回転円盤上の薄膜形成*

小原 拓^{*1}, 大橋 秀雄^{*2}, 松本 洋一郎^{*2}

Thin-Film Formation on a Rotating Disk

Taku OHARA, Hideo OHASHI and Yoichiro MATSUMOTO

Thin-film formation on a rotating disk during the spin-coating process is analyzed. In the experiments for a solution of PMMA (polymethyl methacrylate) solute and chlorobenzene solvent, the final film thickness of dry film formed on silicon wafers for integrated circuits is measured with an ellipse thickness meter. Also, the transient film thickness during the entire film formation process on a rotating optical glass is measured using a laser displacement meter. A numerical calculation considering heat and mass transfer such as solvent evaporation is performed using a one-dimensional complete model proposed by the authors for each phase of liquid film and adjacent gas phase. Satisfactory agreement is obtained between these numerical and experimental results and the effect of various process parameters, e.g., spinning speed and initial film thickness, is clarified by this study.

Key Words: Viscous Flow, Unsteady Flow, Mass Transfer, Heat Transfer, Film Flow, Film Thickness Measurement, Experimental Analysis, Numerical Analysis

1. 緒 言

回転円盤上に液体を滴下すると、この液体は遠心力により広がり、薄い液膜流れが形成される。液膜の厚さは時間とともに減少するが、滴下する液体が揮発性の溶媒で固形物を溶解した溶液の場合は、溶媒が液膜から蒸発するにつれて溶質濃度が上昇し、粘度の増加によって流れはやがて減衰・停止する。その結果、溶質分のみからなる薄膜が円盤上に形成される。この現象はスピンコーティング(回転塗布法)として、半導体製造過程におけるフォトレジストの塗布や磁気ディスクの製造過程における磁性材料の塗布など、厚さ1~10 μm 程度の均一膜の形成に広く用いられている。

これらの塗布過程における均一かつ正確な塗布膜厚の実現のために、液膜流れおよび薄膜形成過程に関する解析が従来より多く行われてきた。Emslie⁽¹⁾, Higgins⁽²⁾ および Rehgl⁽³⁾ は回転円盤上に形成されたニュートン流体の液膜流れについて解析を行っている。また、Meyerhofer⁽⁴⁾, Jenekhe⁽⁵⁾ および Sukanek⁽⁶⁾ はさらに溶媒の蒸発とこれに伴う粘度の

変化を考慮した解析を行い、これらの要因の影響が大きいことを示唆している。これらの解析は、いずれも溶媒の蒸発現象に関して溶媒の蒸発率あるいは液膜表面での溶質濃度を一定とし、さらに断面平均モデルを用いている結果、定性的かつ部分的な理解しか得られていない。Lawrence⁽⁷⁾⁽⁸⁾ は、粘度、拡散係数などの初期値や円盤の回転速度と最終膜厚との関係について、無次元解析より得た比較的単純な関係式を提案している。著者らは、回転円盤上の液膜流れについて、流体塊が液膜流れを形成する過程を数値解析により明らかにし⁽⁹⁾、また、その後の段階の液膜流れを溶媒の蒸発などの熱・物質移動を考慮した数値計算により解析した⁽¹⁰⁾。また、これらの熱・物質移動およびこれに伴う物性値変化を含んだ完全な形の一次元モデルを提案し、これを用いた気液各相に対する数値解析により液膜流動、溶媒の蒸発、液膜内の溶質濃度の上昇などについて、過程中的挙動を詳細に至るまで明らかにした⁽¹¹⁾。

一方、回転塗布により得られる薄膜について、実験による研究も数多く報告されているが^{(12)~(16)}、これらはほとんどがその最終的な厚さと円盤の回転速度などの実験条件との相関を求めるのみである。回転塗布過程における液膜流れについて、その初期から最終段階に至るまでの過渡膜厚を動的に計測した例は、これま

