



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I480420 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：097148577

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 12 日

(51)Int. Cl. : C23C18/31 (2006.01)

G05D11/08 (2006.01)

(30)優先權：2007/12/12 美國

61/012,998

(71)申請人：蘭姆研究公司(美國) LAM RESEARCH CORPORATION (US)
美國(72)發明人：李南海 LI, NANHAI (CN)；寇力克斯 亞圖 KOLICS, ARTUR (HU)；傑 雅門
JAIN, AMAN (IN)；路金斯 榮恩 RULKINS, RON (US)；布萊惠斯托 達琳
BIRTWHISTLE, DARIN (US)；陳啟 CHAN, CHEE (US)

(74)代理人：許峻榮

(56)參考文獻：

CN 1793854A

US 4774101

US 2004/218173A1

審查人員：謝孟儒

申請專利範圍項數：30 項 圖式數：8 共 45 頁

(54)名稱

電鍍液分析及控制方法與設備

METHOD AND APPARATUS FOR PLATING SOLUTION ANALYSIS AND CONTROL

(57)摘要

電鍍系統包括電鍍液與控制此電鍍液的設備，此設備包括量測有機成份的拉曼光譜儀(Raman spectrometer)、量測金屬成份的可見光光譜儀(Visible light spectrometer, VIS)，與 pH 探針。可持續或間歇地對此電鍍液採樣。電鍍液的用劑針對電鍍處理中所消耗或損失的成份而調節。此用劑的方法係基於維持電鍍液之預期的成份。

A plating system comprises a plating solution and an apparatus for control of the plating solution, the apparatus including a Raman spectrometer for measurement of organic components, a visible light spectrometer for measurement of metallic components, and a pH probe. The plating solution can be sampled continuously or at intervals. Dosing of the plating solution adjusts for components consumed or lost in the plating process. The method of dosing is based on maintaining a desired composition of the plating solution.

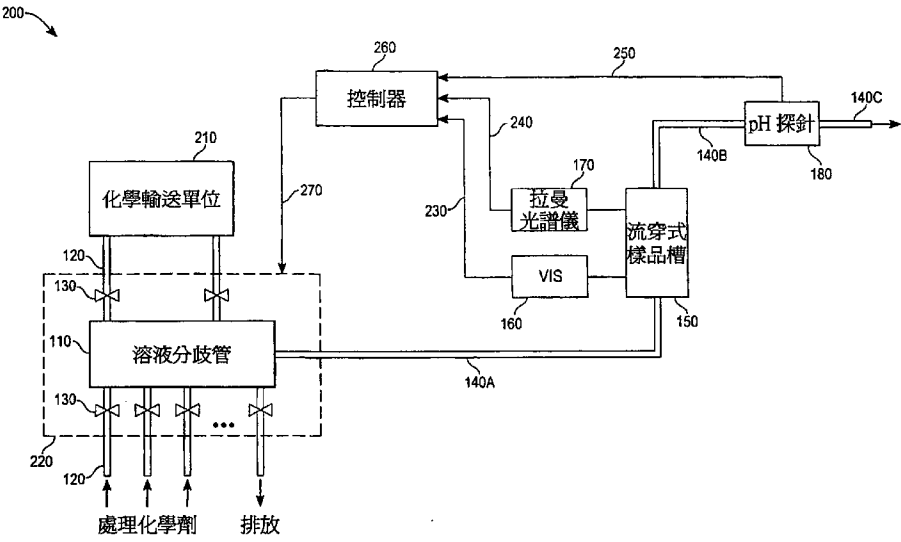


圖 2

- 110 . . . 溶液分歧管
- 120 . . . 處理溶液管
件
- 130 . . . 節流閥
- 140A . . . 第一樣本
管件
- 140B . . . 第二樣本
管件
- 140C . . . 第三樣本
管件
- 150 . . . 流穿式樣品
槽
- 160 . . . 可見光光譜
儀(VIS)
- 170 . . . 拉曼光譜儀
- 180 . . . pH 探針
- 200 . . . 無電電鍍系
統
- 210 . . . 化學輸送單
位
- 220 . . . 化學控制系
統
- 230 . . . VIS 訊號線
- 240 . . . 拉曼訊號線
- 250 . . . pH 輸出訊
號線
- 260 . . . 控制器
- 270 . . . 化學控制訊
號匯流排

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97 1435 77

C23C 18/31 (2006.01)

※申請日：97.12.12

※IPC 分類：

G05D 1/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

電鍍液分析及控制方法與設備

METHOD AND APPARATUS FOR PLATING SOLUTION
ANALYSIS AND CONTROL

二、中文發明摘要：

電鍍系統包括電鍍液與控制此電鍍液的設備，此設備包括量測有機成份的拉曼光譜儀(Raman spectrometer)、量測金屬成份的可見光光譜儀(Visible light spectrometer, VIS)，與 pH 探針。可持續或間歇地對此電鍍液採樣。電鍍液的用劑針對電鍍處理中所消耗或損失的成份而調節。此用劑的方法係基於維持電鍍液之預期的成份。

三、英文發明摘要：

A plating system comprises a plating solution and an apparatus for control of the plating solution, the apparatus including a Raman spectrometer for measurement of organic components, a visible light spectrometer for measurement of metallic components, and a pH probe. The plating solution can be sampled continuously or at intervals. Dosing of the plating solution adjusts for components consumed or lost in the plating process. The method of dosing is based on maintaining a desired composition of the plating solution.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 110 溶液分歧管
- 120 處理溶液管件
- 130 節流閥
- 140A 第一樣本管件
- 140B 第二樣本管件
- 140C 第三樣本管件
- 150 流穿式樣品槽
- 160 可見光光譜儀(VIS)
- 170 拉曼光譜儀
- 180 pH探針
- 200 無電電鍍系統
- 210 化學輸送單位
- 220 化學控制系統
- 230 VIS訊號線
- 240 拉曼訊號線
- 250 pH輸出訊號線
- 260 控制器
- 270 化學控制訊號匯流排

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

[0001] 本發明係關於電鍍液的分析與控制。更具體地說，本發明提供改善方法與設備，用以分析電鍍液中有機與金屬離子成份兩者，及用以調節那些成份的濃度，以優化電鍍膜的物理屬性同時達到其它有用的目的，如減少浪費與化學劑使用。

【先前技術】

[0002] 在半導體裝置中漸增地運用銅膜作為電導線之製造中鋁的替代品。熟悉本技藝者將理解銅導體具有各種效益，包括較高的傳導性與減少電遷移的易感性（其降低裝置的可靠度）。然而，銅導體的應用上包括某些缺點，其中一個為降低對在半導體裝置內用以分隔傳導路徑之介電膜的黏著性。尤其在引進與先進半導體處理技術相關的新介電材料時，銅對某些介電材料之較差的黏著性會導致降低銅導體之效用的新失效機制。

[0003] 一種減輕與銅導體膜相關之問題的方法係以對介電材料具有較高黏著性的額外材料塗佈銅表面。一種建議的技術包括在塗敷介電膜之前於銅膜上無電電鍍鈷鎢磷化物（CoWP）。此無電電鍍法涉及在進行製造時將半導體裝置放入電鍍液中，此電鍍液選擇性地僅於裸露銅金屬上沈積 CoWP，而不需要任何遮罩步驟或外在電流的施加。此電鍍液係有機與無機化學成份的組合，其交互作用生成預期之薄膜的核且使其成長而產生預期的物理及化學特性，如組成、傳導性、厚度，與晶粒結構。

[0004] 在用以無電電鍍 CoWP 之電鍍液的一個例子中，運用氯化鈷（cobalt chloride）或硫酸鈷（cobalt sulfate）作為鈷離子的來源、運用鎢酸鈉（sodium tungstate）作為鎢離子的來源，與運用次亞磷酸鈉（sodium hypophosphite）作為含磷離子的來源。運用有機化學二甲胺基硼烷（dimethylamine borane，DMAB）作為用以還原鈷與鎢離子的還原劑。通常，DMAB 使金屬合金開始鍍於銅表面上。開始之後，部分藉由 DMAB 的作用與藉由次亞磷酸鹽離

子（其也參與反應）而進一步發生還原作用。在習知電鍍中，電鍍液中的金屬離子接收來自外在電源供應器的電子，而化學還原為金屬形式。在無電電鍍中，化學還原劑供應此還原電子。可運用如檸檬酸（citric acid）的複離子形成劑（complexing agent）安定溶液中的金屬離子與降低自發分解的可能性。檸檬酸可進一步作為酸鹼值（pH）調節劑。

[0005] 在沈積處理期間，消耗電鍍液中的反應物且累積廢棄物。為確保電鍍液組成維持在所需的濃度準位內，有必要量測及調節成份濃度。熟悉本技藝者所知悉的一種方法係採取電鍍浴的樣本且執行習知化學滴定法以判定此電鍍浴組成的濃度。此方法的一缺點係慢且沈悶。另一缺點係此滴定法造成相當數量的廢品產生及供應滴定法所需之額外化學劑的需求。最後，此滴定法通常遠離執行無電電鍍處理的處理設備而進行。另外，間質效應（matrix effect）可能混淆此滴定法，其中一化學成份的出現會抑制或改變其他成份的定量判定。

[0006] 熟悉本技藝者所通曉之商業出版物中的技術論文已提議用以控制無電電鍍浴的方法。例如，已討論循環伏特計剝離分析（cyclic voltametric stripping，CVS）技術作為分析鈷鎢磷化物（CoWP）無電電鍍液中有機成份的方法。其它技術論文也建議用以判定電鍍液中金屬離子之濃度的 UV-VIS 光譜分析技術。也陳述拉曼光譜分析（Raman spectroscopy）可能應用於監視無電電鍍中所用的化學溶液。熟悉本技藝者將理解這些電鍍浴控制之技術的有效利用將從如何結合跟配置這些分析技術的詳細教示中獲益。

[0007] 具體地說，需要將由這些系統所獲之定量結果使用於即時或近乎即時控制電鍍浴的方法。此外，一種聯合光譜分析技術之量測且控制電鍍液 pH 的手段將改進此技藝。熟悉本技藝者理解到 pH 係量測溶液中水合氫離子（hydronium ion； H_3O^+ ）濃度；pH 近乎等於 $\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$ ，其中 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 係水合氫離子的濃度（莫耳/每升溶液）。

[0008] 因此，現在需要的是用以量測及控制電鍍浴中化學組成

之濃度的改善手段。特別是，需要一系統，能將判定電鍍浴中有機成份及金屬之濃度的能力、量測電鍍浴的 pH 與用以改變電鍍浴組成濃度的方法結合，而產生具有預期之物理及化學特性的電鍍膜。此方法將在很大程度上免受間質效應的影響且在比較短的時間間隔中操作而能即時或近乎即時控制電鍍浴。

【發明內容】

[0009] 這些需求在本發明中得到滿足，本發明提出用以對電鍍浴採樣的方法與設備，其藉由溶液輸入分歧管抽取相對少量的電鍍液且將此溶液輸送至具有拉曼光譜儀及可見光光譜儀 (VIS) 的流穿式樣品槽。另外將此樣本輸送至 pH 探針。此拉曼光譜儀能夠同時量測多樣的有機成份，且在本發明的特殊實施例中係用於判定電鍍液中二甲胺基硼烷 (DMAB) 濃度。此外，此拉曼光譜儀可用於量測無機成份，如次亞磷酸鹽、亞磷酸鹽、硼酸鹽、鎢酸鹽，與對此儀器之操作波長範圍迅速感應的其它離子。此可見光光譜儀 (VIS) 係用於判定溶液中金屬濃度。這些離子可包括銅、鎳、鈷、鐵、鈮，與鉑，但不限於此。

[0010] 此 pH 探針量測電鍍液的水合氫離子濃度 (pH)，且可選擇地加進溫度感測器而使 pH 量測與電鍍液溫度相互關連。控制系統基於拉曼光譜儀、VIS 光譜儀，與 pH 探針所做的量測使複數種試劑化學劑與去離子 (DI) 水中任一者添加至電鍍液。此控制系統運用調節用劑添加的方法以維持適當的電鍍液成份與體積。

【實施方式】

[0022] 參照圖 1，本發明的示範實施例包括含溶液分歧管 110 的溶液取樣與控制設備 100。複數根處理溶液管件 120 與此溶液分歧管 110 相結合，每一根處理溶液管件 120 包括節流閥 130。此處理溶液管件 120 每一根可依序與具有電鍍液、試劑化學源，與去離子 (deionized, DI) 水 (為避免搞混本發明而未顯示) 之任一個電鍍浴相結合。下文將試劑化學源與去離子 (DI) 水共同稱為

