

УДК 621.9.047.4

РАСТВОР ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОЛОВЯННОГО МЕТАЛЛОРЕЗИСТА С ПОВЕРХНОСТИ МЕДНЫХ ПРОВОДНИКОВ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Л. И. СТЕПАНОВА¹⁾, С. С. ПЕРЕВОЗНИКОВ¹⁾, К. В. СКРОЦКАЯ¹⁾

¹⁾ Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Сопоставлены скорости растворения олова и меди в процессе удаления оловянного металлорезиста с поверхности медных проводников печатных плат в растворах различных составов и выявлены оптимальные концентрации основных компонентов раствора травления олова – азотной кислоты и ионов Fe(III) (4,5 и 0,18 моль/л соответственно). Для предотвращения разогрева и выделения токсичных оксидов азота при травлении в раствор предложено вводить стабилизатор-ингибитор из класса серо- и аминоксодержащих соединений в концентрации 0,015 моль/л. Дополнительное введение бензотриазола и хлорид-ионов позволяет получить светлую и блестящую поверхность меди. Наличие в растворе ионов Sn(IV) и Cu(II) ускоряет процессы растворения обоих металлов. Данные поляризационных измерений свидетельствуют о том, что при использовании раствора травления оптимального состава, содержащего наряду с основными компонентами полный комплекс добавок, токи, соответствующие процессу анодного растворения меди, заметно ниже, чем в других растворах. С помощью электронно-микроскопических исследований установлено, что поверхность меди после удаления олова в растворе оптимального состава достаточно гладкая и малоструктурированная, тогда как после травления в других растворах она заметно более развита и структурированная.

Ключевые слова: олово; травление; скорость; стабилизатор-ингибитор; металлоемкость.

THE SOLUTION FOR REMOVING TIN METALLORESIST FROM THE SURFACE OF PCBs COPPER CONDUCTORS

L. I. STEPANOVA^a, S. S. PEREVOZNIKOV^a, K. V. SKROTSKAYA^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, 14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: L. I. Stepanova (stepanovali@bsu.by)

This paper compares velocities of tin and copper etching in solution of different compositions. We identified optimal concentration of based components – nitric acid (4.5 mol/L) and Fe(III) ions (0.18 mol/L). To avoid solution's worm up and toxic nitric oxides allotment during etching, we propose to add to solution stabilizator-inhibitor based on sulfur- and amino-containing derivatives compounds in concentration 0.015 mol/L. Further addition of benzotriazole and chloride ions results in bright and shiny copper etched surface. Tin and copper ions presence in solution accelerates dissolution's

Образец цитирования:

Степанова ЛИ, Перевозников СС, Скροцкая КВ. Раствор для удаления оловянного металлорезиста с поверхности медных проводников печатных плат. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2018;2:18–24.

For citation:

Stepanova LI, Perevoznikov SS, Skrotskaya KV. The solution for removing tin metalloresist from the surface of PCBs copper conductors. *Journal of Belarusian State University. Chemistry.* 2018;2:18–24. Russian.

Авторы:

Лариса Ивановна Степанова – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Сергей Сергеевич Перевозников – научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Катарина Владимировна Скροцкая – инженер лаборатории физико-химических методов исследования.

Authors:

Larysa I. Stepanova, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

stepanovali@bsu.by

Sergei S. Perevoznikov, researcher at the laboratory of thin films chemistry.

perevoznikovS@yandex.ru

Katarina V. Skrotskaya, engineer at the laboratory of physical and chemical research methods.

processes of both metals. Polarization data illustrates that anodic copper dissolution is noticeably lower during etching in the presence of both benzotriazole and stabilizer-inhibitor currents. Finally, the analysis of electron microscopic data shows that copper surface after etching is sufficiently smooth and slightly structured with these solution additives. In contrast, etching in other solutions leads to more developed and structured surfaces.

Key words: tin; etching; speed; stabilizer-inhibitor; metal consumption.

