

증발을 고려한 Wafer Spin Coating 박막 예측에 관한 수치 해석적 연구

노영미*, 임익태**, 김광선*

*한국기술교육대학교 대학원 기계공학과, **일본동경대학교

초록

The fluid flow, mass transfer, heat transfer and film thickness variation during the spin coating process are numerically studied. The model is said to be 1-dimensional because radial variations in film thickness, concentration and temperature are ignored. The finite difference method is employed to solve the equations that are simplified using the similarity transformation. In early time film thinning is due to the radial convective outflow. However that slows during the first seconds of spinning so the film thinning due to evaporation of solvent becomes sole. The time various film thickness is analyzed according to the various solvent fraction in the coating liquid and in the bulk of the overlying gas and the temperature variation in the liquid film during the spin coating is estimated.

1. 서론

회전 원판의 원심력을 이용하여 원판 위에 얇은 막을 형성하는 공정을 일반적으로 회전 코팅이라고 한다. 회전하는 원판 위의 유동은 마찰력과 원심력, Coriolis 힘, 유체의 관성력 등과 같은 여러 가지 힘이 작용하기 때문에 흥미있는 유동 문제로써 많은 관심을 받아 왔으며, 집적회로를 위한 실리콘 웨이퍼(Wafer), 자기 저장 디스크, 컬러 텔레비전 모니터, 광학 기구의 표면 코팅 등과 같은 많은 공학적인 응용이 이루어지고 있다.

회전코팅에서는 일반적으로 고분자 화합물의 코팅하고자 하는 용질을 적절한 용매와 혼합하여 용액을 만든 다음 이를 웨이퍼 위에 올려서 수백에서 수천 rpm 으로 웨이퍼를 회전시켜 웨이퍼 위에 수백 nm ~ 수 μ m 의 필름을 형성한다. 대부분의 용매는 이 회전코팅 공정에 의해 70~80% 이상 증발하게 되고 나머지는 소프트베이크 과정에서 제거된다. 공정 단계는 증착(Deposition) 과정, Spin-up 과정, Spin-off 과정 증발(Evaporation of Solvents) 과정과 같이 4 단계로 나눌 수 있다. 회전코팅 공정에서 필름 두께는, 공정의 전반부에서는 Spin-up, Spin-off 의 원심력에 의해 코팅 액이 반경방향으로 흘러나가는 것(Flow out)에 의해 주로 감소한다. 그러나 시간이 경과함에 따라 유동에 의한 두께 변화율은 작아지게 되고 전체 공정을 통해 계속되지만 상대적으로 작은 값을 유지하는 증발이 필름의 두께 감소율을 지배하게 된다.

Emslie 등은 필름의 두께가 비교적 두꺼운 공정의 전반부에서는 증발을 고려하지 않는다면 필름의 두께 변화는 웨이퍼 회전수의 제곱에 함수로 나타낼 수 있음을 보였다.⁽¹⁾ Meyerhofer 는 이 연구를 더욱 확장하여 증발 효과를 고려하였으며, 전체 자유 표면에서 증발이 균일하게 일어난다면 필름의 두께는 반지름에 관계없이 일정함을 보였다.⁽²⁾ 실제로 무한 회전 평판상의 층류, 정상상태의 유동에 대한 연구 결과는 평판 위의 물질전달계수가 반경 방향에 관계없이 일정함을 보여준다.⁽³⁾ 회전코팅 공정의 모델링에 대한 연구는 Flack, Sukanek, Bornside 등에 의해 발전되었다. Flack 등은 점성 계수와 확산계수를 용질의 농도의 함수로 하였으며,⁽⁴⁾ Sukanek 은 용매의 증발을 물질전달계수를 이용하여 모델링하였다.⁽⁵⁾ Bornside 등은 기존의 수학적 모델을 이용하여 유동과

증발을 효과적으로 해석한 1 차원 모델을 발표하였다. ⁽⁶⁾ Gu 등은 용매의 농도와 필름의 두께 변화를 실험적으로 측정하고 그 결과를 이론 해석에 의한 결과와 비교하였으며, ⁽⁷⁾ 국내에서는 Im 이 Crank-Nicolson 법을 이용한 1 차원 모델을 발표하였다. ⁽⁸⁾

