# 4Pa109

## 無電解析出における還元剤酸化反応の置換基効果に関する DFT 計算による検討

(早大理工) 〇阪田薫穂, 島田拓哉, 中井浩巳, 本間敬之, 逢坂哲彌

## <u>1. 緒言</u>

めっき技術は工業的に重要な技術の1つとなっているが、その中でも外部電源を必要としない成 膜プロセスである無電解めっきは、微細加工技術などに多用されている.しかし、その反応機構は 種々の電子移動を伴うために非常に複雑であり、未解明点も多い.また、析出した金属表面が還元 剤の酸化反応に対して触媒活性を持たなければ電子の供給が行われず、析出が連続的に起こらない が、このような還元剤の反応に対する金属表面の触媒活性の起源についても不明点が多い.このよ うに定量的な解釈が困難であることから、これまでの無電解めっきの特性向上の研究は試行錯誤的 に行われることが多かった.しかし、無電解めっきプロセスをナノレベルの微細構造形成に広く応 用可能とするためには、反応プロセスの精密な制御が必要であり、そのためには反応メカニズムの 詳細を明らかにする必要がある.無電解めっき反応についてはこれまでも様々な電気化学的手法を 用いた検討がなされてきたが、更なる詳細な解明のために、我々は従来の実験的手法に加え、理論・ 計算化学を用いた解析を進めている<sup>1,2,3,3</sup>.本検討では、回路実装分野などに広く用いられている無 電解銅めっきプロセスに着目し、その代表的な還元剤であるホルムアルデヒド、および官能基をメ チル基にかえたアセトアルデヒド、カルボキシル基にかえたグリオキシル酸、アルデヒド基にかえ たグリオキサールに着目した.そして、これらの還元剤の銅上における酸化反応機構を比較するこ とで、アルデヒドの官能基の差異が反応機構に与える影響を検討した.

#### 2. 検討方法

アセトアルデヒド、グリオキシル酸、及びグリオキサールの酸化反応機構における最安定の経路 を求めるため、孤立系および銅表面上でのエネルギーダイアグラムを作成し、各還元剤でエネルギ ー・電荷等の比較検討を行った。全ての計算は代表的なパッケージである Gaussian98 を用い、計 算方法には密度汎関数法(DFT法)を用いた。汎関数は B3LYP を用いた。金属表面は Cu(111)面 を表したサイズ 4 のクラスターを用い、吸着構造の構造最適化を行った後、サイズ 22 で一点計算 を行った。基底関数は C,H には cc-pVDZ、O には分散関数を組み込んだ aug-cc-pVDZ、Cu には Hay&Wadt ECP を用いた。また、更なる詳細な検討のため Energy Density Analysis (EDA)<sup>4</sup>を用

いて個々の構成原子ごとのエ ネルギーの解析を行った.

## 3. 結果及び考察

これまでの検討でホルムアル デヒドは銅上で水酸基の配位 の後,5配位状態を経由し水 素の脱離が起こるという5配 位経路を取ることが示唆され ている<sup>1)</sup>.本検討ではアセト アルデヒド,グリオキシル酸, グリオキサールに関して孤立



系及び金属上での酸化反応のエネルギーダイアグラムを作成し、ホルムアルデヒドの場合と比較検 討した.その結果、アセトアルデヒド、グリオキサール、グリオキシル酸は共に銅上において5配 位経由を取ることが示唆された.また、これら還元剤の吸着エネルギー及び脱離エネルギーを比較 すると、官能基が電子吸引性であるグリオキシル酸やグリオキサールは銅に吸着しにくく脱離しや すいことが示唆された.更に EDA を用いて原子ごとのエネルギーの偏りを調べたところ、グリオ キシル酸やグリオキサールが吸着・脱離エネルギーが小さいのは、還元剤の吸着部位と銅との相互 作用が小さいからであると考えられ、官能基の置換基効果が反応機構に影響を与えることが示唆さ れた.また EDA による解析では、5配位経由において前のステップから、原子ごとのエネルギー がどのように変化しているかを解析した.その結果、水酸基の配位および電子放出過程では金属側 は安定化し還元剤側は不安定化しているのに対し、水素脱離の過程では金属側は不安定化し還元剤 側は安定化していることが示唆された.



図2. グリオキシル酸,5配位経由のEDAによる解析

図中の値は、前のステップからのエネルギーの差分を還元剤と金属に分割したものである. [kcal/mol]

本研究は NEDO 産業技術研究助成事業(00A33010a),文部科学省特定領域研究(14040220),お よび文部科学省 21 世紀 COE プログラム「実践的ナノ化学教育研究拠点」の助成により実施したも のである.

## <u>4. 文献</u>

- T. Homma, I. Komatsu, A. Tamaki, H. Nakai, T. Osaka, *Electrochimica Acta*, 47, 47-53 (2001)
- 2) T. Homma, H. Nakai, M. Onishi, T. Osaka, J. Phys. Chem. B, 103, 1774-1778 (1999)
- 3) H. Nakai, T. Homma, I. Komatsu, T. Osaka, J. Phys. Chem. B, 105, 1701-1704 (2001)
- 4) H. Nakai, Chem. Phys. Lett., 363, 73-79 (2002)