Введение

Металлорезистивные слои из чистого олова или сплава олово-свинец защищают поверхность меди в процессе формирования рисунков печатных плат при вытравливании медной фольги. После формирования рисунка это покрытие должно быть селективно удалено с поверхности меди, чтобы проводить дальнейшие операции. В патентной литературе предлагается множество растворов селективного травления олова на основе фторидов, борфторидов, пероксида водорода, органических или неорганических кислот и т. д. [1–16]. На практике для удаления олова или его сплавов с поверхности меди в настоящее время используются в основном два типа растворов: на основе борфтористоводородной кислоты и пероксида водорода или азотной кислоты и нитрата железа – с превалированием последнего, отличающегося более высокими скоростью травления и металлоемкостью.

Цель данного исследования – разработка состава азотнокислого раствора селективного удаления олова с поверхности медных проводников, характеризующегося высокой скоростью травления олова при низкой скорости растворения меди, отсутствием разогрева в процессе травления и высокой металлоемкостью.

Материалы и методы исследования

В систематических опытах в качестве образцов использовался фольгированный медью стеклотекстолит или он же с нанесенным гальваническим способом слоем олова толщиной около 35 мкм. Процесс травления обрабатываемого образца площадью 20 см² проводился в 50 мл раствора, содержащего азотную кислоту и ионы Fe(III) в качестве основных компонентов. При оценке скорости травления олова время выдержки образца в растворе составляло 1 мин (олово гарантированно полностью не стравливалось с основы), при оценке изменения температуры раствора в процессе травления это время равнялось 3–5 мин до полного растворения оловянного покрытия. При оценке скорости растворения меди фольгированный образец стеклотекстолита выдерживался 1 мин. Для определения количества меди, накапливающейся в растворе в процессе травления реальных промышленных образцов, использовались образцы стеклотекстолита с толщиной слоя олова ~7 мкм, время травления составляло 1 мин. Определение скорости травления металлов в присутствии в растворе ионов Sn(IV) и Cu(II) проводилось при концентрации последних 0,13 и 0,02 моль/л соответственно.

Температура раствора в процессе травления олова и растворения меди контролировалась с помощью термометра с ценой деления 0,5 °С. Исходная температура во всех экспериментах составляла 25,0 ± 0,5 °С.

Количество стравленного металла определялось гравиметрически по разнице веса образца до и после травления или путем определения концентрации металла в растворе после травления методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Epsilon 1 фирмы PANalytical (Нидерланды). Ошибка при определении содержания меди и олова составляла 4,0 и 2,2 отн. % соответственно.

Эффективность раствора травления оценивали по коэффициенту селективности, рассчитываемому путем деления скорости растворения олова на скорость растворения меди.

Электронно-микроскопическое исследование морфологии поверхности меди после травления в растворах различных составов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO-1420.

Электрохимическое исследование процессов растворения меди в растворах разного состава проводилось с использованием потенциостата-гальваностата ПИ-50-Pro-2 в режиме линейной развертки потенциала со скоростью 10 мВ/с. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод.

Результаты исследования и их обсуждение

Известно, что концентрированная азотная кислота быстро и эффективно растворяет олово согласно реакции $\text{Sn} + 4\text{HNO}_3 + \text{nH}_2\text{O} = \text{SnO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O} + 4\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, в процессе которой активно выделяются бурые пары диоксида азота, а по завершении реакции и накоплении заметных количеств ионов Sn(IV)

в растворе формируется белая суспензия оловянной кислоты. Согласно [17] при растворении металла азотная кислота вначале восстанавливается до неустойчивой азотистой кислоты, разлагающейся впоследствии на оксиды азота и воду. В этих же условиях медь также активно растворяется в азотной кислоте в соответствии с реакцией $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$. Процесс, как и в случае растворения олова, протекает при активном выделении диоксида азота. Обе реакции являются экзотермическими. Вводимая в азотнокислый раствор травления олова соль железа способствует удалению интерметаллического слоя олово-медь, неизбежно образующегося на границе раздела между двумя металлами. Однако в растворах, содержащих только азотную кислоту и соль железа, скорость растворения меди высока, в процессе травления интенсивно выделяются токсичные оксиды азота и раствор разогревается. Для снижения скорости растворения меди и стабилизации температуры раствора в процессе травления, а также блокирования выделения токсичных оксидов азота в литературе предлагается вводить в его состав так называемый стабилизатор-ингибитор (СИ), например сульфамат аммония [1–15]. Роль СИ заключается в том, что он способен реагировать с азотистой кислотой с образованием серной кислоты и выделением азота в соответствии с уравнением (на примере сульфаминовой кислоты) $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{N}_2\uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Аналогичное действие, согласно патентным данным, могут оказывать другие аминопроизводные сульфокислот.

