^{28}Si による次世代質量標準の開発*Development of the Mass Standard for the Next Generation via ^{28}Si

藤井賢一** 早稲田篤** 倉本直樹**

Kenichi FUJII, Atsushi WASEDA and Naoki KURAMOTO

Key words

kilogram, redefinition, Avogadro constant, Planck constant, silicon crystal, density, lattice constant, molar mass, isotope enrichment

1. はじめに

現行の国際単位系 (SI)¹⁾には七つの SI 基本単位があり、その多くは普遍的な物理現象あるいは基礎物理定数²⁾を用いて実現することができるようになっているが、キログラム (kg) だけは人工物に頼る唯一の SI 基本単位として残っている。この単位をアボガドロ定数やプランク定数などの基礎物理定数を用いて再定義することが国際度量衡委員会 (CIPM) の単位諮問委員会 (CCU) などで検討されている。特に最近ではキログラムだけではなくアンペア (A)、ケルビン (K)、モル (mol) の定義も同時改定することが提案されている³⁾。本稿ではキログラムの再定義を実現するために産業技術総合研究所の計量標準総合センターなど世界の八つの計量標準研究機関 (NMI) が共同で行っているアボガドロ国際プロジェクト⁴⁾について紹介する。

2. キログラムの再定義方法

国際キログラム原器 (International Prototype of the Kilogram: IPK) は第 1 回国際度量衡総会 (CGPM) が開

催された 1889 年以来、120 年以上経過した現在でも質量の単位として用いられている。その写真を図 1 に示した。白金にイリジウムを 10% 混ぜて作られたこの分銅はパリ郊外にある国際度量衡局 (BIPM) に保管され、メートル条約加盟各国のキログラム原器は IPK との質量比較による定期校正によって値付けられ、これに基づいて世界の質量標準が維持されている。しかし、1988 年から 1992 年にかけて実施された定期校正のときに得られた知見によれば、表面汚染などの影響により IPK の質量の過去 100 年間にわたる長期安定性は約 $50\ \mu\text{g}$ であると推定されている⁵⁾。これは 1 kg に対して相対的に 5×10^{-8} の変動幅に相当するので、より安定な基準を用いてキログラムを再定義することが世界の幾つかの計量標準研究機関で検討されるようになった。

CCU では多くの再定義案が検討されたが、最終的には二つの方法が有力な候補として残った³⁾。これらを表 1 にまとめた。アボガドロ定数 N_A による定義は原子の数から質量を決めるという比較的古くからある考え方に基づく。 N_A は約 $6.022 \cdots \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$ なので炭素 ^{12}C のモル質量を

*原稿受付 平成 22 年 9 月 1 日

**(独)産業技術総合研究所計量標準総合センター
(茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 3)

藤井賢一

1984 年慶應義塾大学大学院工学研究科修了。博士 (工学)。通商産業省工業技術院計量研究所入所。2001 年より産業技術総合研究所計測標準研究部門物性統計科流体標準研究室長。単位諮問委員会 (CCU)、科学技術データ委員会

(CODATA) 基礎定数作業部会などの委員。アボガドロ国際プロジェクトのコーディネーター。

早稲田篤

1994 年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了 (工学博士)。1994 年より筑波大学物質工学系助手。1996 年より通商産業省工業技術院計量研究所研究員。圧力浮遊法による密度標準の仕事に従事。2010 年より産業技術総合研究所計量標準管理センター計量標準計画室総括主幹。

倉本直樹

1995 年から 1998 年まで日本学術振興会特別研究員。1998 年佐賀大学大学院博士後期課程修了 (理学博士)。1998 年より東京農工大学ベンチャービジネスラボラトリー研究員。1999 年より通商産業省計量研究所研究員。2001 年より産業技術総合研究所計測標準研究部門物性統計科流体標準研究室にて密度標準の仕事に従事。

図 1 国際キログラム原器 (写真提供: BIPM)

表1 キログラムの再定義方法

基礎物理定数	記号	再定義案
アボガドロ定数	N_A	キログラムは $5.018 \cdots \times 10^{25}$ 個の結合していない基底状態にある炭素原子 ^{12}C の質量に等しい。
プランク定数	h	キログラムは周波数が $[(299792458)^2 / (6.626 \cdots \times 10^{-34})]$ ヘルツの光子のエネルギーと等価な質量である。