處理化學劑。

[0023] 在本發明的示範實施例中，試劑化學源包括二甲胺基硼烷 (DMAB)、檸檬酸、四甲基氫氧化銨 (tetramethyl ammonium hydroxide, TMAH) 溶液，與含鈷離子、鎢離子 (即鎢酸鹽溶液)，及含磷離子 (如次亞磷酸鹽) 的溶液。熟悉本技藝者將理解可單獨或組合地提供含有各種離子的各式電鍍液。接下來的討論並不在限定特定溶液或溶液的組合。熟悉本技藝者將理解可將其它如泵浦裝置的構件 (未顯示) 加入溶液取樣與控制設備 100 中，而使處理化學劑與電鍍浴流通。可使用處理溶液管件 120 如圖 1 箭頭所指示地運送處理化學劑進出溶液分歧管 110。此溶液分歧管 110 用來作為使處理化學劑注入電鍍浴與自電鍍浴中抽取電鍍液之樣本的裝置，下文將解釋之。在本發明的此示範實施例中，此電鍍浴體積約為 8 公升且電鍍液之樣本約為 20 毫升。

[0024] 使用第一樣本管件 140A 自溶液分歧管 110 運送電鍍液的樣本至流穿式樣品槽 (flow cell) 150。可見光光譜儀 (VIS) 160 係與此流穿式樣品槽 150 相結合且對溶液中一或多種金屬離子的濃度迅速感應。此可見光光譜儀 (VIS) 160 以光吸收運作，使用熟悉本技藝者所熟知的技術。在本發明的示範實施例中，此可見光光譜儀 (VIS) 160 係一商用儀器，其利用發光二極體 (LED) 作為光源而量測特定波長範圍中的吸光度。此發光二極體 (LED) 的發射波長係在波長範圍介於約 490 奈米與 540 奈米之間的可見光譜的綠色部分。本發明的其它實施例可利用於其它波長操作的光譜儀，包括可見光範圍外的波長，而對各種不同的離子迅速感應。此外，可在本發明中使用超過一種的光譜儀，如此所用的每一光譜儀係與特定離子相關。

[0025] 發光二極體 (LED) 作為光源的優點係較習知 (如白熾) 光源有更大的光輸出，與較長的生命期及可靠度，和比雷射光源更低的成本。發光二極體的重要屬性係有足夠的光功率能穿透電鍍液。熟悉本技藝者將理解具有不同金屬離子的溶液在光學特性上有所變化 (特別是，吸光度與波長的相對關係) 且可見光光譜

儀 (VIS) 160 之不同波長光源 (即不同顏色) 的選擇將潛在地對金屬離子或感興趣之離子的鑑別有益。可見光光譜儀 (VIS) 160 所得之量測的輸出通常可用吸光度來表示。此吸光度 (Abs) 係與穿透溶液樣本之光譜儀光源的百分比 (即穿透率, %T) 相關, 且公式表為:

$Abs = 2 - \log_{10}(\%T) = \log_{10}\left(\frac{100}{\%T}\right)$ 。通常, 吸光度的高值 (即低穿透度) 係與溶液中離子的高濃度相關。

[0026] 拉曼光譜儀 170 也與流穿式樣品槽 150 相結合。在本發明的示範實施例中, 此拉曼光譜儀 170 具有 785 奈米的發射光源, 在此波長上, 拉曼光譜儀能對電鍍液樣本中二甲胺基硼烷迅速感應, 且產生對二甲胺基硼烷之濃度迅速感應的輸出。熟悉本技藝者將理解拉曼光譜分析係在光譜的紅外光部分中運作, 其中紅外光與化學劑的交互作用通常涉及分子振動。因為各種有機分子具有不同的振動態, 故可基於波長相對響應特性 (response characteristics) 的關係區分有機分子形式。因此拉曼光譜分析能對各種有機分子迅速感應, 且既使在單一樣本中存在複數種有機化學劑, 仍可使用為運作所選的波長鑑別有機化學劑。

[0027] 流穿式樣品槽 150 構造可遵循熟悉本技藝者所知悉的任何技術。然而, 本發明之示範實施例中的結構係選為使填滿此樣品槽所需的溶液體積減至最少量。小體積有利於減少化學廢品的產生及降低取樣過程所潛在損失之化學劑的成本。額外的優點係藉由降低需抽至此樣品槽以獲得電鍍浴之代表樣本的溶液量而潛在加快取樣時間。

[0028] 第二樣本管件 140B 使流穿式樣品槽 150 與 pH 探針 180 相結合。進一步使用第二樣本管件 140B 將來自溶液分歧管 110 之電鍍液的樣本 (使用第一樣本管件 140A 運送至流穿式樣品槽 150) 運送至 pH 探針 180, 其提供對樣本之水合氫離子濃度 (pH) 迅速感應的訊號。第三樣本管件 140C 係與此 pH 探針 180 相結合, 且將電鍍液的樣本運離 pH 探針。可將此樣本棄為廢品或使其再回至

電鍍浴。熟悉本技藝者將理解可間歇或連續傳送通過流穿式樣品槽 150 與 pH 探針 180 的電鍍浴樣本。熟悉本技藝者也將理解流穿式樣品槽 150 與 pH 探針 180 可有其它的配置。例如，pH 探針 180 可用以在電鍍液的樣本通過流穿式樣品槽 150 之前先行量測該樣本。此外，可利用個別的流穿式樣品槽以針對可見光光譜儀 (VIS) 160 及拉曼光譜儀 170 提供樣本。

[0029] 可自熟悉本技藝者已知悉的各式商用來源中選擇 pH 探針 180。除了提供對電鍍液之 pH 迅速感應的訊號之外，本發明之示範實施例中的 pH 探針 180 也提供對電鍍液之樣本的溫度迅速反應的溫度訊號。可運用此溫度訊號以藉由熟悉本技藝者所知悉的方法修正 pH 量測中因變化的樣本溫度而引起的變量。依據下文將詳細解釋的方法，來自可見光光譜儀 (VIS) 160、拉曼光譜儀 170，與 pH 探針 180 的訊號係用於計算處理化學劑的補充劑 (replenishment) 值。

[0030] 現在將注意力指向圖 2，依據本發明之無電電鍍系統 200 的示範實施例。此無電電鍍系統 200 包括具有電鍍液的化學輸送單位 210。藉由至少一個處理溶液管件 120 (具有節流閥 130) 使化學輸送單位 210 與溶液分歧管 110 相結合。在進一步的實施例中，藉由兩個處理溶液管件 120 使化學輸送單位 210 與溶液分歧管 110 相結合，而如圖中箭頭所示使第一個處理溶液管件 120 作為自化學輸送單位 210 移除電鍍液樣本的流源，且使第二個處理溶液管件 120 作為部分電鍍液樣本與處理化學劑進入化學輸送單位 210 的回路。處理化學劑如所示經由複數個處理溶液管件 120 進入溶液分歧管 110。可運用額外的處理溶液管件 120 如所示地排放部分電鍍液。溶液分歧管 110、處理溶液管件 120，與其相關的節流閥 130 共同構成化學控制系統 220。

[0031] 圖 2 所示的第一樣本管件 140A、第二樣本管件 140B、第三樣本管件 140C、流穿式樣品槽 150、可見光光譜儀 (VIS) 160、拉曼光譜儀 170，與 pH 探針 180 係如參照上文圖 1 所描述地配置及相似地運作。VIS 訊號線 230 上來自可見光光譜儀 (VIS) 160

之對電鍍液樣本中金屬離子迅速感應的輸出訊號使可見光光譜儀 (VIS) 160 與控制器 260 相結合。拉曼訊號線 240 上來自拉曼光譜儀 170 之對電鍍液樣本中二甲胺基硼烷 (DMAB) 濃度迅速感應的輸出訊號使拉曼光譜儀 170 與控制器 260 相結合。pH 輸出訊號線 250 上來自 pH 探針 180 之對電鍍液樣本 pH 迅速感應的輸出訊號使 pH 探針 180 與控制器 260 相結合。化學控制訊號匯流排 270 使控制器 260 與化學控制系統 220 相結合。

[0032] 控制器 260 藉由以下所解釋的方法而利用可見光光譜儀 (VIS) 輸出訊號、拉曼光譜儀輸出訊號，與 pH 探針輸出訊號計算處理化學劑的任何添加與電鍍液的排放以維持預期的電鍍液濃度。此控制器 260 以化學控制訊號匯流排 270 送出複數個控制訊號至化學控制系統 220 而開關複數個節流閥 130，從而執行預期的處理化學劑添加與電鍍液排放。熟悉本技藝者將理解可用各種眾所周知的方法以配置化學控制系統 220、控制器 260，與化學控制訊號匯流排 270。

[0033] 例如，化學控制系統 220 可利用氣動節流閥 (pneumatically operated throttling valves)、螺線管閥 (solenoid valves)，或其它用以變化流體流動的裝置。此化學控制系統 220 也可加進用以量測流體參數 (如體積或質量流率或總流體體積) 的裝置。控制器 260 可包括個人電腦 (PC)、可編程邏輯控制器 (PLC)、場效可編程閘極陣列 (FPGA)，或其它可編程電子裝置。化學控制訊號匯流排 270 可為一串的離散控制線，或可操作使用任何複數個眾所周知之串聯與並聯的數據傳送協定，如乙太網路 (Ethernet)、CAN、RS-232，與其無線變體。此外，控制器 260 可包括用以記錄數據或用以提供數據至如螢幕或印表機 (未顯示) 之輸出裝置的構件。

電鍍液控制的方法

[0034] 現在將描述將組成電鍍液的化學成份之濃度建立與維持在所需之限度內的示範方法。在接下來的討論中，將介紹兩種常見的計算形式，補充劑計算與用劑 (dosing) 計算。

[0035] 補充劑計算涉及一或多種化學溶液的添加以在化學輸送單位（CDU）中產生符合一系列目標值的電鍍浴。用劑計算涉及一或多種化學溶液的添加以當電鍍浴偏離目標值時調節電鍍浴組成。概念上，運用補充劑產生或添加電鍍浴，而用劑係針對電鍍處理期間所損失之化學物種的消耗做補償。補充劑與用劑計算的目標係在最小計算量內供給精確的電鍍浴組成，從而避免可能使電鍍處理失去控制之試誤迭代。

[0036] 為使下文的討論更便利，將介紹數個參數；底下表 I 概述這些參數。

參數	簡化公式	參數描述
$V_{CDU,orig}$	A	CDU 溶液原始的體積
$C_{DMAB,CDU}$	B	CDU DMAB 原始的濃度
V_{CMS}	C	來自 CMS(化學組成溶液)的補充劑體積
$A_{CDU,orig}$	D	CDU 原始的吸光度
$C_{DMAB,supply}$	E	DMAB 的濃度 (可用於用劑與補充劑)
$C'_{DMAB,CDU}$	F	CDU DMAB 的目標濃度
A'_{CDU}	G	CDU 的目標吸光度
A_{CMS}	H	CMS 的吸光度
$pH_{CDU,orig}$	I	CDU 的原始 pH
pH'_{CDU}	J	CDU 的目標 pH
$V_{CMS, repl.}$		CMS (化學組成溶液)的補充劑體積
$V_{CMS, dose}$		CMS (化學組成溶液)的用劑體積
$V_{DMAB, repl.}$		DMAB 的補充劑體積
$V_{DMAB, dose}$		DMAB 的用劑體積
$V_{pH, adj., repl.}$		pH 調節劑的補充劑體積
$V_{pH, adj., dose}$		pH 調節劑的用劑體積
$V_{DI, repl.}$		去離子 (DI) 水的補充劑體積
$V_{DI, dose}$		去離子 (DI) 水的用劑體積
V'_{CDU}		CDU 中的目標溶液體積
$V_{CDU, add}$		最小的 CDU 溶液體積; (若已達成，需添加額外溶液至 CDU)

表 I

[0037] 在表 I 中，縮寫 CDU 係指化學輸送單位，且縮寫 CMS 係指具有電鍍浴之目標組成的化學組成溶液。在示範實施例中，此化學組成溶液係金屬離子的來源。更運用下標『dose』與『repl.』闡明在用劑與補充劑關聯事由中特定溶液的使用與體積。在此示

範實施例中，每一化學劑的用劑與補充劑溶液體積源自單一來源，所以具有相同的濃度。因此，例如，二甲胺基硼烷溶液的濃度， $C_{DMAB, repl.}$ ，適用於用劑與補充劑計算兩者。

[0038] 鈷鎢磷化物 (CoWP) 之無電沈積的電鍍浴包括五種溶液：作為金屬離子之來源的無電 CoWPB 溶液、作為 pH 調節劑的四甲基氫氧化銨 (TMAH)、作為複離子形成劑與 pH 調節劑的檸檬酸、作為還原劑的二甲胺基硼烷 (DMAB)，與去離子 (DI) 水。
(在下文接續的討論中，使用上文所定義的縮寫代表化學溶液)。這些化學溶液中每一種對電鍍浴之 pH 的影響在計算用劑與補充劑之所需化學劑的相對體積上係重要的。