* 原稿受付 平成3年4月4日。

^{*1} 正員、東北大学流体科学研究所(〒980 仙台市青葉区片平2-1-1)。^{*2} 正員、東京大学工学部(〒113 東京都文京区本郷7-3-1)。

で報告されていない。

本論文では、高分子体を揮発性の有機溶媒で溶解した溶液を用いて半導体用シリコンウエハに回転塗布を行い、最終的に得られた乾いた薄膜の膜厚をエリプソメータを用いて計測した。さらに、円盤の回転中の液膜流れの過渡的な厚さをレーザ式変位計を用いて動的に計測した。また、これらの実験に対応した物性値を用いて数値計算を行った。得られた膜厚値は円盤の回転速度、溶液の初期濃度などの塗布条件により整理され、これらの要因が現象に及ぼす影響が明らかにされた。

実験、計算それぞれにより得た最終膜厚および膜厚の時間変化は相互に比較・検討され、良好な一致を示した。さらにここでは、特に厚さ $1\mu\text{m}$ 以下の薄膜に関して、その溶質分子の大きさが膜厚に及ぼす影響についても言及する。

2. 主 な 記 号

C : 濃度 ($C_l = \rho_{sl}/\rho_l$, $C_g = \rho_v/\rho_g$)

D : 拡散係数

H : 膜厚

L : 溶媒の蒸発潜熱

T : 温度

c_p : 定圧比熱

g : 重力の加速度

h : エンタルピー

$\dot{m}$: 溶媒の蒸発率

p : 圧力

r : 半径方向座標

t : 時間

v : 速度

z : 軸方向座標

θ : 周方向座標

λ : 熱伝導率

μ : 粘度

ρ : 密度, 質量平均密度

τ : 粘性応力

ω : 円盤の回転速度

添字

f : 最終状態

g : 気相

l : 液相

r : 半径方向座標

s : 自由界面

sl : 液相における溶質

sv : 液相における溶媒

v : 気相における溶媒蒸気

vap : 飽和蒸気

w : 円盤

z : 軸方向座標

θ : 周方向座標

0: 初期状態, 純粋物質

3. 実験装置および方法

実験に用いたスピンの図1に示す。図1では、スピンの上に後に述べるレーザ式変位計が設置されている。スピンは、内径 80 mm の円筒状のロータ、その一端に固定された径 100 mm の光学ガラスよりなる平行平面基盤、モータなどよりなる。ロータは空気軸受により支持され、円盤面の回転中のぶれは $2\sim 3\mu\text{m}$ に抑えられている。モータは制御装置およびパーソナルコンピュータに接続され、 $50\sim 3000\text{ rpm}$ の範囲で任意の回転速度を実現する。この際の回転むらは、おおむね 0.5% 以下である。

3.1 最終膜厚計測実験 平行平面基盤上に半導体用シリコンウエハ (径 125 mm) を固定し、このウエハ上に塗布薄膜を形成する。滴下に用いる溶液は、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) をクロロベンゼンで溶解して調製した。用いた PMMA は2種類で、その

図 1 スピンの構造

重合度はそれぞれ 10^2 [これを溶液(1)とする], 7×10^3 [同溶液(2)] である。各溶液における溶質濃度と動粘度の関係(温度 25°C) を図2に示す。図2中●はキャピラリ式ウペローデを用いて測定した値、曲線は Flack ら⁽¹²⁾ にならって与えた以下の式、

$$\nu_l(C_l) = 2.3 \times 10^2 C_l^{2.33} \exp\left[\frac{(C_l-1)}{(0.083-0.04C_l)}\right] \quad \text{[m}^2/\text{s],} \quad \dots\dots\dots (1)$$

..... [溶液(1)]

$$\nu_l(C_l) = 5.5 \times 10^4 C_l^{2.33} \exp\left[\frac{(C_l-1)}{(0.083-0.04C_l)}\right] \quad \text{[m}^2/\text{s],} \quad \dots\dots\dots (2)$$

..... [溶液(2)]

