研究論文

はんだフラックスを内包するマイクロカプセルとスズの複合めっき

板垣昌幸*, 四反田功*, 渡辺邦洋*, 小谷野英勝**

*東京理科大学 理工学部 (〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

**(株)トーテック (〒153-0064 東京都目黒区下目黒 2-13-7)

Composite Coating of Tin and Microcapsule Containing Solder Flux

Masayuki ITAGAKI*, Isao SHITANDA*, Kunihiro WATANABE* and Hidekatsu KOYANO**

*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science (2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510)

**Tohtec Corp. (2-13-7, Shimomeguro, Meguro-ku, Tokyo 153-0064)

Microcapsules containing abietic acid, which is the main ingredient of the flux for the solder plating, were incorporated with tin electrodeposition. The microcapsules containing abietic acid were fabricated by the polymerization between the oil-soluble and water-soluble monomers. The incorporation of the microcapsules in the tin film was confirmed by surface observation with a confocal laser scanning microscope. Furthermore, the dispersibility of the microcapsules in the plating bath was investigated. It was found that the dispersibility of microcapsules involving fluorobenzene was superior, since the ratio of the specific gravity of the microcapsule to the plating bath was close to unity. As a result, the stable incorporation of microcapsules could be carried out by the present plating method.

Key Words : Microcapsule, Composite Coating, Tin, Flux

1. 緒 言

金属めっきのマトリックス中に機能性微粒子を分散させた複合めっきは、めっき膜表面に新規機能性を付与できるためさまざまな分野で広く用いられている^{1)~3)}。複合めっき膜の主要用途は耐摩耗性皮膜、潤滑性皮膜の形成であるが、めっき層と塗膜層の接着強度を向上させるための複合めっき膜⁴⁾、フッ素樹脂を用いる超撥水膜⁵⁾などが開発され、複合めっきプロセスの用途は広がりを見せている。また最近では、分散微粒子としてマイクロカプセルを分散させためっき膜に関する報告がある^{6)~12)}。マイクロカプセルは半透膜性のポリマーで作られた直径数 μm から数百 μm の球状の容器である。マイクロカプセルはその性質上、芯物質が気体や液体であっても、カプセル化することによって固体粉末として扱うことができる。したがって、さまざまな機能性を持つ液体を芯物質として用いたマイクロカプセルを調製し、めっき膜内に分散させることで、新たな機能性を持つめっき膜の形成が期待できる⁹⁾。既報¹²⁾において著者らは、マイクロカプセルを効率良くニッケルめっき膜内に取り込むための複合めっき法について検討し、めっき浴に添加したマイクロカプセルの100%を取り込む方法を提案している。これまでに報告されているマイクロカプセル複合めっきは、金属マトリックスとしてニッケルを、芯物質として潤滑油を用いて、めっき膜の潤滑性向上を図ったものがほとんどである。マイクロカプセルには接着剤、香料、殺虫剤などのさまざまな物質を内包できるため、これらの機能性液体を種々の金属マトリックスと

組み合わせることで潤滑性以外の機能性膜の作製が期待できる。

スズははんだ付け性に優れているため、自動車用電子部品やプリント基板へのめっき金属として用いられてきた。最近では、はんだめっきの鉛フリー化にともない、スズ-鉛合金の代替材料として各種合金系とともに実績のあるスズめっきが再び注目されている。そこで本研究では、芯物質としてはんだめっきのフラックス剤を内包させたマイクロカプセルを調製し、スズめっき膜内に共析させることを目的とした。フラックスにはロジン系フラックスの主成分であるアビエチン酸を用いた。また、めっき浴との比重比が1に近い有機溶媒を芯物質に用いてめっき浴中への分散性を高めることで、共析量の多いマイクロカプセル分散めっき膜の作製を試みた。

2. 実験方法

2.1 マイクロカプセルの調製

マイクロカプセルの調製方法については既報¹²⁾で示した。マイクロカプセルの壁材には、油性モノマーとして terephthaloyl dichloride (TDC, 東京化成工業)、水性モノマーとして hexamethylenediamine (HMD, 和光純薬) および diethylenetriamine (DETA, 東京化成工業) を用いた。マイクロカプセルの芯物質には chloroform (和光純薬)、cyclohexane (和光純薬)、または fluorobenzene (和光純薬) を用いた。また、界面活性剤としてノニオン界面活性剤であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (NP-18 TX, 日本サーファクタント工業) を用いた。本報におけるマイク