$M(^{12}\text{C}) = 0.012 \text{ kg/mol}$ とすれば表中の炭素原子の数は $N_A/M(^{12}\text{C}) = 5.018 \cdots \times 10^{25} \text{ mol}^{-1}$ として求められる。一方、プランク定数 h による定義は特殊相対性理論と光電効果によって光子のエネルギー E と質量 m とを関連づけるという比較的新しい考え方に基づく。 h は約 $6.626 \cdots \times 10^{-34} \text{ J s}$ であり、光速の定義 $c = 299792458 \text{ m/s}$ と光子の周波数 ν を用いれば、 1 kg の質量 m と等価なエネルギーをもつ光子の周波数は $\nu = mc^2/h = 1.356 \cdots \times 10^{50} \text{ Hz}$ として求められる。これは光子の周波数によって質量を定義しようというものである。

キログラムの再定義ではいずれか一方の定数による定義を選択することになるが、 N_A と h との間には厳密な関係が成り立つので、いずれの表現でキログラムを再定義してもその実現においては N_A と h 両者の精密計測技術を用いることができる。例えば、電子の質量を m_e とすれば基礎物理定数の関係式から次式が成立する。

$$m_e = 2R_\infty h / (c\alpha^2) \quad (1)$$

ここで、 R_∞ はリュードベリ定数、 α は微細構造定数である。さらに、炭素原子 ^{12}C 一個あたりの質量を $m(^{12}\text{C})$ 、電子のモル質量を M_e とすればアボガドロ定数の定義から $N_A = M(^{12}\text{C})/m(^{12}\text{C}) = M_e/m_e$ なので、 N_A は次式によって h へと関係づけられる。

$$N_A = c\alpha^2 M_e / (2R_\infty h) \quad (2)$$

式 (2) 右辺において h を除く基礎物理定数群 $c\alpha^2 M_e / (2R_\infty)$ は 1.4×10^{-9} の相対標準不確かさですでに求められているので、 N_A と h は IPK の質量の長期安定性よりも十分に小さい不確かさで関係づけることができる。したがって、 N_A と h のいずれか一方を精密に測定できればキログラムを再定義することが原理的には可能である。しかし、測定の信頼性を検証するためには、異なる測定原理で N_A と h をそれぞれ独立して測定し、両者の測定結果が不確かさの範囲内で一致するかどうかを式 (2) を用いて検証することが重要である。このため、世界の幾つかの NMI で実施されている N_A と h の精密測定結果にもとづいてキログラムを再定義することが検討されている。

3. X線結晶密度法によるアボガドロ定数の測定

本稿ではアボガドロ定数の測定について述べるが、プランク定数はジョセフソン効果と量子ホール効果を用いてワットバランス法からも精度よく求めることができる。ワットバランス法の詳細については他の文献⁶⁾を参照されたい。

図2 シリコンの結晶構造

アボガドロ定数の測定には通常、シリコン単結晶が用いられる。これはシリコンからは大寸法、高純度、無欠陥の単結晶が比較的容易に得られ、これまでの半導体研究などによってその物理的性質がすでに良く知られているからである。シリコン結晶やダイヤモンドなどの立方晶は図2に示すように、一辺の長さが格子定数 a の単位胞 (unit cell) から構成され、この立方体には平均で8つの原子が含まれ、その体積は a^3 である。単位胞の密度が巨視的な密度 ρ に等しいものと仮定すると、シリコン原子一個あたりの質量 $m(\text{Si})$ は $\rho a^3 / 8$ に等しい。したがって、シリコンのモル質量を $M(\text{Si})$ とすればアボガドロ定数は

$$N_A = M(\text{Si}) / m(\text{Si}) = 8M(\text{Si}) / (\rho a^3) \quad (3)$$

として求められる。自然界のシリコンには安定同位体 ^{28}Si 、 ^{29}Si 、 ^{30}Si がそれぞれ約 92%、5%、3% の割合で存在するが、各同位体 (核種) のモル質量は十分に小さい不確かさですでに求められているので、同位体の存在比を質量分析計で測定すれば、シリコンのモル質量 $M(\text{Si})$ を求めることができる。

