

申請日期	90-06-20
案號	90110934
類別	G01N 21/59, 21/35



513568

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 新 型		
一、發明 名稱	中 文	液體濃度檢測方法及裝置
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	木內 規博
	國 籍	日本
	住、居所	日本東京都八王子市絹丘2丁目4番7號
三、申請人	姓 名 (名稱)	1.木內 規博 2.木內 健博
	國 籍	1.2.日本
	住、居所 (事務所)	1.2.日本東京都八王子市絹丘2丁目4番7號
	代 表 人 姓 名	

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向： 本案以台灣為第一申請國。

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (|)

技術領域

本發明一般係有關含有各種藥品之水溶液之濃度檢測技術，尤有關於可連線、即時，且高精度檢測半導體製程或液晶基板製程等中之清洗液、蝕刻液或光阻剝離液等之水溶液所含複數成份之濃度之液體濃度檢測方法及裝置。

背景技術

例如，於半導體製程或液晶基板製程中，爲了洗淨矽晶圓，或蝕刻 Al、Si、SiO₂，更爲了剝離光阻，係使用硫酸(H₂SO₄)、硝酸(HNO₃)、鹽酸(HCl)、磷酸(H₃PO₄)、氫氟酸(HF)、緩衝氫氟酸(BHF)、氟硝酸、氟化銨(NH₄F)、氫氧化銨(NH₄OH)、過氧化氫(H₂O₂)、RA-Stripper、鹼系蝕刻劑、鉻酸系蝕刻劑、水・有機液體混合液(例如醋酸水溶液)等多種酸、鹼水溶液(以下，於本說明書中，統稱此等清洗液、蝕刻液、光阻剝離液等之水溶液爲「藥液」)。

爲了維持此等藥液之性能，須測定其濃度，加以管理。特別是，爲了符合蝕刻、清洗或光阻剝離之高精密化要求，或者，爲了做廢液之處理，最好連線測定、管理產生種種變化之藥液濃度。

如日本專利特開平 7-113745 號公報所揭露，本發明人提出一種適於上述目的，用來檢測含諸如氫氟酸之單一成份系統之無機藥品之水溶液之濃度檢測裝置。

本發明人復提出特開平 11-37936 號公報所揭露之液體濃度檢測裝置。如本文中圖 11 所示，此裝置沿與供給液體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

之氟樹脂製單元 201 之軸線呈正交之方向，對向配置投光部 207 與受光部 208，使透過在檢測部 205 流動之液體之來自投光部 207 之特定波長之光由受光部 208 來感應而檢測出液體濃度。特別是，其揭露，藉由投射波長為 $1.3 \sim 1.9 \mu\text{m}$ 之光，檢測由光路 208 所接收之光量，來高精度測定液體濃度。

根據此等技術，可連線、即時測定藥液中單一成份之濃度。

不過，有使用氫氟酸-硝酸(HF-HNO_3)、氫氟酸-鹽酸(HF-HCl)、硫酸-鹽酸($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HCl}$)、磷酸-硝酸($\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HNO}_3$)等之多成份系統混合藥液之情形，期盼能連線、即時測定此等混合藥液所含複數成份之濃度，對各成份之濃度加以管理。

就本發明人所知，尙未發現有可連線、即時且高精度測定多成份系統混合藥液所含複數成份之濃度之濃度檢測裝置。

又，上述特開平 11-37936 號公報揭露利用受測液吸收特定波長帶 ($1.3 \mu\text{m} \sim 1.9 \mu\text{m}$) 之光，來高精度測定單一成份系統藥液之濃度。惟根據本發明人檢討，爲了例如維持蝕刻液之蝕刻性能於 $0 \sim 10\%$ 情形下，以 $\pm 0.1\%$ 、於 $0 \sim 1\%$ 情形下，以 $\pm 0.01\%$ 管理其濃度，故期望達到更高精度。

因此，本發明目的在於提供可連線、即時且高精度檢測半導體製程或液晶基板製程等中所用藥液，例如清洗液

五、發明說明(4)

、蝕刻液或光阻剝離液等水溶液中所含多種成份之濃度之液體濃度檢測方法及裝置。

又，本發明之另一目的在於提供一種可達到構造簡化，可高精度檢測液體濃度，並達到成本減低之液體濃度檢測方法及裝置。

本發明之再一目的在於提供一種使上述習知技術進一步發展，可用簡易構造，以更高精度，極可靠地檢測出半導體製程或液晶基板製程等中所使用之藥液，例如清洗液、蝕刻液或光阻剝離液等水溶液中所含種種無機藥品之濃度之液體濃度檢測方法及裝置。

發明之揭示

本發明人對藥液濃度為 0、2.5、5、7.5、10wt% (重量百分比) 之鹽酸和硫酸進行近紅外線光譜分析。如圖 6 及圖 7 清楚顯示，波長 $1.45 \mu\text{m}$ 附近、波長帶 $1.55 \mu\text{m} \sim 1.9 \mu\text{m}$ 附近、波長帶 $1.9 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 及波長帶 $2.1 \sim 2.4 \mu\text{m}$ 附近之吸光度隨液體濃度顯著變化。

又，調製含有分別稀釋成 4wt%、10wt% 濃度之氫氟酸 (HF) 之水溶液，進行近紅外線光譜分析。圖 5 清楚顯示，於波長帶約為 $1.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 中，吸光度隨酸濃度變化，特別是，於波長 $1.45 \mu\text{m}$ 附近，於波長帶 $1.55 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ 附近，吸光度隨著液體濃度顯著變化。

雖然不限於特定理論，惟根據本發明人之檢討，水溶液對波長 $1.45 \mu\text{m}$ 附近之光之吸收經察，其屬於水之氧—

五、發明說明(4)

氫結合基之吸收波長帶(O-H伸縮振動之諧振)，又，波長帶 $1.55\mu\text{m}\sim 1.9\mu\text{m}$ 附近光吸收之差出自水溶液中離子水合，更且，波長帶 $1.9\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ 附近光吸收之差出自屬於水之氧—氫結合基之光吸收(O-H伸縮振動之諧振與O-H分子變形(deformation)振動之諧振之合成)，與離子水合之光吸收之和(合成)。

又，得知波長帶大致為 $1.4\sim 2.0\mu\text{m}$ 之近紅外線吸收光譜形狀於各種水溶液(藥液)相同，光吸收程度(吸光度)依存於藥液種類及濃度。

本發明人根據此結果精心檢討，結果思及利用水溶液對近紅外線區域之光之吸收，可連線、即時且高精度測定多成份系統混合藥液中複數成份之濃度之新穎方法及裝置。

扼要言之，本發明第1形態係一種液體濃度檢測方法，特徵在於，照射中心波長為 $1.4\mu\text{m}\sim 2.05\mu\text{m}$ 之至少二種不同波長帶之光於液體，檢測各波長帶之光之液體透射光量，藉此，檢測出液體中所含至少二成份之濃度。根據本發明第1形態之較佳實施態樣，照射於液體之光選自中心波長為 $1.42\mu\text{m}\sim 1.48\mu\text{m}$ 、 $1.55\mu\text{m}\sim 1.85\mu\text{m}$ 、 $1.9\mu\text{m}\sim 2.05\mu\text{m}$ 之至少二種不同波長帶之光。

根據本發明第2形態，提供一種液體濃度檢測裝置，特徵在於，具有：供給液體之單元；將中心波長為 $1.4\mu\text{m}\sim 2.05\mu\text{m}$ 之至少二種不同波長帶之光照射於前述單元內液體之機構；以及檢測透射前述單元內液體之各波長帶光

五、發明說明()

之光量之機構；其根據檢測出之液體透射光量，來檢測液體中所含至少二成份之濃度。

又，根據本發明第 3 形態，提供一種液體濃度檢測裝置，特徵在於，具有(a)供給液體之單元；(b)具備光源之第 1 及第 2 投光部；(c)一分束器，係將前述第 1 及第 2 投光部所分別射出之光往第 1 方向及第 2 方向加以分割；(d)一透射光受光部，其具備光檢測器，此光檢測器接收自前述第 1 及第 2 投光部射出之藉前述分束器指向第 1 方向而透射前述單元內液體之光；以及(e)參考光受光部，其具備參考光檢測部，該參考光檢測部係接收自前述第 1 及第 2 投光部所射出之藉前述分束器指向第 2 方向之光；自前述第 1 及第 2 投光部射出之光之光軸與前述分束器正交。

更且，根據本發明第 4 形態，提供一種液體濃度檢測裝置，其係具有：(a)供給液體之單元；(b)具備光源之投光部；(c)分束器，係將來自前述投光部之光往第 1 方向和第 2 方向加以分割；(d)透射光受光部，其具備光檢測器，此光檢測器接收藉前述分束器射向第 1 方向之光；以及(e)參考光受光部，其具備參考光檢測器，此參考光檢測器接收藉前述分束器朝第 2 方向射出之光；特徵在於，具備前述投光部、前述分束器、前述透射光受光部、前述參考光受光部之全部或一部份之溫度控制機構。

圖式之簡單說明

圖 1 係本發明液體濃度檢測裝置之一光學系統實施例

五、發明說明 (b)

之概略配置圖。

圖 2 係顯示本發明之液體濃度檢測裝置之一實施例之檢測部及控制部之概略配置圖。

圖 3 係顯示本發明液體濃度檢測裝置所用單元之一實施例之概略配置圖。

圖 4 係顯示溫度控制機構之一實施例之檢測部之概略配置部。

圖 5 係氫氟酸之近紅外線吸收光譜圖。

圖 6 係鹽酸之近紅外線吸收光譜圖。

圖 7 係硫酸之近紅外線吸收光譜圖。

圖 8 係顯示液體透射光量 (PD 輸出) 與鹽酸濃度之關係之圖表。

圖 9 係顯示液體透射光量 (PD 輸出) 與鹽酸濃度之關係之對數圖表。

圖 10 係顯示具備一投光部之光學系統元件之概略配置圖。

圖 11 係用來說明習知液體濃度檢測裝置之圖。

用以實施發明之最佳形態

以下參照圖式，更詳細說明本發明之液體濃度檢測方法及裝置。

實施例 1

茲參照圖 1 及圖 2 就本發明液體濃度檢測裝置之一實

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(7)

施例加以說明。

根據本實施例，本發明之液體濃度檢測方法藉液體濃度檢測裝置使其具體化，此裝置連接於蝕刻液之供給源或清洗裝置，可在例如半導體製程或液晶基板製程中連線、即時檢測蝕刻液、清洗液所含成份之濃度。液體濃度檢測裝置 1 可檢測多成份系統藥液，例如氫氟酸-硝酸(HF-HNO₃)系統蝕刻液之二成份系統藥液中所含各成份之濃度。

圖 1 顯示本實施例之液體濃度檢測裝置 1 所具備之檢測部 2 處所設之光學系統 3 之概略配置。又，圖 2 顯示本實施例之包含液體濃度檢測裝置 1 之檢測部 2 與控制部 40 之概略全體配置。於本實施例中，檢測部 2 收納於具有防塵、防水機構之一框體內，與控制部 40 分離。

首先，於液體濃度檢測裝置 1 之檢測部 2 所具備之光學系統 3 中沿與單元 9 內之液流路徑之軸線呈正交之方向配置第 1 投光部 4 和透射光受光部 11。第 1 投光部 4 具有第 1 光源 4A，由此第 1 光源 4A 所射出而透射單元 9 中之液體之光係以透射光受光部 11 所具備之光檢測器 11A 來檢測所接收之光量。

於高精度檢測液體濃度情形下，有必要始終自光源將一定光度之既定波長之光照射於單元 9，使液體透射光射入光檢測器 11A，其中高精密控制光源之光量變動很重要。

如圖 2 所示，於本實施例之液體濃度檢測裝置 1 中，第 1 光源 4A 經由控制部 40 所具備之自動光量調節電路 44

五、發明說明(8)

連接於電源電路 42，自 100VAC 電源 41 供給電力。自動光量調節電路 44 可適宜地使用作定電流控制(ACC)及定光輸出控制(APC)之例如波長電子(Wavelength Electronics)公司製 MPL-250。

又，以自光源照射於試料藥液之光作為一部份參考光取出，據此，對透射試料藥液而由光檢測器 11A 所檢測之光量檢測值加以補償。亦即，於自第 1 投光部 4 之第 1 光源 4A 至單元 9 之光路中設置分束器 8，經由分束器 8，將來自第 1 光源 4A 之光照射於單元 9。藉此，以分束器 8 將來自第 1 光源 4A 之光取出一部份，而由具備參考用光檢測器 13A 之參考光受光部 13 來感測。

於本實施例中，參考光受光部 13 沿自第 1 投光部 4 朝向單元 9 及透射光受光部 11 之光軸正交之方向配置，由分束器 8 所直角反射之參考光係為參考用光檢測器 13A 所感測。分束器 8 係將來自光源之入射光以 1:1 分割成反射光和透射光二束光的所謂半透明鏡，又，其使用無偏光且呈立體形狀之無偏光立體分束器（ε 光機公司製）。此立體分束器於石英玻璃(BK7 A 級)之 45° 直角稜鏡之斜面上塗覆、黏著金屬膜（鉻）或電介質多層膜，進一步於其光之入射面及射出面具備反射防止膜。

若使用非無偏向者作為分束器 8，反射光與透射光之分割比，亦即射入透射光受光部 11 與參考光受光部 13 之光之分割比即會隨著光源之光量變動而發生大的變動。因此，較佳地，使用無偏光分束器作為分束器 8。又，如後

五、發明說明 (9)

文詳述，分束器 8 呈立體形狀就溫度容易控制之觀點來說較佳。

於第 1 投光部 4 設置準直器 5，其用以將來自第 1 光源 4A 之出射光以平行光的方式射入分束器 8。又，透射光受光部 11、參考光受光部 13 分別具備聚光透鏡 10、12，其分別將藉分束器 8 指向各個方向之光聚焦於光檢測器 11A、參考用光檢測器 13A 之感光部。

單元 9 以可長時間抵抗具有腐蝕性之氫氟酸等蝕刻液、具有高耐藥品性之材料來形成。又，單元 9 須為可透過波長帶約為 $1.4 \mu\text{m} \sim 2.05 \mu\text{m}$ 之光者。滿足此種條件之材料列舉有氟樹脂。氟樹脂可適用 PFA (四氟乙烯-過氟烷基乙烯醚共聚物樹脂)、FEP (四氟乙烯-六氟丙烯共聚樹脂)、ETEE (四氟乙烯-乙烯共聚樹脂)、ECTFE (三氟氯化乙烯-乙烯共聚樹脂)、PTFE (四氟乙烯樹脂)、PLTFE (三氟氯化乙烯樹脂)、PVdF (偏氟乙烯樹脂)、VDF (氟乙烯樹脂) 等。

復可按照測定對象液體之種類、使用狀況等，使用玻璃、藍寶石、聚丙烯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚對苯二甲酸二乙醇酯等製成之單元。

本實施例使用圖 3 所示液洗單元 9，單元 9 以氟樹脂之 FEP 製成，其具有可使液體沿內部流動之流路 91、將液體導入流路 91 之流入口 92、用來從流路 91 排出之流出口 93 以及照射光線於流動在流路內部之液體之檢測部 94。分別接至蝕刻液供給源之管 96a、96b 藉連接機構 95a、95b

五、發明說明(10)

連接於流入口 92、流出口 93。藉此，將液體供至單元 9，復自單元 9 排出液體。就防止液體洩漏一點來說可使用採可靠性高之內徑套環方式之接頭（例如 Flowell（佛羅威爾公司製））來做為連接機構 95a、95b。於本實施例中，流動於單元 9 內之藥液之光路長度為 2 mm。

