



(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 201616120 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：104125956

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 10 日

(51)Int. Cl. : **G01N21/3577(2014.01)**

B08B13/00 (2006.01)

(30)優先權：2014/08/18 美國

62/038,649

2014/09/30 美國

14/501,552

(71)申請人：凱辰公司 (美國) KYZEN CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：洛柏 大衛 LOBER, DAVID T. (US)；瓊斯 海利 尼可 JONES, HALEY NICOLE (US)；阿富谷 喬納森 AFUGU, JONATHON (US)；杜耶爾 凱爾 DOYEL, KYLE J. (US)；威塞爾 蘭姆 WISSEL, RAM (US)；比瑟曼 麥克 BIXENMAN, MICHAEL L. (US)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：74 項 圖式數：17 共 67 頁

(54)名稱

用於監測及控制一清洗程序之方法及裝置

METHOD AND APPARATUS FOR MONITORING AND CONTROLLING A CLEANING PROCESS

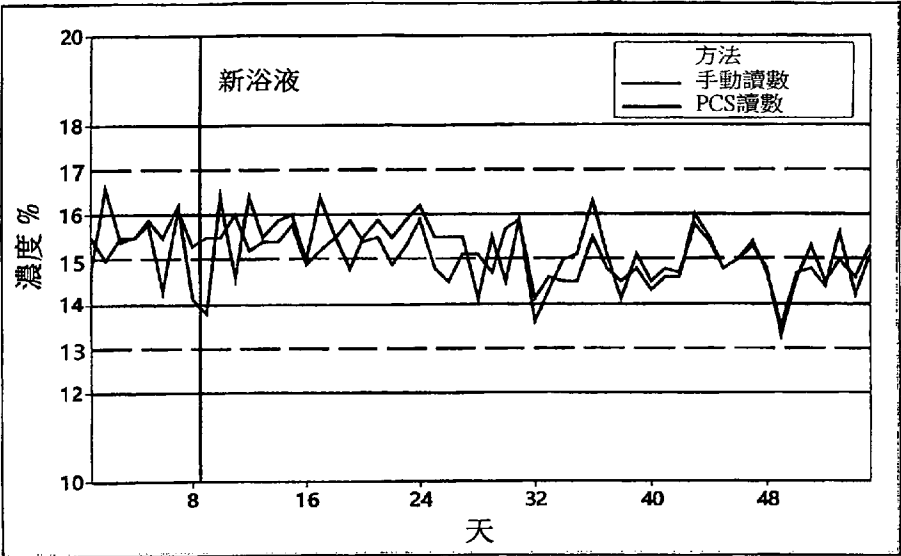
(57)摘要

一種準確測量水性清洗程序中水性清洗劑及污物中至少一者之濃度的方法，其包括提供發射有用量之波長介於大約 0.8 微米與 2.5 微米之間之光的近紅外光源，將近紅外光自光源傳輸至探針，使該探針與清洗浴液樣品接觸，以致可測量於一或多個波長處光之吸收及反射中之一者，將已與樣品交互作用之光傳輸至偵測器，使用近紅外偵測器測量在近紅外區域中一或多個波長處之光強度的變化，產生代表強度變化的電子訊號，應用化學計量技術來定量測定清洗劑及/或污物之濃度，及輸出測得的清洗劑或污物濃度。光源係經由光纖電纜連接至探針且探針係經由光纖電纜連接至偵測器。

A method of accurately measuring the concentration of at least one of an aqueous cleaning agent and soil in an aqueous cleaning process which includes providing a source of near infrared light emitting useful amounts of light with wavelengths between approximately 0.8 μm and 2.5 μm , transmitting the near infrared light from the light source to a probe, contacting the probe with a cleaning bath sample such that one of the absorption and the reflection of the light at one or more wavelengths can be measured, transmitting the light that has interacted with the sample to a detector, measuring the change in light intensity at one or more wavelengths in the near infrared region using a near infrared detector, generating an electronic signal that is representative of the change in intensity, applying chemometric techniques to quantitatively determine the concentration of the cleaning agent and or soil, and outputting the measured cleaning agent or soil concentration. The light source is connected to the probe via a fiber-optic cable and the probe is connected to the detector via a fiber-optic cable.

指定代表圖：

圖 16



新近的濃度數據

發明摘要

※ 申請案號：104125956

※ 申請日：104/08/10

※ IPC 分類：

G01N21/3577 (2014.01)
B08B13/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於監測及控制一清洗程序之方法及裝置

METHOD AND APPARATUS FOR MONITORING AND
CONTROLLING A CLEANING PROCESS

【中文】

一種準確測量水性清洗程序中水性清洗劑及污物中至少一者之濃度的方法，其包括提供發射有用量之波長介於大約 0.8 微米與 2.5 微米之間之光的近紅外光源，將近紅外光自光源傳輸至探針，使該探針與清洗浴液樣品接觸，以致可測量於一或多個波長處光之吸收及反射中之一者，將已與樣品交互作用之光傳輸至偵測器，使用近紅外偵測器測量在近紅外區域中一或多個波長處之光強度的變化，產生代表強度變化的電子訊號，應用化學計量技術來定量測定清洗劑及/或污物之濃度，及輸出測得的清洗劑或污物濃度。光源係經由光纖電纜連接至探針且探針係經由光纖電纜連接至偵測器。

【英文】

A method of accurately measuring the concentration of at least one of an aqueous cleaning agent and soil in an aqueous cleaning process which includes providing a source of near infrared light emitting useful amounts of light with wavelengths between approximately 0.8 μm and 2.5 μm , transmitting the near infrared light from the light source to a probe, contacting the probe with a cleaning bath sample such that one of the absorption and the reflection of the light at one or more wavelengths can be measured, transmitting the light that has interacted with the sample to a detector, measuring the change in light intensity at one or more wavelengths in the near infrared region using a near infrared detector, generating an electronic signal that is representative of the change in intensity, applying chemometric techniques to quantitatively determine the concentration of the cleaning agent and or soil, and outputting the measured cleaning agent or soil concentration. The light source is connected to the probe via a fiber-optic cable and the probe is connected to the detector via a fiber-optic cable.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 16）圖。

【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)

用於監測及控制一清洗程序之方法及裝置

METHOD AND APPARATUS FOR MONITORING AND
CONTROLLING A CLEANING PROCESS

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種在用於清洗電子及其他組件之系統中監測及控制一清洗程序之方法及裝置。

【先前技術】

【0002】在許多產品之製程中，存在為容易製造起見而故意添加，或係不期望地引入至部件的油類、油脂、污物、助焊劑、及其他污染物。許多製造產品將需要在特定步驟之前或在產品完成之後將此等污染物移除。未能自產品完全移除此等污染物會導致廣範圍的失效，從外觀不佳至會導致失去生命的災難性產品失效。

【發明內容】

【0003】本方法係基於在清洗程序中使用近紅外光譜術(NIRS)，以容許在用於自產物清洗污物或污染物的浴液中對清洗劑濃度及／或污物進行準確測量。此確保清洗程序的有效性且降低程序成本。本發明亦包括用於實施該方法之裝置或系統。

【圖式簡單說明】

【0004】圖 1 係初始清洗劑於環境條件下之校準模型圖；

【0005】圖 2 係關於助焊劑之校準模型圖；

【0006】圖 3 係顯示三種方法與參考方法之比較的圖表；

【0007】圖 4 係顯示三種方法與參考方法之比較的圖表；

- 【0008】圖 5 係顯示樣本分佈之圖表；
- 【0009】圖 6 係顯示折射率之相等變異數的圖表；
- 【0010】圖 7 係顯示音速之相等變異數的圖表；
- 【0011】圖 8 係顯示密度差之相等變異數的圖表；
- 【0012】圖 9 係顯示本方法之相等變異數的圖表；
- 【0013】圖 10 係顯示所有測試方法之相等變異數的圖表；
- 【0014】圖 11 係顯示塔基檢定(Tukey test)之等級平均(means of ranks)的圖表；
- 【0015】圖 12 係具有讀取差值之區間圖(interval plot)的圖表；
- 【0016】圖 13 係初始及經助焊劑負載樣本於 95% CI 下之區間及中值比較的圖表；
- 【0017】圖 14 係經過多年之浴液循環的圖表；
- 【0018】圖 15 係顯示經助焊劑負載樣本之導電率的圖表；
- 【0019】圖 16 係顯示新近濃度數據的圖表；及
- 【0020】圖 17 係顯示化學物質及水使用趨勢的圖表。

【實施方式】

【0021】水性清洗程序係一種將清洗劑與水混合(即稀釋)至期望濃度的程序。用來確定清洗劑之最佳濃度或濃度範圍的因素及方法為熟悉技藝人士所知曉。若與最佳濃度存在偏差，則可能會產生大量成本、及為部件製造商及最終使用者帶來嚴重後果。可能會損傷部件或可能導致不可接受的產品使用期限。由於不恰當清洗導致產品使用期限減少的一實例係自使用在 PCB 之失效將會有生命損失意外之風險或失效將導致巨大金融損失之應用中的高可靠度印刷電路板(PCB)移除助焊劑。此係本發明欲應用的領域。助焊劑

具腐蝕性且會導致 PCB 之壽命及可靠度減小，但在組裝過程中必需使用到助焊劑。此要求必需將助焊劑移除以維持產品的可靠度及使用期限。若清洗劑之濃度過低或過高，則會有未充分地自部件移除污染，從而產生未經完全清洗之產品的風險。此至多會導致成本高昂及令人困窘的產品召回，或最糟的情況可能會發生實際的生命損生意外。若清洗劑之濃度過高，則除了不完全清洗外，增加的濃度會增加製程成本，且亦會導致損壞焊料接點、部件標記、或組件，其會導致部件過早失效。可能需要量測清洗劑濃度的另一理由係為了符合特定法規或通常與用文件證明製程就部件之可靠度而言經時穩定相關的需求。此可能屬於製造內部的需求由製造商的客戶、或由法規契約明定。

【0022】存在相當多樣的水性清洗程序，其皆係經設計來滿足各程序的特定需求及限制。關於部件如何供給至清洗設備及移動通過清洗程序存在不同的變型，諸如批式程序，其中將部件載入至執行一控制程序參數之程式的清洗器中，及線上程序，其中將部件饋送至在輸送帶上的機器中，該輸送帶將其遞送通過機器。隨後存在使清洗劑與被清洗部件接觸的不同方法。接觸方法的一些實例係將清洗劑噴於部件上的空氣中噴霧(spray-in-air)方法、及將部件浸泡於清洗劑中的浸泡下噴霧(spray-under-immersion)方法。存在許多其他水性清洗方法的實施方案，本發明之一效用係其可應用於所有使用清洗劑來清洗多個部件的清洗程序。不管確切的清洗程序為何，清洗劑的濃度將會隨時間改變。

【0023】清洗溶液通常係以濃縮物供應，及通常係許多不同原料的摻合物，該等不同原料各經設計成對經稀釋的清洗劑提供一期

望性質。在一些情況中，清洗劑已以期望濃度供應，即作為稀釋溶液銷售，但此係為例外。其中教示典型清洗劑的代表性美國專利有 Doyel 等人之美國專利第 6,699,829 B2 號、Bixenman 等人之美國專利第 5,128,057 號、Doyel 等人之美國專利第 7,288,511 B2 號、及 Doyel 等人之美國專利公開案第 2012/0152286 號。濃縮清洗劑的確切組成通常具有專利，因此此處的論述相當簡略，但其將係清洗劑的製造商所熟知。典型地，濃縮清洗溶液包含一或多種溶劑，其有助於溶解有機材料。其中一種主要類別的使用溶劑係基於丙烯的二醇醚類，其具有良好的增溶性質以及有利的健康安全性質，但亦可使用其他溶劑，諸如醇類。除了溶劑外，通常存在胺類，其可移除酸類，諸如助焊劑，且可提高 pH。如清洗劑的濃度低，則可能不存在足夠的胺來有效移除助焊劑。然而，如清洗劑的濃度過高，則浴液中之胺含量或 pH 可能過高而導致腐蝕或對被清洗部件及／或清洗設備之其他形式的損傷。此強調控制清洗劑之一些調配物之濃度的需求，因由清洗所帶來的可靠度增加將被部件的損壞所抵消。為抗衡此作用，許多清洗劑使用胺作為部分的緩衝劑系統，其連同濃縮清洗溶液中之酸一起維持清洗溶液的恆定 pH。此增加顯著的效益，因其可消除會損壞部件的 pH 變化，尤其由於污物通常係酸性或鹼性的。然而，由於 pH 對於經緩衝的清洗劑而言相當恆定，因此無法使用 pH 來測量清洗劑濃度或污物濃度。另外，通常存在一或多種腐蝕抑制劑來幫助保護清洗設備及被清洗部件上的任何金屬。界面活性劑係濃縮清洗劑中之另一主要類別的材料。如清洗劑的濃度過高或過低，則界面活性劑將會沈澱出並喪失其效用或會導致浴液產生泡沫，兩者皆係不期望的。如以上所說明，清洗劑濃

度需維持恆定。

【0024】通常，含有清洗劑的組成物包含多於一個液相。兩相係水相及富溶劑相。溶劑可係基於環氧丙烷的二醇醚：丙二醇甲基醚、二丙二醇甲基醚、三丙二醇甲基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇正丙基醚、二丙二醇正丙基醚、丙二醇正丁基醚、二丙二醇正丁基醚、三丙二醇正丁基醚、丙二醇苯基醚、丙二醇二乙酸酯、二丙二醇二甲基醚，式 R_2-OH 之醇，其中： R_2 係具有 1 至 8 個碳原子之烷基，四氫呋喃甲基，苄基或氫；式 R_3Npyrr 之 N-烷基吡咯啉酮，其中 Npyrr 代表吡咯啉酮環及 R_3 係具有 1 至 8 個碳原子之烷基，式 $R_4-O-CO-(CH_2)_k-CO-O-R_4$ 之二元酯，其中： R_4 係甲基、乙基、或異丁基及 k 係 2 至 4 之整數，及其組合。該多於一個液相可包括用於清洗劑的 pH 改質組分。該 pH 改質組分係烷醇胺及／或酸。該等烷醇胺係選自單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、胺甲基丙醇、甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺、二甲基乙醇胺、二甘醇胺、甲基乙醇胺、單甲基乙基乙醇胺、二甲胺基丙基胺、胺丙基二乙醇胺、異丙基羥基胺、二甲胺基甲基丙醇、及其混合物，且該等酸係選自無機礦物酸及其鹽、 pK_a 大於 2 之弱有機酸及其鹽、銨鹽、乙酸、乙酸銨、硼酸、及檸檬酸酞酸氫鉀。

【0025】存在若干個導致浴液中之清洗劑濃度隨時間改變的過程。導致清洗劑濃度改變的主要機制係藉由蒸發浴液或浴液中之特定組分。此在空氣中噴霧程序中尤其成為問題，其中小液滴、高溫、及氣流皆會促進蒸發。一般的經驗法則係蒸發損耗速率可係每個操作小時 2.5 至 8 加侖(約 9.46 至約 30.28 公升)，但此係基於「典型估計」。浴液中的不同組分將以不同速率蒸發。舉例來說，若清

洗劑主要係基於溶劑且溶劑蒸發得較其他溶液組分快，則由於溶劑係溶液的主要組分，且溶劑優先於水損耗，因而清洗劑的濃度將經時降低。反之，若溶液包含高含量的其他特定材料諸如一些類型的界面活性劑、胺、或固體原料(其皆傾向於蒸發得較水慢)，則水會優先損耗，從而導致濃度隨清洗程序之進行增加。簡言之，忽略所有其他效應，蒸發損耗將會導致溶液體積減少及溶液所有組分的濃度改變，該改變不一定係均勻的。蒸發損耗係相當複雜且動態的系統。溶液的蒸發速率將取決於包括(但不限於)下列因素：存在的材料、所形成的任何共沸物或似共沸物混合物、通過機器的空氣流率、環境條件(例如，溫度、濕度、壓力)。若在同一室內有兩個儘可能相同的清洗程序，則其將以相同的清洗劑濃度起始，但將具有稍微不同的蒸發損耗，因此其濃度將隨時間經過不同，此會導致一個溶液較另一個溶液更快失效。由於蒸發損耗的變異性，因此根據每個案例發展可用模型並不實際。