によるものである。

これらの溶液を用いてシリコンウエハ上に薄膜を形成する。まず、500 rpm の比較的遅い速度で回転するウエハの中心上に溶液を 1 mL/s 程度の流量で滴下する。溶液がウエハのほぼ全体を覆ったところで滴下を停止し、同時に速やかに実験条件で定めた速度までウエハの回転を加速する。この回転は 300 s 継続され、成膜が終了する。このウエハを数日間放置した後エリブソメータ(波長 $0.6328 \mu\text{m}$)を用いて膜厚を測定する。測定点は中心から半径上に 10 mm の等間隔をもつ 5 点とし、値に大きなばらつきが見られなかったためこれらの平均値として膜厚値を求めた。実験条件は滴下溶液の初期濃度と円盤の回転速度の組合せとして、各溶液に対してそれぞれ定めた。

3.2 過渡膜厚計測実験 回転円盤として用いて

図 2 供試滴下溶液の動粘度の濃度依存性

いる平行平面基盤上に、レーザ式変位計(キーエンス製、波長 780 nm)を設置する。この変位計は、測定対象に対して鉛直より 33.5° 傾斜したレーザ光を照射し、反射光の位置を測定することで測定対象の基準位置からの距離を計測する。その分解能は $0.05 \mu\text{m}$ で、非線形性による誤差は $\pm 0.1\%$ である。円盤上に塗布液体がある場合には、液体と光学ガラスの屈折率が近い値にあることから、液体表面の変位を計測することができる。

滴下溶液として溶液(1)を用いる。滴下および成膜の手順は最終膜厚計測実験と同様であるが、溶液の滴下を回転の加速終了まで持続し、その後滴下を終了した時点が薄膜形成過程における時刻零となる。回転円盤に取付けたロータリエンコードの出力をトリガに用いて、円周上 100 点に定めた計測点における液体表面の位置を計測する。円盤の回転中のぶれはその位相に対応しているので、あらかじめ計測した円盤表面の位置を各計測点で差引くことによりこのぶれを排除した膜厚値を得ることができる。

4. 数 値 計 算 方 法

実験結果との比較・検討に用いた数値計算法⁽¹¹⁾について、概要を述べる。この数値計算法は、液膜表面からの溶媒の蒸発等熱・物質移動を含み、円盤上の液膜およびその上方の雰囲気それぞれのそれぞれについて詳細な支配方程式・境界条件を用いている。気液各相における軸対称二次元の質量、運動量、エネルギーおよび成分 1 の質量の保存式を円筒座標系で表せば、

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z) = 0, \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho v_r}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r^2) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_r v_z) - \rho \frac{v_\theta^2}{r} \\ = - \frac{\partial p}{\partial r} + \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rr}) - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} \right], \quad \dots (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho v_z}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r v_z) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z^2) \\ = - \frac{\partial p}{\partial z} + \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rz}) + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \right] + \rho g_z, \quad \dots (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho v_\theta}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r v_\theta) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_\theta v_z) + \frac{\rho v_r v_\theta}{r} \\ = \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \tau_{r\theta}) + \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial z} \right], \quad \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho h}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r \rho h) + \frac{\partial}{\partial z} (v_z \rho h) \\ = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r \rho_1) + \frac{\partial}{\partial z} (v_z \rho_1)$$

$$= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho D \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho D \frac{\partial C}{\partial z} \right), \quad \cdots (8)$$

ここで、粘性応力 τ はニュートン則に従うものとする。また、気液各相はそれぞれ溶媒蒸気と空気、溶質と溶媒の2成分からなるので、密度、速度は単位体積当たりの各成分の質量の和および質量平均速度で表す。

$$\rho = \rho_1 + \rho_2, \quad \cdots (9)$$

$$\rho v = \rho_1 v_1 + \rho_2 v_2, \quad \cdots (10)$$

また、液膜厚さの変化を表す式として、

$$\frac{\partial H}{\partial t} + v_{s,r} \frac{\partial H}{\partial r} = v_{s,z}, \quad \cdots (11)$$

