



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201538974 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：104107556

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 10 日

(51)Int. Cl. : G01N27/42 (2006.01)

C25D21/12 (2006.01)

(30)優先權：2014/03/11 日本

2014-048161

2014/12/11 日本

2014-251155

(71)申請人：凸版印刷股份有限公司 (日本) TOPPAN PRINTING CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：小杉正博 KOSUGI, MASAHIRO (JP)；大久保利一 OKUBO, TOSHIKAZU (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：8 共 111 頁

(54)名稱

電鍍銅液分析裝置及電鍍銅液分析方法

(57)摘要

電鍍銅液分析裝置具備：分析用容器，係收容包含含有促進劑、抑制劑、及調平劑的添加劑的電鍍銅液之一部分作為分析用樣品；工作電極，係浸漬在分析用容器所收容的電鍍銅液，進行電子的授受；參考電極，係浸漬在電鍍銅液，用作為決定工作電極的電位之際的基準；相對電極，係浸漬在電鍍銅液；旋轉驅動部，係以一定的速度使工作電極旋轉；電流產生部，係在工作電極與相對電極之間流入電流密度一定的電流；電位測定部，係測定工作電極與參考電極之間的電位；和解析部，係解析流入電流後的經過時間與電位的關係。

發明摘要

※ 申請案號：104107556

※ 申請日：104.3.10

※IPC 分類：

G01N 27/42 (2006.01)

C25D 21/12 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

電鍍銅液分析裝置及電鍍銅液分析方法

【中文】

電鍍銅液分析裝置具備：分析用容器，係收容包含含有促進劑、抑制劑、及調平劑的添加劑的電鍍銅液之一部分作為分析用樣品；工作電極，係浸漬在分析用容器所收容的電鍍銅液，進行電子的授受；參考電極，係浸漬在電鍍銅液，用作為決定工作電極的電位之際的基準；相對電極，係浸漬在電鍍銅液；旋轉驅動部，係以一定的速度使工作電極旋轉；電流產生部，係在工作電極與相對電極之間流入電流密度一定的電流；電位測定部，係測定工作電極與參考電極之間的電位；和解析部，係解析流入電流後的經過時間與電位的關係。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

電鍍銅液分析裝置及電鍍銅液分析方法

【技術領域】

【0001】本發明涉及電鍍銅液分析裝置、及電鍍銅液分析方法。尤其是，涉及在形成在高密度安裝基板、半導體基板、及半導體封裝用基板的接觸孔或通孔(through hole)(以下稱為「孔」)內，使電鍍銅膜析出成長，從而分析在形成包含此電鍍銅膜的接觸孔電極或通孔電極(通路)之際使用的電鍍銅液的電鍍銅液分析裝置、及電鍍銅液分析方法。

本案主張基於2014年3月11日在日本申請的特願2014-048161號、及2014年12月11日在日本申請的特願2014-251155號的優先權，在此引用它們的內容。

【先前技術】

【0002】以往，利用使用電鍍銅液的電解鍍敷方法，在形成在高密度安裝基板、半導體基板、及半導體封裝用基板的接觸孔或通孔(以下簡稱為「孔」)內，使電鍍銅膜析出成長，形成包含此電鍍銅膜的接觸電極或通孔電極(通路)。

【0003】為了改善鍍敷皮膜的物性、析出性等，上述電鍍銅液添加了具有促進作用、抑制作用的添加劑。

作為有促進作用，即顯示促進效果(促進功能)的促

進劑，例如，可使用SPS(bis(sodiumsulfopropyl)disulfide，二硫雙(丙烷磺酸鈉))等。

作為有抑制作用，即顯示抑制效果的添加劑，抑制作用強，即抑制效果強，對通路內形成鍍銅的影響大的添加劑係抑制劑，抑制作用小，即抑制效果小，使鍍銅的平滑性提升的添加劑係調平劑(leveler)。

作為抑制劑，例如，可使用PEG(poly(ethylene glycol)，聚(乙二醇))等。

作為調平劑，例如，可使用聚胺等。

【0004】為了鍍敷膜的品質穩定化，管理、調整上述電鍍銅液所包含的添加劑的量(促進劑、抑制劑、及調平劑的濃度)是重要的。但是，從鍍敷反應開始時點起隨著時間經過，添加劑分解或是變質，因此必須也將其納入管理。

【0005】作為添加劑的管理，一般使用CVS(Cyclic Voltammetry Stripping，循環伏安剝離)法。CVS法係在鍍敷液中，以一定的速度使白金旋轉圓盤電極的電位重複變化，從而鍍金屬膜的析出及溶解重複在電極的表面發生。

【0006】CVS法，由於電位掃描速度一定，因此伏安圖上的溶解波峰面積係與平均析出速度成正比，平均析出速度係與鍍敷液中的添加劑濃度密切相關的。

CVS法可以藉由製作標準鍍敷液的檢量曲線來進行樣品鍍敷液中添加劑的定量分析。

【0007】使用CVS法的以往的CVS裝置，係例如即使

因電鍍銅液中的添加劑依從鍍敷反應開始時點起的經過時間陸續分解、變質而添加劑劣化，也將已劣化的添加劑份量包含在內作為添加劑濃度而進行分析。

【0008】作為考慮這種添加劑的劣化(換言之，電鍍銅液中添加劑的分解、變質)的分析方法，已知有專利文獻1記載的技術。

專利文獻1揭露了使用CVS法，分析作為促進劑所添加的SPS的分解物的MPSA(3-mercaptopropylsulfonic acid, 3-巯基丙基磺酸)。

此外，專利文獻2揭露了使用伏安法進行調平劑成分的分解物的分析。

然而，專利文獻1、2所揭露的分析方法可以用以往的CVS裝置實施，但是需要複雜的操作。具體而言，需要重複好幾次電位掃描以調查其變化，或以不同的稀釋率所準備的2種鍍敷液進行測定的操作等。

【0009】與專利文獻1、2記載的方法相比，作為用更簡便的方法分析電鍍銅液所包含的添加劑的分解物的影響的方法，已知有專利文獻3、4記載的技術。

專利文獻3揭露了藉由對包含作為添加劑的光澤劑及調平劑的電鍍銅液進行定電流電解以得到時間-電位曲線，來求出添加劑量的分析方法。

專利文獻4揭露了對包含添加劑的電鍍銅液進行定電流電解，從所得到的時間-電位曲線判斷電鍍銅液的狀態的分析方法。

在進行專利文獻3、4的分析方法的情況下，使用旋

轉電極。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0010】

[專利文獻1]美國專利第7291253號說明書

[專利文獻2]美國專利第7879222號說明書

[專利文獻3]美國專利第5223118號說明書

[專利文獻4]美國專利第8440555號說明書

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0011】然而，專利文獻3所揭露的分析方法，並不是進行基於所得到的結果求出與鍍銅析出的電極反應有關的參數的做法(approach)，無法進行定量的解析。

此外，專利文獻4所揭露的分析方法，在將資料近似為波茲曼函數以定量化的點上是實用的。但是，理論的證據並不能說是充分的，因此藉由解析分析結果所得到的參數未必是基於理論正確地顯示鍍銅析出的電極反應。

【0012】因此，專利文獻3、4所揭露的分析方法難以將與鍍銅析出的電極反應有關的參數掌握為基於理論的定量值。

又，在此所稱的「與鍍銅析出的電極反應有關的參數」，係指隨電鍍銅液中所包含的促進劑、抑制劑、及調平劑各自效果的均衡(balance)而變化，顯示測定所得到的曲線圖表(graph)的形狀的特徵的參數，由曲線圖表的形狀掌握鍍敷液的狀態(例如，促進劑、抑制劑、及調

平劑的狀態)的定量值。

【0013】即，在使用由專利文獻3、4所揭露的分析方法所得到的結果，進行例如促進劑、抑制劑、及調平劑等的電鍍銅液所包含的添加劑的調整的情況下，無法高精度地進行添加劑的管理。

【0014】本發明係有鑑於如上述的問題所完成者，提供在使用定電流電解法管理包含添加劑的電鍍銅液的狀態之際，能夠精度更佳地在定量上進行管理的電鍍銅液分析裝置及電鍍銅液分析方法。

[解決課題之手段]

【0015】本發明的第1態樣，係一種電鍍銅液分析裝置，具備：分析用容器，係收容包含含有促進劑、抑制劑、及調平劑的添加劑的電鍍銅液之一部分作為分析用樣品；工作電極，係浸漬在前述分析用容器所收容的前述電鍍銅液，進行電子的授受；參考電極，係浸漬在前述分析用容器所收容的前述電鍍銅液，用作為決定前述工作電極的電位之際的基準；相對電極，係浸漬在前述分析用容器所收容的前述電鍍銅液；旋轉驅動部，係以一定的速度使前述工作電極旋轉；電流產生部，係在前述工作電極與前述相對電極之間流入電流密度一定的電流；電位測定部，係測定前述工作電極與前述參考電極之間的電位；及解析部，係解析流入前述電流後的經過時間與前述電位的關係；前述解析部，係在解析前述經過時間與前述電位的關係之際，基於在鍍銅膜的析出反應的過程中在前述工作電極表面產生的Cu(I)種，係隨著

前述鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於前述工作電極表面的前述抑制劑，前述調平劑，係隨著前述鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於前述工作電極表面的前述Cu(I)種，前述Cu(I)種係至少與前述促進劑形成錯合物而顯示促進功能這樣的反應機構，算出表示前述電鍍銅液的狀況(condition)的參數，使用前述參數以特定前述電鍍銅液的狀況。

上述促進劑無法以單體顯示促進功能，而與Cu(I)種形成錯合物以負責將化學上不穩定的Cu(I)種穩定化。化學上不穩定的Cu(I)種係至少與促進劑形成錯合物以顯示促進功能。例如，化學上不穩定的Cu(I)種係與促進劑、促進劑的分解物、及氯等形成錯合物以顯示促進功能。

又，在本說明書中，「電鍍銅液的狀況」係指當電解電鍍銅液時，影響在對象物上所析出的銅的物性或析出性的關於鍍敷液成分的因子。

【0016】本發明的第2態樣，係在上述第1態樣的電鍍銅液分析裝置中，前述解析部，較佳為基於下述式(1)~(4)解析前述電位測定部所測定的前述經過時間與前述電位的關係，算出 i_i 、 i_a 、 i_l 、 C_a^*/T_i 、及 $k_2 \cdot C_l/T_i$ 作為前述參數。

[數學式1]

$$\eta = AT \cdot \ln \left[\frac{i_i}{I} \cdot \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} + \frac{i_l - i_a}{I} \cdot \exp \left(-\frac{k_2 C_l}{T_i} t \right) \right] \dots (1)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \dots (2)$$

$$B = \frac{1}{nFd} \dots (3)$$

$$C_a^* = \frac{kC_a}{BI} \dots (4)$$

其中，η係前述電位，T係前述一定的溫度，I係前述電流密度，t係前述經過時間，i_i係在前述抑制劑存在之際的前述鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度，i_a係在前述Cu(I)種存在之際的前述鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度，i_l係在前述調平劑存在之際的前述鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度，C_a係溶液本體中的前述促進劑的濃度，C_l係溶液本體中的前述調平劑的濃度，T_i係鍍銅膜表面中的前述抑制劑的飽和被覆量，k係因吸附速度的不同而前述抑制劑由前述Cu(I)種所依時取代的反應速度，k₂係因吸附速度的不同而前述Cu(I)種由前述調平劑所依時取代的反應速度，R係氣體常數，α係移動係數，F係法拉第常數，d係銅的莫耳密度，n係銅的價數。

【0017】本發明的第3態樣，係一種電鍍銅液分析裝置，具備：分析用容器，係收容包含含有促進劑、抑制劑、及調平劑的添加劑的電鍍銅液之一部分作為分析用樣品；工作電極，係浸漬在前述分析用容器所收容的前述電鍍銅液，進行電子的授受；參考電極，係浸漬在前述分析用容器所收容的前述電鍍銅液，用作為決定前述

工作電極的電位之際的基準；相對電極，係浸漬在前述分析用容器所收容的前述電鍍銅液；旋轉驅動部，係以一定的速度使前述工作電極旋轉；電流產生部，係在前述工作電極與前述相對電極之間流入電流密度一定的電流；電位測定部，係測定前述工作電極與前述參考電極之間的電位；及解析部，係解析流入前述電流後的經過時間與前述電位的關係；前述解析部，係在解析前述經過時間與前述電位的關係之際，基於在鍍銅膜的析出反應的過程中在前述工作電極表面產生的Cu(I)種，係隨著前述鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於前述工作電極表面的前述抑制劑，前述調平劑，係隨著前述鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於前述工作電極表面的前述抑制劑，前述Cu(I)種係至少與促進劑形成錯合物而顯示促進功能這樣的反應機構，算出表示前述電鍍銅液的狀況的參數，使用前述參數以特定前述電鍍銅液的狀況。

又，促進劑無法以單體顯示促進功能，而與Cu(I)種形成錯合物以負責將化學上不穩定的Cu(I)種穩定化。化學上不穩定的Cu(I)種係至少與促進劑形成錯合物以顯示促進功能。例如，化學上不穩定的Cu(I)種係與促進劑、促進劑的分解物、及氫等形成錯合物以顯示促進功能。

【0018】本發明的第4態樣，係在上述第3態樣的電鍍銅液分析裝置中，前述解析部，較佳為基於下述式(5)~(8)解析前述電位測定部所測定的前述經過時間與前述電位的關係，算出 i_i 、 i_a 、 i_l 、 C_a^*/T_i 、及 $k_3 \cdot C_l/T_i$ 作為前述參數。

[數學式 2]

$$\eta = AT \cdot \ln \left[\frac{i_l}{I} \cdot \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} + \frac{i_l - i_i}{I} \cdot \exp \left(-\frac{k_3 C_l}{T_i} t \right) \right] \dots (5)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \dots (6)$$

$$B = \frac{1}{nFd} \dots (7)$$

$$C_a^* = \frac{kC_a}{BI} \dots (8)$$

其中，η係前述電位，T係前述一定的溫度，I係前述電流密度，t係前述經過時間，i_l係在前述抑制劑存在之際的前述鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度，i_a係在前述Cu(I)種存在之際的前述鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度，i_i係在前述調平劑存在之際的前述鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度，C_a係溶液本體中的前述促進劑的濃度，C_l係溶液本體中的前述調平劑的濃度，T_i係前述鍍銅膜表面中的前述抑制劑的飽和被覆量，k係因吸附速度的不同而前述抑制劑由前述Cu(I)種所依時取代的反應速度，k₃係因吸附速度的不同而前述抑制劑由前述調平劑所依時取代的反應速度，R係氣體常數，α係移動係數，F係法拉第常數，d係銅的莫耳密度，n係銅的價數。

【0019】本發明的第5態樣，係一種電鍍銅液分析裝置，具備：分析用容器，係收容包含作用為促進劑及抑制劑的添加劑的電鍍銅液的一部分作為分析用樣品；工作電極，係浸漬在前述分析用容器所收容的前述電鍍銅

液，進行電子的授受；參考電極，係浸漬在前述分析用容器所收容的前述電鍍銅液，用作為決定前述工作電極的電位之際的基準；相對電極，係浸漬在前述分析用容器所收容的前述電鍍銅液；旋轉驅動部，係以一定的速度使前述工作電極旋轉；電流產生部，係在前述工作電極與前述相對電極之間流入電流密度一定的電流；電位測定部，係測定前述工作電極與前述參考電極之間的電位；及和解析部，係解析流入前述電流後的經過時間與前述電位的關係；前述解析部，係在解析前述經過時間與前述電位的關係之際，基於在鍍銅膜的析出反應的過程中在前述工作電極表面產生的Cu(I)種，係隨著前述鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於前述工作電極表面的前述抑制劑，前述Cu(I)種係至少與前述促進劑形成錯合物而顯示促進功能這樣的反應機構，算出表示前述電鍍銅液的狀況的參數，使用前述參數以特定前述電鍍銅液的狀況。

又，促進劑無法以單體顯示促進功能，而與Cu(I)種形成錯合物以負責將化學上不穩定的Cu(I)種穩定化。化學上不穩定的Cu(I)種係至少與促進劑形成錯合物以顯示促進功能。例如，化學上不穩定的Cu(I)種係與促進劑、促進劑的分解物、及氯等形成錯合物以顯示促進功能。

【0020】本發明的第6態樣，係在上述第5態樣的電鍍銅液分析裝置中，前述解析部，較佳為基於下述式式(41)、(61)~(63)解析前述電位測定部所測定的前述經過時間與前述電位的關係，算出 i_i 、 i_a 、及 C_a^*/T_i 作為前述

參數。

[數學式 3]

$$\eta = A \cdot T \left[\ln \left\{ \frac{i_i}{I} \exp \left(-B \cdot I \frac{C_a^*}{T_i} t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-B \cdot I \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} \right\} \right] \dots (41)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \dots (61)$$

$$B = \frac{1}{n F d} \dots (62)$$

$$C_a^* = \frac{k C_a}{B I} \dots (63)$$

其中，η係前述電位，T係前述一定的溫度，I係前述電流密度，t係前述經過時間，i_i係在前述抑制劑存在之際的前述鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度，i_a係在前述Cu(I)種存在之際的前述鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度，C_a係溶液本體中的前述促進劑的濃度，T_i係前述鍍銅膜表面中的前述抑制劑的飽和被覆量，k係因吸附速度的不同而前述抑制劑由前述Cu(I)種所依時取代的反應速度，R係氣體常數，α係移動係數，F係法拉第常數，d係銅的莫耳密度，n係銅的價數。

【0021】本發明的第7態樣，係在上述第5態樣的電鍍銅液分析裝置中，前述解析部，較佳為基於下述式(42)、(64)~(66)解析前述電位測定部所測定的前述經過時間與前述電位的關係，算出i_a、及C_a^{*}/T_i作為前述參數。

[數學式 4]

$$\eta = A \cdot T \left[\ln \left(\frac{i_a}{I} \right) + \ln \left\{ 1 - \exp \left(- B \cdot I \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} \right] \quad \dots (42)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \quad \dots (64)$$

$$B = \frac{1}{nFd} \quad \dots (65)$$

$$C_a^* = \frac{kC_a}{BI} \quad \dots (66)$$

其中， η 係前述電位， T 係前述一定的溫度， I 係前述電流密度， t 係前述經過時間， i_a 係在前述Cu(I)種存在之際的前述鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， C_a 係溶液本體中的前述促進劑的濃度， T_i 係前述鍍銅膜表面中的前述抑制劑的飽和被覆量， k 係因吸附速度的不同而前述抑制劑由前述Cu(I)種所依時取代的反應速度， R 係氣體常數， α 係移動係數， F 係法拉第常數， d 係銅的莫耳密度， n 係銅的價數。

【0022】本發明的第8態樣係設定為以下的方法：對保持在一定的溫度下的、包含含有促進劑、抑制劑、及調平劑的添加劑的電鍍銅液，浸漬工作電極、參考電極、及相對電極，以一定的速度使前述工作電極旋轉，在前述工作電極與前述相對電極之間流入電流密度一定的電流，測定前述工作電極與前述參考電極之間的電位，在解析流入前述電流後的經過時間與前述電位的關係之際，基於在鍍銅膜的析出反應的過程中在前述工作電極表面產生的Cu(I)種，係隨著前述鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於前述工作電極表面的前述抑制劑，前述調平劑，係隨著前述鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於前述工作電極表面的前述Cu(I)種，前述Cu(I)種係至少與

前述促進劑形成錯合物而顯示促進功能這樣的反應機構，算出表示前述電鍍銅液的狀況的參數，使用前述參數以特定前述電鍍銅液的狀況。

又，促進劑無法以單體顯示促進功能，而與Cu(I)種形成錯合物以負責將化學上不穩定的Cu(I)種穩定化。化學上不穩定的Cu(I)種係至少與促進劑形成錯合物以顯示促進功能。

【0023】本發明的第9態樣，係在上述第8態樣的電鍍銅液分析方法中，較佳為在解析流入前述電流後的經過時間與前述電位的關係之際，基於下述式(1)~(4)解析前述經過時間與前述電位的關係，算出 i_i 、 i_a 、 i_l 、 C_a^*/T_i 、及 $k_2 \cdot C_l/T_i$ 作為前述參數。

[數學式 5]

$$\eta = AT \cdot \ln \left[\frac{i_i}{I} \cdot \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} + \frac{i_l - i_a}{I} \cdot \exp \left(-\frac{k_2 C_l}{T_i} t \right) \right] \dots (1)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \dots (2)$$

$$B = \frac{1}{nFd} \dots (3)$$

$$C_a^* = \frac{kC_a}{BI} \dots (4)$$

其中， η 係前述電位， T 係前述一定的溫度， I 係前述電流密度， t 係前述經過時間， i_i 係在前述抑制劑存在之際的前述鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， i_a 係在前述Cu(I)種存在之際的前述鍍銅膜的析出反應時的交

換電流密度， i_1 係在前述調平劑存在之際的前述鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， C_a 係溶液本體中的前述促進劑的濃度， C_1 係溶液本體中的前述調平劑的濃度， T_i 係前述鍍銅膜表面中的前述抑制劑的飽和被覆量， k 係因吸附速度的不同而前述抑制劑由前述Cu(I)種所依時取代的反應速度， k_2 係因吸附速度的不同而前述Cu(I)種由前述調平劑所依時取代的反應速度， R 係氣體常數， α 係移動係數， F 係法拉第常數， d 係銅的莫耳密度， n 係銅的價數。

【0024】本發明的第10態樣係一種電鍍銅液分析方法：對保持在一定的溫度下的、包含含有促進劑、抑制劑、及調平劑的添加劑的電鍍銅液，浸漬工作電極、參考電極、及相對電極，以一定的速度使前述工作電極旋轉，在前述工作電極與前述相對電極之間流入電流密度一定的電流，測定前述工作電極與前述參考電極之間的電位，在解析流入前述電流後的經過時間與前述電位的關係之際，基於在鍍銅膜的析出反應的過程中在前述工作電極表面產生的Cu(I)種，係隨著前述鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於前述工作電極表面的前述抑制劑，前述調平劑，係隨著前述鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於前述工作電極表面的前述抑制劑，前述Cu(I)種係至少與前述促進劑形成錯合物而顯示促進功能這樣的反應機構，算出表示前述電鍍銅液的狀況的參數，使用前述參數以特定明前述電鍍銅液的狀況。