【0026】除了上述蒸發損耗外，尚存在物理損耗(亦稱為帶出損耗)，其中作為空氣中之液滴或陷入於被清洗部件中之溶液呈液體形式自清洗程序物理移除。換言之，忽略任何經時的蒸發損耗，溶液體積將減少。在將溶液噴灑於空氣中的程序中，液滴被通風或排氣系統帶出清洗室。此損耗可係每個操作小時約 3.79 至約 18.93 公升(1 至 5 加侖)溶液。此值再度係基於最佳估計的一般值。溶液亦藉由陷於部件上而自清洗程序被物理移除。所有部件在剛終止與溶液接觸後，將保留一些溶液。其可保留於連接器中、陷入於組件下方、或位在部件表面上。在線上清洗程序中，溶液及其中之清洗劑將物理移動至下一區段中，而在該處損耗。在批式系統中，其將

不會回到收容清洗流體的槽中，而係將於部件上被沖洗掉。

【0027】 污物向浴液組成引入再更多的複雜性且導致其本身或其所存在之清洗劑濃度之量測的挑戰。在典型的清洗程序中，污物係複雜的化學物質混合物，且與單一化學化合物相反，其通常不具有一致的組成。作為一例示實例，助焊劑例行地於本發明所設計之程序類型中清洗。助焊劑包含許多原料，且許多此等原料係組成不明確的混合物。舉例來說，通常存於助焊劑中之松香係源自天然產物，因此每批松香將具有不同的化學組成。此外，助焊劑可能含有不為單一分子，而係由分佈於一特定長度附近之不同長度分子構成的聚合物。當使助焊劑回焊時會發生助焊劑之組成的更多變化。回焊過程導致基於回焊期間之條件變化的許多化學反應。此總計為在各部件間之組成不同的助焊劑。選擇助焊劑作為說明實例，因其經充分研究，然而，其之組成變化多過其他污物。然而，大部分的清洗程序處理多種類型的部件，其各可能包含一或多種不同類型的污物。以上論述忽略污物組成的其他變化來源，諸如在製造期間處理部件。此導致進入污物之持續變化且無法知曉的組成。

【0028】 如先前提及，本發明之方法係基於在清洗程序中使用近紅外光譜術(NIRS)來容許對用於自產品清洗污物或污染物之浴液中之清洗劑濃度及／或污物進行準確量測。此確保清洗程序之有效性且降低程序之成本。

【0029】 近紅外光(NIR)一般係定義為在 800 至 2500 奈米、或 0.8 至 2.5 微米之波長中之光，或在最常用的單元中係 NIR 12800 至 4000 公分⁻¹，其係較 2.5 至 25 微米之更普遍知曉之中紅外範圍(MIR)短的波長。此等截止值係為典型值，因並無通用的截止值。

對於本發明之應用，NIRS 具有優於 MIRS 之許多優點、以及一些缺點。

【0030】NIR 之一項吸引人的特徵係其被光纖以可接受損耗傳輸的能力，而 MIR 由於不可接受的光強度損耗而無法經光纖電纜傳輸。此容許光源、浴液、及偵測器位在不同的實體位置，只要其經光纖連接即可。光纖電纜可係單一纖維，其由一根攜載光的纖維組成，或係多芯，其包含多根攜載光的纖維以增加光的傳輸量。此性質亦容許 NIR 分光光度計裝配有容許一個分光光度計自多個清洗程序管線進行測量的多工器。

【0031】近紅外光譜之獨特特徵使其可理想地用於本發明。如前所指，化學組成會隨時間變化，因此方法需能處理該等變化。MIR 範圍的光譜儘管很難或無法供人們解釋化學物質的特異性，但其通常將顯示有機官能基及複雜的微細細節。NIR 光譜通常顯示弱且寬的頻帶，其指示具有偶極的官能基，例如，作為清洗劑及污物之組分的醇、大的醚、羧酸、及胺。近紅外光譜中之寬頻帶係個別組分的複雜重疊。利用數學方法，特定言之化學計量方法，可將峰解迴旋(deconvolute)以提供所需細節。由於近紅外光譜中的變化微妙，因此該方法無需能處理相關峰之完全出現或消失的複雜性。此容許本發明中描述之方法具有足夠選擇性以監測清洗劑之濃度，但不夠逐批監測清洗劑組成之變化從而抑制量化濃度。此亦容許本發明測量污物之濃度，因本發明並不像其他光譜方法般重度依賴污物之確切化學組成，而係更依賴存在的官能基、或污物對水或清洗劑之吸收峰的微妙效應。NIRS 相對 MIRS 的另一有利特徵係吸收頻帶較弱，其容許較容易地定量物質。MIRS 定量分析通常需要使 IR_s

光在其過度減弱而無法偵測之前通過不超過 25 至 50 微米之樣品。換言之，水性混合物在 MIR 區中趨於相當不透明。光行進通過樣品之距離(即光自將光帶至樣品之光纖行進至將其帶至偵測器之光纖電纜之距離)。由於 IR 光未行進通過整體樣品，因而此在不均質樣品之分析中會產生問題。在 NIR 區中，吸收頻帶較弱，因此，為得到在偵測器之響應極限內之光譜，光必需行進通過更多樣品以具有足夠吸收。通常，此距離係在 1 至 3 毫米左右，其容許光與全體化學組成的真實代表相互作用。在 NIRS 中選擇不同路徑長度容許加強光譜中之不同特徵。舉例來說，加長路徑長度容許量化具有弱吸收峰的微量組分，但會犧牲較強峰，因其可能大至足以使偵測器飽和而使其無法用於校準模型中。利用 NIRS 之另一優點係吸收光譜係由藉由樣品之化學及物理性質兩者引起之特徵所組成。存在許多可與 NIR 光譜相關聯的物理性質，其中在 MIR 範圍中很難產生關聯。然而，如稍後論述，NIR 中之數據處理及解釋更具挑戰性。

【0032】為實施本發明，需要近紅外光譜儀。存在許多類型之可資利用的 NIR 分光光度計及許多將 NIR 光引入至待測量樣品的方式。當前 NIRS 的主要實施方案係使用傅立葉轉換近紅外光譜(FT-NIR)儀器。FT-NIR 光譜儀一般優於其他光譜儀。用於 NIR 區之其他光譜儀的實例有：基於二極體之 NIR 分光光度計、發光二極體陣列(EDA)、二極體陣列偵測器(DAD)、雷射二極體；基於濾光器之光譜儀：固定濾光器、楔形干涉濾光器(WIF)、傾斜光譜儀、聲光可調濾光器(AOTF)光譜儀、液晶可調濾光器(LCTF)；基於稜鏡的光譜儀；基於分級(grading based)的光譜儀；及基於哈德瑪(Hadamard based)的光譜儀，其皆可用於本發明。容許近紅外光經

由光纖傳輸之相同特徵容許使樣品暴露至近紅外光的大量方式，其有利於程序控制應用，因可將探針設計最佳化。

【0033】探針可係許多不同設計中的一者。最常見的設計係樣品流動通過，且光於一側引導通過樣品並離開另一側的流通池(flow cell)。反射率探針係常見的且係藉由使光離開探針並於樣品上反射然後至偵測器來操作。反射率探針並不檢查傳輸光，而係檢查將具有不同於傳輸光之光譜特徵的反射光。另外，存在單道(single pass)探針，其中通常具有供樣品流動通過的「C」形間隙。在「C」的各端有一與光纖電纜介面連接的光學窗口。NIR 光離開一個光纖／窗口，通過樣品，且進入另一窗口。最後一個與單道探針相似的常見類型係穿透半反射率(transflectance)探針。穿透半反射率探針的設計與單道探針極為相似，其中其係「C」形且樣品在間隙中流動。此探針與單道探針的區別係，不同於在間隙兩側具有光纖的單道探針，穿透半反射率探針同時在「C」的一側具有光纖且在另一側係反射器。此導致光自一個光學窗口進入樣品，於反射器上反射且往回通過樣品並進入鄰接第一個光學窗口的光學窗口。穿透半反射率探針的 NIR 光譜同時包含來自光透射及光反射兩者的貢獻。此係直接對比於僅包含透射光譜的單道探針。亦存在其他類型的探針設計，但趨向於更專業。在所有情況中，NIR 光到達偵測器而產生光譜。

【0034】偵測器將光訊號轉換為可經操縱的電訊號。偵測器極大程度地決定何種波長光可用於本發明。此係由於本發明使用光強度之變化且各偵測器僅具有其響應於其中有效的有限波長區。雖然存在可涵蓋整個 NIR 範圍的偵測器，但其趨於相當昂貴及／或需要

冷卻。存在許多類型的紅外偵測器。NIR 的最常用類型係：熱電偶、熱電堆、輻射熱測定計、氣體探測管(pneumatic cell)、熱電偵測器、本質半導體、及外質半導體。大多數使用中的偵測器係光導或光伏打型之半導體。為適當操作或當選擇偵測器時必需考慮的敏感性，一些偵測器必需經冷卻。一些常用的冷卻方法係冷卻水再循環迴路、熱電冷卻、或使用低溫材料(例如，固態二氧化碳、液態氮)。一旦訊號經處理，則其可作為光譜觀看或操縱。

【0035】如先前所指，NIR 光譜趨於看來較會產生誤解的 MIR 光譜簡單。NIR 光譜包含大量重疊且相互作用的數據。雖然於 NIRS 中導致吸收峰的基本程序產生寬吸收峰，但此效應由於在 NIR 區中缺乏選擇性而增強。通常，NIRS 中之吸收峰係來自不同化學及物理程序之具有極相似形狀但通常稍微偏移之許多吸收峰的重疊。此等峰於最終光譜中加成從而產生寬峰。由於吸收峰相似，因而形狀的些微改變或吸收峰的些微位移指示化學組成及／或物理性質的變化，其可能相當極端。此通常需要在發展或應用定量模型之前對 NIR 光譜進行數學運算。

【0036】為使用 NIRS 發展定量模型，必需使原始 NIR 光譜經受化學計量技術。通常，NIR 光譜分析中之第一步驟稱為「數據前處理」，其係由對個別光譜或光譜群進行一或多項數學運算所組成。通常，由於在光學系統以及動態樣品中所固有之波動，因而依序收集若干 NIR 光譜然後將其一起平均。此係簡單數據前處理的一個實例。其他簡單的數據前處理可包括藉由一或多種演算法修勻數據、取一或多個導數、進行數學運算以將一或多個光譜彼此作加減乘除等。亦存在用來校正各種光譜特徵之更高級的數據前處理選

項。一旦對光譜運用一或多個此等數據前處理選項，即產生經修改光譜。此等修改使發展定量模型變得稍微容易些。通常，NIRS 定量模型需要較其他常用定量光譜技術(諸如紫外-可見光譜術)更高級的數學及統計知識。此係歸因於光譜中之物理及化學資訊之組合，其在前處理後甚至在程序中之變數與來自模型之期望輸出之間產生複雜的關聯。在一些實例中，使用線性迴歸或多重線性迴歸及比爾定律(Beer's law)即足以產生校準，但變數間的關係通常需要更穩健的技術。常用的分析技術包括部分最小平方(PLS; Partial Least Squares)、主成份分析(PCA; Principle Component Analysis)、及因素分析(FA; Factor Analysis)。存在無限的發展 NIRS 定量模型之方式，其將產生響應，但為使本發明有用，必需能準確地預測不包含在校準模型發展中之樣品的濃度。換種方式來說，定量校準模型不可僅擬合一組樣品(或標準品)，而係必需能對任何給出樣品得到正確答案。

【0037】本發明之方法應能普遍地應用及在水性清洗程序之領域中替代先前方法。本發明係關於一種監測及控制精確清洗程序中之水性清洗劑及／或污物之濃度的新穎方法，其具有高準確度。其較佳用途係在於製造或組裝期間及之後用來清洗印刷電路板(PCB)的線上水性清洗器中。然而，其可應用於任何數量的水性清洗操作，諸如彼等在金屬加工、航空、光學、或半導體工業中者。該方法可以若干不同方式實施，諸如手動離線測量方法、或提供接近即時資訊的自動線上測量方法。進一步的實施方案延伸此方法以警示操作人員清洗劑及／或污物濃度超出指定範圍外或自動控制計量系統來將清洗劑濃度維持在該範圍內。另一實施方案將容許該₅

方法在污物濃度達到特定值時終止清洗程序及／或自動排出浴液並更換初始水性清洗劑。

【0038】 該方法係基於近紅外光譜術(NIR)。用於實施該方法的較佳系統至少包括近紅外光譜儀(NIRS)、NIR 探針、將 NIRS 連接至探針的光纖、控制 NIRS 的軟體、及處理來自 NIRS 之數據的軟體(其可為 NIRS 控制軟體的部分)、及將光譜特徵轉換為濃度測量值的校準模型。較佳方法的可選特徵包括，但不限於：設定電腦以發送訊號至裝置來自動改變清洗劑之濃度，當滿足特定標準時警示操作人員，將濃度數據登錄至資料庫以維持記錄。由於此方法產生基本上作為數據存在於電腦上的濃度，因而熟悉電子或電腦人士可以任何方式使用該數據。

【0039】 在此方法中，將適宜的 NIR 探針放置成與浴液樣品接觸。適宜的探針係以探針類型界定，實例包括穿透半反射率、流通池、單道探針、及其他熟悉技藝人士所知曉將可容許使用化學計量技術測定清洗劑及／或清洗劑之組分及／或水及／或污物之濃度，且具有探針將可與清洗環境之中及周圍條件相容之構造的探針。適宜探針的決定通常係結合校準模式的發展來進行。探針類型的一種較佳組態係穿透半反射率探針，其產生其中同時包含反射率及透射組分的光譜。應明瞭熟悉技藝人士可改變透射型探針(諸如流通池或穿透半反射率探針)中之路徑長度來最佳化關鍵組分之偵測，該等關鍵組分係若容許其濃度變化超過特定量，則浴液中之清洗程序將無效、無效率、或失效的組分。此種實施方案的一實例將係增加路徑長度以容許使用較弱的吸收峰來進行定量。此通常將導致水的吸收峰使偵測器飽和，及使得使用水峰作為校準模型之一部

分若非不可行的話亦相當困難。熟悉技藝人士當檢視探針類型時將可檢視不同路徑長度，並藉由平衡所有取捨條件來選擇最佳的路徑長度及探針類型。使浴液與探針接觸之較佳方法係容許在無實質操作人員干預下連續監測浴液的線上方式。一此種實施方案將係將探針插入諸如來自泵之流動流中，或將探針安裝在容納浴液的槽內。使浴液與探針之間接觸的替代方法將係將浴液樣品置入諸如燒杯之容器中，然後將探針置入容器中，以使光學路徑通過浴液樣品的離線方法。

【0040】 探針係使用適宜的光纖電纜連接至 NIR 光譜儀。此容許將光譜儀定位於方便的位置。NIR 光譜儀可係「現成」的商業 NIR 光譜儀或其可係針對本發明所定製。定製 NIR 光譜儀的優點將係在校準模型確定僅需要特定的離散波長或波長區來產生可接受準確度的情況中。取決於特定波長或波長區，具有僅可測量彼等光譜區域而非整個 NIR 光譜的光譜儀可能更具成本效益。此可容許使用較廉價的光學器件或偵測器。存在許多類型的市售 NIR 光譜儀。較佳的類型將係傅立葉轉換近紅外(FT-NIR)光譜儀或基於繞射的光譜儀。熟悉技藝人士當知曉 NIR 光譜儀類型的優缺點且可選擇適當的一者。光譜儀可將光學訊號轉換為可傳輸至電腦來進行處理及分析的電訊號。電腦可控制光譜儀及指示其何時收集 NIR 光譜、收集頻率、並進行內部測試及診斷。

【0041】 在一較佳具體例中，連接至光譜儀的電腦係此方法的主要控制來源，因其控制 NIR 光譜儀，接收來自 NIR 光譜儀的數據，處理數據，對經處理數據應用校準模型，藉由其他構件展示及／或輸出清洗劑、清洗劑之部分、及／或污物的濃度。數據處理及

