

증발을 고려한 회전코팅 공정에 대한 수치해석적 연구

임익태*·김광선**

A Numerical Study on the Combined Flow and Evaporation During Spin Coating Process

Ik-Tae Im and Kwang-Sun Kim

Key Words: Spin Coating(회전코팅), Solvent Evaporation(용매증발), Thin Film(박막), Similarity Transformation(상사변환)

Abstract

The fluid flow, mass transfer and film thickness variation during a wafer spin coating process are numerically studied. Governing equations for the cylindrical coordinates are simplified using the similarity transformation and solved efficiently using the finite difference method. Concentration dependent viscosity and the binary diffusivity of the coating liquid are used in the analysis. The time variational velocity components of the coating liquid and the film thickness are analyzed according to the various spin speed. When the evaporation is considered, the flow decrease in the early times due to the increase of the viscosity and the resultant flow resistance. Effects of the two film thinning mechanism, the flow-out and evaporation are also considered in the analysis.

1. 서론

회전하는 원판 위의 유동은 마찰력과 원심력, Coriolis 힘, 유체의 관성력 등과 같이 여러 가지 힘이 작용하기 때문에 흥미 있는 유동 문제로서 많은 관심을 받아 왔으며 공학적인 응용분야도 매우 넓다. 회전 원판의 원심력을 이용하여 원판 위에 얇은 필름을 형성하는 공정을 일반적으로 회전코팅(spin coating)이라고 한다. 이 공정은 집

적회로나 저장 매체 등에 응용되는 고분자 화합물을 실리콘웨이퍼 상에 코팅하거나 기타 목적의 소재를 만들기 위하여 매우 광범위하게 사용되고 있다.

회전코팅에서는 일반적으로 고분자 화합물 등의 코팅하고자 하는 용질을 적절한 용매에 혼합하여 액체를 만든 다음 이를 웨이퍼 위에 올려서 수백에서 수천 rpm의 고속으로 웨이퍼를 회전시켜 웨이퍼 상에 수 μm 두께의 필름을 형성한다. 일반적으로 용매는 이 과정에서 대부분 증발하며 약 10~20% 정도가 남게 되는데 이 양은 보통 가열을 이용한 후처리 과정에서 증발하게 된다.

회전코팅 공정에서 필름 두께의 변화는 크게 두 가지 기구에 의해 이루어진다. 공정의 전반부

* 회원, 익산대학 자동차공학과

** 회원, 한국기술교육대학교 메카트로닉스 공학부

에서는 원심력에 의해 코팅 액이 반경방향으로 흘러 나가는 것(flow out 또는 spin-off)에 의해 주로 필름 두께가 감소한다. 그러나 시간이 경과함에 따라 필름 두께의 감소와 코팅 액의 점성이 증가하여 반경방향으로 흘러 나가는 유량이 감소하므로 유동에 의한 두께의 변화율은 작아지게 되고 상대적으로 일정한 값이 유지되는 증발에 의한 두께의 감소율이 지배적으로 된다. 따라서 대부분의 기존연구는 회전코팅 공정을 유동의 효과가 지배적인 전반기와 증발효과가 지배적인 후반기로 나누어 해석하였다.

Emslie 등은⁽¹⁾ 필름의 두께가 비교적 두꺼운 공정의 전반기에서 증발을 고려하지 않는다면 필름 두께의 변화는 웨이퍼 회전수의 제곱의 함수로 나타낼 수 있음을 보였다. Meyerhofer⁽²⁾는 이 연구를 더욱 확장하여 증발효과를 고려하였으며 전체 자유표면에서 증발이 균일하게 일어난다면 필름의 두께는 반지름에 관계없이 일정함을 보였다. 실제로 무한 회전 평판상의 층류, 정상상태의 유동에 대한 연구 결과는 평판 위의 물질전달계수가 반경 방향에 관계없이 일정함을 보여준다.⁽³⁾ 따라서 이상적인 경우 코팅 필름의 두께는 반지름에 관계없이 균일하게 됨을 예상할 수 있다.