본 연구에서는 원심력에 의한 코팅 액의 유동과 증발의 효과를 동시에 고려하여 회전 코팅 공정을 해석하였으며, 점도의 온도 의존성이 필름 형성에 미치는 영향을 평가하였다. 또 다양한 초기 코팅 액의 농도와 코팅 액 상부의 공기 중에 포함된 용매 분클 등에 따라 회전 코팅의 필름 두께, 온도 분포에 대해서 고찰하였다. 코팅 액의 용매 농도와 필름 두께의 반경 방향 변화를 무시하고 온도에 있어서 반경 방향 변화 또한 무시하여 1 차원 모델이라 말할 수 있다.

해석 방법으로는 축 대칭 원통 좌표계에 대해 얻어진 지배방정식을 von Karman 상사변환을 이용하여 간략화하고, 이를 적절한 무차원 변수를 도입하여 무차원화 하였다. 용매의 증발현상은 자유 표면의 물질 전달 계수를 이용하여 모델링 하였다.

2. 지배방정식 및 수치해석 방법

회전 코팅 공정은 Fig.1 과 같이 반지름에 비하여 축 방향의 두께가 매우 작은 원판 위의 액체 필름을 고려한다. 원판은 $\Omega(t)$ 의 속도로 회전하며, 원판 위의 코팅 액은 밀도가 일정한 뉴턴 유체로 가정한다. 코팅 액의 반경 방향 속도는 원심력과 점성 저항력의 균형에 의해 결정된다는 근사를 이용한다. 원통 좌표계의 r, θ, z 방향의 속도 성분을 u, v, w 라 하면, 코팅 액에 대한 지배방정식은 축 대칭 연속 방정식, 운동량 방정식, 용매에 대한 질량 보존 방정식, 그리고 에너지 보존 방정식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} u(r, z, t) &= rf(z, t), \quad v(r, z, t) = rg(z, t), \quad w(r, z, t) = w(z, t) \\ p &= -\frac{r^2}{2} \rho A(z, t) + B(z, t) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\tau = t\Omega_0, \quad \eta = \frac{z}{h_0}, \quad H = \frac{h}{h_0}, \quad \theta = \frac{T - T_\infty}{T_{sub} - T_\infty}, \quad F = \frac{f}{\Omega_0}, \quad G = \frac{g}{\Omega_0}, \quad W = \frac{w}{h_0\Omega_0} \quad (2)$$

여기서, h_0 는 초기 코팅 액의 두께이며, Ω_0 는 원판의 최고 회전수를 나타낸다. 지배방정식에서 위의 상사 변수를 도입하여 간략하게 한 후 무차원화하면, 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$2F + \frac{\partial W}{\partial \eta} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \tau} + F^2 - G^2 + W \frac{\partial F}{\partial \eta} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(Ek \frac{\partial F}{\partial \eta} \right) \quad (4)$$

$$\frac{\partial G}{\partial \tau} + 2FG + W \frac{\partial G}{\partial \eta} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(Ek \frac{\partial G}{\partial \eta} \right) \quad (5)$$

$$\frac{\partial x_A}{\partial \tau} + W \frac{\partial x_A}{\partial \eta} - \frac{\partial}{\partial \eta} \left(Pe \frac{\partial x_A}{\partial \eta} \right) = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} + W \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = \frac{Ek}{Pr} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \eta^2} \quad (7)$$

여기서 Ek 는 Eckman 수로 $Ek = \nu / h_0^2 \Omega_0$ 이고, Pe 는 Pecklet 수의 역수로 $Pe = D / h_0^2 \Omega_0$, Pr 는 Prandtl 수로 $Pr = \nu / \alpha$ 이다.

