回転するドーナツ形円板上の液膜流解析*

都 築 浩 一^{*1}, 谷 山 彰^{*2}, 赤 城 元 男^{*2}Numerical Analysis of the Thin-Film Flow on
a Spinning Doughnut-Shaped Substrate

Koichi TSUZUKI, Akira TANIYAMA and Motoo AKAGI

Thin-film flow on a spinning doughnut-shaped substrate was analysed numerically. A simple one-dimensional non-Newtonian flow model was employed to calculate the film flow. The time-dependent change in the rheology of the film liquid, due to the evaporation of solvents in the liquid, which is spatially varying, was considered in the calculation. According to the numerical experiments, the spatial distribution of the solvents' evaporation rate, as well as the liquid rheology, showed a significant effect on the final thickness distribution of the film. On the other hand, the initial thickness distribution of the film did not show any effect on the final thickness distribution.

Key Words: Spin Coating, Film Flow, Non-Newtonian Fluid, Numerical Analysis, Magnetic Disk

1. 結 言

磁気ディスク上への磁性体薄膜の形成には回転塗布が用いられることが多い。磁性体薄膜の厚さは $1\mu\text{m}$ 以下であり、その分布ができるだけ一様であることが望ましい。そのような均一薄膜を実現するためには、回転塗布時の膜流動現象を理解し、適切なプロセスコントロールを行う必要がある。

回転塗布における膜流動に関する研究は比較的古くから行われている。Emslie⁽¹⁾ は、塗料をニュートン流体として、特性曲線法を用いて流動を解析した。続いて Acrivos⁽²⁾ は、同様の手法ではあるが、液を N 乗則の成立する非ニュートン流体として解析した。Washo⁽³⁾ は、平均的には半径方向のどこでも流量が同じである、という仮定のもとに、各半径位置における膜厚と全体的な平均膜厚との関係を通じ、平均膜厚の時間変化を計算した。これらの解析に共通しているのは、塗布工程において、液の粘度や比重などの物性値を一定として扱っている点である。

ところが、磁気ディスク用の磁性塗料は、最終的に薄膜として残る固形成分を溶剤に混入したものであり、液中固形成分の濃度によって液の物性が大きく異なる。したがって塗布工程の間に溶剤が蒸発することによる濃度変化、それに伴う液の物性変化を無視することはできない。Mayerhofer⁽⁴⁾ はこの点に着目して、溶剤の蒸発とそれに伴い液粘度の変化を考慮することで最終膜厚の回転数依存性が正しく導かれることを示した。Mayerhofer は液としてニュートン流体を仮定しているが、Flack⁽⁵⁾ らは、非ニュートン性の導入が円滑に行えて、さらに、溶剤蒸発による液物性の変化も考慮する計算方法を提案している。これらの研究では、回転円板上の気流分布やそれに伴う溶剤蒸発量の場所による変化の影響については何ら言及されていないが、回転円板上の気流分布の影響は無視できないと思われる。

なお、以上述べた報告例は、いずれも、運動方程式の対流項などの非線形項を無視し、さらに円板面に垂直な方向の速度成分はないものとする一次元解析を行ったものである。

これに対し、松本らは⁽⁶⁾ は、液膜流を自由表面も考慮した軸対称二次元流れとして、MAC 法を用いて数値解析を行い、液膜がある程度円板上で広がった後は、

* 原稿受付 平成 3 年 12 月 27 日。

^{*1} 正員、(株)日立製作所機械研究所 (〒300 土浦市神立町 502)。^{*2} (株)日立製作所小田原工場 (〒256 小田原市国府津 2880)。

前述の一次元解析でも十分に流動状態が記述できることを示した。

以上を鑑み、本研究では、次の三点を考慮して、磁気ディスク回転塗布時の液膜流動に関する一次元解析を試みた。

- (1) 液中の溶剤蒸発に伴う液物性の変化
- (2) 円板上の気流分布とそれに起因する蒸発分布
- (3) 液の非ニュートン性

2. 主 な 記 号

- C : 液膜流固形分量濃度
 D : 溶剤蒸気拡散係数
 f : 円板上溶剤蒸発フラックス
 n : 気流中溶剤蒸気濃度
 h : 液膜厚さ
 r : 半径方向座標
 v : 液膜流 r 方向速度
 V : 気流 r 方向速度
 W : 気流 z 方向速度
 Z : 回転軸方向座標。円板面で $Z=0$
 Γ : 液膜流のせん断速度
 T : せん断応力
 ρ : 液密度
 ω : 円板回転角速度