В предварительных исследованиях установлен оптимальный интервал концентраций основных компонентов раствора травления – азотной кислоты и ионов Fe(III) (4,5 и 0,18 моль/л соответственно), позволяющий проводить процесс травления с достаточно высокой скоростью (до 5–7 мкм/мин). Такой состав заметно отличается от предлагаемого в [15] большим в 1,2–1,4 раза содержанием азотной кислоты и меньшим в 1,9–2,3 раза содержанием дорогостоящего нитрата железа(III). Для получения после удаления олова розовой блестящей поверхности меди авторами статьи предлагается вводить в раствор ингибитор коррозии меди – бензотриазол (БТА) и хлорид-ионы, причем последние добавляются не в виде соляной кислоты, как рекомендовано в литературе, а в составе хлорида железа(III), что позволяет заменить часть дорогостоящего азотнокислого железа(III) без ухудшения характеристик травителя. В качестве СИ, предотвращающего выделение оксидов азота и разогрев раствора в процессе травления, предлагается использовать одно из аминопроизводных сульфокислоты.

В табл. 1 приведены составы использовавшихся растворов травления, в табл. 2 – основные параметры работы растворов, из анализа которых и визуальной оценки качества поверхности меди после травления можно сделать следующие выводы: в отсутствие добавок (раствор № 1) скорости растворения и олова, и меди высоки, коэффициент же селективности травления небольшой, а скорость разогрева раствора достигает 1,5 °С/мин. Введение в раствор травления ингибитора коррозии меди БТА и хлорид-ионов (раствор № 2) приводит к некоторому снижению скорости растворения меди, но практически не сказывается на скорости разогрева раствора. Использование в составе раствора СИ в отсутствие ингибитора коррозии (раствор № 3) гарантирует снижение как скорости растворения меди, так и интенсивности разогрева раствора, но поверхность меди после травления матовая и окисленная. Только при совместном введении БТА и СИ (раствор № 4) медь растворяется с небольшой скоростью, раствор в процессе травления практически не разогревается, а поверхность меди после травления светлая и полублестящая. Замена предлагаемого авторами статьи СИ на сульфамат аммония (раствор № 5) при заданном соотношении компонентов не позволяет получать хорошее качество поверхности меди после травления. В растворе № 6 [15] с меньшей концентрацией азотной кислоты и БТА и большей концентрацией азотнокислого железа(III) скорость растворения олова и коэффициент селективности травления заметно ниже, чем в растворе № 4. Из данных табл. 2 следует, что в присутствии ионов стравливаемых металлов скорости травления олова и растворения меди возрастают при использовании всех растворов.

Таблица 1

Составы растворов травления

Table 1

The Compositions of etching solutions

Номер раствора	Содержание компонентов, моль/л					
	Азотная кислота	Ион Fe(III)	Хлорид-ионы	БТА	СИ	Сульфамат аммония
1	4,5	0,18	–	–	–	–
2	4,5	0,18	0,22	0,07	–	–
3	4,5	0,18	0,22	–	0,015	–
4	4,5	0,18	0,22	0,07	0,015	–
5	4,5	0,18	0,22	0,07	–	0,15
6*	3,2	0,40	0,023	0,007	–	0,50

*Раствор из работы [4].