又，促進劑無法以單體顯示促進功能，而與Cu(I)種

形成錯合物以負責將化學上不穩定的 Cu(I)種穩定化。化學上不穩定的 Cu(I)種係至少與前述促進劑形成錯合物以顯示促進功能。

【0025】本發明的第11態樣，係在上述第10態樣的電鍍銅液分析方法中，較佳為在解析流入前述電流後的經過時間與前述電位的關係之際，基於下述式(5)~(8)解析前述經過時間與前述電位的關係，算出 i_i 、 i_a 、 i_l 、 C_a^*/T_i 、及 $k_3 \cdot C_l/T_i$ 作為前述參數。

[數學式 6]

$$\eta = AT \cdot \ln \left[\frac{i_l}{I} \cdot \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} + \frac{i_l - i_l}{I} \cdot \exp \left(-\frac{k_3 C_l}{T_i} t \right) \right] \dots (5)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \dots (6)$$

$$B = \frac{1}{nFd} \dots (7)$$

$$C_a^* = \frac{kC_a}{BI} \dots (8)$$

其中， η 係前述電位， T 係前述一定的溫度， I 係前述電流密度， t 係前述經過時間， i_i 係在前述抑制劑存在之際的前述鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， i_a 係在前述 Cu(I)種存在之際的前述鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， i_l 係在前述調平劑存在之際的前述鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， C_a 係溶液本體中的前述促進劑的濃度， C_l 係溶液本體中的前述調平劑的濃度， T_i 係前述鍍銅膜表面中的前述抑制劑的飽和被覆量， k 係因吸附速度的不同而前述抑制劑由前述 Cu(I)種所依時取

代的反應速度， k_3 係因吸附速度的不同而前述抑制劑由前述調平劑所依時取代的反應速度， R 係氣體常數， α 係移動係數， F 係法拉第常數， d 係銅的莫耳密度， n 係銅的價數。

【0026】本發明的第12態樣，係一種電鍍銅液分析裝置，具備：分析用容器，係包含作用為促進劑及抑制劑的添加劑，收容電鍍銅液的一部分作為分析用樣品；工作電極，係浸漬在前述分析用容器所收容的前述電鍍銅液，進行電子的授受；參考電極，係浸漬在前述分析用容器所收容的前述電鍍銅液，作為決定前述工作電極的電位之際的基準；相對電極，係浸漬在前述分析用容器所收容的前述電鍍銅液；旋轉驅動部，係以一定的速度使前述工作電極旋轉；電流產生部，係在前述工作電極與前述相對電極之間流入電流密度一定的電流；電位測定部，係測定前述工作電極與前述參考電極之間的電位；和解析部，係解析流入前述電流後的經過時間與前述電位的關係；前述解析部，係在解析前述經過時間與前述電位的關係之際，基於在鍍銅膜的析出反應的過程中在前述工作電極表面產生的 Cu(I) 種，係隨著前述鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於前述工作電極表面的前述抑制劑，前述 Cu(I) 種顯示前述促進功能這樣的反應機構，算出表示前述電鍍銅液的狀況的參數，使用前述參數以特定前述電鍍銅液的狀況。

又，「電鍍銅液的狀況」係指總結當電解電鍍銅液時，影響對象物上所析出的銅的物性及析出性的、與鍍

敷液有關的特性而表現的因子。

【0027】根據上述第12態樣，便能夠在解析流入電流後的經過時間和工作電極與參考電極之間的電位的關係之際，基於在測定中的銅析出反應的過程中產生在工作電極表面的Cu(I)種，係隨著析出反應的進行取代電極表面的抑制劑，而Cu(I)種本身顯示促進功能這樣的反應機構，以得到與鍍敷液的狀況有關的參數。

【0028】此外，例如，使用所得到的參數，管理、保持鍍敷裝置使用中的電鍍銅液的狀況，從而可以穩定地維持鍍敷皮膜的物性及析出性。

【0029】本發明的第13態樣，係在上述第12態樣的電鍍銅液分析裝置中，前述解析部亦可基於下述式(41)、(61)~(63)解析前述經過時間與前述電位的關係，算出 i_i 、 i_a 、及 C_a^*/T_i 作為前述參數。

【0030】

[數學式 7]

$$\eta = A \cdot T \left[\ln \left\{ \frac{i_i}{I} \exp \left(-B \cdot I \frac{C_a^*}{T_i} t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-B \cdot I \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} \right\} \right] \dots (41)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \dots (61)$$

$$B = \frac{1}{nFd} \dots (62)$$

$$C_a^* = \frac{kC_a}{BI} \dots (63)$$

其中， η 係前述電位， T 係前述一定的溫度， I 係前述電流密度， t 係前述經過時間， i_i 係在前述抑制劑存在之

際的前述鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， i_a 係在前述Cu(I)種存在之際的前述鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， C_a 係溶液本體中的前述促進劑的濃度， T_i 係前述鍍銅膜表面中的前述抑制劑的飽和被覆量， k 係因吸附速度的不同而前述抑制劑由前述Cu(I)種所依時取代的反應速度， R 係氣體常數， α 係移動係數， F 係法拉第常數， d 係銅的莫耳密度， n 係銅的價數。

【0031】根據上述第13態樣，便能使用式(41)，解析經過時間與電位的關係，從而在特定電鍍銅液的狀況之際精度佳地求出必要的參數。

【0032】本發明的第14態樣，係在上述第12態樣的電鍍銅液分析裝置中，可以基於下述式(42)、(64)~(66)解析前述經過時間與前述電位的關係，算出 i_a 、及 C_a^*/T_i 作為前述參數。

[數學式8]

$$\eta = A \cdot T \left[\ln \left(\frac{i_a}{I} \right) + \ln \left\{ 1 - \exp \left(- B \cdot I \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} \right] \quad \dots (42)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \quad \dots (64)$$

$$B = \frac{1}{nFd} \quad \dots (65)$$

$$C_a^* = \frac{kC_a}{BI} \quad \dots (66)$$

其中， η 係前述電位， T 係前述一定的溫度， I 係前述電流密度， t 係前述經過時間， i_a 係在前述Cu(I)種存在之際的前述鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， C_a 係溶液本體中的前述促進劑的濃度， T_i 係前述鍍銅膜表面中的前述抑制劑的飽和被覆量， k 係因吸附速度的不同而前

述抑制劑由前述 Cu(I)種所依時取代的反應速度， R 係氣體常數， α 係移動係數， F 係法拉第常數， d 係銅的莫耳密度， n 係銅的價數。

【0033】根據上述第14態樣，便能夠使用式(42)，解析經過時間與電位的關係，從而與使用式(41)的情況相比，可簡便地進行解析。

[發明的效果]

【0034】根據上述本發明的態樣，則在測定浸漬在電鍍銅液的分析用樣品的工作電極與參考電極之間的電位，解析經過時間與電位的關係之際，基於隨著鍍銅膜的析出反應的進行，調平劑陸續取代 Cu(I)種、或者是抑制劑，Cu(I)種至少與促進劑形成錯合物而顯示促進功能這樣的反應機構，算出表示電鍍銅液的狀況的參數。因此，在使用定電流電解法管理包含添加劑的電鍍銅液的狀態之際，能精度更佳地在定量上進行管理。

又，此時，抑制劑被 Cu(I)種取代；或者是抑制劑被 Cu(I)種取代，該 Cu(I)種再被調平劑取代；或者是抑制劑被 Cu(I)種取代，抑制劑還被調平劑取代。

【圖式簡單說明】

【0035】

第1圖係顯示本發明的實施形態的電鍍銅液分析裝置的構成之一例的概略圖。

第2圖係顯示使用於本發明的實施形態的電鍍銅液分析裝置的工作電極的前端部之一例的圖。

第3圖係顯示使用本發明的第1實施形態的電鍍銅裝

置的實施例1、2中的測定資料及解析結果之一例的曲線圖表。

第4圖係顯示使用本發明的第2實施形態的電鍍銅裝置的實施例3、4中的測定資料及解析結果之一例的曲線圖表。

第5圖係顯示使用本發明的第3實施形態的電鍍銅裝置的實施例5、6中的測定資料及解析結果之一例的曲線圖表。

第6圖係顯示使用本發明的第4實施形態的電鍍銅裝置的實施例7、8中的測定資料及解析結果之一例的曲線圖表。

第7圖係顯示本發明的實施例29中針對在電鍍銅裝置所採取的鍍敷液 P_1 、 P_2 ，對用第1圖所示的電鍍銅液分析裝置進行測定得到的時間-電位曲線(分別為溶液I、溶液II)，合併基於式(41)進行曲線近似(curve fitting)而得到的結果(分別為模擬I、模擬II)的圖。

第8圖係顯示本發明的實施例30中針對在電鍍銅裝置所採取的鍍敷液 P_1 、 P_2 ，對用本發明的分析裝置進行測定得到的時間-電位曲線(分別為溶液I、溶液II)，合併基於式(42)進行曲線近似而得到的結果(分別為模擬III、模擬IV)的圖。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0036】以下，針對本發明的各實施形態參照附加圖式加以說明。在全部的圖式中，即使是在實施形態不

同的情況下，對同一或是相應的構件賦予同一元件符號，省略共通的說明。

以下的說明使用的圖式，係說明本發明的實施形態的構成的，所圖示的各部份的大小或厚度或尺寸有與實際的電鍍銅液分析裝置的尺寸關係不同的情況。

【0037】第1實施形態

針對本發明的第1實施形態的電鍍銅液分析裝置加以說明。

第1圖係顯示本發明的第1實施形態的電鍍銅液分析裝置的構成之一例的概略圖。第2圖係顯示使用於本發明的第1實施形態的電鍍銅液分析裝置的工作電極的前端部之一例的圖。

【0038】如第1圖所示，本實施形態的電鍍銅液分析裝置10具有：架子11、分析用容器12、溫度保持部15、電極支持部16、工作電極18、參考電極19、相對電極21、旋轉驅動部23、電流產生部26、電位測定部28、控制器25、和解析部31。

【0039】架子11具有搭載分析用容器12及溫度保持部15的座台部11A。

分析用容器12係收容將分析對象的電鍍銅液13的一部分作為分析用樣品的容器。分析用容器12係配置在架子11的座台部11A上。

作為分析對象的電鍍銅液13，例如，能舉出未圖示的適宜的鍍敷裝置所使用的電鍍銅液13。但是，分析對象並不限於使用完畢的電鍍銅液13，例如，也可能是基

於取得狀況良好的情況的比較資料等的目的而分析未使用的電鍍銅液 13。

【0040】在此，針對電鍍銅液 13 加以說明。

電鍍銅液 13 能包含至少 Cu(II) 離子、和添加劑。

添加劑係混合顯示促進劑、抑制劑、及調平劑的作用的成分。這些成分大多是添加個別的化合物作為促進劑、抑制劑、及調平劑，但也可以使用以複數個官能基顯示複數個作用的化合物。

作為促進劑，例如，能使用 SPS[bis(sodiumsulfopropyl)disulfide，二硫雙(丙烷磺酸鈉)]等的含硫黃化合物。

作為抑制劑，例如，能使用聚環氧乙烷或聚環氧丙烷等水溶性聚合物、PEG[poly(ethylene glycol)，聚(乙二醇)]等。

作為調平劑，例如，能使用聚胺、聚丙烯酸胺、聚(N-甲基二烯丙基胺)、聚(N-乙烯基吡咯酮)、聚(氯化 N-乙烯基-N'-甲基咪唑鎓)等有機化合物。

電鍍銅液 13 所包含的上述添加劑可由許多供應商以單體或各種組合供給。

【0041】電鍍銅液 13 可以包含成為 Cu(II) 離子的相對離子的陰離子(例如，硫酸離子)、酸(例如，硫酸)、及氯離子。

電鍍銅液 13 所包含的 Cu(II) 離子的量，例如，能設定在 2g/L~70g/L 的範圍。此外，硫酸的量，例如，能設定在 10g/L~200g/L 的範圍內。此外，氯的量，例如，1g/L~150mg/L 的範圍內是適當的範圍。

各自的最適量，按照進行電鍍銅液13的性能評價等決定的話即可。此外，添加劑成分的濃度也是一樣的。

【0042】溫度保持部15係以包圍分析用容器12的外周側面的方式，載置於座台部11A上。溫度保持部15係將分析用容器12所收容的電鍍銅液13的溫度保持在一定的溫度。

作為電鍍銅液13的溫度，例如，較佳為從20℃~35℃當中選出。此外，作為能當做一定的溫度變動，係±1K。

作為溫度保持部15，例如，能使用恆溫水槽。

藉由具有這樣的溫度保持部15，能使分析的精度穩定。

又，第1圖，作為一例，圖示包圍分析用容器12的外周側面的溫度保持部15，但溫度保持部15也可以是不僅包覆分析用容器12的外周側面，還包覆分析用容器12的底面的構成。

【0043】電極支持部16係固定在架子11的上端部。電極支持部16係以與分析用容器12所收容的電鍍銅液13的液面對向的方式配置。

電極支持部16係支持後述的工作電極18、參考電極19、及相對電極21的後端的構件。

【0044】在本實施形態中，使用工作電極18、參考電極19、及相對電極21所測定的電位係依工作電極18、參考電極19、及相對電極21的位置關係變化。

因此，較佳為在工作電極18、參考電極19、及相對電極21的位置始終被固定的狀態下進行電位的測定。例

如，每次替換電鍍銅液13(分析用樣品)，就必須調整工作電極18、參考電極19、及相對電極21的位置關係的構成是不佳的。

因此，爲了測定再現性更佳的電位資料，作爲電極支持部16，較佳爲採用工作電極18、參考電極19、及相對電極21的位置關係是可以固定的構成。

【0045】工作電極18，係以工作電極18的前端部被浸漬在電鍍銅液13的方式，透過後述的旋轉驅動部23，由電極支持部16所支持。

工作電極18係與電鍍銅液13內的化學種進行電子的授受的電極。

【0046】如第2圖所示，工作電極18具有外裝構件35、工作電極本體37、和導線39。

外裝構件35係作成圓柱形狀的絕緣構件。

外裝構件35的前端部係形成有平坦的前端面35a。前端面35a的中心部係形成有包含收容工作電極本體37的凹部的工作電極本體收容部35A。

【0047】工作電極本體37，係用具有導電性的材料構成，收容在工作電極本體收容部35A。

工作電極本體37具有從外裝構件35露出的表面37a。藉此，若工作電極本體37被浸漬在電鍍銅液13，工作電極本體37便可以在表面37a中與電鍍銅液13接觸。

作爲工作電極本體37的形狀，例如，較佳爲圓盤狀的電極，但不限於此。

表面37a的表面積，例如，較佳爲設定在 $0.01\text{cm}^2 \sim 1$

cm²的範圍內。

作為工作電極本體37的材料，例如，能使用電性上穩定的白金等貴金屬材料。

又，外裝構件35、工作電極本體37、及表面37a的形狀不限於上述形狀或者是圖示的形狀。

【0048】導線39，係一端與工作電極本體37連接，並且與電流產生部26電性連接。

【0049】如第1圖所示，參考電極19，係以參考電極19的前端部被浸漬在電鍍銅液13的方式，由電極支持部16所支持。

參考電極19係用作為決定工作電極18的電位之際的基準的電極。

作為參考電極19的材料，例如，能使用飽和甘汞(Hg/Hg₂Cl₂)或銀/氯化銀(Ag/AgCl)等。

【0050】相對電極21，係以相對電極21的前端部被浸漬在電鍍銅液13的方式，由電極支持部16所支持。

相對電極21，係在其與工作電極18之間，將電流流入電鍍銅液13，使反應發生在電極與電鍍銅液13的界面的電極。

作為相對電極21，例如，能使用溶性電極的銅電極，或是不溶性電極的白金被覆鈦電極等。

相對電極21的表面積，為了不使全部電流因這個電極上的反應而受到限制，較佳為可浸漬在電鍍銅液13的表面積是工作電極18的工作電極本體37的表面37a的表面積以上。在相對電極21中，可浸漬在電鍍銅液13的表

面積，具體而言，例如，較佳為工作電極本體37的表面37a的1倍以上50倍以下。

相對電極21有也稱為對極或者是輔助電極的情形。

【0051】旋轉驅動部23係收容在電極支持部16內，與工作電極18的後端連接。

旋轉驅動部23係以一定的速度使工作電極18旋轉的裝置部份。

利用旋轉驅動部23的工作電極18的旋轉數(旋轉速度)，例如，能設定在10rpm~8000rpm的範圍內。

若利用旋轉驅動部23改變工作電極18的旋轉數，電鍍銅液13中的添加劑的擴散狀態便發生變化。因此，依照旋轉數的大小，根據添加劑的各成分的濃度差，後述的電位測定資料容易出現差異的程度也發生變化。

因此，較佳為按照進行改變旋轉數的實驗等進行事前檢討，來預先發現比較容易看到因添加劑各成分的構成而測定資料變化的旋轉數，使用此旋轉數進行後述的電位測定。

利用旋轉驅動部23的工作電極18的旋轉數，較佳為顯現旋轉效果的10rpm以上。另一方面，若利用旋轉驅動部23的工作電極18的旋轉數比8000rpm還大，則難以機械性控制旋轉數，因而不佳。

【0052】電流產生部26係與工作電極18及相對電極21電性連接。

電流產生部26係在工作電極18與相對電極21之間，流入工作電極18中的電流密度I一定的電流的裝置部分。

作為電流產生部26，例如，較佳為使用如下的構件：可以將10A以下且10V以上的直流電流控制在相對於設定電壓為 $\pm 10\text{mV}$ 以下的範圍內，且相對於設定電流為 $\pm 10\text{mA}$ 以下的範圍內。

作為電流產生部26，例如，能使用直流穩定化電源。

【0053】工作電極18中的電流密度 I ，較佳為 $0.1\text{A/dm}^2 \sim 20\text{A/dm}^2$ 的範圍內，更佳為 $0.5\text{A/dm}^2 \sim 5\text{A/dm}^2$ 的範圍內。

若電流密度 I 比 0.1A/dm^2 還小，便難以在電位的測定結果上出現差異。此外，若電流密度 I 比 5A/dm^2 還大，則電位難以穩定。

【0054】電位測定部28係與工作電極18、參考電極19、及後述的解析部31可通訊地連接。

電位測定部28係於在工作電極18與相對電極21之間流入電流密度 I 一定的電流的狀態下，測定工作電極18與參考電極19之間的電位 η 的裝置部分。與利用電位測定部28所測定的電位 η 有關的資料係傳送到解析部31。

作為電位測定部28，例如，能使用可在電位測定時的電位精度為 $\pm 10\text{mV}$ 左右下測量的電位差計、電壓計、萬用表等。

又，在開始電位 η 的測定之前，設定為以一定的旋轉速度使工作電極18旋轉的狀態。

【0055】測定電位 η 的時間(以下稱為「測定時間 t_m 」)較佳為在電位 η 的值穩定的範圍內，盡量短的時間。

若測定時間 t_m ，例如像10秒以下，太短的話，則在

工作電極 18 的表面 37a 析出的鍍銅膜不穩定，因此難以取得能信賴的參數。

若測定時間 t_m ，例如，較佳為在 1 分鐘~40 分鐘的範圍內適宜設定。

【0056】控制器 25 係與旋轉驅動部 23、電流產生部 26、及電位測定部 28 可通訊地連接並控制它們。

又，控制器 25、電流產生部 26、及電位測定部 28，係如第 1 圖所示，可以作為個別的構件形成，也可以將複數個單元作為一體形成。

此外，控制器 25 也可以與後述的解析部 31 一體形成。

【0057】解析部 31 具有解析部本體 42、顯示解析結果的顯示器 43、鍵盤 44、和滑鼠(未圖示)。作為解析部 31 的裝置構成，能使用具備 CPU、記憶體、輸出入界面、外部記憶裝置等的電腦，例如，個人電腦等。

解析部本體 42 係與控制器 25、電流產生部 26、電位測定部 28、顯示器 43、鍵盤 44、及滑鼠(未圖示)可通訊地連接。

此外，解析部本體 42 也可以以能控制工作電極 18 的旋轉速度的方式與旋轉驅動部 23 可通訊地連接。

【0058】解析部本體 42 可儲存控制控制器 25、電流產生部 26、電位測定部 28、及顯示器 43 的程式；實施後述的本實施形態的電鍍銅液分析方法的程式等。

解析部本體 42，能藉由實行這些程式來進行各種控制或資料解析。

例如，作為利用解析部本體 42 所進行的資料解析之

一例，有如下的資料解析：基於利用電位測定部28所測定的電位 η 的資料，算出表示電鍍銅液13的狀況的參數，使用算出的參數特定電鍍銅液13的狀況。

解析部本體42係統合從電位 η 測定起與解析有關的各功能，較佳為具有控制一連串的測定及解析的功能。

此外，在解析部本體42係與旋轉驅動部23可通訊地連接的情況下，也可以在解析部本體42儲存控制旋轉驅動部23的程式。

解析部31進行的控制或資料解析的細節係與電鍍銅液分析裝置10的動作說明一起說明。

【0059】接下來，就本實施形態的電鍍銅液分析裝置10的動作，以本實施形態的電鍍銅液分析方法為中心加以說明。

利用電鍍銅液分析裝置10來特定適宜的鍍敷裝置(未圖示)所使用的電鍍銅液13的狀況，係依序進行本實施形態的電鍍銅液分析方法中的準備步驟、電位測定步驟、及解析步驟。

【0060】準備步驟，係對保持在一定的溫度下的電鍍銅液13，浸漬工作電極18、參考電極19、及相對電極21，以一定的速度使工作電極18旋轉的步驟。

具體而言，將電鍍銅液13收容在分析用容器12，使其保持在溫度保持部15。然後，使工作電極18、參考電極19、及相對電極21浸漬在電鍍銅液13。

一旦電鍍銅液13的溫度來到一定的溫度T，便操作控制器25，使旋轉驅動部23以分析用的預定的一定的旋轉

速度旋轉。藉此，由旋轉驅動部23所支持的工作電極18開始以一定的旋轉速度旋轉。

又，在解析部31的解析部本體42能控制旋轉驅動部23的情況下，此操作也能通過解析部本體42來進行。

以上，準備步驟結束。

【0061】接下來，進行電位測定步驟。本步驟係在工作電極18與相對電極21之間流入電流密度 I 設為一定的電流，測定工作電極18與參考電極19之間的電位 η 的步驟。