회전코팅 공정의 모델링에 대한 연구는 Flack 등⁽⁴⁾, Sukanek⁽⁵⁾, 그리고 Bornside 등⁽⁶⁾에 의해 발전되었다. Flack 등⁽⁴⁾은 점성계수와 확산계수를 용질의 농도의 함수로 하였으며 Sukanek⁽⁵⁾은 용매의 증발을 물질전달계수를 이용하여 모델링 하였다. Bornside 등⁽⁶⁾은 기존의 수학적 모델을 이용하여 유동과 증발을 효과적으로 해석한 1차원 모델을 발표하였다. 최근에는 Gu 등⁽⁷⁾이 용매의 농도와 필름의 두께변화를 실험적으로 측정하고 그 결과를 이론 해석에 의한 결과와 비교하였다.

본 연구에서는 원심력에 의한 코팅 액의 유동과 증발의 효과를 동시에 고려하여 회전코팅 공정을 해석하였으며 필름 두께 감소의 두 가지 기구의 영향에 대해서 평가하여 최종적으로 얻어지는 필름의 두께를 예측하고자 하였다. 또한 다양한 회전수와 초기 코팅 액의 농도에 따른 회전코팅 공정의 유동의 특성과 필름의 두께에 대해서도 고찰하였다.

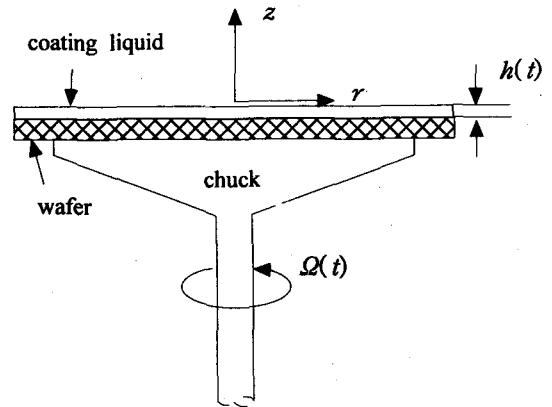


Fig. 1 Schematic diagram of a spin coating process

필름의 두께는 반지름에 관계없이 일정하다고 가정하였으며 따라서 표면장력의 효과도 무시하였다. 그러나 회전수에 따른 필름의 감소 특성을 고찰하여 균일한 필름을 얻기 위한 공정방법을 파악하고자 한다.

해석방법으로는 원통좌표계에 대해 얻어진 지배방정식을 von Karman 상사변환을 이용하여 간략화하고 이를 적절한 무차원 변수를 도입하여 무차원화 하였다. 용매의 증발현상은 표면의 물질전달계수를 이용하여 모델링 하였다.

2. 지배방정식 및 수치해석

2.1. 지배방정식

Fig. 1과 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. 원통좌표계의 (r, θ, z) 방향의 속도성분을 (u, v, w) 라 하면 지배방정식은 축 대칭 연속방정식과 운동량방정식 그리고 질량보존방정식으로 나타낼 수 있으며 여기에 다음과 같은 상사변수와 무차원 변수를 도입한다.

$$u(r, z, t) = rf(z, t) \quad (1a)$$

$$v(r, z, t) = rg(z, t) \quad (1b)$$

$$w(r, z, t) = w(z, t) \quad (1c)$$

$$p = -\frac{\gamma^2}{2} \rho A(z, t) + B(z, t) \rho \quad (1d)$$

$$\tau = t\Omega_0, \quad \eta = \frac{z}{h_0}, \quad H = \frac{h}{h_0}, \quad (2)$$

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

여기서 h_0 는 초기의 코팅 액의 두께이며 Ω_0 는 원판의 초기회전수를 나타낸다. 지배방정식에 위의 상사변수를 도입하여 간략화한 후 무차원화 하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial F}{\partial \tau} + F^2 - G^2 + W \frac{\partial F}{\partial \eta} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(Ek \frac{\partial F}{\partial \eta} \right) \quad (3)$$

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

$$2F + \frac{\partial W}{\partial \eta} = 0 \quad (5)$$

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

여기서 x 는 용매의 질량분율을 나타내며 Ek 는 Eckman 수로 $Ek = \nu / h_0^2 \Omega_0$, Pe 는 Pecklet 수의 역수로 $Pe = D(x) / h_0^2 \Omega_0$ 이다.

