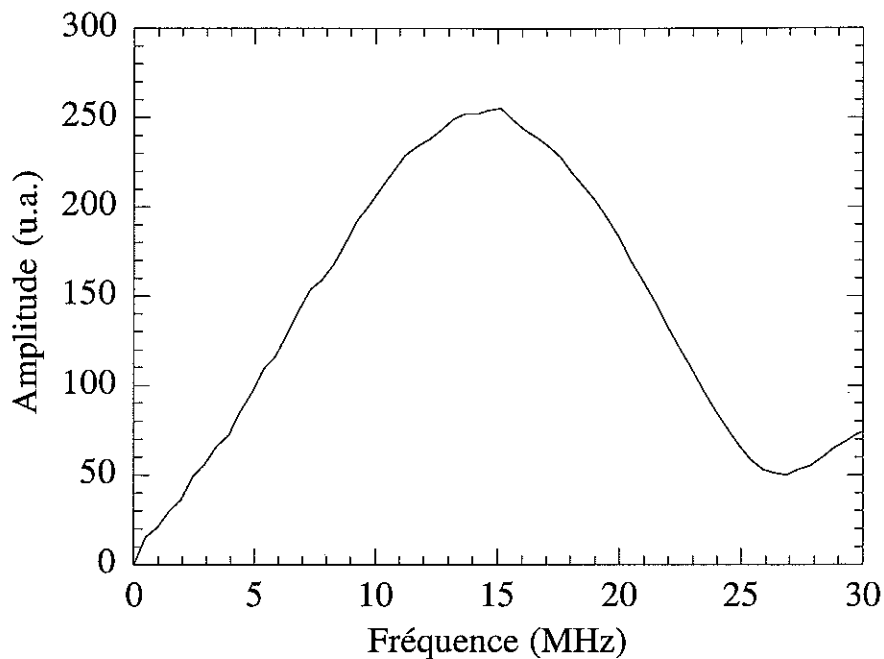


FIG. 5.21: TF défaut

MP8000 est présenté sur les figures 5.22 et 5.23.

Les lignes rouges délimitent la position du balayage effectué. Ces lignes sont cette ici verticales. Les côtés gauche et droite des images du balayage (RF en entête) représentent donc ici respectivement le haut et le bas des échantillons. On voit sur les photos 1/5 et 2/5 que le trou large n'est pas encore atteint alors qu'il est très visible sur les photos 3/5, 4/5 et 5/5. Ce trou semble être présent sur le quart de l'épaisseur de l'échantillon environ.

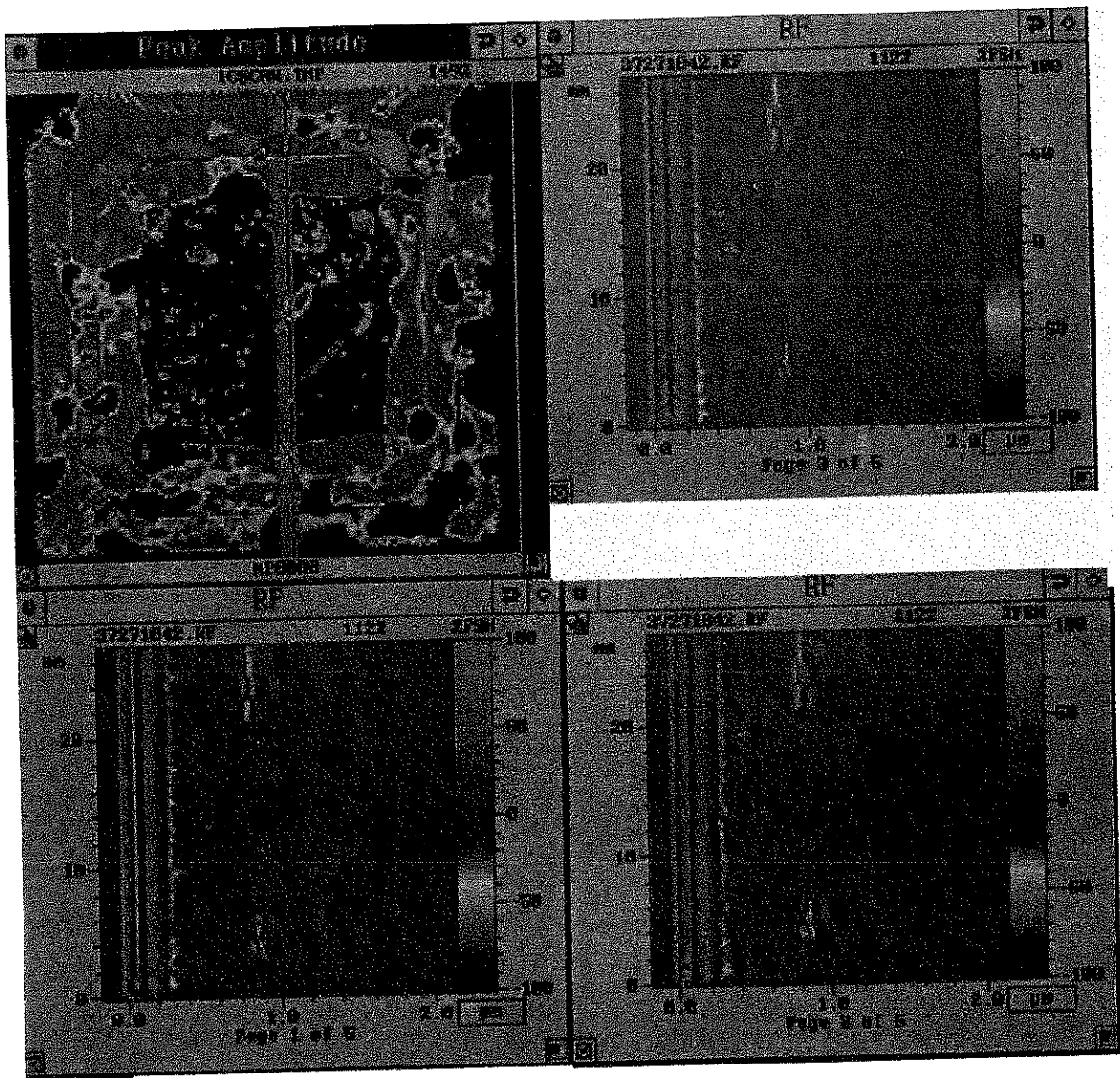


FIG. 5.22: Mode B d'une résine MP8000

On peut, à l'aide du Tami, regarder de quelle à quelle image certains trous sont présents. D'après la position de la porte du Tami (sur l'oscilloscope digital) correspondant à ces images, il est possible de connaître le temps de vol entre la surface de la résine et l'arrivée à l'écho de défaut, ainsi que l'épaisseur du défaut.

Les photos du traitement par Tami ne sont pas toutes présentées ici. Le traitement a permis de connaître la position et la profondeur de deux trous.

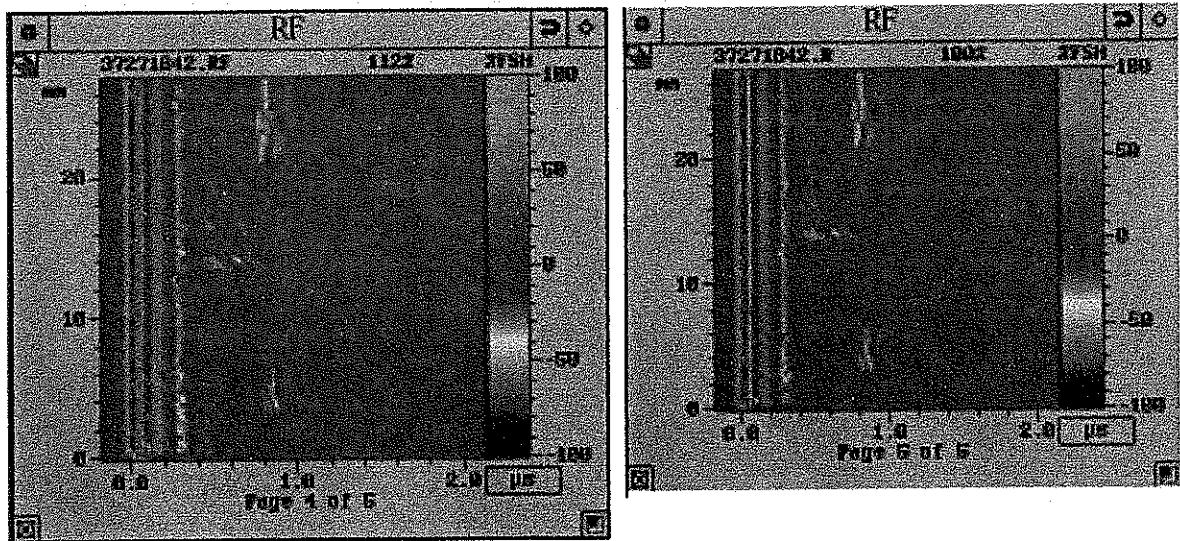


FIG. 5.23: Mode B d'une résine MP8000, suite

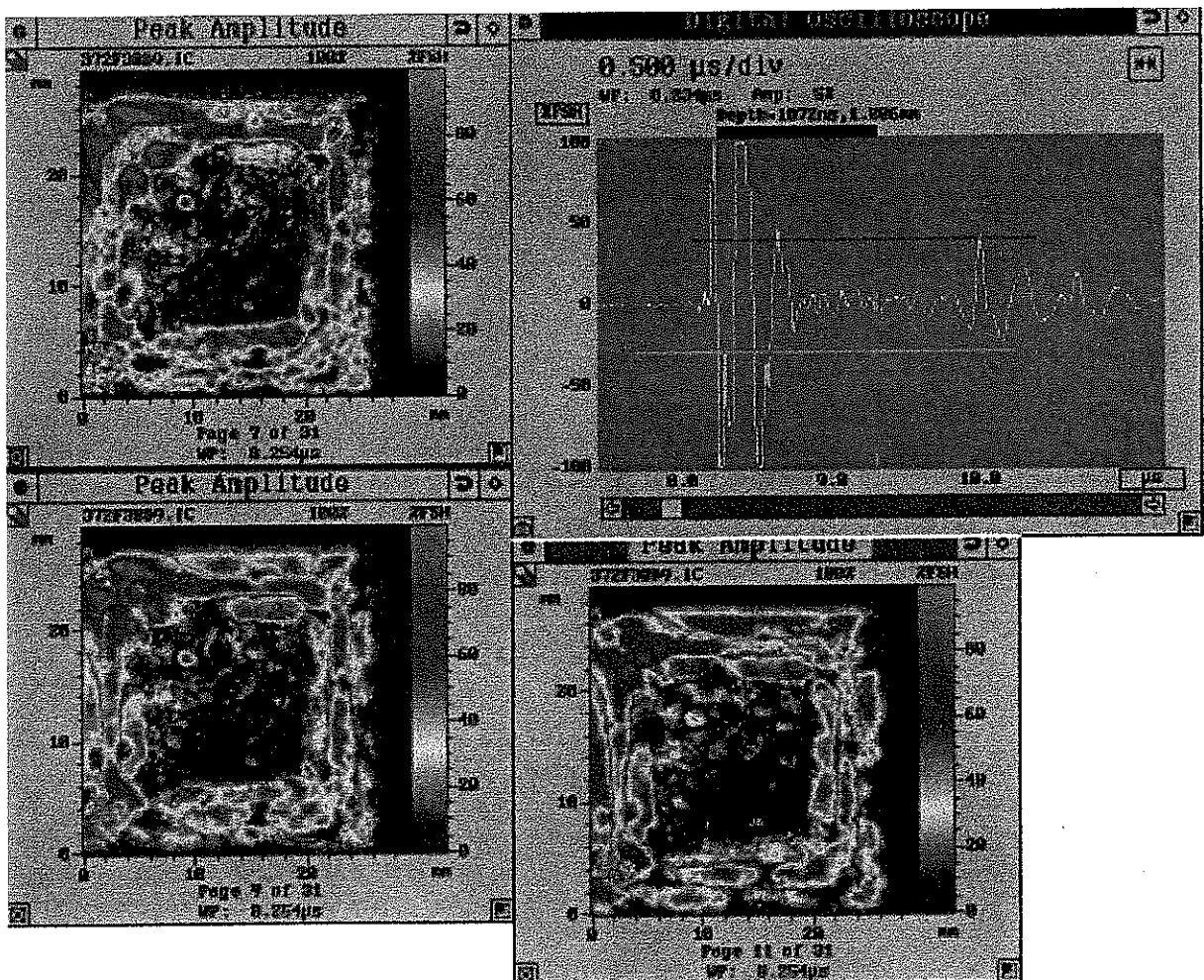
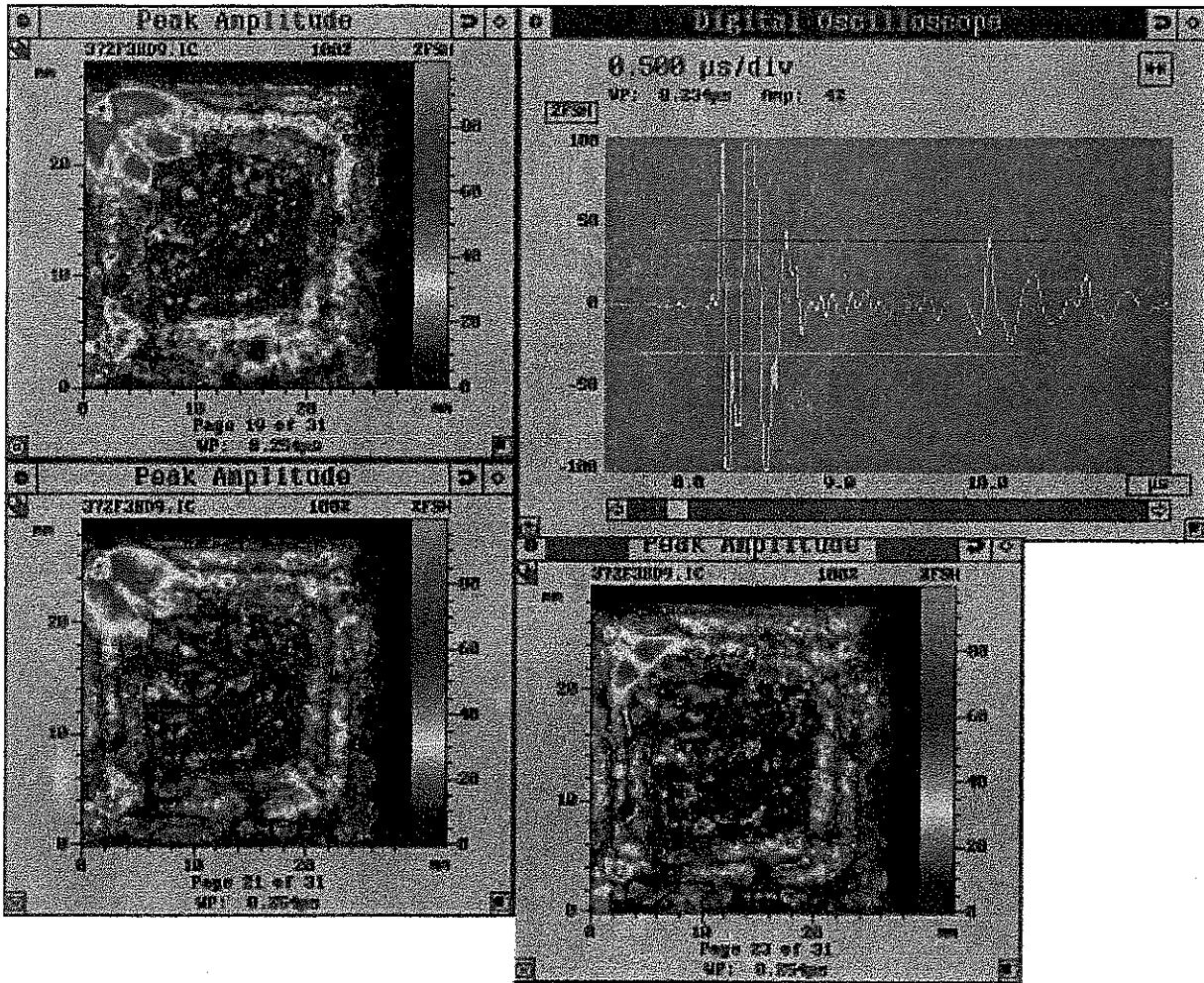


FIG. 5.24: Tami résine MP8000

FIG. 5.25: *Tami résine MP8000*

Le premier trou apparaît à la photo 7/31 à 1072 ns du signal d'entrée, ce qui correspond à une distance de 2.14 mm de la surface supérieure. Ce trou disparaît à la photo 19/31 à 1170 ns. Le trou est donc présent pendant une durée de $0.1 \mu s$ ce qui correspond à une épaisseur de $200 \mu m$.