ロカプセル調製の手順を以下に示す。

(1) マイクロカプセルの調製装置は既報¹²⁾に示した。5.5 mol/dm³ アビエチン酸と0.5 mol/dm³ TDCを含むcyclohexane-chloroform混合溶媒(体積比で1:4)またはfluorobenzene-chloroform混合溶媒(体積比で1:4)を調製し、有機溶媒とした。300 cm³の2次蒸留水に5 wt%のNP-18 TXを加えた水溶液を調製した。この水溶液を10°Cに保ちながら、上記の有機溶媒を30 cm³ 加え、ホモジナイザーを用いてかく拌(回転速度14000 rpm)することで、油/水溶液(O/W)エマルションを調製した。

(2) (1)で調製したエマルションに0.55 mol/dm³ DETA, 0.25 mol/dm³ HMDおよび0.5 mol/dm³ Na₂CO₃を含む水溶液300 cm³を滴下し、ケミカルスターラーを用いて800 rpmで30分のかく拌を行った。なお、Na₂CO₃を加えるのは、反応によって生成するHClを中和するためである。

(3) 調製した溶液を0.5 M HCl水溶液を用いてpH 7に調整した。その後マイクロカプセルを遠心分離し、蒸留水を用いて洗浄した。

本報では以後、cyclohexane-chloroform混合溶媒を含むマイクロカプセルをcyclohexane内包マイクロカプセル、fluorobenzene-chloroform混合溶媒を含むマイクロカプセルをfluorobenzene内包マイクロカプセルと表記する。

2.2 マイクロカプセルの形状および粒子径の測定法

2.1で調製したマイクロカプセルの形状を倒立型システム顕微鏡(IMT-2, オリンパス(株)製)を用いて観察した。マイクロカプセルを完全な球形と仮定して、写真像より求めたマイクロカプセルの直径を粒子径とした。さらに、写真像より100個のマイクロカプセルの粒子径を測り、その平均を平均粒子径とした。

2.3 複合めっき法

めっき基板には、絶縁テープで被覆し電極面積を1 cm²としたCu板を用いた。溶液には3種類のスズめっき浴を用いた。その組成およびめっき条件を表1に示す。なお電極は垂直に配置し、対極との距離は5 cmとした。対極にはSn板を用いた。めっきは、ポテンショ/ガルバノスタット(北斗電工(株), HA 151)を用いて、定電流電解により行い、通電電流量を12 C/cm²とした。電析時には、溶液をマグネティックスターラーでかく拌した。電解後のめっき膜の表面をレーザー顕微鏡(株)キーエンス, VK-8500)を用いて観察した。

3. 結果および考察

3.1 マイクロカプセルの調製条件の検討

一般的に複合めっきにおいては、めっき浴に対する分散微粒子の分散性が良いほど共析が容易である。マイクロカプセルの膜厚が薄い場合には、内包物質と分散溶媒の比重差が分散性に大きな影響を与える¹³⁾。本報では、アビエチン酸を含む芯物質を内包した2種類のマイクロカプセルを調製し、マイクロカプセルの形状および粒子径分布およびめっき浴への分散性について検討を行った。

Cyclohexane および fluorobenzene 内包マイクロカプセルの光学顕微鏡写真をそれぞれ図1(a)と(b)に示す。図1に示した写真より、調製したマイクロカプセルはほぼ均一な球形であることがわかる。図2に上記条件で調製したマイク

Fig. 1 Photographs of the microcapsules containing (a) cyclohexane and (b) fluorobenzene.

Table 1 Compositions of three tin plating baths. CDAB is the cethyl-dimethyl-ethyl ammonium bromide.

	Acidic bath		Weakly acidic bath		Alkaline bath	
Bath composition	SnSO ₄	60 g/dm ³	SnCl ₂ · 2 H ₂ O	138 g/dm ³	K ₂ SnO · 2 H ₂ O	80 g/dm ³
	H ₂ SO ₄	5 vol%	NH ₄ Cl	54 g/dm ³	KOH	10 g/dm ³
	NP-18 TX	2 g/dm ³	C ₆ H ₁₇ N ₃ O ₇	10 g/dm ³	CDAB	0.5 g/dm ³
			NP-18 TX	0.5 g/dm ³		
pH	0.5		0.4		13.0	
Bath temperature	20°C		30°C		60°C	