Количественные характеристики растворов травления

Table 2

The quantitative parameters of etching solutions

Номер раствора (из табл. 1)	Скорость травления олова, мкм/мин		Скорость растворения меди, мкм/мин		Коэффициент селективности травления в отсутствие/присутствии ионов металлов	Скорость разогрева раствора в процессе травления в отсутствие/присутствии ионов металлов, °/мин	
	В отсутствие ионов Sn(IV)	В присутствии 0,13 моль/л Sn(IV)	В отсутствие ионов Cu(II)	В присутствии 0,02 моль/л Cu(II)		Sn(IV)	Cu(II)
2	6,5	11,2	1,6	2,2	4,0/5,1	1,4/1,8	0,6/0,6
3	5,9	10,4	0,4	0,7	14,8/14,9	0,5/0,6	0,2/0,2
4	6,9	12,6	0,3	0,5	23,0/25,2	0,5/0,6	0,2/0,2
5	6,0	9,2	0,5	0,6	12,0/15,3	0,5/0,6	0,2/0,2
6	4,1	7,2	0,4	0,6	10,2/12,0	0,5/1,0	0,3/0,3

Таким образом, совокупность всех полученных результатов свидетельствует о том, что раствор № 4 является оптимальным. При поляризационном исследовании поведения медного электрода в растворах травления различных составов (рис. 1) этот вывод подтвердился. Кривые анодного растворения меди в растворе без добавок и в присутствии сульфамата аммония или СИ в отсутствие БТА (кривые 1, 2, 3) имеют сходные профили, скорость анодного растворения меди в этих растворах примерно одинакова. Вид анодной поляризационной кривой в присутствии в растворе только БТА (кривая 4) позволяет предположить, что в процессе травления на поверхности меди вначале формируется адсорбционная защитная пленка, которая в отсутствие других добавок препятствует растворению в области потенциалов от -30 до $+44$ мВ. При дальнейшем росте потенциалов эта пленка разрушается и медь начинает интенсивно растворяться, причем скорость анодного процесса заметно выше, чем в других растворах, что может свидетельствовать о том, что наряду с растворением меди в этом растворе в той или иной степени протекают процессы анодной деструкции БТА [18].

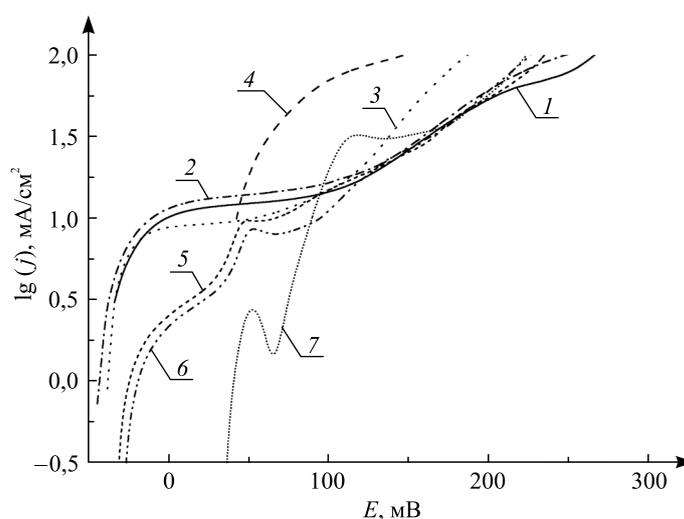


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые растворения меди в растворах: 1 – без добавок; 2, 5–7 – с добавкой бензотриазола; 3, 5 – с добавкой сульфамата аммония; 4, 6, 7 – с добавкой СИ с концентрацией 0,015 моль/л (4, 6), 0,030 моль/л (7)

Fig. 1. Anodic polarization curves of copper dissolution in solutions: 1 – without additives; 2, 5–7 – when benzotriazole was added; 3, 5 – when ammonium sulfamate was added; 4, 6, 7 – when SI was added (4, 6 – 0.015 mol/L, 7 – 0.030 mol/L)

В присутствии в растворе травления наряду с БТА сульфамата аммония (кривая 5) или СИ (кривые 6, 7) потенциал погружения сдвигается в положительную сторону (незначительно для сульфамата аммония и СИ в концентрации 0,015 моль/л: -28 и -33 мВ соответственно – и очень заметно для СИ при концентрации 5 г/л: 33 мВ), что свидетельствует о затруднении начала процесса растворения меди