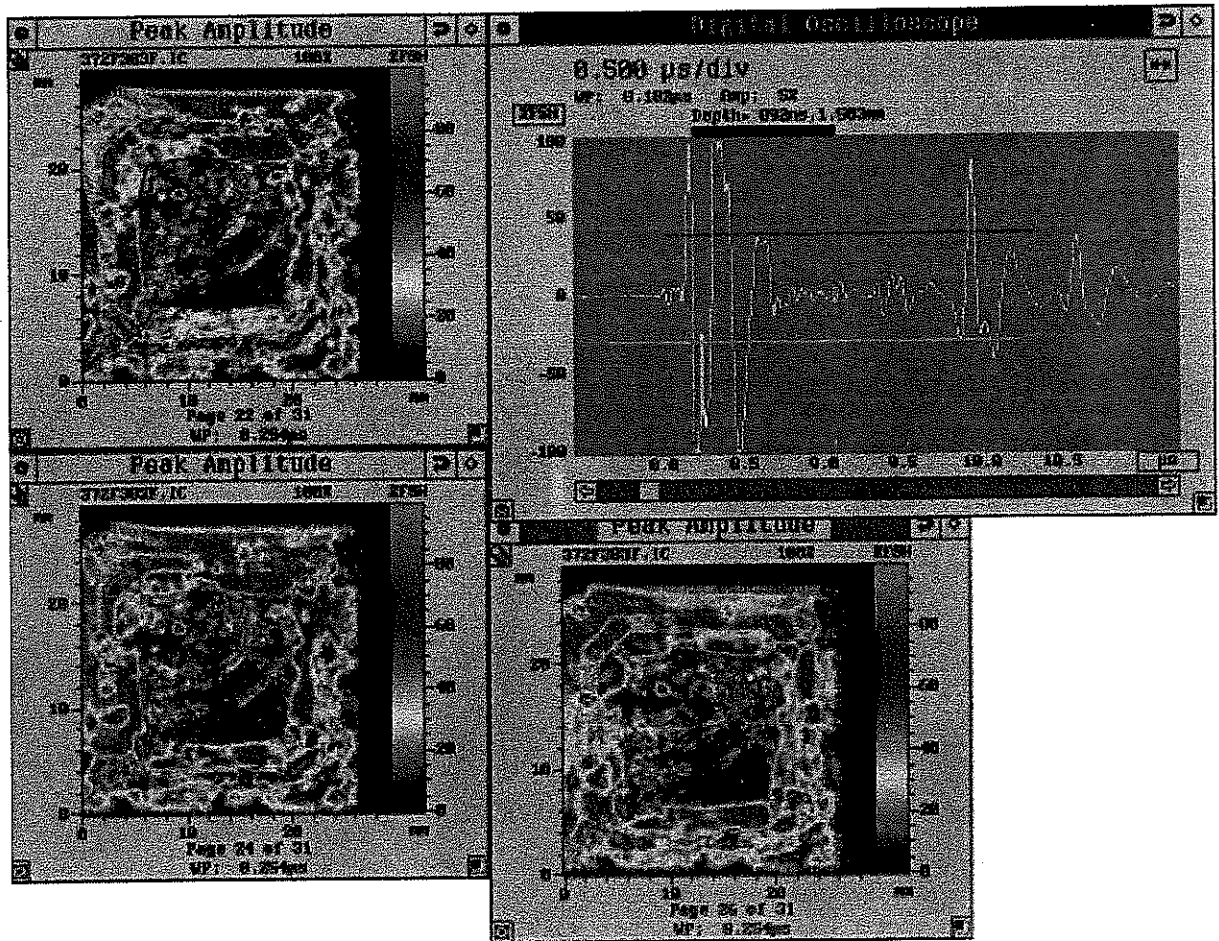


FIG. 5.26: Tami résine MP8000

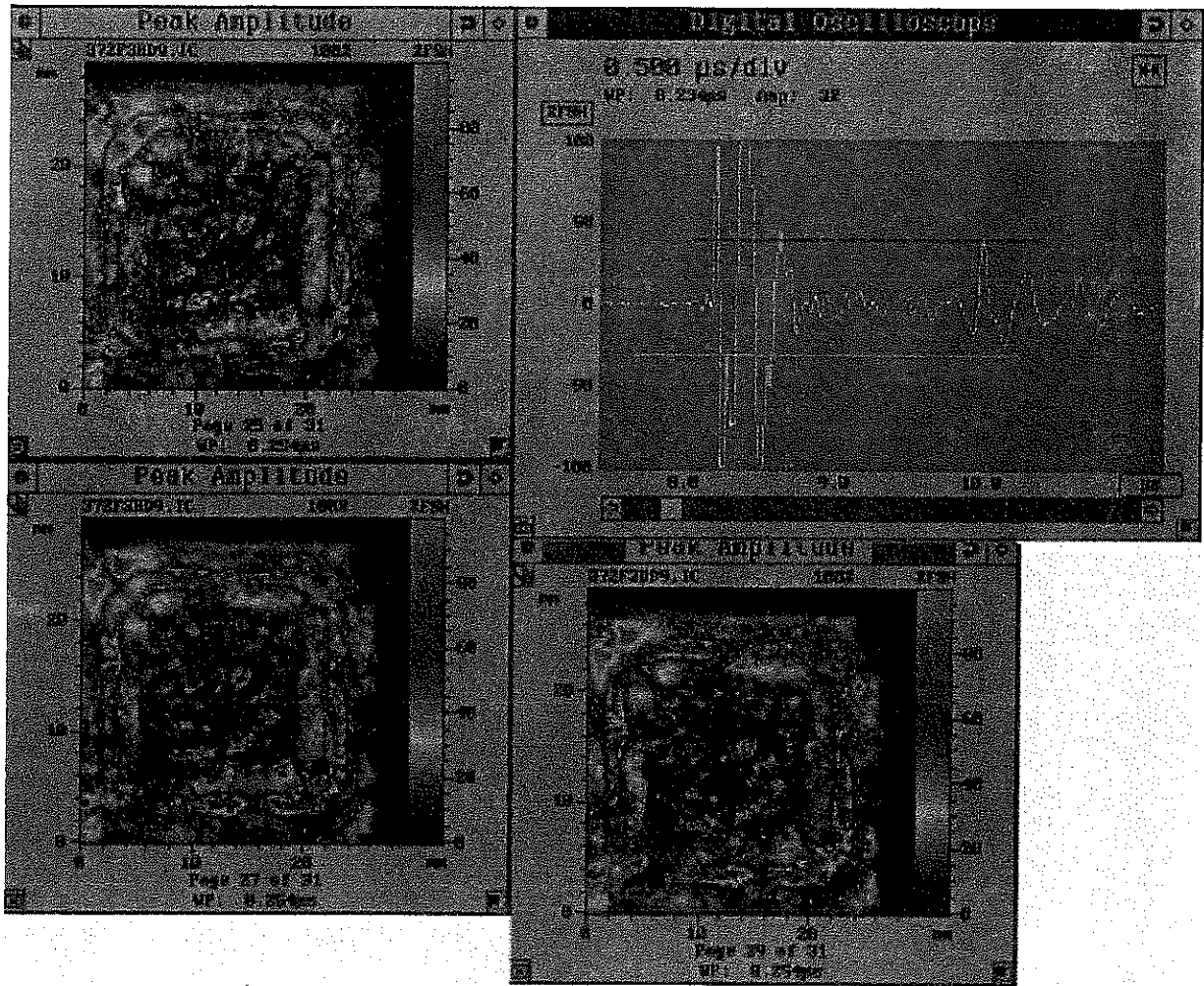


FIG. 5.27: *Tami résine MP8000*

Le second trou apparaît à la photo 22/31 à 892 ns du signal d'entrée, ce qui correspond à une distance de 1.78 mm de la surface supérieure. Ce trou disparaît à la photo 29/31 à 2,132 μs . Ce deuxième trou est visible pendant 348 ns, son épaisseur est donc de 700 μm .

5.4 Conclusion

La microscopie acoustique à balayage est une méthode d'analyse présentant de très nombreuses qualités. La possibilité d'examiner des échantillons, sans les détruire, et de réaliser des images d'une exceptionnelle qualité est d'un grand intérêt dans une industrie de fabrication de semiconducteurs.

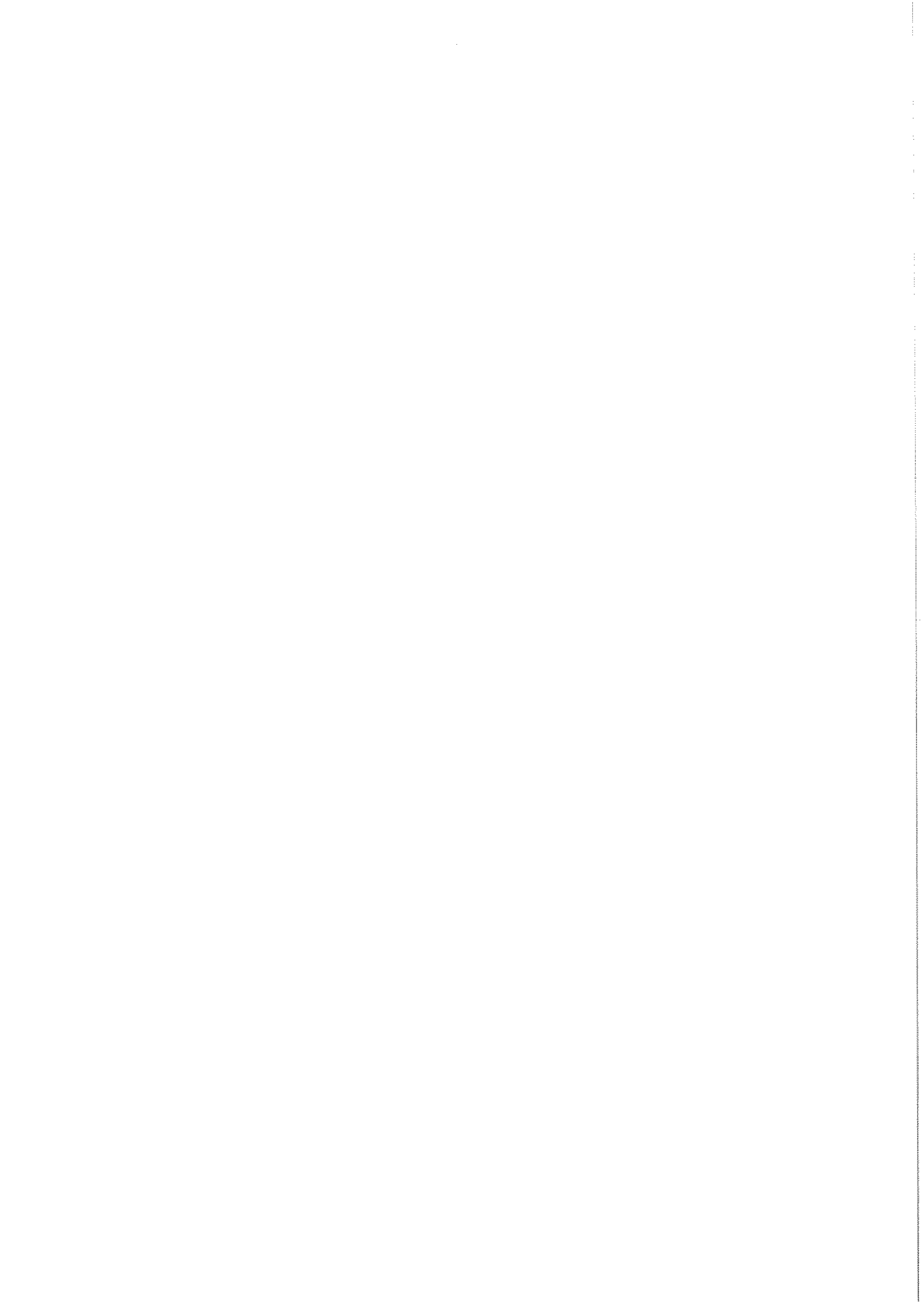
Pour l'analyse de résines d'encapsulation de circuits intégrés, la mise au point d'un protocole d'étude de résines dont le moulage a été défectueux, par microscopie acoustique, s'est avérée extrêmement intéressante. Ce protocole utilise de nombreuses options disponibles sur le Sonix.

Beaucoup d'informations peuvent être déduites de l'enregistrement des échos de défauts, notamment sur la taille et la position de ces derniers.

Comme nous l'avons souligné, lorsque la résine présente de nombreux défauts (par exemple des trous), il y a alors un écho de défaut large et bruiteux difficile à analyser.

D'autre part, le bruit de structure ou speckle séparant l'écho d'entrée dans une résine de l'écho de fond contient probablement beaucoup d'informations sur la résine dont, par exemple, la répartition des charges de silice. Mais son analyse se révèle très complexe. Il serait intéressant de faire une étude plus approfondie sur ces bruits de structure pour ce type de matériaux.

Il pourrait également être intéressant de compléter le protocole par une amélioration de la technique par transformée de Fourier. Il faudrait, pour cela, réaliser un programme permettant le balayage d'une pièce avec le relevé automatique des échos de défauts rencontrés lors de ce balayage, suivi d'un enregistrement des transformées de Fourier de ces différents échos. En travaillant sur un nombre important de transformées de Fourier, et en procédant ensuite à l'observation destructrice par coupe et par microscopie optique de ces défauts, on pourrait les caractériser (type, taille) de façon systématique. Le fait de caractériser un grand nombre de défauts permettrait alors de faire une réelle statistique sur leur nombre, leur type, leur taille et de pouvoir finalement corrélérer ces informations avec la nature des résines (chimie de l'époxy, quantité de renfort) et les conditions de moulage.



Chapitre 6

Traitements thermiques et Mesures Basses Températures

Les résines d'encapsulation de circuits intégrés doivent présenter une bonne tenue à l'humidité. Elles subissent donc différents cycles thermiques afin de tester leur résistance à différents taux d'humidité. La dégradation induite par l'humidité dans les composites se traduit par des modifications de leurs propriétés mécaniques. Ainsi, des mesures ultrasonores peuvent mettre en évidence ces modifications et même évaluer les endommagements subis par les composites.

Ce chapitre comprend deux parties. La première présente les résultats de mesures ultrasonores faites au cours de traitements thermiques sur différentes résines composites. La seconde partie donne quelques résultats de mesures ultrasonores de vitesse et d'atténuation effectuées dans la gamme de températures 100 K-300 K. En effet, dans la mesure ou l'atténuation ultrasonore et la viscosité du polymère diminuent avec la température, des mesures basse température peuvent apporter des informations supplémentaires sur les résines. La baisse de température a aussi une influence sur la vitesse ultrasonore en relation avec l'anharmonicité du matériau.

6.1 Traitements thermiques

Les traitements thermiques auxquels ont été soumis les composites sont des cycles de reprise d'humidité, couramment utilisés chez STMicroelectronics lors de tests de fiabilité ou pour des essais en recherche et développement. Ces tests de reprise d'humidité se font dans des étuves à des températures supérieures à la température ambiante. En effet, la température permet de dilater le matériau et ainsi de laisser les molécules d'eau s'insérer plus facilement dans les échantillons, et ce malgré la présence de "coatings" permettant une très bonne adhésion entre l'époxy et les charges de silice.

L'absorption d'eau par des polymères peut modifier leurs propriétés mécaniques, [44]. L'eau crée des perturbations macroscopiques dans le matériau tel que des gonflements, des fissurations. Chez STMicroelectronics, sur certains échantillons de composite, après reprise d'humidité, on observe l'effet "pop-corn" c'est à dire que l'humidité introduite lors de la reprise d'humidité fait gonfler le boîtier jusqu'à son éclatement.

Plusieurs auteurs ont essayé de décrire les mécanismes relatifs à l'absorption d'eau. Certains ont essayé de trouver un lien entre la quantité d'eau absorbée et la réticulation du polymère quand celui-ci est homogène. Parmi ces auteurs, Adamson [45], explique que plus le polymère est réticulé, plus les contraintes stériques sont importantes, laissant très peu de place pour les molécules d'eau et donc ne permettant pas une absorption d'eau importante.

D'autres auteurs, comme Bellenger [46], estiment que plus le polymère est dense, plus l'absorption d'eau sera importante car on aura plus de sites hydrophiles créés lors de temps de cuisson plus importants.

En fait, il existe différents modes d'absorption. L'eau peut "entrer" dans le polymère, les molécules d'eau se fixer sur des sites et diffuser ou non à travers l'échantillon, ceci dépendant de l'interaction entre l'eau et le polymère, et de la nature de ce dernier.

Si le polymère est hydrophile, il a des sites permettant la création de ponts hydrogène avec les molécules d'eau et la diffusivité de l'eau croît avec la teneur en eau. Cela s'explique par la forte localisation de l'eau initialement absorbée sur un nombre limité de sites tandis qu'à haute teneur en eau, la matrice polymère gonfle et

l'eau absorbée sera de plus en plus mobile.

Si le polymère est non hydrophile, la diffusivité sera retardée par de fortes forces d'interaction.

Pour les polymères les moins hydrophiles, la diffusivité décroît avec l'augmentation de la quantité d'eau, ceci s'expliquant par la formation croissante de "clusters" d'eau dans le polymère (dans des sites polaires ou dans des microcavités). Cette formation rend une partie de l'eau immobile.

Enfin, pour les polymères hydrophobes, la diffusivité est indépendante de la quantité d'eau.

Pour des matériaux composites, les molécules d'eau peuvent interagir avec la matrice et également avec le renfort, et les mécanismes sont alors plus complexes puisque chaque phase va avoir un comportement propre face à l'humidité. On peut supposer aussi que le taux de porosité du composite va avoir une influence sur l'absorption d'eau. Il existe beaucoup de publications expliquant les mécanismes d'absorption de l'eau par une résine époxy seule ou renforcée [47], [48] et [49]. Selon le durcisseur utilisé pour réticuler l'époxy, l'absorption d'eau sera différente.

La reprise d'humidité est un paramètre important dans l'étude de ces résines composites [50], [51], [52]. Une des raisons de l'utilisation de renfort dans les époxy utilisés est justement de diminuer l'absorption d'eau par rapport à des époxy non chargés. Dans notre cas, le renfort sous forme de charges de silice amorphe est imperméable à l'eau. L'absorption d'eau varie avec la nature chimique de l'époxy. Les résines époxy biphényl sont des petites macromolécules présentant un des squelettes les plus hydrophobes des époxy utilisées chez STMicroelectronics. Elles sont connues pour absorber très peu d'eau (0.1% en masse environ).

Les échantillons de composites sur lesquels les mesures ont été faites sont des échantillons standards de dimensions latérales 28 mm*28 mm et de 3.4 mm d'épaisseur. Une partie de la grille métallique a été laissée lors du moulage sur le contour des échantillons, à mi-hauteur de l'épaisseur des boîtiers. Cela se voit très bien sur les

images faites au microscope acoustique.

6.1.1 Temps de post cuisson

Le temps de post cuisson est le temps pendant lequel, à la sortie du moulage, on laisse les échantillons dans une étuve thermique pour terminer la polymérisation, cf. chapitre 1, paragraphe 1.2.

On considère, en effet, qu'à la sortie du moulage, 90% des chaînes sont polymérisées. On laisse alors les échantillons à 180°C dans une étuve thermique (étape de recuit) afin d'atteindre un taux de polymérisation d'environ 99.9%. Le temps de post cuisson est en général de 6 heures.

A la sortie du moulage, trois échantillons de résine MP190ML ont été placés dans une étuve à 180°C pendant trois temps différents. Quand le polymère passe de plus en plus de temps dans cette étuve, la polymérisation est de plus en plus avancée. Le but de cette démarche est de voir si la mesure de vitesse ultrasonore est modifiée par le degré de polymérisation et de combien. Les mesures ultrasonores ont, en effet, été souvent utilisées pour connaître le degré de polymérisation de résines époxy [53], [54].

Durée de la post cuisson (heures)	Vitesse longitudinale (m/s)
0	3317
6	3300
20	3269

TAB. 6.1: *Influence du temps de cuisson sur la vitesse ultrasonore*

La variation de la vitesse mesurée sur trois échantillons est de 1.5% pour une durée de post cuisson variant de 0 à 20 heures. Cette variation n'est pas assez significative et la précision pas assez importante pour que l'on puisse en déduire un degré d'avancement de la polymérisation.

On constate cependant qu'au cours de la cuisson, la vitesse ultrasonore diminue, ce qui traduit une fragilisation du composite. Ceci est assez contradictoire avec le fait que cette cuisson sert à terminer la polymérisation. On peut donc supposer qu'à la sortie du moulage, la polymérisation est déjà terminée.

6.1.2 Traitements thermiques

Des cycles thermiques ont été menés sur différents composites. Les différents traitements thermiques dépendent de la température et du taux d'humidité dans les étuves. Les deux traitements choisis sont pour la première étuve, une température de 30°C et un taux d'humidité de 60% et pour la seconde, une température de 85°C et un taux d'humidité de 85%.

Le stockage permet de sécher les échantillons avant de commencer des tests ou de retirer l'humidité introduite, lors des cycles thermiques, à la fin d'une série de tests. Il est toujours effectué dans une étuve à 125°C.

Les tests faits chez STMicroelectronics indiquent que le taux d'absorption d'humidité (ou taux de reprise d'humidité) pour les différentes résines composites varie en général entre 0.1% et 0.6% en poids.

Des mesures de vitesse et d'atténuation ultrasonores ont été menées afin de voir si des mesures acoustiques permettaient de mettre en évidence une dégradation thermique éventuelle des résines composites.

La vitesse ultrasonore a été mesurée en fonction de la fréquence lors de différentes étapes de cycles thermiques. Les vitesses ultrasonores ont été mesurées à 10 MHz. Les résultats sont présentés sous forme de graphes avec en abscisse la masse de l'échantillon (elle augmente au cours des traitements thermiques au fur et à mesure que les échantillons se gorgent d'humidité) et en ordonnée la vitesse longitudinale ultrasonore.