경계조건에 대해서도 마찬가지로 방법을 적용하면 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$F(\tau, 0) = 0, \quad G(\tau, 0) = \Omega(\tau) / \Omega_0, \quad W(\tau, 0) = 0 \quad (7a)$$

$$\frac{\partial F(\tau, H)}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial G(\tau, H)}{\partial \eta} = 0 \quad (7b)$$

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} = W(\tau, H) - St(x_H - x_\infty) \quad (7c)$$

평판을 통한 물질전달은 없으며 자유표면에서는 확산과 대류에 의한 유속이 평형을 이루어야 하므로 물질전달에 대한 경계조건은 다음과 같이 쓸 수 있다.

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

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

여기서 $St = k / h_0 \Omega_0$, $Sh = kh_0 / D$ 이며 k 는 물질 전달계수, D 는 확산계수를 나타낸다. 초기의 코팅 액의 성분은 균일하다고 가정하였으며 이 가정과 연속방정식 및 운동량 방정식으로부터 초기 속도 분포를 구하였다.

2.3 수치해석

위의 식 (3)~(6)은 주어진 경계조건과 함께 유한차분법을 적용하여 용이하게 풀 수 있다. 그러나 필름의 두께가 시간에 따라 변화하므로 통상적인 유한차분법을 바로 적용할 수 없으며 물리적 해석영역을 시간에 관계없이 고정된 계산영역으로 좌표변환을 수행하여야 한다. 물리적 영역을 0과 1 사이의 계산영역으로 변환하기 위하여 다음의 변환식⁽¹³⁾을 도입한다.

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

여기서 $a_1 = \{\ln(a_2/b_2)\}^{-1}$ 이며 $a_2 = c+1$, $b_2 = c-1$ 이다. c 는 격자간격을 조절하기 위한 변수이며 c 값이 작을수록 웨이퍼 표면 쪽으로 격자가 밀집되게 된다.

변환된 방정식은 Crank-Nicolson법을 사용하여 차분하였으며 그 결과 얻어진 선형대수방정식은 TDMA법을 사용하여 풀이하였다. 주어진 시간단계에서 먼저 F 와 G 를 구한 후 식 (5)의 차분식에서 W 를 구하였다. 이 때 c 의 값은 균일격자를 형성하도록 10^4 으로 하였으며 101개의 계산 격자를 사용하였다. 계산에 사용한 격자는 51개와 101개 그리고 201개를 사용한 해를 비교하여 결정하였다.

코팅 액의 용질 농도의 함수인 점성계수는 Meyerhofer⁽²⁾와 Bornside 등⁽⁶⁾이 사용한 다음 관계식을 적용하였다.

$$\mu = \mu_0(1-x) + \mu_s \quad (10)$$

여기서 $\mu_0 = 10000P$, $\mu_s = 0.01P$ 이다. 농도와 확산계수의 관계식은 Flack 등⁽⁴⁾이 제안한 다음 식을 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. 물질전달계수는 Sparrow와 Gregg 등⁽³⁾에 따라

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

로 하였다.