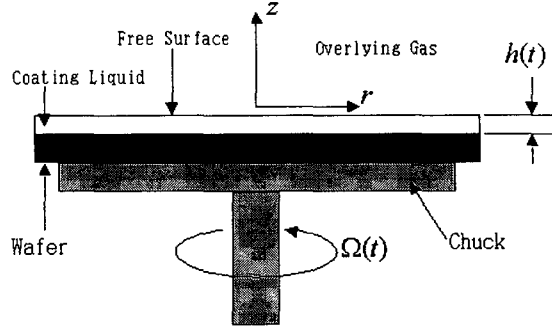


Fig.1 Schematic diagram of a spin coating process

경계 조건에 대해서도 지배 방정식에서와 같은 방법을 적용하면, 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$F(\tau, 0) = 0, \quad G(\tau, 0) = \frac{\Omega(\tau)}{\Omega_0}, \quad W(\tau, 0) = 0, \quad \frac{\partial x(\tau, 0)}{\partial \eta} = 0, \quad \theta(\tau, 0) = \frac{T_{sub} - T_\infty}{T_{sub} - T_\infty} \quad (8a)$$

$$\frac{\partial F(\tau, H)}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial G(\tau, H)}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial H}{\partial \tau} = W(\tau, H) - St(x_H - x_\infty) \quad (8b)$$

$$\frac{1}{1 - x_H} \frac{\partial x(\tau, H)}{\partial \eta} + Sh(x_H - x_\infty) = 0 \quad (8c)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \eta} \Big|_{\eta=H} + Nu \left[\theta + \frac{T_\infty}{(T_{sub} - T_\infty)} \right] + \frac{Pr Sh}{Ja Sc} (x_A|_{z=h} - x_{Ac}) = 0 \quad (8d)$$

여기서 $St = k/h_0\Omega_0$ 이고, $Sh = kh_0/D$, $Nu = h_0h_0/k_f$, $Ja = C_p(T_{sub} - T_\infty)/\Delta\hat{H}_{vap}$, $Sc = \nu/D$ 이며, T_{sub} 는 기판의 온도, k 는 물질전달계수, D 는 확산계수를 나타낸다. 초기 코팅 액의 성분은 균일하다고 가정하였으며, 이 가정과 연속 방정식 및 운동량 방정식으로부터 초기 속도 분포를 구하였다.

본 연구에서는 식(3)~(7)을 주어진 경계에 대하여 유한차분법을 적용하여 풀 수 있다. 그러나 필름의 두께가 시간에 따라 변하므로 통상적인 유한차분법을 바로 적용할 수 없으므로, 물리적 해석 영역을 시간에 관계없이 고정된 계산영역으로 좌표 변환을 수행하여야 한다. 물리적 영역을 0과 1사이의 계산영역으로 변환하기 위하여 다음의 변환식을 도입한다.⁹⁾

$$\xi(\tau) = 1 - a_1 \ln \left(\frac{a_2 H(\tau) - \eta}{b_2 H(\tau) + \eta} \right), \quad 1 < c < \infty \quad (9)$$

여기서, $a_1 = (\ln(a_2/b_2))^{-1}$, $a_1 = c+1$, $b_2 = c-1$ 이며, c 는 간격을 조절하기 위한 변수이다.

변환된 방정식은 Crank-Nicolson법을 사용하여 차분하였으며, 그 결과 얻어진 선형대수방정식은 TDMA법을 사용하여 풀이하였다. 주어진 시간단계에서 먼저 F 와 G 를 구한 후 식(3)의 차분식에서 W 를 구하였다. 이 때, c 의 값은 균일격자를 형성하도록 10^4 으로 하였다. Fig.2는 수치계산 과정의 흐름도를 나타낸다.

코팅 액의 점성 계수는 용매 농도의 함수로 표시된 Meyerhofer²⁾와 Bornside⁶⁾등이 사용한 관계식에 점성 계수의 온도 영향을 고려하기 위해 $\alpha(T-T_\infty)$ 항을 추가하였다.

$$\mu = \mu_0(1 - x_A)^4 + \mu_s - \alpha(T - T_\infty) \quad (10)$$

여기서 $\mu_0 = 10000P$, $\mu_s = 0.01P$ 이다.

용매 농도에 함수로 나타나는 확산 계수의 관계식은 Flack⁴⁾등이 제안한 관계식을 사용하였다.

$$D = D_0 \exp \left(\frac{x}{ax + b} \right) \quad (11)$$

여기서 $D_0 = 7.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, $a = 0.04$, $b = 0.043$ 이다.

