

トンネル状ピットを有したアルミ電解コンデンサの  
インピーダンス計算に関する研究

A Study on Impedance Simulation of Aluminum Electrolytic  
Capacitors with Tunnel Pits

向山 大索  
Daisaku Mukaiyama

## 目次

第1章 序言 .....	1
1.1 研究背景 .....	1
1.2 研究の目的と研究の対象範囲 .....	9
1.3 論文の全体構成 .....	10
第2章 アルミ電解コンデンサの基本構造と電気的特性 .....	12
2.1 アルミ電解コンデンサの基本構造 .....	12
2.1.1 アルミ電解コンデンサの基本構成・構造 .....	12
2.1.2 電極箔のエッチング .....	14
2.1.3 陽極酸化被膜 .....	15
2.1.4 アルミ電解コンデンサ駆動用電解液 .....	16
2.1.5 電解紙の役割 .....	19
2.1.6 陰極箔の役割 .....	20
2.2 アルミ電解コンデンサのインピーダンス特性 .....	20
2.3 まとめ .....	21
第3章 本研究モデルと従来モデルとの相違点 .....	22
3.1 分布定数回路モデルについて .....	22
3.1.1 電信方程式 .....	22
3.1.2 コンデンサの交流インピーダンス .....	27
3.2 エッチングピット部のインピーダンスモデル .....	30
3.3 陽極酸化被膜の誘電特性に関する先行研究 .....	30
3.3.1 誘電体に関する一般論 .....	31
3.3.2 陽極酸化被膜の誘電体論 .....	34
3.4 本研究のアルミ電解コンデンサモデルの新規性について .....	37
3.4.1 応答関数ベースの誘電体モデル .....	37
3.4.2 エッチングピット径の分布（バラツキ） .....	38

## 目次

3.4.3 エッチングピット開口部の電流集中 .....	38
3.4.4 電解液の誘電特性 .....	39
3.5 まとめ .....	39
第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性 .....	41
4.1 誘電応答関数のモデルと複素誘電率 .....	41
4.1.1 誘電応答関数モデル .....	41
4.1.2 複素誘電率の計算（コンデンサ容量と損失角の計算式導出） .....	42
4.1.3 試験試料コンデンサと実験方法 .....	44
4.1.4 実験値からの各種パラメータ値推定 .....	45
4.1.5 誘電応答関数の各種パラメータの物理的解釈と考察 .....	53
4.2 誘電応答関数モデルの誘電緩和現象への適用 .....	61
4.2.1 再起電圧現象と誘電応答関数の関係 .....	61
4.2.2 試験試料コンデンサと実験方法 .....	61
4.2.3 インピーダンス測定データとの活性化エネルギー比較 .....	63
4.3 まとめ .....	64
第5章 インピーダンスの計算モデル <sup>(45)</sup> .....	66
5.1 基本単位構造というコンセプト .....	66
5.2 陽極箔のインピーダンス計算式 .....	70
5.2.1 エッチングピット部のインピーダンス計算式 .....	70
5.2.2 エッチングピット孔径分布とモンテカルロ計算 .....	71
5.2.3 陽極箔平坦部のインピーダンス計算 .....	73
5.3 エッチングピット開口部付近の電流集中効果の計算 .....	74
5.4 電解液のインピーダンス特性 .....	78
5.5 基本単位構造のインピーダンス .....	79
5.6 コンデンサのインピーダンス計算 .....	80
5.7 試料コンデンサのインピーダンスモデル計算フローについて .....	83
5.8 エッチングピット分布の最適化 .....	87

## 目次

5.9 実測データとシミュレーション結果との比較 .....	89
5.10 まとめ .....	94
第6章 結言 .....	96
Appendix I 正規対数分布に従った乱数列生成方法 .....	101
A.1.1 正規分布乱数列の対数正規分布乱数列への変換方法 <sup>(46)</sup> .....	101
A.1.2 正規対数分布に従う乱数列作成方法(Box-Muller 法) <sup>(47)</sup> .....	103
Appendix II 基本単位構造の電解紙部のインピーダンス計算 .....	104
参考文献 .....	111
研究業績 .....	115
謝辞 .....	116

## 第1章 序言

### 1.1 研究背景

コンデンサ（キャパシタ）の起源は、18世紀ヨーロッパでのライデン瓶の発見にまで遡る。以降、電磁気に関する法則の発見、20世紀前半の量子力学の確立、それらの産業上の応用とともにコンデンサも発展してきたと言える<sup>(1)</sup>。尚、本研究で取り上げるアルミ電解コンデンサの歴史は1855年に、C. Wheaston (英国)が酸化被膜を形成したコンデンサを発表したことに始まるとされ、1930年前後に工業化され量産されたといわれている。今日まで、様々な種類のコンデンサが開発製造されてきたが、現在の主なコンデンサ（二次電池や電気二重層コンデンサ等の蓄電池は除く）としては、各種セラミックコンデンサ、各種フィルムコンデンサ、アルミ電解コンデンサ、タンタル電解コンデンサ等が挙げられる。

電力用半導体素子を用いた電力変換に関する技術、即ち、その構成回路と制御理論を統合した技術がパワーエレクトロニクス<sup>(2)</sup>と呼ばれており、シリコン系電力用半導体素子の利用が始まった1960年代より現在まで盛んな研究が行われている。

これらパワーエレクトロニクス機器は電力を扱うものであるが、電気エネルギーの静的な形態としては静電界と静磁界のどちらかしかなく、エネルギーを蓄積できる回路素子としてはコンデンサ（電界エネルギー）とインダクター（磁界エネルギー）しか存在しない。従って、パワーエレクトロニクスとは、電力用半導体、コンデンサ、インダクターを組み合わせて作られる回路及び電力半導体を駆動するドライブ回路、電力の状況に応じてこれらをコントロールする制御から構成されている。従って、これら受動部品の電気的特性を忠実に再現する電気的モデル、熱的モデル、有限寿命部品であればそれらの経時変化まで再現できるモデルが望まれている。

## 第1章 序言

表 1.1 は、現在パワーエレクトロニクスの主回路部に使用される主なコンデンサについて、使用されている誘電体、電極材と構造、長所と短所、定格電圧と静電容量の範囲、主な使用用途についてまとめたものである。

表 1.1 パワーエレクトロニクス主回路部に使用される主なコンデンサ

種類	アルミ電解 (非固体)	ハイブリッド アルミ電解	セラミック	フィルム (Polypropylene)
誘電体	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ε = 8~10 700V/μm Tan δ = 1.5%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ε = 8~10 700V/μm Tan δ = 1.5%	BaTiO <sub>3</sub> ε = 2,000~20,000 5V/μm Tan δ = 0.5%	プラスチックフィルム ε = 2.2 200V/μm Tan δ = 0.02%
電極材	陽極: アルミニウム 陰極: 電解液	陽極: アルミニウム 陰極: 導電性高分子	陽極: ニッケル 陰極: ニッケル	陽極: 蒸着アルミ 陰極: 蒸着アルミ
構造	巻廻構造に数本の引き出しリードを設ける。	巻廻構造に数本の引き出しリードを設ける。	積層構造	巻廻構造の素子端面にメタリコンを吹き付け積層化
長所	大容量 容量あたり低価格	低ESR 周波数特性良 ドライアップ寿命無 (機能性液体タイプ)	小型 高信頼性 周波数特性良 積層化容易	温度・周波数特性良 高精度な容量 高絶縁抵抗 高信頼性
短所	ESR が大きい 有限寿命 低温特性悪い	電圧が低圧のみ 有限寿命 (電解液タイプ)	電圧で容量変化 温度で容量変化 ワレ	形状が大きい 耐熱性が低い 耐湿性に難
容量範囲	0.1 μF ~ 1.0F	10 μF ~ 390 μF	0.5pF ~ 100 μF	100pF ~ 1 μF
定格電圧	4 ~ 600V	2 ~ 80V	6.3 ~ 35kV	16 ~ 35kV
使用用途	入力平滑用 出力平滑用	出力平滑用	カップリング デカップリング 出力平滑用	入力平滑用 スナバ CR 時定数用
主な車載電装部品	・燃料噴射装置 ・電動パワステ ・車載充電器商用入力	・補器類アクチュエーターの DC リンク用	・DD コンバータの平滑用 (12V/48V 側)	・駆動システム DC リンク ・DD コンバータ高圧側フィルタ

図 1.1 は、コンデンサの定格電圧と定格容量のチャート上に、コンデンサ種と主なパワーエレクトロニクス機器 (パワエレ機器) をのせたものである。また、図 1.2 は、パワエレ回路において、平滑用コンデンサ (日本) や DC. Link Cap. (欧米) と呼ばれるコンデンサと主なパワエレ機器のシステム構成について示したものである。この図 1.1 のアルミ電解コンデンサの領域に注目すると、使用されるアプリケーションが 100 V を境に大きく異なっている。

# 第1章 序言

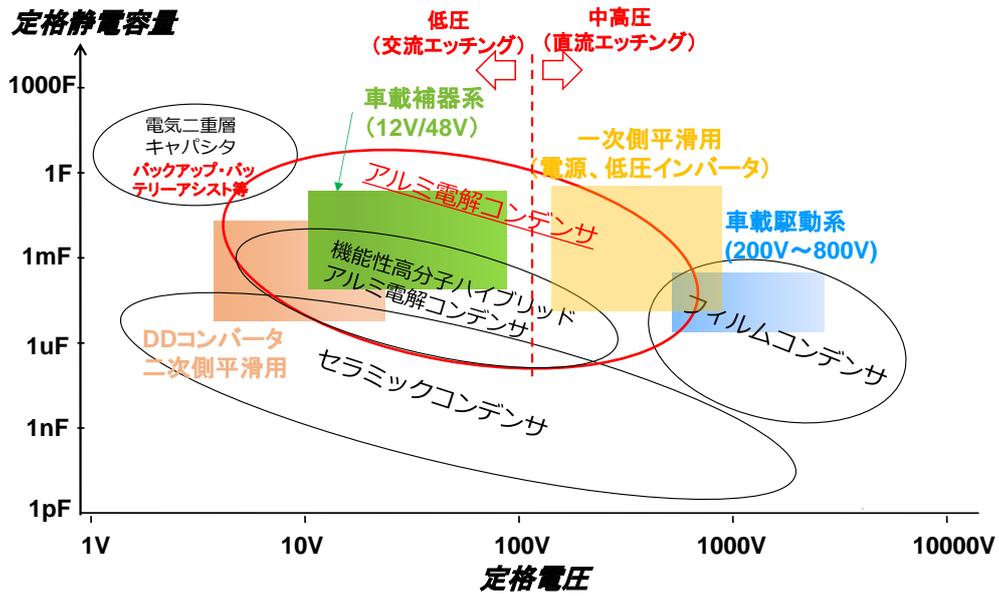


図 1.1 コンデンサ種と主なパワーエレ機器

変換機システムと平滑用コンデンサ		システム具体例
商用電源入力		ACアダプター 標準電源 サーバー用電源
		誘導電動機用低 圧インバーター 無停電電源 風力・太陽光発電用 電力変換器
車載システム		電気自動車・ハ イブリッドカー の駆動システム
		電気自動車・ハ イブリッドカー のDC/DCコン バータ
		補器系アクチュ エーターのドラ イブシステム

図 1.2 パワーエレ機器システムと平滑用コンデンサ

## 第1章 序言

100 V 以下のアルミ電解コンデンサの主な使用用途は、DC/DC コンバータ(DD コンバータ)の 2 次側平滑用と車載電装機器の補器系が主な用途である。近年、大容量セラミックコンデンサが実現し、DD コンバータの平滑用途においてアルミ電解コンデンサからの置き換えが進んでいる。これは、DD コンバータの小型化のため、スイッチング周波数を高周波化(1980 年代: 100 kHz → 現在: 数百 kHz~1 MHz)し、インダクターと平滑コンデンサの静電容量を下げ、受動部品を小型化・薄型化がはかられてきたためである。そのため、小さな静電容量でも ESR(Equivalent Series Resistance: 等価直列抵抗)と ESL(Equivalent Series Inductance: 等価直列インダクタンス)の小さい周波数特性に優れたコンデンサが要求され、ESL 観点からディスクリード部品(リード線端子)→角型面実装品(SMD)、ESR の点から電解液レスの積層構造というコンデンサが要求に合致し、強誘電体を用いた積層セラミックコンデンサ(MLCC)が適しているからである。また、この MLCC を平滑用途に使用するため、DD コンバータの制御理論の果たした役割も大きい。状態平均化法によるスイッチング電源の制御理論をベースにした補償器設計の理論的アプローチ、さらにはデジタル制御電源の実現によって、小容量かつ低 ESR のコンデンサを使いこなせるようになったとも言える<sup>(3)(4)(5)</sup>。ただし、コスト最優先の DD コンバータ、AC/DC コンバータにおいては、現在でも非常に多くのアルミ電解コンデンサが平滑用途に使用されている。

一方、車載電装部品の中心的パワエレ回路は DC モータのドライブ回路であるが、モータトルクの安定化等の理由で大きな静電容量が必要とされ、アルミ電解コンデンサが他のコンデンサより適している。しかし、電解液を使用するアルミ電解コンデンサは ESR が高くリップル電流に対する自己発熱が大きいいため、必要以上の大きさまたは静電容量のコンデンサを必要としてきた。しかし、導電性高分子が発見され、さらにアルミ電解コンデンサへ適用可能な高分子材料が近年開発されて実用化されてきた。現在、電解液の代わりに導電性高分子(電解液を併用するハイブリッドタイプを含む)を使用する機能性高分子アルミ電解コンデンサへの置き換えが、特に車載電装機器用途で進んでいる状況である。

## 第1章 序言

100 V 以上の定格電圧の領域（中高压アルミ電解コンデンサの使用される領域）においては、商用電源（交流）の平滑用途がその主な用途であり、50 Hz～数百 Hz の整流電圧に対するエネルギー補償用であることから大きな静電容量が必要となる。ここで、中高压アルミ電解コンデンサの定義について説明する。第2章で陽極箔材料について説明するように、交流エッチングの拡面化処理を用いた陽極箔を使用するアルミ電解コンデンサを低圧アルミ電解コンデンサと呼び、直流エッチングの拡面化処理を用いた陽極箔を使用するアルミ電解コンデンサを中高压アルミ電解コンデンサと呼ぶこととする。

現在のところ、この商用電源の平滑用途でアルミ電解コンデンサに変わるものではなく、図 1.2 のように、幅広く多くのアプリケーションで使用されている。具体的には民生用アダプターの数十 W クラスから数百 kW クラスの低圧インバータ、さらには多段に直列され数 MW クラスの高圧インバータや風力発電の AC/AC コンバータまで広範囲で使用されている。しかし、インバータの直流電圧（バス電圧）が 1000 V を超える場合、即ち商用の 3φ 690 V の平滑や高圧インバータ等では、アルミ電解コンデンサよりフィルムコンデンサを用いた方が体積を小さくできメンテナンスフリーになるという理由から、最近ではフィルムコンデンサを用いる場合が多くみられる。

アルミ電解コンデンサの市場動向であるが、全コンデンサ市場は 2009 年のリーマンショック以降年率 6%位で微増し続けているが、アルミ電解コンデンサは年率 3%の増加となっている<sup>(6)</sup>。これは、スマートフォン等の ICT (Information and Communication Technology)分野でセラミックコンデンサのみ需要が伸びたこと、アルミ電解コンデンサのセラミックコンデンサへの置き換えが進んだことが要因と推測される。一方、100 V 以上の中高压アルミ電解コンデンサにおいては、従来からの誘導電動機のインバータ化やロボット市場（サーボモータ）の拡大、新エネルギー市場向け電力変換装置、ビッグデータ管理（サーバー用電源）、電気自動車や PHV(プラグインハイブリッドカー)の車載充電器と市場が拡大している。従って、中高压アルミ電解コンデンサの需要は、図 1.2 の 1 次側平滑用途を中心に今後も減

## 第1章 序言

少することなく数%の割合で微増していくと推測される。

次に、アルミ電解コンデンサに関わる諸問題について取り上げると以下の項目があげられる。

- i) 有限寿命で温度加速性（10℃2倍則）を有する。
- ii) インピーダンス特性の温度変化が大きい。
- iii) 等価直列抵抗（ESR）が大きい。
- iv) 誘電損失が大きい。
- v) 誘電吸収が大きい。

i)～iii)の項目は、アルミ電解コンデンサが電解液を用いていることに起因し、iii)～v)は陽極箔の誘電体である陽極酸化被膜（化成被膜）の誘電特性に起因している。

i) のアルミ電解コンデンサに関する寿命の温度依存性については、2.1.4 項でも説明するが、電解液の溶媒分子が封止材であるゴムへ溶解しゴム表面から外気へ蒸散していくという機構による。そのため、10℃2倍則と呼ばれる寿命の温度依存性を有することになる。

また、アルミ電解コンデンサが他のコンデンサよりも大きな ESR を持つ理由は、金属に比べ電解液が非常に高い電気抵抗率を有すること、陽極酸化による酸化アルミの誘電体被膜が高い誘電損失（ $\tan\delta \approx 1.5\%$ ）を有しているためである。

この有限寿命、ESR が大きいという2つの問題点は、アルミ電解コンデンサを平滑用途に使用した場合、電圧の平滑上必要な値以上の静電容量を持ったコンデンサを選定しなければならないという状況を生み出している<sup>(7)</sup>。これは、アルミ電解コンデンサの寿命を満足するようコンデンサの自己発熱内に抑えるため、静電容量を増やすことでコンデンサの ESR を下げる必要があるからである。従って、商用電源の入力平滑部用途の場合 iv)の誘電損失を下げるできない限り、必要以上の静電容量を持ったアルミ電解コンデンサを使用する状況を解決できないという帰結になる。しかし、アルミニウムの陽極酸化被膜の誘電損失低減（被膜の電界強度耐力を維持したまま）は難しく、量産開始から90年以上経過した現在でも実現していないが、もしブレークスルーが起きればアルミ電解コンデンサ市場において

## 第1章 序言

大きな変化点になることは間違いない。従って、アルミ電解コンデンサの陽極酸化被膜の誘電特性についてのモデル化も重要な研究課題の一つであると考えている。

また、有限寿命という問題に対してのアプローチとしては、通常、電装機器の設計時に環境温度と負荷のプロファイルから、アルミ電解コンデンサの損失計算、コンデンサ素子温度推定を経て期待寿命を算出し、設計検証を行うという方法が取られている。しかし、高信頼性の機器、例えば大病院のUPS(無停電電源)等では設備上の冗長設計が行われており、2台のUPSでシステムを組み常時は1台で運転し、もう1台はバックアップ用とするといった対策が行われている。また、FA(ファクトリー・オートメーション)の分野においては、工場の稼働を停めることなく生産し続けることが命題であり、FA機器が故障し生産ラインが止まってしまうことは致命的になる。これらFA機器の寿命であるが、主にAC/AC電源の平滑用コンデンサの寿命となっていることが多い。従って、アルミ電解コンデンサの劣化具合を診断し余命寿命を予測するという方法が検討されている<sup>(8)(9)</sup>。また、IoT(Internet of things)の進展に伴い、高信頼性が要求される機器の状況を常にモニターするような時代にあることから、アルミ電解コンデンサの状態をモニターする要求は、今後さらに高まってくると予想される。そのアルミ電解コンデンサの状況モニターに基づく寿命診断では、そのインピーダンス特性を計測し寿命に関連するパラメータを導く必要があり、アルミ電解コンデンサの精密なモデルが要求される。

アルミ電解コンデンサのインピーダンスの温度特性が大きいという問題は、特に低温下で駆動する機器で問題となる。例えば、車載用途のエンジンの燃料噴射装置のアクチュエーターのドライバー用等である。-40℃という環境下でアクチュエーターを駆動するための設計において、-40℃でのアルミ電解コンデンサの等価回路が必要になる。この低温域では、コンデンサの交流インピーダンスに様々な影響が関与し正確なモデルを作るのが難しく、アルミ電解コンデンサ試作と実機評価というカット&トライで開発されている。現在、このような設計開発業務は、開発の設計の初期段階で検討できるようシミュレーション技術と各要素のモデル化を進めるといふ図1.3に示すフロントローディングの手法が導入され始めている。このよ

## 第1章 序言

うな潮流に対し、部品ベンダー側はできるだけ精密なモデルを作成しておき、顧客要求に応じてそのモデルを粗視化し情報量を軽くしたものを提出するという手法が最適な方法と推察する。

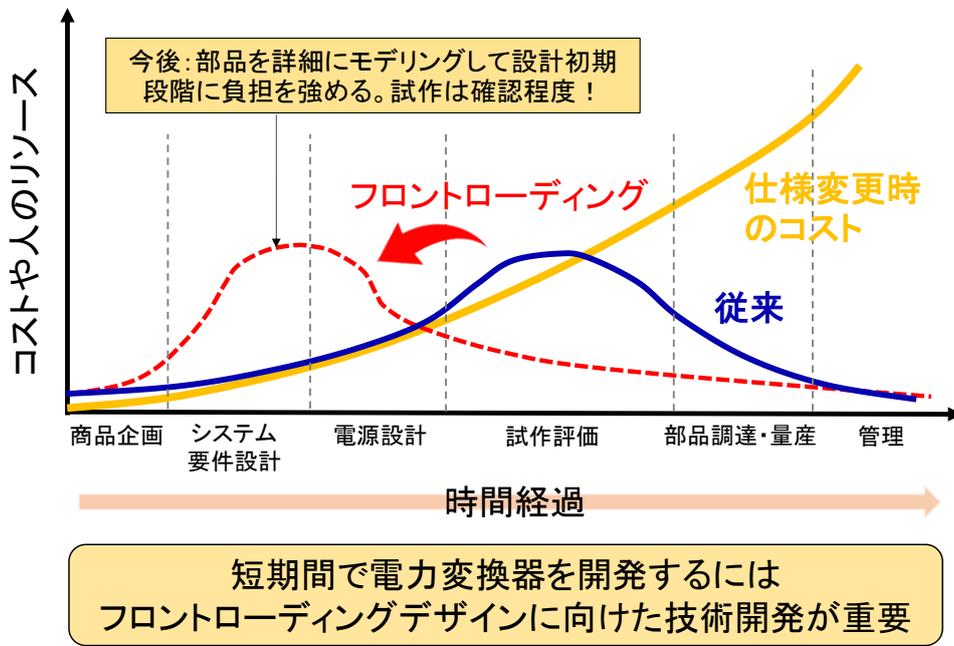


図 1.3 開発ステップとフロントローディング

また、パワーエレクトロニクスにおいて WBG(Wide Band Gap)半導体による変換機の小型化が期待されている。これは、i) キャリア周波数を上げトランス、インダクター、コンデンサの定数を下げ小型化する、ii) スイッチングの遷移時間を短く（高速化）し、スイッチング損失を抑え冷却系を小型化するという二つの効果によるものである。中高圧アルミ電解コンデンサの主に使われる電力変換器において、現在 IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor)が主に使われており、キャリア周波数は数 kHz～数十 kHz、遷移速度(dV/dt) 5 kV/μsec であるが、これが SiC (Silicon Carbide) や GaN (Gallium Nitride) の MOSFET になるとキャリア周波数は数百 kHz 以上、遷移速度(dV/dt) 20 kV/μsec 以上の駆動が可能となる。

図 1.4 は、これらパワー半導体スイッチの動作周波数と機器の出力容量の関係を示したものである。このような WBG 半導体を用いた変換機に対して、アルミ電解

## 第1章 序言

コンデンサがどのようなキャリア周波数、遷移速度まで対応できるかは、非常に興味深い課題である。例えば文献<sup>(10)</sup>では、エッチングピット長とアルミ電解コンデンサの過渡応答について議論され、100 kHz クラスのキャリア周波数に対しては、現状の 50  $\mu\text{m}$  程度のエッチングピット長の約半分が無駄になっていると結論付けている。このようにエッチングピット形状からアルミ電解コンデンサのインピーダンス特性を議論するためのモデル化技術も大きな課題となっている。

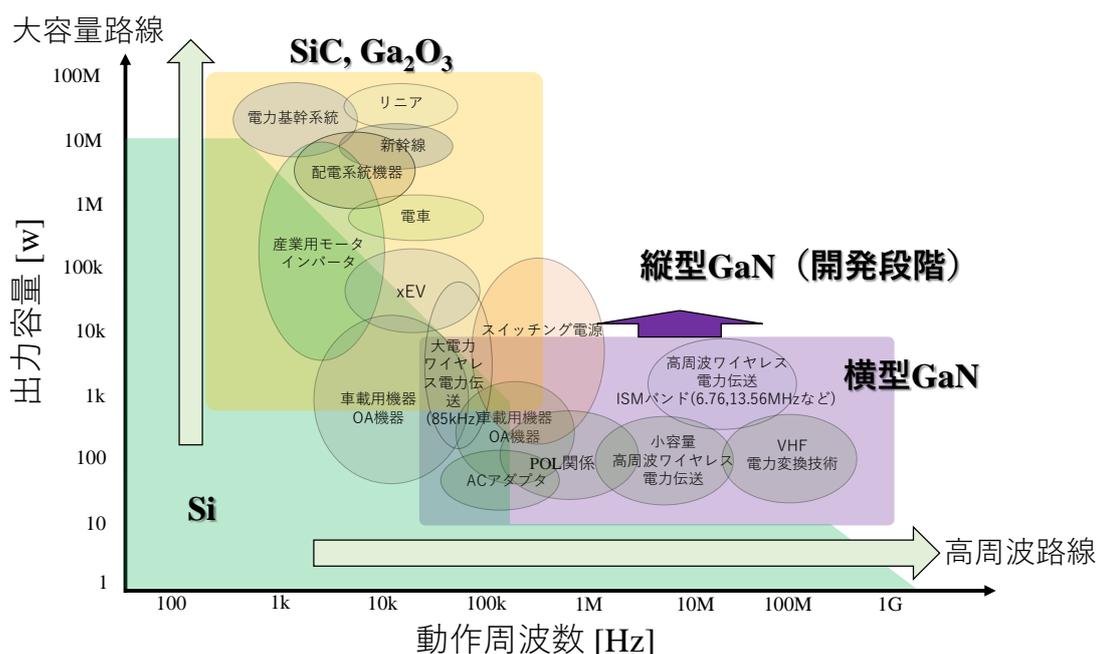


図 1.4 パワー半導体と動作周波数・出力容量の関係

### 1.2. 研究の目的と研究の対象範囲

1.1 節にて、中高圧アルミ電解コンデンサは今後もパワーエレクトロニクス分野で代替品のない部品であること、この分野での電解コンデンサ技術革新は陽極酸化被膜の誘電損失低減にあること、広い温度周波数領域で精度の高いインピーダンス値を与え、かつエッチングピット形状情報をより精密に反映した計算モデルが望まれていることを説明した。

そこで、本研究では、トンネル状ピット構造を持ったアルミ電解コンデンサの詳細なインピーダンスモデルの計算手法確立を目指し、以下3項目について主に取り

## 第1章 序言

組んだ。

- i) 陽極酸化被膜の誘電特性の実時間誘電応答関数をベースとした物理的記述。
- ii) 陽極箔トンネル状ピットの孔径に関する統計的扱いとインピーダンス計算への取り込み。
- iii) 従来考慮されなかったトンネルピット開口部付近の電流集中による抵抗損失の増大効果。

その他、低温下では電解液の静電容量的要素、即ち誘電特性も重要になると考え、電解液の誘電率の計測を実施した。また、簡易的に計測した電解液の電導度、特に低温域でそれが正しいのか判断するため、電解液の動粘度の計測も行った。

### 1.3. 論文の全体構成

本論文の全体構成を図 1.4 に示す。

第1章では、研究の背景、研究の目的、研究の対象について述べ、研究方針を示す。

第2章では、アルミ電解コンデンサの基本構造、原理、各素子材料の機能と役割について説明し、広く用いられているインピーダンスモデル（3素子等価回路）について説明する。

第3章では、先行研究であるが、コンデンサ構造のモデリングの基礎となる分布定数回路と、それから求められるインピーダンス式を導出する。また、分布定数回路モデルをアルミ電解コンデンサのピット部に適用した先行研究を紹介する。もう一つの重要なテーマである誘電体特性については、一般的な誘電体論や陽極酸化被膜に関わる先行研究を示し、アルミ電解コンデンサの陽極酸化被膜に関してどのような知見が得られてきたのか説明する。最後に本研究の新規性、すなわち、時間軸の誘電応答関数モデルの導入、ピット径の統計的分布と電解液を含浸させた電解紙部（以降電解紙部と略記する。）の電流密度分布を考慮した計算について簡単に述べる。

# 第1章 序言

第4章では、時間軸で定義した誘電応答関数モデルを示し、その関数から複素誘電率の計算式を求め、アルミ電解コンデンサの交流インピーダンス特性から時間軸の応答関数モデルのパラメータを計算する手法について説明する。また、この時間軸の応答関数の各種パラメータの物理的な意味について考察し、従来の周波数軸で議論されてきた陽極酸化被膜の理論との関連性について議論する。

第5章では、エッチングピット径の統計的情報とピット開口部付近の電流集中による電解紙部の抵抗増加を加味したインピーダンス計算を合わせて行うために導入した基本単位構造というコンセプトについて説明する。さらに、エッチングピット径分布情報の処理方法（モンテカルロ計算）とピット開口部付近の電流集中の影響を見積もる計算手法について説明し、最終的に試料コンデンサの実験データとの比較を行い、本研究のモデル計算について最終評価を行う。

第6章では、本研究の成果と今後の展望について述べ総括とする。

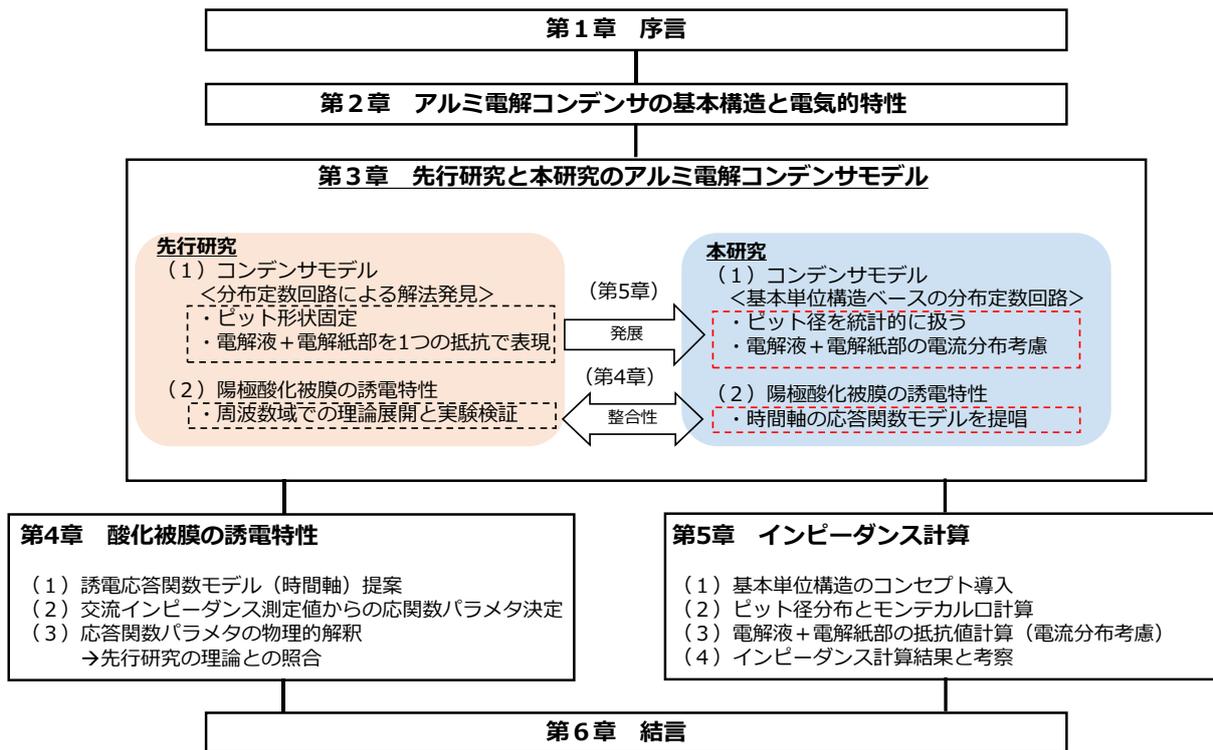


図 1.4 論文の全体構成

## 第2章 アルミ電解コンデンサの基本構造と電気的特性

### 2.1 アルミ電解コンデンサの基本構造

#### 2.1.1 アルミ電解コンデンサの基本構成・構造

アルミ電解コンデンサの基本構造について図 2.1 に示す。コンデンサ素子は、  
i) 陽極箔 ii) 陰極箔 iii) 電解液 iv) 電解紙部 v) 電極箔と外部端子を繋ぐリード線（アルミ製タブとリード線から構成）から構成される。

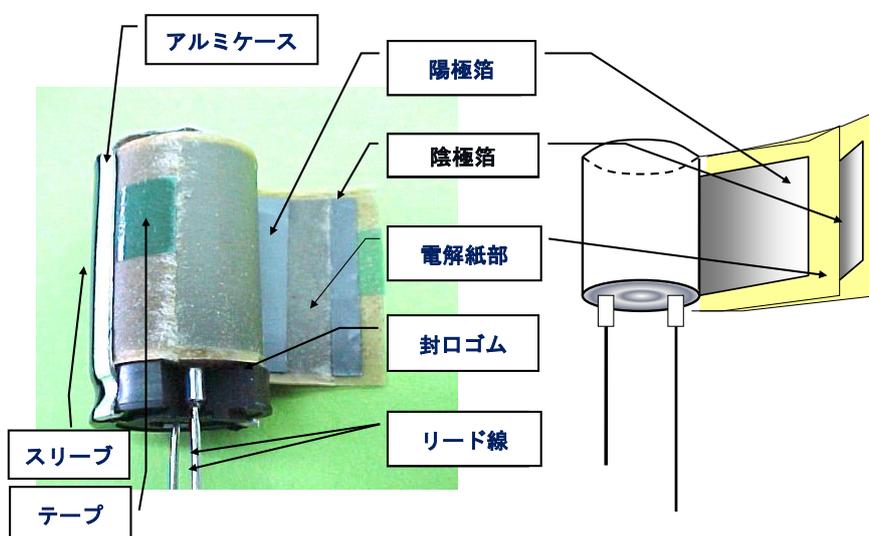


図 2.1 アルミ電解コンデンサの基本構造

図 2.2 は、アルミ電解コンデンサ素子の半層分の断面の構造図で、陽極箔地金部（アルミニウム）と陰極箔地金部間の構造を模擬したものである。この陽極箔地金部がアルミ電解コンデンサの陽極端子と同電位になり、陰極箔地金部が陰極端子と同電位になる。アルミ電解コンデンサの誘電体は、陽極箔表面に陽極酸化（化成処理）により形成された酸化アルミニウム被膜で、陽極酸化被膜、酸化被膜、化成被膜と呼ばれる。この陽極酸化被膜を陽極箔地金金属部と陽極酸化被膜表面の電解液が挟むことによって、陽極側コンデンサが形成される。つまり、この非常に薄い陽極酸化被膜がアルミ電解コンデンサの端子間電圧を受けている。電解紙には電解液が含浸されており、陰極箔表面と陽極箔表面とを電気的につないでいる。陰極箔は

## 第2章 アルミ電解コンデンサの基本構造と電気的特性

数 V 程度の化成処理が行われるか、または行わずに自然酸化被膜（1~2 V 程度の耐圧）が形成された状態となっている。誘電体である酸化被膜の厚さは被膜耐圧に比例するので、陰極箔表面の酸化被膜は陽極箔に比べ非常に薄いものとなる。静電容量は被膜厚に反比例し、かつ、数百倍の拡面化処理がなされているため、陰極箔の単位面積当たりの容量は陽極箔に比べ非常に大きいものとなる。（2.1.6 節参照）