定量將係在下文詳述的軟體中進行。電腦可係配備有用來與光譜儀介面連接之正確硬體及用來實施方法之軟體的標準 PC，或可係經程式化來處理數據及產生輸出的可程式化邏輯控制器(PLC)。應注意電腦無需為與 NIR 光譜儀分開的實體；其可包含在其中或作為其之組件。視情況，此電腦係經配備來控制一系列的閥及泵。此等閥及泵容許電腦自動添加清洗劑及／或水至浴液來將清洗劑之濃度調整於一指定範圍內，或當污物濃度超過由操作人員所設定的特定值時終止清洗程序及／或排空槽。視情況，電腦可當發生關於清洗劑及／或污物之濃度的特定情況時警示操作人員。電腦之另一可選實施方案將係與程序登錄系統介面連接，來以文件提供清洗程序之條件，或甚至當清洗個別部件時提供關於清洗程序條件之文件的能力。

【0042】 電腦(無論係標準 PC 或 PLC)在該方法的正常使用中將具有有限的使用者介面及／或軟體或光譜儀之控制。一些可容許在使用者控制下的設定係，但不限於，設定濃度測量頻率(僅適用於線上使用)、選擇用於程序中的清洗劑、進行單次讀取(不管用於自動測量的任何標準為何)、選擇不同的校準模型來評估準確度、或終止測量。電腦將可展示清洗劑及／或污物的濃度(通常係以重量百分比或體積百分比單位)。

【0043】 於電腦上執行的軟體可係定製產生或使用其中一種市售的 NIRS 軟體。正常操作中的軟體將發送訊號給 NIR 光譜儀以收集一或多個光譜。此可自動地進行或在操作人員指示後進行。軟體隨後將自光譜儀取得數據並在確定濃度之前應用任何必需的數據前處理。在發展校準模型期間，將確定需要的數據前處理。數據

前處理係 NIRS 中所熟知並例行使用的。在本發明的一高級實施方案中，可使用定性分析演算法來基於所觀察的光譜及參考光譜選擇需要何種數據前處理，其包括對所使用之相關前處理的軟體指示。該實施方案的優點係其將提供一種在觀察到干擾光譜組分之情況中讓系統自動選擇最佳校準模型的機制。用來實施的化學計量方法係經充分確立。

【0044】待使用之數據前處理及校準模型的確定最好係由熟悉清洗劑調配及清洗程序技術的人士進行。使用適當的化學計量技術及清洗劑、污物之化學組成、及清洗劑經設計操作之程序參數之範圍的知識，可建立適當的校準模型，其可包括用來將光學數據轉換為可靠濃度測量值的數據前處理。為容易發展本發明的實施方案起見，可使用典型的實驗室 NIR 光譜儀，因彼等系統傾向於經設計用來發展 NIR 方法。在如此進行時，可決定在實際程序中實施本發明所需的需求。該等需求的實例係探針類型、相關光學路徑長度光譜範圍、波長解析度、及數據處理。然而，在如此進行時，必需將校準模型轉移至最終儀器，其可能需要對模型進行修改。藉由產生涵蓋儘可能多之變數之預期完整範圍之 NIR 光譜的充分廣泛組合，可發展出校準模型。常用的校準模型包括 PLS、PCA、及 SMLR，但根據所觀測光譜中的變化，其他模型可能更適當。藉由針對所發展之統計模型涵蓋適當細節的變化廣度，該模型就統計意義而言針對程序條件中之變化將係穩健的。此確保溶液樣品的大多數光譜將可由其準確地定量。

【0045】在此等校準模型之發展中，必需決定針對何者建立定量模型，因清洗劑通常包含許多組分。在一些情況中，使用適當的 S

化學計量分析，可建立基於清洗劑中之所有組分之組合光譜的校準模型。此初始將係濃度的最準確測量。然而，如前所指，特定的組分濃度可能隨時間而改變。一般用於清洗劑中之二醇醚可於清洗程序中揮發，從而導致濃度改變。反之，一些材料(諸如無機鹽)因不會蒸發而可能隨時間累積。可有利地發展測量清洗劑中之選定少量(或甚至僅一種)組分，及基於清洗劑調配物中之測量組分濃度算術計算清洗劑濃度的校準模型。在如此進行時，可確保存在對成功清洗程序關鍵之清洗劑之任何組分且以準確量存在。替代方法可使用多於一種校準模型且將結果組合為集合值，諸如(但不限於)平均值，或給出測量值之範圍。

【0046】為改良本發明方法之效用，亦可以相同方式針對污物建立校準模型。本發明之較佳實施方案亦定量污物濃度。由於浴液中之污物歸因於污物類型數目及污物中化學物質之數目而在化學組成上不明確，因此污物的定量係一項不同的挑戰。本發明中有許多克服此挑戰的方式。一種方法係針對各清洗劑識別最常見的清洗污物，及製備用於在不同清洗劑濃度下清洗劑中不同濃度污物之不同混合物的校準模型。此方法存在限制。污物性質的變異性程度可能使此方法不實際而無法用於任何一般模型。然而，如針對其中污物一致的嚴密控制程序需要一定製解決辦法，則其可能係最有效的解決辦法。為使此方法更通用，可使用化學計量來利用系統的各種特徵。一種可為熟悉技藝人士採用的方法係尋找各種污物中之光譜特徵及基於光譜中的一般特徵校準。化學計量之應用容許熟悉技藝人士採用光譜特徵中之變化，諸如清洗劑或水之彼等，來定量污物的濃度。另一方法將係針對污物使用 PCA 分析。又另一實施方法

將係建立兩種模型。一種模型將係針對清洗劑的校準模型及另一模型將係針對水的校準模型。一旦測得該兩組分之濃度，若欲界定污物作為系統中不為清洗劑或水之任何物質，則可使用基礎數學來計算污物。

【0047】本發明之方法係以離線手動測量方式實施。實施方案利用配備有 InGaAs 光電二極體及光纖連接的商業 FT-NIR 光譜儀 (Antaris II)。光譜儀係使用具有 600 微米標稱纖維直徑及大約 36 英吋(約 91.44 公分)纖維的單芯光纖電纜連接至探針。探針係具有 1 毫米之固定路徑長度的標準 DIP 型穿透半反射率探針。FT-NIR 係連接至隨儀器購置之執行數據擷取 RESULT(Result Software Ltd.) 及數據處理軟體 OMNIC™(Thermo Scientific)的標準 PC 電腦。探針係附接至標準的實驗室支架，以致其可容易地提高及降低至樣品中，但同時在收集數據時保持於固定位置。探針下方為具有磁力攪拌的標準實驗室熱板(稱為「熱板」)。為校正系統的光學缺陷，收集空氣的背景光譜並自所有光譜中減去。

【0048】儘可能相同地分析所有樣品，以使非本發明所固有的誤差減至最小。為此，將所有樣品置於相同的瓶中，使用相同攪拌棒，且將熱板設定至相同的每分鐘轉數。此係為了消除攪動對數據造成的任何效應。為利於本發明的化學計量分析，利用電阻式熱電偶裝置(RTD)測量樣品在測量時的實際溫度。此容許說明溫度效應。為測試該方法，使用市售的分離水性清洗劑(Aquanox A4625)。使用分析天平製造不同濃度清洗劑之溶液。使用除本發明方法外之各種方法測量樣品之濃度。將此部分分成個別的進行實驗，然後為理論或未來研究工作。

實施例 1-初始評估

【0049】使用如前所述之裝置(除無 RTD 外)及已知濃度之標準品建立校準曲線。以重量法藉由在具 0.0001 克解析度之分析天平上用去離子(DI)水稀釋濃清洗劑來製備清洗劑標準品。清洗劑濃度跨越 5 至 25 重量百分比之濃度範圍，其實質上較 13 至 16% 之於清洗操作中使用的典型濃度寬。總共使用 25 個標準品。標準品及樣品係大致於環境溫度下測量。FT-NIR 掃描自 1.0 至 2.5 微米之波長範圍。如先前所指，將空氣背景自光譜中減去。應用化學計量分析以確定何種數據前處理、校準模型、及光譜區域產生可接受的結果。選擇大約 2.0 至 2.12 微米之光譜，因其產生基於來自整個清洗組成物之光譜組分的校準模型。所使用的數據前處理係：將 64 個光譜平均，取二階導數，及應用標準的數據修勻演算法。最適宜的校準模型係具有 5 個因素的 PLS 模型且具有 0.09996 之相關係數。再次利用標準的化學計量方法對模型進行進一步的驗證。使用模型針對未知樣品進行的預期標準差係 0.284%。校準模型輸出呈現如圖 1。

【0050】校準模型之進一步化學計量分析總結在本發明與準確至 0.01% 之重量技術之間不存在統計顯著差異。當前用來控制水性清洗劑之方法皆無該準確度。

實施例 2-本發明代表性校準模型之建立

【0051】期望本發明之更適當的實施方案。應注意已知溶液中污物會干擾清洗劑的定量。建立一種併入污物對溶液之 NIR 光譜之交互作用的校準模型作為線上且對污物不敏感之朝向理想實施方法的步驟。由於可能污物的數目無限制，因此選擇子集。子集係

由松香溫和活化類型(RMA)、無清洗、及水溶性類型之助焊劑所組成，使其回焊以產生理想實施方案之最真實呈現。此等選定污物係使用清洗劑來移除之污物的代表。為進一步針對實際清洗程序模擬實施方法，使浴液中之污物總濃度跨越 0.0 至 8.0 重量%之範圍，遠超過大多數清洗程序中 3 重量%的最大污物負載量。作為本發明效用之另一測試，各樣品中之污物係選定污物之組合。模型中所使用之標準品再次係於分析天平上以重量方式製備得。已知樣品中清洗劑及污物之濃度為 0.01 重量%，其意謂本發明無法具有較其佳的準確度。製備並分析總計 150 個標準品。再次使用標準化學計量技術來發展校準模型。最適宜的校準模型係具有 5 個因素且利用波長範圍的 PLS 模型。將溫度及污物負載量的變化併入至所產生的模型中。將溫度維持在約 65°C ($150\pm 5^{\circ}\text{F}$)。校準模型使用標準的化學計量驗證技術來檢查。所得模型具有 0.9632 之相關係數及 0.879%之誤差。該誤差係相對性的，意謂對於含有 15 重量%濃度清洗劑之浴液，由模型預測得之預期值範圍將係在 15%之 0.893%內(即在 14.87%與 15.13%之間)。此係較諸至多 3%之公開絕對誤差的實質改良。具有經校訂信賴資訊之校準模型輸出呈現如圖 2。

實施例 3—與不具有助焊劑之對照組的比較

【0052】將以上發展的校準模型與用來在離線手動系統中測定初始清洗劑濃度的其他方法作比較。與其作比較的方法係基於折射率、密度差、及音速之方法，其皆係於當前商業使用中。樣品係於 DI 水中稀釋至 13 重量%、15 重量%、及 18 重量%之初始清洗劑。針對各濃度以重量方式製備五個足以用來產生供所有方法用之樣品之量(約 1.5 公升)的樣品。此產生 15 個待藉由各方法分析的樣品 s

(3 種不同濃度，每種濃度 5 個樣品)。當進行測量時將所有樣品的溫度維持於 65°C ($150\pm 5^{\circ}\text{F}$)，以模擬程序條件。

【0053】使用具有自動溫度補償的手持式折射計測量溶液的折射率。此係重要的注意事項，因溶液樣品當與稜鏡密切接觸時會快速冷卻。此可消除溫度變化對此方法的效應。折射率校準曲線係基於初始清洗劑及簡單的線性迴歸。密度差測量係利用市售、但具專利的方法進行。密度差校準曲線係在用於清洗劑之裝置內預組態的校準曲線且未以任何方式作修改。用於校準曲線之數據及來自簡單線性迴歸之統計數據係使用初始清洗劑確定。音速測量係使用市售系統進行。校準模型係由裝置製造商製備及供應。據報告所使用的方法具專利，但使用初始清洗劑樣品且將溫度相關效應包含於模型中。

【0054】將化學計量分析應用於所得濃度測量值以評估何種方法具有較佳準確度及精確度。歸因於數據的非常態性，因而採用非參數方法。確定此、及何種特定統計分析最適當的方法係熟悉技藝人士所知曉。準確度係使用已知樣品濃度之中值(而非平均值)及各濃度方法之中值的分析來評估。精確度係使用檢查變異數的適當非參數方法來測量。本發明經確定為最準確及精確的方法，因中值最接近於真實中值且其具有最小變異數。密度差及音速測量具有統計上與本發明及重量方法相同的中值，但該等中值更遠離重量中值，及因此遠離本發明。本發明、密度差、及音速之變異數在統計上與重量方法之變異數並無差別。然而，本發明再次地具有較其他方法小的變異數。一概述結果的表呈現如表 1。變異數欄係該測試方法與重量方法間之差的變異數。

表 1 無助焊劑之數據的概述

方法	中值(重量%)
音速	15.720
重量	14.998
基於 NIR	14.937
折射率	11.250

實施例 4-與具有助焊劑之對照組的比較

【0055】修改以上實驗以測試污物對方法的效應。將清洗劑之濃度固定於 15 重量%之標稱濃度以簡化數據分析。存在五種經選擇為污物的助焊劑，四種來自用於本發明之校準模型的發展，及一種為其他助焊劑。污物濃度範圍為 0 至 3%，以針對所有方法得到合理評估。使充作污物的助焊劑回焊以反映實際浴液樣品。污物皆係以重量方式添加至清洗劑。此外，污物僅個別地存在於各樣品中，以容許容易地分析不同類型污物的影響。再次地，如同先前實驗，將溫度維持於 65°C (150±5°F)。

【0056】由於在先前實驗中之不良效能，因而未測量樣品的折射率。用於其餘方法的校準：密度差、本發明、及音速與先前實驗相同。圖 3 顯示各方法間之差值的區間圖且顯示重量參考方法以指示該等方法的準確度及精確度。當檢視具有助焊劑的數據時，此係呈現供參考用。具有污物之浴液的相應圖顯示於圖 4，且極類似於圖 3。本發明之方法最準確及精確。

【0057】本發明之一具體例可包括一種準確測量水性清洗浴液中水性清洗劑及污物中至少一者之濃度的方法，其包括：

- A. 提供發射有用量之波長介於大約 0.8 微米與 2.5 微米之間之光的近紅外光源，
- B. 將該近紅外光自該光源傳輸至探針，

C. 使該探針與清洗浴液樣品接觸，以致可測量於一或多個波長處近紅外光之吸收及反射中之一者，

D. 將已與該樣品交互作用之近紅外光傳輸至偵測器，

E. 使用該近紅外偵測器測量在近紅外區域中一或多個波長處之光強度的變化，

F. 產生代表該光強度變化的電子訊號，及

G. 藉由對該電子訊號應用化學計量技術來定量測定該清洗劑及該污物中至少一者之濃度。

【0058】本發明之另一具體例可包括一種準確維持水性清洗浴液中水性清洗劑及污物中至少一者之濃度的方法，其包括：

A. 提供發射有用量之波長介於大約 0.8 微米與 2.5 微米之間之光的近紅外光源，

B. 將該近紅外光自該光源傳輸至探針，

C. 使該探針與清洗浴液樣品接觸，以致可測量於一或多個波長處近紅外光之吸收及反射中之一者，

D. 將已與該樣品交互作用之近紅外光傳輸至偵測器，

E. 使用該近紅外偵測器測量在近紅外區域中一或多個波長處之光強度的變化，

F. 產生代表該光強度變化的電子訊號，

G. 藉由對該電子訊號應用化學計量技術來定量測定該清洗劑及該污物中至少一者之濃度，及

H. 補充該清洗劑及水中至少一者，以將該清洗劑之濃度維持在使用者界定範圍內。

【0059】本發明之另一具體例可包括一種準確測量水性清洗

浴液中水性清洗劑及污物中至少一者之濃度的系統，其包括：

- A. 發射有用量之波長介於大約 0.8 微米與 2.5 微米之間之光的近紅外光源，
- B. 適於經設置成與清洗浴液樣品接觸，以致可測量於一或多個波長處之光之吸收及反射中之一者的探針，
- C. 將該近紅外光自該光源連接至該探針的光纖電纜，
- D. 測量在近紅外區域中一或多個波長處之光強度的變化及將該光強度變化轉變為電子訊號之近紅外偵測器，及
- E. 將已與該樣品交互作用之該近紅外光傳輸至該偵測器的光纖電纜。

