

Wafer Spin Coating 공정에서 증발과 용액이 박막 형성에 미치는 영향에 관한 연구

노영미* · 임익태** · 김광선***

A Numerical Study on Combined Solution and Evaporation during Spin Coating Process

Young Mi Noh*, Ik Tae Im**, and Kwang Sun Kim***

ABSTRACT

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, the 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 varying film thickness is analyzed according to the wafer spin speed, the various solvent fraction in the coating liquid, and the various solvent vapor fraction in the bulk of the overlying gas during the spin coating is estimated.

Key Words : Thin-film(박막), Spin-coating(회전코팅), Evaporation(증발), Similarity Transformation(상사변환)

1. 서 론

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 rpm으로 웨이퍼를 회전시켜 웨이퍼 위에 수백nm~수 μ m의 필름을 형성한다. 대부분의 용매는 이 회전코팅 공정에서 70~80% 이상 증발하게 되고 나머지는 소프트베

이크 과정에서 제거된다. 공정 단계는 증착(Deposition) 과정, Spin-up 과정, Spin-off 과정, 증발(Evaporation of Solvents) 과정과 같이 4단계로 나눌 수 있다. 회전코팅 공정에서 필름 두께는, 공정의 전반부에서는 Spin-up, Spin-off의 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.

Emslie등은 필름의 두께가 비교적 두꺼운 공정의 전반부에서는 증발을 고려하지 않는다면 필름의 두께 변화는 웨이퍼 회전수의 제곱에 반비례로 나타낼 수 있음을 보였다[1]. Meyerhofer는 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,

*한국기술교육대학교 대학원 기계공학과

**동경대학교

***한국기술교육대학교 메카트로닉스 공학과

Sukanek, Bornside 등에 의해 발전되었다. Flack 등은 점성 계수와 확산계수를 용질의 농도의 함수로 하였으며[4], Sukanek은 용매의 증발을 물질전달계수를 이용하여 모델링하였다[5]. Bornside 등은 기존의 수학적 모델을 이용하여 유동과 증발을 효과적으로 해석한 1차원 모델을 발표하였다[6]. Gu 등은 용매의 농도와 필름의 두께 변화를 실험적으로 측정하고 그 결과를 이론 해석에 의한 결과와 비교하였으며[7], 국내에서는 Im이 Crank-Nicolson법을 이용한 1차원 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 고려하였다. 또 다양한 웨이퍼의 회전 속도, 초기 코팅 액의 농도와 코팅 액 상부의 공기 중에 포함된 용매 분률 등에 따라 회전 코팅의 필름 두께에 대해서 고찰하였다. 코팅 액의 용매 농도와 필름 두께의 반경 방향 변화를 무시하고 온도에 있어서 반경 방향 변화 또한 무시하여 1차원 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 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 지배 방정식은 축대칭 연속 방정식, 운동량 방정식, 용매에 대한 질량 보존 방정식, 그리고 에너지 보존 방정식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} u(r, z, t) &= rf(z, t) \\ v(r, z, t) &= rg(z, t) \\ w(r, z, t) &= w(z, t) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} p &= -\frac{r^2}{2}\rho A(z, t) + B(z, t) \\ \tau &= t\Omega_0, \quad \eta = \frac{z}{h_0}, \quad H = \frac{h}{h_0} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\theta = \frac{T - T_\infty}{T_{sub} - T_\infty}, \quad F = \frac{f}{\Omega_0}$$

$$G = \frac{g}{\Omega_0}, \quad W = \frac{w}{h_0\Omega_0}$$

여기서, h_0 는 초기 코팅 액의 두께이며, Ω_0 는 원판의 최종 회전속도를 나타낸다. 지배 방정식에서 위의 상사변수를 도입하여 간략하게 한 후 무차원화하면, 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

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

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

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

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

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

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 1 수로 $Pr = \nu/\alpha$ 이다. 경계 조건에 대해서도 지배 방정식에서와 같은 방법을 적용하면, 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$F(\tau, 0) = 0, \quad G(\tau, 0) = \frac{\Omega(\tau)}{\Omega_0}$$

$$W(\tau, 0) = 0, \quad \frac{\partial x(\tau, 0)}{\partial \eta} = 0 \quad (8a)$$

$$\theta(\tau, 0) = \frac{T_{sub} - T_\infty}{T_{sub} - T_\infty}$$

$$\frac{\partial F(\tau, H)}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial G(\tau, H)}{\partial \eta} = 0 \quad (8b)$$