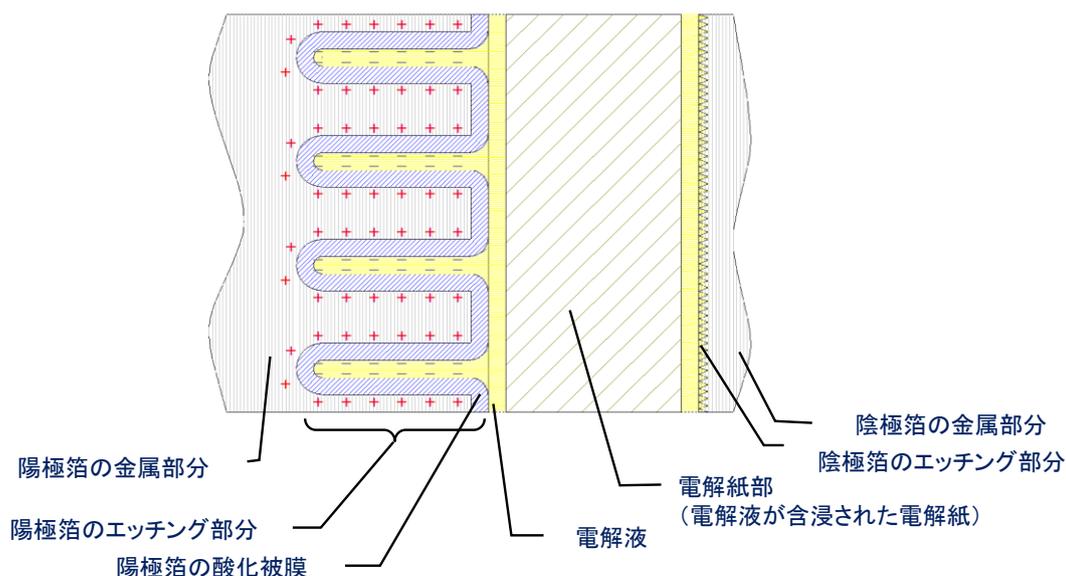
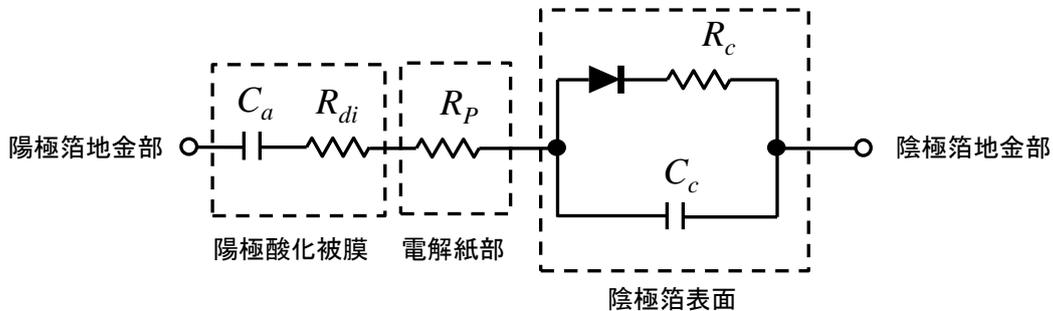


図 2.2 アルミ電解コンデンサの基本構成

図 2.2 の基本構成部の単位投影面積（巨視的電極面積）当たりについて等価回路として表すと図 2.3 のように表される。ここで、 $R_{di}$  は陽極箔酸化被膜の誘電損による抵抗成分、 $R_p$  は電解紙部の抵抗成分、 $R_c$  はアルミ電解コンデンサを充電した際に現われる直流抵抗成分である。アルミ箔上に形成された陽極酸化被膜は整流性を示し、金属側の電位が電解液より高い時は耐電圧（化成被膜が成長する方向）を有するが、反対に金属側電位が低い時は耐電圧を持たない（電解液が電気分解される方向）という性質がある。そのため、陰極箔表面部を等価回路で表すと図 2.3 のようになる。この単位面積当たりの等価回路を、電極内部の地金を介して電極箔の長手方向に並列につなげた分布定数回路が、アルミ電解コンデンサの基本モデルとなる

## 第2章 アルミ電解コンデンサの基本構造と電気的特性

(11)。以下、アルミ電解コンデンサの各部材ごとに、その特徴や役割について説明する。



$$C_a = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S_a}{d_a} \quad C_c = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S_c}{d_c}$$

$$C_a \ll C_c \quad \rightarrow \quad \frac{C_a \cdot C_c}{C_a + C_c} \rightarrow C_a$$

$\epsilon_0$  : 真空の誘電率  
 $\epsilon_r$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の比誘電率(≒8.5)  
 $d_c$  : 陽極箔酸化被膜厚  
 $d_c$  : 陰極箔酸化被膜厚  
 $S_a$  : 陽極箔面積(電極面積)  
 $S_c$  : 陰極箔面積(電極面積)

図 2.3 アルミ電解コンデンサ基本構成の等価回路

### 2.1.2 電極箔のエッチング

アルミ電解コンデンサの電極箔は圧延された高純度アルミ箔（原箔）をエッチング処理により拡面化したのち、化成工程などの次工程へと進む。エッチングの方法としては、i) 直流エッチング、ii) 交流エッチング、iii) ケミカルエッチングに分類でき、i)と ii)は、腐食溶液中で電界をかけることで発生する腐食反応を利用する電解エッチングである<sup>(12)</sup>。iii)のケミカルエッチングは、アルミ原箔に異種金属を意図的に入れておき、表層の異種金属のみを選択的に化学反応させ拡面化する方法である。このケミカルエッチングの手法は、異種金属を含むので化成被膜を付けることができないため、陰極箔の拡面化処理にのみ使用される。従って、化成箔に対しては、i) 直流エッチングまたは ii) 交流エッチングが用いられる。

直流エッチングは、その名の通り腐食液内でアルミ原箔に腐食液より高い直流電

## 第2章 アルミ電解コンデンサの基本構造と電気的特性

圧をかけると、アルミニウムの結晶方位、(100)面に垂直な方向に腐食孔が形成されるという性質を利用したエッチング方法である。従って、エッチング孔はトンネル状に形成され、ピット孔径もある程度調節できサブミクロン～ミクロンオーダーの直径のトンネルピットを形成できる。中高圧箔では誘電体被膜厚もサブミクロンオーダーになるので、中高圧用アルミ電解コンデンサの陽極箔には、このエッチング方法がとられている。一方、ii) の交流エッチングは、電極箔と腐食液間に交流電流が流れ、それによりアルミ原箔の表面がアノード酸化と溶解を繰り返すため、海綿体状の腐食層を形成する。そのため、非常に大きな拡面化倍率（数百倍）が実現されるが、ピット径は小さいため低圧アルミ電解コンデンサ用の陽極箔に使用されている。図 2.4 にエッチング箔の断面写真を参考に掲載する。

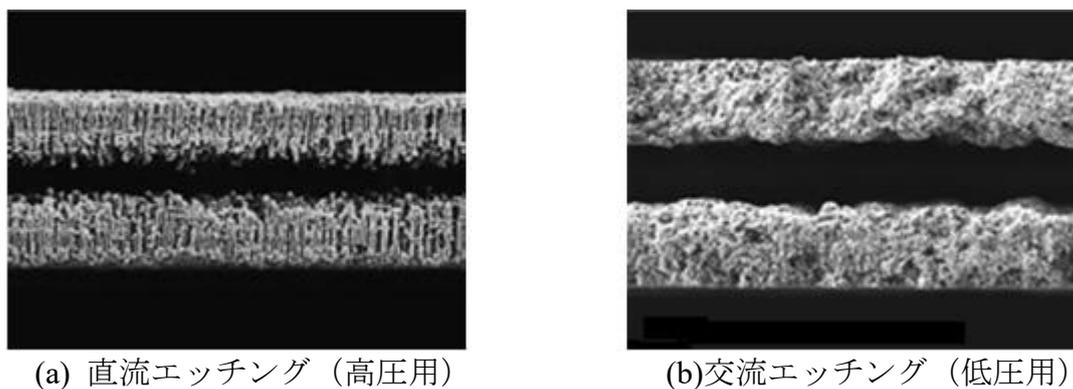


図 2.4 陽極用エッチング箔の断面写真

### 2.1.3 陽極酸化被膜

エッチング箔を陽極とし連続的に誘電体となるバリアー型酸化被膜を形成することを化成という。また、化成前にアルミ箔に対して熱処理や水和処理（熱水処理）を行い熱酸化被膜や水和被膜を形成し、その後化成処理を行うことで結晶性酸化被膜を形成できる。これらの処理を行わないと無定形酸化被膜が形成される。無定形酸化被膜の被膜耐圧は  $14 \text{ V/\AA}$  に対して、結晶性酸化被膜のそれは  $10 \text{ V/\AA}$  で無定形酸化被膜に比べ高容量被膜となる<sup>(13)</sup>。また、あらかじめ付与された水和被膜から酸化被膜を形成させる方が、電気量が少なくすむため、中高圧用アルミ箔の化成に

## 第2章 アルミ電解コンデンサの基本構造と電気的特性

は、この方法がとられている。ただし、無定形酸化被膜の方が、低漏れ電流で誘電損失が小さいという優位性があり、低周波（数百 Hz 以下）の大きな電流を流す用途において無定形酸化被膜を形成した電極箔が使用される。現在は、家庭用エアコン等の高調波対策で PFC（Power Factor Correction）回路が用いられているが、PFC 回路が利用される前には力率改善回路に無定形酸化被膜を用いたアルミ電解コンデンサが用いられていた。

無定形酸化被膜を用いた中高圧用陽極箔は、3.3.2 項で説明する保護膜化成という方法で実現されている。しかし、その静電容量は結晶性酸化被膜の 1/5 程度になってしまうため、汎用的用途（主に平滑用途）に使用されず一部の特殊用途にのみ僅かに使用されている。従って、本研究では、結晶性酸化被膜の陽極箔を用いた中高圧アルミ電解コンデンサのモデル化を扱うこととした。ただし、この保護膜化成の誘電体的性質は、第4章で扱う誘電体モデルの研究対象として興味あるものである。

### 2.1.4 アルミ電解コンデンサ駆動用電解液

アルミ電解コンデンサ用の電解液は、イオン性物質を溶媒に溶解させた電気伝導性を有する溶液である。この電解液の特性がアルミ電解コンデンサの耐圧・インピーダンス特性（温度、周波数）・寿命特性に影響を与えるため重要な構成材料である。

アルミ電解コンデンサの誘電体である酸化被膜の  $10\sim 14\text{ V/\AA}$  という驚異的な耐圧は、電解液の化成性によって実現されている。何らかの要因で陽極酸化被膜の欠陥部が暴露し酸化被膜が局所的な短絡を起こしても、この電解液とアルミニウム金属の化成反応によって酸化被膜が修復され、コンデンサの耐圧を維持できることになる。

電解コンデンサの寿命は、電解液中の溶媒分子が封止材であるゴムに溶解拡散し外部へ蒸散していくというドライアップ現象の影響が大きい<sup>(14)</sup>。通常、このドライアップの活性化エネルギーが、 $10,000\text{ K}$  程度のアレニウス則に従い、これを常温付

## 第2章 アルミ電解コンデンサの基本構造と電気的特性

近でみると 10℃上昇するごとに溶媒分子の透過量が2倍になることになり、10℃上がるとアルミ電解コンデンサの寿命が半分となる。これが、アルミ電解コンデンサ寿命に関して「10℃2倍則」と呼ばれる寿命と温度の関係を与えている。従って、アルミ電解コンデンサの溶媒と封止材ゴムの関係はドライアップ寿命に関わることになる<sup>(15)</sup>。

インピーダンス特性への影響であるが、これは電解液の電導度の温度特性がコンデンサのインピーダンスの温度特性を決めると考えて良い。第4章で説明するが、陽極酸化膜の誘電体特性も温度変化するが、電解液の電導度ほど大きな温度変化はない。電解液の電導度の温度依存性であるが、図2.5のように温度に対して指数関数的に依存する。また、この温度に対する指数部の変化率は、溶媒種で大きく変わる傾向にある。現在、アルミ電解コンデンサの溶媒として主には、EG (Ethylene Glycol) + 水のEG系と G.B.L ( $\gamma$ -Butyrolactone)の非水系の二種類がある。図2.5に示すように、EG系の方が G.B.L系よりも温度変化が大きいことがわかる。この差は一長一短があり、高温域での使用においてはEG系の方が、比抵抗が小さい分損失が小さくコンデンサの発熱を抑えられる。しかし、低温領域ではEG系電解液の比抵抗は G.B.L系の数十倍という値になり、場合によっては凍結してしまう。そ

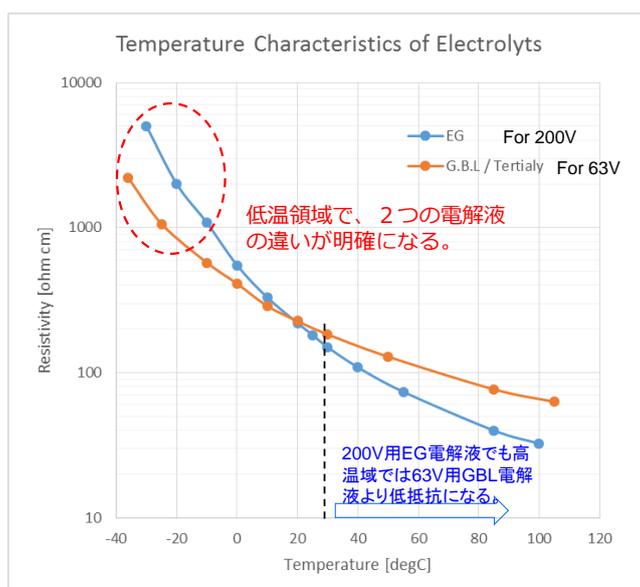


図 2.5 EG 系電解液と GBL 系電解液の比抵抗

## 第2章 アルミ電解コンデンサの基本構造と電気的特性

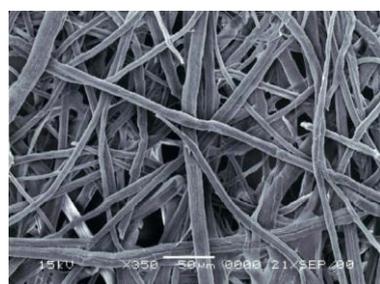
のため、低温での駆動が求められる車載用途においては、もっぱら G.B.L 系が用いられ、通常の温度範囲で使用される民生機器や産業機器においては、EG 系が用いられる。また、G.B.L 系電解液は化成性が弱く中高圧用電解液を作ることが難しいため、定格電圧が 100V 以下のアルミ電解コンデンサに限られて使用されている。

尚、本研究において、電解液の誘電特性について計測し誘電体としての特性も考慮した。これは、極低温 (-40 °C 以下等) において、電解液を絶縁体と考える必要があるためである。

### 2.1.5 電解紙の役割

アルミ電解コンデンサ用電解紙（セパレータ）の役割は、陽極箔と陰極箔が直接触れないよう電極間距離を維持すること、電解液を保持しコンデンサ寿命を確保すること、電解紙繊維により陽極箔表面と陰極箔表面間を電氣的に繋ぐ経路を屈曲化し伸ばすことで異常時のショートリスクを低減するという役割がある。一般的にセパレータ紙の厚さは  $20\ \mu\text{m}$  ～  $90\ \mu\text{m}$  で、要求されるインピーダンス特性や定格電圧に合わせて厚さと紙の種類を選定する。

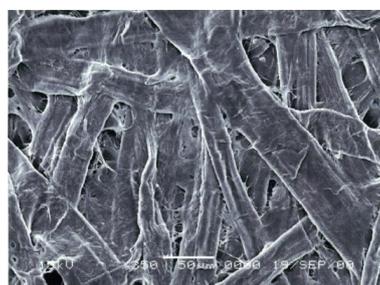
電解紙によるインピーダンス特性への影響を考える上で、空隙率（Porosity）と抵抗倍率が重要である。抵抗倍率は、電解液を含浸した電解紙の系の比抵抗が、電解液の比抵抗に対し何倍になったかを表す指標である。この抵抗倍率は、先に説明したように紙繊維の形状によって形成される導電経路形状に依存する。図 2.6 に低密度紙と高密度紙の表面と断面についての写真を掲載する。中高圧アルミ電解コンデンサにおいては高密度紙が使用され、低圧の製品ほど低密度のセパレータ紙が使用される。



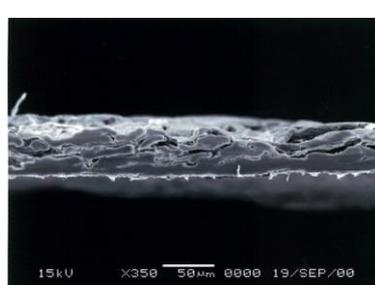
低密度紙の表面



低密度紙の断面



高密度紙の表面



高密度紙の断面

図 2.6 低密度電解紙と高密度電解紙の比較

### 2.1.6 陰極箔の役割

陰極箔は、交流エッチングやケミカルエッチングで数百倍の拡面化処理の後、安定化処理や数 V の化成処理等を経て製品化される。従って、陰極箔の静電容量は非常に大きいものとなる。図 2.3 の説明のように、陰極箔容量は陽極箔容量に比べ大きなものを使用することで、陽極箔の誘電体である酸化被膜がコンデンサ特性として出現できる。交流回路上の等価回路において陰極箔は容量の大きいコンデンサと見ることができ、電解液へ電流を流すために低インピーダンスとなるよう大きな容量（面積）を持たせた電極板と見ることができる。また、充電放電を繰り返すような場合、陰極箔の静電容量が十分ないと、陰極箔上で化成反応が発生する。これは、アルミの弁金属という性質からくる整流性<sup>(16)</sup>（図 2.3 の陰極箔等価回路にダイオードが存在している。）に起因している。

## 2.2 アルミ電解コンデンサのインピーダンス特性

アルミ電解コンデンサのインピーダンス特性について、図 2.3 の単位面積当たりのインピーダンスを電極箔地金部に対応する抵抗で分布定数的に繋いだものが、アルミ電解コンデンサのインピーダンスモデルの基礎的なものと説明した。この分布定数回路で求められるインピーダンスの式には 3.1.2 項で示されるように  $\coth(x)$  という項があり、この  $x$  が十分小さい範囲では、次の近似計算を適用することができる。

$$\coth(x) \approx \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x + o(x^3) \quad (2.1)$$

この近似計算を行い、寄生インダクタンス  $L$  を追加することでアルミ電解コンデンサのインピーダンスの式として次の式を導くことができる<sup>(17)</sup>。

$$Z \approx j\left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right) + \frac{\tan \delta_{di}}{C\omega} + \rho_p(T) \frac{\kappa_s d_p}{S} + \frac{1}{3}R_L \quad (2.2)$$

これは、コンデンサの LCR の 3 素子モデル、即ち集中定数モデルで、コンデンサの等価回路モデルとして最も汎用的に使われている。この式の  $C$  はコンデンサ

## 第2章 アルミ電解コンデンサの基本構造と電気的特性

の静電容量,  $\omega$  は角周波数,  $\tan\delta_{di}$  は陽極酸化被膜の誘電損失,  $\rho_p$  は電解液比抵抗,  $\kappa_s$  は電解紙抵抗倍率,  $d_p$  は電解紙厚,  $S$  は陽極箔面積,  $R_L$  は電極箔地金部の抵抗である。

### 2.3 まとめ

第2章では, アルミ電解コンデンサの基本構造, 構成材料とその役割, 陽極箔金属部と陰極箔金属部間の単位面積当たりの簡易的インピーダンスモデル, さらに分布定数回路の近似として得られる3素子モデルについて説明した。第3章では, コンデンサ構造に対する電信方程式を電磁場に対する Maxwell 方程式から導出する。ここでは, 誘電体に対して応答関数の畳み込み積分即ち線形応答の形式を与えて電信方程式を求める。この電信方程式を周波数軸に変換し, コンデンサ構造に対する一般的な分布定数回路を導出, コンデンサの交流インピーダンスの表式を求める。この分布定数回路のインピーダンス式をエッチングピット部に適用した先行研究について触れ, 常誘電体に関する一般論の先行研究と陽極酸化被膜に関する先行研究についてまとめ, 本研究で検討したアルミ電解コンデンサモデルの新規性について説明する。

## 第3章 本研究モデルと従来モデルとの相違点

第3章では、アルミ電解コンデンサのインピーダンス計算モデルと誘電体である陽極酸化被膜（酸化アルミニウム）に関する過去の研究結果について述べたのち、本研究で検討したインピーダンス計算モデルに新たに取り入れた事項について簡単に説明する。

### 3.1 分布定数回路モデルについて

コンデンサの基本構造は、誘電体である絶縁体を電極となる導電性物質（金属や半導体）で挟み、その二つの電極に引き出し用端子を付けたものである。従って、コンデンサのインピーダンスは、その引き出し用端子間電圧を、コンデンサを充電する電流（入力電流）で除算したものと定義される。このとき、引き出し端子から一方のコンデンサ電極末端をみると、分布定数回路にてよく扱われる末端が開放されたストリップラインと等価であることがわかる。従って、分布定数回路の理論を用いることでコンデンサのインピーダンスを計算できる<sup>(11)</sup>。以下コンデンサの分布定数回路モデルの基礎となる電信方程式について Maxwell 方程式から導く。ここでは、誘電体に対して時間軸での線形応答モデルで与え、コンデンサ構造に対する一般的な電信方程式を導出し、その周波数軸へ変換した分布定数回路モデルを与える。

#### 3.1.1 電信方程式

コンデンサの基本的な構成は、誘電体（絶縁体）を内部電極となる導体金属で挟んだものである。この電極となる導体は、高周波域では自己インダクタンス及び表皮効果により、その抵抗率も上昇する。一方、低周波域では、直流抵抗値となる。次に、誘電体であるが、理想的な誘電体においては、漏れ電流がなく（無限大の絶縁抵抗）誘電損失もない（ $\tan\delta=0$ ）が、実際の誘電体においては、漏れ電流が存在するとともに、誘電損失が存在し周波数に逆比例する抵抗成分を持つことになる。

### 第3章 本研究モデルと従来モデルの相違点

これらの効果を加味しコンデンサを伝送線路として考える。2端子構造のコンデンサの基準となる電圧は、この端子間電圧であり、入力電流は端子に流れる電流となる。コンデンサ構造をモデル化するにあたり、電極の長手方向に裁断した微小領域を考える。

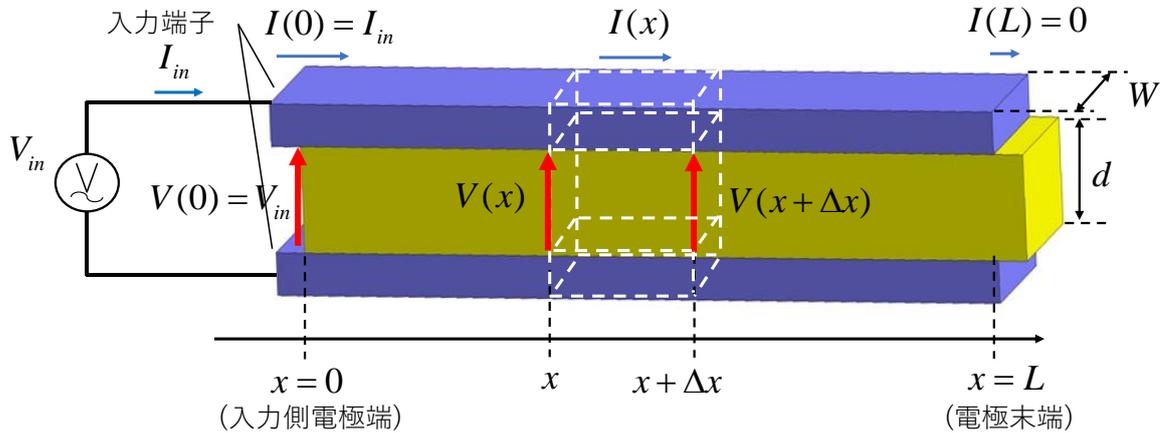


図 3.1 コンデンサ伝送線路と微小領域

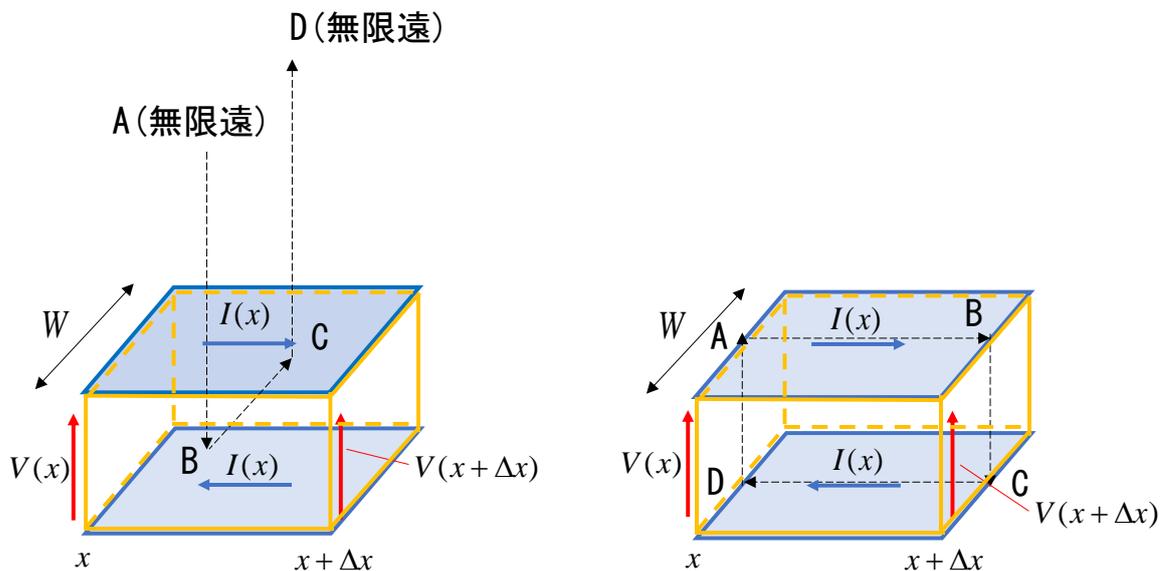


図 3.2(a) 磁束線積分経路

図 3.2(b) 電界線積分経路

この微小領域に対し、次の Maxwell 方程式を当てはめることを考える。そのため、始めにこの二つの電極間（誘電体）を貫く磁束密度  $B$  を求める。この図 3.1 の

### 第3章 本研究モデルと従来モデルの相違点

微小領域に対して、次の図 3.2(a)のような面積分を考えアンペールの法則：

$$\text{rot}B = \mu_0 \left( j + \frac{\partial D}{\partial t} \right) \quad (3.1)$$

を適用する。ここで  $\mu_0$  は真空の透磁率、 $j$  は電流密度、 $D$  は電束密度である。無限遠で  $B \rightarrow 0$ 、対称性より向かい合う AB, CD の経路の積分値の和はゼロとなる。また、電束密度も面積分の面に垂直であり、右辺第二項の面積分はゼロである。

従って、

$$B(x) = \frac{\mu_0}{W} I(x) \quad (3.2)$$

となり誘電体部を貫く磁束が求められる。ここで、 $I(x)$  は金属電極を  $x$  方向に流れる電流、 $W$  は電極幅である。次に、この微小領域に対して電磁誘導の法則

$$-\text{rot}E = \frac{\partial B}{\partial t} \quad (3.3)$$

を適用する。面積分の領域を図 3.2(b)のように設定し、(3.3)式的面積分を行なうと右辺は、

$$\begin{aligned} & -\int_A^B dx E(x) - \int_B^C dx E(x) - \int_C^D dx E(x) - \int_D^A dx E(x) \\ & = V_{AB} + V_{BC} + V_{CD} + V_{DA} \\ & = -z_l \Delta x I(x) - V(x + \Delta x) - z_l \Delta x I(x) + V(x) \end{aligned} \quad (3.4)$$

となる。ここで、 $V(x)$  は位置  $x$  での電極間の電位差で、 $z_l$  は電極の単位長さ当たりのインピーダンスである。次に(3.3)式の右辺について面積分を行うと以下のようになる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \int dSB = \frac{\mu_0}{W} \frac{\partial I(x)}{\partial t} \Delta x \quad (3.5)$$

従って、コンデンサの Maxwell 方程式 (3.1), (3.2)式は以下の方程式に還元されることになる。

### 第3章 本研究モデルと従来モデルの相違点

$$\frac{\partial V}{\partial x} = -\mu_0 \frac{d}{W} \frac{\partial I}{\partial t} - 2z_l I \quad (3.6)$$

ここで、以下のように電極単位長さ当たりのインダクタンス  $l$  を用いて上式を書き改めると、

$$\frac{\partial V}{\partial x} = -l \frac{\partial I}{\partial t} - 2z_l I \quad (3.7)$$

$$l = \mu_0 \frac{d}{W} \quad (3.8)$$

という式になる。

次に誘電体部に流れる電流を考える。位置  $x$ 、時刻  $t$  における誘電体の電束密度  $D(x,t)$  と電界  $E(x,t)$  との関係を下の線形応答の範囲で与えることにする。

$$D(x,t) = \varepsilon_\infty E(x,t) + \varepsilon_0 \int_0^\infty d\tau \phi(\tau) E(x,t-\tau) \quad (3.9)$$

ここで、 $\varepsilon_\infty$  は誘電体の瞬時誘電率（瞬間的に応答する分極成分に相当する実数）で、 $\varepsilon_0$  は誘電余効（分極の応答の遅れ）を示す分極からの誘電率で、 $\phi(\tau)$  は誘電余効関数である。また、誘電体の純粋な漏れ電流に対する電気伝導度  $\sigma$ 、漏れ電流密度を  $i_{dc}$  とすると、オームの法則から

$$i_{dc}(x,t) = \sigma E(x,t) \quad (3.10)$$

という関係式を得る。また、変位電流密度は  $i_{di}(x,t) = \partial D / \partial t$  で与えられるので、(3.9) 式を微分することで得られる。即ち、

$$i_{di}(x,t) = \varepsilon_\infty \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} + \varepsilon_0 \int_0^\infty d\tau \phi(\tau) \frac{\partial}{\partial t} E(x,t-\tau) \quad (3.11)$$

よって、誘電体を流れる全電流密度  $i(x,t)$  は以下の式にて与えられる。

$$i(x,t) = \sigma E(x,t) + \varepsilon_\infty \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} + \varepsilon_0 \int_0^\infty d\tau \phi(\tau) \frac{\partial}{\partial t} E(x,t-\tau) \quad (3.12)$$

従って、図 3.3 の微小領域  $x \sim x + \Delta x$  の誘電体中を流れる電流は  $I(x) - I(x + \Delta x)$  で与えられる。また、 $E(x) = V(x)/d$ 、 $i(x) = I(x)/W\Delta x$  なる関係を用いると、

### 第3章 本研究モデルと従来モデルの相違点

$$\begin{aligned}
 I(x) - I(x + \Delta x) &= W \Delta x i(x, t) \\
 &= \frac{W}{d} \Delta x \left[ \sigma V(x, t) + \varepsilon_{\infty} \frac{\partial V(x, t)}{\partial t} + \varepsilon_0 \int_0^{\infty} d\tau \phi(\tau) \frac{\partial}{\partial t} V(x, t - \tau) \right]
 \end{aligned}$$

という関係を得る。この式の両辺を  $\Delta x$  でわり、次の方程式を得る。

$$-\frac{\partial I}{\partial x} = \sigma \frac{W}{d} V(x, t) + \varepsilon_{\infty} \frac{W}{d} \frac{\partial V}{\partial t} + \varepsilon_0 \frac{W}{d} \int_0^{\infty} d\tau \phi(\tau) \frac{\partial}{\partial t} V(x, t - \tau) \quad (3.13)$$

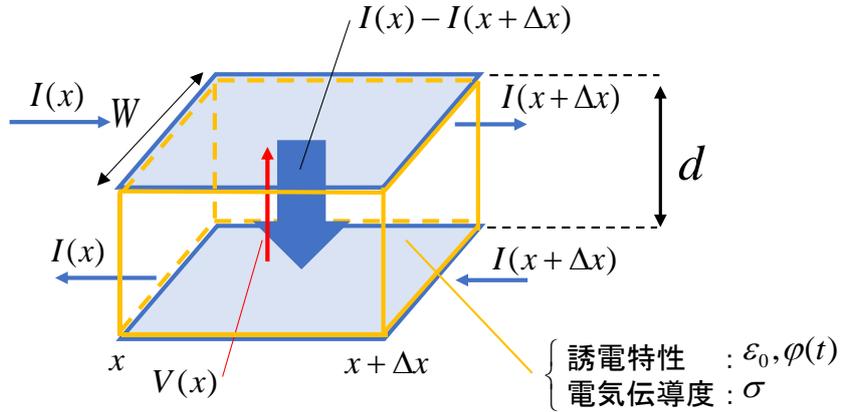


図 3.3 微小領域（誘電体部）

ここで、(3.14)式のように単位電極長さ当たり ( $x$  方向) の誘電体部のコンダクタンス  $g$ ，瞬時容量  $c_{\infty}$ ，誘電余効容量  $c_0$  を定義する。

$$g = \sigma \frac{W}{d}, \quad c_{\infty} = \varepsilon_{\infty} \frac{W}{d}, \quad c_0 = \varepsilon_0 \frac{W}{d} \quad (3.14)$$

この時、(3.13)式は次のようになる。

$$\frac{\partial I}{\partial x} = -gV(x, t) - c_{\infty} \frac{\partial V}{\partial t} - c_0 \int_0^{\infty} d\tau \phi(\tau) \frac{\partial}{\partial t} V(x, t - \tau) \quad (3.15)$$

この(3.15)式と(3.7)式が、コンデンサの基本構造に対する方程式である。さらに、(3.7)式を  $x$  で偏微分し、そこに出てくる  $\partial V / \partial t$  を(3.15)式に置き換えると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} &= lc_\infty \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} + lc_0 \int_0^\infty d\tau \varphi(\tau) \frac{\partial^2}{\partial t^2} V(x, t - \tau) \\ &+ lg \frac{\partial V}{\partial t} + 2z_l c_\infty \frac{\partial V}{\partial t} + 2z_l c_0 \int_0^\infty d\tau \varphi(\tau) \frac{\partial}{\partial t} V(x, t - \tau) \\ &+ 2z_l gV \end{aligned} \quad (3.16)$$

という電圧に関する電信方程式を得る。同様に、(3.15)式を  $x$  で偏微分し、 $\partial V/\partial x$  を(3.7)式で置き換えると

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 I}{\partial x^2} &= lc_\infty \frac{\partial^2 I}{\partial t^2} + lc_0 \int_0^\infty d\tau \varphi(\tau) \frac{\partial^2}{\partial t^2} I(x, t - \tau) \\ &+ lg \frac{\partial I}{\partial t} + 2z_l c_\infty \frac{\partial I}{\partial t} + 2z_l c_0 \int_0^\infty d\tau \varphi(\tau) \frac{\partial}{\partial t} I(x, t - \tau) \\ &+ 2z_l gI \end{aligned} \quad (3.17)$$