復設置沿單元 9 之流路 91 之軸線正交方向貫通至流出口 93 之側孔 97。並且，經由連接裝置 95c，連接用來檢測流動於單元中之藥液溫度之液溫檢測裝置（液溫感測器）98。藉此，使液溫檢測裝置 98 以與流動於單元 9 內之液體相接之方式突入流出口 93 附近。可使用例如以具有耐藥品性之氟樹脂(FEP)所被覆之熱電偶（例如林電工股份公司製：型號 R5X(Pt100Ω(0°C)、2mA、A 級、3 線式)來作為液溫檢測器 98。復可使用無液體漏洩之危險，可靠性高之連接裝置（例如佛羅威爾公司製：F-LOCK 30 系列 MCT 螺栓、型號 3MCT2-C）來作為用以連接液溫感測器 98 於單元 9 之連接裝置 95c。

液溫感測器 98 之輸出經由設於控制部 40 內之液溫檢測電路 51（圖 2），輸入設於相同控制部 40 之具備記憶部、控制部、運算部的所謂微電腦控制電路（以下單稱「微電腦」）45，用於後文詳述之液體濃度之運算處理。

本發明所用光源按照例如用來作為蝕刻液之氫氟酸(HF)、鹽酸(HCl)、硫酸(H₂SO₄)等水溶液之近紅外線吸收光譜特性來選擇。如圖 5、圖 6 及圖 7 明示，於藥液之波長帶約 1.4 μm~2.0 μm 之吸收光譜中，存在有依存於藥液濃

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (11)

度，明顯出現吸光度差之區域（波長 $1.45 \mu\text{m}$ 附近、波長帶 $1.55 \mu\text{m} \sim 1.9 \mu\text{m}$ 附近、波長帶 $1.9 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ 附近）。又，波長帶約 $1.4 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ 之藥液之近紅外線吸收光譜之形狀於各種水溶液中均相同，光吸收程度（吸光度）則依存於藥液種類及濃度。

因此，根據本發明，照射中心波長為 $1.4 \mu\text{m} \sim 2.05 \mu\text{m}$ 之近紅外光，較佳地，照射中心波長為 $1.42 \mu\text{m} \sim 1.48 \mu\text{m}$ 、 $1.55 \mu\text{m} \sim 1.85 \mu\text{m}$ 、 $1.9 \mu\text{m} \sim 2.05 \mu\text{m}$ 之光於液體。可自例如能於商業上購得之雷射二極體(LD)、發光二極體(LED)選擇出作為發出此種光之光源。

於單一成份藥液情形下，照射中心波長為 $1.4 \mu\text{m} \sim 2.05 \mu\text{m}$ 之近紅外光，較佳地，照射中心波長為 $1.42 \mu\text{m} \sim 1.48 \mu\text{m}$ 、 $1.55 \mu\text{m} \sim 1.85 \mu\text{m}$ 、 $1.9 \mu\text{m} \sim 2.05 \mu\text{m}$ 之一波長帶之光於液體，檢測液體透射光量，藉此，可檢測出液體中單一成份之濃度。於多成份系統藥液情形下，照射中心波長為 $1.4 \mu\text{m} \sim 2.05 \mu\text{m}$ 之近紅外光，較佳地，照射中心波長為 $1.42 \mu\text{m} \sim 1.48 \mu\text{m}$ 、 $1.55 \mu\text{m} \sim 1.85 \mu\text{m}$ 、 $1.9 \mu\text{m} \sim 2.05 \mu\text{m}$ 之至少二波長帶之光，檢測液體透射光量，藉此，可檢測液體中各成份之濃度。

本實施例使用隨著藥液之濃度差出現顯著吸光度差之中心波長為 $1.55 \mu\text{m} \sim 1.85 \mu\text{m}$ 之光之光源作為第 1 光源 4A。更詳細言之，本實施例係使用所發出之光之中心波長為 $1.65 \pm 0.05 \mu\text{m}$ ，最大光量值之 50% 之波長帶為 $1.64 \mu\text{m} \sim 1.66 \mu\text{m}$ 之雷射二極體(LD)（NTT 電子公司製：型號

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

NKL 1601 CCA/TOA) (以下僅稱為中心波長 $1.65 \mu\text{m}$ 之光源)。此雷射二極體可獲得 5mW 程度之光量。因此，併用例如發出波長帶 $0.16 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ 之氙燈和分光濾波器，相較於照射所需波長帶之光於試料藥液之情形，可加大特定波長之光量，高精度檢測出液體濃度差所造成之吸光度差。

可使用光電二極體作為設於透射光受光部 11 之光檢測器 11A，以及設於參考光發光部 13 之參考用光檢測器 13A。本實施例使用對波長帶約為 $1.4 \sim 2.05 \mu\text{m}$ 之光有敏感度之光電二極體(PD) (濱松光電子股份公司製 INGaAs-PIN 光電二極體、品名 G5851-01) 作為光檢測器 11A 及參考用光檢測器 13A。

自光檢測器 11A 及參考用光檢測器 13A 所得之受光光量資訊在轉換成電氣訊號(電壓訊號)後，進行 A/D 轉換，輸入微電腦 45。然後，進行液體中測定對象成份之濃度運算處理。

如圖 2 所示，光檢測器 11A 及參考用光檢測器 13A 之光電二極體(PD)分別連接於本身為放大電路之透射光 PD 放大器 14a、參考光 PD 放大器 14b。於本實施例中，透射光 PD 放大器 14a 與參考光 PD 放大器 14b 之構造實質上相同，更且，透射光 PD 放大器 14a、參考光 PD 放大器 14b 形成於同一基板(PD 放大電路基板 14)上。且，此等透射光 PD 放大器 14a、參考光 PD 放大器 14b 固然未必形成於同一基板上，惟如後述，為了溫度控制方便，相互隔近距

五、發明說明(17)

離設置，或者較佳地，如同本實施例，形成於同一基板上。

藉透射光 PD 放大器 14a、參考光 PD 放大器 14b 放大之光檢測器 11A 及參考用光檢測器 13A 之輸出係經由 A/D 轉換器（圖略）而輸入設於控制部 40 之微電腦 45。

且可適用例如特開平 4-324328 號公報所揭示，對光檢測器 11A 及參考用光檢測器 13A 所感測之光量進行頻率轉換之電壓檢測電路，作為光電二極體之輸出之檢測電路。

於本實施例中，微電腦 45 由對應於光檢測器 11A 所感測之光量之輸出、對應於參考用光檢測器 13A 所感測之光量之輸出，亦即透射光 PD 放大器 14a 之輸出（透射光 PD 輸出）以及參考光 PD 放大器 14b 之輸出（參考光 PD 輸出），進行校正第 1 光源 4A 之光量變動之運算。

例如，就基準值（校正常數） θ ，儲存液溫 25°C 時之參考光 PD 輸出於微電腦 45 內，按照以下式子：

受光系統輸出（檢測電壓值）V

$$= (\text{透射光 PD 輸出} / \text{參考光 PD 輸出}) \times \text{校正常數 } \theta \dots (1)$$

，進行運算。以其運算結果作為依存於液體濃度之 PD 輸出之檢測值，使用於濃度運算處理。以下單以根據式(1)校正後之檢測電壓值作為「PD 輸出」（或光透射率 τ ）加以說明。且，於本實施例中雖以 PD 輸出作為電壓值(mV)加以處理，惟本發明之檢測訊號不限於此。

且在參考光受光部 13 中，射入參考用光檢測器 13A 之光過強情形下，亦可設置減少此射入光量之濾光器。於

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (卅)

此情形下，校正常數 θ 可設定成使用相同濾光器情形之例如 25°C 之參考用光檢測器 13A 之輸出。

茲就僅使用第 1 投光部 4 之第 1 光源，檢測單一成份系統藥液之濃度情形之濃度運算方法加以說明。

圖 8 顯示，於本實施例之液體濃度檢測裝置 1 中，將作為測定對象液體之濃度經變化之鹽酸(HCl)導入代替上述液流單元 9 之石英單元（光路長度 2 mm），自第 1 光源 4A 投射中心波長 1.65 μm 之近紅外光，測定試料液之透射光量之際的 PD 輸出特性。且，在測定溫度 25°C 下，以 90mA 之定電流驅動第 1 光源 4A，將透射光 PD 放大器 14a 及參考光 PD 放大器 14b 之反饋電阻定為 4.3K Ω 來進行測定。

如圖 9 所示對數表可知，於某一溫度下，PD 輸出與液體濃度之關係遵從蘭貝爾托-貝爾(Lambert-Beer)法則（下式 (2)）。於圖 9 之例子中，PD 輸出與液體濃度間之相關係數之 R^2 為 0.9997，呈極佳相關性。

$$C = K - \beta \ln(V) \dots (2)$$

C：藥液濃度

V：PD 輸出（或光透射率 τ ）

(2)式對本發明藥液濃度檢測裝置 1 之所有測定對象藥液成份均成立。係數 K 及 β 係各測定對象藥液成份相對於既定波長帶之光之固有係數。又，此等係數 K 及 β 係以下式表示之溫度之函數。

$$K = at + b \dots (3)$$

$$\beta = ct + d \dots (4)$$

五、發明說明 (15)

t : 液體溫度

於(3)、(4)式中，a、b、c、d 係相對於既定波長帶之光由各藥液所決定之常數。此等常數對各藥液係預先決定，將其存儲於設在控制部 40 之微電腦 45 中，或者按既定校正順序，由設於控制部 40 之校正電路 49 在測定之前決定。

因此，液體濃度檢測裝置 1 藉液溫感測器 98 檢測於單元 9 內流動之藥液溫度，藉微電腦 45 算出係數 K 及 β 。並且，按照式(2)，由根據光檢測器 11A 及參考用光檢測器 13A 之輸出所算出之 PD 輸出，來算出藥液濃度。當然，運算順序不限於此。

且，當然亦可依所需以各藥液固有之 K 值、 β 值本身為常數，存儲於微電腦 45 中。於此情形下，可省略流動於單元 9 內之藥液之溫度測定。

藥液成份之濃度單位並未特別限定，於實用上可適用重量%、容量%。有關藥液成份濃度，在測定光透射率或吸光度，適用濃度運算式（蘭貝爾托-貝爾式）情形下，由於採容量基準，故多分系統之濃度運算就容量基準濃度(vol%)來進行。惟，藉由以藥液中各成份之表觀比重轉換，求得質量基準濃度(wt%)。於單一成份系統藥液情形下，由於溶質成份為單一，故直接求得容量基準濃度(vol%)或質量基準濃度(wt%)。

根據本發明，為了檢測二成份系統混合藥液之各成份之濃度，對液體照射中心波長為 $1.4 \mu\text{m} \sim 2.05 \mu\text{m}$ 之與上

五、發明說明 (16)

述第 1 光源 4A 所發出第 1 種光不同之波長帶的第 2 種光。

液體濃度檢測裝 1 除上述第 1 投光部外，當具有具備第 2 光源 6A 之第 2 投光部 6。本實施例使用上述波長帶，亦即中心波長為 $1.42 \mu\text{m} \sim 1.48 \mu\text{m}$ 之光之光源作為第 2 投光部 6 之第 2 光源 6A。更詳細言之，本實施例使用所發出光線之中心波長為 $1.45 \pm 0.015 \mu\text{m}$ ，最大光量值之 50% 之波長帶為 $1.44 \mu\text{m} \sim 1.46 \mu\text{m}$ 之雷射二極體(LD) (NTT 電子公司製：型號 NKL 1402 TOB) (以下單稱中心波長 $1.45 \mu\text{m}$ 之光源) 作第 2 光源 6A。此雷射二極體之輸出為 10mW 以上 ($\geq 10\text{mW}$) 之高輸出，可高精度檢測水量差造成之吸光度差。相對於此波長帶之光，液體濃度差所造成吸光度之變化程度異於相對於上述第一光源 4A (中心波長 $1.65 \mu\text{m}$) 之光之變化程度。藉由檢測中心波長為 $1.42 \mu\text{m} \sim 1.48 \mu\text{m}$ 之光之吸收，可檢測水溶液之水本身之量 (水濃度)。

根據本實施例，配置第 2 投光部 6，以使自第 1 投光部 4 及第 2 投光部 6 射出之光之光軸與分束器 8 正交。亦即，自第 2 光源 6A 射出之光中透過分束器 8 之光與分束器 8 所反射之發自第 1 光源 4A 之光為同方向，其射入參考用光檢測器 13A。另一方面，自第 2 光源 6A 射出之光中為分束器 8 反射之光與透過分束器之發自第 1 光源 4A 之光為同方向，其射入單元 9，藉光檢測器 11A 感測透過液體之光。如同第 1 投光部，第 2 投光部 6 亦設置準直透鏡 7，其以讓光源所射出之光以平行光的形式投射於分束器 8。

五、發明說明 (17)

藉由上述配置、構造，具有二光源之一對投光部 4、6 可共用其他光學系統部件，亦即分束器 8、透射光受光部 11 之光檢測器 11A 及參考光受光部 13 之參考用光檢測器 13A，復共用本實施例中形成於同一基板上之光檢測器 11A 及參考用光檢測器 13A 之輸出放大電路基板 14（透射光 PD 放大器 14a、參考光 PD 放大器 14b）。藉此可大幅減低成本，復可簡化構造。

又，如後文詳述，藉由二投光部 4、6 如此共用光學系統元件，可減少溫度控制之元件數，使光學系統元件之溫度控制變得容易。

爲了運算二成份混合藥液中各成份之濃度，須分別導出相對於自第 1 光源 4A、第 2 光源 6A 射出之光源之 PD 輸出。

例如，考慮藉由於既定時刻接通/斷開第 1 光源 4A 及第 2 光源 6A，例如交互切換點亮各光源 4A、6A，取出相對於發自各光源 4A、6A 之 PD 輸出。惟，經過本發明人檢討，例如 LD 之光源自電源開始供給迄輸出穩定（開始穩定）很花時間，其歷時亦有數分～數 10 分之久。因此，於高精度檢測液體濃度情形下，光源之反覆接通/斷開有光源光量之穩定性問題。又，例如在 LD 情形下，光源之反覆接通/斷開亦有壽命短之問題。且，在可取得無此問題之光源情形下，固然能藉由於既定時序接通/斷開光源，取出相對於來自二光源之光之 PD 輸出，惟就本發明人所見，目前並未發現有此種光源。

五、發明說明 (18)

因此，本實施例一起點亮第 1 光源 4A 及第 2 光源 6A，於既定時序機械式遮斷（遮光）自光源射出之光，導出相對於來自各光源之光之 PD 輸出。

根據本實施例，於自第 2 光源 6A 至分束器 8 之光路上設置光遮斷機構 15，同時點亮第 1 光源 4A 及第 2 光源 6A，於既定時序截斷自第 2 光源 6A 射出之光。並且，內發自第 1 光源 4A 及第 2 光源 6A 之光同時射入光檢測器 11A 及參考用光檢測器 13A 時之 PD 輸出（藉(1)式校正後之值）扣除第 2 光源 6A 射出之光被機械式遮斷，僅來自第 1 光源 4A 之光射入光檢測器 11A 及參考用光檢測器 13A 時之 PD 輸出（藉(1)式校正後之值），藉此分別導出相對於來自二光源 4A、6A 之光之 PD 輸出（下式(5)）。

$$V_{II} = V_{(I+II)} - V_I \dots (5)$$

V_I ：相對於僅來自第 1 光源 4A 之光之 PD 輸出

V_{II} ：相對於僅來自第 2 光源 6A 之光之 PD 輸出

$V_{(I+II)}$ ：相對於來自第 1 光源 4A 及第 2 光源 6A 之光之總 PD 輸出。

光遮斷裝置 15 係藉脈衝訊號進行光闌開閉之電動光闌，其可適用柯帕爾(Copal)公司製之電磁光闌（型號 EC-598）、紐波特(Newport)公司製之電子光闌（型號 846 HP）等。或者，亦可將以適當間隔開設有細縫之圓盤配置在自光源射出之光之光路上，以馬達旋轉驅動此圓盤，藉此，可形成以既定間隔來反覆通過、遮斷發自光源之光之構造（例如賽提克儀器(Scitec Instruments)公司製之遮光器）。就