ロカプセルの粒子径分布を示す。Fluorobenzene 内包マイクロカプセルは cyclohexane 内包マイクロカプセルに比べて狭い粒子径分布となった。また、平均粒子径は cyclohexane 内包マイクロカプセルが $7.3\mu\text{m}$ 、fluorobenzene 内包マイクロカプセルが $4.9\mu\text{m}$ であった。マイクロカプセルの粒子径は、エマルジョンの安定性が大きく影響する。Fluorobenzene 内包マイクロカプセルが cyclohexane 内包マイクロカプセルより平均粒子径が小さく、粒子径分布が狭くなっているのは、fluorobenzene と NP-18 TX との親和性が良く、安定なエマルジョンを形成したためであると考えられる。

3. 2 吸光光度測定

マイクロカプセル内へのアビエチン酸の取り込みを、吸光度測定により確認した。吸光度測定には UV-1600 PC(島津製作所製)を用いた。標準試料として適量のアビエチン酸を 100mL のイソプロピルアルコールに溶解し、吸光スペクトルを測定した。次に、調製したマイクロカプセルを 3 mL 捕集し、10mL のイソプロピルアルコール溶液に加えた。この溶液をマグネティックスターラーを用いて 250rpm で 10 時間かく拌した後、24 時間静置し、マイクロカプセルからアビエチン酸を抽出した。その後、溶液を遠心分離してマイクロカプセルを取り除き、残った溶液の吸光スペクトルを測定

Fig. 2 Size distribution of the microcapsules formed with two intention substances : (a) cyclohexane, (b) fluorobenzene.

Fig. 3 Absorption spectra of abietic acid (a) extracted from fluorobenzene microcapsule in isopropylalcohol, and (b) 0.15 mol/dm^3 reference solution.

した。イソプロピルアルコールを用いて fluorobenzene マイクロカプセルから抽出したアビエチン酸の吸光スペクトルを図 3 に示す。なお、比較のために 0.15 mol/dm^3 のアビエチン酸を含むイソプロピルアルコールの吸光スペクトルも合わせて示す。両溶液の吸光スペクトルにおいて、波長 294 nm 付近にアビエチン酸に起因するピークが存在していることが分かる。この結果は、マイクロカプセル内にアビエチン酸が取り込まれていることを意味する。さらに、標準試料を用いて検量線を作製し、マイクロカプセルに内包されているアビエチン酸濃度を求めたところ、調製時に油相に加えたアビエチン酸の 6 割以上がマイクロカプセル内に取り込まれていることが確認された。

3. 3 めっき浴へのマイクロカプセルの分散性

Cyclohexane 内包マイクロカプセルおよび fluorobenzene 内包マイクロカプセルのめっき浴への分散安定性について検討した。約 3 mL の fluorobenzene および cyclohexane 内包マイクロカプセルを、めっき浴に注入し、マグネティックスターラーを用いて 150 rpm で 15 分間かく拌した後、かく拌を止めて静置し分散状態を観察した。めっき浴には弱酸性めっき浴を用いた。

図 4 にかく拌直後および 1 時間静置後の弱酸性めっき浴の

Fig. 4 Photographs of the plating baths (weakly acidic baths) (a) just after the dispersion of the microcapsules and (b) at one hour after the dispersion. The plating bath in the left phial contained microcapsules of fluorobenzene and abietic acid. The plating bath in the right phial contained microcapsules of cyclohexane and abietic acid.

観察結果を示す。なお、写真はデジタルカメラを用いて撮影した。左が fluorobenzene 内包マイクロカプセルを分散させためっき浴、右が cyclohexane 内包マイクロカプセルを分散させためっき浴である。めっき浴には界面活性剤として 0.5 wt% の NP-18 TX を添加した。Fluorobenzene 内包マイクロカプセルを分散させた浴では 1 時間静置後もマイクロカプセルは安定に分散していることが分かる。これに対して cyclohexane 内包マイクロカプセルを分散させためっき浴では、マイクロカプセルは浮上して水面に凝集している。Cyclohexane の弱酸性めっき浴に対する比重比は 0.827 (20°C) である。このためかく拌を行わないと、cyclohexane 内包マイクロカプセルは、迅速に水面に浮いてくる。これに対して fluorobenzene 内包マイクロカプセルの弱酸性めっき浴に対する比重比は 1.003 (20°C) であるので、めっき浴に対して安定に分散するものと考えられる。

3. 4 Cyclohexane内包マイクロカプセル複合スズめっき

3. 4. 1 酸性スズめっき浴を用いた複合めっき膜の作製
かく拌子を 150 rpm で回転させ、穏やかな溶液かく拌条

件でめっき膜を作製した。Cyclohexane 内包マイクロカプセル複合めっき膜表面のレーザー顕微鏡写真を図 5 に示す。めっき膜はマイクロカプセル濃度 6 vol%, 界面活性剤濃度 2 wt% の条件で作製した。酸性浴からち密なスズめっき膜を得るには有機添加剤が必要であるため^{14),15)}, 本研究では一

(a) 20 mA/cm²

(b) 80 mA/cm²

(a) 40 mA/cm²

(b) 80 mA/cm²

(c) 200 mA/cm²

Fig. 5 Photographs of the microcapsule composite tin coating observed by confocal laser scanning microscope. The microcapsules contained cyclohexane and abietic acid. The plating solution was the acidic bath. The tin film was electrodeposited at (a) -40 mA/cm^2 and (b) -80 mA/cm^2 .