в сравнении с другими растворами, особенно при повышенной концентрации СИ. В интервале потенциалов от -30 до $+80$ мВ токи, соответствующие процессу растворения меди, ниже, чем в других растворах травления, т. е. анодный процесс и в этом интервале потенциалов замедляется по сравнению с растворами других составов. При более высоких потенциалах разница в скоростях анодного растворения в растворах различного состава практически нивелируется. По-видимому, это связано с протеканием интенсивного процесса химического растворения, за счет которого поверхность электрода очищается от всех адсорбированных веществ, в результате скорости анодного растворения во всех растворах практически сравниваются. Наличие перегиба на анодных кривых в растворах с двумя добавками в области потенциалов $40-50$ мВ (кривые 5–7) можно связать с пассивацией поверхности электрода в данном интервале потенциалов в присутствии обеих добавок (видимо, за счет синергетического эффекта) и последующей депассивацией при дальнейшем росте анодного потенциала выше 70 мВ. Таким образом, данные поляризационных измерений подтверждают необходимость введения в раствор травления двух добавок – БТА и СИ.

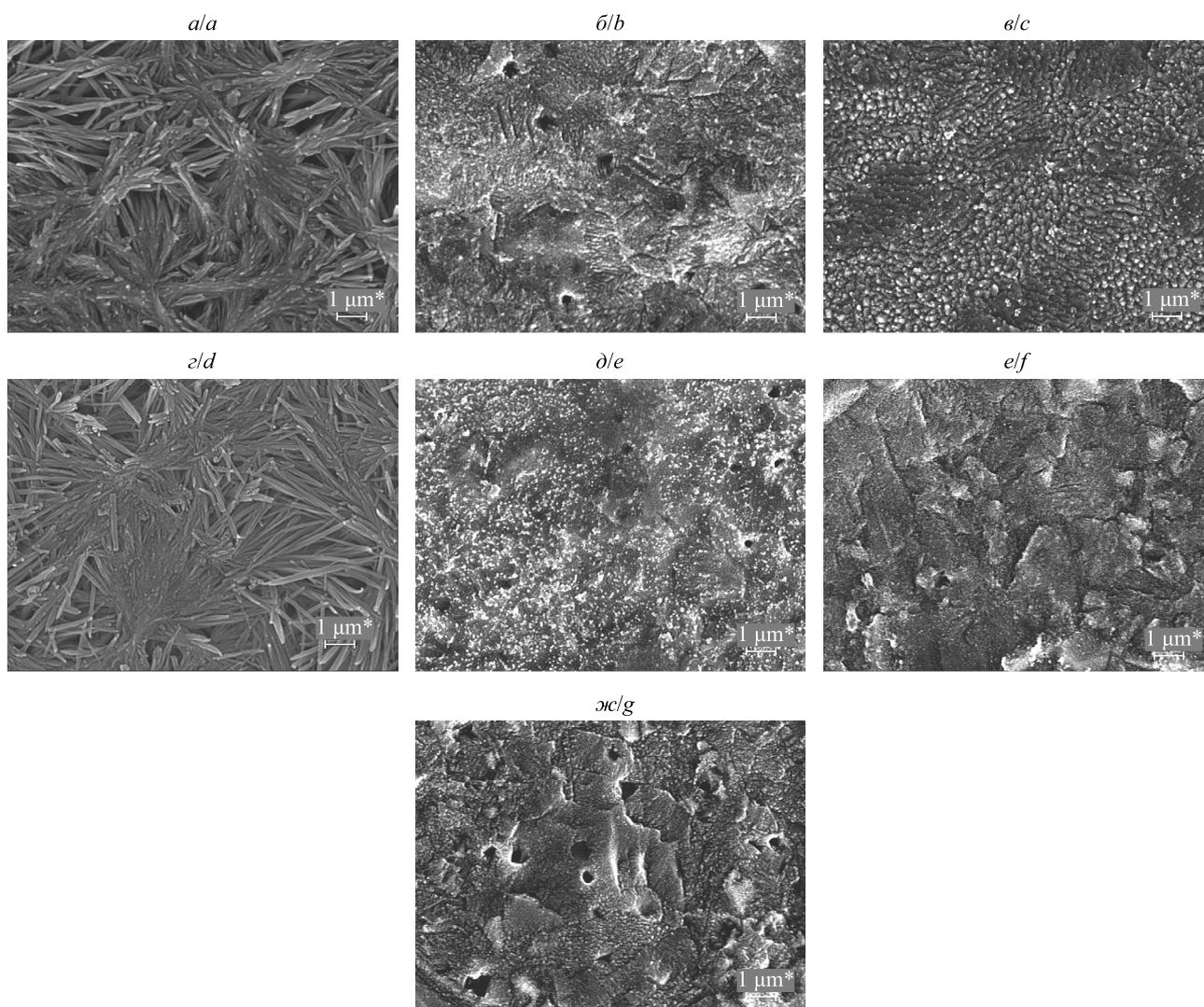


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности меди после стравливания олова в растворах с содержанием, моль/л: HNO_3 – 5,0 (а), 4,5 (б, г – ж), 4,0 (в); бензотриазола – 0,035 (г), 0,070 (а – в, д – ж); СИ – 0,015 (а – г, е, ж), 0,030 (д); ионов Sn(IV) – 0,13 (е), Cu(II) – 0,02 (ж)

Fig. 2. SEM images of copper surface after tin removal in solutions that contained, mol/L: HNO_3 – 5.0 (a), 4.5 (b, d – g), 4.0 (c), benzotriazole – 0.035 (d), 0.070 (a – c, e – g); SI – 0.015 (a – d, f, g), 0.030 (e); Sn(IV) ions – 0.13 (f), Cu(II) – 0.02 (g)

С точки зрения практического использования исследуемого раствора травления представляет интерес оценка влияния отклонения концентраций азотной кислоты, бензотриазола, СИ и наличия в растворе ионов Sn(IV) и Cu(II) на состояние поверхности меди (рис. 2) после пребывания в растворе травления

