超高純度金属細線による伝導冷却 II

—高純度銅—

新富 孝和^{*1}, 都丸 隆行^{*2}, 矢島 健児^{*3}

Conduction Cooling Using Ultra-pure Fine Metal Wire II

— Pure Copper —

Takakazu SHINTOMI^{*1}, Takayuki TOMARU^{*2} and Kenji YAJIMA^{*3}

Synopsis: Pure metals have extremely large thermal conductivity at cryogenic temperatures, and are therefore key materials for conduction cooling of cryogenic devices. Copper is a typical example of such as material (as is aluminum): it can be highly purified up to the seven-nine level (7N) and is commercially available owing to recent technical developments. In this paper, the heat conductivity of 7N pure copper wire is analogized using the Wiedemann-Franz law from the resistivity measurement at cryogenic temperature. The measured RRR of the 7N copper was high, and the same as that of high-purity aluminum. Accordingly, high-purity copper can be considered as a good heat-conducting material.

Keywords: pure copper, heat conductor, fine metal wire, RRR, thermal conductivity

1. はじめに

本特集解説「超高純度金属細線による伝導冷却 I」(以下、解説 I)¹⁾にあるように、極低温デバイスの冷却にはしばしば無冷媒による伝導冷却システムが採用される。高純度金属は、その純度を上げることによって良好な熱伝導特性が得られる。特に高純度銅は、入手しやすさ、取り扱いやすさから冷却熱伝導体として採用される。近年の技術進歩により 6N~7N の高純度銅が工業レベルで製造可能となり²⁾、極低温デバイスの伝導冷却部材としての応用が有望となってきている。

本稿では、高純度銅の製造の現状について述べ、6N~7N の高純度銅の RRR について実測結果を示し、その結果から Wiedemann-Franz 則により高純度銅の熱伝導特性を推

測する。なお、高純度金属の熱伝導概論については解説 I¹⁾で記述しているので、本稿では述べない。

2. 高純度銅

2.1 無酸素銅 (OFC: Oxygen Free Copper)

無酸素銅の酸素濃度は 0.001mass% (10 ppm) 以下と極めて少なく、水素脆化がなく、導電率は 100% IACS (International Annealed Copper Standard) 以上で、タフピッチ銅の水素脆化性とリン脱酸銅の低導電率の短所を改善した純銅である。開発当初は真空管用材料などに使用されてきた。量産技術としては真空溶解法に代わって、電気炉を使い CO ガスで純銅溶湯中の酸素を還元する製法が 1930 年代に開発された。1948 年には ASTM-B-224 で無酸素銅の規格が制定された。1977 年 JIS でも無酸素銅の板・条の規格が制定された。JIS-H-2123, JIS-H-3100 規格では耐水素脆化、高導電率を保証するために酸素濃度を 0.001mass% (10 ppm) 以下、低融点金属の Pb, Zn など 8 種類の不純物濃度が規定されている³⁾。

Table 1 に高性能無酸素銅の種類とそれらの主な用途を示した。これらの代表的特徴は

- 1) ASTM-F68 Class 1 の規格を満足する品質を有する。
- 2) RRR (残留抵抗比) を >300 あるいは >500 を保証する。
- 3) 真空中でガス放出量が少ない。
- 4) 導電率が高い。(102.3% IACS)

また、**Table 2** に各社内規格と分析値例をまとめて示した。

Received April 20, 2011

^{*1} 日本大学大学院総合科学研究科
〒102-8251 東京都千代田区五番町 12-5
Nihon University
12-5, Goban-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8251, Japan

^{*2} 高エネルギー加速器研究機構
〒305-0801 茨城県つくば市大徳 1-1
High Energy Accelerator Research Organization
1-1, Oho, Tukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

^{*3} 三菱マテリアル株式会社 銅事業カンパニー
〒364-0022 埼玉県北本市下石戸上 1975-2
Mitsubishi Materials Corp., Metal Co.
1975-2, Shimoishitokami, Kitamoto, Saitama 364-0022, Japan