方法論

【0060】 將研究分成兩個主要階段。階段 1 的目的係要評估四種測量技術之各者相對已知濃度之普通多相水性清洗劑。階段 2 接著檢視跨多個助焊劑類別(無清洗、松香、水溶性)之不同助焊劑負載量如何影響該等讀數。

階段 1-初始清洗劑之稀釋液

【0061】 使用實驗室分析天平，以重量方式小心地製備已知濃度之溶液。製得五(5)個各為：13%、15%、及 18%之樣品，以涵蓋新型水性清洗器之典型操作範圍。

【0062】 由於水相中多相清洗劑之溶解度隨溫度改變，因此在進行任何測量之前將各溶液加熱至 65°C (150°F)(大多數清洗程序之上限)。由於先前論述之儀器的溫度／密度敏感性，因而此亦係重要的。將樣品充分攪動以確保所有相皆徹底混合。如任何層之一部分保持分離，則其會對測量有不利影響。

階段 1 之統計論述

【0063】 選擇 95%信賴區間(CI)來對數據進行統計分析。第一步係測試數據組的常態性。樣品分佈顯示於圖 5。

【0064】 由於 P 值小於 0.05，實驗設計並未遵循常態分佈曲線，導致使用非參數統計學。

【0065】 下一步係測試重量已知濃度與儀器讀數間之數據分佈的相等變異數。由於非參數數據分佈，因而選擇李文氏檢定(Levene’s Test)。如所得 P 值小於 0.05 (95% CI)，則由於群體的隨機取樣而不可能發生變異數之差異。反之，如 P 值大於 0.05，則變異數在統計上相等。以下圖中以圖形顯示，在兩個範圍之間必需有至少部分重疊以具有相等變異數。若該等區間不重疊，則相關的變異數及標準差顯著不同。

折射率測試(RI)

【0066】 李文氏檢定 P 值為 0.162。儘管小，但一部分範圍不重疊，因此，RI 測量值於此數據組中具有相等變異數。

【0067】 相等變異數的假設成立，但常態性不成立，選擇曼-惠特尼檢定(Mann-Whitney test)來確定在 RI 讀數與已知重量濃度之間是否存在統計關聯。

表 2 折射率的中值數據

	N(樣品大小)	中值(%)
重量	15	14.998
折射率	15	11.250

【0068】 曼-惠特尼檢定顯示 0.0100 之顯著性(針對同分值(ties)作調整)。此值對於 95% CI 係低於 0.05，因此，RI 讀數與已知濃度之初始化學物質不具有統計顯著的關聯。由於測量多相清洗劑之折

射率的固有挑戰，因而此並不在意料之外。

音速測試(SV)

【0069】李文氏檢定 P 值為 0.846。如由重疊區間顯示，在已知值與音速測量值之間存在相等變異數。

表 3 音速之中值數據

	N(樣品大小)	中值(%)
重量	15	14.998
音速	15	15.720

【0070】曼-惠特尼檢定顯示 0.6186 之顯著性(針對同分值作調整)。此值對於 95% CI 係高於 0.05，因此，音速測量值與已知濃度確實具有統計顯著的關聯。

【0071】曼-惠特尼檢定顯示 0.6186 之顯著性(針對同分值作調整)。此值對於 95% CI 係高於 0.05，因此，音速測量值與已知濃度確實具有統計顯著的關聯。

密度差測試(DD)

【0072】李文氏檢定 P 值為 0.843。如由重疊區間顯示，在已知值與密度差測量值之間存在相等變異數。

表 4 密度差之中值數據

	N(樣品大小)	中值(%)
重量	15	14.998
密度差	15	14.300

【0073】曼-惠特尼檢定顯示 0.6186 之顯著性(針對同分值作調整)。此值對於 95% CI 係高於 0.05，因此，密度差測量值與已知濃度確實具有統計顯著的關聯。

【0074】雖然在音速與密度差測量值之間的李文氏 P 值與曼-惠特尼顯著性檢定結果基本上相同，但此並不具統計顯著性。較有趣的係音速及密度差之中值皆自己知中值偏移 0.7%。音速低於已 5

知值，而密度差高於已知值。

本發明之測試

表 5 發明方法之中值數據

	N(樣品大小)	中值(%)
重量	15	14.998
發明方法	15	14.937

【0075】曼-惠特尼檢定顯示 0.5069 之顯著性(針對同分值作調整)。此值對於 95% CI 係高於 0.05，因此，測量值與已知濃度確實具有統計顯著的關聯。

【0076】此方法之中值數值最接近於已知溶液，其差值為 0.061%。

【0077】圖 10 中之區間重疊，因此，在所有四種方法之間存在相等變異數。接下來使用克拉斯卡-瓦立斯檢定(Kruskal-Wallis test)將該等方法相對彼此作比較。此係用來確定樣品是否源自相同分佈的非參數方法。關於參數數據組，等效檢定係單因子 ANOVA(變異數分析)。

表 6 克拉斯卡-瓦立斯數據組

	中值(%)	平均等級	Z
RI	11.25	19.2	-2.89
SV	15.72	38.4	2.03
DD	14.30	32.7	0.29
發明方法	14.94	32.7	0.57

【0078】由於 P 值為 0.021，克拉斯卡-瓦立斯檢定推論在 0.05 之 α 值下，四種方法顯著地不同。平均等級可能指示 RI 係不同於其他三者的方法。

【0079】對平均值應用塔基範圍檢定(Tukey's range test)，可比較可能的配對。以圖形顯示，該檢定容許確定何種平均值與彼此顯著地不同。如區間配對不包含零，則相應平均值顯著地不同。在圖

11 中，DD-RI 配對極接近零但並未跨越零；因此，平均值顯著地不同。

【0080】塔基分析顯示音速、密度差、及本方法之任何配對的平均值差異在統計上不顯著。反之，任何涉及折射率的配對係顯著地不同。此連同克拉斯卡-瓦立斯等級確認 RI 係顯著不同於其他三種方法。

【0081】圖 12 藉由顯示四種方法各者的平均值及標準差區間來以圖形概述此部分研究。零線代表已知濃度。對於跨越零的區間，存在測量顯著的 95%信賴。

【0082】雖然 RI 數十年來已成功地用於均質水性清洗劑，但對於測量多相類型清洗劑之初始溶液其並非準確的方法。其他三種方法皆跨越或觸及已知濃度；因此，其與已知濃度具有統計顯著關聯。音速與密度差的準確度大致相等。音速傾向於高估濃度，而密度差則低估相似量。本發明方法最準確且具有最緊湊的分佈。

階段 2-溶解助焊劑殘留物之效應

【0083】本研究的第二部分係要檢視不同的污物負載量(溶解助焊劑)如何影響濃度測量。由於 RI 無法與初始溶劑分離溶液具有顯著關聯，因而在此部分僅評估另外三種方法。

【0084】使用如階段 1 中的相同多相清洗劑將濃度固定於 15%。使用實驗室分析天平以與階段 1 一致的方式以重量方式製備得樣品。基於工業中的已知接受度選擇五種不同的焊接材料。

表 7 所研究的助焊劑材料

助焊劑 ID	種類	類型	註
1	波焊	無清洗	HF
2	糊	水溶性	HF
3	波焊	水溶性	無 VOC
4	糊	無清洗	HF
5	波焊	松香	

【0085】為準確模擬將藉由清洗程序移除的焊接後殘留物，將液態助焊劑小心地熬煮至其固體內容物。關於焊料糊，製造商殷勤地提供無合金含量的助焊劑媒劑。將少量助焊劑置於鋁盤中並根據建議的概況回焊。

【0086】使用標準的重量法將各污物以 1%、2%、及 3%負載量之濃度添加至已知 15%濃度的清洗劑中。此產生總共 15 個不同樣品。如同階段 1，將樣品加熱至 65°C (150°F)並充分攪動。在進行任何讀取前，目視檢測樣品以確保全部的助焊劑殘留物塊皆已溶解。

【0087】基於質量的 3%污物等於對於典型的 300 公升(80 加侖)洗滌槽有大約 9 公斤(20 磅)的溶解材料。

【0088】對三種感測器技術的各者進行曼-惠特尼檢定，以確定當測量 15 個經負載助焊劑之溶液的陣列時，與已知濃度是否有顯著關聯。使用 95%信賴指數，檢定結果需高於 0.05 以顯示顯著性。

表 8 助焊劑的曼-惠特尼檢定結果

	檢定值	結果
SV	0.0014	不顯著
DD	0.0000	不顯著
發明方法	0.3615	顯著

【0089】僅發明方法顯示為顯著。基於在程序控制應用中數年利用密度差感測器的成功領域經驗，此係驚人的結果。

【0090】在較嚴密檢視數據時，助焊劑#1(不含鹵素、無清洗、波焊)在所有三種技術中產生最多變化。表 9 顯示在測得讀數與已知對照濃度之間的差值(delta)。如污物無影響，則差值將係 0%。

表 9 助焊劑#1 的讀數差(%)、其他助焊劑之組合平均值的平均值

污物負載量	發明方法	音速	密度差
1%	-0.84	1.02	1.64
2%	-1.56	1.43	4.46
3%	-2.21	3.36	4.8
其他 4 種污物的平均值			
1%	-0.54	0.46	1.19
2%	0.08	0.35	1.63
3%	-0.09	0.31	1.60

【0091】新型助焊劑(液體、糊、黏性等)係經設計來提供特定焊接性質的複雜調配物。雖然所使用的合金存在一些共同性，但每個焊料製造商使用其個自的專利添加劑摻合物來達成其所期望的助焊特性。結果，有數百種用於現今市場上的不同助焊劑。經驗顯示該等次要差異導致一些材料顯著地更具挑戰性或較容易清洗。沒有兩種助焊劑殘留物係相同的。同樣地，一些材料將較其他材料對各種濃度測量技術的干擾程度更高並不意外。

【0092】雖然沒有一種技術能真正免於污物負載的效應，但此小的取樣顯示大的準確度差異可能係由於特定污物的性質引起，而非由方法本身引起。同樣地，負面效應不可能對每種測量方法皆具有相同的誤差因子。此係由助焊劑#1 對音速測量相較於 3%之另外四種助焊劑之平均值具有 10 倍效應所證實。3%之助焊劑#1 的密度差亦較平均值高 3 倍。

【0093】在先前公開之關於基於聲學之濃度測量及負載特定 RMA 助焊劑的研究工作中，作者陳述「助焊劑添加在 3%的濃助焊劑負載量下引起 3%的最大本質誤差」。[U. Tosun, Zestron,「濃度監 5

測及閉環控制 - 技術進展(Concentration Monitoring & Closed Loop Control – A Technological Advancement)」, SMTA International Proceedings, 2013 年 10 月]。該測量係使用不同的、私有品牌的音速儀器進行。然而,若將來自多個有經驗 OEM 的音速技術視為大致相同,則 RMA 具有與無清洗之助焊劑#1 相似的整體效應。此進一步證實測量準確度會大大地受個別助焊劑之組成影響的結論。僅本發明之新穎方法通過經負載污物樣品的曼-惠特尼檢定,顯示其係最穩健的技術。

【0094】圖 13 比較已知濃度與經由三種儀器獲得之初始及經負載助焊劑樣品兩者之測量值之間的差異。包括來自所有五種助焊劑之數據。

僅發明方法之標準差區間跨越或觸及經負載助焊劑樣品的零線;代表其讀數顯著的 95%信賴值。

【0095】注意污物負載量會影響讀數準確度,但對其精確度(分組)的影響極小。此最清楚地顯示於密度差讀數中,其中區間位移大於 2%以上,但區間本身的擴展幾乎維持不變。於音速測量中觀察到類似的趨勢。

監測污物負載量

【0096】溶解助焊劑殘留物長久以來會干擾應用於均質及多相清洗劑兩者的濃度測量技術。此研究強調並非所有助焊劑殘留物的產生均係相等的,其中一些由於其組成而將具有更顯著的影響。為利用高的第一程產量產生可靠的產物,當前有成本概念的組裝者要求穩健且經嚴密控制的清洗程序。若不知曉溶解污物負載量如何影響濃度讀數,則難以達成準確的控制。許多水性清洗劑提供長的

浴液壽命，通常在需要更換之前於溶液中積聚至少 3%助焊劑殘留物及有時更多。若(例如)你的清洗規格與標稱標的具有 $\pm 2\%$ 的容限，則移除大量助焊劑#1 的程序可能會由於受實際濃度干擾而不知不覺地超過該規格。知曉污物負載量可有助於補償測量值及決定何時應更換浴液。

【0097】 傳統上使用非揮發性殘留物(NVR)試驗來定量測量洗滌浴液的受污染程度。此並非困難的試驗，但其確實需要特定的實驗室設備且通常耗時數小時(若非隔夜的話)。因此，在許多情況中，將樣品送至化學品銷售者進行分析並產生報告。即使有快速的周轉時間，浴液在試驗完成之前仍會持續地負載。

【0098】 圖 14 顯示來自使用本研究中所使用之多相清洗劑之客戶之污物負載量的循環型態。其提出供 NVR 分析用之系統樣品以追蹤浴液。峰及谷指示何時更換浴液。雖然謹慎地開始，但隨時間經過其藉由積聚較高污物負載量但不會不利影響清洗而延長浴液壽命。

【0099】 線上洗滌器係相當動態的程序，助焊劑殘留物於洗滌浴液中積聚的明確速率係取決於包括帶出及煙道損失的若干因素。機器愈緊湊(較少損耗)，將增加愈快速的污物負載。此行為可基於各個位置來監測，以產生該獨特程序的「概況」。藉由使污物負載速率與洗滌泵操作時間相關聯，預測模型可概估在洗滌浴液壽命期間任何給定時間點的污物負載。補償污物負載的濃度讀數長久以來係一些自動化濃度控制系統的特徵。

【0100】 知曉污物負載不僅可提高濃度測量準確度，而且其亦可係用來估計洗滌浴液情況及剩餘壽命的工具。除建立預測模型

外，可否即時進行污物負載之定量測量？吾人知曉以下方程式對於與一些物理性質之改變相關聯的濃度測量成立。

$$R_{\text{化學物}} + R_{\text{污物}} = R_{\text{總和}}$$

其中：

$R_{\text{化學物}}$ 係由化學物引起的讀數部分，

$R_{\text{污物}}$ 係干擾讀數的污物，及

$R_{\text{總和}}$ 係於給定儀器上測得的讀數。

【0101】若無額外資訊，則無法區別總讀數中的哪個部分係由清洗劑引起及哪個部分係與污物相關。浴液污物一般具有正貢獻，使得實際濃度低於讀取值。然而，其無法作普遍的假設，因一些污物具有負貢獻，使得真實化學品濃度高於測量值。

【0102】歸因於來自溶解助焊劑殘留物的離子貢獻，洗滌浴液濃度無法藉由導電分析準確地測量。均質及多相清洗劑類型兩者皆係如此。

【0103】在一般數學中，需要兩個方程式來解兩個未知數。因此，假設導電性可提供第二個參考點。藉由與濃度同時測量浴液導電性，可同時解出濃度及污物負載兩者。此係藉由在階段 2 期間記錄各經助焊劑負載溶液之導電性來作研究。

【0104】五種助焊劑類型中的三種顯示隨較高污物負載的增加導電性。另外兩個助焊劑類型(#1、#2)具有使其不規則的一個點。即使彼等係由測量問題引起，在材料之導電性質的斜率及量值中仍存在顯著變化。

完整程序控制

【0105】可使用在此等試驗中探索的所有方法來監測清洗程

序。然而，大部分的組裝者不只期望簡單的監測。其要求控制及再更佳的自動化程序控制。

【0106】 真正的自動程序控制不僅涉及讀取洗滌濃度，其亦需要回應在運轉值班過程中發生之動態變化的能力。將近十年來，已將密度差技術成功地用於全自動控制系統來維持多相化學物質之濃度。圖 16 提供來自相當高可靠度應用在早先數個月內之手動登錄相對程序控制系統(PCS)讀數(基於 DD)的比較。15%處的虛線代表其 15%的目標操作濃度，而在 13%及 17%處的虛線指示其之控制上限及下限。操作人員每日手動確認濃度。

【0107】 在第九個樣品點附近之手動讀數的下降與更換浴液相關聯。自動化控制系統使用密度差來基本上在全部時間內將多相清洗劑之濃度精確地維持在目標設定點的 1%內。操作人員無需進行任何手動添加，從而限制暴露及濺出的機會。

