



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106959331 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 18

(21) 申请号 201610018003. 7

(22) 申请日 2016. 01. 12

(71) 申请人 泰科电子(上海)有限公司

地址 200131 上海市浦东新区中国(上海)自由贸易试验区英伦路 999 号 15 幢一层  
F、G 部位

申请人 泰科电子公司

(72) 发明人 朱振宇 周建坤 郑敏 黄忠喜

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 贺卫国

(51) Int. Cl.

G01N 27/416(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页 附图3页

### (54) 发明名称

化学镀溶液活性的量化方法,测定化学镀溶液活性的方法和设备

### (57) 摘要

本发明涉及一种化学镀体系中化学镀溶液活性的量化方法,所述量化方法包括:对化学镀体系中的一个或多个化学镀溶液分别进行 EIS 测量,对各 EIS 测量的结果进行数据处理,获得相应的电荷转移电阻值,得到各化学镀溶液的活性与电荷转移电阻值的对应关系,以用电荷转移电阻值量化所述化学镀体系中的各化学镀溶液的活性。本发明还涉及量化测定化学镀体系中化学镀溶液活性的方法和设备。

1. 一种化学镀体系中化学镀溶液活性的量化方法,所述量化方法包括:  
对化学镀体系中的一个或多个化学镀溶液分别进行EIS测量,  
对各EIS测量的结果进行数据处理,获得相应的电荷转移电阻值,  
得到各化学镀溶液的活性与电荷转移电阻值的对应关系,以用电荷转移电阻值量化所述化学镀体系中的各化学镀溶液的活性。
2. 根据权利要求1所述的量化方法,其中,所述数据处理包括:  
从所述EIS测量的结果采用奈奎斯特图拟合化学镀溶液的等效电路并获得电荷转移电阻值。
3. 根据权利要求1所述的量化方法,其中,  
以三电极方式,以在开路电位 $\pm 0.2\text{V}$ 范围内的电压为输入电压,以 $10^5\text{--}10^{-2}\text{HZ}$ 的测试频率,进行所述EIS测量。
4. 根据权利要求3所述的量化方法,其中所述三电极中,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极和辅助电极由同种金属制成。
5. 根据权利要求4所述的量化方法,其中所述工作电极是面积为 $1\text{cm}^2\text{--}10\text{cm}^2$ 的片状电极。
6. 根据权利要求1所述的量化方法,其中,所述化学镀溶液的活性与电荷转移电阻值的对应关系表示为化学镀溶液的沉积速率与电荷转移电阻值的对应关系。
7. 根据权利要求6所述的量化方法,其中,  
通过与所述EIS测量同时进行的称重法获得所述化学镀溶液的沉积速率。
8. 根据权利要求1所述的量化方法,其中所述对应关系为函数、图线、数表或数据库的形式。
9. 一种量化测定化学镀体系中化学镀溶液活性的方法,所述方法包括:  
获得与待测化学镀溶液在同一化学镀体系中的化学镀溶液的活性与电荷转移电阻值的对应关系,  
对所述待测化学镀溶液进行EIS测量,并进行数据处理,获得电荷转移电阻值,  
将所述待测化学镀溶液的电荷转移电阻值与所述对应关系比对,以量化测定所述待测化学镀溶液的活性。
10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述数据处理包括:  
从所述EIS测量的结果采用奈奎斯特图拟合化学镀溶液的等效电路并获得电荷转移电阻值。
11. 一种量化测定化学镀体系中化学镀溶液活性的设备,所述设备包括:  
EIS测量模块,其进行待测化学镀溶液的EIS测量;  
数据处理模块,其从所述EIS测量的结果得到电荷转移电阻值;  
比对输出模块,其将由所述数据处理模块获得的电荷转移电阻值与已有的化学镀溶液的活性与电荷转移电阻值的对应关系比对,并输出相应的化学镀溶液活性。
12. 根据权利要求11所述的设备,其中所述数据处理模块从所述EIS测量的结果采用奈奎斯特图拟合化学镀溶液的等效电路并获得电荷转移电阻值。
13. 根据权利要求11所述的设备,其中所述化学镀溶液活性表示为沉积速率的形式。