3. 결과 및 고찰

수치해석결과 프로그램의 검증을 위하여 Dandapat와 Layek⁽⁸⁾이 고려한 문제를 해석하였다. 비교를 위하여 자기장의 효과를 고려하고 필름의

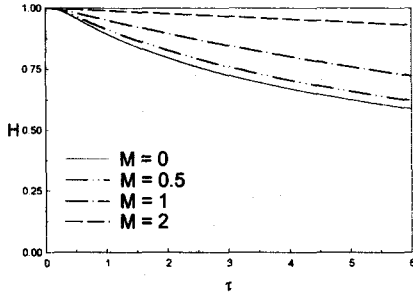


Fig. 2 Variation of the film height(H) with time (τ) for different Hartman numbers with $E_k = 4.0$.

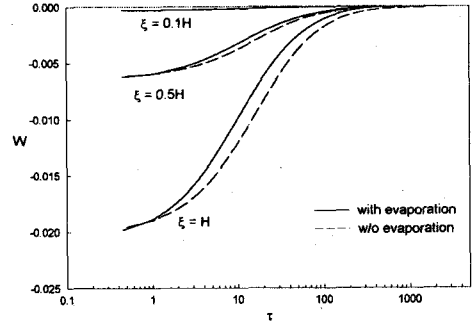


Fig. 4 Variation of the axial velocity W with time at different film height for the spin speed of $\Omega = 3000$ rpm and $x_0=0.9$ and $x_\infty=0.0$.

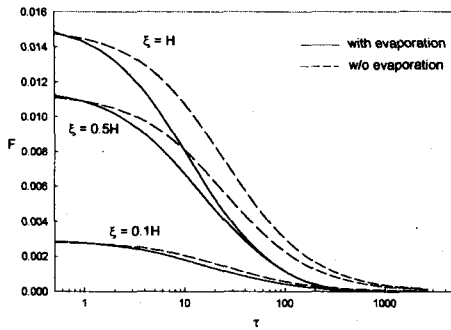


Fig. 3 Variation of the radial velocity F with time at different film height for the spin speed of $\Omega = 3000$ rpm and $x_0=0.9$ and $x_\infty=0.0$.

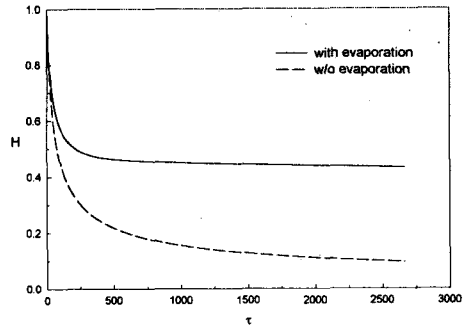


Fig. 5 Film thickness as a function of time at spin speed of 3000 rpm.

두께를 축 방향 속도 W 만의 함수로 하였으며 증발을 해석에 포함시키지 않으므로 점성계수를 상수로 하였다. Eckman 수가 4.0일 때 Hartmann 수의 변화에 따른 필름의 두께의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과와 Dandapat와 Layek⁽⁸⁾의 Figure 2를 비교해 보면 두 결과가 일치함을 볼 수 있다. 또 이 문제에서 필름의 두께를 시간에 관계없이 무한대로 하고 경계조건을 수정한 후 정상상태의 해를 구하면 무한회전평판에 대한 von Karman의 해가 얻어져야 한다. 해석영역을 무한영역으로 간주할 수 있도록 무차원 필름의

두께를 10으로 하고 $E_k=1.0$ 으로 하였으며 경계조건 식 (7b)를 $F(\infty) = G(\infty) = 0$ 로 수정하여 해석한 결과 von Karman의 해와 잘 일치함을 확인하였다. 이에 대해서는 참고문헌 (9)에 나타나 있다.

용매의 증발과 그에 따른 코팅 액의 물성치의 변화가 공정에 미치는 영향을 파악하기 위하여 용매의 증발을 고려하지 않고 해석한 결과와 비교하였다. 웨이퍼의 회전속도는 3000 rpm이며 $h_0 = 0.01$ cm, $x_0=0.9$, 그리고 $x_\infty=0.0$ 으로 하였다. Fig.

