

高純度アルミニウムの精製技術 と低温物性

住友化学株式会社

基礎化学品研究所

星 河 浩 介
田 中 一 郎*
恵 智 裕

Refining Technology and Low Temperature Properties for High Purity Aluminium

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Basic Chemicals Research Laboratory

Hiroaki HOSHIKAWA

Ichiro TANAKA

Tomohiro MEGUMI

High purity aluminium is widely used in electronics applications such as electrolytic capacitor foils, hard disk substrates, wiring materials in semiconductors utilizing its controllability of oxide layer and its absence of impurities or inclusions. It is also used as an electrical and thermal conductor for superconducting magnets at low temperatures. Here the recent progress in refining technologies for high purity aluminium and its physical properties and applications at low temperatures are shown.

はじめに

高純度アルミニウムは、表面処理により誘電率及び絶縁性に優れた酸化皮膜が得られること、不純物元素や異物が少ないこと、電気や熱の伝導性が高いことなどから、アルミニウム電解コンデンサー用陽極箔、ハードディスク基板、ボンディングワイヤ、半導体や液晶パネル用の配線材等エレクトロニクス用素材として幅広い用途に利用されている。最近では、低温での優れた物性を活用して、超電導安定化導体や熱伝導材としても使用されている。

当社は世界有数の高純度アルミニウムメーカーであり、その技術や品質は長年ユーザーから高い評価を得ている。本報では、高純度アルミニウムの精製法、低温特性ならびに応用例を紹介する。

精製技術について

現行のホール・エルー（Hall-Héroult）法で製造される電解アルミニウムの純度は一般に99.5～99.9%程度である。更に純度の高い高純度アルミニウムを製造する

には、さらに別の方法で精製する必要があり、現在広く行われているのは偏析法と三層式電解精製法（三層電解法）である。日本では偏析法が、海外では三層電解法が多く用いられ、99.98%以上の高純度アルミニウムが製造されている。なお純度表記については、99.99%であれば4N（フォーナイン）、99.998%であれば4N8（フォーナインエイト）とするのが一般的である。

5N以上の超高純度アルミニウム（SUPRAL[®]）は、半導体や液晶パネル用の配線材となるスパッタリングターゲット、超電導安定化材、熱伝導材等に使用される。このような高い純度を得るための製造方法としては、一般的に三層電解法、帯溶融精製法、有機電解法、それらの組合せ等が知られている。近年の分析技術や解析技術の進展に伴い、新たな精製技術開発の取組みも進められているので、ここでは主要な精製技術について説明する。

1. 三層式電解精製法（三層電解法）

溶融塩電解法によるアルミニウムの精製は、1901年に米国W. Hoopesの試みに始まり、1919年ALCOA社によって工業化された。その後各国の技術者により炉構造、操業方法、電解浴組成等に関して多くの改善がなされ、現在の三層電解法が確立された。国内において

* 現所属：アルミニウム事業部 兼 基礎化学品研究所

は1942年に当社（旧住友アルミニウム製錬株）が工業的操業に成功し、純度99.99%の高純度アルミニウムの製造を開始した^{1),2)}。

三層式電解精製炉の構造をFig. 1に示す。精製炉の中に陽極合金層、電解浴層および陰極（精製）アルミニウム層を比重差で保持し、電解精製により高純度アルミニウムを製造する。最下層の陽極合金層は30～40%の銅を含有するアルミニウム合金であり、その比重は約3.0 g/cm³である。この陽極合金中のアルミニウムは電解によって陰極へ移行析出するので、析出量に等しい量の原料アルミニウムを陽極合金層に補給する必要がある。中間層である電解浴層、最上層の陰極（精製）アルミニウムの比重は、それぞれ約2.7、2.3 g/cm³である。

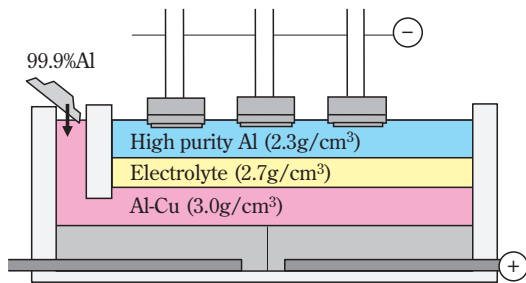


Fig. 1 Schematic diagram of three-layer electrolytic refining process

電解浴は電解精製において最も重要な役割を担うものであり、以下の条件を有する。

- 陽極合金と陰極アルミニウムの中間の比重を持つ。
- アルミニウムより活性な金属の塩類である。
- 低融点で揮発ロスが少なく、化学的に安定である。
- 導電率が高い。

これらの条件を満たす電解浴として、Na、Ba、Al、Ca、Mgの弗化物、塩化物、あるいはこれらの混合塩が用いられており、このうちBa塩は比重を大きくするために選定される。

当社においては異物混入防止対策や各種原料、炉構造材の品質対策やコンピュータによる操業管理等によって、さらにFe、Si、その他多くの不純物を著しく低減し、今日では5N以上の純度が得られるようになっている。

2. 偏析法

合金の凝固の際の偏析現象を利用した純化法であり、工業化されたのは1970年代後半である。国内においては1981年以降、当社を含めた各社が独自技術で工業化した。偏析法は分別結晶法や一方向凝固法に大別される³⁾が、当社は一方向凝固法を採用している。

二元系合金において、ある一定温度での液相の不純物濃度 C_L と、平衡する固相の不純物濃度 C_S の比を平衡分配係数 $K=C_S/C_L$ で表すとき、Fe、Siのような K が1より小さい、いわゆる共晶系の不純物元素を含む熔融アルミニウムを冷却すると不純物濃度 KC_0 (C_0 : 初期不純物濃度)の純化された初晶が晶出する。この初晶のみを残液から分離することで純化が可能である (Fig. 2)。なお、Ti、Cr、Zrのような K が1より大きい、いわゆる包晶系の不純物元素は逆に固相中に濃縮されるので、偏析工程の前にBを添加し硼化物として分離するのが一般的である。