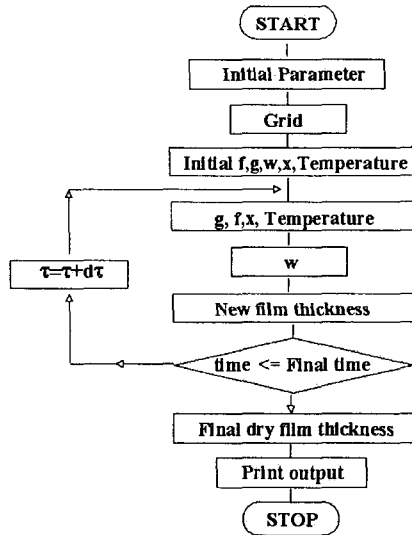


Fig.2 Flow chart of the spin coating process

물질 전달 계수, k 는 개방된 회전 원판 위에서 층류 공기 유동에 대한 Sparrow와 Gregg³⁾에 의해 제안된 관계식이 사용되었다.

$$k = 4 \times 10^{-5} \sqrt{\Omega} \quad (12)$$

에너지 방정식에 대한 경계 조건에서 나타난 Nusselt 수, Nu 는 공기 중에서 회전하는 원판에 대한 Millsap와 Pohlhausen에 의해 제안된 다음의 관계식이 사용되었다.¹⁰⁾

$$Nu = 0.35 h_0 \sqrt{\frac{\Omega}{4\nu}} \quad (13)$$

3. 결과 및 고찰

수치해법과 프로그램의 검증을 위하여 Emslie⁽¹⁾이 고려한 문제를 해석하였다. 비교를 위하여 시간에 따른 유동과 증발에 의한 필름 감소율을 나타내었다. 공정 조건은 회전 속도 1000rpm, $h_0=100\mu\text{m}$, $x_0=0.9$, $x_\infty=0$ 과 같다. 이에 대한 결과는 Fig.3 에 나타내었다. 점선은 점성을 상수로 하고 증발을 고려하지 않는 필름 형성에 대한 Emslie의 결과이다. 유동이 지배적인 초기에 유동에 의한 필름 생성률과 Emslie의 결과가 잘 일치함을 보이고 있다.

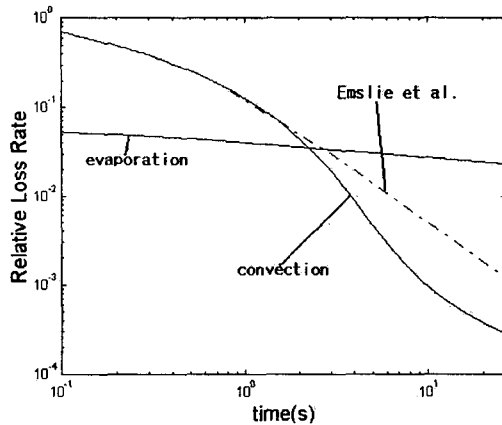


Fig.3 Instantaneous loss rates by convection and evaporation at spin speed of 1000rpm, $x_0=0.9$ and $x_\infty=0$

