

Effect of Addition of Polyimide Powders on Electrical Properties of Planar Supercapacitor with Substrate Made of Cellulose

Ryotaro MURAYAMA, * Kiyotaka OBUNAI,** and Kazuya OKUBO***

(Received December 12, 2023)

The object of this study is to investigate the effect of addition of polyimide powder on electrical properties of the planar supercapacitor made of cellulose. The pattern for electrical circuit was formed on the prepared cellulose film by irradiating blue semiconductor laser to fabricate the supercapacitor, where the cellulose film was modified with polyimide powders. Electrical resistance and specific capacitance of planar supercapacitor were measured to evaluate the effect of addition of polyimide powders on electrical properties of planar supercapacitor. Test results showed that the electrical resistance was decreased with increase of the addition rate of polyimide powders and then the specific capacitance was increased with increase of the addition rate of polyimide powders. Current study showed that the most effective condition of the weight fraction of polyimide powders was existed to improve the specific capacitance also to reduce the electrical resistance simultaneously by stabilizing carbonizations, where the rate was 1wt% in this study.

Key words : cellulose, polyimide, planar super capacitor, electrical resistance, specific capacitance

キーワード : セルロース, ポリイミド, 平面型スーパーキャパシタ, 電気抵抗値, 静電容量

セルロース基材を用いた平面型スーパーキャパシタの電気的特性に及ぼす ポリイミド粉末の添加の効果

村山 凌太郎, 小武内 清貴, 大窪 和也

1. はじめに

小型電子機器やウェアラブルデバイスに用いる電気回路基板として、フレキシブル基板 (FPC) が注目されている^{1,2)}。現在、主に用いられている FPC の作製方法として、銅箔を高分子フィルムに貼り合わせた基材に対して、フォトマスクを用いたエッチング

処理によって回路部以外の銅を除去する Subtractive 法³⁾や、フィルム上に銅メッキによって回路を形成する Semi-active 法⁴⁾などが挙げられる。これらの作製方法では、エッチングやめっき処理を行うため、FPC 作製時の環境負荷が高いといった問題がある。そのため、環境負荷の低い新たな FPC 作製方法が模

*Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University, Kyoto
Telephone: +81-774-65-6421, Email: cvig1503@mail4.doshisha.ac.jp

**Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, Kyoto
Telephone: +81-774-65-6972, Email: kiobunai@mail.doshisha.ac.jp

***Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, Kyoto
Telephone: +81-774-65-6444, Email: kokubo@mail.doshisha.ac.jp

素されている。先行研究では、栗原らは銀ナノ粒子を含むインクを用い、印刷技術によって基材上に電気回路を形成するプリントドエレクトロニクスを提案している⁵⁾。一方、石井らは、レーザー光によって木材を点卓的に炭化させることにより、副資材を必要としない回路形成手法を提案している⁶⁾。しかし、これらの手法には、高価な副資材が必要なことや、炭化によって形成されるパターンが無定形炭素であるため、回路の電気抵抗値が高いことや、木材を基材とすることから可撓性が低いといった問題が挙げられる。

そこで本研究では、可撓性に優れた FPC 基材として、紙（セルロース）に着目し、セルロースを基材とした平面型スーパーキャパシタの電気的特性に及ぼすポリイミド（Polyimide: PI）粉末を機械加工により添加する効果を調査することを目的とした。高い結晶度を有するバクテリアセルロースを用いたフィルムに青色半導体レーザーを照射することによって、フィルム表面に回路パターンを形成し、平面型スーパーキャパシタを作製した。実験では、PI 粉末の添加による電気抵抗値および静電容量の変化を評価した。

2. 実験方法・試験条件

2.1 材料

キャパシタの母材としてナタデココ（業務用ナタデココ、フジッコ）を流水で洗浄することで添加物を除去したバクテリアセルロースを用意した。また、本研究では添加材として、Fig. 1 に示すような PI 粉末（P84@NT1-HCM superfine, ポリプラ・エボニック（株））を母材に機械的に添加した。

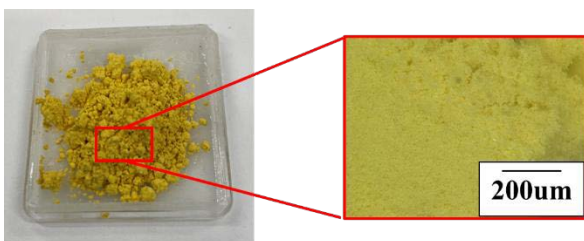


Fig. 1. Polyimide powders.