Fig. 6 Photographs of the microcapsule composite tin coating observed by confocal laser scanning microscope. The microcapsules contained cyclohexane and abietic acid. The plating solution was the weakly acidic bath. The tin film was electrodeposited at (a) -40 mA/cm^2 , (b) -80 mA/cm^2 and (c) -200 mA/cm^2 .

(a) 10 mA/cm² (b) 40 mA/cm² (a) 20 mA/cm² (b) 40 mA/cm²

Fig. 7 Photographs of the microcapsule composite tin coating observed by confocal laser scanning microscope. The microcapsules contained cyclohexane and abietic acid. The plating solution was the Alkaline bath. The tin film was electrodeposited at (a) -40 mA/cm^2 and (b) -80 mA/cm^2 .

一般的に酸性スズめっき浴で用いられている NP-18 TX を添加剤とした。この添加剤はマイクロカプセルを調製する際に分散剤としても作用している。図 5 に示した写真において、マイクロカプセルの共析は確認できず、電極表面に粒子径の粗いスズが析出していることがわかる。

3. 4. 2 弱酸性浴を用いた複合めっき膜の作製

3.4.1 と同様の条件で、弱酸性浴を用いて複合めっきを試みた。図 6 に cyclohexane 内包マイクロカプセル複合めっき膜表面のレーザー顕微鏡写真を示す。図 6 に示しためっき膜表面は酸性浴からのもの(図 5)に比較して平滑であることが分かる。また、低電流密度で作製しためっき膜にはマイクロカプセルが共析していないが、 -200 mA/cm^2 の高電流密度で電析しためっき膜にはマイクロカプセルが共析している。電極表面へのマイクロカプセルの吸着力が弱いため、低電流密度ではめっき膜に取り込まれる前に電極表面から脱離してしまうためであると考えられる。

3. 4. 3 アルカリめっき浴を用いた複合めっき膜の作製

図 7 にアルカリ性スズめっき浴を用いて電析しためっき膜表面のレーザー顕微鏡写真を示す。図 7 より、マイクロカプセルが表面に共析していることが分かる。アルカリ性スズ

Fig. 8 Photographs of the microcapsule composite tin coating observed by confocal laser scanning microscope. The microcapsules contained fluorobenzene and abietic acid. The plating solution was the weakly acidic bath. The tin film was electrodeposited at (a) -40 mA/cm^2 and (b) -80 mA/cm^2 .

めっき浴はスズ酸カリウムを主成分とし、スズイオンは 4 価の状態が存在する。アルカリ性浴における電析の電流効率は 60% から 80% である。これは 95% 以上の電流効率を持つ酸性浴と比べると劣るが、アルカリ性浴では均一電着性が優れている。上記の結果から、マイクロカプセルを金属マトリックスに取り込むにはめっき金属の均一電着性が重要であると推察される。また、マイクロカプセル表面の帯電状態または吸着イオン種変化が、マイクロカプセル取り込み量に影響している可能性もある。マイクロカプセルをアルカリ性めっき浴に分散させておくと時間とともにめっき浴が黄色に呈色した。これはアルカリ性浴の pH が 13 と大きいため、アビエチン酸がめっき浴中に溶け出したためであると考えられる。このためマイクロカプセルを含むアルカリ性浴からのめっきでは、調製後に迅速にめっきを行わなければならない。

3. 5 Fluorobenzene 内包マイクロカプセル複合スズめっき

3.4 の結果をもとに弱酸性めっき浴を用いて fluorobenzene 内包マイクロカプセル複合めっき膜の作製を行った。電析はマグネティックスターラーを用いて 150 rpm で穏や

