

ダイヤモンド表面における真空蒸着イミド化反応

(静岡理工科大・CREST) 古知 政勝、下村力、近藤圭佐

(宇宙科学研) 横田力男

(無機材研・CREST) 安藤寿浩

はじめに

近年、種々のポリイミド膜が真空蒸着重合 (VDP) 法によって作成されている。^{1, 2)} VDP法では、通常同時に加熱蒸発されたジアミンと酸無水物モノマーが、ポリアミド酸 (PAA) を形成し、未反応のモノマーは真空排気される。図1に、本研究で使用した全方向同時蒸着装置³⁾の原理図を示す。

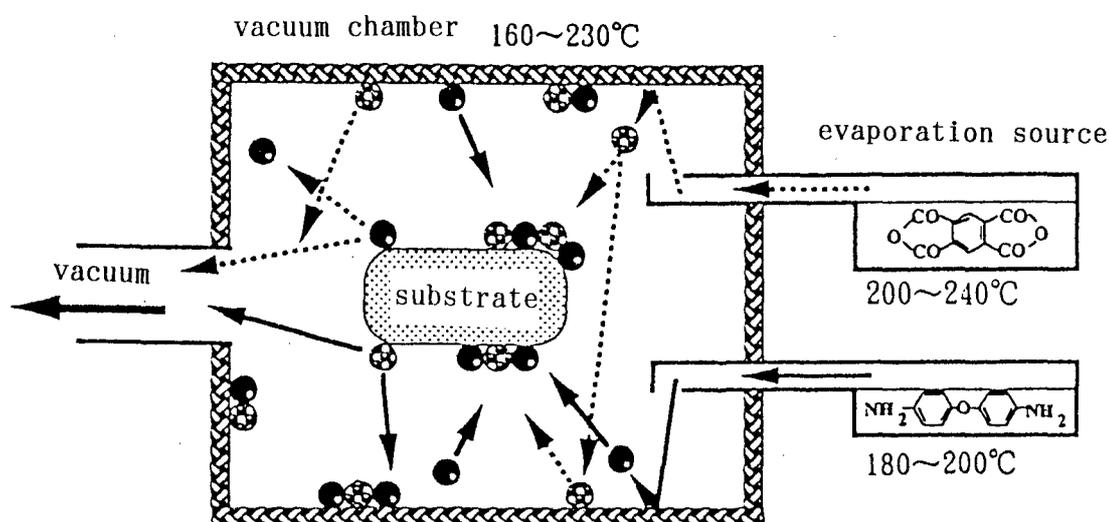


図1 全方向同時蒸着装置の原理図

一方安藤等⁴⁾は、水素化したダイヤモンド表面に、酸化反応を利用してさまざまな化学修飾を施すことに成功している。

本研究は、化学修飾されたダイヤモンド粉末表面を反応のアンカーとし、VDP法によりイミド化反応を分子レベルで制御することを目的とした。

実験

ダイヤモンド粉末は、表面を強酸で処理された市販のものを用いた。

ダイヤモンド表面と反応させるオキシジアニリン (ODA) は純度99%の市販品をそのまま用い、図1の装置で、約 2×10^{-5} torr の真空下 190°C で蒸発させ、基板上的ダイヤモンド粉末と 200°C で 20分間反応させた。ダイヤモンド粉末と反応した ODA は真空中で段階的に、200°C / 1h、250°C / 2h、350°C / 2h 加熱した。

拡散反射赤外スペクトルは、JASCO FT/IR 8300 分光器を使用して、4000~400 cm^{-1} の範囲で分解能 2 cm^{-1} 、掃引 16回で測定した。

結果と考察

図2にダイヤモンド粉末の拡散反射 FTIR スペクトルを示した。この強酸で処理されたダイヤモンド粉末表面の化学構造の記述はこれまで皆無と思われるが、ここでは 3700cm^{-1} と 1640cm^{-1} 付近の吸収バンドに注目する。安藤等⁴⁾は、酸化したダイヤモンド表面に形成される酸無水物構造は、加水分解によってカルボキシル基を生じ、その O-H 振動が 3710cm^{-1} に、また、C=O 振動が 1640cm^{-1} に観測されることを報告している。したがって図2で注目した二つのバンドは、市販の強酸処理されたダイヤモンド粉末の表面に COOH 基が存在していることを意味すると考えられる。なお図2のスペクトルには、酸無水物構造を特徴づける吸収バンドは現れていない。

