

Spin-coating - [SC]

(Dušan Kopecký)

1. Úvod

Absolvování laboratorní práce Spin Coating i vlastní text návodu k této práci předpokládá určitou úroveň teoretických znalostí o této technologii. Potřebný učební text je součástí úvodních kapitol laboratorního návodu. Celý návod najdete také na internetu <http://ufmt.vscht.cz> (Elektronické pomůcky).

Před započítím práce v laboratoři musí studenti absolvovat test, jehož náplní budou:

- obecné principy funkce technologie spin coating,
- jednoduché vztahy popisující depoziční proces,
- otázky na funkci hlavních prvků aparatury a jednotky spin coateru.

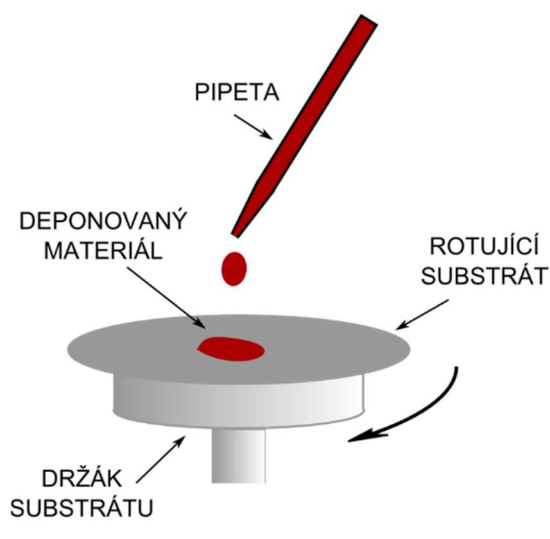
Návod k provedení laboratorní úlohy obsahuje informace, které není nutno podrobně studovat předem v plném rozsahu. Postačuje přečíst kapitolu 2, 3 a 4. Ostatní text slouží jako průvodce při práci v laboratoři, obsahuje zadání práce, a pokyny k provedení práce a ke zpracování protokolu.

Pozor! Na tuto úlohu je nutné si přinést laboratorní plášť, v opačném případě hrozí poničení oděvu.

2. Teorie

2.1. Princip

Spin coating je široce rozšířená a vysoce reprodukovatelná technologie nanášení tenkých uniformních vrstev anorganických, organických i směsných materiálů na ploché substráty velkých rozměrů (s průměry v řádech jednotek až desítek cm). Řadí se mezi technologie nanášení tenkých vrstev z kapalně fáze, protože nanášený materiál je předem rozpuštěn ve vhodném rozpouštědle. Vlastní princip spin coatingu je relativně jednoduchý (Obr. 1) a spočívá v nanesení malého objemu (zpravidla kapka až jednotky ml) deponovaného materiálu na střed horizontálně uchyceného substrátu. Odstředivé síly vzniklé rotací substrátu (až tisíce otáček za minutu) pak způsobí, že se materiál rovnoměrně roztáhne po povrchu substrátu a vytvoří tenkou vrstvu. V závislosti na mnoha parametrech jako je např. akcelerace rychlosti otáčení, rychlost otáčení, těkavost rozpouštědla, viskozita a koncentrace deponovaného materiálu či povrchová tenze lze připravit vrstvy o tloušťce pod 10 nm.



Obr. 1.: Princip technologie spin coating

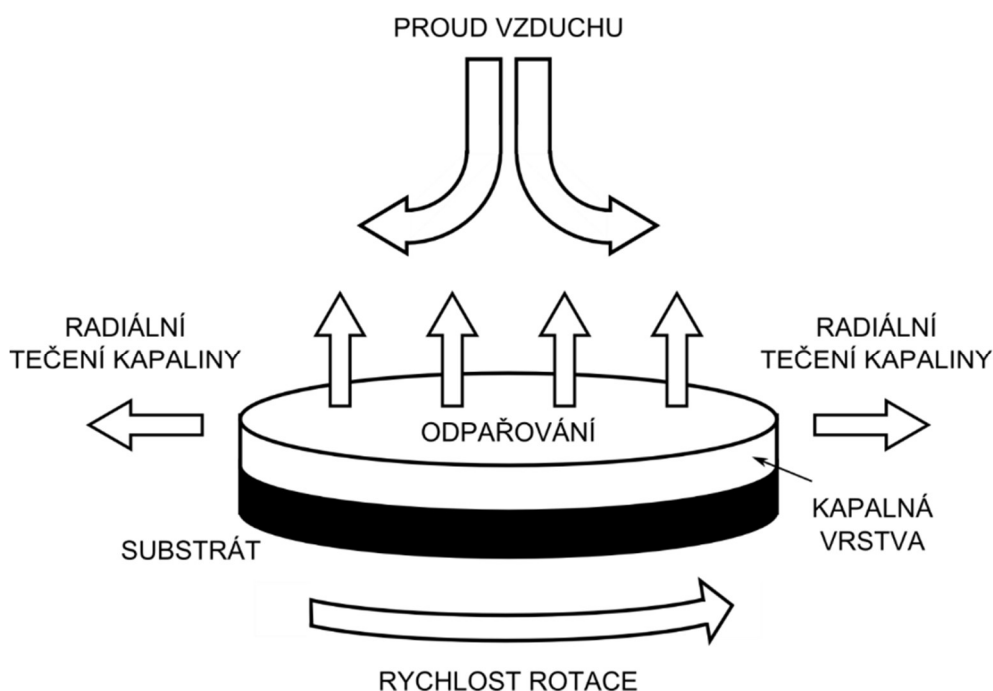
Zmíněná reprodukovatelnost, tedy schopnost této technologie dosáhnout stejných parametrů vrstvy na různých zařízeních, je závislá na tom, zda během experimentu zůstávají konstantní depoziční parametry. V praxi i malé změny depozičních parametrů mohou vést k výrazným změnám vlastností vrstvy.