平衡凝固の場合、初期不純物濃度 C_0 の共晶系合金は KC_0 で凝固を開始し、液相中に溶質元素を排出しつつ凝固が進行する。しかし、実際の一方向凝固の場合、固液界面近傍の液相中に不純物濃化層ができるため、平衡凝固に比べ固相中の不純物濃度は高くなる。この時、不純物濃化層以外の液相不純物濃度は対流等により一定であるとする、見かけ上の分配係数 (K_e : 実効分配係数) は次式で表すことができる。

$$K_e = \frac{C_S}{C_0} = \frac{K}{K + (1-K) \cdot \exp(-R\delta/D_L)} \quad (0 < K < K_e < 1) \quad (1)$$

R : 凝固速度

δ : 不純物濃化層の厚さ

D_L : 液相中での溶質元素の拡散係数

K_e を K に近づけるためには、凝固速度を遅くし、溶質濃化層を薄くすることが効果的である。凝固速度を遅くすることは生産性を落とすことになるため、工業生産においては、液相の機械的攪拌等により不純物濃化層を薄くする工夫がなされている。

当社の精製装置の模式図をFig. 2に示す。容器の中に熔融アルミニウムを注ぎ、容器を回転させながら上部の熔融アルミニウムを加熱、攪拌しつつ底部より順次精製アルミニウムを凝固させる。一定量精製凝固した後、不純物を多く含む残湯を排出し、残った塊を高純度アルミニウムとして容器より取り出す。

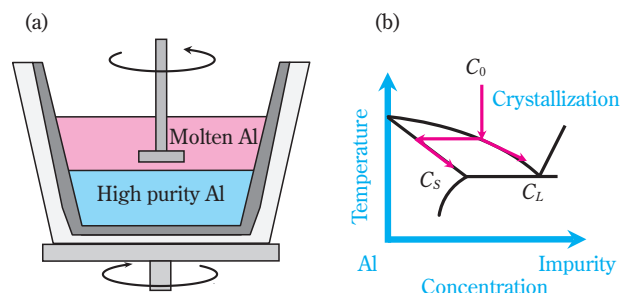


Fig. 2 (a) Schematic diagram of segregation process and (b) phase diagram

偏析法による高純度アルミニウムは、前述の三層電解法と比較して、一般に設備投資額が小さく、また電力消費量が小さいので製造コストも安い。しかしながら、得られる高純度アルミニウムの純度は原料純度に依存し、通常は3N8~4N5程度である。主にアルミニウム電解コンデンサー用陽極箔やハードディスク基板の原料として使用される。

3. 超高真空溶解精製法

高純度アルミニウム素材を超高真空中で溶解することで精製する手法を、超高真空溶解精製法と呼ぶ。その原理はアルミニウムと不純物元素の飽和蒸気圧差によると一般に考えられている。

ここで工業的な量産が可能となっている当社の6Nアルミニウムを素材として、超高真空溶解精製を行った結果について述べる^{4),5)}。素材を円柱に加工し、真空槽中の冷却坩堝に配置した。高周波加熱により素材を高真空中で溶解させ、所定時間だけ保持したのち、高周波電力を徐々に下げて凝固させた。溶解前の到達真空度は 3×10^{-8} Pa、溶解中の真空度は $3 \sim 6 \times 10^{-6}$ Paであった。

溶解後の試料の外観および断面をFig. 3に示す。位置Fより上部は真空溶解により精製された領域であり、徐冷により粗大な結晶粒が得られている。5Nを超えるような高純度になると成分分析の定量下限を下回る成分が増え、不純物合計値での標記が難しい場合が出てくるため、高純度の指標として残留抵抗比RRR (Residual Resistivity Ratio) が使われることが多い。RRRを簡単に説明すると、室温での導電率に対する低温（一般に4.2 K）での導電率の比であり、素材が高純度になる

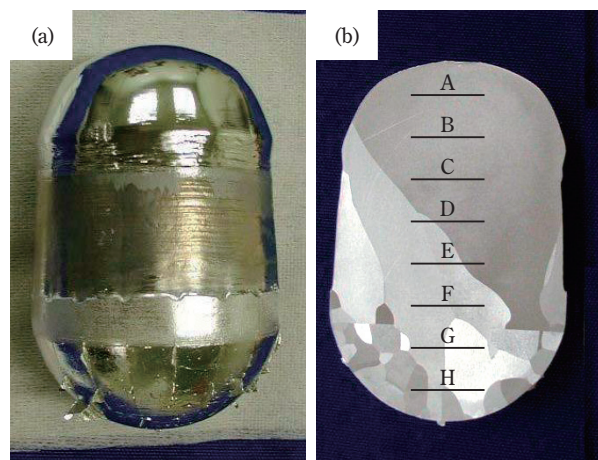


Fig. 3 Aluminium ingot purified through ultrahigh-vacuum melting. (a) Photographs and (b) cross section of etched surface. A-H show the sample positions for composition analysis and resistivity measurements.⁴⁾

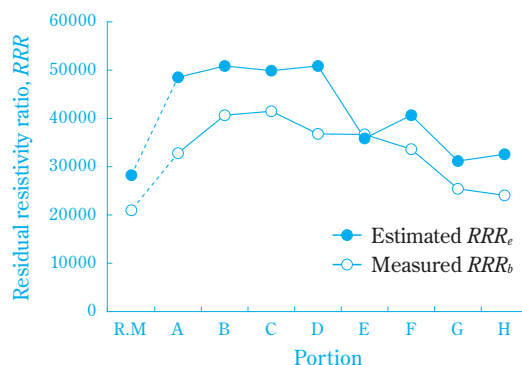


Fig. 4 Measured and estimated residual resistivity ratio for ultrahigh-vacuum melted aluminium. R.M. shows the raw material.⁴⁾