図3は、ダイヤモンド粉末表面に ODA を 200°C 、20分間蒸着反応させた時の拡散反射スペクトルである。図から分かるように、 1500cm^{-1} と 1240cm^{-1} 付近に新たなバンドが出現している。これらは各々 ODA の特性吸収で、前者がベンゼン環の、後者が Ar-O-Ar の伸縮振動に対応している。また 2900cm^{-1} 付近には ODA の $-\text{NH}_2$ による弱い吸収が観測されている。一方、図2で指摘したカルボキシル基による二つの吸収バンドの強度はいずれも減少している。 200°C の反応室では、ODA モノマーは全て排気されているので、図3の ODA による吸収は、ODA がダイヤモンド表面の COOH 基と反応して新たな化学結合を形成したことを示唆している。ただしここで期待されるアミド結合の明確な特性吸収は、図3では観測されなかった。

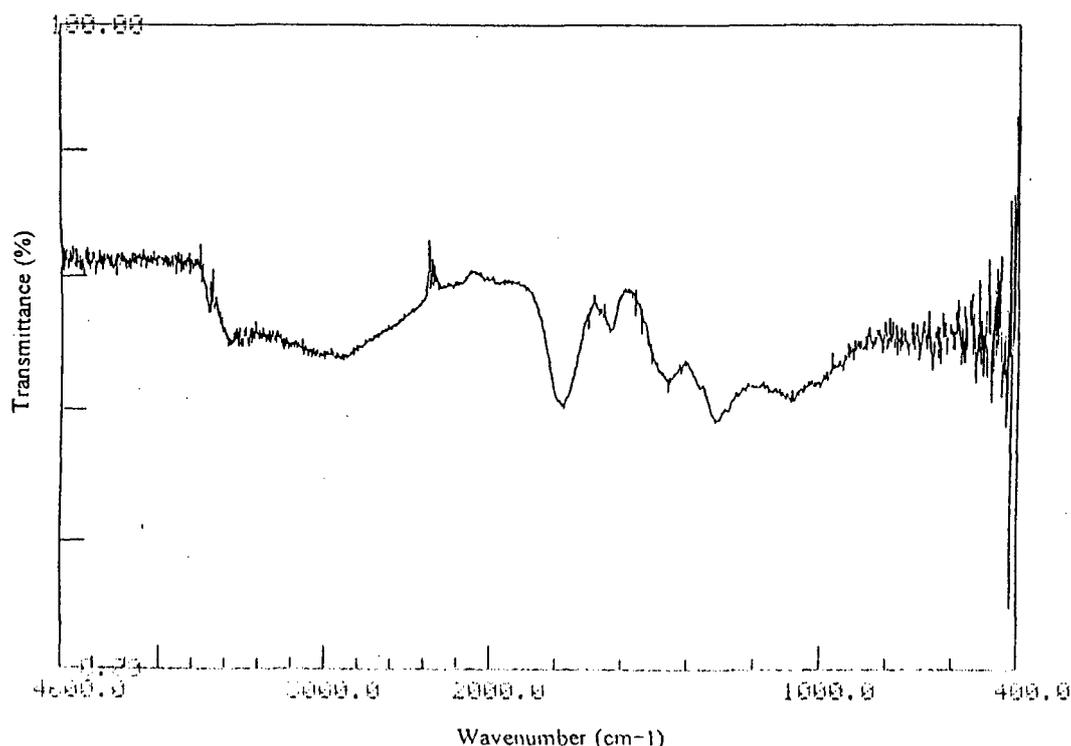


図2 ダイヤモンド粉末の拡散反射 FTIR スペクトル

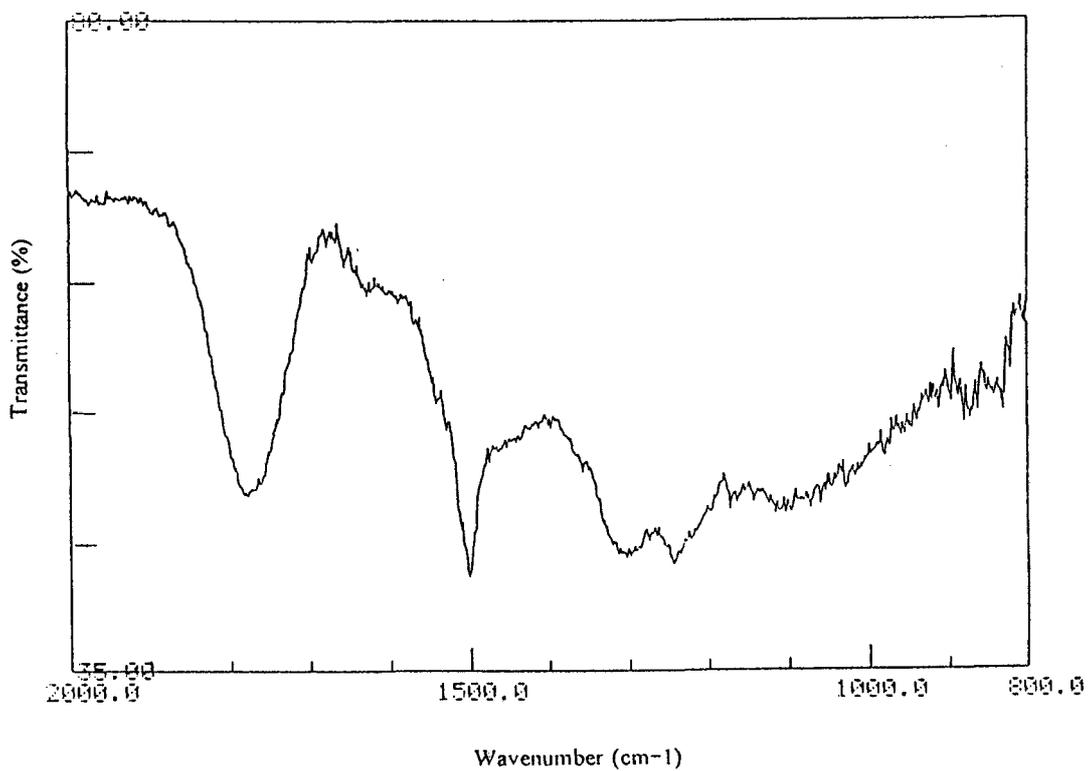


図3 ダイヤモンド粉末表面に蒸着した ODA (200°C) の拡散反射 FTIR スペクトル

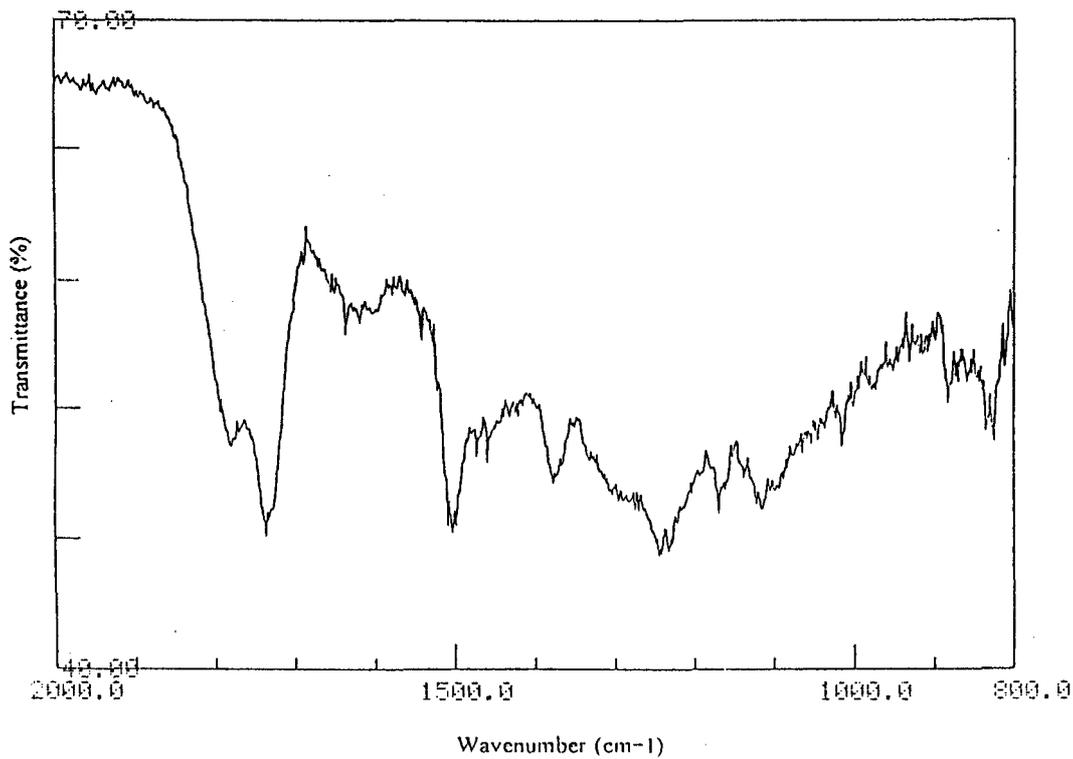