Zařízení pro spin coating se nazývá spin coater, případně se lze setkat i s názvem spinner.

Technologie spin coating je obecně uplatňována při vývoji a výrobě mikrostruktur. Konkrétně je potom využívána při nanášení tenkých vrstev fotorezistů na křemíkové wafery pro fotolitografii, při vývoji a výrobě senzorů, přípravě ochranných povrchů, nanášení barviv, výrobě povrchů pro optiku či výrobě membrán.

2.2. Depoziční proces

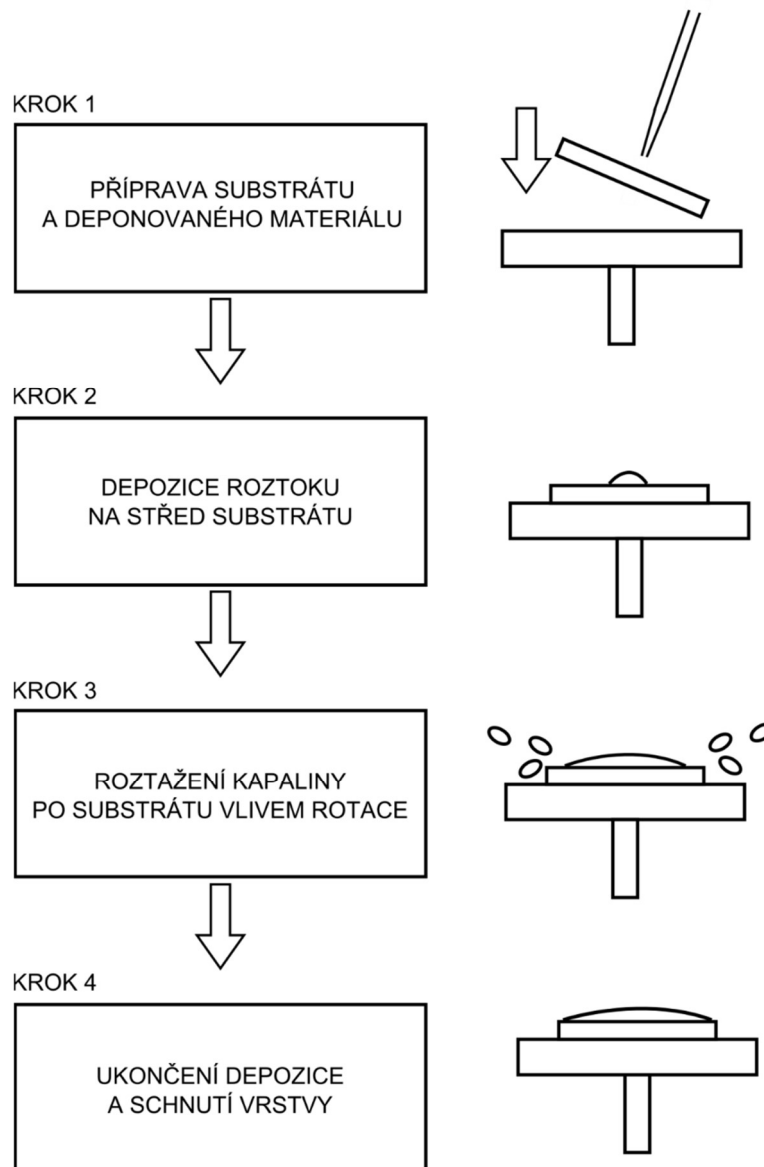
Typický depoziční proces se skládá z několika kroků. V prvním, přípravném, kroku je do aparatury vložen předem očištěný substrát a zároveň je připraven roztok deponovaného materiálu. Druhý krok je vlastní depozice malého objemu viskózního roztoku materiálu na střed substrátu, který je ve třetím kroku vlivem odstředivých sil roztažen po povrchu substrátu. Během odstředování (Obr. 2) dochází k postupnému odpařování rozpouštědla, vrstva zvyšuje svoji viskozitu a usychá. Postupným schnutím se vlivem adheze a zvyšování viskozity tečení vrstvy zpomaluje a vrstva získává finální morfologii.



Obr. 2.: Síly působící na deponovaný materiál

Z hlediska způsobu počáteční depozice materiálu na substrát rozlišujeme statickou (Obr. 3) a dynamickou depozici. Při statické depozici je materiál nanášen na nerotující substrát. Objem deponovaného materiálu, který je nanášen blízko středu substrátu, závisí zejména na velikosti substrátu a viskozitě roztoku. Vyšší viskozita či větší substrát vyžadují zpravidla větší objem deponovaného materiálu. Dynamická depozice se od statické liší tím, že materiál je ve druhém kroku „sprejován“ na celou plochu substrátu během jeho pomalé rotace (stovky otáček za minutu). Hlavní přednost dynamické depozice se projeví zejména při nanášení materiálu na povrchy s nízkou smáčivostí, kde se touto metodou snižuje množství poruch a oblastí bez deponovaného materiálu.