五、發明說明 (9)

構造更簡易、遮光間隔之控制容易諸點看來，光闌機構之遮光較佳。

本實施例使用上述柯帕爾公司製之電磁光闌作為光遮斷機構。光闌係藉控制部 40 之微電腦 45 所控制之光遮斷機構控制電路（圖略），以約 20ms 之脈衝(5V)開閉，於此後 1~10 秒間保持此狀態，於此期間內，等待光檢測器 11A 及參考用光檢測器 13A 之輸出穩定，一達到穩定，即將光量資料（輸出電壓）存入微電腦 45 中。

且，藉由設置複數光源，將至少二種不同波長帶之光照射於液體，來檢測多成份系統藥液中各成份之濃度情形下，理論上，設置複數組上述光學元件，亦即投光部、分束器、透射光受光部及參考光受光部，其可配置成：可自各投光部照射光源於流動在單元 9 內之液體，測定液體透射光量。例如，可藉由將單元 9 之檢測部 94 作成沿液體流動方向伸延之構造，沿液體流動方向疊設複數組圖 10 所示光學系統元件群，亦即含有投光部 4、分束器 8、透射光受光部 11 及參考光受光部 13 之光學系統元件群來實現。

惟，本實施例藉由將第 1、第 2 投光部作成上述配置、構造，可減少光學系統元件數，簡化構造。

其次，就使用第 1 光源 4A（中心波長 $1.65 \mu\text{m}$ ）及第 2 光源 6A（中心波長 $1.45 \mu\text{m}$ ）之二成份系統混合藥液之各成份之濃度運算方法加以說明。

於液體濃度檢測裝置，用來作為對象之藥液之混合中，以各藥液成份不致反應變成其他物質，或分解而蒸發、

五、發明說明 (7)

消失，且加成性成立為前題。

考慮藉由混合單一成份系統藥液(成份)，獲得特定多成份系統藥液。並且，可根據相對於既定波長之光之各成份吸光度之和成為多成份系統混合藥液之吸光度之事，自多成份系統混合藥液之吸光度藉由倒算，導出用以算出各成份濃度之運算式。

於此，任意藥液 A、藥液 B 按 m : n 混合，獲得 m + n 容量之二成份系統混合藥液。

- 關於第 1 種光 (波長 $1.65 \mu m$) :

$$((m+n)/m) \cdot C_A = K_A - \beta_A \ln(\tau_A)$$

$$((m+n)/n) \cdot C_B = K_B - \beta_B \ln(\tau_B)$$

- 關於第 2 種光 (波長 $1.45 \mu m$)

$$((m+n)/m) \cdot C_A = K_A' - \beta_A' \ln(\tau_A')$$

$$((m+n)/n) \cdot C_B = K_B' - \beta_B' \ln(\tau_B')$$

若按 m : n 混合藥液 A [濃度 $(m+n)/m \cdot C_A$]、藥液 B [濃度 $(m+n)/n \cdot C_B$]，則混合藥液 [容量 m+n] 之吸光度即為：

- 關於第 1 種光

$$\begin{aligned} -\ln(\tau) &= -\left\{ (m/(m+n)) \cdot \ln(\tau_A) + (n/(m+n)) \cdot \ln(\tau_B) \right\} \\ &= -\left\{ (m/(m+n))(K_A - ((m+n)/m \cdot C_A) / \beta_A + (n/(m+n))(K_B - \right. \\ &\quad \left. ((m+n)/n) \cdot C_B) / \beta_B \right\} \quad \dots(6) \end{aligned}$$

- 關於第 2 種光

$$\begin{aligned} -\ln(\tau') &= -\left\{ (m/(m+n)) \cdot \ln(\tau_A') + (n/(m+n)) \cdot \ln(\tau_B') \right\} \\ &= -\left\{ (m/(m+n))(K_A' - ((m+n)/m \cdot C_A) / \beta_A' + (n/(m+n))(K_B' - \right. \end{aligned}$$

五、發明說明 (> |)

$$((m+n)/n) \cdot C_B / \beta_{B'} \} \dots(7)$$

由(6)式、(7)式，

$$C_A = [\beta_A \beta_{A'} \{ \beta_B \text{Ln}(\tau) - \beta_{B'} \text{Ln}(\tau') \} / (\beta_A \beta_{B'} - \beta_B \beta_{A'})] - \{ n \beta_A \beta_{A'} (K_B - K_{B'}) + m (\beta_B \beta_{A'} K_A - \beta_A \beta_{B'} K_{A'}) \} / (m+n) (\beta_A \beta_{B'} - \beta_B \beta_{A'}) \dots(8)$$

$$C_B = [\beta_B \beta_{B'} \{ \beta_A \text{Ln}(\tau) - \beta_{A'} \text{Ln}(\tau') \} / (\beta_B \beta_{A'} - \beta_A \beta_{B'})] - \{ m \beta_B \beta_{B'} (K_A - K_{A'}) + n (\beta_A \beta_{B'} K_B - \beta_B \beta_{A'} K_{B'}) \} / (m+n) (\beta_B \beta_{A'} - \beta_A \beta_{B'}) \dots(9)$$

於此，由於 $K_A/K_B = \beta_A/\beta_B$ (或 $K_A \cdot \beta_B = K_B \cdot \beta_A$)

$K_{A'}/K_{B'} = \beta_{A'}/\beta_{B'}$ (或 $K_{A'} \cdot \beta_{B'} = K_{B'} \cdot \beta_{A'}$) 成立，故

由(8)式、(9)式，

$$C_A = \{ K_{A'} \cdot K_B \cdot \beta_{A'} \cdot \text{Ln}(\tau) - K_A \cdot K_{B'} \cdot \beta_{A'} \cdot \text{Ln}(\tau') \} / (K_A \cdot K_{B'} - K_{A'} \cdot K_B) - (m+n) \cdot K_A \cdot K_{A'} \cdot (K_B - K_{B'}) / (m+n) \cdot (K_A \cdot K_{B'} - K_{A'} \cdot K_B)$$

$$C_B = \{ K_A \cdot K_{B'} \cdot \beta_{B'} \cdot \text{Ln}(\tau) - K_{A'} \cdot K_B \cdot \beta_{B'} \cdot \text{Ln}(\tau') \} / (K_{A'} \cdot K_B - K_A \cdot K_{B'}) - (m+n) \cdot K_B \cdot K_{B'} \cdot (K_A - K_{A'}) / (m+n) \cdot (K_{A'} \cdot K_B - K_A \cdot K_{B'})$$

導出

$$C_A = \frac{\{ K_{A'} \cdot K_B \cdot \beta_{A'} \cdot \text{Ln}(\tau) - K_A \cdot K_{B'} \cdot \beta_{A'} \cdot \text{Ln}(\tau') - K_A \cdot K_{A'} (K_B - K_{B'}) \}}{(K_A \cdot K_{B'} - K_{A'} \cdot K_B)} \dots(10)$$

$$C_B = \frac{\{ K_A \cdot K_{B'} \cdot \beta_{B'} \cdot \text{Ln}(\tau) - K_{A'} \cdot K_B \cdot \beta_{B'} \cdot \text{Ln}(\tau') - K_B \cdot K_{B'} (K_A - K_{A'}) \}}{(K_{A'} \cdot K_B - K_A \cdot K_{B'})} \dots(11)$$

(記號說明)

C_A ：二成份系統樂液中藥液成份 A 之濃度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (22)

C_B ：二成份系統藥液中藥液成份 B 之濃度

τ ：二成份藥液之第 1 種光（中心波長 $1.65 \mu m$ ）之光透射率（或受光系統輸出）

τ' ：二成份系統藥液之第 2 光（中心波長 $1.45 \mu m$ ）之光透射率（或受光系統輸出）

τ_A ：單一成份系統藥液 A [濃度 $((m+n)/m \cdot C_A)$] 之第 1 種光透射率。

τ_B ：單一成份系統藥液 B [濃度 $((m+n)/n \cdot C_B)$] 之第 1 種光透射率。

τ_A' ：單一成份系統藥液 A [濃度 $((m+n)/m \cdot C_A)$] 之第 2 種光透射率。

τ_B' ：單一成份系統藥液 B [濃度 $((m+n)/n \cdot C_B)$] 之第 2 種光透射率。

K_A 、 K_B 、 K_A' 、 K_B' 、 β_A 、 β_B 、 β_A' 、 β_B' ：單一成份系統藥液 A、B 之相對於各波長光線之濃度運算式（(2)式）之常數。

且，如上述，濃度運算式中之係數 K 、 β 係相對於既定波長帶之光之各藥液固有係數。又，此等係數 K 、 β 係溫度函數（式(3)、(4)），此函數中之常數相對於各藥液預先決定而存儲於設在控制部 40 之微電腦 45 中，或者，按照既定校正順序，於設在控制部 40 之校正電路 49 測定之前決定。

因此，液體濃度檢測裝置 1 使用液溫感測器 98 檢測流動於單元 9 內之藥液溫度，藉微電腦 45 算出係數 K 及 β 。

五、發明說明 (> |)

並且，微電腦 45 按照(10)式及(11)式，由分別相對於來自第 1 光源 4A 之光、來自第 2 光源 6A 之光之 PD 輸出，算出混合藥液中所含 A 成份、B 成份之濃度。

於此，在因應各液體濃度測定裝置、測定環境來進行高精度濃度檢測情形下，較佳地，在使用液體濃度檢測裝置之實際現場，於測定開始前，亦即，於裝置設置時刻，進行校正。本發明之現場校正方法舉例來說有(1)相對於各測定對象成份、各波長帶之光，將濃度設定成 2 點、相對於各濃度之溫度設定成 2 點之校正用藥液循環於裝置中，存儲 PD 輸出於微電腦 45 中，決定新係數 K 式及 β 式之標準校正；(2)相對於各測定對象成份、各波長帶之光，將設定為濃度 1 點、溫度 2 點之校正用藥液循環於裝置中，存儲 PD 輸出於微電腦 45 中，決定新係數 K 式，另一方面 β 式不變更而使用預先設定者之簡易校正等。此等構成方法固然有鑑於所要求測定精度等而適當選定，惟在謀求更高精度之濃度檢測情形下，較佳地，藉由標準校正，於測定濃度運算式之前予以校正。

且，當然亦可依需要，以各 K 值及 β 值本身作為常數，設定於微電腦 45 中，使用其來運算。於此情形下，可省略流動於單元 9 內之藥液之溫度測定。

如以上藉微電腦 45 算出之液體濃度資訊藉顯示電路 46 形成顯示訊號，藉設於液體濃度檢測裝置 1 之例如 LCD 面板等構成之顯示部 47 顯示。或者，亦可將微電腦 45 所算出有關液體濃度之資訊發送至可通信連接液體濃度檢測

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (續)

裝置 1 之電腦等外部機器 (圖略) , 顯示濃度資訊於此外部機器之顯示器。復可藉連接於液體濃度檢測裝置 1 (或與其連接之外部機器) 之印表機, 將濃度資訊記錄 (印字或繪圖等) 於紙張上。

又可依需要具備警報裝置。本實施例可設定成於液體濃度達到規定濃度時發出警報。於控制部 40 內具有警報設定電路 48。

液體濃度檢測裝置 1 進一步於檢測部 2 內具有漏液感測器 16。漏液感測器 16 之輸出藉控制部 40 內之漏液檢測電路 50 檢測。微電腦 45 根據漏洩檢測電路 50 之檢測資訊顯示於液體濃度檢測裝置 1 之顯示部 47 或外部機器之顯示器, 或發出警報聲, 通報使用者漏液。可適用例如東橫化學公司製: 型號 RS-1000 等作為漏液感測器 16。

二成份系統藥液包含例如用來作為蝕刻液、洗淨液之 HF-H₂O₂、HF-HCl、HF-NH₄F、HF-HNO₃、NH₄OH-H₂O₂、H₂SO₄-H₂O₂、H₂SO₄-HCl、H₃PO₄-HNO₃、HCl-H₂O₂、HCl-FeCl₃ 等。

其次就本實施例之液體濃度檢測裝置 1 所具備之溫度控制機構加以說明。

在本實施例之液體濃度檢測裝置 1 適當作動方面, 檢測部 2 之溫度穩定性極為重要。例如, 蝕刻進行下之本實施例之液體濃度檢測裝置 1 之使用環境可能在 10°C ~ 40°C 之範圍。如後文所述, 液體濃度檢測裝置 1 之較佳使用溫度為接近常溫之 20°C ~ 30°C。影響測定精度之要因列舉如

五、發明說明 (5)

下。

作為光源 (第 1 光源 4A、第 2 光源 6A) 之例如本實施例所用雷射二極體(LD)若維持點燈狀態則本身發熱。若光源本身發熱而保持在高溫 (於 LD 情形下達到 60°C 以上) 之狀態持續進行, 即會顯著縮短壽命。又, 一般說來, 若光源之溫度變化, 發光光量即會變動。於本實施例使用 LD 情形下, 隨著溫度上昇, 發光光量降低。此光源之溫度特性有成為測定誤差要因之虞。

又, 光電二極體(PD)雖不若上述雷射二極體(LD)那麼嚴重, 惟仍有若干溫度特性。復依型號, 感度溫度隨著波長帶顯著變動。此光檢測器 11A (參考用光檢測器 13A) 之溫度特性亦有成為測定誤差要因之一之虞。

就分束器 8 來說明, 石英玻璃(BK7)固然不具有溫度特性, 惟使用於反射膜之金屬或介電質則具有溫度特性, 透射光 / 反射光之分配比相對於溫度變化而變化。因此種分束器 8 之溫度特性而造成之 PD 輸出變動有成為測定精度問題之虞。

更且, 根據本發明人檢討, PD 放大器 14a、14b 亦顯示有溫度特性。此溫度特性固然因放大電路所含元件之性能、電路之配置方式而異, 惟若不進行溫度控制則 (透射光 PD 輸出 / 參考光 PD 輸出) 比會有大幅變化之虞。此傾向亦依存於透射光 PD 放大器 14a, 與參考光 PD 放大器 14b 之差異。

圖 4 顯示具備溫度控制機構之檢測部 2 一例之概略構

五、發明說明 (26)

成。本實施例有鑑於上述種種要因，於第 1 投光部 4、第 2 投光部 6、透射光受光部 11、參考光受光部 13、分束器 8 及 PD 放大電路基板 14 上分別設置具備導熱構件、溫度控制機構、散熱機構、溫度檢測機構之熱模組。

首先，就設於第 1 投光部 4、第 2 投光部 6 之熱模組 21、22 加以說明。且由於在本實施例中，此等熱模組 21、22 為相同構造，故於圖 4 中僅詳細圖示第 1 投光部 4 之熱模組 21。

第 1 投光部 4 具備之第 1 光源 4A (NTT 電子公司製：型號 NKL 1601 TOB) 及第 2 投光部 6 具備之第 2 光源 6 (NTT 電子公司製：型號 NKL 1402 TOB) (均係 CAN 型之 LD) 安裝於分別作為導熱構件之導熱殼體 21a、22a 內。各雷射二極體 4A、6A 之底部 (與光射出面相反之面) 抵接固定於導熱殼體 21a、22a。又，作為溫度控制機構之帕耳帖 (Peltier) 元件 21b、22b 之冷卻板側抵接導熱殼體 21a、22a 之底部，導熱殼體 21a、22a 經由此帕耳帖元件固定於作為散熱機構之散熱器 (heat sink) 21c、22c。更且，於導熱殼體 21a、22a 內設置熱敏電阻 21d、22d 以作為溫度檢測機構，得到檢測雷射二極體 4A、6A 之溫度。