в течение 1 мин. Анализ данных электронно-микроскопического исследования позволяет утверждать, что выдерживание медной фольги в растворе оптимального состава (см. рис. 2, б) приводит к формированию достаточно гладкой и малоструктурированной поверхности. При возрастании содержания азотной кислоты до 5,0 моль/л (см. рис. 2, а) или снижении до 4,0 моль/л (см. рис. 2, в) в результате воздействия раствора травления на медь в первом случае формируется очень развитая, структурированная поверхность с характерными игольчатыми элементами, во втором – поверхность достаточно гладкая, но, как установлено авторами, скорость травления олова в таком растворе невысока. Пониженное содержание БТА (см. рис. 2, з) также приводит к формированию развитой поверхности с игольчатыми кристаллитами. Повышение концентрации СИ в два раза по сравнению с рекомендуемым практически не сказывается на морфологии поверхности меди (см. рис. 2, б, д). Наличие в растворе травления ионов Sn(IV) или Cu(II) несколько увеличивает степень структурированности поверхности образца (см. рис. 2, б, е).

Заключение

В результате исследования обоснован оптимальный состав раствора удаления олова с поверхности меди, характеризующийся высокими скоростью травления олова (7–15 мкм/мин) и коэффициентом селективности (23–25), отсутствием разогрева и выделения токсичных оксидов азота в процессе травления. При условии корректировки по азотной кислоте и сохранении первоначального объема раствора за счет добавления свежих порций, как установлено экспериментально, раствор обладает высокой металлоемкостью – он работоспособен вплоть до накопления 1,61–1,74 моль/л суммы ионов Sn(IV) и Cu(II), концентрация ионов Cu(II) при этом не превышает 0,12–0,13 моль/л. Раствор травления олова испытан и успешно внедрен на участке печатных плат ОАО «МЧЗ» взамен закупаемого в Голландии.