3. 計 算 方 法

液膜流に対し次の仮定を設ける。(1)軸対称一次元流、(2)厚みは十分に薄くて、運動方程式中の対流項などの非線形項や表面張力項は無視できる、(3)厚み方向には液中固形成分の濃度が均一、(4)液膜流のレイノルズ数は非常に小さくて、運動方程式に対し準定常が成り立つ。

また、液の粘度特性については、せん断応力は、せん断速度に関して単調増加であるとし、さらに、横軸をせん断速度、縦軸をせん断応力にとった両対数グラフで、せん断速度とせん断応力のカーブを折れ線近似する。このようにすると、折れ線を構成する各直線間では、せん断速度 Γ とせん断応力 T はそれぞれの直線間で値が定義される K と N を用いて、いわゆるべき乗則が成立する。

$$T = K\Gamma^N \quad \dots\dots\dots(1)$$

以上述べた仮定のもとに、液膜流に対する基礎方程式を導出する。

まず運動方程式であるが、液膜流を厚さ方向に前述の折れ線近似した粘度特性の各直線区間に対応して、 m 分割すれば、その中の一区分 $i(i=1, m)$ について、

次式が成立する。

$$\begin{aligned} \partial T_i / \partial z &= -\rho r \omega^2 \\ T_i &= K_i \Gamma_i^{N_i} = K_i (\partial v_i / \partial z)^{N_i} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式(2)を積分すると液膜流の速度 v は、積分定数 α_{i1} と α_{i2} を用いて次式で表される。

$$v_i = (\rho r \omega^2 / K_i)^{1/N_i} \{ N_i (\alpha_{i1} - Z)^{N_i+1/N_i} / (N_i+1) + \alpha_{i2} \} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式(3)の α_{i1} と α_{i2} は各区分の接合部における応力と速度が連続するとして次のように決定できる。式(3)よりせん断応力 T_i は、次のようになる。

$$T_i = K_i (\partial v_i / \partial z)^{N_i} = \rho r \omega^2 (\alpha_{i1} - Z) \quad \dots\dots\dots(4)$$

式(4)から、各区分の接合部で応力が連続するためには、 α_{i1} はどの区分においても同じ値を取ることがわかる。液膜表面 $z=h$ で $T_i=0$ という境界条件を設ければ、 $\alpha_{i1}=h$ となる。また、式(4)とこの境界条件から、液膜の厚さ方向の分割数 m と分割位置が決定される。

α_{i2} は、接合部での流速連続の条件により決定することができる。各区分の番号を表す添字 i を円板面より液膜表面に向かって 1, 2, ..., m とつけるとすれば、円板面に接する区分 1 での流速 v_1 に関して、円板上ですべりなしの条件 ($z=0$ で $v_1=0$) より α_{i2} が決定され、引き続き、次々に液膜表面に向かって、各区分での α_{i2} が決まる。

さて、このようにして流速 v_i が決まったら、それを液膜厚さ方向に積分して、流量 q を定義する。

$$q = \int_0^h v_i dz \quad \dots\dots\dots(5)$$

式(5)の q を用いると、液膜流に対する連続の式は、次のようになる。

$$\partial(\rho h) / \partial t = -\partial(r\rho q) / (r\partial r) - f \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$\partial(C\rho h) / \partial t = -\partial(rC\rho q) / (r\partial r) \quad \dots\dots\dots(7)$$

式(6)は液全体に対する連続の式であり、式(7)は液中固形成分に対する連続の式である。

以上の式を用いて、液膜流の挙動は、次のように手順で計算することができる。

(1) 式(6)を差分法で積分し、円板半径方向各位置における ρh を計算する。

(2) 式(7)を差分法で積分し、円板半径方向各位置における $C\rho h$ を計算する。

(3) (1)と(2)で決まった ρh と $C\rho h$ より C を求める。塗料の溶剤成分密度と、固形成分密度は既知であるから、 C が求まれば、 ρ を評価することができ、それによって、膜厚 h を求めることができる。