且可適用具有散熱性之接著劑 (例如瑟梅戴因公司製：二液常溫硬化型環氧樹脂系接著劑 SG-EPO 系列、EP-007 等) 於安裝熱敏電阻等須黏接之位置。復可適用散熱用潤滑脂 (例如水谷電氣工業公司製：商品名：散熱劑等) 於雷射二極體 4A、6A 之底部與導熱殼體 21a、22a 之接

五、發明說明 (21)

著面。

其次就設於透射光受光部 11 及參考光受光部 13 之熱模組 23、24 加以說明。且由於此等熱模組 23、24 之構造相同，故圖 4 僅就參考光受光部 1 之熱模組 23 詳細圖示。

透射光受光部 11 及參考光受光部 13 之熱模組 23、24 具有與第 1、第 2 投光部 4、6 之熱模組 21、22 大致相同之構造。作為光檢測器 11A、參考用光檢測器 13A 之光電二極體（濱松哈特尼克斯股份公司製 InGaAs-PIN 光電二極體、商品名 G5851-01）係分別埋入、安裝於作為導熱構件之導熱殼體 23a、24a 內。各光電二極體 11A、13A 之底部係接觸、固定於導熱殼體 23a、24a。又，作為溫度控制機構之帕耳帖元件 23b、24b 之冷卻板側抵接此導熱殼體 23a、24a 之底部，導熱殼體 23a、24a 經由此帕耳帖元件固定於作為散熱機構之散熱器 23c、24c。更且，於導熱殼體 23a、24a 內設置用來檢測光電二極體 11A、13A 之溫度之作為溫度檢測機構之熱敏電阻 23d、24d。

可購得內裝著作為溫度控制機構之帕耳帖元件，且具有與上述光電二極體相同特性之光電二極體（例如濱松哈特尼克斯股份公司製：型號 G5851-11）來作為透射光受光部 11、參考光受光部 13 之光檢測器 11A、參考用光檢測器 13A，亦可分別將此光電二極體安裝於作為散熱機構之散熱器 23a、24a。

其次就設於分束器 8 之熱模組 25 加以說明。分束器 8 固定在與其抵接，作為導熱構件之導熱台 25a 上，作為溫

五、發明說明(28)

度控制機構之帕耳帖元件 25b 之冷卻側抵接此導熱台 25a 之底部，導熱台 25a 經由帕耳帖元件 25b 固定於亦具有散熱機構之功能之安裝台 25c 上。復於導熱台 25a 上設置熱敏電阻 25d，其用來作為檢測分束器 8 之溫度之溫度檢測機構。

更設置熱模組 26，進行由透射光 PD 放大器 14a 及參考光 PD 放大器 14b 所一體形成之 PD 放大電路基板 14 之溫度控制。PD 放大器電路基板 14 安裝於作為導熱構件之導熱板 26a。作為溫度控制機構之帕耳帖元件 26b 之冷卻板側抵接於此導熱板 26a 之基板之相反側之背面上，導熱板 26a 經由帕耳帖元件 26b 而連結於散熱板 26c(具備作為散熱機構之露於液體濃度檢測裝置 1 外部之散熱片 26e)。又，亦可將用以提高散熱作用之風扇露出在同裝置 1 外。進一步於導熱板 26a 設置熱敏電阻 26d，其用作為檢測 PD 放大電路基板 14 之溫度之溫度檢測機構。

分別設於第 1、第 2 投光部 4、6、透射光受光部 11、參考光受光部 13、分束器 8 及 PD 放大電路基板 14 之熱敏電阻 21d~26d 以及帕耳帖元件 21b~26b 與分別設在控制部 40 之自動溫度控制電路(ATC)43(圖 2)做電氣連接。並且，依據各熱敏電阻之輸出，控制對各帕耳帖元件 21b~26b 之通電以及風扇 27 之驅動，進行溫度調節。可適用例如波長電子公司製之 MPT 系列等作為自動溫度控制電路 43。

藉上述溫度控制機構，可將溫度調節於 10°C~40°C 之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (29)

範圍。較佳地，使光學系統元件不易在大氣中結露，並且溫度控制於接近常溫之溫度。亦即，可控制溫度於 $20^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ ，較佳地控制在 25°C 。

且，自動溫度控制電路(ATC)固然亦可分別相對於光學系統元件設置，惟由於光學系統元件中僅有第 1、第 2 投光部 4、6 係發熱元件，故可設置相對於此投光部 4、6 之 ATC 43a 以及相對於其他光學系統元件，亦即透射光受光部 11、參考光受光部 13、分束器 8 及 PD 放大電路基板 14 之 ATC 43b 的二個 ATC。

又，固然分別於各光學系統元件（包含 PD 放大電路基板 14）設置熱模組，惟亦可至少使發熱體之投光部之溫度控制機構獨立於其他溫度控制機構之外，相對於幾個光學系統元件共用導熱構件、溫度控制機構、散熱機構等之溫度控制機構。亦可對複數投光部共用導熱構件、溫度控制機構、散熱機構等。

又，本發明不限於具備上述全部溫度控制機構。例如在可取得無溫度特性或在可容忍範圍內溫度特性小的元件情形下，可省略有關此元件之溫度控制。如以上，藉本實施例之溫度控制機構，可防止上述種種要因造成之測定誤差，可不受環境溫度變動或濃度檢測裝置 1 所具有之發熱元件之影響，而進行正確測定。藉此，可在藥液中測定對象成份之濃度範圍為 $0 \sim 1\text{wt}\%$ （低濃度液體）情形下，以各個成份為 $\pm 0.01\text{wt}\%$ ，於 $1 \sim 10\text{wt}\%$ （中濃度液體）情形下，以 $\pm 0.05\text{wt}\%$ ，於 $10\text{wt}\%$ 以上（高濃度液體）情形下，

五、發明說明(30)

以 0.1wt%之測定精度，來高精度且可靠性極佳地檢測出濃度。

且，於本實施例之第 1、第 2 投光部 4、6 之配置構造中，任意配置中心波長為 $1.65 \mu\text{m}$ 、 $1.45 \mu\text{m}$ 之任一光源作為第 1 光源 4A、第 2 光源 6A。

根據以上本實施例，藉由例如連接於蝕刻液供給源或洗淨裝置，可連線且即時檢測二成份系統藥液之各成份之濃度。

實施例 2

本實施例之液體濃度檢測裝置之構造大致與實施例 1 之液體濃度檢測裝置 1 相同，僅投光部之構造不同。因此，以相同符號標示具有相同構造、功能之構件，省略其詳細說明。

於本實施例使用可發出隨著測定對象藥液所含藥液成份之濃度差而出現顯著吸光度差之近紅外線領域之中心波長 $1.9 \mu\text{m} \sim 2.05 \mu\text{m}$ 光之光源。更詳細言之，本實施例使用所發出光線之中心波長為 $2.0 \pm 0.05 \mu\text{m}$ ，最大光量 50% 之波長帶為 $2.01 \mu\text{m} \sim 2.03 \mu\text{m}$ 之雷射二極體（NTT 電子公司製：型號 KELD 1901 CCA/TOA）（以下單稱中心波長 $2.0 \mu\text{m}$ 之光源）。相對於此波長帶之光，液體濃度差所造成吸光度之變化程度與相對於中心波長 $1.65 \mu\text{m}$ 、中心波長 $1.45 \mu\text{m}$ 之光之變化程度不同。

此中心波長 $2.0 \mu\text{m}$ 之光源可用來替代實施例 1 之液體

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (續)

濃度檢測裝置 1 中用來作為第 1 光源 4A 之中心波長 $1.65 \mu\text{m}$ 之光源。藉此，可照射中心波長 $2.0 \mu\text{m}$ 、中心波長 $1.45 \mu\text{m}$ 之二不同波長帶之光於液體，測定二成份系統混合藥液中各成份之濃度。

又，中心波長 $2.0 \mu\text{m}$ 之光源可用來替代實施例 1 之液體濃度檢測裝置 1 中用來作為第 2 光源 6A 之中心波長 $1.45 \mu\text{m}$ 之光源。藉此，可照射中心波長 $1.65 \mu\text{m}$ 、中心波長 $2.0 \mu\text{m}$ 之二不同波長帶之光於液體，測定二成份系統藥液中各成份之濃度。

二成份系統混合藥液中各成份濃度之運算方法可如同實施例 1 進行。亦即，藉由對各波長之光作既定值或既定校正操作，設定濃度運算式中係數 K 、 β ((3)式、(4)式) 之常數或 K 、 β 本身，可由(10)式、(11)式算出二成份系統混合藥液中各成份之濃度。

如此，於使用發出中心波長 $2.0 \mu\text{m}$ 之光之雷射二極體作為光源以替代實施例 1 之第 1 光源 4A 或第 2 光源 6A 情形下，可連線、即時且高精度測定混合藥液之二測定對象成份之個別濃度。

實施例 3

本實施例藉由照射中心波長 $1.4 \mu\text{m} \sim 2.05 \mu\text{m}$ 之三種不同波長帶之光於液體，來檢測三成份系統混合藥液之各成份之濃度。且由於本實施例之液體濃度檢測裝置之檢測部、控制部之構造基本上與實施例 1 相同，故以相同符號

五、發明說明 (32)

標示具有相同功能、構造之元件，省略其詳細說明。

本實施例爲了簡化構造，將二投光部作成實施例 1 所說明之配置、構造，於其上進一步設置一組光學元件群。

亦即，讓沿液體流動方向伸延單元 9 之檢測部 94 (圖 3)、具備第 1 投光部 4 及第 2 投光部 6、第 1 分束器 8、第 1 透射光受光部 11 及第 1 考光受光部 13 之圖 1 所示光學系統元件群，以及具備第 3 投光部 101、第 2 分束器 103、第 2 透射光受光部 105 及第 2 參考光受光部 107 之圖 10 所示光學系統元件群沿液體流動方向疊設，自各投光部照射光線於單元 9 內之液體，來測定液體透射光量。如同上述實施例，於第 3 投光部 101 設準直器 102，於第 2 透射光受光部 105 及第 2 參考光受光部 107 設置聚光透鏡 106。復使用上述實施例所用之光電二極體作爲第 2 透射光受光部 105 及第 2 參考光受光部 107。

本實施例使用發出中心波長 $1.65 \mu\text{m} \pm 0.05 \mu\text{m}$ 之光之雷射二極體 (NTT 電子公司製：型號 NKL 1601 CCA/TOA) (中心波長 $1.65 \mu\text{m}$ 之光源) 作爲第 1 投光部 4 所具備之第 1 光源 4A，使用發出中心波長 $2.0 \mu\text{m} \pm 0.05 \mu\text{m}$ 之光之雷射二極體 (NTT 電子公司製：型號 KELD 1901 CCA/TOA) (中心波長 $2.0 \mu\text{m}$ 之光源) 作爲第 2 投光部所具備之第 2 光源 6A，復使用發出中心波長 $1.45 \mu\text{m} \pm 0.015 \mu\text{m}$ 之光之雷射二極體 (NTT 電子公司製：型號 NKL 1402 TOB) (中心波長 $1.45 \mu\text{m}$ 之光源) 作爲第 3 投光部 101 具備之第 3 光源。來自第 1、第 2、第 3 光源之各波長帶光之光吸收基

五、發明說明 (37)

礎不同，其隨各藥液濃度差產生之吸光度變化程度不同。

且，根據本實施形例，對應來自第 2 光源 6A 之光之 PD 輸出如同實施例 1，根據(5)式導出。又，本發明之投光部不限於本實施之配置、構造，亦可藉由如上述，設置複數組例如圖 10 所示之光學系統元件群來實現。更且，各波長帶光之光源不限於本發明之配置，亦可設於任一投光部。

三成份系統混合藥液中各成份之濃度運算可藉由與實施例 1 所說明二成份系統混合藥液之濃度運算相同之方法來進行。

考慮藉由混合單一成份系統藥液（成份）來獲得三成份系統組成，基於相對於既定波長之光，各成份之吸光度和成爲多成份系統混合藥液之吸光度，由三成份系統混合藥液之吸光度，藉倒算來導入用以算出各成份濃度之運算式。並且，以 1 : m : m : n 來混合藥液 A [((1+m+n)/l) · C_A]、藥液 B [((1+m+n)/m) · C_B]、藥液 C [((1+m+n)/n) · C_C]，導出混合藥液 [容量 1+m+n] 相對於各波長光之吸光度。藉此，獲得混合藥液中各成份之濃度運算式

$$\text{若 } \Delta = \begin{bmatrix} 1/\beta_A & 1/\beta_B & 1/\beta_C \\ 1/\beta'_A & 1/\beta'_B & 1/\beta'_C \\ 1/\beta''_A & 1/\beta''_B & 1/\beta''_C \end{bmatrix} \quad \dots(12)$$

即導出

$$C_A = (1/\Delta) \times \begin{bmatrix} F & 1/\beta_A & 1/\beta_C \\ F' & 1/\beta'_B & 1/\beta'_C \\ F'' & 1/\beta''_B & 1/\beta''_C \end{bmatrix} \quad \dots(13)$$

五、發明說明(34)

$$C_B = (1/\Delta) \times \begin{bmatrix} 1/\beta_A & F & 1/\beta_C \\ 1/\beta'_A & F' & 1/\beta'_C \\ 1/\beta''_A & F'' & 1/\beta''_C \end{bmatrix} \quad \dots(14)$$

$$C_C = (1/\Delta) \times \begin{bmatrix} 1/\beta_A & 1/\beta_B & F \\ 1/\beta'_A & 1/\beta'_B & F' \\ 1/\beta''_A & 1/\beta''_B & F'' \end{bmatrix} \quad \dots(15)$$

於此，

$$F = \theta - \text{Ln}(\tau)$$

$$F' = \varepsilon - \text{Ln}(\tau')$$

$$F'' = \delta - \text{Ln}(\tau'')$$

又

$$\theta = K_A / \beta_A = K_B / \beta_B = K_C / \beta_C$$

$$\varepsilon = K'_A / \beta'_A = K'_B / \beta'_B = K'_C / \beta'_C$$

$$\delta = K''_A / \beta''_A = K''_B / \beta''_B = K''_C / \beta''_C$$

(記號說明)

C_A ：三成份系統藥液中藥液 A 之濃度

C_B ：三成份系統藥液中藥液 B 之濃度

C_C ：三成份系統藥液中藥液 C 之濃度

τ ：三成份藥液之第 1 種光（中心波長 $1.65 \mu\text{m}$ ）之光透射率（或受光系統輸出）

τ' ：三成份系統藥液之第 2 種光（中心波長 $1.4 \mu\text{m}$ ）之光透射率（或受光系統輸出）

τ'' ：三成份系統藥液之第 3 種光（中心波長 $2.0 \mu\text{m}$ ）之光透射率（或受光系統輸出）

τ_A ：單一成份系統藥液 A [濃度 $((1+m+n)/l) \cdot C_A$] 之

五、發明說明 (35)

第 1 種光之光透射率 (或受光系統輸出)

τ_B : 單一成份系統藥液 B [濃度 $((l+m+n)/m) \cdot C_B$] 之

第 1 種光之光透射率 (或受光系統輸出)

τ_C : 單一成份系統藥液 C [濃度 $((l+m+n)/n) \cdot C_C$] 之

第 1 種光之光透射率 (或受光系統輸出)