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} = W(\tau, H) - St(x_H - x_\infty)$$

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

$$\frac{\partial \theta}{\partial \eta} \Big|_{\eta=H} + Nu \left[\theta + \frac{T_\theta}{(T_{sub} - T_\infty)} \right]$$

$$+ \frac{Pr Sh}{ja Sc} (x_A|_{z=h} - x_{A\infty}) = 0 \quad (8d)$$

여기서 $St = kh_0\Omega_0$ 이고, $Sh = kh_0/D$, $Nu = h_1h_0/k_1$, $Ja = Cp(T_{sub}-T_{co})/\Delta H_{vap}$ 이며, T_{sub} 는 기판의 온도, k 는 물질전달계수, D 는 확산계수를 나타낸다. 초기 코팅액의 성분은 균일하다고 가정하였으며, 이 가정과 연속방정식 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].

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

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. 1은 수치계산 과정의 흐름도를 나타낸다.

코팅액의 점성 계수는 용매 농도의 함수로 표시된 Meyerhofer[2]와 Bornside[6]등이 사용한 관계식에 점성 계수의 온도 영향을 고려하기 위해 온도에 관한 항을 추가하였다.

$$\mu = (\mu_0(1-x_A)^4 + \mu_s)\left(\frac{T}{295}\right)^{-5} \quad (10)$$

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

용매 농도에 함수로 나타나는 확산 계수의 관계식은 Flack[4]등이 제안한 관계식을 사용하였다.

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

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

물질 전달 계수, k 는 개방된 회전 원판 위에서 층류 공기 유동에 대한 Sparrow와 Gregg[3]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 Mill-

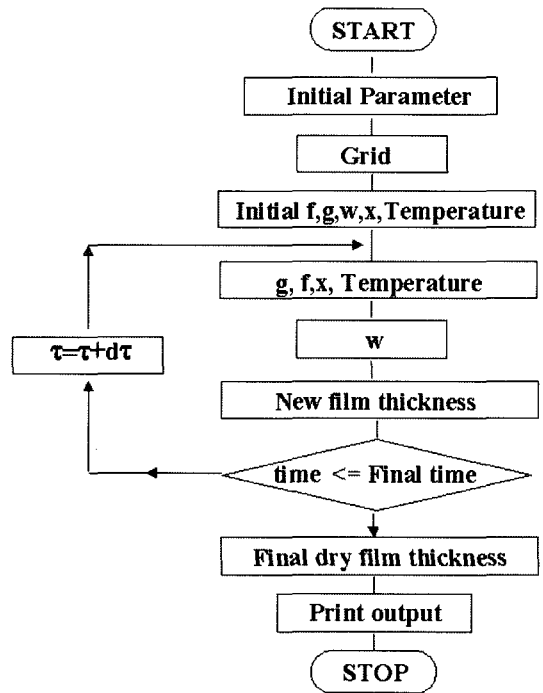


Fig. 1. Flow chart of the spin coating process

sap와 Pohlhausen에 의해 제안된 다음의 관계식이 사용되었다[10].

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

3. 결과 및 고찰

증발을 고려한 경우에 대한 본 프로그램의 타당성을 검증하기 위하여 Flack이 고려한 문제를 해석하였다. 용액 중에 포함된 용매의 초기 농도, 를 각각 0.91과