Obě depozice využívají ve třetím kroku rychlostí několika tisíc otáček za minutu. Konkrétní hodnoty rychlostí rotace velmi závisí na vlastnostech deponovaného roztoku a povrchových vlastnostech substrátu, a vždy jsou určovány zpravidla experimentálně. Obecně platí, že vyšší rychlost otáčení a delší depoziční čas umožní připravit vrstvy s menší tloušťkou.



Obr. 3.: Depoziční proces statické depozice

V třetím kroku se někdy využívá pomalých otáček (kolem 25 % depoziční rychlosti otáčení) k postupnému schnutí materiálu, a to zpravidla tehdy, dosáhne-li vrstva požadované tloušťky, a dále je potřeba pouze odpařit zbytky rozpouštědla. Pokud během nanášení nedojde k úplnému uschnutí vrstvy a výše popsaný mezikrok je vynechán, může po vyjmutí substrátu dojít ke snadnému poškození vrstvy (materiál z vrstvy odkape).

2.3. Rychlost otáčení

Rychlost otáčení je jedním z nejdůležitějších parametrů technologie spin coating. Rychlost otáčení (udávaná v počtu otáček za minutu ot./min; v zahraniční literatuře se uvádí pod

označením rpm z anglického rounds per minute) ovlivňuje velikost odstředivých sil, které působí na kapku na středu substrátu a zároveň ovlivňuje charakter proudění vzduchu nad povrchem vrstvy. Relativně malé odchylky v použité rychlosti rotace (± 50 ot./min) mohou způsobit změny v tloušťce vrstvy dosahující až 10 %. Pro matematický popis dějů probíhajících při depozici se rychlost otáčení substrátu často místo frekvence otáček f vyjadřuje pomocí úhlové rychlosti rotace ω . Mezi frekvencí otáčení a úhlovou rychlostí platí jednoduchý vztah:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (1)$$

Tloušťka vznikající vrstvy h je závislá na odstředivé síle tlačící roztok deponovaného materiálu k okrajům substrátu a zároveň na viskozitě roztoku, která se s postupným usycháním deponovaného roztoku zvyšuje. V okamžiku, kdy viskozita dosáhne takové hodnoty, že odstředivá síla již není schopna dále materiál posouvat po substrátu, tloušťka vrstvy dosáhne své minimální hodnoty a dále se nesnižuje.

Empiricky byla odvozena souvislost mezi tloušťkou vrstvy h a rychlostí otáčení:

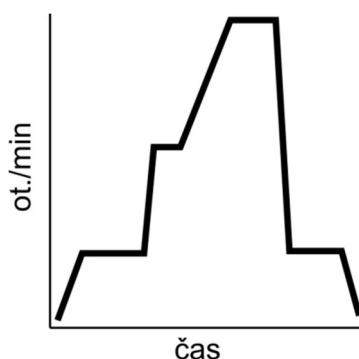
$$h = k_1 \cdot \omega^\alpha \quad (2)$$

kde k_1 a α empiricky získaná konstanta, jejíž hodnota závisí na fyzikálních vlastnostech deponovaného materiálu, rozpouštědla, substrátu, ale také na interakci materiál-substrát a roztok-substrát. Například u polymerů dosahuje konstanta α hodnoty -0,5.

2.4. Akcelerace rychlosti otáčení

Akcelerace rychlosti otáčení je dalším důležitým parametrem, který výrazně ovlivňuje finální vlastnosti vrstvy. Rozpouštědlo z roztoku deponovaného materiálu začíná totiž usychat ihned po nanesení na substrát a v některých případech dokonce se 50 % rozpouštědla odpaří v prvních sekundách depozice.

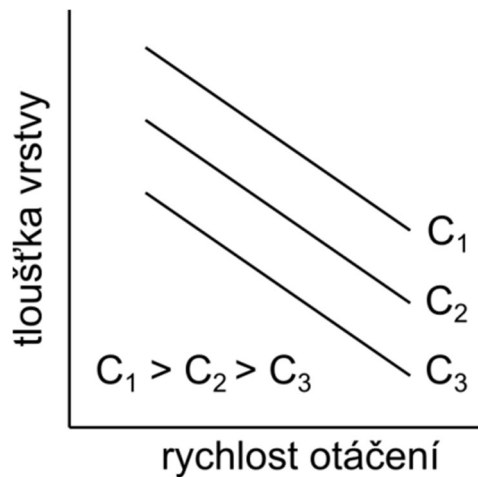
Správný průběh akcelerace a zpomalení rychlosti otáčení může rovněž výrazně zvýšit homogenitu vrstvy při nanášení deponovaného materiálu na členitý povrch substrátu, jehož části by v opačném případě byly výrazně zastíněny.



Obr. 4.: Možný průběh akcelerace rychlosti otáčení při nanášení tenkých vrstev

2.5. Vliv koncentrace a viskozity

Koncentrace a viskozita jsou dva nejdůležitější parametry deponovaného roztoku materiálu, které se promítají do výsledné tloušťky a morfologie vrstvy. Ukázka souvislosti tloušťky vrstvy s rychlostí otáčení a koncentrací je na obrázku níže (Obr. 5).