2.2 PI 粉末添加セルロースフィルムの作製方法

PI 粉末添加セルロース試験片の作製方法を Fig.2

に示す。汎用プロセスホモジナイザーを用いて、10,000rpm で 30min の条件で、母材であるバクテリアセルロースと PI 粉末を精製水に加えた混合液を機械的に攪拌することでセルロース懸濁液を作製した。その懸濁液を真空濾過し、ヒートプレスを用いて 1MPa の条件下のもと、140°C で 10min 加熱成形した後、加圧状態を維持したまま徐冷した。母材に対する PI 粉末の添加率を 0.3, 0.5 および 1wt% とした。

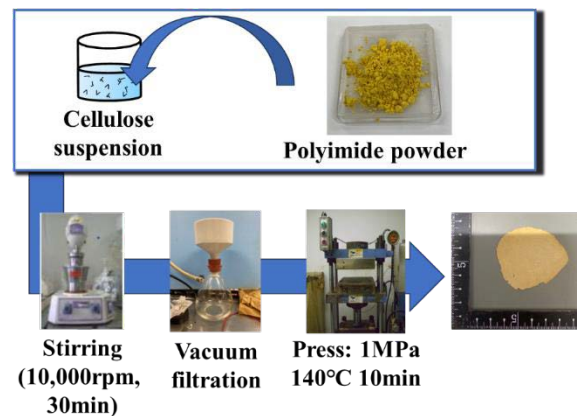


Fig.2. Fabrication method of cellulose film.

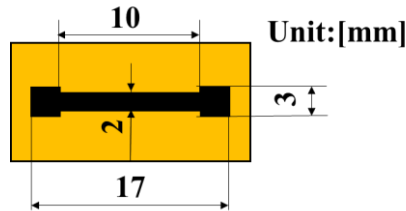
2.3 パターンの描画方法

レーザー照射装置（ATOMSTSCK, A510W）を用いて、作製した PI 粉末添加セルロース試験片に、波長が約 405nm の青色半導体レーザーを照射し、その表面に回路パターンを描画した。レーザーの出力を 200, 300 および 400mW とし、レーザーの走査速度を 600mm/min とした。電気抵抗値の測定には Fig. 3(a) に示すようなダンベル型形状、静電容量の測定には Fig. 3(b) に示すような、くし型形状を採用した。

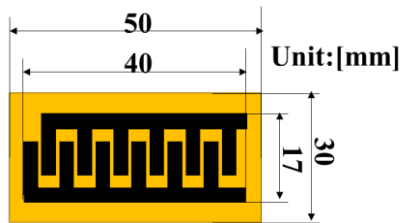
2.4 平面型スーパーキャパシタの作製方法

平面型スーパーキャパシタの作製方法を Fig. 4 に示す。レーザー照射によって描画した、くし型電極パターンの上に集電用電極を設けた後、タブ電極として厚さ 70µm の Cu テープを集電電極上に静置した。次に、 H_3PO_4/PVA 固体電解質を電極部に滴下した後、室温のデシケータ内で乾燥し固化させた。ここで、 H_3PO_4/PVA 固体電解質は、PVA1g と H_3PO_4 1.3mL と

を精製水 18.7mL に加え、95°Cにて 15 分攪拌することにより調製した。最後に参照電極のタブ電極として Cu テープを、固化した電解質の上に静置した。



(a) Measurement of electrical resistance.



(b) Measurement of specific capacitance.

Fig. 3. Pattern for measurement of electrical resistance and specific capacitance.