本步驟係藉由操作鍵盤44或者是滑鼠等，由解析部本體42起動資料解析程式，使電位測定開始。

藉此，從解析部本體42送出控制訊號至電流產生部26、電位測定部28，電流產生部26、電位測定部28動作，開始電位測定。或者是，從解析部本體42經由控制器25，送出控制訊號至電流產生部26、電位測定部28，電流產生部26、電位測定部28動作，開始電位測定。

即，利用電流產生部26，在工作電極18與相對電極21之間流入電流密度 I 一定的電流，並且利用電位測定部28測定電位 η 。

電位 η ，係在預定的測定時間 t_m 的期間，隔著適宜的測定間隔測定，取得在開始流入電流後的經過時間 t 的電位 η 的測定資料。

所取得的每隔經過時間 t 的電位 η 係送出至解析部31。

解析部31，若接收到電位 η 的測定資料，便將測定資料的曲線圖表顯示在顯示器43。

以上，電位測定步驟結束。

【0062】接下來，進行解析步驟。本步驟係解析在工作電極18與相對電極21之間流出電流後的經過時間 t 與電位 η 的關係的步驟。

本步驟，係若經過測定時間 t_m ，在測定時間 t_m 期間由電位測定部28所測定的全部的測定資料被送出至解析部31，便由解析部31自動開始。

電位 η 的時間變化，表示電鍍銅液13中的鍍銅膜析出反應的進行狀況，反映了基於電鍍銅液13中的添加劑等的析出反應的促進效果(促進功能)及抑制效果(抑制功能)的依時變化。

由此，若能從電位 η 的時間變化，求出例如表示析出反應的促進效果的因子、表示抑制效果的因子等作為定量性參數的話，便可以特定電鍍銅液13的狀況。

電鍍銅液分析裝置10係用參數(i_i 、 i_a 、 i_l 、 C_a^*/T_i 、及 $k_2 \cdot C_l/T_i$)來將鍍敷液的各成分(促進劑、抑制劑、及調平劑)的效果數值化，而可以特定鍍敷液的狀態。

由於從電位 η 的時間變化算出表示電鍍銅液13的狀況的參數，因此本發明人基於析出反應的反應機構，導出包含表示析出反應的促進效果的因子、表示抑制效果的因子等的參數作為常係數的理論的關係式。想出將導出的關係式套用於電位 η 的時間變化以特定參數。

因此，在說明解析部31的動作之前，針對解析部31實行的本實施形態的解析步驟使用的反應機構及關係式加以說明。

【0063】首先，針對本發明人發現的鍍銅膜的析出的反應機構加以說明。

電鍍銅液13包含： Cu(II) 離子；混合顯示抑制劑、促進劑及調平劑的作用的成分的添加劑；成為 Cu(II) 離子的相對離子的陰離子(例如，硫酸離子)；酸(例如，硫酸)；和氯離子。

但是，促進劑無法以單體顯示促進效果，而與第2圖所示的在工作電極本體37的表面37a產生的 Cu(I) 種形成錯合物以負責將化學上不穩定的 Cu(I) 種穩定化。化學上不穩定的 Cu(I) 種係至少與促進劑形成錯合物以顯示促進效果。例如，化學上不穩定的 Cu(I) 種係與促進劑、促進劑的分解物、及氯等形成錯合物以顯示促進效果。

【0064】在利用電解而鍍銅膜剛開始在陰極(cathode electrode)上析出後，添加劑的抑制劑、促進劑、及調平劑隨即吸附在陰極上覆蓋鍍銅膜的表面。

鍍銅膜，係在已吸附在陰極表面的添加劑薄膜層與陰極之間析出，陸續收回作金屬皮膜。又，在鍍銅膜剛開始析出後，添加劑的吸附效果的強弱順序係抑制劑、促進劑、調平劑的順序。

【0065】 Cu(II) 離子還原成金屬銅(換言之，0價的Cu)的反應係經過作為中間體的 Cu(I) 離子。幾乎全部的 Cu(I) 離子係還原成金屬銅，但一部分的 Cu(I) 離子係與作為副產物的氯或促進劑成分結合以形成 Cu(I) 種而穩定化，其一部分留在析出的金屬銅表面。

因此，隨著鍍銅膜的析出反應的進行，在鍍銅膜表

面的 Cu(I) 種的表面濃度增大。作為 Cu(I) 種，例如，由在電鍍銅液 13 中的促進劑成分與電極的反應中產生的 Cu(I) 離子生成的，例如， Cu(I) 錯合物等是適合的。 Cu(I) 錯合物具有電極反應的觸媒作用，因此呈現促進效果。

【0066】另外，隨著鍍銅膜的析出反應的進行，在陰極表面附近的 Cu(I) 種（例如， Cu(I) 錯合物）的濃度增大，在鍍銅膜剛開始析出後，此 Cu(I) 種取代了吸附在陰極上的抑制劑。此外，在鍍銅膜陸續析出的過程中，調平劑取代了吸附在陰極上的 Cu(I) 種。

在鍍銅膜的析出中，不與來自電鍍銅液 13 的 Cu(II) 離子、以及抑制劑成分、調平劑成分、及 Cu(I) 離子形成錯合物的促進劑成分被供給至陰極表面，相對地也發生了已存在於陰極表面的抑制劑成分、調平劑成分、及促進劑成分的脫離 (desorption)。藉由它們的生成、吸附、及脫離，陰極表面的添加劑成分的均衡 (balance) 趨向平衡。

【0067】根據後述的參考文獻 2，在陰極表面的 Cu(I) 種錯合物顯示促進效果這樣的反應機構中，作為 Cu(I) 種，除了如上述說明的在陰極表面所生成且附著在陰極表面的 Cu(I) 種以外，還有在陰極表面生成後從陰極脫離的 Cu(I) 種、在電鍍銅液所生成的 Cu(I) 種等。

這種不在陰極表面的 Cu(I) 種，被認為顯示與陰極表面的 Cu(I) 種不同的促進效果。若此不在陰極表面的 Cu(I) 種藉由擴散而在陰極表面移動，便參與了陰極的鍍銅析出反應而顯示促進效果。

【0068】將以上說明的析出反應的反應機構套用於電鍍銅液分析裝置10的分析用容器12中的反應。在測定電位 η 時的銅析出反應的過程中，在陰極的工作電極18的表面37a產生的Cu(I)種，隨著析出反應的進行而陸續取代表面37a的抑制劑。此外，成為如下的反應機構：調平劑陸續取代Cu(I)種，Cu(I)種至少與促進劑形成錯合物而顯示促進效果。例如，Cu(I)種係與促進劑、促進劑的分解物、氯等形成錯合物而顯示促進效果。

作為表示這種反應機構中的電位 η 的時間變化的關係式，本實施形態採用下述式(1)~(4)。

【0069】

[數學式9]

$$\eta = AT \cdot \ln \left[\frac{i_l}{I} \cdot \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} + \frac{i_l - i_a}{I} \cdot \exp \left(-\frac{k_2 C_l}{T_i} t \right) \right] \dots (1)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \dots (2)$$

$$B = \frac{1}{nFd} \dots (3)$$

$$C_a^* = \frac{kC_a}{BI} \dots (4)$$

【0070】在此，exp表示指數函數，ln表示自然對數函數。此外， η 係電位，T係電鍍銅液13的溫度，I係電流密度，t係經過時間， i_l 係在抑制劑存在之際的鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， i_a 係在Cu(I)種存在之際的鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， i_l 係在調平劑存在之際的鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， C_a 係溶液

本體中的促進劑的濃度， C_1 係溶液本體中的調平劑的濃度， T_1 係鍍銅膜表面中的抑制劑的飽和被覆量， k 係因吸附速度的不同而抑制劑由Cu(I)種所依時取代的反應速度， k_2 係因吸附速度的不同而Cu(I)種由調平劑所依時取代的反應速度， R 係氣體常數， α 係移動係數， F 係法拉第常數， d 係銅的莫耳密度， n 係銅的價數。

又，交換電流密度 i_i 、 i_a 、 i_l 係工作電極18的表面37a的交換電流密度。

【0071】接下來，針對得到上述(1)~(4)的原委加以說明。

使用電鍍銅法對半導體基板形成配線係已經廣泛普及的技術，許多與抑制劑和促進劑對鍍敷表面的作用有關的考察也已經被報告過。

例如，Journal of The Electrochemical Society(電化學學會期刊)(2009年)，156(9)的D351~D359所記載的「Mechanistic Analysis of the Bottom-Up Fill in Copper Interconnect Metallization(由下而上填入銅內連線金屬化的機構分析)(Rohan Akolkar and Uziel Landau)」(以下，稱此文獻為參考文獻1)，係針對為了模擬基於鍍銅膜對在半導體基板所形成的通路孔及溝槽由下而上析出的填入性，而解析由抑制劑及促進劑所構成的添加劑的擴散、及吸附行為的結果加以記載。

另外，例如，「表面技術」第59卷，第12號，2008第857~862頁所記載的「基於電化學手法的實驗性鍍銅監控」(以下，稱此文獻為參考文獻2)記載了在電鍍銅液中

，促進劑和Cu(I)的反應生成物的Cu(I)錯合物顯示促進效果。

【0072】上述參考文獻中，抑制劑被認為是，與促進劑相比，擴散慢、吸附快的，反之，促進劑則被認為是擴散快、吸附慢的。

此外，上述參考文獻，係由在通路孔的內面及外面的抑制劑成分及促進劑成分的吸附行為，模擬局部的鍍銅膜的析出速度。

此時，在通路孔的內面及外面的鍍銅膜的析出速度，係假設整體電流按照電極表面的添加劑成分的吸附行為(即抑制劑及促進劑的被覆率)分布來求出。

另外，上述參考文獻認為，由於前述的擴散及吸附的速度因抑制劑和促進劑而不同，因此隨著時間經過，促進劑取代事先吸附的抑制劑。藉此，解釋促進劑優先吸附在通路孔的底面而產生由下而上析出的機構。

【0073】與促進劑、抑制劑有關的這些參考文獻的看法，也同樣適用於本實施形態中的在旋轉的工作電極18的表面37a發生的現象。

但是，本實施形態不需要考慮上述參考文獻假設的未被抑制劑及促進劑之任一者覆蓋的區域。

此外，本實施形態，由於使用旋轉的工作電極18，因此認為電鍍銅液13所包含的添加劑成分充分朝電極表面供給，因而不需要就擴散速度的差異加以考慮。

【0074】由電化學的基本式的Tafel式，表面37a當中抑制劑所佔的區域的電流 I_i 係以下述式(9)表示，表面

37a當中促進劑所佔的區域的電流 I_a 係以下述式(10)表示，表面37a當中調平劑所佔的區域的電流 I_l 係以下述式(11)表示。

【0075】

[數學式10]

$$I_i = i_i \theta_i \exp\left[-\frac{\alpha_i F}{RT} \eta\right] \quad \dots (9)$$

$$I_a = i_a \theta_a \exp\left[-\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right] \quad \dots (10)$$

$$I_l = i_l \theta_l \exp\left[-\frac{\alpha_l F}{RT} \eta\right] \quad \dots (11)$$

【0076】在此， α_i 係抑制劑的移動係數， α_a 係促進劑的移動係數， α_l 係調平劑的移動係數， θ_i 係表面37a中的抑制劑的被覆率， θ_a 係表面37a中的促進劑的被覆率， θ_l 係表面37a中的調平劑的被覆率。

【0077】由於表面37a中的電流密度 I 成為電流密度 I_i 、 I_a 、 I_l 的總和，因此電流密度 I 能以下述式(12)的方式表示。

【0078】

[數學式11]

$$I = i_i \theta_i \exp\left[-\frac{\alpha_i F}{RT} \eta\right] + i_a \theta_a \exp\left[-\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right] + i_l \theta_l \exp\left[-\frac{\alpha_l F}{RT} \eta\right] \quad \dots (12)$$

【0079】移動係數 α_i 、 α_a 、 α_l 的值是約略相等的。由於這樣的鍍銅反應係可逆反應，因此認為移動係數 α_i 、 α_a 、 α_l 皆約為0.5。因此，可以將移動係數 α_i 、 α_a 、 α_l 取代為

移動係數 α 。

因此，若使用移動係數 α ，便可由上述式(12)得到下述式(13)、(14)。

【0080】

[數學式 12]

$$I = (i_i\theta_i + i_a\theta_a + i_l\theta_l)\exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}\eta\right] \qquad \dots (13)$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \times \ln \frac{i_i\theta_i + i_a\theta_a + i_l\theta_l}{I} \qquad \dots (14)$$

【0081】針對被覆率 θ_i 、 θ_a 、 θ_l 的變化，基於如上所述的本實施形態的反應機構，在鍍銅膜朝表面37a析出的初期階段係抑制劑吸附在表面37a。吸附的抑制劑係依時陸續由促進劑所取代，吸附在表面37a的促進劑係陸續由調平劑所取代。

促進劑的被覆率 θ_a 係陸續取代為調平劑的被覆率 θ_l ，因此將加上取代為調平劑的分量的促進劑的被覆率(換言之，被覆率 θ_a 和 θ_l 的總和)設定為被覆率 θ_a' 。

被覆率 θ_i 和 θ_l ，根據上述參考文獻的模型，便能基於擴散式，以下述式(15)、(16)的方式表示。

【0082】

[數學式 13]

$$\theta_i = \exp\left[-\frac{1}{T_i}kC_at\right] \qquad \dots (15)$$

$$\theta_l = \exp\left[-\frac{1}{T_l}k_2C_lt\right] \qquad \dots (16)$$

【0083】由於被覆率 θ_i 和被覆率 θ_a' 的合計成為「1

」，因此被覆率 θ_a' 能以下述式(17)表示。

【0084】

[數學式 14]

$$\theta_a' = 1 - \theta_i \quad \dots (17)$$

【0085】此外，由於被覆率 θ_a' 係被覆率 θ_a 和被覆率 θ_i 的總和，因此被覆率 θ_a 能以下述式(18)表示。

【0086】

[數學式 15]

$$\theta_a = \theta_a' - \theta_i \quad \dots (18)$$

【0087】若將上述式(15)~(18)代入上述式(14)，便得到下述式(19)。

【0088】

[數學式 16]

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \cdot \ln \left[\frac{i_i}{I} \cdot \exp \left(-\frac{1}{T_i} k C_a t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{1}{T_i} k C_a t \right) \right\} + \frac{i_l - i_a}{I} \cdot \exp \left(-\frac{1}{T_l} k_2 C_l t \right) \right] \quad \dots (19)$$

【0089】上述式(19)，係表示在包含抑制劑、促進劑、及調平劑的情況下，基於因各成分的吸附速度的不同，吸附在表面37a的抑制劑係由促進劑所依時取代，吸附在表面37a的促進劑係由調平劑所依時取代這樣的模型所導出的電位 η 的時間變化的關係式。

然而，明瞭了實際測定所得到的電位、和用上述式(19)所算出的電位 η 相差大。

因此，進行各種檢討，結果明瞭了與其認為促進劑係因擴散而從電鍍銅液13帶來的，還不如假設其他的反

應機構。

即，在鍍銅膜的析出反應的過程中，產生在工作電極 18 的表面 37a 的 Cu(I) 種，係隨著鍍銅膜的析出反應的進行，陸續取代工作電極 18 的表面 37a 的抑制劑，調平劑陸續取代工作電極 18 的表面 37a 的 Cu(I) 種。於是，假設 Cu(I) 種係至少與促進劑形成錯合物而顯示促進效果這樣的反應機構，更能清楚說明測定結果。

考慮因銅析出反應而在陰極表面產生的 Cu(I) 種係隨著析出反應的進行而陸續取代陰極表面的抑制劑，其本身係至少與促進劑形成錯合物而顯示促進效果這樣的反應機構，用包含電流密度的因子取代上述式 (19) 的 k 。即，認為反應的 Cu(I) 種係與電流密度成正比地增加，即反應速度係與電流密度成正比地增加。

由此，上述式 (1)，係將上述式 (19) 中的反應速度 k 取代為如下述式 (20) 所示的包含電流密度 I 的因子。

【0090】

[數學式 17]

$$k = \frac{BC_a^*}{C_a} I \quad \dots (20)$$

【0091】在電流密度 I 中，在銅還原反應的過程中生成的 Cu(I) 係與濃度 C_a 的溶液本體的促進劑作用，新產生的 Cu(I) 種取代存在於電極表面的抑制劑層。然而，此 Cu(I) 種並非單一的，各自所發揮的促進效果不同。但是，因為求出各個 Cu(I) 種濃度實質上是不可能的，故在此，定義表示包含濃度 C_a 在內作為整體的 Cu(I) 種的促進效

果的因子 C_a^* ，用作由測定所得到的參數。這也可以認為是將 C_a 乘以表示促進度的係數。

係數 B ，係爲了配合次元而導入的係數，用上述式(3)表示。

$Cu(I)$ 種係由促進效果不同的複數個組成形成，因此求出各組成的濃度實質上是不可能的。

但是，促進效果因子 C_a^* ，係表示與溶液本體中的促進劑的濃度 C_a 成正比，作爲整體的 $Cu(I)$ 種的促進效果的因子。即，顯示在考慮過添加劑的分解及變質後的電鍍銅液 13 中的促進效果的合計的值。

【0092】接下來，針對使用解析步驟中的上述式(1)的解析部 31 的動作加以說明。

本實施形態，係在解析部本體 42 記憶算出上述式(1)中的參數的解析程式。解析程式，係對從電位測定部 28 所送出的電位 η 的測定資料，進行基於上述式(1)的套用，算出參數。

解析程式使用的解析方法沒有特別的限定。例如，能採用使用最小平方方法的曲線近似、測定電位的斜率、及測定電位的平均值等的解析方法等。

本實施形態，作爲一例，係採用使用最小平方方法的曲線近似。

此外，解析使用的常數，例如，上述式(2)、(3)的計算所需的常數係預先記憶在解析部本體 42。

【0093】若解析部本體 42 實行解析程式，便可算出用下述式(21)~(25)所表示的 p_1 、 p_2 、 p_3 、 p_4 、 p_5 (以下，

有簡稱為「參數 $p_1 \sim p_5$ 」的情況)作為參數。

本實施形態中，由於使用最小平方法，因此解析部本體 42 係將適當的初期值設定於參數 $p_1 \sim p_5$ ，實行解析程式，從而改變參數 $p_1 \sim p_5$ 進行重複計算直到收斂為與測定資料的偏差在最小平方法中成為最小為止。此外，本實施形態，也一併算出殘差平方和 S 。

【 0094 】

[數學式 18]

$$p_1 = i_i \qquad \dots (21)$$

$$p_2 = i_a \qquad \dots (22)$$

$$p_3 = i_l \qquad \dots (23)$$

$$p_4 = \frac{C_a^*}{T_i} \qquad \dots (24)$$

$$p_5 = \frac{k_2 C_l}{T_i} \qquad \dots (25)$$

【 0095 】所算出的參數 $p_1 \sim p_5$ 、由曲線近似決定的函數 $\eta(t)$ 、和殘差平方和 S ，係連同測定資料的曲線圖表一起顯示在顯示器 43。

【 0096 】這些參數 $p_1 \sim p_5$ 係能知道電鍍銅液 13 的狀況，換言之，抑制劑、Cu(I)種、及調平劑的狀態的參數。

因此，參數 $p_1 \sim p_5$ 的組合係指明電鍍銅液 13 的狀況的數值群。

【 0097 】參數 p_1 、 p_2 、 p_3 分別為交換電流密度 i_i 、 i_a 、 i_l 。若抑制劑、Cu(I)種、及調平劑各自的效果變大，

則交換電流密度 i_i 、 i_a 、 i_l 的大小改變。

由於參數 p_4 係 C_a^*/T_i ，因此是表示促進效果和抑制效果的比的參數。

明瞭若參數 p_4 變大，則促進效果係相對於抑制效果相對地增大。此外，明瞭若參數 p_4 變小，則抑制效果係相對於促進效果係相對地增大。

由於參數 p_5 係 $k_2 \cdot C_l/T_i$ ，因此是表示 Cu(I) 種和調平劑的取代反應速度、平滑效果、和抑制效果的關係的參數。

若參數 p_5 變大，則平滑效果增大。此外，若參數 p_5 變小，則平滑效果減少。於是，若參數 p_5 脫離某個範圍，則各個效果變得過剩，發生了不良的狀況。

例如，通路填充鍍敷 (via filling plating) 出現了通路孔內的鍍銅膜的填充度降低這樣的現象。

【0098】利用這些參數 $p_1 \sim p_5$ 所指明的電鍍銅液 13 的狀況，可以藉由預先設定判定條件，來判定狀況是否良好。

判定條件，例如，能夠使用變更各參數的電鍍銅液 13 的樣品，進行作為鍍敷液的性能評價實驗，基於各參數的值與評價結果的對照來設定。

作為判定條件，例如，可以預先求出性能變佳的各參數的容許範圍。

此外，也可以不是訂定每個參數的容許範圍，而是藉由將複數個參數組合、加權的評價式的數值來訂定容許範圍。

這種判定，可以是測定者觀看顯示器43所顯示的各參數來進行。但是，也可以是以預先在解析部本體42記憶判定條件，解析部本體42比較各參數的值與判定條件而自動地進行判定的方式進行。在解析部本體42進行判定的情況下，將判定結果連同各參數的數值一起顯示在顯示器43。

【0099】此外，由於本實施形態也算出殘差平方和S，因此能根據殘差平方和S的大小來判定曲線近似的精度。例如，在殘差平方和S過大的情況下，例如，認為是電位 η 的測定資料的變異過大等的測定誤差的影響。因此，可以是根據殘差平方和S的大小，重做電位測定、除去明顯的異常資料以重做解析等的處置。

以上，解析步驟結束。

【0100】利用本實施形態的電鍍銅液分析裝置10，能夠測定浸漬在電鍍銅液13的分析用樣品的工作電極18與參考電極19之間的電位 η ，解析經過時間t與電位 η 的關係，算出表示電鍍銅液13的狀況的參數。

