Sprühbelackung ...

... physikalische Vorgänge zwischen Sprühdüse und Lackschicht

revised 2005-12-08

MicroChemicals

n Theoretische Grundlagen

Lösemitteldiffusion im Fotolack

Die Diffusionskonstante *D* lässt sich beschreiben als Produkt einer Temperatur- (D_T) und Konzentrationsabhängigen (D_C) Größe gemäß

$$D(T,c(x)) = D_T(T)D_C(c(x)) = D_0 \cdot \exp\left[-E_a/kT\right] \cdot \exp\left[\frac{c(x,t)}{const^a_{diff} + const^b_{diff}\, c(x,t)}\right]$$

und beschreibt die über die Aktivierungsenergie E_a thermisch (Temperatur *T*) aktivierte Lösemitteldiffusion im Lackvolumen mit der örtlichen Lösemittelkonzentration *c*(*x*) über den Lösemittelgradienten *g* gemäß:

$$\frac{dc}{dt} = D(T,c(x)) \cdot \frac{dg}{dx}, \qquad g = \frac{dc}{dx}$$

Verdunstung aus einem Tröpfchen

Über ebenen Flächen bzw. Tröpfchen (Radius *r*, Dichte r, Molmasse *M*, Gaskonstante *R*, Oberflächenspannung s) gilt für den Dampfdruck $p_0(T)$ bzw. $p_0(T,r)$:

$$p_0(T) = c_1 \cdot \exp\left[-\frac{c_2}{T}\right] \qquad p = p_0(T) \cdot \exp\left[\frac{M}{rRT} \cdot \frac{2s}{r}\right]$$

Mit den Werten für PGMEA. MEK und Ethyllaktat zeigt sich, dass ab einem Tröpfchenradius von einigen 10 nm der Radius keine nennenswerte Rolle spielt, d.h. $p \approx p_0$ für typische Sprühbelackungsbedingungen.

Tröpfchengeschwindigkeit und Umgebungsatmosphäre

Für den Massenstrom m_z (kg/m²s) durch Verdunstung in Abhängigkeit der Umströmungsgeschwindigkeit *v*, Umgebungsdruck p_u und Dampfdruck der Atmosphäre p_{u0} mit dem betreffenden Lösemittel gilt:

$$m_z \approx \frac{M}{R} \cdot v^{0.78} \cdot \ln\left[1 + \frac{p - p_{u0}}{p_u - p}\right]$$

Reibungskräfte und Beschleunigungen von Tröpfchen in Luft

Fragestellung: Genügt die Trägheit eines Tröpfchens, durch den substratnahen, parallel dazu geführten Luftstrom zu dringen und auf dem Substrat zu landen?

Bewegt sich eine Tröpfchen (Radius *R*, Geschwindigkeit *v*) gegen die Umgebungsluft (Dichte r_L, Viskosität η) lässt sich über die Reynoldszahl $R_e = \frac{rRv}{h}$ bestimmen, ob die Umströmung laminar (im Falle von Luft umströmten Kugeln $R_e < R_{e,kritisch}$ = 35) oder turbulent (R_e>35) ist. Entsprechend gilt für die auf das Tröpfchen wirkende Reibungskraft (Luftwiderstandsbeiwert c_w = 0.35) entweder

$$\vec{F}_R^{\,laminar} = -6pR\vec{v}h \quad \text{oder} \quad \vec{F}_R^{\,turbulent} = -\frac{1}{2} c_w r_L v^2 \frac{\vec{v}}{|\vec{v}|} R^2 p$$

Damit lässt sich abschätzen, nach welcher Flugzeit und nach welchem Flugweg ein mit 5 m/s gegen die Umgebungsluft fliegendes Tröpfchen auf 10% bzw. 1% dieser Anfangsgeschwindigkeit abgebremst wird, und wie groß die stationäre Fallgeschwindigkeit ist.