【0108】 藉由登錄及儲存化學物質及水添加的數位記錄以及監測數小時的操作，高級控制人員可提供關於化學物質及水消耗速率的即時趨勢。

【0109】 在第九個樣品點附近之手動讀數的下降與更換浴液相關聯。自動化控制系統使用密度差來基本上在全部時間內將多相清洗劑之濃度精確地維持在目標設定點的 1%內。操作人員無需進行任何手動添加，從而限制暴露及濺出的機會。

【0110】 藉由登錄及儲存化學物質及水添加的數位記錄以及監測數小時的操作，高級控制器可提供關於化學物質及水消耗速率的即時趨勢。

【0111】 平均而言，洗滌程序在每小時操作中消耗 1.5 公升(0.4_s)

加侖)的新鮮清洗劑。洗滌槽需要以顯著較快的速率補充 DI 水且顯示歸因於其較高揮發性的變化；平均 17 公升(4.5 加侖)／小時。控制器使用僅低於 9%的總體化學物質補充比來維持 15%的目標操作濃度。

【0112】洗滌器內的機械問題或組態改變通常會導致化學物質及／或水消耗的階梯式變化。一些常見實例係方向錯誤的噴桿、通風問題、及閥洩漏或誤置。藉由針對任何趨勢參數組態臨限值，前導的程序監測及控制系統可在此等事件逐步擴大前利用其之最先偵測來輔助工程師及操作人員。若使能動裝置與客戶的內部網路介面連接，則可進行遠端通知，諸如電子郵件警示。

【0113】針對準確的程序窗口及其產品品質的信賴，製造商仰賴洗滌浴液濃度的精確控制及監測。此等試驗比較應用至經調配成具有多相之水性清洗劑的四種不同濃度測量技術：

- 折射率，
- 音速，
- 密度差，及
- 發明方法。

【0114】透過非拋物線統計分析，其中三種技術與化學物質濃度具有強力關聯。如所懷疑，且現經統計證實，折射率並非多相清洗劑的可靠測量。然而，其係用於均質清洗劑。

【0115】階段 2 顯示污物負載量確實會影響各種方法至不可預測的程度，且各助焊劑對測量裝置有不同的影響。如由助焊劑#1 所展示，不管所使用的技術為何，某些材料會對測量準確度有較大影響。

【0116】例行分析顯示對於給定應用，污物通常自一個浴液至下一個浴液以循環型態表現。因此，藉由建立「浴液概況」並監測數小時的操作，即可預測污物負載及其對濃度讀數的影響。二十年來此方法已成功地應用於若適用之均質及多相清洗劑兩者的濃度讀數。

【0117】簡單地測量濃度係類似於讀取測量儀器。真正的程序控制係以準確的濃度讀數(監測)起始，但亦涉及控制：

- 視需要補償污物負載，
- 自動進行精確的化學物質及水添加，
- 登錄關鍵系統參數，
- 通知程序擁有者趨勢並警示。

【0118】本發明具有寬廣範圍的實施方法，且尚未全部經探索。數據已充分證實可使用本發明之核心測量技術(NIRS)來測量模擬浴液中之水性清洗劑的濃度，預期此等額外的實施方案係相當直接。尚未經測試之本發明實施方案的論述將以略作修改起始，然後再擴展範圍。將針對各者包括預期結果的論述。

【0119】熟悉技藝人士可自清洗劑的當前使用者利用額外助焊劑以及浴液樣品擴展校準模型。數據的收集將由複製當建立校準模型時所進行的數據收集，且將所有可用光譜匯集在一起並重新分析數據組所組成。數據收集將需要執行大量樣品，其將係勞力密集。預期將併入並考慮不同的光譜區域、數據前處理、及額外變數。隨模型中樣品數的增加，儘管謹慎檢視其他化學計量模型，預期PLS仍有效，因其係對於NIR數據非常穩健的模型。

【0120】較佳地，連同校準模型的擴展，儀器可經組態來連續 s

地或以規則間隔自動收集光譜。此外，此數據之定量亦將係即時發生。此對當前實驗設置的改變在實施上係不重要的。商業的光譜儀軟體內建有此等特徵，因此其係改變控制程式來使用該選項的問題。在此步驟，軟體的功能將可經組態以限制操作人員在無密碼時改變設定的能力。再次地，此特徵已存於現有軟體中，其係修改程式的問題。預期此並不會改變本發明的準確度，反之，其使得操作人員收集數據更容易。

【0121】對本發明之當前物理實施方案的下一個修改將係將探針設置成線上組態。再次地，此並不重要，因標準的管線連接可與探針形成流體緊密封。此容許使用標準技術將探針插入清洗設備中。再次地，此將不會以任何方式根本地改變方法。預期用於此等實驗中之探針可耐受清洗設備內部及周圍的環境。若不滿足此預期，則可選擇更適當的其他穿透半反射率探針。此等其他探針具有藍寶石窗口、較高品質不銹鋼、及達 3,000 psi 的壓力等級，且功能性將與當前的探針相當。在該實施方案後，達成較佳實現之對本發明的唯一修改將係將所有上述修改整合於一個使用者友善單元中。

【0122】為達成本發明的較佳實施方案，電腦將需可與設備介面連接，以自動調整清洗劑濃度、登錄數據、或其他期望操作。再次地，此可容易地實施。取決於特定設備及所涉及的通訊協定，此可利用現有設備及軟體來實施。軟體可輸出數據至程序控制伺服器以及其他程式及控制器。在實施此項時有技術困難的情況中，可使用不同的光譜儀。存在經特定設計用於程序控制的 FT-NIR 光譜儀。此等裝置的差異在於其係經設計成以諸如在程序控制領域中普遍之類比的格式輸出訊號。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種準確測量水性清洗浴液中水性清洗劑及污物中至少一者之濃度的方法，特徵在於其包括：

A. 提供發射有用量之波長介於大約 0.8 微米與 2.5 微米之間之光的近紅外光源，

B. 將該近紅外光自該光源傳輸至探針，

C. 使該探針與清洗浴液樣品接觸，以致可測量於一或多個波長處近紅外光之吸收及反射中之一者，

D. 將已與該樣品交互作用之近紅外光傳輸至偵測器，

E. 使用該近紅外偵測器測量在近紅外區域中一或多個波長處之光強度的變化，

F. 產生代表該光強度變化的電子訊號，及

G. 藉由對該電子訊號應用化學計量技術來定量測定該清洗劑及該污物中至少一者之濃度。

2. 如請求項 1 之方法，其中，來自該光源的該近紅外光係通過光纖電纜傳輸至該探針。

3. 如請求項 2 之方法，其中，該光纖電纜包括單根纖維。

4. 如請求項 2 之方法，其中，該光纖電纜係多芯電纜。

5. 如請求項 1 之方法，其中，已與該樣品交互作用之該近紅外光係通過光纖電纜傳輸至該偵測器。

6. 如請求項 5 之方法，其中，該光纖電纜包括單根纖維。

7. 如請求項 5 之方法，其中，該光纖電纜係多芯電纜。

8. 如請求項 1 之方法，其中，該近紅外光源係白熾光源。

9. 如請求項 1 之方法，其中，該近紅外光源係發光二極體。

10. 如請求項 1 之方法，其中，該探針係為穿透半反射率(transflectance)、流通池(flow cell)、或單道探針類型。

11. 如請求項 1 之方法，其中，該探針可與該清洗劑、污物、及溫度及壓力程序參數相容，因而減少磨損。

12. 如請求項 1 之方法，其中，該探針係以線上方式與該清洗浴液樣品接觸，以致該探針係與代表該清洗浴液之組成之該清洗浴液的一部分連續接觸。

13. 如請求項 1 之方法，其中，該偵測器係光導或光伏打型之半導體偵測器。

14. 如請求項 1 之方法，其中，該化學計量技術包括應用至少一種數據前處理。

15. 如請求項 14 之方法，其中，該數據前處理係選自將多個光譜平均、取數據的導數、將參考光譜自光譜中減去、應用修勻演算法、及在定量測定該清洗劑及污物中至少一者之濃度之前校正各種光譜特徵。

16. 如請求項 15 之方法，其中，該藉由化學計量技術定量測定該等清洗劑及污物中該至少一者之濃度係藉由使用簡單線性迴歸、部分最小平方、及主成份分析方法的校準模型進行，以提供用於控制清洗程序的適當準確度。

17. 如請求項 16 之方法，其中，該校準模型說明清洗程序中由於污物、溫度變化、流率、及攪動中至少一者所引起的變化。

18. 如請求項 16 之方法，其中，該清洗劑或污物濃度係使用部分最小平方定量。

19. 如請求項 16 之方法，其中，該校準模型係基於清洗劑及污物₅

中至少一者的整個近紅外光譜。

20. 如請求項 16 之方法，其中，該校準模型係基於與清洗劑及污物之一或多種組分相關聯的光譜特徵。

21. 如請求項 1 之方法，其中，將該清洗劑及污物中該至少一者之該經定量確定的濃度傳輸至與閥及泵操作連接的 PCS 系統，藉此添加水及清洗劑中至少一者來將清洗劑之濃度自動維持在使用者界定範圍內。

22. 如請求項 1 之方法，其中，啟動一個近紅外光源及偵測器來同時與多於一個探針介面連接。

23. 如請求項 1 之方法，其中，該近紅外光源係近紅外光譜儀。

24. 如請求項 1 之方法，其中，該方法係當清洗程序在操作中時自動且即時地進行。

25. 如請求項 1 之方法，其中，該水性清洗程序在製造期間自電子器件移除助焊劑殘留物及其他污染。

26. 如請求項 1 之方法，其中，該水性清洗程序在製造後自電子器件移除助焊劑殘留物及其他污染。

27. 如請求項 1 之方法，其中，該清洗浴液包含多於一個液相。

28. 如請求項 27 之方法，其中，該多於一個液相包含水相及富溶劑相。

29. 如請求項 28 之方法，其中，該富溶劑相包含選自下列之溶劑：基於環氧丙烷的二醇醚；丙二醇甲基醚、二丙二醇甲基醚、三丙二醇甲基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇正丙基醚、二丙二醇正丙基醚、丙二醇正丁基醚、二丙二醇正丁基醚、三丙二醇正丁基醚、丙二醇苯基醚、丙二醇二乙酸酯、二

丙二醇二甲基醚，式 R_2-OH 之醇，其中： R_2 係具有 1 至 8 個碳原子之烷基，四氫呋喃甲基，苄基或氫；式 R_3Npyrr 之 N-烷基吡咯啉酮，其中 $Npyrr$ 代表吡咯啉酮環及 R_3 係具有 1 至 8 個碳原子之烷基，式 $R_4-O-CO-(CH_2)_k-CO-O-R_4$ 之二元酯，其中： R_4 係甲基、乙基、或異丁基及 k 係 2 至 4 之整數，及其組合。

30. 如請求項 29 之方法，其中，該式 R_2-OH 之醇，其中： R_2 係四氫呋喃甲基，係四氫呋喃甲醇。

31. 如請求項 28 之方法，其中，該多於一個液相包括至少一種用於清洗劑的 pH 改質組分。

32. 如請求項 31 之方法，其中，該至少一種 pH 改質組分係烷醇胺及酸中之至少一者。

33. 如請求項 32 之方法，其中，該等烷醇胺係選自單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、胺甲基丙醇、甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺、二甲基乙醇胺、二甘醇胺、氨基乙醇胺、單甲基乙基乙醇胺、二甲胺基丙基胺、胺丙基二乙醇胺、異丙基羥基胺、二甲胺基甲基丙醇、及其混合物，且該等酸係選自無機礦物酸及其鹽、 pK_a 大於 2 之弱有機酸及其鹽、銨鹽、乙酸、乙酸銨、硼酸、及檸檬酸酞酸氫鉀。

34. 一種準確維持水性清洗浴液中水性清洗劑及污物中至少一者之濃度的方法，特徵在於其包括：

A. 提供發射有用量之波長介於大約 0.8 微米與 2.5 微米之間之光的近紅外光源，

B. 將該近紅外光自該光源傳輸至探針，

C. 使該探針與清洗浴液樣品接觸，以致可測量於一或多個波長處近紅外光之吸收及反射中之一者，

S

- D. 將已與該樣品交互作用之近紅外光傳輸至偵測器，
 - E. 使用該近紅外偵測器測量在近紅外區域中一或多個波長處之光強度的變化，
 - F. 產生代表該光強度變化的電子訊號，
 - G. 藉由對該電子訊號應用化學計量技術來定量測定該清洗劑及該污物中至少一者之濃度，及
 - H. 補充該清洗劑及水中至少一者，以將該清洗劑之濃度維持在使用者界定範圍內。
35. 如請求項 34 之方法，其中，來自該光源的該近紅外光係通過光纖電纜傳輸至該探針。
36. 如請求項 35 之方法，其中，該光纖電纜包括單根纖維。
37. 如請求項 35 之方法，其中，該光纖電纜係多芯電纜。
38. 如請求項 34 之方法，其中，已與該樣品交互作用之該近紅外光係通過光纖電纜傳輸至該偵測器。
39. 如請求項 38 之方法，其中，該光纖電纜包括單根纖維。
40. 如請求項 38 之方法，其中，該光纖電纜係多芯電纜。
41. 如請求項 34 之方法，其中，該近紅外光源係白熾光源。
42. 如請求項 34 之方法，其中，該近紅外光源係發光二極體。
43. 如請求項 34 之方法，其中，該探針係為穿透半反射率、流通池、或單道探針類型。
44. 如請求項 43 之方法，其中，該探針可與該清洗劑、污物、及溫度及壓力程序參數相容，因而減少磨損。
45. 如請求項 34 之方法，其中，該探針係以線上方式與該清洗浴液樣品接觸，以致該探針係與代表該清洗浴液之組成之該清洗浴液

的一部分連續接觸。

46. 如請求項 34 之方法，其中，該偵測器係光導或光伏打型之半導體偵測器。

47. 如請求項 34 之方法，其中，該化學計量技術包括應用至少一種數據前處理。

48. 如請求項 47 之方法，其中，該數據前處理係選自將多個光譜平均、取數據的導數、將參考光譜自光譜中減去、應用修勻演算法、及在定量測定該清洗劑及污物中至少一者之濃度之前校正各種光譜特徵。

49. 如請求項 47 之方法，其中，該藉由化學計量技術定量測定該清洗劑及污物中該至少一者之濃度係藉由使用簡單線性迴歸、部分最小平方、及主成份分析方法的校準模型進行，以提供用於控制清洗程序的適當準確度。

50. 如請求項 49 之方法，其中，該校準模型說明清洗程序中由於污物、溫度變化、流率、及攪動中至少一者所引起的變化。

51. 如請求項 47 之方法，其中，該清洗劑或污物濃度係使用部分最小平方定量。

52. 如請求項 49 之方法，其中，該校準模型係基於清洗劑及污物中至少一者的整個近紅外光譜。

53. 如請求項 49 之方法，其中，該校準模型係基於與清洗劑及污物之一或多種組分相關聯的光譜特徵。

54. 如請求項 34 之方法，其中，啟動一個近紅外光源及偵測器來同時與多於一個探針介面連接。

55. 如請求項 34 之方法，其中，該近紅外光源係近紅外光譜儀。 5

56. 如請求項 34 之方法，其係當清洗程序在操作中時自動且即時地進行。

57. 如請求項 34 之方法，其中，該水性清洗程序在製造期間自電子器件移除助焊劑殘留物及其他污染。

58. 如請求項 34 之方法，其中，該水性清洗程序在製造後自電子器件移除助焊劑殘留物及其他污染。

59. 如請求項 34 之方法，其中，該清洗浴液包含多於一個液相。

60. 如請求項 59 之方法，其中，該多於一個液相包含水相及富溶劑相。

61. 如請求項 60 之方法，其中，該富溶劑相包含選自下列之溶劑：基於環氧丙烷的二醇醚：丙二醇甲基醚、二丙二醇甲基醚、三丙二醇甲基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇正丙基醚、二丙二醇正丙基醚、丙二醇正丁基醚、二丙二醇正丁基醚、三丙二醇正丁基醚、丙二醇苯基醚、丙二醇二乙酸酯、二丙二醇二甲基醚，式 R_2-OH 之醇，其中： R_2 係具有 1 至 8 個碳原子之烷基，四氫呋喃甲基，苄基或氫；式 R_3Npyrr 之 N-烷基吡咯啉酮，其中 $Npyrr$ 代表吡咯啉酮環及 R_3 係具有 1 至 8 個碳原子之烷基，式 $R_4-O-CO-(CH_2)_k-CO-O-R_4$ 之二元酯，其中： R_4 係甲基、乙基、或異丁基及 k 係 2 至 4 之整數，及其組合。

