スピンコートの流体力学

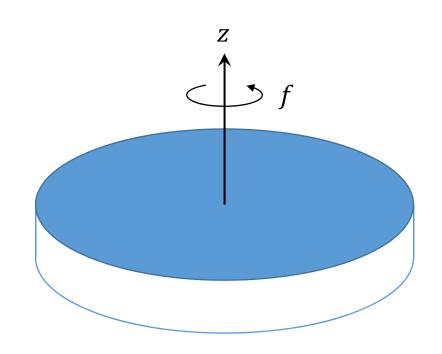
渡邉 俊夫

スピンコート

スピンコートは、基板表面に液体を塗布した後、基板を一定時間高速に回転することで基板上に薄膜を作製する方法である。基板の回転により液体は半径方向へ広がり、均一な厚さの被膜が形成される。

本稿では、回転する基板上の粘性流体モデルを考えて、基板の回転速度(単位時間あたりの回転数)fおよび回転時間tと薄膜の厚さhとの関係式を導く。

ここで、液体はニュートンの粘性法則に したがうものとし、密度を ρ 、粘度を η と する。



運動方程式

まず、基板上で半径 r、高さ z の位置における液体の速度を v(r,z) とすると、 粘性応力と遠心力とのつり合いより

$$\eta \frac{dv(r,z+dz)}{dz} - \eta \frac{dv(r,z)}{dz} + \rho dz \cdot r(2\pi f)^2 = 0$$

$$\therefore \eta \frac{d^2v}{dz^2} = -\rho r(2\pi f)^2$$

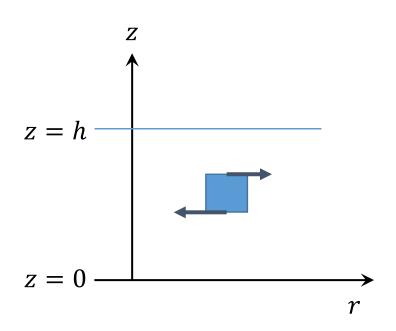
が成り立つ。ここで、境界条件を

基板と液体の界面 (z=0)で、液体の速度は v=0

液体の表面(z=h)で、液体の速度勾配はdv/dz=0

として上式を解くと

$$v(r,z) = -\frac{2\pi^2 f^2 \rho}{\eta} rz(z - 2h)$$



連続の式

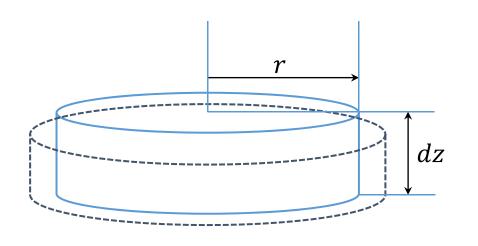
次に、基板上で半径 $0 \sim r$ 、高さ $z \sim z + dz$ の領域の液体は、微小時間 dt の間に 半径が $v\Delta t$ だけ広がるとともに厚さが $|\Delta(dz)|$ だけ減少することから

$$2\pi r \cdot v\Delta t \cdot dz + \pi r^2 \Delta(dz) = 0$$

$$\therefore \Delta(dz) = -\frac{2dz}{r}v\Delta t$$

が成り立つ。これに前頁の v の式を代入すると

$$\Delta(dz) = \frac{2dz}{r} \frac{2\pi^2 f^2 \rho}{\eta} rz(z - 2h) \Delta t$$
$$= \frac{4\pi^2 f^2 \rho}{\eta} z(z - 2h) dz \cdot \Delta t$$



膜厚の時間変化

前頁で得られた式

$$\Delta(dz) = \frac{4\pi^2 f^2 \rho}{\eta} z(z - 2h) dz \cdot dt$$

 $E_{Z} = 0$ から Z = h まで積分することによって、全体の膜厚 h の時間変化は

$$\Delta h = \int_{z=0}^{z=h} \Delta(dz) = \int_0^h \frac{4\pi^2 f^2 \rho}{\eta} z(z - 2h) dz \cdot \Delta t$$
$$= \frac{4\pi^2 f^2 \rho}{\eta} \left[\frac{z^3}{3} - hz^2 \right]_0^h \cdot \Delta t = -\frac{8\pi^2 f^2 \rho}{3\eta} h^3 \cdot \Delta t$$
$$\therefore \frac{dh}{dt} = -\frac{8\pi^2 f^2 \rho}{3\eta} h^3$$

膜厚

液体の粘度 η が時間によって変化せず一定の場合には、前頁の式

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{8\pi^2 f^2 \rho}{3\eta} h^3$$

を積分すると、t=0 における初期膜厚を $h=h_0$ として

$$\frac{1}{2h^2} - \frac{1}{2h_0^2} = \frac{8\pi^2 f^2 \rho}{3\eta} t$$

$$\frac{1}{h^2} = \frac{1}{{h_0}^2} + \frac{16\pi^2 f^2 \rho}{3\eta} t$$

$$h = \frac{h_0}{\sqrt{1 + (16\pi^2 f^2 h_0^2 \rho / 3\eta)t}}$$

膜厚と回転速度・回転時間の関係式

膜厚

$$h = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \left(16\pi^2 f^2 h_0^2 \rho / 3\eta\right)t}}$$

は、回転時間 t が十分に長い場合には

$$h = \frac{1}{4\pi f} \sqrt{\frac{3\eta}{\rho t}}$$

となる。すなわち、膜厚 h は回転速度 f に逆比例し、回転時間 t の平方根に逆比例する。無溶媒の液体では、スピンコート中に溶媒が蒸発せず、粘度 η が変化しないので上式が成り立つ[1]。液体が溶媒を含み、蒸発により粘度が変化する場合には、 $h \propto f^{-\alpha}$ ($\alpha < 1$) となることが知られている。

[1] T. Watanabe et al., J. Appl. Phys. 83, 639 (1998).