

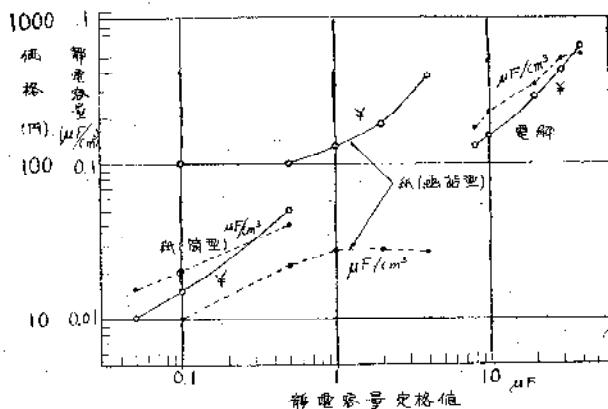
# 電解コンデンサの製造法

大阪大学産業科学研究所

水瀬邦男

## 1. 緒 言

電解コンデンサはアルミニウムやタンタルの如き金属を適当な電解液中で電解酸化して得られる酸化皮膜層が極めて薄い<sup>(1)</sup>にも拘らず数百Vの耐電圧性が得られ、而もこの絶縁性皮膜の僅少の破壊は漏洩電流によつてそれ自身再化成され即ち自己修復の能があるのを利用するコンデンサで、原理上小型で静電容量大しかも廉価（第1図参照）である故ラジオやテレビジョンの如き通信機



第1圖 各種電器価格並に静電容量/容積の比較

(無線通信機械工業会、昭和26年9月調査)

器、各種制御装置、或は小型電気機器等の如く使用電圧数百V以下しかも比較的大なる静電容量を要求する場合には殆ど独占的に使用されるに到つた。

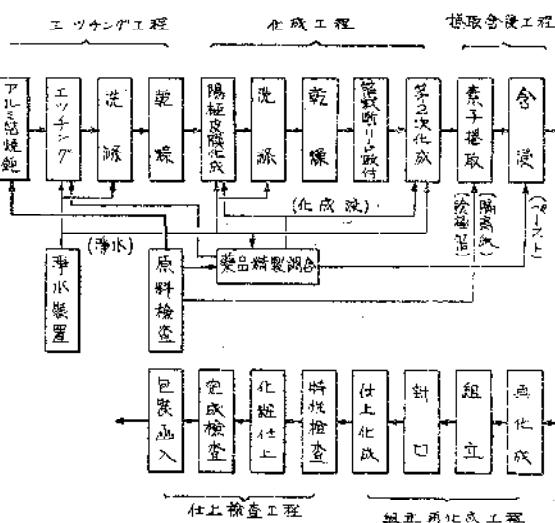
我が国でこの製造が企業化されたのは二十数年前であるが、最近5ヶ年間の進歩は躍進的なものがあり、その品質もある種の製品では世界的優秀品の水準に到達したと云つても過言ではない。

## 2. 製造工程

電解コンデンサの最大需要はラジオやテレビジョンに於ける整流濾過波回路やバイアス回路への使用で從て市販品では殆ど有極性で且つその陽極金属はAlである。故に之を標準として第2図に従い製造工程を逐次説明するが、細部に到つては各工場に於て相違する点もある事を予め御断りする。

### I. エッティング工程

Al箔は純度99.8%～99.99%、厚さ0.1mm程度を用

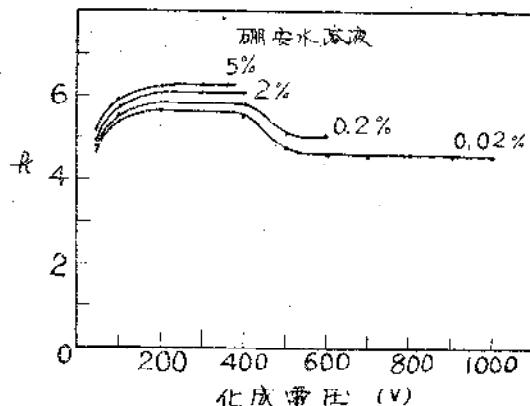


第2圖 生産工程略図

いる。この箔を電解酸化するのみでその酸化皮膜による静電容量C ( $\mu F$ ) はこの陽極面積をA ( $cm^2$ ) 化成電圧をV (v) とすれば

$$C = Ak/V$$

で示され、数百V以下ではkは約6の値をとり（第3図参照）可成り大きい静電容量を有するが、化成前にAl



第3圖 Kの値（電解コンデンサ系として組立てた場合）

箔を腐蝕処理（エッティング）とし置けば Al箔の真の表面積は数倍となり從て静電容量も亦数倍に増加するので一般に陽極をエッティングする。現行エッティングは二大別して化学エッティングと電解エッティングになる。