L'atténuation ultrasonore a été mesurée en fonction de la fréquence lors de différentes étapes de cycles thermiques. Dans certains cas, une image réalisée au microscope acoustique est ajoutée afin de voir si une relation peut être faite entre l'état de la résine composite (vu en profondeur) et sa dégradation. Les images réalisées au Sonix et présentées ont une résolution de 72 dpi*72 dpi. Elles sont appelées images SAM

("Scanning Acoustic Microscopy").

Résine 7351LS

Les caractéristiques de cette résine composite sont détaillées dans le chapitre 1 au paragraphe 1.3. C'est un époxy biphényl chargé à 77.2% en volume. Nous présentons ici des traitements sur différents échantillons de résine composite 7351LS, tous moulés dans les mêmes conditions standards en vigueur chez STMicroelectronics.

- Résine 7351LS numéro 1

Les figure 6.1 et 6.2 représentent la vitesse et l'atténuation ultrasonores d'un échantillon de résine composite 7351LS mesurés à différentes étapes du cycle thermique à 85°C, 85% d'humidité.

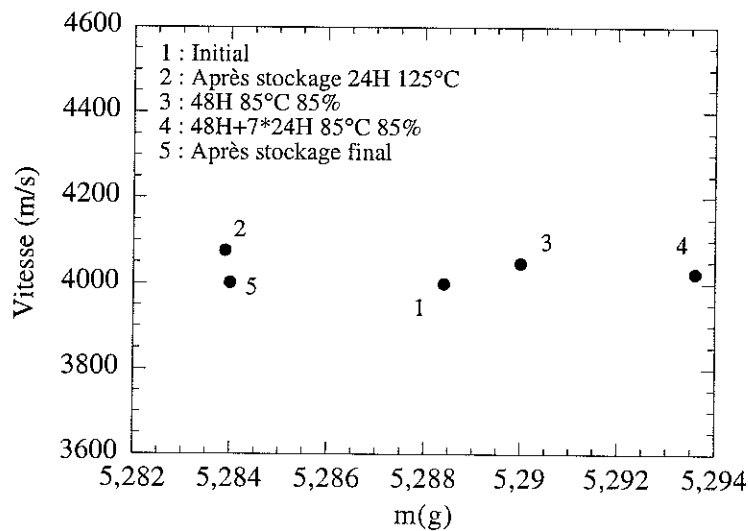


FIG. 6.1: Résine 7351LS 1, traitement 85°C, 85%

Entre le début et la fin du traitement thermique, la reprise en eau a été de 0.19% en poids (entre étapes 2 et 4 sur la figure 6.1). La plus grande variation de vitesse observée au cours de ce traitement est de 3%. L'atténuation n'a pas subi de variation importante au cours de ce traitement thermique.

-Résine 7351LS numéro 2

Les figures 6.3 et 6.4 représentent la vitesse et l'atténuation ultrasonores d'un

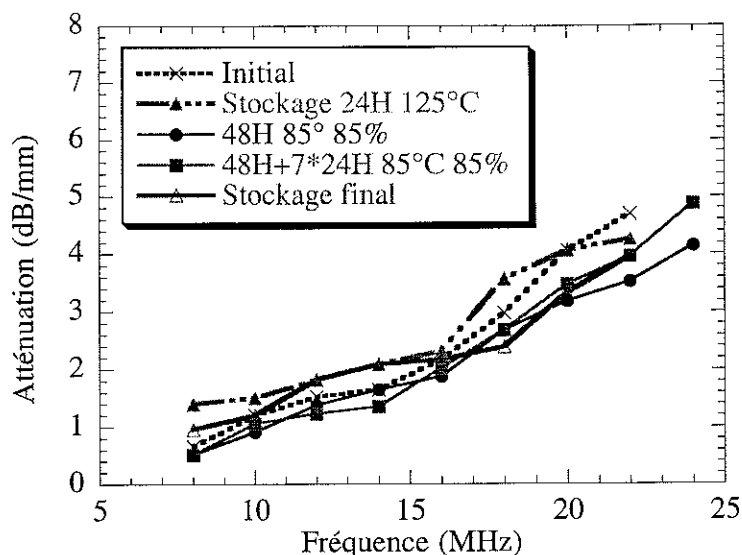


FIG. 6.2: Résine 7351LS 1, traitement 85°C, 85%

échantillon de résine composite 7351LS mesurés à la sortie du moulage, puis après stockage dans une étuve à 125°C, puis après 6 jours dans une étuve à 85°C, 85% d'humidité, puis après un dernier stockage dans l'étuve à 125°C.

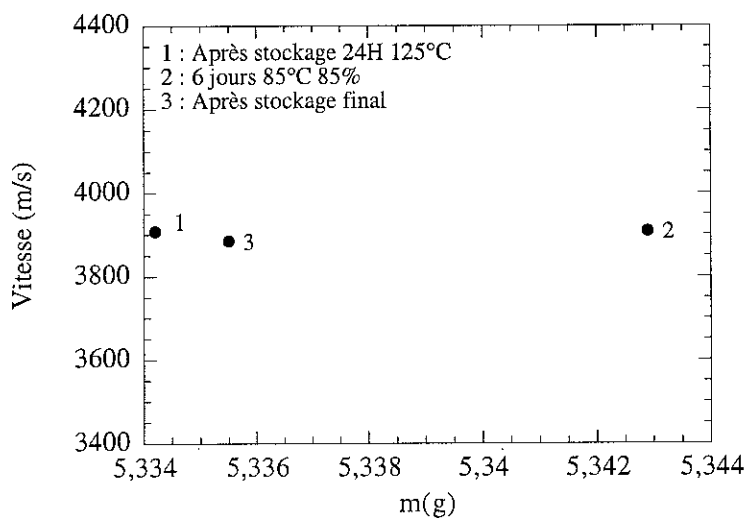


FIG. 6.3: Résine 7351LS 2, traitement 85°C, 85%

Entre le début et la fin du traitement thermique, la reprise en eau a été de 0.17% en poids. La plus grande variation de vitesse observée au cours de ce traitement est de 1.3%. L'atténuation n'a pas subi de variation importante au cours de ce traitement thermique.

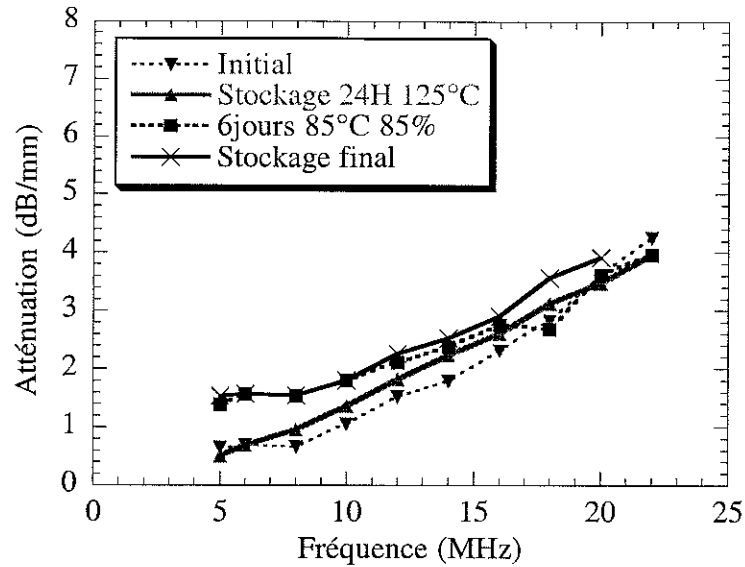


FIG. 6.4: Résine 7351LS 2, traitement 85°C, 85%

- Résine 7351LS numéro 3

Les figures 6.5 et 6.6 représentent l'évolution de la vitesse et de l'atténuation ultrasonores d'un échantillon de résine composite 7351LS par rapport au temps passé dans une étuve à 30°C, 60% d'humidité.

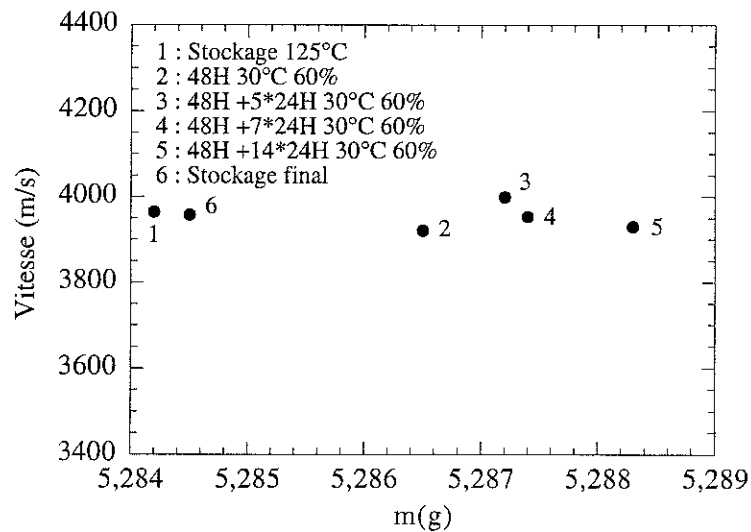


FIG. 6.5: Résine 7351LS 3, traitement 30°C, 60%

Entre le début et la fin du traitement thermique à 30°C, 60%, la reprise en eau a été de 0.08% en poids (entre étapes 1 et 5 de la figure 6.5).

En 9 jours (étapes 1 à 4 sur la figure 6.5) à 30°C, 60%, la reprise a été de 0.07 %.

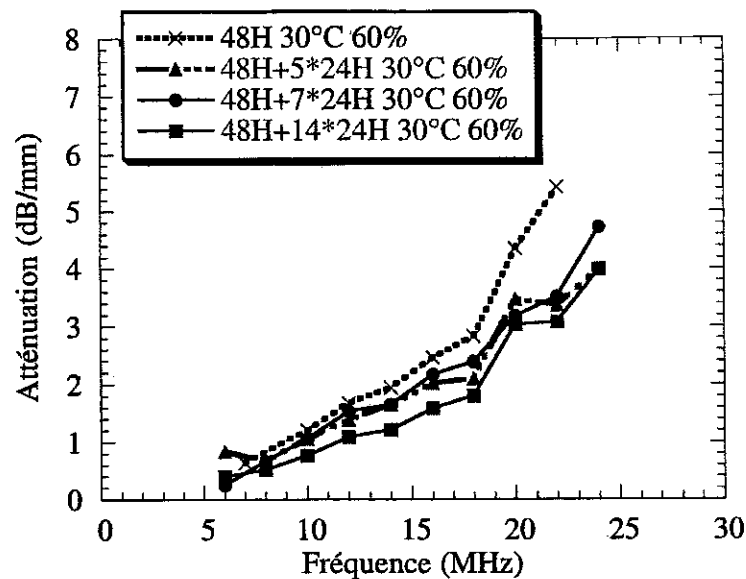


FIG. 6.6: Résine 7351LS 3, traitement 30°C, 60%

Pour la résine composite 7351LS numéro 1, en 9 jours (étapes 2 à 4 sur la figure 6.1) à 85°C, 85%, la reprise a été de 0.18 %. Cette valeur est presque 4 fois supérieure par rapport à la précédente. Cela est probablement dû aux différences de température et de taux d'humidité de ces traitements (30°C, 60% et 85°C, 85%).

La plus grande variation de vitesse observée au cours de ce traitement est de 2%.

L'atténuation n'a pas subi de variation importante au cours de ce traitement thermique. A des fréquences proches de 25 MHz, l'atténuation a diminué entre le début et la fin du cycle thermique. Il est cependant difficile de trouver une interprétation à ce comportement.

L'image présentée figure 6.7 représente une image de microscopie acoustique de cette résine composite 7351LS avant tout traitement. Précisons quand même qu'une image refaite après traitement ne présentait aucune différence par rapport à l'image initiale. Cette image montre qu'en apparence, aucun défaut de type trou ou fissure, d'une taille assez grande pour être détectée, n'est présent en volume dans l'échantillon.

Les mesures ultrasonores et l'image faite au Sonix ne permettent pas de constater une évolution de la résine composite au cours du cycle thermique.

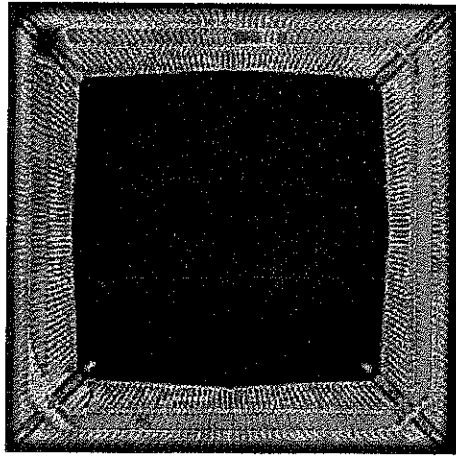


FIG. 6.7: Résine 7351LS 3, Image SAM

- Autres Résines 7351LS

La figure 6.8 représente l'atténuation ultrasonore d'un échantillon de résine composite 7351LS mesurée avant et après un cycle thermique à 85°C, 85% d'humidité suivi d'un stockage final.

L'image 6.9 est l'image faite au microscope acoustique de cette résine composite à la fin du stockage final. L'image est identique à celle prise avant le traitement (et donc non présentée ici). Cette image a déjà été montrée lors du chapitre 5. Les défauts apparaissant sur une des diagonales sont des trous (vérifiés par coupe) et la diagonale concernée est la diagonale du canal d'injection où les défauts, quand il y en, se localisent souvent.

La figure 6.10 représente l'atténuation ultrasonore d'un échantillon de résine composite 7351LS mesurée avant et après un cycle thermique à 85°C, 85% d'humidité et après le stockage final.

Il semble que le traitement a eu une influence sur la résine composite et cela peut être vu à l'évolution de l'atténuation ultrasonore. On constate qu'après le stockage final, la courbe d'atténuation est quasiment identique à celle avant traitement. Le composite est donc revenue à son état initial. L'image n'apporte pas d'explication à l'évolution de l'atténuation puisque en apparence, cette résine n'avait pas d'importants défauts. De plus 3 photos Sonix prises avant, pendant et après le traitement

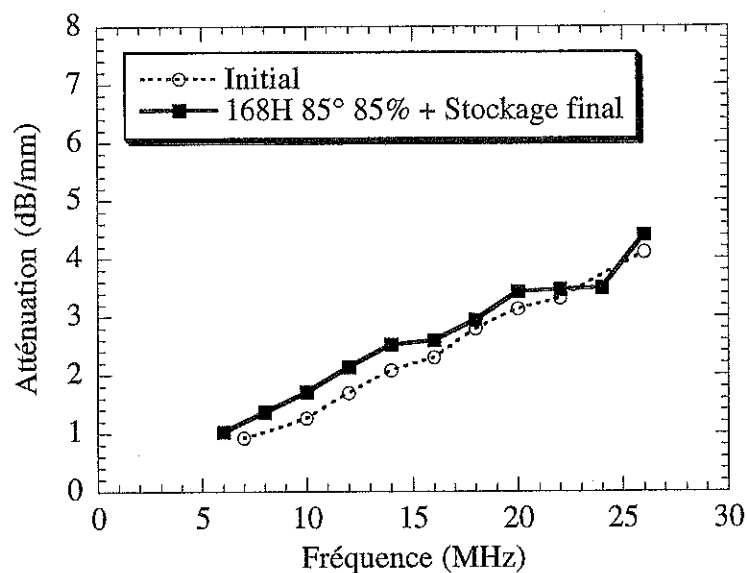


FIG. 6.8: Résine 7351LS 4, traitement 85° C, 85%

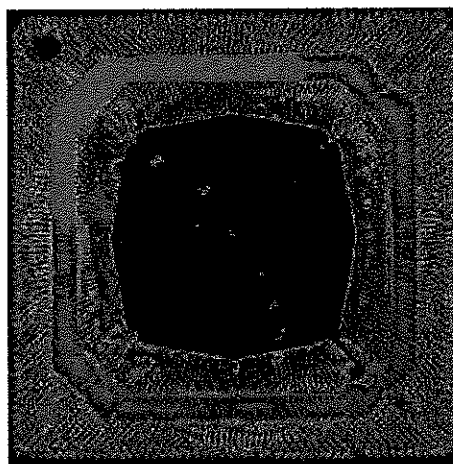


FIG. 6.9: Résine 7351LS 4, Image SAM

sont identiques. Nous n'en présentons qu'une ici.

Il est difficile d'expliquer pourquoi la dégradation de cet échantillon précis a été mise en évidence par la mesure d'atténuation.

Pour les résines composites 7351LS, la dispersion maximum d'atténuation ultrasonore mesurée est de 0.5 dB/mm vers 10 MHz.

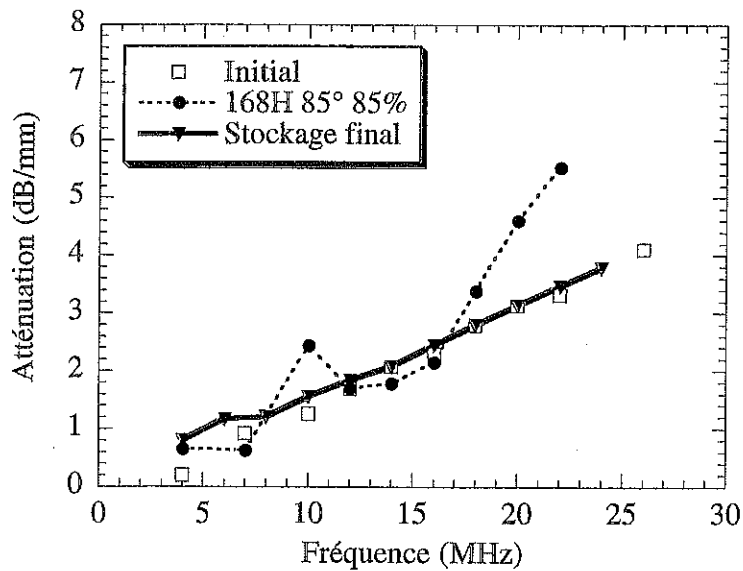


FIG. 6.10: Résine 7351LS 5, traitement 85° C, 85%

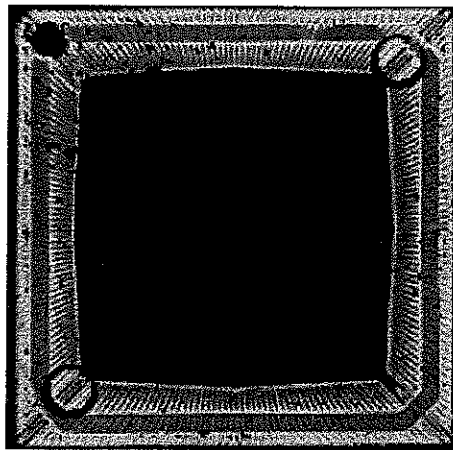


FIG. 6.11: Résine 7351LS 5, Image SAM

Résine MP190ML

La résine composite MP190ML est un époxy crésol novolac chargé à 60.8% en volume. Ses autres caractéristiques ont été présentées dans le chapitre 1 au paragraphe 1.3.

Les figures 6.12 et 6.13 représentent la vitesse et l'atténuation ultrasonores d'un échantillon de résine composite MP190ML mesurés à la sortie du moulage, puis après stockage dans une étuve à 125°C, puis après 6 jours dans une étuve à 85°C, 85% d'humidité, puis après un dernier stockage dans l'étuve à 125°C.