Obr. 5.: Vliv koncentrace a rychlosti otáčení na tloušťku vrstvy

Viskozita deponovaného roztoku, η_0 , v rovnici (2) schovaná v konstantě k_1 , je s tloušťkou vrstvy ve vztahu:

$$h = k_2 \cdot \eta_0^\beta \cdot \omega^\alpha \quad (3)$$

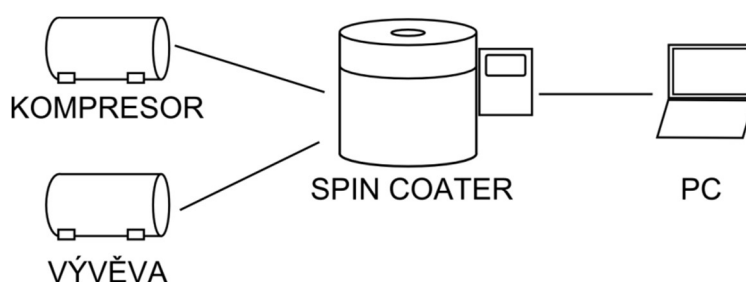
konstanty β a k_2 jsou opět určovány experimentálně. Konstanta k_2 v sobě zahrnuje ještě další parametry jako je například rychlost vypařování rozpouštědla či difuzivita rozpuštěné látky. Diskuze věnující se těmto parametrům je však nad rámec tohoto učebního textu.

3. Cíle práce

- Příprava zdrojového roztoku polystyrenu - připravte 20 ml roztoku polystyrenu rozpuštěného v toluenu, roztok obarvěte jódem.
- Příprava substrátů - připravte 10 ks substrátů pro depozici.
- Program pro depozici - vytvořte jednoduchý program, který bude sloužit k tvorbě uniformní vrstvy polystyrenu na substrátu. Program v průběhu depozic podle potřeby modifikujte.
- Depozice polystyrenu metodou spin coating - vytvořte 3 substráty pokryté tenkou vrstvou obarveného polystyrenu pokrývající bez defektů celý substrát.

4. Popis zařízení

Laboratorní stanice pro spin coating se skládá z jednotky spin coateru WS-650S (firma Laurell), zdroje tlakového vzduchu (kompresor), zdroje podtlaku pro fixaci substrátu (membránová vývěva) a řídicího počítače. Zjednodušené schéma zapojení aparatury spin coateru je na obrázku níže (Obr. 6).



Obr. 6.: Zjednodušené schéma zapojení aparatury pro spin coating

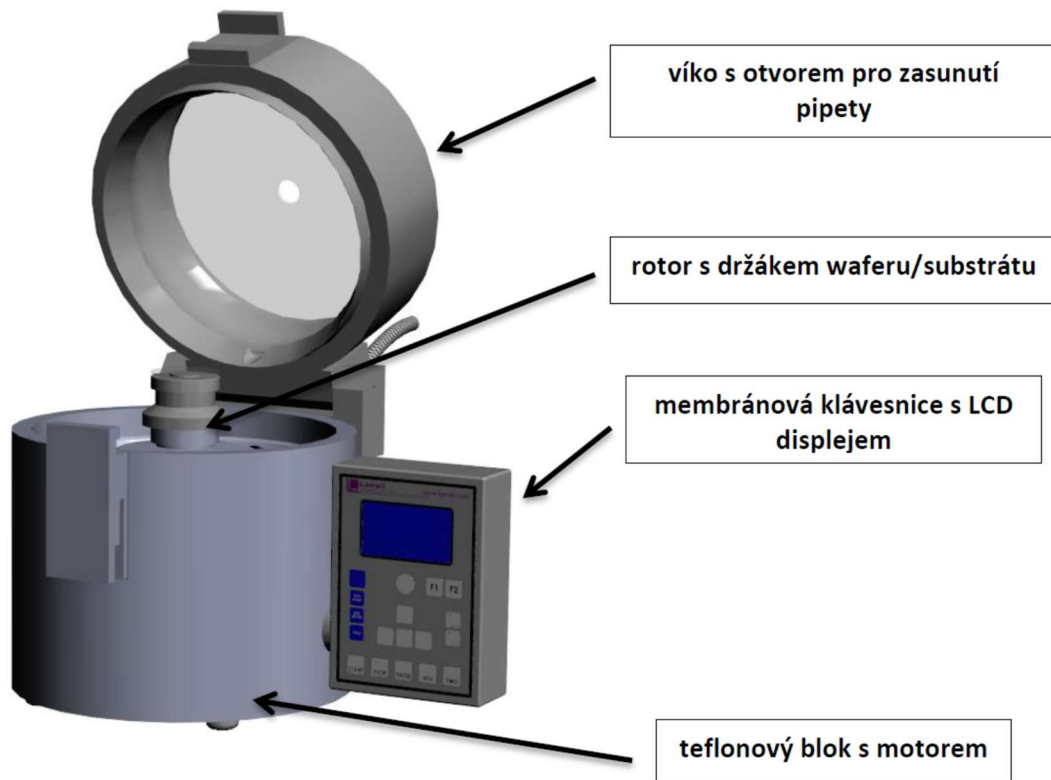
Tlakový vzduch má tři hlavní funkce. První funkcí je tvorba vzduchového polštáře, který obklopuje hřídel rotoru spin coateru a chrání ji tak před přílišným třením. Dále zabraňuje vniknutí nečistot podél hřídele do vnitřku spin coateru, protože tlakový vzduch neustále proudí kolem hřídele směrem od motoru k substrátu a zároveň proudící vzduch strhává materiál, který steče ze substrátu, do odpadu. Důležité tedy je, aby i v době čištění, kdy neprobíhá depozice, proudilo kolem hřídele dostatečné množství vzduchu. Kompresor tedy musí být po celou dobu, kdy se s aparaturou manipuluje, zapnut.