[0039] 如藉由熟悉本技藝者所知悉之化學滴定法所判定，圖 3 係 DI 水、TMAH、檸檬酸，與 DMAB 對於無電 CoWPB 溶液（包含鈷、鎢、磷，與硼離子）之 pH 的影響的圖示法。參照圖 4（一般的滴定圖表），pH 中的變化，表為 ΔpH ，係藉由具有斜率 K 的線性函數而與溶液之體積比中的變化有關。以下圖 4 的範例，藉由下述公式表示化學溶液 TMAH、檸檬酸、DMAB，與 DI 水中每一種對溶液浴之 pH 的影響：

$$\Delta pH_{CMS} = \frac{V_{CMS}}{V_{CDU, orig} + V_{DMAB} + V_{pH, adj.} + V_{DI}} K_{CMS} \quad (1)$$

$$\Delta pH_{DI} = \frac{V_{DI}}{V_{CDU, orig} + V_{DMAB} + V_{pH, adj.} + V_{CMS}} K_{DI} \quad (2)$$

$$\Delta pH_{DMAB} = \frac{V_{DMAB, repl}}{V_{CDU, orig} + V_{pH, adj.} + V_{CMS} + V_{DI}} K_{DMAB} \quad (3)$$

$$\Delta pH_{pH, adj.} = \frac{V_{pH, adj.}}{V_{CDU, orig} + V_{CMS} + V_{DMAB} + V_{DI}} K_{pH, adj.} \quad (4)$$

[0040] 在公式 (1) - (4) 中，值 ΔpH_{CMS} 、 ΔpH_{DI} 、 ΔpH_{DMAB} ，與 $\Delta pH_{pH, adj.}$ 分別表示因 CMS、DI、DMAB，與 pH 調節劑溶液的添加而造成之溶液 pH 的變化。這些溶液添加物的體積分別為 V_{CMS} 、 V_{DI} 、 V_{DMAB} ，與 $V_{pH, adj.}$ ，且適用於用劑與補充劑關聯事由兩者。值 K_{DI} 、 K_{DMAB} ，與 $K_{pH, adj.}$ 係滴定響應圖表的斜率，例如

可自圖 3A、3B，與 3D 中個別確定 K_{DI} 、 $K_{pH,adj.}$ ，與 K_{DMAB} 。可藉由熟悉本技藝者所知悉的方法導出電鍍處理中所運用之其它化學劑（如 CMS）的相似滴定圖表。

[0041] 接下來的公式使電鍍浴特性的目標值關聯於電鍍浴化學劑的體積、濃度、pH，與吸光度。

$$C'_{DMAB,CDU} = \frac{V_{CDU,orig} C_{DMAB,CDU} + V_{DMAB} C_{DMAB}}{V_{CDU,orig} + V_{pH,adj.} + V_{DMAB} + V_{CMS} + V_{DI}} \quad (5)$$

$$A'_{CDU} = \frac{V_{CDU,orig} A_{CDU,orig} + V_{CMS} A_{CMS}}{V_{CDU,orig} + V_{pH,adj.} + V_{DMAB} + V_{CMS} + V_{DI}} \quad (6)$$

$$pH'_{CDU} = pH_{CDU,orig} + \Delta pH_{DMAB} + \Delta pH_{pH,adj.} + \Delta pH_{CMS} + \Delta pH_{DI} \quad (7)$$

$$V'_{CDU} = V_{CDU,orig} + V_{CMS} + V_{pH,adj.} + V_{DMAB} + V_{DI} \quad (8)$$

其中 $C'_{DMAB,CDU}$ 表示化學輸送單位（CDU）中溶液內 DMAB 的目標濃度， A'_{CDU} 表示 CDU 中溶液的目標吸光度且 pH'_{CDU} 表示 CDU 中溶液的目標 pH 值。值 V'_{CDU} 表示在加入所有添加物後 CDU 中溶液之預期的體積。由於 CDU 具有有限的體積，有必要執行所有的計算而取得不超過 CDU 容量的溶液體積。假設 CDU 之所計算的添加物超過其容量，可排放 CDU 中任一存在溶液的部分而在完成添加之後達到所需的體積 V'_{CDU} 。

[0042] 取決於 CDU 中電鍍浴溶液的狀況而改變用以計算用劑與補充劑體積的方法。特別是，現在將描述三種各具有不同計算方法的情況：

- 情況 1：CDU 中溶液的 VIS 吸光度高時，計算 $V_{DI,dose}$ 、 $V_{DMAB,dose}$ ，與 $V_{pH,adj.,dose}$
- 情況 2：CDU 中溶液的 VIS 吸光度低時，計算 V_{CMS} 、 $V_{DMAB,dose}$ ，與 $V_{pH,adj.,dose}$
- 情況 3：CDU 中溶液的 DMAB 濃度高時，計算 V_{CMS} 、 $V_{DI,dose}$ ，與 $V_{pH,adj.,dose}$

[0043] 特別是，針對三種全部情形執行用劑與補充劑計算；一旦完成計算，自此三組結果的比較中選擇針對用劑與補充劑的實

際值。結果的比較將顯示僅有一種計算方法可針對所有用劑體積產生非負值。其它兩種方法將對於一或多個用劑添加產生負值結果。在自此三組結果的選擇中，淘汰導致負值體積的結果，且針對控制選擇產生全部正值用劑體積的結果。因此，輕易地辨別任何既定處理條件組的合適計算。針對上文每一種情形，可採用二部程序（two-part procedure）進行用劑與補充劑體積計算：

1. 計算用劑體積（即判定所需化學劑體積以將 CDU 中的溶液調節至 DMAB 濃度、吸光度，與 pH 的目標值）

2. 假設用劑溶液體積少於 CDU 中正常與添加值之間的差異，則計算補充體積，使用補充劑溶液補足此差異，即滿足下列公式：

$$V_{\text{dosing}} + V_{\text{replenish}} = V_{\text{CDU,norm}} - V_{\text{CDU,add}} \quad (9)$$

其中 V_{dosing} 係所添加之用劑溶液的體積，此用劑溶液包括 $V_{\text{CMS,dose}}$ 、 $V_{\text{DI,dose}}$ 、 $V_{\text{DMAB,dose}}$ ，與 $V_{\text{pH,adj,dose}}$ ； $V_{\text{replenish}}$ 係所添加之補充劑溶液的體積，此補充劑溶液包括 $V_{\text{DMAB,repl}}$ 、 $V_{\text{CMS,repl}}$ 、 $V_{\text{DI,repl}}$ ，與 $V_{\text{pH,adj,repl}}$ ； $V_{\text{CDU,norm}}$ 係 CDU 中目標溶液體積，而 $V_{\text{CDU,add}}$ 係 CDU 中最小溶液體積。

情況 1：在 CDU 中溶液的 VIS 吸光度高時用劑

[0044] 參照圖 5，當化學輸送單位（CDU）中溶液的吸光度高時，用劑計算的流程從用劑計算的高 VIS 用劑起始方塊 502 開始。對此情況，高吸光度大致等於或大於 1 ($A_{\text{CDU,orig}} \geq 1$)。第一 DMAB 用劑體積方塊 504 依據下列公式計算用劑體積 $V_{\text{DMAB,dose}}$ ：

$$\begin{aligned} V_{\text{DMAB,dose}} &= \frac{F(AD + CH) - GBA}{GE} \\ &= \frac{C_{\text{DMAB,CDU}} (V_{\text{CDU,orig}} A_{\text{CDU,orig}} + V_{\text{CMS}} A_{\text{CMS}}) - A_{\text{CDU}} C_{\text{DMAB,CDU}} V_{\text{CDU,orig}}}{A_{\text{CDU}} C_{\text{DMAB,repl}}} \end{aligned} \quad (10)$$

[0045] 用劑體積 $V_{\text{DMAB,dose}}$ 接著傳至第一 pH 調節劑用劑體積方塊 506，其依據下列公式計算 pH 調節劑用劑體積 $V_{\text{pH,dose}}$ ：

$$V_{pH,dose} = \frac{2\beta K_{DI} + \delta K_{DI} + \Omega\beta - \delta K_{pH}}{2(K_{pH} + K_{DI} + \Omega)} \pm \frac{\sqrt{(\delta K_{pH} - 2\beta K_{DI} - \delta K_{DI} - \Omega\beta)^2 - 4(K_{pH} + K_{DI} + \Omega)[K_{DI}(\beta\delta + \beta^2) - \Omega(\delta^2 + \delta\beta)]}}{2(K_{pH} + K_{DI} + \Omega)} \quad (11)$$

[0046] 在公式 (11) 中，以下列替代式（使用表 I 中所概述的變數）簡化方程式的形式：

$$\alpha = \frac{K_{DMAB} V_{DMAB,dose}}{A + \beta} \quad (12)$$

$$\beta = \frac{A(D - G)}{G} - V_{DMAB,dose} \quad (13)$$

$$\delta = V_{DMAB,dose} + V_{CDU,orig} \quad (14)$$

$$\Omega = J - I - \alpha \quad (15)$$

[0047] 由於公式 (11) 包括平方根的計算，故可能有兩個方程式的數學答案。淘汰導致負值數學答案的結果。假設兩個數學答案為正，選擇較大值。計算繼續進到 DI 用劑體積方塊 508，其依據下列公式使用已計算值 $V_{DMAB,dose}$ 與 $V_{pH,dose}$ 而計算 DI 用劑體積 $V_{DI,dose}$ ：

$$V_{DI,dose} = \beta - V_{pH,adj,dose} = \frac{V_{CDU,orig}(A_{CDU,orig} - A_{CDU})}{A_{CDU}} - V_{DMAB,dose} - V_{pH,adj,dose} \quad (16)$$

[0048] 情況 1 的用劑計算現在進到第一體積檢查方塊 510，其檢查情況 1 用劑體積（ $V_{DMAB,dose}$ 、 $V_{pH,dose}$ 與 $V_{DI,dose}$ ）中任一個是否為負。假設體積中的任一個為負，計算則進到第一淘汰計算方塊 512，其淘汰該計算量而視其無效。假設所有用劑體積為正，計算則進到第一最大用劑體積檢查方塊 514，其檢查總用劑體積（ $V_{DMAB,dose} + V_{pH,dose} + V_{DI,dose}$ ）的添加是否使總 CDU 溶液體積增加至超過 V_{MAX} 值。假設超過 V_{MAX} 值，執行過程則進到第一 CDU 排放方塊 516，其使 CDU 部分排放掉。一種用以選擇自 CDU 中所排放之溶液量的方法係移除等同於總用劑體積超過 V_{MAX} 之量

的溶液量。自 CDU 中移除溶液會影響用劑計算的起始條件。因此，執行過程則重回高 VIS 用劑起始方塊 502。

[0049] 假設未超過用劑體積檢查方塊 514 中的 V_{MAX} ，計算則進到第一最小用劑體積檢查方塊 518，其檢查總用劑體積

$(V_{DMAB,dose} + V_{pH,dose} + V_{DI,dose})$ 是否少於體積 V_{MIN} ，其中 V_{MIN} 係當其加入起始 CDU 溶液體積 $V_{CDU,orig}$ 時超過 $V_{CDU,ADD}$ （在需要添加物之前 CDU 中溶液的最小可允許體積）的體積。假設總用劑體積多於 V_{MIN} ，計算流程則進到第一計算完成方塊 520。用劑體積 $V_{DMAB,dose}$ 、 $V_{pH,dose}$ 與 $V_{DI,dose}$ 係準備用於控制添加至 CDU 的溶液。假設總用劑體積少於 V_{MIN} ，CDU 則需要額外的溶液。執行過程進到第一補充劑計算方塊 522，其將藉由下文進一步解釋的方法執行補充劑計算。

情況 2：在 CDU 中溶液的 VIS 吸光度低時用劑

[0050] 參照圖 6，當化學輸送單位（CDU）中溶液的吸光度低時，用劑計算的流程從用劑計算的低 VIS 用劑起始方塊 602 開始。對此情形，低吸光度大致小於 1 ($A_{CDU,orig} < \sim 1$)。第二 DMAB 用劑體積方塊 604 依據下列公式計算用劑體積 $V_{DMAB,dose}$ ：

$$V_{DMAB,dose} = \frac{C'_{DMAB,CDU} (V_{CDU,orig} + V_{pH,adj} + V_{CMS}) - C_{DMAB,CDU} V_{CDU,orig}}{C_{DMAB, repl.} - C'_{DMAB,CDU}} \quad (17)$$