3과 Fig. 4에 코팅 필름의 두께 방향으로 0.1H, 0.5H 그리고 자유표면 H에서의 반경방향 속도성분을 나타내는 F와 축방향 속도성분을 나타내는 W를 나타내었다. 두 결과 모두 코팅액의 유동은 공정 전반부의 매우 짧은 시간 동안에 이루어지며 속도성분의 크기가 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. Fig. 5는 필름의 두께의 변화를 나타내는데 공정의 초기에 급격하게 감소한 후 일정 시간 이후에는 거의 변화가 없음을 볼 수 있으며 이는 초기에 필름의 두께를 지배하는 유동현상이 급격하게 사라지는 것과 일치한다. 증발을 고려하는 경우에는 용매가 증발함에 따라 코팅액의 점도가 빠르게 증가하여 유동저항으로 작용하지만 증발을 고려하지 않은 경우에는 점도가 작은 값으로 고정되기 때문에 코팅 액의 유동성이 유지되어 속도성분이 더 크게 나타난다. 이러한 유동의 지속은 필름의 두께를 계속적으로 감소시키는 작용을 하게 된다.

코팅 액의 원주방향의 속도성분 (G)은 여러 경우의 웨이퍼 회전속도와 초기 코팅 액의 두께에 대하여 해석한 결과 초기 코팅 액의 두께가 500 μm 보다 작은 경우 웨이퍼가 회전하기 시작한 후 $\tau=5$ 이내에서 바로 웨이퍼의 회전 속도와 동일해지는 것으로 나타났다.

Fig. 6과 Fig. 7은 서로 다른 웨이퍼 회전수에서 시간에 따른 자유표면에서의 F와 W의 변화를 나타낸다. 초기의 속도성분은 회전수가 높을수록

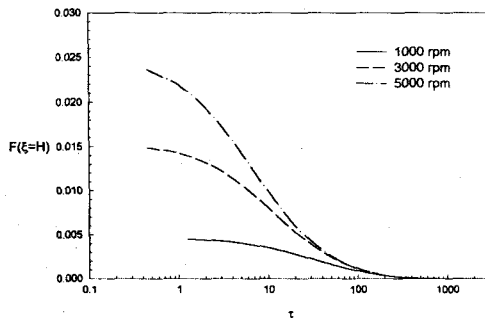


Fig. 6 Variation of the radial velocity F with time at free surface with different rotational speed.

크게 나타나지만 유동이 소멸되는 무차원 시간은 회전수에 관계없이 유사하다는 점은 흥미롭다. 즉 초기의 코팅 액의 두께가 일정하다면 유동이 소멸하는 시간은 회전수에 반비례하게 된다. 유동이 소멸하게 되면 필름의 두께는 주로 용매의 증발에 의해 이루어지므로 결국 회전수가 높을수록 증발효과가 빠르게 나타나게 될 것이다.

Fig. 8에 초기 필름 감소율에 대한 시간에 따른 유동과 증발에 의한 필름감소율을 나타내었다. 공정조건은 3000 rpm의 경우와 동일하다.

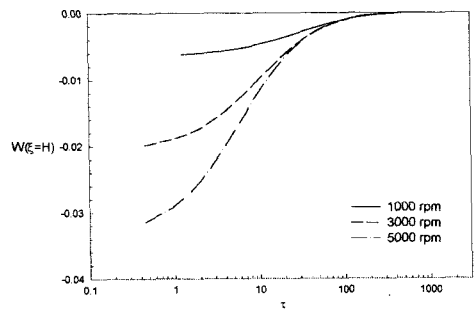


Fig. 7 Variation of the axial velocity W with time at free surface with different rotational speed.