## 化学镀溶液活性的量化方法,测定化学镀溶液活性的方法和设备

### 技术领域

[0001] 本发明一般地涉及化学镀领域,特别地,涉及化学镀溶液活性的量化方法,以及测定化学镀溶液活性的方法和设备。

### 背景技术

[0002] 在化学镀过程中,化学溶液的活性对于产品质量起到非常关键的作用,它决定着投料开始生产的时间以及生产过程中操作参数的调节。化学镀的开始时间是取决于溶液活性的。过早或过晚的开始时间不仅导致例如漏镀、溢镀等有缺陷的产品,而且也导致低的生产性。此外,在生产过程中,必须根据溶液活性调节操作参数,如化学组成、温度、空气搅拌等等。实践证明,错误判断活性不仅导致高的次品率,还会缩短化学品的寿命。

[0003] 通常,较高的活性对应于较快的反应。目前,化学镀生产过程中主要使用气泡观察法作为传统的方法来判断溶液活性。反应表面更多的气泡表示较高的溶液活性。这一判断方法是主观的且过于粗糙,主要依靠操作人员的生产经验来判断和调节溶液活性,缺乏客观科学性和定量分析的能力。因此,它经常导致错误的判断及产品缺陷。实验室一般采用称重法来判断一段时间内溶液化学反应的平均速度,但是耗时较长没有实际生产价值。总的来说,化学镀领域还没有一种可以在生产线上定量测定溶液的瞬时活性的方法,也还没有在生产线上定量测定化学镀溶液活性的设备或设备来控制生产工艺过程。

[0004] 因此,对于能在工业上快速且准确测定化学镀溶液活性的方法和设备,存在着需要。

[0005] 电化学交流阻抗谱(electrochemical impedance spectra,EIS)是一种以小振幅的正弦波电位为扰动信号的电测量方法。其优点是体系干扰小,提供多角度的界面状态与过程的信息,数据分析过程相对简单,结果可靠。

[0006] CN102227628A提出了一种利用伏安测量来控制无电镀金属和金属合金镀用电解液中稳定添加剂浓度的方法。在其背景技术部分,提及了Sato和Suzuki提出了来自EDTA基无电镀铜电解液的电化学阻抗谱(EIS)和恒库仑测定的结果(J.Electrochem.Soc.135(1988)1645-1650)。铂电极上稳定添加剂2-巯基苯并噻唑的浓度通过评价双层电容及极化电阻来测定。

[0007] CN101831641B提出了一种镁锂合金酸性浸锌溶液及浸锌方法。其中对该体系进行了EIS测量,并拟合了包含溶液电阻、膜电容、膜电阻、溶液/电极界面双电层电容、电化学反应电阻在内的等效电路。根据对等效电路各元件分析,来判断基体的耐蚀性。

[0008] 目前,尚没有关于利用EIS的电荷转移电阻值表征化学镀溶液活性的方法的报道。

### 发明内容

[0009] 为了实现在工业上对化学镀溶液活性快速准确的测定,本发明的发明人进行了深入研究,并且出人意料地发现,对化学镀溶液进行EIS测量后,可以利用从测量结果中得到

的化学镀溶液等效电路的电荷转移电阻 $R_{ct}$ 值来表征化学镀溶液的活性。更确切地说,对于某种化学镀溶液体系,当它的溶液活性发生变化时,它的 $R_{ct}$ 值也随之发生变化,并且 $R_{ct}$ 值与溶液活性是一一对应的。虽然在化学镀过程中,有许多因素,例如组分、温度、溶液流动等等,都影响化学镀溶液的活性,但是,只要溶液的活性一定,其对应的 $R_{ct}$ 值都是一样的,即相同的 $R_{ct}$ 值代表相同的溶液活性(当然,是在同一化学镀体系中)。基于这一发现,发明人提出了利用EIS表征化学镀溶液活性的方法,以及测定化学镀溶液活性的方法和设备,进而完成了本发明。

[0010] 在一些实施方案中,本发明提供以下各项:

[0011] [1]一种化学镀体系中化学镀溶液活性的量化方法,所述量化方法包括:

[0012] 对化学镀体系中的一个或多个化学镀溶液分别进行EIS测量,

[0013] 对各EIS测量的结果进行数据处理,获得相应的电荷转移电阻值,

[0014] 得到各化学镀溶液的活性与电荷转移电阻值的对应关系,以用电荷转移电阻值量化所述化学镀体系中的各化学镀溶液的活性。

[0015] [2]根据[1]所述的量化方法,其中,所述数据处理包括:

[0016] 从所述EIS测量的结果采用奈奎斯特图拟合化学镀溶液的等效电路并获得电荷转移电阻值。

[0017] [3]根据[1]所述的量化方法,其中,

[0018] 以三电极方式,以在开路电位 $\pm 0.2V$ 范围内的电压为输入电压,以 $10^5-10^{-2}HZ$ 的测试频率,进行所述EIS测量。

[0019] [4]根据[3]所述的量化方法,其中所述三电极中,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极和辅助电极由同种金属制成。

[0020] [5]根据[4]所述的量化方法,其中所述工作电极是面积为 $1cm^2-10cm^2$ 的片状电极。

[0021] [6]根据[1]所述的量化方法,其中,所述化学镀溶液的活性与电荷转移电阻值的对应关系表示为化学镀溶液的沉积速率与电荷转移电阻值的对应关系。

[0022] [7]根据[6]所述的量化方法,其中,

[0023] 通过与所述EIS测量同时进行的称重法获得所述化学镀溶液的沉积速率。

[0024] [8]根据[1]所述的量化方法,其中所述对应关系为函数、图线、数表或数据库的形式。

[0025] [9]一种量化测定化学镀体系中化学镀溶液活性的方法,所述方法包括:

[0026] 获得与待测化学镀溶液在同一化学镀体系中的化学镀溶液的活性与电荷转移电阻值的对应关系,

[0027] 对所述待测化学镀溶液进行EIS测量,并进行数据处理,获得电荷转移电阻值,

[0028] 将所述待测化学镀溶液的电荷转移电阻值与所述对应关系比对,以量化测定所述待测化学镀溶液的活性。

[0029] [10]根据[9]所述的方法,其中所述数据处理包括:

[0030] 从所述EIS测量的结果采用奈奎斯特图拟合化学镀溶液的等效电路并获得电荷转移电阻值。

[0031] [11]一种量化测定化学镀体系中化学镀溶液活性的设备,所述设备包括:

[0032] EIS测量模块,其进行待测化学镀溶液的EIS测量;

[0033] 数据处理模块,其从所述EIS测量的结果得到电荷转移电阻值;

[0034] 比对输出模块,其将由所述数据处理模块获得的电荷转移电阻值与已有的化学镀溶液的活性与电荷转移电阻值的对应关系比对,并输出相应的化学镀溶液活性。

[0035] [12]根据[11]所述的设备,其中所述数据处理模块从所述EIS测量的结果采用奈奎斯特图拟合化学镀溶液的等效电路并获得电荷转移电阻值。

[0036] [13]根据[11]所述的设备,其中所述化学镀溶液活性表示为沉积速率的形式。

[0037] 此前,对于溶液活性的量化方法主要是称重法等非即时测定方法,这些方法获得结果用时较长,难以在实际生产中应用。本发明发现了利用EIS测量得到的电荷转移电阻值可以用于量化溶液活性,而EIS测量及数据处理的用时很短,约为几分钟的量级,因此可以快速、及时地追踪生产中溶液活性的状态。