[0051] 在公式 (17) 的求值中，第二 DMAB 用劑體積方塊 604 使用到簡略化的假設：

$$V_{CDU,orig} + V_{CMS} \gg V_{pH,adj} \quad (18)$$

$$V_{CDU,orig} + V_{DMAB,dose} \gg V_{pH,adj} \quad (19)$$

[0052] 公式 (18) 允許在公式 (17) 中忽略 pH 調節劑溶液的體積，因此簡化為：

$$V_{DMAB,dose} = \frac{C'_{DMAB,CDU} (V_{CDU,orig} + V_{CMS}) - C_{DMAB,CDU} V_{CDU,orig}}{C_{DMAB, repl.} - C'_{DMAB,CDU}} \quad (20)$$

[0053] 計算進到第一 CMS 用劑體積方塊 606，其依據下列公式計算用劑體積 $V_{CMS,dose}$ ：

$$V_{CMS,dose} = \frac{A'_{CDU} (V_{CDU,orig} + V_{pH,adj.} + V_{DMAB, repl.}) - A_{CDU,orig} V_{CDU,orig}}{A_{CMS} - A'_{CDU}} \quad (21)$$

[0054] 第一 CMS 用劑體積方塊 606 應用公式 (18) 與 (19) 的假設，而將方塊 606 所執行的計算簡化為下式：

$$V_{CMS,dose} = \frac{A'_{CDU} (V_{CDU,orig} + V_{DMAB, repl.}) - A_{CDU,orig} V_{CDU,orig}}{A_{CMS} - A'_{CDU}} \quad (22)$$

[0055] 情況 2 的用劑計算現在進到第二 pH 調節劑用劑體積方塊 608，其使用自公式 (20) 與 (22) 分別所計算的 $V_{DMAB,dose}$ 與 $V_{CMS,dose}$ 值以基於下列關係式計算 pH 調節劑用劑體積 $V_{ph,adj,dose}$ ：

$$\begin{aligned} pH'_{CDU} - pH_{CDU,orig} = & \frac{V_{CMS} K_{CMS}}{V_{CDU,orig} + V_{DMAB,dose.} + V_{pH,adj.,dose}} \\ & + \frac{V_{DMAB} K_{DMAB}}{V_{CDU,orig} + V_{CMS} + V_{pH,adj.,dose}} \\ & + \frac{V_{pH,adj.} K_{pH}}{V_{CDU,orig} + V_{CMS} + V_{DMAB,dose}} \end{aligned} \quad (23)$$

[0056] 可忽略公式 (23) 之分母部分的 pH 調節劑體積，使表示式簡化為：

$$\begin{aligned} pH'_{CDU} - pH_{CDU,orig} = & \frac{V_{CMS} K_{CMS}}{V_{CDU,orig} + V_{DMAB,dose.}} \\ & + \frac{V_{DMAB,dose} K_{DMAB}}{V_{CDU,orig} + V_{CMS}} \\ & + \frac{V_{pH,adj.,dose} K_{pH}}{V_{CDU,orig} + V_{CMS} + V_{DMAB,dose.}} \end{aligned} \quad (24)$$

[0057] 在適當的重組後，公式 (24) 可解出 $V_{ph,adj,dose}$ 。一旦判定 pH 調節劑的用劑體積，便重評估 DMAB 與 CMS 的用劑體積以改善計算的精確性。將 $V_{ph,adj,dose}$ 的值傳至第一重計算 DMAB 用劑體積方塊 610，其依據公式 (17) 重計算與更新 DMAB 用劑體積 $V_{DMAB,dose}$ 。在此情況中，計算中利用到 pH 調節劑用劑體積且不再忽略之。計算進到第一重計算 CMS 用劑體積方塊 612，其依據公式 (23) 重計算與更新 CMS 用劑體積 $V_{CMS,dose}$ 。再一次，計算中利用到 pH 調節劑用劑體積且不再忽略之。

[0058] 情況 2 的用劑計算現在進到第二體積檢查方塊 614，其判定情況 2 的用劑體積 ($V_{DMAB,dose}$ 、 $V_{pH,dose}$ ，與 $V_{DI,dose}$) 中任一

個是否為負。假設體積中任一個為負，計算則進到第二淘汰計算方塊 616，其淘汰此計算量而視其無效。假設所有用劑體積為正，計算則進到第二最大用劑體積檢查方塊 618，其檢查總用劑體積 ($V_{DMAB,dose} + V_{pH,dose} + V_{DI,dose}$) 的添加是否將使總 CDU 溶液體積增加至超過 V_{MAX} 值。假設超過 V_{MAX} 值，執行過程則進到第二 CDU 排放方塊 620，其使 CDU 部分排放掉。一種用以選擇自 CDU 中所排放之溶液量的方法係移除等同於總用劑體積超過 V_{MAX} 之量的溶液量。自 CDU 中移除溶液會影響用劑計算的起始條件，因此，執行過程則重回低 VIS 用劑起始方塊 602。

[0059] 假設未超過第二最大用劑體積檢查方塊 618 中的 V_{MAX} ，計算流程則進到第二最小用劑體積檢查方塊 622，其檢查總用劑體積 ($V_{DMAB,dose} + V_{pH,dose} + V_{DI,dose}$) 是否少於體積 V_{MIN} 。假設總用劑體積多於 V_{MIN} ，計算則進到第二計算完成方塊 624。用劑體積 $V_{DMAB,dose}$ 、 $V_{pH,dose}$ 與 $V_{DI,dose}$ 係準備用於控制添加至 CDU 的溶液。假設總用劑體積少於 V_{MIN} ，CDU 則需要額外的溶液。執行過程進到第二補充劑計算方塊 626，其將藉由下文進一步解釋的方法執行補充劑計算。

情況 3：在 CDU 中 DMAB 的濃度高時用劑

[0060] 參照圖 7，當化學輸送單位 (CDU) 中溶液的 DMAB 濃度高時，用劑計算的流程從用劑計算的高 DMAB 用劑起始方塊 702 開始。對此情況，高 DMAB 濃度大致大於 45 毫莫耳濃度之值 ($C_{DMAB,orig} > \sim 0.45mM$)。從假設 $V_{DMAB,dose} = 0$ 開始，第二 CMS 用劑體積方塊 704 依據下列公式計算用劑體積 $V_{CMS,dose}$ ：

$$A'_{CDU} = \frac{V_{CDU,orig} A_{CDU,orig} + V_{CMS} A_{CMS}}{V_{CDU,orig} + V_{pH,adj.} + V_{CMS} + V_{DI}} \quad (25)$$

在重組後產生：

$$V_{CMS,dose} = \frac{V_{CDU} (A'_{CDU} C_{DMAB,CDU} - A_{CDU} C'_{DMAB,CDU})}{C'_{DMAB,CDU} A_{CMS}} \quad (26)$$

[0061] 計算進到第一 DI 用劑體積方塊 706，其從下列公式開始

計算用劑體積 $V_{DI,dose}$:

$$C'_{DMAB,CDU} = \frac{V_{CDU,orig} C_{DMAB,CDU}}{V_{CDU,orig} + V_{pH,adj.} + V_{CMS,dose} + V_{DI,dose}} \quad (27)$$

使用到以下假設 :

$$V_{CDU} + V_{CMS,dose} + V_{DI,dose} \gg V_{pH,adj.} \quad (28)$$

[0062] 藉由以公式 (28) 之假設重組公式 (27), 及運用方塊 704 所計算的 $V_{CMD,dose}$ 之值, 可如下式計算體積 $V_{DI,dose}$:

$$V_{DI,dose} = \frac{V_{CDU,orig} C_{DMAB,CDU} - C'_{DMAB,CDU} (V_{CDU,orig} + V_{CMS,dose})}{C'_{DMAB,CDU}} \quad (29)$$

[0063] 情況 3 的用劑計算現在進到第二 pH 調節劑用劑體積方塊 708, 其使用自公式 (26) 與 (29) 分別所計算的 $V_{CMS,dose}$ 與 $V_{DI,dose}$ 值以基於下列關係式計算 pH 調節劑用劑體積 $V_{pH,adj,dose}$:

$$\begin{aligned} pH'_{CDU} - pH_{CDU,orig} = & \frac{V_{CMS} K_{CMS}}{V_{CDU,orig} + V_{DI,dose} + V_{pH,adj.,dose}} \\ & + \frac{V_{DI} K_{DI}}{V_{CDU,orig} + V_{CMS} + V_{pH,adj.,dose}} \\ & + \frac{V_{pH,adj.} K_{pH}}{V_{CDU,orig} + V_{CMS} + V_{DI,dose}} \end{aligned} \quad (30)$$

[0064] 可忽略公式 (30) 之分母部分的 pH 調節劑體積, 使表示式簡化為 :

$$\begin{aligned} pH'_{CDU} - pH_{CDU,orig} = & \frac{V_{CMS} K_{CMS}}{V_{CDU,orig} + V_{DI,dose}} \\ & + \frac{V_{DI,dose} K_{DI}}{V_{CDU,orig} + V_{CS,dose}} \\ & + \frac{V_{pH,adj.,dose} K_{pH}}{V_{CDU,orig} + V_{CMS,dose} + V_{DI,dose}} \end{aligned} \quad (31)$$

[0065] 在適當的重組後, 公式 (31) 可解出 $V_{pH,adj,dose}$ 。一旦判定 pH 調節劑的用劑體積, 便重評估 DMAB 與 CMS 的用劑體積以改善計算的精確性。將 $V_{pH,adj,dose}$ 的值傳至第二重計算 CMS 用劑體積方塊 710, 其依據公式 (26) 重計算與更新 CMS 用劑體積

$V_{CMS,dose}$ 。在此情況中，計算中利用到 pH 調節劑用劑體積且不再忽略之。計算進到第一重計算 DI 用劑體積方塊 712，其依據公式 (29) 重計算與更新 DI 用劑體積 $V_{DI,dose}$ 。再一次，計算中利用到 pH 調節劑用劑體積且不再忽略之。

[0066] 情況 3 的用劑計算現在進到第三體積檢查方塊 714，其檢查情況 3 的用劑體積 ($V_{DMAB,dose}$ 、 $V_{pH,dose}$ ，與 $V_{DI,dose}$) 中任一個是否為負。假設體積中任一個為負，計算則進到第三淘汰計算方塊 716，其淘汰此計算量而視其無效。假設所有用劑體積為正，計算則進到第三最大用劑體積檢查方塊 718，其檢查總用劑體積 ($V_{DMAB,dose} + V_{pH,dose} + V_{DI,dose}$) 的添加是否將使總 CDU 溶液體積增加至超過 V_{MAX} 值。假設超過 V_{MAX} 值，執行過程則進到第三 CDU 排放方塊 720，其使 CDU 部分排放掉。一種用以選擇自 CDU 中所排放之溶液量的方法係移除等同於總用劑體積超過 V_{MAX} 之量的溶液量。自 CDU 中移除溶液會影響用劑計算的起始條件，因此，執行過程則重回高 DMAB 用劑起始方塊 702。

[0067] 假設未超過第三最大用劑體積檢查方塊 718 中的 V_{MAX} ，計算流程則進到第三最小用劑體積檢查方塊 722，其檢查總用劑體積 ($V_{DMAB,dose} + V_{pH,dose} + V_{DI,dose}$) 是否少於體積 V_{MIN} 。假設總用劑體積多於 V_{MIN} ，計算則進到第三計算完成方塊 724。用劑體積 $V_{DMAB,dose}$ 、 $V_{pH,dose}$ ，與 $V_{DI,dose}$ 係準備用於控制添加至 CDU 的溶液。假設總用劑體積少於 V_{MIN} ，CDU 則需要額外的溶液。執行過程進到第三補充劑計算方塊 726，其將藉由下文進一步解釋的方法執行補充劑計算。

補充劑計算

[0068] 在本發明的此示範實施例中，假設情況 1、2，或 3 的用劑計算中任一個 (上文所述) 需要對應的補充劑計算，則參照圖 8 所描述的，以下述方法判定補充劑體積。

[0069] 在圖 8 中，計算開始於補充劑計算起始方塊 802，計算的進入點接著進到 CMS 補充劑體積方塊 804，其依據下列公式計算 CMS 補充劑體積 $V_{CMS, repl}$ ：

$$V_{CMS, repl} = \frac{A_{CDU} V_{repl}}{A_{CMS}} \quad (32)$$

其中 V_{repl} 係用劑計算中自上述計算所判定之補充劑溶液的總體積。公式 (32) 評估 CMS 補充劑溶液的體積，其需額外滿足下列關係式：

$$A_{CDU} = \frac{V_{CMS, repl} A_{CMS}}{V_{pH, adj, repl} + V_{DMAB, repl} + V_{CMS, repl} + V_{DI, repl}} \quad (33)$$

及

$$V_{repl} = V_{pH, adj} + V_{DMAB, repl} + V_{CMS} + V_{DI} \quad (34)$$

[0070] 此補充劑溶液計算進到吸光度與 pH 情況選擇方塊 806，其依據當添加其它電鍍液成份時是否預期 CMS 吸光度與 pH 為相對恆定或變化，而選擇補充劑計算的下一步路徑。