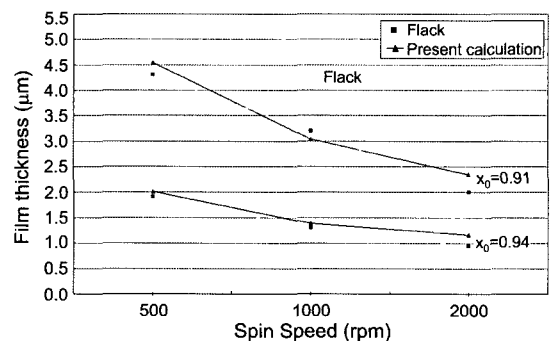


Fig. 2. Comparison of present calculations with experimental results of Flack

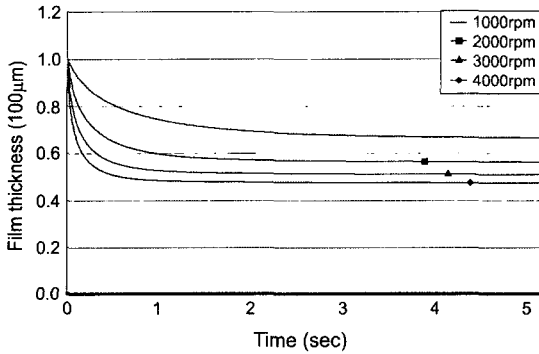


Fig. 3. Wet film thickness as a function of time(Spin speeds of 1000, 2000, 3000, 4000rpm)

0.94로, 회전 속도는 각각 500, 1000, 2000rpm한 경우에 대한 Flack의 실험 결과와 본 프로그램을 통한 해석 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 회전수가 높을 때 오차가 다소 발생하나, 본 프로그램을 통한 해석 결과는 Flack의 실험 결과와 비교적 잘 일치함을 확인할 수 있다.

Fig.3에서는 서로 다른 회전 속도에 대해 필름의 두께 변화를 시간에 따라 보여주고 있다. 웨이퍼의 회전이 회전코팅 공정에 미치는 영향을 평가하기 위하여 웨이퍼의 회전 속도를 1000, 2000, 3000, 4000rpm으로 한 경우에 대한 해석 결과를 비교하였다. 이때 공정 조건은 $h_0=100\mu\text{m}$, $x_0=0.9$, $x_\infty=0$, $T_\infty=293\text{K}$, $T_{\text{sub}}=295\text{K}$, $T_0=295\text{K}$ 이다. 그림에서 보는 바와 같이 정도의 차이는 있지만, 회전이 시작되고 수 초 이내에 필름 두께가 크게 감소한 후 일정 시간 이후에는 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. 초기에 필름의 두께를 지배하는 유동 현상에 의해 회전수가 높을수록 초기 필름 두께 감소 속도가 빠르고 또한 낮은 필름 두께를 얻게 된다. 필름 두께 변화는 웨이퍼의 회전 속도의 함수로써 회전 속도가 높을수록 빠른 시간 내에 많은 양의 코팅 액이 웨이퍼 밖으로 흘러나가기 때문에 초기 필름 두께 감소율은 크게 나타나며 유동이 소멸되는 시간 또한 빨라져 증발 효과가 빠르게 나타남을 확인할 수 있다.

Fig.4에서는 회전 코팅 공정에서 용액의 초기 용매 농도가 필름의 두께 형성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 초기 용매 농도를 0.7에서 0.9까지 0.05씩 변화시킨 경우에 대해 시간에 따른 필름의 두께 변화를 보여주고 있다. 이 때의 공정 조건은 3000rpm, $h_0=100\mu\text{m}$, $x_\infty=0$, $T_\infty=293\text{K}$, $T_{\text{sub}}=295\text{K}$, $T_0=295\text{K}$ 이다. 코팅 액 속에 포함된 초기 용매의 농도가 높을수록 초기 필름의 두께 감소율은 크며, 유동이 소멸되는 시간이 빨라지고 최종적으로 얻어지는 필름의 두께도 낮게 나타남을 확인할 수 있다. 이는 용매의 농도가 높을

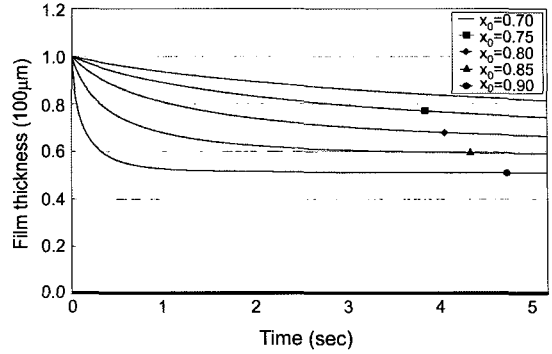


Fig. 4. Wet film thickness as a function of time($x_0=0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9$)

