

Problematika bezproudého cínování mědi.

(c)2002, Simon Cihelník

Povrchová úprava po vyleptání měděných obrazců plošných spojů (PCB) je prováděna v elektronice zřejmě tak dlouho jako jsou používány plošné spoje samy. Jedním z nejosofistikovanějších postupů je bezproudé, tj. neelektrolytické vylučování (depozice) cínu na mědi. Výhodou takovéto úpravy je mimořádně vysoká pájitelnost vytvořených vrstev cínovými pájkami, neomezená časová stabilita, dostatečná chemická a fyzikálně chemická odolnost vrstev (proti korozi - oxidaci ve vlhku, obecné oxidaci, stárnutí), odolnost vůči mechanickým procesům (vlivem vysoké adheze - přilnavosti) a v neposlední řadě důstojný vzhled. Naproti tomu nevýhodou je vyšší materiálová náročnost postupů bezproudého cínování, alespoň ve srovnání s postupy "cínování" roztavenou pájkou a úpravou pájitelnými laky.

1. Teoretické principy chemické (beproudé) depozice cínu na měděných vrstvách PCB:

Vyloučit cín z roztoku cínatých solí, event. alkalických cínanů (solí obecného komplexního anionu $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$) mědi, se za obecných podmínek nezdaří. Z toho plyne, že ponoření vyleptané PCB do roztoků uvedených solí nepovede k jejich pocínování. Proč je to způsobeno? Jedním ze základních principů chemické termodynamiky je pojem standardní potenciál kov/odvozený kation kovů. Je to princip, kterým je řízen každý elektrochemický akumulátor, monočlánek, stejně jako ztracená elektroda v elektrickém bojleru a korodující plechová střecha. Vyjadřuje obecně schopnost (odtud potenciál), přecházet z nenabitě kovové formy prvku na nabitou částici kationtu - oxidovat se, ale také při pohledu z druhé strany i naopak: schopnost přejít z roztoku, kde je ve formě kationtu do formy neutrálního kovu. Každý z vlastních individuálních zkušeností cítí a ví, že tato schopnost není u všech kovů stejná - stejně se nebude chovat na vlhkém vzduchu měď, železo a nebo hliník. Nenechme se ale touto ukázkou zmást, ne vždy je vše tak jak vypadá ...

Seřadme tyto potenciály vedle sebe a doprostřed umístíme vodík jako bernou minci, vztažnou hladinu všech těchto potenciálů:

Na/Na⁺ Mg/Mg²⁺ Al/Al³⁺ Fe/Fe²⁺ Sn/Sn²⁺ H/H⁺ Cu/Cu²⁺ Ag/Ag⁺ Au/Au³⁺

Kovy s negativnějšími (zápornějšími) potenciály kov/kation kovů, než má vodík, jsme dali vlevo, kovy s pozitivnějšími (kladnějšími) potenciály jsme umístili vpravo. Z termodynamického hlediska nám nyní z této řady vyplývají velice zajímavé závěry: kovy vlevo od vodíku jsou schopny uvolnit reakci s vodou vodík, kovy vpravo od vodíku mohou být naopak vodíkem z kationtu kovu uvolněny. Prakticky to znamená (a teď přidávám i faktor rychlosti reakce z chemické kinetiky o jaké tu řeč nebyla a nebude), že pokud by se sodík dostal do styku s vodou (nosičem kationtu vodíku), velmi bouřlivě zreaguje za uvolnění vodíku. Hořčík, protože je již více vpravo, zreaguje již poměrně "chladněji", dokonce potřebuje vodu velmi horkou, aby reakce vůbec mohla být nazvána bouřlivá. Hliník s vodou reaguje až při vysokých teplotách, stejně jako železo a cín je již poměrně inaktivní (netečný) zcela. Druhý závěr z této