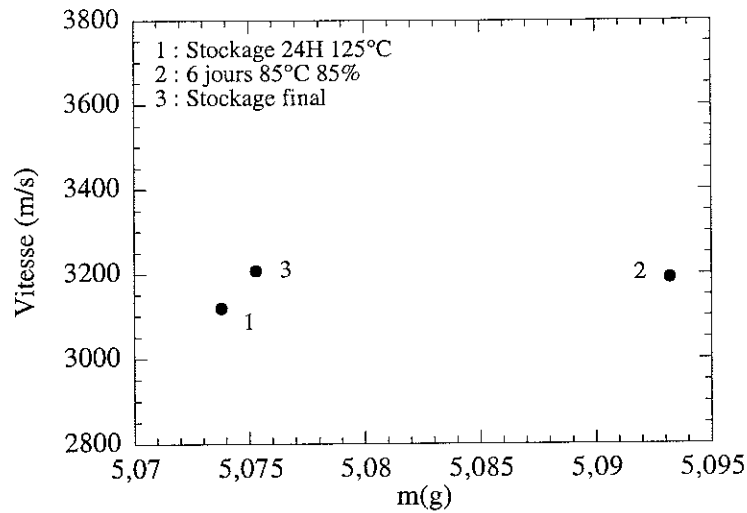


FIG. 6.12: Résine MP190ML, traitement 85° C, 85%

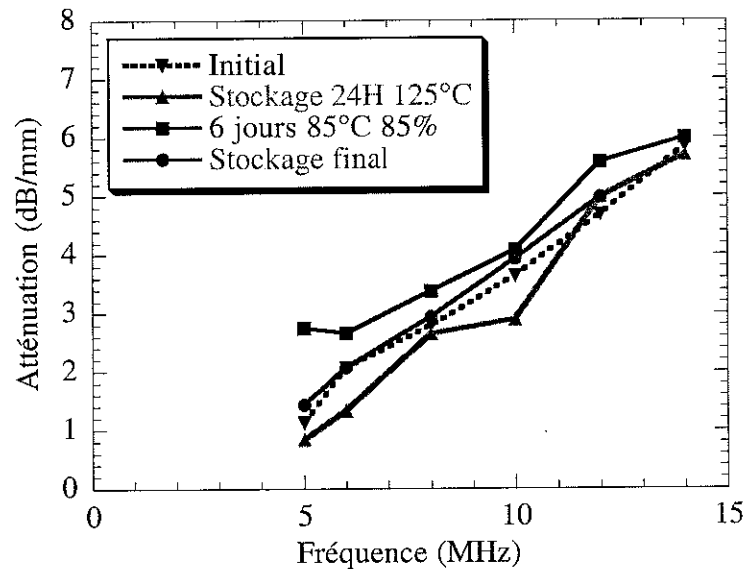


FIG. 6.13: Résine MP190ML, traitement 85° C, 85%

Entre le début et la fin du traitement thermique, la reprise en eau a été de 0.38% en poids. Cette valeur est supérieure à la valeur de 0.17% trouvée pour la résine composite 7351LS pour le même traitement pendant la même durée. Ceci est cohérent avec le fait que la 7351LS est à base d'époxy biphenyl qui possède un squelette hydrophobe.

La plus grande variation de vitesse observée au cours de ce traitement est d'environ 3%.

La dispersion d'atténuation ultrasonore à 10 MHz est de 1 dB/mm.

L'atténuation ultrasonore n'a quasiment pas évolué au cours du traitement et ne permet donc pas de rendre compte de l'évolution de cet échantillon de résine composite au cours du cycle thermique.

Résine MP8000

La résine composite M8000 est un époxy biphényl chargé à 77.2% en volume dont les caractéristiques principales ont été présentées dans le chapitre 1 au paragraphe 1.3.

Des traitements sur différents échantillons de résine composite MP8000 ont été menés. Tous les échantillons ont été moulés dans les mêmes conditions standards en vigueur chez STMicroelectronics.

- Résine MP8000 numéro 1

Les figures 6.14 et 6.15 représentent la vitesse et l'atténuation ultrasonores d'un échantillon de résine composite MP8000 sorti du moulage, puis après stockage dans une étuve à 125°C, puis après 2 jours dans une étuve à 85°C, 85% d'humidité, puis après 7 jours supplémentaires dans l'étuve à 85°C, 85 % d'humidité, puis après un dernier stockage dans l'étuve à 125°C.

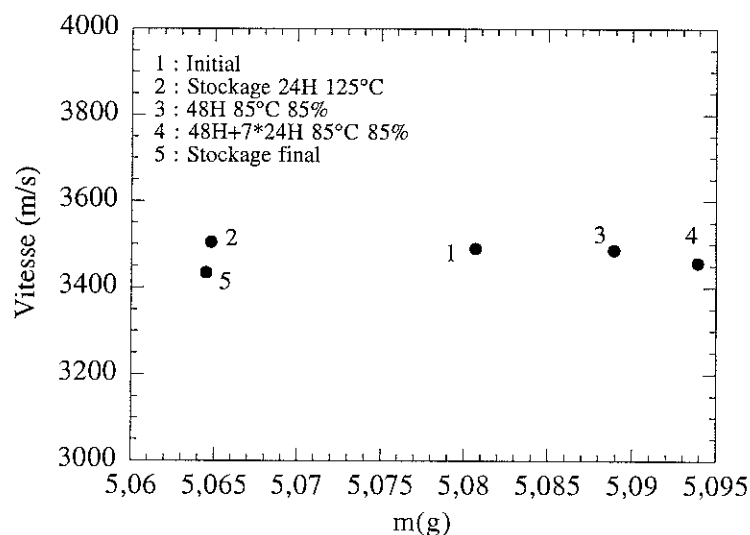


FIG. 6.14: Résine MP8000 1, traitement 85°C, 85%

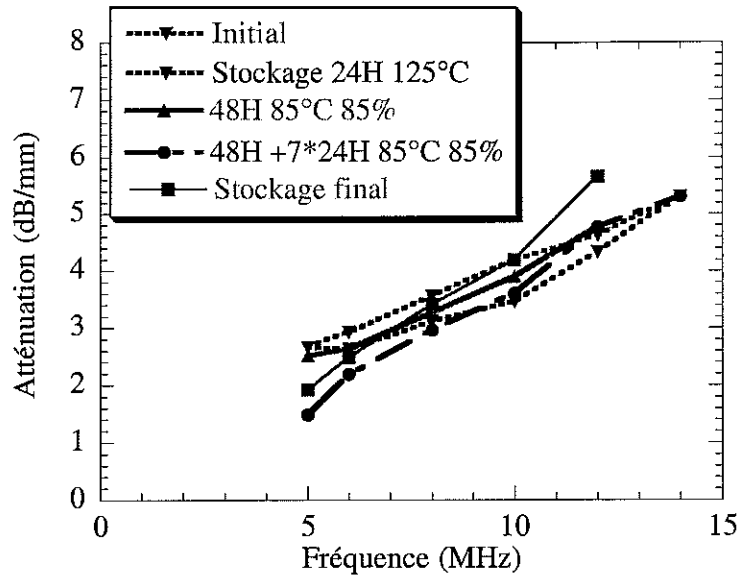


FIG. 6.15: Résine MP8000 1, traitement 85°C, 85%

On constate que la vitesse ultrasonore de la MP8000 moulée en avril 1999 (3500 m/s) est différente de la valeur mesurée sur un échantillon moulé en septembre 1997 (4000 m/s) et dont la masse volumique était $1.93 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ (résine composite que nous avons caractérisée et dont nous avons mesuré la vitesse et l'atténuation ultrasonore dans les chapitres 2 et 4).

La densité de cette nouvelle série de MP8000 a alors été mesurée et la masse volumique trouvée est $1.84 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$, ce qui explique ce changement de valeurs de vitesse. La plus grande variation de vitesse observée au cours de ce traitement est d'environ 2%.

Entre le début et la fin du traitement thermique, la reprise en eau a été de 0.6% en poids. Cette valeur correspond à la plus forte reprise d'humidité que nous avons mesurée.

Si on compare ce résultat par rapport à la valeur pour une résine comme la MP190ML (0.38%) avec une chimie identique (époxy cresol novolac), on trouve que la résine la plus chargée (MP8000) absorbe le plus d'eau (0.6%). Ceci est assez incohérent avec le fait que plus le polymère est chargé, plus il y a de charges de silice amorphe imperméables à l'eau. Peut-être que cela est en relation avec le fait que cette série de résine composite MP8000 a présenté de nombreux différences par rapport aux

séries précédentes.

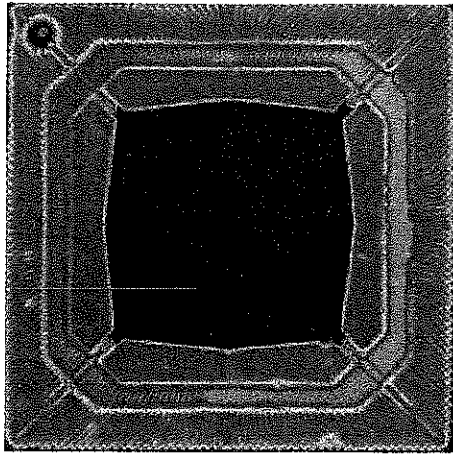


FIG. 6.16: Résine MP8000 1, Image SAM

- Résine MP8000 numéro 2

Les figures 6.17 et 6.18 représentent la vitesse et l'atténuation ultrasonores d'un échantillon de résine composite MP8000 par rapport au temps passé dans une étuve à 30°C, 60% d'humidité.

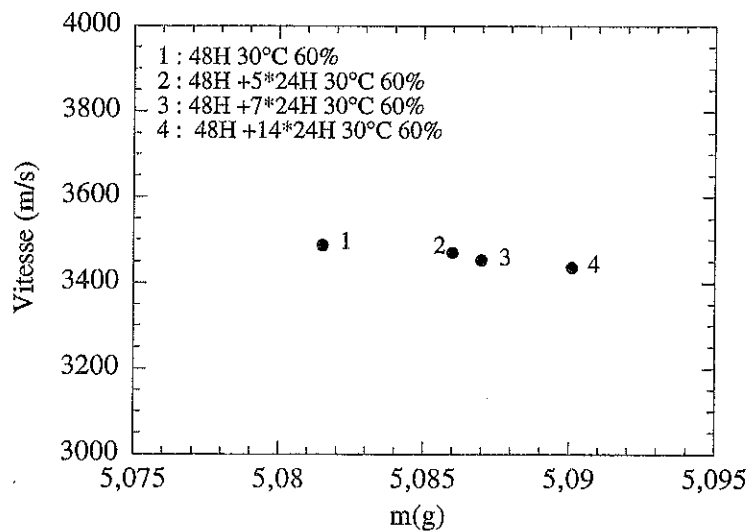


FIG. 6.17: Résine MP8000 2, traitement 30° C, 60%

En 7 jours dans l'étuve à 30°C, 60%, (étapes 1 à 3 sur la figure 6.17), la reprise en eau a été de 0.1 % en poids. Cette absorption est de même ordre de grandeur que celle pour la résine composite MP8000 numéro 1 durant 7 jours à 85°C, 85% (0.098% pour la même période, étapes 3 à 4 sur la figure 6.14).

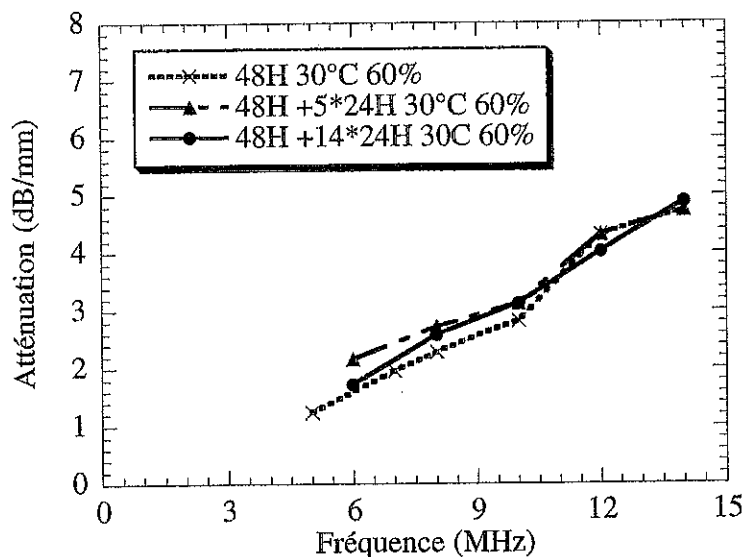


FIG. 6.18: Résine MP8000 2, traitement 30° C, 60%

La plus grande variation de vitesse observée au cours de ces 14 jours est de 1.5%.

Le traitement thermique n'a eu aucune influence constatable sur le comportement ultrasonore de cette résine composite. La figure 6.19 représente une image du microscope acoustique de celle-ci prise avant le cycle thermique.

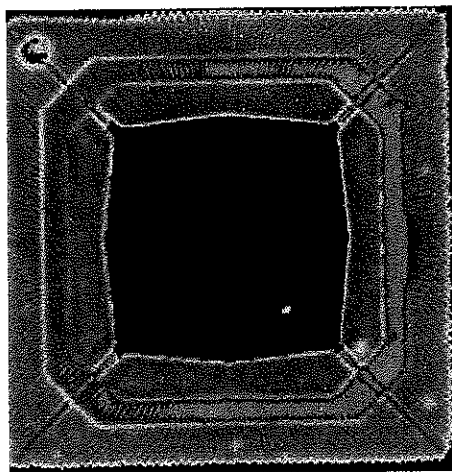


FIG. 6.19: Résine MP8000 2, Image SAM

On voit sur l'image que mis à part le trou dans la diagonale vers le bas, on ne voit pas de zone avec des trous ou des fissures.

Pour les échantillons de résine composite MP8000 dont les résultats viennent d'être présentés, la plus forte dispersion d'atténuation ultrasonore mesurée est de 1 dB/mm

à 10 MHz.

Pour ces échantillons de résine composite MP8000, il semble que les mesures ultrasonores ne peuvent pas rendre compte de l'état de dégradation du composite.

- MP8000 numéro 3

Nous avons voulu mener le même genre d'expérience avec un échantillon de résine composite MP8000, observé au microscope acoustique (figure 6.20) et qui présentait de nombreux trous (confirmés par coupe). La mesure d'atténuation a alors été perturbée par ces trous mais il a été possible de faire une mesure.

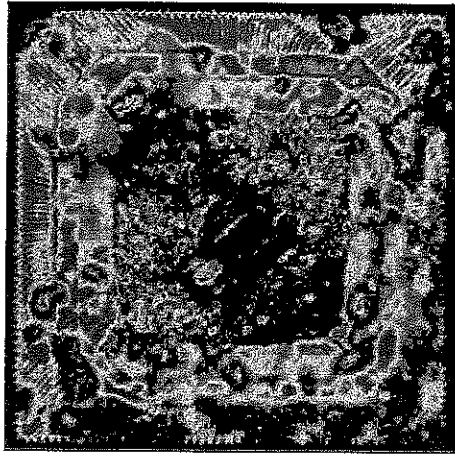


FIG. 6.20: Résine MP8000 3, Image SAM

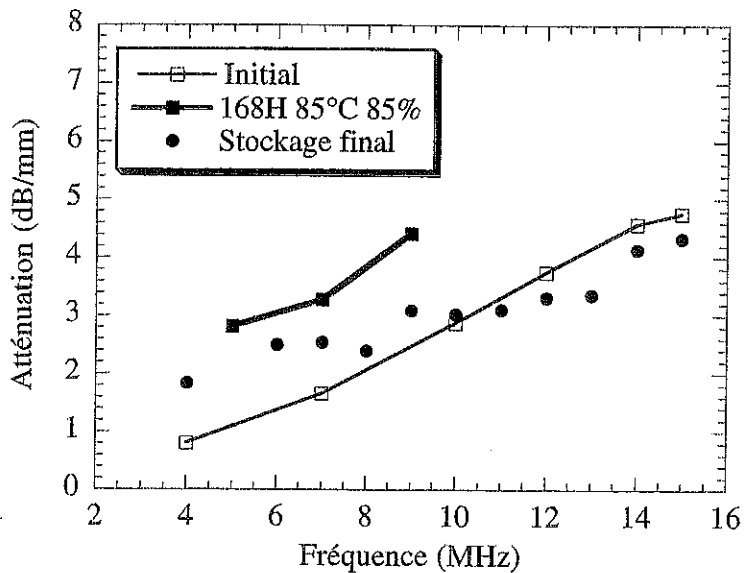


FIG. 6.21: Résine MP8000 3, traitement 85°C, 85%

La dispersion d'atténuation mesurée pour cette résine composite MP8000 est de 2 dB/mm à 10 MHz.

L'atténuation a évolué entre avant et après la reprise d'humidité, et la résine n'est pas complètement revenue à son état initial après le stockage final. Il est possible que la dégradation d'une résine se fasse facilement sur un échantillon comprenant déjà des défauts au départ, ce qui est le cas ici comme le montre la photo 6.20. De plus, ces défauts piègent peut-être l'humidité de telle façon que, même après le stockage final, la résine composite ne revient pas tout à fait dans son état initial.

6.1.3 Bilan des traitements thermiques

Les résultats semblent montrer que la vitesse et l'atténuation ultrasonores ne permettent pas de rendre compte avec précision de la dégradation des résines composites, et ceci quelque soit le traitement et quelque soit la résine. On observe quelques variations de vitesses très faibles (4% au maximum).

Les MP8000 moulées en avril 1999 présentent les caractéristiques suivantes:

- Vitesse ultrasonore plus faible que celles moulées en septembre 1997
- Trous importants (images Sonix et coupes de confirmation) sur un nombre important d'échantillons
- Forte atténuation ultrasonore
- Effets de l'humidité assez importants pour le traitement 85°C, 85% sur un des échantillons, et même plus que pour une résine composite de même formulation chimique mais moins chargée.

Pour la résine composite 7351LS, la dispersion de l'atténuation ultrasonore est de 0.5 dB/mm vers 10 MHz. Pour les résines composites MP190ML et MP8000 sans défauts, cette dispersion est de 1 dB/mm toujours à 10 MHz. Une résine composite MP8000 avec beaucoup de trous aura, elle, une dispersion d'atténuation de 2 dB/mm.

On peut quand même déduire de ces mesures que les résines composites ont

eu une bonne stabilité par rapport aux traitements. En effet, si elles avaient été considérablement dégradées, la vitesse et l'atténuation ultrasonore seraient différentes de celles de l'échantillon dans son état initial. Les résines composites ont donc une bonne tenue face à l'humidité.

Les échantillons choisis ont été moulés dans des conditions standards. Ceux qui n'avaient pas de gros défauts visibles tels que des trous où l'humidité aurait pu d'avantage s'insérer et créer des défauts irréversibles (fissures etc. . .) ont eu une bonne tenue face à l'humidité.

La seule résine pour laquelle la dégradation a entraîné une modification importante de la mesure d'atténuation et qui n'est pas revenue à son état initial, est, en effet, une résine MP8000 présentant de nombreux défauts à la sortie du moulage.

Nous présentons ici quelques résultats de mesures ultrasonores à basses températures. Après la description du dispositif expérimental utilisé, nous présenterons les résultats de mesures de vitesse et d'atténuation ultrasonore dans une gamme de température 100 K-300 K puis essayerons de comprendre le comportement anharmonique des résines composites.

6.2 Mesures à basse température

6.2.1 Comportement des polymères à basse température

Ce sont les mouvements intrinsèques d'un polymère qui lui confère ses propriétés de viscoélasticité. Lorsqu'on génère une onde ultrasonore dans un matériau, celle-ci est atténuée par la viscoélasticité du polymère. A basse température, les mouvements moléculaires deviennent moins importants, la viscoélasticité du polymère diminue et l'atténuation devient moins forte.

Dans la littérature, deux gammes de basses températures ont intéressé les expérimentateurs, la première de la température ambiante à une température proche de la température de l'hélium (4.2 K), l'autre inférieure à cette dernière. Les mesures présentées ici ont été faites dans une gamme de températures de 100 à 300 K.

6.2.2 Mesures acoustiques à basse température

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental pour les mesures à basses températures est représenté sur la figure 6.22. Une boucle à verrouillage de phase est utilisée pour mesurer les variations de vitesse en fonction de la température de l'échantillon.

Le VCO est un oscillateur à fréquence contrôlée.

La mesure de la variation de vitesse est déduite de la mesure de variation de fréquence. La phase est donnée par $\phi = \frac{\omega L}{V}$, ω étant la pulsation, L, l'épaisseur de l'échantillon

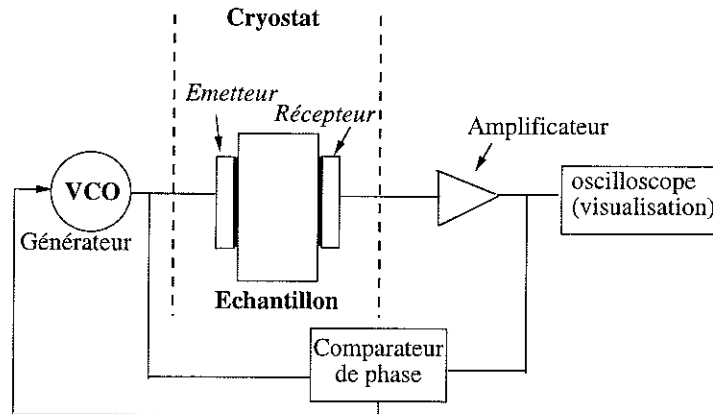


FIG. 6.22: *Dipositif expérimental pour mesures basses températures*

et V , la vitesse ultrasonore. Comme on travaille à phase constante, on a $\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta \omega}{\omega}$. L'acquisition des données est automatique et se fait par carte IEEE.

La meilleure résolution obtenue est de l'ordre de $\frac{\Delta V}{V} = 10^{-5}$.

Atténuation ultrasonore

Les mesures d'atténuation en fonction de la température sont représentées sur le graphe 6.23. L'atténuation représentée est une atténuation relative. On a fixé la valeur de l'atténuation à 0 dB pour 100 K.

En dessous de 300 K, l'atténuation dans les résines composites diminue assez fortement avec la température puis se stabilise vers 200 K, et devient quasiment constante. A température ambiante, c'est principalement le mouvement des particules qui cause l'atténuation. Quand la température chute, le mouvement des molécules diminue et l'atténuation baisse.

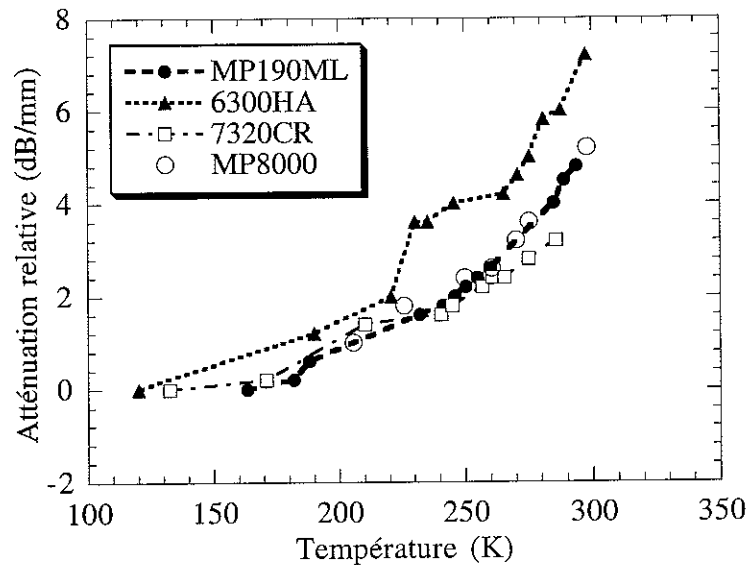


FIG. 6.23: Atténuation ultrasonore en fonction de la température

Vitesse ultrasonore

Des mesures de vitesses ultrasonores ont été faites, pour quelques résines composites, sur une gamme de température allant de 50 à 300K. Sur le graphe 6.24, sont ajoutées les valeurs pour l'époxy et la silice, provenant de publications [55] et [56]. L'époxy considéré dans la publication [55] est un époxy stycast chargé à 40% et la gamme de température ne va pas au-dessus de 100 K.

Pour les résines composites, la vitesse augmente quand la température diminue. Ce comportement est le même pour les différentes résines. Les pourcentages de charges de silice sont indiquées à côté du nom des résines. Globalement, moins le composite est chargé, plus il y a d'époxy, plus le comportement se rapproche de celui de l'époxy. On retrouve pour les composites le comportement des amorphes, c'est-à-dire une grande variation de vitesse avec la température.

Si des atomes vibrent dans des potentiels harmoniques, le point moyen est toujours le même. Pour que le point moyen change avec la température (dilatation), il faut que le potentiel ne soit pas harmonique. Ceci est décrit phénoménologiquement par le coefficient de Grüneisen, détaillé dans le paragraphe 6.2.3.

Dans le cas des polymères, il y a les mouvements internes à la chaîne et les mouve-

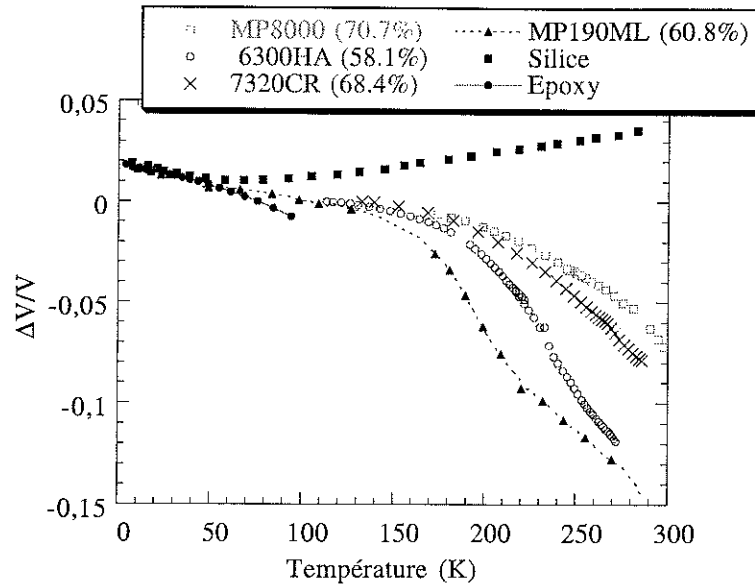


FIG. 6.24: Variation de vitesse ultrasonore en fonction de la température

ments relatifs des chaînes les unes par rapport aux autres. Ces derniers, contrôlés par l'interaction de Van der Waals, beaucoup plus faibles que les interactions de covalence vont dominer l'anharmonicité.

Barker [57] a utilisé ce phénomène pour évaluer le coefficient de Grüneisen des polymères et expliquer leurs grands coefficients de dilatation.

Quand on refroidit, les mouvements entre chaînes diminuent, les chaînes se rapprochent et l'interaction moyenne devient plus rigide. C'est pourquoi la vitesse du son augmente. Cette diminution, ainsi que la diminution des mouvements des ramifications qui y sont associés, explique aussi l'augmentation de la viscosité obtenue par refroidissement.

6.2.3 Anharmonicité

Les considérations exposées précédemment peuvent s'exprimer, entre autres, par le coefficient de Grüneisen. Celui-ci est défini par :

$$\Gamma = \frac{d \ln \omega}{d \ln V}$$

où ω est une fréquence typique de mouvement des chaînes et V est le volume du polymère.

La relation qui relie la vitesse ultrasonore à la température est donnée par :

$$V(T) - V_0 = -\frac{1}{2} \frac{\Gamma^2 C(T) T}{dV_0} \quad (6.1)$$

où $V(T)$ et V_0 sont respectivement les vitesses ultrasonores du matériau considéré aux températures T et 0 K, $C(T)$ est la chaleur spécifique en $J/(m^3 K)$, et d est la masse volumique en kg/m^3 .

Le paramètre de Grüneisen, Γ , a été calculé à partir de l'équation 6.1 et des mesures de vitesse pour les résines composites MP8000 et MP190ML, cf. graphes 6.25 et 6.26. Les chaleurs spécifiques des résines ont été calculées comme la somme pondérée des chaleurs spécifiques de la silice et de l'époxy provenant de la littérature [58] et [59].

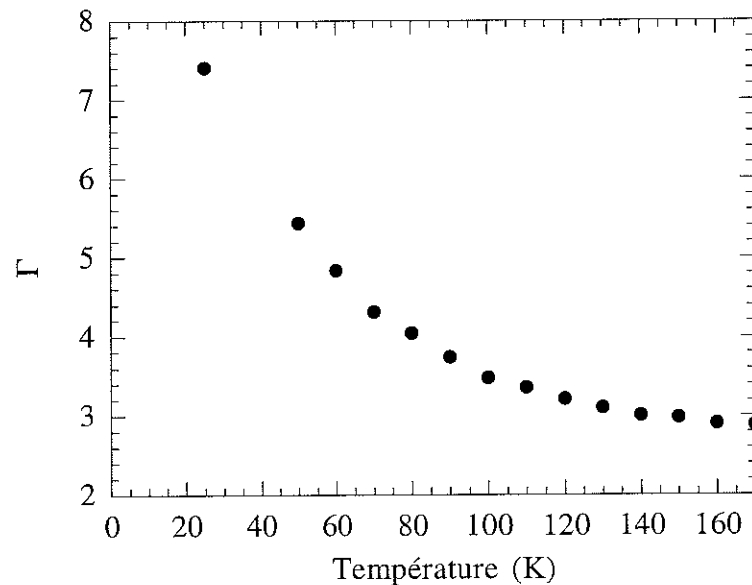


FIG. 6.25: Grüneisen en fonction de la température pour la résine MP8000

Les résultats présentés sur la figure 6.27 représentent la dépendance en température du paramètre de Grüneisen pour différents polymères. Ces résultats ont été obtenus par I. Perepechko [60].

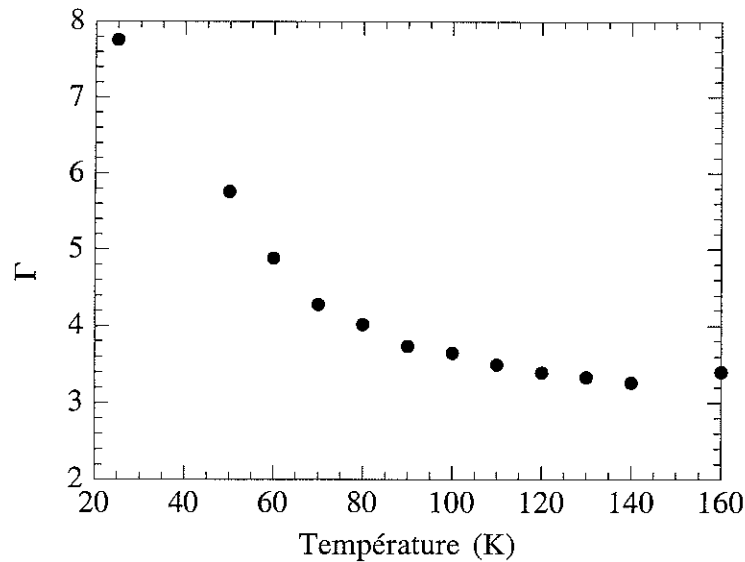


FIG. 6.26: *Grüneisen en fonction de la température pour la résine MP190ML*

Nos composites présentent le même comportement que les différents polymères figurant sur le graphe 6.27. Le paramètre de Grüneisen varie fortement avec la température quelque soit la résine composite. L'augmentation la plus brutale a lieu aux plus basses températures où les valeurs de Γ atteignent des valeurs entre 7 et 8. Comme ce paramètre est associé au potentiel d'interaction intermoléculaire, une hausse de ce paramètre lorsque la température diminue peut indiquer une interaction intermoléculaire plus forte dans le polymère. Les résines composites ont un comportement très anharmonique. Les résines composites sont constituées d'époxy et de silice et chaque composant apporte une contribution à l'anharmonicité. La contribution de l'époxy est prépondérante puisqu'il a une dilatation thermique plus importante que la silice amorphe.

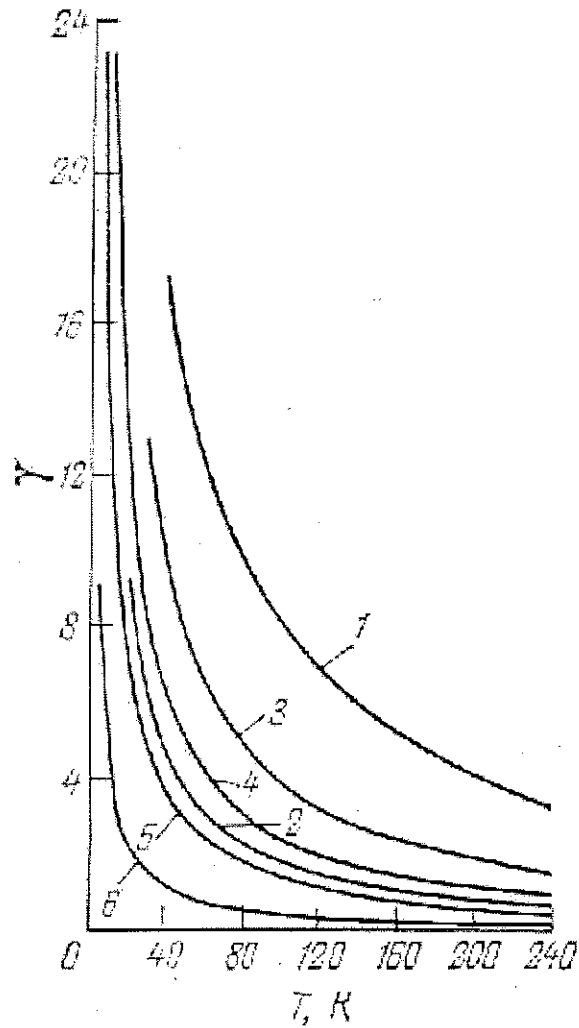
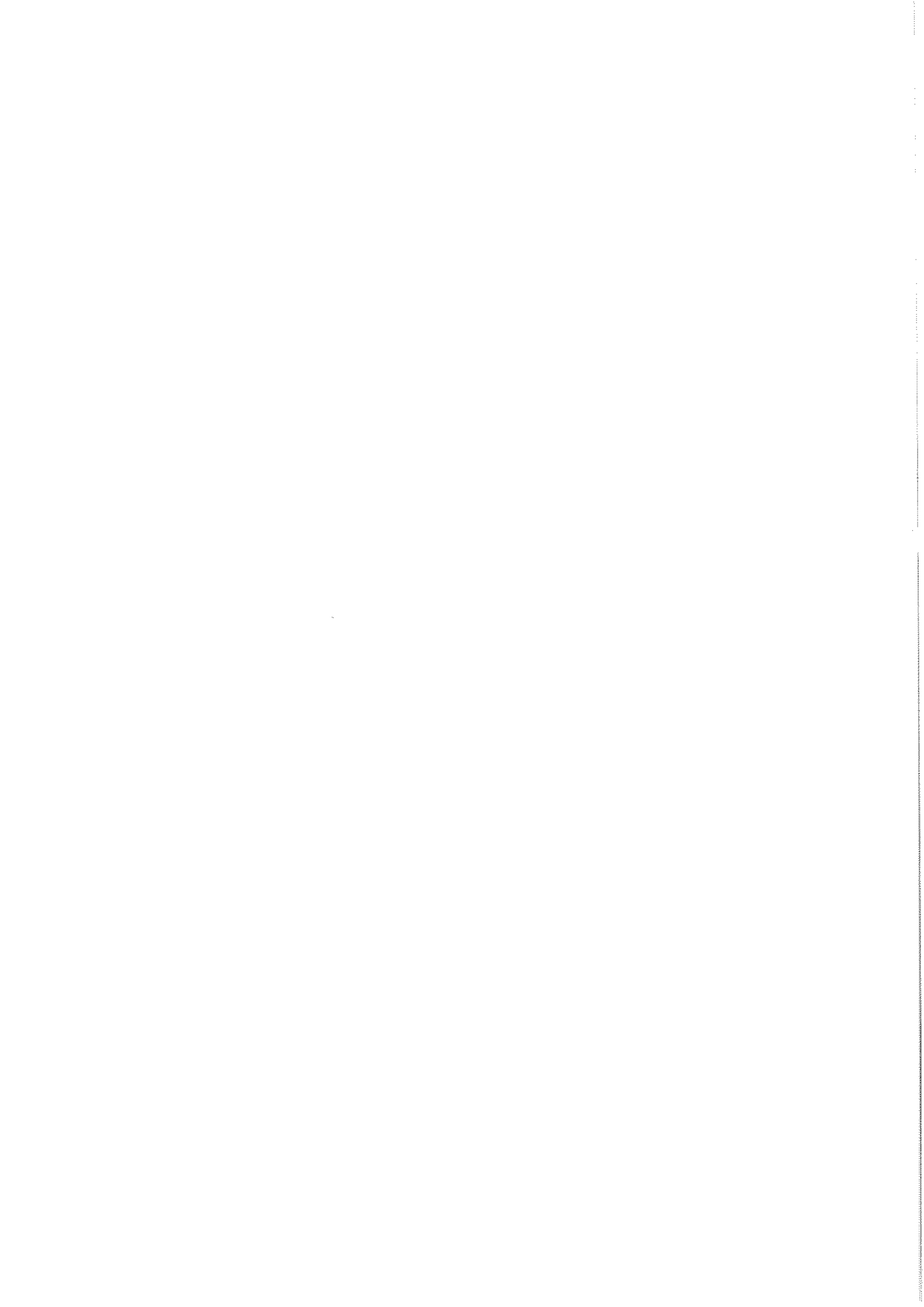


FIG. 6.27: Grüneisen en fonction de la température pour les polymères suivant : 1 polyacrylamide, 2 polyvinylidène fluoride, 3 polyméthyle méthacrylate, 4 polycarbonate, 5 polytetrafluoroéthylène, 6 polyéthylène haute densité



Chapitre 7

Conclusion

Pour conclure cette étude, nous allons essayer de passer en revue les techniques de caractérisation utilisées en comparant tant les informations physiques qu'elles fournissent que leurs intérêts pratiques industriels.

La première partie de ce travail a consisté en la détermination du taux de charges dans les échantillons de résines. Pour cela, des mesures de thermogravimétrie et des mesures de masses volumiques ont été réalisées. La mesure par thermogravimétrie donne des résultats précis et reproductibles et servira donc afin de caractériser le taux de charges dans les résines.

Les mesures de masse volumique sont moins destructives et autorisent le choix d'échantillons plus volumineux que pour la thermogravimétrie où là, l'échantillon est broyé. Elles sont plus sensibles que la thermogravimétrie à la présence de trous et de porosités. Elles peuvent donc servir de méthode de contrôle.