ほど高い値を示す。RRRは評価装置に依存しない指標として簡便に利用できるため、純度の指標として広く用いられている。それぞれの位置からRRR試料を採取し、歪取焼鈍の後にRRRを測定した結果を、Fig. 4に示す。なお後述するサイズ効果補正を行った値をRRR_bとして示した。また、それぞれの位置の成分分析結果から解析した残留抵抗比RRR_eも合わせて示すが、RRR_bとRRR_eの傾向は一致しており、位置AからFの領域が、R.M.で示す素材よりも精製された。位置BでのRRR_bは約40,000となり、素材の約2倍の値であった。位置GおよびHは溶解直後に冷却坩堝に接触して凝固した部位と考えられ、大きな精製効果は得られていない。GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry) による成分分析の結果、よく精製された領域ではSi、Fe、Cuの合計値は0.2 ppm以下となっていた。

本精製法は比較的短い時間で高い精製効果が得られる特徴を有する。特にMg等の飽和蒸気圧が大きな元素の低減に有効である。さらに、原理的にC、O、Nなどのガス成分を効果的に低減できると考えられるが、その分析方法も含めた検討がさらに必要である。

4. 帯熔融精製法

細長い素材の一端を溶解し、素材あるいは加熱機構を移動することで溶融部を素材の他端まで徐々に移動すると、偏析法と同じ原理で不純物元素が素材の端に向かって移動する。このようにして素材の端以外の領域を精製する手法を帯熔融精製 (Zone Refining) と呼ぶ。溶解作業は一度でも良いし、繰り返し行うことで精製効果をさらに高めても良い。素材の配置は水平あるいは鉛直であり、加熱機構としては抵抗加熱、高周波誘導加熱、光学式加熱など複数の手法が採られる。精製時間が長くなるために少量生産向きではあるが、三層電解法で得られた高純度アルミニウムを原料とすることで6Nを超える純度が得られる。

当社の純度6Nのアルミニウムを素材として精製実験を行った結果を述べる⁶⁾。素材を長さ900 mmの角柱に加工し、黒鉛ボート上に配置して、高周波コイルにより加熱した。溶融部を5パスあるいは10パス移動させ、帯溶融精製を行った。精製後の試料を等間隔に切断し、Fig. 5に示す黒点の位置の試料についてRRR測定と不純物成分分析を行った。なおRRRは後述するサイズ効果を補正した値 RRR_0 で整理した。

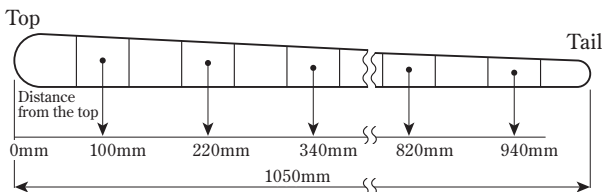


Fig. 5 Sample positions for resistivity measurement and composition analysis in purified aluminium through zone refining process⁶⁾

RRR測定の結果をFig. 6に示す。最終溶解部すなわちTail部に向かってSi、Fe、Cu等の不純物が移動し濃縮しているために、最終溶解部でのRRRは素材の値21,000よりも低くなった。最終凝固部を除く広い範囲で素材よりも高いRRRが得られ、精製されたことが判る。Ti等の一部の元素は溶解開始部すなわちTop部に向かって移動するために、結果として素材中央付近が最もよく精製され、50,000以上の高いRRRが得られた。また、試料ZR-04は溶融部の移動速度をZR-01,-02の半分としたものであり、移動速度を小さく、つまり精製時間を長くすることで精製効果がさらに向上した。

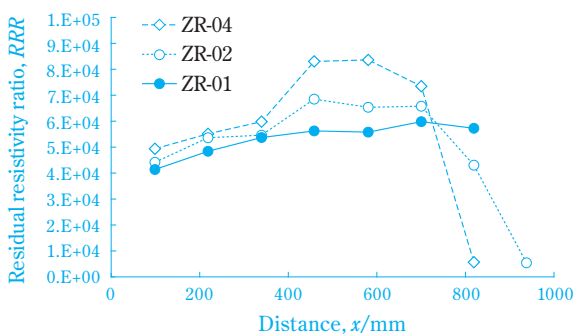


Fig. 6 Measured residual resistivity ratio for zone-refined aluminium. Zone speed was 60 mm/h for ZR-01 and ZR-02, and 30 mm/h for ZR-04.⁶⁾

条件検討をより効率的に行うためのシミュレーションについても、検討が進められている。古くから知られている凝固モデル⁷⁾をベースとし、凝固界面での溶融側の濃度と固相側の濃度が、溶融域の移動に伴ってど

のように変化するか考察する。ここで、溶融部には不純物濃化層と攪拌域が存在するので、不純物濃化層の幅やその内部での濃度勾配をどのように評価するかが重要となる。

まず攪拌部では不純物濃度が一定と扱えると仮定する。また不純物濃化層での不純物濃度は指数関数で表されるが、一定値として扱えると仮定して単純化したモデルを導入する。GDMSによる不純物成分分析結果との対比により不純物濃化層の幅を求め、元素ごとの精製効果のシミュレーションを行った。

Fig. 7にTiおよびSiに関する不純物成分分析結果とシミュレーションの結果を示す。帯溶融を行うと、分配係数が1より大きい元素は試料の溶融開始側へ移動し、1より小さい元素は溶融終了側へ移動する様子がシミュレーションでも再現されており、またシミュレーション値と分析値がよく一致している。なおMgについては不純物分析結果がシミュレーション結果よりも大幅に小さくなってしまったが、これはMgの蒸気圧が高いために精製実験中の真空雰囲気にて蒸発消失したものと推定される。以上から、本シミュレーションはMgを除く多くの元素の精製挙動を評価することができ、パス数などの実験条件変更の効果も検証できるため、有効なツールと考えられる。