キログラムの再定義を実現するうえで技術的に大きな問題となっていたのは、 N_A と h の測定結果に大きな食い違いがあったということである⁷⁾。 N_A はシリコン単結晶の格子定数、密度、モル質量などの精密測定から求められ、式 (2) を用いて h へと変換することができるが、このようにして求めた h は、ジョセフソン効果と量子ホール効果を使ってワットバランス法から求めた h と相対的に 1×10^{-6} もの隔たりがあり、異なる測定原理で測定したプランク定数が測定の不確かさの範囲内で一致しないというのが 2003 年までに得られていた実験結果だった。IPK の質量の長期安定性は約 5×10^{-8} であると推定されているので、基礎物理定数の一致度と測定精度がそれよりも良くならなければキログラムを再定義することはできない。

4. アボガドロ定数を測る国際プロジェクト

このような背景から、アボガドロ定数を測定するための研究を行ってきた計量標準研究機関が協力して、質量数 28 の Si 同位体 (^{28}Si) を濃縮⁸⁾してアボガドロ定数の測定

図3 浮遊帯域 (FZ) 法によって引き上げられた同位体濃縮度 99.99%、質量 5 kg の ^{28}Si 単結晶

精度を 2×10^{-8} 程度まで向上させるために国際共同研究⁴⁾が 2004 年から始まった。International Avogadro Coordination (IAC) Project と呼ばれるこの国際プロジェクトには産業技術総合研究所の計量標準総合センター (NMIJ)、ドイツ物理工学研究所 (PTB)、イタリア計量研究所 (INRIM)、オーストラリア連邦計量研究所 (NMIA)、欧州標準物質計測研究所 (IRMM)、国際度量衡局 (BIPM)、米国国立標準技術研究所 (NIST)、英国物理研究所 (NPL) などが参加している。それまでのアボガドロ定数は自然界のシリコンを原料とする単結晶から求められていたので、モル質量の測定に 1×10^{-7} 程度の相対標準不確かさがあり、これがアボガドロ定数を決める上でのボトルネックとなっていた。この問題を解決するためにこの国際プロジェクトでは ^{28}Si 同位体を 99.99% まで濃縮し、モル質量の測定精度を従来よりも一桁高い 1×10^{-8} まで向上させることを目指している。遠心分離技術による同位体濃縮、化学精製、多結晶化などを経て 2007 年 5 月に図3に示すような 5 kg の ^{28}Si 単結晶が完成した。

シリコン結晶の密度 ρ の高精度測定のためには球体を用いられる。これは立方体などに比べて球体には角や辺がないため欠落による体積測定の見誤差が発生しないからである。そのために ^{28}Si 濃縮単結晶から直径 94 mm、真球度 (平均直径からのずれの最大値) 50 nm、質量 1 kg の球体を二個研磨し、NMIJ、PTB、NMI、BIPM において直径、体積、質量、密度の国際比較などを実施した。

5. シリコン球体の直径測定

5.1 レーザ干渉計

シリコン球体の直径を測るために NMIJ で開発したレ

ーザ干渉計⁹⁻¹³⁾を図4に示した。球体とエタロンから反射したレーザ光は同心円状の干渉縞を形成する。これを CCD1 と CCD2 で観測しながら、光源である外部共振器型のダイオードレーザの光周波数を走査し、位相シフト法による画像解析から球体とエタロンとのギャップ d_1 、 d_2 を測定する。同様にエタロンの間隔 L の測定ではビーム 1 をシャッターで遮り、球体下方に格納された機構によって球体を持ち上げ光路から取り除き、機構に設けた穴を通過したビーム 2 によってエタロンからの反射光の干渉縞を CCD3 で観測して位相シフト法による解析を行う。球体の直径は $D = L - (d_1 + d_2)$ として求められる。球体の下部には方位制御機構があり、数百方位からの直径をコンピュータ制御によって完全自動測定することができる。真球度の高い球体の体積は平均直径から精度良く求めることができる¹⁴⁾。

5.2 光周波数制御

球体とエタロンとの間隔は約 13 mm であり、位相シフト法による測定を行うためには少なくとも 10 GHz の光周波数掃引が必要である。このため、リットマン型外部共振器ダイオードレーザを用いた光周波数チューニングシステムを開発した¹⁰⁾。このシステムによりダイオードレーザの光周波数を 20 GHz の範囲で 10 kHz の不確かさでチューニングすることができる。これは直径に換算すると 2×10^{-11} の相対不確かさに相当する。