† E-mail: shintomi.takakazu@nihon-u.ac.jp

Table 1 Typical applications of oxygen-free copper

Types	Characteristics	Applications
MOF (C10200)	<ul style="list-style-type: none"> •No hydrogen embrittlement •High thermal and electrical conductivity 	<ul style="list-style-type: none"> •Heat sinks •Cables
MOF for Electron (C10100)	<ul style="list-style-type: none"> •No hydrogen embrittlement •High thermal and electrical conductivity •Extremely low impurities 	<ul style="list-style-type: none"> •Electron device •Sputtering target materials •Vacuum environments, backing plates •High-temperature electrode welding
MOF for Magnetron	<ul style="list-style-type: none"> •No hydrogen embrittlement •High thermal and electrical conductivity •Extremely low impurities •Low volatility under high vacuum 	<ul style="list-style-type: none"> •Magnetron •High-vacuum environments •High-voltage electrodes
MOF for Superconductivity	<ul style="list-style-type: none"> •No hydrogen embrittlement •High thermal and electrical conductivity •Extremely low impurities •Extremely low residual resistivity in cryogenic temperature Residual resistivity ratio: RRR>300 (RRR>500 is available)	<ul style="list-style-type: none"> •Stabilizer materials for superconductors
MOF-SOF (ASTM F68 Class 1)	<ul style="list-style-type: none"> •No hydrogen embrittlement •High thermal and electrical conductivity •Extremely low impurities •Very low volatility under high vacuum •Ideal metallographic structure 	<ul style="list-style-type: none"> •Particle accelerator •High-vacuum environments •High-voltage electrodes

MOF: Mitsubishi oxygen-free copper

電子管用無酸素銅は優れた電気・熱伝導性、耐水素脆化、異種材料との良好な整合性、真空下でのガス放出量が少ないなどの特徴を持つ。これらの特性を利用して先端分野研究の一つである高エネルギー物理学の基礎研究に必要な粒子加速器材料として使用されている⁴⁾。

加速器は電子、陽子を光速近くまで加速する。この際、僅かな残留気体分子に粒子が衝突するとそのエネルギーを失い、加速器の効率が低下することになる。また、加速性能は電界の強さに依存するので、電極には超高電圧を負荷する必要がある。この時、放電による絶縁破壊が起こる臨界電圧によって加速器性能に制約を受ける。臨界電圧は、残留気体および電極表面やバルク自体の清浄度に依存すると言われている。従って、これらの材料には高真空保持のため、その特性の中でも特に放出ガス特性が重要となる。これから、銅材料の残留ガスが少ないこと、あるいはベーキングによる残留ガスの除去が容易であることなどの特性を持ち、しかも清浄度の高い無酸素銅が必要となった⁵⁾。

Table 2 Comparison between standard and Mitsubishi OFC

(Unit: ppm)

	Oxygen-free copper		OFC for electron device			Class 1 OFC		
	C10200* /B170**	MOF OF	C10100*	MOF for electron	MOF for magnetron	F68 Class 1*	MOF-SOF	6N-Cu
Cu	>99.95%	>99.997%	>99.99%	>99.997%	>99.998%	>99.99%	>99.998%	>99.9999%
O	≤10	2	≤5	1	1	≤5	1.5	0.5
Pb		2	≤5	1.8	1	≤10	1	0.001
Zn		0.2	≤1	0.2	0.2	≤1	0.1	<0.01
Bi		0.1	≤1	0.1	0.1	<10	0.1	<0.001
Cd		<0.1	≤1	<0.1	<0.1	≤1	<0.1	<0.01
Hg		-	≤1	<0.1	<0.1	≤1	<0.1	<0.01
P		-	≤3	NS	NS	≤3	<0.1	0.001
S		3	≤15	4	3	≤18	3	0.05
Se		0.1	≤3	0.1	0.1	<10	0.1	<0.01
Te		0.1	≤2	0.1	0.1	<10	0.1	<0.01
Sb		0.2	≤4	0.2	0.1	-	0.1	<0.002
As		0.1	≤5	0.2	0.2	-	0.1	<0.01
Fe		3	≤10	1.8	0.7	-	1	0.012
Mn		-	≤0.5	<0.1	<0.1	-	<0.1	<0.001
Ni		0.9	≤10	0.9	0.5	-	0.5	<0.001
Si		NS	NS	1	<1.0	-	<0.1	0.02
Ag		8.2	≤25	8	8	-	8	0.08
Sn		0.2	≤2	0.1	0.1	-	0.1	<0.01
H		NS	NS	0.4	0.3	NS	0.3	0.2

MOF for superconductivity: stabilizer for superconductivity

RRR≥300 (RRR≥500)

NS: No specification

* CDA No.