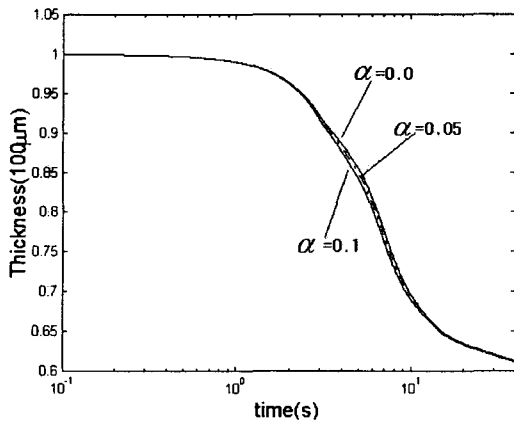


Fig.4 Film Thickness as a function of time at $\alpha=0, 0.05, 0.1$

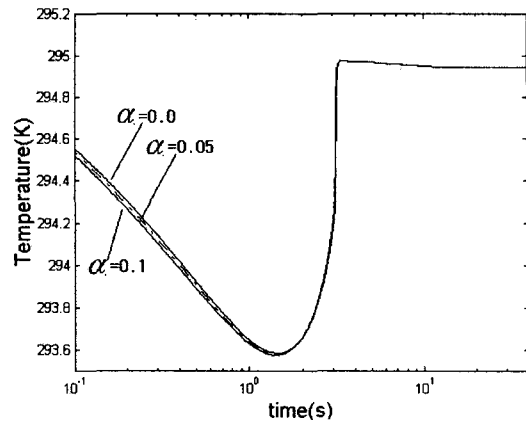


Fig.5 Free surface temperature as a function of time at $\alpha=0, 0.05, 0.1$

이를 토대로 점성 계수의 온도 의존성이 필름 형성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 점성계수의 온도 의존 변수, α 의 값 0, 0.005, 0.1에 대해 필름 두께와 자유 표면에서 온도를 비교하였다. 공정 조건은 회전 속도가 3000rpm, $h_0=100\mu\text{m}$, $x_0=0.9$, $x_\infty=0$, $\alpha=0.05$, $T_\infty=293\text{K}$, $T_{\text{sub}}=295\text{K}$, $T_0=295\text{K}$ 이다. 온도 분포의 정상 상태에 도달은 α 값의 크기에 관계 없이 회전이 시작되고 짧은 수초가 지난 후에 결정된다. α 이 클수록 온도 감소도 빠르고 두께 감소율도 빠르지만, Fig.4와 Fig.5에서 보는 바와 같이 차이는 거의 없었다. 위와 같은 공정 조건에서 초기 필름 두께, $h_0=400\mu\text{m}$ 로 한 경우에 대한 경우에도 마찬가지로의 결과를 얻었다.

용매의 증발과 그에 따른 코팅 액의 물성치 변화가 공정에 미치는 영향을 평가하기 위하여 표면에서 몇 가지 물질 전달 계수에 대하여 해석 결과를 비교하였다. 공정 조건은 회전 속도는 3000rpm, $h_0=100\mu\text{m}$, $x_0=0.9$, $x_\infty=0$, $\alpha=0.05$, $T_\infty=293\text{K}$, $T_{\text{sub}}=295\text{K}$, $T_0=295\text{K}$ 이다. Fig.6와 Fig.7은 Sparrow와 Gregg³⁾이 사용한 자유 표면의 물질 전달 계수, $k=4 \times 10^{-5}(\text{W})^{0.5}$ 를 0.5배, 1배, 1.5배로 하여 해석한 결과에 대한 필름의 두께 변화와 자유 표면에서 온도 분포를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 용매의 증발률이 낮을수록 자유표면과 상부 공기 중 사이의 물질 전달이 감소하여 필름 내 농도 저하 속도가 감소되어, 공정 초기의 필름 두께 감소율을 지배하는 유동이 지속되는 시간을 늘리므로 최종 필름의 두께는 낮게 나타난다. 그러므로 좀 더 얇고 균일한 필름을 얻기 위해서는 자유 표면에서의 증발률을 낮추는 것이 하나의 방안이 될 수 있다는 것을 나타내고 있다. 온도가 정상상태에 도달하는 시기는 표면에서 용매 분률이 공기 중에 있는 용매 분률과 같아 지는 때에 나타남을 확인할 수 있었고, 또한 증발률에 큰 영향을 받는다.

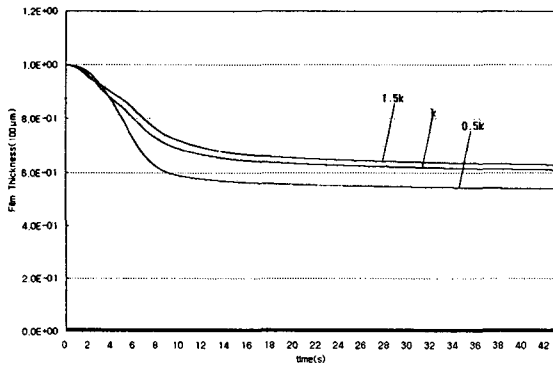


Fig.6 Film Thickness as a function of time at different mass transfer coefficients