さて、この流れでは、以下の半径方向分布に関する相似解、

$$v_r(r, z, t) = r V_r(z, t), \quad \cdots (12 \cdot a)$$

$$v_z(r, z, t) = v_z(z, t), \quad \cdots (12 \cdot b)$$

$$v_\theta(r, z, t) = r V_\theta(z, t), \quad \cdots (12 \cdot c)$$

$$p(r, z, t) = p(z, t), \quad \cdots (12 \cdot d)$$

$$T(r, z, t) = T(z, t), \quad \cdots (12 \cdot e)$$

$$C(r, z, t) = C(z, t), \quad \cdots (12 \cdot f)$$

$$H(r, t) = H(t), \quad \cdots (12 \cdot g)$$

が安定に存在する⁽¹⁰⁾。支配方程式(3)、(4)、(6)～(8)、(11)にこれを用いれば、次に示す一次元方程式を得る。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + 2\rho V_r + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z) = 0, \quad \cdots (13)$$

$$\frac{\partial V_r}{\partial t} + V_r^2 - V_\theta^2 + v_z \frac{\partial V_r}{\partial z} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial V_r}{\partial z} \right), \quad \cdots (14)$$

$$\frac{\partial V_\theta}{\partial t} + 2V_r V_\theta + v_z \frac{\partial V_\theta}{\partial z} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial V_\theta}{\partial z} \right), \quad \cdots (15)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{\rho c_p} \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad \cdots (16)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho D \frac{\partial C}{\partial z} \right), \quad \cdots (17)$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = v_{s,z}, \quad \cdots (18)$$

このうち式(16)の導出にあたっては、 c_p を温度によらないものとして $h = c_p T$ の関係を用いている。

境界条件として、円盤上で、

$$V_{r,l,w} = 0, \quad v_{z,l,w} = 0, \quad V_{\theta,l,w} = \omega, \quad \cdots (19 \cdot a)$$

$$T_{l,w} = T_w, \quad \cdots (19 \cdot b)$$

$$\left(\frac{\partial C_l}{\partial z} \right)_w = 0, \quad \cdots (19 \cdot c)$$

気液界面で、

$$V_{r,l,s} = V_{r,g,s}, \quad V_{\theta,l,s} = V_{\theta,g,s}, \quad \cdots (20 \cdot a)$$

$$\mu_{l,s} \left(\frac{\partial V_{r,l}}{\partial z} \right)_s = \mu_{g,s} \left(\frac{\partial V_{r,g}}{\partial z} \right)_s, \quad \cdots (20 \cdot b)$$

$$\mu_{l,s} \left(\frac{\partial V_{\theta,l}}{\partial z} \right)_s = \mu_{g,s} \left(\frac{\partial V_{\theta,g}}{\partial z} \right)_s, \quad \cdots (20 \cdot c)$$

$$v_{z,l,s} - \frac{\dot{m}}{\rho_{l,s}} = v_{z,g,s} - \frac{\dot{m}}{\rho_{g,s}} = v_{s,z}, \quad \cdots (20 \cdot d)$$

$$T_{l,s} = T_{g,s}, \quad \cdots (20 \cdot e)$$

$$-\lambda_{l,s} \left(\frac{\partial T_l}{\partial z} \right)_s = \dot{m} L - \lambda_{g,s} \left(\frac{\partial T_g}{\partial z} \right)_s, \quad \cdots (20 \cdot f)$$

$$\dot{m} = - \frac{\rho_{g,s} D_{g,s} (\partial C_g / \partial z)_s}{1 - C_{g,s}}, \quad \cdots (20 \cdot g)$$

$$\frac{\dot{m}}{\rho_{l,s}} = \frac{1}{C_{l,s}} D_{l,s} \left(\frac{\partial C_l}{\partial z} \right)_s, \quad \cdots (20 \cdot h)$$

$$\dot{m} = [2\pi(R_0/M_v)T_s]^{-1/2} (p_{vap} - p_{v,s}), \quad \cdots (20 \cdot i)$$