と(3.16)式と同様の電流に関する電信方程式が得られる。この二つの式が、コンデンサの電流と電圧を与える方程式である。

### 3.1.2 コンデンサの交流インピーダンス

コンデンサ構造に対する電圧と電流を与える方程式について得られたので、この方程式から入力端子から見たコンデンサの交流インピーダンスを導出する。即ち、電圧と電流が正弦波の定常解を求め入力端の電位差と入力電流を求め、入力端からみたコンデンサの交流インピーダンスを求める。図 3.1 のような幅  $W$ 、長さ  $L$  の電極を持つコンデンサを考え、入力端を原点  $x = 0$  とし以下のように電圧と電流を与える。

$$V(x, t) = V(x)e^{j\omega t} \quad (3.18)$$

$$I(x, t) = I(x)e^{j\omega t} \quad (3.19)$$

(3.18)と(3.19)を先の方程式(3.7)と(3.15)に代入し、 $V(x)$ と  $I(x)$ に対する方程式を求める。(3.15)式の計算において、分極の応答関数 $\varphi(\tau)$ のラプラス変換が必要になるので以下のように定義しておく。

$$\int_0^\infty \varphi(\tau) e^{-j\omega\tau} d\tau = \varphi'(\omega) - j\varphi''(\omega) \quad (3.20)$$

### 第3章 本研究モデルと従来モデルの相違点

ここで、 $\varphi'(\omega)$ と $\varphi''(\omega)$ はそれぞれ $\varphi(\tau)$ のラプラス変換の実部と虚部である。尚、 $\varphi(\tau)$ は通常正の実数関数なので、 $\omega$ に対して $\varphi'(\omega)$ は正の偶関数で $\varphi''(\omega)$ は正の奇関数となる。また、 $\varphi'(\omega)$ と $\varphi''(\omega)$ の間には以下の Kramers-Kronig の関係式が成り立つ。

$$\varphi'(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\varphi''(\omega')}{\omega' - \omega} \quad (3.21)$$

$$\varphi''(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\varphi'(\omega')}{\omega' - \omega} \quad (3.22)$$

ここで、 $\mathcal{P}$ はコーシーの主値積分を表す。この時、 $V(x)$ と $I(x)$ に対する方程式は次のようになる。

$$\frac{\partial V(x)}{\partial x} = -(j\omega l + 2z_l)I(x) \quad (3.23)$$

$$\frac{dI(x)}{dx} = -\left[ g + j\omega \{ c_{\infty} + c_0 (\varphi'(\omega) - j\varphi''(\omega)) \} \right] V(x) \quad (3.24)$$

ここで、シリーズインピーダンス  $z$  (電波の進む方向にシリーズに入る単位長さ当たりのインピーダンス) とシャントアドミッタンス  $y$  (誘電体を通過する方向の単位長さ当たりのアドミッタンス) を次のように定義すると、

$$z \equiv j\omega l + 2z_l \quad (3.25)$$

$$y \equiv g + j\omega \{ c_{\infty} + c_0 (\varphi'(\omega) - j\varphi''(\omega)) \} \quad (3.26)$$

(3.23)式、(3.24)式は次のような簡単な式で表される。

$$\frac{dV}{dx} = -zI \quad (3.27)$$

$$\frac{dI}{dx} = -yV \quad (3.28)$$

この式をさらに  $x$  で微分すると、次の方程式を得る。

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -yzV \quad (3.29)$$

### 第3章 本研究モデルと従来モデルの相違点

$$\frac{d^2 I}{dx^2} = -yzI \quad (3.30)$$

よく知られているように、この方程式の一般解は次のようになる。

$$V(x) = V_1 e^{\gamma x} + V_2 e^{-\gamma x} \quad (3.31)$$

$$I(x) = \frac{1}{Z_0} (V_1 e^{\gamma x} - V_2 e^{-\gamma x}) \quad (3.32)$$

ただし、 $V_1$ と $V_2$ は境界条件から決まる定数であり、 $Z_0$ は特性インピーダンス、 $\gamma$ は伝搬定数で、以下のように表される。

$$Z_0 = \frac{z}{\gamma} = \sqrt{\frac{z}{y}} = \sqrt{\frac{2z_l + j\omega l}{g + j\omega\{c_\infty + c_0(\varphi'(\omega) - j\varphi''(\omega))\}}} \quad (3.33)$$

$$\gamma = \sqrt{yz} = \sqrt{(2z_l + j\omega l)[g + j\omega\{c_\infty + c_0(\varphi'(\omega) - j\varphi''(\omega))\}]} \quad (3.34)$$

これらの式からコンデンサの交流インピーダンスを計算するにあたり、境界条件を与える必要がある。そこで、入力端の電極間の電位差を $V_{in}$ 、入力電流を $I_{in}$ とすると次の境界条件を得る。

$$V(0) = V_{in} \quad (3.35)$$

$$I(0) = I_{in} \quad (3.36)$$

また、電極末端 $x=L$ において電極を流れる電流はゼロなので、

$$I(L) = 0 \quad (3.37)$$

という境界条件を満足しなければならない。これら境界条件を(3.31)式、(3.32)式に代入し、定数 $V_1$ と $V_2$ が満足すべき以下の式を得る。

$$V_1 + V_2 = V_{in} \quad (3.38)$$

$$I_{in} = (V_1 - V_2) / Z_0 \quad (3.39)$$

$$V_1 e^{-\gamma L} - V_2 e^{\gamma L} = 0 \quad (3.40)$$

以上より、入力端からみたコンデンサのインピーダンス $Z_C$ は次のようになる。

$$Z_C = \frac{V_{in}}{I_{in}} = Z_0 \frac{V_1/V_2 + 1}{V_1/V_2 - 1} = Z_0 \coth(\gamma L) = \sqrt{\frac{z}{y}} \coth(L\sqrt{zy}) \quad (3.41)$$

### 第3章 本研究モデルと従来モデルの相違点

さらに、入力端子間のシリーズインピーダンス  $Z_{series}$  とシャントのインピーダンス  $Z_{shunt}$  を以下のように定義すると、コンデンサのインピーダンス  $Z_C$  は(3.44)式で与えられる。

$$Z_{series} = zL \quad (3.42)$$

$$Z_{shunt} = 1 / Ly \quad (3.43)$$

$$Z_C = \sqrt{Z_{series} Z_{shunt}} \coth \sqrt{Z_{series} / Z_{shunt}} \quad (3.44)$$

### 3.2 エッチングピット部のインピーダンスモデル

初めて分布定数回路モデルをエッチングピット部のインピーダンス計算に用いたのは、R. H. Broadbent<sup>(18)</sup>によるものである。ただし、ピット内に充填されている電解液を純抵抗（実数）とし、ピット部側面の陽極酸化被膜に対しては、単位面積当たりの静電容量と誘電損失（ $\tan\delta$ ）が一定値であるとして、ピット部のインピーダンス計算を行った。また、ピット形状については、孔径が同一の円筒形状で計算されている。この仕事により、アルミ電解コンデンサのピット形状によるコンデンサインピーダンス特性への影響について評価することが可能となった。また、この論文が指摘しているように、さらに正確なインピーダンスを求めるには、平均よりも細かい孔径のピットの影響を考慮する必要がある。ピット径の統計的な分布についての先行研究は、コンデンサ電極箔の静電容量の計算においてなされたものがある<sup>(19)</sup>。これは、コンデンサ電極の拡面化処理であるエッチング工程の最適化についての解析が目的で、化成前のエッチングピット孔が重なる確率がポアソン分布に従うこと、電極箔表面から深さ方向についてはマイクロームで切断した観測結果を用いることで、化成箔の静電容量計算を行ったものである。尚、エッチングピット径は一定の大きさとして扱われている。

### 3.3 陽極酸化被膜の誘電特性に関する先行研究

アルミニウムやタンタルといった弁金属の陽極酸化被膜について、古くから多くの研究が実験面及び理論面からなされている。本研究は、アルミ電解コンデンサの

### 第3章 本研究モデルと従来モデルの相違点

インピーダンス特性に関するもので、陽極酸化被膜の形成メカニズムやその絶縁膜の物理的性質や化学的性質の詳細について触れないが、絶縁性の発現機構として半導体的接合（PIN 接合）を取る説や<sup>(20)</sup>、金属/金属イオンを含む酸化被膜/表面の吸着酸素で形成されるバリアー層といった説が唱えられている。どちらのモデルにおいても絶縁体である酸化被膜内部の抵抗率は均一でなく不均一であり、次章で示す先行研究にて、実際に陽極酸化にて形成される酸化アルミニウムがその厚み方向に性質の異なる層が形成されていることが確認されている。本研究においては、その陽極酸化により形成された酸化アルミニウム被膜の誘電体的性質つまり交番電界に対する応答をどのようにモデル化するのが主題となる。そこで、以下簡単に誘電体に関する一般論と陽極酸化被膜の誘電体的性質についてなされた過去の研究について紹介する。

#### 3.3.1 誘電体に関する一般論

絶縁体の誘電特性、即ちその誘電分散は、どのような物理的機構によって起こるかによって分類される。これらの誘電分散現象について低周波側からあげていくと、図 3.4 のように i) 界面分極 ii) 配向分極 iii) イオン分極 iv) 電子分極と一般的に分類される。

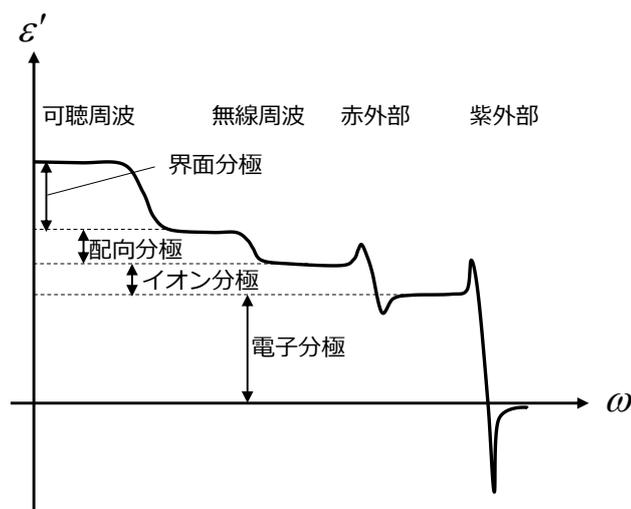


図 3.4 誘電率実部の一般的な周波数特性

### 第3章 本研究モデルと従来モデルの相違点

このうち、i)界面分極とii)配向分極は緩和現象であり、界面分極についての理論研究は古く Maxwell-Wagner<sup>(21)</sup>によるもので、配向分極は Debye によって 1913 年に提出された<sup>(22)</sup>。イオン分極は、陽イオンと陰イオンの相対運動による共鳴現象で、一般的に赤外領域で分散性を示す。電子分極は、イオンや原子内部の電子の運動による共鳴現象であり紫外領域で分散を示す。

アルミ電解コンデンサの誘電体であるアルミ電極上に形成された陽極酸化被膜は不均質な結晶性物質またはアモルファスであるので、ii)配向分極がない誘電特性を示すことになる。酸化アルミ（アルミナ）の結晶であるコランダムは、無色透明で常温の比誘電率が 8.6(c 軸垂直)、10.55(c 軸平行)である<sup>(23)</sup>。従って、アルミ電解コンデンサの陽極酸化被膜も赤外域でイオン分極による誘電分散を示すと推測される。一方、陽極酸化で得られるアルミニウムの陽極酸化被膜は、その抵抗率が均質でないことや各種アニオンや酸素イオン濃度が一様でないことが知られており、可聴領域以下の周波数域（電気回路上アルミ電解コンデンサが使用される周波数域）における誘電分散は不均質物質に見られる界面分極によるものである。

界面分極と配向分極はどちらも緩和現象であるので、誘電関数の数学的記述は同じものとなることが多い。特に有名なのが、Cole-Cole プロットと呼ばれるもので、これは周波数領域の誘電関数について、X 軸にその実数部を Y 軸に虚数部を角周波数ごとにプロットするものである<sup>(24)</sup>。この誘電関数の軌跡を解析することで、緩和時間や関数形の分類やそのパラメータ（ベキ数等）を推定することができる。尚、参考に実験的に提唱された誘電緩和関数について以下に掲載する。

### 第3章 本研究モデルと従来モデルの相違点

<Debye 型<sup>(22) (24)</sup>>

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (3.45)$$

<Cole-Cole 型<sup>(24)</sup>>

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (3.46)$$

<Davidson-Cole 型<sup>(25)</sup>>

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (3.47)$$

#### 3.3.2 陽極酸化被膜の誘電体論

弁金属（Al, Ti, V, Ta, Nb, Hf 等）を陽極酸化することで得られる酸化被膜の研究は古くからあり、アルミニウムに関してはアルマイト処理として工業的にも多く利用されている。これらの弁金属の中で、その酸化被膜をコンデンサの誘電体として実際に利用されているのは、アルミニウムとタンタルであり、その誘電体の電気的特性、工業化学的研究等の論文もアルミニウムとタンタルに関するものが殆どである。

アルミニウムの陽極酸化被膜の構造に関する研究は非常に多い。これらの研究によりアルミニウムの陽極酸化被膜が二層構造を持ち、化成液のアニオン種によって異なることが確認されている<sup>(26)~(29)</sup>。また、中高压用陽極箔の化成には、水和処理を行った上、中性溶液中で化成する方式が現在用いられている。この方法で得られる化成被膜（複合酸化被膜）についても多くの研究がなされ、水酸化被膜の脱水反応によるアルミナ化、化成被膜形成と結晶化のメカニズム等が明らかになった<sup>(13)(30)(31)</sup>。また、化成時の欠陥部形成メカニズムとその対策としてのデポラ処理（一度化成されたアルミ箔に対して熱処理や化学的処理を行い、欠陥部を暴露させる処理）と再化成の効果など、アルミ電解コンデンサの信頼性向上に大きな貢献をした研究もある。これらの研究から、中压高压用電極箔（化成電圧が凡そ 200 V 以上）に用いられる結晶性酸化被膜（ホウ酸化成を代表とする化成方法）の構造が明らかになった。これらの研究より、陽極酸化によって得られる結晶性酸化被膜は、抵抗率が層状に異なる不均質誘電体と考えることができる。一方、高压用電極箔の別の方法として、シュウ酸保護膜化成という方法があり、こちらは厚みが結晶性酸化被膜に比べ厚くなるものの、無定形酸化被膜が形成され欠陥のない均一な被膜が形成される<sup>(32)</sup>。また、この無定形酸化被膜の誘電損失は結晶性酸化被膜の 1/5 程度であり、アルミ電解コンデンサの誘電特性に対して不均質誘電体に関する Maxwell-Wagner の理論の見方の正当性を示すものである。

アルミ電解コンデンサの酸化被膜の誘電特性について理論的に解析されたものとして、P. Winkel and D. G. de GROOT（1958）による報告がある<sup>(33)</sup>。これは、陽極

### 第3章 本研究モデルと従来モデルの相違点

酸化被膜を使用したタンタル電解コンデンサとアルミ電解コンデンサについて、M. Gevers (1946) のアモルファス誘電体材料に関する誘電体論<sup>(34)</sup>で説明できることを指摘し、以下の関係式が成立することが報告されている。

$$\frac{1}{\varepsilon'} \frac{\partial \varepsilon'}{\partial T} = \frac{2q_1}{k\pi T^2} \tan \delta \quad (3.48)$$

$$\frac{1}{\varepsilon'} \frac{\partial \varepsilon'}{\partial (\ln \omega)} = -\frac{2}{\pi} \tan \delta \quad (3.49)$$

ただし、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $q_1$  は活性化エネルギー（パラメータ）である。

同様に D. A. McLean (1961) は、固体タンタル電解コンデンサに対して、同じ関係が成り立つことを示している<sup>(35)</sup>。尚、この関係式は、L. Young (1955) が酸化ニオブの測定結果に対して初めて指摘したもので、彼はこの関係式絶縁酸化膜が被膜の厚さ方向  $x$  に対して、定数  $K$  のもと  $\rho(x) = \rho(0) \exp(x/K)$  のような比抵抗分布を有しているとして説明を与えた<sup>(36)</sup>。その後、F. Argall (1968) が、アルミニウム陽極酸化被膜と熱 CVD (Thermal Chemical Vapor Deposition) によって製膜した酸化シリコンの誘電特性について詳細に調査した<sup>(37)</sup>。この論文によると、アルミニウム陽極酸化被膜の界面分極による分散のロスピーク周波数は、温度に対してアレニウス則が成り立ち、その活性化エネルギー  $0.8\text{eV}$  となること、温度  $140\text{ }^\circ\text{C} \sim 280\text{ }^\circ\text{C}$  の範囲でロスピーク周波数は、 $0.01 \sim 1\text{ Hz}$  の範囲にあるとの結果が示されている。また、 $425\text{ }^\circ\text{C}$  での Cole-Cole plot が示されており、円弧上則を満足している結果も示されている。ただし、これらの結果は、対向電極がアルミニウムの場合であり、これを金電極にすると静電容量の周波数依存性が、アルミニウムの場合の  $1/f$  に対して  $1/f^{1/2}$  に変化する実験データが示されており、この低周波で観測される界面分極は、電極金属と酸化アルミとの界面に起因していると結論付けている。さらに、温度： $77\text{ K}$ ,  $290\text{ K}$ ,  $450\text{ K}$  で、 $40\text{ Hz} \sim 2\text{ MHz}$  の範囲の誘電損失  $\varepsilon''$ （複素誘電率の虚数部）のデータが掲載されており、P. Winkel や M. Gevers の誘電損失が周波数に拠らず一定の値を示すという主張<sup>(33)</sup>, <sup>(34)</sup> は常温付近でのみ成り立っているとし、以下の損失角に対

### 第3章 本研究モデルと従来モデルの相違点

して関係式を実験的に導いている。ただし、 $A, B$  は定数である。

$$\tan \delta \propto \omega^{AT-B-1} \quad (3.50)$$

一方、A. R. Morley (1969) は、一般的な誘電体に対して成り立つことが確認されている Cole-Cole の関係式が成立すること、平均緩和時間  $\tau_0$  が温度に対してアレニウス則が成立すること、複素誘電率  $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$  が  $\omega\tau_0$  の関数  $F(\omega\tau_0)$  で与えられることを仮定すると、以下の関係が成り立つことを示した<sup>(38)</sup>。

$$\frac{\partial \varepsilon^*}{\partial(1/T)} = \frac{q_0}{k} \frac{\partial \varepsilon^*}{\partial(\ln \omega)} \quad (3.51)$$

ただし、 $y = \omega\tau_0 = \exp(\ln \omega + q_0/kT)$  である。先の F. Argall<sup>(37)</sup> の損失角に関する実験によって得られた関係式、(3.50)式に対して計算すると、

$$\frac{\partial \tan \delta}{\partial(1/T)} = \frac{AT^2}{B-AT} \frac{\partial \tan \delta}{\partial(\ln \omega)} \quad (3.52)$$

となり、明らかに A. R. Morley の式と一致しない。Cole-Cole の円弧則、平均緩和時間に対するアレニウス則、誘電関数が  $F(\omega\tau_0)$  のもと、陽極酸化被膜の誘電特性を完璧に表現することはできないということを示している。

次に電解コンデンサの過渡応答、即ちステップ状入力電圧に対する充電電流の応答であるが、一般的に時間のべき乗で減衰していくことが知られている。ただし、この充電電流の過渡特性は、アルミ電解コンデンサの漏れ電流の特性について調査することが多く、通常数時間という時間レベルで観測することが多い。例として文献<sup>(39)</sup>をあげておく。また、Kenneth S. Cole and Robert H. Cole は、Cole-Cole の関係式 (3.46) 式が成り立つ場合の充電電流について以下の時間域でべき乗則が成り立つことを導出している<sup>(40)</sup>。

$$I(t) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\tau_0} \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{-\alpha}, \quad t \ll \tau_0 \quad (3.53)$$

$$I(t) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\tau_0} \frac{1-\alpha}{\Gamma(\alpha)} \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{-(2-\alpha)}, \quad t \gg \tau_0 \quad (3.54)$$

#### 3.4 本研究のアルミ電解コンデンサモデルの新規性について

3.3 節にてアルミ電解コンデンサのインピーダンスモデルに関連する先行研究や基本となる考え方について解説した。本研究では、応答関数ベースの誘電体モデル、エッチングピット径の分布情報、エッチングピット開口部の電流集中の効果、電解液の誘電特性について検討しインピーダンスのモデル計算を行った。そこで、以下これらの項目について検討内容の概要と新規性について説明する。

##### 3.4.1 応答関数ベースの誘電体モデル

標準的なアルミ電解コンデンサのインピーダンスモデルは、LCR メーター等で周波数を掃引し測定したインピーダンスをもとに、静電容量、ESR、ESL からなる3素子モデルの各特性を周波数の関数として補間することで作成される。周波数の関数として、静電容量、ESR、ESL を完全に補間できればインピーダンスを数式にて表現できる。しかし、このインピーダンスの式から時間軸でのコンデンサの応答を計算するには、ラプラス逆変換による数学的処理が必要となる。また、コンデンサに蓄えられるエネルギーは、誘電体に蓄積される電界エネルギーである以上、そのフィルタ特性を正確に記述するには誘電体特性を正確に表現する必要がある。

そこで、多くの誘電体で認められる応答関数のべき乗則を基本とし、アルミ電解コンデンサの誘電特性についてモデル化を行った。時間軸での応答関数をベースにアルミ電解コンデンサの誘電体をモデル化し交流インピーダンスを計算するという先行研究はなく、本研究によりその有用性を示すことができた。また、応答関数により誘電体特性を記述することから、コンデンサ容量と誘電損失の間を物理的矛盾（因果律）がない形で表現できる。さらに、この検討した時間軸の応答関数のパラメータ（べき数と緩和時間）の物理的な解釈も本研究で与えることができた。

本研究ではアルミ電解コンデンサの場合について検証したが、このモデルが他の常誘電体を使用するコンデンサ（フィルムコンデンサ等）にも展開できる可能性があり、その場合アクティブローパスフィルターのパラメータ設計に有用な手法となると推察する。

#### 3.4.2 エッチングピット径の分布（バラツキ）

エッチングピット径がアルミ電解コンデンサのインピーダンス特性に大きな影響を与えることは明白であり、実際に R. H. Broadbent<sup>(18)</sup>は、エッチングピット部に対して分布定数回路のモデル化を行い、その効果について論じている。このピット部は、側面の酸化被膜から形成される静電容量とピット内に充填された電解液の抵抗が CR 回路のネットワークによって構成されており、周波数が高くなるにつれピット開口部より遠い部位の静電容量が見えなくなり容量が減少していく。また、電解液の比抵抗は温度に対して指数関数的依存性を持つので、温度に対して抵抗成分同様に静電容量変化も敏感なものとなる。従って、エッチングピット径のバラツキは、低温域のアルミ電解コンデンサのインピーダンス特性に大きな影響を与えることが予想される。

そこで、本研究においてエッチングピット径の分布を加味したモンテカルロシミュレーションの手法によるインピーダンス計算を構築した。尚、エッチングピット径の分布として、対数正規分布を用いた。実際、エッチング工程後の電極箔のピット径分布について日本蓄電器工業株式会社より頂いたデータにて、対数正規分布と考えると良いことを確認した。また、先行研究ではエッチングピット径の中心位置がポアソン分布に従うとして計算されており、正規分布より対数正規分布の方が正確にピット径分布を表現するのに適している。

#### 3.4.3 エッチングピット開口部の電流集中

アルミ電解コンデンサの直流静電容量の大部分は、エッチングピットの側面部の陽極酸化被膜にある。定格電圧 400 V 以上の高圧品（電圧が高いほどエッチングピット孔の径を大きくする必要がある）においても、エッチングによる拡面化倍率は 20 倍以上ある。従って、陽極箔のバルク表面の平坦部の面積は、全体の 5% 以下という比率である。従って、エッチングピット内にアルミ電解コンデンサの静電容量が納められていることになり、アルミ電解コンデンサを充放電する際の電流密度分布は、ピット開口部付近で極端に大きいことが予想される。また、アルミ電解コン

### 第3章 本研究モデルと従来モデルの相違点

デンサのピット開口部直下には、電解液が含浸された電解紙があり、これが陰極箔表面と陽極箔表面を電氣的に繋いでいる。電解紙が介在することで電解液中を流れる電流の経路が長くなるため、電解液の比抵抗に対し数十倍大きい抵抗率をこの部位（電解紙部）は有している。従って、ピット開口部に接する電解紙部での電流集中は、コンデンサのインピーダンス特性に影響すると推測される。

この効果を計算するために、ピット一個あたりを基本単位（単位構造）とした見方を導入し、先のピット径バラツキの統計的效果と合わせて、この効果を入れられるようなモデル化を行った。この単位構造を円筒状の形状とし周期的な境界条件を課すことで、円筒対称のポアソン方程式を解析的（ベッセル・ディニ級数展開<sup>(41)</sup>）に解くことでモデル化を行った。この計算方法とモデル化も本研究が初めての事例となる。

#### 3.4.4 電解液の誘電特性

従来アルミ電解コンデンサのインピーダンスモデル計算において、電解液は純粋な抵抗（ただし、温度変化は指数関数的な特性変化を持つ。）として計算されてきた。しかし、低温下においては電解液の比抵抗が急激に増加し誘電体の性質が現れてくる。そこで、実際に試料アルミ電解コンデンサに使用した電解液の常温での複素電導度の計測を行い電解液の誘電率を計測し、電解液の誘電率を考慮し電解液を有する部位のインピーダンス計算を行った。

### 3.5 まとめ

第3章では、コンデンサのインピーダンス計算の基本となるコンデンサの電信方程式の導出を Maxwell 方程式から行った。また、常誘電体の緩和現象に関する先行研究についてまとめ、本研究では i) 時間軸の応答関数（べき乗則）をベースとする誘電体モデルを採用したことを説明した。エッチングピット構造といった幾何学的影響については、ii) エッチングピット径の統計的バラツキの効果をモンテカルロシミュレーションにより見積もったこと、iii) エッチングピット開口部下の電流

### 第3章 本研究モデルと従来モデルの相違点

集中の効果についても解析計算（円筒座標系のポアソン方程式の解を求める）により取り入れたことを説明した。その他，電解液の誘電率も実際に計測しモデル計算に取り入れたことを説明した。以上の i) ～ iii) が，先行研究に対して新規に検討した本研究の主要な項目である。

以降，第4章にて i) 陽極酸化被膜に対する本研究の誘電体モデルについて解説する。

## 第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

第4章では、アルミ電解コンデンサの陽極酸化被膜の誘電特性についてのモデル化について主に説明する。本論においては、この応答関数を用いていかに周波数軸での誘電特性を再現できるかが主題であるが、アルミ電解コンデンサの誘電緩和現象として再起電圧現象があげられる。そこで、このモデルで採用した時間軸での応答関数の形式を再起電圧現象に対して適用し、応答関数のパラメータ（緩和時間の活性化エネルギー）について求め、インピーダンス測定の結果との比較も行った。尚、この第4章の内容について論文化している<sup>(42)</sup>。

### 4.1 誘電応答関数のモデルと複素誘電率

#### 4.1.1 誘電応答関数モデル

第3章にて説明したように、本研究の誘電体モデルは時間軸においてべき乗で減衰する応答関数を設定した。この応答関数の周波数軸での表現、即ちラプラス変換を求め、試料コンデンサの交流インピーダンスの周波数特性データ（実測値）から、時間軸の応答関数のパラメータを決定した。時間軸での応答関数モデルから周波数軸での応答関数を導いているため、自動的に周波数軸での応答関数は Kramers-Kronig の関係を満たすことになり、静電容量と損失に物理的に矛盾がない関係性（因果律）を有することになる。本研究において、陽極箔の陽極酸化被膜の応答関数を以下のように与えた。まず、時刻  $t$  における電束  $D(t)$ 、電界  $E(t)$ 、分極  $P(t)$  は、以下のように与えられる。

$$D(t) = \epsilon_0 E(t) + P(t) \quad (4.1)$$

次に分極  $P(t)$  の電界  $E(t)$  に対する応答関数  $\varphi(t)$  は、線形応答の範囲で

$$P(t) = \int_0^{\infty} \varphi(\tau) E(t-\tau) d\tau \quad (4.2)$$

と与えられる。この応答関数ののうち瞬時に応答する成分と応答遅れを示す成分に分けると、次のようになる。

#### 第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

$$\varphi(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_{r\infty} - 1)\delta(t) + \varepsilon_0\varepsilon_{r0}\varphi_0(t) \quad (4.3)$$

ここで、 $\varepsilon_{r\infty}$ は瞬時応答する分極成分の比誘電率で、 $\varepsilon_{r0}$ は遅れを示す分極成分の比誘電率である。このとき、(4.1)式は次のようになる。

$$D(t) = \varepsilon_0\varepsilon_{r\infty}E(t) + \varepsilon_0\varepsilon_{r0}\int_0^\infty \varphi_0(\tau)E(t-\tau)d\tau \quad (4.4)$$

また、応答関数 $\varphi_0(t)$ は、次の規格化条件を満たす必要がある。

$$\int_0^\infty \varphi_0(\tau)d\tau = 1 \quad (4.5)$$

遅れを示す分極成分の応答関数 $\varphi_0(t)$ として、本論では以下の関数形を仮定する。この応答関数の積分（誘電余効関数）が、 $(\tau/\tau_{di})^{1-n}\theta(\tau_{di}-\tau)$ となるよう設定した。

$$\varphi_0(\tau) = \frac{1-n}{\tau_{di}} \frac{1}{(\tau/\tau_{di})^n} \quad (4.6)$$

この応答関数のパラメータは、 $n$ と $\tau_{di}$ であり、これらは温度のみに依存する未知の関数とする。この(4.6)の応答関数は、(4.5)の規格化条件を満足する必要があるが、実際に測定を行う時間（測定周波数の逆数）に対しては十分大きく、

$$\tau_{di}\omega \gg 1 \quad (4.7)$$

が成立し、(4.5)の規格化条件を近似的に無視できるとして議論を進める。

#### 4.1.2 複素誘電率の計算（コンデンサ容量と損失角の計算式導出）

応答関数(4.6)に対する複素誘電率を求めるが、これは以下の交番電界に対する電束の応答として定義される。

$$E(t) = E_0 e^{j\omega t} \quad (4.8)$$

ここで、 $j$ は虚数単位で $\omega$ は角周波数(rad/sec)である。これを(4.4)式に代入し、

$$D(t) = \varepsilon_0 \left[ \varepsilon_{r\infty} + \varepsilon_{r0} \int_0^\infty \varphi_0(\tau) e^{j\omega\tau} d\tau \right] E(t) \quad (4.9)$$

となるので、複素誘電率 $\varepsilon_r^*(\omega)$ は次のように与えられる。

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_{r\infty} + \varepsilon_{r0} \int_0^\infty \varphi_0(\tau) e^{j\omega\tau} d\tau \quad (4.10)$$

#### 第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

(4.8)の形で交番電界を与えた時、複素誘電率の実部  $\varepsilon_r'(\omega)$  と虚部  $\varepsilon_r''(\omega)$  と複素誘電率  $\varepsilon_r^*(\omega)$  は次の式で結ばれる。

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) - j\varepsilon_r''(\omega) \quad (4.11)$$

(4.9)式に(4.6)式の応答関数を代入すれば、複素誘電率が得られる。(4.6)式のラプラス変換は、次のようになる。

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \varphi_0(\tau) e^{j\omega\tau} d\tau &= \int_0^\infty \frac{1-n}{\tau_{di}} \left( \frac{\tau}{\tau_{di}} \right)^{-n} e^{j\omega\tau} d\tau \\ &= \Gamma(2-n)(\tau_{di}\omega)^{-(1-n)} e^{-j\frac{1-n}{2}\pi} \end{aligned} \quad (4.12)$$

ここで、 $\Gamma(2-n)$  はガンマ関数である。よって、 $\varepsilon_r^*(\omega)$ 、 $\varepsilon_r'(\omega)$ 、 $\varepsilon_r''(\omega)$  に対して以下の数式を得る。

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_{r\infty} + \varepsilon_{r0}\Gamma(2-n)(\tau_{di}\omega)^{-(1-n)} e^{-j\frac{1-n}{2}\pi} \quad (4.13)$$

$$\varepsilon_r'(\omega) = \varepsilon_{r\infty} + \varepsilon_{r0}\Gamma(2-n)(\tau_{di}\omega)^{-(1-n)} \cos\left(\frac{1-n}{2}\pi\right) \quad (4.14)$$

$$\varepsilon_r''(\omega) = \varepsilon_{r0}\Gamma(2-n)(\tau_{di}\omega)^{-(1-n)} \sin\left(\frac{1-n}{2}\pi\right) \quad (4.15)$$

さらに、損失角は、 $\tan\delta_{di} = \varepsilon_r''(\omega)/\varepsilon_r'(\omega)$  で与えられるので、

$$\tan\delta_{di} = \frac{(\varepsilon_{r0}/\varepsilon_{r\infty})(\tau_{di}\omega)^{-(1-n)}\Gamma(2-n)\sin\frac{1-n}{2}\pi}{1+(\varepsilon_{r0}/\varepsilon_{r\infty})(\tau_{di}\omega)^{-(1-n)}\Gamma(2-n)\cos\frac{1-n}{2}\pi} \quad (4.16)$$

と求められる。本応答関数にて試料コンデンサの誘電特性を補間したとき、 $\varepsilon_{r\infty} \ll \varepsilon_{r0}$  の関係が成り立つ場合、損失角は次のような簡単な式になる。

$$\tan\delta_{di} = \tan\frac{1-n}{2}\pi, \quad \text{for } \varepsilon_{r\infty} \ll \varepsilon_{r0} \quad (4.17)$$

また、アルミ電解コンデンサの陽極酸化被膜の厚さを  $d$ 、面積を  $S$  とした時のコンデンサの静電容量  $C(\omega)$  は以下のように与えられることになる。

$$C(\omega) = \varepsilon_0 \frac{S}{d} \left[ \varepsilon_{r\infty} + \varepsilon_{r0} (\tau_{di} \omega)^{-(1-n)} \Gamma(2-n) \cos \frac{1-n}{2} \pi \right] \quad (4.18)$$

### 4.1.3 試験試料コンデンサと実験方法

#### 試験試料コンデンサ

1) 定格, サイズ, 形状

- ・ 定格電圧 : 400 V
- ・ 定格容量 : 280  $\mu$ F
- ・ サイズ :  $\phi$  25 mm  $\times$  L 40 mm の円筒型
- ・ 端子形状 : スナップイン (CE692 形)

2) コンデンサ素子の材料

陽極箔 : HEC 製 120HB15S-580VF

陰極箔 : JCC 製 50CK

電解紙 : NKK 製 PE4-30

電解液 : エチレングリコール (EG) 系溶媒の有機酸アンモニウム塩  
比抵抗(600  $\Omega$ cm / 30  $^{\circ}$ C)

#### 実験方法

##### 計測器

- ・ Agilent 製インピーダンスアナライザ E4980A

##### 試験槽

- ・ タバイ製強制対流式恒温槽 MC-811T

##### 結線方法とキャリブレーション

- ・ 4端子対法 (特性インピーダンス 50 $\Omega$  の 1m 同軸ケーブル) にて, 2) 恒温槽に置かれたコンデンサ試料と計測器 E4980A と結線する。
- ・ キャリブレーションは, 室温にて試料コンデンサと結線するケーブル先端部でオープン補正とショート補正を行う。

## 第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

### 測定温度と測定周波数

- ・測定温度：-40 °C, -25 °C, -10 °C, 0 °C, 20 °C, 25 °C, 40 °C, 60 °C, 85 °C, 105 °C
- ・測定周波数：20 Hz, 60 Hz, 100 Hz, 120 Hz, 200 Hz, 300 Hz, 360 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 2 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 20 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 200 kHz, 500 kHz, 1 MHz

### 測定項目

- ・インピーダンスの絶対値と位相角

### 4.1.4 実験値からの各種パラメータ値推定

得られたインピーダンスデータから、応答関数 (4.6) 式のパラメータ抽出を行った。応答関数 (4.6) 式のパラメータは、 $1-n$  と  $\tau_{di}$  であるが、初めに静電容量の計測値から、測定温度ごとのパラメータ値  $1-n$  の抽出を行った。 $\epsilon_{r\infty} \ll \epsilon_{r0}$  の仮定のもと、(4.18)式の自然対数を取ると、以下の式を得る。

$$\ln C(\omega) \approx \ln \left[ \epsilon_0 \epsilon_{r0} \alpha \frac{S}{d} \right] + \ln \left[ \Gamma(2-n) \cos \frac{1-n}{2} \pi \right] - (1-n) \ln \omega \quad (4.19)$$