Radius *R*	R_e (Start)	Bremslänge ($v=0.1*v_0$)	Bremszeit ($v=0.1*v_0$)	Bremslänge ($v=0.01*v_0$)	Bremszeit ($v=0.01*v_0$)	$V_{stationär}$ ($g=9.81$)	R_e (stationär)
100 nm	0.036	550 nm	280 ns	610 nm	560 ns	1.2 µm/s	<<1
1 µm	0.36	55 µm	28 µs	61 µm	56 µs	120 µm/s	<<1
10 µm	3.6	5.5 mm	2.8 ms	6.1 mm	5.6 ms	1.2 cm/s	<<1

Kinetische Verformung eines Tröpfchens beim Aufprall

Frage: Wie groß muss die Geschwindigkeit eines kugelförmigen Tröpfchens (Radius *R*, Fläche A_1) *ohne Unterstützung durch die Benetzung auf dem Substrat* sein, dass es sich beim Aufprall auf eine ebene Fläche gegen seine eigene Oberflächenspannung bei konstantem Volumen um den Faktor *f* zu einem Rotationsellipsoid (Fläche A_2, Radien $f^{1/2}$ *R*, $f^{1/2}$ *R*, *R* /*f*) abflacht?

Flächenzunahme: $A_2 - A_1 = \frac{2pR^2}{\sqrt{f^4 - f}} \cdot \left[\sqrt{f^6 - f^3} + \text{arcsin}\,h\left(\sqrt{f^3 - 1}\right)\right] - 4pR^2$

Oberflächenenergiedifferenz = kinetische Energie: $s\,(A_2 - A_1) \overset{!}{=} \frac{1}{2}\left(r\,\frac{4}{3}R^3 p\right)v^2$

→ Notwendige Geschwindigkeit: $v = \sqrt{\frac{3s\,(A_2 - A_1)}{2\,rR^3 p}}$ **, hierzu einige Beispiele:**

***R* [µm]**	**0.1**	**0.3**	**1**	**3**	**10**	**0.1**	**0.3**	**1**	**3**	**10**
f	**2**	**2**	**2**	**2**	**2**	**10**	**10**	**10**	**10**	**10**
***v* [m/s]**	**19.0**	**11.0**	**6.0**	**3.5**	**1.9**	**81.8**	**47.2**	**25.9**	**14.9**	**8.2**

n Geometrische Betrachtungen zum Sprühprozess

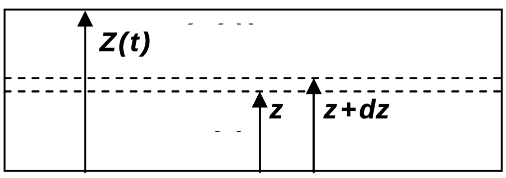
Gegeben sind die zeitabhängige Lackschichtdicke $d_S(t)$, die nach Abschluss des Sprühvorgangs ($t=T$) vorhandene Lackschichtdicke $D=d(t=T)$, der Abstand *B* Sprühdüse-Substrat, darauf ein Punkt im Abstand *b* von der Sprühdüse in Richtung Substrat (Radius des besprühten Kreises R_S), ein mittlerer Tröpfchenradius *R*, dessen Volumen *V* und Geschwindigkeit *v* und Radius des ‚Fladens' nach dem Aufprall R_F. Dann gilt für folgende Größen (Zahlenbeispiel: R_S=1cm, *D*=1µm, *T*=4s, *R*=3µm, *B*=10cm, *v*=5m/s, R_F=15µm):