化学エッティング液は濃度数Nの塗酸が基本とされ、これに少量の他の酸（硝酸、硫酸等）や金属の塩化物（塩化

銅、塩化鉄等)を混入したものである。塩酸の濃度、液温や箔の浸漬時間により粗面倍率が異なる。(2)

電解エッティングは化学エッティングより薄い腐蝕液を用い普通直流<sup>(3)</sup>時には交流<sup>(4)</sup>の電解電流により腐蝕せしめる方法で粗面倍率の調節が稍容易で此の方法が多く採用される。何れも5~8倍の粗面倍率が得られ、電解法は稍倍率が大きい。粗面効果を同じく得るために金属熔射法所謂メタリコソ法を利用したもの<sup>(5)</sup>がある。粗面倍率が10倍以上得られエッティング法に比し原理上腐蝕性分子が金属面に残存する虞れが少い特長があるが我が国では余り用いられていない。エッティングされた箔は充分洗滌後乾燥されて次の化成工程に移される。

## I. 化成工程

Al 箔を陽極酸化所謂化成するに交直何れでも出来るが能率の点で殆ど直流を用いる。化成方式として電源の使用方式により断続法(Still method)と連続法(Continuous method)とに分けられる。断続法とは適宜の寸法に裁断した Al 箔(既にエッチされている)を化成槽中に浸漬させたまゝ化成電源容量に応じて先ず一定の初期化成電流を与えて化成進行に伴い逐次上昇せしめた電圧が予期化成電圧(普通コンデンサ定格使用電圧の2割~4割超過)に到達すれば以後電圧一定のまゝ残余電流の減少をまつ即ち電源を断続的に使用する方法で小見模では比較的施設費少くて済み往時は寧ろこの方法であつた。電源の調整、化成槽の交換等手間が掛り定電圧化成期間に於て相当時間を要す。この化成の所要時間を短縮するため一定電流化成の期間を更に若干延長せしめる過剰電圧化成法<sup>(6)</sup>によれば前項のものより拾数倍の生産能率を挙げられるが1割内外材料費の犠牲を伴うことがある。現在工業用直流発電機又は整流器は全て定電圧型電源であるから断続法では負荷率悪く電源の設備容量が大きくなる欠点がある。

連続法<sup>(7)</sup>ではローラ装置により陽極用 Al 箔をして化成槽中を連続的に浸漬通過せしめ常に電源の全能力を利用して得る如く設計し、生産能率の向上、品質の均一性を確保するに有利な方法で我が国では僅か3~4年間にこれが殆ど標準的化成方式となり生産量の大部分はこの方法によると推測される。

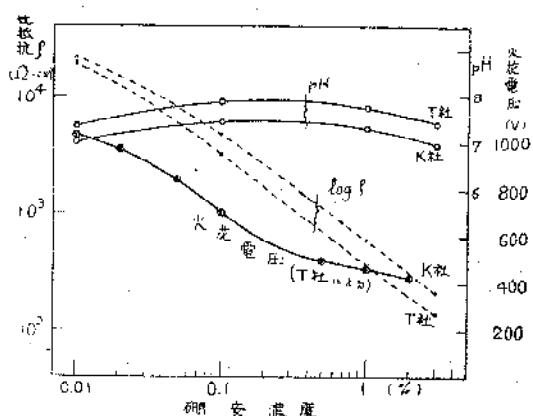
化成液は濃度0.1~5%の硼安水溶液を用い、最高火花電圧Vは略次式で与えられる。