τ_A' : 單一成份系統藥液 A [濃度 $((l+m+n)/l) \cdot C_A$] 之

第 2 種光之光透射率 (或受光系統輸出)

τ_B' : 單一成份系統藥液 B [濃度 $((l+m+n)/m) \cdot C_B$] 之

第 2 種光之光透射率 (或受光系統輸出)

τ_C' : 單一成份系統藥液 C [濃度 $((l+m+n)/n) \cdot C_C$] 之

第 2 種光之光透射率 (或受光系統輸出)

τ_A'' : 單一成份系統藥液 A [濃度 $((l+m+n)/l) \cdot C_A$] 之

第 3 種光之光透射率 (或受光系統輸出)

τ_B'' : 單一成份系統藥液 B [濃度 $((l+m+n)/m) \cdot C_B$] 之

第 3 種光之光透射率 (或受光系統輸出)

τ_C'' : 單一成份系統藥液 C [濃度 $((l+m+n)/n) \cdot C_C$] 之

第 3 種光之光透射率 (或受光系統輸出)

K_A 、 K_B 、 K_C 、 K_A' 、 K_B' 、 K_C' 、 K_A'' 、 K_B'' 、 K_C'' 、 β_A 、 β_B 、 β_C 、 β_A' 、 β_B' 、 β_C' 、 β_A'' 、 β_B'' 、 β_C'' : 單一成份系統藥液 A、B、C 相對於各波長光之濃度運算式 (2) 式) 之常數。

如同實施例 1 之二成份系統混合藥液之情形，藉由對各波長之光作既定值或既定校正操作，設定濃度運算式中之係數 K 、 β ((3) 式、(4) 式) 之常數或 K 、 β 本身，可由

五、發明說明 (36)

(13)式、(14)式、(15)式算出三成份系統藥液中各成份之濃度。

三成份系統藥液包含例如用來作為蝕刻液、清洗液之 HF-HNO₃-CH₃COOH、H₃PO₄-HNO₃-CH₃COOH 水溶液等。

根據以上本發明，可連線、即時且高精度檢測三成份系統混合藥液之各測定對象成份之濃度。

實施例 4

本實施例於包含圖 10 所示光學系統元件，亦即投光部 4、分束器 8、透射光受光部 11 及參考光受光部 13 之光學系統中，使用波長可變型之雷射等波長可變型光源來作為投光部 4 之光源 4A，藉此，自一投光部照射不同波長帶之光。

於此情形下，亦自波長可變型光源切換中心波長 1.4 μ m ~ 2.05 μ m 之光，較佳地，切換中心波長 1.42 μ m ~ 1.48 μ m、1.55 μ m ~ 1.85 μ m、1.95 μ m ~ 2.05 μ m 之至少二不同波長帶之光，將其照射於單元 9 內之液體，依序檢測出液體透射光量，即可藉由按照以上說明之運算方法運算，檢測出多成份系統藥液中各成份之濃度。

當然，亦可採用於例如實施例 1 所說明之配置構造設置二個投光部，於一投光部具備波長可變型光源，照射二不同波長帶之光，照射合計三種不同波長帶之光等之與固定波長做組合之光源之配置。

且，本實施例之液體濃度檢測裝置除了使用具備波長

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(續)

可變形光源之投光部 4 外，檢測部、控制部之構造基本上與實施例 1 之液體濃度檢測裝置相同，復由於可適用與實施例 1~3 相同之運算方法，故於此援用前述說明。

根據以上本發明，藉由使用波長可變型光源，亦可連線、即時且高精度檢測出測定對象藥液中多成份之濃度。

實施例 5

其次就本發明液體濃度檢測裝置之再一實施例加以說明。

於實施例 1 所說明之投光部之配置構造中，可使用發出相同波長帶之光之光源來作為第 1 光源 4A 及第 2 光源 6A。藉此，於檢測單一成份系統藥液之濃度之際，例如在一光源光量不足情形下，或在提高光量來加長試料透射光之光路長度之際欲確保充份光量等情形下，可適當增加所希望之波長之光量。且，於此情形下，亦無需使用於既定時刻遮斷來自第 2 光源 6A 之光之光遮斷機構 15。

如此，根據本發明，藉由配置成來自第 1 投光部 4 及第 2 投光部 6 之光在分束器 8 正交，可使光源以外之光學元件（分束器 8、透射光受光部 11、參考光受光部 13 及 PD 放大電路基板 14）共用二光源，增加既定波長帶之光之光量，並且，可簡化構造，大幅減低成本。尚具有所需溫度控制之元件數減少，容易進行光學系統元件（包含 PD 放大電路基板 14）之溫度控制之優點。

且，當然可組合發出異於第 1、第 2 光源之波長帶之

五、發明說明 (48)

光之第 3 光源等，進一步增設光源，來檢測多成份系統混合藥液之各成份之濃度。

實施例 6

實施例 1 所說明光學系統元件之溫度控制機構之原理亦可適用於例如依圖 10 所示，具有供給液體之單元 9、沿與單元 9 內液體流路之軸線方向呈正交之方向相對向之一投光部 4 與透射光受光部 11，以及自投光部 4 之光取出一部份，使光指向參考光受光部 13 之分束器 8 之液體濃度檢測裝置，亦即單一成份系統藥液之液體濃度檢測裝置，或如上述使用具備波長可變型雷射等之一投光部，至少檢測水溶液中二成份之濃度之液體濃度檢測裝置。

產業上可利用性

如以上說明，根據本發明，可連線、即時且高精度檢測半導體製程或液晶基板製程等中所用藥液、例如清洗液、蝕刻液或光阻剝離液等水溶液中所含多成份之濃度。又，根據本發明，可謀求構造簡化，高精度檢測液體濃度，並減低成本。更且，根據本發明，可防止各元件之溫度特性造成測定誤差，可在藥液中測定對象成份之濃度範圍為 0~1% (低濃度液體) 情形下，針對各個成份以 $\pm 0.01\%$ ，於 1~10% (中濃度液體) 情形下，以 $\pm 0.5\%$ ，於 10% 以上 (高濃度液體) 情形下，以 $\pm 0.1\%$ 之測定精度來高精度且可靠性極佳地檢測濃度。

五、發明說明(49)

符號說明

1	液體濃度檢測裝置
2	檢測部
3	光學系統
4	第 1 投光部
4A	第 1 光源
6	第 2 投光部
6A	第 2 光源
8	分束器
9	單元
10、12	聚光透鏡
11	透射光受光部
11A	光檢測器
13	參考光受光部
13A	參考用光檢測
14	PD 放大電路基板
14a	透射 PD 放大器
14b	參考光 PD 放大器
15	光遮斷機構
16	漏液感測器
21a、22a、23a、24a	導熱殼體
21b、22b、23b、24b、 25b、26b	帕耳帖元件

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4°)

21c、22c、23c、24c	散熱器
21d、22d、23d、24d、 25d	熱敏電阻
21、22、23、24、25、26	熱模組
25a	導熱台
25c	安裝台
26a	導熱板
26c	散熱板
26e	散熱片
40	控制部
41	100VAL 電源
42	電源電路
43(43a、43b)	自動溫度控制電路(ATC)
44	自動光量調節電路
45	微電腦
46	顯示電路
47	顯示部
48	警報設定電路
49	校正電路
91	流路
92	流入口
93	流出口
94	檢測部
95a、95b、95c	連接裝置

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (ㄨ)

96a、96b	管子
97	側孔
98	液溫檢測器
101	第 3 投光部
102	準直器
103	第 2 分束器
105	第 2 透射光受光部
106	聚光透鏡
107	第 2 參考光受光部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

）

液體濃度檢測方法及裝置

液體濃度檢測方法及裝置，係將中心波長為 $1.4 \mu\text{m}$ ~ $2.05 \mu\text{m}$ 之至少二種不同波長帶之光照射於液體，來檢測各波長帶之光之液體透射光量，藉此，檢測液體所含至少二成份之濃度。根據本發明，可在線上即時且高精度檢測半導體製程或液晶基板製程等中所用藥液含有之多成份之濃度。又，根據本發明，可用簡易構造，高精度且可靠性極佳地檢測出液體濃度。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

英文發明摘要（發明之名稱：

）

六、申請專利範圍

91.9 9

1.一種液體濃度檢測方法，其特徵在於，將中心波長為 $1.4 \mu\text{m} \sim 2.05 \mu\text{m}$ 之不同波長帶之光照射於液體，檢測各波長帶之光之液體透射光量，藉此，檢測液體所含之不同成份之濃度。

2.如申請專利範圍第 1 項之液體濃度檢測方法，其中，照射於液體之光係選自中心波長為 $1.42 \mu\text{m} \sim 1.48 \mu\text{m}$ 、 $1.55 \mu\text{m} \sim 1.85 \mu\text{m}$ 、 $1.9 \mu\text{m} \sim 2.05 \mu\text{m}$ 之不同波長帶之光。

3.如申請專利範圍第 2 項之液體濃度檢測方法，係照射中心波長為 $1.55 \mu\text{m} \sim 1.85 \mu\text{m}$ 之第 1 種光和中心波長為 $1.42 \mu\text{m} \sim 1.48 \mu\text{m}$ 之第 2 種光於液體。

4.如申請專利範圍第 3 項之液體濃度檢測方法，係照射中心波長為 $1.65 \mu\text{m} \pm 0.05 \mu\text{m}$ 之第 1 種光和中心波長為 $1.45 \mu\text{m} \pm 0.015 \mu\text{m}$ 之第 2 種光於液體。

5.如申請專利範圍第 2 項之液體濃度檢測方法，係照射中心波長為 $1.9 \mu\text{m} \sim 2.05 \mu\text{m}$ 之第 1 種光和中心波長為 $1.42 \mu\text{m} \sim 1.48 \mu\text{m}$ 之第 2 種光於液體。

6.如申請專利範圍第 5 項之液體濃度檢測方法，係照射中心波長為 $2.0 \pm 0.05 \mu\text{m}$ 之第 1 種光和中心波長為 $1.45 \mu\text{m} \pm 0.015 \mu\text{m}$ 之第 2 種光於液體。

7.如申請專利範圍第 2 項之液體濃度檢測方法，係照射中心波長為 $1.55 \mu\text{m} \sim 1.85 \mu\text{m}$ 之第 1 種光和中心波長為 $1.9 \mu\text{m} \sim 2.05 \mu\text{m}$ 之第 2 種光於液體。

8.如申請專利範圍第 7 項之液體濃度檢測方法，係照射中心波長為 $1.65 \mu\text{m} \pm 0.05 \mu\text{m}$ 之第 1 種光和中心波長為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

2.0±0.05 μm 之第 2 種光於液體。

9.如申請專利範圍第 2 項之液體濃度檢測方法，係照射中心波長為 1.55 μm~1.85 μm 之第 1 種光、中心波長為 1.9 μm~2.05 μm 之第 2 種光以及中心波長為 1.42 μm~1.48 μm 之第 3 種光於液體。

10.如申請專利範圍第 9 項之液體濃度檢測方法，係照射中心波長為 1.65 μm±0.05 μm 之第 1 種光、中心波長為 2.0 μm±0.05 μm 之第 2 種光、以及中心波長為 1.45 μm±0.015 μm 之第 3 種光於液體。

11.如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之液體濃度檢測方法，其中，前述液體係包含蝕刻液、清洗液、光阻剝離液。

12.如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之液體濃度檢測方法，其中，前述液體包含選自氫氟酸-過氧化氫(HF-H₂O₂)、氫氟酸-鹽酸(HF-HCl)、氫氟酸-氟化銨(HF-NH₄F)、氫氟酸-硝酸(HF-HNO₃)、氫氧化銨-過氧化氫(NH₄OH-H₂O₂)、硫酸-過氧化氫(H₂SO₄-H₂O₂)、硫酸-鹽酸(H₂SO₄-HCl)、磷酸-硝酸(H₃PO₄-HNO₃)、鹽酸-過氧化氫(HCl-H₂O₂)、氫氧化鉀-過氧化氫(KOH-H₂O₂)、鹽酸-氯化鐵(HCl-FeCl₃)所構成群之二成份。

13.如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之液體濃度檢測方法，其中，前述液體包含選自氫氟酸-硝酸-醋酸(HF-HNO₃-CH₃COOH)、磷酸-硝酸-醋酸(H₃PO₄-HNO₃-CH₃COOH)所構成群之三成份。

六、申請專利範圍

14.一種液體濃度檢測裝置，其特徵在於，具有：

供給液體之單元；

照射中心波長為 $1.4\ \mu\text{m}\sim 2.05\ \mu\text{m}$ 之不同波長帶之光於前述單元內之液體之機構；以及

檢測透過前述單元內液體之各波長帶光之光量之機構；

根據檢測出之液體透射光量，來檢測液體所含之不同成份之濃度。

15.如申請專利範圍第 14 項之液體濃度檢測裝置，係進一步具有一機構，其將照射於前述單元內液體之一部光加以取出作為參考用光，而根據該參考用光之光量，校正透過前述單元內液體之光之光量。

16.如申請專利範圍第 15 項之液體濃度檢測裝置，其具有(a)第 1 及第 2 投光部，其分別具備光源；(b)一分束器，係將自前述第 1 及第 2 投光部所射出之光分別沿第 1 方向及第 2 方向加以分割；(c)一透射光受光部，其具備光檢測器，此光檢測器係接收自前述第 1 及第 2 投光部所射出、藉前述分束器指向第 1 方向而透過前述單元內液體之光；以及(d)一參考光受光部，其具備參考用光檢測器，此參考用光檢測器係接收自前述第 1 及第 2 投光部所射出、藉前述分束器指向第 2 方向之光。

17.如申請專利範圍第 15 項之液體濃度檢測裝置，其具有(a)第 1、第 2 及第 3 投光部，其分別具備光源；(b)第 1 分束器，係將自前述第 1 及第 2 投光部所射出之光分別

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

沿第 1 方向及第 2 方向加以分割；(c)第 2 分束器，係將自前述第 3 投光部所射出之光沿第 1 及第 2 方向加以分割；(d)第 1 透射光受光部，其具備光檢測部，此光檢測部係接收自前述第 1 及第 2 投光部所射出、藉前述第 1 分束器指向第 1 方向而透過前述單元內液體之光；(e)第 1 參考光受光部，其具備參考用光檢測器，此參考用光檢測器係接收自前述第 1 及第 2 投光部所射出、藉前述第 1 分束器指向第 2 方向之光；(f)第 2 透射光受光部，其具備光檢測器，此光檢測器係接收自前述第 3 投光部所射出、藉前述第 2 分束器指向第 1 方向而透過前述單元內液體之光；以及(g)第 2 參考光受光部，其具備參考用光檢測器，此參考用光檢測器係接收自前述第 3 投光部所射出，藉前述第 2 分束器指向第 2 方向之光。

18.如申請專利範圍第 16 或 17 項之液體濃度檢測裝置，其中，自前述第 1、第 2 投光部所射出之光之光軸係與前述分束器呈正交。

19.如申請專利範圍第 16 或 17 項之液體濃度檢測裝置，係進一步具有光遮斷機構，其遮斷自前述第 1、第 2 光線投射器之其中一側往前述分束器所射出之光；於前述第 1、第 2 投光部之光源同時點亮狀態下，於既定時刻將發自一光源之光予以遮斷。

20.如申請專利範圍第 16 或 17 項之液體濃度檢測裝置，係進一步具有光遮斷機構，其遮斷自前述第 1、第 2 光線投射器之兩側往前述分束器所射出之光；於前述第 1、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第 2 投光部之光源同時點亮狀態下，於既定時刻將發自一光源之光予以遮斷。

21.如申請專利範圍第 19 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述光遮斷機構係具有快門機構。

22.如申請專利範圍第 20 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述光遮斷機構係具有快門機構。