(4) このようにして、半径方向各位置における C

が決まったら、レオロジーデータよりそれぞれの位置での粘度特性を決定する。

(5) 半径方向各位置において、 h と、その位置での粘度特性より前述の説明のように運動方程式を積分し、流速 v_i を求め、式(5)により q を計算する。

(6) 再び(1)に戻り、次の時刻での計算を行う。

なお、4章以降で述べる計算例では、対象とする塗料の粘度特性に基づき、膜厚方向分割数を2としている。

式(6)中の、円板上溶剤蒸発フラックスは、円板周辺の気流分布解析と、それに引き続く、溶剤蒸気濃度解析を行って決定する。円板が回転することにより、その周辺には気流が誘起される。この気流分布は、有限要素法による軸対称層流解析によって評価した。そして、求めた流速分布を用いて、気流中溶剤蒸気濃度 n に対する移流・拡散方程式を同じく有限要素法で解いて n の分布を計算し、

$$f = mD(\partial n / \partial z) @ z = 0 \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 m は溶剤蒸気密度

にて、 f を決定した。なお、液膜からの溶剤蒸発は、塗布工程の間、表面蒸発であると仮定し、気流の液膜界面での溶剤蒸気分圧は飽和蒸気圧であるとしている。

最後に、液膜流に関する式(6)、(7)を差分法で解く際の境界条件について述べる。

磁気ディスク基板はドーナツ状円板であるから、円板の最内径においては、それより内側からの流れ込みはない、という条件を課した。また、最外形では、液膜は、円板より外側に放出されるが、そこでのメカニズムが複雑であるため、今回の計算では、外径で液膜厚さおよびその固形分濃度の半径方向変化は零であるという条件を用いた。

4. 計算結果

塗布は、チャンバ内部にて基板を回転軸に固定し、はじめ、低速で回転しながら基板両面にスパイラル状に塗料を塗り、その後、高速回転にて薄膜を形成する。チャンバには複数のダクトを連結しており、容器内外の空気は、それらダクトと、容器各部のすきまを通過して出入りする。チャンバの径は、ほぼ基板径と同じである。チャンバ壁で、ちょうど基板の外径部に接する部分には、基板幅よりも少し幅広のスリットが周方向に開けられており、スリットを通して、ダクトの一つとつながっている。回転塗布時には、このスリットより塗料の飛まつがチャンバ外に飛散する。

計算は、基板直径が24.1 cm(9.5")の場合を対象とする。

図1に基板上溶剤蒸発フラックス分布の計算結果を示す。仮に基板を無限円板として無限空間中で回転した場合の蒸発フラックスは、高速回転時の回転数では、 $6.9 \times 10^{-5} \text{ g/s} \cdot \text{cm}^2$ となり、図1は、その値で無次元化した値で示している。

空気流は、基板回転により誘起される。基板面近傍の流れは、基板を無限円板として無限空間中で回転した場合の内径から外径に向かう外向き流れに近いが、回転軸と基板との固定ジグの形状の影響と、チャンバが有限の広さであることの影響が、それぞれ内径側と外径近くに現れ、それが溶剤蒸発フラックス分布に反映している。すなわち、内径側においては、基板面に向かう流れが基板を固定するジグの部分でわずかに離れ、半径6 cmの少し内側にて再付着する。そのために、図1に示したフラックス分布では、内径部でフラックスが大きくなっている。一方、外径部においては、基板内径側より流れてきた空気の一部が前述のチャンバ壁面スリットよりチャンバ外に流出するものの、残りの大半は、チャンバ壁面に沿って基板面より離れる方向に流れていく、つまり、チャンバ内には、基板内径側で基板に向かい、その後基板面に沿った流れが、外径部で再び基板面から離れていく、大きな渦が形成される。図1で示したフラックス分布で、外径側に小さなピークが見られるのは、この渦流れの影響であると思われる。

塗料の粘度特性は同軸二筒回転粘度計で測定した。測定は、塗料中の固形分濃度 C を25%から、29%の間で変化させて行った。また、せん断速度は、用いた粘度計で測定し得る上限である600 sまでを測定した。測定した範囲内では、いずれの濃度においても、せん断速度 $\Gamma = 120 \text{ s}$ を境に二つのべき乗則で表せる粘度特性を示した。式(1)の K と N は、固形分濃度 C を用いて以下のように近似された。

