

## P1109

ダイヤモンド表面における真空蒸着ポリイミド化反応 (3)  
p-フェニレンジアミン (PDA) とピロメリット酸二無水物 (PMDA)  
(静岡理工科大) 古知政勝、太田かおり、上原康  
(宇宙科学研) 横田力男、(CREST/無機材研) 安藤寿浩

【目的】全方向同時蒸着重合装置を用いて、ダイヤモンドの酸化表面を反応の足場とする真空蒸着ポリイミド化反応により、高機能性の完全棒状ポリイミドの形成を分子レベルで制御することを目的としている。今回は、PDAとPMDAの交互蒸着イミド化反応について報告する。

【実験】市販のダイヤモンド粉末の表面を水素化した後、約500℃の酸素中で酸化して、反応の足場とした。2 x 10<sup>-5</sup> Torrの真空下で、PDAは120℃、PMDAは230℃で蒸発させ、200℃でイミド化反応を行わせた。

【結果と考察】①酸化したダイヤモンド表面においては、市販ダイヤモンドと同様、カルボキシル基の存在が確認された。

②第1段階のPDA蒸着では、カルボキシル基との反応でアミド結合が形成された。酸化ダイヤモンド表面に観測されたC=O基は、このとき僅かに低波数側へシフトしたものの、PDAとの反応は確認できなかった。アミド結合は、250℃の加熱でイミド化反応には進まず、かえってPDAの脱離が起こった。

③表面とイミド結合したPDAの上に、200℃でPMDAを蒸着反応させて、イミド結合の形成を確認した。引続きこのPMDAに反応させたPDAも、同様にイミド結合を形成した。

④以上のPDAとPMDAの交互蒸着により、酸化ダイヤモンド粉末表面を足場とする完全棒状イミドオリゴマーの形成が確認された。これは、ポリイミドに向けた大きな一歩である。

⑤PI (PMDA/PDA) フィルムとの比較から、ここで形成されたイミドオリゴマー鎖は、粉末表面に垂直配向していることを見出した。

## P1110

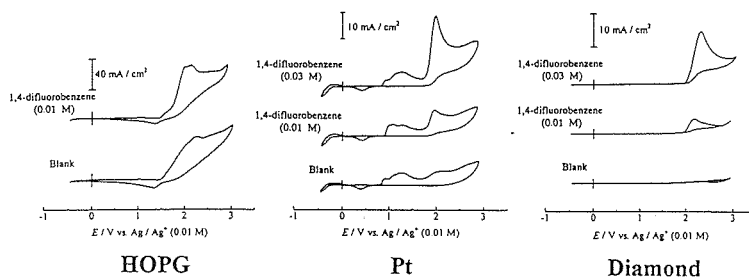
### 半導体ダイヤモンド電極を用いた有機化合物の電解フッ素化

信州大繊維 ○沖野不二雄・柴田寛丈・川崎晋司・東原秀和  
森田化学工業(株) 百田邦堯  
CREST・無機材研 蒲生西谷美香・坂口勲・安藤寿浩

【目的】電解フッ素化における電極にはPtやNiといった金属やグラファイトが用いられているが、腐食性や電解に伴う不動態膜の形成といった問題がある。ダイヤモンドは500℃でのフッ素との直接反応でも表面のみがフッ素化されるだけであり耐食性に優れている<sup>1)</sup>。そこで、ボロンをドーピングしたp型半導体ダイヤモンド電極を用いて1,4-ジフルオロベンゼン(DFB)やベンゼンなどの有機化合物のサイクリックボルタモグラム(CV)の測定や電解フッ素化を行ない、ダイヤモンド電極のフッ素系電解質中での特性を調べた。

【実験】Et<sub>4</sub>NF・4HFを電解質として、HOPG、白金電極、ダイヤモンド電極を用いてDFBとベンゼンのCVを測定したのち、ダイヤモンド電極を用いてDFBの電解フッ素化を行なった。

【結果・考察】Fig. 1にHOPG、Pt、ダイヤモンド電極を用いたDFBのCVを示す。HOPG電極ではFのインターカレーション・脱インターカレーションに対応するピークが、Pt電極ではPtO<sub>2</sub>の生成・還元に対応するピークが観測されたのに対し、ダイヤモンド電極では、DFBの電解フッ素化に対応するピークのみが観測された。このことより、ダイヤモンド電極はDFBの電解フッ素化に適していることがわかった<sup>2)</sup>。ダイヤモンド電極を用いたEt<sub>4</sub>NF・4HF中でのベンゼンについての予備的なCVでは約3.0 V(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)にベンゼンのフッ素化に対応するピークが観測された。これはEt<sub>4</sub>NF・4HF中でのダイヤモンド電極の電位窓の限界近くであるが、Me<sub>4</sub>NF・4HFなどを用いることにより、より低い電位でフッ素化が進む可能性がある。



1) T. Ando, K. Yamamoto, Y. Takamatsu, S. Kawasaki, F. Okino, H. Touhara, M. Kamo and Y. Sato, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 91(18), 3209-3212 (1995).  
2) F. Okino, H. Shibata, S. Kawasaki, H. Touhara, K. Momota, M. Nishitani-Gamo, I. Sakaguchi and T. Ando, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2(8), 382-384 (1999).

Fig. 1 Cyclic voltammograms for HOPG, Pt and diamond electrodes in Et<sub>4</sub>NF·4HF. Scan rate 500 mV/s.