

EVALUATIONS DE LA CONTAMINATION DE SURFACES SENSIBLES DU SPATIAL PAR LES MATERIAUX D'EMBALLAGE

Delphine Faye¹, David Cheung²

¹CNES – 18, avenue Edouard Belin – 31401 Toulouse Cedex 9 – France

²ECP – 395, rue Louis Lépine – 34000 Montpellier – France

1. INTRODUCTION

1.1. Contexte - Problématique

La présence de contaminants, résidus organiques ou particules, sur des équipements spatiaux tels que les optiques, les mécanismes, les détecteurs, les cartes électroniques ou encore les surfaces de contrôle thermique est très souvent dommageable et altère leur fonctionnement nominal. La plupart du temps, ces équipements ne peuvent pas être nettoyés. Par conséquent, il est primordial de les protéger au fil des longues étapes d'intégration de chaque sous-système du satellite, en particulier lors des phases critiques d'exposition prolongée, y compris en salle propre, de transport et de stockage hors d'un environnement contrôlé pouvant aller jusqu'à 7 ans voire plus.

Les précautions en termes d'emballage figurent principalement dans deux normes spatiales applicables au niveau européen : l'ECSS-Q-ST-70-01C^[1], norme de référence pour le contrôle de la contamination et l'ECSS-Q-ST-20-08C^[2], plus focalisée sur la manutention, le transport et le stockage du matériel. De façon générale, tout type d'emballage doit fournir la protection attendue selon les spécifications techniques et environnementales de l'équipement considéré et assurer si nécessaire une protection contre les décharges électrostatiques. Il ne doit pas générer de risque de contamination, de dégradation ou de perte de protection.

Les contraintes d'emballage dépendent grandement des exigences de propreté des surfaces sensibles à protéger. En général, les petits éléments sont doublement emballés dans des sachets, découpés à façon, scellés sous air ou azote sec. Cela permet de garantir le niveau de propreté si l'un des deux emballages est endommagé mais aussi de garder, après retrait de la première enveloppe, une seconde enveloppe propre avant de rentrer à nouveau en environnement contrôlé. Les emballages dans lesquels sont souvent introduits des dessiccants et des indicateurs d'humidité, doivent être transparents afin de faciliter l'inspection du matériel lors de points clés.

En outre, des directives sont données par exemple pour la conception de conteneurs, utilisés dans les cas de stockage longue durée : ceux-ci doivent être facilement nettoyables, non générateurs de particules, pressurisés à l'azote sec de grande pureté. Des témoins de contamination peuvent suivre le matériel pendant toute la durée de stockage.

Enfin, il est spécifié que les matériaux d'emballage doivent être approuvés vis-à-vis des risques de contamination. Néanmoins, certains retours d'expérience ont montré que des problèmes de contamination liés à un mauvais conditionnement pouvaient persister. Malgré les recommandations décrites dans les normes, il arrive encore que certains matériaux d'emballage soient mal connus et donc mal utilisés.

1.2. Cas d'anomalies liées à l'emballage

Plusieurs cas d'anomalies de propreté liées aux matériaux ou au mode d'emballage ont été mis en évidence lors d'expertises au CNES ou ont fait l'objet plus largement d'une alerte à l'attention de la communauté utilisatrice. En voici 3 exemples d'origines différentes :

- Cas 1 : contamination par contact

Les boîtes à membranes sont particulièrement visées. Selon la nature chimique de la membrane, des résidus peuvent être laissés sur les optiques parfois fournies malencontreusement dans ce type d'emballage. Or la fiche technique de la boîte est souvent peu précise à ce sujet.

- Cas 2 : contamination par les produits d'évaporation

Quelques cas de contamination ont été la conséquence du dégazage de peintures ou de mousses polymères à l'intérieur de conteneurs, souvent fabriqués sur mesure selon l'équipement. En effet, tout matériau nouvellement polymérisé continue de libérer même à pression atmosphérique des espèces chimiques plus ou moins volatiles qui, dans l'espace confiné, peuvent se condenser sur des surfaces sensibles. Dans ce cas, il est recommandé d'attendre une durée de « séchage » au-delà de laquelle les risques de contamination sont minimisés.

- cas 3 : alerte « pink poly »

Afin d'assurer une protection optimale aux produits sensibles à l'électricité statique comme les composants électroniques, il existe des emballages spécifiques rendus antistatiques soit par un traitement de surface, soit par l'ajout d'agents antistatiques conducteurs ou tensioactifs dans la formulation même du matériau (polyéthylène, nylon ou polyester). Ils sont appelés couramment « pink poly » car souvent colorés en rose. Même si le pourcentage d'additifs est faible, la présence d'agents antistatiques courants de types amines ou amides éthoxylées peut générer des dégradations diverses : contamination, corrosion, incompatibilité avec d'autres matériaux (ex : polycarbonate)... Une alerte a alors été diffusée concernant le pink poly^[3]. A noter que d'autres produits dangereux peuvent aussi être identifiés avec des conséquences similaires comme l'acide octanoïque, corrosif, pouvant faire partie des additifs du polyéthylène basse densité.

1.3. Etude préliminaire

Le risque de contamination d'éléments sensibles à cause de l'emballage est donc à prendre au sérieux et requiert une connaissance détaillée des matériaux utilisés^[4]. Par conséquent, en préambule à la présente étude, un état des lieux a permis de recenser les principaux emballages souples et rigides utilisés pour le stockage ou le transport de matériel spatial (que ce soit au CNES, chez les maîtres d'œuvre ou les équipementiers et les fournisseurs de pièces sensibles à la contamination). Quelques caractérisations préliminaires du transfert de contaminants chimiques ont été réalisées grâce aux moyens techniques du service Laboratoires & Expertise du CNES afin d'évaluer différentes méthodologies de chimie analytique (analyse infrarouge après test de contact et de conditionnement, analyse chromatographique couplée à la spectrométrie de masse ou GCMS pour identifier les espèces désorbées à des températures représentatives de l'utilisation...). A l'issue de cette étude amont^[5], des réserves avaient déjà pu être émises par rapport à certains matériaux.