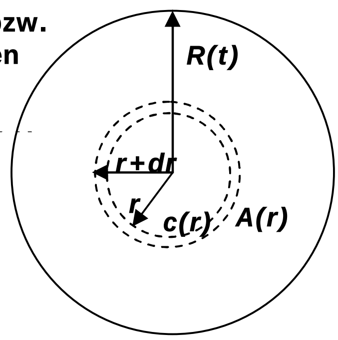
Gebildetes Tröpfchenvolumen/Zeit	$\Omega_V = \frac{4pR_S^2 D}{T}$	**(**$\approx 3\cdot 10^8\,mm^3 s^{-1}$**)**
Tröpfchengenerations- = Tröpfchenaufprallrate	$\Omega_N = \frac{3R_S^2 D}{TR^3}$	**(**$\approx 2.8\cdot 10^6\,s^{-1}$**)**
Rel. Lackkonzentration im Sprühnebel	$r_L = \frac{\Omega_V}{\Omega_{N_2}} = \frac{4pR_S^2 D}{T\,4pR_S^2 v(B)} = \frac{D}{Tv(B)}$	**(**$\approx 5\cdot 10^{-8}$**)**
Tröpfchenkonzentration im Sprühnebel	$r_T = \frac{r_L}{V} = \frac{3D}{4Tv(B)R^3 p}$	**(**$\approx 440 cm^{-3}$**)**
Durchschn. Tröpfchenabstand im Nebel	$\bar{d}_T = \sqrt[3]{1/r_T} = \sqrt[3]{\left(\frac{3D}{4Tv(B)R^3 p}\right)^{-1}}$	**(**$\approx 1.3mm$**)**
Tröpfchenstromdichte auf Substrat	$j_T = r_T v(B) = \frac{3D}{4TR^3 p}$	**(**$\approx 2.2\cdot 10^5\,cm^{-2}s^{-1}$**)**
Belackte Fläche/Zeit/Substratfläche	$\Lambda_F = j_T R_F^2 p = \frac{3DR_F^2}{4TR^3}$	**(**$\approx 1.6 s^{-1}$**)**

n Modellierung

Numerik

Schicht und Tröpfchen werden in endlich viele Filme bzw. Kugelschalen der Dicke *dz* bzw. *dr* zerlegt. Für die Schicht wird eine Einheitsfläche 1 angenommen, für das Tröpfchen bestimmt sich die Fläche jeder Kugelschale zu $A(r) = 4r^2 p$ **. Die zweite örtliche Ableitung der Lösemittelkonzentration bestimmt sich demnach zu:**





$$\frac{dg_{Schicht}(z,t)}{dz} = \frac{c(z+dz)+c(z-dz)-2c(z)}{dz^2}$$

$$\frac{dg_{Tröpfchen}(r,t)}{dr} = \frac{c(r+dr)\cdot A(r+dr)+c(r-dr)\cdot A(r-dr)-2c(r)\cdot A(r)}{A(r)\cdot dr^2}$$

In jedem Zeitschritt *dt* ändert sich an jedem Ort *x* (für das Tröpfchen durch *r* zu ersetzen) die Lösemittelkonzentration gemäß

$$dc = D(T,c(x))\cdot\frac{dg}{dx}\cdot dt,\quad dm = A(z)\cdot m_z\cdot dt$$

wobei in jedem Zeitschritt von der Oberfläche (an der Stelle *Z* bzw. *R*) über den Massenstrom die Menge d*m* an Lösemittel verdunstet. Nach jedem Zeitschritt berechnet sich die neue Schichtdicke bzw. der neue Tröpfchenradius zu