### 附图说明

[0038] 图1是根据本发明的一个实施方案的进行EIS测量的实验装置示意图。

[0039] 图2是根据本发明的一个实施方案的化学镀溶液在EIS测量中的拟合等效电路图。

[0040] 图3是根据本发明的一个实施方案的奈奎斯特图。

[0041] 图4是根据本发明的一个实施方案的 $R_{ct}$ 与化学镀铜沉积速度的关系曲线。

[0042] 图5是根据本发明的一个实施方案的量化测定设备的示意图。

### 具体实施方式

[0043] 在第一方面,本发明提供了一种化学镀溶液活性的量化方法,所述方法以由对化学镀溶液进行EIS测量获得的结果求出的电荷转移电阻值来量化化学镀溶液的活性。

[0044] 在第一方面的量化方法中,对某种化学镀体系中的一个或多个溶液进行EIS测量并量化化学镀溶液活性。本领域技术人员可以理解,这样的量化方法在实践中有多种多样的利用方式。例如,当操作者获得了一个具有理想活性的化学镀溶液后,可以用本发明第一方面的量化方法,得到表示该理想活性的电荷转移电阻值,并利用某个未知活性的同体系溶液的电荷转移电阻值是否过多偏离该值作为判定该未知活性的同体系溶液是否基本上处于理想活性的判据。又例如,当操作者获得了一个未知活性的化学镀溶液后,可以用本发明第一方面的量化方法,得到表示该未知活性的电荷转移电阻值,并利用该值作为判定另一同体系溶液是否也具有基本上相同活性的判据。除了作为单点的判据之外,多个活性与电荷转移电阻值之间的对应关系可以用于建立对该化学镀体系的定量描述。发明人已经发现, $R_{ct}$ 值随着活性的提高基本上呈现单调递减的趋势。因此,例如,当获得两个活性分别对应的 $R_{ct}$ 值后,可以判定,同体系的 $R_{ct}$ 值介于这两个 $R_{ct}$ 值之间的溶液也将基本上具有在这两个活性之间的活性大小。如果在体系中获得了足够多的量化测量点,本领域技术人员可以用图线将此二元对应关系图形化,也可以用函数拟合将其函数化,或者简单地做成数表或数据库,以用于各种涉及具体活性大小的用途。应当注意,上述示例性应用仅是本发明提出的量化方法的广泛用途中的一部分。

[0045] 在本发明的一个实施方案中,采用三电极体系(工作电极、辅助电极、参比电极),以在开路电位 $\pm 0.2V$ 范围内的电压为输入电压,以 $10^5-10^{-2}Hz$ 的测试频率,测定化学镀溶液中沉积过程的的电化学阻抗谱。随后对测量结果进行数据处理:根据电化学交流阻抗谱的

结果,可以推导出溶液反应体系的等效电路,此等效电路中包含电感(L),电阻(R)和常相位角元件(Q)等元件。用推断的等效电路进行奈奎斯特(Nyquist)图谱拟合,即可得出各电路元件的数值。其中,系统的电荷转移电阻( $R_{ct}$ )对应着溶液的反应活性或反应速度。

[0046] 具体地,EIS测量可以获得不同交流频率下的阻抗数据和奈奎斯特图。根据奈奎斯特图,拟合该电化学体系的等效电路,即可求得电荷转移电阻。从EIS测量结果作奈奎斯特图进而拟合化学镀溶液的等效电路的方法是本领域公知的。上述对EIS测量结果的数据处理过程目前多采用计算机软件进行。把阻抗数据导入计算机软件中,选择与奈奎斯特图相匹配的等效电路图,便可以由软件计算出其中的各个电路元件(包括 $R_{ct}$ )的数值。可在本发明中使用的计算机软件的一个实例是Echem Software公司提供的ZSimpWin Demo。

[0047] EIS测量通常使用三电极方式。三电极方式即使用工作电极、辅助电极和参比电极,其实验构造是本领域公知的。优选地,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极和辅助电极为材质相同的金属电极如铜电极,这样可以使消除工作电极和辅助电极的材质不同造成的电位差,测量结果更加准确。金属电极通常为片状电极。更优选地,面积为 $1\text{cm}^2$ - $10\text{cm}^2$ 片状的电极对于得到化学镀发生的界面处的测量数据是特别有利的,因为电极制备方便,并且在电极系统上阻抗数据信息采集充分,准确。

[0048] 在EIS测量中,使用 $10^5$ - $10^{-2}$ HZ的变化的测试频率。此频率范围足以给出对数据处理而言令人满意的测量结果。

[0049] 在EIS测量中使用的电压是恒定的。发明人发现,使用在开路电位 $\pm 0.2\text{V}$ 范围内的电压为输入电压是特别有利的。在此范围可以避免金属离子的电沉积,数据散点少,可获得符合要求的交流阻抗数据和图谱。

[0050] 作为化学镀过程的重要参数之一,沉积速率是与化学镀溶液活性相关的。因此,量化测定化学镀溶液活性在工业生产中的特别有用的用途之一是用来判断化学镀的沉积速率。如果获知了某个沉积速率所对应的溶液活性所对应的电荷转移电阻值,则可以通过电荷转移电阻值的测量推断沉积速率。因此,在本发明的一个实施方案中,将化学镀溶液的活性与电荷转移电阻值的对应关系表示为化学镀溶液的沉积速率与电荷转移电阻值的对应关系。这种对应关系可以通过对化学镀溶液在沉积过程中同时进行EIS测量和称重法来获得。如上所述,一般情况下电荷转移电阻随反应活性的增加而降低,即电荷转移电阻随沉积速率的增加而降低。