在進行解析之際，能夠基於在鍍銅膜的析出反應的過程中在工作電極18的表面37a產生的Cu(I)種，係隨著鍍銅膜的析出反應的進行，陸續取代位於表面37a的抑制劑。此外，能夠基於調平劑係隨著鍍銅膜的析出反應的進行，陸續取代位於表面37a的Cu(I)種，Cu(I)種至少與促進劑形成錯合物而顯示促進效果這樣的反應機構，得到表示電鍍銅液13的狀況的參數。

由於依此方式所指明的參數係基於用上述式(1)所

表示的析出反應中的反應機構的模型所算出，因此能精度佳、定量地指明電鍍銅液13的狀況。

此外，使用依此方式所得到的參數，管理、保持鍍敷裝置(未圖示)使用的電鍍銅液13的狀況，從而可以穩定地維持鍍銅皮膜的物性或析出性。

【0101】第2實施形態

針對本發明的第2實施形態的電鍍銅液分析裝置加以說明。

如第1圖所示，本實施形態的電鍍銅液分析裝置60係具備解析部81以取代上述第1實施形態的電鍍銅液分析裝置10的解析部31。

解析部81具備解析部本體92以取代解析部31的解析部本體42。

以下，以與上述第1實施形態不同的點為中心加以說明。

【0102】解析部本體92，係在使用下述式(5)~(8)取代上述式(1)~(4)，進行電位 η 的測定資料的解析的點上，與第1實施形態不同。

又，式(6)、(7)、(8)係與上述第1實施形態中的式(2)、(3)、(4)相同。各數學式所使用的常數、變數當中與上述第1實施形態共通者省略說明。

【0103】

[數學式19]

$$\eta = AT \cdot \ln \left[\frac{i_l}{I} \cdot \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_l} t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_l} t \right) \right\} + \frac{i_l - i_a}{I} \cdot \exp \left(-\frac{k_3 C_l}{T_l} t \right) \right] \dots (5)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \dots (6)$$

$$B = \frac{1}{nFd} \dots (7)$$

$$C_a^* = \frac{kC_a}{BI} \dots (8)$$

【0104】在此， k_3 係因吸附速度的不同而抑制劑由調平劑所依時取代的反應速度。

【0105】上述式(5)，係在假設與上述第1實施形態不同的反應機構來作為電鍍銅液13中的析出反應的反應機構的情況下的表示電位 η 的時間變化的式子。

關於上述式(5)，針對本發明人發現的鍍銅膜析出的反應機構加以說明。

若對電鍍銅液13通電，在利用電解而鍍銅膜剛開始在陰極(cathode electrode)上析出後，隨即在陰電極上吸附添加劑的抑制劑、促進劑、及調平劑而覆蓋鍍銅膜的表面。

鍍銅膜，係在已吸附在陰極表面的添加劑薄膜層與該陰極表面之間析出，陸續收回作金屬皮膜。又，在鍍銅膜剛開始析出後，添加劑的吸附效果的強弱順序係抑制劑、促進劑、調平劑的順序。

【0106】Cu(II)離子還原成金屬銅(換言之，0價的Cu)的反應係經過作為中間體的Cu(I)離子。幾乎全部的Cu(I)離子係還原成金屬銅，但一部分係與作為副產物的氯或

促進劑成分結合以形成 Cu(I) 種而穩定化，其一部分留在析出的金屬銅表面。

因此，隨著鍍銅膜的析出反應的進行，在鍍銅膜表面的 Cu(I) 種的表面濃度陸續增大。例如，作為此 Cu(I) 種，由在電鍍銅液 13 中的促進劑成分與電極的反應中產生的 Cu(I) 離子生成的 Cu(I) 錯合物是適合的，由於它具有電極反應的觸媒作用，因此呈現促進效果。

【0107】另外，隨著鍍銅膜的析出反應的進行，在陰極表面附近的 Cu(I) 種(例如， Cu(I) 錯合物)的濃度增大，在鍍銅膜剛開始析出後，此 Cu(I) 種隨即取代了吸附在陰極上的抑制劑。此外，在鍍銅膜析出的過程中，調平劑取代了吸附在陰極上的抑制劑。

在鍍銅膜的析出中，不與來自電鍍銅液 13 的 Cu(II) 離子、以及抑制劑成分、調平劑成分、及 Cu(I) 離子形成錯合物的促進劑成分被供給至陰極表面，相對地也發生了已存在於陰極表面的抑制劑成分、調平劑成分、及促進劑成分的脫離。藉由它們的生成、吸附、及脫離，電極表面的添加劑成分的均衡趨向平衡。

【0108】根據參考文獻 2，在陰極表面的 Cu(I) 種錯合物顯示促進效果這樣的反應機構中，作為 Cu(I) 種，除了如上述說明的在陰極表面所生成且附著在陰極表面的 Cu(I) 種外，還有在陰極表面生成後從陰極脫離的 Cu(I) 種、在電鍍銅液 13 中(例如，電鍍銅液 13 中的陽極電極表面)所生成的 Cu(I) 種等。

這種不在陰極表面的 Cu(I) 種，被認為顯示與陰極表

面的 Cu(I) 種不同的促進效果(促進功能)。若此不在陰極表面的 Cu(I) 種藉由擴散而在陰極表面移動，便參與了陰極的鍍銅析出反應而顯示促進效果。

【0109】若將以上說明的析出反應的反應機構套用於電鍍銅液分析裝置60的分析用容器12中的反應，則在測定電位 η 時的銅析出反應的過程中，在陰極的工作電極18的表面37a產生的 Cu(I) 種，隨著析出反應的進行而陸續取代表面37a的抑制劑。此外，成為如下的反應機構：調平劑陸續取代抑制劑，此 Cu(I) 種至少與促進劑形成錯合物而顯示促進效果(促進功能)。

又，促進劑無法以單體顯示促進效果，而與 Cu(I) 種形成錯合物以負責將化學上不穩定的 Cu(I) 種穩定化。化學上不穩定的 Cu(I) 種係至少與促進劑形成錯合物以顯示促進效果。例如，化學上不穩定的 Cu(I) 種係與促進劑、促進劑的分解物、及氫等形成錯合物以顯示促進效果。

【0110】針對得到上述式(5)~(8)的原委，就與上述第1實施形態中的上述式(1)~(4)不同的點加以說明。

如在上述第1實施形態說明般，電鍍銅液13中的析出反應，係電流密度 I 、及電位 η 滿足上述式(13)、(14)。

【0111】針對被覆率 θ_i 、 θ_a 、 θ_l 的變化，基於如上所述的本實施形態的反應機構，在鍍銅膜朝表面37a析出的初期階段係抑制劑吸附在表面37a。但是，認為吸附的抑制劑係依時陸續由促進劑所取代，吸附在表面37a的抑制劑係陸續由調平劑所取代。

抑制劑的被覆率 θ_i 係陸續取代為促進劑的被覆率 θ_a 。

和調平劑的被覆率 θ_i ，因此將加上取代為調平劑的分量的抑制劑的被覆率(換言之， θ_i 和 θ_i 的總和)設定為被覆率 θ_i' 。被覆率 θ_i' 係被促進劑取代前的抑制劑的被覆率。

被覆率 θ_i' 、 θ_i ，係根據上述參考文獻的模型，便能基於擴散式，以下述式(26)、(27)的方式表示。

【0112】

[數學式20]

$$\theta_i' = \exp\left[-\frac{1}{T_i} k C_a t\right] \quad \dots (26)$$

$$\theta_i = \exp\left[-\frac{1}{T_i} k_3 C_i t\right] \quad \dots (27)$$

【0113】由於被覆率 θ_i' 和被覆率 θ_a 的合計成為「1」，因此被覆率 θ_a 能以下述式(28)表示。

【0114】

[數學式21]

$$\theta_a = 1 - \theta_i' \quad \dots (28)$$

【0115】此外，由於被覆率 θ_i' 係被覆率 θ_i 和被覆率 θ_i 的合計，因此被覆率 θ_i 能以下述式(29)表示。

【0116】

[數學式22]

$$\theta_i = \theta_i' - \theta_i \quad \dots (29)$$

【0117】若將上述式(26)~(29)代入上述式(14)，便得到下述式(30)。

【0118】

[數學式 23]

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \cdot \ln \left[\frac{i_i}{I} \cdot \exp \left(-\frac{1}{T_i} k C_a t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{1}{T_i} k C_a t \right) \right\} + \frac{i_l - i_i}{I} \cdot \exp \left(-\frac{1}{T_i} k_3 C_l t \right) \right] \dots (30)$$

【0119】上述式(30)，係表示在包含抑制劑、促進劑、及調平劑的情況下，基於因各成分的吸附速度的不同，吸附在表面37a的抑制劑係由促進劑所依時取代，吸附在表面37a的抑制劑係由調平劑所依時取代這樣的模型所導出的電位 η 的時間變化的關係式。

然而，可知實際測定所得到的電位、和用上述式(30)所算出的電位 η 相差大。

因此，進行各種檢討，結果可知與其認為促進劑係因擴散而從電鍍銅液13帶來的，還不如假設其他的反應機構。

例如，在鍍銅膜的析出反應的過程中，產生在工作電極18的表面37a的Cu(I)種，係隨著鍍銅膜的析出反應的進行，陸續取代工作電極18的表面37a的抑制劑。此外，假設調平劑陸續取代工作電極18的表面37a的抑制劑，Cu(I)種顯示促進效果這樣的反應機構，更能清楚說明測定結果。

由此，上述式(5)，係與上述第1實施形態同樣地，將上述式(30)中的反應速度 k 取代為如上述式(20)所示的包含電流密度 I 的因子。

【0120】接下來，就本實施形態的電鍍銅液分析裝置60的動作，以本實施形態的電鍍銅液分析方法為中心

加以說明。

利用電鍍銅液分析裝置60來指明適宜的鍍敷裝置(未圖示)所使用的電鍍銅液13的狀況，係依序進行本實施形態的電鍍銅液分析方法中的準備步驟、電位測定步驟、及解析步驟。

【0121】本實施形態的準備步驟、電位測定步驟，除了使用電鍍銅液分析裝置60取代電鍍銅液分析裝置10的點以外，係與上述第1實施形態的準備步驟、電位測定步驟同樣的步驟。

【0122】接下來，進行本實施形態的解析步驟。本步驟，係在由解析部81取代上述第1實施形態的解析部31來進行的點上與第1實施形態不同。

本步驟，係若經過測定時間 t_m ，在測定時間 t_m 期間由電位測定部28所測定的全部的測定資料被送出至解析部81，便由解析部81自動開始。

本實施形態，係在解析部本體92記憶算出上述式(5)中的參數的解析程式。解析程式，係對從電位測定部28所送出的電位 η 的測定資料，進行基於上述式(5)的套用，算出參數。

電鍍銅液分析裝置係用參數(i_j 、 i_a 、 i_l 、 C_a^*/T_j 、 $k_3 \cdot C_l/T_j$)來將鍍敷液的各成分(促進劑、抑制劑、及調平劑)的效果數值化，而可以特定鍍敷液的狀態。

解析程式使用的解析方法沒有特別的限定。例如，能採用使用最小平方法的曲線近似、測定電位的斜率、測定電位的平均值等的解析方法等。

此外，解析使用的常數，例如，上述式(6)、(7)的計算所需的常數係預先記憶在解析部本體92。

【0123】若解析部本體92實行解析程式，便可算出用下述式(31)~(35)所表示的 p_{11} 、 p_{12} 、 p_{13} 、 p_{14} 、 p_{15} (以下，有簡稱為「參數 $p_{11} \sim p_{15}$ 」的情況)作為參數。

本實施形態，由於使用最小平方法，因此解析部本體92係將適當的初期值設定於參數 $p_{11} \sim p_{15}$ ，實行解析程式，從而改變參數 $p_{11} \sim p_{15}$ 進行重複計算直到收斂為與測定資料的偏差在最小平方法中成為最小為止。此外，本實施形態，也一併算出殘差平方和S。

【0124】

[數學式24]

$$p_{11} = i_i \quad \dots (31)$$

$$p_{12} = i_a \quad \dots (32)$$

$$p_{13} = i_l \quad \dots (33)$$

$$p_{14} = \frac{C_a^*}{T_i} \quad \dots (34)$$

$$p_{15} = \frac{k_3 C_l}{T_i} \quad \dots (35)$$

【0125】所算出的參數 $p_{11} \sim p_{15}$ 、由曲線近似決定的函數 $\eta(t)$ 、和殘差平方和S，係連同測定資料的曲線圖表一起顯示在顯示器43。

【0126】這些參數 $p_{11} \sim p_{15}$ 係能知道電鍍銅液13的狀況，換言之，係能知道抑制劑、Cu(I)種、及調平劑的狀況。

態的參數。

因此，參數 $p_{11} \sim p_{15}$ 的組合係特定電鍍銅液 13 的狀況的數值群。

【0127】參數 p_{11} 、 p_{12} 、 p_{13} 分別為交換電流密度 i_i 、 i_a 、 i_l 。若抑制劑、Cu(I)種、及調平劑各自的效果變大，則交換電流密度 i_i 、 i_a 、 i_l 的大小改變。

由於參數 p_{14} 係 C_a^*/T_i ，因此是表示促進效果和抑制效果的比的參數。

可知若參數 p_{14} 變大，則促進效果係相對於抑制效果相對地增大。此外，可知若參數 p_{14} 變小，則抑制效果係相對於促進效果相對地增大。

由於參數 p_{15} 係 $k_3 \cdot C_l/T_i$ ，因此是表示促進劑和調平劑的取代反應速度、平滑效果、和抑制效果的關係的參數。

若參數 p_{15} 變大，則平滑效果增大。此外，若參數 p_{15} 變小，則平滑效果減少。於是，若參數 p_{15} 脫離某個範圍，則各個效果變得過剩，而發生不良的狀況。

例如，會出現在通路填充鍍敷中通路孔內的鍍銅膜的填充度降低這樣的現象。

【0128】利用這些參數 $p_{11} \sim p_{15}$ 所特定的電鍍銅液 13 的狀況，可以與上述第 1 實施形態同樣地進行，藉由預先設定判定條件，來判定狀況是否良好。

這種判定，可以是測定者觀看顯示器 43 所顯示的各參數來進行，也可以是以預先在解析部本體 92 記憶判定條件，解析部本體 92 比較各參數的值與判定條件而自動

地進行判定的方式進行。在解析部本體92進行判定的情況下，將判定結果連同各參數的數值一起顯示在顯示器43。

以上，解析步驟結束。

【0129】利用本實施形態的電鍍銅液分析裝置60，便能夠測定浸漬在電鍍銅液13的分析用樣品的工作電極18與參考電極19之間的電位 η ，解析經過時間 t 與電位 η 的關係，算出表示電鍍銅液13的狀況的參數。

在進行上述解析之際，能夠基於在鍍銅膜的析出反應的過程中在工作電極18的表面37a產生的Cu(I)種，係隨著鍍銅膜的析出反應的進行，陸續取代位於表面37a的抑制劑。此外，能夠基於調平劑係隨著鍍銅膜的析出反應的進行，陸續取代位於表面37a的抑制劑，Cu(I)種至少與促進劑形成錯合物而顯示促進效果這樣的反應機構，得到表示電鍍銅液13的狀況的參數。

由於依此方式所特定的參數係基於用上述式(5)所表示的析出反應中的反應機構的模型所算出，因此能精度佳、定量地指明電鍍銅液13的狀況。

此外，使用依此方式所得到的參數，管理、保持鍍敷裝置(未圖示)使用的電鍍銅液13的狀況，從而可以穩定地維持鍍銅皮膜的物性或析出性。

【0130】第3實施形態

針對本發明的第3實施形態的電鍍銅液分析裝置加以說明。

如第1圖所示，本實施形態的電鍍銅液分析裝置110

係具備解析部 131 以取代上述第 1 實施形態的電鍍銅液分析裝置 10 的解析部 31。

解析部 131 具備解析部本體 142 以取代解析部 31 的解析部本體 42。

以下，以與上述第 1 實施形態不同的點為中心加以說明。

【0131】解析部本體 142，係在使用下述式 (41)、(61)~(63) 取代上述式 (1)~(4)，進行電位 η 的測定資料的解析的點上，與第 1 實施形態不同。

又，式 (61)、(62)、(63) 係與上述第 1 實施形態中的式 (2)、(3)、(4) 相同。此外，各數學式所使用的常數、變數當中與上述第 1 實施形態共通者省略說明。

【0132】

[數學式 25]

$$\eta = A \cdot T \left[\ln \left\{ \frac{i_i}{I} \exp \left(-B \cdot I \frac{C_a^*}{T_i} t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-B \cdot I \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} \right\} \right] \dots (41)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \dots (61)$$

$$B = \frac{1}{n F d} \dots (62)$$

$$C_a^* = \frac{k C_a}{B I} \dots (63)$$

【0133】上述式 (41)，係在假設與上述第 1 實施形態不同的反應機構來作為電鍍銅液 13 中的析出反應的反應機構的情況下的表示電位 η 的時間變化的式子。

關於上述式 (41)，針對本發明人發現的鍍銅膜析出

的反應機構加以說明。

若對電鍍銅液 13 通電，在利用電解而鍍銅膜剛開始在陰極(cathode electrode)上析出後，隨即在陰電極上吸附添加劑的抑制劑、及促進劑而覆蓋鍍銅膜的表面。

鍍銅膜，係在已吸附在陰極表面的添加劑薄膜層與上述陰極表面之間析出，陸續收回作金屬皮膜。又，在鍍銅膜剛開始析出後，添加劑的吸附效果的強弱順序係抑制劑、促進劑的順序。

上述式(41)係省略調平劑的效果，經簡化的反應機構。

【0134】Cu(II)離子還原成金屬銅(換言之，0價的Cu)的反應係經過作為中間體的Cu(I)離子。幾乎全部的Cu(I)係還原成金屬銅，但一部分係與作為副產物的氯或促進劑成分結合以形成Cu(I)種而穩定化，其一部分留在析出的金屬銅表面。

因此，隨著鍍銅膜的析出反應的進行，在鍍銅膜表面的Cu(I)種的表面濃度陸續增大。例如，作為此Cu(I)種，由在電鍍銅液 13 中的促進劑成分與電極的反應中產生的Cu(I)離子生成的Cu(I)錯合物是適合的，由於它具有電極反應的觸媒作用，因此呈現促進效果。

【0135】另外，隨著鍍銅膜的析出反應的進行，在陰極表面附近的Cu(I)種(例如，Cu(I)錯合物)的濃度增大，在鍍銅膜剛開始析出後，此Cu(I)種隨即取代了吸附在陰極上的抑制劑。

在鍍銅膜的析出中，不與來自電鍍銅液 13 的Cu(II)

離子、以及抑制劑成分、及 Cu(I) 離子形成錯合物的促進劑成分被供給至陰極表面，相對地也發生了已存在於陰極表面的抑制劑成分、及促進劑成分的脫離。藉由它們的生成、吸附、及脫離，電極表面的添加劑成分的均衡趨向平衡。

【0136】根據參考文獻2，在陰極表面的 Cu(I) 種錯合物顯示促進效果(促進功能)這樣的反應機構中，作為 Cu(I) 種，除了如上述說明的在陰極表面所生成且附著在陰極表面的 Cu(I) 種以外，還有在陰極表面生成後從陰極脫離的 Cu(I) 種、在電鍍銅液13中(例如，電鍍銅液13中的陽極電極表面)所生成的 Cu(I) 種等。

這種不在陰極表面的 Cu(I) 種，被認為顯示與陰極表面的 Cu(I) 種不同的促進效果。若此不在陰極表面的 Cu(I) 種藉由擴散而在陰極表面移動，便參與了陰極的鍍銅析出反應而顯示促進效果。

【0137】若將以上說明的析出反應的反應機構套用於電鍍銅液分析裝置110的分析用容器12中的反應，則在測定電位 η 時的銅析出反應的過程中，在陰極的工作電極18的表面37a產生的 Cu(I) 種，隨著析出反應的進行而陸續取代表面37a的抑制劑。成為如下的反應機構：此 Cu(I) 種至少與促進劑形成錯合物而顯示促進效果。

又，促進劑無法以單體顯示促進效果，而與 Cu(I) 種形成錯合物以負責將化學上不穩定的 Cu(I) 種穩定化。化學上不穩定的 Cu(I) 種係至少與促進劑形成錯合物以顯示促進效果。例如，化學上不穩定的 Cu(I) 種係與促進劑

、前述促進劑的分解物、及氯等形成錯合物以顯示促進效果。

【0138】針對得到上述式(41)、(61)~(63)的原委，就與上述第1實施形態中的上述式(1)~(4)不同的點加以說明。

如在上述第1實施形態說明般，表面37a當中抑制劑所佔的區域的電流 I_i 、表面37a當中促進劑所佔的區域的電流 I_a 滿足上述式(9)、(10)。

【0139】由於表面37a中的電流密度 I 成為電流密度 I_i 、 I_a 的總和，因此電流密度 I 能以下述式(51)的方式表示。

【0140】

[數學式26]

$$I = i_i \theta_i \exp\left[-\frac{\alpha_i F}{RT} \eta\right] + i_a \theta_a \exp\left[-\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right] \quad \cdot \cdot \quad (51)$$

【0141】移動係數 α_i 、 α_a 的值是約略相等的。由於這樣的鍍銅反應係可逆反應，因此認為移動係數 α_i 、 α_a 皆約為0.5。因此，可以將移動係數 α_i 、 α_a 取代為移動係數 α 。

因此，若使用移動係數 α ，便可由上述式(51)得到下述式(52)、(53)。

【0142】

[數學式27]

$$I = (i_i \theta_i + i_a \theta_a) \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT} \eta\right] \quad \cdot \cdot \cdot \quad (52)$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \left[\ln \frac{i_i \theta_i + i_a \theta_a}{I} \right] \dots (53)$$

【0143】針對被覆率 θ_i 、 θ_a 的變化，基於如上所述的本實施形態的反應機構，在鍍銅膜朝表面 37a 析出的初期階段係抑制劑吸附在表面 37a。認為吸附的抑制劑係由促進劑所依時取代。