62. 如請求項 61 之方法，其中，該式 R_2-OH 之醇，其中： R_2 係四氫呋喃甲基，係四氫呋喃甲醇。

63. 如請求項 60 之方法，其中，該多於一個液相包括至少一種用於清洗劑的 pH 改質組分。

64. 如請求項 63 之方法，其中，該至少一種 pH 改質組分係烷醇

胺及酸中之至少一者。

65. 如請求項 64 之方法，其中，該等烷醇胺係選自單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、胺甲基丙醇、甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺、二甲基乙醇胺、二甘醇胺、甲基乙醇胺、單甲基乙基乙醇胺、二甲胺基丙基胺、胺丙基二乙醇胺、異丙基羥基胺、二甲胺基甲基丙醇、及其混合物，且該等酸係選自無機礦物酸及其鹽、 pK_a 大於 2 之弱有機酸及其鹽、銨鹽、乙酸、乙酸銨、硼酸、及檸檬酸酞酸氫鉀。

66. 一種準確測量水性清洗浴液中水性清洗劑及污物中至少一者之濃度的系統，特徵在於其包括：

A. 發射有用量之波長介於大約 0.8 微米與 2.5 微米之間之光的近紅外光源，

B. 適於經設置成與清洗浴液樣品接觸，以致可測量於一或多個波長處之光之吸收及反射中之一者的探針，

C. 將該近紅外光自該光源連接至該探針的光纖電纜，

D. 測量在近紅外區域中一或多個波長處之光強度的變化及將該光強度變化轉變為電子訊號之近紅外偵測器，及

E. 將已與該樣品交互作用之該近紅外光傳輸至該偵測器的光纖電纜。

67. 如請求項 66 之系統，其中，將來自該光源之該近紅外光連接至該探針的該光纖電纜包括單根纖維。