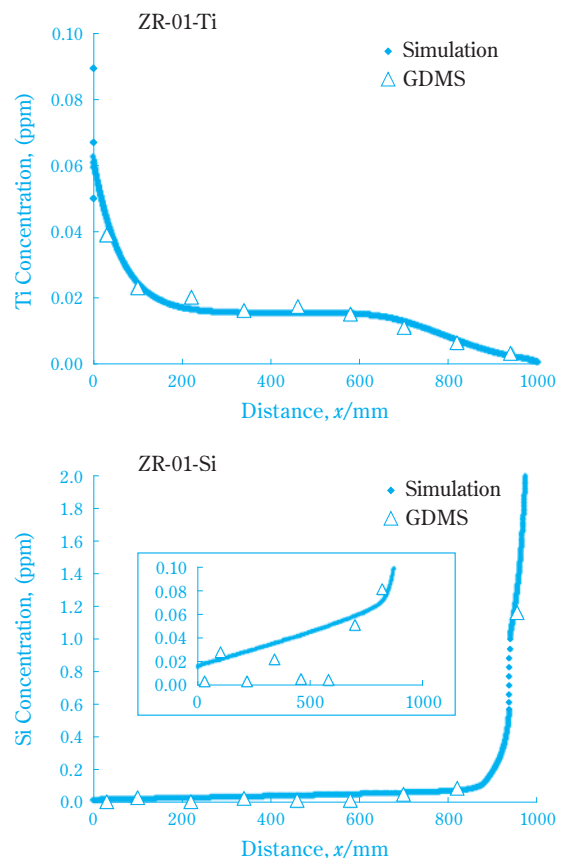


Fig. 7 Composition profile and analysis results for Ti and Si⁶⁾

低温物性について

ここまで高純度にするための技術について説明した。一方、高純度に変化することで変化する特性には幾つかあるが、顕著に変化する物性が低温での電気・熱の伝導特性である。純度の向上に伴い、導電率、熱伝導率が増大し、特に超電導分野で使用されるような低温（30 K以下は極低温とも呼ばれる）では極めて高い伝導特性を示す。低温での熱伝導材として広く知られている無酸素銅（高純度銅）と同様に、超電導電磁石周辺部材として有用である。応用に際して磁場中に配置される場合もあり、磁場中での物性変化が重要である。また高純度になると導電率の試料サイズの影響が大きくなるため、この現象の理解も重要である。以下に当社の高純度アルミニウムを評価した結果を中心に、低温物性を述べる。

1. 導電特性の温度依存性

アルミニウムの導電特性は、低温から室温の温度域で大きく変化し、特に高純度では10,000倍以上にも変化する可能性がある。幅広い温度域での導電率、あるいはこの逆数である電気抵抗を把握して使いこなすためには、電気抵抗の要因を正しく理解することが重要である。まず電気抵抗要因には、フォノン、不純物元素（化学的不純物）、表面散乱、点欠陥、線欠陥（転位）、面欠陥（結晶粒界、積層欠陥）等があり⁸⁾、各要因による抵抗成分は可算的であることがマティーセン（Matthiessen）の法則として知られている。一般にフォノンと不純物元素の影響が大きい。

フォノンとは、格子振動のエネルギー量子である。アルミニウム結晶の各格子イオンは周期性を持って配列し、平衡位置の周りで熱振動しているが、その量子化された格子振動がフォノンと呼ばれる。古くから知られているアルミニウムの温度と電気抵抗のモデル図（Fig. 8）から判るように、室温付近ではフォノンが電気抵抗の支配的な要因である。したがってアルミニウム純度が異なっても、電気抵抗の変化は比較的小さい。低温になるほどフォノンの寄与が急激に小さくなり、電気抵抗が小さくなる。液体ヘリウム温度の4.2 Kのような低温ではフォノンの影響を無視できるようになり、不純物元素が電気抵抗の主要因となるので、純度が向上するほど電気抵抗が小さくなる。点欠陥、線欠陥、表面散乱など他の要因の影響が無視できる場合、純度が1桁向上すると低温での電気抵抗が1桁下がること が理解できる。

実際には、不純物元素によって電気抵抗への影響が異なること、試料サイズが有限であること、他の結晶欠陥の影響が無視できなくなること等から、アルミニウム純度が極めて高くなると模式図からのずれが生じ

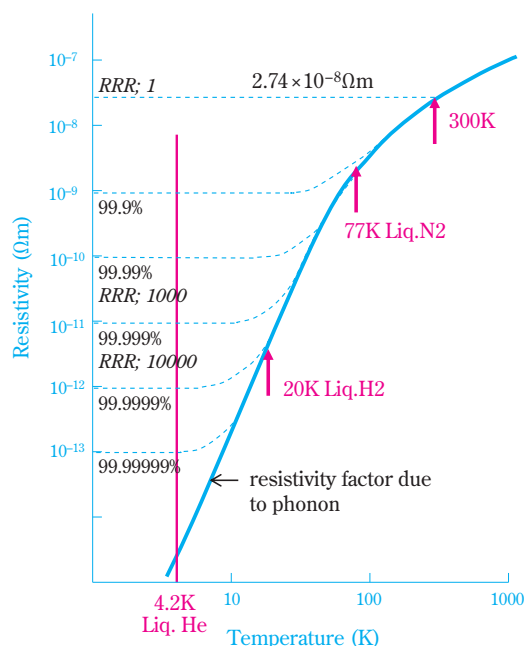


Fig. 8 Schematic diagram of aluminium purity dependence on specific resistivity

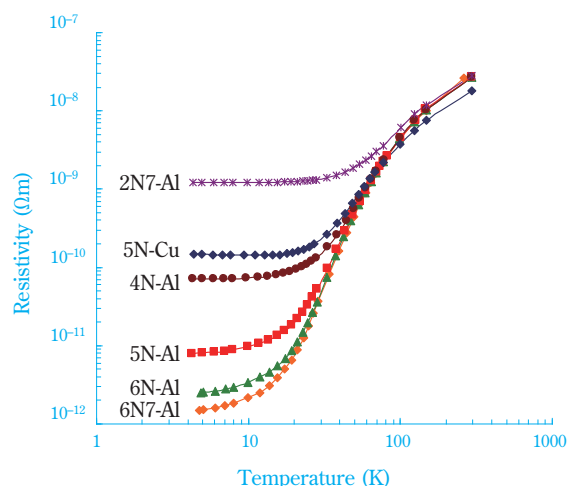


Fig. 9 Measured specific resistivity for high purity aluminium and copper using 0.5 mm thickness sheet annealed at 773 K