23.如申請專利範圍第 19 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述光遮斷機構之光遮斷間隔為 1~10 秒。

24.如申請專利範圍第 20 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述光遮斷機構之光遮斷間隔為 1~10 秒。

25.如申請專利範圍第 19 項之液體濃度檢測裝置，其中，自前述第 1、第 2 投光部之一者所射出之光之液體透射光量係藉由自前述第 1、第 2 投光部二者所射出之光之合計液體透射光量扣除自一投光部所射出之光之液體透射光量而檢測出。

26.如申請專利範圍第 20 項之液體濃度檢測裝置，其中，自前述第 1、第 2 投光部之一者所射出之光之液體透射光量係藉由自前述第 1、第 2 投光部二者所射出之光之合計液體透射光量扣除自一投光部所射出之光之液體透射光量而檢測出。

27.如申請專利範圍第 16 或 17 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述各投光部之光源係選自中心波長為 $1.42 \mu\text{m}$ ~ $1.48 \mu\text{m}$ 、 $1.55 \mu\text{m}$ ~ $1.85 \mu\text{m}$ 、 $1.9 \mu\text{m}$ ~ $2.05 \mu\text{m}$ 之光，分別發出波長帶互異之光。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

28.如申請專利範圍第 27 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述各投光部之光源係分別選自發出中心波長為 $1.45 \mu\text{m} \pm 0.015 \mu\text{m}$ 之光之雷射二極體、中心波長為 $1.65 \mu\text{m} \pm 0.05 \mu\text{m}$ 之光之雷射二極體、中心波長為 $2.0 \mu\text{m} \pm 0.05 \mu\text{m}$ 之光之雷射二極體。

29.如申請專利範圍第 15 項之液體濃度檢測裝置，其具有(a)投光部，其具備可發出不同波長帶之光之波長可變型光源；(b)分束器，係將自前述投光部所射出之光沿第 1 方向及第 2 方向加以分割；(c)透射光受光部，其具備光檢測器，此光檢測器係接收自前述投光部所射出、藉前述分束器指向第 1 方向而透過前述單元內液體之光；以及(d)參考光受光部，其具備參考用光檢測器，此參考用光檢測器係接收自前述光線放射部所射出、藉前述分束器指向第 2 方向之光。

30.如申請專利範圍第 29 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述投光部所具備之波長可變型光源所發出之中心波長為 $1.42 \mu\text{m} \sim 1.48 \mu\text{m}$ 、 $1.55 \mu\text{m} \sim 1.85 \mu\text{m}$ 、 $1.9 \mu\text{m} \sim 2.05 \mu\text{m}$ 之不同波長帶之光。

31.如申請專利範圍第 16、17 或 29 項之液體濃度檢測裝置，係對前述光檢測器之輸出與前述參考用光檢測器之輸出之比乘以既定之基準值來校正前述光檢測器之輸出，然後檢測出液體透射光量。

32.如申請專利範圍第 16、17 或 29 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述分束器係無偏光分束器。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

33.如申請專利範圍第 16、17 或 29 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述分束器係立體分束器。

34.如申請專利範圍第 16、17 或 29 項之液體濃度檢測裝置，係進一步具有設在前述投光部、前述分束器、前述透射光受光部、前述參考光受光部之全部之溫度控制機構。

35.如申請專利範圍第 16、17 或 29 項之液體濃度檢測裝置，係進一步具有設在前述投光部、前述分束器、前述透射光受光部、前述參考光受光部之一部份之溫度控制機構。

36.如申請專利範圍第 34 項之液體濃度檢測裝置，係進一步具有相對於前述光檢測器及前述參考用光檢測器之輸出放大電路之溫度控制機構。

37.如申請專利範圍第 35 項之液體濃度檢測裝置，係進一步具有相對於前述光檢測器及前述參考用光檢測器之輸出放大電路之溫度控制機構。

38.如申請專利範圍第 36 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述光檢測器及前述參考用光檢測器之輸出放大電路係一體形成於同一基板上。

39.如申請專利範圍第 37 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述光檢測器及前述參考用光檢測器之輸出放大電路係一體形成於同一基板上。

40.如申請專利範圍第 34 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述溫度控制機構係具備帕耳帖(Peltier)元件所構成之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

冷卻機構。

41.如申請專利範圍第 35 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述溫度控制機構係具備帕耳帖元件所構成之冷卻機構。

42.如申請專利範圍第 40 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述溫度控制機構係進一步具有用以自溫度控制對象將熱傳送至前述帕耳帖元件之導熱構件。

43.如申請專利範圍第 41 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述溫度控制機構係進一步具有用以自溫度控制對象將熱傳送至前述帕耳帖元件之導熱構件。

44.如申請專利範圍第 34 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述投光部之溫度控制機構係獨立於針對其他溫度控制對象之溫度控制機構之外。

45.如申請專利範圍第 35 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述投光部之溫度控制機構係獨立於針對其他溫度控制對象之溫度控制機構之外。

46.如申請專利範圍第 14 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述液體係包含蝕刻液、清洗液、光阻剝離液。

47.如申請專利範圍第 14 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述液體係包含選自氫氟酸-過氧化氫(HF-H₂O₂)、氫氟酸-鹽酸(HF-HCl)、氫氟酸-氟化銨(HF-NH₄F)、氫氟酸-硝酸(HF-HNO₃)、氫氧化銨-過氧化氫(NH₄OH-H₂O₂)、硫酸-過氧化氫(H₂SO₄-H₂O₂)、硫酸-鹽酸(H₂SO₄-HCl)、磷酸-硝酸(H₃PO₄-HNO₃)、鹽酸-過氧化氫(HCl-H₂O₂)、氫氧化鉀-過氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

化氫(KOH-H₂O₂)、鹽酸-氯化鐵(HCl-FeCl₃)所構成群之二成份。

48.如申請專利範圍第 14 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述液體係包含選自氫氟酸-硝酸-醋酸(HF-HNO₃-CH₃COOH)、磷酸-硝酸-醋酸(H₃PO₄-HNO₃-CH₃COOH)所構成群之三成份。

49.一種液體濃度檢測裝置，其特徵在於，具有(a)供給液體之單元；(b)第 1 及第 2 投光部，其分別具備光源；(c)一分束器，係將自前述第 1 及第 2 投光部所射出之光分別沿第 1 方向及第 2 方向加以分割；(d)一透射光受光部，其具備光檢測器，此光檢測器係接收自前述第 1 及第 2 投光部所射出、藉前述分束器指向第 1 方向而透過前述單元內液體之光；以及(e)一參考光受光部，其具備參考用光檢測器，此考用光檢測器係接收自前述第 1 及第 2 投光部所射出、藉前述分束器指向第 2 方向之光；

自前述第 1 及第 2 投光部所射出之光之光軸係與前述分束器呈正交。

50.如申請專利範圍第 49 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述第 1 及第 2 投光部之光源係發出不同波長帶之光。

51.如申請專利範圍第 49 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述第 1 及第 2 投光部之光源係發出相同波長帶之光。

52.如申請專利範圍第 49 項之液體濃度檢測裝置，係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

對前述光檢測器之輸出與前述參考用光檢測器之輸出之比乘以既定基準值來校正前述光檢測器之輸出，然後檢測出液體透射光量。

53.如申請專利範圍第 49 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述分束器係無偏光分束器。

54.如申請專利範圍第 49 至 53 項中任一項之液體濃度檢測裝置，其中，前述分束器係立體分束器。

55.如申請專利範圍第 49 項之液體濃度檢測裝置，係進一步具有設於前述投光部、前述分束器、前述透射光受光部、前述參考光受光部之全部之溫度控制機構。

56.如申請專利範圍第 49 項之液體濃度檢測裝置，係進一步具有設於前述投光部、前述分束器、前述透射光受光部、前述參考光受光部之一部份之溫度控制機構。

57.如申請專利範圍第 55 項之液體濃度檢測裝置，係進一步具有相對於前述光檢測器及前述參考用光檢測器之輸出放大電路之溫度控制機構。

58.如申請專利範圍第 56 項之液體濃度檢測裝置，係進一步具有相對於前述光檢測器及前述參考用光檢測器之輸出放大電路之溫度控制機構。

59.如申請專利範圍第 57 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述光檢測器及前述參考用光檢測器之輸出放大電路係一體形成於同一基板上。

60.如申請專利範圍第 58 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述光檢測器及前述參考用光檢測器之輸出放大電路

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

係一體形成於同一基板上。

61.如申請專利範圍第 55 至 58 項中任一項之液體濃度檢測裝置，其中，前述溫度控制機構係具備帕耳帖元件所構成之冷卻機構。

62.如申請專利範圍第 61 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述溫度控制機構係進一步具有自溫度控制對象將熱傳送至前述帕耳帖元件之導熱構件。

63.如申請專利範圍第 55 至 60 項中任一項之液體濃度檢測裝置，其中，前述投光部之溫度控制機構係獨立於針對其他溫度控制對象之溫度控制機構之外。

64.一種液體濃度檢測裝置，係具備：(a)供給液體之單元；(b)投光部，其具備光源；(c)分束器，係來自前述投光部之光沿第 1 方向及第 2 方向加以分割；(d)透射光受光部，其具備光檢測器，此光檢測器係接收藉前述分束器朝第 1 方向所射出之光；以及(e)參考光受光部，其具備參考用光檢測器，此參考用光檢測器係接收藉前述分束器朝第 2 方向所射出之光；其特徵在於，具備設於前述投光部、前述分束器、前述透射光受光部、前述參考光受光部之全部之溫度控制機構。

65.一種液體濃度檢測裝置，係具備：(a)供給液體之單元；(b)投光部，其具備光源；(c)分束器，係來自前述投光部之光沿第 1 方向及第 2 方向加以分割；(d)透射光受光部，其具備光檢測器，此光檢測器係接收藉前述分束器朝第 1 方向所射出之光；以及(e)參考光受光部，其具備參考用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

光檢測器，此參考用光檢測器係接收藉前述分束器朝第 2 方向所射出之光；其特徵在於，具備設於前述投光部、前述分束器、前述透射光受光部、前述參考光受光部之一部份之溫度控制機構。

66.如申請專利範圍第 64 或 65 項之液體濃度檢測裝置，係進一步具有相對於前述光檢測器及前述參考用光檢測器之輸出放大電路之溫度控制機構。

67.如申請專利範圍第 66 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述光檢測器及前述參考用光檢測器之輸出放大電路係一體形成於同一基板上。

68.如申請專利範圍第 64 或 65 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述溫度控制機構係具備帕耳帖元件所構成之冷卻機構。

69.如申請專利範圍第 66 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述溫度控制機構係具備帕耳帖元件所構成之冷卻機構。

70.如申請專利範圍第 67 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述溫度控制機構係具備帕耳帖元件所構成之冷卻機構。

71.如申請專利範圍第 68 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述溫度控制機構係進一步具備用以自溫度控制對象將熱傳送至帕耳帖元件之導熱構件。

72.如申請專利範圍第 69 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述溫度控制機構係進一步具備用以自溫度控制對象

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

將熱傳送至帕耳帖元件之導熱構件。

73.如申請專利範圍第 70 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述溫度控制機構係進一步具備用以自溫度控制對象將熱傳送至帕耳帖元件之導熱構件。

74.如申請專利範圍第 64 或 65 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述投光部之溫度控制機構係獨立於針對其他溫度控制對象之溫度控制機構之外。

75.如申請專利範圍第 66 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述投光部之溫度控制機構係獨立於針對其他溫度控制對象之溫度控制機構之外。

76.如申請專利範圍第 67 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述投光部之溫度控制機構係獨立於針對其他溫度控制對象之溫度控制機構之外。

77.如申請專利範圍第 64 或 65 項之液體濃度檢測裝置，係對前述光檢測器之輸出與前述參考用來檢測器之輸出之比乘以既定基準值，來校正前述光檢測器之輸出，然後檢測出液體透射光量。

78.如申請專利範圍第 64 或 65 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述分束器係無偏光分束器。

79.如申請專利範圍第 64 或 65 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述分束器係立體分束器。

80.如申請專利範圍第 78 項之液體濃度檢測裝置，其中，前述分束器係立體分束器。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

9011093X

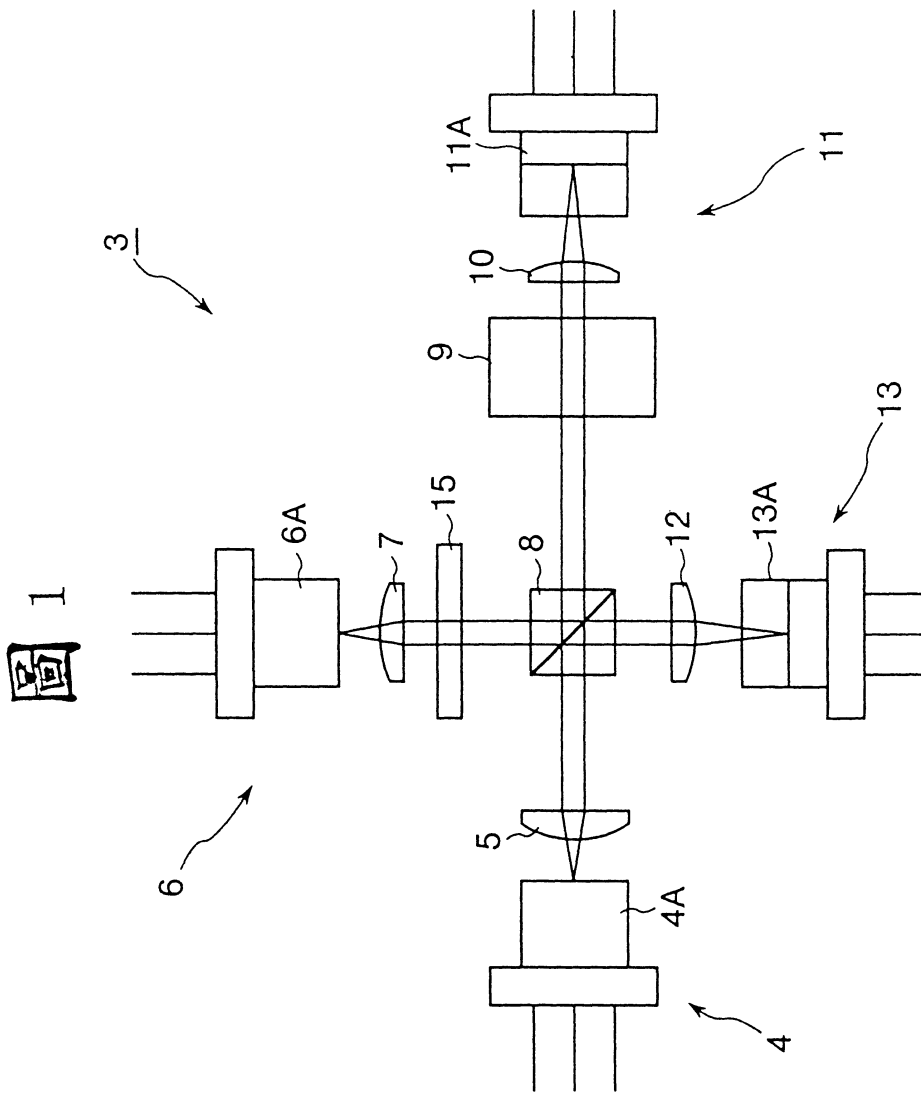
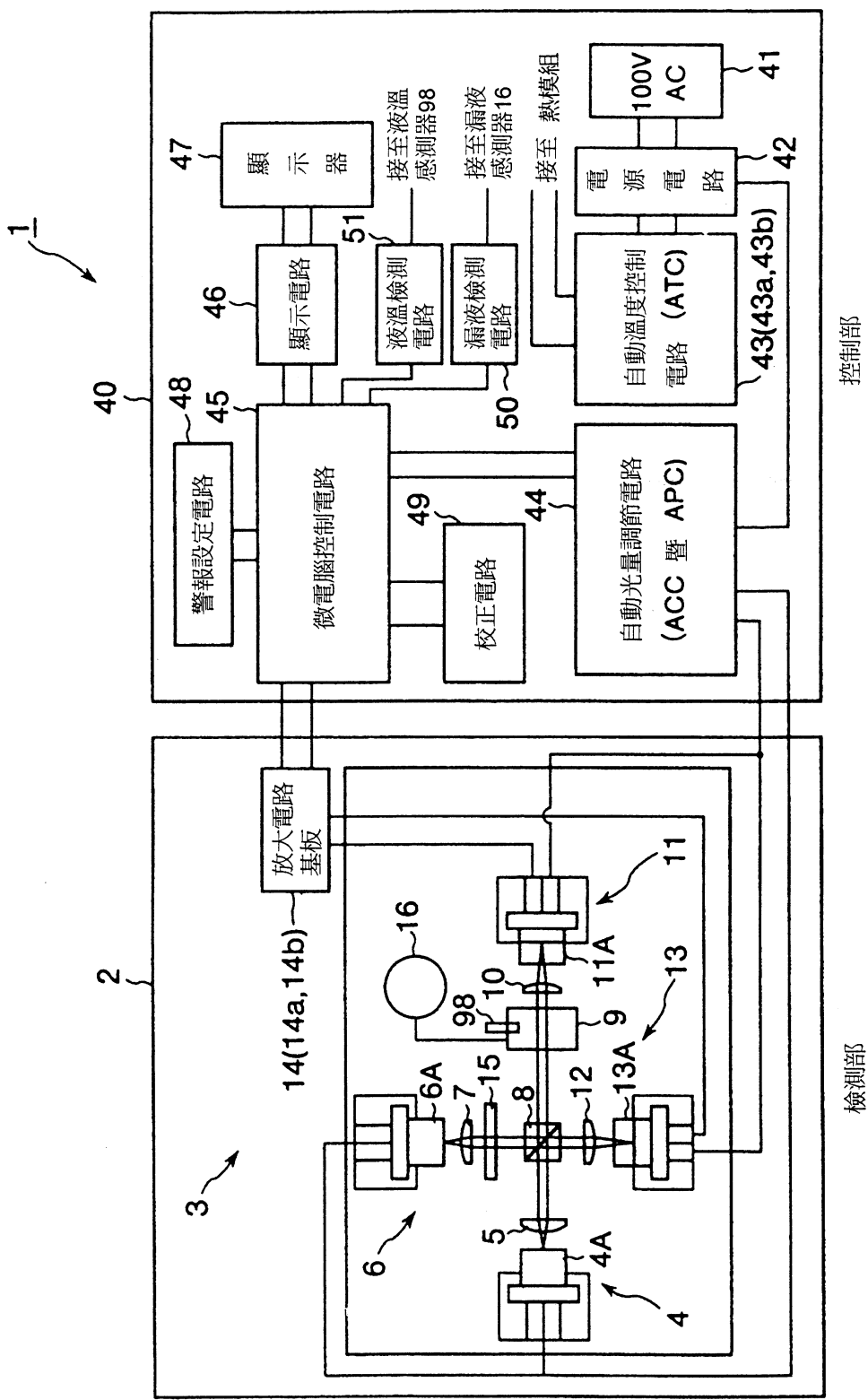