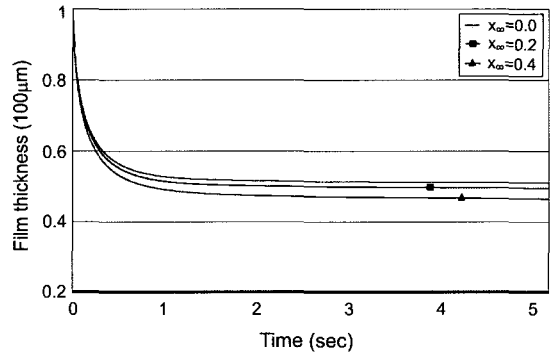


Fig. 5. Wet film thickness as a function of time ($x_\infty=0, 0.2, 0.4$)

수록 초기 용질의 양이 감소하고, 이에 따라 용액의 점도가 감소하면서 유동성이 좋아져 원심력에 의해 웨이퍼 밖으로 흘러나가는 용액의 양이 많아지기 때문이다.

Fig. 5에서는 회전 코팅 공정에서 공기 중에 포함된 용매 증기의 농도가 필름의 두께 형성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 용매 증기 농도, x_∞ 를 0, 0.2, 0.4로 계산한 경우에 대해 시간에 따른 필름의 두께 변화를 나타내고 있다. 이 때 공정 조건은 3000rpm, $h_0=100\mu\text{m}$, $x_0=0.9$, $T_\infty=293\text{K}$, $T_{\text{sub}}=295\text{K}$, $T_0=295\text{K}$ 이다. 그림과 같이 유동이 지배적인 공정의 전반부에서는 큰 차이가 없지만, 주로 증발의 영향을 받는 공정의 후반부에서는 공기 중 용매 증기의 농도가 높을수록 필름의 최종 두께는 낮아짐을 알 수 있다. 이는 공기 중 용매 증기의 농도가 높을수록 자유 표면에서의 용매 농도와 공기 중에 포함된 용매 증기의 농도 차이가 작아져 자유 표면에서 용매 증발량이 줄어들고 이는 전체 용액을 통해 점도의 증가 속도를 느리게 하여 상대적으로 유동의 지속 시간을 늘리기 때문이다. 이러한 이유로 공기 중 용매 증기의 농도가 높을수록 용매가 완

전히 제거된 후 건조된 필름 두께는 용액의 두께 감소 비율 보다 더 큰 비율로 낮게 나타남을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 회전코팅 공정에서 기판 상부의 코팅 액의 유동과 필름 두께의 변화를 지배방정식의 상사변환을 이용하여 수치적으로 해석하여, 용매의 증발과 그에 따른 코팅 액의 물성치 변화가 공정에 미치는 영향을 평가하였다. 증발률이 클수록 필름 속의 용매의 농도가 빨리 증가하여 점성 계수의 증가를 가속시키고 이는 유동의 효과가 빨리 사라지게 하여 유동에 의한 필름 두께의 감소량은 줄어들게 되고 최종 필름의 두께는 높게 나타난다. 웨이퍼의 회전 속도를 크게 하고, 용매의 초기 농도는 높이고, 코팅 액 상부에 있는 공기 중의 용매 증기 농도를 높일수록 필름의 두께가 얇아짐을 확인하였다. 또한 공기 중에 포함된 용매 증기 농도가 높을수록 회전 코팅 공정 중 증발에 의해 제거될 수 있는 용매의 양이 줄어들므로 용매가 완전히 제거된 후 건조된 필름 두께는 얇아짐을 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., 29, pp. 858~862 (1958).
2. Meyerhofer, D., "Characteristic of Resist Films Produced by Spinning", J. Appl. Phys., 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, 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., 56(4), pp. 1199~1206 (1984).
5. Sukanek, P.C., "Spin Coating", J. Imag. Tech., 11(3), pp. 184~190 (1985).
6. Bornside, D.E., Macosko, D.W., and Scriven, L.E., "Spin Coating: One-Dimensional Model", J. Appl. Physics, 66(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., 36(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., 32, pp. 2483~2491 (1999).
10. K.Millsap and K.Pohlhausen, "Heat Transfer by Laminar Flow from a Rotating Plate", J.Aero-sp.A, 1 9, pp. 120~126 (1952).