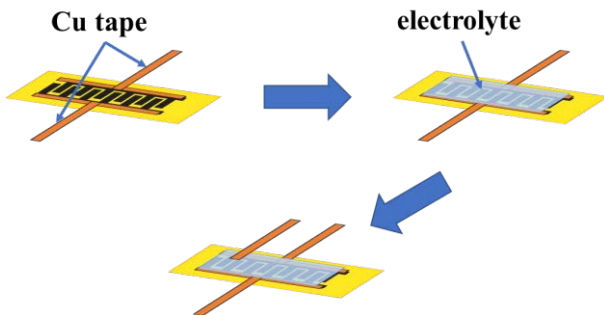


Fig. 4. Fabrication method of super capacitor.

2.5 回路パターンの電気抵抗値測定

デジタルマルチメータ (R6871E, Advantest) を用いて4端子法にてパターンの電気抵抗率を測定した。得られた電気抵抗値を、式(1)を用いて体積抵抗率 ρ を算出した。試験数は少なくとも 3 以上とした。

$$\rho = \frac{A_c}{l} \times R \quad (1)$$

ここで、 A_c : 炭化部位の断面積、 l : ゲージ長、 R : ゲージ長間の電気抵抗値である。

2.6 平面型スーパーキャパシタの静電容量測定

平面型スーパーキャパシタの静電容量をサイクリック・ボルタメントリ試験により調査した。ポテンシヨ・ガルバノスタット (SDPS-511U, SYRINX) を用いて、試験片に対して電圧を印加し応答電流を測定した。掃引電位範囲を 0~1,000mV とし、掃引速度を 600mV/min とした。得られた電流-電圧 (Current-Voltage: C.V) 曲線から式 (2) を用いて静電容量 C_s を算出した。測定回数は少なくとも 3 以上とした。

$$C_s = \frac{\int IdV}{\Delta V \cdot v} \quad (2)$$

ここで、 I : 電流、 V : 電圧、 ΔV : 掃引電位範囲、 v : 掃引速度である。

2.7 炭化部のX線構造解析

X線回折装置 (SmartLab, リガク) を用いて、青色半導体レーザで照射した PI 粉末添加セルロース試験片の炭化部の X 線構造解析を行った。X 線源には Cu 管球を使用し、管電圧および管電流をそれぞれ 40kV、40mA とした。フィルム上に形成された炭化部を削り、炭化粉末を取得し、X 線構造解析に供した。

2.8 炭化部のラマン分光解析

ラマン分光計 (Anton Paar, Cora: Compact Raman Analyzer) を用いてラマン分光測定を行い、ラマンスペクトル (強度とラマンシフトの関係) を得た。波長およびレーザ出力をそれぞれ、532nm および 50mW とした。

3. 試験結果および考察

3.1 回路パターンの電気抵抗値

描画された回路パターンの電気抵抗値と PI 粉末の添加率との関係を Fig. 5 に示す。ここで、PI 粉末を添加しなかった試験片では導通しなかったため、図示を省略した。試験片の電気抵抗値は PI 粉末の添加率の増加に伴い減少した。また、レーザ出力が増加することでも電気抵抗値は減少することが分かった。

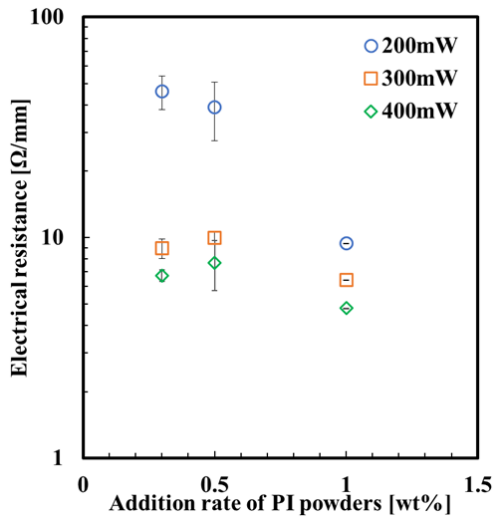


Fig. 5. Relationship between electrical resistance and addition rate of polyimide powders.