Vývěva sklouží jako zdroj podtlaku pro fixaci substrátu. Na rozdíl od tlakového vzduchu jej lze libovolně ovládat tlačítkem „Vacuum“ na klávesnici spin coateru (tímto tlačítkem se nevypíná vývěva, ale pouze se otevírá či zavírá přívod podtlaku). Bez podtlaku se z bezpečnostních důvodů spin coater neroztočí a na displeji se objeví systémové hlášení „Need Vacuum“).

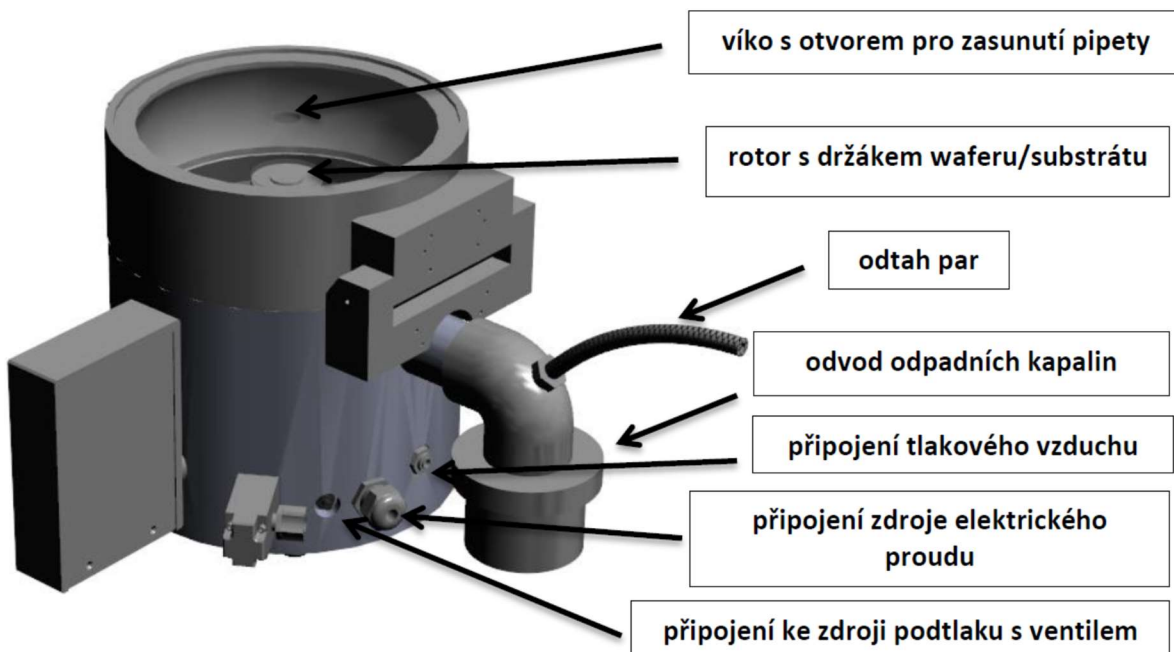
Spin coater lze nastavovat a ovládat manuálně, pomocí membránové klávesnice s LCD a nebo pomocí PC a software Spin 3000. Rozdíl v obou možnostech je uveden v následujících odstavcích.

4.1. Spin Coater WS-650S

Jednotka WS-650S použitá v této laboratorní úloze je určena pro pokrývání waferů do průměru až 150 mm a substrátů o velikostech až 127 mm x 127 mm při maximální rychlosti rotace 8000 ot./min.



Obr. 7.: Otevřená jednotka WD-650S; (obrázek použit s laskavým svolením firmy Laurell Technologies Corporation)