図1 基板上無次元溶剤蒸発フラックス $\bar{f}$ の分布

$\Gamma < 120 \text{ s}$ のとき

$$N = 0.81 \dots\dots\dots (9 \cdot a)$$

$$\log_{10} K = 2.66 \log_{10} C + 1.69$$

$\Gamma > 120 \text{ s}$ のとき

$$N = 0.908 \dots\dots\dots (9 \cdot b)$$

$$\log_{10} K = 2.67 \log_{10} C + 1.49$$

計算では、固形分濃度、せん断速度とも測定範囲を超えた場合も、そのまま値を外挿して用いる。

基板上に塗料を塗るのは、半径 5.8 cm より外側の部分である。前述のように、はじめ基板を低速で回転して塗料をスパイラル状に塗り、その後、高速回転で薄膜化する。このとき、低速回転から高速回転への移行を開始する時点では、すでに基板面は塗料で覆われている。計算はこの時点から開始することにする。

なお、以下の説明では、膜厚の値はすべて最終膜厚の半径方向平均値で無次元化している。ここで最終膜厚というのは、塗布終了時(高速回転終了時)における、半径方向各位置での固形分重量濃度の値から、固形分の体積占有率を計算し、液膜厚さにその値を乗じたものであり、膜が完全に乾燥したときの膜厚に相当する。

計算開始時点の初期膜厚としては、低速回転時に塗った塗料が、半径 5.8 cm 以上の基板面上に均一に広がったとして、半径方向均一に厚み 150 を与えた。なお、膜厚初期値の影響を調べるために、図 2 に示すような 3 種類の初期膜厚—厚み 150 均一(ケース 1)、厚み 250 均一(ケース 2)、および、厚み 150 と 200 の間でのこ歯状に変化(ケース 3)—について計算を行ったが、いずれの初期膜厚を用いても、最終膜厚分布は、半径方向どの位置でも、1% 以下の違いしかなく、初期膜厚値が、最終膜厚分布に与える影響はほとんどないことを確認した。

最初の計算として、溶剤蒸発フラックスの半径方向分布が最終膜厚分布に与える影響を調べた。溶剤蒸発フラックスとしては、図 1 で示した分布のもの、半径方向均一に $f = 6.9 \times 10^{-5} \text{ g/cm}$ のもの、および、蒸発のない場合の 3 種類について、計算を行った。図 3 に、それぞれの場合の、最終膜厚分布の計算結果を示す。

図 2 計算に用いた初期膜厚 3 種類

図 3 には、実測値もあわせて示しているが、図 1 で示した蒸発フラックス分布を用いて計算した最終膜厚分布は、実測値と良く一致している。一方、溶剤蒸発フラックスを半径方向一様とすると、内径側で膜が薄くなりすぎるような計算結果となる。図 1 に示した蒸発フラックス分布だと、内径側で蒸発が大きく、そのために、内径側の塗料が渴いて流れにくくなる。実測値との比較より、このことは、実際の塗布工程でも生じる現象であると考えられる。溶剤の蒸発を全く考慮しないと、膜は実際よりもずっと薄くなるという計算結果を得る。したがって回転塗布時の液膜流動を解析し、最終膜厚分布を予測する場合、溶剤蒸発による液物性変化を考慮することが重要であること、さらに、精度良く、膜厚分布を予測するためには蒸発フラックス分布の予測も重要であることが理解される。

一方、この計算結果から、実際の塗布工程において、気流分布とそれに起因する溶剤蒸発フラックス分布を制御することにより膜厚分布制御が可能であることがわかる。

次に、塗料の粘度特性が最終膜厚に与える影響を調べる目的で、3 種類の粘度特性の液について計算を行った。

一つは、式(9・a)、(9・b)で示される、実際の塗料の粘度特性であり(ケース 1)、他の 2 種類のうち一つは、せん断速度の全域にわたって式(9・a)で示される粘度特性(ケース 2)、もう一つは、逆に、せん断速度の全域で式(9・b)で示される粘度特性である(ケース 3)。

なお、蒸発フラックス分布としては 3 ケースすべてに対して、図 1 で示すものを用いている。計算結果を図 4 に示す。式(9・b)で示される粘度特性を用いた場合(ケース 3)、実際の塗料の粘度特性を用いた計算結

図 3 溶剤蒸発フラックス分布が最終膜厚 h に及ぼす影響

果と比較して、外周側ではよく一致するが内周側では一致しない。式(9・b)は、実際の塗料でせん断速度が大きい領域での特性である。外周側では液膜に働く遠心力が大きく、そのため、式(4)から類推されるように大きなせん断速度が生じる。それによって、液膜厚み方向の大半が式(9・b)で表される粘度特性を示す領域となる。一方、内径側はそれとは逆に、液膜厚みを示す領域となるため、せん断速度の全領域にわたって式(9・b)で表される粘度特性を用いると内径側での膜厚分布の予測精度が悪くなる。一方、式(9・a)をせん断速度の全領域にわたって用いると(ケース2)、内・外径膜厚差が小さくなる結果を得る。