CMS 吸光度與 pH 係相對恆定的情況

[0071] 假設 CMS 吸光度與 pH 係相對恆定，此補充劑計算則進到恆定參數的 DMAB 補充體積方塊 808A、恆定參數的 DI 補充體積方塊 810A，與恆定參數的 pH 調節劑補充體積方塊 812A。這三個方塊計算 DMAB、DI，與 pH 調節劑補充劑溶液的補充劑體積並滿足下列關係式：

$$V_{repl} = V_{CMS, repl} (1 + \alpha_{pH, adj, repl} + \alpha_{DI, repl} + \alpha_{DMAB, repl}) \quad (35)$$

其中，

$$\alpha_{pH, adj, repl} V_{CMS, repl} = V_{pH, adj, repl} \quad (36a)$$

$$\alpha_{DMAB, repl} V_{CMS, repl} = V_{DMAB, repl} \quad (36b)$$

$$\alpha_{DI, repl} V_{CMS, repl} = V_{DI, repl} \quad (36c)$$

[0072] 在實際的實施執行中，可以不同順序執行方塊 804、808A、810A，與 812A 或可藉由熟悉本技藝者所知悉的方法同時求解。例如，執行試算表計算的商用軟體時常加進迭代解算器，其可用以找出同時滿足複數個數學需求與限制的解法。

[0073] 一旦計算補充劑體積 $V_{\text{CMS, repl}}$ 、 $V_{\text{pH, adj., repl}}$ 、 $V_{\text{CMS, repl}}$ ，與 $V_{\text{DMAB, repl}}$ 並滿足總補充劑體積 V_{repl} ，執行過程進到補充劑計算完成方塊 814，且此補充劑體積係準備用於控制添加至 CDU 的溶液。

CMS 吸光度與 pH 係變化的情況

[0074] 假設 CMS 吸光度與 pH 係變化的，此補充劑計算則進到具滴定斜率的 DMAB 補充體積方塊 808B、具滴定斜率的 DI 補充體積方塊 810B，與具滴定斜率的 pH 調節劑補充體積方塊 812B。這些方塊計算 DMAB、DI，與 pH 調節劑補充劑溶液的補充劑體積並滿足下列關係式：

$$C'_{\text{DMAB, CDU}} = \frac{V_{\text{DMAB, repl}} \cdot C_{\text{DMAB, repl}}}{V_{\text{pH, adj., repl}} + V_{\text{DMAB, repl}} + V_{\text{CMS, repl}} + V_{\text{DI, repl}}} \quad (37)$$

[0075] 具滴定斜率的 DMAB 補充體積方塊 808B 自下列公式計算 DMAB 補充劑體積：

$$V_{\text{DMAB, repl}} = \frac{C'_{\text{DMAB, CDU}} V_{\text{repl}}}{C_{\text{DMAB, repl}}} \quad (38)$$

[0076] 方塊 810B 與 812B 接著使用下列關係式計算補充劑體積 $V_{\text{DI, repl}}$ 與 $V_{\text{pH, adj., repl}}$ ：

$$\text{pH}_{\text{CDU}}' = \text{pH}_{\text{CMS}} + \frac{V_{\text{DI}} K'_{\text{DI}}}{V_{\text{repl}} - V_{\text{DI}}} + \frac{V_{\text{pH, adj.}} K'_{\text{pH}}}{V_{\text{repl}} - V_{\text{pH, adj.}}} + \frac{V_{\text{DMAB, repl}} K'_{\text{DMAB, repl}}}{V_{\text{repl}} - V_{\text{DMAB, repl}}} \quad (39)$$

$$V_{\text{repl}} = V_{\text{pH, adj.}} + V_{\text{DMAB, repl}} + V_{\text{CMS}} + V_{\text{DI}} \quad (40)$$

[0077] 在公式 (39) 中，以滴定斜率包括化學組成溶液 (CMS) 之變化的 pH 與吸光度：

$$K'_{\text{DI}} = \frac{A_{\text{CMS}} K_{\text{DI}}}{A'_{\text{CDU}}} \quad (41a)$$

$$K'_{\text{DMAB}} = \frac{A_{\text{CMS}} K_{\text{DMAB}}}{A'_{\text{CDU}}} \quad (41b)$$

$$K'_{\text{pH, adj.}} = \frac{A_{\text{CMS}} K_{\text{pH, adj.}}}{A'_{\text{CDU}}} \quad (41c)$$

[0078] 參照圖 3 與 4 已於上文中討論這些滴定斜率。在實際的

實施執行中，可以不同順序執行方塊 804、808B、810B，與 812B 或可藉由熟悉本技藝者所知悉的方法同時求解。

[0079] 一旦計算補充劑體積 $V_{\text{CMS, repl}}$ 、 $V_{\text{pH, adj., repl}}$ 、 $V_{\text{CMS, repl}}$ ，與 $V_{\text{DMAB, repl}}$ 並滿足總補充劑體積 V_{repl} ，執行過程進到補充劑計算完成方塊 814，且此補充劑體積係準備用於控制添加至 CDU 的溶液。

[0080] 在先前的具體說明中，已參照其中的具體實施例描述本發明。然而，對於熟悉本技藝者，明顯的是，在不離本發明之更廣泛的精神與目標（如隨附之專利範圍中所闡明的）內當可做各式修改與變化。例如，儘管主要參照鈷鎢磷化物的無電沈積描述本發明的設備與方法，熟悉本技藝者將理解本發明也可用於其它材料的無電沈積、用於電鍍液的分析及控制，與用於其它希望判定溶液中同時存在之有機及金屬成份濃度的化學處理。例如，本發明的具體實施例有利於應用在磷化鎳（NiP）的無電電鍍。在此具體實施例中，次亞磷酸鹽將用於取代 DMAB 作為還原劑，且使用可見光光譜儀(VIS)或吸收儀對鎳離子迅速感應的波長，以吸光度量測溶液中鎳離子的濃度。此具體說明與圖式因此應被視為舉例性而非限制性者。

【圖式簡單說明】

[0011] 圖 1 係依據本發之示範實施例用以對電鍍浴採樣的設備。

[0012] 圖 2 係利用本發明之無電電鍍系統的示範方塊圖。

[0013] 圖 3A 係滴定響應數據的圖示法，顯示因添加去離子（DI）水至 100 毫升（mL）無電 CoWPB 溶液中而產生 pH 的變化。

[0014] 圖 3B 係滴定響應數據的圖示法，顯示因添加四甲基氫氧化銨（TMAH）溶液至 100 毫升（mL）無電 CoWPB 溶液中而產生 pH 的變化。

[0015] 圖 3C 係滴定響應數據的圖示法，顯示因添加一莫耳濃度（Molar，M）檸檬酸溶液至 100 毫升（mL）無電 CoWPB 溶液

中而產生的溶液 pH。

[0016] 圖 3D 係滴定響應數據的圖示法，顯示因添加一莫耳濃度 (Molar, M) 二甲胺基硼烷 (DMAB) 溶液至 100 毫升 (mL) 無電 CoWPB 溶液中而產生的溶液 pH。

[0017] 圖 4 係化學滴定法之一般響應的圖示法。

[0018] 圖 5 說明當化學輸送單位 (CDU) 中溶液吸光度具有一高值時溶液用劑計算的示範流程圖。

[0019] 圖 6 說明當化學輸送單位中溶液吸光度具有一低值時溶液用劑計算的示範流程圖。

[0020] 圖 7 說明當化學輸送單位中溶液具有高二甲胺基硼烷 (DMAB) 濃度時溶液用劑計算的示範流程圖。

[0021] 圖 8 說明化學輸送單位之溶液補充劑計算的示範流程圖。

【主要元件符號說明】

100	溶液取樣與控制設備
110	溶液分歧管
120	處理溶液管件
130	節流閥
140A	第一樣本管件
140B	第二樣本管件
140C	第三樣本管件
150	流穿式樣品槽
160	可見光光譜儀 (VIS)
170	拉曼光譜儀
180	pH 探針
200	無電電鍍系統
210	化學輸送單位
220	化學控制系統
230	VIS 訊號線

- 240 拉曼訊號線
- 250 pH 輸出訊號線
- 260 控制器
- 270 化學控制訊號匯流排
- 502-522 流程方塊
- 602-626 流程方塊
- 702-726 流程方塊
- 802-814 流程方塊

七、申請專利範圍：

1. 一種在金屬化合物之無電電鍍中所用的系統，該系統包括：

一採樣系統，用以量測一電鍍液的成份，該電鍍液具有一還原劑、一 pH 調節劑，與溶液中的至少一金屬，該採樣系統更用以傳送該電鍍液之一部分至一拉曼光譜儀 (Raman spectrometer) 以量測該還原劑的一濃度，該採樣系統也用以傳送該電鍍液之一部分至可見光光譜儀 (visible light spectrometer, VIS) 以量測溶液中之至少一金屬的一濃度，並且用以傳送該電鍍液之一部分至一酸鹼值 (pH) 探針以量測該電鍍液的一 pH 準位，該 pH 探針包含一溫度感測器以判定及修正作為一溫度函數之 pH 量測的變化；及

一控制系統，用以基於該拉曼光譜儀、該可見光光譜儀，與該 pH 探針所做的量測而補充該還原劑、該 pH 調節劑，與溶液中的至少一金屬中任一者。

2. 如申請專利範圍第 1 項的在金屬化合物之無電電鍍中所用的系統，其中該還原劑係二甲胺基硼烷 (dimethylamine borane, DMAB)，該 pH 調節劑係檸檬酸 (citric acid) 與四甲基氫氧化銨 (tetramethyl ammonium hydroxide) 中任一者，且溶液中的該金屬係鈷與鎢中任一者。
3. 如申請專利範圍第 1 項的在金屬化合物之無電電鍍中所用的系統，其中該拉曼光譜儀利用一 785 奈米波長光源，及該可見光光譜儀 (VIS) 利用一綠光源，該綠光源具有約介於 490 奈米與 540 奈米之間的一波長。
4. 如申請專利範圍第 1 項的在金屬化合物之無電電鍍中所用的系統，其中假設電鍍液中該還原劑、該 pH 調節劑，與溶液中的至少一金屬之個別濃度低於一定點值，則該控制系統更用以添加該還原劑、該 pH 調節劑，與溶液中的至少一金屬中任一者，且假設該還原劑、該 pH 調節劑，與溶液中的至少一金屬之個別濃度中任一者高於一定點值，則該控制系統用以添加一去離子 (DI) 水。

5. 如申請專利範圍第 1 項的在金屬化合物之無電電鍍中所用的系統，其中該採樣系統更包含：
- 一樣本管件，用以自一溶液分歧管傳送該電鍍液之一部分；及
 - 一流穿式樣品槽，用以容納該電鍍液之該部分，
- 其中該拉曼光譜儀與該可見光光譜儀係與該流穿式樣品槽相結合，該 pH 探針係連接至該流穿式樣品槽而與該流穿式樣品槽流體連通，以及該樣本管件將該電鍍液之該傳送部分輸送至該流穿式樣品槽與該 pH 探針之任一者。
6. 如申請專利範圍第 1 項的在金屬化合物之無電電鍍中所用的系統，其中該控制系統更用以基於針對該電鍍液之該至少一金屬的一化學組成溶液、該還原劑、該 pH 調節劑，與去離子 (DI) 水的用劑添加之判定而判定針對該電鍍液之該化學組成溶液、該還原劑、該 pH 調節劑，與去離子 (DI) 水的補充劑添加，以維持該電鍍液的一目標體積，該用劑添加替換一電鍍處理所減少的電鍍液成份。
7. 一種用以控制一電鍍液之成份的系統，該系統包括：
- 一可見光光譜儀，用以量測該電鍍液的一吸光度，該電鍍液的該吸光度係該電鍍液中至少一金屬之濃度的一指示；
 - 一拉曼光譜儀，用以量測該電鍍液中一還原劑的一濃度；
 - 一 pH 探針，用以量測該電鍍液的一 pH 準位；及
 - 一控制器，用以利用該可見光光譜儀、該拉曼光譜儀，與該 pH 探針的量測值，以判定針對該電鍍液之該至少一金屬的一化學組成溶液、該還原劑、一 pH 調節溶液，與去離子 (DI) 水的用劑添加，該用劑添加替換一電鍍處理所減少的電鍍液成份，該控制器更用以基於該用劑添加的量來判定針對該電鍍液之該化學組成溶液、該還原劑、該 pH 調節溶液，與去離子 (DI) 水的補充劑添加，該補充劑添加維持該電鍍液的一目標體積。
8. 如申請專利範圍第 7 項的用以控制一電鍍液之成份的系統，其中該 pH 探針包含一溫度感測器。