řady je ten, že každý kation kovu, může být redukován na adekvátní kov jakýmkoliv kovem, který je více vlevo. Příkladem může být uvolnění mědi z vyčerpané lázně na PCB ocelovým hřebíkem, cínovou granulí a nebo kouskem alobalu, či hliníkovou lžící ... Každého pozorného čtenáře nyní napadne: jak to ale, že se mi současně, ponořím-li do vyčerpané lázně na PCB z chloridu železitého hliníkovou lžící, nevyloučí železo, když je vpravo od hliníku. Vysvětlení je prosté. Termodynamika říká, že nejprve proběhne to co je termodynamicky nejsnazší - tedy vyloučení kovu, který je co nejvíce vpravo. Kdybychom měli tedy v roztoku zlato, byť v minimálním množství, první by se nám vyloučilo na hliníkové lžící zlato... postupně s tím, jak by se veškeré zlato z roztoku již vyčerpávalo, přišla by na řadu očekávaná měď a poté ... a teď pozor: vodík ! ano vodík, nikoliv železo ... až teprve v okamžiku, kdy by se z vodného roztoku vyčerpával veškerý kation vodíku redukcí na vodík, by přišlo na řadu železo ... jenže ! ... jelikož je voda nositelem kationu vodíku, znamenalo by to, že by musela zreagovat všechna voda.

Ten kdo pozorně četl a pochopil, ví již, že cínem může vyloučit z vyčerpané lázně na PCB z chloridu železitého měď, stejně jako hliníkem nebo lépe železem ve formě například oceli. Naopak se nenechá nikým oklamat, kdo by mu tvrdil, že ponořením vyleptané PCB do vodného roztoku chloridu cínatého si pocínoval měď. Pokud by to někdo opravdu tvrdil, buď nezná úplné složení lázně, kterou používá a nebo žije v jiném světě, kde termodynamika neplatí.

Tak a jak to tedy zajistit, aby se nám cín vyloučil na mědi - a všimněme si, že záměrně nepoužívám sedmý pád "mědi", ale šestý pád "na mědi", když víme, že samotná měď na cínaté ionty nebo cínatany nestačí. K tomu napomohou dvě jednoduché úvahy: posuneme potenciál cínu více vpravo (za měď) a nebo potenciál mědi více vlevo (před cín)... Čtenář, který kroutí nevěřícně hlavou má pravdu - pochybnosti nelhaly, potenciál, alespoň ten výše uvedený nikam posouvat nemůžeme, protože je daný, stejně jako například chování RLC členů ... co ale můžeme, je zajistit takové podmínky, takovou situaci, že výše uvedený potenciál v reálné situaci zrelativizujeme. Neřekli jsme totiž, že skutečný potenciál kov/kation je závislý na prostředí v němž ho měříme, protože i toto prostředí vytváří vlastní dílčí potenciály prostředí/kov atd., které je nutné v rámci známé filosofie aditivity potenciálů přičíst. Uvedená řada nahoře tedy vlastně bude platit pouze za ideálních podmínek, kterým se říká termodynamicky standardní. Vypadá to složitě, ale ve skutečnosti je to velmi jednoduché. Kdybychom chtěli předejít odvození z tzv. Nernst-Petersovy rovnice, řekli bychom, že potenciál, jak byl výše nadefinován, platí pouze za standardních podmínek a rovnováhy kov/kation. Tak a je tu řešení ! Co se totiž stane, pokud tu rovnováhu porušíme ? Odpověď je prostá: změní se výsledný potenciál systému kov/kation - nikoliv uvedený standardní, ten by platil stále, pouze tento náš konkrétní. Nu ... a teď již zbývá pouze najít vhodný způsob posunu rovnováhy tak, aby potenciál měď/měďnaté ionty byl zápornější než potenciál cín/cínaté ionty a je problém vyřešen. Komu tento kvalitativní popis nestačí, necht' nahlédne do některé z četných publikací o elektrochemii, event. analytické či fyzikální chemii, např. [1]. Situaci cínování mědi popisuje Nernst-Petersova rovnice:

$$E = E^{\circ} - (RT/nF)(\ln ([Cu][Sn^{2+}]/[Cu^{2+}][Sn])) [V]$$

kde E je reálný potenciál, E° je standardní potenciál, R je univerzální termodynamická konstanta, T je termodynamická teplota (K), n je počet vyměňovaných elektronů (zde dva), F je Faradayova konstanta (96487 C) a údaje v hranatých závorkách jsou tzv. molární koncentrace (správně by měly být tzv. aktivity) měďnatých, cínatých iontů, mědi a cínu, tím se ale není třeba zabývat. Úpravou pro 298K (25°C) a zavedením dekadického logaritmu, lze získat pouze pro podsystém mědi, který nás zajímá, tvar:

$$E = E^\circ - (0,059/2)(\log ([Cu]/[Cu^{2+}])) [V]$$

Koncentrace mědi ($[Cu]$) je rovna prakticky jedné, protože měď je v systému reakce v nadbytku - pocínuje se a tím přejde reakcí s cínatými solemi do roztoku jako měďnaté ionty jen pouze nepatrné procento z její hmoty (objemu). Naopak měďnaté ionty se budou v roztoku z prakticky nulové koncentrace dané pouze čistotou chemikálií významně generovat (tvořit) - zde bude ta změna na začátku cínování a na konci značná. Komu se to nyní zdá již strašně složité, necht' si představí velký 5mm silný plech oceli korodující ve vodě - na počátku, kdy jste plech ponořili do vody, je koncentrace rzi - podíl hmoty rzi vůči celkové hmotě plechu plus rzi plus vody - nula a plechu jedna. Jen co se rez vytvoří, začne koncentrace rzi stoupat - bude maličká - vždyť kolik je vody i plechu a kolik je rzi, ale poměr mezi počátkem (kdy byla nula) a současností je alespoň řádově významný a v Nernst-Petersově rovnici se pracuje s logaritmy koncentrací, proto významný je ! Naopak koncentrace železa bude pořád stejná, protože ho ubylo pouze na to nepatrné množství rzi, což je minimální úbytek ... Dalším zjednodušením tedy získáme:

$$E = E^\circ + (0,0295)(\log [Cu^{2+}]) [V]$$

A hle ! lineární rovnice, tedy pokud bychom pracovali se řády koncentrací měďnatých iontů... v chemii se řádům koncentrací říká "potentia" a označují se malé p . Byla-li by to situace s kationty vodíku, byla by taková koncentrace těchto kationtů označena jako pH. Zde tedy máme jakési pCu :

$$E = E^\circ - 0,0295 pCu [V]$$

Znaménko mínus je zde díky převodu $pX = -\log X$...

Stačí tedy systematicky (soustavně) snižovat koncentraci měďnatých iontů v roztoku (pCu roste $\rightarrow E$ klesá, současně je E° záporné). Jak to ale zajistit ? Chemie naštěstí nabízí až nepřeborné množství řešení. Mezi nejúčinnější patří tzv. komplexace měďnatých kationtů. Co to znamená ... ? Komplexace je převedení kationtu v roztoku do sloučeniny, kde je následně kationt vázán (tzv. koordinační vazbou) jako tzv. komplex a tím se navenek zdá, že volný kation - ten, který nám potenciál ovlivňuje, v roztoku ubyl, nebo dokonce téměř vymizel.

Děj se nazývá podmíněná redoxní rovnováha a je podstatou většiny elektrochemických dějů v organizmech, obecně přírodě i člověkem konstruovaných elektrochemických článků.

2. Složení lázní pro bezproudé cínování mědi:

Komplexace měďnatých iontů se provádí s ohledem na typ sloučeniny cínu, která se pro bezproudé cínování používá. Je třeba zohlednit stabilitu komplexačního činidla v prostředí cínovací lázně a také inertnost vůči komplexaci cínatých iontů, event. jiné výchozí sloučenině cínu.

Nejpoužívanějším komplexačním činidlem pro kyselé cínovací lázně (tj. roztoky cínatých solí ve zředěných kyselinách) je pravděpodobně thiomocovina. Je nad rámec tohoto pojednání se zamýšlet nad podstatou komplexace thiomocoviny s měďnatými kationty.