る。そこで、当社の高純度アルミニウム板材を用いて実際に電気抵抗測定を試みた。工業的に量産可能な純度2N7、4N、5N、6N、帯溶融精製によって作製した6N7、および比較材5N-Cuについて、厚さ0.5 mmの板材を準備し、真空中で歪取熱処理を施した。そして4.2 Kから室温における電気抵抗を測定した結果、室温での値はアルミニウム純度による変化がわずかであったのに対し、低温領域での電気抵抗はアルミニウム純度により大幅に変化した（Fig. 9）。また5N-Cuの電気抵抗は、室温では高純度アルミニウムより低い値を示したが、低温では4N以上の高純度アルミニウムより高い値を示した。

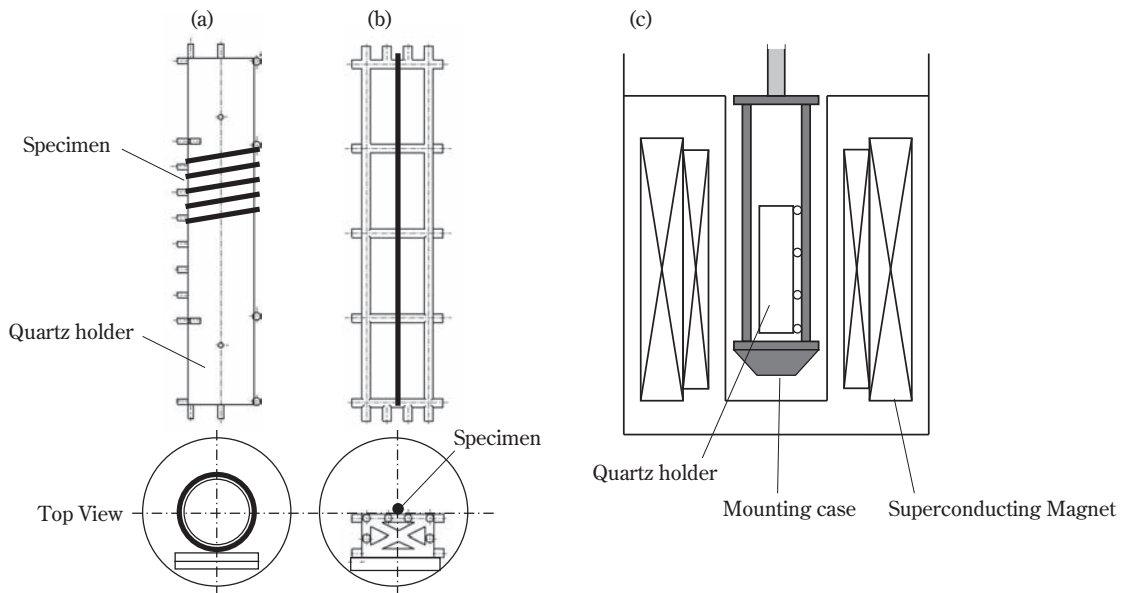


Fig. 10 Diagrams of quartz holders with samples for measuring transverse magnetoresistance (a) and longitudinal magnetoresistance (b), along with geometry of quartz holders, sample mounting case made of GFRP, and superconducting magnet (c).¹²⁾

Table 1 Chemical compositions of 5N, 6N, and 6N8-Al (wt-ppm)

	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Zn	Ti	Ga	Total 1*1	Total 2*2
5N-Al	2.3	0.60	1.1	0.48	0.007	0.22	0.060	0.006	4.0	< 4.8
6N-Al	0.34	0.089	0.14	0.10	0.004	0.002	0.027	0.001	0.57	< 0.71
6N8-Al	0.003	< 0.001	0.016	< 0.001	0.006	< 0.001	0.031	< 0.001	< 0.020	< 0.060

*1: sum of Si, Fe, and Cu,

*2: sum of Si, Fe, Cu, Mg, Mn, Zn, Ti, and Ga.

2. 磁場中での導電特性

金属の電気特性が磁場中で変化する現象を磁気抵抗効果と呼ぶ。例えば医療用MRI装置では一般に0.5~3テスラ、分析用NMRではさらに高い磁場が用いられるなど、低温用途材料は磁場にさらされる場合があるので、磁場中での物性が重要である。磁気抵抗効果は、Cuのような2価の金属と、Na、Alのような奇数価金属で傾向が異なることが知られている。アルミニウムに関する磁気抵抗の測定は過去、Lutes、Stevenson、Hartwigらによって報告されている^{9)~11)}が、近年工業的に入手可能になった高純度アルミニウムに関する測定データは十分とはいえない。そこで当社のアルミニウムを用いた最近の評価について報告する¹²⁾。

磁場に対して垂直、平行の2方向の電気特性を評価するために、2種の石英治具を準備した (Fig. 10)。Table 1に示す不純物成分を有する高純度アルミニウムの線材を作製し、石英治具に固定してから加工歪を除去するために773 Kにて熱処理を実施し、石英治具をガラス繊維強化プラスチック (GFRP) 製ホルダーに固定

した。これらを超電導磁石にセットし、液体He中に浸漬し、磁場中でRRR測定を行った。

試料に垂直に磁場を印加したときの電気抵抗 (横磁気抵抗) 測定結果をFig. 11に示す。0.5テスラまでの比較的低い磁場を加えたときに電気抵抗が大きく増加する。さらに高磁場側では電気抵抗の変化が小さくなり、0.5テスラから15テスラの間の電気抵抗は飽和傾向を示した。比較のために5N-Cu線材を同様に測定した結果、および5N-Cu、6N-Cuでの文献値¹³⁾を合わせて示すが、実験値と文献値はよく一致した。高純度銅の磁気抵抗効果の挙動はアルミニウムの場合と異なり、磁場に対して電気抵抗が飽和せずに単調に増大した。