かな溶液かく拌をしながら行った。fluorobenzene 内包マイクロカプセル複合めっき膜表面のレーザー顕微鏡写真を図 8 に示す。めっき膜はマイクロカプセル濃度 6 vol%, 界面活性剤濃度 2 wt% の条件で作製した。図 8 より, いずれの電流密度においても, マイクロカプセルがめっき膜内に取り込まれていることがわかる。また, -20 mA/cm^2 よりも -40 mA/cm^2 においてマイクロカプセルが多く取り込まれていることがわかった。

3. 6 マイクロカプセルの共析条件

マイクロカプセルがめっき膜内に取り込まれるまでのメカニズムについて議論する。めっき浴中においてマイクロカプセルの表面には, 溶媒, 水和金属イオン, および界面活性剤が吸着し, 電気二重層を形成して表面電荷を帯びている。マイクロカプセルはこのような荷電粒子であるものの, 泳動によって溶液内部からめっき表面へ移動する距離は極わずかで¹⁶⁾, マイクロカプセルはめっき浴の機械的かく拌力によってめっき基板表面近傍まで輸送されると考えられる。このときに, 基板表面に存在するマイクロカプセルの間隙でマトリックス金属の結晶核の発生と成長が進んで, マイクロカプセルはめっき膜内にトラップされると考えられる。したがって, めっき浴中におけるマイクロカプセルの分散性が良く, マイクロカプセルが電極表面に効率良く輸送される場合に共析が容易である。本研究においては 3.3 に示すように, fluorobenzene 内包マイクロカプセルの弱酸性めっき浴に対する分散性は非常に良い。このため fluorobenzene 内包マイクロカプセル複合めっき膜中に安定に取り込まれるものと考えられる。

4. 結 論

アビエチン酸を内包したポリテレフタルアミドマイクロカプセルを調製した。また吸光度測定を行い, マイクロカプセル内のアビエチン酸の内包量を検討した。さらに, 調製したマイクロカプセルを用いて複合スズめっきを行った。また, めっき浴への分散性の良い fluorobenzene 内包マイクロカプセルを用いてめっきを行ったところ, 弱酸性スズめっき浴から低電流密度でマイクロカプセル複合めっき膜を作製することができた。

フラックス内包マイクロカプセル複合スズめっきをはんだ

めっきとして用いた場合, 以下の効果が期待される。(1) フラックスによる酸化防止, (2) めっき膜内の応力緩和によるウィスカ発生防止, (3) はんだ付け時の融解速度の向上。今後本報で開発した複合めっきの完成をめざして, はんだ付け時の濡れ性評価および融点測定などを行う予定である。また, 適正なマイクロカプセル共析量およびマイクロカプセル直径の検討も今後の課題となる。

謝 辞

マイクロカプセル調整法に関してご指導していただきました東京理科大学理工学部工業化学科酒井秀樹助教授に感謝いたします。

(Received April 17, 2003; Accepted July 4, 2003)

文 献

- 1) 古川直治; 表面技術, 51, 1056 (2000)
- 2) 林 秀考; 表面技術, 45, 1250 (1994)
- 3) 榎本英彦, 古川直治, 松村宗順; 複合めっき, p. 10 (日刊工業新聞, 1989)
- 4) M. Hiramatsu, H. Kawasaki, Y. Nakayama and T. Omi; Proc. 12th World Congress Metal Finishing, p. 7 (1988)
- 5) 渡辺信淳, 鄭 容宝; 化学, 46, 477 (1991)
- 6) 松本誠臣; 公開特許公報, 昭 54-69531 (1971)
- 7) S. Alexandridou, C. Kiparissides, J. Franzer and J. P. Celis; *Surf. and Coat. Tech.*, 71, 267 (1995)
- 8) J. P. Celis, J. R. Roots and J. Franzer; Proc. Interfinish, '92, Sao Paolo, 442 (1992)
- 9) J. Franzer, J. P. Celis and J. R. Roots; *Met. Finish.*, 87, 107 (1989)
- 10) A. Kentepozidou and C. Kiparissides; *J. Material Sci.*, 31, 1175 (1996)
- 11) 小石真純, 近藤 保; 色材協会誌, 43, 344 (1970)
- 12) 板垣昌幸, 四反田功, 渡辺邦洋, 小谷野英勝; 表面技術, 54, 230 (2003)
- 13) 近藤 保, 小石真純; 新版マイクロカプセル, p. 31 (三共出版, 1987)
- 14) 青谷 薫, 今井雄一, 川合 慧; 金属めっき技術, p. 282 (槇書店, 1979)
- 15) 松田好晴, 小山文男, 花田裕策, 田中良枝; 金属表面技術, 29, 185 (1978)
- 16) 古川直治; 表面技術, 51, 1056 (2000)