また、PI 粉末の添加率を 0.5wt% および 1wt%、レーザー出力を 200mW および 400mW とした条件におけるゲージ長区間での断面観察結果の一例を Fig. 6 に示す。レーザーの照射によって黒色化された部分(図中の太線で囲まれた部分)の面積を炭化部の断面積と定義し、画像解析ソフトを用いて面積を算出した。

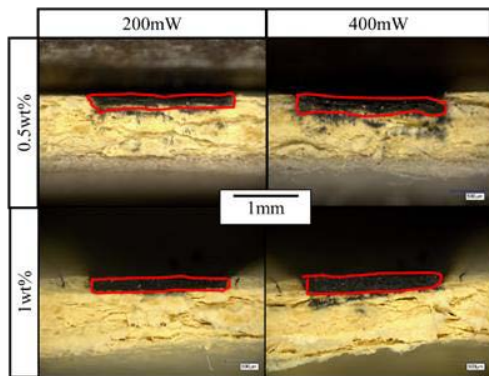


Fig. 6. Cross section images of specimens.

炭化部の体積抵抗率と PI 粉末の添加率との関係を Fig. 7 に示す。レーザー出力を 200mW とした場合、PI 粉末の添加率の増加に伴い、炭化部の体積抵抗率は減少した。一方、レーザー出力を 300mW および 400mW とした場合、炭化部の体積抵抗率は PI 粉末の添加率の違いに依らず、ほぼ同程度であった。

以上より、安定的に体積抵抗率の低い回路パター

ンを得るには、PI 粉末の添加率を 1wt% 程度とし、レーザー出力を 300mW 以上としたレーザーを用いて炭化させることが有効であることが分かった。

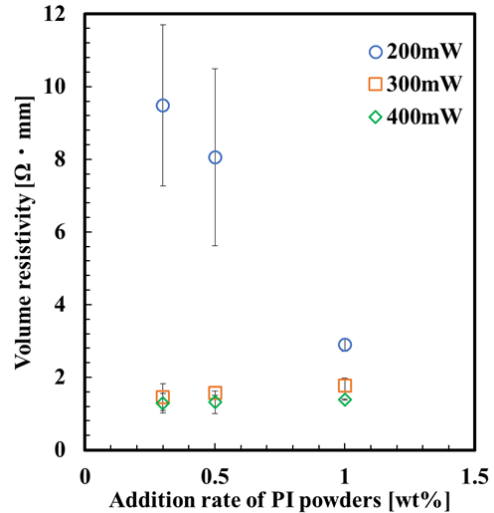


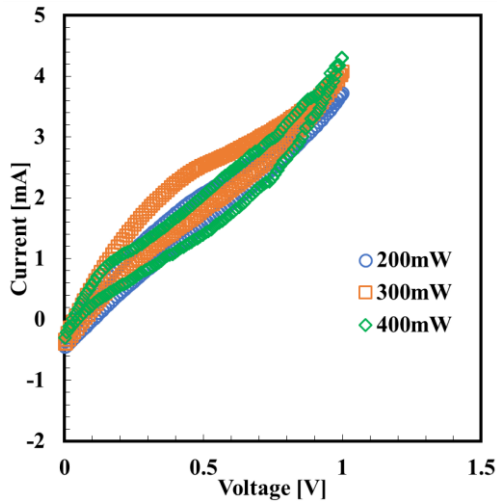
Fig. 7. Relationship between electrical resistance and addition rate of polyimide powders.