図4 ダイヤモンド粉末表面に蒸着・熱処理した ODA (350°C) の拡散反射

図4は、ダイヤモンド粉末表面に蒸着反応した ODA を段階的に加熱して、最後に350°Cで、2時間加熱したものの拡散反射 FTIR スペクトルである。この図には、1500cm⁻¹と1240cm⁻¹付近の ODA の吸収の他にイミド環の特性吸収として一般的に認められている二つのバンドがはっきり現れている。すなわち5員環に付いている C=O 基の対称伸縮振動に帰属される1780 cm⁻¹と C-N 伸縮振動に帰属される 1376 cm⁻¹ の吸収である。このイミド環の形成は、図5に示すように ODA の蒸着反応によりダイヤモンド表面に形成されたアミド結合が最近接の COOH 基と反応した結果であると考えられる。

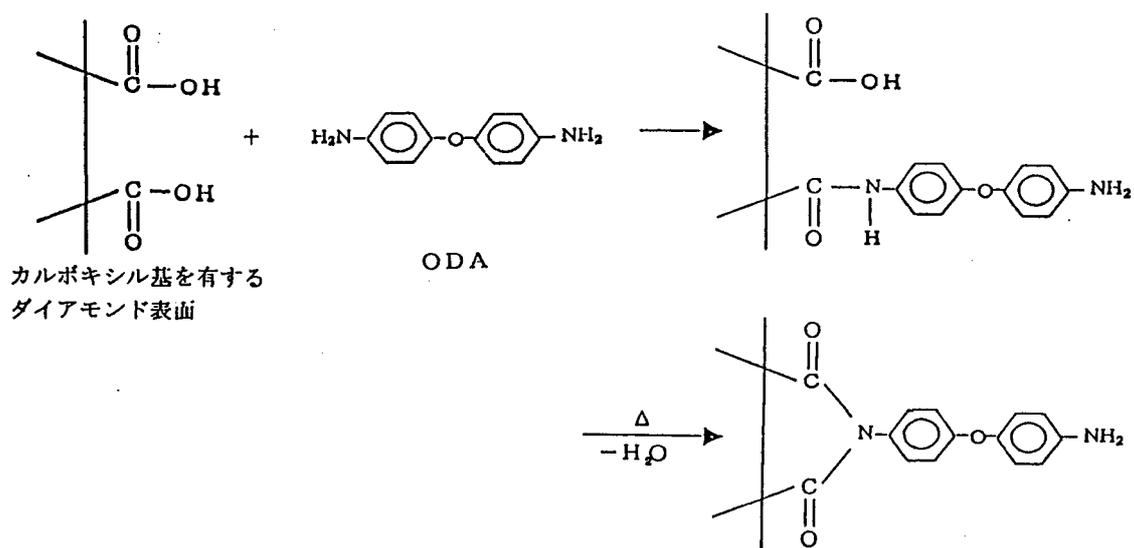


図5 ダイヤモンド粉末表面における ODA によるイミド形成

まとめ

今回ダイヤモンド粉末表面への ODA の蒸着反応実験を始めて試みて、以下のことが明らかになった：

- (1) 強酸で処理された市販のダイヤモンド粉末の表面には、COOH 基が存在する。
- (2) ODA は、真空蒸着反応により上記 COOH 基と反応して、ダイヤモンド表面にアミド結合を形成する。
- (3) このアミド結合は、加熱により最近接の COOH 基と反応してダイヤモンド表面にイミド結合を形成する。

文献

- 1) M. Iijima, Y. Takahashi, K. Inagawa, and A. Itoh, J. Vac. Soc. Jpn., 28, 437 (1985).
- 2) J. R. Salem, F. O. Sequenda, J. Duran, W. Y. Lee, and R. M. Yang, J. Vac. Sci. Technol., A4, 369 (1986).
- 3) 木村俊之、山田勝信、黒田功、山田正信、松下電工技報、No. 50, 62 (1995).
- 4) T. Ando, K. Yamamoto, M. Ishii, and Y. Sato, Proceedings of The NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM '97), p. 241 (1997).
- 5) "Polyimides : fundamentals and applications " edited by Malay K. Ghosh and K. L. Mittal, Marcel Dekker, New York, 1996, p. 18.