ただし、 $\alpha = \tau_{di}^{-(1-n)}$  である。この式から、試料コンデンサの陽極酸化被膜の応答が (4.6)式で表しうるのであれば、コンデンサ容量の対数と周波数の対数は比例関係にあり、且つその傾きがパラメータ  $1-n$  に相当することになる。図 4.1 は、測定容量と測定周波数の両対数プロットであるが、測定温度が 0 °C以下で高い周波数側に見られる急激な容量減少を除くと、コンデンサ容量は周波数に対してべき乗則が成立していることがわかる。このべき乗則からのズレは、低温での電解液比抵抗が指数関数的に増加しエッチングピット部の容量成分が見えなくなるためである。従って、図 4.1 において、直線性が確認できる範囲でパラメータ  $1-n$  の抽出を行えばよい。表 4.1 は、パラメータの抽出を行った結果について纏めたものである。尚、-40 °C の容量測定値は電解液比抵抗が高く、波数全域においてピット部の幾何学形状による効果しか見えないため除外した。

第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

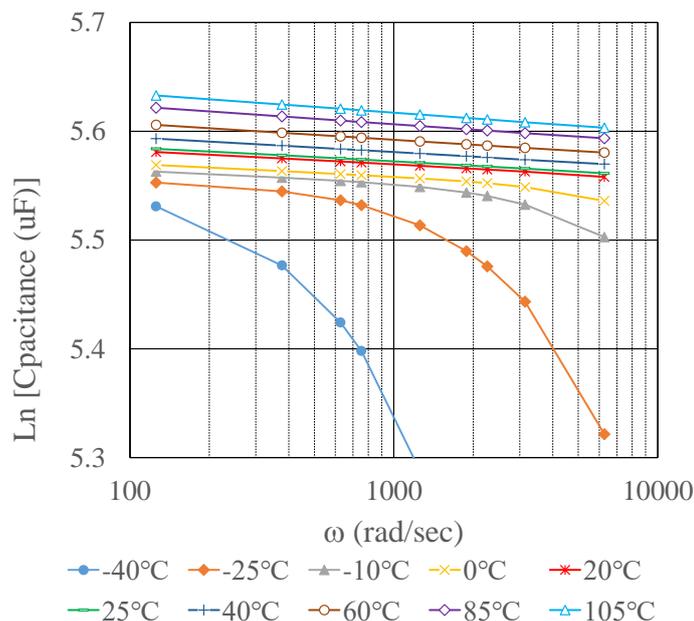


図 4.1 静電容量と各周波数

表 4.1. パラメータ $(1-n) \times 10^4$ の抽出結果と周波数範囲

試料 No.	-25 °C	-10 °C	0 °C	20 °C	25 °C	40 °C	60 °C	85 °C	105 °C
#1	7.428	5.182	5.290	5.640	5.806	6.063	6.568	7.257	7.635
#2	7.373	5.178	5.307	5.607	5.774	6.010	6.502	7.190	7.579
#3	7.509	5.225	5.325	5.609	5.776	6.003	6.494	7.180	7.562
周波数範囲	20	20	20	20			20		
(Hz)	~ 60	~ 100	~ 200	~ 500			~ 1000		

次に、パラメータ  $1-n$  の温度依存性であるが、このパラメータの物理的な意味が不明であるので、アレニウスプロットと絶対温度に対するプロットを行った。その結果が、図 4.2(a)(b)である。尚、 $-25\text{ °C}$ 以下の値は除外している。これは、 $-25\text{ °C}$ の値はピット部の容量減少による影響を受けており、純粋な誘電体の特性を反映したものではないためである。後ほど、誘電損失角の解析で再度説明する。アレニウス

#### 第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

プロットに対しては、以下の結果を得た。

$$1-n(T) = 2.152 \times 10^{-2} \exp[-394.3/T] \quad \text{for } \geq 293 \text{ K} \quad (4.20)$$

$$1-n(T) = 1.128 \times 10^{-2} \exp[-204.5/T] \quad \text{for } \leq 293 \text{ K} \quad (4.21)$$

この場合、20℃付近で活性化エネルギーが変化するような式になった。一方、単純に絶対零度でゼロを通る直線で補間した場合が、図4.2(b)である。

$$1-n(T) = 1.966 \times 10^{-5} T \equiv \beta T \quad (4.22)$$

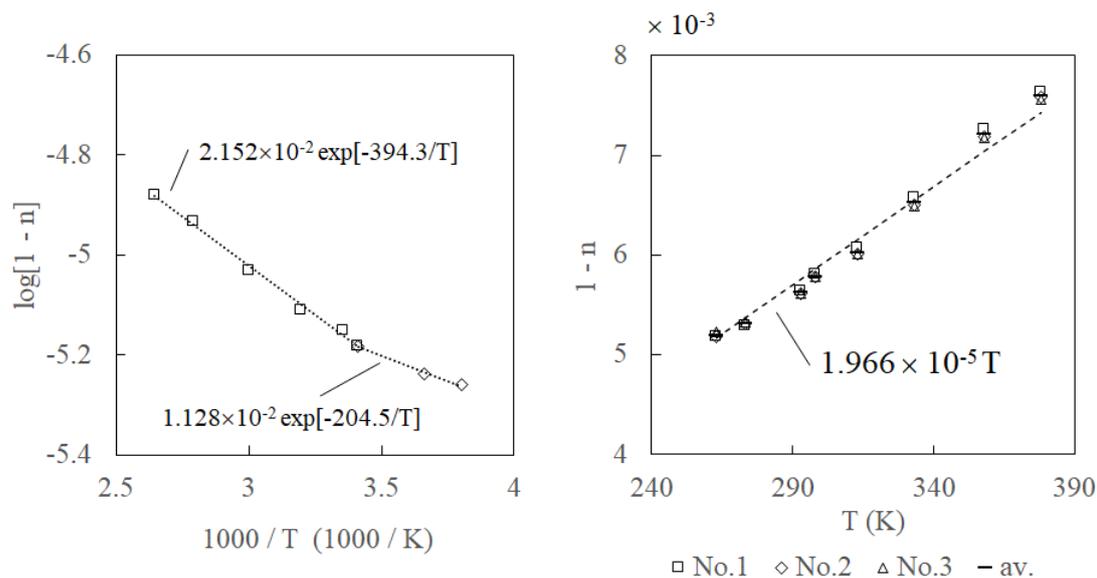


図 4.2(a) アレニウスプロット

図 4.2(b) 絶対温度プロット

アレニウス式か単純な絶対温度比例の式となるかは、より広い温度範囲、特に低温側での測定が必要と考えられる。しかし、電解液を使用するアルミ電解コンデンサの場合、低温での電解液抵抗率の指数関数的増大により、エッチングピットを持つ陽極箔に対して、このパラメータ  $1-n$  の温度依存性を見積もることは不可能である。よって、平坦化成箔（未エッチングのプレーン箔を陽極酸化したもの）にて確認するような実験を行い確認する必要がある。また、3章にて紹介した陽極酸化被膜に関する F. Argall の研究結果<sup>(37)</sup>を見ると、陽極酸化被膜の対向電極の種類によって誘電特性が変化している。よって、電解液による対向電極でなければ、電解コンデンサとしてのパラメータ  $1-n$  の真値が得られないと推測される。後の考察で説

#### 第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

明するが, Gevers の理論<sup>(34)</sup>に基づいた場合の緩和時間の活性化エネルギー分布が, パラメータ  $1-n$  の絶対温度に対する比例係数  $\equiv \beta$  と一致することを本研究で示すことができた。従って, アレニウス則よりも単純な比例式(4.22)の方が妥当であると考えられる。

次に, 容量変化と損失角との関係性について確認する。3章で述べたように誘電率の実部（容量性）と虚部（損失）は, Kramers-Kronig の関係, つまり因果律で繋がっている。本研究で用いた誘電関数においては(4.16)式または(4.17)式が, この関係性を示す式である。従って, 静電容量の周波数変化に対して導かれたパラメータ  $1-n$  と誘電損失角  $\tan \delta_{di}$  の実測値に対して(4.16)式または(4.17)式が成立することが示されれば, この応答関数の表現 (4.6) 式が損失という観点からも成立することとなる。

アルミ電解コンデンサやタンタル電解コンデンサにおいて, 誘電体被膜の損失角を見積もる方法として, リアクタンス( $X_c=1/\omega C$ )に対する等価直列抵抗(ESR)をプロットした際の直線の傾きを求めることが一般的に行われている<sup>(43)</sup>。

この方法を用いて, 試料コンデンサの誘電体損失角の見積もりを行った。その結果と表 4.1 のパラメータを用いて計算した  $\tan(1-n)\pi/2$  の値との比較を図 4.3 のように行った。尚, 参考に,  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $105\text{ }^\circ\text{C}$  の  $X_c$ -ESR プロットの結果を図 4.4 に掲載する。図 4.3 を見ると,  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  の値を除き静電容量の周波数変化のパラメータ  $1-n$  から計算した損失角と  $X_c$ -ESR プロットから推定した損失角が一致している。従って, アルミ電解コンデンサに応答関数(4.6)を用いてモデル化した場合, (4.17)式が成立することがわかる。つまり, 本モデルにおいては,  $\epsilon_{r\infty} \ll \epsilon_{r0}$  の関係が成立する。

第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

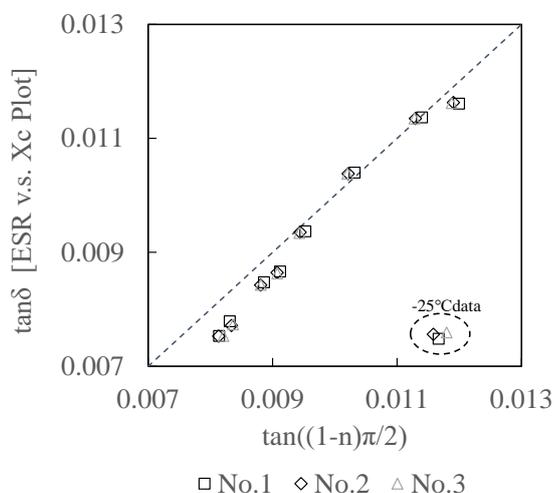


図 4.3 誘電損失角の見積もり比較

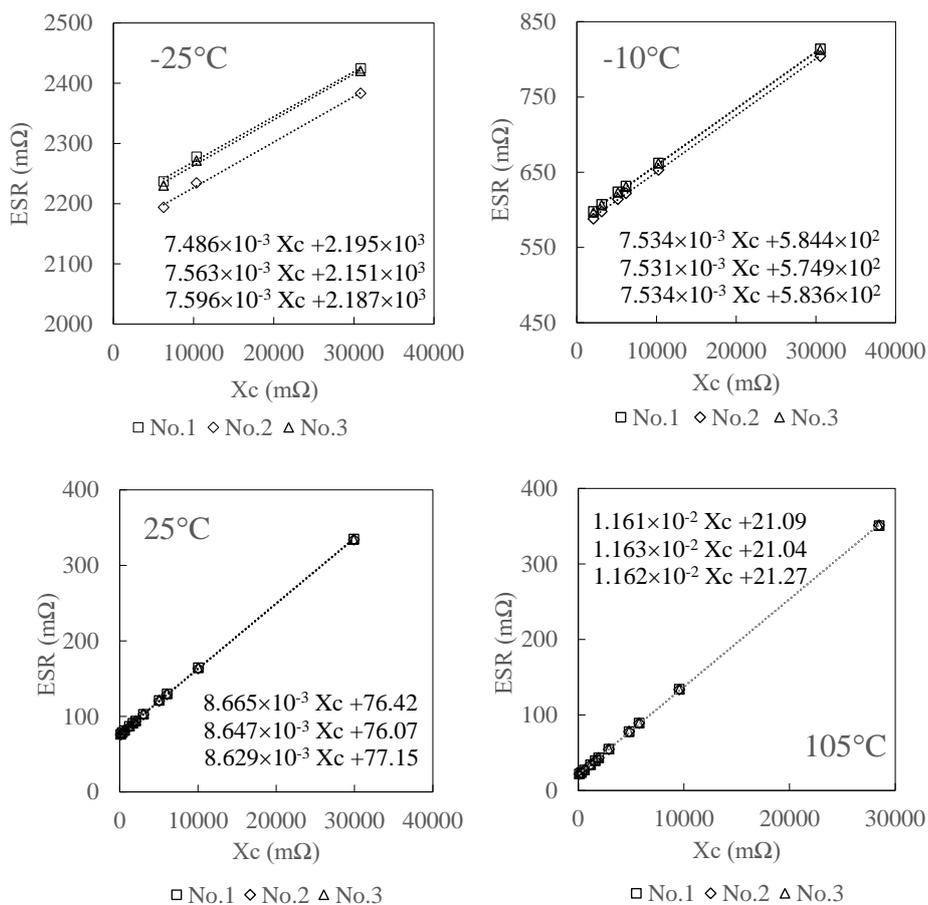


図 4.4 Xc-ESR プロット

#### 第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

パラメータ  $1-n$  についての見積もり，さらには，誘電損失との関係性（Kramers-Kronig の関係式）の検証ができたので，応答関数(4.6)の残るパラメータは，応答時間の尺度となるパラメータ  $\tau_{di}$  と誘電緩和に対する誘電率  $\epsilon_{r0}$  となる。本モデル計算において， $\epsilon_{r0}$  の温度変化は小さいと考え，主に緩和時間  $\tau_{di}$  が温度依存するとし計算を進める。その理由であるが，以下のように推察される。通常，常誘電体相において誘電率の静的極限  $\epsilon_{r0}$  は，キュリーワイス則，即ち絶対温度に逆比例し温度に対して減少する。これは，熱力学的に解釈すると誘電体のエントロピーが，電界によって双極子の配向がそろい減少することを示唆している。一方，図 4.1 の本研究の対象試料であるアルミ電解コンデンサの静電容量の温度周波数特性を見ると，温度に対して静電容量が増加している。また，界面分極がアルミ酸化被膜内のイオン分布に起因しているのであれば，電界をかけることでイオンが界面に局在する方向になり，エントロピーも減少する方向と考えられる。従って，図 4.1 の計測範囲においては， $\epsilon_{r0}$  の温度特性よりも緩和時間  $\tau_{di}$  の温度依存性が測定領域において支配的であり，結果として温度に対して静電容量が増加している状況にあると考えられる。

また，誘電緩和現象における緩和時間は，多くの物質でアレニウス則に従うことが確認されている。Gevers の理論<sup>(34)</sup>においても，無定形固体に対する応答関数の緩和時間がアレニウス則に従うと仮定している。そこで，本論においても緩和時間パラメータに対して，次の式を仮定する。

$$\tau_{di}(T) = \tau_0 \exp[u/T] \quad (4.23)$$

ここで， $u$  は定数で活性化エネルギー(K)を表し， $\tau_0$  は結晶学の欠陥理論で考えるところのジャンプ頻度の逆数（ジャンプの間隔時間）のようなものと考えられる。これらのパラメータ  $u$ ， $\tau_0$  及び応答関数のべき数の温度係数  $\beta$ ，誘電体の表面積と厚みから決まる物理量： $\epsilon_0 \epsilon_{r0} d/S$  について，静電容量測定値（20 Hz～1 kHz，20 °C～105 °C）を用いて最適化計算を行った。尚，最適化を行う際の各パラメータの初期値と最適化後のパラメータ値を表 4.2 に掲載する。

第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

表4.2. 陽極酸化被膜誘電特性パラメータの最適化

パラメータ	初期値	最適化後	単位
$\epsilon_{od}/S$	22.0	21.72	$\mu\text{F}$
$\epsilon_{r\infty}$	1.0	1.006	-
$\epsilon_r0$	10.0	9.852	-
$\beta$	$1.966 \times 10^{-5}$	$2.169 \times 10^{-5}$	$\text{K}^{-1}$
$\tau_0$	$5.526 \times 10^{-16}$	$2.837 \times 10^{-16}$	sec.
$u$	2790	2886	K

図 4.5 は、表 4.2 の最適化後のパラメータ値を用いて(4.18)式で計算した静電容量と実測値とを比較したグラフである。

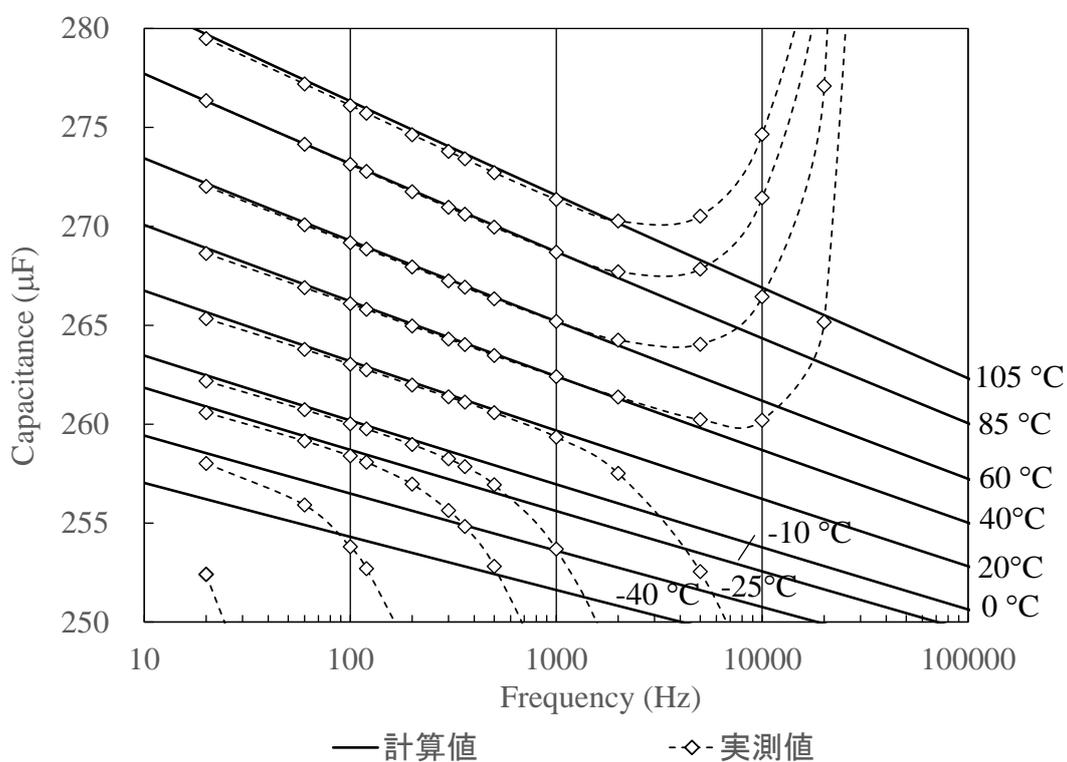


図 4.5 (4.17)式の計算値と実測値の比較

#### 第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

パラメータ最適化は 20 °C～105 °C までの測定値に対して行ったにも関わらず、20 °C 以下の測定値に対しても良い一致を示している。また、表 4.2 の最適化後のパラメータ値を(4.23)式に代入し各温度での緩和時間を計算した結果を表 4.3 に記載した。

表 4.3. 最適化パラメータ(表 4.2)から求めた各温度での緩和時間  $\tau_{di}(T)$

温度	-25 °C	-10 °C	0 °C	20 °C	25 °C	40 °C	60 °C	85 °C	105 °C
$\tau_{di}(T) \times 10^{12}$ (sec)	32.12	16.54	11.07	5.378	4.558	2.866	1.647	0.8993	0.5870

緩和時間の活性化エネルギーとしては、2886 K、つまり 0.249 eV という値を、緩和時間の低温極限にあたるパラメータ  $\tau_0$  としては、 $2.837 \times 10^{-16}$  sec. という値を最適化の結果得た。従って、緩和時間のオーダーは、測定周波数の範囲で  $\tau_{di}\omega > 1$  という仮定に対して小さい値になってしまった。しかし、 $(\tau_{di}\omega)^{-(1-n)}$  の値は、1.008～

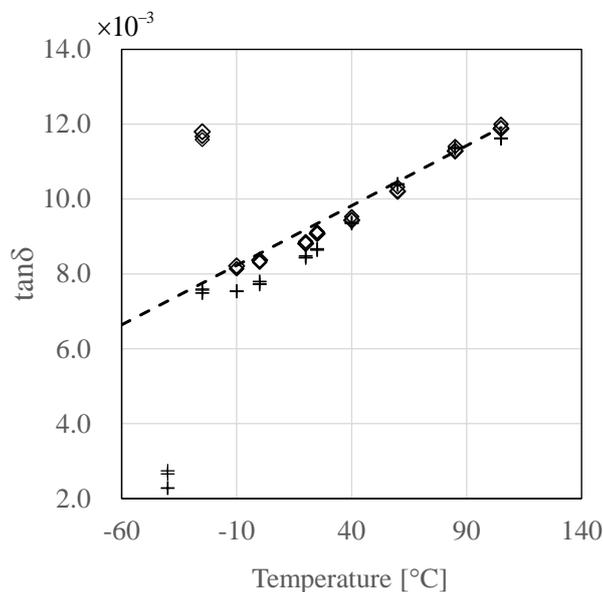


図 4.6 (4.17)式の計算値と実測値の比較

破線：(4.25)のパラメータを用いて(4.16)式で計算

◇：図の各温度での  $1-n$  の値から(4.17)式で計算

⊕：Xc-ESR プロットから求めた値

1.055 (20°C~105°C, 125rad/sec~6.283×10<sup>3</sup>rad/sec.)の範囲にあり, 結果として(4.17)式が成立している。

図 4.6 は, パラメータ  $1-n$ , つまり静電容量の測定値より求めた損失角と, Xc-ESR プロットから直接的に求めた損失角について比較したものである。表 4.2 のパラメータ値を用いて(4.16)式で計算した損失角と Xc-ESR プロットから見積もられた損失角は-40 °Cの値を除き良い一致を示している。-40 °Cにおいてはエッチングピット部の幾何学的影響により Xc-ESR プロットから求めた損失角は, 誘電体の損失角を反映していないためと考えられる。

#### 4.1.5 誘電応答関数の各種パラメータの物理的解釈と考察

3.3.1 にて常誘電体の誘電体によく用いられる複素誘電率の形式について紹介した。この中で最もよく用いられるのは Cole-Cole 型の(3.46)の式であるが, これを実部と虚部に分けると次のようになる。

$$\varepsilon_r' - \varepsilon_{r\infty} = \frac{\varepsilon_{r0} [1 + (\omega\tau)^{1-n} \sin \frac{n}{2} \pi]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-n} \sin \frac{n}{2} \pi + (\omega\tau)^{2(1-n)}} \quad (4.24)$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{\varepsilon_{r0} (\omega\tau)^{1-n} \cos \frac{n}{2} \pi}{1 + 2(\omega\tau)^{1-n} \sin \frac{n}{2} \pi + (\omega\tau)^{2(1-n)}} \quad (4.25)$$

この式において  $\omega\tau \gg 1$  と  $1-n \approx 0$  が成り立つ場合, (4.24)と(4.25)は(4.14)と(4.15)に一致する。しかし, 試験試料コンデンサに対して得られた表 4.2 の最適化パラメータから計算される測定周波数域の  $\omega\tau_{di}$  は,  $10^{-11} \sim 10^{-8}$  の範囲にある。アルミ電解コンデンサの陽極酸化被膜は, 酸化アルミやその水和物等から形成されているが, 一般的な酸化アルミニウムセラミックスの比誘電率は 9.0~11.5, 水酸化アルミニウムの比誘電率は凡そ 5.0 の値が, 周波数域  $10^2 \sim 10^9$  Hz に対して報告されている。これらの比誘電率の値は, (4.24)及び(4.25)式の  $\varepsilon_{r\infty}$  の値である。一方, 表 4.2 の最適

#### 第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

化パラメータでは、 $\epsilon_{\infty}=1.004$  となっており、これは真空の比誘電率を表している。

この一般的な Cole-Cole 則と矛盾する点があるにも関わらず応答関数(4.6)をベースにした複素誘電率の式(4.13)が、試料コンデンサの静電容量と損失角を上手に表現できている。これらのことから、応答関数(4.6)、誘電率に関する式(4.13)～(4.15)、損失角に関する式(4.16)及び(4.17)は、陽極酸化被膜の誘電特性を表す式として、計測した領域内(図 4.1 参照)において近似的に成立していると考えられる。しかし、応答関数は、規格化条件(4.5)を正確に満足せず、従って、誘電緩和が  $[0; \tau_{di}]$  で終了するという制約を除外する必要がある。また、最適化して得られた誘電率  $\epsilon_{r0}=9.852$  は、一般的なアルミナの比誘電率 (1 MHz 域) の値を含んだものであると推測される。さらに、最適化して得られたパラメータ  $\tau_0=2.837 \times 10^{-16}$  sec. は、Gevers and du Pre の論文に記載されている  $10^{-13} \sim 10^{-20}$  sec. 内にあり、活性化エネルギー  $u=2886$  K が結晶中をホッピングする格子間イオンや欠陥のエネルギーレベルである<sup>(34)</sup>。そこで、(4.23)の緩和時間の式や(4.22)のパラメータ  $\beta$  の物理的な意味を導くために、Gevers の理論<sup>(34)</sup>を参照し、以下の活性化エネルギー分布関数を導入して考察を進める。

$$\varphi_0(t) = \int_0^{\infty} \frac{k(\tau)}{\tau} e^{-t/\tau} d\tau \quad (4.26)$$

$$k(\tau) = \frac{1}{2\pi j\tau} \int_{c-j\infty}^{c+j\infty} \varphi_0(t) e^{t/\tau} dt \quad (4.27)$$

$$\varphi_0(t) = \frac{1-n}{\tau_{di}} \frac{1}{(t/\tau_{di})^n} \quad (4.6) \text{再}$$

$$\tau_{di}(T) = \tau_0 \exp[u/T] \quad (4.23) \text{再}$$

$$1-n(T) = \beta T \quad (4.22) \text{再}$$

ここで、 $k(\tau)$  は一般的に緩和時間分布関数と呼ばれる関数である。規格化条件(4.5)についての制約は除外して考える必要があるが、計算を進め考察する上で(4.5)に相当する  $k(\tau)$  の規格化条件を与えておく。

$$\int_0^{\infty} k(\tau) d\tau = 1 \quad (4.28)$$

(4.6)式の応答関数を(4.27)式に代入し、 $k(\tau)$ に対して次の式を得る。

$$k(\tau) = \frac{1-n}{\Gamma(n)} \frac{1}{\tau_{di}} \frac{1}{(\tau/\tau_{di})^n} \quad (4.29)$$

(4.26)の積分区間を、 $[0; \tau_0]$ と $(\tau_0; \infty)$ に分け、以下のように2つの応答関数を定義する。

$$\varphi_0(t) = \int_0^{\tau_0} \frac{k(\tau)}{\tau} e^{-t/\tau} d\tau + \int_{\tau_0}^{\infty} \frac{k(\tau)}{\tau} e^{-t/\tau} d\tau \quad (4.30)$$

$$\varphi_{HF}(t) \equiv \int_0^{\tau_0} \frac{k(\tau)}{\tau} e^{-t/\tau} d\tau \quad (4.31)$$

$$\varphi_{LF}(t) \equiv \int_{\tau_0}^{\infty} \frac{k(\tau)}{\tau} e^{-t/\tau} d\tau \quad (4.32)$$

この(4.31)と(4.32)に対して、規格化条件(4.28)を適用すると、以下のようなになる。

$$\varphi_{HF}(t) = \frac{1-n}{\tau_{di}} \frac{1}{(\tau/\tau_{di})^n} \frac{\gamma(n, t/\tau_0)}{\Gamma(n)} \quad (4.33)$$

$$\varphi_{LF}(t) = \frac{1-n}{\tau_{di}} \frac{1}{(\tau/\tau_{di})^n} \frac{1-\gamma(n, t/\tau_0)}{\Gamma(n)} \quad (4.34)$$

ここで、 $\gamma(n, t/\tau_0)$ は下側不完全ガンマ関数であり、 $n \approx 1$ のもと次のような近似式が成立する。

$$\gamma(n, t/\tau_0) = \int_{t/\tau_0}^{\infty} p^{n-1} e^{-p} dp \approx \int_{t/\tau_0}^{\infty} e^{-p} dp = e^{-t/\tau_0} \quad (4.35)$$

よって、(4.33)式は、次のように近似でき、

$$\varphi_{HF}(t) \approx \varphi_0(t) e^{-t/\tau_0} \quad (4.36)$$

さらに(4.36)式のラプラス変換は、以下のように与えられる。

$$\varphi_{HF}(\omega) \approx \int_0^{\infty} \varphi_0(t) e^{-j(\omega+1/\tau_0)t} dt \quad (4.37)$$

#### 第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

(4.37)式に応答関数(4.6)を代入し、 $\varphi_{HF}(\omega)$ の近似式が以下のように求められる。

$$\varphi_{HF}(\omega) \approx [\tau_{di} / (j\omega + 1/\tau_0)]^{-(1-n)} \Gamma(2-n) \quad (4.38)$$

$\omega \ll 1/\tau_0$ という関係が成り立つとき（表4.2のパラメータに対しては全測定周波数域で成立）、(4.38)式は次のように近似計算できる。

$$\varphi_{HF}(\omega) \approx (\tau_{di} / \tau_0)^{-(1-n)} \Gamma(2-n) = e^{-\beta u} \Gamma(1 + \beta T) \quad (4.39)$$

この式の導出にあたり、(4.22)式と(4.23)式を用いている。ここで注目すべきは、(4.39)の値が正の実数定数である点であり、応答関数の短時間応答する成分は損失がないことになる。パラメータ値 ( $\beta = 2.169 \times 10^{-5}$ ,  $u = 2886$  K) に対して計算した(4.39)式の値を表4.4に示す。300 K ~ 400 K 温度範囲で、0.935 ~ 0.937の値となっており、試験試料コンデンサにおいて  $\omega < 1/\tau_0$ の範囲に全静電容量の94%が入っていることになる。

表4.4.  $\varphi_{HF}$ の値 ( $\beta = 2.169 \times 10^{-5}$ ,  $u = 2886$  K)

温度	-40 °C	-25 °C	27 °C	105 °C	127 °C
$\varphi_{HF}$	0.9366	0.9364	0.9358	0.9349	0.9347

従って、今回の試験コンデンサにおける無損失の短時間応答する成分の比誘電率は、凡そ10.3となる。これは、一般的なアルミナセラミックスの1 MHzの値と一致する。アルミ電解コンデンサの使用温度範囲 (-55 °C ~ 150 °C) において、 $\beta T \ll \beta u \ll 1$ が成立する。このとき、(4.39)式は、次のように近似できる。

$$\varphi_{HF}(\omega) \approx e^{-\beta u} \Gamma(1 + \beta T) \approx 1 - \beta u \quad (4.40)$$

この式は、応答周波数が  $1/2\pi\tau_0$ 以下にある遅い緩和を示す双極子の占有比が  $\beta u$ であることを述べている。従って、 $\beta$ は遅い応答を示す分極のエネルギー分布に相当する物理量であると推測される。アルミ電解コンデンサにおける遅い緩和現象は、陽極酸化被膜内にある移動可能であるが電導に寄与しないイオン（フレンケル欠陥などの格子間イオン等）の移動によって発生する双極子（界面分極）に起因すると推察される。これらのイオンのジャンプ過程におけるエネルギーが、活性化エネルギー

#### 第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

ギーの起源と考えられる。

ここで、これらのジャンプが可能なイオンのポテンシャル障壁のエネルギー分布を以下のように仮定する。

$$f(v)dv \quad (4.41)$$

はポテンシャル障壁が  $v \sim v + dv$  にあるイオン（双極子）の相対的占有率である。さらに、緩和時間分布関数  $k(\tau)$  の  $\tau$  とエネルギー分布関数  $f(v)$  の  $v$  との間に以下のような関係があると仮定する。

$$\tau = \tau_0 \exp(v/T) \quad (4.42)$$

緩和時間分布関数  $k(\tau)$  の規格化条件を先の緩和関数と同様に  $\tau_0$  で分離する。

$$\int_0^{\tau_0} k(\tau)d\tau + \int_{\tau_0}^{\infty} k(\tau)d\tau = 1 \quad (4.43)$$

(4.29)式を(4.43)式の第一項に代入し、 $\tau_{di}$  に(4.23)を用いると以下の式を得る。

$$\int_0^{\tau_0} k(\tau)d\tau = \frac{1}{\Gamma(n)} \left( \frac{\tau_0}{\tau_{di}} \right)^{1-n} = \frac{1}{\Gamma(n)} \exp \left[ -(1-n) \frac{u}{T} \right] \quad (4.44)$$

この式と(4.43)から、次の関係式を得る。

$$\int_{\tau_0}^{\infty} k(\tau)d\tau = 1 - \frac{1}{\Gamma(n)} \exp \left[ -(1-n) \frac{u}{T} \right] \quad (4.45)$$

次に、エネルギー分布関数  $f(v)$  と緩和時間分布関数  $k(\tau)$  の間の関係を導く、 $f(v)dv = k(\tau)d\tau$  の関係より、

$$f(v) = k(\tau) \frac{d\tau}{dv} \quad (4.46)$$

さらに、(4.42)の関係から(4.46)式は次のようになる。

$$f(T \log(\tau/\tau_0)) = k(\tau) \frac{\tau}{T} \quad (4.47)$$

この  $k(\tau)$  に(4.29)を代入し、次の関係式を得る。

$$f(T \log(\tau/\tau_0)) = \frac{1}{T} \frac{1-n}{\Gamma(n)} \frac{1}{(\tau/\tau_{di})^{n-1}} \quad (4.48)$$

#### 第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

この式の両辺の $\tau$ に関する次元を考え、以下のような形を持つと仮定する。ただし、 $A$ はエネルギーの逆数の次元の定数である。

$$f(v) = A \exp\left[(1-n)\frac{v}{T}\right] \quad (4.49)$$

この式の $v$ に $T \log(\tau/\tau_0)$ を代入し(4.48)と比較すると、定数 $A$ は以下のように与えられる。

$$A = \frac{1}{T} \frac{1-n}{\Gamma(n)} \left(\frac{\tau_0}{\tau_{di}}\right)^{1-n} \quad (4.50)$$

よって、 $[\tau_0; \tau_\infty]$ の緩和時間の範囲にあるエネルギー分布関数は、次のように与えられる。

$$f(v) = \frac{1}{T} \frac{1-n}{\Gamma(n)} \exp\left[(1-n)\frac{v-u}{T}\right] \quad (4.51)$$

この分布が高いエネルギー領域まで成り立つとすると $v$ の増加関数なので矛盾が生じてしまう。実際には、この分布関数はあるエネルギーから減少するはずである。

この減少するエネルギーは、分布(4.51)の積分が規格化条件の値から決まる上限値： $v_\infty$ 位であろうと推測される。即ち、

$$\int_0^{v_\infty} f(v) dv = 1 - \frac{1}{\Gamma(n)} \exp\left[-(1-n)\frac{u}{T}\right] \quad (4.52)$$

(4.49)の $f(v)$ を上式に代入し、 $v_\infty$ を求めると次のようになる。

$$v_\infty = u + \frac{T}{1-n} \log \Gamma(n) \quad (4.53)$$

この式の意味するところは、 $v_\infty$ 以下のエネルギー障壁に挟まれた欠陥イオン（双極子）が、誘電緩和に寄与するということである。 $1-n = \beta T \equiv \delta \ll 1$ の条件のもと、(4.53)式の近似式を導くと、

$$v_\infty = u + \frac{1}{\beta} \log \Gamma(1-\beta T) \approx u + \gamma T + \left(\frac{\gamma^2}{4} + \frac{\pi^2}{12}\right) \beta T^2 + O(\delta^3) \quad (4.54)$$