抑制劑的被覆率 θ_i ，係根據上述參考文獻的模型，便能基於擴散式，以上述式 (15) 的方式表示。

【0144】由於被覆率 θ_i 和被覆率 θ_a 的合計成為「1」，因此被覆率 θ_a 能以下述式 (55) 表示。

【0145】

[數學式 28]

$$\theta_a = 1 - \exp \left[-\frac{1}{T_i} k C_a t \right] \dots (1) \quad (55)$$

【0146】若將上述式 (15)、(55) 代入上述式 (53)，便得到下述式 (56)。

【0147】

[數學式 29]

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \left[\ln \left[\frac{i_i}{I} \exp \left(-\frac{1}{T_i} k C_a t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{1}{T_i} k C_a t \right) \right\} \right] \right] \dots (1) \quad (56)$$

【0148】上述式 (56)，係表示在包含抑制劑、及促進劑的情況下，基於因各成分的吸附速度的不同，吸附在表面 37a 的抑制劑係由促進劑所依時取代這樣的模型所導出的電位 η 的時間變化的關係式。

然而，可知實際測定所得到的電位、和用上述式(56)所算出的電位 η 相差大。

因此，進行各種檢討，結果可知與其認為促進劑係因擴散而從電鍍銅液13帶來的，還不如假設其他的反應機構。

例如，假設在鍍銅膜的析出反應的過程中，產生在工作電極18的表面37a的Cu(I)種，係隨著鍍銅膜的析出反應的進行，陸續取代工作電極18的表面37a的抑制劑，Cu(I)種本身顯示促進效果(促進功能)這樣的反應機構，更能清楚說明測定結果。

由此，上述式(41)，係與上述第1實施形態同樣地，將上述式(56)中的反應速度 k 取代為如上述式(20)所示的包含電流密度 I 的因子。

【0149】接下來，就本實施形態的電鍍銅液分析裝置110的動作，以本實施形態的電鍍銅液分析方法為中心加以說明。

利用電鍍銅液分析裝置110來特定適宜的鍍敷裝置(未圖示)所使用的電鍍銅液13的狀況，係依序進行本實施形態的電鍍銅液分析方法中的準備步驟、電位測定步驟、及解析步驟。

【0150】本實施形態的準備步驟、電位測定步驟，除了使用電鍍銅液分析裝置110取代電鍍銅液分析裝置10的點以外，係與上述第1實施形態的準備步驟、電位測定步驟同樣的步驟。

【0151】接下來，進行本實施形態的解析步驟。本

步驟，係在由解析部131取代上述第1實施形態的解析部31來進行的點上與第1實施形態不同。

本步驟，係若經過測定時間 t_m ，在測定時間 t_m 期間由電位測定部28所測定的全部的測定資料被送出至解析部131，便由解析部131自動開始。

本實施形態，係在解析部本體142記憶算出上述式(41)中的參數的解析程式。解析程式，係對從電位測定部28所送出的電位 η 的測定資料，進行基於上述式(41)的套用，算出參數。

電鍍銅液分析裝置係用參數(i_i 、 i_a 、 C_a^*/T_i)來將鍍敷液的各成分(促進劑、及抑制劑)的效果數值化，而可以特定鍍敷液的狀態。

解析程式使用的解析方法沒有特別的限定。例如，能採用使用最小平方方法的曲線近似、測定電位的斜率、測定電位的平均值等的解析方法等。

此外，解析使用的常數，例如，上述式(61)、(62)的計算所需的常數係預先記憶在解析部本體142。

【0152】若解析部本體142實行解析程式，便可算出用下述式(37)~(39)所表示的 p_{21} 、 p_{22} 、 p_{23} (以下，有簡稱爲「參數 $p_{21} \sim p_{25}$ 」的情況)作爲參數。

本實施形態，由於使用最小平方方法，因此解析部本體142係將適當的初期值設定於參數 $p_{21} \sim p_{23}$ ，實行解析程式，從而改變參數 $p_{21} \sim p_{23}$ 進行重複計算直到收斂爲與測定資料的偏差在最小平方方法中成爲最小爲止。此外，本實施形態，也一併算出殘差平方和 S 。

【 0153 】

[數學式 30]

$$p_{21} = i_i \quad \dots (37)$$

$$p_{22} = i_a \quad \dots (38)$$

$$p_{23} = \frac{C_a^*}{T_i} \quad \dots (39)$$

【 0154 】所算出的參數 $p_{21} \sim p_{23}$ 、由曲線近似決定的函數 $\eta(t)$ 、和殘差平方和 S ，係連同測定資料的曲線圖表一起顯示在顯示器 43。

【 0155 】這些參數 $p_{21} \sim p_{23}$ 係能知道電鍍銅液 13 的狀況，換言之，係能知道抑制劑、及 Cu(I) 種的狀態的參數。

因此，參數 $p_{21} \sim p_{23}$ 的組合係特定電鍍銅液 13 的狀況的數值群。

【 0156 】參數 p_{21} 、 p_{22} 分別為交換電流密度 i_i 、 i_a 。若抑制劑、及 Cu(I) 種各自的效果變大，則交換電流密度 i_i 、 i_a 的大小改變。

由於參數 p_{23} 係 C_a^*/T_i ，因此是表示促進效果和抑制效果的比的參數。

可知若參數 p_{23} 變大，則促進效果係相對於抑制效果相對地增大。此外，可知若參數 p_{23} 變小，則抑制效果係相對於促進效果相對地增大。

於是，若參數 $p_{21} \sim p_{23}$ 脫離某個範圍，則各個效果的均衡瓦解，而發生不良的狀況。

例如，會出現在通路填充鍍敷中通路孔內的鍍銅膜

的填充度降低這樣的現象。

【0157】利用這些參數 $p_{21} \sim p_{23}$ 所特定的電鍍銅液 13 的狀況，可以藉由預先設定判定條件，來判定狀況是否良好。

這種判定，可以是測定者觀看顯示器 43 所顯示的各參數來進行，也可以是以預先在解析部本體 142 記憶判定條件，解析部本體 142 比較各參數的值與判定條件而自動地進行判定的方式進行。在解析部本體 142 進行判定的情況下，將判定結果連同各參數的數值一起顯示在顯示器 43。

以上，解析步驟結束。

【0158】利用本實施形態的電鍍銅液分析裝置 110，能夠測定浸漬在電鍍銅液 13 的分析用樣品的工作電極 18 與參考電極 19 之間的電位 η ，解析經過時間 t 與電位 η 的關係，算出表示電鍍銅液 13 的狀況的參數。

在進行上述解析之際，能夠基於在鍍銅膜的析出反應的過程中在工作電極 18 的表面 37a 產生的 Cu(I) 種，係隨著鍍銅膜的析出反應的進行，陸續取代位於表面 37a 的抑制劑，Cu(I) 種至少與促進劑形成錯合物而顯示促進功能這樣的反應機構，得到表示電鍍銅液 13 的狀況的參數。

由於依此方式所特定的參數係基於用上述式 (41) 所表示的析出反應中的反應機構的模型所算出，因此能精度佳、定量地特定電鍍銅液 13 的狀況。

此外，使用依此方式所得到的參數，管理、保持鍍

敷裝置(未圖示)使用的電鍍銅液13的狀況，從而可以穩定地維持鍍銅皮膜的物性或析出性。

【0159】第4實施形態

針對本發明的第4實施形態的電鍍銅液分析裝置加以說明。

如第1圖所示，本實施形態的電鍍銅液分析裝置160係具備解析部181以取代上述第1實施形態的電鍍銅液分析裝置10的解析部31。

解析部181具備解析部本體192以取代解析部31的解析部本體42。

以下，以與上述第1實施形態不同的點為中心加以說明。

【0160】解析部本體192，係在使用下述式(42)、(64)~(66)取代上述式(1)~(4)，進行電位 η 的測定資料的解析的點上，與第1實施形態不同。

又，式(64)、(65)、(66)係與上述第1實施形態中的式(2)、(3)、(4)相同。各數學式所使用的常數、變數當中與上述第1實施形態共通者省略說明。

【0161】

[數學式31]

$$\eta = A \cdot T \left[\ln \left(\frac{i_a}{I} \right) + \ln \left\{ 1 - \exp \left(- B \cdot I \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} \right] \quad \cdots (42)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \quad \cdots (64)$$

$$B = \frac{1}{nFd} \quad \cdots (65)$$

$$C_a^* = \frac{kC_a}{BI} \quad \cdots (66)$$

【0162】上述式(42)，係在假設與上述第1實施形態不同的反應機構來作為電鍍銅液13中的析出反應的反應機構的情況下的表示電位 η 的時間變化的式子。

上述式(42)，係在假設與上述第3實施形態相等的反應機構來作為電鍍銅液13中的析出反應的反應機構的情況下的表示電位 η 的時間變化的式子，為了簡化計算，而經過時間 t 充分變大，表示抑制劑所覆蓋的工作電極18的表面37a的表面被促進劑充分取代的狀態。

【0163】在上述式(53)的經過時間 t 小的情況下，認為促進劑所佔有的區域的交換電流密度 i_a 係比抑制劑所佔有的區域的交換電流密度 i_i 還大。但是，在經過時間 t 充分變大，抑制劑所覆蓋的工作電極18的表面37a被促進劑充分取代的狀態下，(交換電流密度 $i_i \times$ 被覆率 θ_i)的值變得比(交換電流密度 $i_a \times$ 被覆率 θ_a)的值小得多。

由此，式(53)能以下述式(58)的方式變形。

【0164】

[數學式32]

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \left[\ln \frac{i_a \theta_a}{I} \right] \dots (1) \quad (58)$$

【0165】若將式(55)代入式(58)，便能得到顯示經過時間 t 與電位 η 的關係的式子的下述式(59)。

【0166】

[數學式33]

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \left[\ln \left(\frac{i_a}{I} \right) + \ln \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{kC_a}{T_i} t \right) \right\} \right] \dots (59)$$

【0167】由於第4實施形態係假設與上述第3實施形態相等的反應機構，因此與上述第3實施形態的上述式(56)同樣地，假設上述式(59)，係例如，在鍍銅膜的析出反應的過程中，在工作電極18的表面37a產生的Cu(I)種，隨著鍍銅膜的析出反應的進行而陸續取代工作電極18的表面37a的抑制劑，Cu(I)種本身顯示促進功能這樣的反應機構，更能清楚說明測定結果。

由此，上述式(42)，係與上述第1實施形態同樣地，將上述式(59)中的反應速度k取代為如上述式(20)所示的包含電流密度I的因子。

【0168】接下來，就本實施形態的電鍍銅液分析裝置160的動作，以本實施形態的電鍍銅液分析方法為中心加以說明。

利用電鍍銅液分析裝置160來特定適宜的鍍敷裝置(未圖示)所使用的電鍍銅液13的狀況，係依序進行本實施形態的電鍍銅液分析方法中的準備步驟、電位測定步驟、及解析步驟。

【0169】本實施形態的準備步驟、電位測定步驟，除了使用電鍍銅液分析裝置160取代電鍍銅液分析裝置10的點以外，係與上述第1實施形態的準備步驟、電位測定步驟同樣的步驟。

【0170】接下來，進行本實施形態的解析步驟。本

步驟，係在由解析部181取代上述第1實施形態的解析部31來進行的點上與第1實施形態不同。

本步驟，係若經過測定時間 t_m ，在測定時間 t_m 期間由電位測定部28所測定的全部的測定資料被送出至解析部181，便由解析部181自動開始。

本實施形態，係在解析部本體192記憶算出上述式(42)中的參數的解析程式。解析程式，係對從電位測定部28所送出的電位 η 的測定資料，進行基於上述式(42)的套用，算出參數。

電鍍銅液分析裝置係用參數(i_a 、 C_a^*/T_i)來將鍍敷液的各成分(促進劑、及抑制劑)的效果數值化，而可以特定鍍敷液的狀態。

解析程式使用的解析方法沒有特別的限定。例如，能採用使用最小平方方法的曲線近似、測定電位的斜率、測定電位的平均值等的解析方法等。

此外，解析使用的常數，例如，上述式(64)、(65)的計算所需的常數係預先記憶在解析部本體192。

【0171】若解析部本體192實行解析程式，便可算出用下述式(67)、(68)所表示的 p_{31} 、 p_{32} (以下，有簡稱為「參數 p_{31} 、 p_{32} 」的情況)作為參數。

本實施形態，由於使用最小平方方法，因此解析部本體192係將適當的初期值設定於參數 p_{31} 、 p_{32} ，實行解析程式，從而改變參數 p_{31} 、 p_{32} 進行重複計算直到收斂為與測定資料的偏差在最小平方方法中成為最小為止。此外，本實施形態，也一併算出殘差平方和 S 。

【0172】

[數學式34]

$$p_{31} = i_a \quad \dots (67)$$

$$p_{32} = \frac{C_a^*}{T_i} \quad \dots (68)$$

【0173】所算出的參數 p_{31} 、 p_{32} 、由曲線近似決定的函數 $\eta(t)$ 、和殘差平方和 S ，係連同測定資料的曲線圖表一起顯示在顯示器43。

【0174】這些參數 p_{31} 、 p_{32} 係能知道電鍍銅液13的狀況，換言之，係能知道抑制劑、Cu(I)種、及調平劑的狀態的參數。

因此，參數 p_{31} 、 p_{32} 的組合係特定電鍍銅液13的狀況的數值群。

【0175】參數 p_{31} 為交換電流密度 i_a 。若Cu(I)種的效果變大，則交換電流密度 i_a 的大小改變。

由於參數 p_{32} 係 C_a^*/T_i ，因此是表示促進效果和抑制效果的比的參數。

可知若參數 p_{32} 變大，則促進效果係相對於抑制效果相對地增大。此外，可知若參數 p_{32} 變小，則抑制效果係相對於促進效果相對地增大。

於是，若參數 p_{31} 、 p_{32} 脫離某個範圍，則各個效果的均衡瓦解，而發生不良的狀況。

例如，會出現在通路填充鍍敷中通路孔內的鍍銅膜的填充度降低這樣的現象。

【0176】利用這些參數 p_{31} 、 p_{32} 所特定的電鍍銅液13

的狀況，係與上述第1實施形態同樣地，可以藉由預先設定判定條件，來判定狀況是否良好。

這種判定，可以是測定者觀看顯示器43所顯示的各參數來進行，也可以是以預先在解析部本體192記憶判定條件，解析部本體192比較各參數的值與判定條件而自動地進行判定的方式進行。在解析部本體192進行判定的情況下，將判定結果連同各參數的數值一起顯示在顯示器43。

以上，解析步驟結束。

【0177】利用本實施形態的電鍍銅液分析裝置160，能夠測定浸漬在電鍍銅液13的分析用樣品的工作電極18與參考電極19之間的電位 η ，解析經過時間 t 與電位 η 的關係，算出表示電鍍銅液13的狀況的參數。

在進行上述解析之際，在鍍銅膜的析出反應的過程中在工作電極18的表面37a產生的Cu(I)種，係隨著鍍銅膜的析出反應的進行，陸續取代位於表面37a的抑制劑。此外，能夠基於調平劑係隨著鍍銅膜的析出反應的進行，陸續取代位於表面37a的抑制劑，Cu(I)種至少與促進劑形成錯合物而顯示促進功能這樣的反應機構，得到表示電鍍銅液13的狀況的參數。

由於依此方式所特定的參數係基於用上述式(42)所表示的析出反應中的反應機構的模型所算出，因此能精度佳、定量地特定電鍍銅液13的狀況。

此外，使用依此方式所得到的參數，管理、保持鍍敷裝置(未圖示)使用的電鍍銅液13的狀況，從而可以穩

定地維持鍍銅皮膜的物性或析出性。

【0178】以上，針對本發明的較佳實施形態，詳述第1實施形態、第2實施形態、第3實施形態、及第4實施形態。但是，本發明不受限於特定的實施形態，可在申請專利範圍內所記載的本發明的宗旨的範圍內進行各種變形、變更。

【0179】例如，上述各實施形態，係舉出使用與鍍敷裝置(未圖示)分開的電鍍銅液分析裝置的情況為例子加以說明。但是，例如，也可以作成如下構成：用管線(未圖示)連接鍍敷裝置的鍍敷槽(未圖示)與第1圖所示的分析用容器12，透過管線，將鍍敷槽內的電鍍銅液導入分析用容器12內。

【0180】上述各實施形態的說明，在解析步驟中的反應機構的假設中，調平劑的取代對象不同。即，第1實施形態，係假設隨著使用電鍍銅液13的鍍銅膜的析出反應的進行，電鍍銅液13中的調平劑取代位於工作電極18的表面37a的Cu(I)種的反應機構。相反的，第2實施形態係假設調平劑取代位於表面37a的抑制劑的反應機構。

電鍍銅液所使用的調平劑，係認為可產生任一種取代，但認為根據調平劑的種類和電鍍銅液13中的各成分的種類，各取代發生的比例不同。

由此，更高精度地特定電鍍銅液13的狀況，較佳為選擇上述式(1)、(5)當中，算出參數之際的近似曲線與測定資料之間的近似誤差變小的關係式。

第3實施形態、及第4實施形態係拿掉了調平劑的效

果。拿掉了調平劑的效果的上述式(41)、及(42)，解析部本體142、192的處理速度變快，但近似曲線與測定資料之間的近似誤差些許變大。

例如，較佳為在解析部內建分別基於上述式(1)、(5)、(41)、(42)的解析程式而能選擇使用任一種。

此時，作為選擇的判斷基準，能採用殘差平方和的大小較小的這種基準。此外，也能夠以解析的處理速度為優先。

此外，在決定進行分析及解析的電鍍銅液13的種類的情況下，也可以預先進行評價實驗，儲存有更適合電鍍銅液13的解析程式。

【0181】上述各實施形態的說明，係針對電鍍銅液分析裝置及電鍍銅液分析方法加以說明，但本發明不限於電鍍銅的分析。例如，可以適用於使用定電流電解法，含有包含促進劑、抑制劑、及調平劑的添加劑，或者是包含促進劑、及抑制劑的添加劑的鍍銅以外的電鍍液的分析。例如，可以同樣地適用於電鍍鎳液分析裝置及電鍍鎳液分析方法。但是，與電鍍銅的反應機構不同，在電鍍鎳的情況下，係基於所添加的促進劑顯示促進功能這樣的反應機構，算出特定電鍍鎳液的狀況的參數。在此情況下，上述式(1)~(8)、(61)~(66)的係數，係將「鍍銅膜的析出反應時」換成「鍍鎳膜的析出反應時」即可。

[實施例]

【0182】以下，針對上述各實施形態的實施例加以

說明，但本發明完全不限於下述實施例。

實施例1~8主要是進行曲線近似性的比較。

此外，實施例9~28係進行特定鍍敷液的狀態的比較。

第3圖係顯示使用本發明的第1實施形態的電鍍銅裝置的實施例1、2中的測定資料及解析結果之一例的曲線圖表。第4圖係顯示使用本發明的第2實施形態的電鍍銅裝置的實施例3、4中的測定資料及解析結果之一例的曲線圖表。第5圖係顯示使用發明的第3實施形態的電鍍銅裝置的實施例5、6中的測定資料及解析結果之一例的曲線圖表。第6圖係顯示使用發明的第4實施形態的電鍍銅裝置的實施例7、8中的測定資料及解析結果之一例的曲線圖表。

各曲線圖表都是橫軸顯示經過時間 $t(\text{sec})$ ，縱軸顯示電位 $\eta(\text{V})$ 。又，電位 η 顯示已換算為銅的氧化還原基準的值。

【0183】實施例1~28，係使用在複數個鍍敷裝置(未圖示)使用中的電鍍銅液13，用下述方法進行電鍍銅液的分析。

【0184】<測定樣品>

作為測定用樣品，從第1鍍敷裝置(未圖示)使用中的電鍍銅液13採取測定用樣品 P_1 、 P_2 。測定用樣品 P_1 、 P_2 係在各自的時間採取的電鍍銅液13。由此，測定用樣品 P_1 、 P_2 的添加劑的狀況是不一樣的。

從第1鍍敷裝置之外的第2鍍敷裝置(未圖示)使用中的電鍍銅液13採取測定用樣品 $P_3 \sim P_7$ 。第1及第2鍍敷裝置

的鍍敷液的組成是不同的。

測定用樣品 $P_3 \sim P_7$ 當中， P_3 、 P_4 係鍍敷液狀態差的樣品， $P_5 \sim P_7$ 係鍍敷液狀態佳的樣品。

在此，鍍敷液狀態佳、差係依基於通路孔的由下而上析出的填入性填孔性佳還是差來判定。具體而言，觀察進行鍍敷後的通路孔的剖面，通路孔填了 50% 以上的情況判定為「佳」，通路孔僅僅填了小於 50% 的情況判定為「差」。

各測定係從測定用樣品 $P_1 \sim P_7$ 分出電鍍銅液 13 以用於測定。

從測定用樣品 P_1 分出試料 1-1、1-2、1-3、1-4。因此，作為試料 1-1、1-2、1-3、1-4 的電鍍銅液的狀況是一樣的。

同樣地，從測定用樣品 $P_n (n=2, \dots, 7)$ 分出試料 $n-1$ 、 $n-2$ 、 $n-3$ 、 $n-4$ 。因此，作為試料 $n-1$ 、 $n-2$ 、 $n-3$ 、 $n-4$ 的電鍍銅液的狀況是一樣的。

【0185】[實施例 1、2]

實施例 1、2 係使用電鍍銅液分析裝置 10，分別解析試料 1-1、2-1。

使用白金圓盤電極作為工作電極 18。表面 37a 的面積設為 $4\pi \text{ mm}^2$ 。

使用由銀/氯化銀 (Ag/AgCl) 所構成的電極作為參考電極 19。使用由直徑 8mm 的圓柱形狀的銅所構成的電極作為相對電極 21。

電位測定部 28 中的電位 η 的測定條件，係工作電極 18

中的電流密度 I 設為 1A/dm^2 ，工作電極 18 的旋轉數設為 2500rpm ，電位 η 測定時的試料 1-1、2-1 的溫度設為 30°C (303.15K)。

實施例 1、2 的測定資料，在第 3 圖的曲線圖表中，係用 $\square$ 符號(試料 1-1)、 $\triangle$ 符號(試料 2-1)表示。又，第 3 圖，爲了方便觀看而簡化(thin out)測定資料來表示，但實際的測定係間隔 1 秒測定。