[0051] 称重法在本领域中是公知的方法。将镀层生长的重量除时间,即得到镀层生长期间的平均沉积速度。这一方法需要将化学镀基材从溶液中取出进行称量,费时较长,因此不适于快速确定沉积速度。另外,在实际生产中,有时无法将基材取出,使得称重法在生产控制中缺乏实用价值。然而,当通过同时使用EIS测量和称重法获得电荷转移电阻值与沉积速度的关系后,在工业生产中,即可通过进行EIS测量和数据分析获得的电荷转移电阻值直接得知相应的沉积速度。这是极为方便的。

[0052] 本领域技术人员知道,除了称重法,也可以使用其他方法估算沉积速率,例如利用显微法观察镀层的厚度并计算沉积速度。但从精确性和操作简便性考虑,称重法是优选的。

[0053] 具体地,将称重后的待镀基板放入化学镀溶液中,开始沉积,并同时在几分钟内完成EIS测量。随后,立即或经过一段时间将基板取出并称量,随后用重量差除时间得到沉积速率。该沉积速率与对EIS测量结果进行数据分析获得的 $R_{ct}$ 相对应。

[0054] 化学镀溶液的活性与电荷转移电阻值的对应关系,或者具体地,化学镀溶液的沉积速率与电荷转移电阻值的对应关系,可以以多种形式表现。例如,可以通过作图拟合,图形化地表示它们之间的关系。也可以通过函数拟合,得到它们之间的函数关系。也可以将对应关系列成数表,或者保存为计算机可处理的数据库。这些多样的形式均有利于实际生产者通过电荷转移电阻电阻来判断溶液活性或沉积速率。

[0055] 在另一方面,本发明提供了一种量化测定化学镀体系中化学镀溶液活性的方法。该方法包括预先获得与待测化学镀溶液在同一化学镀体系中的化学镀溶液的活性与电荷转移电阻值的对应关系,对所述待测化学镀溶液进行EIS测量,并进行数据处理,获得电荷转移电阻值,将所述待测化学镀溶液的电荷转移电阻值与所述对应关系比对,以量化测定所述待测化学镀溶液的活性。

[0056] 上述“获得对应关系”意味着,例如,实际生产者可以不必自己进行溶液活性的测量,而是从其他机构,如权威的测量机构,获得同一化学镀体系的化学镀溶液的活性与电荷转移电阻值的对应关系。对于一些常规的化学镀生产,这十分有利,因为生产者不必自己进行实验以确定对应关系,节约了时间和经费。当然,当例如生产者采用独特的化学镀体系时,他们也可以自己进行实验以获得所述对应关系。

[0057] 在又另一方面,本发明提供了一种量化测定化学镀体系中化学镀溶液活性的设备。所述设备包括:EIS测量模块,其进行待测化学镀溶液的EIS测量;数据处理模块,其从所述EIS测量的结果得到电荷转移电阻值;比对输出模块,其将由所述数据处理模块获得的电荷转移电阻值与已有的化学镀溶液的活性与电荷转移电阻值的对应关系比对,并输出相应的化学镀溶液活性。其中,所述数据处理模块从所述EIS测量的结果采用奈奎斯特图拟合化学镀溶液的等效电路并获得电荷转移电阻值。

[0058] 在比对输出模块中所述的已有的化学镀溶液的活性与电荷转移电阻值的对应关系一般可以存储为计算机可处理的形式。

[0059] 需要注意的是,各个模块之间的通讯包括但不限于电子通讯。例如,如果EIS测量输出结果是打印出的数据,再由工作人员将该手动数据输入具有数据处理功能的计算机,并且由另一工作人员读取处理得到的电荷转移电阻值并将其输入另外的数据库查询系统而得知溶液活性,这样的设备组合也属于本发明所述的设备。

[0060] 当然,本发明的方法也可以不使用本发明的设备来完成。例如采用人工查询数表手册的方法进行比对。然而,在工业生产中,本发明的自动化程度高的设备是优选的。

[0061] 同样,在工业生产中,更关心沉积速率,因此其中的溶液活性优选表示为沉积速率的形式。

[0062] 以下参照实施例和附图详细说明本发明。它们仅是用于说明本发明的目的,而不限制本发明。

[0063] 实施例:化学镀铜溶液活性的量化

[0064] 按供应商要求配置乐思公司提供的化学镀铜药水2L于烧杯中,起始Cu离子含量2.7g/L,HCHO含量4g/L,NaOH含量8g/L,络合剂含量24ml/L,把烧杯置于磁力搅拌面板上加热至55℃,磁力搅拌速度800-1200转每分钟,溶液中同时通入空气加强搅拌力度。实验采用辰华电化学工作站作为交流阻抗测试仪器,以1cm\*1cm的铜片作为工作电极和辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,三电极分别没入化学镀铜溶液中,以体系的开路电位-0.75V作为