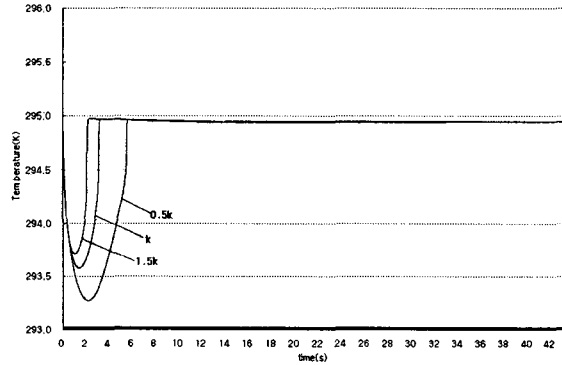


Fig.7 Free surface Temperature as a function of time at different mass transfer

Fig.8 와 Fig.9 는 코팅 액의 초기 용매 분율이 회전 코팅 공정에 미치는 영향을 평가하기 위하여 초기 용매 분율, x_0 를 0.85 와 0.9 로 한 경우, 필름의 두께 변화와 자유 표면에서 온도 분포를 나타내고 있다. 공정 조건은 앞과 같다. 그림에도 보는 것과 같이, 초기 용매 분율이 높을수록 유동이 지속되는 시간이 늘어나 더 얇은 필름을 얻을 수 있다. 이는 초기 용매 분율이 낮을수록 공정 초기부터 용액의 높은 점성 계수가 더 빨리 증가하여 유동이 소멸되는 시기를 빨리 나타나게 하여 두께 감소율을 저하시키고 또한 열적인 평형에 도달하는 시간도 빨리 하게 한다.

Fig.10 와 Fig.11 는 코팅 액 상부의 공기 중에 포함된 용매 분율, x_{∞} 를 0, 0.1, 0.2, 0.3 로 한 경우, 필름 두께의 변화율과 자유 표면에서 온도 분포를 나타낸다. 앞과 같은 조건에서 $x_0=0.9$ 로 고정하였다. 공기 중 용매의 농도를 변화시킨, 공기 중 용매 분율이 높을수록 유동이 지속되는 시간이 늘고 온도 분포가 정상 상태에 도달하는 시기가 늦어지게 된다. 이는 공기 중 용매 분율이 높을수록 자유 표면과의 용매 차가 작아져 자유 표면에서 증발량이 낮아지게 하고 이는 전체 필름을 통해 점도의 증가율을 완화시키므로 유동이 소멸되는 시기를 늦추게 된다.

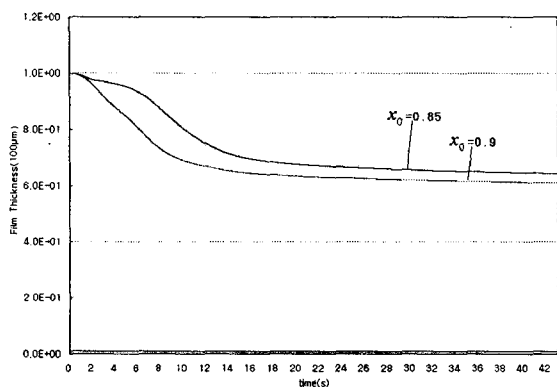


Fig.8 Film Thickness as a function of time at Initial Solvent fractions of 0.85, 0.9

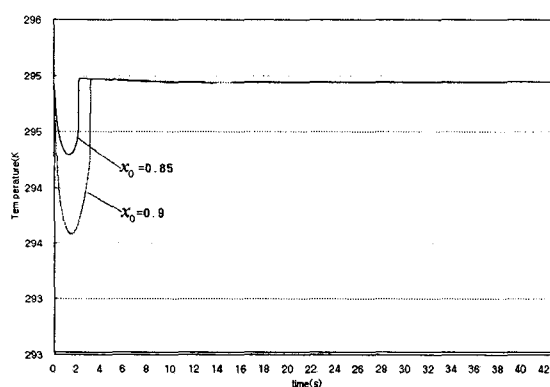


Fig.9 Free Surface Temperature as a function of time at Initial Solvent fractions of 0.85, 0.9

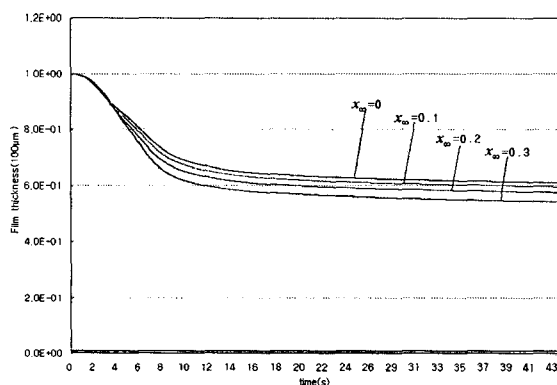


Fig.10 Film Thickness as a function of time at Solvent fractions in the air bulk of overlying gas of 0, 0.1, 0.2, 0.3

