

学 位 論 文 題 名

Study on Dielectric and Electrostrictive Properties of  
Aluminum Anodic Oxide Films  
- Origin of Heat Generation in  
Aluminum Electrolytic Capacitors -

(Al アノード酸化皮膜の誘電的および電歪特性に関する研究  
— アルミニウム電解コンデンサの発熱要因について—)

学位論文内容の要旨

近年、地球温暖化対策として CO<sub>2</sub> 削減が重要視され、また最近では、石油の高騰による経済への影響も問題となった。パワーエレクトロニクスはこれらの問題を解決するための重要技術として急速な発展を遂げており、電力設備、家電製品、電気自動車など、産業および日常生活に多大の貢献をしている。最も代表的な応用例としてインバーター技術が挙げられ、これを支えている電子部品の一つである平滑用 Al 電解コンデンサ (定格電圧 350~450V) の需要は電動機器及び照明機器のインバーター化の加速により増加の一途を辿っている。この Al 電解コンデンサの目的として、整流後の直流電圧に含まれる変動電圧の平滑や、バッテリー電圧をモーター制御用交流電圧に変換する際の電力補助 (バッテリーでは供給しきれない瞬時の電力供給) が挙げられる。

これらの用途において、コンデンサは充放電の繰り返しとして機能している。Al 電解コンデンサは内部抵抗が高いため、充放電中に流れる電流によって発熱し、これが製品の寿命を大きく左右することとなる。この発熱は、電解液や電極の電気抵抗によるエネルギー損失と、誘電体であるバリヤー型 Al アノード酸化膜の誘電損による。これらの損失はまとめてコンデンサの  $\tan \delta$  として容量ブリッジ等により測定され、この  $\tan \delta$  値と放熱特性から発熱による温度上昇が推定されている。しかし、実際のコンデンサの温度上昇は、推定値を大きく上回る為 (条件により数倍~)、通常の  $\tan \delta$  測定では現れない他の損失の存在を無視することはできない。この損失は負荷電圧に依存するものと推測される。

Al アノード酸化皮膜のエネルギー損失に関して幾多の研究報告があるが、充放電 (リップルを含む) による顕在化していないエネルギー損失分について、そのメカニズムを解明した報告は無い。本研究の目的は、交流電場における Al アノード酸化膜のエネルギー損失について解析し、損失因子およびメカニズムを明らかにすることである。また、インバーター用アルミ電解コンデンサの更なる耐高リプル電流化、小型化、長寿命化を達成し得る新しいコンデンサ材料の開発に役立つものである。

本論文は以下に示す 6 章からなり、各章の概要は次のようである。

第一章は序論であり、アルミニウム電解コンデンサおよびその誘電体材料であるアルミニウムのアノード酸化膜に関する基礎的事項を述べるとともに、充放電用途 (リップル負荷を含む) におけるアルミ電解コンデンサの自己発熱の問題について示し、本研究の目的を述べている。

第二章において、Al アノード酸化皮膜のエネルギー損失因子とその dc 電圧および ac 電圧依存

性について述べている。定電流パルス充放電における  $V-t$  カーブより充放電サイクル数に伴うエネルギー損失および電荷損失の変化を求め、両損失の関係より、エネルギー損失が二つの因子よりなることを明らかにした。一つはアノード酸化膜の誘電損(インピーダンス試験により測定可能)であり、もう一方は電荷損失に依存し、インピーダンス試験法では現れない損失である。これらの損失は何れも電場依存性を示し、高電場ほど損失が増大する。すなわち、電解コンデンサの発熱が予測と異なる原因は、電荷損失によるものと、両損失の電場依存性(非線形誘電体特性)によるものである。また、電荷損失は漏れ電流や吸収電流などの直流電流成分に起因するが、この電荷損失は dc 電圧負荷における漏れ電流(電子伝導)では説明ができないほど大きく、交流電場の重畳により誘起される直流電流成分の存在を示唆した。