** ASTM No.

Fig. 1 Relationship between the electrical resistivity and the concentration of the solute elements in copper.

超伝導用安定化材として使用される無酸素銅の特性には極低温下での導電性が極めて重要となっている。Fig. 1 に銅の電気比抵抗 ρ_R (298 k) におよぼす微量固溶元素の影響を示した⁶⁾。比抵抗 ρ_R は、各不純物元素量の濃度依存性を示している。S, P, Feなどが銅の電気抵抗を増大させ、Cd, Ag, Znの影響は小さい。ここに示されたデータは各

Fig. 2 Effect of the concentration of impurity (Fe, S) on RRR for high-purity copper.

元素単独の影響であり、元素間の相互作用による影響は考慮されていない。Fig. 2には6N-Cu (Cu>99.9999mass%) 無酸素銅にFe, Sを1 ppm以下で変量した場合の4.2 K 残留抵抗比 RRR の測定結果を示した。Fe, Sはこのレベルの含有量でも影響が大きいことが確認できる。特に Fe は近藤効果を示す元素であり、その元素の磁気能率により電氣的に異常を示しやすいために極微量の存在で極低温の導電性を著しく低下させやすいと考えられる。Fe はもともとカソード銅中には存在せず、溶解時の炉材、工場環境からの汚染が主な原因と考えられる。従って、超伝導用安定化無酸素銅の製造にあたってはより厳密な操業管理および品質管理を施し RRR が 500~600 のものが供給されている。

2.2 高純度銅の製造法と特性

通常の無酸素銅の純度は、Table 2 が示すように、ある不純物元素濃度の加算計を差し引いた銅分を計算した場合 99.99mass%以上を示す。表中、濃度の高い元素は Ag, S, Fe 元素である。銅の高純度化はこれらの元素を如何に低濃度化するかということになる。工業レベルでの純度、生産量を考慮して高純度銅を製造する場合には電解精製技術を主体として、繰り返し帯溶融精製法や真空溶解法、あるいは雰囲気溶解法との組み合わせが多い。

電解精製では粗金属をアノードとして、カソードに純度の高い目的金属を析出させる。アノード中の目的金属よりも貴な金属成分は溶解せず、アノードスライムとして濃縮分離される。高純度銅を製造する場合には、粗銅の代わりに一度電解精製プロセスを経た比較的純度の高い電解銅をアノードとする再電解精製法が適用される。溶液は、高純度硫酸を使用したもの、高純度硝酸浴あるいは高純度硫酸浴-高純度硝酸浴を組み合わせたものなどが提唱されている⁷⁾。

高純度銅の 6N という純度表示は、通常水素、炭素、窒

素、酸素のガス成分を除いた不純物濃度を加算して、100 から差し引いた値が 99.9999 と 6 桁の 9 が並ぶことに基いている。不純物濃度は ASTM F 1845-97 などで規定されているとおり、グロー放電質量法 (GD-MS, Glow Discharge Mass Spectrometry) により測定する。分析する不純物元素は ASTM 規定には無いが、近年分析する不純物元素数の増加要求と同時に各元素濃度の低減要求が厳しくなっている。Table 2 中に 6N 高純度銅の分析値例を示した。また、Table 3, Fig. 3 に高純度銅の物理特性および 4N (通常無酸素銅) および 6N 無酸素銅加工材の焼鈍特性を示した⁸⁾。

高真空中で高電界が引加され極限条件下で使用される粒子加速器の加速管では不純物元素およびガス成分を含んだ銅表面で放電現象、銅の溶融破壊などが発生すると考えられる。6N 銅は 4N 銅に比べ結晶粒成長性が著しく高い。また、高温酸化の条件下で焼鈍を施す場合には 6N 銅の粒界での酸化浸透速度が大きいこと、そして脱酸素、脱水素などの挙動を示すことに注意する必要がある、今後更に詳細な調査が必要であると指摘されている⁹⁾。

Table 3 Physical and thermal properties of 6N copper and 4N8 copper.