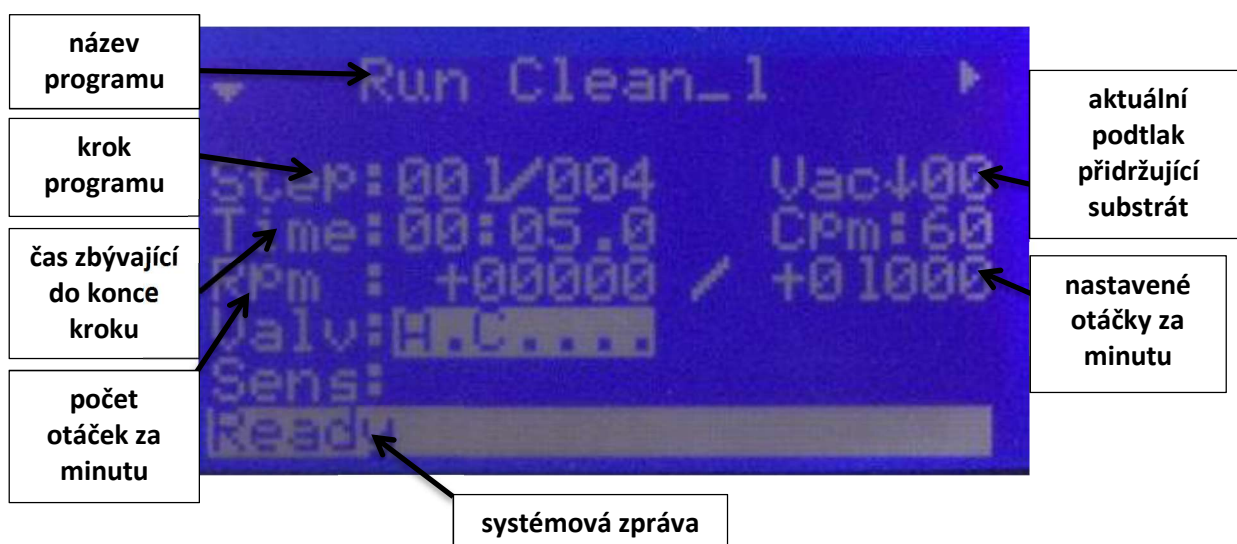


Obr. 8.: Jednotka WD-650S (pohled zezadu); (obrázek použit s laskavým svolením firmy Laurell Technologies Corporation)

Stručný popis jednotky viz Obr. 7 a Obr. 8. Základem jednotky je teflonový blok s motorem, na jehož rotoru je umístěn držák waferů/substrátů. Jednotka je ovládána pomocí membránové klávesnice a LCD.

V základu jsou dostupné 4 operační módy: „SELECT PROCESS“, „RUN“, „EDIT“ a „INFO“; další rozšířené funkce jsou dostupné pomocí software Spin 3000.

V operačním módu „SELECT PROCESS“ lze vybírat z 20 programů (několika přednastavených; zbylé jsou programovány obsluhou), které se mohou skládat z maximálně 51 programových kroků. V případě, že je při nanášení nezbytné použít více kroků, lze program rozšířit pomocí software Spin 3000. Tlačítkem „↓“ a „↑“ lze vybrat konkrétní program a stisknutím tlačítka „RUN MODE“ se uvede do pohotovostního stavu.



Obr. 9.: Ukázka programu zobrazeného na displeji jednotky; (obrázek použit s laskavým svolením firmy Laurell Technologies Corporation)

Ukázka okna programu v módu „RUN“ viz

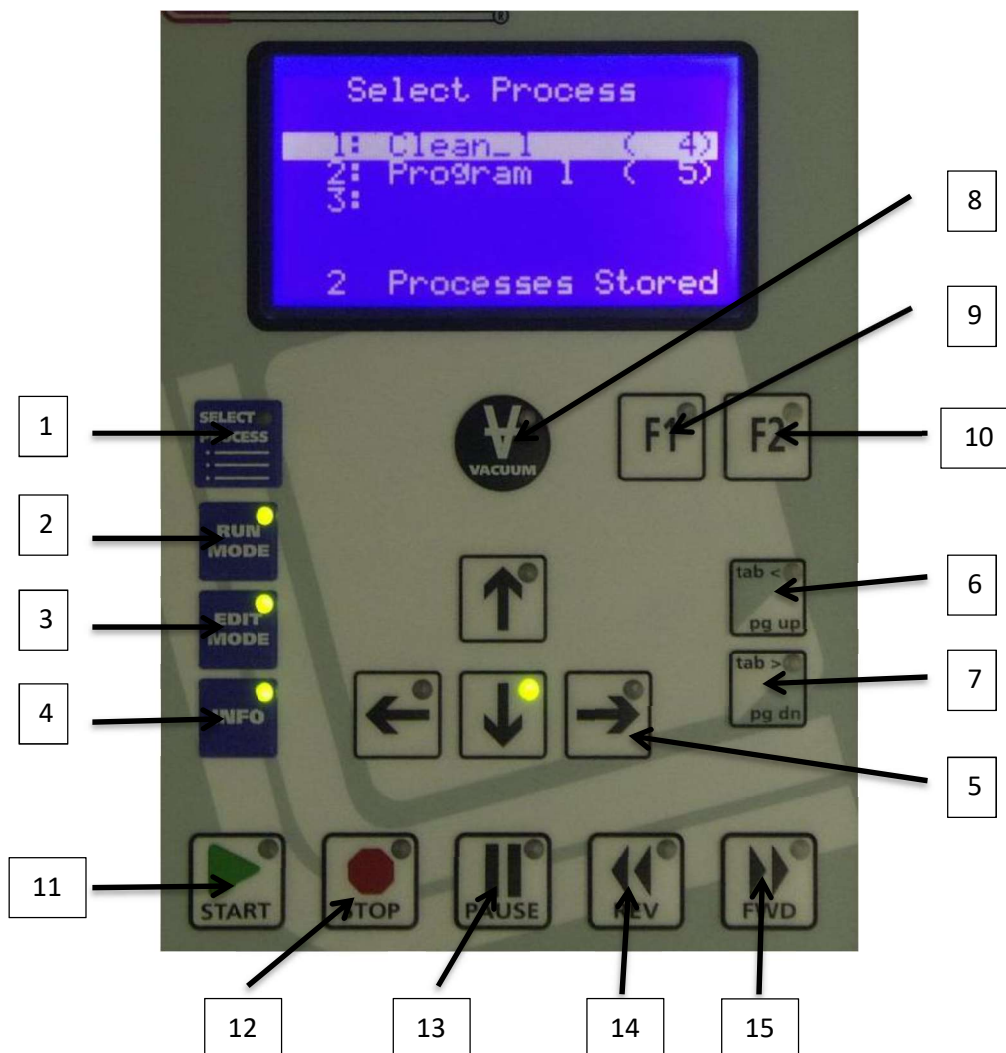
Obr. 9. Jedná se o jednoduchý program sestávající se ze 4 kroků. V tuto chvíli je zobrazeno pouze nastavení kroku 1, s aktuálními otáčkami (0) a nastavenými (1000) otáčkami za minutu. Systémová zpráva hlásí, že spin coater je plně připraven pro běh programu.