また、気相の円盤から十分離れた上方において、すべての変数のこう配を零とする。

液相に対する物性値は、溶質濃度が非常に大きい範囲で変化するため、濃度依存性を考慮する必要がある。すなわち、式(1)、(2)および

$$\rho_l = 1.14 \times 10^3 [\text{kg/m}^3], \quad \cdots (21 \cdot a)$$

$$\lambda_l = [(0.150)^{-2} C_l + (0.127)^{-2} (1 - C_l)]^{-1/2} [W/(m \cdot K)], \quad \cdots (21 \cdot b)$$

$$c_{p,l} = 1.37 \times 10^3 C_l + 1.33 \times 10^3 (1 - C_l) [J/(kg \cdot K)], \quad \cdots (21 \cdot c)$$

$$D_l = 5.80 \times 10^{-11} [\text{m}^2/\text{s}], \quad \cdots (21 \cdot d)$$

$$L = 4.127 \times 10^4 (632.4 - T_{l,s})^{0.38} [J/kg], \quad \cdots (21 \cdot e)$$

$$p_{vap} = a \cdot \exp[20.9604 - \{3.295.12 / (T_{l,s} - 55.60)\}] [\text{Pa}],$$

$$a = \exp(\ln \Phi_{sv} + \Phi_{sl} + x \Phi_{sl}^2),$$

$$\Phi_{sl} = \frac{C_l / \rho_{sl,0}}{C_l / \rho_{sl,0} + (1 - C_l) / \rho_{sv,0}}, \quad \Phi_{sv} = 1 - \Phi_{sl},$$

$$\rho_{sl,0} = 1180.0 [\text{kg/m}^3], \quad \rho_{sv,0} = 1101.0 [\text{kg/m}^3],$$

$$x = 0.44, \quad \cdots (21 \cdot f)$$

一方、気相に対しては、溶媒蒸気濃度が現象中たかだか6%程度にしか上昇しない⁽¹¹⁾ことから、濃度依存性を無視して一定値を用いる。すなわち、

$$\rho_g = 1.184 [\text{kg/m}^3], \quad \cdots (21 \cdot g)$$

$$\mu_g = 1.840 \times 10^{-5} [\text{Pa} \cdot \text{s}], \quad \cdots (21 \cdot h)$$

$$\lambda_g = 2.59 \times 10^{-2} [W/(m \cdot K)], \quad \cdots (21 \cdot i)$$

$$c_{p,g} = 1.006 \times 10^3 [J/(kg \cdot K)], \quad \cdots (21 \cdot j)$$

$$D_g = 7.946 \times 10^{-6} [\text{m}^2/\text{s}], \quad \cdots (21 \cdot k)$$

気液両相において、現象中の温度変化は非常に小さい⁽¹¹⁾ため、物性値の温度依存性は無視した。式(13)～(20・i)の支配方程式・境界条件に以上の物性値を与え、差分法を用いて解くことにより、時間依存の解を得る。

5. 結 果 お よ び 考 察

5.1 最終膜厚計測実験 図3, 4にそれぞれ溶液(1), (2)について得られた最終膜厚値を示す。図3, 4中に示したマークは実験結果を、直線は数値計算結果をそれぞれ示す。いずれの溶液においても数値計算結果はすべての初期濃度に対して、