第三章においては、第二章で述べたエネルギー損失因子の一つであるアノード酸化皮膜の誘電損の電場依存性について詳しく調べている。平滑およびエッチド Al 箔を用いたアノード酸化により、400~600V の結晶性または無定形アノード酸化皮膜を形成し、そのままの試料及び熱処理(550℃、3分)を付与した試料を作製した。この試料にアノード酸化時の電圧を超えない範囲でバイアス電圧をかけ、周波数応答解析装置(FRA)によりインピーダンス測定を行なった。その結果、以下のことが明らかになった。アノード酸化のみの試料は線形誘電体特性を示す(電場依存性を示さない)が、熱処理により非線形特性が発現する。また、熱処理後の Al 酸化皮膜を再アノード酸化により幾分皮膜を成長させると、もとの線形誘電体に戻る。結晶性皮膜においても同様な挙動が観察された。熱処理により発現する誘電体特性の電場依存性は、酸化物内の可動イオン(格子欠陥など)濃度およびその移動におけるエネルギー障壁の分布によって説明付けられる。

第四章においては、Beam-Bending 法により Al アノード酸化皮膜の電歪について述べている。片面をシリコン樹脂で被覆したりボン状平滑 Al 箔上に 200V の結晶性または無定形アノード酸化皮膜を形成し、熱処理または再アノード酸化によって、線形または非線形誘電体特性を有する試料を準備した。電解液中に浸漬した試料に所定直流電圧(~200V)を与えた時の箔のたわみを CCD マイクロスコープにより測定し、計算より求めた電歪応力と電場の関係を調べた。その結果、以下のことが明らかになった。線形誘電体特性を有する試料の場合は何れも電場により圧縮応力(皮膜の伸び)が発生し、低電場においては電場の二乗に比例して応力が増大するが、アノード酸化電場に近づくにつれてイオン伝導とともに指数関数的に増大ようになる。また、アノード酸化時の電場に対する印加電場の比で比較すると、両試料の応力は完全に一致する。さらに、熱処理効果を付与し非線形誘電体となった場合は電歪応力が著しく低下し、高電場域まで二次関数的に増加ようになる。これらの電歪応力は皮膜に加わるクーロン引力では説明が出来ない。

第五章においては、エネルギー損失に及ぼす電歪の影響を明らかにするために、ac 電圧(周波数 0.56~1.8Hz)に対する電歪応答およびインピーダンス応答特性を調べた。第四章で用いた無定形酸化皮膜試料(線形誘電体)に ac 電圧を重畳した dc 電圧を与え、電歪応答(箔先端の振動)をレーザー変位計により計測し、応答信号をフーリエ解析することによって、箔の振幅値および位相差を求めた。また、平滑およびエッチド Al 箔に形成した無定形アノード酸化皮膜(線形および非線形誘電体)に dc+ac 電圧を与えた場合の誘電損に及ぼす ac 電場の影響を調べた。これらの結果より以下のことが明らかとなった。振幅値は dc および ac 電場の何れに対しても一次関数として表された。この振幅値は周波数の増大により著しく低下し、位相差は大きくなることから、誘電緩和時間の長いプロセスがこの電歪の要因であることを明らかにした。また、誘電損の ac 電場依存性が平滑箔よりもエッチド箔で顕著であること、熱処理により非線形誘電体に変えた場合にこの ac 電場依存性が消失することより、トンネルピット内における皮膜の膨張によって発生する付加的なエネルギー損失の存在を明らかにした。

第六章は本論文の総括である。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 大 塚 俊 明

副 査 教 授 安 住 和 久

副 査 教 授 幅 崎 浩 樹

副 査 校 長 高 橋 英 明 (旭川工業高等専門学校)

## 学 位 論 文 題 名

# Study on Dielectric and Electrostrictive Properties of Aluminum Anodic Oxide Films - Origin of Heat Generation in Aluminum Electrolytic Capacitors -

(Al アノード酸化皮膜の誘電的および電歪特性に関する研究  
— アルミニウム電解コンデンサの発熱要因について—)

近年、地球温暖化対策として CO<sub>2</sub> 排出削減が強く叫ばれている中、いろいろな分野で省エネルギー技術が開発されており、パワーエレクトロニクス分野においては、インバーター技術が挙げられる。インバーターは、おもに三相誘導交流モーターの速度・トルク調整を効率的に行うために用いられるが、この回路中に変動電圧の平滑などのため、Al 電解コンデンサが用いられている。