Thiomocovina je sirný analog (odvozenina dostupná myšlenkovou náhradou kyslíku sírou) močoviny, diamidu kyseliny uhličitě. Lázně obsahující thiomocovinu byly několikrát patentovány [2,3,4,5] a publikovány [6,7]. V německém patentu [2] je na příkladu cínovací lázně složení: 20g síranu cínatého, 15g thiomocoviny, 5g chloridu titanitého a 60ml konc.kyseliny sírové na litr vodného roztoku lázně dokázáno rychlejší vylučování cínu na povrchu mědi přítomností trojmocného titanu. Při 80°C byla rychlost cínování, odpovídající tloušťce vrstvy cínu, tři až čtyřnásobná. Po třiceti minutách tak lze vyloučit až 4 μ m cínu. V japonském patentu [3] je přidáván k cínovací lázni neionogenní tenzid typu polyethylenglykolu a je zdůrazněna vyšší adheze cínu na mědi během cínování a také vyšší lesk cínované vrstvy. Typické podmínky cínování jsou: 1,3ekv. thiomocoviny, 0,2ekv. tetrafluoroborité kyseliny, 0,1ekv. chloridu cínatého, 1mol kyseliny chlorovodíkové a 5mg neionogenního tenzidu na litr cínovací lázně. Cínuje se při 60°C po dobu 30minut a nadeponováno je 2,5 μ m cínu. Je zdůrazněna vysoká stabilita takto vytvořených vrstev (testy při 40°C po dobu 240h). Japonský patent [4] provádí cínování chloridem cíničitým, in situ (přímo v reakční hmotě - tj. cínovací lázni) redukováným na cínatý v prostředí vodné kyseliny citronové dihydridofosforečnanem sodným (fosfornanem sodným). Lázeň obsahuje anionogenní tenzid laurylpyridinium chlorid a EDTA (v tuzemsku se chemikálie nazývá Chelaton 2), která slouží jako součást komplexačního subsystému a zabraňuje hydrolýze (rozkladu vodou) titanitých solí. Typické složení lázně: 30g chloridu cíničitého, 80g dihydridofosforečnanu sodného, 80g thiomocoviny, 3g EDTA, 15g kyseliny citronové, 2g laurylpyridinium chloridu a 50ml konc. kyseliny chlorovodíkové na 1litr lázně použité při 85°C. Po 30 minutách se získá vrstva 4 μ m cínu. V americkém patentu [5] je cínováno v lázni typického složení 5-20g chloridu cínatého, 25ml 37%ní kyseliny chlorovodíkové, 50ml 50%ní kyseliny sírové, 16g dihydridofosforečnanu sodného, 50-200g thiomocoviny a 0-3g fenolsulfonové kyseliny na 1 litr vodného roztoku lázně.

Zajímavé jsou obě ruské práce [6,7]. První [6] je velmi detailně zpracovaná studie depozice cínu při bezproudém cínování mědi. Typické provedení cínování: 10-20g chloridu nebo síranu cínatého, 40-60g thiomocoviny, 100-120g konc. kyseliny sírové, 60-70g konc.kyseliny chlorovodíkové v jednom litru vodné lázně. Po 5-45 minutách při 60°C se deponuje 0,8-6 μ m cínu. Vrstva je shledána vynikajících mechanických i optických parametrů. Pozoruhodná je publikace [7], kde autorka deponuje 4,5 μ m vrstvu slitiny cín-bismut (s obsahem

0,8-1,4% bismutu) 25-30 minutovým působením lázně složení: 3-9g chloridu cínatého, 38-48g thiomocoviny, 32-42g kyseliny sírové a 2-4g dusičnanu bismutitého na jeden litr lázně při 18-22°C. Je vypočteno použití 3ml lázně na cm² měděné vrstvy při uvedené tloušťce vrstvy deponované slitiny cín-bismut. Slitina s bismutem má vynikající optické vlastnosti (lesk) a vyšší stabilitu.

Společná nevýhoda postupů s thiomocovinou je poměrně nepříjemný zápach lázní, způsobený postupným rozkladem thiomocovinových komplexů a samotné thiomocoviny v silně kyselých lázních.

Jiným sirným činidlem doporučeným pro depozici cínu na vrstvách mědi je thiosíran sodný [8]. Autoři pracují s alkalickým roztokem cínatanu, což je nejvýznamnější změna oproti předchozím postupům.

Velmi zajímavé je použití trojmocného titanu (titanitých solí). Titanité soli mají samy o sobě tak vysokou schopnost se oxidovat (na titaničité soli a současně tak redukovat některé jiné kationty kovů na kovy), že hrozí v neutrálních roztocích vylučování cínu z homogenních roztoků. Tomu se zabrání opět vhodnou komplexací dvojmocného cínu, nejčastěji organickými hydroxykyselinami (například kyselinou citronovou) v prostředí kyseliny octové. Na tomto principu je využita kyselina citronová a chlorid titanitý v publikaci [9]. Pracuje se ve vodně acetickém prostředí (prostředí obsahující vodu a kyselinu octovou) v mírně alkalickém pH 8-9, při teplotách 85-95°C. EDTA je opět přítomna k zamezení hydrolýzy solí titanu. Donorem cínu je chlorid cínatý. Postup je do té míry sofistikovaný, že lze cínovat i bez aktivace plasty (ABS, polypropylen, lamináty). Rychlosti depozice v závislosti na povaze cínovaného materiálu byly také stanoveny, tak např. pro měď: 15g.m⁻².h⁻¹.