$$H_f \propto \omega^{-\alpha}, \text{ with } \alpha=0.5, \dots\dots\dots (22)$$

の関係を示している。実験結果は、比較的大きい膜厚値に対しては、計算結果と非常によい一致を示している。また、式(22)の α については、類似の値がいくつかの実験によりそれぞれ異なる溶質・溶媒の組合せに対し報告されている^{(4)(12)(14)~(16)}。これに対して、溶液(1)で初期濃度4%以下、溶液(2)で初期濃度2%以下の場合には最終膜厚値は計算結果と比較して大きい値を示し、その差異は膜厚値が小さいほど大きい。この結果、これらの条件に対しては α の値は小さくなっており、最終膜厚値は回転速度の変化に対して鈍感になっている。同様の傾向は、Meyerhofer⁽⁴⁾およびFlackら⁽¹²⁾の実験においても報告されている。Flackら⁽¹²⁾が与えた値より推定すれば、溶質分子の大きさは溶液(1)で10 nm、溶液(2)では300 nmの程度である。分子サイズの大きい溶液(2)では、上に述べた計算結果との差異が溶液(1)に比べて大きくなっている。計算結果と実測値との差が大きい最終膜厚は、特に溶液(2)においては分子層で数層に相当する程度の厚さであり、連続体を仮定した解析の適用限界を超えているものと考えられる。しかし、通常の工業過程でスピコートを用いるのは厚さ1 μm 以上の膜の形成であり、この範囲では供試塗布高分子体の程度の分子量をもつ塗布物に対して、著者らの提案した数値解析手法が優れた精度の最終膜厚予測を与えることが確かめられた。

5.2 過渡膜厚計測実験 実験条件は最終膜厚計測実験と同じく、滴下溶液の濃度と円盤の回転速度の組合せである。また、溶液の滴下時の流量により、滴下を終了したときの膜厚、すなわち薄膜形成過程における初期膜厚が変化する。この初期膜厚を変化させた場合の結果を図5に示す。数値計算により得られた過渡膜厚も併せて示した。滴下溶液の初期濃度は20%、円盤の回転速度は1700 rpm、また、計算に与えた初期膜厚は1000, 300, 100, 50 μm である。膜厚は時間の進行とともに減少し、やがて液膜の流動および溶媒の蒸発が停止して膜厚はもはやそれ以上減少せず、プロセスが終了する。実験・計算いずれの結果においても初期状態に存在する膜厚の差異は薄膜化のプロセスの

進行とともに消失し、最終的に得られる膜厚はその初期値によらない。この結果はGivens⁽¹³⁾およびChen⁽¹⁶⁾の実験における観察とも一致する。また、最終膜厚についての実験値と数値計算値はよく一致している。

初期濃度15%で、回転速度に四つの値を与えた場合の実験および計算の結果を図6に示す。このうち計算にあたっては、実験の際計測した初期膜厚を用いている。膜厚の過渡的な挙動についても、実験および計算の結果は非常によい一致を示している。滴下溶液中の溶媒がすべて蒸発してプロセスが終了するのに必要な時間は ω^{-1} に比例しており、これはMeyerhofer⁽⁴⁾の報告と一致する。これは溶媒の蒸発率が $\omega^{1/2}$ に比例し⁽¹¹⁾、最終膜厚が $\omega^{-1/2}$ に比例することと整合している。

回転速度511 rpmで、初期濃度に四つの値を用いた結果を図7に示す。最終膜厚が比較的小さい初期濃度9%および15%のケースについては計算と実験は良好な一致を示しているが、初期濃度20%および25%の場合は実験結果は計算結果に比べて大きい膜厚値を示

図3 最終膜厚値 [溶液(1)]

図4 最終膜厚値 [溶液(2)]

したまま、膜厚の減少を停止しプロセスを終了している。

このプロセスを理解するため、図7に膜厚値を示した数値計算結果のうち、初期濃度20%の場合について、その過程の詳細を図8に示す。図8(a)には、過渡膜厚 H およびそのうちの溶質分を表す H_{sl} 、すなわち

$$H_{sl} = \int_0^H \left(\frac{C_l \cdot \rho_l}{\rho_{sl,0}} \right) dz, \dots\dots\dots (23)$$

を示す。この H_{sl} はまた、円盤の回転を任意の時刻で止めた後、円盤上の液膜から溶媒を蒸発させ乾燥させた場合に得られる膜厚でもある。 H は過程中、溶媒の雰囲気中への蒸発と、円盤上の液体が半径方向に流れることの二つの要素で減少するのに対し、 H_{sl} は液体の流動のみで減少する。次に、膜厚 H の減少速度 $v_{s,z}$ は溶媒の蒸発による $\dot{m}/\rho_{sv,0}$ と半径方向の流動によるものとの和と考えて、図8(b)にこの二つの項の大きさの時間変化を示す。最後に、図8(c)に液相における溶質濃度の液膜表面での値と円盤上での値を示す。