	Density 10^3 kg/m^3	Volume resistivity $\times 10^{-6} \text{ } \Omega \text{ m}$	Thermal diffusivity $\times 10^6 \text{ m}^2/\text{sec}$	Specific heat $\times 10^3 \text{ J/K}\cdot\text{kg}$	Thermal conductivity $\times 10^6 \text{ W/K}\cdot\text{m}$
6N Cu	8.95	0.01675	1.18	0.390	4.103
4N8 Cu	8.94	0.01677	1.18	0.381	4.008

Fig. 3 Effect of the annealing temperature on tensile strength (T.S.), yield strength (Y.S.), and elongation for various kinds of high-purity copper.

3. 高純度銅の電気伝導度

3.1 電気伝導度測定

電気伝導の測定は、高純度アルミニウム¹⁾の場合と同様に四端子法を用いた。即ち、Keithley DC and AC current source 6221 と Nanovoltmeter 2182A との組み合わせによるデルタモードで計測し、RRR が大きなサンプルでは電流値を±1 A として計測を行い、測定誤差があまり大きくならないように配慮したが、その場合の測定誤差は約±10%であった。

サンプルは、1 mmφ × 150 mm のものを用いた。サンプルホルダには3本のサンプルを取り付けられるようになっており、同時に計測ができる。測定は、サンプルホルダを液体ヘリウムに漬けて行った。念のためにサンプルホルダに温度センサーを取り付けている。サンプルの純度はTable 4に示すように、6N8~7N である。表に不純物の濃度を掲載する。また、無酸素銅（OFC：日立電線製 C1011 および C1020¹⁰⁾）の不純物濃度ないし規格値（括弧内）を示す。

不純物濃度が RRR に及ぼす影響の他に熱処理条件の影響についても計測を行った。

また、比較のために無酸素銅についても測定を行った。サンプルは銅棒から1 mm 角、長さ 70 mm のものをワイヤカットで切り出し、6N8~7N サンプルと同様の条件で熱処理をした。

3.2 RRR 測定結果

高純度銅の RRR の測定に際して、標準とされる 500℃、3 時間、真空中で熱処理を行い、Table 4 の3種類のサンプルで RRR がどのように変化するかを調べた。その結果を Table 5 に示す。各々2本のサンプルを準備し

Table 4 Element analyses of high-purity copper samples
(Note: in case of OFC, values in parentheses are the standard.)

	7N	6N8 Low-S	6N8 High-S	OFC C1011	OFC C1020
Ag	0.076	0.083	0.079	(< 15)	(< 20)
As	< 0.01	< 0.01	< 0.01	(< 5)	(< 10)
Cr	0.001	0.005	0.019	N/A	N/A
Fe	0.010	0.017	0.022	(<10)	(< 15)
S	0.028	0.033	0.270	8	N/A
Si	0.009	0.043	0.022	(< 5)	(< 5)
Sn	< 0.01	< 0.01	< 0.01	(< 2)	(< 20)
Sb	< 0.002	< 0.002	< 0.002	(< 4)	(< 10)
Bi	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 1	(< 3)
Ni	0.001	< 0.001	0.001	(< 5)	(< 5)
Pb	< 0.001	< 0.001	0.003	4	(< 10)
P	N/A	N/A	N/A	2	(< 5)
O	0.5	0.5	0.5	2	(< 5)
H	0.2	0.2	0.2	N/A	N/A
Other	< 0.005	< 0.005	< 0.005		

た。Table 5 から分かるように、7N と 6N8 (Low-S) では RRR がほとんど同じであり、一方 6N8 (High-S) では RRR が約半分である。Table 4 に示すように、両 6N8 サンプルでの成分の違いは sulfur であり、この純度の銅においては sulfur の純度が RRR に大きく影響している。