L'objectif de la nouvelle étude est d'approfondir les résultats en explorant d'autres méthodologies et techniques de contrôle à la fois pour la contamination moléculaire et particulière en prenant en compte une grande variété de matériaux d'emballage.

2. SELECTION DES PIECES POUR L'ETUDE

Les échantillons testés dans le cadre de cette étude ont été choisis de telle sorte qu'ils soient représentatifs des matériaux sensibles du spatial (optiques d'instruments par exemple), et facilement exploitables en termes de caractérisation de la contamination (voir figure 1). Nous avons ainsi opté pour :

- des lames de silice (SiO₂)
- des lames de germanium (Ge)
- des wafers de silicium (Si)

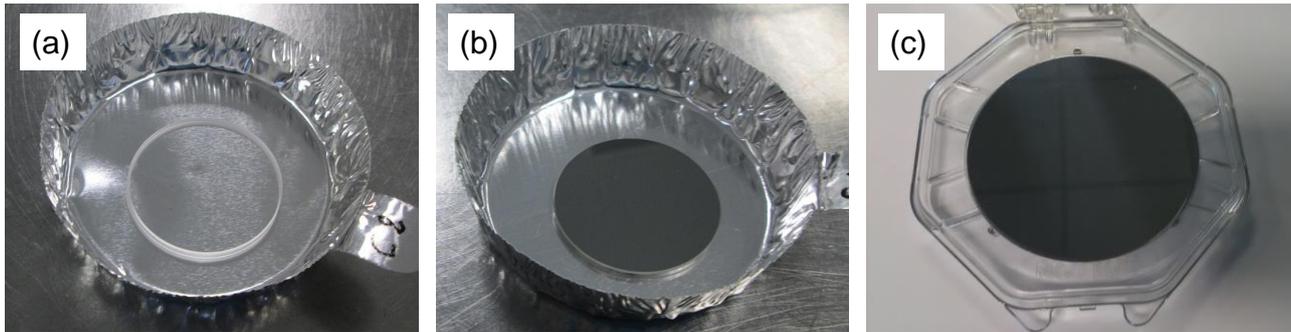
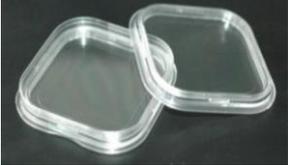
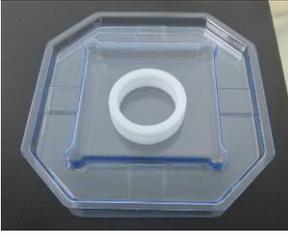


Fig. 1 : Echantillons de lame de silice (a), lame de germanium (b) et wafer de silicium (c)

3. SELECTION DES EMBALLAGES POUR L'ETUDE

En ce qui concerne les emballages, nous avons voulu tester ceux qui sont couramment utilisés dans les diverses industries de pointe (Microélectronique, Médical, Spatial), ainsi que certaines références pouvant présenter des caractéristiques prometteuses.

Tableau 1 : Liste des boites testées dans le cadre de l'étude

Type de boîte	Désignation	Matériaux	Particularités
	Boîte à membranes	- Polycarbonate (couverture et base) - Phtalate (membranes)	- destinées à transporter des pièces fragiles et/ou sensibles aux chocs, par leur maintien grâce aux membranes
	Boîte à wafer	Polypropylène	- destinées à transporter des wafers de silicium pour la Microélectronique
	Blister PETG	Polyéthylène téréphtalate glycol	- fabrication en environnement ISO 7 minimum - destinées à transporter des pièces médicales (implants, dispositifs)

3.1. Boîtes testées dans le cadre de l'étude

Trois types de boîtes ont été considérés dans cette étude, chacune ayant une utilisation prépondérante par secteur d'activité (Spatial, Microélectronique et Médical). L'ensemble des références de boîtes testées sont rassemblées dans le tableau 1.

3.2. Sacs et films testés dans le cadre de l'étude

Sept matériaux différents ont été sélectionnés, dont 2 références distinctes pour le film polyéthylène-aluminium : une référence standard (poly-alu) et une référence agréée par le JPL (film JPL). Deux références ULO (Ultra Low Outgassing) ont été intégrées dans l'étude (ULO-poly et ULO-nylon), censées présenter un faible dégazage au niveau de la contamination moléculaire. L'ensemble des références de sacs et films testés sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Liste des sacs et films testés dans le cadre de l'étude

Type de sac	Désignation	Matériaux	Particularités
	PEBD	Polyéthylène Basse Densité	- CL100 ou 1000 (selon IEST-STD-CC1246E) - présence d'agent glissant possible
	PEHD	Polyéthylène Haute Densité	- CL100 (selon IEST-STD-CC1246E) - pas d'agent glissant
	EAE	Polyéthylène-polyamide-polyéthylène	- CL1000 (selon IEST-STD-CC1246E) - présence d'agent glissant possible
	ULO-poly	Ultra Low Outgassing (polyéthylène)	- CL100 – 50A/10 (selon IEST-STD-CC1246E) - faible dégazage, aucun additif
	ULO-nylon	Ultra Low Outgassing (nylon)	
	Sac rose	Polyéthylène Basse Densité	- ESD S20.20 et EN 61340-5-1 - anti-statique - présence d'additif (coloration)
	Poly-alu	Polyéthylène-aluminium (référence standard)	- ESD S20.20 et EN 61340-5-1 - anti-statique - bonne étanchéité à l'humidité
	Film JPL	Polyéthylène-aluminium (référence JPL)	