$$V = a \log r + b$$

r: 化成液の比抵抗

a, b: 化成液の種類による定数

硼安濃度の函数として火花電圧、比抵抗、pH値を示すと第4図の如くである。硼安は薬品工場によりその組

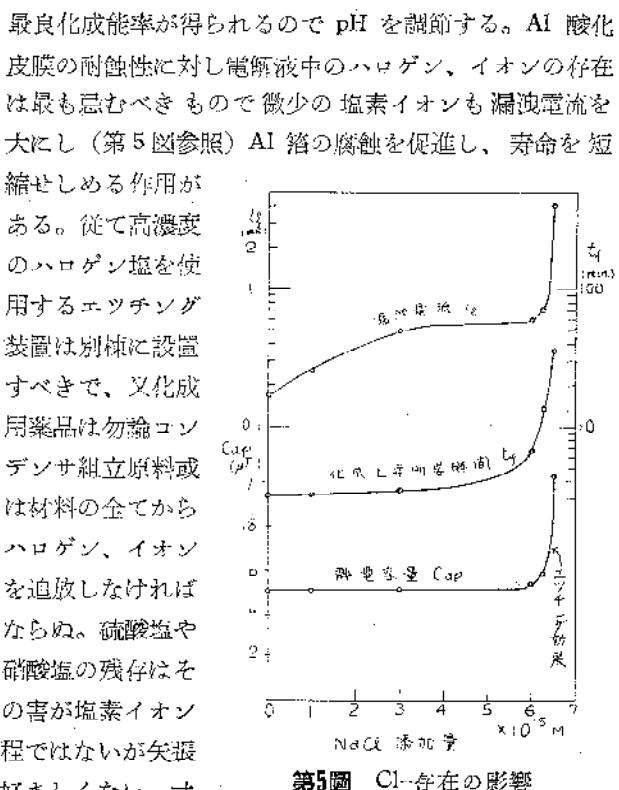


第4図 硼酸アンモニンの性質及び火花電圧との関係

成が幾分異なる。同一比抵抗でもpHが異なれば残余電流(漏洩電流)が異なり(第1表参照)PH 6.5~7で

第1表 硼酸-アンモニア水による化成特性  
(比抵抗  $\rho = 100 \Omega \text{cm}$  一定)

pH	6.0	7.0	7.8	8.7
最低火花電圧(V)	500	506	510	500
全面的火花電圧(V)	511	531	551	542
漏洩電流(mA/150cm <sup>2</sup> )	0.35	0.45	1.2	3.1
静電容量(μF/50cm <sup>5</sup> )	0.94	0.97	0.99	1.03



第5図 Cl-存在の影響  
法に裁断後その新切断面や端子リード取付による皮膜破壊箇所を完全に化成するため第2次化成をする。再乾燥後次の捲取含浸工程に移す。

## II. 捲取含浸工程

別に用意された陰極用 Al 箔（厚さ 0.03mm程度）と隔離紙（厚さ 0.03~0.12mm）と化成された陽極箔を重ね同心巻きにする。出来たコンデンサ素子は定格電圧に応じて調合されたペーストを A) 漬漬含浸法、B) 遠心力含浸法、C) 真空含浸法の何れかで充分含浸され、余剰のペーストを除去し再化成する。

ペースト調合法に関しては夥しい特許があるが標準的調合法を述べる。即ち硼酸を多量アルコールに混和し、（時には更に澱粉、有機酸を加え）稍高温でエステル化反応させたものである。沸点 120~150°C 水分数%を含む吸湿性高粘度電解質で、比抵抗の温度係数は著しく負である。

表面の極端な清浄を要求する Al 箔や隔離紙、或はペーストの如く吸湿性高く且汚染され易い材料を用いる捲取含浸の作業室は恒温恒湿が望ましく且絶対に清潔でなければならない。恰も病院に於ける手術室の如く清潔で従業員も亦医師の如く細心でなければならぬ。

## IV. 組立再化成工程

捲取含浸されたコンデンサ素子は Al 製ケースに収容し、若しくはせすして定格値に応じた適当な高電圧で再化成する。この処理は省略することもある。次いで封口端子部を完成する。曾てビッチのみで封口処理をした時代もあつた現在はフェノールレジンやイムのパッキングを用い、且構造上の設計に充分な注意が払っている。端子内部の電気的接触に就ても充分考慮しなければ完成後使用中に不良化することがある。封口処理が済み殆ど製品化されたコンデンサは充分再化成し検査に移る。