Библиографические ссылки

1. Kukanskis; Peter E. (Woodbury, CT), Whitmore; Bryan (New Haven, CT), investors; MacDermid, Inc. (Waterbury, CT), assignee. United States Patent 4,921,571. 1990 May 1.
2. Krulik; Gerald A. (El Toro, CA), investors; Applied Electroless Concepts Inc. (El Toro, CA), assignee. United States Patent 5,219,484. 1993 June 15.
3. McGrath; Peter T. (Wendelstein, DE), Shah; Narendra K. (Mission Viejo, CA), investors; Ardrex, Inc. (La Mirada, CA), assignee. United States Patent 5,244,539. 1993 September 14.
4. Cordani; John L. (Waterbury, CT), investors; MacDermid, Inc. (Waterbury, CT), assignee. United States Patent 5,234,542. 1993. August 10.
5. Singh; Rajwant (Fullerton, CA), Mandich; Nenad (Homewood, IL), Krulik; Gerald A. (San Clemente, CA), investors; Applied Chemical Technologies, Inc. (Santa Ana, CA), assignee. United States Patent 5,512,201. 1996 April 30.
6. Wong; Kwee C. (Londonderry, NH), investors; The Dexter Corporation (Industry, CA), assignee. United States Patent 5,741,432. 1998 April 21.
7. Campbell; Scott (Fountain Hills, AZ), investors; Surface Tek Specialty Products, Inc. (Scottsdale, AZ), assignee. United States Patent 5,911,907. 1999 June 15.
8. Campbell; Scott (Fountain Hills, AZ), investors; Morton International, Inc. (Chicago, IL), assignee. United States Patent 5,928,529. 1999 July 27.
9. Campbell; Scott (Fountain Hills, AZ), investors; Morton International, Inc. (Chicago, IL), assignee. United States Patent 5,989,449. 1999 November 23.
10. Johnson, II; Todd (Tempe, AR), Fakler; John T. (Phoenix, AR), investors; Morton International, Inc. (Chicago, IL), assignee. United States Patent 6,258,294. 2001 July 10.
11. Johnson; Todd II (United States of America); Fakler, John T. (United States of America), investors; Morton International, Inc. (United States of America); Morton International, Inc. (United States of America), assignee. Composition and method for stripping solder and tin from printed circuit boards. Canadian Patent 2,248,497. 2002 February 26.
12. Блажевич НН (Россия), Аксененко ИС (Россия), авторы; ФГУП «Научно-производственное предприятие “Марс”», правообладатель. Раствор для снятия оловянно-свинцовых покрытий с медной основы. Российская Федерация 2257424. 27 июля 2005.
13. Кирсанова ОВ (Россия), Фроленков КЮ (Россия), авторы; Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Орловский государственный технический университет» (ОрелГТУ), правообладатель. Селективный травитель гальванических оловянно-свинцовых покрытий с медной основы. Российская Федерация 2351689. 10 апреля 2009.
14. Фроленков КЮ (Россия), Кирсанова ОВ (Россия), Винокуров АЮ (Россия), Крамаренко ИБ (Россия), авторы; Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Государственный университет-учебно-научно-производственный комплекс» (ФГОУ ВПО «Государственный университет-УНПК»), правообладатель. Селективный травитель для снятия оловянно-свинцовых покрытий с медной основы. Российская Федерация 2470093. 20 декабря 2012.
15. Shaigan N, Ashrafizadeh SN. A highly stabilized-inhibited nitric acid/ferric nitrate – based solder stripping solution. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2006;36(9):1043–1049. DOI: 10.1007/s10800-006-9157-4.
16. Фроленков КЮ, Винокуров АЮ, Кирсанова ОВ. Травление оловянно-свинцового металлорезиста с медных проводников печатных плат. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2012;20(1):32–48.

17. Коршунов АВ, Ковалева СВ, Гладышев ВП. Влияние концентрации азотной кислоты на состав продуктов ее восстановления при взаимодействии с медью. *Известия Томского политехнического университета*. 2004;307(3):86–89.
18. Mamas S. The effect of benzotriazole on brass corrosion. *Materials Chemistry and Physics*. 2005;93(1):41–47. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.02.012.