圖 2



控制部

檢測部

圖 3

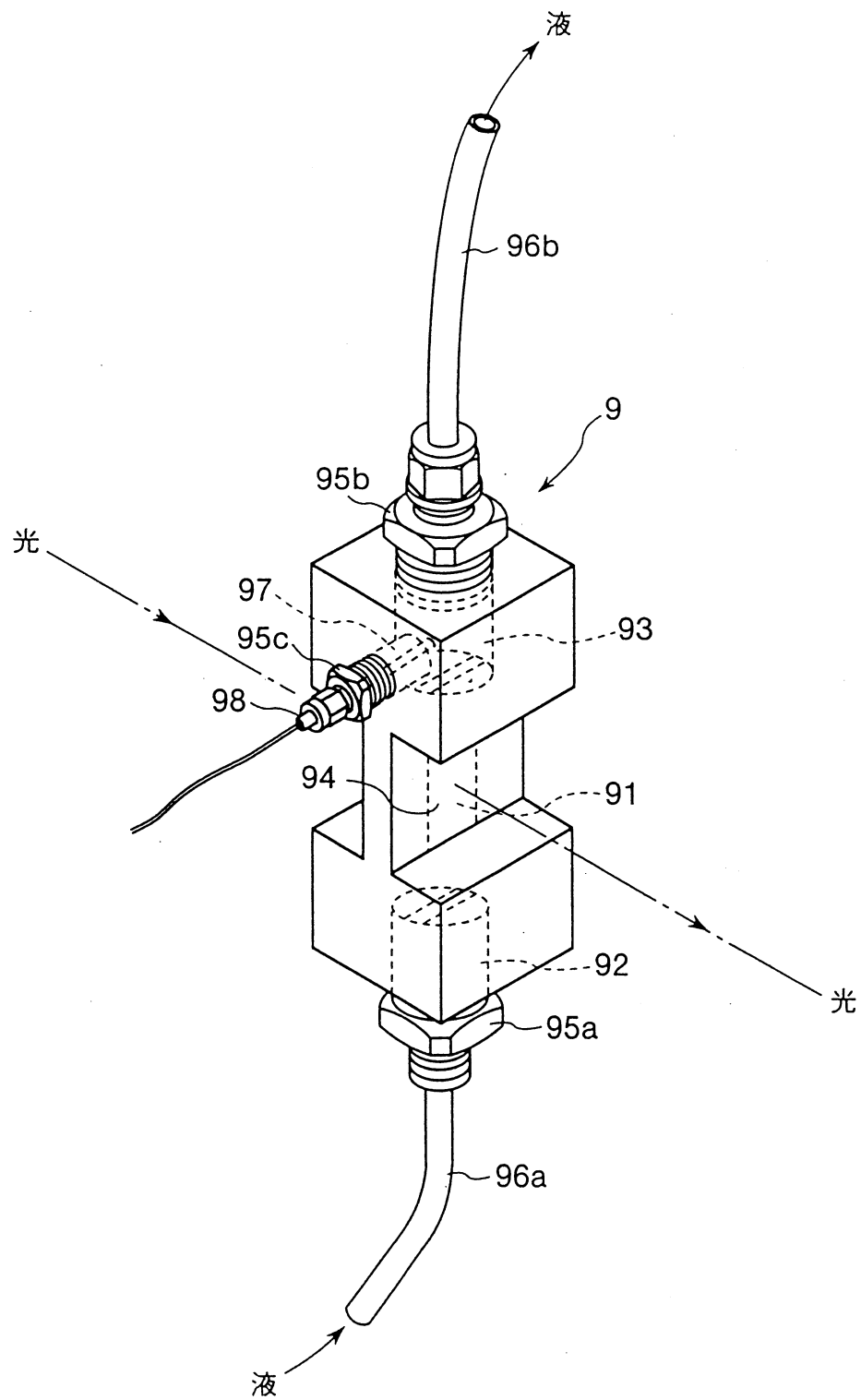


圖 4

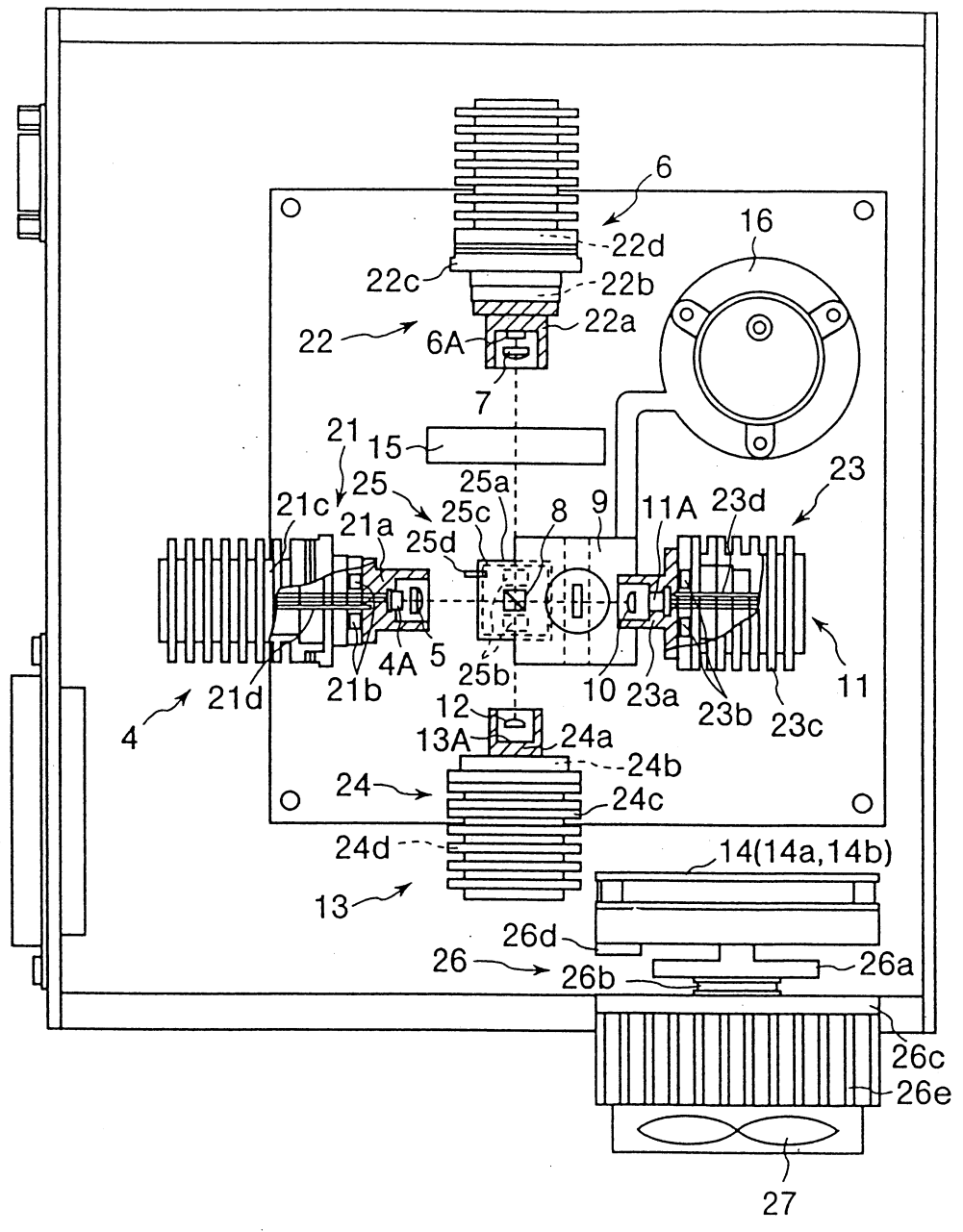


圖 5

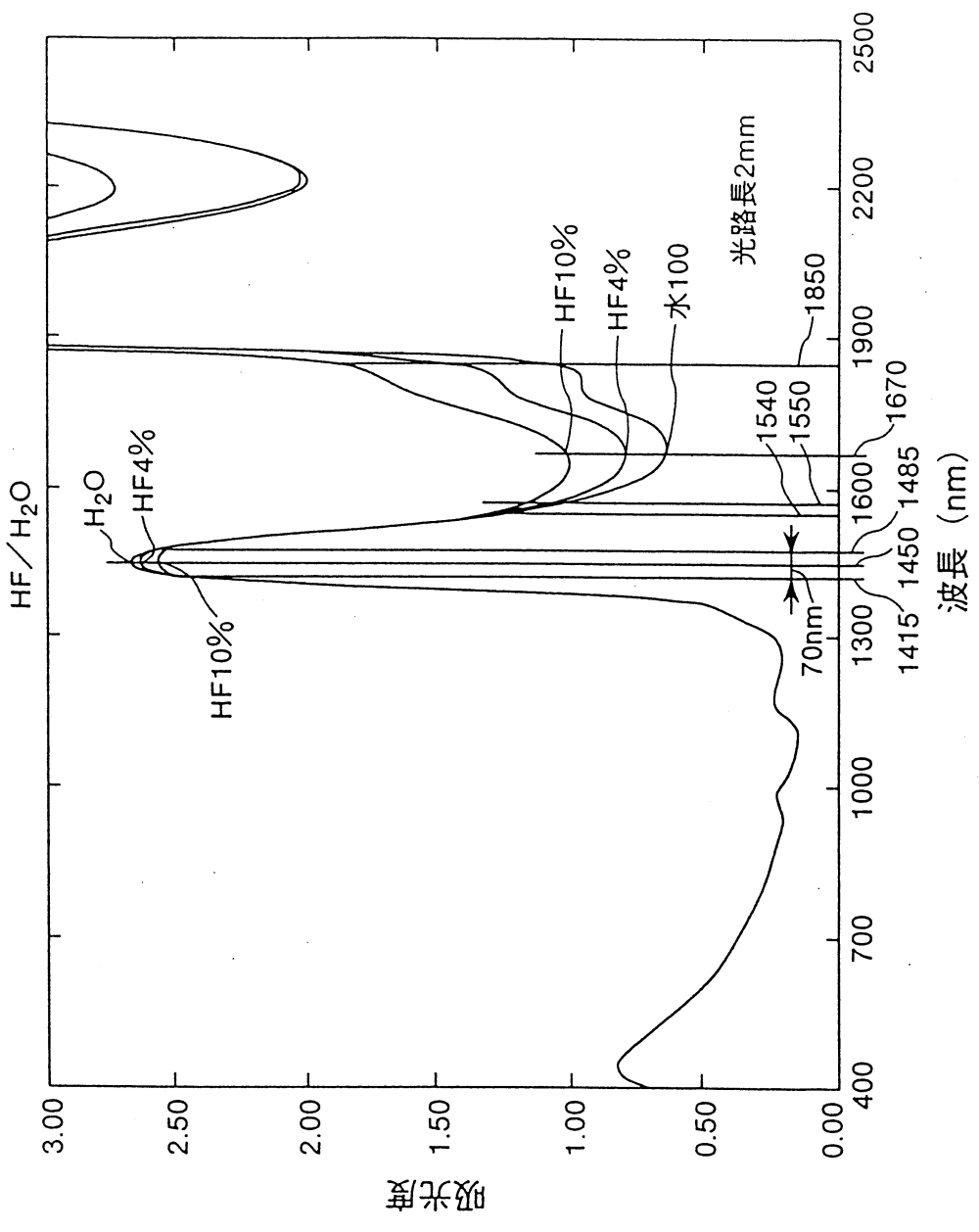


圖 6

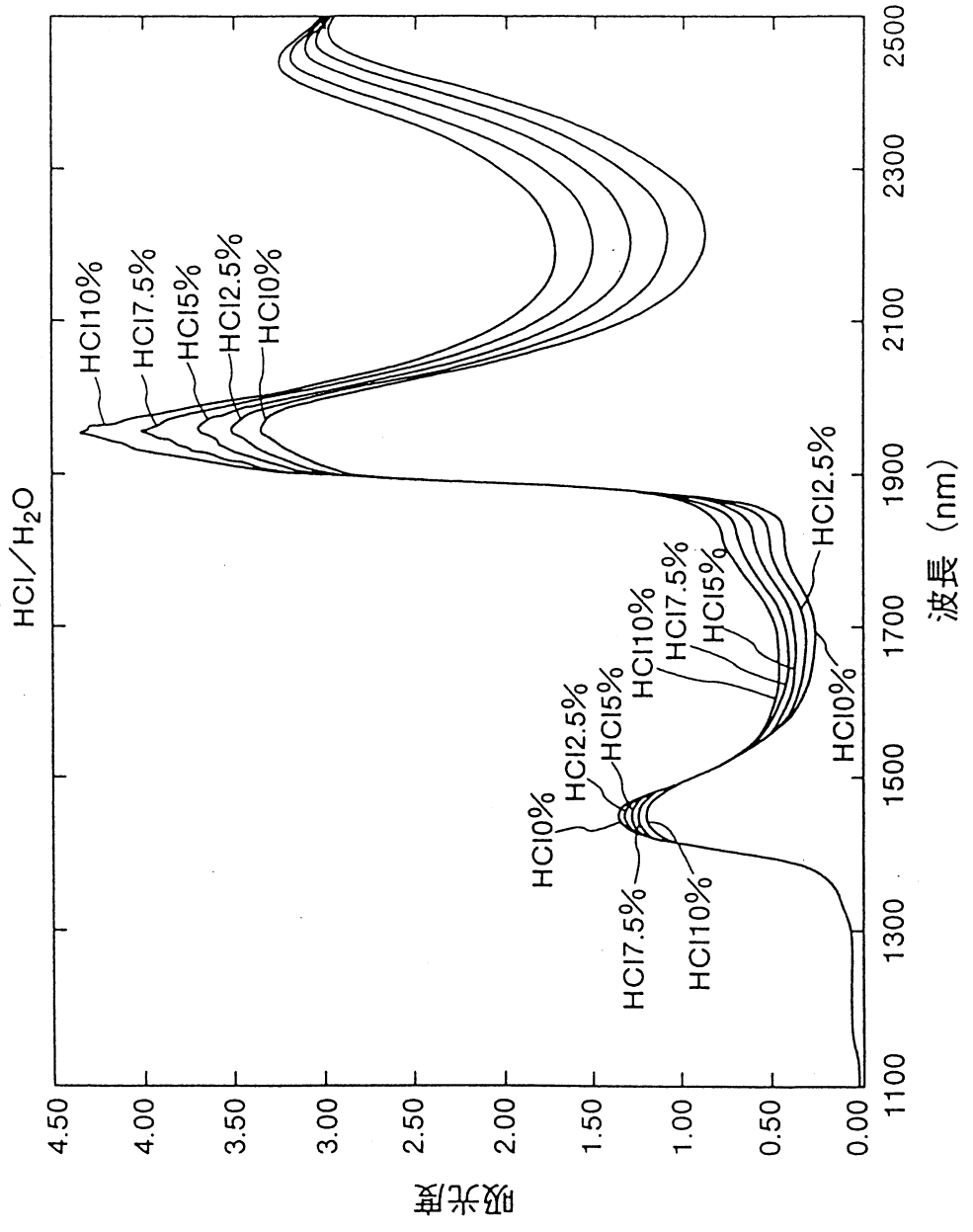


圖 7

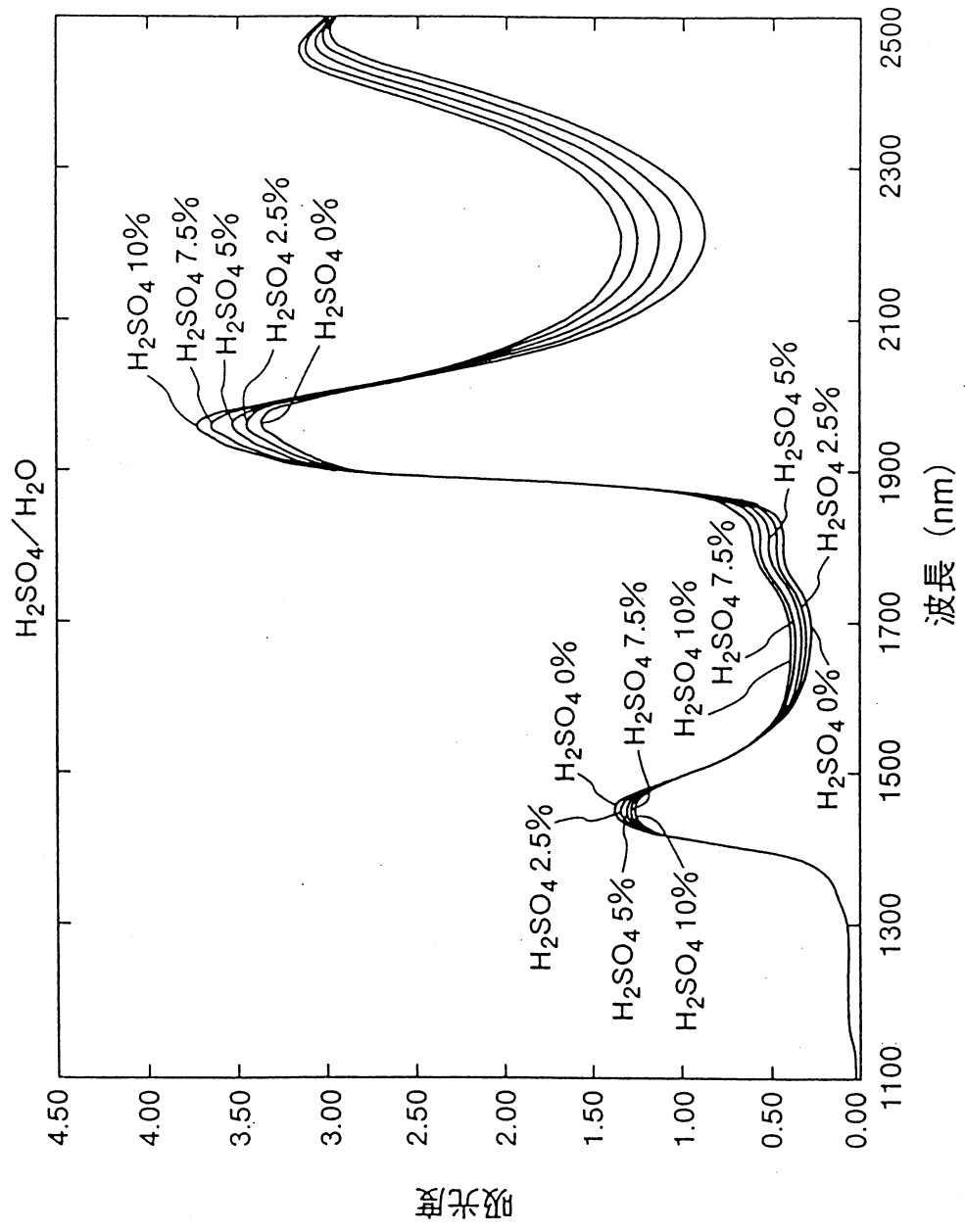


圖 8