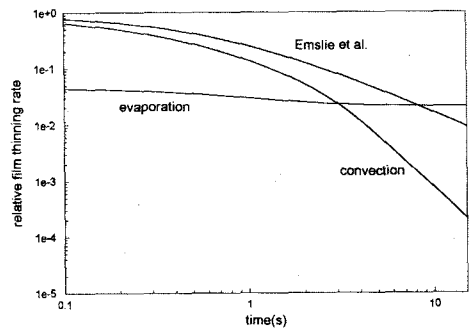


Fig. 8 Instantaneous relative film thinning rate by convection and evaporation at a wafer spin speed of 1000 rpm and the initial thickness of 0.1 mm.

증발에 의한 감소율은 거의 일정하게 유지되는 반면 유동에 의한 감소율은 시간이 지남에 따라 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. Emslie et al.로 나타낸 것은 증발이 없는 경우 초기 필름의 두께가 균일하고 점성계수가 상수인 경우에 대한 Emslie 등⁽¹⁾의 결과로서 필름의 두께는 다음과 같이 주어진다.

$$h(t) = h_0 \left(1 + \frac{4}{3} \frac{\rho \Omega^2 h_0^2}{\mu} t \right)^{-1/2} \quad (13)$$

점성계수를 상수로 한 경우에는 앞에서 언급한 바와 같이 유동성이 좋기 때문에 필름의 감소율이 증발을 고려한 경우보다 크다. 따라서 Fig. 5에서 나타낸 것과 같이 필름의 두께가 빠르게 감소하는 현상을 설명해 준다.

4. 결론

본 연구에서는 회전코팅 공정에서 웨이퍼 상부의 코팅 액의 유동과 필름 두께의 변화를 지배방정식의 상사변환을 이용하여 수치적으로 해석하였다. 필름 두께를 예측하기 위하여 증발효과를 고려하였으며 그 결과 증발효과를 고려한 경우에 유동이 빨리 소멸하였다. 또 회전수가 높을수록 반경방향으로 유출되는 코팅 액의 유량이 커지므로 유동의 소멸과 증발의 효과가 상대적으로 빨리 나타나게 된다.

용매의 초기농도와 필름의 초기 두께, 코팅 액 상부공기의 용매증기의 농도 등의 다른 공정변수의 영향과 최종적으로 형성되는 필름의 두께 예측에 대하여 현재 계속적인 연구가 이루어지고 있다.

참고문헌

- (1) Emslie, A.C., Bonner, F.D. and Peck, L.G., 1958, "Flow of a viscous liquid on a rotating disc," J. Appl. Phys., Vol. 29, pp. 858-862.
- (2) Meyerhofer, D., 1978, "Characteristics of resist films produced by spinning," J. Appl. Phys., Vol. 49, pp. 3993-3997.
- (3) Sparrow, E.M. and Gregg, J.L., 1960, "Mass transfer, flow, and heat transfer about a rotating disk," J. Heat Transfer, ASME, Vol. 82, pp. 294-302.
- (4) Flack, W. W., Soong, D. S., Bell, A. T., and Hess D. W., 1984, "A mathematical model for spin coating of polymer resists," J. Appl. Phys., Vol. 56, No. 4, pp. 1199-1206.
- (5) Sukanek, P. C., 1985, "Spin coating," J. Imag. Tech., Vol. 11, No. 4, pp. 184-190.
- (6) Bornside, D. E., Macosko, C. W., and Scriven, L. E., 1989, "Spin coating: one-dimensional model", J. Appl. Physics, Vol. 66, No. 11, pp. 5185-5193.
- (7) Gu, J., Bullwinkel, M.D., and Campbell, G.A., 1996, "Measurement and modeling of solvent removal for spin coating," Polymer Eng. Sci., Vol. 36, No. 7, pp. 1019-1026.
- (8) Dandapat, B.S. and Layek, G.C., 1999, "Spin coating in the presence of a transverse magnetic field and non-uniform rotation: a numerical study," J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 32, pp. 2483-2491.
- (9) K.-S., Kim and I.-T. Im, 2001, "Modeling of flow and mass transfer during spin coating process," Proceedings of 2001 Korea-Japan Joint Workshop on Advanced Semiconductor Processes and Equipments, pp. 261-264.