## V. 仕上検査工程

重要視される検査は耐電圧、静電容量、漏洩電流及び構造に就てである。J I S 規格は米国標準規格とも称すべき RTMA Standard REC-139 (May, 1953) に殆ど等しく、或る場合には更に厳格であり、J I S 合格品はラジオ、テレビ用米国製品に充分代用される。

## 3. 製造法に於ける最近の進歩

電解コンデンサ製造に限らないが、極めて小設備でも製造出来る場合工場の創設資金軽減の為生産設備費を緊縮させたことが原因し、製造方式の無理な簡易化は以後その設備を倍加させても経済的生産能率が倍加せずかつて夫自身の発展を妨げることがある。即ち電解コンデンサにも生産に有利な最小限度の企業規模やそれに応じた生産方式がある。我が国の電解コンデンサ工場は曾て殆ど小規模から出発したが常に現状に満足せずその多く

は品質改良の為に生産設備や技術の改良進歩に忠実であり勇敢であつた。電解コンデンサ並にその原料に関する製造工場の殆ど全てにより構成された電解器研究会（現事務所：日本放送協会技術研究所内）が昭和22年5月（関西支部は翌年5月）設立され、これに官公の大学研究所等の研究者が参加し毎月研究成果の発表や技術討論を活潑に行いつゝあることは品質改良に有意義な促進を与えている。

原料の必要純度も次第に明確となつた。最も重要な原料の一つである高純度 Al に就ては住友化学菊本製造所等の Al 精錬が極めて進歩し、往々研究室でのみ使用していた 99.99%以上の Al の工業的供給が可能となつた。製箔に就ても東洋アルミ八尾工場<sup>(8)</sup>等に於ける電解コンデンサ用としての特別の研究がなされ、往々の如き著しき腐蝕や大なる漏洩電流の原因の一つは先ず除去された感がある。

ペーストに就ては硼酸—アンモニアーグリコール系の詳細な研究<sup>(9)</sup> がなされた。

電解質含浸用隔離紙は現今電解コンデンサ用原料として最も進歩しているがニッポン高度紙工業等の努力により暫定標準規格（塩素含有量 0.02%以下を）遂に凌駕する塩素含有量 0.0005%以下の高級の供給が可能となり少くともこの点では米国品と殆ど同級の品質遂向上された。その他製品の純度も向上され、浄水はイオン交換樹脂の完成により多量のしかも良質の浄水を使用し得、化成処理や製品精製に好都合となつた。

エッチングや化成についても連続式が採用され化源設備運用の合理化と共に生産能力増大し品質の向上と均一化は容易となり、更に自動調節化に対する希望を抱かしめるに到つた。

製品の構造に対する実用新案も相当現れている。元来電解コンデンサは低周波濾波回路用の数 MF の紙コンデンサの代用品として登場したようなものであつたから当時は紙コンデンサ類似の形状をしていたが現在では電解コンデンサ独自の設計によりその取付寸法も J I S 規格で例示されケースは大部分円筒型となつた。

## 4. 製造法に基く使用上の注意

製造法に関連して電解コンデンサの性能を 100%發揮せしむるための二三の注意を述べる。

電解コンデンサの静電容量は既述の如く化成電圧が低い程大容量になるので定格電圧に応じて可能なる限り化成電圧を低く設計する。従つて耐電圧も割合低く定格値の約 120%が規格に定められてある。この様に他のコンデンサに比し安全率を少く探れるのは全く良膜の自己恢復能力によるのである。この耐電圧を 5 分間与えても異

常はないが、長時間使用する場合には脈流電圧や過渡的な変動電圧の尖頭値を定格使用電圧に抑えるよう回路を設計するのが望ましい。しかし逆に徒らに安全をとり高圧のものを低圧回路に使用するが如きは無意味で寸法が大きく且つ高価となるのみでなく、効率は不良になる。

極く最近の米国製品の漏洩電流特性の一例を示すと第6図の如くで、可及的化成電圧（従つて耐電圧も）を低く設計してあることが窺われる。近時我国では米国より国産品の方がパンクし難くて故障が少いと云われることがあるのは電線電圧変動率の不良や電源用小型変圧器俗に（パワートランジス）の無負荷電圧の過大な場合に遭遇するのを予想して化成電圧を非常に高くしなければならぬ為で決して誇るべき設計ではない。