4. CHOIX DES TECHNIQUES D'ANALYSES

4.1. Techniques d'analyses de la contamination particulaire

Deux techniques complémentaires ont été utilisées pour contrôler la contamination surfacique des pièces, après protocole d'immersion ou d'aspersion, selon le type de pièce (voir figure 2) :

- Comptage particulaire en milieu liquide (LPC), grâce à un compteur optique détectant les particules mises en suspension dans la solution d'extraction ; la gamme de détection est comprise entre 0,5 et 100 μm ;
- Comptage particulaire par filtration sur membrane, suivie d'une analyse granulométrique, grâce à un logiciel de comptage automatique, qui permet d'avoir une cartographie complète de toutes les particules récupérées sur membrane ; le seuil de détection minimal est de 10 μm .

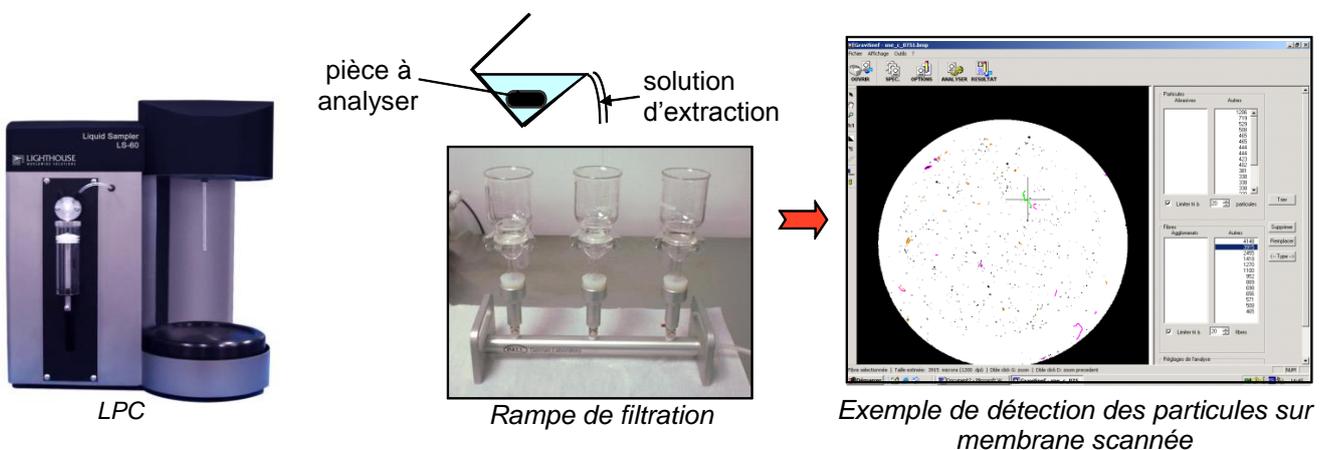


Fig. 2 : Matériel et équipements analytiques utilisés pour le contrôle de la contamination particulaire

Au niveau des résultats de contamination particulaire sur substrats et emballages, il sera reporté le taux d'obscurcissement (exprimé en ppm), représentant le ratio entre la surface totale projetée de toutes les particules détectées et la surface totale exposée de la pièce.

4.2. Techniques d'analyses de la contamination moléculaire

En ce qui concerne la contamination moléculaire, on distingue la part surfacique et la part volatile pouvant être relarguée par une pièce. Dans les deux cas, l'équipement analytique utilisé sera le même, à savoir la GCMS (Chromatographie Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse). La principale différence va résider dans le protocole de prélèvement, avant l'analyse (voir figure 3) :

- Contrôle de la contamination organique surfacique, par lixiviation ou écouvillonnage de la pièce au solvant ;
- Contrôle de la contamination organique volatile, par prélèvement statique (exposition pendant plusieurs jours) ou par prélèvement dynamique (en micro-chambre de dégazage, avec un balayage gazeux).

Au niveau des résultats de contamination moléculaire sur substrats et emballages, seront reportées les concentrations détectées ramenées à la surface échantillonnée (en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