円盤が回転を始めた直後の段階では、図8(b)が示すように半径方向の流動による液膜厚さの減少速度は溶媒の蒸発によるそれを大きく上回っており、液膜厚さは主に半径方向の流動により減少している。この半径方向の流動は、円盤の回転開始直後に液膜内の速度分布の発達に伴って増加するが、その後は液膜厚さの減少にしたがって減衰する。図8(c)に示す液膜内の溶質濃度の上昇はおおむね10sから大きくなり、これに伴い粘度が増大するため図8(b)に示す半径方向流動による液膜厚さの減少速度を示す曲線は大きく下に湾曲し、やがて溶媒の蒸発による液膜厚さの減少速度を下回る。これ以降の段階では、溶媒の蒸発が液膜厚さの減少を支配している。その結果 H はさらに減少するものの H_{sl} はもはや減少せず、最終膜厚はすでに決定されてこれ以降の現象に影響されない。

PMMA-クロロベンゼンの溶液における拡散係数の濃度依存性については、Lawrence⁽⁷⁾ が詳細な議論を行っている。これによれば、高濃度に至るまで妥当性を保つ式および数値はこれまで報告されていない。濃度依存性としては $C_l \sim 0.7$ 程度まで大略一定値を保ち、その後濃度の上昇にしたがい急激に減少するものと考えられている。これに対して図5~8に結果を示した数値計算においては、高濃度溶液の拡散係数に関して詳細な値が得られないために、式(21・d)に示したように溶液の拡散係数に $C_l < 0.7$ において妥当な一定値を用いた。図8に見るように $C_l \sim 0.7$ の段階ですでに H_{sl} は減少を停止しており、この段階で最終膜厚は決

定されているから、拡散係数にこの一定値を用いることで最終膜厚値に関しては十分な精度が得られる。しかし、特に図8に示した場合のように膜厚が大きい場合には、この拡散係数の挙動により $C_l > 0.7$ の過程後期でプロセスの詳細が変化することが考えられる。すなわち、液膜表面における溶質濃度の上昇とともに拡散係数が急激に減少し、この結果、式(20・h)が示すように表面で溶質濃度こう配が非常に大きくなり、表面

図5 過渡膜厚に及ぼす初期膜厚の影響

図6 過渡膜厚に及ぼす回転速度の影響

図7 過渡膜厚に及ぼす初期濃度の影響

図 8 薄膜形成過程の詳細

のごく近傍でのみ溶質濃度がさらに上昇する。この場合、液膜表面に溶質のみからなる“皮”ができ、内部に溶媒を残留させたまま溶媒の蒸発が止まる。すでに粘性の増大および薄膜化により流動はほぼ停止しているから、この結果液膜厚さの減少過程は終了する。この場合の薄膜厚さは、液膜内に残留した溶媒により数値計算結果より見掛け上大きい値となっている。最終膜厚計測実験の場合は、成膜後数日間放置したことでこれらの残留溶媒が完全に蒸発したことから、計測された最終膜厚値が計算結果と一致したものと考えられる。

6. 結 言

スピンコーティング（回転塗布法）による薄膜形成過程について解析を行った。まず、薄膜形成過程の最終膜厚値として、半導体用シリコンウエハ上に形成した PMMA の薄膜についてその厚さを計測し、滴下溶液の初期濃度および円盤の回転速度の形成条件との相