3.2 平面型スーパーキャパシタの C.V 曲線

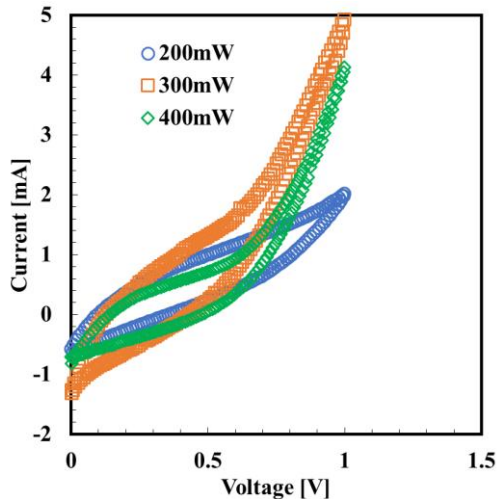
サイクリック・ボルタメントリ試験によって得られた平面型スーパーキャパシタの C.V 曲線の一例を Fig. 8 に示す。PI 粉末の添加率を 0.3wt% とした場合、レーザー出力を増加させても C.V 曲線で囲まれた面積にあまり顕著な違いは見られなかった。PI 粉末を 0.5wt% とした場合、レーザー出力の増加に伴い、応答電流の最大値は増加することが分かった。PI 粉末の添加率を 1wt% とした場合、いずれのレーザー出力条件でも応答電流の最大値は高い値を示し、またレーザー出力の増加に伴い、印加電圧の増加中の曲線の勾配が大きくなることが分かった。

3.3 平面型スーパーキャパシタの静電容量

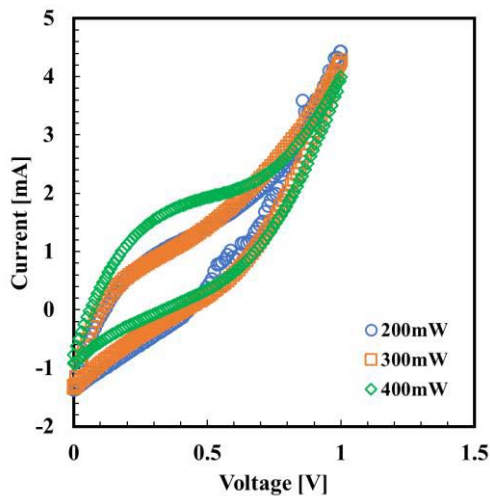
C.V 曲線をもとに得られた平面型スーパーキャパシタの静電容量とレーザー出力の関係を Fig. 9 に示す。図中に示す静電容量は単位面積当たりの静電容量であり、パターンの面積で除することで算出している。



(a) Addition rate of PI powders: 0.3wt%.



(b) Addition rate of PI powders: 0.5wt%.



(c) Addition rate of PI powders: 1wt%.

Fig. 8. Current-Voltage curves of the specimens.

図より、PI粉末の添加率を0.3wt%とした場合、レーザ出力を増加させても平面型スーパーキャパシタの静電容量にあまり大きな違いは見られなかった。PI粉末の添加率を0.5wt%とした場合、レーザ出力の増加に伴い、平面型スーパーキャパシタの静電容量はわずかに増加した。PI粉末を1wt%とした場合、200mWおよび300mWのレーザ出力で炭化させた平面型スーパーキャパシタの静電容量はそれぞれ同程度であったが、400mWのレーザ出力で炭化させた平面型スーパーキャパシタの静電容量は他の2条件のそれらと比較して、大きく向上することが分かった。

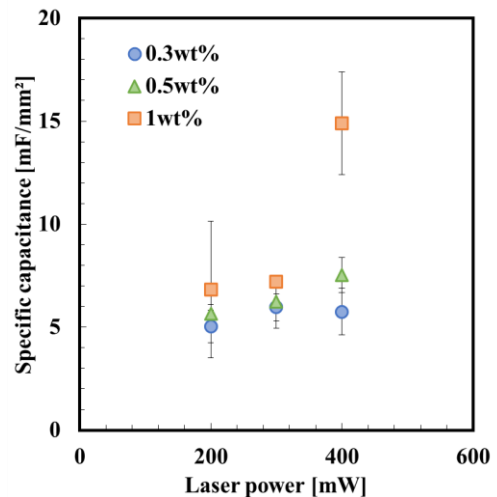


Fig. 9. Relationship between specific capacitance of super capacitor and laser power.