9. 如申請專利範圍第 7 項的用以控制一電鍍液之成份的系統，其中該化學組成溶液係無電 CoWPB 溶液、該還原劑係二甲胺基硼烷 (DMAB)，該 pH 調節劑係四甲基氫氧化銨 (TMAH) 與檸檬酸中任一者。
10. 一種操作一控制器以添加用劑與補充劑化學劑至一電鍍液中的方法，該方法包括：
- 以一可見光光譜儀量測該電鍍液的一可見光吸光度，以判定該電鍍液中至少一金屬的一濃度；
 - 以一拉曼光譜儀量測該電鍍液，以判定該電鍍液中一還原劑的一濃度；
 - 以一 pH 探針量測該電鍍液的一 pH 準位；
 - 提供該可見光吸光度、該還原劑濃度，與該 pH 準位給該控制器；
 - 計算添加至該電鍍液之該還原劑之用劑添加的一體積；
 - 計算添加至該電鍍液之一 pH 調節溶液之用劑添加的一體積；
 - 計算添加至該電鍍液之去離子 (DI) 水之用劑添加的一體積；及
 - 在一總用劑體積少於一最小用劑體積時，計算添加至該電鍍液之一補充劑溶液添加的一體積。
11. 如申請專利範圍第 10 項的操作一控制器以添加用劑與補充劑化學劑至一電鍍液中的方法，更包括當包含該還原劑之該用劑添加的體積、該 pH 調節溶液之該用劑添加的體積，與該去離子水之用劑添加的體積之總和的一總用劑體積超過一最大用劑體積時，計算該電鍍液之欲排放的部份。
12. 如申請專利範圍第 10 項的操作一控制器以添加用劑與補充劑化學劑至一電鍍液中的方法，其中：
- 計算添加至該電鍍液之該還原劑之用劑添加之體積的步驟係根據該電鍍液中該還原劑的一目標濃度、該還原劑之一用劑溶液中該還原劑的一濃度、該電鍍液的該可見光吸光度，與

一化學組成溶液的一可見光吸光度；

計算添加至該電鍍液之該 pH 調節溶液之用劑添加之體積的步驟係根據該電鍍液的一目標 pH 值與該還原劑之該用劑添加的體積；及

計算添加至該電鍍液之該去離子 (DI) 水之用劑添加之體積的步驟係根據該還原劑之該用劑添加的體積與該 pH 調節劑之該用劑添加的體積。

13. 如申請專利範圍第 10 項的操作一控制器以添加用劑與補充劑化學劑至一電鍍液中的方法，更包括：

選擇一 785 奈米波長光源以供該拉曼光譜儀使用；

選擇一綠光源以供該可見光光譜儀 (VIS) 使用，該綠光源具有約介於 490 奈米與 540 奈米之間的一波長；及

在該 pH 探針中加入一溫度感測器以判定及修正作為一溫度函數之 pH 量測的變化。

14. 如申請專利範圍第 10 項的操作一控制器以添加用劑與補充劑化學劑至一電鍍液中的方法，更包括：

選擇二甲胺基硼烷 (DMAB) 溶液作為該還原劑；

選擇四甲基氫氧化銨 (TMAH) 與檸檬酸中任一溶液作為該 pH 調節劑；及

該化學組成溶液係無電 CoWPB 溶液。

15. 一種操作一控制器以添加用劑與補充劑化學劑至一電鍍液中的方法，該方法包括：

以一可見光光譜儀量測該電鍍液的一可見光吸光度，以判定該電鍍液中至少一金屬的一濃度；

以一拉曼光譜儀量測該電鍍液，以判定該電鍍液中一還原劑的一濃度；

以一 pH 探針量測該電鍍液的一 pH 準位；

提供該可見光吸光度、該還原劑濃度，與該 pH 給該控制器。

16. 如申請專利範圍第 15 項的操作一控制器以添加用劑與補充劑化學劑至一電鍍液中的方法，更包括：

計算添加至該電鍍液之該還原劑之用劑添加的一估計體積；

計算添加至該電鍍液之一化學組成溶液之用劑添加的一估計體積；

計算一 pH 調節溶液之用劑添加的一體積；

計算添加至該電鍍液之該還原劑之用劑添加的一修正體積；

計算添加至該電鍍液之該化學組成溶液之用劑添加的一修正體積；及

在一總用劑體積少於一最小用劑體積時，計算添加至該電鍍液之一補充劑溶液添加的一體積。

17. 如申請專利範圍第 16 項的操作一控制器以添加用劑與補充劑化學劑至一電鍍液中的方法，其中：

計算添加至該電鍍液之該還原劑之用劑添加之該估計體積的步驟係根據該電鍍液中該還原劑的一目標濃度、該還原劑之一用劑溶液中該還原劑的一濃度，與該電鍍液中之化學組成溶液的一體積；

計算添加至該電鍍液之該化學組成溶液之用劑添加之該估計體積的步驟係根據該還原劑之該用劑添加的該估計體積、該電鍍液之測得之可見光吸光度、該電鍍液之可見光吸光度的一目標值，與該化學組成溶液之一可見光吸光度；及

計算該 pH 調節溶液之該用劑添加之該體積的步驟係根據該電鍍液之 pH 的該測定值、該電鍍液之 pH 的一目標值、該還原劑之該用劑添加的該估計體積、該化學組成溶液之該用劑添加的該估計體積，與一組滴定常數。

18. 如申請專利範圍第 16 項的操作一控制器以添加用劑與補充劑化學劑至一電鍍液中的方法，其中：

計算添加至該電鍍液之該還原劑之用劑添加之該修正體積的步驟係根據該電鍍液中該還原劑的該目標濃度、該還原劑之一用劑溶液中該還原劑的該濃度、該電鍍液中之化學組成溶

液的該體積，與該 pH 調節溶液之該用劑添加的該體積；以及
計算添加至該電鍍液之該化學組成溶液之用劑添加之該
修正體積的方法係根據該還原劑之該用劑添加的該修正體
積、該電鍍液之測得之可見光吸光度、該電鍍液之可見光吸光
度的一目標值、該化學組成溶液的該可見光吸光度，與該 pH
調節溶液之該用劑添加的該體積。

19. 如申請專利範圍第 15 項的操作一控制器以添加用劑與補充劑化學劑至一電鍍液中的方法，更包括在一總用劑體積超過一最大用劑體積時，計算該電鍍液之欲排放的部份，該總用劑體積包括該還原劑之一用劑添加的體積、一 pH 調節溶液之一用劑添加的體積，與一化學組成溶液之一用劑添加的體積的一總和。
20. 如申請專利範圍第 15 項的操作一控制器以添加用劑與補充劑化學劑至一電鍍液中的方法，更包括：
 - 選擇一 785 奈米波長光源以供該拉曼光譜儀使用；
 - 選擇一綠光源以供該可見光光譜儀 (VIS) 使用，該綠光源具有約介於 490 奈米與 540 奈米之間的一波長；及
 - 在該 pH 探針中加入一溫度感測器以判定及修正作為一溫度函數之 pH 量測的變化。
21. 如申請專利範圍第 16 項的操作一控制器以添加用劑與補充劑化學劑至一電鍍液中的方法，其中：
 - 該還原劑係二甲胺基硼烷 (DMAB) 溶液；
 - 該 pH 調節劑係四甲基氫氧化銨 (TMAH) 溶液與檸檬酸溶液中任一者；及
 - 該化學組成溶液係無電 CoWPB 溶液。
22. 如申請專利範圍第 15 項的操作一控制器以添加用劑與補充劑化學劑至一電鍍液中的方法，更包括：
 - 計算添加至該電鍍液之一化學組成溶液之用劑添加的一估計體積；
 - 計算添加至該電鍍液之去離子 (DI) 水之用劑添加的一估

計體積；

計算添加至該電鍍液之一 pH 調節溶液之用劑添加的一體積；

計算該化學組成溶液之該用劑添加的一修正體積；

計算添加至該電鍍液之去離子 (DI) 水之該用劑添加的一修正體積；及

在一總用劑體積少於一最小用劑體積時，計算添加至該電鍍液之一補充劑溶液添加的一體積。

23. 如申請專利範圍第 22 項的操作一控制器以添加用劑與補充劑化學劑至一電鍍液中的方法，其中：

計算添加至該電鍍液之該化學組成溶液之用劑添加之該估計體積的步驟係根據該電鍍液中該還原劑的一目標濃度、該電鍍液中該還原劑的該測得濃度、該電鍍液之該測得可見光吸光度、該電鍍液之可見光吸光度的一目標值，與該化學組成溶液的一可見光吸光度；

計算添加至該電鍍液之去離子 (DI) 水之用劑添加之該估計體積的步驟係根據該化學組成溶液之用劑添加的該估計體積、該電鍍液中該還原劑之該目標濃度，與該電鍍液中該還原劑的該測得濃度；及

計算添加至該電鍍液之該 pH 調節溶液之用劑添加之該體積的步驟係依據該電鍍液之該 pH 的該測得值、該電鍍液之該 pH 的一目標值、該去離子 (DI) 水之該用劑添加的該估計體積、該化學組成溶液之該用劑添加的該估計體積，與一組滴定常數。

24. 如申請專利範圍第 22 項的操作一控制器以添加用劑與補充劑化學劑至一電鍍液中的方法，其中：

計算該化學組成溶液之用劑添加之該修正體積的步驟係依據電鍍液中該還原劑的該目標濃度、電鍍液中該還原劑的該測得濃度、該電鍍液之該測得可見光吸光度、該電鍍液之可見光吸光度的該目標值，該化學組成溶液的該可見光吸光度，與

該 pH 調節溶液之該用劑添加的體積；及

計算添加至該電鍍液之去離子 (DI) 水之用劑添加之該修正體積的步驟係依據該化學組成溶液之該用劑添加的該修正體積、該電鍍液中該還原劑的該目標濃度、該電鍍液中該還原劑的該測得濃度，與該 pH 調節溶液之該用劑添加的體積。

25. 一種控制一無電電鍍液之成份的系統，該系統包括：

一採樣裝置，用以使該無電電鍍液之一樣本部分傳送至一拉曼光譜儀以量測該樣本部分中一還原劑的一濃度、傳送至一可見光光譜儀以量測該樣本部分的一吸光度，與傳送至一 pH 探針以量測該樣本部分的一 pH 值；

一第一控制裝置，用以計算一用劑溶液體積，該用劑溶液包括部分該還原劑、去離子 (DI) 水、一 pH 調節溶液，與至少一金屬之一化學組成溶液，該用劑溶液體積維持該無電電鍍液的一目標組成；

一第二控制裝置，用以基於該用劑溶液體積來計算一補充劑溶液體積，該補充劑溶液包括部分該還原劑、去離子 (DI) 水、該 pH 調節溶液，與該化學組成溶液，該補充劑溶液體積與該用劑溶液體積維持該無電電鍍液的一目標體積；及

一傳送裝置，用以使該用劑溶液體積與該補充劑溶液體積中任一者添加至該無電電鍍液。

26. 如申請專利範圍第 25 項的控制一無電電鍍液之成份的系統，其中該第一控制裝置基於該樣本部分的該吸光度與該樣本部分中該還原劑的濃度選擇用以計算該用劑溶液體積的一方法。

27. 如申請專利範圍第 25 項的控制一無電電鍍液之成份的系統，其中該第二控制裝置在該化學組成溶液經歷去離子 (DI) 水、該 pH 調節溶液，與該還原劑中任一者的添加時，基於該化學組成溶液中一 pH 變化與一吸光度變化選擇用以計算該補充劑溶液體積的一方法。

28. 如申請專利範圍第 25 項的控制一無電電鍍液之成份的系統，其中該還原劑係二甲胺基硼烷 (DMAB)，及該 pH 調節溶液係

四甲基氫氧化銨 (TMAH) 與檸檬酸中任一者。

29. 一種用以量測一電鍍液的系統，該系統包括：

一具有一溶液分歧管的溶液採樣設備，包括：

複數個包括節流閥的處理溶液管件，該處理溶液管件中至少一者係用以與該電鍍液相結合；

一第一樣本管件，與該溶液分歧管與一流穿式樣品槽相結合，該第一樣本管件係用以自該溶液分歧管輸送該電鍍液的一樣本至該流穿式樣品槽；

一可見光光譜儀，與該流穿式樣品槽相結合且具有一光源，該可見光光譜儀係用以量測該電鍍液的一吸光度；

一拉曼光譜儀，與該流穿式樣品槽相結合且具有一光源，該拉曼光譜儀係用以量測該電鍍液之一成份的一濃度；及

一第二樣本管件，與該流穿式樣品槽與一 pH 探針相結合，該第二樣本管件係用以自該流穿式樣品槽輸送該電鍍液的該樣本至該 pH 探針，該 pH 探針係用以量測該電鍍液的一 pH 值。