という式を得る。ここで、 $\gamma$ はオイラ一定数で5桁の精度で0.5772の値である。従

#### 第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

って、活性化エネルギー  $u$  は、誘電緩和に寄与できるイオン（双極子）の上限エネルギーと解釈でき、温度上昇につれ誘電緩和に寄与するイオン（双極子）が増えていくことを(4.53)式は表している。

次に(4.51)式についても同様に  $1-n = \beta T \equiv \delta \ll 1$  の条件のもと近似計算を行うと次の式を得る。

$$f(v) = \beta \left\{ 1 - \gamma \beta T + \left( \gamma^2 - \frac{\pi^2}{6} \right) \frac{(\beta T)^2}{2} + O(\delta^3) \right\} e^{\beta(v-u)} \quad (4.55)$$

$\beta$  は小さい値であるので、エネルギー分布関数は定数に等しいと考えられ、よって  $\beta$  の物理的な意味は、エネルギー分布関数の大きさを意味していることがわかる。

次に、誘電率や誘電損失をエネルギー分布関数であらわすことを考える。そこで、応答関数の応答時間分布関数で表現した式(4.30)のラプラス変換をとり、(4.39)の結果と(4.46)の関係を用いると、誘電率の実部と虚部について以下の式を得る。

$$\varepsilon_r'(\omega) = \varepsilon_{r\infty} + \varepsilon_{r0} e^{-\beta u} \Gamma(1 + \beta T) + \varepsilon_{r0} \int_0^\infty dv \frac{f(v)}{1 + \omega^2 \tau_{di}^2} \theta(v_\infty - v) \quad (4.56)$$

$$\varepsilon_r''(\omega) = \varepsilon_{r0} \int_0^\infty dv \frac{\omega \tau_{di}}{1 + \omega^2 \tau_{di}^2} f(v) \theta(v_\infty - v) \quad (4.57)$$

ここで、Gevers の理論<sup>(34)</sup>に従って、 $\omega \tau_{di}$  の項に対してパラメータ  $\bar{v}$  を導入し次の式で書き改める。

$$\omega \tau_{di} = \omega \tau_0 e^{v/T} \equiv e^{(v-\bar{v})/T} \quad (4.58)$$

この時、(4.56)式と(4.57)式は次のようになり、

$$\varepsilon_r'(\omega) = \varepsilon_{r\infty} + \varepsilon_{r0} e^{-\beta u} \Gamma(1 + \beta T) + \varepsilon_{r0} \int_0^\infty dv \frac{f(v)}{1 + e^{2(v-\bar{v})/T}} \theta(v_\infty - v) \quad (4.59)$$

$$\varepsilon_r''(\omega) = \varepsilon_{r0} \int_0^\infty dv \frac{e^{(v-\bar{v})/T}}{1 + e^{2(v-\bar{v})/T}} f(v) \theta(v_\infty - v) \quad (4.60)$$

さらに、 $\bar{v} < v_\infty$  が成立する場合、上式の積分は Gevers の理論<sup>(34)</sup>に従って次のように近似できる。

第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

$$\varepsilon_r'(\omega) \approx \varepsilon_{r\infty} + \varepsilon_{r0} e^{-\beta u} \Gamma(1 + \beta T) + \varepsilon_{r0} \int_0^{\bar{v}} dv f(v) \quad (4.61)$$

$$\varepsilon_r''(\omega) \approx \varepsilon_{r0} f(\bar{v}) \frac{\pi}{2} T \quad (4.62)$$

(4.39)式以下に議論したよう、この応答関数モデルに対しては、 $\varepsilon_{r\infty} + \varepsilon_{r0} \approx \varepsilon_{r0}$  であり、エネルギー分布関数も定数  $\beta$  と考えることができる。よって、誘電損失角は以下のようなになる。

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \approx \frac{\pi}{2} \beta T = \frac{1-n}{2} \pi \quad (4.63)$$

(4.17)式と同様の式が、エネルギー分布関数からも示された。

ここで、 $\bar{v} < v_\infty$  が成立するとして議論を進めてきたが、表 4.2 の最適化パラメータから、(4.53)式と(4.58)式から  $v_\infty$  と  $\bar{v}$  を求めると、 $v_\infty$  の値が  $\bar{v}$  の値よりも小さい結果となってしまふ。 $v_\infty$  を求める(4.53)式は、規格化条件(4.28)から求めている。しかし、応答関数(4.6)から求めた表 4.2 の最適化パラメータは、この規格化条件を無視して算出されている。また、応答関数の規格化条件は  $[0; \tau_{di}]$  の積分に対して 1 に規格化されているところを、 $[0; \infty]$  の範囲まで計算に含めており、 $[0; \infty]$  の応答関数の積分値は、1 よりも若干大きい値になっている。この 1 よりも大きいズレを  $\eta$  とおくと、規格化条件は、

$$\int_0^\infty k(\tau) d\tau = 1 + \eta \quad (4.64)$$

となり、 $v_\infty$  を求める(4.53)式は次のようになる。

$$v_\infty = u + \eta / \beta + \gamma T \quad (4.65)$$

$\beta$  の値は小さく、表 4.2 の最適化パラメータでは  $2.169 \times 10^{-5}$  (1/K) であり、実際の  $v_\infty$  の値は、 $\bar{v}$  の値よりも大きい値になっていると推測される。しかし、この応答関数(4.6)から、正確に Gevers の理論<sup>(34)</sup>に合致するような理論を展開するのは限界があると考えられる。(4.56)式は、応答関数(4.6)がイオン分極と電子分極による瞬時応答も含んでいることを示しており、この応答関数(4.6)はイオン分極の効果と遅い緩和

## 第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

（イオンや双極子による）を同時に表現していることになる。一方、Gevers の理論<sup>(34)</sup>は、イオン分極と電子分極を完全に除いたアモルファス構造に起因する応答の遅れに対して、その応答時間がアレニウス則に従うと仮定して導かれている。この応答関数の違いが、本論で導かれるエネルギー分布関数を Gevers の理論<sup>(34)</sup>にそのまま適用できないという事情を生んでいると推測される。従って、これ以上の議論を進めるには、応答関数の形にまで遡ってモデル化を再検討する必要があると考える。ただし、応答関数(4.6)のパラメータの物理的な解釈、即ち、 $\beta$ がエネルギー分布関数の大きさに関連し、活性化エネルギー  $u$  が緩和に関与できる双極子のエネルギー上限に関連しているということを、(4.54)式及び(4.55)式が示しているものと推察する。

### 4.2 誘電応答関数モデルの誘電緩和現象への適用

#### 4.2.1 再起電圧現象と誘電応答関数の関係

アルミ電解コンデンサの誘電緩和現象として、再起電圧現象がある。これは、コンデンサを充電、次に端子間を短絡し完全に放電させた後に端子を開放した際に、理想的なコンデンサであれば、開放した端子間の電圧は0Vのままであるが、誘電緩和が大きいコンデンサでは端子間電圧が時間とともに徐々に上昇するという現象である。これは、典型的な誘電余効現象であるので、この再起電圧現象から緩和時間の活性化エネルギーを求めるという試験を行った。

#### 4.2.2 試験試料コンデンサと実験方法

##### 試験試料コンデンサ

4.1.2 と同じアルミ電解コンデンサを試験試料とした。

##### 実験方法

- i) 所定の温度に設定された強制対流式恒温槽（ST-120/エスペック製）に試料コンデンサを投入し、直流電圧電源装置(PWR400H/菊水電子製)より試料コンデンサに 400 Vdc を 2 時間印加し続ける。

## 第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

- ii) 所定の温度に保たれた試験槽に置かれた状態で、試料コンデンサの端子間を  $1\text{ k}\Omega$  の抵抗を介して1分間短絡する。
- iii) 再度、そのままの状態でもコンデンサ端子間を開放する。
- iv) コンデンサの端子間電圧の測定をマルチメータ(U1251B/キーサイト製)にて、所定の時間毎に行う。尚、マルチメータの基準抵抗器で放電されないよう連続的に計測は行わない。

### 原理

Debye モデルに対する電界過渡現象に関する参考文献の議論を参考にし、本研究で採用している応答関数(4.6)を用いた場合、再起電圧現象に対して以下の式が導かれる<sup>(44)</sup>。

$$E_{recover}(t) = D_0 \frac{\varepsilon_{r0}}{\varepsilon_{r\infty} + \varepsilon_{r0}} \int_0^t d\tau \varphi_{recover}(\tau) \quad (4.66)$$

$$\varphi_{recover} = \frac{1-n}{\tau_{di\_recover}} \frac{1}{\left(\tau/\tau_{di\_recover}\right)^n} \quad (4.67)$$

$$\tau_{di\_recover} = \frac{\varepsilon_{r\infty}}{\varepsilon_{r\infty} + \varepsilon_{r0}} \tau_{di} \quad (4.69)$$

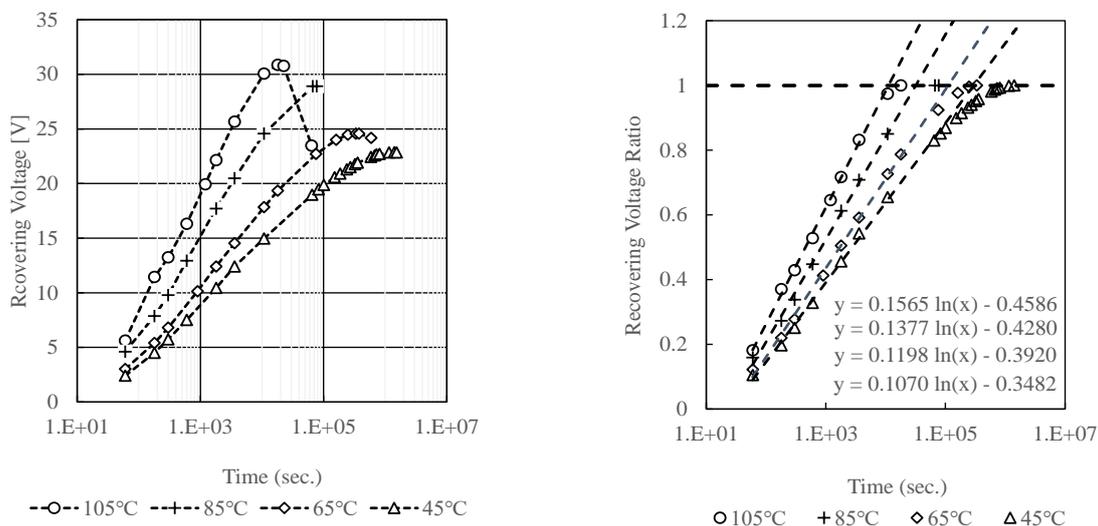
ここで、 $D_0$  は試料コンデンサの端子を開放した瞬間の誘電体の電束密度（残留電荷に相当）で、 $E_{recover}(t)$  は端子開放後に残留電荷によって誘起される誘電体内部の電界である。尚、 $\tau_{di}$  は応答関数(4.6)の緩和時間パラメータである。(4.67)を(4.66)に代入し計算すると、次の式を得る。

$$E_{recover}(t) = D_0 \frac{\varepsilon_{r0}}{\varepsilon_{r\infty} + \varepsilon_{r0}} \left( \frac{t}{\tau_{\infty\_recover}} \right)^{1-n} \quad (4.69)$$

従って、各誘電率が温度依存しないと仮定すれば、再起電圧が飽和する時間の温度依存性を調べることで、緩和時間  $\tau_{di}$  の温度依存性、即ち活性化エネルギーを求めることができる。

### 4.2.3 インピーダンス測定データとの活性化エネルギー比較

図 4.7(a) が各温度（105 °C，85 °C，65 °C，45 °C）での端子間電圧の時間変化をプロットしたものである。図 4.7(b) のように再起電圧は，凡そ放置時間の対数に比例して上昇し飽和電圧に達していく。従って，時間の対数に対して線形に上がっている部分を外挿し飽和に達する時間（電圧比が 1 になる）を推定することで  $\tau_{di\_recover}$  を求めることができる。図 4.7(b) より緩和時間を求め，そのアレニウスプロットを行ったものが図 4.8 である。結果，再起電圧現象に対して，6552 K (0.565eV) という活性化エネルギーが算出された。これは，インピーダンス計測の場合の 2.3 倍という値である。



(a) 再起電圧測定結果

(b) 飽和時間の推定

図 4.7 再起電圧測定データと緩和時間推定

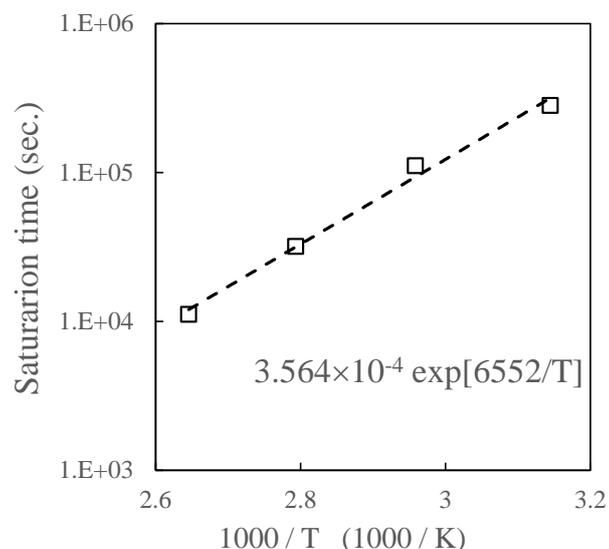


図 4.8 飽和時間のアレニウスプロット

### 4.3 まとめ

第4章では、アルミ電解コンデンサの陽極酸化被膜のモデル化について論じた。本研究では、時間軸の応答関数(4.6)を設定し、周波数軸で計測した交流インピーダンスから時間軸の応答関数のパラメータを設定するという方法を用いた。従来の方法は、コンデンサの容量成分と誘電損失成分を別々に補間しモデル化するものであった。一方、本研究の方法は、時間軸の応答関数を周波数特性データから決めるという形態を取っているため、因果律に矛盾することなく静電容量と誘電損失を表現できる。また、応答関数(4.6)のパラメータの物理的な意味付けを Gevers の理論<sup>(34)</sup>に沿う形で行うことができた。しかし、この応答関数に関わる規格化条件の不定性が課題として残っている。尚、誘電特性を記述する本論の手法、即ちこの規格化条件を無視し(4.13)～(4.18), (4.22), (4.23)で誘電体特性を表現する手法により、アルミ電解コンデンサの陽極酸化被膜の誘電特性を記述できることが示された。

再起電圧現象へ本理論を適用したところ、活性化エネルギーがインピーダンス測

#### 第4章 アルミ電解コンデンサ（陽極酸化被膜）の誘電特性

定の場合の2.3倍という結果となった。本論で展開した理論では、この活性化エネルギーは誘電緩和に寄与する介在イオン（双極子）のポテンシャル障壁の上限に相当するという解釈を与えた。ここで行った再起電圧現象の実験は、20V～30Vの電圧の現象であり、一方インピーダンス測定は0.5 Vrmsの交流電圧に対する応答をみている。そのため、二つの実験の誘電緩和現象に寄与する介在イオン（双極子）のポテンシャル障壁の上限値が異なると解釈できる。今後、この活性化エネルギーと対象とする誘電緩和現象の電圧レベルとの関係性がはっきりすれば、本理論をより広範囲の事象に適用できると考える。

第5章では、トンネル状ピットを有するアルミ電解コンデンサのインピーダンスに関する本研究の計算モデルについて解説する。尚、このインピーダンス計算に際して、誘電体モデルの記述として本章の結果を使用している。

## 第5章 インピーダンスの計算モデル<sup>(45)</sup>

第5章では、主にエッチングピット構造という幾何学的構造について、それをどのようにモデル化するかについて論じていく。また、電解液についても純抵抗ではなく複素インピーダンスとして扱ったが、その計測方法と結果について説明する。

次に、これらの要素をまとめ上げインピーダンス計算を行う計算フロー、ピット径分布の決定手法について説明し、最後に計算結果と実測データとの比較とまとめを行う。尚、試料コンデンサと測定方法は、4.1.2項で説明した方法と同様である。

### 5.1 基本単位構造というコンセプト

図5.1は、アルミ電解コンデンサの一層分の断面を模した図で、陽極箔金属部と陰極箔金属部間の構造を示している。また、図の電解紙部に描かれた曲線矢印は、電流密度を電気力線のように描いたものである。図中の赤色の破線は、電解紙部において、電極箔と平行な電界成分を持たない面を示している。従って、この境界面でセルに分割することにより、セルごとのアドミッタンス（セル内の両電極の金属部間）の並列回路としてトータルのアドミッタンスを表現できることになる。尚、本研究では、このセルを基本単位構造と命名した。

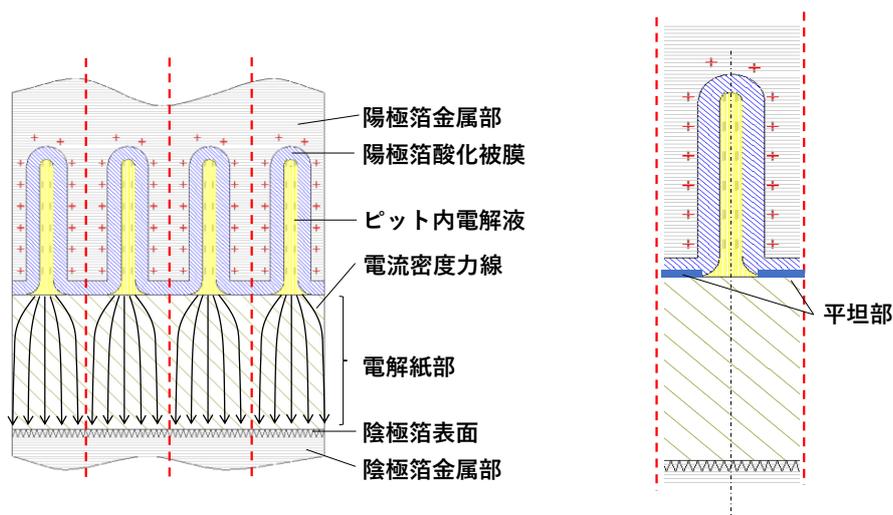


図 5.1 基本単位構造コンセプト図

## 第5章 インピーダンス計算モデル

図5.1では同軸対象で描かれているが、実際のアルミ電解コンデンサでは同軸対象でない筒状平面となり、エッチングピット毎にピット形状やピット配列に応じて形成される。実際のエッチングピットの2次元的配列はランダムで、かつ、ピット孔の寸法も異なっているため、図の赤い破線で示される境界面は、円筒側面形状とならない。しかし、これを円筒形状とし、かつ、図5.1で示した平坦部の面積がピット径に抛らず等しいと仮定した近似的モデルを考えることができる。本研究では、この円筒モデルを基本構造として、アルミ電解コンデンサのインピーダンス計算を行った。このモデルの第一の利点は、ピット径を与えると、エッチングピットの数密度、ピット径の平均値と分散から、この円筒近似した基本単位構造の半径が一義的に求められることである。この性質により、5.3節で説明するピット径の統計的情報を用いたピット部インピーダンスのモンテカルロ計算が容易になる。第二の利点として、基本単位構造が円筒形状を取っていることから電解紙部のインピーダンス計算を解析的に扱えることである。この解析方法詳細は5.3節で説明する。

この基本単位構造の各寸法を図5.2(a)のように与え、この基本単位構造のインピーダンス $Z_{basic}$ を求め、陽極箔のエッチングピット径の統計的情報からモンテカルロ計算で基本単位構造のインピーダンスの期待値 $Z_{basic\_av}$ を計算することになる。

この基本単位構造のインピーダンスモデルを図5.2(b)に示す。陽極箔部のインピーダンスをエッチングピット部 $Z_{pit}$ と図5.1で示した平坦部 $Z_{bulk}$ に分割する。エッチングピット部は、ピット側面の陽極酸化被膜とピット内に充填されている電解液から構成される。このピット部のインピーダンス導出については5.2.1項で説明する。また、陽極酸化被膜が平らになっている平坦部のインピーダンス $Z_{bulk}$ は、その面積が分かれば容易に計算できる。しかし、この面積をエッチングピット数密度やピット径の平均値と標準偏差が矛盾しないよう設定する必要がある。これについては5.2.3項で説明する。

この陽極箔部のインピーダンス $Z_{pit}$ と $Z_{bulk}$ は、電解紙部によって陰極箔表面と電気的に接続される。図5.2(c)は、この基本単位構造について有限要素法のシミュレータ（ムラタソフトウェア株式会社 Femtet®）にて交流電場を与えた時の電流密度に

## 第5章 インピーダンス計算モデル

ついて計算した結果を示している。ピット開口部直下の電解紙部で電流密度が高く、開口部から離れるにつれ電流密度が均一化され一定値になっていることがわかる。従って、この電解紙部の等価回路は、図5.2(b)のように、ピット開口部と繋がる抵抗 $R_{open}$ 、陽極箔平坦部と繋がる抵抗 $R_{bulk}$ 、これら二つの抵抗と陰極箔を繋ぐ抵抗 $R_c$ によってモデル化するのが適当と考える。これらの抵抗値をどの様に解析的に計算するかについては、5.3節で説明する。

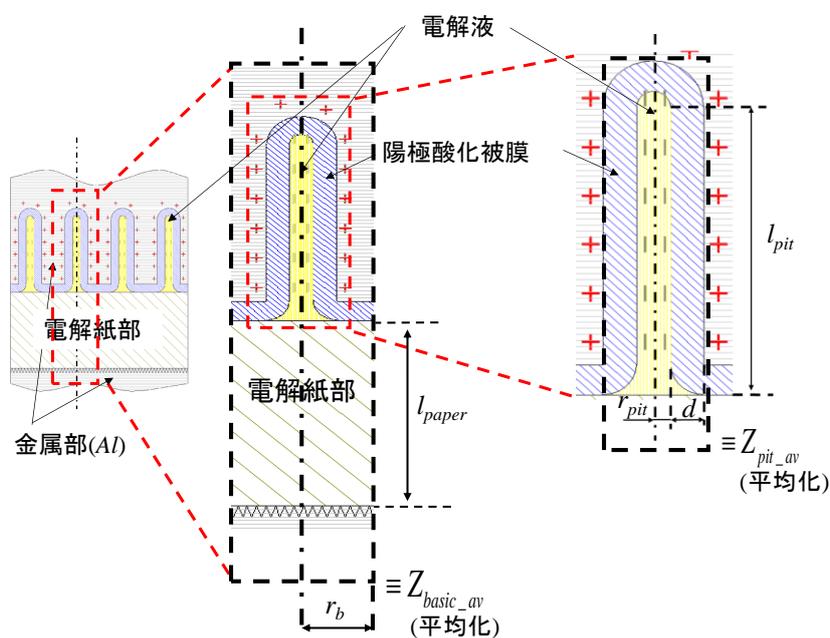


図 5.2(a) 基本単位構造寸法

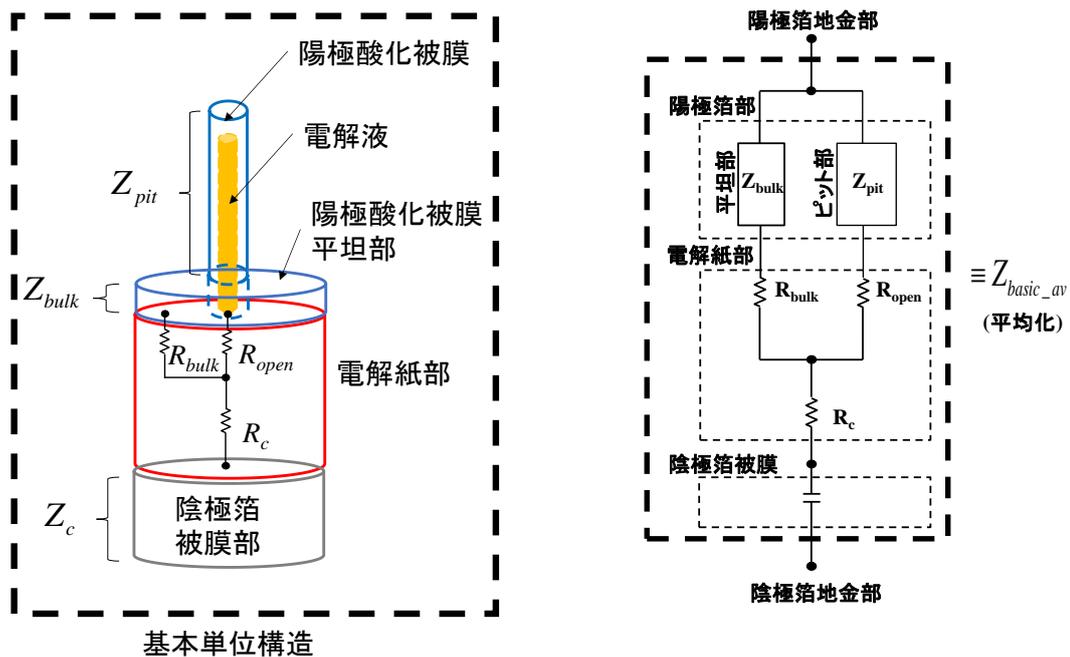


図 5.2(b) 基本単位構造と構成インピーダンス

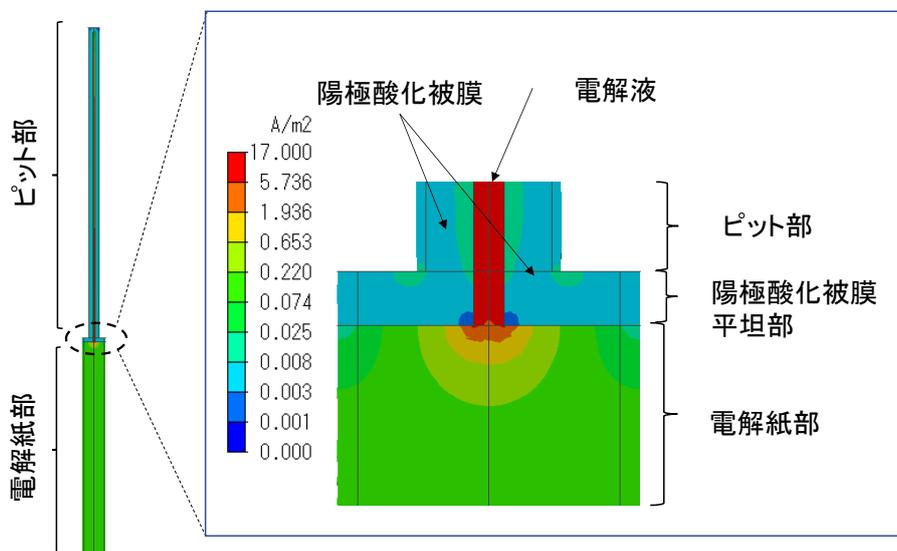


図 5.2(c) 基本単位構造の FEM シミュレーション結果

## 5.2 陽極箔のインピーダンス計算式

### 5.2.1 エッチングピット部のインピーダンス計算式

直流エッチングによるトンネル状ピットを有したアルミ電解コンデンサのインピーダンス計算は、R. H. Broadbentのモデル<sup>(18)</sup>を採用する。即ち、ピット開口部から陽極箔金側部までのインピーダンス計算を分布定数回路モデル(3.44)式で計算する。つまり、 $Z_s$ としてはピット内電解液によるインピーダンスを用い、 $Y_s$ としては円筒側面の陽極酸化被膜のコンデンサを当てる計算式となる。図5.3(a)が、エッチングピット部分の模式図で、半径 $r_{pit}$ 、長さ $l_{pit}$ のピット寸法で、誘電体である酸化被膜の厚さを $d$ とする。また、このエッチングピット部の等価回路を図5.3(b)に示す。この時、ピット部インピーダンス $Z_{pit}$ は、以下のように与えられる。

$$C_{pit} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{2\pi l_{pit}}{\ln(1+d/r_{pit})} \quad (5.1)$$

$$R_{pit} = \frac{\rho_{el} l_{pit}}{\pi r_{pit}^2} \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} Z_{pit} &= \sqrt{\frac{R_{pit}}{j\omega C_{pit}}} \coth \sqrt{j\omega R_{pit} C_{pit}} \\ &= e^{-j\frac{\pi}{4}} \sqrt{\frac{\rho_{el} \ln(1+d/r_{pit})}{2\pi^2 \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r r_{pit}^2}} \coth \left[ e^{j\frac{\pi}{4}} \left( \frac{l_{pit}}{r_{pit}} \right) \sqrt{\frac{2\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \rho_{el}}{\ln(1+d/r_{pit})}} \right] \end{aligned} \quad (5.3)$$

$C_{pit}$ は、ピット側壁のトータルの静電容量で、 $R_{pit}$ はピット開口部からピット底までの電解液のインピーダンスである。また、 $\rho_{el}$ は電解液の複素抵抗率である。

ここで、誘電体である陽極酸化被膜の比誘電率は、第4章で論じた誘電体モデルを用いる。尚、以下の式は、第4章の再掲載である。

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) - j\varepsilon_r''(\omega) \quad (5.4)$$

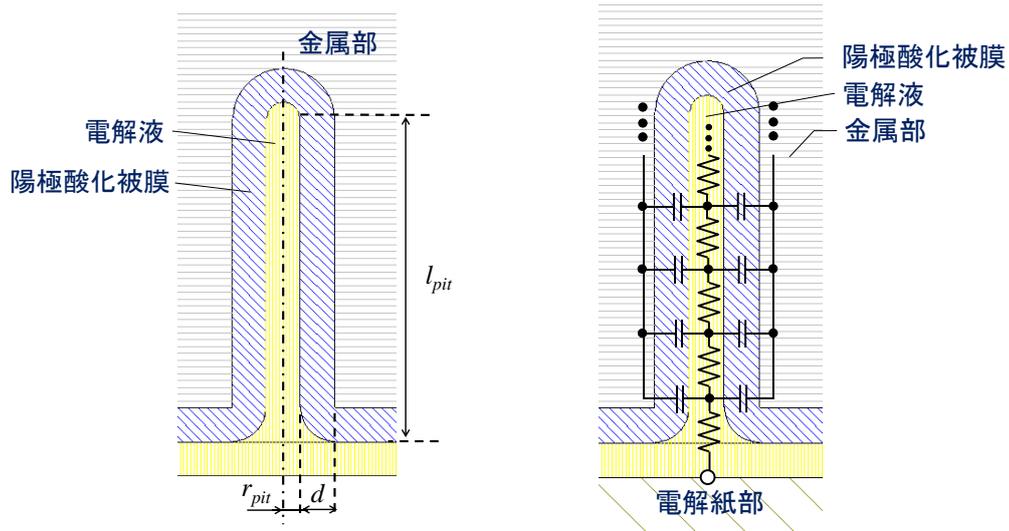
$$\varepsilon_r'(\omega) = \varepsilon_{r\infty} + \varepsilon_{r0} (\tau_{di}\omega)^{-(1-n)} \Gamma(2-n) \cos\{(1-n)\pi/2\} \quad (5.5)$$

$$\varepsilon_r''(\omega) = \varepsilon_{r0} (\tau_{di}\omega)^{-(1-n)} \Gamma(2-n) \sin\{(1-n)\pi/2\} \quad (5.6)$$

$$1-n(T) = \beta T \quad (5.7)$$

$$\tau_{di}(T) = \tau_0 \exp[u/T] \quad (5.8)$$

ここで、(5.3)式を見ると、ピット部のインピーダンス  $Z_{pit}$  は、ピット径に対するピット長の比とピット径に対する陽極酸化被膜厚の比に、大きく依存していることがわかる。従って、アルミ電解コンデンサのインピーダンスにおいて、ピット径が重要な因子であり、特に高い周波数と低温域（電解液の比抵抗が指数関数的に増加）でその影響が大きくなることを示している。また、エッチングピット径の平均値からのバラツキも低温域で重要になると推測される。一方、エッチングピット長の影響であるが、 $l_{pit}/r_{pit}$  という形でインピーダンスに影響を与えること、5.2.2 項の図 5.4(a)のようにピット長は凡そ揃っており、かつ、 $r_{pit} \ll l_{pit}$  の関係（一般の中高压用アルミ電解コンデンサ陽極箔）にあることから、ピット部の平均インピーダンスに与える  $l_{pit}$  のバラツキの影響は、ピット径に比べ無視できると考えて良い。



(a) 寸法図 (b) ピット部分定数回路モデル

図 5.3 エッチングピット部

### 5.2.2 エッチングピット孔径分布とモンテカルロ計算

アルミ電解コンデンサの小型化は、エッチング技術の進歩に依存している。アルミ電解コンデンサの陽極箔の表面積を拡大するためエッチング倍率を上げると電極箔の機械的強度が低下してしまう。そのため、できる限り陽極箔の中心の未エッ

## 第5章 インピーダンス計算モデル

チング部の厚さが均等に平坦に残るようエッチングの技術開発が進められている。

図 5.4(a)は、典型的な直流エッチング電極箔の断面の SEM 画像で、写真中央の黒い部分芯残り部である。つまり、エッチングピット長のバラツキは小さいことがわかる。図 5.4(b)は、日本蓄電器工業株式会社より頂いたエッチング箔（化成工程前）115HD9 のエッチングピットの直径のヒストグラムである。

このヒストグラムの横軸は、エッチングピットの直径を対数目盛で取ったものである。従って、直流エッチングによる孔径の分布は、対数正規分布で表現できると考えて良い。

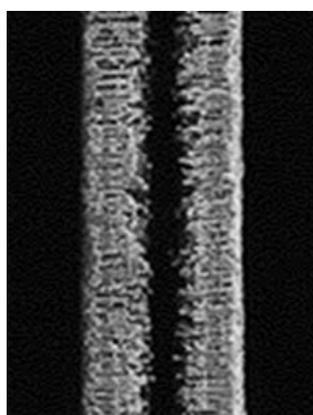


図 5.4(a) 陽極箔 SEM 画像  
陽極箔レプリカの断面

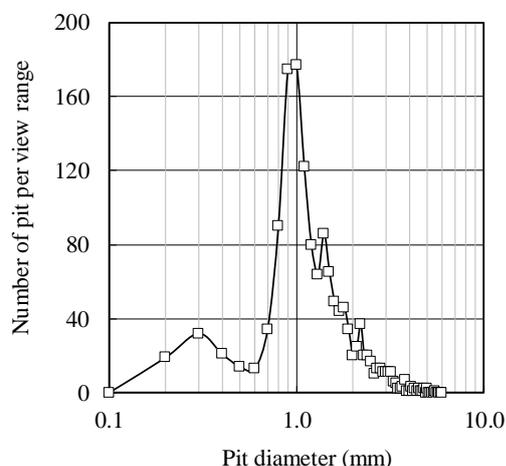


図 5.4(b) エッチング箔ピット径分布  
JCC 製 115HD9 エッチング箔データ

そこで、本研究ではエッチングピット半径  $r_{pit}$  は、平均値  $r_{pit\_mu}$ 、標準偏差  $\sigma_{pit}$  の対数正規分布に従っていると仮定し、エッチングピット部のインピーダンスの平均値  $Z_{pit\_av}$  計算を行う。 $Z_{pit\_av}$  の値は、平均値  $r_{pit\_mu}$ 、標準偏差  $\sigma_{pit}$  の対数正規分布に従う乱数を大量に発生させ、得られた  $r_{pit}$  の乱数列に対して(5.3)式より  $Z_{pit}$  を計算し、その平均値を計算することで得られる。ここで、 $r_{pit}$  の乱数列の作成方法であるが、対数正規分布の平均値と標準偏差を、対応する正規分布での平均値と標準偏差に変換する式を算出し、その正規分布に従った乱数を発生させる。正規分布で得られた乱数を対数正規分布の変数に変換し、所望の平均値と標準偏差を持つ対数正規分布