3.4 炭化部のX線構造解析結果

PI粉末の添加率を0.5wt%および1wt%とし、レーザ出力を200および400mWとした場合の回折強度と回折角 2θ との関係の測定例をFig. 10に示す。いずれの条件においても、回折角24deg付近、および、78deg付近に明確なピークが確認できた。また、いずれのピークも、レーザ出力の増加に伴ってピーク高さが向上した。これらのピークはC002、およびC110回折ピークであり、規則性の高い炭素結晶構造がセルロースフィルム上に生成されていることが示唆された。また、先行研究^{7,8)}において、PIフィルムへのレーザ照射によってレーザ誘起グラフェンの生成が

報告されていることから、セルロースフィルム上にレーザ誘起グラフェンが生成されたと考えられる。これらの結果より、PI 粉末を添加し、炭化させることによって、フィルム上にレーザ誘起グラフェンが生成され、その結果、無定形炭素の生成が抑制され、炭化部の結晶構造が安定化したと考えられた。

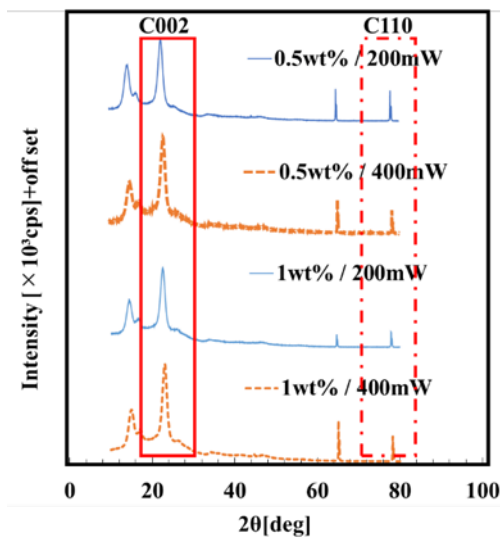


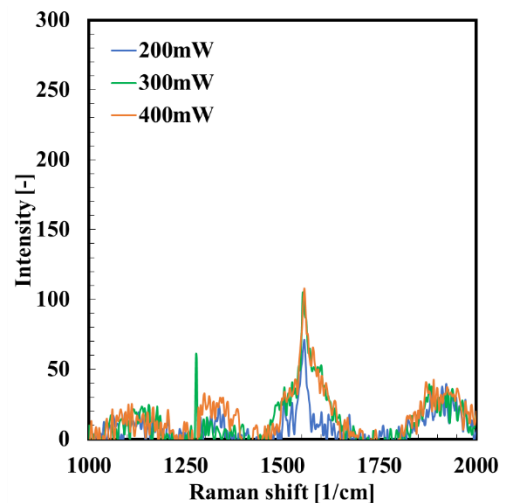
Fig. 10. Relationship between x-ray intensity and diffraction angle.

3.5 炭化部のラマン分光解析結果

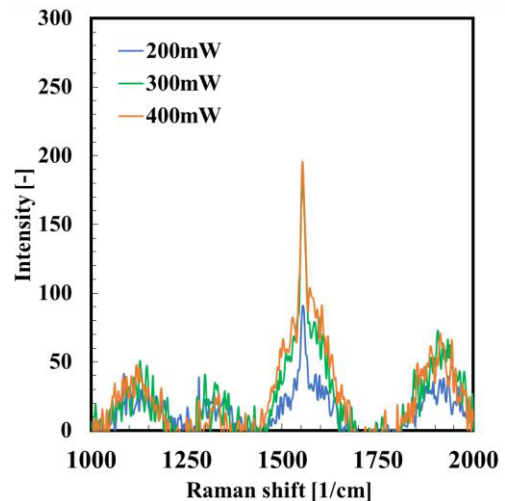
一例として PI 粉末の添加率を 0.5wt% および 1wt% とし、レーザ出力を 200mW, 300mW および 400mW とした条件におけるラマンスペクトルを Fig. 11 に示す。PI 粉末の添加率を 0.5wt% および 1wt% とした場合、ラマンシフトが 1580cm^{-1} および 1350cm^{-1} 付近でピークが確認できた。また、レーザ出力の増加に伴い、ラマンシフトが 1580cm^{-1} のピークが顕著に増加した。これらの結果より、グラフェンの特徴として 1580cm^{-1} 付近にピークが現れるグラファイト構造に由来する G バンドおよび、 1350cm^{-1} 付近にピークが現れるグラフェン構造の乱れや欠陥に由来する D バンドが確認された。さらに PI 粉末の添加率を 1wt% とした場合の G バンドのピークが PI 粉末の添加率を 0.5wt% とした場合のそれと比較して顕著に増加していることから、PI 粉末の添加率を 1wt% とする

ことでよりグラフェンが多く生成されることが確認された。

以上のことから、電気抵抗値を低くし、かつ静電容量を高くするための PI 粉末の添加率は最適条件が存在し、本研究の条件ではそれが 1wt% であることが分かった。



(a) Addition rate of PI powders: 0.5wt%.



