



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205 550

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 20 10 78
(21) PV 6827-78

(51) Int. Cl. C 23 F 11/04

(40) Zveřejněno 29 08 80
(45) Vydáno 01 09 83

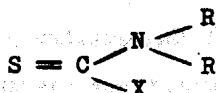
(75) Autor vynálezu **BEČKA MILOSLAV** prom. chem., **LUČANY NAD NISOU**,
ŽABKOVÁ MILADA, **RYCHNOV NAD NISOU** a
BLÁŽEK ZDENĚK, **JABLONEC NAD NISOU**

(54) Směsný inhibitor do lázní pro selektivní rozpouštění vrstev niklu, cínu, olova a jejich slitin

Vynález se týká směsného inhibitoru do lázní pro selektivní rozpouštění vrstev niklu, cínu, olova a jejich slitin na mědi a slitinách mědi.

V dosud známých lázních pro odstraňování vrstev niklu cínu nebo slitin cínu a olova z mědi, tvořených silnou kyselinou a organickou nitrosloučeninou nebyly použity inhibitory rozpouštění mědi. Měď již v koncentraci 20 až 50 mg/l způsobuje "zablokování" lázně vlivem cementace mědi na rozpouštěných kovech, především niklu. Thiomočovina a její alkyl deriváty byly aplikovány pro rozpouštění Sn a Pb - Sn slitiny. Roztok obsahoval nitrosloučeninu, fluorovanou anorganickou kyselinu a halogen karbonovou kyselinu. Vysoká koncentrace thio-močoviny umožňovala komplexaci cínu a ochranu mědi. Při nízké koncentraci thio-močoviny a derivátů thio-močoviny se ochranný účinek na měď, jak je dokázáno příkladem 12, neprojevuje a při vysokých koncentracích je časově omezen na 10 až 60 min. Produkty chemické přeměny thio-močoviny také omezují rozpustnost niklu.

Uvedené nedostatky odstraňuje směsný inhibitor do lázní pro selektivní rozpouštění vrstev niklu, cínu, olova a jejich slitin na mědi a slitinách mědi, tvořených roztokem silné kyseliny a organické nitrosloučeniny, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že sestává z thiokyanátových iontů, nebo organických rhodanidů, nebo isothiokyanátů, nebo thiokarbamidů obecného složení

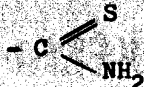


203 550

ve kterých X je



nebo



R je vodík, nebo alkyl-, aryl-, trifluoroacetyl, nebo propionyl substituent, které jsou v lázni v koncentraci 10^{-4} až 1 M a další sloučeniny hydrazinu, nebo jeho soli, nebo kyseliny askorbové, které jsou v lázni v koncentraci 10^{-2} až 10^{-1} M.

Lázně s obsahem inhibitoru podle vynálezu umožňují odstranění niklu, olova, cínu a jejich slitin z povrchu slitin mědi a z galvanicky vyloučených vrstev mědi, bez narušení základního materiálu, to znamená, že povrch zůstává ve stavu před nanesením odstraňovacích vrstev.

Vynálezem popsané sloučeniny síry podléhají v roztoku chemickým přeměnám. Důsledky jsou uvedeny v příkladech 1 až 4, 13 a 17. Z příkladu 2 až 4 je zřejmá i kinetická závislost přeměny. Z potlačení rozpustnosti niklu v roztocích podle příkladu 3 a 4 při současné pasivitě mědi. dokázané vahovými přírůstky, vyplývá, že produkt chemické přeměny SCN^- iontů účinkuje jako nežádoucí inhibitor rozpouštění niklu. Odůvodnitelný je předpoklad vzniku disulfidických sloučenin, například dirhodanu.

Přídavkem sloučenin odvozených od hydrazinu a hydroxylaminu, nebo kyseliny askorbové dochází k potlačení nežádoucích reakcí. Jejich účinek je dokázán příklady. Příklady 5 až 11 ukazují vliv koncentrace složek na účinnost v závislosti na čase. Směsný inhibitor rozpouštění mědi je použit v lázních, které obsahují 10 až 500 g/l silně disociované kyseliny, a to nejvýhodněji kyseliny amidosulfonové, kyseliny sírové, kyseliny chloristé, kyseliny fluoroborité, fluorokřemičité, kyseliny fluorovodíkové nebo pyrofosforečné. Optimální koncentrace kyselin je 50 až 100 g/l. Lázeň dále obsahuje aromatické nitrosloučení, a to nejvýhodněji kyselinu m-nitrobenzensulfonovou, m-nitrobenzoovou, 4-nitroftalovou, 3,5-dinitrobenzoovou v koncentraci 10 až 300 g/l, běžně v koncentraci 10 až 100 g/l. Lázeň pracuje při teplotě 20 až 100 °C, nejvýhodněji při teplotě 60 až 70 °C.