関を求め、また、著者らの一次元数値解析モデルによる予測値と比較した。実用上重要な厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の薄膜については、 $H_f \propto \omega^{-0.5}$ の関係が認められ、また、実験結果は数値計算結果と非常によく一致した。これに比べて厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の薄膜については、回転速度の影響が小さくなり、また、その厚さは数値計算結果より大きい値を示した。これは薄膜流動に分子の大きさの影響が現れ、その流動形態が連続体の流動とやや異なることが原因であると考えられる。次に、溶液の滴下から乾いた薄膜が形成されるまでの薄膜形成過程について、その膜厚の時間変化を動的に測定した。結果は数値計算結果とよく一致し、プロセスに及ぼす回転速度、溶液の初期濃度、溶液の滴下量などの影響について詳細が明らかとなった。すなわち、同じ塗布条件においては、初期状態において観察された膜厚の差異がプロセスの進行に伴い消失してゆき、最終的には同一の薄膜が円盤上に形成される様子が観察された。また、過程に必要な時間は ω^{-1} に比例することが確認された。

厚さ約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の比較的厚い膜については、液膜表面近傍での濃度上昇に伴う拡散係数の急減により、膜内部に溶媒を残留させたまま表面のみが乾く現象が観察された。この場合は拡散係数の急減を考慮しない数値計算結果に比べて大きい膜厚値で過程が見掛け上終了するが、長時間の放置あるいはベークにより残留溶媒を除けば数値計算結果に一致すると考えられる。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金〔一般研究 (B) No. 01460110, 奨励研究 (特別研究員) No. 01790366〕により行われた。関係各位に謝意を表する。また、エリプソメータによる膜厚の測定に際して多大な援助を受けた日立製作所機械研究所の飯野利喜、星野正和の両氏に深く感謝する。

文 献

- (1) Emslie, A. G., ほか 2 名, Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk, *J. Appl. Phys.*, **29**-5 (1958), 858-862.
- (2) Higgins, B. G., Film Flow on a Rotating Disk, *Phys. Fluids*, **29**-11 (1986), 3522-3529.
- (3) Rehg, T. J., ほか 1 名, The Effect of Inertia and Interfacial Shear on Film Flow on a Rotating Disk, *Phys. Fluids*, **31** (1988), 1360-1371.
- (4) Meyerhofer, D., Characteristics of Resist Film Thickness Produced by Spinning, *J. Appl. Phys.*, **49**-7 (1978), 3993-3997.
- (5) Jenekhe, S. A., Effects of Solvent Mass Transfer on Flow of Polymer Solutions on a Flat Rotating Disk, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23** (1984), 425-432.
- (6) Sukanek, P. C., Spin Coating, *J. Imag. Technol.*, **11**-4 (1985), 184-190.
- (7) Lawrence, C. J., The Mechanics of Spin Coating of

- Polymer Films, *Phys. Fluids*, **31**-10 (1988), 2786-2795.
- (8) Lawrence, C. J., Spin Coating with Slow Evaporation, *Phys. Fluids*, **A**, **2**-3 (1990), 453-456.
- (9) 松本・ほか3名, 回転円盤上における液膜形成過程 (第1報), *機論*, **54**-499, **B** (1988), 569-574.
- (10) 小原・ほか3名, 回転円盤上における液膜形成過程 (第2報), *機論*, **55**-514, **B** (1989), 1640-1648.
- (11) Ohara, T., ほか2名, The Film Formation Dynamics in Spin Coating, *Phys. Fluids*, **A**, **1**-12 (1989), 1949-1959.
- (12) Flack, W. W., ほか3名, A Mathematical Model for Spin Coating of Polymer Resists, *J. Appl. Phys.*, **56**-4 (1984), 1199-1207.
- (13) Givens, F. L., ほか1名, On The Uniformity of Thin Films: A New Technique Applied to Polyimides, *J. Electrochem. Soc.*, **126**-2 (1979), 269-272.
- (14) Lai, J. H., An Investigation of Spin Coating of Electron Resists, *Polymer Eng. Sci.*, **19**-15 (1979), 1117-1121.
- (15) Daughton, W. J., ほか1名, An Investigation of the Thickness Variation of Spun-on Thin Films Commonly Associated with the Semiconductor Industry, *J. Electrochem. Soc.*, **129**-1 (1982), 173-179.
- (16) Chen, B. T., Investigation of the Solvent-Evaporation Effect on Spin Coating of Thin Films, *Polymer Eng. Sci.*, **23**-7 (1983), 399-403.
-