68. 如請求項 66 之系統，其中，將來自該光源之該近紅外光連接至該探針的該光纖電纜係多芯電纜。

69. 如請求項 66 之系統，其中，將已與該樣品交互作用之該光傳輸至該偵測器的該光纖電纜包括單根纖維。

S

70. 如請求項 66 之系統，其中，將已與該樣品交互作用之該光傳輸至該偵測器的該光纖電纜係多芯電纜。

71. 如請求項 66 之系統，其中，該近紅外光源係白熾光源。

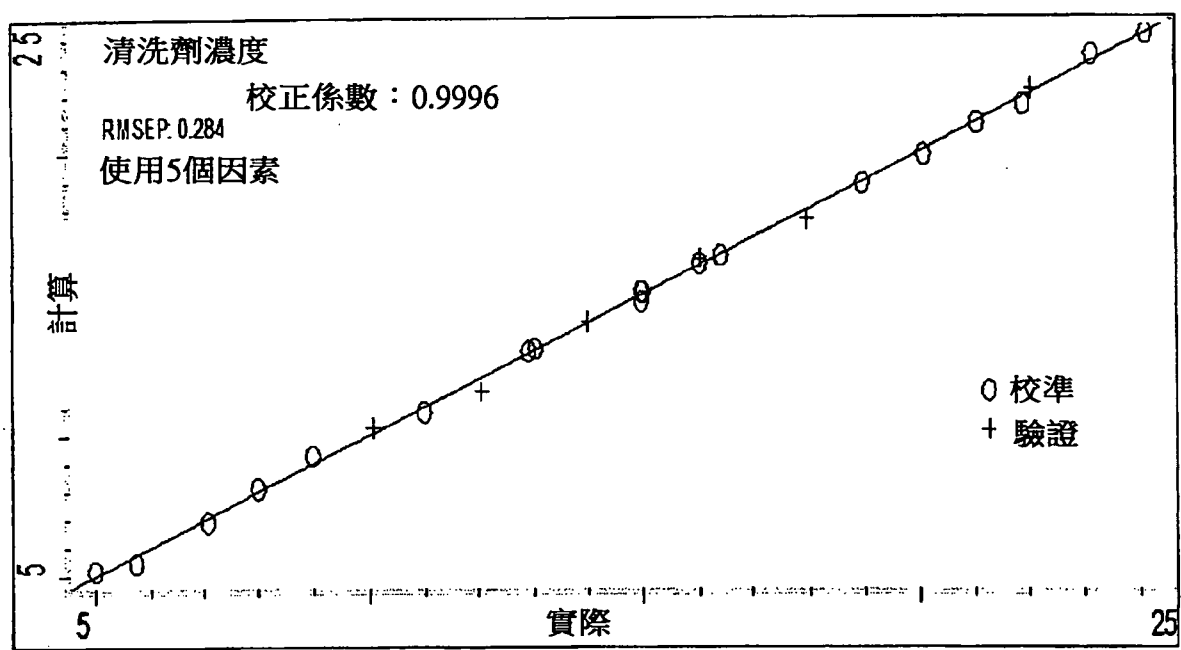
72. 如請求項 66 之系統，其中，該近紅外光源係發光二極體。

73. 如請求項 66 之系統，其中，該探針係為穿透半反射率、流通池、或單道探針類型。

74. 如請求項 73 之系統，其中，該探針可與該清洗劑、污物、及溫度及壓力程序參數相容，因而減少磨損。

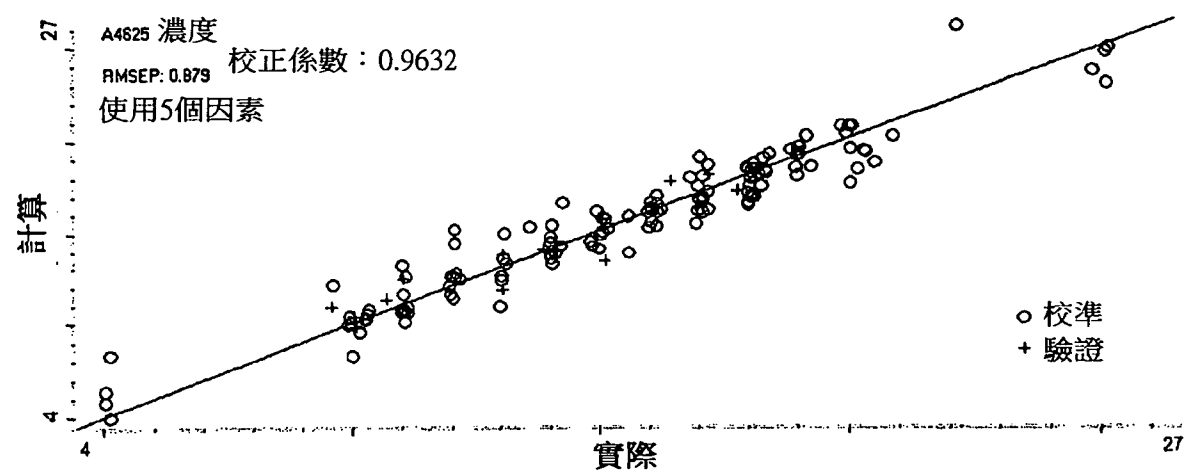
圖式

圖 1



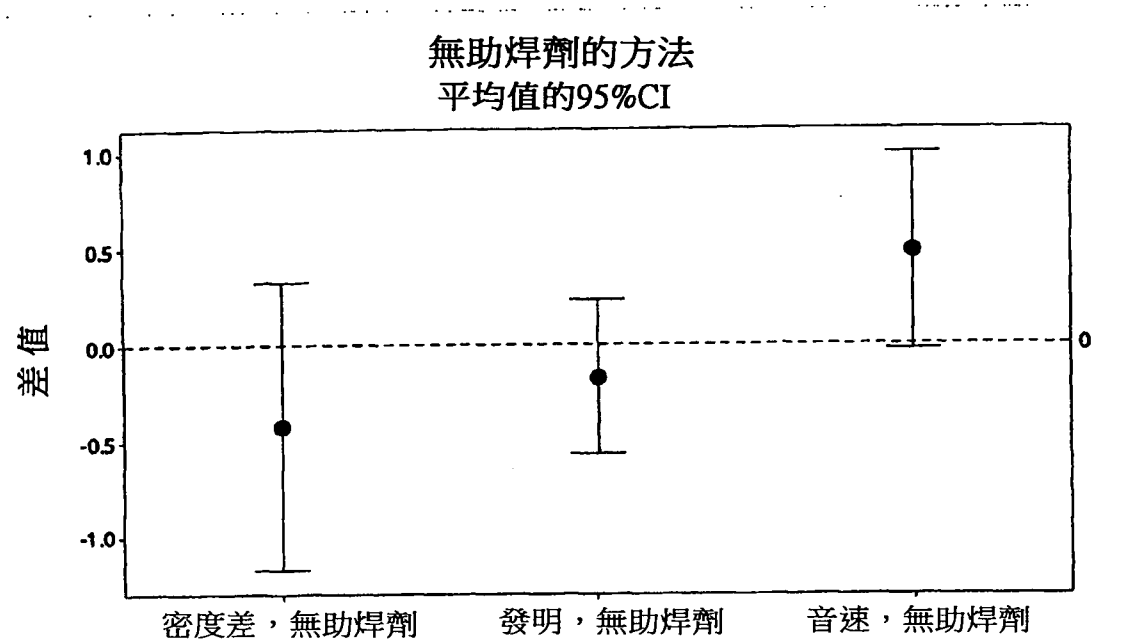
初始清洗劑於環境條件下的校準模型

圖 2



利用助焊劑的校準模型效能

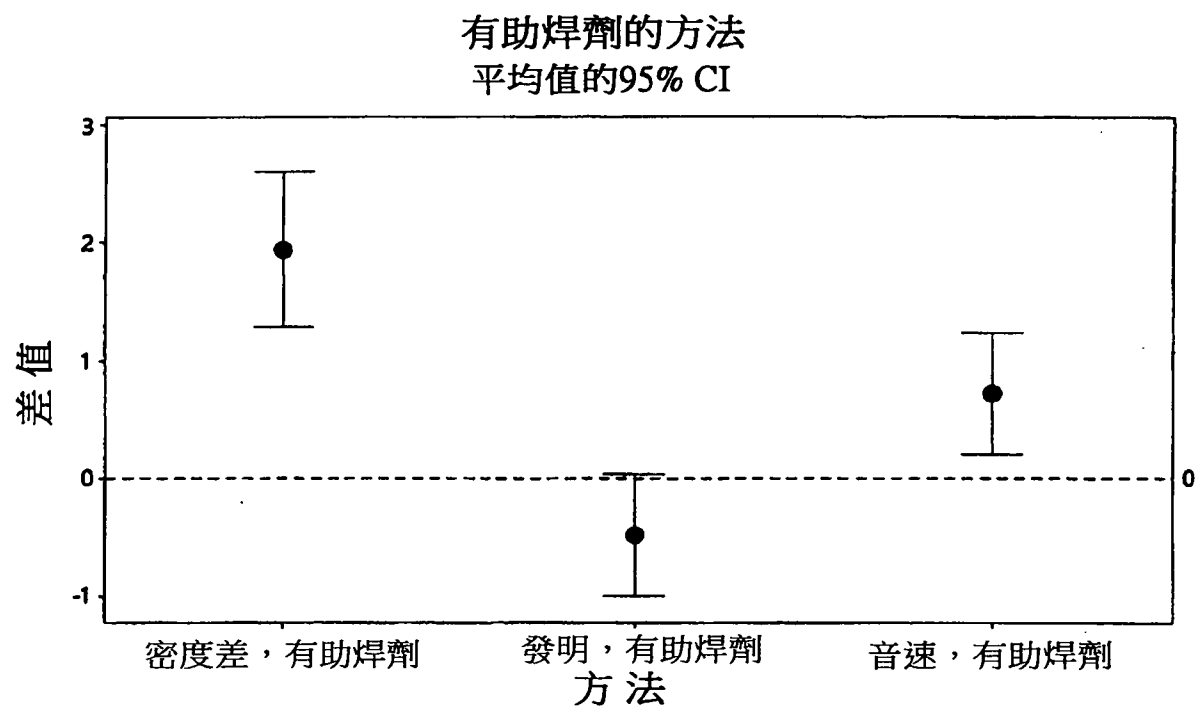
圖 3



使用個別標準差來計算區間。 方法

三種方法與參考方法的比較

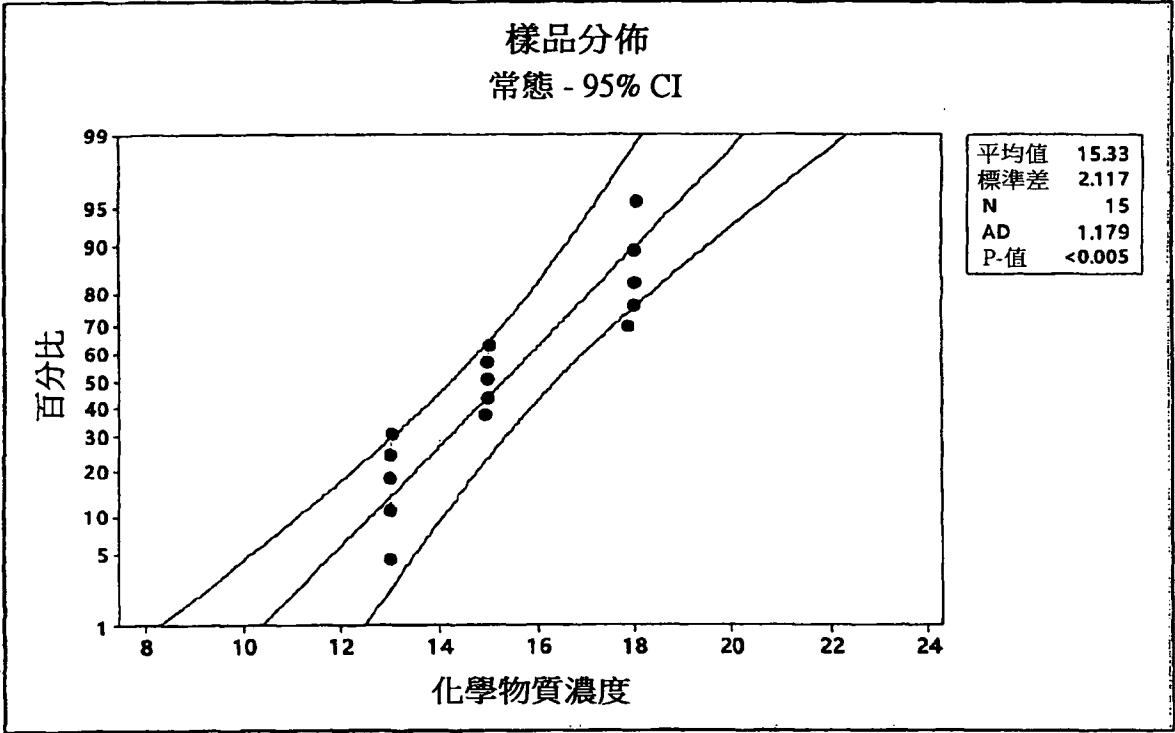
圖 4



使用個別標準差來計算區間。

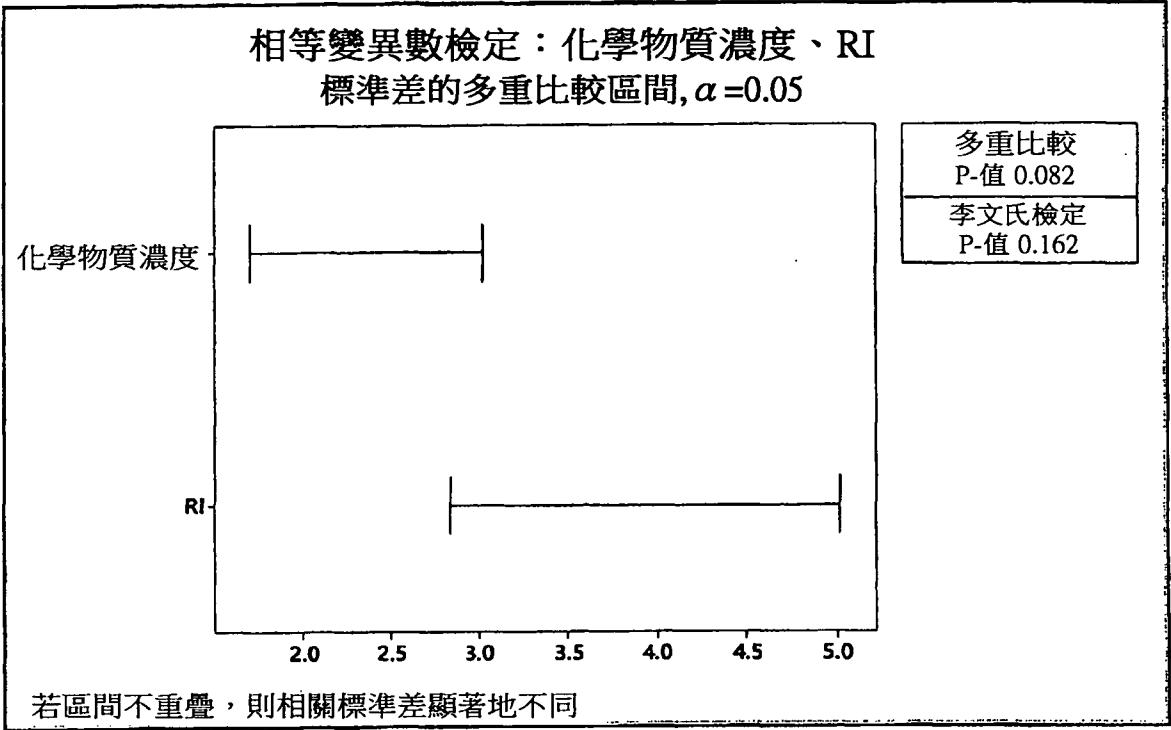
三種方法與參考方法的比較

圖 5