これらの結果から、塗料の粘度特性も、膜厚分布に大きな影響を与えることがわかる。

最後に、塗布過程での膜厚分布の時間変化と、膜中固形分重量濃度の時間変化について、計算と実験の比較を行った。用いた塗料は、これまでに述べたものとは異なるものであるが、粘度特性に関しては同様の傾向を示すものである。塗布のシーケンスを図5に示す。

低速回転数にて円板上前面に塗料を広げた後、回転数を上げ、1100 rpmにて薄膜化する。実験では、図5中のB～F各時刻において、回転を急停止後、円板を

取り出して、直ちに重量を測定してから薄膜を乾燥させ、膜厚分布と重量の測定を行った。塗布前の円板の重量 M_0 あらかじめ測定してあるので、膜乾燥前の重量 M_1 と、乾燥後の重量 M_2 を用いた。

$$(M_2 - M_0) / (M_1 - M_0) \dots\dots\dots (10)$$

の値が膜全体の平均的な固形成分重量濃度となる。なお、重量測定は化学てんびんを用いた。

計算は、図5中に点Bにおける膜厚分布と、固形成分重量濃度を初期値として用いた。実験上は、各点B～Fの直後で回転を急停止させているが、計算上はそれを考慮していない。また、円板上の気流分布とそれに伴う溶剤蒸発速度分布については、回転数1100 rpmのときだけを計算しておき、初期の加速期間については、円板上各点の1100 rpmにおける溶剤蒸発速度に、各時刻の回転数 ω [rpm] を用いて $\sqrt{\omega} / \sqrt{1100}$ の重みを乗じることによって近似した。

なお、実験に関しては上記のように行っているの、各点B～Fにおける測定値は、それぞれ別々の円板に

F点における平均膜厚で無次元化している。

図4 粘度特性が最終膜厚に及ぼす影響

図6 膜厚分布の時間変化
(溶剤の蒸発を考慮したとき)

図5 塗布シーケンス

図7 固形分量比の時間変化

関してのものである。

図 6 に膜厚 (乾燥後) の時間変化を示す。膜厚は、点 F における平均膜厚で無次元化している。

膜厚分布、固形成分重量濃度いずれの時間変化についても、実験と計算は良い一致を示しており、今回報告した計算方法の妥当性を証明していると考ええる。

5. 結 言

(1) 磁気ディスク用回転塗布時の非ニュートン流体の液膜流動を解析し、膜厚分布を高精度に予測する計算プログラムを開発した。

(2) 上記プログラムを用いて解析を行い、以下の結論を得た。

(i) 初期膜厚分布は、最終膜厚分布に影響しない。

(ii) 溶剤蒸発フラックス分布は、最終膜厚に大きく影響する。内径側の蒸発フラックスを大きくすると、内径側で膜が薄くなりすぎるのが防止され、膜厚が半

径方向に均一になる。

(iii) 塗料の粘度特性は最終膜厚に大きく影響する。したがって、塗料に関してせん断速度の広い範囲での粘度特性の把握が大切である。

文 献

- (1) Emslie, A. G., Bonner, F. T. and Peck, L. G., Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk, *J. Appl. Phys.*, **29** (1958), 858.
- (2) Acrivos, A., Shah, M. J. and Deterson, E. E., On the Flow of a Non-Newtonian Liquid on a Rotating Disk, *J. Appl. Phys.*, **11** (1966), 963.
- (3) Washo, B. D., Rheology and Modeling of the Spin Coating Process, *I. B. M. J. Res. Develop.*, **21** (1977), 190.
- (4) Mayerhofer, D., Characteristics of Resist Films Produced by Spinning, *J. Appl. Phys.*, **49** (1978), 3993.
- (5) Flack, W. W., Soong, D. S., Bell, A. T. and Hess, D. W., A Mathematical Model for Spin Coating of Polimar Resist, *J. Appl. Phys.*, **56** (1984), 1199.
- (6) 松本・ほか 2 名, 回転円盤上における液膜形成過程 (第 1 報, 初期過程の数値解析), 機論, **54-499**, B (1988), 569.