

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04251

研究課題名（和文）ポリイミド混合体の特性を活用して超低温冷却を高効率化する熱交換器の開発

研究課題名（英文）Development of a heat exchanger utilizing the properties of the polyimide mixture for highly efficient ultra-low-temperature cooling

研究代表者

中川 久司（Nakagawa, Hisashi）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：90392638

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、ポリイミド（PI）とポリグリコール酸生分解性プラスチックフィラメント（PGA）とのPI混合体を用いて超低温冷却を高効率化する熱交換器の創出と多孔質体と超流動ヘリウム4とのKapitza熱輸送メカニズムの解明である。これらは、超伝導回路量子コンピュータに不可欠な希釈冷凍機の高性能化に資する。PI混合体の焼結体からPGAのみを除去し熱交換経路の作成に成功した。50 mKから0.7 Kにおいて、銀焼結体と超流動ヘリウム4間のKapitza抵抗を調べた。表面が粗い多孔質体にもかかわらず、異常Kapitza抵抗は観測されず、抵抗は温度のべき乗の温度依存性を示す新奇な結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超伝導回路量子コンピュータには、希釈冷凍機が生成する10 mKの超低温度が不可欠である。表面積の大きな銀焼結体熱交換器は、極低温下において大きな温度差を生むKapitza抵抗を低減し、希釈冷凍機性能を左右するキーデバイスである。本研究では、Kapitza抵抗と熱容量が小さいPIとPGAを混合したPI混合体の焼結体を用いることで、従来の熱交換器性能を超えるPI多孔質体熱交換器（Piphex）の創出を目指した。量子ビットの大集積に伴う熱負荷の増大に耐えうる大きな冷凍能力をもつ希釈冷凍機の開発は重要課題である。本研究の成果は、超低温冷却を高効率化し、量子コンピュータの発展に資すると期待される。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to create a heat exchanger with high efficiency for ultra-low temperature cooling using properties of a polyimide (PI) mixture of PI and polyglycolic acid biodegradable plastic filaments (PGA), and also to elucidate the Kapitza heat transport mechanism between porous materials and superfluid helium-4. These results will lead to innovative high-performance dilution refrigerators, which are indispensable for stable operation of superconducting circuit quantum computers.

Only PGA could be removed from the sintered PI mixture to create a heat exchange pathway. Kapitza resistance between sinters made of fine silver particles having different particle sizes and superfluid helium-4 was investigated in the temperature range of 50 mK to 0.7 K. Despite the rough surface of porous material, no anomalous Kapitza resistance was observed, and the resistance showed a novel temperature dependence on a power law of temperature.

研究分野：低温物理・工学

キーワード：熱交換器 Kapitza抵抗 希釈冷凍機 ポリイミド微粒子 ポリグリコール酸生分解性プラスチック 銀微粒子 多孔質体 高温圧縮法

1. 研究開始当初の背景

量子コンピュータの実現は、人々の生活に大きな変革をもたらすと期待されている。その候補のひとつ、超伝導量子ビットを用いた超伝導回路量子コンピュータの安定動作には、ヘリウムを冷媒とする「希釈冷凍機」[1]が連続的に生成する 10 mK の超低温が不可欠である。超伝導量子ビットの大集積化に伴い熱負荷が増大するため、大きな冷凍能力を持つ高性能希釈冷凍機の開発が重要な課題である。比表面積の大きな銀微粒子を用いた銀焼結体熱交換器は、極低温下において液体ヘリウムと固体間に大きな温度差を生む Kapitza 抵抗を低減し、希釈冷凍機性能を左右するキーデバイスである。

本研究では、小さな Kapitza 抵抗・熱容量で、超低温下でも冷え残りにくく熱放出源にならないポリイミド (PI) に注目した。これにポリグルコール酸生分解性プラスチックフィラメント (PGAF) を混合した PI 混合体の焼結体を作成、焼結後 PGAF を取り除いて残る空洞が熱交換に適切な経路を与える。従来の銀焼結体熱交換器の性能を超える「PI 多孔質体熱交換器 (Piphex)」を創出することを目指した。また PI 多孔質体とヘリウム間の熱伝達は、音響不整合理論 [2]で定性的に説明できるバルク PI と異なり表面効果などのため、熱伝達メカニズムは自明ではない。本研究では、PI 多孔質体との Kapitza 抵抗を調べ、熱伝達メカニズムを解明することも目的とした。この熱交換器は、革新的に冷凍能力が増強された希釈冷凍機を創出し、量子コンピュータの実現に資することが期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、Kapitza 抵抗と熱容量が小さな PI と PGAF との PI 混合体を焼結、その内外に熱交換経路を備えた PI 多孔質体を用いて希釈冷凍機による超低温冷却を高効率化する熱交換器、Piphex の創出および多孔質体とヘリウム間の熱伝達メカニズムの解明である。