次に、試料に平行に磁場を加えたときの電気抵抗 (縦磁気抵抗) 測定結果を、先述の横磁気抵抗測定結果と合わせてTable 2に示す。磁気抵抗効果の挙動がアルミニウム、銅で異なる点は、横磁気抵抗と同様であった。縦磁気抵抗の場合、横磁気抵抗よりも磁場に伴う電気抵抗の増大、すなわち磁気抵抗効果が小さい結果が得られた。また純度6Nおよび6N8のアルミニウムで

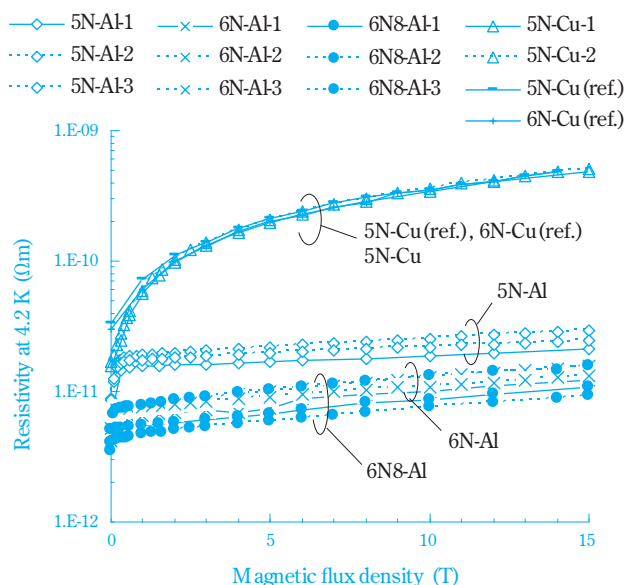


Fig. 11 Transverse magnetoresistance at 4.2 K of 0.5-mm-diameter-specimens. Dashed lines show the results obtained using the delta mode method, while solid lines show the results obtained from the use of a DC current source. The literature data are also plotted for comparison as 5N-Cu(ref.) and 6N-Cu(ref.).¹²⁾

Table 2 RRR of high purity aluminium and copper at 0 T and 15 T¹²⁾

purity	diameter (mm)	transverse		longitudinal	
		0 T	15 T	0 T	15 T
5N-Al	0.5	4100	1300	3700	2500
	1.0	3800	1000	5800	3000
6N-Al	0.5	6400	2200	7600	7000
	1.0	7300	2300	11000	7800
6N8-Al	0.5	6600	2500	8100	9400
	1.0	8600	3600	11000	9000
5N-Cu	0.5	1100	36	1100	240

は、高い磁場で電気抵抗が逆に小さくなる、いわゆる負の磁気抵抗効果が見られた。この現象は、伝導電子が磁場によりらせん運動し、試料表面での電子散乱の影響が小さいためとして説明することができる。以上のように、高純度アルミニウムは高磁場中でもRRR 1,000以上という非常に高い伝導特性を示した。

3. 導電特性の試料サイズ依存 (サイズ効果)

低温用途材の形状は、鋳塊切り出し材、板材、線材など、様々である。例えば純度4NのアルミニウムのようにRRRが500以下の材料を扱う場合、形状による伝導特性への影響を考慮する必要はほとんど無い。しかし、純度が5N以上、RRRが数千を超える素材では、形状の

影響が無視できなくなり、試料形状が薄板あるいは細線になるほど伝導特性が低下する。

この現象はサイズ効果と呼ばれ、金属の電気抵抗要因の一つである表面散乱と関係し、キャリアである自由電子が試料表面に衝突する際に非弾性散乱することで生じる。非弾性散乱と弾性散乱の比率は材料によって異なるが、アルミニウムの場合は非弾性散乱となることが実験的に示されている^{14), 15)}。

ここでサイズ効果と純度の関係を定量的に評価するために行った実験について述べる。当社の4N、5N、6N、および帯溶融精製により作製した6N8-Alから、種々の径の線材を作製し、表面を酸洗浄した後、加工歪を除去するため熱処理を施した。これらの線材のRRR測定を行い、線径に対してプロットした (Fig. 12)。同じ線径でも高純度ほどグラフの傾きが大きく、サイズ効果の影響が顕著に表れている。したがって、高純度ほどRRRが高くなると同時にサイズ効果の影響が出やすく、バルク材が本来有する伝導特性を十分に発揮させたい場合にはある程度大きな試料が望ましいといえる。

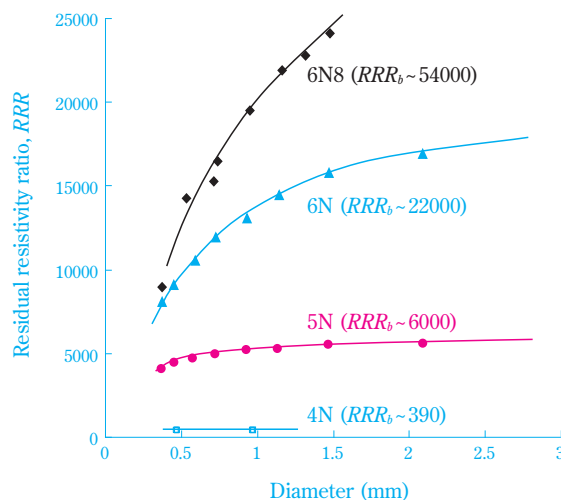


Fig. 12 Measured RRR values using high purity aluminium wire specimens annealed at 773 K

実用材として重要性が高い板材でのサイズ効果についても、同様にRRR測定により評価した。RRR測定が難しい試料については、理論的に導出されたFuchs-Sondheimer式^{16), 17)}に基づいて計算した。その際に必要となる材料定数については、先述の線材での実験結果をもとに、横軸に径の逆数、縦軸にRRRの対数をプロットすることで評価できる。このようにして行った評価結果をTable 3に示す。4Nの板材の場合、サイズ効果の影響が小さいため、サイズ効果を通常無視してよい。それに対し、5N以上の高純度アルミニウム板材