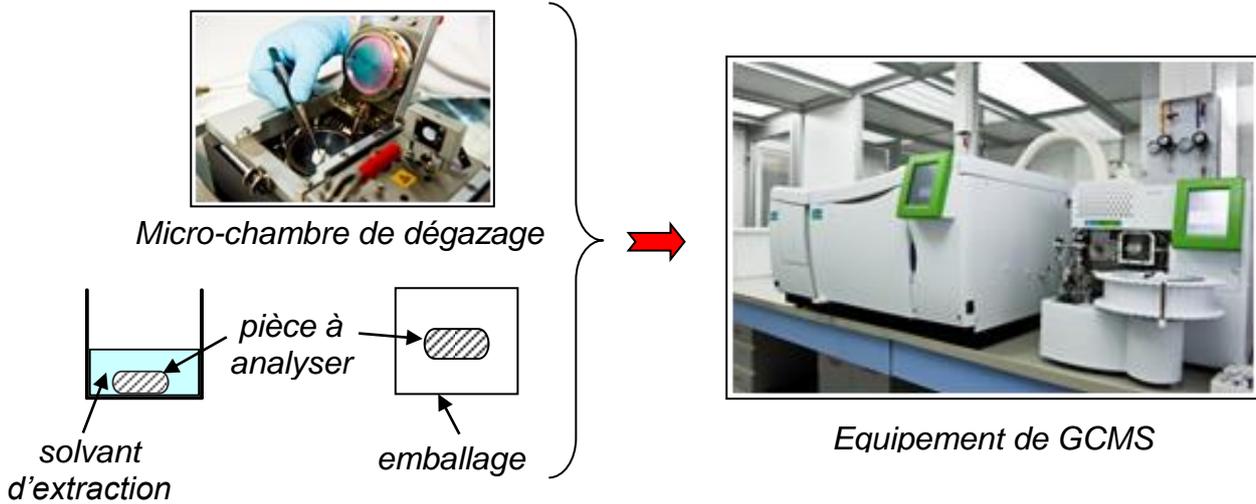


Fig. 3 : Matériel et équipement analytique utilisés pour le contrôle de la contamination moléculaire

5. METHODOLOGIE

L'objectif principal de cette étude étant de vérifier l'impact potentiel d'un emballage sur le dispositif sensible placé à l'intérieur de cet emballage, nous avons donc vérifié individuellement les contaminations initiales de la pièce et de l'emballage, puis les contaminations finales après stockage de la pièce dans l'emballage, selon les conditions choisies (voir figure 4). Le contrôle du substrat après exposition révélerait un transfert potentiel de contamination de l'emballage vers le substrat.

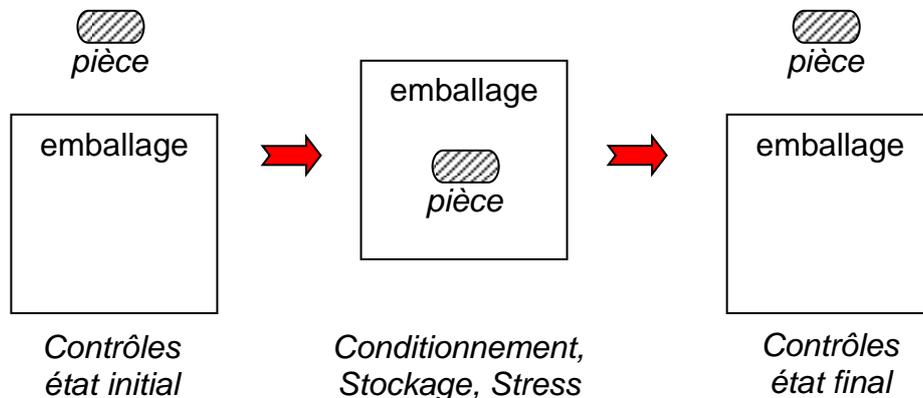


Fig. 4 : Schéma du protocole d'exposition du substrat dans l'emballage et des contrôles associés (avant et après exposition)

En ce qui concerne l'étape de stockage, nous avons testé 3 modes de conditionnement différents, afin de faire subir aux emballages concernés un "vieillessement" accéléré, de manière à solliciter un relargage maximum des contaminants particulaire et/ou moléculaire :

- Chauffage en étuve : exposition à une température de 60°C, pendant une durée de 2 jours
- Cycles chaud-froid : alternance d'expositions à 60°C pendant 30 min et à 5°C pendant 30 min
- Agitation va-et-vient : utilisation d'une table va-et-vient, à 120 coups/min pendant 30 min

6. RESULTATS

6.1. Résultats des essais au niveau de la contamination particulaire

6.1.1. Résultats des emballages testés en termes de contamination particulaire

Sur tous les emballages testés dans le cadre de l'étude, nous avons réalisé des contrôles sur 3 échantillons au minimum, avant (témoin) et après exposition (exposé) de substrats, de façon à permettre de dégager une moyenne, en termes de contamination particulaire. A partir des résultats obtenus, on peut en déduire une tendance dans les contaminations particulières mesurées, voire proposer un classement de niveau de propreté parmi les emballages testés, à la fois sur les emballages témoins (voir figure 5) et sur les emballages ayant été exposés avec les substrats (voir figure 6).