に従った乱数列を得ることができる<sup>(46)</sup>。尚、正規分布に従った乱数の作成には Box-Muller 法を用いている<sup>(47)</sup>。これらのモンテカルロ計算の詳細は、Appendix I に掲載する。

### 5.2.3 陽極箔平坦部のインピーダンス計算

基本単位構造の陽極箔部のインピーダンスを構成するピット部以外の平坦部のインピーダンス  $Z_{bulk}$  は、単純な(5.4)の比誘電率  $\epsilon_r(\omega)$  を持った陽極酸化被膜を誘電体とする平板コンデンサのインピーダンスとなる。誘電体厚  $d$  は、陽極箔の化成電圧で決まるので、平坦部の面積が決まれば、 $Z_{bulk}$  は求められることになる。5.1 節で基本単位構造のコンセプトについて説明したが、基本単位構造の陽極箔平坦部の面積は、ピット径に拠らず同じ値を持つモデルとしている。従って、陽極箔の巨視的面积 (エッチングにより拡面化した実際の面積でなく電極箔の投影面積を指す。) 当たりのピット数 (ピット数密度)  $N_{pit}$ 、ピット径の平均値  $r_{pit\_mu}$  と標準偏差  $\sigma_{pit}$  が与えられたとき、モンテカルロ計算より与えられた一つのピット径  $r_{pit}$  と基本単位構造の半径  $r_b$  の間には次の関係式が成立することになる。

$$\pi r_b^2 = 1/N_{pit} - \pi \{ (r_{pit\_mu} + d)^2 + \sigma_{pit}^2 \} + \pi (r_{pit} + d)^2 \quad (5.9)$$

この関係式を導出するにあたり、対数正規分布 (正規分布でも成り立つ) において成り立つ、次の関係式を用いている。

$$\langle (r_{pit} + d)^2 \rangle = (r_{pit\_mu} + d)^2 + \sigma_{pit}^2 \quad (5.10)$$

ここで、鍵括弧 “ $\langle \rangle$ ” は、対数正規分布 (ピット径の平均値  $r_{pit\_mu}$  と標準偏差  $\sigma_{pit}$ ) における平均値を示している。従って、(5.9)式より、陽極箔平坦部の陽極酸化被膜のインピーダンス  $Z_{bulk}$  は、以下のように与えられる。

$$Z_{bulk} = -j\omega \epsilon_0 \epsilon_r / d \left[ 1/N_{pit} - \pi \{ (r_{pit\_mu} + d)^2 + \sigma_{pit}^2 \} \right] \quad (5.11)$$

以上より、陽極箔単位投影面積当たりの陽極箔のインピーダンス  $z_{anode}$  は、次の式となる。

$$z_{anode} = N_{pit} (Z_{pit\_av} + Z_{bulk}) \quad (5.12)$$

## 第5章 インピーダンス計算モデル

それ故、陽極箔のエッチングピットに関する統計的情報（平均値  $r_{pit\_mu}$  と標準偏差  $\sigma_{pit}$ ）とピット数密度  $N_{pit}$ 、ピット長、酸化被膜厚、(5.4)~(5.8)の誘電体パラメータ、および電解液比抵抗  $\rho_{el}$  を与えれば、 $z_{anode}$  が求められる。ここで、陽極箔のエッチングピットに関する統計的情報（平均値  $r_{pit\_mu}$  と標準偏差  $\sigma_{pit}$ ）とピット数密度  $N_{pit}$  は、一般的な陽極箔仕様に記載がない情報である。関連する情報としては、陽極箔の巨視的面積当たりの 120Hz の静電容量と、その計測条件のみである。計測条件は、交流インピーダンス測定の周波数と電圧値、計測に使用した電解液の比抵抗、測定温度といったものである。この静電容量が規格化されているので、この規格値を満足する範囲で、ピット数密度  $N_{pit}$ 、ピット径の平均値  $r_{pit\_mu}$  と標準偏差  $\sigma_{pit}$  を最適化計算し、試料アルミ電解コンデンサのインピーダンス特性を再現することを本研究で取り組んだ。これら詳細については、5.7 節で説明する。

尚、基本単位構造の陽極箔平坦部の面積は、ピット径に拠らず同じ値を持つモデルとした。もし、これを単純にピット一個あたりに面積を分配した場合、この面積を超えるような大きな径のピットについて矛盾が生じ計算が不可能となってしまうため、本モデルを採用した背景がある。今後、ピット配列に関するデータが取得できたところで、本モデルのピットモデル（ピット配列）の比較を行い検証する必要がある。ただし、5.9 節で示すように本計算モデルでアルミ電解コンデンサのピット径分布を再現できていることから、ピット配列の影響は無視できるか、または実際に本モデルに近いピット配列になっていると考えられる。

### 5.3 エッチングピット開口部付近の電流集中効果の計算

エッチングピットに関する統計的情報（平均値  $r_{pit\_mu}$  と標準偏差  $\sigma_{pit}$ ）とピット数密度  $N_{pit}$  が定まれば、モンテカルロ法を用いた陽極箔部のインピーダンス計算が可能であることを示した。次に、基本単位構造のうち、電解紙部の図 5.2(b)の抵抗成分  $R_{open}$ 、 $R_{bulk}$ 、 $R_c$  を求める。これらの抵抗値の数式を検討するにあたり、ピット開口部下の円板と陰極箔と接触する円筒底面間の抵抗値、及び陽極箔平坦部（中抜き円板）と陰極箔と接触する円筒底面間の抵抗値については、軸対称のポアソン方程

## 第5章 インピーダンス計算モデル

式を解くことで得ることができることがわかった。抵抗値： $R_{open} + R_c$ を求める場合の境界条件と抵抗値： $R_{bulk} + R_c$ を求める場合の境界条件についての説明図を図5.5に掲載した。これらの境界条件を設定する上での仮定は次の2項目である。

- i) 基本単位構造の電解紙部の円筒側面上で、電界は法線成分ゼロで、且つ陰極箔表面に垂直な成分のみを持つ。(磁気壁)
- ii) 基本単位構造の電解紙部の円筒上面の電界は、法線成分のみを持つ。

また、陰極箔表面は電位0Vに固定し、円筒上面の電界は $R_{open} + R_c$ を求めると $R_{bulk} + R_c$ を求めると図5.5のように電極面形状に合わせて設定した。尚、このポアソン方程式の計算詳細は、Appendix IIに掲載する。

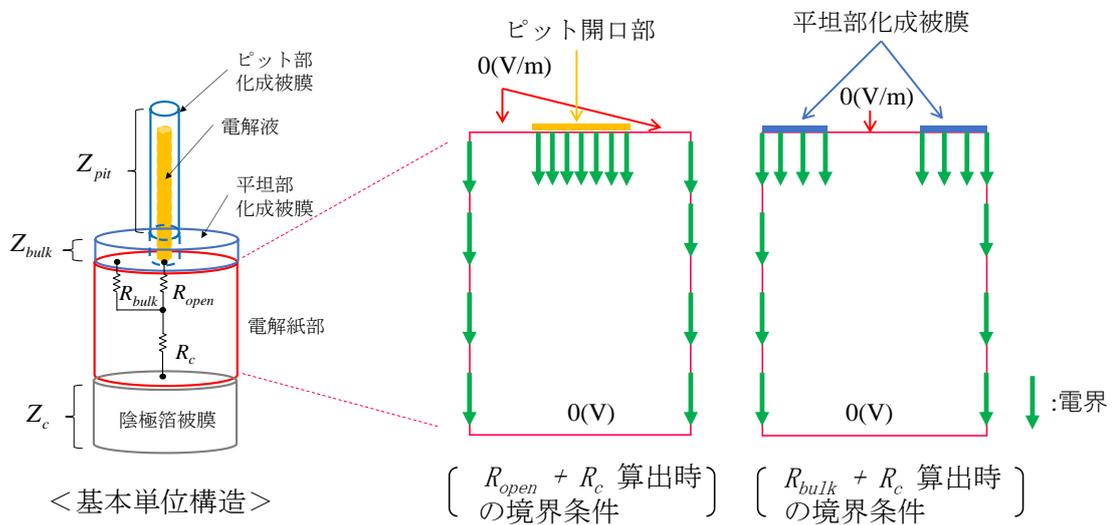


図 5.5 基本単位構造の電解紙部の境界条件

この解析的に得ることができると2つの抵抗は、モデルにおける $R_{open} + R_c$ と $R_{bulk} + R_c$ に相当することから、次の連立方程式を満足するよう各抵抗を決めればよいことになる。

$$\begin{cases} R_{open} + R_c = f_{open} R_{ep} \\ R_{bulk} + R_c = f_{bulk} R_{ep} \\ R_{open} // R_{bulk} + R_c = R_{ep} \end{cases} \quad (5.13)$$

ここで、ダブルスラッシュ“//”は、2つのインピーダンスを並列接続したときの

## 第5章 インピーダンス計算モデル

インピーダンスとして次のように定義している。

$$A // B \equiv \frac{AB}{A+B} \quad (5.14)$$

また、 $R_{ep}$  は、基本単位構造の電解紙部の円筒部の上面と底面間の抵抗であり、以下のように与えられる。

$$R_{ep} = \frac{\rho_{es} d_p}{\pi r_b^2} \quad (5.15)$$

ここで、 $\rho_{es}$  は電解紙部の複素抵抗率で、 $d_p$  は電解紙厚である。

$f_{open} R_{ep}$  は、ピット開口部下の円板と陰極箔と接触する円筒底面間の抵抗値、 $f_{bulk} R_{ep}$  は、陽極箔平坦部（中抜き円板）と陰極箔と接触する円筒底面間の抵抗値である。

これらの係数  $f_{open}$  と  $f_{bulk}$  の導出は、Appendix II を参照されたい。

$$f_{open} = \left( \frac{r_{pit}}{r_b} \right)^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(J_2(x_{1n}))^2} \frac{J_1(x_{1n} r_{pit} / r_b)}{x_{1n} r_{pit} / r_b} \left( \frac{\tanh(x_{1n} d_p / r_b)}{x_{1n} d_p / r_b} - 1 \right) \quad (5.16)$$

$$f_{bulk} = \frac{2}{1 - (r_{pit} / r_b)^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{(J_2(x_{1n}))^2} \frac{J_1(x_{1n} r_{pit} / r_b)}{x_{1n} r_{pit} / r_b} \left( \frac{\tanh(x_{1n} d_p / r_b)}{x_{1n} d_p / r_b} J_0(x_{1n}) - 1 \right) \right] \quad (5.17)$$

この式の  $J_n$  は  $n$  次第一種ベッセル関数、 $x_{1n}$  は 1 次第一種ベッセル関数の零点、サンメーションは、この零点に関する無限和を取ることを示している。

電解紙部の複素抵抗率  $\rho_{es}$  であるが、以下の式から計算される。

$$\rho_{es} = \frac{1}{1 / (\kappa_s \rho_{el}) + j \varepsilon_0 \varepsilon_{r-es} \omega} \quad (5.18)$$

ここで、 $\kappa_s$  は電解紙による電解液の抵抗率増大の効果を示すパラメータで電解紙メーカーより提示されているデータから求めることができる。また、 $\varepsilon_{r-es}$  は電解紙部の比誘電率であるが、これは電解紙繊維のセルロースと電解紙の空隙を埋める電解液が並列接続されたものと考え次式で与える。

$$\varepsilon_{r-es} = (1-p) \varepsilon_{r-paper} + p \varepsilon_{r-el} \quad (5.19)$$

ここで、 $\varepsilon_{r-paper}$  はセルロースの比誘電率で、 $\varepsilon_{r-el}$  は電解液の比誘電率、 $p$  は電解紙のポロシティーである。

## 第5章 インピーダンス計算モデル

連立方程式(5.13)を解くと、以下の式を得る。

$$R_{open} = a_{open} R_{ep} \quad (5.20)$$

$$R_{bulk} = a_{bulk} R_{ep} \quad (5.21)$$

$$R_c = a_c R_{ep} \quad (5.22)$$

ここで、

$$a_{open} = (f_{open} - 1) + \sqrt{(f_{open} - 1)(f_{bulk} - 1)} \quad (5.23)$$

$$a_{bulk} = (f_{bulk} - 1) + \sqrt{(f_{open} - 1)(f_{bulk} - 1)} \quad (5.24)$$

$$a_c = 1 - \sqrt{(f_{open} - 1)(f_{bulk} - 1)} \quad (5.25)$$

である。

以上より、エッチングピット開口部の電流集中による効果を加味した、電解紙部の抵抗値計算式が導出された。尚、この電流集中効果の計算、(5.16)式及び(5.17)式の計算は、数値計算を行いその結果を多項式等で補間し、その式を用いてアルミ電解コンデンサのインピーダンス計算を行った。(図 5.6 参照)

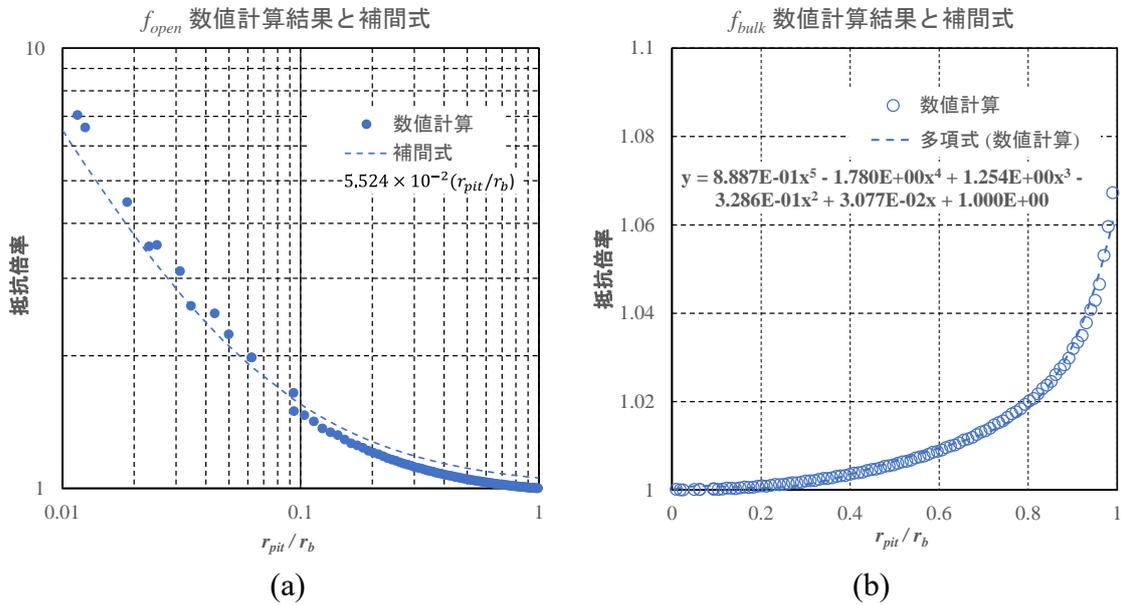


図 5.6 電流集中による抵抗倍率係数の計算結果( $d_p=30 \mu\text{m}$ ,  $r_b=1.607 \mu\text{m}$ )

(a) (5.16)式の数値計算結果と補間式

(b) (5.17)式の数値計算結果と補間式

$n=3 \times 10^8$  番までの零点まで計算したが、 $f_{open}$  は、 $r_{pit}/r_b < 0.1$  で精度の低下がみられる。 $r_b$  の値  $1.607 \mu\text{m}$  は、ピット数密度が  $1.233 \times 10^{11} \text{ pcs/m}^2$  として算出した。

## 5.4 電解液のインピーダンス特性

試験試料アルミ電解コンデンサの駆動用電解液について、一般的なカラムタイプの電導度計にて 1 kHz の電導度を -40 °C~105 °C の範囲で計測し、その結果をセルシウス温度  $\theta$ (°C) で補間したものが、(5.26)式である。

$$\rho_{el}(\theta) = 30.07 \exp[-2.114 \times 10^{-6} \theta^3 + 5.789 \times 10^{-4} \theta^2 - 7.032 \times 10^{-2} \theta] \quad (\Omega\text{cm}) \quad (5.26)$$

このカラム式電導度計の計測値が妥当なものであるか調査するため、動粘度との関係を調査した。動粘度計：SVM TM 3001 (Anton Paar)にて、-40 °C~125 °C の駆動用電解液の動粘度計測を行った。この各温度の動粘度に対して、その温度の電導度を(5.26)式で計算した結果についてプロットしたものが、図 5.7 である。

-40 °C の低温領域でも動粘度と(5.26)式で計算される電導度に線形性が確認でき、(5.26)式にて -40 °C~105 °C の電導度を計算して良いと判断された。

次に電解液の誘電特性についてであるが、25 °C の複素電導度について 3 kHz~9 GHz の周波数範囲で計測を行った。測定器は、ベクトルネットワークアナライザ：ZVL (ROHDE & SHWARZ)を用いた。図 5.8(a)が電導度の周波数特性であり、これを比誘電率として見た場合が図 5.8(b)である。200 kHz 以下において、電導度の虚部、及び比誘電率の実数部が増大しているが、これは測定電極と電解液間の電気二重層によるものである。従って、電解液の電導度と比誘電率は、10 MHz 以下で一定値を持つと考えて良く、100 MHz 近くで誘電体の緩和が見られるようになる。以上より、今回使用した駆動用電解液は、試料コンデンサのインピーダンス測定の周波数温度範囲において、比抵抗が(5.26)式、比誘電率は実部が 40 の一定値で虚数部ゼロの誘電特性を持つものとして扱ってよいことがわかる。

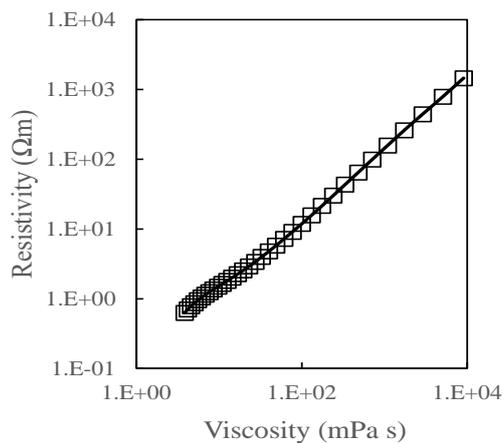


図 5.7 電解液動粘度と抵抗率補間式の比較

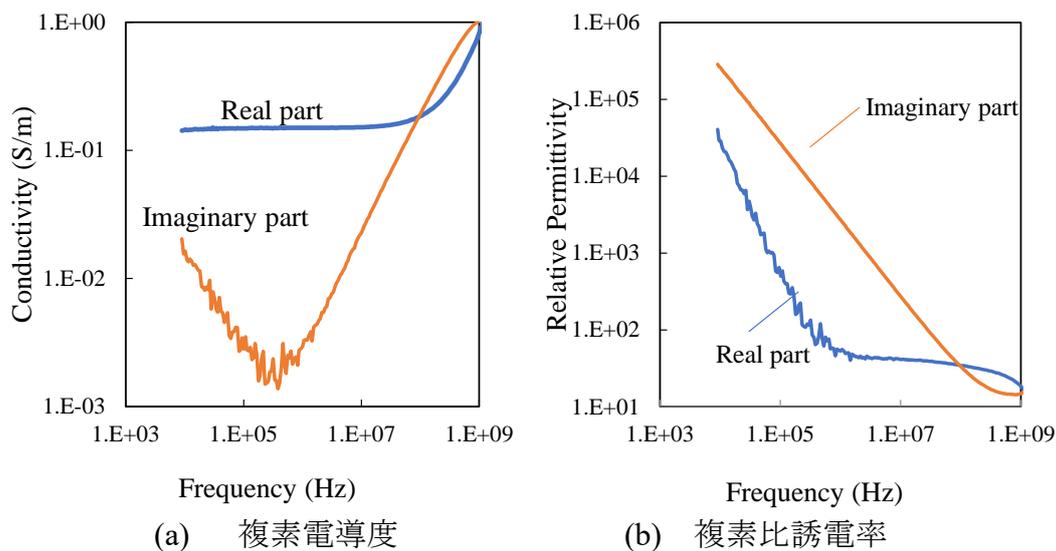


図 5.8 駆動用電解液の周波数特性 (25 °C)

### 5.5 基本単位構造のインピーダンス

基本単位構造の陰極箔表面のインピーダンスについては、以下のように静電容量と誘電損失を定数として与える単純な式を用いた。陰極容量は陽極容量に比べ大きいので、この式で十分であると考えた。

## 第5章 インピーダンス計算モデル

$$Z_c = \frac{1}{\pi r_b^2} \left( -j \frac{1}{C_c \omega} + \frac{\tan \delta_c}{C_c \omega} \right) \quad (5.27)$$

ここで、 $C_c$  は陰極箔表面の単位面積当たりの静電容量で、 $\tan \delta_c$  は陰極箔表面の誘電損失角である。陰極箔表面の自然酸化被膜の誘電損失は厳密に計測していないが、通常の陽極酸化被膜と同じレベルであろうと判断し 0.01 を与えて計算を行った。

以上より、基本単位構造のインピーダンスを構成する各成分の計算式が導出できたので、基本単位構造のインピーダンス  $Z_{basic}$  は以下の様になる。

$$Z_{basic} = (Z_{pit} + R_{open}) // (Z_{bulk} + R_{bulk}) + R_c + Z_c \quad (5.28)$$

また、ピット径分布に対する(5.28)式の平均値  $\langle Z_{basic} \rangle$  をモンテカルロ計算で得られる。さらに、これをピット数密度で割ればコンデンサの陽極箔金属部と陰極箔金属部との間の単位面積当たりのインピーダンス  $z_p$  を得る。即ち、

$$z_p = \langle Z_{basic} \rangle / N_{pit} \quad (5.29)$$

この  $z_p$  は、コンデンサ電極を分布定数回路と考えた場合のシャントの電極面積当たりのインピーダンスに相当する。

### 5.6 コンデンサのインピーダンス計算

5.1節～5.5節で説明した計算方法及び材料パラメータ設定により、シャント成分のインピーダンス (3.1.2項参照) が求められる。コンデンサの引き出しリードから陽極箔末端までの長さを  $l_1$ 、電極幅を  $W$  とすると、シャントのインピーダンスは、次のようになる。(図5.9参照)

$$Z_{shunt\_1} = z_p / W l_1 \quad (5.30)$$

コンデンサの交流インピーダンスを求めるには、シリーズ成分のインピーダンス

## 第5章 インピーダンス計算モデル

$Z_{series\_1}$  (3.1.2 項参照) を求める必要がある。今回の計算においては、電極箔内部の地金部を流れる電流による自己インダクタンスは考慮せず、抵抗成分のみを考慮する。ただし、100 kHz 近辺から表皮効果が表れ無視できないので、これを以下の式で表した。

$$Z_{series\_1} = \frac{l_1}{W} \left( \frac{\rho_{effect}(\theta, \omega, t_a)}{t_a} + \frac{\rho_{effect}(\theta, \omega, t_c)}{t_c} \right) \quad (5.31)$$

$$\rho_{effect}(\theta, \omega, t) = \rho_{Al}(\theta) \frac{x}{2} \frac{1+e^{-x}}{(1-e^{-x})^2} \quad (5.32)$$

$$x = t / \delta_{skin} \quad (5.33)$$

$$\delta_{skin} = \sqrt{\frac{2\rho_{Al}(\theta)}{\mu_0\omega}} \quad (5.34)$$

$$\rho_{Al}(\theta) = \rho_{Al}(20^\circ C) \{1 + \alpha_{Al}(\theta - 20)\} \quad (5.35)$$

ここで、 $\rho_{Al}(\theta)$ は、 $\theta^\circ C$ での純アルミニウムの比抵抗で、 $\delta_{skin}$ は表皮深さ、 $\mu_0$ は真空の透磁率、 $\alpha_{Al}$ は純アルミニウムの比抵抗の温度係数である。また、 $t_a$ と $t_b$ は、それぞれ陽極箔と陰極箔の金属部の厚さである。

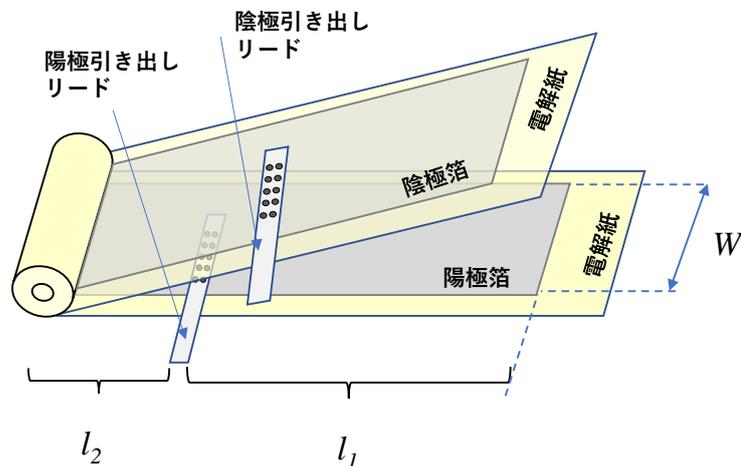


図 5.9 コンデンサ素子構造図

以上より、引き出しタブから片側の箔末端を見たコンデンサのインピーダンス $Z_1$ は、(3.44)式より次のようになる。

## 第5章 インピーダンス計算モデル

$$Z_1 = \sqrt{Z_{series\_1} Z_{shunt\_1}} \coth \sqrt{\frac{Z_{series\_1}}{Z_{shunt\_1}}} \quad (5.36)$$

また、電解コンデンサの引き出しリードは、陽極箔の中間近辺に置かれる。そこで、引き出しリードともう一方の陽極末端との距離を  $l_2$  とし、引き出しタブからみたこの末端までのインピーダンス  $Z_2$  は、 $Z_1$  の計算と同様に以下のように与えられる。

$$Z_{shunt\_2} = z_p / W l_2 \quad (5.37)$$

$$Z_{series\_2} = \frac{l_2}{W} \left( \frac{\rho_{effect}(\theta, \omega, t_a)}{t_a} + \frac{\rho_{effect}(\theta, \omega, t_c)}{t_c} \right) \quad (5.38)$$

$$Z_2 = \sqrt{Z_{series\_2} Z_{shunt\_2}} \coth \sqrt{\frac{Z_{series\_2}}{Z_{shunt\_2}}} \quad (5.39)$$

実際のアルミ電解コンデンサにおいては、外部回路と接続するための外部端子とコンデンサ素子を接続する。そのため、外部プラス端子→陽極引き出しタブ→コンデンサ陽極箔→陰極箔→陰極引き出しリード→外部マイナス端子の電流経路が加わることになる。この電流経路により発生する寄生インダクタンスが存在し、100 kHz 以上の周波数でのコンデンサインピーダンス特性において無視できない値となる。この寄生インダクタンスを  $L_{para}$  で表すことにする。さらに、この電流経路で引き出しリード（純アルミ箔）の抵抗値も高周波域になると表皮効果により無視できない値となる。そこで、この2枚（陽極と陰極）の引き出しリードの抵抗値  $R_{tabs}$  を(5.31)式と同様にして以下の式で与える。

$$R_{tabs} = 2 \times \frac{l_{tab}}{W_{tab}} \frac{\rho_{effct}(\theta, \omega, t_{tab})}{t_{tab}} \quad (5.40)$$

ここで、 $l_{tab}$  は引き出しリードの長さ、 $W_{tab}$  は引き出しリードの幅、 $t_{tab}$  は引き出しリードの厚さである。これらの素子と外部端子を繋ぐ部分の寄生成分を追加し、最終的なアルミ電解コンデンサのインピーダンス  $Z_{cap}$  の計算式は以下のように与えられる。（図 5.10 参照）

$$Z_{cap} = Z_1 // Z_2 + jL_{para} \omega + R_{tabs} \quad (5.41)$$

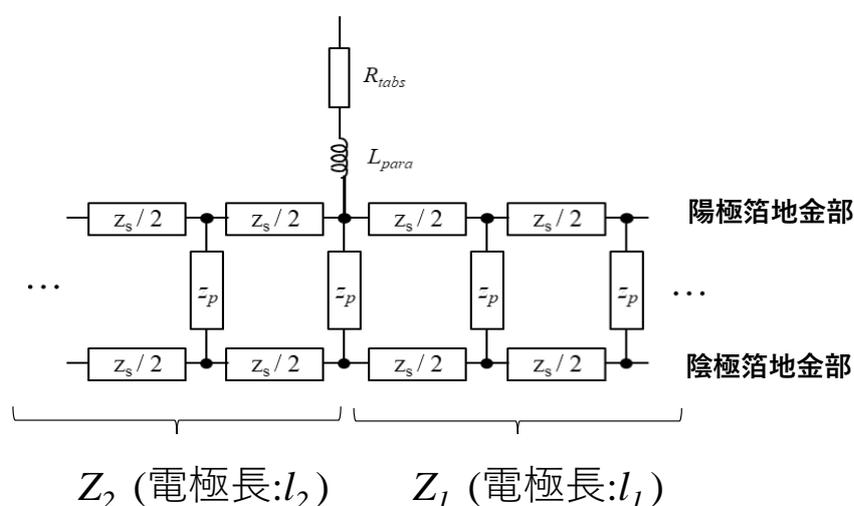


図 5.10 コンデンサ素子等価回路図

### 5.7 試料コンデンサのインピーダンスモデル計算フローについて

今回計測した試料コンデンサのインピーダンス計算フローについて説明する。表 5.1 が、今回の試料コンデンサに関するパラメータ値である。しかし、陽極箔のエッチングピット径の分布に関する情報は無いので、逆にエッチングピット径分布に関するパラメータ  $r_{pit\_mu}$  と  $\sigma_{pit}$  を、実測した試料コンデンサの静電容量値との誤差が最小になるように最適化し決定することとした。本研究の陽極箔の単位面積当たりのインピーダンス  $z_{anode}$  は、(5.12)式で与えられるが、これを求めるには、ピット数密度  $N_{pit}$ 、ピット長  $l_p$ 、比誘電率  $\epsilon_r$ 、陽極酸化被膜厚  $d$ 、エッチングピットの平均径  $r_{pit\_mu}$ 、標準偏差  $\sigma_{pit}$  が既知であれば求めることができる。一方、表5.1の陽極箔に関するパラメータでは、単位面積当たりの陽極箔容量  $c_a$  が与えられており、エッチングピットの平均径  $r_{pit\_mu}$ 、標準偏差  $\sigma_{pit}$  が未知の変数である。そこで、陽極箔容量  $c_a$ 、エッチングピットの平均径  $r_{pit\_mu}$ 、標準偏差  $\sigma_{pit}$  からピット数密度  $N_{pit}$  を求める計算プログラムを追加し、試料コンデンサの-40 °Cの静電容量データ (20 Hz~10 kHz) と最も誤差が少なくなるよう  $r_{pit\_mu}$ 、 $\sigma_{pit}$  を決める計算を行った。-40 °Cの容量値を採用した理由は、電解液の比抵抗値が高く、最もエッチングピッ

## 第5章 インピーダンス計算モデル

ト形状に対して影響を受けているためである。尚、周波数を10 kHzまでとしたのは、これ以上の周波数ではエッチングピット内の静電容量が見えなくなっているためである。以下の式が、その評価関数 *Error* である。

$$Error = \sum_{i=1(20Hz)}^{12(10kHz)} \left[ \frac{C_{meas}(-40^{\circ}C, f_i)}{C_{meas}(105^{\circ}C, 20Hz)} - \frac{C_{cal}(-40^{\circ}C, f_i)}{C_{cal}(105^{\circ}C, 20Hz)} \right]^2 \quad (5.42)$$

ここで、評価関数に使用した 20 Hz～10 kHz の測定データ数は 12 個であり、サンメーションは  $i=1\sim 12$  となっている。また、 $C_{meas}(\theta^{\circ}C, f_i)$  は、温度  $\theta^{\circ}C$ 、周波数  $f_i$ (Hz) の静電容量の測定値で、 $C_{cal}(\theta^{\circ}C, f_i)$  はシミュレーション値である。このようにして決定した  $N_{pit}$ 、 $r_{pit\_mu}$ 、 $\sigma_{pit}$  を用いて、コンデンサのインピーダンス計算を温度  $-40^{\circ}C\sim 105^{\circ}C$ 、周波数 10 Hz～1 MHz の範囲で行い、実測値との比較を行った。

表 5.1 試料コンデンサパラメータ

Parameter	Value	Unit	Parameter	Value	unit
$d$	0.580	$\mu\text{m}$	$l_{pit}$	43	$\mu\text{m}$
$c_a$	0.318	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$	$t_a$	29.8	$\mu\text{m}$
$\epsilon_{r0}$	9.85	-	$\epsilon_{r\infty}$	1.00	-
$\beta$	$2.169 \times 10^{-5}$	-	$\tau_{di0}$	$2.837 \times 10^{-16}$	sec.
$u$	2886	K	$c_c$	195	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
$\tan \delta_c$	0.01	-	$t_c$	28.8	$\mu\text{m}$
$\kappa_s$	19.4	-	$d_p$	30	$\mu\text{m}$
$\epsilon_{r\_paper}$	7.0	-	$p$	0.503	-
$\epsilon_{r\_el}$	40	-	$\alpha_{Al}$	$4.2 \times 10^{-3}$	-
$\rho_{Al}(20\text{ }^\circ\text{C})$	$2.75 \times 10^{-8}$	$\Omega \cdot \text{m}$	$W$	31	mm
$l_1$	690	mm	$l_2$	790	$\mu\text{m}$
$W_{tab}$	4	mm	$l_{tab}$	50	mm
$t_{tab}$	200	$\mu\text{m}$	$L_{para}$	12	nH

この最適化対象となる誤差関数(5.42)式について説明する。この関数は、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ の各測定周波数の静電容量値を  $105\text{ }^\circ\text{C} / 20\text{ Hz}$  の値に対する比についての誤差の二乗和となっている。 $105\text{ }^\circ\text{C} / 20\text{ Hz}$  の値に対する比を用いた理由について説明する。測定温度周波数領域内で最も静電容量の大きくなる条件が  $105\text{ }^\circ\text{C} / 20\text{ Hz}$  であり、この値はピット形状でなく誘電体の特性から決まる値である。従って、この  $105\text{ }^\circ\text{C} / 20\text{ Hz}$  の静電容量に対する比を取ることで、誘電体モデルによる誤差を小さくできるため、よりピット径分布の評価関数として妥当であると判断した。また、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$  の静電容量の値を用いた理由は、電解液比抵抗が最も高くピット径分布による静電容量変化が大きいためであるが、より高い温度の測定値に対しても最適値になっているか確認を行った。これについては、次節で説明する。