Table 3 Size effect for high purity aluminium sheet. RRR_m shows measured RRR values using 0.5 or 1 mm thickness sheets, and denotation * shows calculated values using different measurement results.

purity	RRR_m /0.5 mm	RRR_m /1 mm	RRR_b	critical thickness
4N-Al	383*	386*	389	0.02 mm
5N-Al	5000	5300	6000	0.32 mm
6N-Al	12000	15000	22000	1.3 mm
6N8-Al	26000*	36000*	54000	2.8 mm

では形状の影響を考慮する必要がある。 RRR 測定値がバルク材での RRR 値 (RRR_b) の8割まで低下するときの板厚をcritical thicknessとして示したが、この値は別途導出したキャリア電子の平均自由行程の約2倍であった。サイズ効果が影響する板厚はキャリア電子の平均自由行程から導出することができ、それと同程度あるいは薄い板厚を用いる場合はサイズ効果への配慮が重要と言える。

4. 熱伝導率

小型冷凍機の普及により低温デバイスを伝導で冷却するケースが増えており、熱伝導率の良い材料の活用は低温システム設計において重要なテーマである。一般に高純度のアルミニウムや銅は低温で熱伝導率が非常に大きく、加工性、入手性も良いため、低温デバイスの熱伝導材としてしばしば利用される。

一般に常伝導金属の熱キャリアは電子であり、熱伝導率 κ は、比熱、電子の平均速度、および電子の平均自由行程によって決まる。電子の平均自由行程の温度依存性は、電子が受ける散乱機構により異なる。フォノンの存在量が十分に少ない低温領域（例えば4 K）では、金属内部の不純物や欠陥によって電子が散乱され、電子の平均自由行程が決定される。またこのような低温での比熱は温度に依存することが知られている。このとき、導電率と温度の積と、熱伝導率が比例する、Wiedemann-Franz則が成立する。これより温度がやや高く、エネルギーの高いフォノンの存在が無視できない温度領域では、フォノンによる電子散乱が支配的となり、Wiedemann-Franz則が成立しなくなる。以上のことから低温領域での熱伝導率は、 $\kappa=1/(aT^2+\beta/T)$ の温度依存性を持つ。 a 、 β は材料によって異なる定数である。

低温での熱伝導材として重要な金属について、1000系の純アルミニウムの熱伝導率はWoodcraftにより示されている¹⁸⁾。また高純度アルミニウムおよび銅についてはKasaharaらの5N-Al等を用いた実験により以下の式が示されている^{19), 20)}。

$$\kappa(\text{Al}) = \frac{1}{1.8 \times 10^{-7} T^2 + 1.1 / RRR / T} \quad \text{for aluminium} \quad (2)$$

$$\kappa(\text{Cu}) = \frac{1}{6.2 \times 10^{-8} T^{2.4} + 0.53 / RRR / T} \quad \text{for copper} \quad (3)$$

なお上式は、超電導転移温度（アルミニウムでは1.2 K）以上、約30 K以下の温度範囲で成立する。

近年、Tomaruらにより当社6N-Alの伝熱性能が測定され、式(2)について検証された結果²⁰⁾について述べる。 $t=0.5\text{mm} \times w=2.5\text{mm} \times L=150\text{mm}$ の短冊状の試料を用いて、Longitudinal Heat Flow Methodにより熱伝導率を測定した（Fig. 13）。四角は773 Kにて1時間、丸は773 Kにて3時間歪取のための焼鈍を行ったものであるが、二つのサンプルの熱伝導率は良く一致し、熱伝導率から換算した RRR はそれぞれ10,000、11,000の値であった。同じ素材の RRR 測定値が12,500であり、その値を用いて式(2)で計算した熱伝導率を図中に実線で示すが、熱伝導率の実測値と良く一致している。熱伝導率のピークは約6 Kにあり、ピーク値40,000 W/m/Kという極めて高い値が得られている。

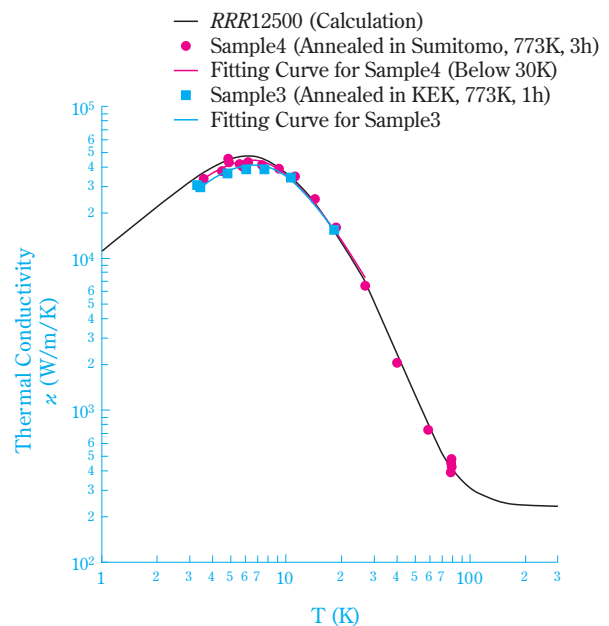


Fig. 13 Measured results for the thermal conductivity of 6N aluminium annealed at 773 K²⁰⁾

5. 低温分野用途

これまで述べてきたように高純度アルミニウムは極めて高い伝導特性を有するので、超電導電磁石周辺での熱伝導材とした場合に部材の高性能化、軽量化や省スペースに貢献できる。CERN（欧州合同素粒子原子核研究機構）の大型ハドロン衝突型加速器（LHC）のATLAS検出器には純度5N8、厚さ1.2 mmの高純度アルミニウム板が熱伝導材として使用された²¹⁾。これは高

純度アルミニウムの高い熱伝導率を利用して、超電導電磁石の均熱を図るためであり、また急激な超電導状態の破壊現象（クエンチ）の発生を確実に防止する狙いである。

宇宙から飛来する重力波を検出するための重力波望遠鏡においても、低温における熱伝導材として高純度アルミニウムは重要である。8 Kにおけるヤング率が高純度アルミニウムでは40 GPaと、高純度銅の130 GPaよりも小さく、周辺環境の振動を伝えずに高い伝熱特性を発揮できる重要な材料である^{19), 20)}。