Výhodné je použití těchto inhibitorů při odstraňování galvanických povlaků slitiny Ni-Sn, která je často používána jako náhrada chromu v dekorativním pokovování, také slitiny Fe-Ni. Dále pak pro odstranění slitin Pb-Sn, která je aplikována v oboru pokovování tak zvaných "prokovených" tištěných obvodů. Obecně je možno lázeň použít k odstranění galvanických nebo chemických povlaků niklu a dále běžných měkkých pájek nebo jejich povrchových vrstev. V praktickém použití je inhibiční účinek na měď udržován periodickými přídavky směsného inhibitorů.

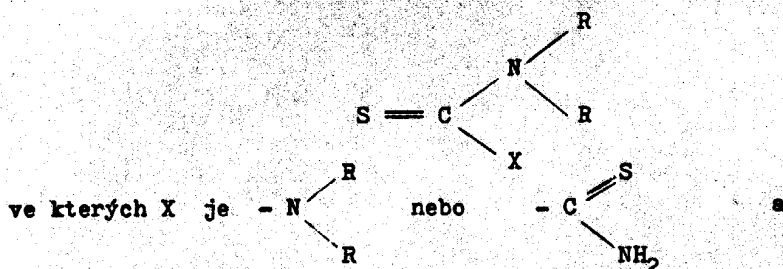
V příkladech 1 až 18 jsou uvedeny hodnoty rozpustnosti niklu a mědi v závislosti na složení roztoku a době od přípravy roztoku. Z výsledků vyplývá, že rozpustnost Ni uvedená v příkladech 1, 7, 10, 12, 17 je snížena rozpuštěnou mědí. Hodnoty jsou platné v provedení typisované zkoušky:

v 300 ml lázně byla rozpouštěna při 70 °C Cu destička plochy 1 dm² 30 min. a potom Ni destička stejné plochy 3 min. Inhibitory koncentrace uvedené v příkladech byly rozpuštěny v lázni složení 75 g/l kyseliny m-nitrobenzensulfonové a 50 ml/l kyseliny sírové 96 %.

	Sloučenina S ^{II}		Redukovadlo konc.	Doba /hod/	-Rozpustnost g/m ² min.		
	konc. /M/	/M/			Cu	Ni	
Příklad 1.	SCN ⁻ /-	5.10 ⁻²	-	-	0,2	0,187	0,8
Příklad 2.	- " -	1,5.10 ⁻¹	-	-	0,2	0,0073	48,13
Příklad 3.	- " -	1,5.10 ⁻¹	-	-	2,0	+0,0226	15,06
Příklad 4.	- " -	1,5.10 ⁻¹	-	-	24	+0,1	0,0
Příklad 5.	- " -	10 ⁻²	hydrazin síran	10 ⁻³	0,2	+0,009	47,33
Příklad 6.	- " -	10 ⁻²	- " -	10 ⁻³	2,0	+0,067	52,33
Příklad 7.	- " -	10 ⁻²	- " -	10 ⁻³	24	0,189	0,66
Příklad 8.	- " -	10 ⁻²	- " -	10 ⁻³	0,2	+0,005	58,33
Příklad 9.	- " -	10 ⁻²	- " -	10 ⁻²	2,0	+0,049	62,8
Příklad 10.	- " -	10 ⁻²	- " -	10 ⁻²	24	0,116	0,533
Příklad 11.	- " -	10 ⁻¹	- " -	10 ⁻²	72	+0,026	29,86
Příklad 12.	N-acetyl thiomocovina	10 ⁻⁴	-	-	0,2	0,02	0,8
Příklad 13.	- " -	10 ⁻⁴	hydrazin síran	10 ⁻²	1,0	+0,007	47,13
Příklad 14.	- " -	10 ⁻⁴	- " -	10 ⁻²	24	0,006	35,4
Příklad 15.	- " -	10 ⁻⁴	askorbová kyselina	10 ⁻²	24	0,003	43,0
Příklad 16.	Rubeano vodík	10 ⁻³	- " -	10 ⁻²	24	0,042	48,13
Příklad 17.	- " -	10 ⁻³	-	-	0,2	0,02	0,4
Příklad 18.	- " -	10 ⁻³	hydrazin síran	10 ⁻²	24	0,050	38,13

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Směsný inhibitor do lázní pro selektivní rozpouštění vrstev niklu, cínu, olova a jejich slitin na mědi a slitinách mědi, tvořených roztokem silné kyseliny a organické nitrosloučeniny, vyznačující se tím, že sestává z thiokyanátových iontů, nebo organických thodanidů, nebo isothiokyanátů, nebo thiokarbamidů obecného složení



R je vodík, nebo alkyl-, aryl-, trifluoroacetyl-, nebo propionyl- substituent, které jsou v lázni v koncentraci 10⁻⁴ až 1 M a další sloučeniny hydrazinu, nebo jeho solí, nebo hydroxyláminu, nebo jeho solí, nebo kyseliny askorbové, které jsou v lázni v koncentraci 10⁻² až 10⁻¹ M.