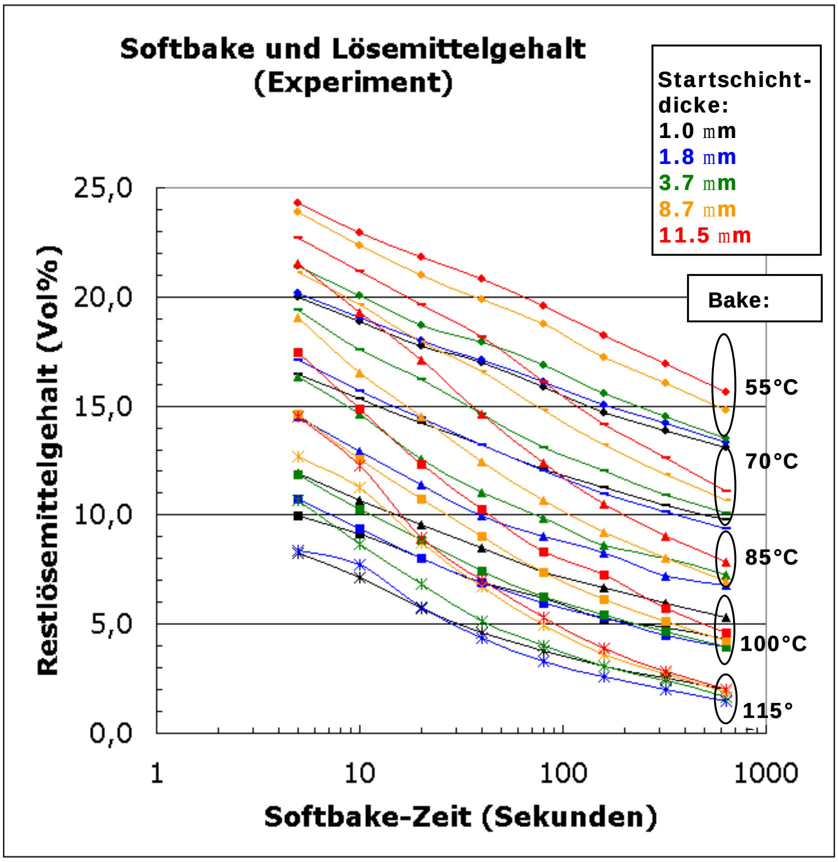
$$Z(t) = \left(Schichtvol.(t=0)-\left(Lösemittelvol.(t=0)-Lösemittelvol.(t)\right)\right)$$

$$R(t) = \left[\frac{3}{4\pi}\cdot\left(Tröpfchenvol.(t=0)-\left(Lösemittelvol.(t=0)-Lösemittelvol.(t)\right)\right)\right]^{1/3}$$

mit dem $$Lösemittelvolumen(t) = \sum_{alle\ dz} c(z,t)\cdot dz \quad bzw. \quad \sum_{alle\ dr} c(r,t)\cdot 4\pi r^2\cdot dr$$

Evaluierung der unbekannten Materialparameter

Für jede Schicht wurde ein Backschritt bei 120°C für 1 Stunde durchgeführt, um einen Restlösemittelgehalt von 0% zu definieren. Über den Schichtdickenverlust und die jeweiligen spezifischen Dichten von Harz und Lösemittel lassen sich damit die beiden Größen Schichtdicke und Restlösemittelgehalt korrelieren.



Der von den Größen $const^a_{diff}$, $const^b_{diff}$, D_0, E_a, $Z(t)$, t **und** T **aufgespannte Parameterraum wurde durchrastert und die Werte für** $const^a_{diff}$, $const^b_{diff}$, D_0 **und** E_a **bestimmt, welche nach folgender Bedingung die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erlauben:**

$$\sum_{alle\ Z_0,t,T}\frac{\left|Z_{Experiment}(const^a_{diff},const^b_{diff},D_0,E_a,t,T)-Z_{Simulation}(\ldots)\right|}{Z_{Experiment}(\ldots)} \overset{!}{=} Minimum$$