L'analyse d'images ne permet pas de déterminer avec précision le taux de charges dans les résines, déjà car les images sont des images de surface et ensuite car c'est une méthode dépendant de plusieurs paramètres de réglage et de la subjectivité de l'expérimentateur. Néanmoins, l'analyse d'images a permis de constater que les tailles de charges s'étaient sur au moins un ordre de grandeur. C'est ce qui permet de les concentrer bien au-delà de la limite des piles de boulets.

Deux types de mesures ultrasonores ont été réalisées, des mesures de caractérisation

avec des transducteurs droits et des mesures de contrôle avec des transducteurs focalisés. Les mesures de vitesse ultrasonore nous ont amenés à chercher un modèle pour décrire le comportement élastique des résines composites. Plusieurs modèles ont été envisagés et il semble qu'il soit nécessaire, pour trouver un milieu équivalent, de prendre en compte la diffusion multiple par les charges de silice à tous les ordres. Il faudrait aussi pouvoir prendre en compte la grande dispersion des tailles de grains mais il semble qu'à ce jour, ceci n'ait pas encore été traité théoriquement. Les mesures d'atténuation ont montré que plus les résines étaient chargées, moins elles atténuent et ceci a été relié aux mesures de dispersion de vitesse; l'atténuation a lieu essentiellement dans l'époxy comme le confirment les mesures à basse température.

La microscopie acoustique à balayage a été utilisée pour examiner des échantillons de résine composite, sans les détruire, et réaliser des images d'une exceptionnelle qualité. Beaucoup d'informations peuvent être déduites des échos de défauts sur la taille et la position de ces derniers. Quand la résine composite présente de très nombreux trous, les échos de défaut sont larges et bruyants et leur analyse est difficile. D'autre part, le bruit de structure ou speckle séparant l'écho d'entrée dans une résine de l'écho de fond contient probablement beaucoup d'informations sur la résine dont, par exemple, la répartition des charges de silice, la présence potentielle de défauts dans l'épaisseur de la résine ou aux interfaces avec les couches métalliques. L'analyse de ce speckle est cependant très difficile.

Pour le contrôle des résines composites, un protocole d'étude de résines dont le moulage a été défectueux par microscopie acoustique a été réalisé. Ce protocole pourrait être complété par une amélioration de la technique par transformée de Fourier. Le fait de caractériser un grand nombre de défauts permettrait de faire une réelle statistique sur leur nombre, leur type, leur taille et de corrélérer ces informations avec la nature des résines (chimie de l'époxy, quantité de renfort) et les conditions de moulage.

Les mesures ultrasonores ne permettent pas de mettre en évidence de faibles variations de comportement par rapport à l'absorption d'humidité. Cependant, elles ont conforté l'idée que les résines ont une bonne tenue face à l'absorption d'humidité, dans la mesure où de fortes variations de vitesse et d'atténuation n'ont pas été observées.

Dans la pratique industrielle, l'analyse en détail des défauts a intérêt à être corrélée avec des études du processus d'injection, de l'influence des charges sur les flux de polymère, ce qui est un autre travail complet.

Un vrai boîtier comprend, en plus de la résine composite d'encapsulation, de nombreux matériaux, chacun avec un rôle bien particulier. Les conditions de moulage sont, bien entendu, différentes pour un circuit intégré complet que pour un simple échantillon de résine. Mais l'étude, commençant par celle d'échantillons fictifs, est nécessaire pour déterminer quelle partie du signal ultrasonore est à inspecter pour analyser des défauts.

D'autre part, ce qui serait également très utile industriellement serait de remplacer des mesures de coefficient de dilatation thermique par des mesures acoustiques plus rapides à effectuer. Cette méthode reposerait sur une théorie indépendante des modèles, tous assez critiquables pour ces systèmes, et permettrait ici de rester en terrain ferme.

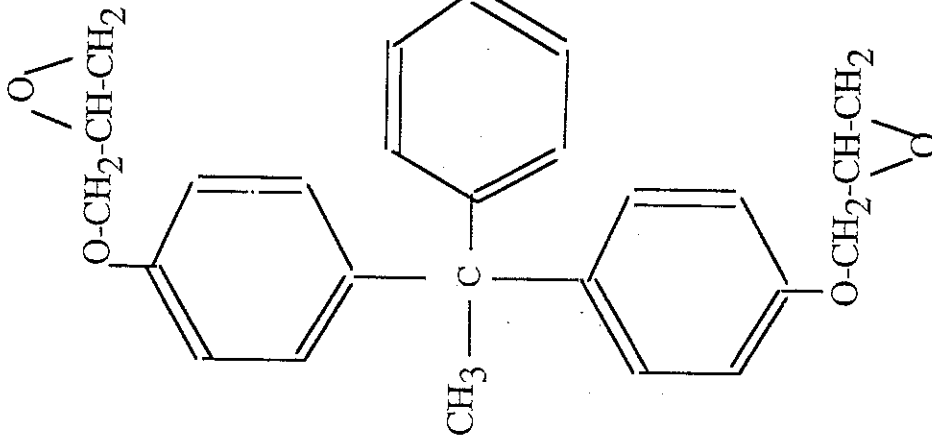
Bibliographie

- [1] M.T. GOOSEY. *Plastics for electronics*. Elsevier applied science publishers, 1985.
- [2] R. S. GILMORE, K. C. TAM, J. D. YOUNG, AND D. R. HOWARD. Acoustic microscopy from 10 to 100 mhz for industrial applications. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **320**:215–235, 1986.
- [3] JEAN PERDIJON. *Le contrôle non destructif par ultrasons*. Hermès, 1993.
- [4] T. ADAMS. Breakthrough in acoustic imaging. *European Semiconductor*, pages 101–102, 1998.
- [5] B. T. KHURI-YAKUB, P. REINHOLD, AND C-H. CHOU. Acoustic imaging of subsurface defect in composites and samples with rough surfaces. *IEEE Ultrasonics Symposium*, pages 746–749, 1985.
- [6] T. ADAMS. Acoustic micro imaging takes off. *European semiconductor*, 1997.
- [7] T. ADAMS. Inspect plastic ic packages with ultrasound. *Semiconductor international*, pages 25–27, 1990.
- [8] S. CANUMMALLA AND L. KESSLER. Towards a nondestructive procedure for characterization of molding compounds. *International Reliability Physics Symposium*, pages 1–7, 1997.
- [9] J.P. TROTIGNON AND J. VERDU. *Matières plastiques*. Nathan, 1996.
- [10] M. CHATURVEDI AND Y.-L. SHEN. Thermal expansion of particle-filled plastic encapsulant: a micro-mechanical characterization. *Acta Metallurgica Inc.*, **46(12)**:4287–4302, 1998.
- [11] V.M. LEVIN. *Mechanics of solids*, 2:58, 1937.
- [12] J.H. PARK, J.K. KIM, M.M.F. YUEN, S.W.R. LEE, P. TONG, AND P.C.H. CHAN. Thermal stress analysis of pqfp moulding process: Comparison of viscoelastic and elastic models. *Key Engineering Materials*, **145-149**:1127–1132, 1998.
- [13] D.R. LIDE. *Handbook of chemistry and physics, 78th edition*. CRC Press, 1997-1998.
- [14] L. PICHÉ AND A. HAMEL. Ultrasonic evaluation of filled polymers. ii. elastic moduli of a resin filled with iron inclusions of different aspect ratios. *Polymer composites*, **8(1)**:22–28, 1987.
- [15] D. ROYER AND E. DIEULESAINT. *Ondes élastiques dans les solides, Tome 1 Propagation libre et guidée*. Masson, 1996.
- [16] E.P. PAPANAKIS. *Ultrasonic attenuation caused by scattering in polycrystalline media in Physical Acoustics*, volume 4. Mason, 1985.
- [17] L. PICHÉ AND A. HAMEL. Ultrasonic evaluation of filled polymers. i. techniques and models for the elastic moduli of a resin filled with iron spherical inclusions. *Polymer composites*, **7**:355–362, 1986.
- [18] J. GROENENBOOM AND R. SNIEDER. Attenuation, dispersion, and anisotropy by multiple scattering of transmitted waves through distributions of scatterers. *J. Acoust. Soc. Am.*, **98(6)**, 1995.

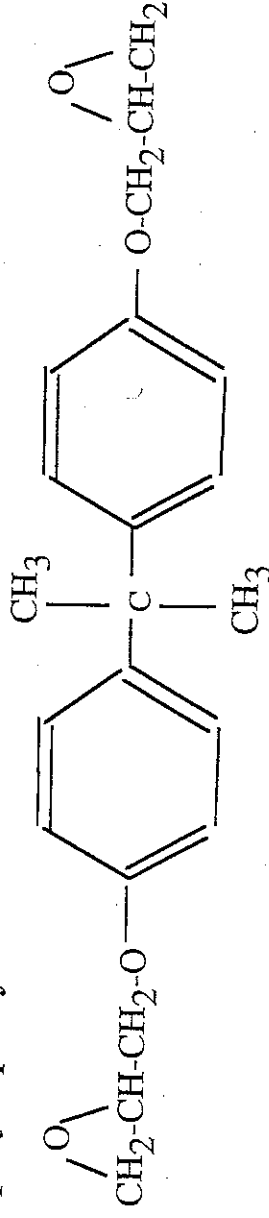
- [19] C. CONDAT. Acoustic localization and resonant scattering. *J. Acoust. Soc. Am.*, **83**(2):825–831, 1988.
- [20] S. TEMKIN. Viscous attenuation of sound in dilute suspensions of rigid particles. *J. Acoust. Soc. Am.*, **100**(2), 1996.
- [21] ZHEN YE. Acoustic dispersion and attenuation in many spherical scatterer systems and the kramers-kronig relations. *J. Acoust. Soc. Am.*, **101**(06):3299–3305, 1997.
- [22] M. O'DONNELL, E.T. JAYNES, AND J.G. MILLER. Kramers-kronig relationship between ultrasonic attenuation and phase velocity. *J. Acoust. Soc. Am.*, **69**(3):696–701, 1981.
- [23] A.J. DEVANEY. Multiple scattering theory for discrete, elastic, random media. *J. Math. Phys.*, **21**(11):2603–2611, 1980.
- [24] S. AHMED AND F.R. JONES. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites. *Journal of materials science*, **25**:4933–4942, 1990.
- [25] M. TAKAYANAGI, S. NEMURA, AND S. MINAMI. *J. Polym. Sci.*, **5C**:113, 1964.
- [26] Z. HASHIN. Analysis of composite materials. *Journal of applied mechanics*, **50**:481–505, 1983.
- [27] S. SHTRIKMAN Z. HASHIN. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *Journal of the mechanics and physics of solids*, **11**:127–140, 1963.
- [28] S. SHTRIKMAN Z. HASHIN. On some variational principles in anisotropic and nonhomogeneous and elasticity. *Journal of the mechanics and physics of solids*, **10**:335–342, 1962.
- [29] B. PAUL. Prediction of elastic constants of multiphase materials. *Transactions of the metallurgical society of Aime*, **218**:36–41, 1960.
- [30] U.J. COUNTO. The effect of the elastic modulus of the aggregate on the elastic modulus, creep and creep recovery of concrete. *Magazine of concrete research*, **16**(48):129–138, 1964.
- [31] O. ISHAI AND L.J. COHEN. Elastic properties of filled and porous epoxy composites. *Int. J. Mech. Sci.*, **9**:539–546, 1967.
- [32] G. KUSTER AND M. N. TOKSOV. Velocity and attenuation of seismic waves in two phase media, part i and ii. *Geophysics*, **39**(5), 74.
- [33] J. G. BERRYMAN. Long wavelength propagation in composite elastic media i spherical inclusions. *J. Acoust. Soc. Am.*, **68**(6):1809–1819, 1980.
- [34] D.A.G BRUGGEMANN. *Ann. Physik*, **24**:636, 1935.
- [35] A.J. DEVANEY AND H. LEVINE. Effective elastic parameters of random composites. *Appl. Phys. Lett.*, **37**(4):377–379, 1980.
- [36] T. N. NGUYEN, M. LETHIECQ, AND F. LEVASSORT. Experimental verification of the theory of elastic properties using scattering approximations in connectivity composite materials. *IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, **43**(4):640–644, 1996.
- [37] R.A. LEMONS AND C.F. QUATE. *Acoustic microscopy in Physical Acoustics*, volume 14. Mason and thurston, 1979.
- [38] A. ATALAR. Penetration depth of the scanning acoustic microscope. *IEEE Transactions on sonics and ultrasonics*, **32**(2), 1985.
- [39] CHING-HUA CHOU AND GORDON S. KINO. The evaluation of $v(z)$ in a type ii reflection microscope. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **34**(3):341–345, 1987.
- [40] H. K. WICKRAMASINGHE. Contrast and imaging performance in the scanning acoustic microscope. *Journal of Applied Physics*, **50**(2):664–672, 1979.

- [41] A. ATALAR AND C.F. QUATE. Phase imaging in reflection with the acoustic microscope. *Appl. Phys. Letters*, **31**(12):161-169, 1977.
- [42] J. KUBOTA AND H. OKADA. Electronic scanning of 25 mhz ultrasound for imaging ic packages. *IEEE Ultrasonics Symposium*, pages 767-770, 1988.
- [43] X. JIA AND C. CAROLI. Ultrasound propagation in externally stressed granular media. *Phys. rev. letters*, **82**(9):1863-1866, 1999.
- [44] D.E. ZELLOUF. *Etude de la degradation hygrothermique de materiaux composites a matrice polymere par des techniques ultrasonores: correlations avec des mesures mecaniques et micromecaniques*. PhD thesis, Ecole Doctorale Materiaux de Lyon, 1998.
- [45] M.J. ADAMSON. Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite epoxy materials. *Journal of materials science*, **15**:1736-1743, 1980.
- [46] V. BELLENGER, J. VERDU, AND E. MOREL. Structure-properties relationships for densely crosslinked epoxide-amine systems based on epoxyde or amine mixtures .ii. water absorption and diffusion. *Journal of materials science*, **24**:63-68, 1989.
- [47] B. DE NEVE AND M.E.R. SHANAHAN. Physical and chemical effects in an epoxy resin exposed to water vapour. *Journal of adhesion*, **49**:165-176, 1995.
- [48] A. APICELLA AND L. NICOLAIS. Effet of water on the properties of epoxy matrix and composite. *Advanced polymer science*, **72**:69-77, 1985.
- [49] C. CARFAGNA AND A. APICELLA. Physical degradation by water clustering in epoxy resins. *Journal of applied polymer science*, **28**:2881-2885, 1983.
- [50] R. MCKENNA. An overview of surface mount device package cracking. *Surface mount technology*, pages 30-36, 1990.
- [51] P. MELVILLE. Moisture sensitivity ratings for smt packages. *Surface mount technology*, pages 49-53, 1994.
- [52] T. CONN, J. EACHUS, J. KLEMA, R. PYLE, AND B. SCHWIESOW. Moisture resistance testing of packages. *Semiconductor International*, pages 36-38, 1988.
- [53] S.I. ROKHLIN AND D.K. LEWIS. Real time study of frequency dependance of attenuation and velocity of ultrasonic waves during the curing reaction of epoxy resin. *Journal of the acoustical society of america*, **79**(6):1786-1793, 1986.
- [54] A.M. LINDROSE. Ultrasonic wave and moduli changes in a curing epoxy resin. *Experimental mechanics*, pages 227-232, 1978.
- [55] K.A. TOPP AND D.G. CAHILL. Elastic properties of several amorphous solids and disordered crystals below 100k. *Z. Phys. B*, **101**:235-245, 1996.
- [56] J.T. KRAUSE AND C.R. KURKJIAN. Vibrational anomalies in inorganic glass formers. *Journal of the american ceramic society-Discussion and notes*, **51**(4):226-227, 1968.
- [57] R.E. BARKER JR. Grüneisen numbers for polymeric solids. *Journal of applied physics*, **38**(11):4234-4242, 1967.
- [58] R. FRANCK, V. DRACH, AND J. FRICKE. Determination of thermal conductivity and specific heat by a combined 3ω decay technique. *Rev. Sci. Instrum.*, **64**(3):760-765, 1993.
- [59] L.E. EVSEEVA AND S.A. TANAeva. Influence of anthraquinone inclusions on the thermal properties of epoxy resins at low temperature. *Cryogenics*, **38**(2):253-255, 1998.
- [60] I. PEREPECHKO. *Low temperature properties of polymers*. Pergamon press, 1980.

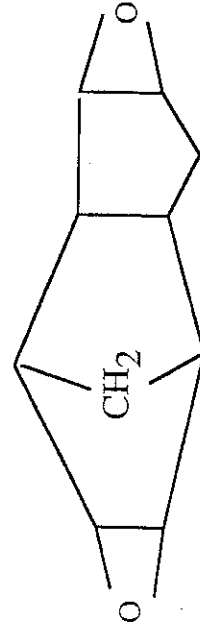
Epoxy Multifonctionnel



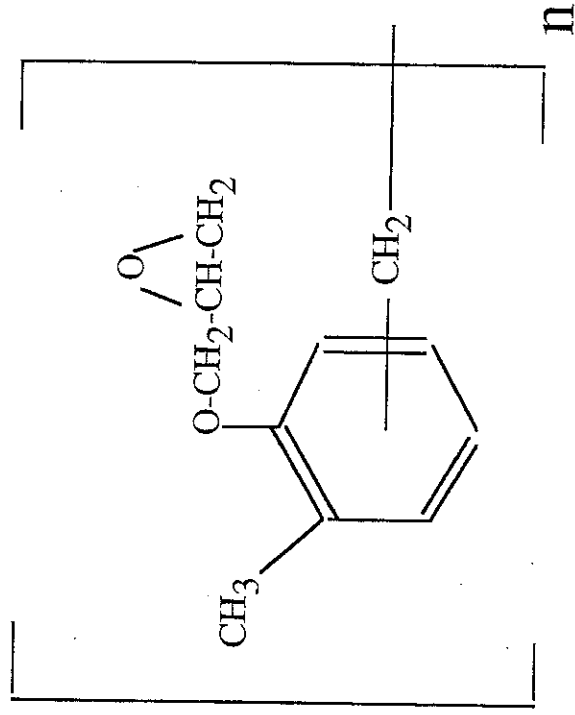
Epoxy Biphényl



Epoxy Dicyclopentadiène



Epoxy Cresol Novolac



MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

La microscopie électronique est un outil fondamental pour la recherche et l'industrie. Son domaine d'application s'étend de la chimie de base à la microélectronique.

Principe de fonctionnement d'un MEB (cf. figure 1)

Un filament de tungstène (C) placé sous vide et parcouru par un courant électrique s'échauffe et émet des électrons. Ces électrons sont accélérés à l'aide d'une haute tension (100V à 40kV). Des bobines électromagnétiques (L1, L2) modèlent ensuite le faisceau d'électrons et permettent d'obtenir une sonde électronique de petite taille. Ces bobines, ou condenseurs, jouent un rôle analogue aux lentilles d'un microscope optique. Une dernière bobine (L3) permet de focaliser le faisceau sur l'échantillon. Deux bobines (B) permettent d'effectuer un balayage du faisceau d'électrons sur l'échantillon en synchronisme avec le balayage du tube TV : le grandissement de l'image est donc le rapport des dimensions de l'écran et du balayage du faisceau sur l'échantillon.

L'interaction du faisceau électronique et de l'échantillon est à l'origine d'émission électronique (électrons Auger, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés) et lumineuse (Rayons X, cathodoluminescence) (cf. figure 2). Des détecteurs permettent la mesure de ces émissions : le signal obtenu est alors adressé au tube TV et module l'intensité lumineuse : à un point (x,y) de l'échantillon, siège d'une émission électronique I correspond le point (x',y') de l'écran TV de luminosité I' proportionnelle à I.