30. 一種計算一用劑溶液成份的方法，該方法包括：

對一無電電鍍液採樣以判定至少一溶液成份的一濃度與一可見光吸光度；

當該至少一溶液成份超過一臨限濃度時，選擇計算該用劑溶液成份的一第一方法；

當該可見光吸光度超過一臨限吸光度時，選擇計算該用劑溶液成份的一第二方法；及

當該可見光吸光度等於或低於該臨限吸光度時，選擇計算該用劑溶液成份的一第三方法。

八、圖式：

圖式

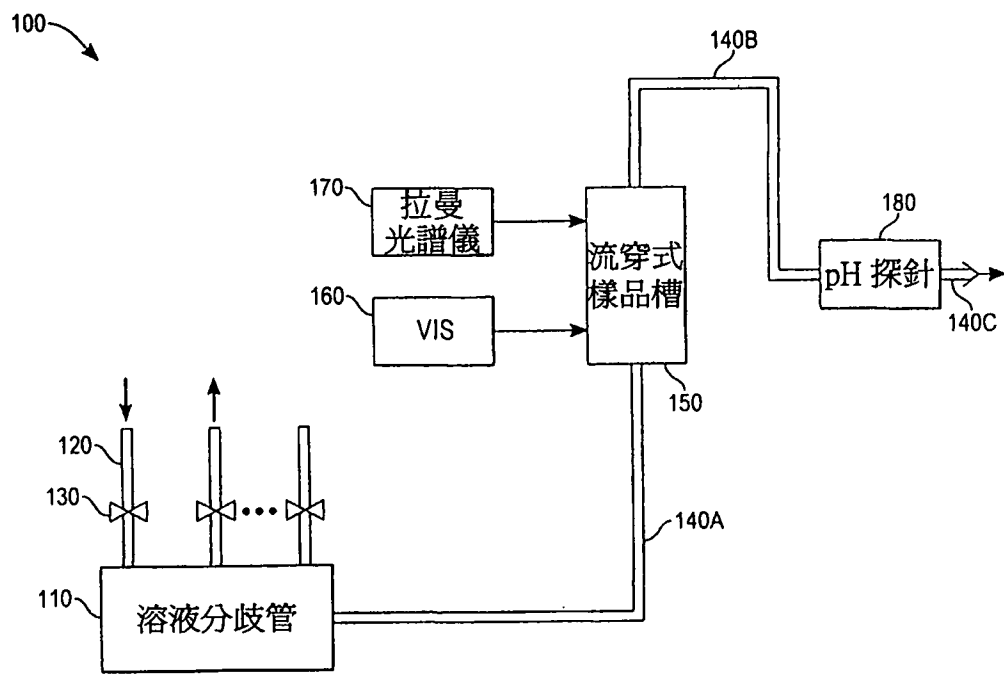


圖 1

圖式

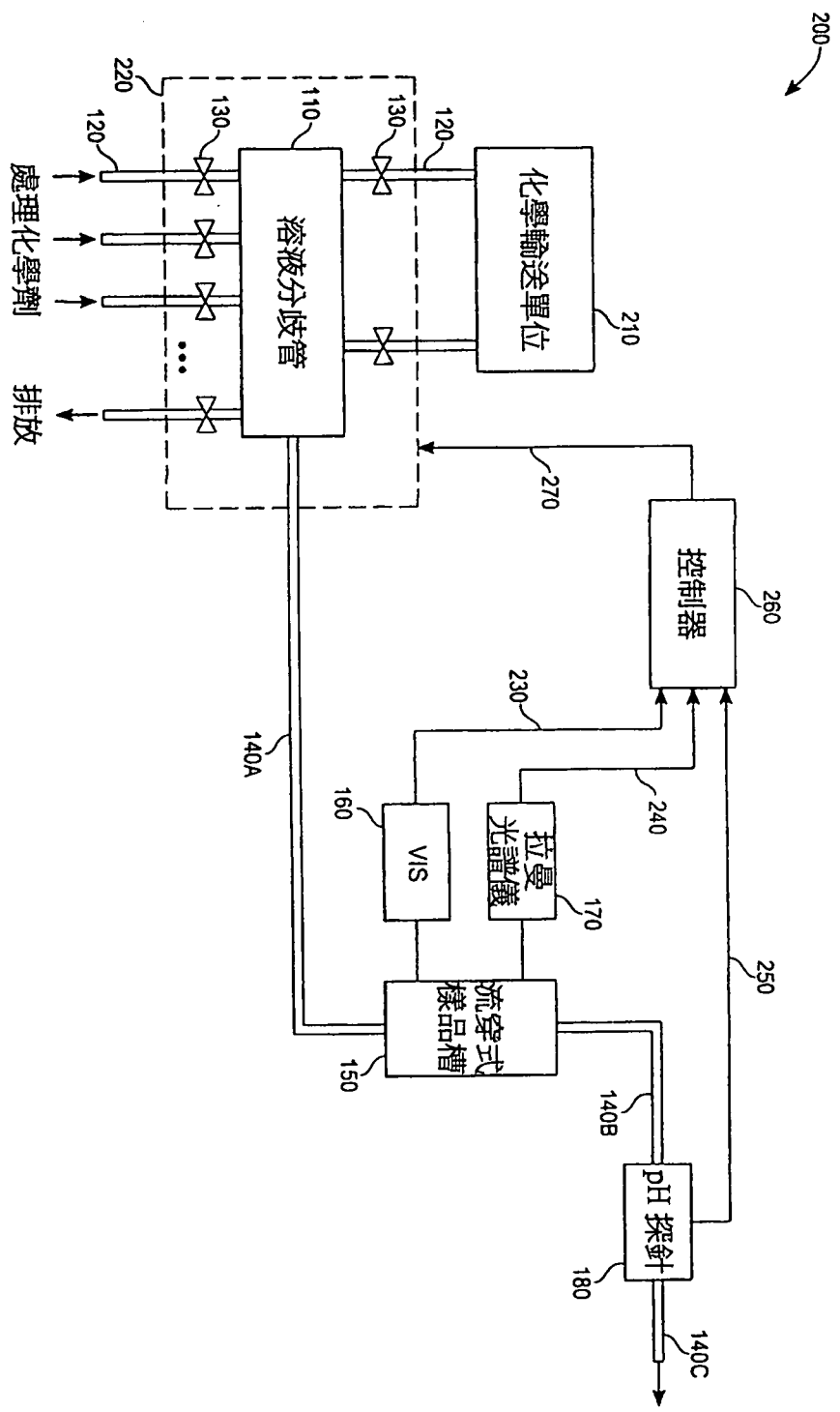


圖 2

DI 水對 100 毫升 CoWPB 之 pH 的影響

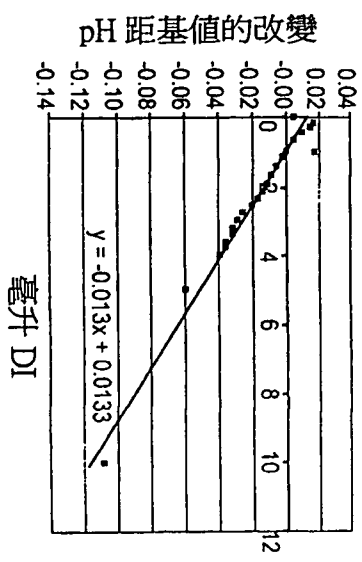


圖 3A

TMAH 對 100 毫升 CoWPB 之 pH 的影響

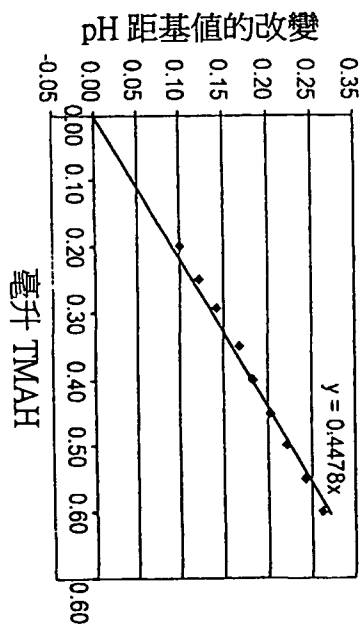


圖 3B