5.3 位相シフト法

光周波数制御型のレーザ干渉計では、 $\pi/3$ ずつ位相を 6 回変化させて取り込んだ合計 7 枚の干渉縞画像から位相を決定する。これは、 $\pi/2$ ずつ位相を変化させるよりも球体とエタロンの間での多重反射の影響を受けにくいからである。CCD で測定した干渉縞の強度をそれぞれ I_1 , I_2 , I_3 , I_4 , I_5 , I_6 , I_7 とすると 4 番目の画像を取り込んだ際の光周波数における位相 ϕ は次式で表される¹⁵⁾。

$$\phi = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{3} (I_2 + I_3 - I_5 - I_6)}{-I_1 - I_2 + I_3 + 2I_4 + I_5 - I_6 - I_7} \right] \quad (4)$$

それぞれの CCD で決定した位相の 2 次元分布を Zernike 関数などで近似すれば L , d_1 , d_2 を求めることができる¹¹⁾。

5.4 球体の温度測定

シリコン結晶は室温において $2.56 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ の線膨張係数をもつため球体体積の絶対測定では温度測定の不確かさが主な不確かさ要因となる。このため、図5に示すようにレーザ干渉計を収納する真空容器の側面と上下面に恒温水を循環させ、さらに真空容器の内部に温度制御された放射シールドを設けて真空中にある球体の温度を制御した。放射シールドの側面および上下面には面ヒーターが設けてあり、1 W 以下の弱い電力によって球体の温度を制御する。球体の下部には球体に接する小型の銅ブロックが複数設けてあり、国際温度目盛 (ITS-90) に準拠して校正された小型の白金温度計を銅ブロックに挿入することによって球体の温度を 1 mK よりも小さい標準不確かさで測定

図4 シリコン球体の直径を測るレーザー干渉計

図5 放射シールドによるシリコン球体とレーザー干渉計の温度制御

することができる¹³⁾。

5.5 表面の影響と密度測定の不確かさ

シリコン球体の表面は厚さ約 1~2 nm の自然酸化膜¹²⁾ だけではなく研磨過程で生じた厚さ約 0.3 nm の金属不純

物などで覆われている。本国際プロジェクトでは純粋なシリコン単結晶の部分の体積と質量から密度を求めるために、分光エリプソメトリー (SE)、X 線反射率法 (XRR)、X 光電子分光法 (XPS)、X 線蛍光分析法 (XRF) など複数の表面分析技術を用いて球体表面に存在する物質の種類、化学組成、厚さ、質量などを評価し、直径測定における表面の影響の標準不確かさを 0.4 nm まで低減させた。将来は球体表面をエッチングして熱酸化膜で覆い、金属不純物などの影響を除去することが計画されている。

温度測定の不確かさなどすべての影響を考慮した直径測定の標準不確かさは現時点で 0.9 nm であり、球体の質量測定や表面多層膜の質量評価の不確かさなどを含めると、結晶密度 ρ の絶対測定の相対標準不確かさは約 3×10^{-8} である。

6. アボガドロ定数の評価

X 線干渉計による格子定数 a の絶対測定¹⁶⁾ は INRIM で行われ、現在までに約 4×10^{-9} の相対標準不確かさが得られている。モル質量の絶対測定には IRMM が開発してきたガス質量分析法が用いられてきたが、同位体濃縮シリコ

ン結晶の場合には、試料を SiF_4 ガスに置換する過程で用いられる試薬中に微量な自然同位対比の珪素が混入しているため、同位体汚染の影響を受けやすい。このため、最近では希釈同位体分析法¹⁷⁾によるモル質量の測定がPTBで行われ、モル質量 $M(\text{Si})$ の相対標準不確かさも 7×10^{-9} 程度にまで低減できるようになってきた。本国際プロジェクトでは現在でも多くの計測を継続しているが、これまでに得られたデータを総括すると、同位体濃縮 ^{28}Si 結晶から求められるアボガドロ定数 N_A の相対標準不確かさは 3.1×10^{-8} である。これは、ワットバランス法によって得られたプランク定数 h の相対標準不確かさ 3.6×10^{-8} よりも小さく、両者の値の相対的な隔たりも 1×10^{-7} 程度にまで縮小した。

7. お わ り に

キログラムを再定義するためには異なる原理で測定した N_A や h がIPKの質量の長期安定性を上回る精度で一致することが必要であるため、X線結晶密度法やワットバランス法による測定にもさらなる改良が必要であるが、測定の不確かさはIPKの質量の長期安定性よりも小さくなってきたので、最近ではキログラムの再定義を支持する意見が国際的にも増えつつある。新しい定義が実現すれば、歴史上初めて質量の定義が人工物から切り離され、普遍的な定数と結びつくことになる。