3. 研究の方法

数 μm から 10 μm 程度の公称粒径をもつ 2 種類の PI 微粒子を用意し、温度 200 °C、圧縮なしの焼結前後の粒度分布をレーザー回折・散乱法を用いて調べた。2 つの微粒子とも、顕著に粒度分布が変化しないことが分かった。PI 微粒子の多孔質化に取り組んだ。焼結条件（焼結温度、焼結時間、圧縮圧力値など）を変えて、高温圧縮法により、PI 微粒子単体での焼結体サンプルを作成、光学顕微鏡カメラ・走査型電子顕微鏡を用いて表面の微細構造を分析した。また焼結温度が 200 °C 程度と低い銀微粒子が PI 微粒子間の接着剤的な役割を果たすことを期待し、PI 微粒子と銀微粒子との混合比を変えた焼結体サンプルを作成、同様に表面微細構造の分析を行った。

径の異なる手術用縫合糸から適当なサイズになるように加工して PGAF を作成して、PI 微粒子と混合し高温圧縮法にて焼結する。PGAF は、環境負荷の小さな二酸化炭素と水に加水分解し、生体内では通常数か月で分解・吸収される。用いた PGAF は温度 250 °C 程度以下で融解することを実験的に確認した。その融点以下の温度で PI 混合体を焼結した後に加水分解により PGAF のみを取り除く方法を実験的に探索した。

研究を進めた結果、準備した設備の仕様範囲内で PI 微粒子単体または銀微粒子との混合体に関して銀焼結体のような多孔質化が困難であることが判明し、当初の計画を変更

した。これまでガス吸着特性測定、熱拡散係数測定などの室温評価技術により銀焼結体熱交換器材の性能を評価した[3]。粒径 $0.13\text{ }\mu\text{m}$ 銀微粒子の焼結体は、従来から極低温熱交換器材としてよく利用されている粒径 $0.07\text{ }\mu\text{m}$ の銀微粒子の焼結体に比べ、焼結温度が高く、比表面積が4倍大きいなど熱交換器材として優れていることを明らかにした[3]。固体との Kapitza 抵抗は、定性的には音響不整合理論[2]により説明され、温度依存性は温度のマイナス3乗に従い、温度の低下とともに増大する。およそ 100 mK から 1 K においては、ヘリウムの統計性、固体・液体状態に関わらず理論予想から数桁小さな「異常 Kapitza 抵抗」が観測されている。これは表面の散漫散乱により高周波フォノンが異常に透過し、熱伝達が増強されているなどの説明があるが、いまだ未解決である[4]。また異常 Kapitza 抵抗は、固体表面が粗いと顕著になることが報告されている。鏡面的な表面を持つコーツと超流動ヘリウム4との Kapitza 抵抗が実験的に調べられ、表面粗さとの関係が議論されている[5]。

本研究では、銀焼結体熱交換器材の室温評価技術の検証および異常 Kapitza 抵抗の謎に迫るため、 0.7 K 以下 50 mK まで超流動ヘリウム4の温度を変えて銀焼結体と超流動ヘリウム4との Kapitza 抵抗を調べることにした。異なる公称粒径 ($0.07\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.13\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10.6\text{ }\mu\text{m}$) の銀微粒子から薄い銀板上に銀焼結体を作成した。図1に既存の無冷媒希釈冷凍機システムに構築した Kapitza 抵抗測定システムと実験セルの模式図を示す。