使用這種測定資料當中經過時間 t 爲 50 秒~1200 秒的範圍的電位資料，利用解析部 31 進行試料 1-1、2-1 的狀況的解析。

【0186】 在第 3 圖將使用上述式(1)所套用的近似曲線顯示爲曲線 101、102。曲線 101(實線)係試料 1-1 的測定資料的近似曲線，曲線 102(虛線)係試料 2-1 的測定資料的近似曲線。

在電鍍銅液分析裝置 10 中，第 3 圖所示的曲線圖表係逐次顯示在顯示器 43。

將利用解析部 31 所算出的參數 $p_1 \sim p_5$ 顯示在下述表 1。

其中，參數 $p_1 \sim p_3$ 的單位皆爲 mA/cm^2 ， p_4 的單位爲 $1/\text{cm}$ ， p_5 的單位爲 $1/\text{sec}$ (實施例 9~13 也相同)。

作爲計算使用的常數，氣體常數 R 採用 $8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ，移動係數 α 採用 0.5eq/mol ，法拉第常數 F 採用 96480C/eq ，銅的莫耳密度 d 採用 0.141mol/cm^3 ，銅的價數 n 採用 2eq/mol (實施例 3~28 也相同)。

【 0187 】 [表 1]

參數	單位	實施例 1	實施例 2	備註
p_1	mA/cm^2	0.0275	0.0289	i_i
p_2	mA/cm^2	0.111	0.103	i_a
p_3	mA/cm^2	1.265	1.281	i_l
p_4	$1/\text{cm}$	19.0	16.8	C_a^*/T_i
p_5	$1/\text{sec}$	33.5	30.5	k_2C_l/T_i

【 0188 】 [實施例 3、4]

實施例 3、4 係使用電鍍銅液分析裝置 60，分別解析試料 1-2、2-2。工作電極 18、參考電極 19、相對電極 21 的條件、電位的測定條件係設為與上述實施例 1 相同。

實施例 3、4 的測定資料，在第 4 圖的曲線圖表中，係用 $\square$ 符號 (試料 1-2)、 $\triangle$ 符號 (試料 2-2) 表示。又，第 4 圖，為了方便觀看而簡化測定資料來表示，但實際的測定係間隔 1 秒測定。

使用這種測定資料當中經過時間 t 為 50 秒 ~ 1200 秒的範圍的電位資料，利用解析部 81 進行試料 1-2、2-2 的狀況的解析。

【 0189 】 在第 4 圖將使用上述式 (5) 所套用的近似曲線顯示為曲線 103、104。曲線 103 (實線) 係試料 1-2 的測定資料的近似曲線，曲線 104 (虛線) 係試料 2-2 的測定資料的近似曲線。

在電鍍銅液分析裝置 60 中，第 4 圖所示的曲線圖表係逐次顯示在顯示器 43。

將利用解析部 81 所算出的參數 $p_{11} \sim p_{15}$ 顯示在下述表 2。

其中，參數 $p_{11} \sim p_{13}$ 的單位皆為 mA/cm^2 ， p_{14} 的單位為 $1/\text{cm}$ ， p_{15} 的單位為 $1/\text{sec}$ (實施例 14 ~ 18 也相同)。

【 0190 】 [表 2]

參數	單位	實施例 3	實施例 4	備註
p ₁₁	mA/cm ²	0.732	1.046	i _i
p ₁₂	mA/cm ²	0.111	0.102	i _a
p ₁₃	mA/cm ²	0.029	0.029	i _l
p ₁₄	1/cm	15.5	12.2	C _a [*] /T _i
p ₁₅	1/sec	0.0058	0.0046	k ₃ C _i /T _i

【 0191 】 [實施例 5、6]

實施例 5、6 係使用上述電鍍銅液分析裝置，分別解析試料 1-3、2-3。工作電極 18、參考電極 19、相對電極 21 的條件、電位的測定條件係設為與上述實施例 1 相同。

電鍍銅液分析裝置的解析程式，係使用下述式 (36) 作為表示假設在析出反應中不考慮調平劑的影響的反應機構之電位 η 的時間變化的關係式，進行解析。

【 0192 】

[數學式 35]

$$\eta = AT \cdot \ln \left[\frac{i_l}{I} \cdot \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} \right] \quad \dots (36)$$

【 0193 】上述式 (36) 係與刪除上述式 (1) 的第 3 項及上述式 (5) 的第 3 項的情況相同的關係式。

【 0194 】實施例 5、6 的測定資料，在第 5 圖的曲線圖表中，係用 □ 符號 (試料 1-3)、△ 符號 (試料 2-3) 表示。又，第 5 圖，為了方便觀看而簡化測定資料來表示，但實際的測定係間隔 1 秒測定。

使用這種測定資料當中經過時間 t 為 50 秒 ~ 1200 秒的範圍的電位資料，利用解析部 131 進行試料 1-3、2-3 的狀況的解析。

【 0195 】在第 5 圖將使用上述式 (41) 所套用的近似曲

線顯示為曲線105、106。曲線105(實線)係試料1-3的測定資料的近似曲線，曲線106(虛線)係試料2-3的測定資料的近似曲線。

在電鍍銅液分析裝置110中，第5圖所示的曲線圖表係逐次顯示在顯示器43。

【0196】[實施例7、8]

實施例7、8係使用電鍍銅液分析裝置160，分別解析試料1-4、2-4。工作電極18、參考電極19、相對電極21的條件、電位的測定條件係設為與上述實施例1相同。

實施例7、8的測定資料，在第6圖的曲線圖表中，係用□符號(試料1-4)、△符號(試料2-4)表示。又，第6圖，為了方便觀看而簡化測定資料來表示，但實際的測定係間隔1秒測定。

使用這種測定資料當中經過時間 t 為50秒~1200秒的範圍的電位資料，利用解析部181進行試料1-4、2-4的狀況的解析。

【0197】在第6圖將使用上述式(42)所套用的近似曲線顯示為曲線107、108。曲線107(實線)係試料1-4的測定資料的近似曲線，曲線108(虛線)係試料2-4的測定資料的近似曲線。

在電鍍銅液分析裝置160中，第6圖所示的曲線圖表係逐次顯示在顯示器43。

【0198】為了比較試料狀況對應的實施例1、3、5、7的解析結果(第3圖的曲線101、第4圖的曲線103、第5圖的曲線105、第6圖的曲線107)，和實施例2、4、6、8

的解析結果(第3圖的曲線102、第4圖的曲線104、第5圖的曲線106、第6圖的曲線108)，而在下述表3顯示各自解析的殘差平方和 $S(V^2)$ 。

【0199】[表3]

	殘差平方和 $S(V^2)$
實施例 1	3.1×10^{-5}
實施例 3	3.1×10^{-5}
實施例 5	3.4×10^{-5}
實施例 7	7.8×10^{-5}
實施例 2	4.1×10^{-5}
實施例 4	3.4×10^{-5}
實施例 6	4.5×10^{-5}
實施例 8	1.1×10^{-4}

【0200】<實施例 1~8 的解析結果的考察>

如表 1 所示，參數 p_2 、 p_4 成為實施例 1 的值比實施例 2 還大。

認為這是相對於抑制劑，至少與促進劑形成錯合物而顯示促進效果(促進功能)的 Cu(I)種的作用在實施例 1 變得過剩的緣故。根據參考文獻 2，在至少與促進劑形成錯合物而顯示促進效果的 Cu(I)種的作用變得過剩的情況下，通路孔的填入特性變差。由此判斷：根據使用電鍍銅液分析裝置 10 的解析，若使用電鍍銅液 P_1 ，則通路孔的填入特性變差。

如表 2 所示，參數 p_{12} 、 p_{14} 成為實施例 3 的值比實施例 4 還大。

認為這是相對於抑制劑，與促進劑等形成錯合物而顯示促進效果的 Cu(I)種的作用在實施例 3 變得過剩的緣故。根據參考文獻 2，在與促進劑等形成錯合物而顯示促進效果的 Cu(I)種的作用變得過剩的情況下，通路孔的

填入特性變差。由此判斷：根據使用電鍍銅液分析裝置 60 的解析，若使用電鍍銅液 P_1 ，則通路孔的填入特性變差。

【0201】如表 3 所示，若比較使用從具有同一狀況的測定用樣品 P_1 分取的試料 1-1、1-2、1-3、1-4 之實施例 1、3、5、7 中的殘差平方和 S ，則實施例 1、3 的殘差平方和 S 略為一致，實施例 5 的殘差平方和 S 比它們大上約 10%。另外，實施例 7 的殘差平方和 S 係實施例 5 的 2 倍以上。

由於可以說殘差平方和 S 越小則近似曲線越近似測定資料，因此可以說所算出的參數越能代表電鍍銅液 13 的狀況。因此，殘差平方和 S 越小，越能夠精度佳地管理添加劑。

因此，確認了：實施例 1、3，基於考慮調平劑效果的電鍍銅液分析裝置 10、60 的解析，與如實施例 5 的電鍍銅液分析裝置般不考慮調平劑效果的解析相比，更能精度佳地進行添加劑的管理。

另外，確認了：實施例 5 的電鍍銅液分析裝置 110，與如實施例 7 的電鍍銅液分析裝置 160 般假設促進劑充分取代工作電極 18 的表面 37a 的抑制劑的經過時間 t 是足夠大的情況之解析相比，更能精度佳地進行添加劑的管理。

此外，若比較使用從具有同一狀況的測定用樣品 P_1 分取的試料 2-1、2-2、2-3、2-4 之實施例 2、4、6、8 中的殘差平方和 S ，則按實施例 4、2、6、8 的順序變大。

特別是，實施例 6，與實施例 4、2 相比分別變大約 22%、約 10%。

因此，確認了：實施例 2、4，基於考慮調平劑效果的電鍍銅液分析裝置 10、60 的解析，與如實施例 6 的電鍍銅液分析裝置般不考慮調平劑效果的解析相比，更能精度佳地進行添加劑的管理。

此外，實施例 8 成為實施例 6 的 2 倍以上，確認了：實施例 6 的基於電鍍銅液分析裝置 110 的解析，與如實施例 8 的電鍍銅液分析裝置 160 般假設促進劑充分取代工作電極 18 的表面 37a 的抑制劑的經過時間 t 是足夠大的情況之解析相比，更能精度佳地進行添加劑的管理。

【0202】[實施例 9~13]

實施例 9~13，係使用電鍍銅液分析裝置 10，分別解析試料 3-1、4-1、5-1、6-1、7-1。工作電極 18、參考電極 19、相對電極 21 的條件、電位的測定條件係設為與上述實施例 1 相同。

使用這種測定資料當中經過時間 t 為 50 秒~1200 秒的範圍的電位資料，利用解析部 31 進行試料 3-1、4-1、5-1、6-1、7-1 的狀況的解析。

【0203】將利用解析部 31 所算出的參數 $p_1 \sim p_5$ 、及鍍敷液狀態的判定結果顯示在下述表 4、表 5。

【0204】[表 4]

參數	單位	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	備註
p_1	mA/cm^2	0.358	1.049	2.499	3.611	2.719	i_l
p_2	mA/cm^2	0.066	0.105	0.091	0.111	0.105	i_a
p_3	mA/cm^2	0.048	0.025	0.084	0.136	0.121	i_l
p_4	$1/\text{cm}$	3.6	12.4	37.1	52.7	48.9	C_a^*/T_i
p_5	$1/\text{sec}$	0.0019	0.0048	0.0130	0.0185	0.0170	k_2C_l/T_i

【 0205 】 [表 5]

參數	單位	個別 判定基準	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13
p ₁	mA/cm ²	1.5~4.0	範圍外	範圍外	範圍內	範圍內	範圍內
p ₂	mA/cm ²	0.08~0.20	範圍外	範圍內	範圍內	範圍內	範圍內
p ₃	mA/cm ²	0.07~0.15	範圍外	範圍外	範圍內	範圍內	範圍內
p ₄	l/cm	20.0~60.0	範圍外	範圍外	範圍內	範圍內	範圍內
p ₅	l/sec	0.01~0.10	範圍外	範圍外	範圍內	範圍內	範圍內
		解析判定結果	差	差	佳	佳	佳
		實測判定結果	差	差	佳	佳	佳

【 0206 】 [實施例 14~18]

實施例 14~18，係使用電鍍銅液分析裝置 60，分別解析試料 3-2、4-2、5-2、6-2、7-2。工作電極 18、參考電極 19、相對電極 21 的條件、電位的測定條件係設為與上述實施例 1 相同。

使用這種測定資料當中經過時間 t 為 50 秒~1200 秒的範圍的電位資料，利用解析部 81 進行試料 3-2、4-2、5-2、6-2、7-2 的狀況的解析。

【 0207 】將利用解析部 81 所算出的參數 p₁₁~p₁₅、及鍍敷液狀態的判定結果顯示在下述表 6、表 7。

【 0208 】【表 6】

參數	單位	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	備註
p ₁₁	mA/cm ²	0.398	0.393	0.347	0.336	0.361	i _i
p ₁₂	mA/cm ²	0.473	0.488	0.432	0.438	0.452	i _a
p ₁₃	mA/cm ²	0.123	0.116	0.106	0.117	0.113	i _l
p ₁₄	1/cm	7.7	21.3	13.2	23.2	20.0	C _a */T _i
p ₁₅	1/sec	-6.7×10 ⁻⁵	-2.5×10 ⁻⁵	-4.5×10 ⁻⁵	-2.1×10 ⁻⁵	-2.7×10 ⁻⁵	k ₃ C _i /T _i

【 0209 】【表 7】

參數	單位	個別判定基準	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18
p ₁₁	mA/cm ²	0.20~0.38	範圍外	範圍外	範圍內	範圍內	範圍內
p ₁₂	mA/cm ²	0.35~0.46	範圍外	範圍外	範圍內	範圍內	範圍內
p ₁₃	mA/cm ²	0.05~0.12	範圍外	範圍內	範圍內	範圍內	範圍內
p ₁₄	1/cm	10.0~30.0	範圍外	範圍內	範圍內	範圍內	範圍內
p ₁₅	1/sec	-1.5×10 ⁻⁵ ~ -5.0×10 ⁻⁵	範圍外	範圍內	範圍內	範圍內	範圍內
		解析判定結果	差	差	佳	佳	佳
		實測判定結果	差	差	佳	佳	佳

【0210】[實施例 19~23]

實施例 19~23，係使用電鍍銅液分析裝置 110，分別解析試料 3-3、4-3、5-3、6-3、7-3。

工作電極 18、參考電極 19、相對電極 21 的條件、電位的測定條件係設為與上述實施例 1 相同。

使用測定資料當中經過時間 t 為 50 秒~1200 秒的範圍的電位資料，利用解析部 131 進行試料 3-3、4-3、5-3、6-3、7-3 的狀況的解析。

【0211】將利用解析部 131 所算出的參數 p₃₁、p₃₂、及鍍敷液狀態的判定結果顯示在下述表 10、表 11。其中，參數 p₃₁ 的單位為 mA/cm²，p₃₂ 的單位為 1/cm。

【 0212 】【表 8】

參數	單位	實施例 19	實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23	備註
p ₂₁	mA/cm ²	0.044	0.024	0.021	0.020	0.025	i _i
p ₂₂	mA/cm ²	0.096	0.108	0.092	0.111	0.105	i _a
p ₂₃	1/cm	14.0	24.5	17.5	24.9	23.1	C _a */T _i

【 0213 】【表 9】

參數	單位	個別判定基準	實施例 19	實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23
p ₂₁	mA/cm ²	0.015~0.023	範圍外	範圍外	範圍內	範圍內	範圍外
p ₂₂	mA/cm ²	0.08~0.20	範圍內	範圍內	範圍內	範圍內	範圍內
p ₂₃	1/cm	15.0~30.0	範圍外	範圍外	範圍內	範圍內	範圍內
解析判定結果			差	差	佳	佳	差
實測判定結果			差	差	佳	佳	佳

【 0214 】【實施例 24~28】

實施例 24~28，係使用電鍍銅液分析裝置 160，分別解析試料 3-4、4-4、5-4、6-4、7-4。工作電極 18、參考電極 19、相對電極 21 的條件、電位的測定條件係設為與上述實施例 1 相同。

使用這種測定資料當中經過時間 t 為 50 秒~1200 秒的範圍的電位資料，利用解析部 181 進行試料 3-4、4-4、5-4、6-4、7-4 的狀況的解析。

【 0215 】將利用解析部 131 所算出的參數 p₃₁、p₃₂、及鍍敷液狀態的判定結果顯示在下述表 10、表 11。其中，參數 p₃₁ 的單位為 mA/cm²，p₃₂ 的單位為 1/cm。

[表 10]

參數	單位	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27	實施例 28	備註
p ₃₁	mA/cm ²	0.094	0.108	0.091	0.111	0.105	i _a
p ₃₂	1/cm	27.2	29.5	21.9	28.8	28.4	C _a */T _i

[表 11]

參數	單位	個別判定基準	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27	實施例 28
p ₃₁	mA/cm ²	0.10~0.12	範圍外	範圍內	範圍外	範圍內	範圍內
p ₃₂	1/cm	20.0~29.0	範圍內	範圍外	範圍內	範圍內	範圍內
解析判定結果			差	差	差	佳	佳
實測判定結果			差	差	佳	佳	佳

【0216】<鍍敷液狀態的判定>

實施例9~13特定參數 $p_1 \sim p_5$ ，藉由參數 $p_1 \sim p_5$ 的組合，判定解析對象的鍍敷液狀態的「佳」、「差」。因此，分別對參數 $p_1 \sim p_5$ 設定將解析對象的鍍敷液狀態判定為「佳」的個別判定基準。另外，作為參數 $p_1 \sim p_5$ 的組合判定基準，只要是參數 $p_1 \sim p_5$ 全部的個別判定基準為「佳」的情況，便將鍍敷液狀態判定為「佳」。即，若參數 $p_1 \sim p_5$ 當中不滿足個別判定基準的參數有1個以上的話，便將鍍敷液狀態判定為「差」。

如表5所示，參數 p_1 的個別判定基準中「佳」的範圍係設為 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上、 $4.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下。

參數 p_2 的個別判定基準中「佳」的範圍係設為 $0.08\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上、 $0.20\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下。

參數 p_3 的個別判定基準中「佳」的範圍係設為 $0.07\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上、 $0.15\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下。

參數 p_4 的個別判定基準中「佳」的範圍係設為 20.0cm^{-1} 以上、 60.0cm^{-1} 以下。

參數 p_5 的個別判定基準中「佳」的範圍係設為 0.01sec^{-1} 以上、 0.1sec^{-1} 以下。

表5顯示了各實施例中相對於個別判定基準為「範圍內」、「範圍外」的評價，並且將基於組合判定結果的「佳」、「差」的評價顯示在「解析判定結果」欄。

「實測判定結果」欄所示的「佳」、「差」，係預先按照每個試料，基於實測以判定通路孔的填入特性的結果。

【0217】實施例 14~18 特定參數 $p_{11} \sim p_{15}$ ，藉由參數 $p_{11} \sim p_{15}$ 的組合，判定解析對象的鍍敷液狀態的「佳」、「差」。因此，分別對參數 $p_{11} \sim p_{15}$ 設定將解析對象的鍍敷液狀態判定為「佳」的個別判定基準。另外，作為參數 $p_{11} \sim p_{15}$ 的組合判定基準，只要是參數 $p_{11} \sim p_{15}$ 全部的個別判定基準為「佳」的情況，便將鍍敷液狀態判定為「佳」。即，若參數 $p_{11} \sim p_{15}$ 當中不滿足個別判定基準的參數有 1 個以上的話，便將鍍敷液狀態判定為「差」。

如表 7 所示，參數 p_{11} 的個別判定基準中「佳」的範圍係設為 0.20 mA/cm^2 以上、 0.38 mA/cm^2 以下。

參數 p_{12} 的個別判定基準中「佳」的範圍係設為 0.35 mA/cm^2 以上、 0.46 mA/cm^2 以下。

參數 p_{13} 的個別判定基準中「佳」的範圍係設為 0.07 mA/cm^2 以上、 0.12 mA/cm^2 以下。

參數 p_{14} 的個別判定基準中「佳」的範圍係設為 10.0 cm^{-1} 以上、 30.0 cm^{-1} 以下。

參數 p_{15} 的個別判定基準中「佳」的範圍係設為 $-5.0 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ 以上、 $-1.5 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ 以下。

表 7 顯示了各實施例中相對於個別判定基準為「範圍內」、「範圍外」的評價，並且將基於組合判定的「佳」、「差」的評價顯示在「解析判定結果」欄。

「實測判定結果」欄所示的「佳」、「差」，係預先按照每個試料，基於實測以判定通路孔的填入特性的結果。

【0218】實施例 19~23 特定參數 $p_{21} \sim p_{23}$ ，藉由參數

$p_{21} \sim p_{23}$ 的組合，判定解析對象的鍍敷液狀態的「佳」、「差」。因此，分別對參數 $p_{21} \sim p_{23}$ 設定將解析對象的鍍敷液狀態判定為「佳」的個別判定基準。另外，作為參數 $p_{21} \sim p_{23}$ 的組合判定基準，只要是參數 $p_{21} \sim p_{23}$ 全部的個別判定基準為「佳」的情況，便將鍍敷液狀態判定為「佳」。即，若參數 $p_{21} \sim p_{23}$ 當中不滿足個別判定基準的參數有1個以上的話，便將鍍敷液狀態判定為「差」。

如表9所示，參數 p_{21} 的個別判定基準中「佳」的範圍係設為 0.015 mA/cm^2 以上、 0.023 mA/cm^2 以下。

參數 p_{22} 的個別判定基準中「佳」的範圍係設為 0.08 mA/cm^2 以上、 0.20 mA/cm^2 以下。

參數 p_{33} 的個別判定基準中「佳」的範圍係設為 15.0 cm^{-1} 以上、 30.0 cm^{-1} 以下。

表9顯示了各實施例中相對於個別判定基準為「範圍內」、「範圍外」的評價，並且將基於組合判定的「佳」、「差」的評價顯示在「解析判定結果」欄。

「實測判定結果」欄所示的「佳」、「差」，係預先按照每個試料，基於實測以判定通路孔的填入特性的結果。

【0219】實施例24~28特定參數 p_{31} 、 p_{32} ，藉由參數 p_{31} 、 p_{32} 的組合，判定解析對象的鍍敷液狀態的「佳」、「差」。因此，分別對參數 p_{31} 、 p_{32} 設定將解析對象的鍍敷液狀態判定為「佳」的個別判定基準。另外，作為參數 p_{31} 、 p_{32} 的組合判定基準，只要是參數 p_{31} 、 p_{32} 兩者的個別判定基準為「佳」的情況，便將鍍敷液狀態判定為