Japonský patent [10] využívá anionogenní tenzidy povahy hydroxylalkansulfonových kyselin, fenolsulfonových kyselin a některých základních sulfonových kyselin (methansulfonová, benzensulfonová) a jejich titanitých solí k depozici cínu v mírně alkalických oblastech (pH 9). V lázni je opět přítomna EDTA, nově navržena NTA (v tuzemsku Chelaton 1), citronan sodný a amoniak pro adjustaci (nastavení a úpravu) pH na hodnotu 9. Složení typické lázně je: 0,08molu methansulfonanu titanitého, 0,04molu methansulfonanu cínatého, 0,05molu EDTA, 0,11molu NTA a 100g citronanu sodného na jeden litr lázně se amoniakem upraví na pH 9. Cínuje se při 80°C.

Český patent [11] naproti tomu využívá systému kyseliny p-toluensulfonové (tosylové) a vinanu sodno-draselného (Seignettovi soli) ve spojení se želatinou. Typické složení lázně je: 5g chloridu cínatého, 1g síranu nikelnatého, 5g p-toluensulfonové kyseliny, 5g vinanu sodno-draselného, 2g želatiny, 30ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 10ml ethanolu na 1 litr lázně. Depozice při 15°C po dobu 5minut vyloučí 2μm cínu na mědi nebo stříbře. Vrstvy jsou shledány jako stabilní a lesklé.

Význam tenzidů (látek snižujících povrchové napětí) není v žádném případě marginální (okrajový). Ve všech depozičních procesech hraje značnou roli skutečná aktivita (schopnost reagovat) mezních vrstev mezi tuhou fází (mědí, měděnou vrstvou) a cínovacím roztokem. Ta je také jednou z hlavních rychlost

ovlivňujících součástí. Je třeba zajistit, aby se v tomto filmu nevytvářely molekulární vrstvy vyčerpané cínovací lázně a nebo jiné reakci zpomalující asociáty (shluky) molekul. Vedle přirozeného účinného míchání je nezbytné zajistit dostatečnou aktivitu povrchu mědi, k čemuž napomáhají právě svými vlastnostmi tenzidy.

3. Praktický příklad cínování PCB:

Ve dvoulitrové plastové nebo skleněné kádi se rozpustí postupným přiléváním za stálého míchání 70ml koncentrované kyseliny sírové v 500ml vody a směs se nechá vychladnout na pokojovou teplotu (25°C). Nyní se opatrně přidá za stálého míchání 60ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 10g chloridu cínatého a míchá se až do jeho rozpuštění. Dále se přidá 250ml vody a následně, po rozmíchání, 40g thiomocoviny a míchá do jejího rozpuštění. Lázeň se doplní vodou na 1 litr, jsou-li u dna po půlhodinovém stání kaly, zfiltruje se. Je určena k cínování měděných vrstev PCB v rozsahu teplot 20-60°C. Cínování podle teploty a požadavku na tloušťku vrstvy cínu trvá 1-45minut. Přídavek 0,5-2g neionogenního nebo kationogenního tenzidu v 10ml ethanolu zlepšuje vzhled vrstev a zvyšuje rychlost cínování.

4. Problémy se stabilitou lázní a chemikálií pro cínování:

Lázně jsou obvykle určeny pro krátko nebo střednědobý horizont zpracování. Je iluzorní představa, že jsou stejně stabilní jako výchozí chemikálie. Nejsou. Lázně s thiomocovinou lze používat bez zhoršení kvality deponované vrstvy cínu řadu měsíců, je však nutné zajistit po každém cínování její uskladnění v tmavé lahvi, která je dobře uzavřená. Lázně s chloridem titanitým a titanitými solemi jsou již vysloveně nestabilní a reagují již se vzdušným kyslíkem do té míry rychle, že je nelze v amatérské praxi (bez inertní atmosféry dusíku nebo argonu) vůbec uchovávat. Výjimkou je lázeň s vinany a želatinou, která je omezena téměř výhradně stabilitou cínatých solí na vzduchu.

Chlorid cínatý není-li správně uchováván, což je velmi časté, přechází vzdušným kyslíkem na oxidchlorid cíničitý, který nepůsobí jako deponizer cínu. Je také zdrojem kalů při přípravě cínovacích lázní. Je-li chlorid cínatý vizuálně v konzistenci bílého prachu, je již oxidace téměř kvantitativní. Nejčastěji se lze setkat s nažloutlými, bílým prachem oxidačních zplodin povlečenými preparáty. Chlorid cínatý tvoří dihydrát (krystalizuje s dvěma molekulami vody).