№	№	№	№	№	№	№	№
1	1	1	1	1	1	1	1
2	2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3	3
4	4	4	4	4	4	4	4
5	5	5	5	5	5	5	5
6	6	6	6	6	6	6	6
7	7	7	7	7	7	7	7
8	8	8	8	8	8	8	8
9	9	9	9	9	9	9	9
10	10	10	10	10	10	10	10
11	11	11	11	11	11	11	11
12	12	12	12	12	12	12	12
13	13	13	13	13	13	13	13
14	14	14	14	14	14	14	14
15	15	15	15	15	15	15	15
16	16	16	16	16	16	16	16
17	17	17	17	17	17	17	17
18	18	18	18	18	18	18	18
19	19	19	19	19	19	19	19
20	20	20	20	20	20	20	20
21	21	21	21	21	21	21	21
22	22	22	22	22	22	22	22
23	23	23	23	23	23	23	23
24	24	24	24	24	24	24	24
25	25	25	25	25	25	25	25
26	26	26	26	26	26	26	26
27	27	27	27	27	27	27	27
28	28	28	28	28	28	28	28
29	29	29	29	29	29	29	29
30	30	30	30	30	30	30	30
31	31	31	31	31	31	31	31
32	32	32	32	32	32	32	32
33	33	33	33	33	33	33	33
34	34	34	34	34	34	34	34
35	35	35	35	35	35	35	35
36	36	36	36	36	36	36	36
37	37	37	37	37	37	37	37
38	38	38	38	38	38	38	38
39	39	39	39	39	39	39	39
40	40	40	40	40	40	40	40
41	41	41	41	41	41	41	41
42	42	42	42	42	42	42	42
43	43	43	43	43	43	43	43
44	44	44	44	44	44	44	44
45	45	45	45	45	45	45	45
46	46	46	46	46	46	46	46
47	47	47	47	47	47	47	47
48	48	48	48	48	48	48	48
49	49	49	49	49	49	49	49
50	50	50	50	50	50	50	50
51	51	51	51	51	51	51	51
52	52	52	52	52	52	52	52
53	53	53	53	53	53	53	53
54	54	54	54	54	54	54	54
55	55	55	55	55	55	55	55
56	56	56	56	56	56	56	56
57	57	57	57	57	57	57	57
58	58	58	58	58	58	58	58
59	59	59	59	59	59	59	59
60	60	60	60	60	60	60	60
61	61	61	61	61	61	61	61
62	62	62	62	62	62	62	62
63	63	63	63	63	63	63	63
64	64	64	64	64	64	64	64
65	65	65	65	65	65	65	65
66	66	66	66	66	66	66	66
67	67	67	67	67	67	67	67
68	68	68	68	68	68	68	68
69	69	69	69	69	69	69	69
70	70	70	70	70	70	70	70
71	71	71	71	71	71	71	71
72	72	72	72	72	72	72	72
73	73	73	73	73	73	73	73
74	74	74	74	74	74	74	74
75	75	75	75	75	75	75	75
76	76	76	76	76	76	76	76
77	77	77	77	77	77	77	77
78	78	78	78	78	78	78	78
79	79	79	79	79	79	79	79
80	80	80	80	80	80	80	80
81	81	81	81	81	81	81	81
82	82	82	82	82	82	82	82
83	83	83	83	83	83	83	83
84	84	84	84	84	84	84	84
85	85	85	85	85	85	85	85
86	86	86	86	86	86	86	86
87	87	87	87	87	87	87	87
88	88	88	88	88	88	88	88
89	89	89	89	89	89	89	89
90	90	90	90	90	90	90	90
91	91	91	91	91	91	91	91
92	92	92	92	92	92	92	92
93	93	93	93	93	93	93	93
94	94	94	94	94	94	94	94
95	95	95	95	95	95	95	95
96	96	96	96	96	96	96	96
97	97	97	97	97	97	97	97
98	98	98	98	98	98	98	98
99	99	99	99	99	99	99	99
100	100	100	100	100	100	100	100