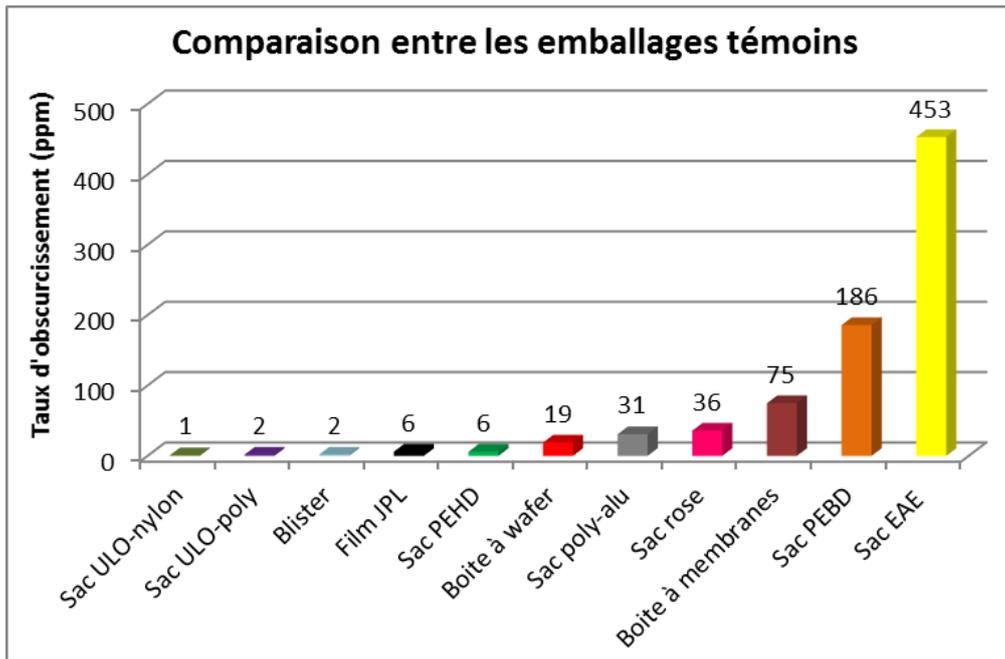


Fig. 5 : Contaminations particulières issues des emballages témoins

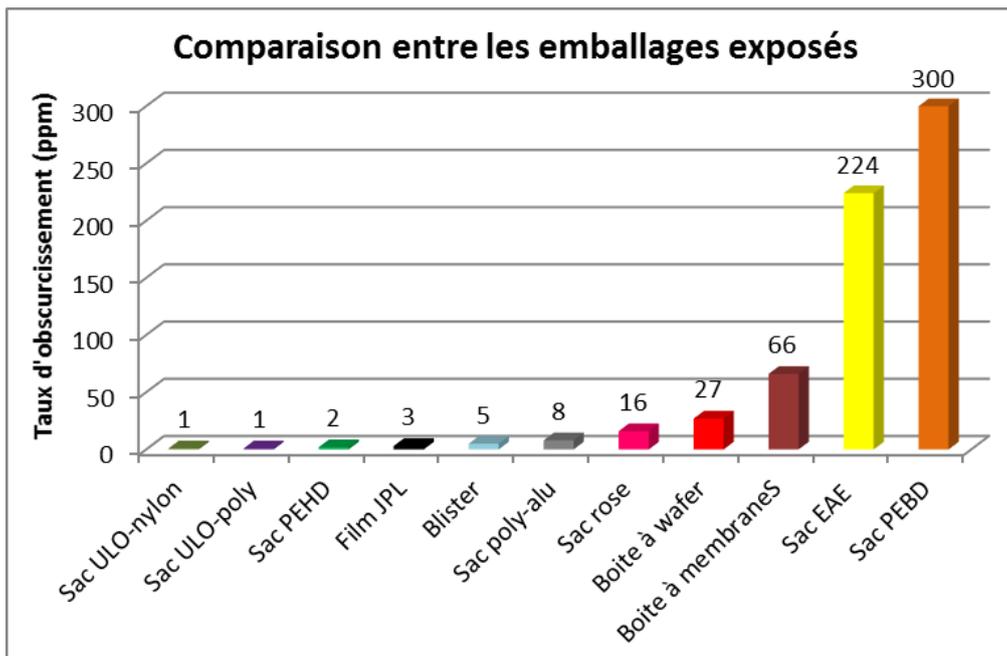


Fig. 6 : Contaminations particulières issues des emballages exposés

6.1.2. Résultats des essais d'exposition sur lames de silice

Les résultats issus des tests d'exposition des lames de silice dans les divers emballages sont calculés à partir de la différence des moyennes des taux d'obscurcissement (nombre de ppm rajoutés), entre les valeurs mesurées sur substrats exposés et les valeurs témoins (voir figure 7). Même si les valeurs obtenues restent relativement faibles, comparées aux contaminations particulières mesurées sur les emballages, on constate une tendance assez similaire dans le classement des emballages par niveau de propreté, les 3 plus contaminants étant : EAE, PEBD et boîte à membranes.

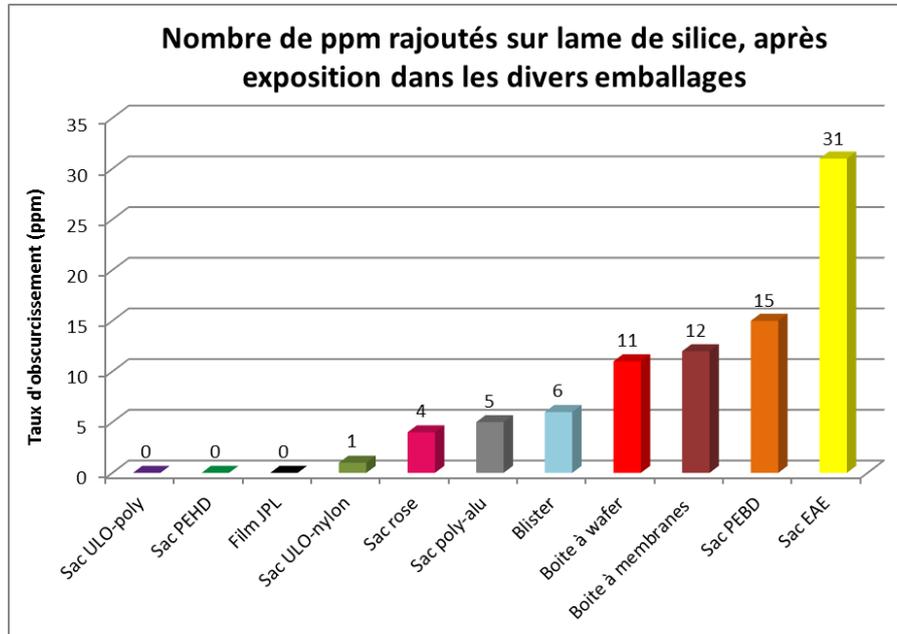


Fig. 7 : Contaminations particulières rajoutées sur lames de silice, après exposition dans les divers emballages