Program lze jednoduše spustit tlačítkem „START“, zastavit tlačítkem „STOP“, pozastavit tlačítkem „PAUSE“ a přeskačovat mezi kroky tlačítka „REV“ a „FWD“.

Klávesy membránové klávesnice jsou vybaveny svítící LED diodou. LED diody svítí vždy u těch kláves, které je možné v aktuálním menu použít.

4.2. Ovládání stanice pomocí klávesnice a LCD displeje

Membránová klávesnice umožňuje listovat v menu jednotky, programovat a spouštět jednoduché programy a ovládat některé prvky jednotky.



Obr. 10.: Membránová klávesnice s LCD displejem jednotky WD-650S; (obrázek použit s laskavým svolením firmy Laurell Technologies Corporation)

1. Klávesa výběr módu „SELECT PROCESS“. V tomto módu je možné zobrazit všechny programy uložené v paměti jednotky. Po stisknutí se rozsvítí LED diody u těch kláves, které je možné aktuálně použít, Obr. 10. Dále lze pokračovat stisknutím klávesy „RUN MODE“ (2) a uvést vybraný program do pohotovostního stavu, klávesou „EDIT MODE“ (3) lze upravit vybraný program, či vytvořit zcela nový, klávesou „INFO“ (4) zobrazit informace o aktuálně vybraném programu nebo klávesami šipek „↓“ a „↑“ (5) vybrat jiný program. Každý program je na displeji zobrazen deseti znaky, v závorce je pak uveden počet kroků, které má naprogramován. Naprogramovat lze až

20 různých programů, z nichž každý může mít až 51 kroků. Poslední řádek informuje o celkovém počtu aktuálně uložených programů.



Obr. 11.: Mód „SELECT MODE“; (obrázek použit s laskavým svolením firmy Laurell Technologies Corporation)

2. Klávesa „RUN MODE“ uvádí program do pohotovostního stavu. V tomto stavu se rozsvěcí klávesa „START“ (11), která umožňuje spustit vybraný program (Obr. 11).



Obr. 12.: Mód „RUN MODE“; (obrázek použit s laskavým svolením firmy Laurell Technologies Corporation)

Displej zobrazuje aktuální mód/název programu, aktuální krok/celkový počet kroků programu, stav vakua, čas po který poběží aktuální krok, aktuální otáčky/nastavené maximální otáčky aktuálního kroku. Poslední řádek je věnován systémovým hlášením o stavu přístroje.

3. Klávesa „EDIT MODE“ slouží ke vstupu do menu, ve kterém je možné naprogramovat jednoduchý program ovládající spin coater. Pomocí šipek „↓“ a „↑“ se lze pohybovat po jednotlivých řádcích., tlačítka „Tab <“ a „Tab >“ lze zvýrazněné pole změnit na editovatelné a tlačítka „FWD“ a „REV“ se lze pohybovat v jednotlivých programových krocích.



Obr. 13.: Mód „EDIT MODE“; (obrázek použit s laskavým svolením firmy Laurell Technologies Corporation)

4. Klávesa „INFO“ slouží pro vyvolání menu se základními informacemi o jednotce spin coateru a jejím nastavení.
5. Navigační klávesy „↓“, „↑“ , „←“, „→“ slouží pro pohyb v menu módů a editaci hodnot jednotlivých polí.
6. Klávesa „TAB< / PG UP“ má dvojí funkci. V módu „EDIT MODE“ slouží k výběru pole pro editaci, v ostatních, rozsáhlých menu slouží k rychlému listování po 4 řádcích.
7. Klávesa „TAB> / PG DN“ má dvojí funkci. V módu „EDIT MODE“ slouží k výběru pole pro editaci, v ostatních, rozsáhlých menu slouží k rychlému listování po 4 řádcích.
8. Klávesa „VACUUM“ slouží k fixaci substrátu vakuem k rotoru spin coateru.
9. Klávesa „F1“ je funkční klávesa umožňující vstup do submenu tam, kde je to možné.
10. Klávesa „F2“ je funkční klávesa umožňující vstup do submenu tam, kde je to možné.
11. Klávesa „START“ slouží ke spuštění programu v módu „RUN MODE“.
12. Klávesa „STOP“ slouží k zastavení programu v módu „RUN MODE“.

13. Klávesa „PAUSE“ slouží k pozastavení programu v módu „RUN MODE“.
14. Klávesa „REV“ slouží k přechodu na předchozí krok programu.
15. Klávesa „FWD“ slouží k přechodu na následující krok programu.

4.3. Programování pomocí software Spin 3000

Software Spin 3000 slouží k tvorbě a simulaci programů pro spin coater. V této laboratorní úloze bude software Spin 3000 sloužit jako hlavní prostředí pro tvorbu programů, které budou následně provedeny spin coaterem. Klávesnice a LCD displej jednotky bude využita pouze ke spuštění programů z paměti přístroje.