金属系の実用超電導体ではクエンチを防止するために、極細多芯の超電導線を導電率の高い金属で包み込んで安定化した構造としている。この安定化材としても高純度アルミニウムが適用される。超電導電磁石などの薄肉軽量化のために機械的強度が要求されることが多く、その場合、高純度アルミニウムをベースとして微量の強化元素を添加する手法などが採られる。CERNのATLAS検出器およびCMS検出器には高純度アルミニウムをベースとしたアルミ安定化超電導線が使用されている。

無酸素銅よりも軽量である利点を活かし、人工衛星や大気圏気球実験などの宇宙観測分野における軽量極低温部材としても適した性能を示す。南極で実施されたBESS実験（超電導スペクトロメータを用いた宇宙粒子線観測気球実験）では、高純度アルミニウムベースの安定化材を用い、軽量化が図られた²²⁾。

民生用途においても、超電導電磁石の応用が年々拡大している。例えば医療用MRIは今や先進国だけでなく世界中へ普及しつつあり、他にも分析用NMR、単結晶引上げ装置、医療用シンクロトロン、脳磁計のような先端医療装置など、幅広い分野で応用開発が精力的に進められている。このような低温応用において、高純度アルミニウムの特性を有効に活用できる可能性がある。

おわりに

以上のように、高純度アルミニウムは工業製品として幅広い用途に使用されている。今回は精製技術と低温特性を中心に紹介した。高純度化により向上する特性は他にもあり、物性評価や応用開発が進められている。また高純度アルミニウムをベースとした合金化により、一般の合金には無い特性が得られる可能性があり、種々の応用が期待される。ニーズを的確に把握し、それに応じた材料の開発をさらに進めたい。

最後に、本研究の一部は広島国際学院大学 ハイテク・リサーチセンター 李木 経孝先生 および 高エネルギー加速器研究機構 超伝導低温工学センター

都丸 隆行先生、佐々木 憲一先生より多大なるご指導、ご尽力を頂いたものです。深く感謝致します。

引用文献

- 1) 麻草 春海, 佐藤 朋有, 高橋 明彦, 前田 秀雄, 住友化学, **1988-II**, 69 (1988).
- 2) 近藤 光博, 水野 幸夫, 前田 秀雄, まてりあ, **30** (1), 62 (1994).
- 3) 三久保 滋, アルミニウム, **14**, (67), 19 (2007).
- 4) 李木 経孝, 中村 格芳, 渡邊 真彦, 星河 浩介, 田淵 宏, 大園 洋仁, 日本金属学会誌, **75** (10), 539 (2011).
- 5) T. Sumomogi, M. Nakamura, M. Watanabe, H. Hoshikawa, H. Tabuchi and H. Osono, *Materials Transactions*, **53** (06), 1084 (2012).
- 6) 中村 格芳, 渡邊 真彦, 田中 喜三郎, 桐畑 敦, 李木 経孝, 星河 浩介, 田中 一郎, 日本金属学会誌, **77** (2), 44 (2013).
- 7) W. G. Pfann, "Zone Melting", Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York (1958), p.8.
- 8) 三木 正博, 高尾 順三, 住友化学, **1975-I** 特集号, 41 (1975).
- 9) O. S. Lutes and D. A. Clayton, *Physical Review*, **138**, A1448 (1965).
- 10) R. Stevenson, *Canadian Journal of Physics*, **45**, 4115 (1967).
- 11) K. T. Hartwig, G. S. Yuan and P. Lehmann, *Superconducting magnet Energy Storage (SMES), vol. 1: Basic R&D 1984-1985*, EPRI report GS-7053, (1990).
- 12) H. Hoshikawa, T. Megumi, H. Tabuchi, K. Sasaki, T. Tomaru and T. Shintomi, *Advances in Cryogenic Engineering*, **57**, 140 (2012).
- 13) S. Fujiwara, I. Nishino, S. Kuramochi, M. Otaki and C. Nagata, *Int. Conf. Process. Mater. Prop.*, **1**, 909 (1993).
- 14) Y. Ueda, *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A*, **47**, 305 (1984).
- 15) I. Nakamichi and T. Kino, *Journal of Physical Society of Japan*, **49**, 1350 (1980).
- 16) K. Fuchs, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **34**, 100 (1938).
- 17) E. H. Sondheimer, *Adv. Phys.*, **1**, 1 (1952).
- 18) A. L. Woodcraft, *Cryogenics*, **45**, 421 (2005).
- 19) 笠原 邦彦, 都丸 隆行, 内山 隆, 鈴木 敏一, 山元一広, 三代木 伸二, 大橋 正健, 黒田 和明, 新富 孝和, 低温工学, **39**, 25 (2004).
- 20) 都丸 隆行, 星河 浩介, 田淵 宏, 新富 孝和, 低温工学, **46**, 415 (2011).

21) Y. Makida, Y. Doi, T. Haruyama, K. Ten, H. J. Herman, M. Kawai, T. Kobayashi, T. Kondo, Y. Kondo, S. Mizumaki, G. Olesen, E. Sbrissa, A. Yamamoto and H. Yamaoka, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **12** (1), 407 (2002).

22) Y. Makida, T. Kumazawa, K. H. Tanaka, A. Yamamoto, T. Yoshida, S. Mizumaki and S. Kurita, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **15** (2), 1248 (2005).

PROFILE



星河 浩介
Hiroaki HOSHIKAWA
住友化学株式会社
基礎化学品研究所
主任研究員



恵 智裕
Tomohiro MEGUMI
住友化学株式会社
基礎化学品研究所
研究員



田中 一郎
Ichiro TANAKA
住友化学株式会社
基礎化学品研究所
主席研究員
(現所属：アルミニウム事業部 兼 基礎化学品研究所)