6.1.3. Résultats des essais d'exposition sur wafers de silicium

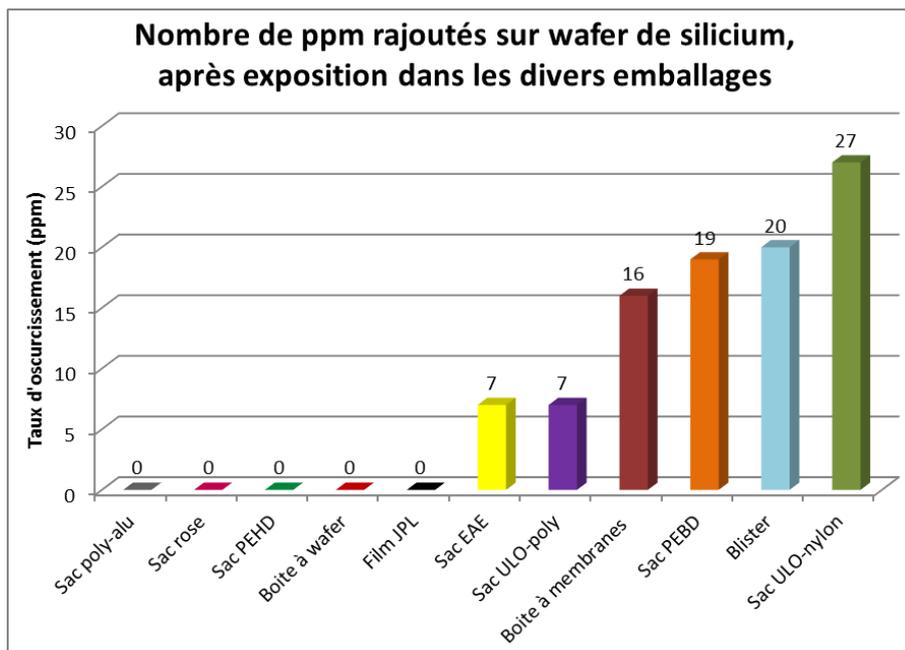


Fig. 8 : Contaminations particulières rajoutées sur wafers de silicium, après exposition dans les divers emballages

De la même manière que pour les lames de silice, on peut calculer une différence de taux d'obscurcissement (nombre de ppm rajoutés), entre les valeurs mesurées sur substrats exposés et les valeurs témoins (voir figure 8). Dans le cas des wafers de silicium, la tendance semble légèrement différente au niveau du classement. Cependant, il n'y a eu qu'un seul échantillon testé par référence d'emballage.

6.2. Résultats des essais au niveau de la contamination moléculaire

6.2.1. Résultats des emballages testés en termes de contamination moléculaire surfacique

Les tests réalisés pour l'évaluation de la contamination moléculaire surfacique des emballages ont été effectués par lixiviation directe au solvant (méthanol) des divers échantillons. L'ensemble des résultats, dont la synthèse est présentée en figure 9, permet de classer les emballages testés en 3 catégories, au niveau de la contamination moléculaire surfacique :

- ULO-poly, PEHD, film JPL, poly-alu et blister -> emballages faiblement contaminés
- EAE, PEBD, sac rose et boîte à wafer -> emballages moyennement contaminés
- Boîte à membranes -> emballage fortement contaminé

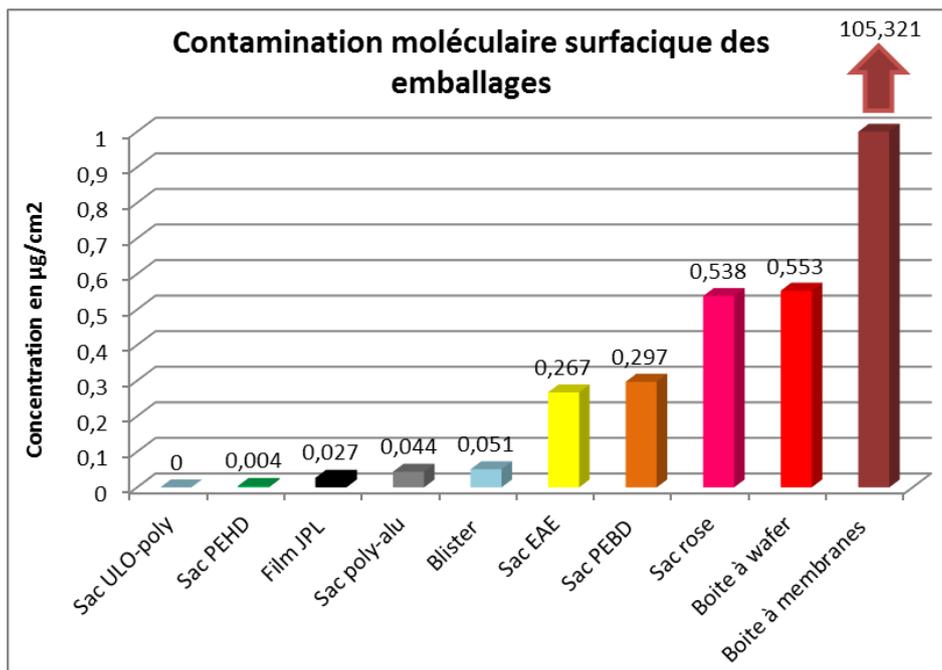


Fig. 9 : Synthèse des résultats de contamination moléculaire surfacique, après lixiviation au solvant des emballages testés

De toute évidence, c'est la boîte à membranes qui présente la concentration la plus élevée en termes de contamination surfacique (principalement composée de phtalates ainsi que d'autres composés relativement lourds en concentration significative) ; ce qui est tout à fait logique du fait de la composition des membranes.