Applications

-Utilisation des électrons secondaires :

Les électrons secondaires détectés sont de faible énergie et proviennent de la surface de l'échantillon. Ils permettent d'effectuer des images de topologie (de "forme") de bonne résolution :

*Observations de petits échantillons, cristaux, circuits intégrés, micro défauts etc...

*Observation de couches minces

-Utilisation des électrons rétrodiffusés :

Les électrons rétrodiffusés proviennent de l'interaction élastique entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon (les électrons incidents "rebondissent" sur les atomes de l'échantillon) Le nombre de ces électrons est proportionnel à la nature chimique de l'échantillon (le nombre d'électrons rétrodiffusés est beaucoup plus élevé dans l'or que dans l'aluminium). On obtient ainsi une image de composition.

*Détection de variation de composition à l'intérieur d'un échantillon

*Aide à la préparation de composés nouveaux

-Utilisation des RX :

Soumis à un faisceau d'électrons, les atomes de l'échantillon émettent des RX dont l'énergie (ou la longueur d'onde) est caractéristique de leur nature. La mesure de l'énergie et de l'intensité de ces RX permet d'identifier les atomes présents et d'effectuer des analyses chimiques locales et quantitatives.

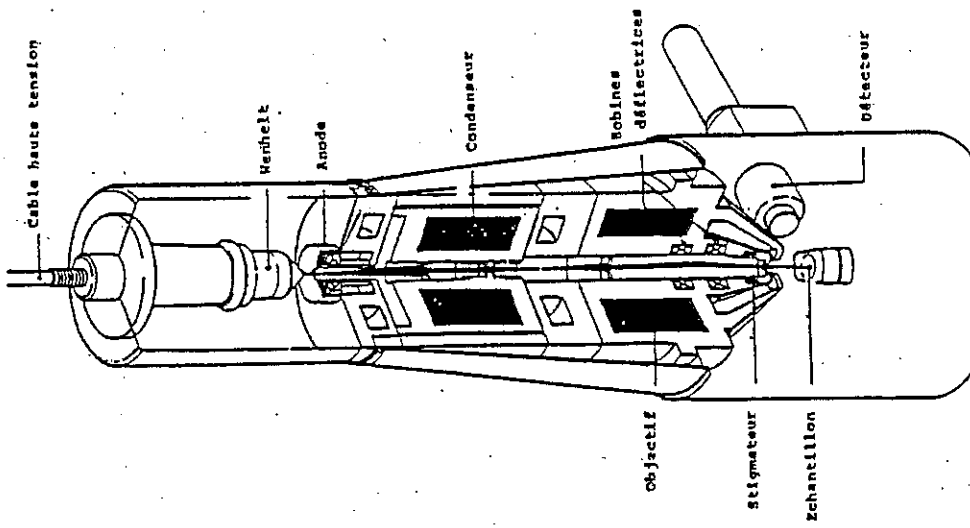
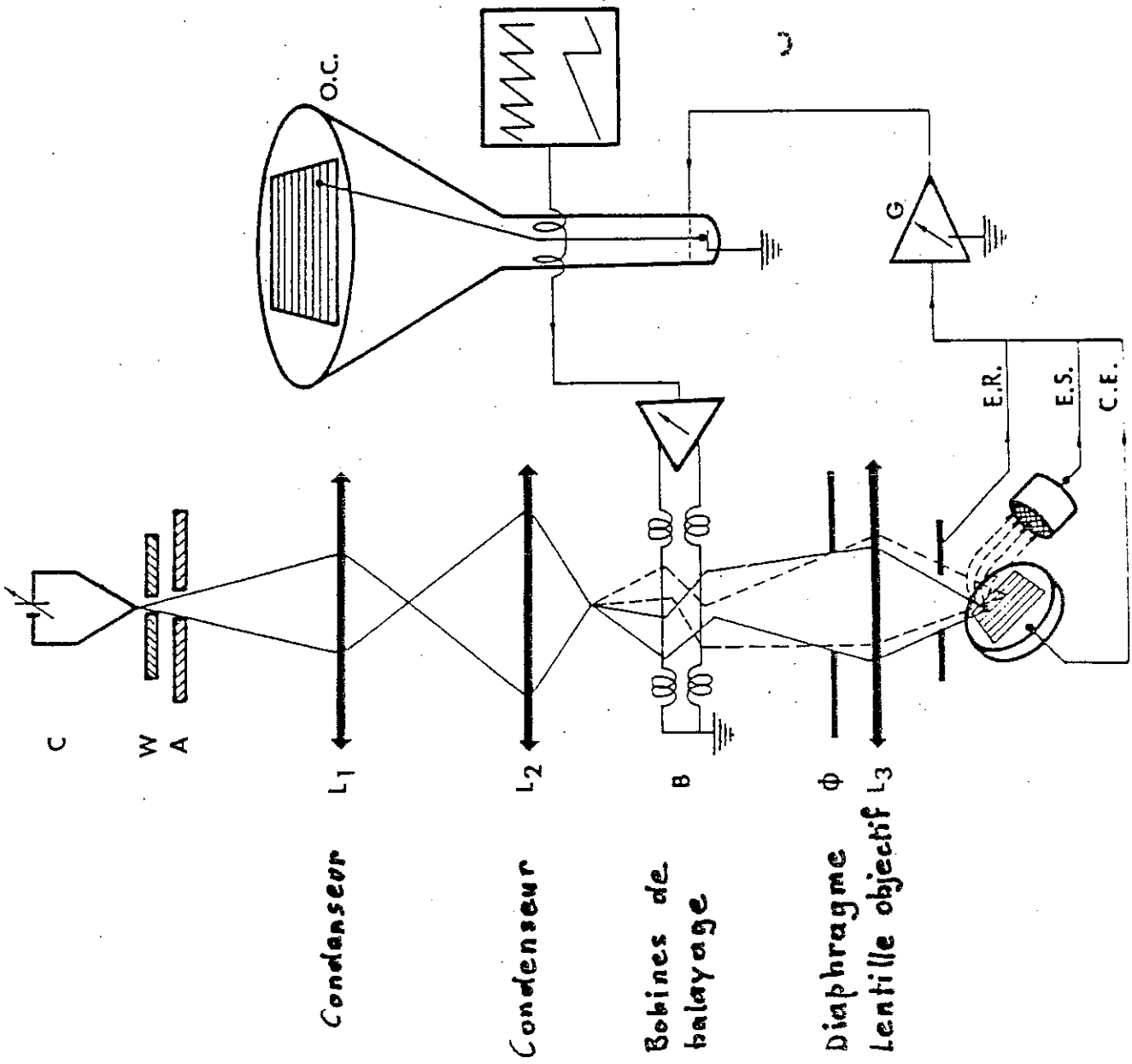
*Analyses chimiques

Quelques ordres de grandeur:

1 millimètre = 1000 micromètres (μm)
1 micromètre = 1000 nanomètres (nm)
10 000 Angströms (Å)

par exemple : cheveu = $50\mu\text{m}$
virus de la variole = $0,3\mu\text{m}$
atome = 1 à 2Å

		Pouvoir séparateur
oeil		0,1mm
loupe	X10	0,01mm
microscope optique	X1000	$1\mu\text{m}$
microscope électronique à balayage	X100 000	30 à 100Å
microscope électronique à transmission	X1 000 000	1 à 5Å
microscope élect. à balayage à transmission	X1 000 000	1 à 5Å
microscope à effet tunnel	X1 000 000	1Å



— Schéma d'un microscope électronique à balayage

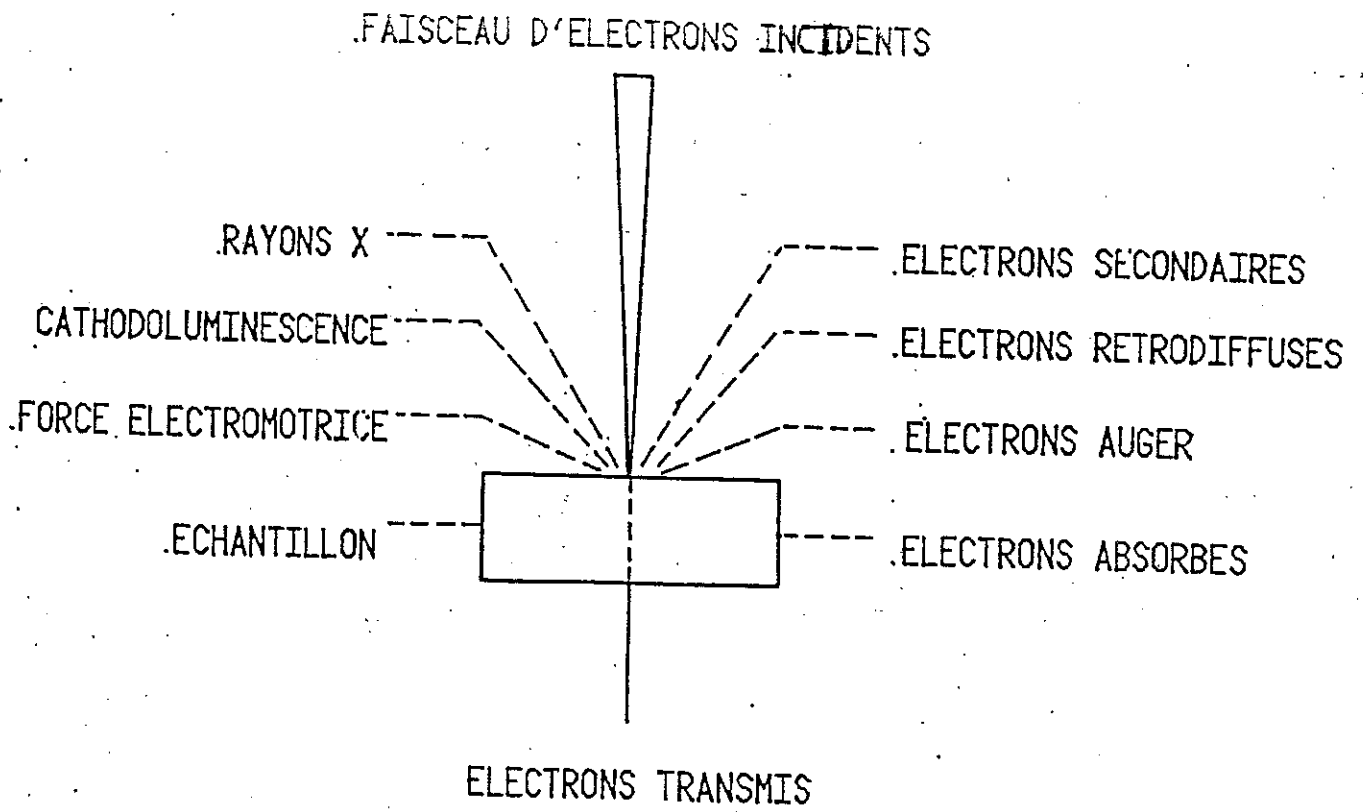
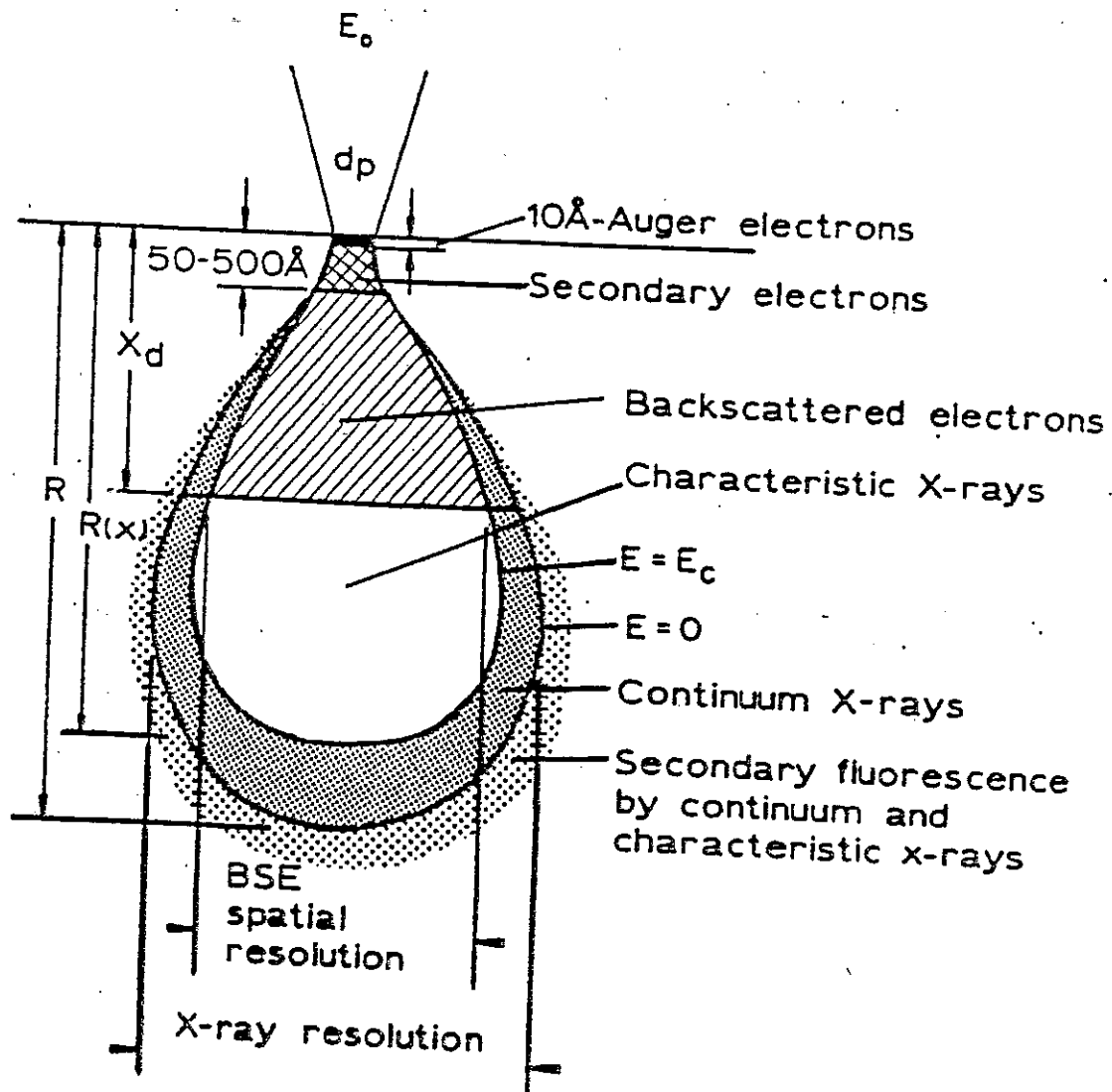


Fig.1 - DIFFERENTES SORTES DE SIGNAUX EMIS PAR LES INTERACTIONS ENTRE LES ELECTRONS INCIDENTS ET L'ECHANTILLON



NIH Image

An Introduction and Tutorial

NIH Image can acquire, display, edit, enhance, analyze, print and animate images. It reads and writes TIFF, PICT, PICS and MacPaint files, providing compatibility with many other applications, including programs for scanning, processing, editing, publishing and analyzing images. It supports many standard image processing functions, including contrast enhancement, density profiling, smoothing, sharpening, edge detection, median filtering, and spatial convolution with user defined kernels. A series of images can be animated or viewed in a stack. Particles can be counted and sized. NIH Image can be customized using a Pascal-like macro programming language and through use of plug-in code modules.

NIH Image comes with many other files: a user manual ("[NIH Image Manual](#)"), a programmer's guide ("[Inside NIH Image](#)"), a folder of convolution kernels, and a folder of macros. In addition, the NIH Image FTP site (zippy.nimh.nih.gov) has numerous example images including those used in this paper (via anonymous FTP from zippy.nimh.nih.gov, in the `/pub/nih-image/images` and the `/pub/nih-image/stacks` directories), and it has macros and plug-ins, as well as several enhanced versions of NIH Image.

MacLispix, described in an accompanying article in this issue, is another public domain image processing program for the Macintosh, which does some of the same things but in different ways. MacLispix is not as polished a Macintosh application as is NIH Image, but is intended for more special purpose analyses such as three dimensional scatter diagrams, principal components and chemical phase analysis, and for instances where more numerical precision than 8 bits per pixel is needed.

Features

NIH Image conforms well to the Macintosh user interface standard, and is visually and graphically oriented, making it easy to use with little experience. For example, NIH Image has a palette of tools for drawing, measuring and examining images which are fully described in the "[Tools](#)" section of the [NIH Image manual](#). A variety of measurements can be made on user-specified regions of interest and results exported to a spread sheet or plotting package. The "LUT" (color look up table) and "Map" windows allow control of the video lookup table, providing flexible contrast enhancement and false color. The "Info" window displays cursor position, pixel values, selection size, line length, etc. Images, look-up tables, macros and convolution kernels can be opened by dragging them to the NIH Image icon.

System requirements

NIH Image requires a Mac II or later with 8 MB or more of RAM. (Running NIH Image on a 4 MB Mac is a struggle.) System 7 or later is also required for versions 1.56 and later (because of the plug-ins and 24-bit to 8-bit color conversion), and for many of these examples. A Power PC native version is available as well as a non-FPU version for Macs without a floating-point co-processor.

NIH Image Users

There is an active electronic mailing list on the Internet with over 1000 subscribers and a dozen messages or so a day covering topics such as a) news of the latest versions of NIH Image b) special purpose macros c) image processing tips using NIH Image d) hardware - frame grabbers e) bugs, wish list items. Instructions for subscribing to list can be found in the [FAQs](#) section of the NIH Web page.

The user base for NIH Image is large: over two thousand copies of v1.55 alone have been downloaded from the NIH Image FTP site.

Examples

These examples are meant to be cook-book type lists that can be followed by a new user to get started. Menu commands are shown in italics, for example, *File - Open* is the Open command in the File menu.

Starting up and configuring

Select the *Monitors* control panel in the *Control Panels* folder (from the *Apple - Control Panels* menu) and set the display to 256 colors. (Versions of NIH Image 1.55 and later will work with other monitor settings, but the appearance of the images may differ from those described here, and the performance of NIH Image may be degraded.

In the Finder, click once on the NIH Image icon and use the *File - Get Info* command to set the preferred size to 4000K. Leave NIH Image in a folder that also contains the macros folder and plug-ins folder. Make an alias of NIH Image and move it to either the Apple Menu items folder (in the System folder) or the desktop. To start up, do one of the following actions to either the NIH Image icon or its alias: double click it, select it in the Apple Menu, drag and drop one or more selected images onto it, or double click on an image that is an NIH Image document, such as the [TEM Filter Sample.tiff](#) (Steel, 1993) image discussed below. Which application (such as NIH Image) 'owns' the file can be displayed by going to the finder, selecting the file by clicking on it, and using the *File - Get Info* command or pressing the command-I keys.

In the event of the error message that there was not enough room for various buffers, use the *Options - Preferences* command in NIH Image to set the Undo and Clipboard buffers to 300K. (The Clipboard and Undo buffers don't need to be larger than the largest example image. You may have obtained a preferences file along with NIH Image, which might have preferences different from those recommended for these examples.) Also make sure that the Invert Pixel Values box is

checked so that black = 0 and white = 255. Save the preferences using *File - Record Preferences*, *Quit* and restart NIH Image.