OFC では、最良の RRR が得られる熱処理温度条件は 500℃とされている¹¹⁾。7N 級の高純度銅の熱処理条件の RRR への依存性を調べるために、温度と時間をパラメータとしてサンプルを熱処理し、測定した。Table 6 に示すように、500℃の熱処理温度では、3 時間の熱処理でほぼ RRR が熱処理前の値から大きく回復しているが、まだ上昇傾向が見られる。また、熱処理温度の影響を調べたが、温度が高くなるに従って RRR が大きくなる傾向にあり、測定誤差が大きいものの（RRR~10,000 では約±20%）、700℃、1 時間の熱処理でも飽和していないように見える。ちなみに、as-drawn で熱処理なしのサンプルでは RRR が約 60 であった。

RRR の測定結果から、解説 I¹⁾の Wiedemann-Franz 則による銅の熱伝導率の実験式 (5) から求めた値を Table 6 に示す。この結果、7N 級高純度銅は 6N 級アルミニウムと同等かそれ以上の熱伝導特性を示すことが分かった。

比較のために測定した OFC のサンプルは、6N8~7N 銅サンプルと同様に 500℃、3 時間、真空中で熱処理した。その結果、C1011 では、RRR が 205~313、C1020 では

Table 5 Measured RRR of high purity copper
(Note: samples were annealed three hours at 500℃ in a vacuum.)

Sample	7N	6N8 Low-S	6N8 High-S
RRR	6100	6610	2890
	6300	6650	2930

Table 6 Dependence of RRR on annealing temperature and time for high-purity (7N) copper

(Note: two samples were measured for each annealing condition. The thermal conductivities were calculated using Eq. (5) in the paper¹⁾ according to the Wiedemann-Franz law.)

Anneal condition	RRR	κ (W/m·K)
500℃, 50 min.	5500	4.0×10^4
	5900	4.3
500℃, 3 hrs.	6100	4.4
	6300	4.6
500℃, 5 hrs.	6100	4.4
	6400	4.6
500℃, 7 hrs.	6400	4.6
	6600	4.8
600℃, 1.5 hrs.	6600	4.8
	7800	5.5
700℃, 1 hr	9400	6.5
	10000	7

285~318 であった。

3.3 サイズ効果の影響

高純度銅では極低温領域での電子の平均自由行程 l が大きくなり、細線の電気伝導度の測定値に影響が出ると考えられる¹²⁾。

$$l = \sigma_B (3/8\pi)^{1/3} h/e^2 n^{2/3} \quad (1)$$

式 (1) において $\sigma_B = 5.8 \times 10^7 \times RRR \text{ (}\Omega \cdot \text{m)}^{-1}$, $n = 8.47 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ から¹³⁾, RRR が 10000 のサンプルでは平均自由行程が 0.4 mm 程度になり、サイズ効果により電気伝導度の測定値に影響があるものと推測される。

4. まとめ

6N 超級の高純度銅は工業規模で製造されるようになり、高電界が要求される加速空洞などへの応用が期待されている。また、ここで述べたように、その良好な熱伝導特性から極低温機器の冷却システムへの応用が考えられている。

今回、7N 級の高純度銅の電気伝導度 (RRR) を測定したが、特定の不純物濃度が RRR に影響することが分かった。熱処理条件 (温度, 時間) が RRR に及ぼす影響についても調べたが、温度については 500°C でほぼ良好な RRR 値を示しているが、まだ飽和するところまではいっていないようである。これは、OFC においては最適熱処理温度が 500°C であることと違う振る舞いである。一方、熱処理時間は 3 時間以上でほぼ RRR が飽和している。

測定された RRR 値から推測した熱伝達特性は、高純度アルミニウムで得られた値と同等かそれ以上の熱伝導特性を示すことが分かった。

今回 RRR を測定するに際して、熱処理を真空中で行った。高純度銅の熱処理を微量の空気または酸素雰囲気中で行うと RRR が高くなるという報告がある^{14, 15)}。これは、高純度銅に固溶している不純物元素が酸素と反応して酸化物となり、析出することによって電子散乱の核にならないためと推測されている。今後、酸素雰囲気中で熱処理をすることによって、RRR がどのようになるか調べることも興味ある問題である。

また、高純度銅を熱伝導体として用いる場合、しばしば磁場中で利用されるので、RRR の磁場による変化 (磁気抵抗効果) を知っておくことも重要である。高純度アルミニウムでは加えられる磁場の方向によって異なった磁気抵抗効果が見られるので¹⁶⁾、今後の研究課題である。