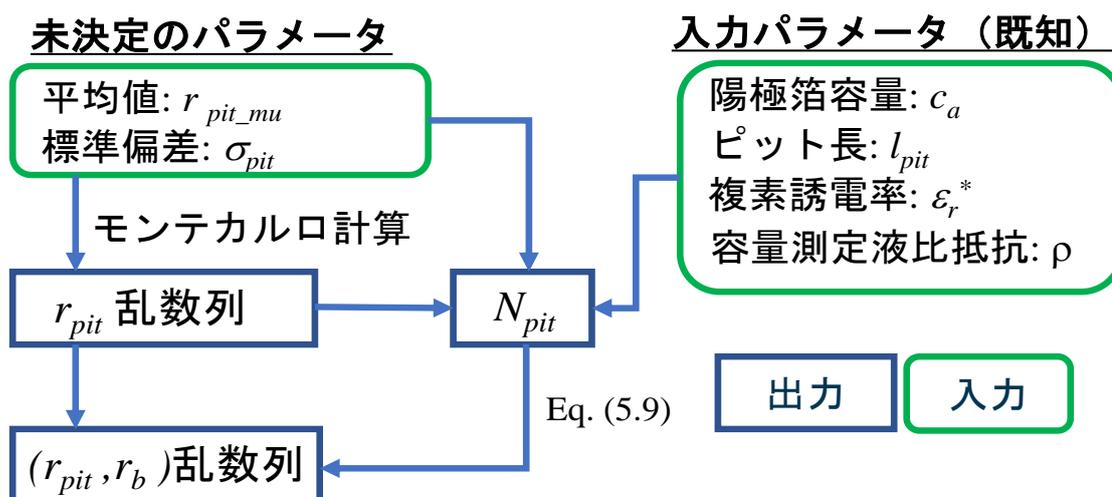


図 5.12 基本単位構造の入力パラメータと出力パラメータの関係

## 5.8 エッチングピット分布の最適化

5.7節で説明した方法にて、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ の静電容量データに対してエッチングピットの平均値と標準偏差の最適化計算を行った。この最適化の目的関数になる誤差関数(5.42)を3次元プロットした結果を図5.13に示す。このグラフから分かるように最適値が存在し、 $r_{pit\_mu} = 0.455\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\sigma_{pit} = 0.405\text{ }\mu\text{m}$ が誤差最小の点となった。

また、この誤差最小の点以外に、エッチングピット径のバラツキが全くない場合の誤差最小の点(図5.13の $\sigma_{pit} = 0$ の面での最小誤差の点)、エッチングピット開口部下の電流集中の効果を無視した場合の誤差最小となる点について計算した結果を表5.2に掲載する。この表5.2のエッチングピットパラメータ条件で、5.3節で説明したインピーダンス計算を行っている。5.3節にて、 $N_{pit} = 1.233 \times 10^{11}\text{ pcs/m}^2$ 、 $r_b = 1.607\text{ }\mu\text{m}$ として $f_{open}$ 、 $f_{bulk}$ の数値計算を行ったことを述べたが、表5.2の結果と大きな差がないことが確認でき、図5.6の補間式による見積もりは妥当であると言える。

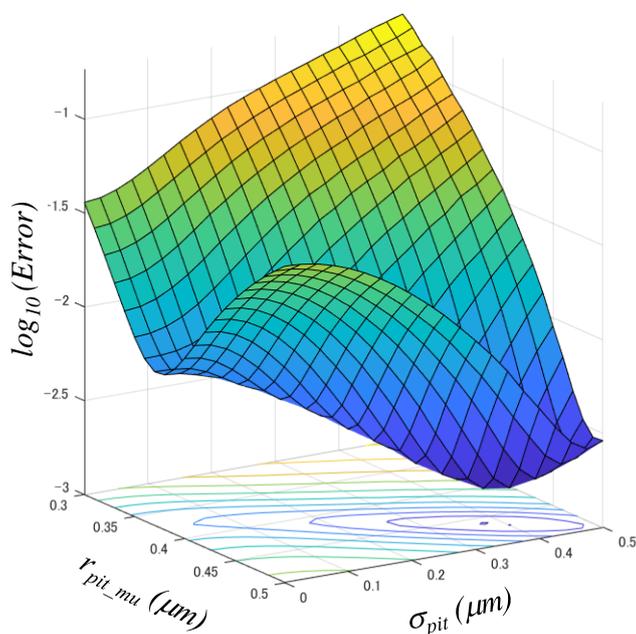


図 5.13 -40 °C測定値に対する誤差関数

表 5.2 ピット径パラメータとピット数密度

$r_{pit\_mu}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{pit}$ ( $\mu\text{m}$ )	$N_{pit}$ ( $\text{pcs}/\text{m}^2$ )	Note.
0.455	0.405	$1.219 \times 10^{11}$	最適点
0.370	0.000	$1.372 \times 10^{11}$	ピット径バラツキを無視した場合
0.350	0.100	$1.426 \times 10^{11}$	ピット開口部下の電流集中の効果は無視

また、エッチングピット分布を推定するために、-40 °Cでの20 Hz~10 kHzの静電容量測定値を用いたが、この妥当性を評価するために0 °Cでの20 Hz~100 kHzの静電容量測定値（データ数は、15個になる。）に対する誤差関数について比較を行った。

試料コンデンサの静電容量の測定値が、4.9 $\mu\text{F}$  (-40 °C/10 kHz)であり凡そ直流容量の5%程度となっている。従って、0 °Cにおける誤差関数も4.9  $\mu\text{F}$ 程度の容量値を示す周波数域まで広げる必要があるが、100 kHzを超える領域では寄生インダクタン

## 第5章 インピーダンス計算モデル

スの影響が表れるので、100 kHz (30.8  $\mu$ F)までに制限した。

図5.14が、これら誤差関数の対数に対するコンター図であるが、誤差最小になる領域は、ほぼ一致している。従って、ピット部の静電容量（全容量の95%程度）の変化する全周波数領域を含む-40  $^{\circ}$ C、20 Hz~10 kHzの測定データにて、ピット径分布を推定する方法で得られた結果は、他の温度の測定データに対しても最適点を与えていると考えられる。

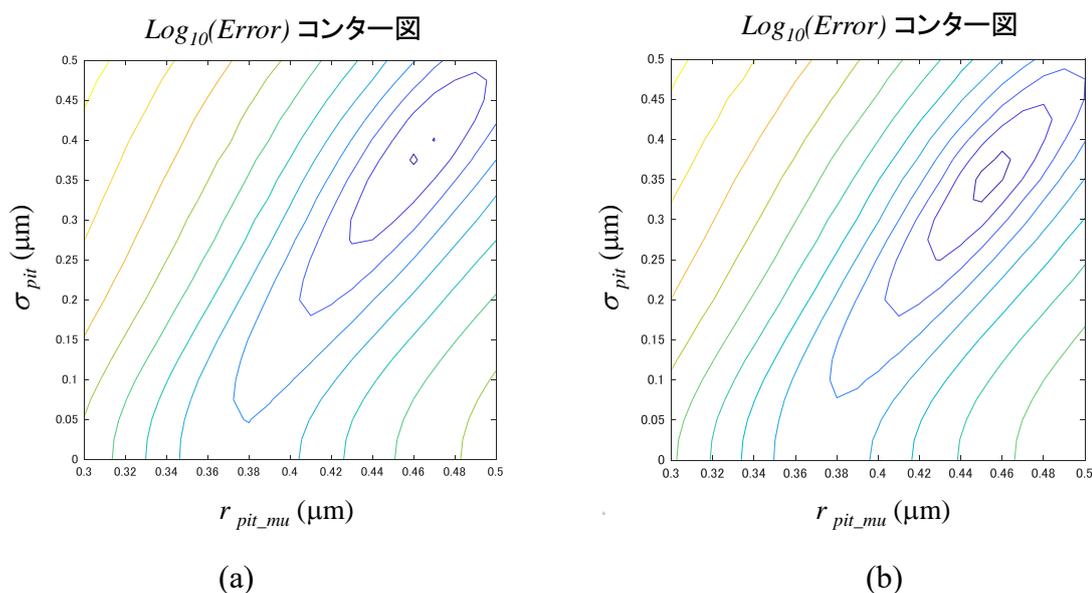


図 5.14 誤差関数関数のコンター図

(a) -40  $^{\circ}$ C / 20 Hz ~ 10 kHz, n=12 の場合

(b) 0  $^{\circ}$ C / 20 Hz ~ 100 kHz, n=15 の場合

## 5.9 実測データとシミュレーション結果との比較

図5.15が、実験値とシミュレーション結果との比較であり、静電容量、静電容量比（対105  $^{\circ}$ C / 20 Hzの容量）、インピーダンスの絶対値、ESRについて周波数グラフとしてまとめている。グラフの実線が本モデルの計算結果で、マーカーが試料コンデンサの測定値である。陽極酸化被膜特性が重要となる低周波域において、周波数に対する静電容量とESRの変化について再現できており、応答関数の表式(4.6)に基づいたモデルが、アルミ電解コンデンサの陽極酸化被膜の誘電特性を表すのに非常に有効であることがわかる。

## 第5章 インピーダンス計算モデル

一方、 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ と $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ の高周波数側で実験値と計算値の差が大きくなる傾向があるが、これについて以下のように考察する。表5.2に掲載したように、この時のピット数密度は $1.219\times 10^{11}\text{ pcs/m}^2$ であり、この値から計算される基本単位構造のピット部に対する陽極酸化被膜の平坦部の面積比（静電容量比）は、0.03（3%）と計算される。図5.15(b)は、 $105\text{ }^{\circ}\text{C}/20\text{ Hz}$ に対する静電容量の比を示したものであるが、この値が0.03を下回る辺りの周波数から実験値と計算値の差が広がり始めている。つまり、陽極箔の誘電体被膜の静電容量が、試料コンデンサのインピーダンス特性に現われている領域において、本計算モデルは実験値を再現できていることになる。従って、この計算値と実測値のずれは、本計算モデルの電解紙部のインピーダンス特性が低温高周波側で実際と合わなくなることを示していると推測される。文献<sup>(48)</sup>によれば、低温下において、電解紙部が電気二重層を持つコロイド粒子的のような緩和現象を起こし、これがアルミ電解コンデンサのインピーダンス特性に影響を与えることが示唆されている。このコロイド粒子的な緩和現象が、本計算結果と実測値との差を生じさせていると推測される。

エッチングピット径のバラツキの影響を評価するため、エッチングピット径のバラツキが全くない場合を想定しインピーダンス計算を行った。この条件で、(5.42)の $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 静電容量誤差最小とする最適化計算の結果が、表5.2の中段のパラメータ値であり、これは図5.13の $\sigma_{pit} = 0$ の面での誤差最小点に相当し、 $r_{pit\_mu} = 0.35\text{ }\mu\text{m}$ となる。このピット径分布に対して、コンデンサ静電容量を計算した結果が図5.16(a)である。このグラフの破線が、 $\sigma_{pit} = 0$ 、 $r_{pit\_mu} = 0.37\text{ }\mu\text{m}$ の結果であり、実線はピット径のバラツキを考慮した場合、マーカーが実測値である。ピット径バラツキを考慮しない場合、低温低周波領域において実測値及び最適点での計算結果との差が顕著になってくる。凡そ、コンデンサ容量が $150\text{ }\mu\text{F}$ 以上になる点から乖離し始めることから、コンデンサ静電容量が減少を始め50%減となる領域において、エッチングピット径のバラツキが無視できない状況になると結論付けられる。

ピット開口部下の電流集中によるコンデンサインピーダンス特性への影響を評価するため、この効果は無視した場合について計算を行った。これは、(5.23)～(5.25)

## 第5章 インピーダンス計算モデル

のパラメータについて、 $a_{open} = a_{bulk} = 0$ 、 $a_c = 1$ としてインピーダンス計算を行えばよい。この条件のもと、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 静電容量誤差最小とするピット径パラメータ最適化計算を行った結果が、表5.2の下段の値で $r_{pit\_mu} = 0.35\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\sigma_{pit} = 0.1\text{ }\mu\text{m}$ が得られた。これらのパラメータ値にてコンデンサの静電容量の計算を行った結果が、図5.16(b)である。図5.16(a)と同様に最適値、実測値を比較のために合わせて掲載した。一点鎖線が、ピット開口部下の電流集中の効果を無視した場合の計算結果である。この効果を無視すると、容量減少の傾きが大きくなることがわかる。

次に、表5.2で得られたピット分布のパラメータについて考察する。図5.17(a)は、 $r_{pit\_mu} = 0.455\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\sigma_{pit} = 0.405\text{ }\mu\text{m}$ の場合で、全ての効果を加味した場合のピット径分布である。図5.17(b)は、 $r_{pit\_mu} = 0.35\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\sigma_{pit} = 0.1\text{ }\mu\text{m}$ でピット開口部下の電流集中を無視した場合のピット径分布である。また、試料コンデンサに使用した陽極箔ではないが、同程度のエッチング倍率の化成箔（120HD10-665VF / JCC製）のピット部の断面について複数箇所観察したSEM画像が図5.18である。これらを比較すると、実際に陽極箔ピット径分布が、図5.17(a)の分布に近い大きなバラツキを持っていることが分かる。このことから、ピット開口部付近の電流集中による電解紙部の実効抵抗像だけの効果を考慮しなければ、ピット径分布をアルミ電解コンデンサの静電容量特性から正確に再現できないと言える。従って、上流の陽極箔製造工程にまでさかのぼるアルミ電解コンデンサ設計を実現する上で、ピット開口部の電流集中の効果を考慮したモデルが不可欠であると結論付けられる。

第5章 インピーダンス計算モデル

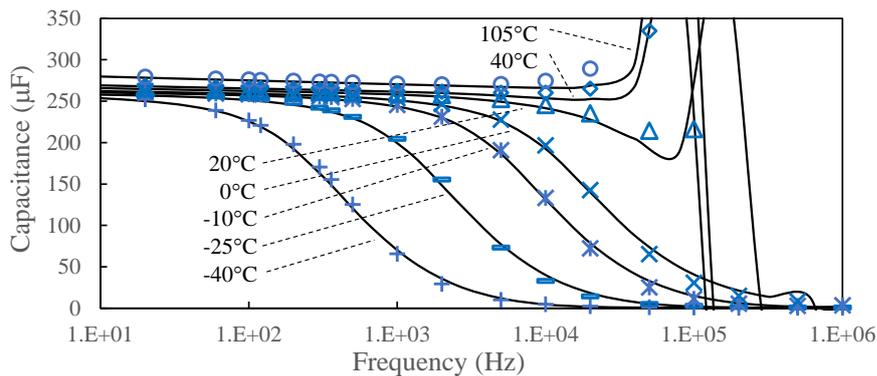


図 5.15(a) 静電容量

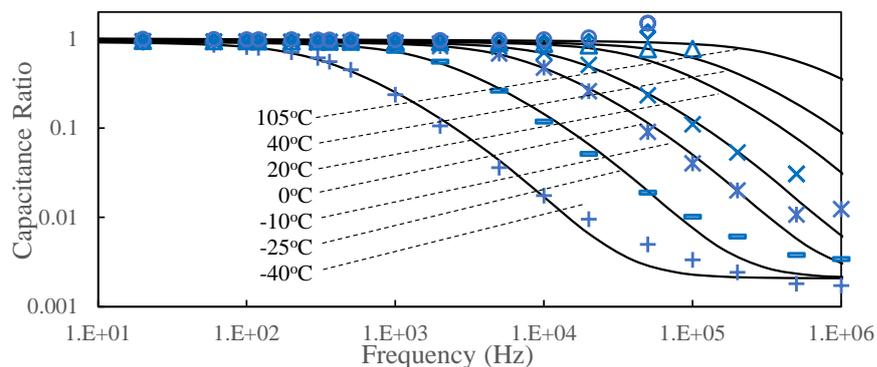


図 5.15(b) 静電容量比 (対 105 °C/20Hz)

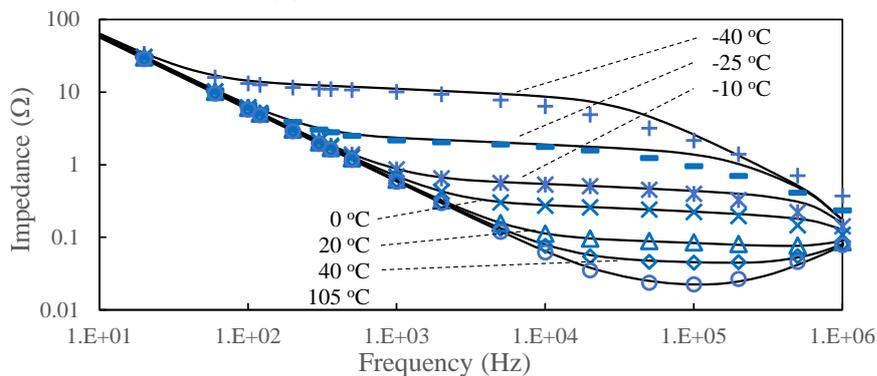


図 5.15(c) インピーダンス

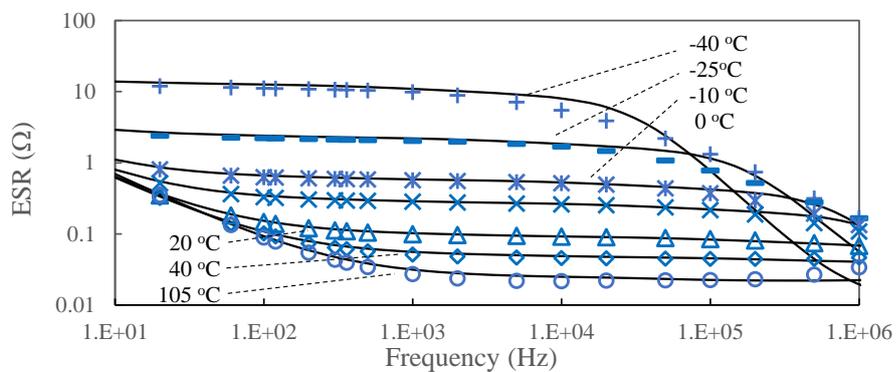
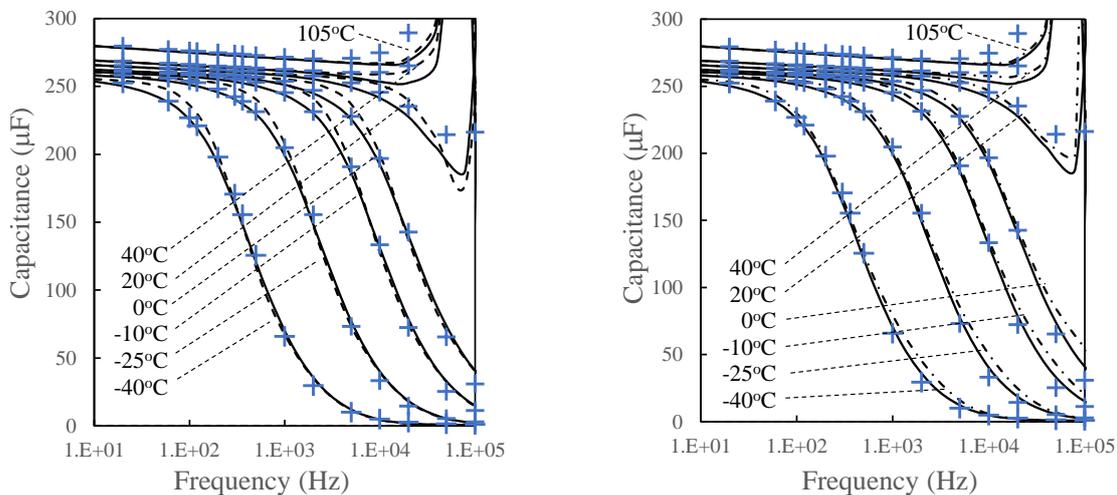


図 5.15(d) ESR

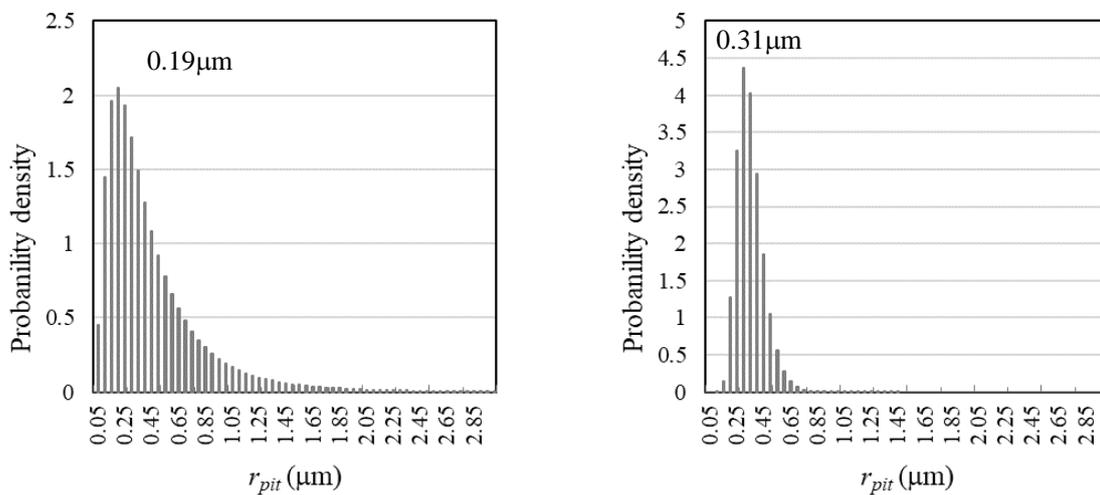
- (i) 実線 :  $r_{pit\_mu} = 0.455 \mu\text{m}$ ,  $\sigma_{pit} = 0.405 \mu\text{m}$
- (ii) マーク(+): 実測値
- (iii) 図(a)破線 :  $r_{pit\_mu} = 0.37 \mu\text{m}$  and  $\sigma_{pit} = 0 \mu\text{m}$
- (iv) 図(b)一点鎖線 :  $r_{pit\_mu} = 0.35 \mu\text{m}$  and  $\sigma_{pit} = 0.1 \mu\text{m}$



(a) ピット径バラツキ無視

(b) 電流集中無視

図 5.16 静電容量



(a)

(b)

図 5.17 ピット径分布

- (a)  $r_{pit\_mu} = 0.455 \mu\text{m}$ ,  $\sigma_{pit} = 0.405 \mu\text{m}$ , 最頻値  $0.19 \mu\text{m}$  (最適点)
- (b)  $r_{pit\_mu} = 0.35 \mu\text{m}$  and  $\sigma_{pit} = 0.1 \mu\text{m}$ , 最頻値  $0.31 \mu\text{m}$  (電流集中無視)

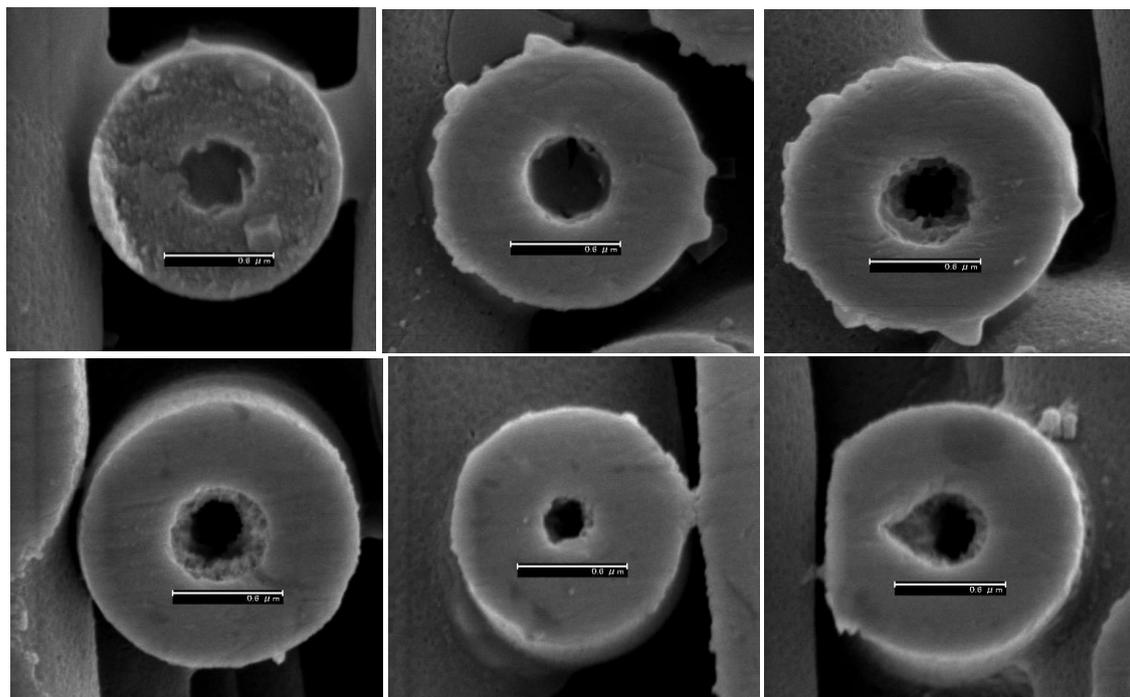


図 5.18 ピット部断面の SEM 写真 (ルビコン(株)提供)  
試料：115HD10-665VF/JCC 製陽極箔  
写真中のバーの長さ：0.6  $\mu\text{m}$  である。

## 5.10 まとめ

本研究で提案したアルミ電解コンデンサのインピーダンス計算モデルは、広い温度範囲と周波数域において、精度の高いインピーダンス特性を再現できた。これは、本モデルが次の3つの要素を取り入れたことで実現できた。

- (i) 実時間応答関数をベースにした陽極酸化被膜の誘電特性の記述
- (ii) 対数正規分布を用いた陽極箔ピット孔径の分布情報
- (iii) ピット開口部下の電流集中による電解紙部の実効抵抗増大効果

一方、低温高周波域で、本モデルで計算されるインピーダンス値と実験値との乖離が大きくなる傾向が認められた。これは、電解紙と電解液の系において電気二重層を持ったコロイド粒子的緩和現象によるものと推察する。しかし、一般的にアルミ電解コンデンサが使用される温度周波数領域において、本提案モデルで十分精度の

## 第5章 インピーダンス計算モデル

高い回路シミュレーションが可能と考える。また、アルミ電解コンデンサの電極箔のエッチングのデザインにおいて、その統計的なパラメータにより最終的なアルミ電解コンデンサの特性を推定できることから、非常に有用なシミュレーション技術となると期待される。今後、エッチング箔及び化成電圧の異なる陽極箔を用いたアルミ電解コンデンサについて展開し実証を進めていく。

## 第6章 結言

本論文では、パワーエレクトロニクスにおいて重要な受動部品であるアルミ電解コンデンサのインピーダンスモデルについて論じた。本研究における要点と成果について各章ごとにまとめて総括する。

第1章では、研究の背景、研究の目的、研究の対象範囲について述べ、研究方針を示した。

研究の背景では、パワーエレクトロニクスにおけるアルミ電解コンデンサの使用用途及び今後の需要展望、アルミ電解コンデンサにまつわる諸問題について解説した。さらに、昨今の開発ステップにおけるフロントローディングデザイン、WBG半導体によるパワーエレクトロニクス機器の高周波数化・高速スイッチング（遷移時間短縮）というトレンドに、これら諸問題がどのように関わるのかを示し、アルミ電解コンデンサの精密かつ物理法則に基づいたインピーダンスモデルが求められていることを説明した。

第2章では、アルミ電解コンデンサの基本構造と電気的特性について解説した。アルミ電解コンデンサのインピーダンス特性とコンデンサ素子材料特性が、どのように関わっているのかを中心に説明し、現在良く用いられているL, C, Rの3素子モデルの理論的説明を行った。

第3章では、先行研究に対する本研究の新規性について説明した。

3.1節では、コンデンサ回路の基礎となる分布定数回路モデルを電磁界に対するMaxwell方程式から導出した。この導出においては、誘電体モデルについて応答関数による表式を用い、第4章の酸化被膜の誘電特性と繋がる電信方程式を導き、最後にコンデンサの交流インピーダンスを分布定数回路モデルで与えている。

3.2節では、この分布定数回路のインピーダンスモデルをエッチングピット部に適用した先行研究を示し、この先行研究では何れもエッチングピット形状は固定されたものであることを示した。

3.3節では、陽極酸化被膜の誘電体特性に関する先行研究の解説を行った。不均

## 第6章 結言

質誘電体の緩和現象に関する一般論についての先行研究, 陽極酸化被膜の誘電特性に関する先行研究について示した。これらは, 第4章で展開する本研究の柱の一つである時間軸の誘電応答関数モデルと理論的整合性を比較すべき先行研究である。

3.4節では, 本研究の新規性について示した。i) 誘電体モデルを時間軸の応答関数で与えたこと, ii) エッチングピット径の分布についてモンテカルロ計算を用いて考慮したこと, iii) エッチングピット開口部付近の電流集中による電解紙部の実効抵抗増大効果を加味したことを説明した。

第4章では, 本研究で提案した時間軸での誘電体応答関数モデルとその複素誘電率について解説した。

4.1節では, 誘電応答関数モデルの提示, その複素誘電率の導出, 試料コンデンサ実験値から誘電応答関数モデルのパラメータを推定するための数式等を導出し, さらにこれらパラメータに物理的な解釈を与え, 第3章の先行理論との整合性について論じた。

4.2節では, 再起電圧現象について取り上げ, 実験値よりこの現象に対する活性化エネルギーを求め, 4.1節のインピーダンス測定のものと比較を行った。結果, エネルギーに約1.5倍の違いがあり, 誘電体被膜の電圧依存性を示唆することとなった。

第5章では, トンネルピットのピット径分布, ピット開口部付近の電流集中の効果をコンデンサのインピーダンス特性に反映させるための計算モデルについて説明した。

5.1節では, 基本単位構造というエッチングピット1個あたりにコンデンサ構造を分割するという考え方について解説した。このコンセプトを導入することで, ピット径分布とピット開口部付近の電流集中の効果をインピーダンス計算に反映できることを示した。

5.2節では, 陽極箔のインピーダンス計算について解説した。エッチングピット径の分布が正規対数分布と考えて良いデータを示すとともに, 基本単位構造を導入することで陽極箔の単位面積当たりの静電容量値(規格値や計測値)と幾何学的に

## 第6章 結言

矛盾しないように、正規対数分布（正規分布でも対可能）に従うと仮定したピット径分布の平均値、標準偏差、ピット数密度を決める方法を示した。また、モンテカルロ計算による平均化を用いた陽極箔インピーダンス計算方法を説明した。尚、Appendix I には、本研究で用いた対数関分布に従う乱数列の作成方法の解説を行っている。

5.3 節では、エッチングピット開口部周辺の電流集中による電解紙部の有効抵抗増大に対する計算方法を示した。ここでは、基本単位構造の電解紙部を3個の抵抗でモデル化した理由について、また、これらの抵抗値を求めるための境界条件（ポアソン方程式に対する）について解説した。ポアソン方程式の解法については、Appendix II として載せているが、この計算方法自体も新規性があると考えられる。

5.4 節では、従来のアルミ電解コンデンサのインピーダンス計算において、その駆動用電解液は単純な抵抗体として扱われてきたが、本研究では実際に電解液の誘電特性についても計測し複素抵抗体として与えたことを説明した。また、その実験データ（電解液の複素電導度）と電解紙に含浸した場合の誘電率算出式を提示した。

5.5 節～5.7 節では、アルミ電解コンデンサのインピーダンス計算式を導出し、その計算を行うための計算フローについて解説している。

5.8 節では、試料コンデンサの $-40^{\circ}\text{C}$ の静電容量の測定データから、エッチングピットの平均値と標準偏差を最適化計算によって決定した結果を示している。

5.9 節では、試料コンデンサの計測したインピーダンス特性（静電容量、ESR、 $|Z|$ ）を全温度周波数域で本計算モデルの結果との比較を行っている。 $-40^{\circ}\text{C}$ といった極低温の高周波（10kHz ～）の領域で実測値と計算値でのズレが大きくなる傾向が見られたが、それ以外の領域では、本研究の計算モデルは実測値と一致していることを示した。また、エッチングピット分布も実際の陽極箔ピット径に近いものと推測され、そのためにはピット開口部付近の電流集中効果を加味しないと、このような分布が得られないことを示した。

全体を総括すると、本研究はアルミ電解コンデンサのインピーダンスを精密に再現するには以下の3項目を加味する必要性があることを示したと言える。

## 第6章 結言

- i) 誘電体モデルを線形応答の形式で与える。
- ii) エッチングピット径の統計的情報
- iii) エッチングピット開口部付近の電流集中による影響

今後の展開や応用では、各章ごとに次が期待される。以下説明する事項についてまとめたものが表 6.1 である。

第 4 章における実時間応答関数(4.6)式とそのパラメータの絶対温度に対する表式、即ち(4.22)式、(4.23)式によって、アルミ電解コンデンサの誘電体特性、即ち静電容量と誘電損失が表現できることが明らかになった。この誘電特性は、低い周波数でのインピーダンスに対して支配的であるので、カットオフ周波数が 100 Hz 以下のローパスフィルター(LPF)の設計に際して有用な理論式と言える。また、この(4.6)式の応答関数による誘電体の表現は、不均質誘電体（ガラスや高分子材）に対しても成り立つと推測される。従って、高分子材料を絶縁材として使用しているフィルムコンデンサやマイカコンデンサに対して適用できると推測される。

スペクトルアナライザーなどの計測器においては、エリアッシングを防ぐため、解析周波数領域に対応した LPF に入力アナログ信号を通した後、アナログデジタル変換処理されている。特に低周波域（10 Hz ~ 100 Hz）のアクティブ LPF において、コンデンサ（フィルム、マイカ等）の周波数特性、即ちコンデンサを構成する誘電体の応答特性が重要になる。これまでのところ、この誘電特性を加味したアクティブ LPF の設計手法が確立されていないと推察され、本理論をこれらのコンデンサにも適用できれば、物理的モデルをベースに基づいたアクティブ LPF 設計を行えるようになると期待される。

第 5 章におけるアルミ電解コンデンサモデルは、陽極箔のエッチングピット径の統計的情報を反映したものになっている。また、このピット径のバラツキ（標準偏差）が、コンデンサ容量の周波数特性に対して重要な因子であることが示された。コンデンサ寿命の予測においては、微小な静電容量変化や ESR の変化をモニターする必要があるため、このピット径バラツキを加味したインピーダンスモデルをベースにしたアルミ電解コンデンサの劣化モデルが必要になると推測される。

## 第6章 結言

低温下のアルミ電解コンデンサのインピーダンス特性は、昇圧回路を用いた PFC 回路の駆動温度範囲の低温側限界を決定する。従って、本研究で得られた詳細なアルミ電解コンデンサモデルを用いれば、実機評価を省き PFC 回路設計時に回路シミュレーションで設計検討が可能となる。同様に、高速スイッチングに対する応答についても評価可能であり、アルミ電解コンデンサのデザインを陽極箔エッチングプロセスまで遡ることが可能となる。

表 6.1 本研究の応用が期待される分野

対象コンデンサ	問題点	本研究の効果	応用が期待される分野
アルミ電解コンデンサ	有限寿命	詳細なインピーダンスモデルによる寿命劣化解析が期待される。	・残余寿命予測
	劣化に伴う特性変化		・機器設計の効率化 (フロント・ローディング)
	温度特性変化が大きい	低温域でのインピーダンス特性を再現できるモデルが構築できた。	・チョッパ回路設計 (低温駆動のシミュレーション)
	高周波化に難	・ピット径分布の影響の評価。 ・電解紙部電流分布の影響評価。	・エッチング箔設計 ・電解紙電解液の設計
アクティブLPF用コンデンサ	誘電体特性を反映した設計法がない。	本誘電体モデルが適用できれば、設計指針を示せると思われる。	・アクティブLPFに使用されるコンデンサの誘電体解析

今後、本研究で得られた技術や見識を活かし、上に説明した事項について研究を進めることで、コンデンサに関わる回路設計技術の向上、アルミ電解コンデンサの信頼性と性能向上ができると思う。また、本研究を促進していくことで、コンデンサという受動部品の性能向上を通じ、省エネルギー・低炭素社会実現に貢献していく。最後に、我が国におけるアルミ電解コンデンサの技術発展、電子部品のモデル化・シミュレーション技術の発展に対し、本研究の成果が一助となることを期待する。

## Appendix I 正規対数分布に従った乱数列生成方法

直流エッチングによるピット孔径が、対数正規分布に近い分布を持っていることが分かった。そこで、本研究では、対数正規分布の乱数列を作成しモンテカルロ計算によるインピーダンス計算を実施している。以下、(i) 正規分布乱数列を対数正規分布に変換する方法、(ii) 本研究で採用した正規分布に従った乱数列生成のアルゴリズム Box-Muller 法について説明する。