6.2.2. Résultats des emballages testés en termes de dégazage

Les tests réalisés pour l'évaluation de la contamination moléculaire volatile des emballages ont été effectués par découpage de morceaux d'échantillons, placés à l'intérieur d'une micro-chambre de dégazage, combinant chauffage et flux gazeux. On observe des concentrations plus faibles (environ une décade) par rapport aux valeurs obtenues par lixiviation. L'ensemble des résultats, dont la synthèse est présentée en figure 10, permet de classer les emballages testés en 2 catégories, au niveau de la contamination moléculaire volatile :

- blister, poly-alu, film JPL et boîte à wafer -> emballages faiblement contaminés
- PEHD, ULO-poly, boîte à membranes, EAE, PEBD et sac rose -> emballages moyennement contaminés

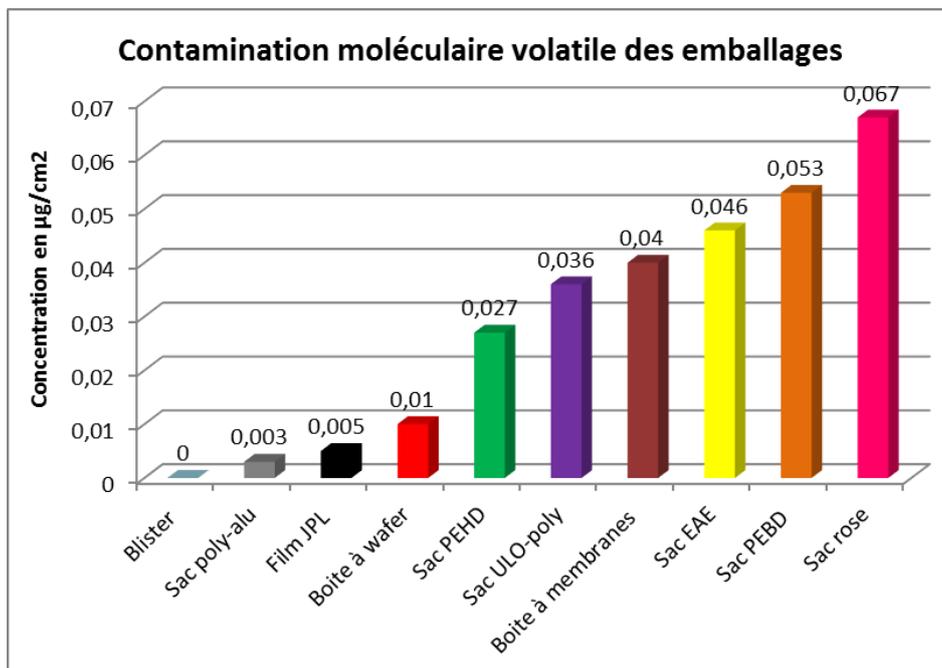


Fig. 10 : Synthèse des résultats de contamination moléculaire volatile, issue du dégazage des emballages testés

6.2.3. Résultats des essais d'exposition par chauffage sur lames de silice

Les résultats issus des tests d'exposition des lames de silice dans les divers emballages, par chauffage en étuve à 60°C, pendant 2 jours, sont rassemblés dans la figure 11. Seules les références EAE, boîte à membranes et boîte à wafers ont révélé des composés détectables sur les substrats exposés, ce qui laisserait supposer que ces 3 références peuvent être considérées comme les plus contaminantes.

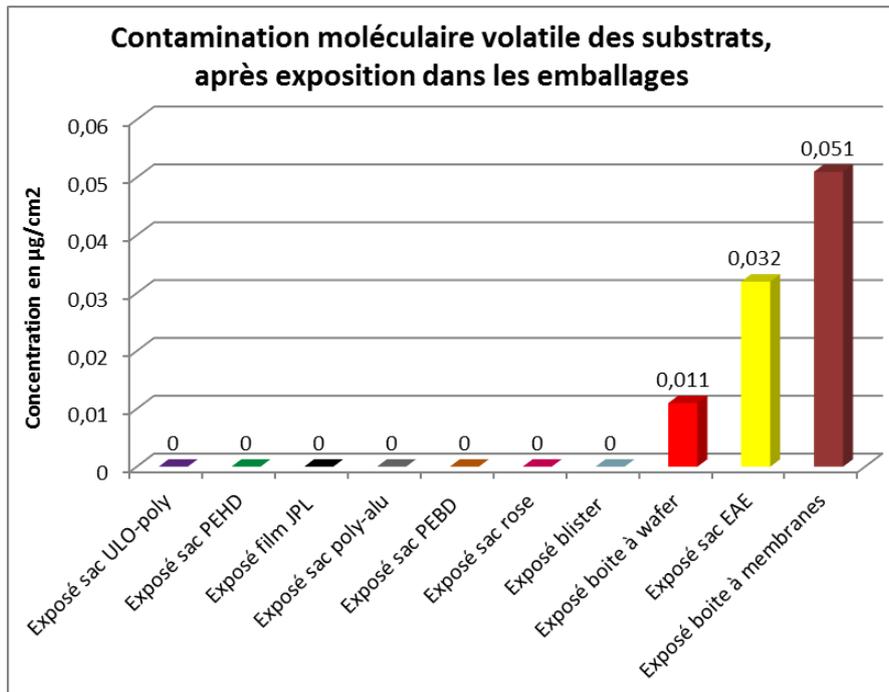


Fig. 11 : Synthèse des résultats de contamination moléculaire volatile, issue du dégazage des substrats exposés par chauffage dans les emballages testés

6.2.4. Résultats des essais d'exposition à long terme sur wafers de silicium et lames de germanium

Pour cette expérience d'exposition de substrats à long terme, nous nous sommes focalisés sur une série d'essais sur les 3 boîtes de l'étude, avec exposition de lame de germanium, et une série d'essais sur 3 emballages choisis (sac rose, film JPL et ULO-poly), avec exposition de wafer de silicium. Les substrats ont été exposés dans les divers emballages pendant une durée de 2 mois, à température ambiante. Tous les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 12. Seules les références boîte à membranes et boîte à wafer ont révélé des composés détectables sur les substrats exposés pendant 2 mois.