参 考 文 献

- 1) Le Système International d'Unités (SI), 8th ed., Sèvres, Bureau International des Poids et Mesures, (2006).
- 2) P.J. Mohr, B.N. Taylor and D.B. Newell: CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2006, Rev. Mod. Phys., **80** (2008) 633-730.
- 3) P. Becker, P. De Bièvre, K. Fujii, M. Glaeser, B. Inglis, H. Luebbig and G. Mana: Consideration on Future Redefinitions of the Kilogram, the Mole and of the Units, Metrologia, **44** (2007) 1-14.
- 4) P. Becker, H. Friedrich, K. Fujii, W. Giardini, G. Mana, A. Picard, H.-J. Pohl, H. Riemann and S. Valkiers: The Avogadro Constant Determination via Enriched Silicon-28, Meas. Sci. Technol., **20** (2009) 092002.
- 5) T. Quinn: The Kilogram: The Present State of Our Knowledge, IEEE Trans. Instrum. Meas., **40** (1991) 81-85.
- 6) R. Steiner, E.R. Williams, R. Liu and D. Newell: Uncertainty Improvements of the NIST Electronic Kilogram, IEEE Trans. Instrum. Meas., **56** (2007) 592-596.
- 7) K. Fujii, A. Waseda, N. Kuramoto, S. Mizuhima, M. Tanaka, S. Valkiers, P. Taylor, R. Kessel and P. De Bièvre: Evaluation of the Molar Volume of Silicon Crystals for a Determination of the Avogadro Constant, IEEE Trans. Instrum. Meas., **52** (2003) 2003.
- 8) P. Becker, D. Schiel, H.-J. Pohl, A.K. Kaliteevski, O.N. Godisov, M.F. Churbanov, G.G. Devyatkykh, A.V. Gusev, A.D. Bulanov, S.A. Adamchik, V.A. Gavva, I.D. Kovalev, N.V. Abrosimov, B. Hallmann-Seiffer, H. Riemann, S. Valkiers, P. Taylor, P. De Bièvre and E.M. Dianov: Large-scale Production of Highly Enriched ^{28}Si for the Precise Determination of the Avogadro Constant, Meas. Sci. Technol., **17** (2006) 1854-1860.
- 9) K. Fujii, M. Tanaka, Y. Nezu, K. Nakayama, R. Masui and G. Zosi: Interferometric Measurements of the Diameter of a Single-crystal Silicon Sphere, Rev. Sci. Instrum., **63** (1992) 5320-5325.
- 10) N. Kuramoto and K. Fujii: Interferometric Determination of the Diameter of a Silicon Sphere Using a Direct Optical Frequency Tuning System, IEEE Trans. Instrum. Meas., **52** (2003) 631-635.
- 11) N. Kuramoto and K. Fujii: Volume Determination of a Silicon Sphere Using an Improved Interferometer with Optical Frequency Tuning, IEEE Trans. Instrum. Meas., **54** (2005) 868-871.
- 12) N. Kuramoto, K. Fujii, Y. Azuma, S. Mizushima and Y. Toyoshima: Density Determination of Silicon Spheres Using an Interferometer with Optical Frequency Tuning, IEEE Trans. Instrum. Meas., **56** (2007) 476-480.
- 13) N. Kuramoto and K. Fujii: Improvement in the Volume Determination for Si Spheres with an Optical Interferometer, IEEE Trans. Instrum. Meas., **58** (2009) 915-918.
- 14) D. Johnson: Geometrical Consideration in the Measurement of the Volume of an Approximate Sphere, J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A, **78** (1972) 11-20.
- 15) K. Creath: Phase Measurement Interferometry Techniques, Progress in Optics, Vol. XXVI, ed. E. Wolf, Elsevier, (1988) 349-393.
- 16) E. Massa, G. Mana and U. Kuetgens: Comparison of the INRIM and PTB Lattice-spacing Standards, Metrologia, **46** (2009) 249-253.
- 17) G. Mana, O. Rienitz and A. Pramann: Measurement Equations for the Determination of the Si Molar Mass by Isotope Dilution Mass Spectrometry, Metrologia, **47** (2010) 460-463.