Reading in an image

TIFF, PICT, PICS (for a stack of images) and a few other file formats are read and displayed using the *File - Open* command. Files can also be opened in groups either by selecting them in the Finder and dragging and dropping them on the icon of the NIH Image application, or, if a folder contains images of interest only, by selecting the Open All button in the *Open* command dialog. The *Open* command will also read IBM PC ".TIF" files and text files. Raw data, that is images without any encoding or header information, can be also be read with the *File - Import* command. Although several file formats such as TIFF are becoming widely accepted, the raw format with one byte (8 bits) per pixel is still useful for moving images between different computer systems, but one must remember to keep track of the image dimensions when the image is originally recorded, e.g. 480x640 pixels.

Open the image file TEM Filter Sample.tiff by using *File - Open*, by dragging and dropping the file onto NIH Image's icon or by double clicking on the file. The image is a transmission electron micrograph of a particulate sample deposited on a polycarbonate filter.

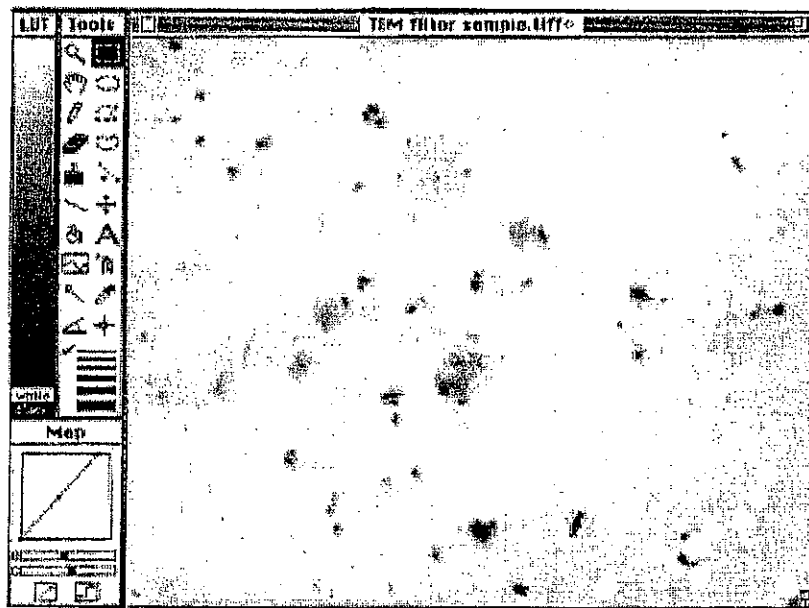


Figure 1-- Portion of screen containing image "TEM filter sample.tiff" as loaded, along with the menu bar and the LUT, Tools and Map windows of NIH Image. Note overall low contrast, but appropriate contrast for detail in the more dense particles. (Figures that follow do not include the menu bar, which is included here to show the appearance of the entire upper left corner of the Mac screen.

Note that the image is displayed in its own window with the name of the file in the title bar. The LUT (color Look Up Table), Tools, Map and Info (not shown in figure) windows are also displayed. (Fig. 1) When the cursor is run over the image window, the coordinates and pixel value for the cursor position are displayed in the Info window. The LUT window displays the current gray level or color look-up table. Move the cursor over the LUT window and observe that the pixel values are displayed in the Info window (255 or black at the bottom, and 0 or white at the top as the default, or 0 or black at the bottom and 255 or white at the top with the pixel values inverted - see above).

Click on the zoom tool - the magnifying glass at the upper left of the Tools window. The cursor will change to a magnifying glass. Move this cursor to a particle of interest and click on it once. The particle should be magnified by a factor of two, and centered in the window. At this point, if your screen is large enough, the image window can be expanded by dragging the grow icon in the lower right corner of the window. Clicking and holding on the hand in the Tools window allows panning of the image (with the hand cursor) by dragging any part of the image in the direction you wish it to go. The image can be zoomed as much as desired with more clicks on the magnifying glass tool, until a single pixel fills the window. Note that the zoom factor appears to the right of the file name in the title bar. A 3:1 zoom will make the individual pixels visible as small squares.

The image can be modified with the drawing tools - the pencil, eraser, brush, line drawing tool, paint bucket and spray can - as explained in the manual "About NIH Image". It is of interest here to note that when the image has been zoomed so that the individual pixels are visible, single pixels can easily be modified one by one with the pencil tool. The shade of gray applied by the pencil tool is the shade inside the paintbrush, which can be changed by clicking on the eyedropper tool, then clicking on the desired shade either in the color bar or in the image.

Depressing the option key will change the "+" to "-" inside the magnifying glass tool, which will reverse the effect of the zooming. Restore the image to its original state with the option key and zoom tool. If you have done any drawing on the image, also use the *File - Revert To Saved* command to return to the unmodified image. To avoid undesired drawing on the image when proceeding, select the rectangular selection tool by clicking on its icon at the upper right of the Tools window.

A propos de l'absorption et des relations de dispersion

Les bords du transducteur créent des effets de diffraction. Les résultats des mesures d'atténuation ont été corrigés par un terme en $1/f$, pour s'affranchir de la diffraction du faisceau par la taille finie des transducteurs.

Une fois cette correction en $1/f$ (en réalité $1/k$) effectuée, il existe deux sources d'atténuation apparente: l'atténuation élastique (correspondant à la diffraction par la silice engendrant un retard dans la propagation du signal et une diminution de l'intensité) et l'atténuation inélastique (correspondant à l'absorption du son dans le polymère).

Nous détaillons maintenant ces effets.

L'onde ultrasonore est diffractée par les grains de SiO_2 contenus dans la résine. Ce phénomène diminue l'intensité du signal arrivant au récepteur, et est donc perçu expérimentalement comme une absorption. Comme il y a une variation de la diffraction avec \vec{K} , on voit un effet qui ne correspond pas à une dissipation énergétique mais qui est la simple diminution de l'énergie recueillie par le récepteur.

A ceci, se superpose une absorption thermodynamique liée à la viscoélasticité du polymère et, plus généralement, aux possibilités d'absorption de phonons par les mouvements de ramification des chaînes.

Nous suggérons que la forme des relations de Kramers-Kronig données par O'Donnell, Jaynes et Miller s'applique plutôt au premier phénomène qu'au second. Ceci expliquerait pourquoi cette relation a été vérifiée dans des milieux inhomogènes.

Absorption thermodynamique

L'absorption thermodynamique a lieu dans le polymère. Pour la modéliser simplement, on considère le milieu comme un solide viscoélastique ou solide de Kelvin. Sa viscoélasticité est alors modélisée par un ressort en parallèle avec un amortisseur et l'on multiplie le module d'Young E par un terme $(1 - i \frac{\omega}{\omega_0})$ où ω_0 est une fréquence de relaxation. En première approximation, le modèle parmi les plus simples et le plus ressemblant aux résultats expérimentaux est le modèle d'Ishai.

Il n'est sans doute pas réaliste, vu l'imprécision des mesures et le caractère grossier du modèle de remplacer dans ce modèle E par un tel nombre complexe. Nous nous contenterons de montrer qu'à la limite des très grandes concentrations en silice, ce modèle tend vers un modèle parallèle.

Ishai et Cohen donnent comme module d'Young de la résine composite E_c :

$$E_c = E_m \left[1 + \frac{V_p(E_p - E_m)}{E_p(1 - V_p^{1/3}) + V_p^{1/3}E_m} \right]$$

où E_p et E_m sont les modules d'Young de la silice et de l'époxy, et V_p la fraction volumique de charges de silice

$V_p = 1 - V_m$ où V_m est la fraction volumique d'époxy
donc $V_p^{1/3} = (1 - V_m)^{1/3}$

Pour des fortes concentrations en silice, $V_m \ll 1$, $(1 - V_m)^{1/3} \approx 1 - \frac{1}{3}V_m$

d'où $E_p(1 - V_p^{1/3}) + V_p^{1/3}E_m \approx E_m + \frac{1}{3}V_m(E_p - E_m)$

Aux très fortes concentrations en silice,

$$V_m \frac{(E_p - E_m)}{E_m} \ll 1$$

donc $E_m + \frac{1}{3}V_m(E_p - E_m) \approx E_m$

On obtient donc $E_c = E_m \left[1 + \frac{V_p(E_p - E_m)}{E_m} \right] = (1 - V_p)E_m + V_pE_p = V_mE_m + V_pE_p$,

ce qui est équivalent au modèle parallèle. Cela revient à dire que vu le faible module d'Young de la matrice époxy comparé à celui de la silice, la contribution du polymère dans une configuration parallèle l'emporte sur celle dans une configuration série.

D'autre part, comme Devaney [1] a montré que dans l'approximation de Born, même en tenant compte de la diffusion multiple, les coefficients de Lamé se comportent additivement, prendre cette limite paraît assez raisonnable. Et ceci bien que composer linéairement les paramètres de Lamé ou le module d'Young ne soit pas équivalent à cause des différences de coefficients de Poisson.

Dans cette limite, si E_m est sous la forme complexe $E_m(1 - i\frac{\omega}{\omega_0})$

on a $E_c^* = V_pE_p + V_mE_m(1 - i\frac{\omega}{\omega_0})$ que l'on peut aussi écrire $E_r^*(1 - i\frac{\omega}{\omega_0^*})$ où $E_r^* = V_mE_m + V_pE_p$

En écrivant l'égalité entre les parties imaginaires, on obtient $E_r^* \frac{\omega}{\omega_0^*} = V_mE_m \frac{\omega}{\omega_0}$ d'où

$$\frac{1}{\omega_0^*} = \left(\frac{V_mE_m}{V_mE_m + V_pE_p} \right) \frac{1}{\omega_0}$$

d'où $\omega_0^* = \left(\frac{V_mE_m + V_pE_p}{V_mE_m} \right) \omega_0$

et, en reprenant l'approximation $V_m E_m \ll V_p E_p$, on a $\omega_0^* = \frac{V_p}{V_m} \frac{E_p}{E_m} \omega$

Le système paraît donc amorti par des processus beaucoup plus rapides donc beaucoup plus éloignés des fréquences de travail.

Les mesures à basse température montrent une absorption beaucoup plus faible, ce qui conforte l'idée que la relaxation a lieu dans le polymère dont la viscoélasticité disparaît à la température de l'azote.

Diffraction

Pour établir la relation

$$\alpha(\omega) = -\frac{\pi \omega^2}{2 C^2} \frac{dC}{d\omega}$$

O'Donnell, Jaynes et Miller [2] commencent par utiliser une forme "aménagée" de la relation de Kramers-Kronig :

$$K_2 = -\omega \frac{\pi}{2} \frac{dK_1}{d\omega}$$

où K_1 et K_2 sont respectivement les parties réelles et imaginaires du module de compressibilité K . Cette égalité pose un problème. K_1 est pair en ω , K_2 doit être impair en ω , ce n'est pas le cas sur cette formule obtenue par un calcul sur les seuls ω positifs. Puis, ils supposent que le milieu est homogène.

En pratique, la relation de Kramers-Kronig est valable si l'on agit sur un système en ne variant que la fréquence tant pour l'actionneur que pour le récepteur. Les variables mécaniques ne doivent pas changer. C'est le cas dans nos expériences mais l'absorption mesurée comprend aussi bien l'atténuation du son dans le milieu que la diffraction par les inhomogénéités. On vient de voir que les fréquences de relaxation efficaces sont grandes devant les fréquences de travail et ceci ne devrait causer qu'une absorption et une dispersion assez faibles surtout dans les expériences à basse température.

Comme la propagation a lieu dans un milieu inhomogène, dans la masse de l'échantillon étudié, quand on varie ω , on varie aussi la longueur d'onde et l'on n'agit pas de la même façon sur les grains. C'est pourquoi il est suggéré que l'atténuation apparente soit liée à la diffraction. On sait que dans la théorie quantique des collisions élastiques, la partie imaginaire de l'amplitude de diffusion en avant est justement liée à la section efficace totale de collision σ . C'est le théorème optique qui s'écrit [3]

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \text{Im}(f(0)) \quad (1)$$

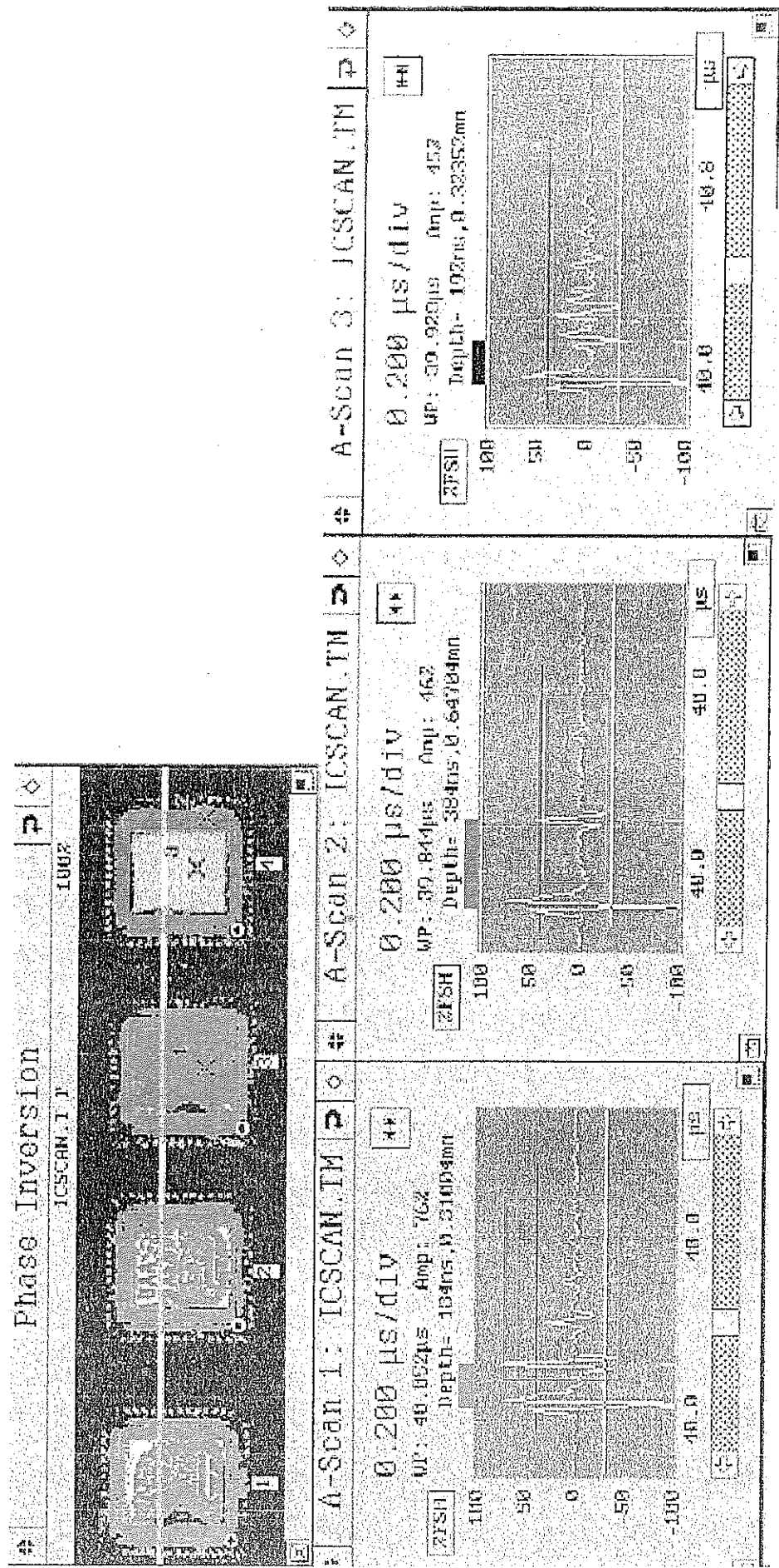
où $f(\theta)$ est l'amplitude de diffusion à l'angle θ .

Comme dans l'approximation de potentiels cohérents, l'amplitude moyenne de diffusion multiple est justement la cause du changement de la vitesse ultrasonore par rapport à celle de la matrice pure, $\text{Im}f(0)$ est bien liée à l'atténuation des ultrasons: on ajoute aux coefficients élastiques de la matrice l'amplitude de diffusion. Cette dernière a une partie imaginaire représentative de l'énergie diffusée sur les côtés. Les coefficients élastiques apparaissent de ce fait comme viscoélastiques.

Gubernatis [4] a montré que la relation 1 reste vraie, à une modification près, et l'on voit bien que l'atténuation du son liée à la partie imaginaire de la diffusion en avant [1] provient de la diffraction par les obstacles. Cette dernière est fonction du vecteur d'onde, le facteur caractéristique étant le rapport de la taille des grains à la longueur d'onde; La variation de l'atténuation comme de la vitesse du son avec la fréquence de travail peut donc n'avoir aucun rapport avec l'absorption thermodynamique.

- [1] A.J. DEVANEY. Multiple scattering theory for discrete, elastic, random media. *J. Math. Phys.*, **21**(11):2603-2611, 1980.
- [2] M. O'DONNELL, E.T. JAYNES, AND J.G. MILLER. Kramers-kronig relationship between ultrasonic attenuation and phase velocity. *J. Acoust. Soc. Am.*, **69**(3):696-701, 1981.
- [3] L.L. SCHIFF. *Quantum Mechanics*. Mc Graw Hill New York, 1968.
- [4] J.E. GUBERNATIS, E. DOMANY, AND J.A. KRUMHANSL. Formal aspects of the theory of the scattering of ultrasound by flaws in elastic materials. *Journal of applied physics*, **48**(7):2804-2811, 1977.

Images de Délaminations (manuscrit chap.5, § 5.2, p81)





Résumé

Les résines composites d'encapsulation de circuits intégrés sont des résines époxy renforcées par des charges de silice amorphe, les taux de charges variant entre 60 et 85% en volume. Elles présentent souvent des défauts (trous par exemple) qui peuvent influencer sur le bon fonctionnement des circuits. La microscopie acoustique à balayage est devenue un outil indispensable chez les fabricants de semi-conducteurs puisqu'elle permet un contrôle non destructif de très grande précision. Elle permet notamment d'obtenir des informations sur les couches métalliques déposées sur le semi-conducteur, et le contrôle de défauts à un interface.

Cette méthode est d'emploi long et, dans le but d'accélérer le contrôle de qualité, une exploration des possibilités de mesures simples de vitesse et d'atténuation ultrasonores est présentée. On se heurte à des difficultés de modélisation du désordre, aux limites actuelles de la théorie de l'homogénéisation mais ceci a permis de déceler certaines éventualités pratiques. En comparaison, les possibilités de la microscopie acoustique à balayage sont largement présentées.

Mots clés: Résines d'encapsulation, Microscopie acoustique, Mesures ultrasonores (vitesse, atténuation), Homogénéisation.

Abstract

Resins to encapsulate integrated circuits are epoxy resins reinforced with silica fillers up to 85%. These resins often present some defaults like voids which may damage the whole circuit. Scanning acoustic microscopy has become a very useful method for semiconductors manufacturers as it allows a non destructive and highly accurate analysis. It gives informations on the metallic layers on semiconductor devices and defaults control at an interface. This method is quite long and to accelerate the quality control, an exploration of the possibilities of simple acoustical velocity and attenuation measures is presented. Problems encountered are disorder modelisation and actual limits of homogeneization theory. However, we give some practical issues. In comparison, Scanning Acoustic Microscopy capabilities are widely presented.

Key words: Encapsulative resins, Scanning Acoustic Microscopy, Ultrasonic measures (velocity, attenuation), Homogeneization.