この為同じ静電容量でも充電寸法が大きくなり或は効率を劣悪ならしめ、良好な温度特性を維持するために不必要な苦労をしなければならず、産業原価を吊り上げる。

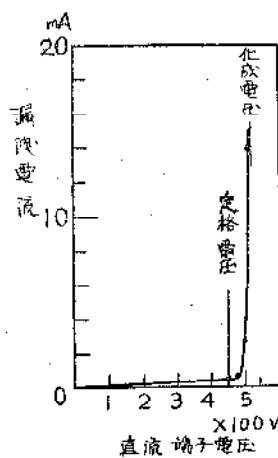
静電容量は定格値の最低 90 %以上なければならぬがエッティング処理の粗面倍率の如きはそのままでは調節し難い（この調節法に対する特許<sup>(10)</sup>もあるので超過に対しては等級にもよるが稍寛容で +50~+150 %を許容されている。

漏洩電流に就ては A 級 B 級に分類され、一般市販品は B 級で米国品と同等である。B 級の一例を挙げると定格使用電圧 351~500V のものでは定格静電容量 C (μF) のもので漏洩電流 I (mA) は常温で

$$I = 0.3 + 0.04 \times C$$

を最高限度とし、更にこの値は C に関係なく 10mA を超えてはならないことになっている。市販品では実際この値より遙に低い。この電流は主として化成電圧値、陽極用 Al 箔、隔離紙並にペーストの純度及びペーストの組成や温度等に影響される。電解コンデンサ内部に於ては緩慢ではあるが化学反応が起り、その外部に示す現象は漏洩電流並にその変化である。従つて電解コンデンサは非常に寿命の長い消耗品としての観念をもつべきかも知れない。寿命の长短の差こそあれ通信機用部品では例の多いことである。

使用回路として低周波のみならずラジオの中間周波に



第6圖  
米国製品 (W.V. 450V  
+ CAP. 40+40μF) の漏  
洩電流の一例

於けるインピーダンスを問題とすることがある。我が国市販品では  $10\mu F$  当り  $1\sim 10\Omega$  (455KC)<sup>(11)</sup> の範囲のものが多い。この特性は殆どペーストの高周波特性に左右される。

充放電の烈しい回路或は交流分の特に大きい脈流回路に使用する際温度上昇も考慮すべきだが充放電に起因して静電容量が当初の程度に減少することがある。この対策としては陰陽両極共にエッティング箔にする<sup>(12)</sup>ことが最良の方法である。斯くすればこの減少現象が起らぬのみでなく、静電容量が普通の設計のものより寧ろ増加する。

粘液質で化学反応に干与するペーストの影響する温度特性の差異は甚だしい。一般に高温では耐電圧能力を減少し、極く低温では効率を悪くして静電容量を減少する。従つて J I S 規格でも最高使用温度を制限してあるが、機器設計の際温度上昇の少い場所に電解コンデンサの位置を決定すれば、無故障を期待し得て賢明の策である。

## 5. 特殊の電解コンデンサ

Al 以外の金属を電極としたものにタンタル電解コンデンサ<sup>(13)</sup>がある。我が国では金属性タンタルが高価であり、この加工工業も充分でないので製造されていないが、Al と異なり塩素イオンに敏感でなく Mallory 社製品を例にとれば使用温度範囲広く (-55~+175°C)、インピーダンス低く容積はアルミニウム電解コンデンサに比し 16 %少ないと報告されている。

又金属チタンに就ては酸化チタンの誘電率が Al の場合の約 10 倍であるから、電解コンデンサ関係者は夙に注意しているが、コンデンサに適する高純度のチタンの精練や加工の工業的成功を待望している現状である。

絶縁性陽極を 2 枚用いた両電極とした交流用電解コンデンサは小型電動機の起動特性を改善するために用いられ、近來は螢光灯の如き効率不良の電気機器の効率改善用に選ばれている。

又特に大容量（例えば 30,000 μF）の電解コンデンサを用いて Al 板等の熔接に利用することが出来る<sup>(14)</sup>。

## 6. 結 言

以上製造工程の概要並に最近の進歩の一端を述べ、且つこれに関連した使用上の注意に触れ或は筆者自ら得た実験結果を挿入したが、電解コンデンサを利用せんとする諸賢に些かなりと御参考ともれば幸甚である。