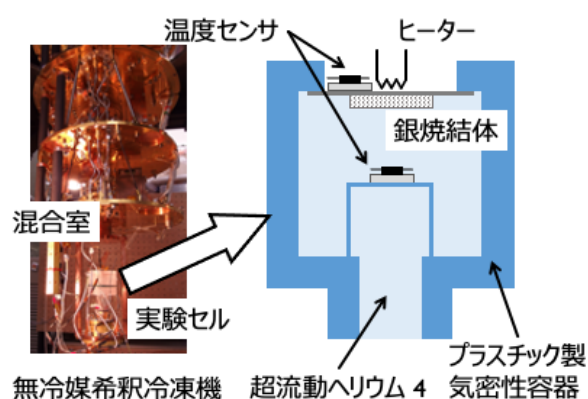


図1 Kapitza 抵抗測定システムと実験セル

室温部の貯蔵タンクから注入したヘリウム4ガスを、希釈冷凍機の混合室に設置した低熱伝導のプラスチック製気密性実験セル内で液化する。超流動ヘリウム4自身はその実験セル内の表面積 100 m^2 程度の銀焼結体熱交換器により、 20 mK 程度以下まで冷却可能である。上部の袋ナット構造の容器に取り付けたサンプルは、実験セル壁の一部をなし、グリースを塗布した嵌めあい構造により気密性を保つ。サンプル交換時はその容器ごと交換する。液温度を測定する温度センサおよび銀焼結体は超流動ヘリウム4に浸漬されている。真空側の銀板裏面にサンプル温度を測定する温度センサ、既知の熱流入を注入するためのヒーターが取り付けられている。これらの温度センサは、カーボン抵抗体を加工したもので、予め、別の実験セルにおいて、値付された RuO_2 温度センサとともに超流動ヘリウム4に浸漬して 40 mK まで比較校正した。熱抵抗は既知の熱流入とそれにより生じる温度差との比で定義される。熱流入を変えて生じる温度差を測定、その勾配は全熱抵抗を与える。全熱抵抗は、先述した Kapitza 抵抗以外に、温度センサの接触抵抗、銀板の熱伝導などの効果が含まれている。

4. 研究成果

図2に銀焼結体とPI焼結体の走査型電子顕微鏡写真を示す。PI微粒子単体を温度を $250\text{ }^\circ\text{C}$ 以上に設定し、 100 時間以上焼結することで、微粒子間のネック成長の兆候が観測

された。銀焼結体[3]で見られるような、気孔容積をある程度もってPI微粒子が十分な数珠つなぎのネットワーク構造を形成するには至らなかった。また銀微粒子と混合した場合においても同様に十分な多孔質化には至らなかった。バルク銀の融点がおよそ 962 °C に対し、銀微粒子の焼結温度は 200 °C 程度まで低下する[3]。PI の場合、この事実から期待した焼結温度の低下がないことを明らかにした。PI が明確な融点を持たないことが高温圧縮法による多孔質化を難しくしている原因であると考えている。PGAF の融点以上の焼結温度がPI多孔質化には必要であり、当初計画していた、高温圧縮法によるPI混合体の多孔質化は困難であることが明らかになった。

PGAF の融点以下の温度でPI混合体を焼結させ、その焼結体から、PGAFのみを取り除く実験を行った。PI混合体を精製水に浸漬して水温を変え、超音波洗浄を行うなどしたが、短時間でPGAFを取り除くことができなかった。超音波洗浄器内で環境負荷の小さな家庭用洗剤に浸漬することで加水分解が促進されることを突き止めた。PGAFのみをPI混合体の焼結体から短時間で除去、焼結体の内外にサブmmサイズの熱交換経路の作成に成功した。これは、PGAFの融点以下で多孔質化でき、Kapitza抵抗の小さな材料との組み合わせを見出すことで、大きな表面積かつ微細な熱交換経路を有する熱交換器を容易に作成可能であることを示した重要な成果である。現在、PGAFに最適な材料の探索を進めている。

銀焼結体と超流動ヘリウム4とのKapitza抵抗を調べた。0.07 μm 、0.13 μm および 10.6 μm の銀微粒子から作成した厚さが1 mm以下の薄い銀焼結体サンプルで実験を行った。図3は、圧力 173 kPa の超流動ヘリウム4における粒径 0.13 μm の銀微粒子から作成した厚み 0.7 mm 焼結体の全熱抵抗の予備的測定結果である。高温側で異常 Kapitza 抵抗の効果が観測されず、全熱抵抗は温度のべき乗に従う温度依存性を示す新奇な結果を得た。現在、超流動ヘリウム4の圧力や熱侵入長、平均自由工程などとの関係、異常 Kapitza 抵抗消失の謎を解明するため、全熱抵抗から、正味の Kapitza 抵抗を導出する手法の検討、測定不確かさの見積りを進めている。さらに銀焼結体の厚みを変えて、極低温下における Kapitza 抵抗の温度依存性を系統的に調べている。これらの結果について、前記の実験と並行して学会での成果報告および論文出版の準備を進めている。