References

1. Kukanskis; Peter E. (Woodbury, CT), Whitmore; Bryan (New Haven, CT), investors; MacDermid, Inc. (Waterbury, CT), assignee. United States Patent 4,921,571. 1990 May 1.
2. Krulik; Gerald A. (El Toro, CA), investors; Applied Electroless Concepts Inc. (El Toro, CA), assignee. United States Patent 5,219,484. 1993 June 15.
3. McGrath; Peter T. (Wendelstein, DE), Shah; Narendra K. (Mission Viejo, CA), investors; Ardrex, Inc. (La Mirada, CA), assignee. United States Patent 5,244,539. 1993 September 14.
4. Cordani; John L. (Waterbury, CT), investors; MacDermid, Inc. (Waterbury, CT), assignee. United States Patent 5,234,542. 1993 August 10.
5. Singh; Rajwant (Fullerton, CA), Mandich; Nenad (Homewood, IL), Krulik; Gerald A. (San Clemente, CA), investors; Applied Chemical Technologies, Inc. (Santa Ana, CA), assignee. United States Patent 5,512,201. 1996 April 30.
6. Wong; Kwee C. (Londonderry, NH), investors; The Dexter Corporation (Industry, CA), assignee. United States Patent 5,741,432. 1998 April 21.
7. Campbell; Scott (Fountain Hills, AZ), investors; Surface Tek Specialty Products, Inc. (Scottsdale, AZ), assignee. United States Patent 5,911,907. 1999 June 15.
8. Campbell; Scott (Fountain Hills, AZ), investors; Morton International, Inc. (Chicago, IL), assignee. United States Patent 5,928,529. 1999 July 27.
9. Campbell; Scott (Fountain Hills, AZ), investors; Morton International, Inc. (Chicago, IL), assignee. United States Patent 5,989,449. 1999 November 23.
10. Johnson, II; Todd (Tempe, AR), Fakler; John T. (Phoenix, AR), investors; Morton International, Inc. (Chicago, IL), assignee. United States Patent 6,258,294. 2001 July 10.
11. Johnson; Todd II (United States of America); Fakler, John T. (United States of America), investors; Morton International, Inc. (United States of America); Morton International, Inc. (United States of America), assignee. Composition and method for stripping solder and tin from printed circuit boards. Canadian Patent 2,248,497. 2002 February 26.
12. Blazhevich NN (RU), Aksenenko IS (RU), authors; Federal'noe Gosudarstvennoe Unitarnoe predpriyatie «Nauchno-proizvodstvennoe ob'edinenie "Mars"» (RU), assignee. Solution for stripping tin-lead coatings from copper base. Russian Federation 2,257,424. 2005 July 27. Russian.
13. Kirsanova OV (RU), Frolenkov KJ (RU), authors; Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovaniya «Orlovskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet» (OrelGTU). Preferential etch of galvanic tin-and-lead of coatings from copper basis. Russian Federation 2,351,689. 2009 April 10. Russian.
14. Frolenkov KJ (RU), Kirsanova OV (RU), Vinokurov AJ (RU), Kramarenko IB (RU), authors; Federal'noe gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovaniya «Gosudarstvennyj universitetuchebno-nauchno-proizvodstvennyj kompleks» (FGOU VPO «Gosuniversitet-UNPK»), assignee. Selective etchant for removal of tin-and-lead coatings from copper base. Russian Federation 2,470,093. 2012 December 20. Russian.
15. Shaigan N, Ashrafizadeh SN. A highly stabilized-inhibited nitric acid/ferric nitrate – based solder stripping solution. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2006;36(9):1043–1049. DOI: 10.1007/s10800-006-9157-4.
16. Frolenkov KYu, Vinokurov AYu, Kirsanova OV. Tin-lead stripping from copper wiring of PCBs. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2012;20(1):32–48. Russian.
17. Korshunov AV, Kovaleva SV, Gladishev VP. Influence of nitric acid concentration on composition of its reduction products when interacting with copper. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2004;307(3):86–89. Russian.
18. Mamas S. The effect of benzotriazole on brass corrosion. *Materials Chemistry and Physics*. 2005;93(1):41–47. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.02.012.

Статья поступила в редколлегию 28.03.2018.
Received by editorial board 28.03.2018.