测试电压,  $10^{-2} \sim 10^{-5}$  Hz 为测试频率开始测量交流阻抗。同时往溶液中投入一片  $3\text{cm} \times 3\text{cm}$  的双面可沉积的薄铜片进行化学沉积 20 min, 取沉积结束前后铜片的质量差和金属铜的密度计算出此段时间内化学镀铜的沉积速度。实验装置示意图如图 1 所示。

[0065] 对加热好的化学镀溶液, 每半小时测量一次交流阻抗, 同时测试一次沉积速度, 一共测量 21 组交流阻抗数据和沉积速度的数据。采用 ZSimpWin Demo 软件对每个交流阻抗数据进行电路分析和拟合。经过拟合, 图 2 所示电路图为最优的拟合电路, 拟合结果与测试结果最匹配。图 3 示出了其中一个测量点的测得的奈奎斯特图。记录 ZSimpWin Demo 软件对电路图中  $R_{ct}$  的拟合数值, 拟合结果如表 1 中所示。表 1 中也列出了对应测得的沉积速度。从  $R_{ct}$  值和对应的沉积速度, 用计算机模拟出  $R_{ct}$  与沉积速度的方程式  $y = 2.726x^2 - 30.428x + 102.44$ , 其中  $y$  为  $R_{ct}$  值,  $x$  为沉积速度, 该函数的曲线如图 4 所示。沉积速度对应着化学镀铜溶液中的反应活性, 由此通过 EIS 测量定量的获得化学镀铜溶液的反应活性。

[0066] 表 1

[0067]

编号.	L	$R_{sol}$ $\Omega/\text{cm}^2$	$Q_{dl}$		$R_{ct}$ $\Omega/\text{cm}^2$	$Q_a$		$R_a$ $\Omega/\text{cm}^2$	镀速度 ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )
			$Y_0$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	$n_{dl}$		$Y_1$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	$n_a$		
1	2.503E-6	6.021	0.0002277	0.8136	<b>19.87</b>	1.345	0.4223	3.112E9	3.89
2	2.597E-6	6.031	0.0002235	0.8095	<b>20.13</b>	1.067	0.5673	7.006E6	4.65
3	2.678E-6	5.936	0.0001866	0.8329	<b>18.36</b>	0.7147	0.4092	1.947E9	5.28
4	2.937E-6	5.833	0.0001883	0.8303	<b>23.13</b>	0.4681	0.5321	15.58	4.29
5	2.753E-6	6.232	0.000168	0.8378	<b>35.34</b>	0.5519	0.4961	3.192E6	3.26
6	2.741E-6	5.95	0.0001654	0.8464	<b>29.38</b>	0.8092	0.5996	32.27	3.91
7	2.751E-6	5.934	0.0001849	0.86	<b>16.37</b>	0.4163	0.794	2.313	4.34
8	2.86E-6	5.992	0.000175	0.8501	<b>23.84</b>	0.4541	0.6056	8.274	3.60
9	2.658E-6	6.536	0.0001796	0.8363	<b>44.18</b>	0.23	0.5982	13.73	2.19
10	2.242E-6	7.213	0.0001709	0.8344	<b>67.67</b>	0.848	1	15.48	1.52
11	3.903E-6	5.402	0.0002342	0.8209	<b>10.16</b>	0.1959	0.1032	1.454E19	5.65
12	3.759E-6	5.436	0.0002092	0.8216	<b>15.34</b>	0.9019	0.3665	1.447E6	5.76

[0068]