インバーター作動時には、充放電が繰り返され、Al 電解コンデンサはその高い内部抵抗のため、流れる電流によって発熱する。この発熱は、電解液や電極の電気抵抗によるエネルギー損失と、誘電体である Al アノード酸化膜の誘電損からなり、これらはコンデンサの  $\tan \delta$  として定義される。コンデンサの発熱による温度上昇は、 $\tan \delta$  をもとに計算されるが、実際の温度上昇は、推定値を大きく上回り、 $\tan \delta$  以外の損失の存在があると考えられる。

Al アノード酸化皮膜のエネルギー損失に関して多くの研究があるが、充放電による顕在化していないエネルギー損失についての報告は見当たらない。本論文は、交流電場における Al アノード酸化皮膜のエネルギー損失のメカニズムを明らかにし、インバーター用 Al 電解コンデンサの長寿命化を目指すことを目的としている。

本論文は以下に示す 6 章からなり、各章の概要は次のようである。

第一章は序論であり、Al 電解コンデンサの誘電体材料である Al アノード酸化皮膜の構造と誘電特性について述べるとともに、充放電における Al 電解コンデンサの自己発熱の問題と本研究の目的を述べている。

第二章において、アノード酸化皮膜化成 Al 試料を電解液中に浸漬し、定電流パルス充放電におけるエネルギー損失および電荷損失の時間変化を求めることにより、以下のことを明らかにした。

1) アノード酸化膜のエネルギー損失は、インピーダンス試験により測定可能な誘電損と測定不可

能な損失とからなる。2) これらの損失は何れも電場依存性を示し、高電場ほど損失が増大する。3) 電解コンデンサの発熱は、電荷損失によるものと、両損失の電場依存性 (非線形誘電体特性) による。4) 電荷損失は漏れ電流や吸収電流などの直流電流成分に起因するが、dc 電圧負荷における漏れ電流では説明ができないほど大きく、交流電場の重畳により誘起される直流電流成分の存在を示唆する。

第三章においては、平滑およびエッチド Al 箔を用いて 400~600V の結晶性または無定形アノード酸化皮膜を形成し、550 °C、3 分の熱処理を付与したのち、この試料にバイアス電圧をかけ、インピーダンス測定を行なって以下のことを明らかにした。1) アノード酸化のみの試料は線形誘電体特性を示すが、熱処理により非線形特性が発現する。2) 熱処理後の Al 酸化皮膜を再アノード酸化により幾分皮膜を成長させると、もとの線形誘電体に戻る。これらの知見をもとに、熱処理により発現する誘電体特性の電場依存性は、酸化物内の可動イオン濃度およびその移動におけるエネルギー障壁の分布によって説明されることを推察している。

第四章においては、片面をシリコン樹脂で被覆した Al 箔上にアノード酸化皮膜を形成したのち、これに電解液中で直流電圧を与えたさいのたわみを Beam-Bending 法により測定し、以下のことを明らかにした。1) 線形誘電体特性を有する試料の場合には、電場により圧縮応力が発生し、低電場においては電場の二乗に比例して増大するが、アノード酸化電場に近づくにつれて指数関数的に増大する。2) アノード酸化時の電場に対する印加電場で標準化すると、両試料の応力は一致する。3) 非線形誘電体の場合には、電歪応力が著しく低下し、高電場域まで二次関数的に増加する。

第五章においては、エネルギー損失に及ぼす電歪の影響を明らかにするために、dc 電圧に ac 電圧を重ねた場合の電歪応答およびインピーダンス応答特性を調べ、以下のことを明らかにした。1) 振幅は dc および ac 電場の何れに対しても一次関数として表される。2) 周波数の増大により、振幅が著しく低下するとともに、位相差が大きくなる。3) 誘電損の ac 電場依存性は、平滑箔よりもエッチド箔で顕著であるが、熱処理によりこの ac 電場依存性が消失する。これらの実験事実より、誘電緩和時間の長いプロセスが電歪の要因であり、トンネルピット内の皮膜の膨張によって発生するエネルギー損失があることを明らかにした。

第六章は本論文の総括である。

これを要するに、著者は、Al アノード酸化皮膜の誘電特性と電歪との関係を詳細に調べるとともに、充放電過程におけるエネルギー損失のメカニズムを明らかにしており、誘電体理論および金属表面工学の発展に貢献するところ大なるものがある。よって、著者は、博士 (工学) の学位を授与するに値するものと認める。