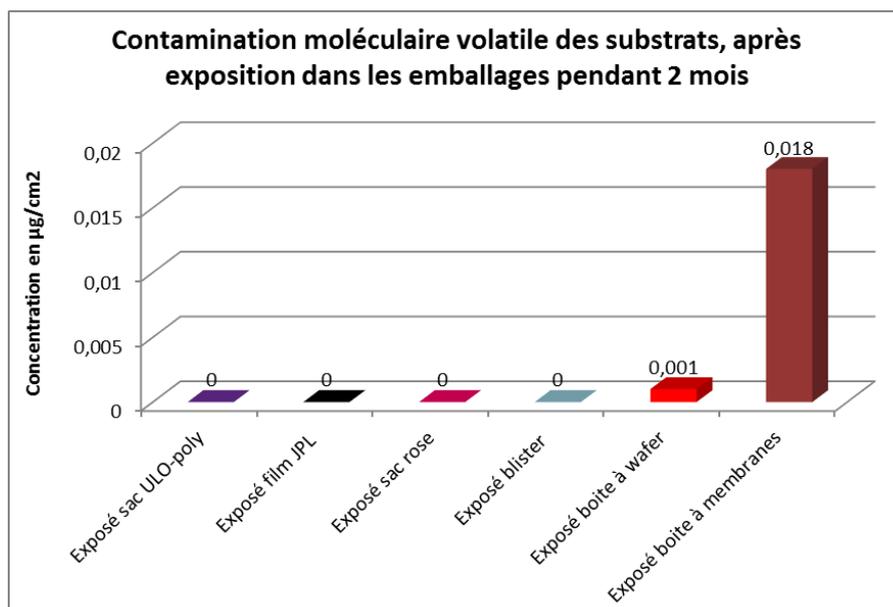


Fig. 12 : Synthèse des résultats de contamination moléculaire volatile, issue du dégazage des substrats exposés pendant 2 mois dans les emballages testés

7. CONCLUSIONS

Au cours de cette étude, nous avons pu mettre en évidence la nécessité d'utiliser des emballages avec un niveau de propreté élevé, destinés aux pièces sensibles. De plus, il est également important de s'assurer que l'emballage utilisé garantisse l'intégrité du dispositif, à savoir qu'il ne présente pas de risque de contamination de la pièce par l'emballage, lors des étapes de transport et de stockage. Trois types de matériaux ont été considérés pour les tests à mener : lames de silice, lames de germanium et wafers en silicium. Ces trois substrats ont été choisis du fait de leur représentativité vis-à-vis des matériaux sensibles sur les équipements du spatial, et aussi de leur facilité d'exploitation en termes de contrôle de la contamination. Nous avons ensuite sélectionné une liste d'emballages pertinents (sacs, films et boîtes) à évaluer dans le cadre de cette étude.

Au niveau de la contamination particulaire, une évaluation a été réalisée sur les emballages sélectionnés avant et après exposition de substrats, ainsi que sur les substrats exposés. Nous pouvons ainsi en dégager un classement en 3 catégories, par ordre décroissant (du plus propre au moins propre) en termes de niveau de propreté particulaire :

- 1) Emballages faiblement contaminants : PEHD < film JPL < ULO-poly
- 2) Emballages moyennement contaminants : ULO-nylon < blister < poly-alu < sac rose < boîte à wafer
- 3) Emballages fortement contaminants : boîte à membranes < PEBD < EAE

En ce qui concerne la contamination moléculaire, une évaluation a été réalisée sur les emballages sélectionnés avant exposition, ainsi que sur les substrats exposés. Un classement similaire en 3 catégories peut être proposé, par ordre décroissant (du plus propre au moins propre) en termes de niveau de propreté moléculaire :

- 1) Emballages faiblement contaminants : PEHD < film JPL < ULO-poly < poly-alu < blister
- 2) Emballages moyennement contaminants : EAE < PEBD < boîte à wafer < sac rose
- 3) Emballage fortement contaminant : boîte à membranes

De l'ensemble de ces résultats, nous pouvons émettre des recommandations, en ce qui concerne l'utilisation des emballages pour les pièces les plus critiques. Les références **PEHD**, **film JPL** et **ULO-poly** sont les plus favorables, afin de garantir un niveau de propreté des pièces le plus élevé, lors du stockage ou transport de matériels sensibles. Il en est de même pour la référence **blister**, qui s'avère être la plus favorable dans l'utilisation des boîtes.

8. REFERENCES

- [1] ECSS-Q-ST-70-01C, "Space product assurance: Cleanliness and contamination control", Novembre 2008
- [2] ECSS-Q-ST-20-08C, "Space product assurance: Storage, handling & transportation of spacecraft hardware", Octobre 2014
- [3] Lockheed Martin, "general requirements and commercial packaging", 18/09/12
- [4] Lin S., Graves S., "Comparing the molecular contamination contribution of clean packaging films", MICRO (1998); Volume 16; Number 9; pp. 95-106
- [5] Elena L., Rapport de stage CNES, juin 2015