帶有 1 莫耳檸檬酸之 100 毫升 CoWPB 的滴定

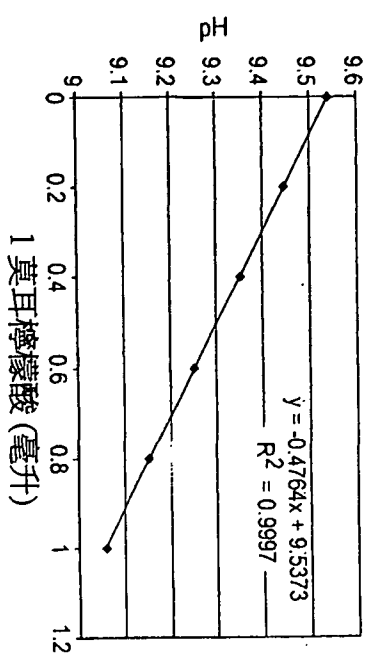


圖 3C

帶有 1 莫耳 DMAB 之 100 毫升 CoWPB 的滴定

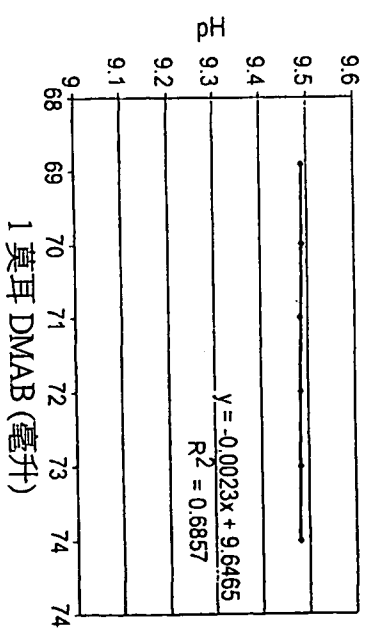


圖 3D

圖式

圖式

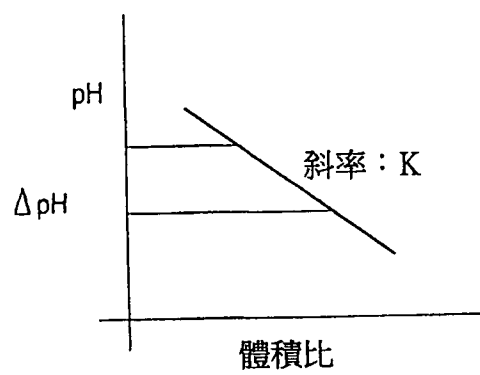


圖 4

圖式

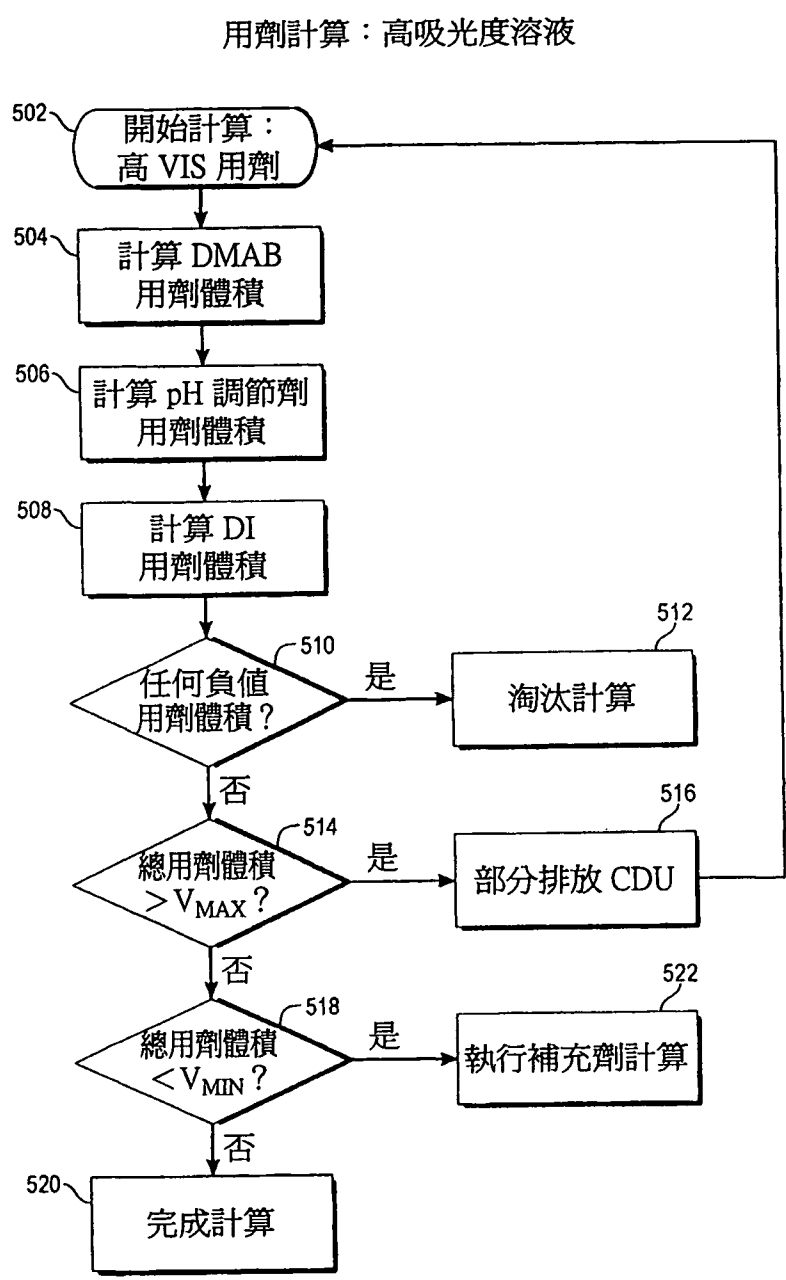


圖 5

圖式

用劑計算：低吸光度溶液

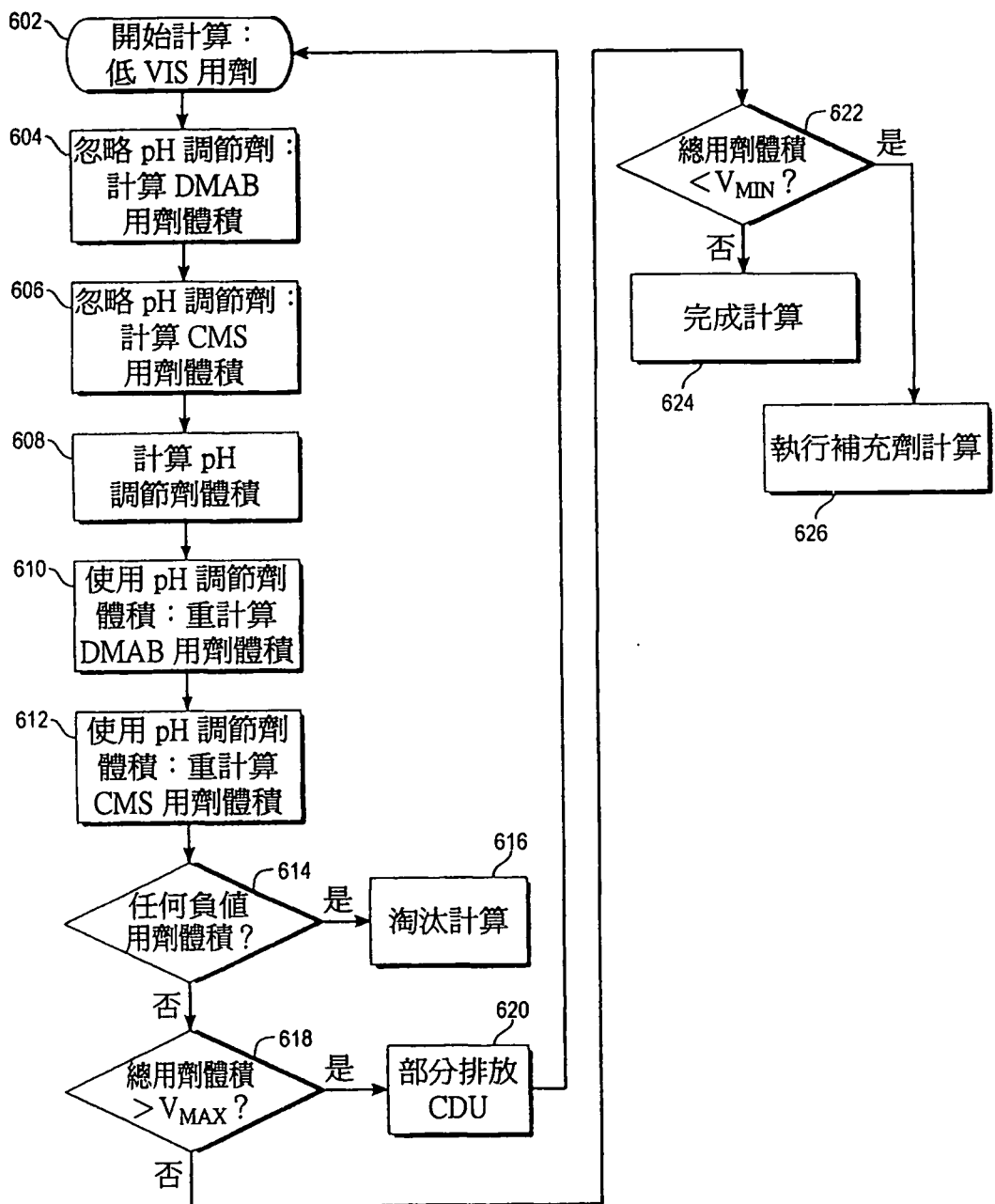


圖 6

圖式

用劑計算：高 DMAB 濃度溶液

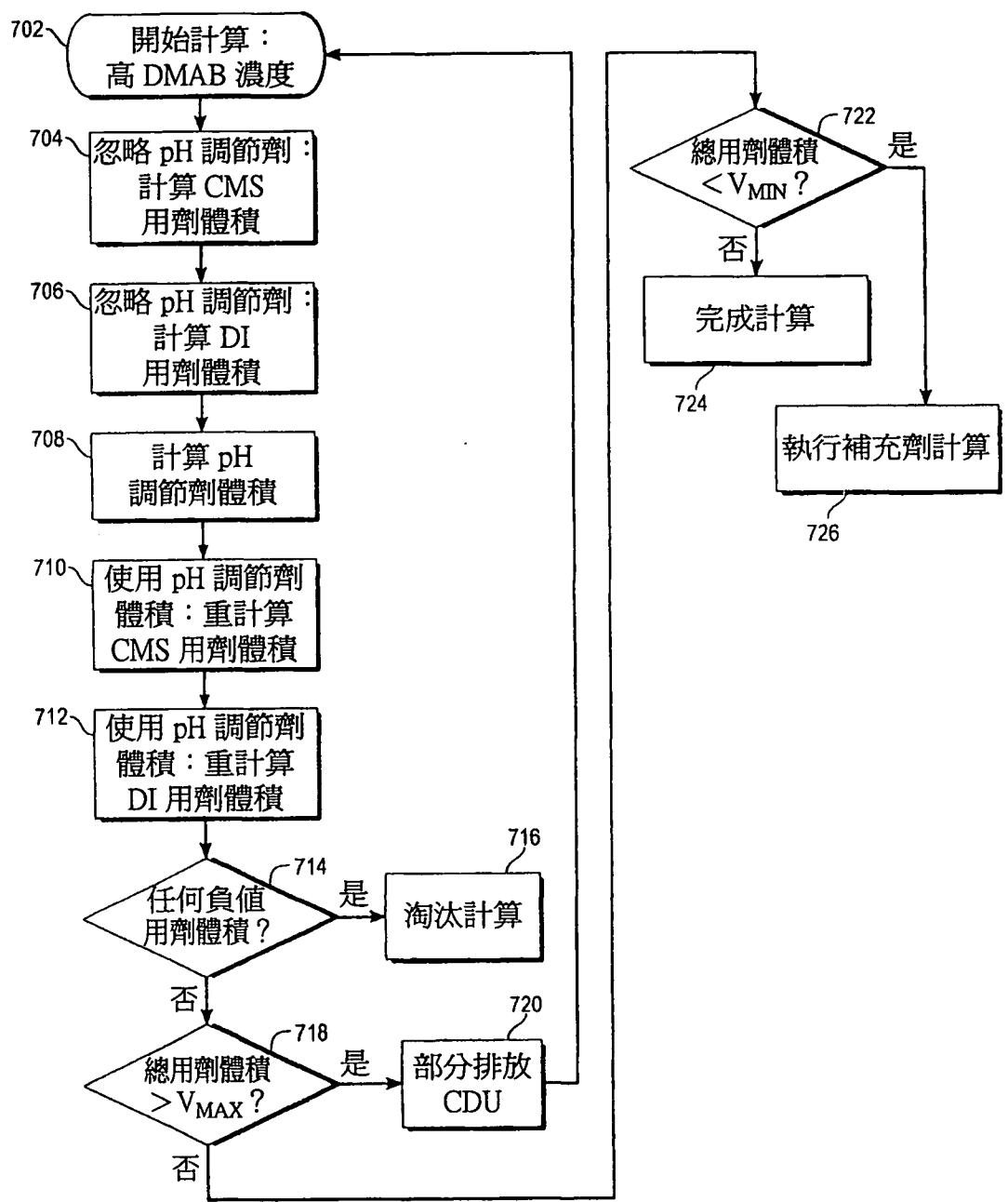


圖 7

圖式

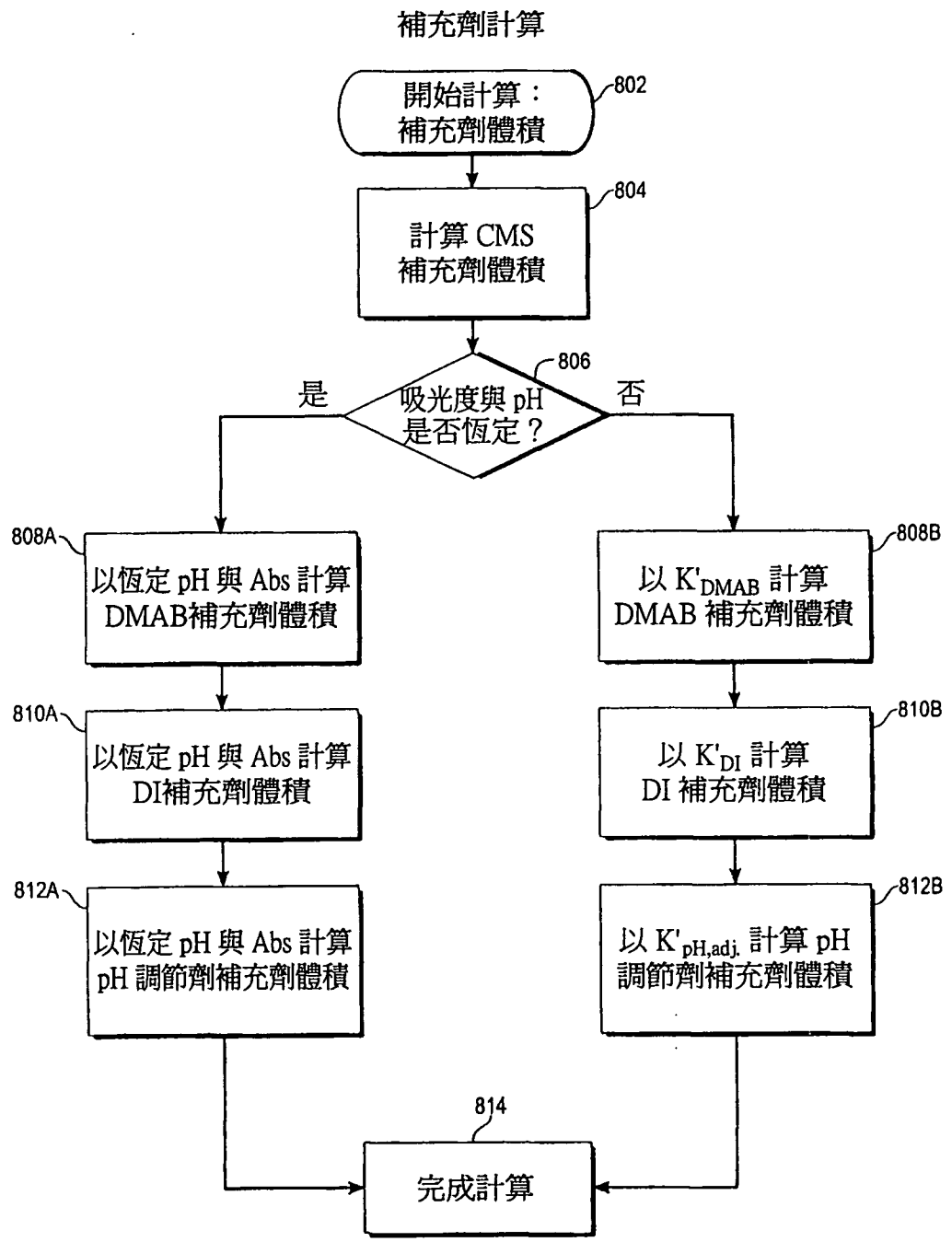


圖 8