### A.1.1 正規分布乱数列の対数正規分布乱数列への変換方法<sup>(46)</sup>

平均値  $m$ 、標準偏差  $s$  を持つ対数正規分布を考え、その確率変数を  $x$  とする。この時、 $\log x$  は正規分布となる。この  $\log x$  の正規分布の平均値を  $\mu$ 、標準偏差を  $\sigma$  とおく。また、確率変数  $X$  を以下のように定義する。

$$X = \log x \quad (\text{A1.1})$$

確率変数  $X$  は、平均値  $\mu$ 、標準偏差  $\sigma$  の正規分布に従うことから、次の関係式が成立する。

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(X-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] dX = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma x} \exp\left[-\frac{(\log x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] dx \quad (\text{A1.2})$$

従って、対数正規分布関数  $f(x)$  は、以下の式で与えられる。

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma x} \exp\left[-(\log x - \mu)^2 / 2\sigma^2\right] \quad (\text{A1.3})$$

このとき、確率変数  $x$  の定義域は、 $(0; \infty)$  となるので、(A1.3) の分布関数の下での平均値  $m$  は次のようになる。

$$m = \int_0^{\infty} x f(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_0^{\infty} dx \exp[-(\log x - \mu)^2 / 2\sigma^2] \quad (\text{A1.4})$$

ここで、変数  $x$  を  $X$  に変換し、定義域も  $(0; \infty) \rightarrow (-\infty; +\infty)$  に変えると、(A1.4) 式は次のように計算される。

Appendix I 正規対数分布に従った乱数列生成方法

$$\begin{aligned}
 m &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(X - \mu)^2 / 2\sigma^2] e^X dX \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\left\{X - (\mu + \sigma^2)\right\}^2 / 2\sigma^2 + \mu + \sigma^2 / 2\right] dX \\
 &= \exp[\mu + \sigma^2 / 2]
 \end{aligned} \tag{A1.5}$$

対数正規分布の分散（標準偏差の二乗） $s^2$ と平均値 $m$ の間には、以下の関係が導かれる。

$$s^2 = \int_0^{\infty} dx(x-m)^2 f(x) = \int_0^{\infty} dx x^2 f(x) - m^2 \tag{A1.6}$$

従って、(A.16)から対数正規分布の分散 $s^2$ は、 $x^2$ の期待値と平均値 $m$ から求められる。ここで $x^2$ の期待値を $\langle x^2 \rangle$ で表し、 $\langle x^2 \rangle$ を求めると、

$$\begin{aligned}
 \langle x^2 \rangle &= \int_0^{\infty} x^2 f(x) dx \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_0^{\infty} x \exp[-(\log x - \mu) / 2\sigma^2] dx
 \end{aligned} \tag{A1.7}$$

と与えられる。(A1.7)式に対して、(A1.5)の分散と平均値の関係式を用いると、

$$\langle x^2 \rangle = e^{2(\mu + \sigma^2)} \tag{A1.8}$$

が得られる。(A1.5)式の2乗をとると、

$$m^2 = e^{2\mu + \sigma^2} \tag{A1.9}$$

なので、(A1.8)式は以下のように与えられる。

$$\langle x^2 \rangle = e^{2(\mu + \sigma^2)} = m^2 e^{\sigma^2} \tag{A1.10}$$

上式を(A1.6)に用いて、対数正規分布の分散 $s^2$ は次のように表される。

$$s^2 = m^2(e^{\sigma^2} - 1) \tag{A1.11}$$

ゆえに、

$$s = m\sqrt{e^{\sigma^2} - 1} \tag{A1.12}$$

(A1.9)式と(A1.11)式より、正規分布の平均値 $\mu$ と標準偏差 $\sigma$ が、対数正規分布の平均値 $m$ と標準偏差 $s$ で表されることが出来る。即ち、

$$\mu = \log m - \frac{1}{2} \log(1 + s^2/m^2) \quad (\text{A1.13})$$

$$\sigma = \sqrt{\log(1 + s^2/m^2)} \quad (\text{A1.14})$$

が導かれる。従って、対数正規分布の平均値と標準偏差から、これに対応する正規分布の平均値と標準偏差を(A1.13), (A1.14)から求めることができる。

### A.1.2 正規対数分布に従う乱数列作成方法(Box-Muller 法)<sup>(47)</sup>

対数正規分布に従う乱数列を  $x_i$  とする。添え字  $i$  は乱数列の  $i$  番目の要素を示す添え字である。今、正規化された標準正規化分布関数 ( $\mu = 0$ ,  $\sigma = 1$  の正規分布) に従う乱数を  $Rn(0,1)$  とすると、乱数列を  $x_i$  は、(A1.1)式で示したように、次の式から作成できる。

$$x_i = \exp[\sigma Rn(0,1) + \mu] \quad (\text{A1.15})$$

この標準正規化乱数  $Rn(0,1)$  を作成する方法として、本研究では Box-Muller 法を用いた<sup>(47)</sup>。これは、以下のように 2 つの独立した  $[0;1]$  の範囲の乱数 (白色) から作成する方法で、以下の式から作成する。

$$\begin{cases} z_1 = (-2 \log u_1)^{1/2} \cos 2\pi u_2 \\ z_2 = (-2 \log u_1)^{1/2} \sin 2\pi u_2 \end{cases} \quad (\text{A1.16})$$

ここで、 $u_1$  と  $u_2$  は、 $[0;1]$  の範囲の独立した 2 個の乱数である。このとき、 $z_1$  と  $z_2$  の値は、標準正規化分布関数  $Rn(0,1)$  に従った乱数列となる。

## Appendix II 基本単位構造の電解紙部のインピーダンス計算

図 A2.1 のような電気抵抗率  $\rho$ 、半径  $a$ 、高さ  $h$  の円柱を考える。円柱の底面の電位をグランド(0V)とし、円柱側面の電界は法線成分を持たないとする。円柱上面の中心に半径  $b$  の金属円板電極を置き、この円板電極には鉛直方向に一定の電界  $E_1$  が与えられ、金属円板電極外側の面( $b \leq r \leq a$ )の電界はゼロとする。これは、ピット部開口部を電極円板でモデル化し、この円板電極のみから電流が供給される状況となる境界条件を与えたことになる。この境界条件での円柱底面と上面円板電極間の抵抗値を求める式を以下のように導出した。

この円柱内の電界ポテンシャルを  $\phi$  とする。図 A2.1 のように円筒座標( $r, \varphi, z$ )を導入し、 $\phi$  は変数分離型の解を持つとする。

$$\phi(r, \varphi, z) = R(r)\Phi(\varphi)Z(z) \quad (\text{A2.1})$$

また、境界条件と物体の対称性から、ポテンシャルは中心線に対して対称であるので、次のような解を持つ。

$$\phi(r, z) = R(r)Z(z) \quad (\text{A2.2})$$

底面での境界条件は、以下のように与えられている。

$$\phi(0 \leq r \leq a, 0) = 0 \quad (\text{A2.3})$$

また、円柱上面の境界条件は、次のようになる。まずは、円板電極面において、

$$-\left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{0 \leq r \leq b, z=h} = -E_1 \quad (\text{A2.4})$$

となり、円板電極の無い部分の境界条件は、電界がゼロなので、

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{b \leq r \leq a, z=h} = 0 \quad (\text{A2.5})$$

となる。この境界条件(A2.4)、(A2.5)は、ヘビーサイドの階段関数  $\theta$  を用いて次のように表される。

$$-\left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{z=h} = -E_1 \theta(b-r) \quad (\text{A2.6})$$

## Appendix II 基本単位構造の電解紙部のインピーダンス計算

円柱側面の境界条件は、電界が鉛直下向きの  $z$  成分しか持たないというものである。従って、電界の動径方向成分はゼロである。即ち、

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial r}\right)_{r=a} = 0 \quad (\text{A2.7})$$

計算対象の円柱内には電荷が存在せず、誘電率と電導度は定数であるから、電界ポテンシャル  $\phi(r, z)$  は、次のラプラス方程式を満足する必要がある。

$$\nabla^2\phi(r, z) = 0 \quad (\text{A2.8})$$

つまり、

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial\phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{A2.9})$$

(A2.2)式を(A2.9)式に代入し、両辺を  $RZ$  で割ると、次の方程式得る。

$$\frac{1}{R} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial R}{\partial r} \right) \right] + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{A2.10})$$

上式の左辺第一項は  $r$  のみの関数で、第二項は  $z$  のみの関数である。従って、これらの項は定数である必要があり、次の方程式を満足する必要がある。

$$\frac{1}{R} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial R}{\partial r} \right) \right] + \kappa^2 = 0 \quad (\text{A2.11})$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = \kappa^2 Z \quad (\text{A2.12})$$

さらに、 $z$  方向に対して振動するような解を無視する。即ち、 $\kappa$  は以下の条件で与えられる。

$$\kappa^2 \geq 0 \quad (\text{A2.13})$$

$\kappa = 0$  の場合、電界ポテンシャル  $\phi$  は、 $R = C_{r1} \log r + C_{r2}$  と  $Z = C_{z1} z + C_{z2}$  から構成される解を持つ。しかし、電界ポテンシャルが  $r = 0$  で発散するような解は持たないので  $C_{r1} = 0$  であり、 $R$  は定数となる。境界条件(A2.3)から、電界ポテンシャルは、 $z = 0$  でゼロであり、従って、 $C_{r2} = 0$ 、 $C_{z2} = 0$  でなければならない。

方程式(A2.12)の一般解は、次のように与えられる。

Appendix II 基本単位構造の電解紙部のインピーダンス計算

$$Z(z) = A_z \cosh \kappa z + B_z \sinh \kappa z \quad \text{for } \kappa \neq 0 \quad (\text{A2.14})$$

$$Z(z) = C_z z \quad \text{for } \kappa = 0 \quad (\text{A2.15})$$

また、境界条件(A2.3)より  $A_z = 0$  が要求される。ここで、未定定数  $B_z$  と  $C_z$  を、それぞれ  $A_\kappa$  と  $C$  で表すこととする。さらに、 $\sinh \kappa z = 0$  の関係から  $\kappa = 0$  の場合も含め、上の2つの式を次の様に一つの式で表すことができる。

$$Z(z) = A_\kappa \sinh \kappa z + C \delta_\kappa z \quad (\text{A2.16})$$

尚、添え字  $\kappa$  が  $\sinh \kappa z$  の係数に付け加えられているが、これは係数  $A_z$  が  $\kappa$  に依存するからである。また、 $\delta_\kappa$  はクロネッカーのデルタで  $\kappa = 0$  の場合のみ  $z$  の項(上式右辺第二項)を与えることになる。

次に動径方向関数  $R$  の方程式(A2.11)式について計算を進める。この式を書き下すと次の式を得る。

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} + \kappa^2 R = 0 \quad (\text{A2.17})$$

上式の両辺を  $r^2$  で割り、 $\rho \equiv \kappa r$  に置き換えると次の式を得る。

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + R = 0 \quad (\text{A2.18})$$

この方程式は、第一種ベッセル方程式であり  $r = 0$  での発散を避けると、次の解を持つ。

$$R(r) = A_r J_0(\kappa r) \quad (\text{A2.19})$$

ここで、 $J_0$  は0次の第一種ベッセル関数である。次に、(A2.16)式と(A2.19)式を(A2.2)式に代入し、解の重ね合わせを考慮するとポテンシャル  $\phi(r, z)$  は次のような級数の解を持つ。

$$\phi(r, z) = \sum_{\kappa} (A_\kappa \sinh \kappa z \cdot J_0(\kappa r) + \delta_\kappa C z) \quad (\text{A2.20})$$

係数  $A_\kappa$  と  $C$  は、境界条件(A2.4) ~ (A2.7)を満たすように決められる。境界条件(A2.7)を級数(A2.20)に適用すると、次の方程式が  $0 \leq z \leq h$  の領域で成り立つ必要がある。

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial r}\right)_{r=a} = \sum_{\kappa} A_{\kappa} \sinh(\kappa z) \left(\frac{dJ_0(\kappa r)}{dr}\right)_{r=a} = 0 \quad (\text{A2.21})$$

従って、係数  $\kappa$  は次の式を満足する必要がある。

$$\left(\frac{dJ_0(\kappa r)}{dr}\right)_{r=a} = 0 \quad (\text{A2.22})$$

ところで、ベッセル関数  $J_0(\rho)$  は、ベッセル関数  $J_1(\rho)$  と以下の関係がある。

$$\frac{dJ_0(\rho)}{d\rho} = J_{-1}(\rho) = -J_1(\rho) \quad (\text{A2.23})$$

従って、(A2.22)よりパラメータ  $\kappa$  は次の式を満足しなければならない。

$$\kappa \left(\frac{dJ_0(\rho)}{d\rho}\right)_{r=a} = 0 \rightarrow J_1(\kappa a) = 0 \quad (\text{A2.24})$$

つまり、 $\kappa a$  は、 $J_1(\rho)$  の零点となる。そこで、 $J_1(\rho)$  の零点を原点側より番号付けし、 $x_{1n}$  によって与えることとする。添え字、“1” は第一次ベッセル関数を意味し、“ $n$ ” は、原点側から数えて  $n$  番目の零点であることを示している。このとき、(A2.24)の条件は次の式となる。

$$\kappa a = x_{1n} \quad (\text{A2.25})$$

ここで、係数  $\kappa$  に添え字  $n$  を付けて以下のように表すことにする。

$$\kappa_n = x_{1n}/a \quad (\text{A2.26})$$

また同様に(A2.20)の添え字  $\kappa$  を  $n$  に変えると、

$$\phi(r, z) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sinh \kappa_n z \cdot J_0(\kappa_n r) + Cz \quad (\text{A2.27})$$

となる。この式の係数  $A_n$  は、境界条件 (A2.6) を上式に課すことで決定でき、

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n \kappa_n \cosh \kappa_n h J_0(\kappa_n r) + C = E_1 \theta(b-r) \quad (\text{A2.28})$$

なる関係を得る。さらに、上式を  $r$  で微分し(A2.23)の関係をを用いると、係数  $A_n$  に関する次の式を得る。

$$-\sum_{n=1}^{\infty} A_n \kappa_n^2 \cosh(\kappa_n h) J_1(\kappa_n r) = -E_1 \delta(r-b) \quad (\text{A2.29})$$

ここで、 $\delta(r-b)$ は、ディラックの $\delta$ 関数である。(A2.29)をこの $\delta$ 関数の展開式であるとみると、係数 $A_n$ の満たすべき式を得る。そのため、(A2.29)の $\delta$ 関数に対して、 $0 \leq r \leq a$ の領域で以下のフーリエ・ベッセル展開<sup>(41)</sup>を適用する。

$$\delta(r-b) = 2 \left( \frac{b}{a^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1(\kappa_n b) J_1(\kappa_n r)}{(J_2(x_{1n}))^2} \quad (\text{A2.30})$$

この式を用いて、(A2.29)を書き改めると、以下の式を得る。

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n \kappa_n^2 \cosh(\kappa_n h) J_1(\kappa_n r) = 2E_1 \left( \frac{b}{a^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1(\kappa_n b) J_1(\kappa_n r)}{(J_2(x_{1n}))^2} \quad (\text{A2.31})$$

従って、係数 $A_n$ は以下の式で与えられる。

$$A_n = \frac{2b}{\cosh(x_{1n} h / a)} \frac{J_1(x_{1n} b / a)}{x_{1n}^2 (J_2(x_{1n}))^2} E_1 \quad (\text{A2.32})$$

尚、(A2.32)の導出に際して、(A2.26)より $\kappa_n$ を $x_{1n}$ に置き換えている。(A2.32)式を(A2.27)式に代入し、次の電界ポテンシャルの式が導出される。

$$\phi(r, z) = 2bE_1 \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{\sinh(x_{1n} z / a)}{\cosh(x_{1n} h / a)} \frac{J_1(x_{1n} b / a)}{x_{1n}^2 (J_2(x_{1n}))^2} J_0(x_{1n} r / a) \right] + Cz \quad (\text{A2.33})$$

この電界ポテンシャル(A2.33)の $z=h$ での $z$ 方向への偏微分を計算すると、

$$\left( \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)_{z=h} = \left[ 2 \frac{b}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1(x_{1n} b / a)}{x_{1n} (J_2(x_{1n}))^2} J_0(x_{1n} r / a) \right] E_1 + C \quad (\text{A2.34})$$

を得る。境界条件(A2.6)を(A2.34)に適用すると、

$$E_1 \theta(b-r) = \left[ 2 \frac{b}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1(x_{1n} b / a)}{x_{1n} (J_2(x_{1n}))^2} J_0(x_{1n} r / a) \right] E_1 + C \quad (\text{A2.35})$$

となる。従って、係数 $C$ は(A2.35)に $r=0$ を代入し求められ、

$$C = \left[ 1 - \frac{2b}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1(x_{1n} b / a)}{x_{1n} (J_2(x_{1n}))^2} \right] E_1 \quad (\text{A2.36})$$

を得る。これで係数 $A_n$ と $C$ が決定され、電界ポテンシャル $\phi(r, z)$ の解を得る。

$$\phi(r, z) = \left[ 1 + 2 \left( \frac{b}{a} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(J_2(x_{1n}))^2} \frac{J_1(x_{1n}b/a)}{x_{1n}b/a} \right. \\ \left. \times \left\{ \frac{\sinh(x_{1n}z/a)}{(x_{1n}z/a) \cosh(x_{1n}h/a)} J_0(x_{1n}r/a) - 1 \right\} \right] z E_1 \quad (\text{A2.37})$$

また、これを  $z$  で偏微分することで、 $z$  方向の電界が求められ、

$$-\frac{\partial \phi}{\partial z} = -E_1 \left[ 1 + \frac{2b}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1(x_{1n}b/a)}{x_{1n}(J_2(x_{1n}))^2} \left\{ \frac{\cosh(x_{1n}z/a)}{\cosh(x_{1n}h/a)} J_0(x_{1n}r/a) - 1 \right\} \right] \quad (\text{A2.38})$$

を得る。上部円板電極と底面間のインピーダンスを見積もるため、 $(r=0, z=h)$  の電界ポテンシャルを(A2.37)より計算すると、

$$\phi(0, h) = \left[ 1 + 2 \left( \frac{b}{a} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(J_2(x_{1n}))^2} \frac{J_1(x_{1n}b/a)}{x_{1n}b/a} \left\{ \frac{\tanh(x_{1n}h/a)}{x_{1n}h/a} - 1 \right\} \right] h E_1 \quad (\text{A2.39})$$

となる。また、 $(r=0, z=h)$ での  $z$  方向の電界を(A2.38)より計算すると、

$$-\left( \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)_{z=h} = -E_1 \left[ 1 + \frac{2b}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1(x_{1n}b/a)}{x_{1n}(J_2(x_{1n}))^2} (J_0(x_{1n}r/a) - 1) \right] \quad (\text{A2.40})$$

と求められる。オームの法則より電流密度  $j$  は  $E_1/\rho$  で与えられ、上面の円板電極の面積は  $\pi b^2$  であるから、流入する電流  $I$  は次の式となる。

$$I = (\pi b^2 / \rho) E_1 \quad (\text{A2.41})$$

厳密には、 $z=h$  の電界ポテンシャルは  $r=0$  から  $r=b$  までの平均値で与えるべきであろうが、 $r=0$  と  $r=b$  のポテンシャルの差は非常に小さいので、(A2.39)を円板電極の電位として問題ない。なぜなら、アルミ電解コンデンサにおいては、 $h \gg a$  の関係が成立するからである。従って、上部円板電極から円筒底面間のインピーダンス  $Z_{ele1}$  は、以下の式で与えられる。

$$Z_{ele1} = \frac{\rho h}{\pi b^2} \left[ 1 + 2 \left( \frac{b}{a} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(J_2(x_{1n}))^2} \frac{J_1(x_{1n}b/a)}{x_{1n}b/a} \left( \frac{\tanh(x_{1n}h/a)}{x_{1n}h/a} - 1 \right) \right] \quad (\text{A2.42})$$

反対に上部電極が  $b \leq r \leq a$  の範囲で与えられる場合、そのインピーダンスを  $Z_{ele2}$  とすると、 $Z_{ele1}$  の導出と同様の計算を行うと次の結果を得る。

Appendix II 基本単位構造の電解紙部のインピーダンス計算

$$Z_{ele2} = \frac{\rho h}{\pi a^2} \left[ \left( \frac{b}{a} \right)^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(J_2(x_{1n}))^2} \frac{J_1(x_{1n} b/a)}{x_{1n} b/a} \left( \frac{\tanh(x_{1n} h/a)}{x_{1n} h/a} - 1 \right) \right] \quad (\text{A2.43})$$

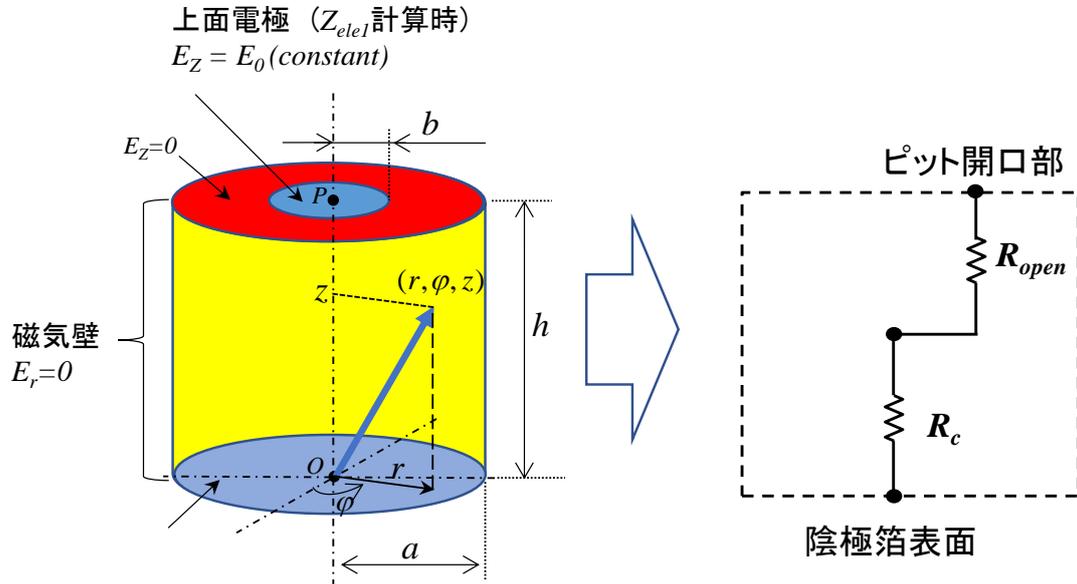


図 A2.1 基本単位構造の電解紙部

## 参考文献

- (1) 山ノ井智明, “アルミ電解コンデンサ用箔,” 軽金属, 第 64 巻, 第 9 号, pp.419-432 (2014)
- (2) W. E. Newell, “Power Electronics-Emerging from Limbo Conference Keynote Address,” IEEE Power Electronics Specialists Conference, (1973)
- (3) 原田耕介, 二宮 保監修, “スイッチング電源技術, 日本工業技術センター,” 昭和 63 年
- (4) R. D. Middlebrook and Slobodan Cuk, “A general unified approach to modeling switching-converter power stage,” IEEE PESC’ 76 Records, pp. 18-34, (1976)
- (5) 安部征哉, 財津俊行, “スイッチング電源制御設計の基礎,” 5 章, pp. 79-84, 日経 BP 社, (2015)
- (6) 情報産業調査会, “2019 年版コンデンサ市場,” [Online]. Available: <http://www.sangyo-joho.co.jp/blog/2020/04/07/115>
- (7) H. Wang and F. Blaabjerg, “Reliability of Capacitors for DC-link Applications in Power Electronic Converters - An Overview”, IEEE Trans. Ind. Appl., Vol. 50, No. 5, pp. 3569-3578, (2014)
- (8) K. Urata and T. Shimizu, “Temperature Estimation of Aluminum Electrolytic Capacitor under Actual Circuit Operation,” IPEC-Niigata 2018, pp. 302-308, (2018)
- (9) K. Hasegawa, S. Nishizawa, and I. Omura, “ESR and capacitance monitoring of a dc-link capacitor used in a three-phase PWM inverter with a front-end diode rectifier,” Microelectron. Reliab., Vol. 88–90, pp. 433-437, (2018)
- (10) 吉田敦, 長原和宏, 田中淳視, “高周波電力変換器に適した新しいアルミニウム電解コンデンサ,” 表面技術, Vol. 69, No. 12, pp. 571–576, (2018)
- (11) R. M. Peekema and J. P. Beesley, “Factors Affecting the Impedance of Foil-Type Electrolytic Capacitors,” Electrochemical Technology, Vol. 6, pp. 166-172, (1968)
- (12) 神崎信義, “アルミ電解コンデンサ用電極箔の技術動向,” アルミニウム, Vol. 2,

## 参考文献

- No. 4, pp. 130-140, (1995)
- (13)高橋英明, 梅原康敏, 宮本武, 藤本紀文, 永山政一, “水和酸化物被膜に覆われたアルミニウムのアノード酸化 I. 水和酸化物および複合酸化物被膜の生成挙動,” 金属表面技術, Vol. 38, No.2, pp. 163-166, (1987)
- (14)武田文七, “低分子物質の透過性, 日本ゴム協会誌,” Vol. 38, No.10, pp. 940-950, (1965)
- (15)ルビコン株式会社, “アルミ電解コンデンサテクニカルノート,” [Online]. Available: <http://www.rubycon.co.jp/products/alumi/technote4.html#5>
- (16)永山政一, “アルミニウムのアノード酸化被膜に対するアニオンおよびプロトンの役割,” 電気化学, Vol. 53, No.11, pp. 862-868, (1985)
- (17)西谷邦雄, “分布定数回路を形成する電解コンデンサの交流特性,” 電気学会雑誌, Vol. 89-7, No.970, pp. 1333-1342, (1969)
- (18)R. H. Broadbent, “Alternating-Current Properties of Aluminum Foil Electrolytic Capacitors, Electrochemical. Technology,” Vol. 6, pp. 163-166, (1968)
- (19)D. G. W. Goad and H. Uchi, “Modelling the capacitance of d.c. etched aluminum electrolytic capacitor foil,” J. Appl. Electrochem., Vol. 30, No. 3, pp. 285-291, (2000)
- (20)西谷邦雄, “陽極酸化被膜の交流特性,” 電気学会雑誌, Vol. 88-11, No.962, pp. 2071-2079, (1968)
- (21)J. C. Maxwell, “A Treatise on Electricity and Magnetism,” Vol. 1 (第3版 1892) , 451
- (22)岡小天, “固体誘電体論 1,” 6章, (岩波書店, 1960), pp.106-113
- (23)飯田修一, 大野和郎, 神前熙, 熊谷寛夫, 沢田正三, “新版 物理定数表,” 朝倉書店 (1978), 4章, p. 54
- (24)K. S. Cole and R. H. Cole, “Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics,” J. Chem. Phys., Vol. 9, No. 4, pp. 341-351, (1941)
- (25)D. W. Davidson and R. H. Cole, “Dielectric relaxation in Glycerine,” J. Chem. Phys., Vol. 18, No. 10, p. 1417, (1950)
- (26)高橋英明, 斎藤芳一, 永山政一, “アルミニウムのバリヤー型アノード酸化被膜

## 参考文献

- の生成挙動に対する網オンの影響,” 金属表面技術, Vol. 33, No.5, pp. 225-231 (1982)
- (27) 清水健一, 小林賢三, “バルブ金属のアノード酸化,” 表面技術, Vol. 46, No.5, pp. 402-409, (1995)
- (28) 小野幸子, 逢坂哲彌, 増子昇, “アノード酸化アルミナ被膜の2層構造と結晶化,” 電気化学, Vol. 64, No.7, pp. 819-824, (1996)
- (29) 幅崎浩樹, 清水健一, Peter Skeldon, George E. Thompson, Graham C. Wood, “アルミニウム及びアルミニウム合金のアノード酸化 –バリアー型被膜の成長挙動–,” 表面化学, Vol. 19, No.12, pp. 772-780, (1998)
- (30) 高橋英明, 梅原康敏, 古市隆三郎, 永山政一, “水和酸化物被膜に覆われたアルミニウムのアノード酸化III. 複合酸化被膜中のボイド分布に対するアノード酸化温度の影響,” 表面技術, Vol.40, No.4, pp. 590-597, (1989)
- (31) 内 秀則, ロバート オルヴィット, “電極箔の電子顕微鏡評価, 表面技術,” Vol.51, No.11, pp. 1111-1116, (2000)
- (32) 高橋英明, 永山政一, “アルミニウムの多孔質アノード酸化被膜の pore-filling, 金属表面技術,” Vol.27, No.7, pp. 338-343, (1976)
- (33) P. Winkel, “Impedance of Dielectric Layers,” Philips Res, Repts, Vol. 13, pp. 489–498, (1958)
- (34) M. Gevers and F. K. Du Pre, “Power Factor and Temperature Coefficient of Solid (Amorphous),” Trans. Faraday Soc., Vol. 42, pp. 47–55, (1946)
- (35) D. McLean, “The A-C Properties of Tantalum Solid Electrolytic Capacitors,” J. Electrochem. Soc., Vol. 108, No.1, pp. 48-56, (1961)
- (36) L. Young, “Anodic Oxide Films”, Trans. Faraday Soc., Vol. 51, pp. 1250-1260, (1955)
- (37) A. K. J. F. Argall, “Dielectric properties of thin films of aluminium oxide and silicon oxide,” Thin Solid Films, Vol. 2, No. 3, pp. 185-210, (1968)
- (38) A. R. Morley, “Analysis of incomplete dielectric loss functions,” J. Phys. C Solid State Phys., Vol. 2, No. 8, pp. 1361–1370, 1969.

## 参考文献

- (39) J. M. Albella, C. Gómez-Aleixandre, and J. M. Martínez-Duart, “Dielectric Characteristics of Miniature Aluminum Electrolytic Capacitors under Stressed Voltage Conditions,” *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 14, No. 1, pp. 9–14, (1984)
- (40) K. S. Cole and R. H. Cole, “Dispersion and Absorption in Dielectrics II. Direct Current Characteristics,” Vol. 10, No.98, pp. 98-105, (1942)
- (41) J. D. ジャクソン 著, 西田稔 訳, “ジャクソン電磁気学 原書第2版(上),” 3章, (吉岡書店, 1994), pp.126-136
- (42) D. Mukaiyama and M. Yamamoto, “Dielectric characteristics analysis of aluminum electrolytic capacitors based on linear response function,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 166, no. 16, pp. E554–E563, (2019)
- (43) W. J. Bernard, “The Equivalent Series Resistance of Anodically Formed Oxide Films on Aluminum,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 108, No. 5, pp. 446–449, (1961)
- (44) H. Frohlich, “Theory of Dielectrics: dielectrics constant and dielectric loss,” § 10, (Oxford, 1958), pp. 70-72.
- (45) D. Mukaiyama and M. Yamamoto, “Effect of Tunnel Pits Radius Variation on the Electric Characteristics of Aluminum Electrolytic Capacitor,” *IEICE Trans. E*, Vol. E104-C, No.1, pp.22-33, (2021)
- (46) 瀬戸雄介, “Seto’s Home Page,” “正規分布(対数正規分布)乱数,” [http://pmsl.planet.sci.kobe-u.ac.jp/~seto/?page\\_id=316&lang=ja](http://pmsl.planet.sci.kobe-u.ac.jp/~seto/?page_id=316&lang=ja), (Feb. 25th, 202)
- (47) G. E. P. Box, and M. E. Muller, “A Note on the Generation of Random Normal deviates,” *Ann. Math. Statist.*, Vol.29, No.2, pp.610-611, (1958)
- (48) R. S. Alwitt, “Contribution of Spacer Paper to the Frequency and Temperature Characteristics of Electrolytic Capacitors,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol.116, No.7, pp.1024-1027, (1969)

## 研究業績

本論文は以下の内容をまとめたものである。

### 学術論文（査読あり）

---

- (1) **Daisaku Mukaiyama** Masayoshi Yamamoto, “Dielectric Characteristics Analysis of Aluminum Electrolytic Capacitors Based on Linear Response Function,” Journal of the Electrochemical Society, Vol. 166, No. 16, pp. E554-E563 (2019)
- (2) **Daisaku Mukaiyama** and Masayoshi Yamamoto, “Effect of Tunnel Pits Radius Variation on the Electric Characteristics of Aluminum Electrolytic Capacitor,” IEICE Transactions on Electronics, Vol. E104-C, No. 1, pp. 22-33 (2021)

### 国際会議（査読あり）

---

- (1) **Daisaku Mukaiyama** and Masayoshi Yamamoto, “Dielectric Characteristics Analysis of Aluminum Electrolytic Capacitor Based on Linear Response Function,” (235<sup>th</sup> ECS meeting) (2019)
- (2) **Daisaku Mukaiyama** and Masayoshi Yamamoto, “Effect of Tunnel Pits Radius Variation on the Electric Characteristics of Aluminum Electrolytic Capacitor,” (235<sup>th</sup> ECS meeting) (2019)

### 学会発表（査読なし）

---

- (1) **向山大索**, “アルミ電解コンデンサ水冷時の熱解析モデル,” 東海支部連合大会 (2018)
- (2) 長谷川一徳, 恩田謙一, **向山大索**, 東根亮“パワーコンバータに用いられるアルミ電解コンデンサの最新動向,” 電気学会全国大会（令和元年）
- (3) **向山大索**, 山本真義, “基板への放熱経路を追加したアルミ電解コンデンサの熱等価回路,” 東海支部連合大会 (2019)

## 謝辞

本研究は、名古屋大学未来材料・システム研究所 附属未来エレクトロニクス集積研究センター 教授 山本真義 博士のご指導のもとに遂行されたものであり、本研究に取り組む機会とともに、終始あたたかいご指導を戴きました。ここに深謝の意を表します。名古屋大学未来材料・システム研究所・システム創成部門 教授 加藤丈佳 博士、名古屋大学大学院・工学研究科・電気工学専攻 准教授 小島寛樹 博士、並びに名古屋大学大学院理学研究科 物質理学専攻（物理系） 准教授 谷口博基 博士には、副査としてご助言を戴くとともに本論文の細部にわたりご指導を戴きました。ここに感謝の意を表します。名古屋大学大学院工学研究科 物質プロセス工学専攻 先進プロセス工学 助教 山口毅 博士には、電解液の誘電率測定に関してのご助言とご指導を頂きました。ここに、感謝の意を表します。名古屋大学大学院工学研究科 電気工学専攻 助教 今岡淳 博士には、本研究を遂行するにあたり多くのご指導とご助言を戴きました。また、ここに感謝の意を表します。

ルビコン株式会社 会長 佐藤光一 氏、並びに技術本部本部長 幸村浩和 氏、同本部アドバイザー 小松昭彦 氏には、本研究の遂行にご理解とご支援を戴きました。また、アルミ電解コンデンサ開発部 星野節夫 氏には、陽極箔エッチングピットに関する貴重な資料を提供頂きました。また、日本蓄電器工業株式会社様より、エッチングピット径に関する資料の使用を許可頂きました。ここに感謝の意を表します。ルビコン株式会社の関係各位には、本研究を遂行するにあたり、有益なご助言とご示唆を戴きました。ここに感謝の意を表します。名古屋大学パワーエレクトロニクス研究室の方々には、多くのご支援やご助言を戴きました。ここに感謝の意を表します。

最後に、出産育児という状況の中、研究活動に理解を示し支えてくれた妻と健やかに成長している息子に感謝致します。

トンネル状ピットを有したアルミ電解コンデンサの  
インピーダンス計算に関する研究

A Study on Impedance Simulation of Aluminum Electrolytic  
Capacitors with Tunnel Pits

向山 大索  
Daisaku Mukaiyama