「佳」。即，若參數 p_{31} 、 p_{32} 當中不滿足個別判定基準的參數有1個以上的話，便將鍍敷液狀態判定為「差」。

如表11所示，參數 p_{31} 的個別判定基準中「佳」的範圍係設為 0.10mA/cm^2 以上、 0.12mA/cm^2 以下。

參數 p_{32} 的個別判定基準中「佳」的範圍係設為 20.0cm^{-1} 以上、 29.0cm^{-1} 以下。

表11顯示了各實施例中相對於個別判定基準為「範圍內」、「範圍外」的評價，並且將基於組合判定的「佳」、「差」的評價顯示在「解析判定結果」欄。

「實測判定結果」欄所示的「佳」、「差」，係預先按照每個試料，基於實測以判定通路孔的填入特性的結果。

【0220】<判定結果的考察>

根據表5，在實施例9~13中，各實施例的解析判定結果係與實測判定結果一致。由此，根據實施例9~13，藉由特定參數 $p_1 \sim p_5$ ，便能將鍍敷液狀態區分成「佳」的情況、和「差」的情況。

根據表7，在實施例14~18中，各實施例的解析判定結果係與實測判定結果一致。由此，根據實施例14~18，藉由特定參數 $p_{11} \sim p_{15}$ ，便能將鍍敷液狀態區分成「佳」的情況、和「差」的情況。

根據表9，在實施例19~23中，各實施例的解析判定結果，實施例19~22係與實測判定結果一致，但實施例23係與實測判定結果不一致。在實施例23中，成為將「佳」的狀態的鍍敷液誤判為「差」的結果。

根據表 11，在實施例 24~28 中，各實施例的解析判定結果，實施例 24、25、27、28 係與實測判定結果一致，但實施例 26 係與實測判定結果不一致。在實施例 26 中，成為將「佳」的狀態的鍍敷液誤判為「差」的結果。

據此，實施例 19~28，由於指明了基於不考慮調平劑的反應機構的參數，因此無法精度佳地指明鍍敷液狀態。

儘管如此，畢竟不是將狀態差的鍍敷液誤判為「佳」，因此可視為安全的評價。

【0221】[實施例 29]

實施例 29，係使用電鍍銅液 P_1 作為溶液 (solution) I，使用上述說明的電位 η 的測定條件，開始電位 η 的測定，使電位資料即時顯示在解析部 131 的顯示器 43。

此時，使用預設範圍 (此情況，從電位 η 的測定開始 50 秒~1200 秒的時間範圍) 內的電位資料。將顯示此經過時間 t 和測定的電位 η 的關係的曲線顯示在第 7 圖。此外，第 7 圖顯示換算為標準氫電極基準的電位 η 。

【0222】此外，使用電鍍銅液 P_2 作為溶液 II，使用上述說明的電位 η 的測定條件，開始電位 η 的測定，使電位資料即時顯示在解析部 131 的顯示器 43。

此時，使用預設範圍 (此情況，從電位 η 的測定開始 50 秒~1200 秒的時間範圍) 內的電位資料。將顯示此經過時間 t 和測定的電位 η 的關係的曲線與溶液 I 一併顯示在第 7 圖。

【0223】使用第 1 圖所示的電鍍銅液分析裝置 110，將顯示使用式 (41) 解析以溶液 I 所得到的經過時間 t 與測

定的電位 η 的關係的結果的曲線，設為模擬(sim)I，顯示在第7圖。

使用第1圖所示的電鍍銅液分析裝置110，將顯示使用式(41)解析以溶液II所得到的經過時間 t 與測定的電位 η 的關係的結果的曲線，設為模擬II，與模擬I一併顯示在第7圖。

【0224】模擬I及模擬II，係將參數的在抑制劑存在時的鍍銅膜的析出反應的交換電流密度 $i_i(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、在促進劑存在時的鍍銅膜的析出反應的交換電流密度 $i_a(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、 $C_a^*/T_i(1/\text{cm})$ 的適當值設定作初期值。另外，連續進行計算直到收斂為與實測資料的偏差在最小平方方法中成為最小為止，求出交換電流密度 $i_i(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、交換電流密度 $i_a(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、及 $C_a^*/T_i(1/\text{cm})$ 。

如參考文獻所記載，作為上述初期值，將交換電流密度 i_i 設為 $0.039(\text{mA}/\text{cm}^2)$ ，將交換電流密度 i_a 設為 $2.5(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 。此外， C_a^*/T_i 係使用 $10(1/\text{cm})$ 作為接近實驗所得到的值的值。

【0225】將依此方式所得到的模擬I及模擬II的交換電流密度 $i_i(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、交換電流密度 $i_a(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、及 $C_a^*/T_i(1/\text{cm})$ 顯示在表12。

表12係顯示模擬I及模擬II的交換電流密度 $i_i(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、交換電流密度 $i_a(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、及 $C_a^*/T_i(1/\text{cm})$ ，和後述的模擬III及模擬IV的交換電流密度 $i_a(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、及 $C_a^*/T_i(1/\text{cm})$ 的值的表。

【0226】[表12]

	模擬 I (電鍍銅液 P ₁)	模擬 II (電鍍銅液 P ₂)	模擬 III (電鍍銅液 P ₁)	模擬 IV (電鍍銅液 P ₂)
i _i	0.029	0.023	—	—
i _a	0.150	0.102	0.152	0.100
C _a [*] /T _i	11.0	8.2	12.2	11.1

【 0227 】 <關於實施例 29 的結果>

若參照表 12，則模擬 I 的交換電流密度 i_a(mA/cm²)、及 C_a^{*}/T_i(1/cm) 成為比模擬 II 的交換電流密度 i_a(mA/cm²)、及 C_a^{*}/T_i(1/cm) 還大的值。

認為這是因為相對於抑制劑，添加劑所包含的促進劑成分的作用升高的緣故。由此判斷若使用電鍍銅液 P₁，則通路孔的填入特性變差。

【 0228 】 [實施例 30]

實施例 30，係使用電鍍銅液 P₁ 作為溶液 I，使用上述說明的電位 η 的測定條件，開始電位 η 的測定，使電位資料即時顯示在解析部 181 的顯示器 43。

此時，使用預設範圍(此情況，從電位 η 的測定開始 200 秒(附著在工作電極 18 的表面 37a 的抑制劑被促進劑充分取代的時間)~1200 秒的時間範圍)內的電位資料。將顯示此經過時間 t 和測定的電位 η 的關係的曲線顯示在第 8 圖。

【 0229 】使用電鍍銅液 P₂ 作為溶液 II，使用上述說明的電位 η 的測定條件，開始電位 η 的測定，使電位資料即時顯示在解析部 181 的顯示器 43。

此時，使用預設範圍(此情況，從電位 η 的測定開始 200 秒(附著在工作電極 18 的表面 37a 的抑制劑被促進劑充分取代的時間)~1200 秒的時間範圍)內的電位資料。將

顯示此經過時間 t 和測定的電位 η 的關係的曲線與溶液 I 一併顯示在第 8 圖。

【0230】使用第 1 圖所示的電鍍銅液分析裝置 10，將顯示使用式 (42) 解析以溶液 I 所得到的經過時間 t 與測定的電位 η 的關係的結果的曲線，設為模擬 III，顯示在第 8 圖。

使用第 1 圖所示的電鍍銅液分析裝置 10，將顯示使用式 (42) 解析以溶液 II 所得到的經過時間 t 與測定的電位 η 的關係的結果的曲線，設為模擬 IV，與模擬 III 一併顯示在第 8 圖。

【0231】模擬 III 及模擬 IV，係將參數的促進劑存在時的鍍銅膜的析出反應的交換電流密度 $i_a(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、 $C_a^*/T_i(1/\text{cm})$ 的適當值設定作初期值。另外，連續進行計算直到收斂為與實測資料的偏差在最小平方法中成為最小為止，求出交換電流密度 $i_a(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、及 $C_a^*/T_i(1/\text{cm})$ 。

如參考文獻所記載，作為上述初期值，將交換電流密度 i_a 設為 $2.5(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 。此外， C_a^*/T_i 係使用 $10(1/\text{cm})$ 作為接近實驗所得到值的值。

所得到的模擬 III 及模擬 IV 的交換電流密度 $i_a(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、及 $C_a^*/T_i(1/\text{cm})$ 顯示在表 12。

【0232】<關於實施例 30 的結果>

若參照表 12，則模擬 III 的交換電流密度 $i_a(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、及 $C_a^*/T_i(1/\text{cm})$ 成為比模擬 IV 的交換電流密度 $i_a(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、及 $C_a^*/T_i(1/\text{cm})$ 還大的值。

假設這是因為相對於抑制劑，添加劑所包含的促進

劑成分的作用升高的緣故。由此判斷若使用電鍍銅液 P₁，則通路孔的填入特性變差。

[產業上之可利用性]

【0233】本發明，能適用於在裝飾、銅箔製造、電子零件等多樣用途上所使用的電鍍銅液，尤其是，在形成在高密度安裝基板、半導體封裝用基板、及半導體基板的接觸孔或通路孔形成導體之際使用的電鍍銅液的分析裝置的電鍍銅液分析裝置、及電鍍銅液分析方法。

【符號說明】

【0234】

10、60、110、160	電鍍銅液分析裝置
11	架子
11A	座台部
12	分析用容器
13	電鍍銅液
18	工作電極
19	參考電極
21	相對電極
23	旋轉驅動部
25	控制器
26	電流產生部
28	電位測定部
31、81、131、181	解析部
35	外裝構件
35a	前端面(外裝構件的前端)

35A	工作電極本體收容部(前端面的中心部的凹部)
37	工作電極本體
37a	表面(工作電極的表面)
39	導線
42、92、142、192	解析部本體
43	顯示器
44	鍵盤
T	經過時間
η	電位

申請專利範圍

1. 一種電鍍銅液分析裝置，具備：

分析用容器，係收容包含含有促進劑、抑制劑、及調平劑(leveler)的添加劑之電鍍銅液的一部分作為分析用樣品；

工作電極(Working electrode)，係浸漬在該分析用容器所收容的該電鍍銅液，進行電子的授受；

參考電極，係浸漬在該分析用容器所收容的該電鍍銅液，用作在決定該工作電極的電位之際的基準；

相對電極(Counter electrode)，係浸漬在該分析用容器所收容的該電鍍銅液；

旋轉驅動部，係以一定的速度使該工作電極旋轉；

電流產生部，係在該工作電極與該相對電極之間流入電流密度一定的電流；

電位測定部，係測定該工作電極與該參考電極之間的電位；及

解析部，係解析流入該電流後的經過時間與該電位的關係，

該解析部，

係在解析該經過時間與該電位的關係之際，基於在鍍銅膜的析出反應的過程中在該工作電極表面產生的Cu(I)種，係隨著該鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於該工作電極表面的該抑制劑，該調平劑，係隨著該鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於該工作電極表面的該Cu(I)種，該Cu(I)種係至少與該促進劑形成錯合

物而顯示促進功能這樣的反應機構，算出表示該電鍍銅液的狀況(condition)的參數，使用該參數以特定該電鍍銅液的狀況。

2.如請求項1的電鍍銅液分析裝置，其中該解析部，

係基於下述式(1)~(4)解析該電位測定部所測定的該經過時間與該電位的關係，

算出 i_i 、 i_a 、 i_l 、 C_a^*/T_i 、及 $k_2 \cdot C_l/T_i$ 作為該參數，

[數學式1]

$$\eta = AT \cdot \ln \left[\frac{i_i}{I} \cdot \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} + \frac{i_l - i_a}{I} \cdot \exp \left(-\frac{k_2 C_l}{T_i} t \right) \right] \dots (1)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \dots (2)$$

$$B = \frac{1}{nFd} \dots (3)$$

$$C_a^* = \frac{kC_a}{BI} \dots (4)$$

其中， η 係該電位， T 係該一定的溫度， I 係該電流密度， t 係該經過時間， i_i 係在該抑制劑存在之際的該鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， i_a 係在該Cu(I)種存在之際的該鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， i_l 係在該調平劑存在之際的該鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， C_a 係溶液本體(solution bulk)中的該促進劑的濃度， C_l 係溶液本體中的該調平劑的濃度， T_i 係鍍銅膜表面中的該抑制劑的飽和被覆量， k 係因吸附速度的不同而該抑制劑由該Cu(I)種所依時取代的反應速度， k_2 係因吸附速度的不同而該Cu(I)種由該調平

平劑所依時取代的反應速度， R 係氣體常數， α 係移動係數， F 係法拉第常數， d 係銅的莫耳密度， n 係銅的價數。

3.一種電鍍銅液分析裝置，具備：

分析用容器，係收容包含含有促進劑、抑制劑、及調平劑的添加劑的電鍍銅液之一部分作為分析用樣品；

工作電極，係浸漬在該分析用容器所收容的該電鍍銅液，進行電子的授受；

參考電極，係浸漬在該分析用容器所收容的該電鍍銅液，用作為決定該工作電極的電位之際的基準；

相對電極，係浸漬在該分析用容器所收容的該電鍍銅液；

旋轉驅動部，係以一定的速度使該工作電極旋轉；

電流產生部，係在該工作電極與該相對電極之間流入電流密度一定的電流；

電位測定部，係測定該工作電極與該參考電極之間的電位；及

解析部，係解析流入該電流後的經過時間與該電位的關係，

該解析部，

係在解析該經過時間與該電位的關係之際，基於在鍍銅膜的析出反應的過程中在該工作電極表面產生的 Cu(I) 種，係隨著該鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於該工作電極表面的該抑制劑，該調平劑，係隨著

該鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於該工作電極表面的該抑制劑，該Cu(I)種係至少與促進劑形成錯合物而顯示促進功能這樣的反應機構，算出表示該電鍍銅液的狀況的參數，使用該參數以指明該電鍍銅液的狀況。

- 4.如請求項3的電鍍銅液分析裝置，其中該解析部，
係基於下述式(5)~(8)解析該電位測定部所測定的該經過時間與該電位的關係，算出 i_i 、 i_a 、 i_l 、 C_a^*/T_i 、及 $k_3 \cdot C_l/T_i$ 作為該參數，

[數學式2]

$$\eta = AT \cdot \ln \left[\frac{i_i}{I} \cdot \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} + \frac{i_l - i_l}{I} \cdot \exp \left(-\frac{k_3 C_l}{T_i} t \right) \right] \dots (5)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \dots (6)$$

$$B = \frac{1}{nFd} \dots (7)$$

$$C_a^* = \frac{kC_a}{BI} \dots (8)$$

其中， η 係該電位， T 係該一定的溫度， I 係該電流密度， t 係該經過時間， i_i 係在該抑制劑存在之際的該鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， i_a 係在該Cu(I)種存在之際的該鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， i_l 係在該調平劑存在之際的該鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， C_a 係溶液本體中的該促進劑的濃度， C_l 係溶液本體中的該調平劑的濃度， T_i 係該鍍銅膜表面中的該抑制劑的飽和被覆量， k 係因吸附速度的不同

而該抑制劑由該 Cu(I) 種所依時取代的反應速度， k_3 係因吸附速度的不同而該抑制劑由該調平劑所依時取代的反應速度， R 係氣體常數， α 係移動係數， F 係法拉第常數， d 係銅的莫耳密度， n 係銅的價數。

5. 一種電鍍銅液分析裝置，具備：

分析用容器，係收容包含作用為促進劑及抑制劑的添加劑之電鍍銅液的一部分作為分析用樣品；

工作電極，係浸漬在該分析用容器所收容的該電鍍銅液，進行電子的授受；

參考電極，係浸漬在該分析用容器所收容的該電鍍銅液，用作為決定該工作電極的電位之際的基準；

相對電極，係浸漬在該分析用容器所收容的該電鍍銅液；

旋轉驅動部，係以一定的速度使該工作電極旋轉；

電流產生部，係在該工作電極與該相對電極之間流入電流密度一定的電流；

電位測定部，係測定該工作電極與該參考電極之間的電位；及

解析部，係解析流入該電流後的經過時間與該電位的關係，

該解析部，

係在解析該經過時間與該電位的關係之際，基於在鍍銅膜的析出反應的過程中在該工作電極表面產生的 Cu(I) 種，係隨著該鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於該工作電極表面的該抑制劑，該 Cu(I) 種係至少與

該促進劑形成錯合物而顯示促進功能這樣的反應機構，算出表示該電鍍銅液的狀況的參數，使用該參數以特定該電鍍銅液的狀況。

6.如請求項5的電鍍銅液分析裝置，其中該解析部，

係基於下述式(41)、(61)~(63)解析該電位測定部所測定的該經過時間與該電位的關係，

算出 i_i 、 i_a 、及 C_a^*/T_i 作為該參數，

[數學式3]

$$\eta = A \cdot T \left[\ln \left\{ \frac{i_i}{I} \exp \left(-B \cdot I \frac{C_a^*}{T_i} t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-B \cdot I \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} \right\} \right] \dots (41)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \dots (61)$$

$$B = \frac{1}{nFd} \dots (62)$$

$$C_a^* = \frac{kC_a}{BI} \dots (63)$$

其中， η 係該電位， T 係該一定的溫度， I 係該電流密度， t 係該經過時間， i_i 係在該抑制劑存在之際的該鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， i_a 係在該Cu(I)種存在之際的該鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， C_a 係溶液本體中的該促進劑的濃度， T_i 係該鍍銅膜表面中的該抑制劑的飽和被覆量， k 係因吸附速度的不同而該抑制劑由該Cu(I)種所依時取代的反應速度， R 係氣體常數， α 係移動係數， F 係法拉第常數， d 係銅的莫耳密度， n 係銅的價數。

7.如請求項5的電鍍銅液分析裝置，其中該解析部，

係基於下述式(42)、(64)~(66)解析該電位測定部所測定的該經過時間與該電位的關係，

算出 i_a 、及 C_a^*/T_i 作為該參數，

[數學式 4]

$$\eta = A \cdot T \left[\ln \left(\frac{i_a}{I} \right) + \ln \left\{ 1 - \exp \left(- B \cdot I \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} \right] \quad \cdots (42)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \quad \cdots (64)$$

$$B = \frac{1}{nFd} \quad \cdots (65)$$

$$C_a^* = \frac{kC_a}{BI} \quad \cdots (66)$$

其中， η 係該電位， T 係該一定的溫度， I 係該電流密度， t 係該經過時間， i_a 係在該Cu(I)種存在之際的該鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， C_a 係溶液本體中的該促進劑的濃度， T_i 係該鍍銅膜表面中的該抑制劑的飽和被覆量， k 係因吸附速度的不同而該抑制劑由該Cu(I)種所依時取代的反應速度， R 係氣體常數， α 係移動係數， F 係法拉第常數， d 係銅的莫耳密度， n 係銅的價數。

8.一種電鍍銅液分析方法，對保持在一定的溫度下的、包含含有促進劑、抑制劑、及調平劑的添加劑的電鍍銅液，浸漬工作電極、參考電極、及相對電極，以一定的速度使該工作電極旋轉，

在該工作電極與該相對電極之間流入電流密度一定的電流，測定該工作電極與該參考電極之間的電位，

在解析流入該電流後的經過時間與該電位的關係之際，基於在鍍銅膜的析出反應的過程中在該工作電

極表面產生的 Cu(I)種，係隨著該鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於該工作電極表面的該抑制劑，該調平劑，係隨著該鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於該工作電極表面的該 Cu(I)種，該 Cu(I)種係至少與該促進劑形成錯合物而顯示促進功能這樣的反應機構，算出表示該電鍍銅液的狀況的參數，使用該參數以特定該電鍍銅液的狀況。

9.如請求項8的電鍍銅液分析方法，其中在解析流入該電流後的經過時間與該電位的關係之際，基於下述式(1)~(4)解析該經過時間與該電位的關係，

算出 i_i 、 i_a 、 i_l 、 C_a^*/T_i 、及 $k_2 \cdot C_l/T_i$ 作為該參數，

[數學式 5]

$$\eta = AT \cdot \ln \left[\frac{i_i}{I} \cdot \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} + \frac{i_l - i_a}{I} \cdot \exp \left(-\frac{k_2 C_l}{T_i} t \right) \right] \dots (1)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \dots (2)$$

$$B = \frac{1}{nFd} \dots (3)$$

$$C_a^* = \frac{kC_a}{BI} \dots (4)$$

其中， η 係該電位， T 係該一定的溫度， I 係該電流密度， t 係該經過時間， i_i 係在該抑制劑存在之際的該鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， i_a 係在該 Cu(I)種存在之際的該鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， i_l 係在該調平劑存在之際的該鍍銅膜的析出反應時的

交換電流密度， C_a 係溶液本體中的該促進劑的濃度， C_i 係溶液本體中的該調平劑的濃度， T_i 係該鍍銅膜表面中的該抑制劑的飽和被覆量， k 係因吸附速度的不同而該抑制劑由該Cu(I)種所依時取代的反應速度， k_2 係因吸附速度的不同而該Cu(I)種由該調平劑所依時取代的反應速度， R 係氣體常數， α 係移動係數， F 係法拉第常數， d 係銅的莫耳密度， n 係銅的價數。

10.一種電鍍銅液分析方法，對保持在一定的溫度下的、包含含有促進劑、抑制劑、及調平劑的添加劑的電鍍銅液，浸漬工作電極、參考電極、及相對電極，以一定的速度使該工作電極旋轉，

在該工作電極與該相對電極之間流入電流密度一定的電流，測定該工作電極與該參考電極之間的電位，

在解析流入該電流後的經過時間與該電位的關係之際，基於在鍍銅膜的析出反應的過程中在該工作電極表面產生的Cu(I)種，係隨著該鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於該工作電極表面的該抑制劑，該調平劑，係隨著該鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於該工作電極表面的該抑制劑，該Cu(I)種係至少與該促進劑形成錯合物而顯示促進功能這樣的反應機構，算出表示該電鍍銅液的狀況的參數，使用該參數以特定該電鍍銅液的狀況。