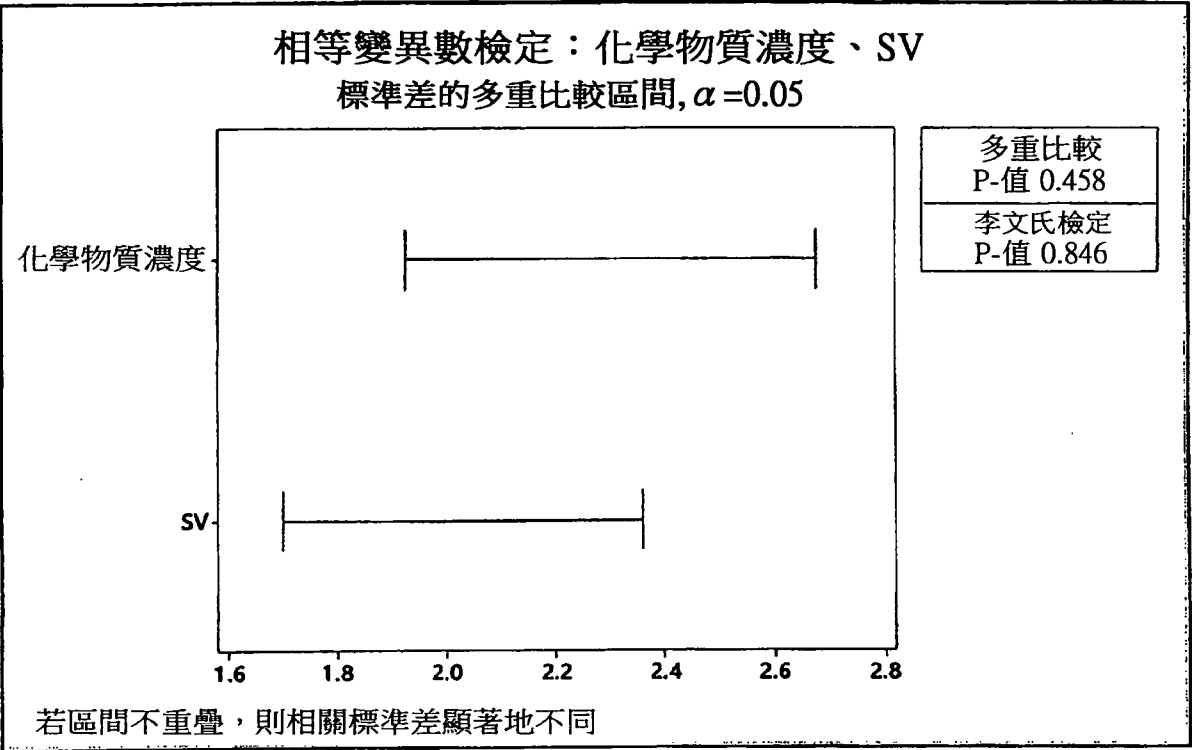
樣品分佈

圖 6



折射率的相等變異數

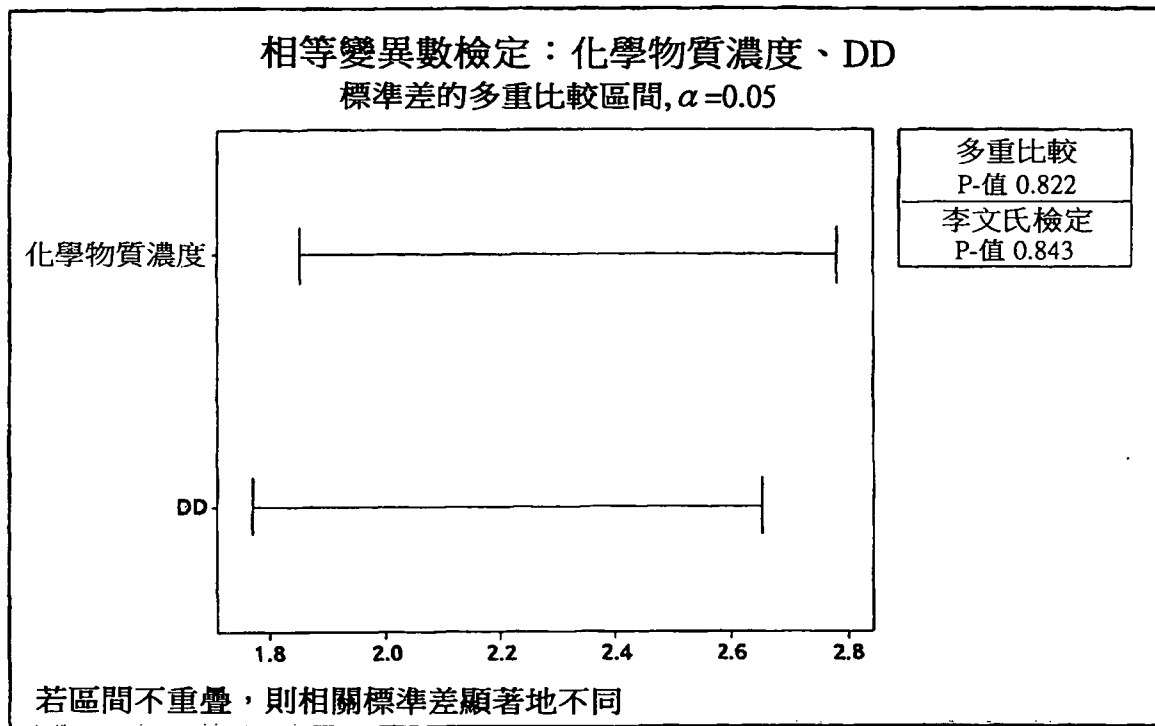
圖 7



音速的相等變異數

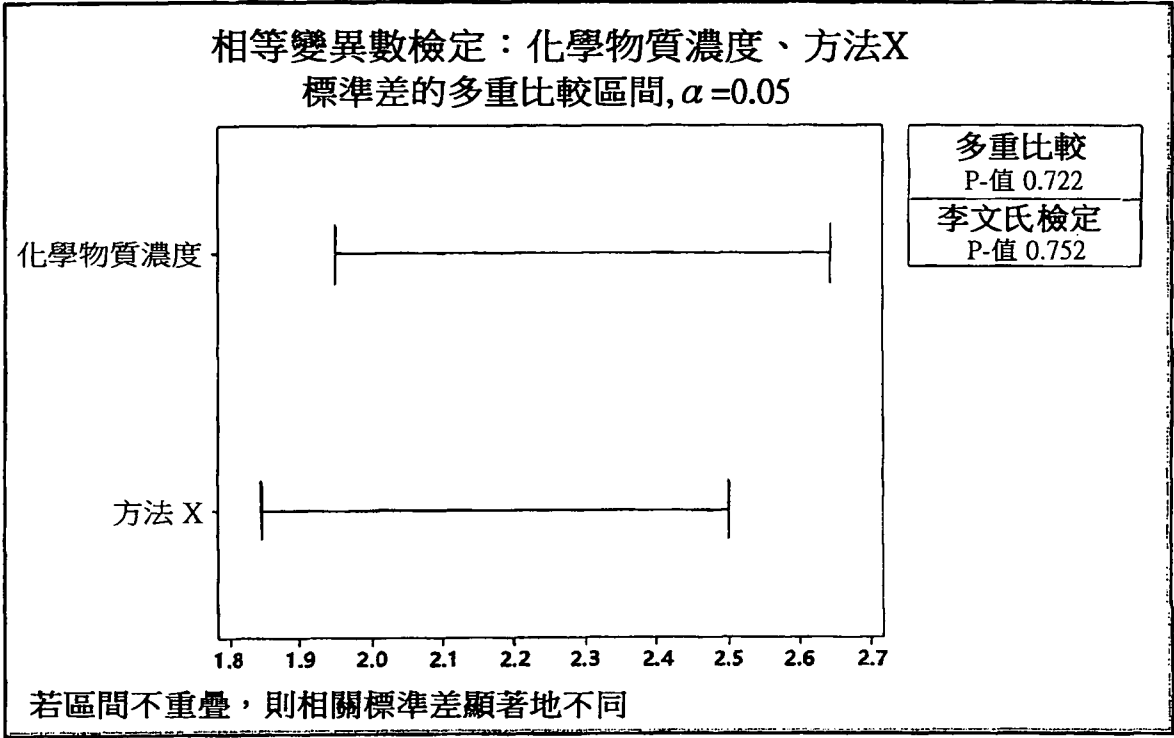
圖 8

密度差：



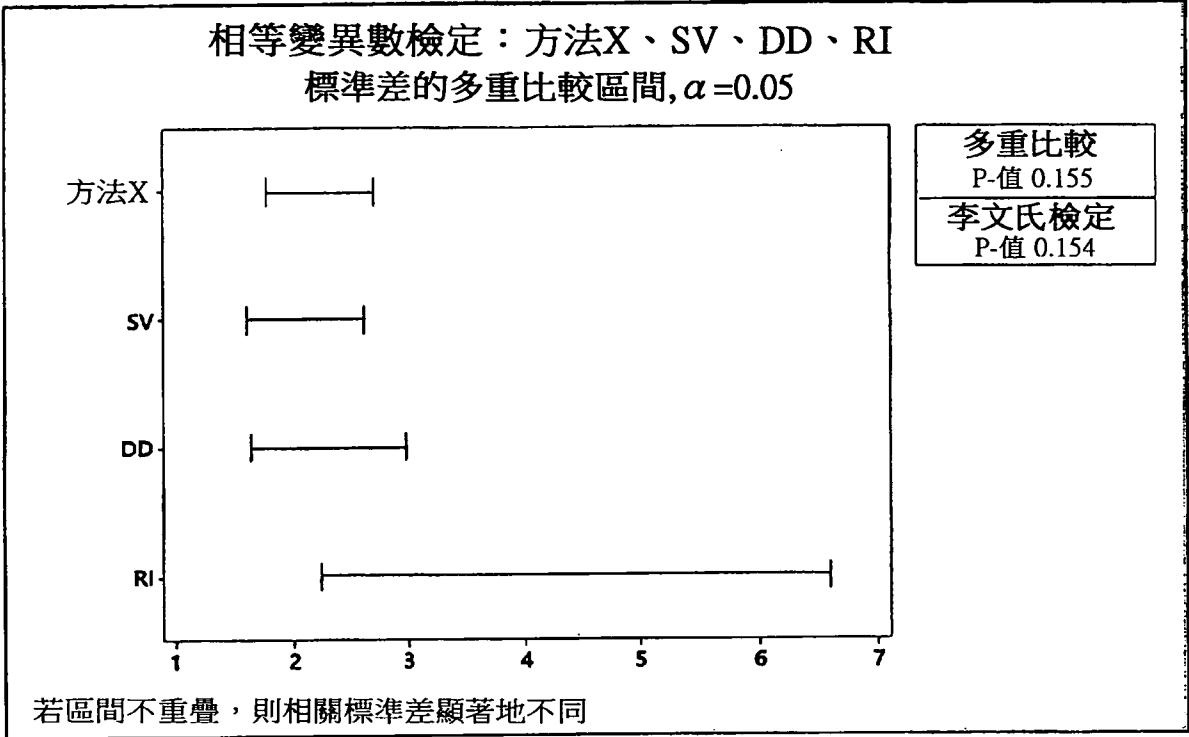
密度差的相等變異數

圖 9



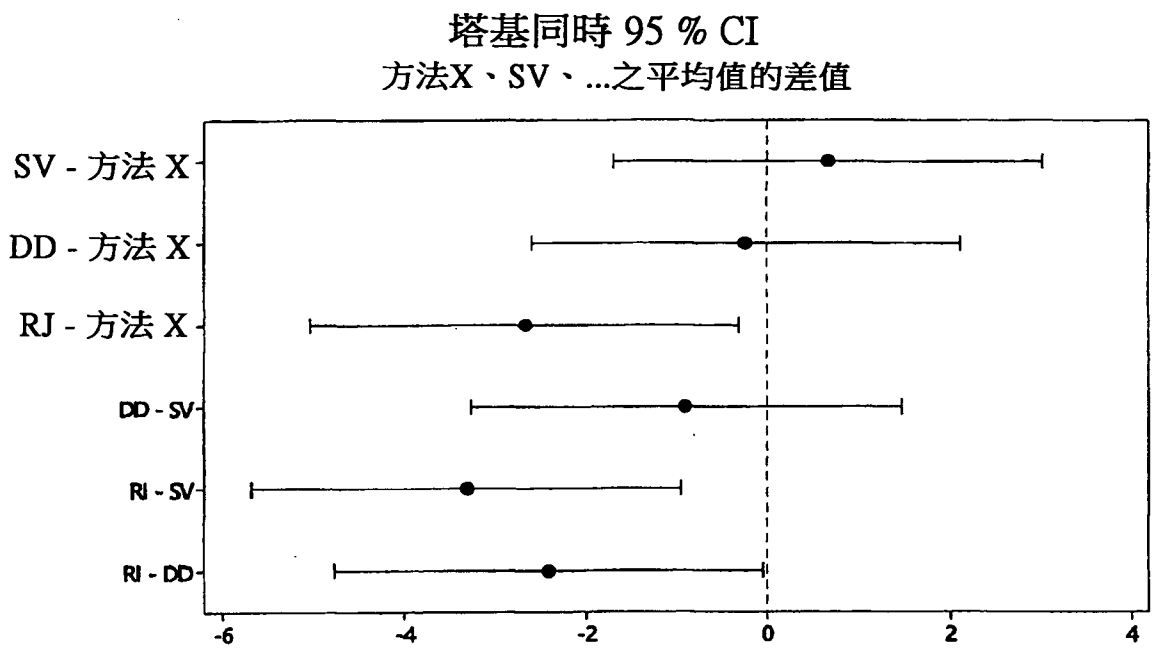
發明方法(方法X)的相等變異數

圖 10



所有方法的相等變異數

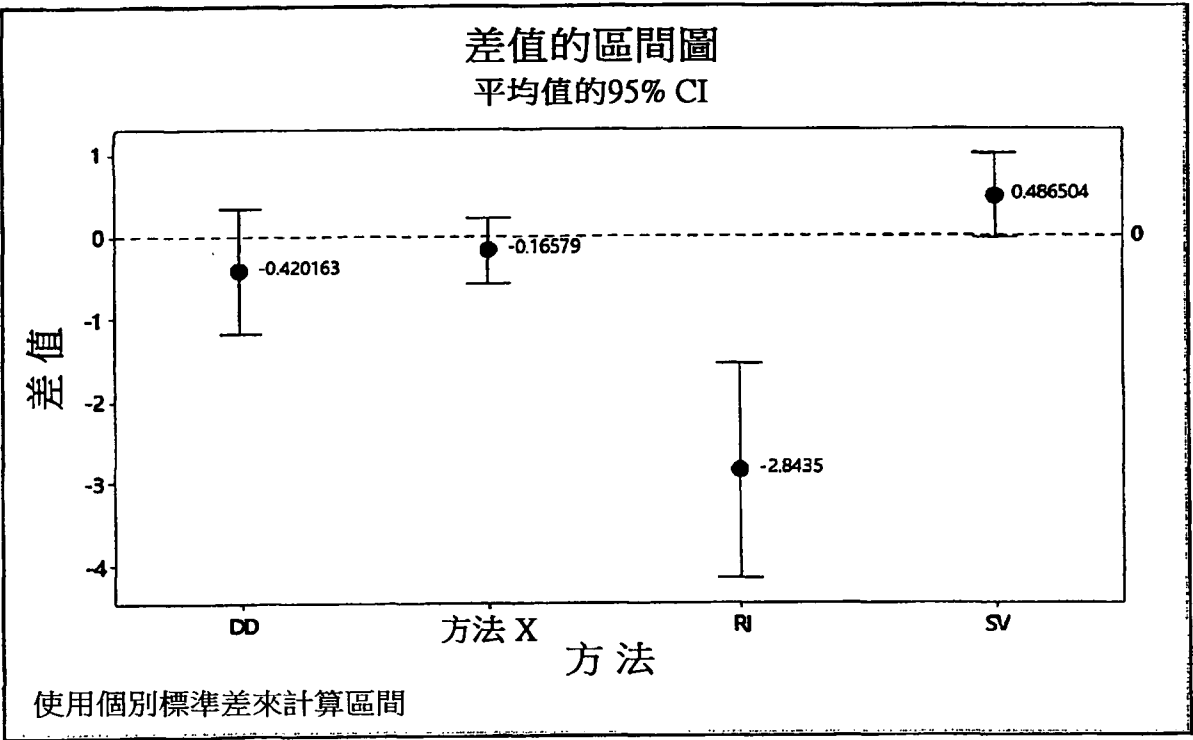
圖 11



若區間不包含零，則相關平均值顯著地不同

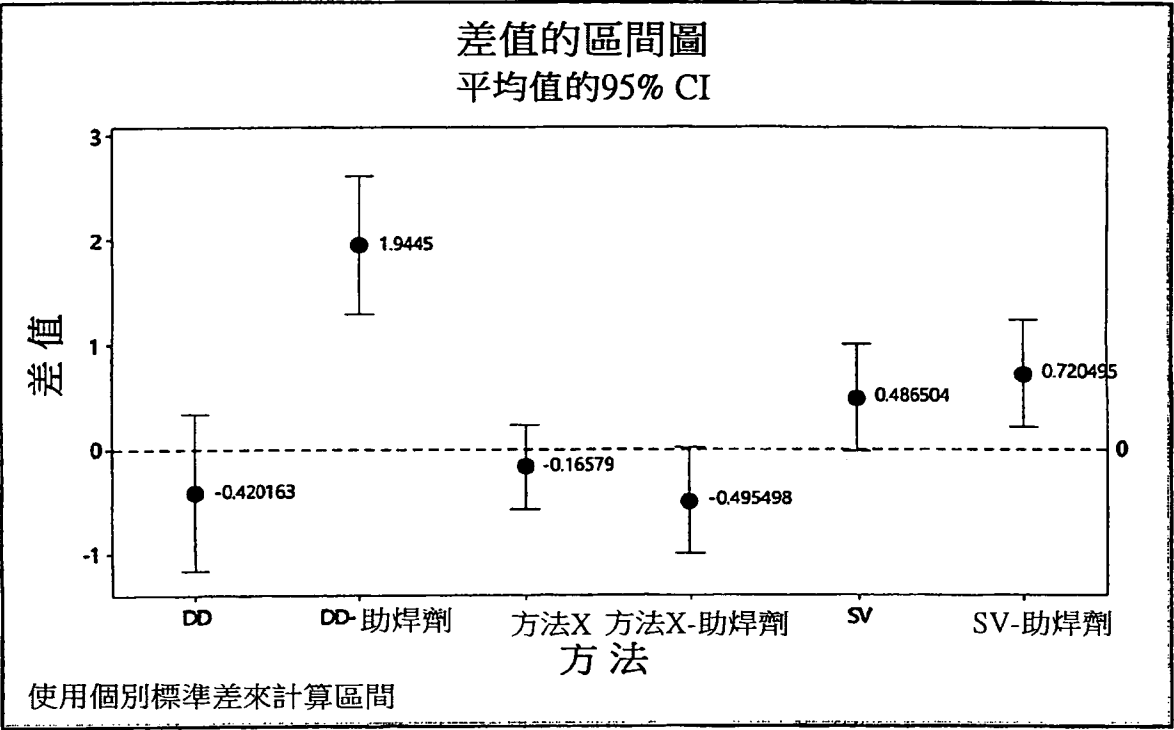
等級平均的塔基檢定

圖 12



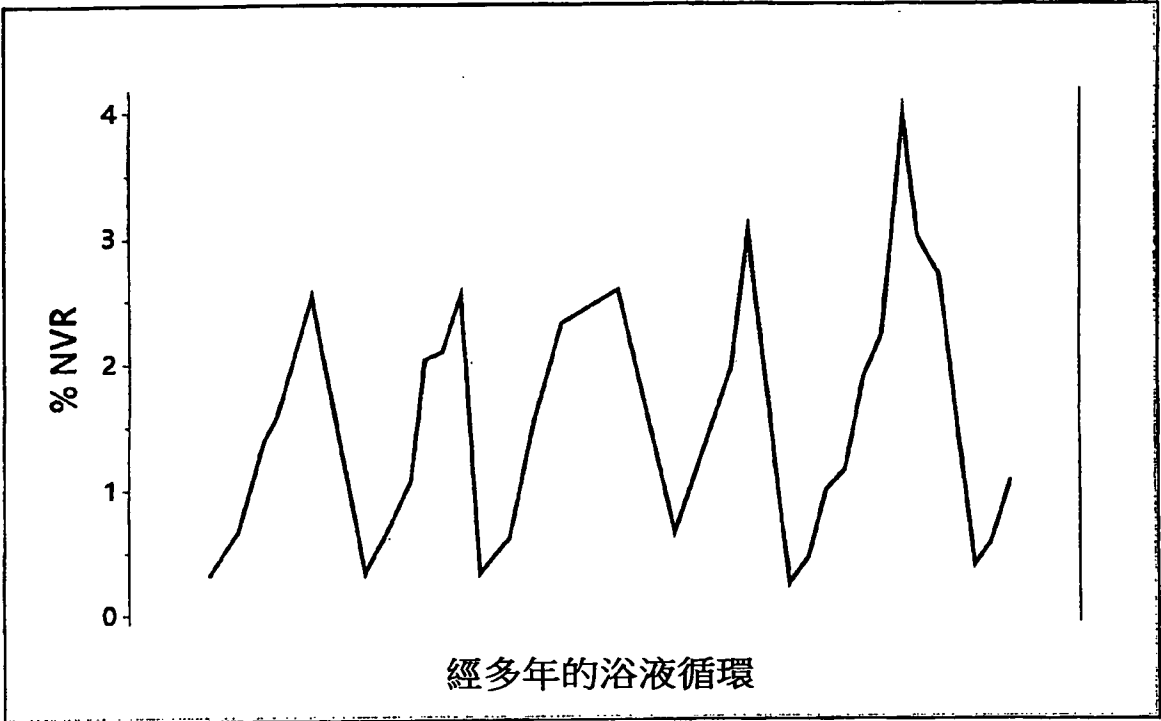
讀數差值的區間圖@ 95% CI

圖 13



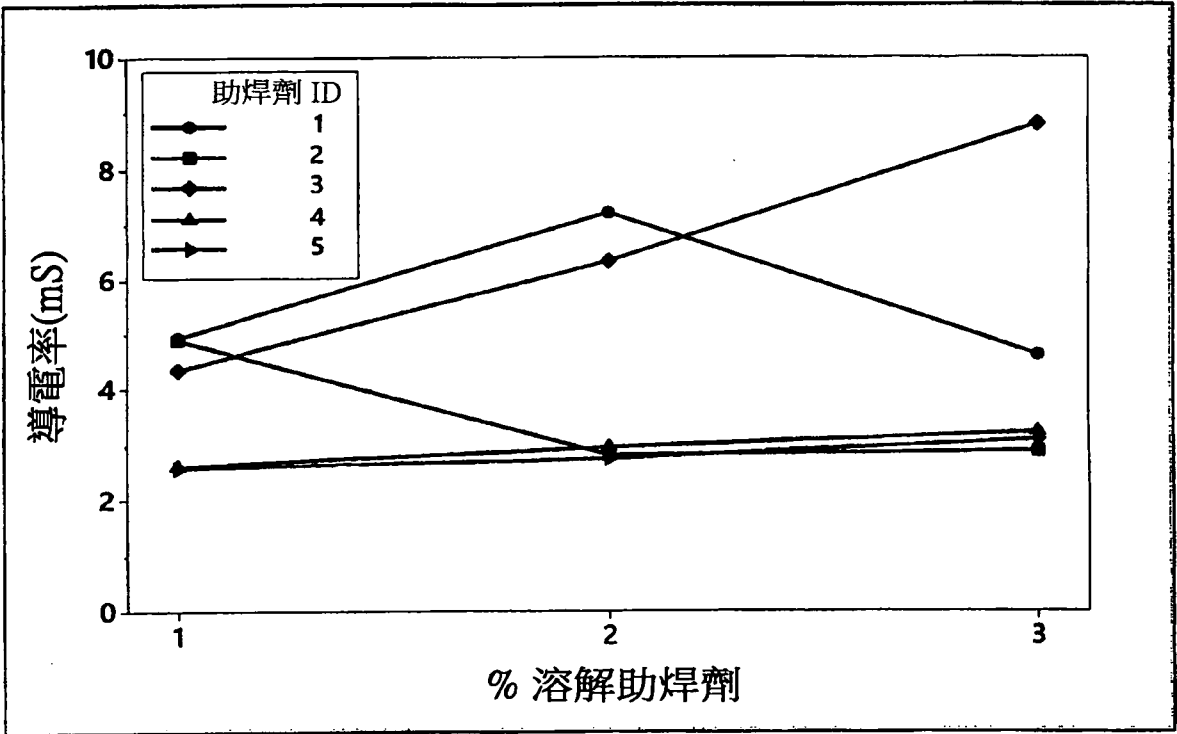
初始及經負載助焊劑樣品之區間及中值的比較@95% CI

圖 14



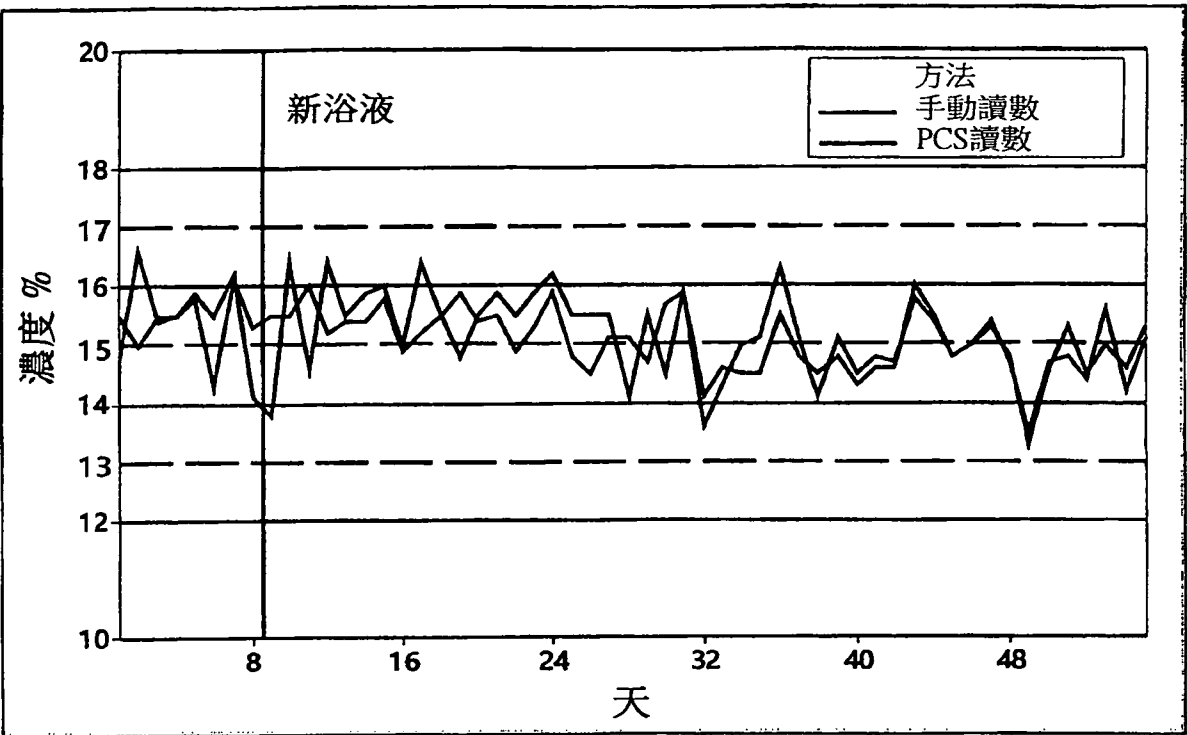
來自使用多相之客戶的NVR值

圖 15



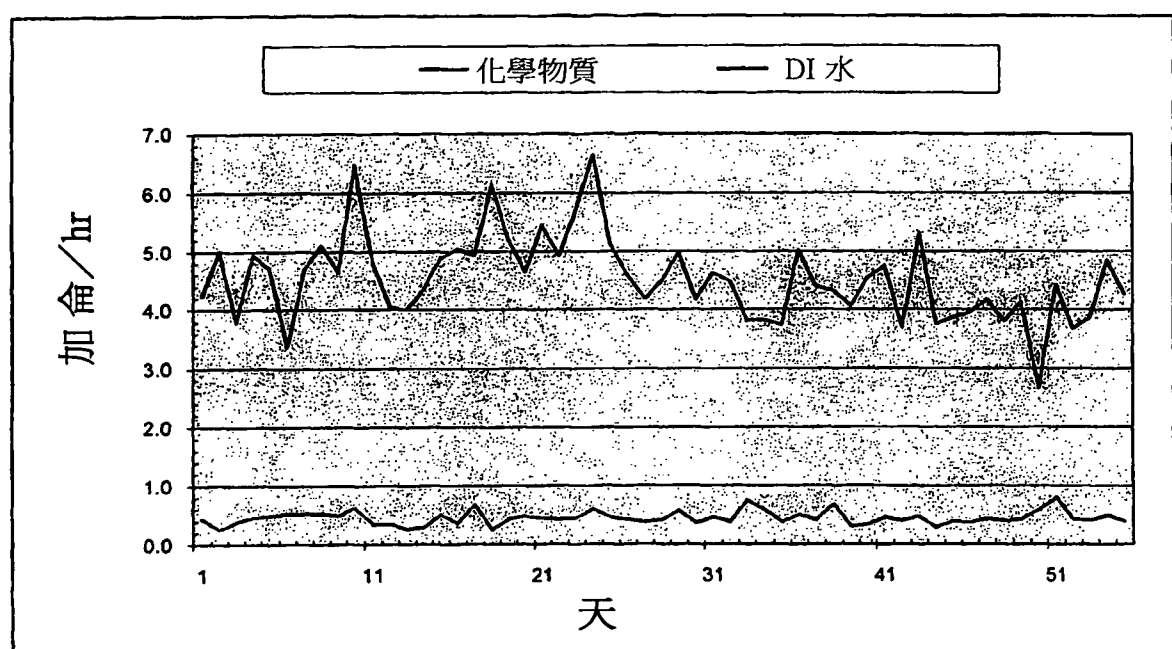
經負載助焊劑樣品之導電率

圖 16



新近的濃度數據

圖 17



化學物質及水的使用趨勢