Síran cínatý se distribuuje jako bezvodý a platí o něm téměř to samé co bylo řečeno o stabilitě chloridu. Z hlediska dostupnosti je méně laboratorně používaný než chlorid a tudíž i méně běžný.

Thiomocovina je při skladování velmi stabilní chemikálie (bezbarvý krystalický prášek). Stejně tak kyseliny citronová, EDTA, NTA a také vinan sodno-draselný (Seignettova sůl).

5. Toxicita chemikálií:

Cínaté soli nejsou přímo nebezpečné látky, jsou však jako každé jiné chemikálie zdraví škodlivé a při dostatečné intoxikaci, nelze smrtelný úraz otravou vyloučit. Thiomočovina není nebezpečnou látkou. Ve všech případech je třeba při zacházení s chemikáliemi dodržovat základní hygienická pravidla.

Pokud se pracuje s kyselými lázněmi obsahujícími kyseliny chlorovodíkovou nebo sírovou, je dobré alespoň během přípravy používat ochranné pomůcky (brýle a rukavice), stejně tak při cínování, ať se již pracuje při laboratorní teplotě nebo vyšší.

6. Dostupnost chemikálií na současném trhu:

Chlorid i síran cínatý je dostupný v rozumné ceně v současnosti (leden 2002) v Lachemě Neratovice. Stejně tak i thiomočovina, základní anorganické kyseliny, EDTA (Chelaton 2), NTA (Chelaton 1) a kyselina octová. Mimo to jsou uvedené chemikálie dostupné v méně příznivých cenách avšak stabilně u zahraničních firem: Fluka, Aldrich, Merck.

7. Závěr:

Předložený příspěvek vzniknul s cílem zcelit informační vakuum problematiky bezproudého cínování mědi při výrobě PCB. Ukazuje na možnosti z hlediska složení lázní vs. účinnost lázní. Rešerše problematiky v Chemical Abstracts byla provedena v roce 1999, čili není vyloučeno, že se od této doby neobjevila některá další práce, eventuálně patent, zabývající se touto problematikou.

Teoretická část byla zpracována tak, aby byla pochopitelná nebo alespoň přístupná technicky středoškolsky vzdělanému odborníkovi. Hlubší teoretický výklad by již neměl s principem bezproudého cínování až tak úzkou souvislost.

8. Literatura:

- [1] L.Šůcha, S.Kotrlý: Teoretické základy analytické chemie, SNTL, Praha 1971
- [2] DE 3.322.156 (Cl. C23C3/02, 10.1.1985); K.J.Schmidt: Acidic chemical tin bath; CA 102, 153542c
- [3] JP 75,129,431 (Cl. C23C, 13.10.1975); S.Takao, K.Hideaki: Electroless tin plating solution for tinning of printed circuits; CA 84, 143839a
- [4] JP 79,141,341 (Cl. C23C3/02, 2.11.1979); S.Wakabayashi, J.Nakamura: Electroless tin coating bath for copper and copper alloys; CA 92, 167878d
- [5] US 4.511.403 (Cl. C23C02, 16.4.1985); A.P.Orio, L.R.Levy, M.Gulla: Tin coating bath; CA 103, 10219n
- [6] V.A.Nikolaeva: Zh.Prikl.Khim. 57(3), 690-2(1984); CA 100, 214063e
- [7] R.P.Sorokina: Zashch.Met. 13(3), 356-7(1977); CA 87, 27158r
- [8] F.Hirata, S.Otani: J.Chem.Soc.Japan, Pure Chem. Sect. 74, 778-81 (1953)
- [9] M.E.Warwick, B.F.Mueller: Metall (Berlin), 36(9), 955-8(1982); CA 97, 186633q

[10] JP 58,185,759 (Cl. C23C3/02, 29.10.1983); D.Nobuyasu, K.Kowata, T.Sonoda: Sulfonate solution for tin electroless coating copper; CA 100, 160720w

[11] CS 214,093 (Cl. C23C1/04, 1.7.1984); D.Bazlikova: Aqueous bath for contact tin deposition on silver, nickel, copper, copper alloys, iron and steel; CA 101, 176079a

Autorův e-mail: si.ci@seznam.cz