11.如請求項10的電鍍銅液分析方法，其中在解析流入該電流後的經過時間與該電位的關係之際，基於下述式(5)~(8)解析該經過時間與該電位的關係，

算出 i_i 、 i_a 、 i_l 、 C_a^*/T_i 、及 $k_3 \cdot C_l/T_i$ 作為該參數，

[數學式 6]

$$\eta = AT \cdot \ln \left[\frac{i_l}{I} \cdot \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-BI \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} + \frac{i_l - i_l}{I} \cdot \exp \left(-\frac{k_3 C_l}{T_i} t \right) \right] \dots (5)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \dots (6)$$

$$B = \frac{1}{nFd} \dots (7)$$

$$C_a^* = \frac{kC_a}{BI} \dots (8)$$

其中， η 係該電位， T 係該一定的溫度， I 係該電流密度， t 係該經過時間， i_i 係在該抑制劑存在之際的該鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， i_a 係在該 $Cu(I)$ 種存在之際的該鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， i_l 係在該調平劑存在之際的該鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， C_a 係溶液本體中的該促進劑的濃度， C_l 係溶液本體中的該調平劑的濃度， T_i 係該鍍銅膜表面中的該抑制劑的飽和被覆量， k 係因吸附速度的不同而該抑制劑由該 $Cu(I)$ 種所依時取代的反應速度， k_3 係因吸附速度的不同而該抑制劑由該調平劑所依時取代的反應速度， R 係氣體常數， α 係移動係數， F 係法拉第常數， d 係銅的莫耳密度， n 係銅的價數。

12.一種電鍍銅液分析方法，對包含產生促進劑及抑制劑作用的添加劑、鍍敷裝置所使用且保持在一定的溫度下的電鍍銅液，浸漬工作電極、參考電極、及相對電極，以一定的速度使該工作電極旋轉，

在該工作電極與該相對電極之間流入電流密度一定的電流，測定該工作電極與該參考電極之間的電位，

在解析流入該電流後的經過時間與該電位的關係之際，基於在鍍銅膜的析出反應的過程中在該工作電極表面產生的Cu(I)種，係隨著該鍍銅膜的析出反應的進行，取代位於該工作電極表面的該抑制劑，該Cu(I)種顯示該促進功能這樣的反應機構，算出參數，使用該參數以特定該電鍍銅液的狀況。

13.如請求項12的電鍍銅液分析方法，其中在解析流入該電流後的經過時間與該電位的關係之際，基於下述式(41)、(61)~(63)解析該經過時間與該電位的關係，

算出 i_i 、 i_a 、及 C_a^*/T_i 作為該參數，

[數學式 7]

$$\eta = A \cdot T \left[\ln \left\{ \frac{i_i}{I} \exp \left(-B \cdot I \frac{C_a^*}{T_i} t \right) + \frac{i_a}{I} \left\{ 1 - \exp \left(-B \cdot I \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} \right\} \right] \dots (41)$$

$$A = \frac{R}{\alpha F} \dots (61)$$

$$B = \frac{1}{n F d} \dots (62)$$

$$C_a^* = \frac{k C_a}{B I} \dots (63)$$

其中， η 係該電位， T 係該一定的溫度， I 係該電流密度， t 係該經過時間， i_i 係在該抑制劑存在之際的該鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， i_a 係在該Cu(I)種存在之際的該鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， C_a 係溶液本體中的該促進劑的濃度， T_i 係該鍍銅膜

表面中的該抑制劑的飽和被覆量， k 係因吸附速度的不同而該抑制劑由該 Cu(I) 種所依時取代的反應速度， R 係氣體常數， α 係移動係數， F 係法拉第常數， d 係銅的莫耳密度， n 係銅的價數。

14.如請求項 12 的電鍍銅液分析方法，其中在解析流入該電流後的經過時間與該電位的關係之際，基於下述式 (42)、(64)~(66) 解析該經過時間與該電位的關係，

算出 i_a 、及 C_a^*/T_i 作為該參數，

[數學式 8]

$$\eta = A \cdot T \left[\ln \left(\frac{i_a}{I} \right) + \ln \left\{ 1 - \exp \left(- B \cdot I \frac{C_a^*}{T_i} t \right) \right\} \right] \quad \dots (42)$$

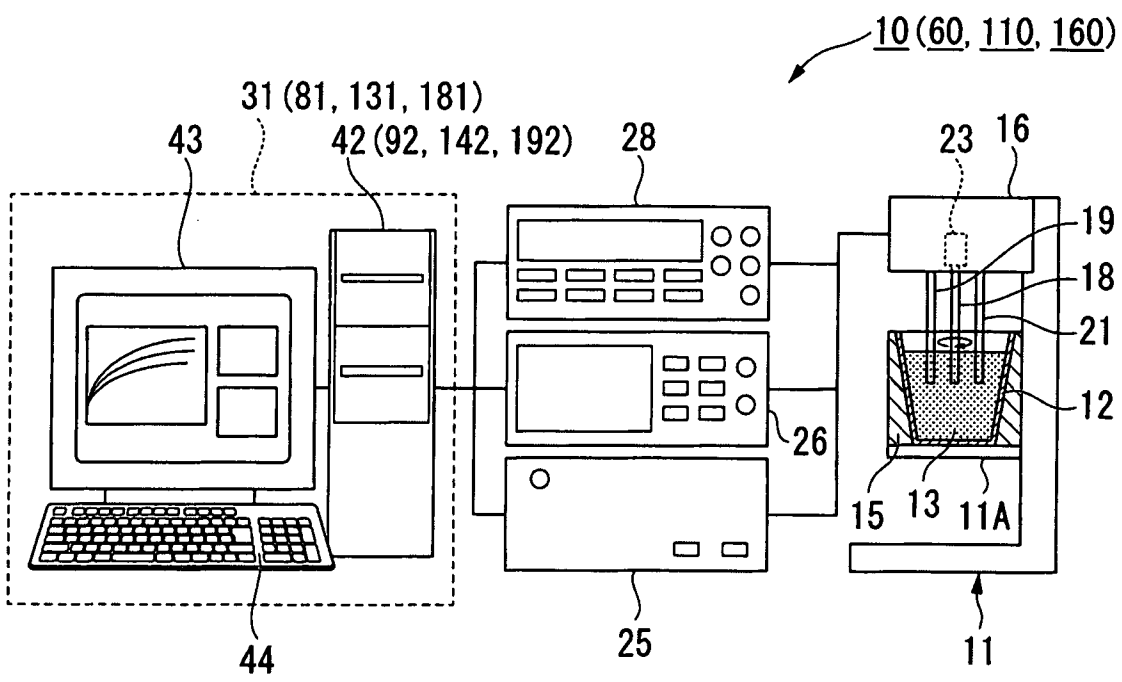
$$A = \frac{R}{\alpha F} \quad \dots (64)$$

$$B = \frac{1}{nFd} \quad \dots (65)$$

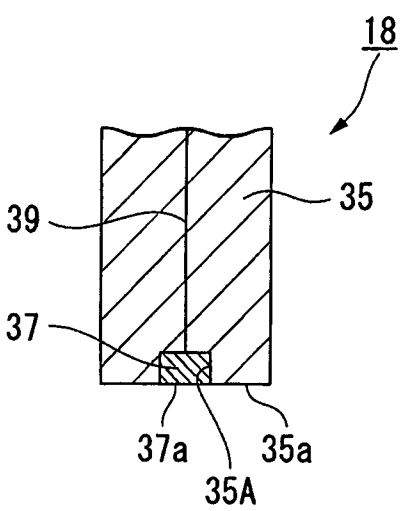
$$C_a^* = \frac{kC_a}{BI} \quad \dots (66)$$

其中， η 係該電位， T 係該一定的溫度， I 係該電流密度， t 係該經過時間， i_a 係在該 Cu(I) 種存在之際的該鍍銅膜的析出反應時的交換電流密度， C_a 係溶液本體中的該促進劑的濃度， T_i 係該鍍銅膜表面中的該抑制劑的飽和被覆量， k 係因吸附速度的不同而該抑制劑由該 Cu(I) 種所依時取代的反應速度， R 係氣體常數， α 係移動係數， F 係法拉第常數， d 係銅的莫耳密度， n 係銅的價數。

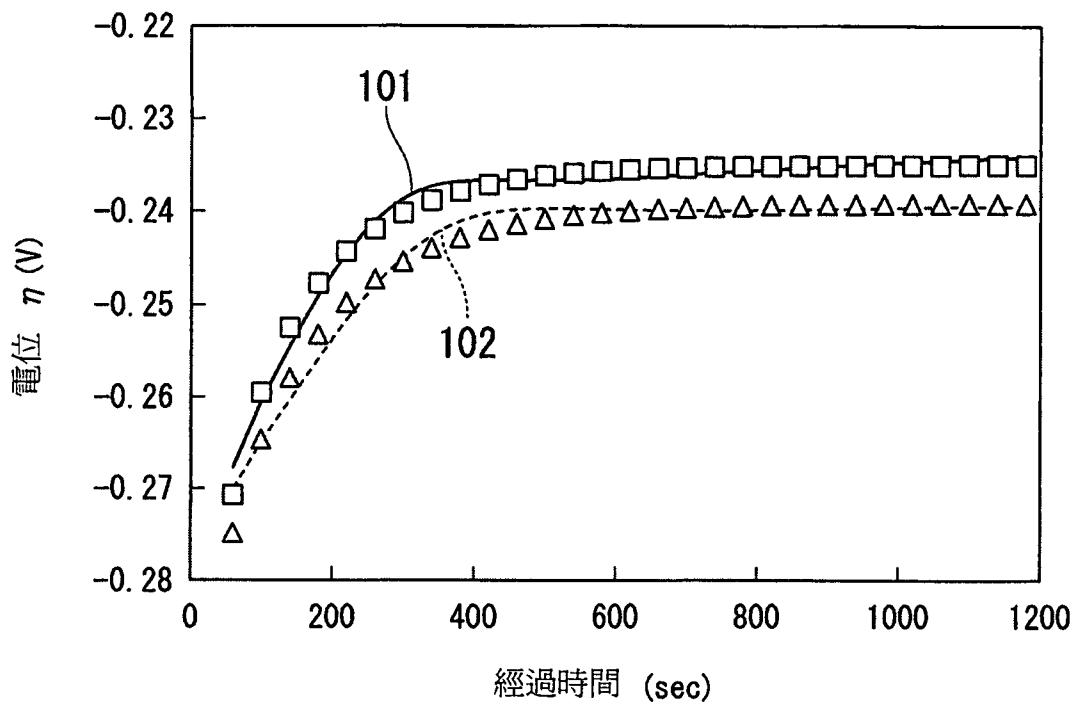
圖式



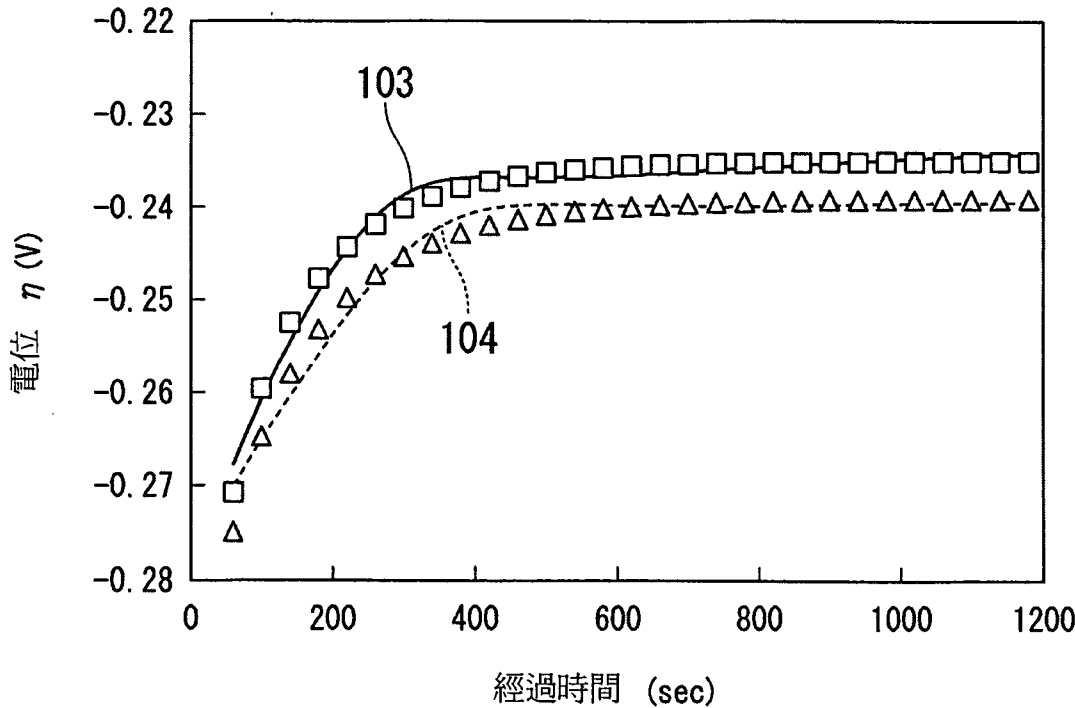
第1圖



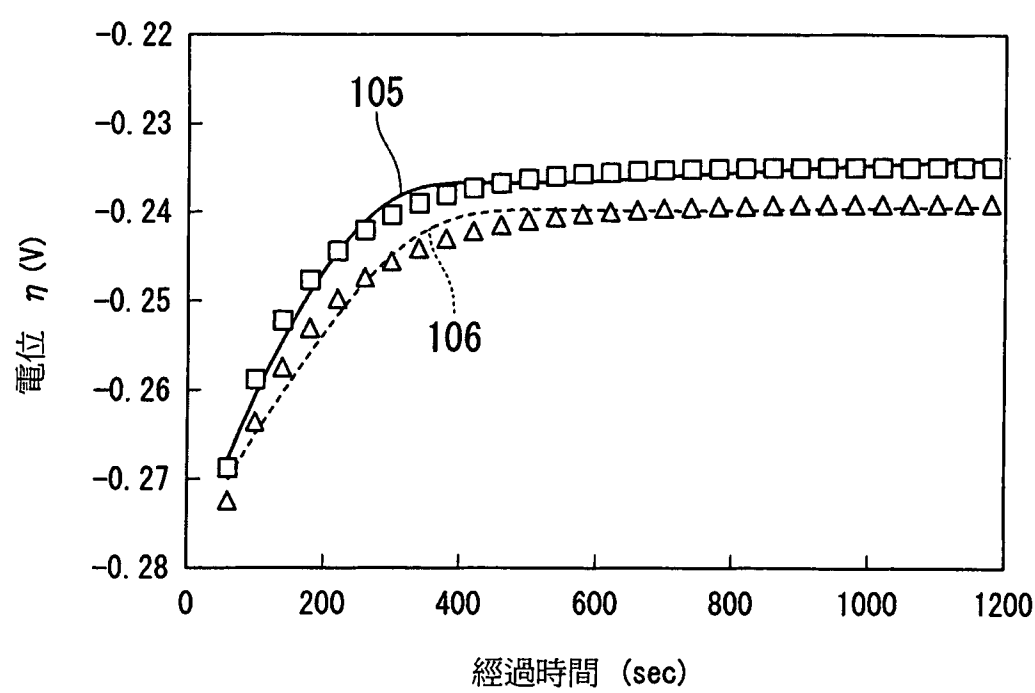
第2圖



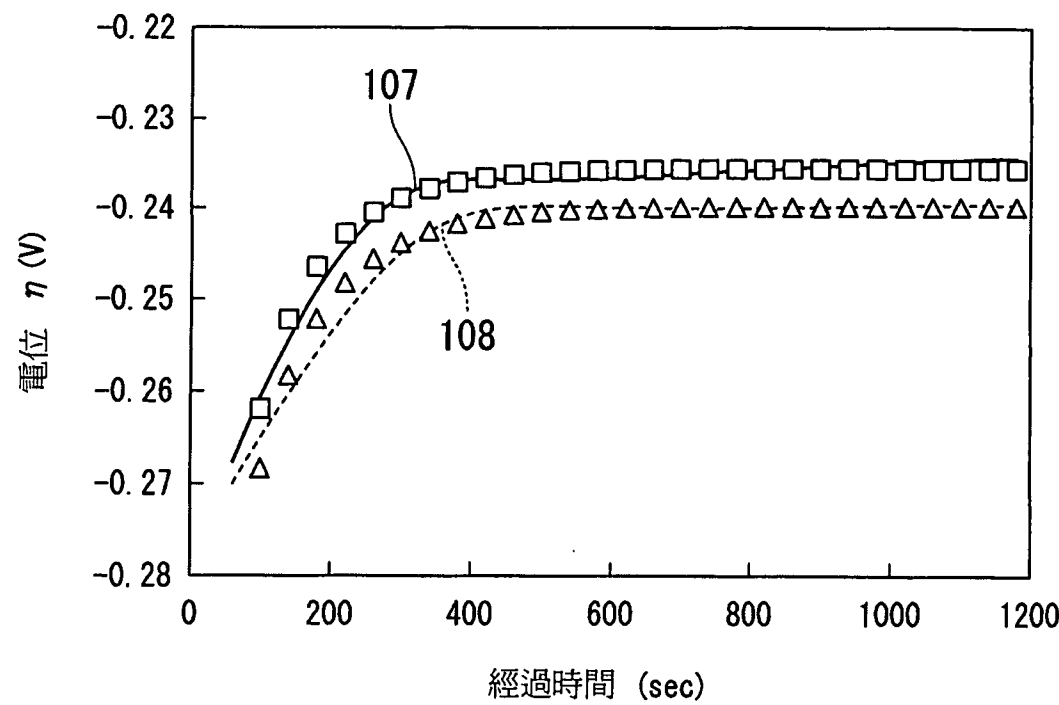
第3圖



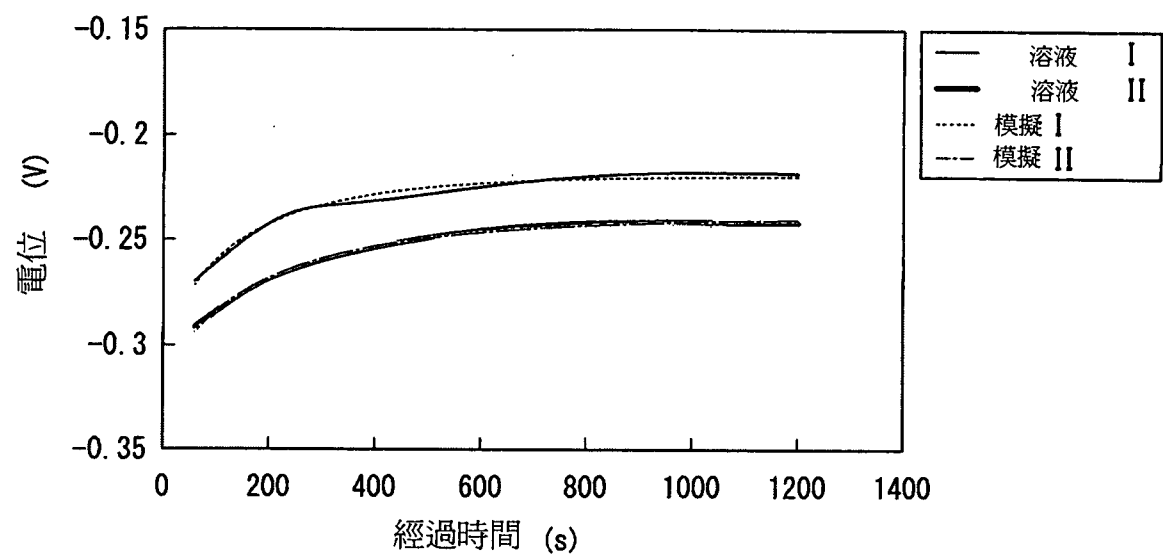
第4圖



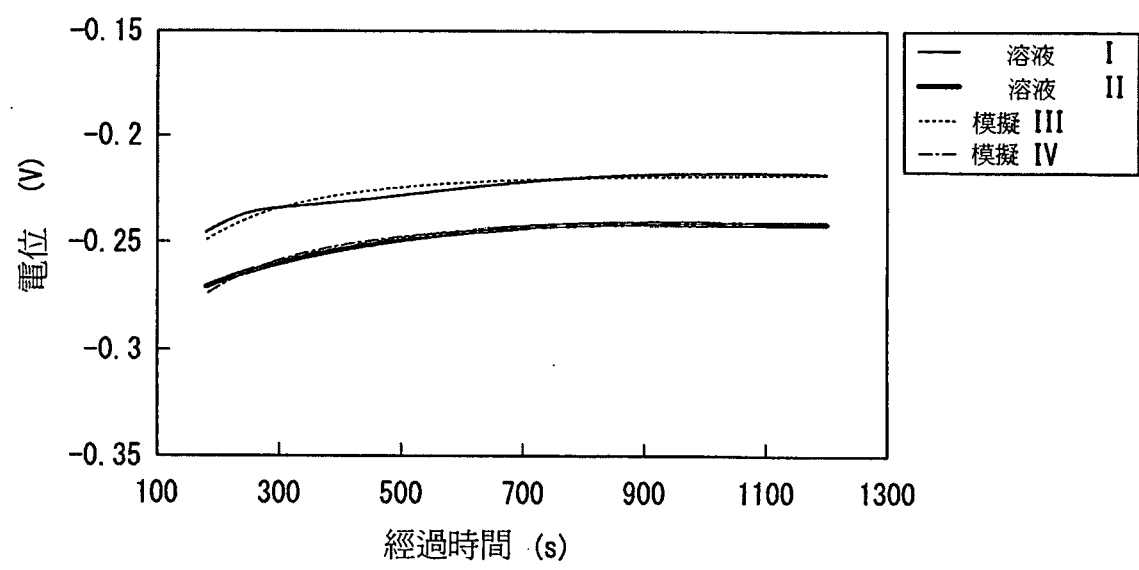
第5圖



第6圖



第7圖



第8圖