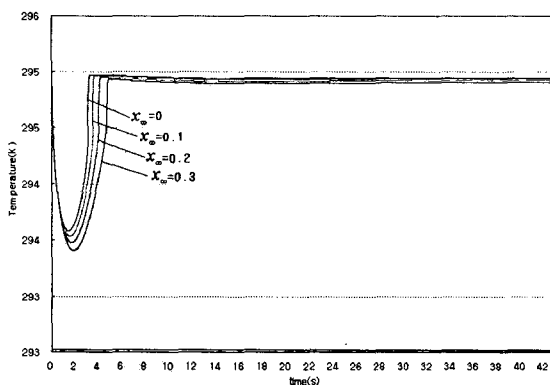


Fig.11 Free Surface Temperature as a function of time at Solvent fractions in the air bulk of overlying gas of 0, 0.1, 0.2, 0.3

4. 결론

본 연구에서는 회전코팅 공정에서 기관 상부의 코팅 액의 유동과 필름 두께의 변화를 지배방정식의 상사변환을 이용하여 수치적으로 해석하였다. 점성 계수의 온도 의존성을 고려한 결과, 점성계수의 온도 의존 변수가 필름 형성에 미치는 영향은 매우 작음을 알 수 있다. 또한,

용매의 증발과 그에 따른 코팅 액의 물성치 변화가 공정에 미치는 영향을 평가하였다. 증발률이 클수록 필름 속의 용매의 농도가 빨리 증가하여 점성 계수의 증가를 가속시켜, 유동의 효과가 빨리 사라지게 하여 유동에 의한 필름 두께의 감소량은 줄어들게 되고 최종 필름의 두께는 높게 나타난다. 용매의 초기 농도가 높고, 코팅 액 상부에 있는 공기 중의 용매 증기 농도가 커질수록 자유 표면에서 공기로의 증발량이 낮아짐을 확인하였다.

참고문헌

- [1] Esmile, A.C., Bonner, F.D. and Peck, L.G., "Flow of A Viscous Liquid on A Rotating Disc" , J. Appl. Phys., Vol. 29, pp.858-862, 1958.
- [2] Meyerhofer, D., "Characteristic of Resist Films Produced by Spinnig" , J. Appl. Phys., Vol. 49, pp. 3993-3997, 1978
- [3] Sparrow, E.M. and Gregg, J.L., "Mass Transfer, Flow, and Heat Transfer about A Rotating Disk" , J. Heat Transfer, ASME, Vol. 82, pp. 294-302, 1960.
- [4] Flack, W.W., Soomg, D.S., Bell, A.T., and Hess D.W., "A Mathematical Model for Spin Coating of Polymer Resists" , J. Appl. Phys., Vol. 56, No.4, pp.1199-1206, 1984.
- [5] Sukanek, P.C., "Spin Coating" , J. Imag. Tech., Vol. 11, No. 3, pp. 184-190, 1985.
- [6] Bornside, D.E., Macosko, D.W., and Scriven, L.E., "Spin Coating: One-Dimensional Model" , J. Appl. Physics, Vol.66, No.11, pp. 5185-5193. 1989.
- [7] Gu, J., Bullwinkel, M.D., and Campbell, G.A., "Measurement and Modeling of Solvent Removal for Spin Coating" , Polymer Eng. Sci., Vol. 36, No. 7, pp.1019-1026, 1996.
- [8] 임익태, 김광선, "증발을 고려한 회전코팅 공정에 대한 수치해석적 연구" , 대한기계학회 추계학술대회 논문집B, pp.59-64, 2001.
- [9] Dandapat, B. S. and Layek, G. C., "Spin Coating in the Presence of A Transverse Magnetic Field and Non-uniform Rotation : A Numerical Study" , J.Phys. D:Appl. Phts., Vol.32, pp.2483-2491,1999.
- [10] K.Millsap and K.Pohlhausen, "Heat Transfer by Laminar Flow from a Rotating Plate", J.Aero-sp.A, vol.19, pp.120-126, 1952.