1.65 μ m LD 基準特性
(HCL、LD=90mA、2mm 石英單元、25°C)

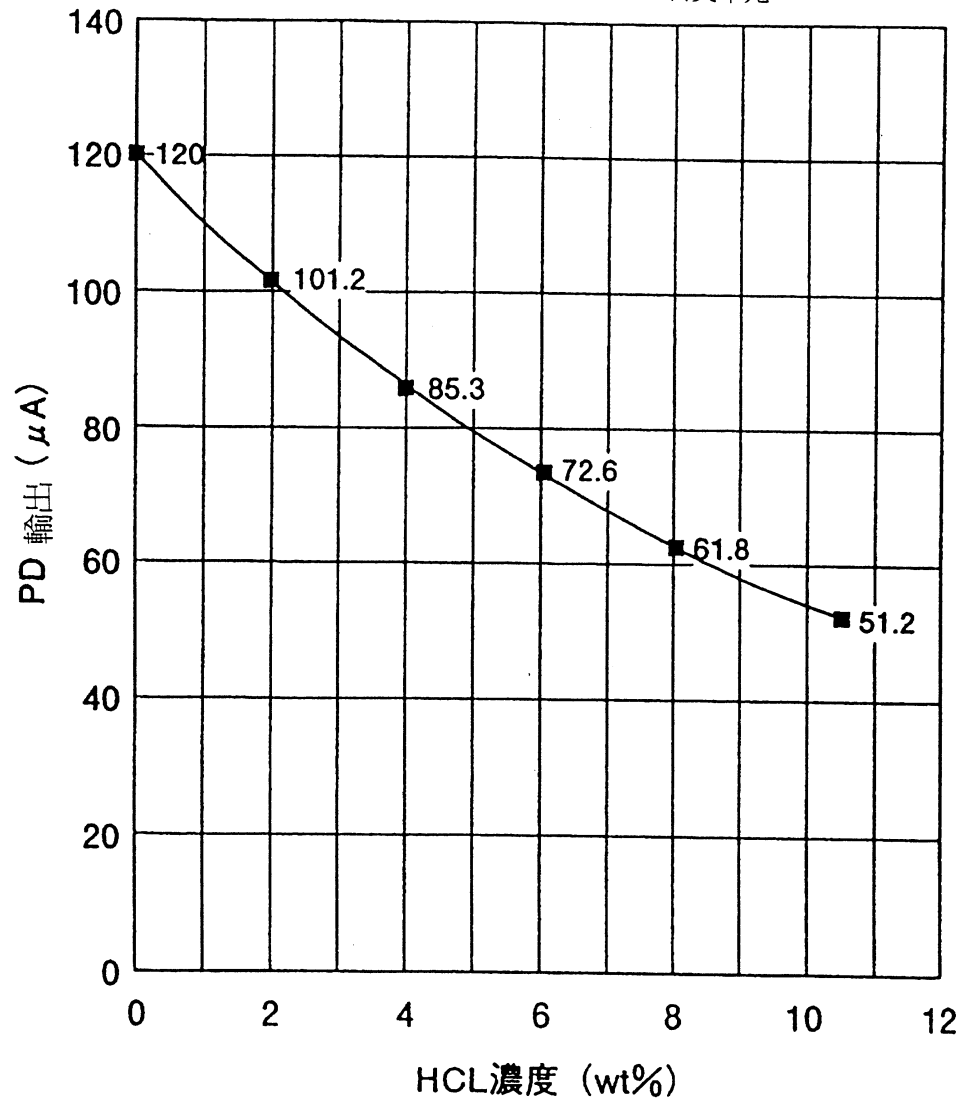


圖 9

蘭貝爾托 - 貝爾式 (濃度 $C = K - \beta \log i$ (PD 輸出))
常數、相關係數
(HCL、LD=90mA、2mm 石英單元、25°C)

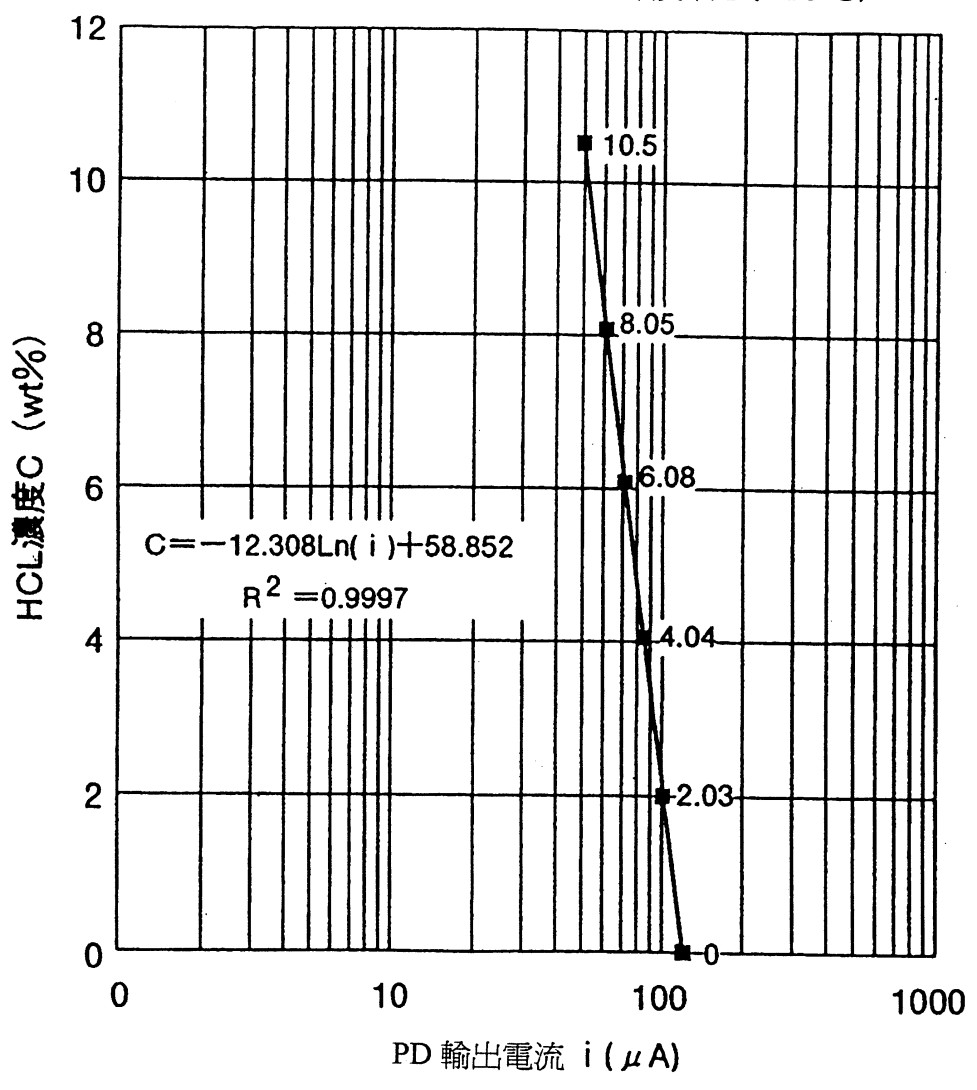


圖 10

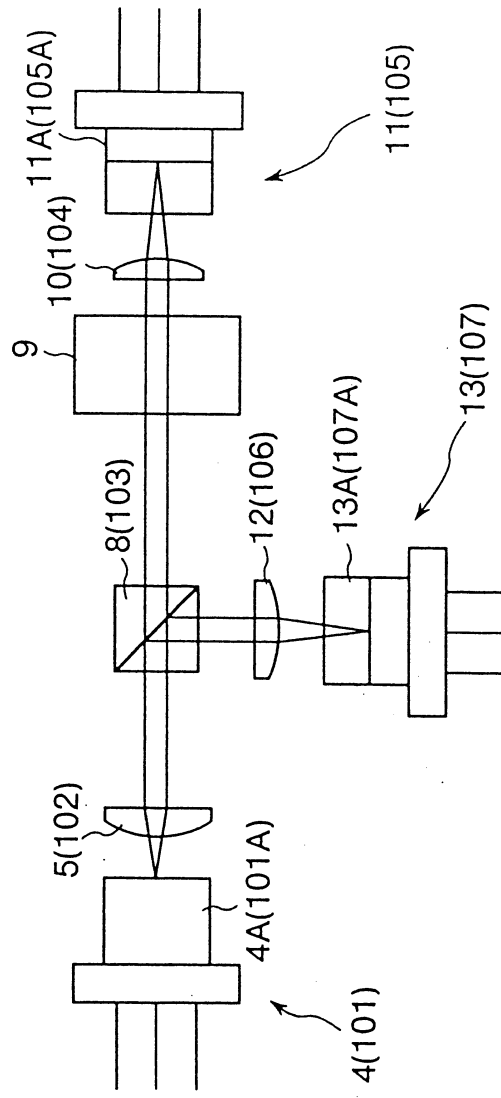


圖 11