OFC 測定のためのサンプルの準備では、高エネルギー加速器研究機構機械工学センターの高富俊和氏にお願いした。ここに感謝いたします。

参 考 文 献

T. Tomaru, et al.: "Conduction cooling using ultra-pure fine metal

wire I—pure aluminum—," TEION KOGAKU **46** (2011) 415-420 (in Japanese)

都丸隆行ら:「超高純度金属細線による伝導冷却 I —高純度アルミニウム—」, 低温工学 **45** (2011) 415-420

- 1) URL: <http://www.mmc.co.jp/corporate/ja/02/04/01-03.html>
- 2) JIS-H-3100 銅及び銅合金の板及び条
- 3) 矢島健児, 石田, 前, 浅尾: 資源と素材 '94 (秋期大会)
- 4) 岩村卓郎:「高純度銅および無酸素銅の性質と不純物 - 特に酸素と微量不純物元素との相互作用」, 新素材 No.5 (1991) 49
- 5) P. Gregory, A.J. Bangay and T.L. Bird: METALLURGIA May (1965) 207
- 6) 加藤正憲:「高純度化技術体系第 3 巻 高純度物質プロセス」, フジ・テクノシステム (1997) 536-545
- 7) Y. Shikano, Y. Hayashibe and K. Yajima: "Establishment of impurity element analysis in high purity copper, and its properties," J. JRICu **41-1** (2002) 223-227
鹿野喜雄, 林部 豊, 矢島健児:「高純度銅の微量不純物元素分析技術の確立とその特性」, 銅と銅合金 **41-1** (2002) 223-227
- 8) S. Aoki, Y. Shikano and K. Yajima: "Behaviours of gas impurities in high purity copper," J. JRICu **42-1** (2003) 21-26
青木庄治, 鹿野喜雄, 矢島健児:「高純度銅における含有ガス成分の挙動について」, 銅と銅合金 **42-1** (2003) 21-26
- 9) 日立電線データシートより
- 10) (社) 日本伸銅協会編:「銅及び銅合金の基礎と工業技術」, 日本伸銅協会 (1988) 439-442
- 11) E.H. Sondheimer: "The mean free path of electrons in metals," Adv. Phys. **1** (1952) 1-42
- 12) URL: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/tables/fermi.html>
- 13) 重松利信:「硫酸銅カリウムの核比熱の研究」, 博士論文 (1997) 71-76
- 14) S.S. Rosenblum, W.A. Steyert and F.R. Fickett: "A simple method for producing high conductivity copper for low temperature applications," Cryogenics **17** (1977) 645-647
- 15) H. Hoshikawa, et al.: "Magnetoresistance of 5N, 6N and 6N8 high purity aluminum," to be presented at CEC/ICMC 2011, Spokane, WA, USA, June 13-17, 2011

新 富 孝 和 1939 年 8 月 5 日生。1965 年東京工業大学理工研究科修士課程修了。同年東京工業大学助手。1972 年高エネルギー物理学研究所 (現高エネルギー加速器研究機構) 助手。1992 年同教授。2003 年同名誉教授。2005 年日本大学大学院教授。専門は加速器科学, 超電導工学。低温工学・超電導学会, 電気学会, 日本物理学会, 日本加速器学会会員。理学博士。

都 丸 隆 行 1970 年 9 月 14 日生。1996 年東京工業大学理理学部物理学科卒業。2001 年東京大学理学系研究科物理学専攻博士課程修了。同年日本学術振興会特別研究員。2004 年高エネルギー加速器研究機構機関研究員。同年同機構助手。現在同機構助教。専門は重力物理学, 宇宙物理学, 低温工学。低温工学・超電導学会, 日本物理学会会員。博士 (理学)。

矢 島 健 児 1954 年 1 月 20 日生。1977 年東北大学工学部金属加工学科卒業。1977 年三菱金属(株)中央研究所勤務。超伝導材料開発に従事。2009 年より三菱マテリアル(株)銅事業カンパニー銅加工開発センター勤務。主に純銅および高純度銅の開発に従事。日本金属学会, 素材学会会員。工学士。