(b) Addition rate of PI powders: 1wt%.

Fig. 11. Relationship between intensity and Rahan shift.

4. 結言

本研究では、セルロースを基材とした平面型スーパーキャパシタの電気的特性に及ぼす PI 粉末の機械的な添加の効果进行调查するために、セルロース試験片に青

色半導体レーザを照射し炭化させることで作製した平面型キャパシタを用意し、電気抵抗値および静電容量を測定した。その結果、以下のような結論が得られた。

- 1) レーザ出力を 200mW とした場合、PI 粉末の添加率の増加に伴い、体積抵抗率は減少した。一方、レーザ出力を 300 および 400mW とした場合、PI 粉末の添加率の違いによらず、炭化部の体積抵抗率はほぼ同程度であった。
- 2) PI 粉末の添加率を 0.3wt% とした場合、レーザ出力を増加させても平面型スーパーキャパシタの静電容量にあまり大きな違いは見られなかった。PI 粉末の添加率を 0.5wt% とした場合、レーザ出力の増加に伴い、平面型スーパーキャパシタの静電容量はわずかに増加した。PI 粉末を 1wt% とした場合、200mW および 300mW のレーザ出力で炭化させた平面型スーパーキャパシタの静電容量はそれぞれ同程度であったが、400mW のレーザ出力で炭化させた平面型スーパーキャパシタの静電容量は他の 2 条件のそれらと比較して、大きく向上することが分かった。
- 3) 電気抵抗値を低くし、静電容量を高くするための PI 粉末の添加率には最適条件が存在し、本研究の条件では PI 粉末の添加率を 1wt% とした場合に平面型スーパーキャパシタとして最も適していることが分かった。

雅広, 佐藤 大介, “ファインピッチ・高アスペクト比めっき技術”, 住友電工テクニカルレビュー, エレクトロニクス, [202] (2023) .

- 5) 栗原 正人, “プリントエレクトロニクス電極用銀ナノ微粒子の開発と産業化への取り組み”, 日本写真学会誌, **76** [5], pp.355-361, (2013) .
- 6) 石井 綾郁, 加藤 邦拓, 池松 香, 川原 圭博, 椎尾 一郎, “CW レーザ加工機による木板の炭化を利用した回路基板作成手法”, コンピュータソフトウェア, **40** [2], pp.129-145 (2023).
- 7) Jinguang Cai, Chao Lv and Akira Watanabe, “Cost-effective Fabrication of High-performance Flexible All-solid-state Carbon Micro-supercapacitors by Blue-violet Laser Direct Writing and Further Surface Treatment”, *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, pp.1672-1679, (2016).
- 8) 唐 捷, 新谷 紀雄, “グラフェンスーパーキャパシタ”, 表面化学, **34** [6], pp.315-320 (2013) .

参考文献

- 1) D. Anin Vincely and E. Natarajan, “Experimental Investigation of the Solar FPC Performance Using Graphene Oxide Nanofluid under Forced Circulation”, *Energy Conversion and Management* **117**, 1-11, (2016).
- 2) 玉井 聡行, “フレキシブル基板の表面修飾技術と無電解めっき技術: 高分子/金属界面の微細構造制御”, 表面技術, **72** [7], pp.386-390, (2021)
- 3) 山本 拓也, 中野 修, 平澤 裕, 片岡 卓, “サブストラクト法における配線ピッチと銅層許容厚さの実験的考察”, エレクトロニクス実装学会誌, **3** [3], pp.228-233 (2000)
- 4) 高橋 賢治, 岡 良雄, 酒井 将一郎, 野原 弘貴, 伊藤