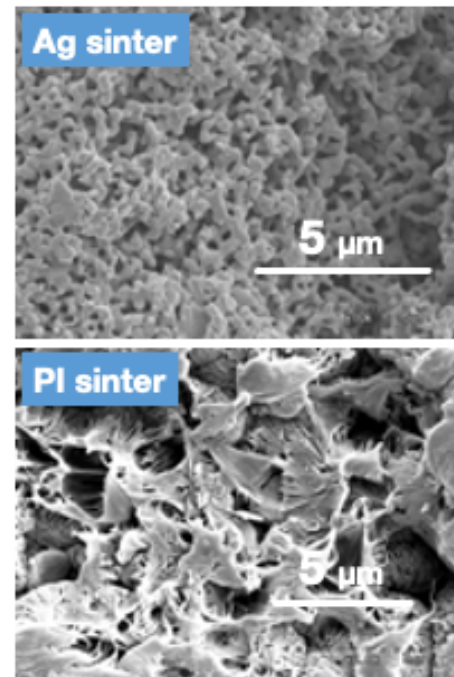


図2 0.13 μm 銀焼結体とPI焼結体の走査型電子顕微鏡写真

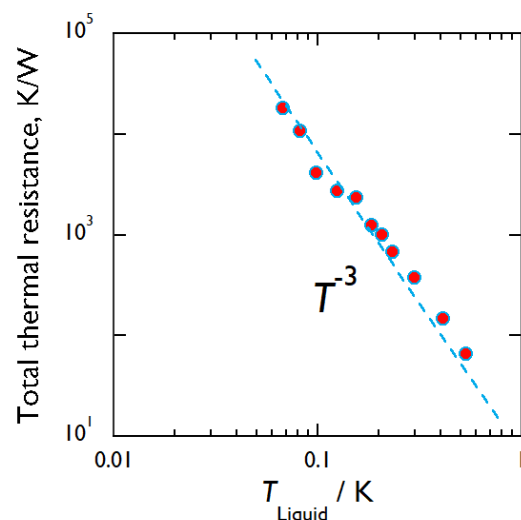


図3 0.13 μm 銀焼結体と超流動ヘリウム4との全熱抵抗。破線は温度のマイナス3乗の温度依存性を示している。

【参考文献】

- [1] Pobell, F., *Matter and Methods at Low Temperatures*, 3rd ed. Springer-Verlag, Berlin, Germany, (2007)
- [2] Khalatnikov, I. M., *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **22** 687 (1952)
- [3] Nakagawa, H., Miseki, Y., Akoshima, M., *Cryogenics*, **102** 1-8 (2019)
- [4] Nakayama, T., Chapter 3 in *Progress in Low Temperature Physics*, Vol. 7, p115 ed. By D. F. Brewer (1989)
- [5] Ramirel, A., Volz, S., and Amritl, J., *Nature Materials*, **15**, 512–516 (2016)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 中川久司	4. 巻 -
2. 論文標題 技術で未来拓く・産総研の挑戦（178）超低温を効率よく生成	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日刊工業新聞（2021年7月29日付）	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hisashi Nakagawa, Yugo Miseki, Megumi Akoshima	4. 巻 102
2. 論文標題 Gas adsorption, thermal and structural properties of sinters made of fine silver powder for ultra-low-temperature heat exchangers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Cryogenics	6. 最初と最後の頁 1～8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cryogenics.2019.07.001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中川 久司
2. 発表標題 高性能熱交換器材探索のためのカピッツァ熱抵抗計測技術の開発
3. 学会等名 2021年度計量標準総合センター成果発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 島崎 毅、中川 久司
2. 発表標題 小型冷凍機用熱交換器開発に向けた細管内流れで発生する圧力損失の測定
3. 学会等名 2021年度計量標準総合センター成果発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中川久司、島崎毅、川崎真介、岡村崇弘
2. 発表標題 極低温下における超冷中性子コンバーターの温度上昇を低減する熱交換器の研究
3. 学会等名 2020年度計量標準総合センター成果発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中川 久司、三石 雄悟、阿子島 めぐみ
2. 発表標題 超低温冷却を高効率化するための銀粉末焼結体熱交換器材の研究
3. 学会等名 2019年度第98回春季低温工学・超電導学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中川 久司
2. 発表標題 カピッツァ熱界面抵抗に打ち勝つプラスチック多孔質体熱交換器材の研究
3. 学会等名 2019年度計量標準総合センター成果発表会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------