13	3.59E-6	5.432	0.0001688	0.8413	<b>17.21</b>	0.7018	0.3205	1.874E10	5.22
14	3.489E-6	5.492	0.0001446	0.8578	<b>16.79</b>	0.3649	0.1723	2.547E9	5.05
15	3.477E-6	5.477	0.0001486	0.8534	<b>20.12</b>	0.4729	0.2593	1.254E11	5.23
16	3.422E-6	5.523	0.0001488	0.8531	<b>21.15</b>	0.82	0.3613	1.136E8	5.19
17	3.461E-6	5.469	0.0001578	0.8482	<b>23.88</b>	0.7322	0.4012	1.577E9	5.01
18	3.475E-6	5.39	0.0001494	0.8565	<b>23.26</b>	0.59	0.3781	59.69	4.66
19	3.471E-6	5.398	0.0001524	0.8551	<b>24.32</b>	1.167	0.5134	2.031E8	4.84
20	3.425E-6	5.49	0.0001509	0.8602	<b>25.65</b>	0.5322	0.5233	15.09	4.04
21	3.29E-6	5.825	0.0001469	0.8555	<b>36.8</b>	0.3266	0.5525	15.83	2.68

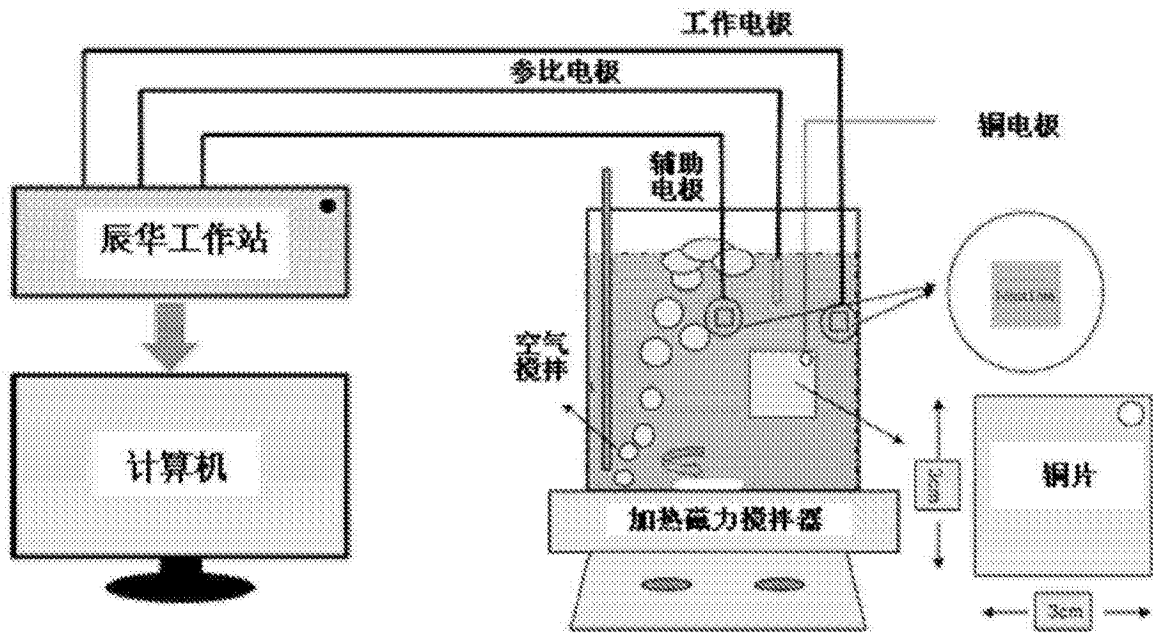


图1

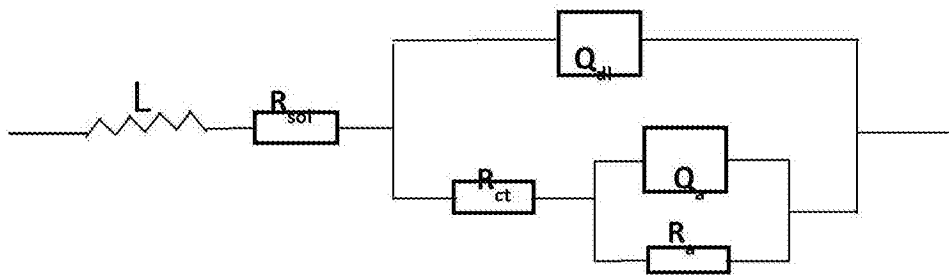


图2

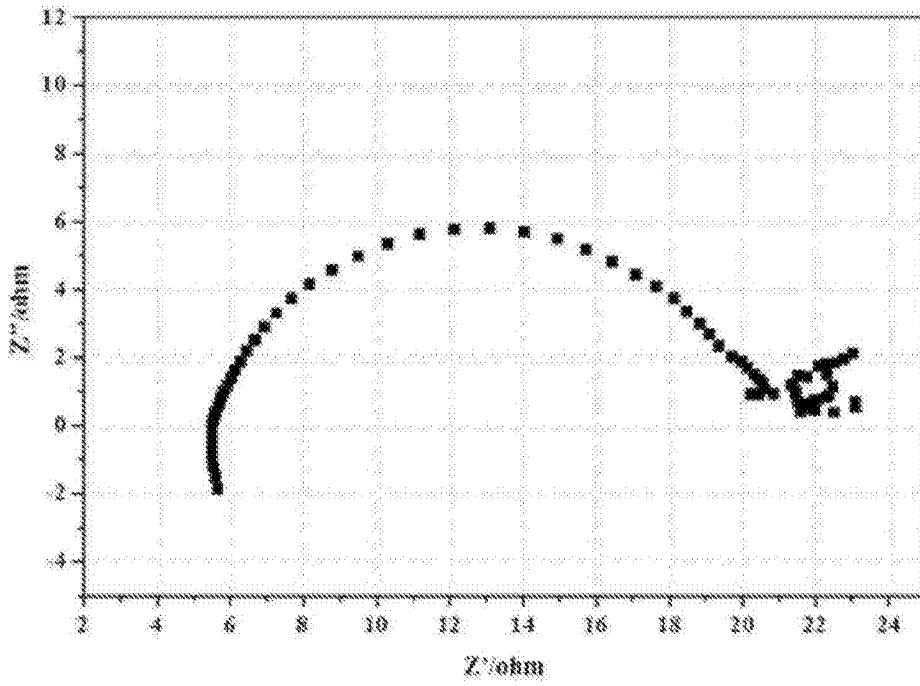


图3

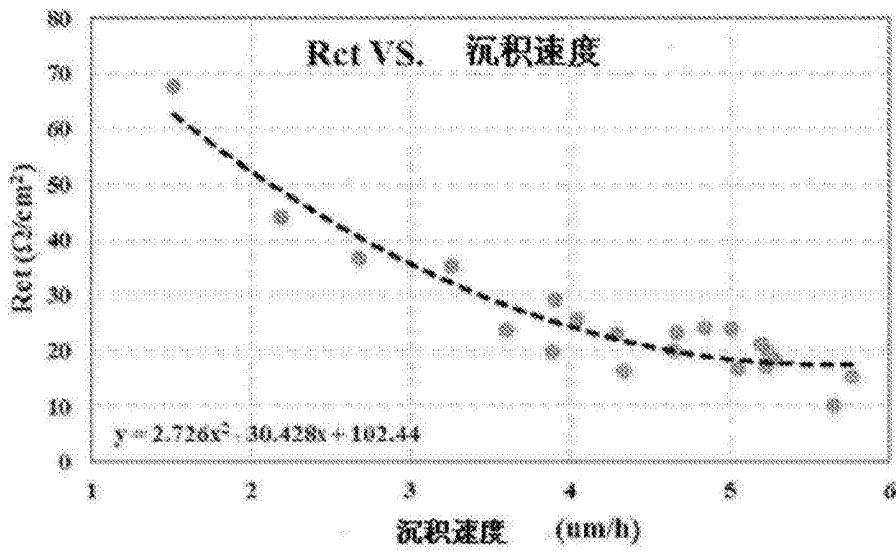


图4

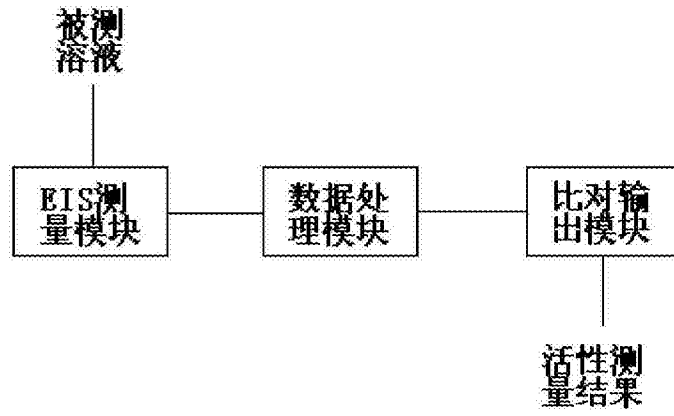


图5