Software Spin 3000 funguje je programovací prostředí, které umožňuje buď stáhnout stávající programy spin coateru z paměti přístroje do PC, jejich editaci a konečně zpětné nahrání upraveného programu do paměti přístroje nebo vytvoření a přidání zcela nového programu ke stávajícím programům v paměti přístroje. Vždy se však jedná o práci tzv. „offline“ – program nelze editovat přímo v paměti přístroje, ani ho nelze spouštět či zastavovat pomocí PC.

Programování je jednoduché a intuitivní. Kliknutím na jednotlivá políčka každého kroku programu lze změnit jednotlivé hodnoty, jako např. rychlost a dobu otáčení apod.

5. Postup práce

5.1. Příprava zdrojového roztoku polystyrenu

Cílem tohoto úkolu je připravit zdrojový roztok polystyrenu rozpuštěného v toluenu, se kterým budete pracovat v následujících úkolech.

Postup řešení:

1. Plastovou nádobku naplňte 20 ml toluenu.
2. Do nádobky přidejte krystal jódu. Obarvíte tím roztok a budete moci lépe sledovat průběh depozice.
3. Nařežte nožem kousky pěnového polystyrenu a odvažte 3 – 4 g na váze.
4. Předem zvážený polystyren rozpusťte v nádobce s obarveným toluenem.

5.2. Příprava substrátů

Jako pokusné substráty pro nanášení polystyrenu dobře poslouží mikroskopová krycí sklíčka. Sklíčka je nutné před vlastní depozicí řádně očistit od prachu a mastnoty. Čistící směsí bude směs kyselin HNO_3 a HCl v poměru 1:3.

Postup řešení:

1. Do 100 ml kádinky si připravte podle potřeby 5 - 10 ml čistící směsi kyselin HNO_3 a HCl a v poměru 1:3.

2. Do kádinky s čistící směsí opatrně vložte 10 ks mikroskopových krycích sklíček a kádinku vložte na 3 min do ultrazvukové lázně.
3. Pomocí pinzety sklíčka vyjměte z čistící směsi a opláchněte je pomocí stříčky destilovanou vodou. Sklíčka poté vložte do kádinky s čistou destilovanou vodou, kde je ponechte pro další využití.

5.3. Program pro depozici polystyrenu

Vytvořte jednoduchý program, který bude sloužit k tvorbě vrstev polystyrenu.

Postup řešení:

1. Otevřete prostředí programu Spin 3000 a nakonfigurujte komunikaci mezi jednotkou spin coateru a PC.
2. Založte nový projekt.
3. Naprogramujte program pro statickou depozici.
- 4.

Příklad statické depozice

Krok	Délka kroku (min)	Akcelerace	Maximální rychlost otáčení (ot./min)	Poznámka
1	3	200	3000	postupné zrychlování

5.4. Depozice polystyrenu metodou spin coating

Naneste 3 ks uniformní tenké vrstvy polystyrenu.

Postup řešení:

1. Přeneste program vytvořený v úkolu 5.3 z PC do spin coateru.
2. Deponujte 0,4 ml polystyrenu pomocí statické depozice.
3. Vrstva musí být uniformní, bez defektů a materiálu nahnutého při okrajích. Pokud se Vám vrstva nepovede, vyměňte substrát, modifikujte program a depozici opakujte.

6. Zpracování výsledků

- a) Protokol musí splňovat formální náležitosti zadané na začátku laboratoří vedoucím laboratoří.
- b) Jméno složky, ve které jsou uloženy vaše soubory.
- c) Do protokolu uveďte vždy název úkolu a jako řešení vložte exportované tabulky všech připravených programů, včetně krátkého komentáře jednotlivých kroků a jejich funkce. Dále vytvořte fotografii substrátu pokrytého polystyrenem a přiložte ji do protokolu.

- d) Protokol ve formátu DOC, DOCX, ODT nebo PDF odešlete e-mailem na adresu vyučujícího asistenta a na e-mailovou adresu kopeckyd@vscht.cz

7. Bezpečnostní pokyny

Účelem bezpečnostních instrukcí je zabránit úrazu obsluhy či zničení laboratorní stanice. Před zahájením práce se stanicí je nutné tyto instrukce nastudovat! Nedodržení bezpečnostních instrukcí může být asistentem penalizováno předčasným ukončením laboratoře s hodnocením F.

Při práci s laboratorní stanicí platí jednoduchá **pravidla** (výjimky jsou v textu výslovně uvedeny):

- jakoukoliv zjištěnou závadu je nutné neprodleně nahlásit vyučujícímu asistentovi,
- roztok zdrojového materiálu je před depozicí nutno nechat překontrolovat vyučujícímu asistentovi,
- při vlastní depozici je nutná přítomnost vyučujícího asistenta,
- při práci s kyselinami je nutné mít vždy nasazený ochranný štít a používat gumové rukavice.

Na laboratorní stanici je zejména **zakázáno**:

- zapínat přístroj bez předchozí kontroly asistenta,
- bezhlavě manipulovat s tlačítky na ovládacím panelu,
- polévat klávesnici a LCD displej jednotky chemikáliemi.

Reference

1. WS-650S LITE series spin processor – Operation Manual, Laurell Technologies Corporation, 2007
2. Škodová J., Příprava organických vrstev a vyhodnocení jejich morfologie obrazovou analýzou, Diplomová práce, VŠCHT Praha 2009