### [引 用 文 献]

- (1) R. Bahn u. O. Böttger; Z. f. Phys. 135, (1953)
- A. Charlesby; Proc. of Phys. Soc. (London)

- Sec. B. 66, (1953)  
永瀬；電学誌（昭和28年5月）
- (2) 永瀬；Memoirs of I. S. I. R. Osaka Univ. 7 (1950)
- (3) 岡田、西；京大工研報告、1 No. 4 (1851)
- (4) 小林、他；NHK 技術研究 (1953)
- (5) J. B. Brennen & Fort Wayer, USA Patent (1938)
- (6) 永瀬；第25回電気三学会連合大会予稿（昭和26年5月）
- (7) 永瀬；電学誌、(昭和26年5月)
- (8) 川島、中村；軽金属 No. 5 (1952)、金属学誌 B15 (1951)、B16 (1952)
- (9) 岡田、西、他；京大工研彙報 No. 1~2、(1952)
- (10) 特 192359 (阪大産研)、特 192438 (阪大産研)
- (11) 永瀬；昭和28年電気三学会大会予稿
- (12) 永瀬；電学誌（昭和26年11月）
- (13) Whitehead；Bell Lab. Rec. (1950)
- (14) 宮田、他；科研報告 29 No. 1 (1953)

## Composition Resistor (小型固体抵抗器) の量産方式

笠屋化学工業株式会社 技術部長 稲垣恒市  
大阪市立大学理工学部 教授 平井平八郎  
(青柳教授紹介)

### 1. まえがき

Composition Resistor が今日諸外国において、広くテレビジョン、レーダ、ラジオその他の無線機に大量に使用せられていることは既に御承知の通りである。

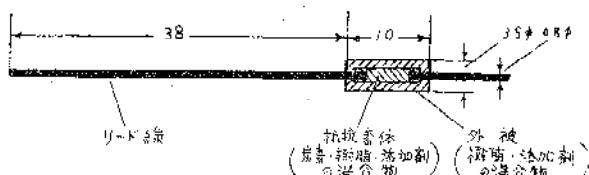
この抵抗器は銅米の皮膜抵抗器に比し小準、堅牢で寸法の割に負荷電力が大きい利点があるほか、量産に適するという特徴を持つている。

筆者の一人平井は約 10 年前当時の海軍技術研究所においてこの抵抗器について調査研究する機会があり、抵抗器メーカーに開発研究を依頼したが、完成を見ずして中絶のやむなきに至った。

その後この抵抗器の抵抗素体が、プラスチックと炭素との混合物であるの故を以て筆者らの共同研究となり、先進国アメリカで制定せられた JAN-R-11 に合格するのを目標に試作研究を進めた結果、外国製品に比肩しうる製品を得、所期の目的を達成することができた。最近わが国においても、ようやくこの抵抗器の需要が急増せんとする機運にあるので、筆者らは更に一步を進め、生産価格の引き下げ、製品の性能均一化を目標に大量生産方式の樹立を企図し、通産省より工业化試験補助金の交付を受けて鋭意努力した結果、おおむね成功の域に達したので、ここにその概要を述べ、大方の御高評を得たいと思う次第である。

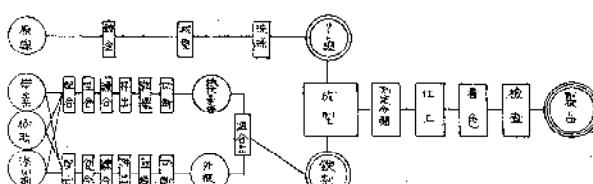
### 2. 量産方式

この抵抗器の構造を 1 例を以て示すと第 1 図のようになつていて、



第 1 図  
Composition Resistor (1/4W 型) の構造

このようなものを製造するのに第 2 図に示すような工程が必要になる。



第 2 図 製造工程

従来はこの各工程の全部が手動によつていたのであるが、大量の需要に対応して生産能率を飛躍的に向上させ、従つて生産価格を引き下げるべく、この種の抵抗器は製造工程のわずかの変動によつても製品の性能のバラツ