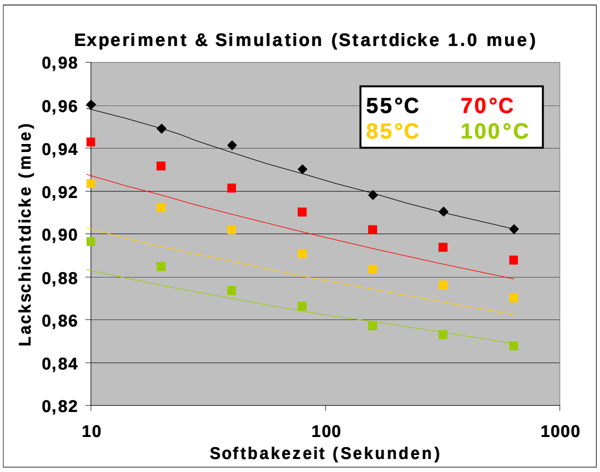
n Ergebnisse der numerischen Simulation

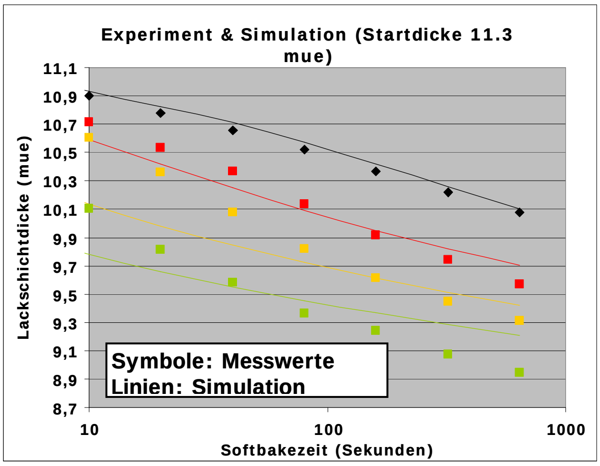
Diffusionsparameter

Mit einer mittleren Abweichung von 1.2% für alle Softbaketemperaturen (T = 55°C, 70°C, 85°C, 100°C und 115°C), alle Startschichtdicken (Z_0 = 1.0 µm ... 11.3 µm) und den Zeitraum t = 0 .. 640 Sekunden gelang dies für die Werte:

$const^a_{diff}$ **= 0.00394,** $const^b_{diff}$ **= 0.0218,** $D_0 = 7{,}67 \cdot 10^{-4}\,(m^2s)^{-1}$**,** E_a **= 1.426 eV**

Grafische Darstellung: Experiment und Simulation

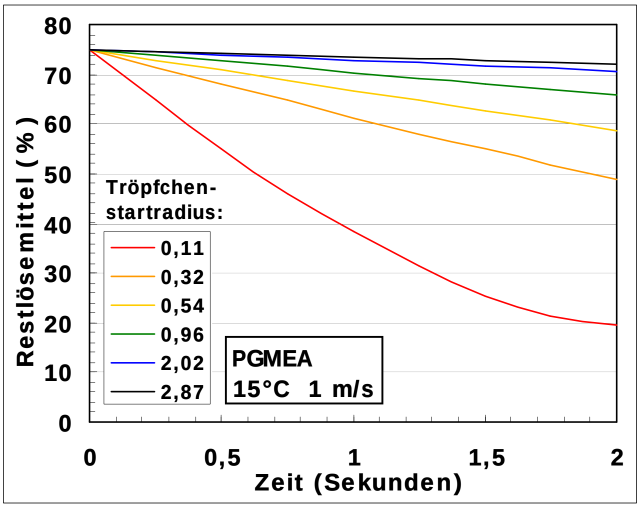


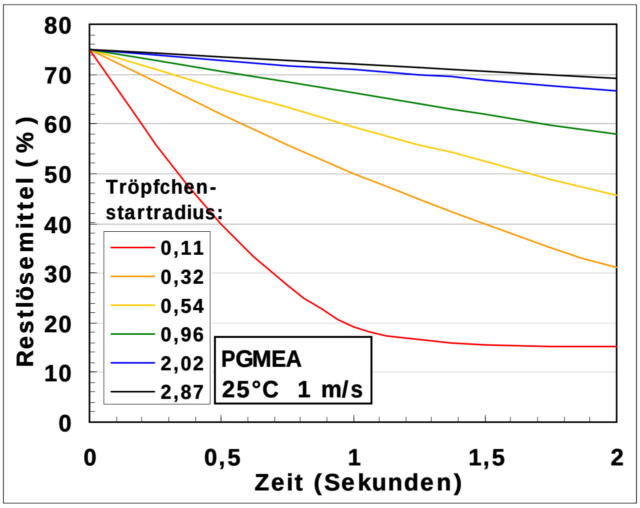


n Simulation von Sprühnebeln

Input: Häufigkeitsverteilung der Tröpfchenradien = modifizierte Log-Normalverteilung
Output: Relativgeschwindigkeit, Temperatur, Lösemittel wie in den Grafen angegeben

Lösemittelverlust (PGMEA) eines Tröpfchens im Sprühnebel:





Lösemittelverlust (PGMEA) des gesamten Sprühnebels: