

キログラム再定義のための要素技術に関する調査研究

藤田一慧*

(平成 28 年 3 月 23 日受理)

A survey on principles and methods for the redefinition of the kilogram

Kazuaki FUJITA

Abstract

The determinations of the fundamental physical constants by x-ray crystal density method and watt balance method play an essential role in the future re-definition of the kilogram. For the accurate determinations of the Avogadro and the Planck constants a wide variety of measurements have been performed based on different principles and methods. This survey summarizes the details of these measurements and investigates the issues in view of re-defining the SI base units, which enables SI-traceable electronic standards and also new small mass standards realized by the volt balance method.

1. はじめに

キログラムは、物理量の単位系を規定する国際単位系 (SI)¹⁾の基本単位 (秒, メートル, キログラム, アンペア, ケルビン, モル, カンデラ) のうちの 1 つである。SI において、あらゆる物理量は、基本量と基本量のべき乗の積の次元を有する組立量によって表現される。そのため基本単位には普遍的な自然現象に基づく、時間的・空間的に「不変」な観測できる量であることが求められる。光速度をはじめとする基礎物理定数、あるいは原子の性質はこのような要件を満たし、例えば長さの基準は「国際メートル原器」から「⁸⁶Kr 原子からの放射波長」を経て「光速度」に、時間の基準は「地球の公転周期」から「¹³³Cs 原子の超微細構造準位間の遷移に対応する放射周期」に、その時々科学技術の進歩に伴い遷移している。しかしながら質量の単位であるキログラムは、依然として「国際キログラム原器 (IPK)」を基準とし、7 つの SI 基本単位のうち人工物による定義がなされている唯一の基本単位となっている。その背景には IPK の長期安定性 (質量変化) の推定値を上まわる精度でキログラ

ムを実現可能な手法が、今日に至るまで確立されていないことがある。しかし近年、IPK の安定性を上まわる精度でキログラムを実現できる、完全に独立した原理に基づく 2 つの手法を用いた基礎物理定数の測定結果が報告された^{2),3)}。1 つは、ある完全性の高い結晶の微視的な密度と巨視的な密度が等しい関係からアボガドロ定数 N_A を測定する X 線結晶密度 (XRCD) 法、もう 1 つは、ジョセフソン効果と量子ホール効果からプランク定数 h を測定するワットバランス (WB) 法である。XRCD 法は、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) などによる国際プロジェクトにより、WB 法は、米国標準技術研究所 (NIST)、カナダ国立研究機関 (NRC) などの機関により取り組まれ、前述の両報告は、アボガドロ定数 N_A とプランク定数 h の間に成り立つ厳密な関係式を測定の不確かさの範囲内で満足した。この結果を受け、キログラムだけでなく、キログラムを含む 4 つの SI 基本単位 (キログラム, アンペア, ケルビン, モル) について、それぞれ基礎物理定数 (プランク定数 h , 電荷素量 e , ボルツマン定数 k_B , アボガドロ定数 N_A) に基づいた定義に移行することが有力となり、早ければ 2018 年に開催される第 26 回国際度量衡総会にお

*工学計測標準研究部門質量標準研究グループ

いて、その定義改定が決議される予定である。

本調査研究では、基礎物理定数による SI 基本単位定義改定に際し、重要な役割を果たすキログラム実現手法の XRCD 法と WB 法について、概要と進展を俯瞰する。その中で特に XRCD 法に関連した NMIJ での取り組みと各要素技術について、その現状と課題を報告する。加えて、定義改定後の研究開発課題を、キログラム再定義の観点から展望する。

本章に続く第 2 章では、IPK に関連したキログラムの現状を述べ、4 つの SI 基本単位の定義改定について概説する。第 3 章では、キログラム再定義を実現する手法である XRCD 法、WB 法について、適宜文献を参照しながらその詳細を示す。また第 4 章では、今後の研究課題について提示し、特に定義改定後のサブミリグラム領域の微小質量測定に関して取り上げる。最後に第 5 章で以上を総括する。

本調査研究の多くは藤井、倉本らの解説⁴⁾⁻¹⁰⁾を参考にしている。また、特に断りのない限り、以下の文章における「不確かさ」は「標準不確かさ」を意味する。

2. キログラムの現状

現在の 1 キログラムの定義は、フランスのパリ郊外にある国際度量衡局 (BIPM) が管理する「白金イリジウム合金製の国際キログラム原器 (IPK) の質量」である¹¹⁾。これは、国際的な単位の必要性から 1875 年に締結されたメートル条約に基づき、1889 年に開催された第 1 回国際度量衡総会において採択されたもので、その際 1879 年に作製された白金約 90 %、イリジウム約 10 % からなる合金の分銅が IPK として選ばれ、現在に至るまで唯一の基準として使用されている。

IPK を図 1 に示す。直径、高さともにおよそ 39 mm である白金イリジウム合金製の分銅が、上記定義に則して大気中で保管、使用されている。図 2 は、定義採択の際に各国に配布された、約 1 kg の白金イリジウム製分銅 (各国キログラム原器) と IPK との質量差 Δm の履歴を示したものである¹²⁾。ここで、質量差 Δm とは、IPK を基準とした際の電磁気的な測定に基づく質量比較器によって得られる相対的な値である。この質量比較器については、装置の校正方法など詳しい解説^{13),14)}があるので参照されたい。図 2 において、各国のキログラム原器の質量が IPK に対し、数十マイクログラムオーダーで変化していることがわかる。また、1988~1992 年の第 3 回定期校正の際に行われた洗浄により、IPK の質量は洗浄前と比較し約 60 μg 減少した。これらの実験事実から、

人工物の分銅に頼る限り、キログラムの安定性は 1 kg に対し相対的に 5×10^{-8} 程度 (質量換算で 50 μg 程度) が限界であると推定されている¹⁵⁾。現在利用されている質量比較器において、1 kg の質量を 10^{-10} 以上の感度で検出することは可能である。ただしその測定値は、基準である IPK にトレーサブルでなければならない。測定器の分解能はすでに十分であるものの、絶対値の再現性は IPK に依存している現状がある。このような背景から、分銅の長期安定性を上まわる精度で質量が再現可能な手法の確立により、人工物への依存から脱却し、再現可能な物理現象を通じたキログラムの再定義が期待されてきた。

この分銅の想定される長期安定性、 5×10^{-8} より良い精度でキログラムを実現可能な手法が、前述の X 線結晶密度 (XRCD) 法とワットバランス (WB) 法である。



図 1 国際キログラム原器 (IPK) BIPM より

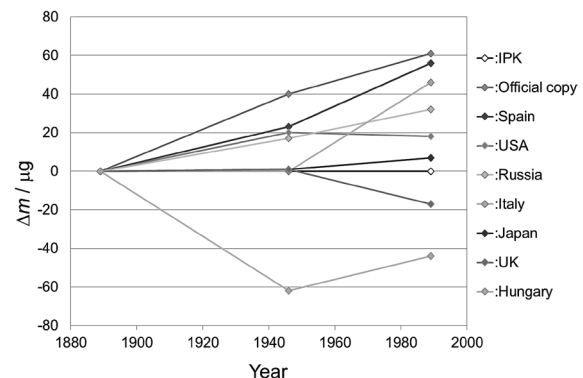


図 2 各国キログラム原器の質量変動 (データの出典 12))

XRCD 法は、単結晶シリコン球体の格子定数、モル質量、体積と質量（密度）を、それぞれ X 線光波干渉計、質量分析計、レーザー干渉計と質量比較器によって測定し、アボガドロ定数 N_A を求める手法である。一方、WB 法は、磁場中の導体に電流を流した際の電気的仕事率と、ある速度で導体を動かした際の力学的仕事率が等しい関係から、ジョセフソン効果と量子ホール効果を用いた電気的な標準による電気的測定と種々の力学量の測定を行うことによって、プランク定数 h を求める手法である。両手法は、現在の 1 kg を基準として直接基礎物理定数を測定できるため、測定された基礎物理定数を不確かさのない不変な定数として定義してしまえば、それらを逆にたどることで現在の定義との整合性を保ったままキログラムを実現することが可能となる。ただし、一般に基礎物理定数の間には関係式が存在するため、その整合性についても担保されなければならない。そこで、アボガドロ定数 N_A とプランク定数 h に関連し、電荷素量 e 、ボルツマン定数 k についても定義値にすることで、アンペア、ケルビン、モルを含めた体系的な定義の改定を行うことが、かねてから議論されてきた^{9), 16), 17)}。

いま、上述のアボガドロ定数 N_A とプランク定数 h については、電子の質量とモルの定義から次の式が厳密に導かれる。

$$N_A = \frac{cM_e\alpha^2}{2R_\infty h} \quad (1)$$

ここで、 c は光速、 M_e は電子のモル質量、 α は微細構造定数、 R_∞ はリュードベリ定数である。(1) 式において右辺の h 、定義値である c を除く項は、既に 10^{-10} オーダーの相対不確かさで測定されており¹⁸⁾、近年報告された XRCD 法と WB 法によるアボガドロ定数 N_A の測定値²⁾ とプランク定数 h の測定値³⁾ は、(1) 式を不確かさの範囲内で満足している。実際のキログラムの定義には、電気標準やモルの定義との兼ね合いから、プランク定数 h が用いられる予定であるが、(1) 式によって XRCD 法、WB 法のどちらでもキログラムを実現できる。

以下、第 3 章 1 節では XRCD 法を、同章 2 節では WB 法について述べる。また 2 節では、両手法を用いた結果の比較について言及する。

3. キログラム再定義手法

3.1 X 線結晶密度 (XRCD) 法

3.1.0 測定原理と歴史

XRCD 法は、すでに述べた通り、ある完全性の高い結晶の微視的な密度と巨視的な密度が等しい関係を用い

て、アボガドロ定数 N_A を測定する手法である。微視的な密度は、結晶の単位格子の体積とモル質量の測定をすればよく、巨視的な密度は、結晶全体の体積と質量の測定から求めることができる。それぞれの量を精度よく測定するため、昨今の半導体技術を背景に、単結晶シリコンを球体に研磨した試料が測定対象として選ばれた。なお、XRCD 法によるアボガドロ定数 N_A 決定の概要は Becker らの総説¹⁹⁾ が特に詳しい。

図 3 は、シリコンの結晶構造である。単位格子中には平均で 8 個の原子が含まれ、格子定数を a とすると単位格子の体積は a^3 である。理想的な結晶を仮定すれば、微視的な密度と巨視的な密度 ρ は等しいので、シリコン原子 1 個当たりの質量 $m(\text{Si})$ は以下のように表現できる。

$$m(\text{Si}) = \rho \cdot \frac{a^3}{8} \quad (2)$$

いま、シリコンのモル質量を $M(\text{Si})$ とすると、アボガドロ定数 N_A はその定義から

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

と与えられる。

このような原理に基づく XRCD 法によるアボガドロ定数 N_A の測定は、1974 年に Deslattes らが初めて行った²⁰⁾。これは、1965 年の Bonse らによる格子定数の測定のための X 線光波干渉計の開発²¹⁾、1972 年の Saunders による球体体積測定のためのレーザー干渉計の開発²²⁾ を受けたものである。特に Bonse らによる X 線光波干渉計の開発は、それまでの X 線の波長の基準から、光（可視レーザー）の波長を基準にして格子定数を測定できるようになり飛躍的に測定の不確かさが減少

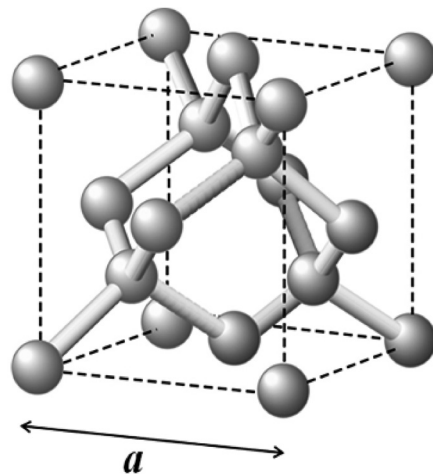


図 3 シリコン結晶単位格子

したという点で、画期的なものであった。上述の Deslattes らの報告時点においては、単結晶シリコンを高い真球度で球体に研磨する技術が確立されていなかったため、球体に研磨された鋼の体積と質量を、レーザー干渉計と質量比較器を用いて測定し、鋼球と単結晶シリコンの密度差を液中秤量法²³⁾によって評価を行い、単結晶シリコンの密度が決定された。その際のアボガドロ定数 N_A の測定の不確かさは、相対値で 1.1×10^{-6} である (のちにアップエラーなどの追加の補正を含めた報告²⁴⁾により、相対不確かさは 8.8×10^{-7} に減少した)。その後、1987年に Leistner らにより、単結晶シリコンを真球度の高い球体に研磨する手法が確立され²⁵⁾、球面反射による位相シフトを解消するレーザー干渉計の開発^{26)–28)}も進んだことから、2003年、当時の世界最高精度である 2.0×10^{-7} の不確かさでのアボガドロ定数 N_A 測定が藤井らにより報告された²⁹⁾。この藤井らの報告は、同年報告された Becker らの値³⁰⁾と不確かさの範囲内で一致したものであったが、Becker らは同時に、従来の自然同位体比の単結晶シリコンを用いる限り、アボガドロ定数 N_A の測定精度は 10^{-7} オーダーにとどまる見解を示した。実際、のちの2011年時点においても、質量分析計による自然同位体比の単結晶シリコンのモル質量の測定の相対不確かさは、最も小さい場合で 10^{-7} オーダーであった³¹⁾。

このモル質量測定の不確かさを減少させるため、2004年、シリコンの安定同位体 ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si のうち、 ^{28}Si を人工的に99.99%まで濃縮し、アボガドロ定数 N_A の高精度化を図る国際プロジェクト (IAC project: 国際アボガドロプロジェクト) が、産業技術総合研究所 (AIST) 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) らによって発足した³²⁾。図4は、2007年に完成した5kgの ^{28}Si 同位体濃縮単結晶である。同位体濃縮に関しては、2006年のBecker らの報告³³⁾が詳しいので参照されたい。この ^{28}Si 同位体濃縮単結晶から、質量が1kgに近くなるよう直径およそ94mmの2つの球体 (それぞれ「AVO28-S5」, 「AVO28-S8」の名称がつけられた) が研磨され、2011年、この2つの球体を用いて 3.0×10^{-8} の相対不確かさでアボガドロ定数 N_A が測定された³⁴⁾。さらに、2015年、単結晶シリコン球表面の金属汚染の除去の助けもあり、アボガドロ定数 N_A の測定精度は 2.0×10^{-8} を達成している²⁾。この報告は第1章の冒頭で述べた通り、分銅の長期安定性を上まわるもので、かつ後述のワットバランス (WB) 法による測定³⁾と良い一致を示したため、2018年にはキログラムを含む4つのSI基本単位の定義改定の

実現が有力となった。

以下、IACによる2015年の報告²⁾と、そのベースとなっている2011年の報告³⁵⁾に関し、各要素技術にわけて紹介する。項目は、不純物・欠陥の測定 (第1項)、モル質量の測定 (第2項)、格子定数の測定 (第3項)、シリコン表面層の評価 (第4項)、体積の測定 (第5項)、質量の測定 (第6項) である。最終的なアボガドロ定数 N_A の測定結果は、続く第7項で取り上げる。

3.1.1 不純物・欠陥の測定

XRCD法では、理想的な結晶を仮定しているため、結晶の不完全性を精度よく評価し、補正する必要がある。単結晶シリコンにおける結晶の不完全性は、炭素元素や酸素元素をはじめとする不純物と、欠陥 (点欠陥) が考えられる。主だった不純物は赤外分光 (IR) 法により³⁶⁾、欠陥は陽電子消滅法により (測定値は Krause の報告³⁷⁾による)、それぞれ ^{28}Si 同位体濃縮単結晶内の分布を十分評価できるような測定された。 ^{28}Si 同位体濃縮単結晶作製の際には、特に不純物を考慮し、単結晶シリコン作製プロセスの1つであるフローティングゾーン (FZ) 法が採用され³³⁾、2011年の報告では炭素元素、酸素元素、ホウ素元素についてのみ IR 法による評価が行われたが、のちに窒素元素についても伊藤らが開発した手法³⁸⁾を用いた測定が行われた。水素元素についても、半導体ウエハプロセスの汚染評価の際によく用いられる過渡応答分光 (DLTS) 法によって測定され、測定限界以下であっ



図4 ^{28}Si 同位体濃縮単結晶³⁴⁾

た³⁹⁾。また、これらの不純物による格子定数への影響は、X線回折から評価が行われた^{40)–42)}。この他にも、30 nm以上のボイドの評価⁴³⁾や、中性子を利用した不純物の評価^{44), 45)}がなされている。

このように、多角的に結晶の不完全性の評価が行われた結果、IACによる2015年の報告における結晶の不完全性に起因する不確かさは、寄与率に換算してAVO28-S5を用いた結果全体の2%程度である。不純物・欠陥に関する補正については、格子定数の測定と質量の測定の際にも述べる。

3.1.2 モル質量の測定

長らくアボガドロ定数 N_A 測定のボトルネックであったモル質量の測定は、²⁸Si同位体濃縮単結晶の製作により、測定の高精度化(相対不確かさで 5.4×10^{-9})²⁾が達成された。ただしその背景には、²⁸Si同位体濃縮単結晶のモル質量測定に適した同位体希釈分析(IDMS)法の利用^{46)–49)}がある。IDMS法とは、ある元素を定量するときに、同位体組成比が異なる濃縮同位体を混合(スパイク)し、その際同位体組成の変化から試料の元素量を求める手法である^{50), 51)}。これを²⁸Si同位体濃縮単結晶のモル質量測定に応用し、²⁸Si同位体濃縮単結晶中の²⁹Siと³⁰Siを仮想的な不純物元素とみなすことで(これは²⁸Si同位体濃縮単結晶中のシリコンの質量分率 $w(\text{Si})$ を、 $w(\text{Si}) = w(^{28}\text{Si}) + w(^{29}\text{Si}) + w(^{30}\text{Si}) \approx 1$ とすることに対応する)、従来手法のように²⁸Si, ²⁹Si, ³⁰Siの存在比をすべて測定することなく、ほぼ同じオーダーで微小に存在する²⁹Si, ³⁰Siの存在比のみの測定で結晶のモル質量を評価できるようになったため、高精度なモル質量測定が可能となった。詳細な評価手法と関係式の導出については、Rienitz, Pramannらによる一連の報告^{46)–49)}を参照されたい。

実際の測定では、多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析計(MC-ICP-MS)が用いられる。MC-ICP-MSでは、結晶を溶媒に溶かし、プラズマ(イオン)化された各同位体を磁場によって選別し、空間的に配列された質量分析計によりそれぞれの核種を検出する。Pramannらによる2011年の報告⁵²⁾においては、溶媒としてNaOH水溶液が用いられたが、のちに検出器におけるイオン電流への影響(特に絶対量の少ない²⁹Si, ³⁰Siについて)が明らかとなった²⁾。同報告²⁾では、ドイツPTBの報告値と、カナダNRCの報告値との差について言及があり、NRCではPTBより高濃度のNaOH水溶液を用いたため、ブランクデータの補正が過大評価となった結果、²⁹Si, ³⁰Siの存在比が見かけ上小さくなったことが定性的に述べられている。これを受け、溶媒としてNaOH水溶液の代わ

りに、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を用いた測定がアメリカNISTのVockeらにより行われ⁵³⁾、続いてPTBのPramannら⁵⁴⁾、NMIJの成川ら⁵⁵⁾が、TMAHを用いた測定を行った。

IACによる2015年の報告では最終的に、²⁸Si同位体濃縮単結晶の長軸方向、半径方向に分布した24個の別々の結晶についての結果が示された。その際、顕著な結晶内のモル質量の分布は見られなかったため、AVO28-S5, AVO28-S8のモル質量 M はそれらの重みづけ平均値として $M = 27.97697009 \text{ g/mol} \pm 0.00000015 \text{ g/mol}$ (\pm の後の値は不確かさを表す)として算出された²⁾。これを相対不確かさに換算すれば、 5.4×10^{-9} となる。

3.1.3 格子定数の測定

格子定数の測定には、X線干渉とレーザー干渉を組み合わせたX線光波干渉計が用いられる。X線光波干渉計装置の変遷や測定に関しては、特に藤井の解説⁷⁾が詳しいので、ここではIACによる2011年と2015年の報告^{2), 35)}における装置の紹介にとどめ、結晶に含まれる不純物・欠陥による補正についてより詳細に述べる。

図5は、2011年にMassaらが開発した格子定数測定のためのX線光波干渉計の模式図である⁵⁶⁾。図5において、測定対象である単結晶シリコンは、光路を2つに分けたのち重ね合わせ干渉させるマッハ・ツェンダー型のX線干渉計を成している。このとき「analyzer」の部分で切断し、逆格子ベクトルの方向(図5では、analyzer端面のレーザー反射面に対し法線方向)に操作することで、格子面間隔に等しい周期の、回折X線と透過X線による干渉縞が得られる。その際、高い精度でanalyzerを並進運動させる必要があるが、Massaらは操作ステージ上に3個の圧電素子を用いた制御機構を導入し、数センチメートルオーダーの並進運動の高精度化を実現した。Massaらの2011年の報告において、格子面間隔 d_{220} の測定の相対不確かさは、 3.5×10^{-9} である⁵⁶⁾。これは、従来得られていた値のおよそ10分の1に相当する。

前述の通り、格子定数を求める際には、結晶中に存在する不純物・欠陥の影響を補正しなければならない。不純物の種類によってその影響は異なる(例えば炭素元素は「置換型」、酸素元素は「侵入型」である)ため、各々の場合についてその影響が評価された^{40)–42)}。それらの結果をもとに、²⁸Si同位体濃縮単結晶内の不純物・欠陥の空間的な分布を考慮し、AVO28-S5, AVO28-S8それぞれの格子定数が求められた。なお、この不純物・欠陥の分布は²⁸Si同位体濃縮単結晶作製の際に用いられたFZ法に因る部分が多い。FZ法では、多結晶原料棒を高周波コイルによって溶融し、その下に設置された種結晶上に

単結晶を成長させる手法である。その際、重力の影響で、質量の異なる元素は分布を生じ、種結晶から離れた位置(図4の ^{28}Si 同位体濃縮単結晶では上部)になるほど軽元素が濃くなる。その結果、より種結晶から離れた位置の結晶部分に対応する AVO28-S8 では、AVO28-S5 より多くの不純物が含まれ、その補正量は大きい。ただし、補正の不確かさは十分小さく見積もられており、IAC による 2011 年の報告³⁾では、格子定数 a の値は、 $a = 543.0996219 \text{ pm} \pm 0.0000010 \text{ pm}$ (AVO28-S5)、 $a = 543.0996168 \text{ pm} \pm 0.0000011 \text{ pm}$ (AVO28-S8) である。なお、結晶における格子定数の 2 次元分布は、NMIJ の藤本、早稲田らにより行われた^{57), 58)}。その際得られた格子定数の面内分布 ($\Delta d/d$) は、標準偏差で 4×10^{-9} 程度であった。

最後に、2015 年の IAC による報告²⁾における X 線光波干渉計の改良部分について紹介する。主だった改良点は、レーザーの変更(波長 532 nm の Nd-YAG レーザーの採用)および平板ビームスプリッターの導入、真空チャンバーの改良(到達真空度の向上)、試料汚染(金属汚染)の除去、温度測定精度の向上がある。図6は改良後の X 線光波干渉計の模式図である。詳しくは Massa らの報告⁵⁹⁾を参照されたい。これらの改良から、格子間隔 d_{220} の測定の相対不確かさは 1.75×10^{-9} に減少した⁵⁹⁾。

3.1.4 シリコン表面層の評価

実際の単結晶シリコンの表面には、酸化膜をはじめとする厚さ数ナノメートルの表面層が存在する。この表面層は、シリコンと密度が異なるため、その影響を補正する必要がある。そこで、分光エリプソメトリー(SE)、X 線反射率(XRR)法、X 線蛍光分析(XRF)法、X 線光電子分光(XPS)法など、様々な表面計測技術を用いた測定が行われ、表面層が評価された。その結果、2015 年の報告²⁾における表面層の質量 m_{SL} は、 $m_{\text{SL}} = 77.7 \mu\text{g}$

$\pm 10.0 \mu\text{g}$ (AVO28-S5)、 $m_{\text{SL}} = 85.5 \mu\text{g} \pm 14.8 \mu\text{g}$ (AVO28-S8) であった。これは 1 kg に対し、表面層の影響が 10^{-8} オーダーであることを意味する。第2章で述べた、各国キログラム原器の質量変化が数十マイクログラムオーダーであった結果¹²⁾を鑑みても、表面層の評価は重要であると言える。ここでは、単結晶シリコン表面層の評価について、各計測の詳細を IAC の報告²⁾に則して説明する。加えて、値を報告した NMIJ、PTB について取り上げ、その表面層の評価手法について述べる。

表面層の評価に関しては、2011 年の IAC によるアボガドロ定数 N_A の測定³⁵⁾に関連して報告された Busch らによる表面層の評価の論文⁶⁰⁾が詳しい。ただし、2011 年の時点では ^{28}Si 同位体濃縮単結晶シリコン球表面に、金属層が存在することに注意されたい。この金属層は、 ^{28}Si 同位体濃縮単結晶から球体を研磨した際、その研磨粉に含まれる成分に由来すると考えられ、試料に X 線を照射した際に励起されて放出される光電子を検出する光電子分光(XPS)法によりその存在が示された。XPS の測定においては、同様の手法を用いて研磨された自然同位体比の単結晶シリコン球について、表面をフッ化水素(HF)水溶液でエッチングしたのち 850 °C でベーキングし熱酸化膜を成長させ、測定が行われた。その際、金属層のピークが消滅した測定結果と、試料の X 線吸収スペクトルを計測する吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)法を用いた解析から、金属層はシリコン化合物として表面(界面から 10 nm 以内)に局在することが明らかとなった。ただし HF によるエッチングでは、金属層を直接溶解することができず、球体の表面粗さを増加させてしまうことが懸念されたため、金属層の除去には、種々の酸の混合液を用いた FreckleTM エッチング(Fujifilm, USA⁶¹⁾)が利用された。エッチングの結果、金属層は除去されたが、わずかながら表面粗さを増加させたため(XRR を用いて確認された)、再研磨が行われ

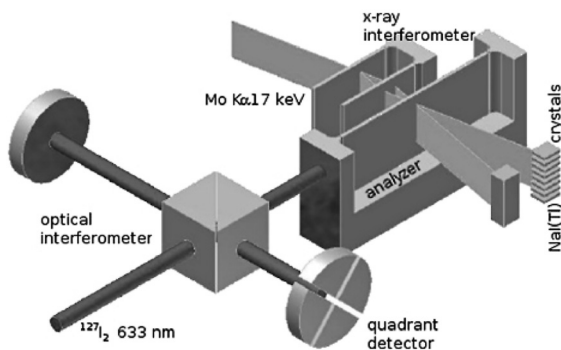


図5 INRIM で開発された X 線光波干渉計⁵⁶⁾、NaI(Tl) は X 線検出器である。

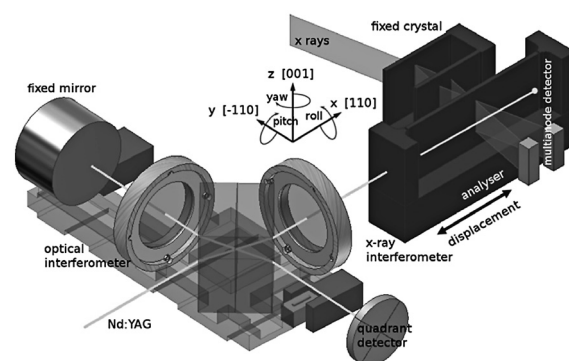


図6 改良後の INRIM における X 線光波干渉計⁵⁹⁾

た。2015年の報告²⁾において、AVO28-S5とAVO28-S8の直径の分布は、peak-to-valleyでそれぞれ69 nm, 38 nmである。これは、後述する体積測定の際に必要な球体の真球度に関する要件を満たしている。

単結晶シリコン表面層のモデル²⁾を図7に示す。表面層は酸化膜層、炭素汚染層、化学吸着水、物理吸着水によってモデル化される。化学吸着水は真空雰囲気下においても表面に存在するH₂O層、物理吸着水は真空雰囲気下では脱離し空気中のみ存在するH₂O層である。当初はSi-SiO₂界面のSiO層を考慮することが検討されていたが、XPSによりその影響は十分小さいことが確認されている⁶⁰⁾。アボガドロ定数N_Aの高精度な測定のためには、単結晶シリコン球の球面全体の表面層を評価する必要があるため、非破壊かつ比較的高速な表面分析手法が求められる。これを満足するものとして、入射光と試料反射光の偏光の差によって表面層の厚さを評価する分光エリプソメトリー(SE)がある。SEは1点当たりの測定を10秒以下で完了でき、非常に高い感度(0.01 nmより良い)を有する。ただし、得られる値は国際単位系(SI)の基準と比較されなければならない、高精度に比較を行う手法が確立されていないため、測定の正確性には乏しいという欠点がある(これは第1章で述べた質量比較器の事例に類似している)。そこで、光の波長を基準に表面層を評価できるX線反射率(XRR)法が基準との比較に用いられた。ただし、XRRはX線の反射を計測する手法のため、曲面における反射により検出強度が極端に減少する球面上の薄膜を直接評価することは一般に困難である。この点を考慮し、ある平板形状の薄膜試料をXRRにより測定し、その試料を基準とすることで厚さの絶対値を評価する手法がとられた。

具体的な表面層の評価手法を以下に示す。図7のモデルのうち、吸着水については質量比較器を用いて質量で評価が行われた。ここで、物理吸着水は水蒸気雰囲気下と窒素ガス雰囲気下での質量差から⁶²⁾、化学吸着水は水

蒸気分圧変化と質量差の関係から⁶³⁾、それぞれ求める。特に真空下での測定の際に重要な化学吸着水に関しては、水島の報告⁶³⁾を参照されたい。また酸化物層と炭素汚染層については、試料にX線を入射した際の蛍光X線を計測するX線蛍光分析(XRF)法によって絶対値を求める。このようにして得られた値(各層の厚さ)をSEのモデルに組み込み、球全体を十分評価できるよう多点SE測定し、分布を評価する。そして適当な密度を用いて、得られた厚さを質量に換算する。ただし、NMIJとPTBの2機関では、異なった手法を用いてXRRとの比較を行っている。NMIJにおいては、SEとXRRの測定値が平板試料に関してよく一致した(差は最大で0.09 nm⁶⁰⁾)ことから、SEとXRRの測定値の差を不確かさに含める形でSEの結果を用いた。一方PTBにおいては、XRFで球表面の特定の点を測定し、その表面層厚さを基準としてSEで同一点を測定した際の差をオフセット定数として、SEで得られた値を補正した。この手法では、吸着水層と炭素汚染層はオフセット定数に含まれることになる。

以上、NMIJ、PTBにおいてAVO28-S5、AVO28-S8の表面層が測定された。その結果が本項冒頭の値、 $m_{SL} = 77.7 \mu\text{g} \pm 10.0 \mu\text{g}$ (AVO28-S5)、 $m_{SL} = 85.5 \mu\text{g} \pm 14.8 \mu\text{g}$ (AVO28-S8)である²⁾。これを相対不確かさに換算すると、それぞれ 1.0×10^{-8} 、 1.5×10^{-8} となる。なお、評価の前提となる表面層の再現性とその実現方法については、質量の測定(第6項)で詳しく説明する。

3.1.5 体積の測定

²⁸Si同位体濃縮単結晶から研磨されたAVO28-S5とAVO28-S8について、その体積測定を目的としたレーザー干渉計は、主にNMIJ、PTBにより進められてきた。レーザー干渉計による球体体積絶対測定の見地や測定原理、実際の測定の際に非常に重要となる球体の温度制御や回転機構を含めた測定装置の詳細については、倉本らによるIACに関連した2011年の報告⁶⁴⁾と、解説⁹⁾が特

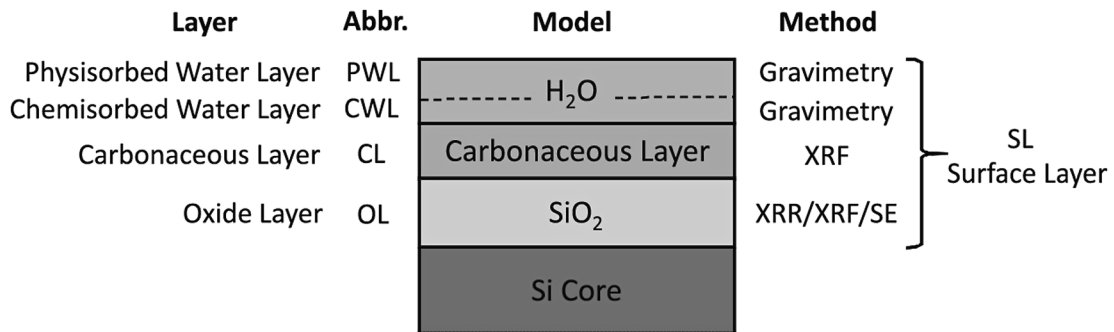


図7 表面層モデル²⁾

に詳しい。

図8は、レーザー干渉計による体積測定の様式図である⁶⁴。球体をガラス板（エタロン）により挟み込み、球面—エタロン間とエタロン—エタロン間をそれぞれレーザー干渉計により測定し、球体の直径を算出する。球体がほぼ完全な球面を有している場合、多方位から球体の直径が測定できれば、十分小さな（サブナノメートルオーダーの）不確かさで、体積を求めることができる。これは、球体の不完全性を、数学的表記の1つである球面調和関数を用いて表現することで導出される⁶⁵、⁶⁶。図8の(a)は、平面エタロンと平面波を用いた最も基本的なレーザー干渉計である。平面エタロンと平面波を用いた場合、反射した球面波を遠方で検出することが困難であるため、NMIJでは図8(b)のようなレンズを用いた集光を行い、PTBでは図8(c)のような球面エタロンと球面波入射を用いた干渉計が開発された⁶⁷。多方位測定の実現手法と実際の測定装置については、倉本らの報告⁶⁴と Bartl らの報告⁶⁷を参照されたい。

レーザー干渉計において、反射面の位相は位相シフト法⁶⁸を用いて評価される。位相シフト法は、入射波の位相を π/n (n は整数) ずつ変化させた際の干渉縞の強度

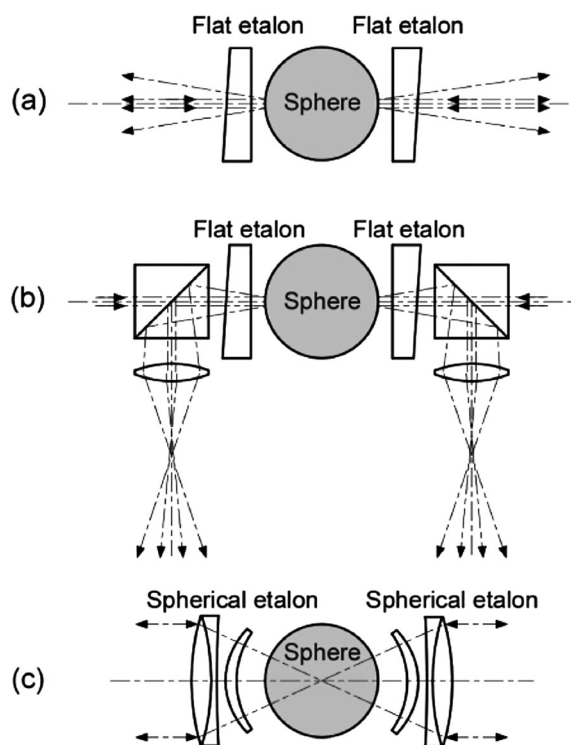


図8 レーザー干渉計様式図 (a) レーザー干渉計の基本形 (b) NMIJにおけるレーザー干渉計 (c) PTBにおけるレーザー干渉計⁶⁴

から、位相を導出する手法である。位相シフト法により反射面の位相が求められたのち、前述の表面層モデル（酸化膜層、炭素汚染層、吸着水層）によって表面層の部分が補正される。ここで Si-SiO₂ 界面については XPS による測定⁶⁹に加え、密度関数を用いた計算によりその影響は十分小さいことが示されている⁶⁹。

このような原理に基づき、NMIJ と PTB において AVO28-S5, AVO28-S8 の体積が測定された。NMIJ の体積測定に関しては、Andreas らによりレーザーの回折効果（グレイ位相シフト）が光線追跡により評価され⁷⁰、⁷¹、2 機関の測定値は不確かさ（直径測定で最小 0.6 nm）の範囲内で一致した。

最後に格子定数同様、IAC による 2015 年の報告²)における、レーザー干渉計の改良部分について紹介する。NMIJ では、エタロン内の多重反射による影響を軽減するよう、チルトの大きなエタロンが新たに作製されたほか、測定方位の更なる均一化、波長の基準として NMIJ の特定標準器（国家標準）である光周波数コムを採用が行われ、PTB においては、主に光学機器の改良によりレーザーの安定性の向上が行われた。なお NMIJ におけるレーザー干渉計の改良点については、倉本らによる 2015 年の報告⁷²)が詳しい。

3.1.6 質量の測定

体積測定と同様、質量測定の際には、シリコンと密度が異なる表面層の影響を補正する必要がある。その際重要となるのが、表面層の安定性（再現性）である。アボガドロ定数 N_A 測定を構成する各測定のうち、表面層が関連する測定においては、当然ながらシリコン表面層は“同じ”である必要がある。表面をよく再現できる手法として、中性洗剤を用いた単結晶シリコン球表面の洗浄が採用された⁷³。ここでは、この Picard らによる報告⁷³)について紹介する。実際の質量測定に用いられる質量比較器の校正や装置概要に関しては、2 章でとりあげた水島らの解説¹³、植木らの解説¹⁴が詳しいので併せて参照されたい。

洗浄方法は次の通りである。特定の中性洗剤（Deconex®）と超純水を用いて、ニトリルグローブによりシリコン球表面を洗浄したのち、多量の超純水ですすぎ、純度の高いエタノールを表面全体に行き渡るように注ぎ乾燥させる。IAC に関連する表面層の評価をまとめた報告⁶⁰)においては、類似の有機物を用いた洗浄により、炭素汚染層を 0.2 nm 以下に減少させることができるといふ Seah らの報告⁷⁴)が引用されている。この Seah らの報告⁷⁴)では、シリコンウエハに対し、イソプロピルアルコールによる洗浄と UV による洗浄、ベーキング

(325℃で15分)を行った際のXPSによる測定結果⁷⁵⁾についての言及があり、自然酸化膜の成長が懸念されるUV洗浄や、有機物の焼き付きなどが問題となるベーキングと比較し、アルコールによる洗浄がダメージレスな洗浄手法として適当である旨が述べられている⁷⁵⁾。実際に、先に説明した手法(Deconex®洗剤による洗浄)を用いたAVO28-S5とAVO28-S8の質量測定に関する国際比較がBIPM, NMIJ, PTBの3機関によって行われ⁷³⁾、3機関の測定値は不確かさの範囲内で一致した。また、表面測定においても、洗浄を繰り返した際の酸化膜の再現性は標準偏差で0.1 nm以内に収まる報告がなされている²⁾。国際比較⁷²⁾においては、単結晶シリコン表面および分銅(白金イリジウム製)表面における吸着水について、同じ体積で表面積の異なる試料に対し質量測定(シリコン単結晶⁷⁶⁾、分銅⁷⁷⁾)が行われ、その吸着分が補正された。

IACによる2015年の報告²⁾では、同様の手法を用いてBIPM, NMIJ, PTBの3機関が質量測定を行った。その際、基礎物理定数によるキログラムの再定義に向け、「国際キログラム原器(IPK)」と各国のキログラム原器の校正が約30年ごとに行われる定期的な国際比較を待たずしてExtraordinary Calibrationと称し行われた⁷⁸⁾。不純物・欠陥と表面層の補正を含めた質量測定の結果、AVO28-S5, AVO28-S8の質量 m 測定の不確かさは、11 μg (AVO28-S5), 16 μg (AVO28-S8)である。

3.1.7 アボガドロ定数 N_A

以上、AVO28-S5とAVO28-S8について格子定数、モル質量、密度が評価され、(3)式(第0項参照)によってアボガドロ定数 N_A が求められた²⁾。その結果を表1に示す。最終的なアボガドロ定数 N_A の測定の不確かさは相対値で 2.0×10^{-8} である。これは、国際度量衡委員会(CIPM)のもとに設置された質量関連量諮問委員会(CCM)が2010年に勧告したキログラム再定義の条件、「互いに矛盾しない3つ以上の独立した相対標準不確かさ 5×10^{-8} より良い測定データで、かつそのうちの1つは 2×10^{-8} より良い」を満足するものである。のちに、上述の2011年の N_A 測定³⁴⁾と2015年の N_A 測定²⁾の相関を考慮し N_A 測定の不確かさを評価した報告がBeckerらにより行われた。その結果、AVO28-S5とAVO28-S8による N_A 測定の不確かさは相対値で 1.8×10^{-8} を達成している⁷⁹⁾。

3.2 ワットバランス(WB)法

以下のWB法の説明にあたり、藤井、倉本らの解説⁴⁾⁻¹⁰⁾に加え、小森の解説⁸⁰⁾を参考にしたので参照され

たい。

WB法は、磁場中の導体に電流を流した際の電氣的仕事率と、ある速度で導体を動かした際の力学的仕事率が等しい関係(ワットバランス)から、プランク定数 h を求める手法である。歴史的には、1976年にKibbleらが電流のSI基本単位であるアンペアを実現する目的でその原理を提案したのち⁸¹⁾、後述する電気標準の飛躍的な発展を背景に、プランク定数 h を精密に測定可能な手法として、米国標準技術研究所(NIST)、カナダ国立研究機関(NRC)、スイス計量研究所(METAS)、フランス国立標準研究所(LNE)などの機関により開発が進められている。WB法の概説は藤井らの解説⁶⁾やEichenbergerらの解説⁸²⁾が詳しい。ただし、Eichenbergerらが報告を行った2009年の時点では、英国物理研究所(NPL)のWB装置を引き継いだNRCの取り組みは含まれていないことに注意されたい。本節では、白金イリジウム分銅の長期安定性 5×10^{-8} を超える精度で初めてプランク定数 h を測定(2007年Steinerら⁸³⁾)し、近年のキログラム再定義議論の皮切りとなったNISTにおけるWB測定⁸⁴⁾と、IACによる2015年の報告²⁾において世界最高精度である相対不確かさ 1.8×10^{-8} でプランク定数 h を測定したNRCのWB測定³⁾について簡単に説明する。

WB法の原理は次の通りである。ある一様磁場 B 中に置かれた、長さ L の導体に電流 I が流れたとする。このときに発生する力 F は

$$F = IBL \tag{4}$$

である。さらに、同一の磁場 B 中を、同じ長さ L の導体がある速度 v で運動したとすると、発生する電圧 V は

$$V = BLv \tag{5}$$

と与えられる。(4)式、(5)式から BL を消去すれば以下が得られる。

表1 アボガドロ定数 N_A 測定結果²⁾

Sphere	$N_A/10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$u_r/10^{-9}$
AVO28-S5c	6.022 140 72 (13)	21
AVO28-S8c	6.022 140 80 (14)	23
Mean value	6.022 140 76 (12)	20

$$F_V = VI \quad (6)$$

いま、(4)式において、質量 m の物体に加わる重力（重力加速度を g とする）と力 F がつり合っているとし、電圧 V と抵抗値 R により $I = V/R$ として (6) 式を書きかえれば

$$mgv = \frac{VV'}{R} \quad (7)$$

を得る。(7)式から、仮に重力加速度、速度、電圧、抵抗値について絶対的な測定が行われれば、質量が決定されることがわかる。ここで、電圧と抵抗値については以下の2つの量子的な現象に基づく標準によって、高精度に測定を行うことができる（遠藤による解説⁸⁴⁾が詳しい）。1つは交流ジョセフソン効果であり、薄い常伝導体か絶縁体を超伝導体で挟み込んだ構造（ジョセフソン接合）に電磁波を照射すると、ステップ状の電圧 U_n が

$$U_n = \frac{nf}{K_J} \quad (8)$$

として現れる現象で、 f は電磁波の周波数、 K_J はジョセフソン定数 ($K_J = 2e/h$, e は電荷素量) である。またもう1つは、異種半導体接合間などに現れる二次元電子系を低温かつ強磁場下に置いた場合、量子化された抵抗値

$$R_H = \frac{R_K}{i} \quad (9)$$

が得られる量子ホール効果である。ここで、 i は自然数、 R_K はフォン・クリッツィング定数 ($R_K = h/e^2$) である。これらの電圧、抵抗値を基準に、ブリッジ回路等を用いて (7) 式の電圧 V , V' , 抵抗値 R は決定できるので、最終的に (7) 式は定数 A を用いて単に

$$mgv = A \cdot h \quad (10)$$

と表すことができる。なお、電荷素量 e によるアンペアの定義により、ジョセフソン定数 K_J とフォン・クリッツィング定数 R_K も同時に（プランク定数 h が定義値になれば）不確かさのない定数になるため、電気標準の更なる利便性の向上の観点からキログラムと同時にアンペアの定義改定を行うことが検討されている。この点に関しては、ケルビン、モルの定義を含めた議論^{9), 16), 17)}を参照されたい。

さて、実際の WB 測定においては、十分に一樣な磁場や一定の速度の実現が必要不可欠である。一樣な磁場の実現には超伝導磁石 (NIST) あるいは永久磁石 (NRC) が用いられ、一定の速度を実現するため、ホイール (NIST) や梁 (NRC) を利用した運動機構がそれぞれ開発された^{3), 84)}。運動機構についての力学的な検討は、

Kibble らの報告⁸⁵⁾が詳しく、NPL, NIST の WB 装置に関して言及がある。また (10) 式のうち、速度はレーザー干渉計を用いてその場 (*in-situ*) で精度よく測定されるが、重力加速度に関しては別途検討する必要がある。重力加速度は 2×10^{-9} より小さい相対不確かさで測定できる装置が一般的に得られる状態にあり⁸⁶⁾、NIST の Schlaminger らは、真空中の物体の自由落下から重力加速度を測定する重力加速度計 (Micro-g LaCoste 社製 FG5-204) を用いて6週間にわたり装置近傍の値を測定し、顕著な変化が見られなかったことを報告した⁸⁴⁾。また、2014年の報告³⁾に際し NRC の Liard らは、Scintrex 社製 CG-5 を用いた重力加速度のマッピングと、WB 装置自身の自己重力に関する評価の報告を行った⁸⁷⁾。

以上のようにして測定されたプランク定数 h をアボガド定数 N_A に換算し、前述の XRCD 法による測定値と比較した結果を図9に示す²⁾。ただし、NIST と NRC の値は各国キログラム原器の Extraordinary Calibration により補正されていることに注意されたい (NIST に関しては既にその詳細が報告されている⁸⁸⁾)。図9において、NRC による WB 法を用いた結果と、IAC による XRCD 法を用いた結果が不確かさの範囲内で一致していることがわかる。一方、NIST の WB 法により得られた値と、NIST により 2007 年に得られた値⁸²⁾を含める形で採択された 2010 年における国際学術連合協会 (ICSU) の科学技術データ委員会 (CODATA) の値は、NRC と IAC の報告値と一致しない。その後、NIST においては後述 (4.1.2 節) の通り新たな WB 装置が開発され、プランク定数 h 測定の相対不確かさとして 3.3×10^{-8} が報告された⁸⁹⁾。測定されたプランク定数 h は、2014 年に更新された CODATA の値および IAC による報告値と不確かさの範囲内で一致している。

4. 今後の課題

以上で述べたキログラム再定義のための要素技術を受け、本章では今後の研究課題について述べる。第1節においては、はじめに XRCD 法における課題について取り上げる。特に表面分析に関連した、分銅表面の分析や洗浄手法について種々の研究事例を紹介する。また WB 法について、NIST における再定義に向けた取り組みを報告する。続く第2節では、再定義後におけるキログラムの実現方法と微小質量測定に関し、その現状と要素技術であるボルトバランス (VB) 法、分子間力顕微鏡 (AFM) による微小質量 (力) 測定手法について併せて述べる。

4.1 キログラム再定義に向けた課題

4.1.1 XRCD 法における課題

表 2 は、AVO28-S5 を用いた際のアボガドロ定数 N_A 測定の不確かさの評価の内訳を表したバジェットシートである²⁾。表 2 から、体積と表面層の質量について、測定の不確かさが大きいことがわかる。体積測定に関しては、測定に用いるレーザーの波面の補正の不確かさが特に大きい。体積測定の詳細は NMIJ については⁶⁴⁾を、PTB については⁶⁷⁾を参照されたい。NMIJ では、レーザーの回折効果補正（近軸近似であるガウシアンビームの波面補正）について光線追跡を用いた計算^{70), 71)}により、直径測定で 0.45 nm の補正を行った。その際の不確かさは 0.5 nm と補正量に対し極めて大きく見積もっているが、検証実験により補正の不確かさは 0.1 nm 程度に低減できることを倉本らは報告している⁷²⁾。PTB においては、球面エタロンを用いているため、球体の表面粗さに起因する波面補正の不確かさが支配的である。この点を考慮し、より狭い範囲を測定するような新たな干渉計の開発²⁾（ただし、2015 年の IAC の報告²⁾においては測定手

法に関する言及はない）や表面粗さの低減を可能とする球体研磨技術の確立が目指されている。次に表面層の評価については、表面層のうち炭素汚染層の密度、光学定数といった物性値に与えられた不確かさが特に大きい^{2), 60)}。これは、各層の物性値としてバルクの値を参照したことを考慮したものである。表面層のうちの吸着水に関しては、シリコンウエハを用いた水島の報告⁶³⁾とシリコン球体を用いた Barat の報告⁸⁹⁾は整合しているものの、炭素汚染層に関しては PTB のデータのみ依存している現状がある。IAC の報告^{2), 60)}において炭素汚染層の密度はバルクの半分である 1.1 g/m^3 が用いられたが、その根拠は明示されていない。このような背景から NMIJ では、新たに XPS の開発を行い、独立したデータに基づく表面層の評価が目標にされている⁹⁰⁾。同時に、真空中における表面層の再現性評価を目的とした分光エリプソメーターの開発が着手されている。また PTB においては、XRR と XRF を同時に測定可能な装置の開発が進められている。なお、体積測定における表面層の補正に関しては、各表面層が特異な光学定数を示さない限り表面層が与える体積測定への影響は十分に小さいことが、モンテ・カルロ法を用いた計算により示されている⁶⁷⁾。

ここまでシリコン球体の体積測定と表面層の評価について述べたが、そのほかの研究開発課題として、現在 INRIM に依存している格子定数測定のための X 線光波干渉計の新規開発、単結晶シリコンの長期安定性の評価、新たな同位体濃縮試料の作製（PTB により進められている）が挙げられる。再定義後において、XRCD 法はキログラム再現手法の 1 つとなるため、このような研究開発はキログラムの運用上の観点からも望ましい。特に長期安定性については、再定義後における IPK や各

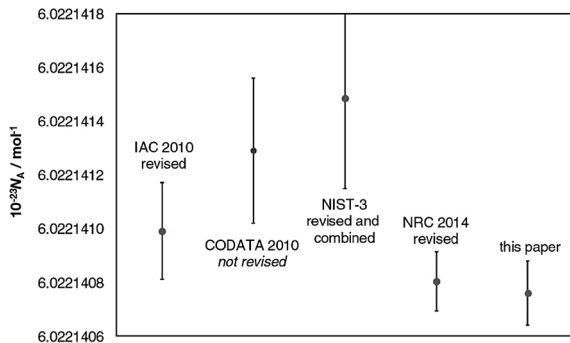


図 9 測定結果の比較²⁾、図中“this paper”は²⁾の論文を指す。

表 2 アボガドロ定数 N_A 測定 (AVO28-S5) の不確かさ評価²⁾

Quantity	Relative uncertainty/ 10^{-9}	Contribution/%
Molar mass (M)	5	6
Lattice parameter (a)	5	6
Surface characterization (m_{SL})	10	23
Sphere volume (V)	16	59
Sphere mass (m)	4	4
Point defects	3	2
Total	21	100

国キログラム原器を始めとする分銅のモニタリングに関しても重要である。

4.1.2 分銅の長期安定性に関する評価

分銅の長期安定性の評価は、NPLのDavidson, Berryら⁹²⁾⁻⁹⁵⁾、METASのFuchs, Martiらの報告⁹⁶⁾⁻⁹⁹⁾が詳しい。Davidsonによる解説⁸⁹⁾においては、標準器である白金イリジウム分銅の長期安定性に関し、湿度依存性や洗浄方法、表面汚染、真空下におけるアウトガスなど、種々の報告を含めた包括的な議論と課題提起がなされているので参照されたい。その後Davidsonらは、XPSを用いて表面吸着挙動の圧力依存性⁹³⁾や、不活性ガスなど雰囲気の変化による質量変化を検討している⁹⁴⁾。一方Fuchsらは、試料を真空雰囲気下に保ったままXPSと質量比較器に搬送可能な装置を開発した⁹⁶⁾。従来行われている有機溶剤を含ませた布と水蒸気を用いた洗浄法(BIPM *nettoyage-lavage cleaning*¹⁰⁰⁾)と、UVによる洗浄法、H₂プラズマを用いた洗浄法とを比較し、白金イリジウム分銅などの金属分銅に対してはH₂プラズマによる洗浄が好ましいことを報告している^{97), 98)}。さらに吸着挙動について、フロイントリッヒ型の吸着モデルを仮定した指数関数モデルで、経過時間に対する質量増加をよく説明できることを示した⁹⁶⁾。ただし、同報告においてXPSと質量差から得られた炭素汚染層の密度は、一般に考えられる有機物の密度よりはるかに大きな値であった。Davidsonが行ったXPSと質量比較器による表面層の評価では、反対に炭素汚染層の密度は一般的な有機物の密度より小さな値として得られており⁹⁵⁾、層状モデルの妥当性の評価が不十分であるとの指摘がある。なお、真空、大気、不活性ガスの雰囲気変化に伴う表面層の安定性については、Martiらの報告で詳しく述べられている⁹⁹⁾。同報告ではXPSと発振法(QCM)を用いて、真空-大気-真空、真空-N₂-大気-真空、真空-N₂-真空のように雰囲気を変化させた場合の表面吸着の評価が行われており、QCMによって得られた結果は、分銅の表面をXPSで測定した結果と異なった傾向を示した。この点については、金属分銅と金薄膜を有する水晶振動子の表面性状の差異によるという考察がなされている。ただし、汚染の増加傾向に関し、Davidsonが報告した質量比較器による測定⁹⁵⁾との整合性は十分ではなく、表面吸着に起因する長期安定性の体系的な説明には更なる検討が必要である。

4.1.3 NISTにおける取り組み

キログラムをはじめとする体系的なSI基本単位再定義に関して、それぞれの値の連続性は保証されなければならない。より多くの独立した測定や原理の異なる多角

的なアプローチにより、測定された値の信頼性向上が求められる。ここでは、NISTにおけるWB法など、再定義に向けた取り組みについて現地調査(2016年3月)を行ったのでその内容を報告する。特に、新たなWB装置の開発について詳しく述べる。

NISTにおけるWB装置開発の概要は、Eichenbergerらの解説⁸²⁾で取り上げられているので参照されたい。現在NISTでは、キログラム再定義に向けShlamminger, Hadadd, Prattらにより新たなWB装置、NIST-4の開発が行われている⁹⁸⁾⁻¹⁰¹⁾。NIST-4は運動機構にホイールを採用するなど従来のNISTのWB装置(NIST-3⁸⁴⁾)と設計方針は同じであり、温度安定性や機械的な振動の観点から、大規模な除振機構を有する地下設備において開発が進められている。改良点として、装置の固有振動数を考慮した振動への対策など、細かな装置機構部が変更されているほか、永久磁石を用いた新たな磁場発生部の設計がなされている¹⁰⁴⁾。そのためNIST-4においては、分銅試料が直接WB装置の磁場にさらされず、白金イリジウム分銅やステンレス分銅といった従来からの標準試料をそのまま用いることができる。これは再定義後におけるキログラム実現の観点からも大きな利点である。このようなWB装置の開発に加え、再定義後のキログラム実現を見据え、質量比較器や表面洗浄装置などを含めたバキュームトランスファースステムの構築も進められている。

また、NISTでは再定義後の微小質量測定手法として、次節で取り上げるボルトバランス(VB)装置の開発が行われている¹⁰⁵⁾。ならびに微小質量・力に関連して、水晶を材料とした構造体のばね定数と減衰係数をもとに、干渉計を用いた加速度計の開発¹⁰⁶⁾や、光放射圧による微小力の実現に関する研究開発¹⁰⁷⁾が行われているので参照されたい。光放射圧を利用した力の実現は、レーザー溶接などの大出力のものから、半導体成膜時のモニタリングといった微小領域に至るまで、プロセスに影響を与えることなくレーザーの動的な評価を行うことが可能であるため、応用範囲は広い。ただし、測定に用いる構造物(光共振器)の反射率をはじめとする光学的な特性や、レーザーなどの光源の設計・評価に関しては詳細な検討を要する。

4.2 キログラム再定義後の研究開発課題

SI基本単位は、絶対的な基準として産業界から基礎研究に至るまで影響が多岐にわたることから、その定義改定による波及効果は極めて大きい。例えば時間に関しては、現在の基準であるセシウム原子時計の開発によ

り、他のSI基本単位（特に長さ）の高精度化や、今日の社会を支えるGPS衛星とそれに伴う通信の発展がある。また最近では、セシウム原子時計の精度を超える光格子時計の開発により、相対論の検証などについても注目が集まっている。ここでは、現在検討されている再定義後におけるトレーサビリティ体系と、ボルトバランス(VB)法と分子間力顕微鏡(AFM)を用いた微小質量(力)測定について取り上げ、キログラム再定義後の研究開発課題を紹介する。以下、トレーサビリティ体系に関しては藤井の解説⁶⁾を、VB法とAFMによる微小質量測定については小森の解説⁸⁰⁾を参考にしたので参照されたい。

4.2.1 再定義後におけるトレーサビリティ体系

図10は、現在のIPKに基づくキログラムのトレーサビリティ体系と、再定義後における体系の構想を示したものである。再定義後は、定義値となったプランク定数 h からXRCD法、WB法を利用することでキログラムは再現され、XRCD法、WB法により値づけされた器物が質量の標準器となる。原理的にはXRCD法、WB法により、あらゆる質量標準が実現可能であるが、質量単位の実現に用いる試料の体積に対する表面層の影響や、その長期安定性の評価が十分でない点、試料のハンドリングなどの観点から、図10のように現在の原器とは別の約1kgの仲介器Tにキログラムを実現し、各国のキログラム原器に値づけを行うことが現実的な体系として検討されている。具体的には、5年~10年周期でXRCD法、

WB法を用いてキログラムを現示し、キログラム原器とBIPMの参照標準器群（白金イリジウム分銅、ステンレス鋼、シリコン球体からなる）を校正する。XRCD法、WB法により直接キログラムを実現できない国のキログラム原器に対しては、参照標準器群を用いて値づけを行う。このように、現状のXRCD法、WB法によりキログラムが維持されるため、上で述べた研究開発課題が再定義後もそのまま当てはまる。XRCD法については現状では単独の機関での測定が行えない点は大きな課題であるが、XRCD法の際に用いる同位体濃縮シリコン単結晶のモル質量と格子定数は安定であると考えられるため、特定の結晶試料を用いる限りモル質量と格子定数は変化しないものとして質量標準の実現には密度のみを測定すればよい。ただしその際にも、キログラム実現の能力を有する機関に限られている現状は十分に検討されなければならない。以上のような背景から、再定義後におけるXRCD法、WB法による質量標準の国際比較は、極めて重要になると考えられる。XRCD法を用いたキログラムの実現については藤井らの報告¹⁰⁸⁾が特に詳しいため、参照されたい。

4.2.2 再定義後における微小質量測定

現在基準となっている「国際キログラム原器 (IPK)」は1kgであるので、質量比較器によって1kg近傍の質量は高精度に測定が可能である。しかしながら、1kgから離れた質量に関しては、1kgの分銅よりも軽い（重い）分銅を複数組み合わせる分量法（倍量法）により絶

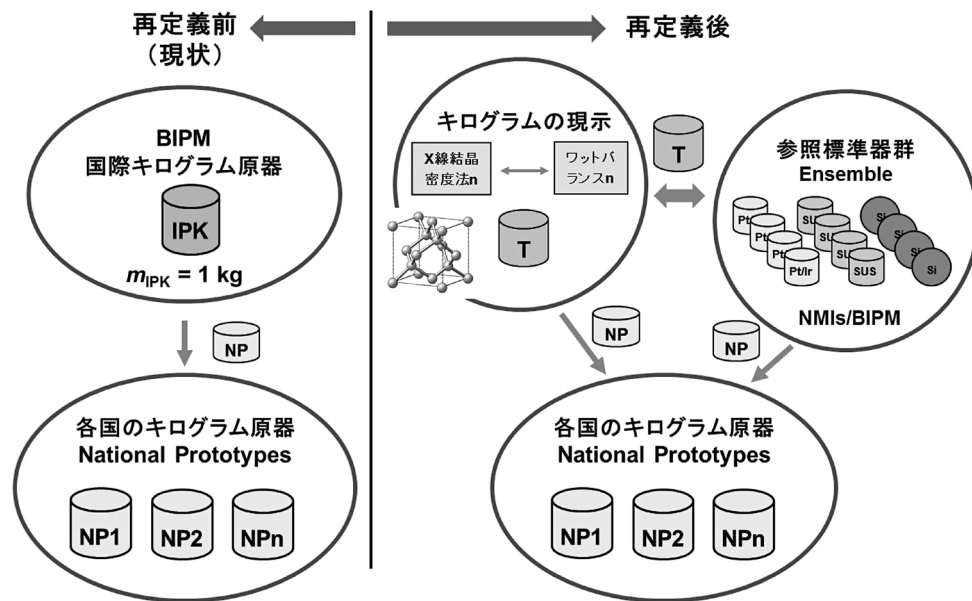


図10 キログラムのトレーサビリティ体系

対測定が実現されるため、その過程で測定の不確かさは大きくなる。特に、1 mg 以下のサブミリグラム領域についてはその影響が顕著であり、創薬をはじめとする有機化合物プロセスの管理やインクジェット技術に関する微小液滴の定量的評価、環境安全における微小粒子の計測など、微小質量測定の需要は高まっているものの、それらを満足する高精度な評価手法が確立されていない現状がある（サブミリグラム領域の質量測定については、特に小森の解説⁸⁰⁾が詳しい）。

このような問題を解決するものとして、再定義が行われれば標準試料による校正を必ずしも必要とせずに微小質量（力）を測定できる、ボルトバランス（VB）法がある。VB法は、微小な表面張力の評価などに用いられている分子間顕微鏡（AFM）のカンチレバーの校正などに用いられている手法で、その原理はコンデンサ電極間に生じる静電力

$$F = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} V^2 \quad (11)$$

を利用したものである。ただし、 C は電気容量、 z は電極の変位、 V は電極間に生じる電圧である。(11)式は、電気的な測定（プランク定数 h と電荷素量 e を基準とする）とレーザー干渉計による長さの測定から、質量・力の絶対測定が行えることを意味する。ここで、補正の不確かさが小さくなる理想的に近い条件は、2つのコンデンサを同軸に配置するなどして比較的小型かつ容易に実現できる。なお、VB法によるAFMのカンチレバーの校正についてはPrattらの解説¹⁰⁹⁾が詳しく、NISTにおける現在の微小力測定体系が示されている。また、AFMのカンチレバーについて、再定義によりボルツマン定数 k_B が定義値（ケルビン）になれば、ポテンシャルエネルギーを用いた表現

$$\frac{1}{2} k_B T = \frac{1}{2} k \langle z^2 \rangle \quad (12)$$

から直接的にばね定数 k （ T は温度、 $\langle z^2 \rangle$ はカンチレバーの振動スペクトル積分値）を測定することも可能である。この手法は、(12)式を用いて得られた結果とVB法による測定の比較を行ったGatesらの報告¹¹⁰⁾において詳しく述べられている。AFMによる高精度な微小力測定の実現により、例えばDNAの2重らせん構造の力学的解析¹¹¹⁾といった分子内構造の測定に関し、より定量的な評価が可能となる。

このように定義値から直接キログラムを実現できるVB法であるが、研究開発課題として次のようなものが挙げられる。1つには、装置の規模が制約される点である。現状では、1 kgあるいはそれ以上の質量単位の高

精度な実現には、高電圧化が求められるVB法と比較しWB法、あるいはXRCD法を用いた手法が有利である。逆に小型化に際しては、どのようにして被測定試料を測定器に乗せ測定したのち利用するか、といった実用面を見据えた技術確立が微小な領域において求められている。装置小型化に関する電極や装置機構の設計と、それに併せた測定試料のハンドリング方法の開発に関しては、更なる検討が必要である。なお、NISTではサブミリグラムオーダーの分銅試料を 10^{-5} オーダーの精度で測定可能なVB装置が既に開発されている¹⁰⁵⁾ので、参照されたい。

最後に、2012年に報告された、韓国標準科学研究院（KRISS）、NIST、PTB、NPLの4機関による微小力測定初の国際比較¹¹²⁾について簡単に紹介する。上記の4機関で、共通のカンチレバーを用いた測定が行われ（質量比較器による：KRISS、PTB、VB法による：NIST、NPL）、4機関で得られた値はよい一致を示した。この報告の最後では、不確かさの主な要因は、力、変位、電圧などの測定ではなく、カンチレバー自身の非線形性や安定性に起因するものであることが強調されている。このような点に関しても、キログラムを含む4つのSI基本単位の定義改定により高精度な定量的評価が可能となれば、更なる測定の高度化が期待される。

5. おわりに

先の2017年5月18日、19日に質量関連量諮問委員会（CCM）が開かれ、国際度量衡委員会（CIPM）に対し、2018年に開催される国際度量衡総会（CGPM）においてキログラムの定義改定を予定どおり審議することを推奨する決議が採択された。NMIJ、PTB、NIST、NRCを含む2017年5月時点での最新のデータを考慮した場合、科学技術データ委員会（CODATA）が決めることになるプランク定数の重み付け平均の標準不確かさは相対値で 1.0×10^{-8} （1 kgに対して10 μ g）であり¹¹³⁾、これは最も正確な質量計量の要求を十分に満足するレベルであるという判断のもと、いよいよ4つのSI基本単位の体系的な定義改定が目前となっている。その中で特にキログラム再定義は、人工物への依存から脱却し、基礎物理定数による普遍的な定義が達成されるという意味で、有史上重要なものとなるであろう。ただしその前提には、物理の基礎に根ざした正確な各測定があり、それらは測定を構成する要素技術についての詳細な検討・検証によって実現される。以上のようにして成される定義改定は、科学技術をはじめとする人類共通の知的基盤を

より強固にし、普遍的な単位の実現といった今日の技術の維持のみならず、高度な電気標準の実現や微小質量の測定など、新たな研究開発のフロンティアを切り拓くものである。

謝辞

本調査研究を執筆するにあたり御指導、御助言いただきました高辻利之 工学計測標準研究部門長、山田善郎 物理計測標準研究部門首席研究員、藤井賢一 工学計測標準研究部門首席研究員、ならびに倉本直樹 主任研究員、水島茂喜 主任研究員をはじめ質量標準研究グループの皆様には厚く御礼申し上げます。特に表面測定に関し多くの御助言をいただきました物質計測標準研究部門、表面・ナノ分析研究グループの皆様には御礼申し上げます。

参考文献

- 1) The International System of Units. 8th edition, Bureau International des Poids et Mesures. (2006).
- 2) Y. Azuma, P. Barat, G. Bartl, H. Bettin, M. Borys, I. Busch, L. Cibik, G. D'Agostino, K. Fujii, H. Fujimoto, A. Hioki, M. Krumrey, U. Kuetgens, N. Kuramoto, G. Mana, E. Massa, R. Meeß, S. Mizushima, T. Narukawa, A. Nicolaus, A. Pramann, S. A. Rabb, O. Rienitz, C. Sasso, M. Stock, R. D. Vocke Jr, A. Waseda, S. Wundrack and S. Zakel: Improved measurement results for the Avogadro constant using a ²⁸Si-enriched crystal, *Metrologia*, **52** (2015) 360-375.
- 3) C. A. Sanchez, B. M. Wood, R. G. Green, J. O. Liard and D. Inglis: A determination of Planck's constant using the NRC watt balance, *Metrologia*, **51** (2014) S5-S14.
- 4) 藤井賢一：キログラムの定義改定に向けた質量標準の開発動向，日本物理学会誌，**69** (2014) 604-611.
- 5) 藤井賢一：SI単位の定義改定をめぐる最近の動き，精密工学会誌，**80** (2014) 625-629.
- 6) 藤井賢一：質量標準の現状とキログラム (kg) の定義改定をめぐる最新動向，計測と制御，**53** (2014) 144-149.
- 7) 藤井賢一：物理量アボガドロ定数の測定における不確かさと分解能—基礎物理定数によるキログラムの再定義—，計測と制御，**44** (2005) 694-670.
- 8) 藤井賢一，大苗敦：基礎物理定数の新しい推奨値—アボガドロ定数とプランク定数をめぐる最近の動き—，日本物理学会誌，**57** (2002) 239-245.
- 9) 倉本直樹，東康史，藤井賢一：基礎物理定数に基づく新しいキログラムとモルの定義—キログラム，モル，アボガドロ定数の現在と将来—，ぶんせき，**6** (2015) 229-236.
- 10) 倉本直樹，藤井賢一：原子質量に基づくキログラム再定義のためのレーザー干渉計開発，光学，**39** (2010) 141-148.
- 11) 産業技術総合研究所計量標準総合センター訳編：『国際文書第8版(2006)／日本語版，国際単位系(SI)』（日本規格協会，2007）。
- 12) G. Girard: The third periodic verification of national prototype of kilogram (1988-1992), *Metrologia*, **31** (1994) 317.
- 13) 水島茂喜，上田和永，大岩彰：1 kg 質量標準の校正 (2008-2009)，産総研計量標準報告，**8** (2011) 185-200.
- 14) 植木正明：電子天びんを用いた標準分銅の質量校正，計測と制御，**10** (2005) 713-717.
- 15) T. Quinn: The kilogram: the present state of our knowledge, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **40** (1991) 81.
- 16) I. M. Mills, P. J. Mohr, T. J. Quinn, B. N. Taylor and E. R. Williams: Redefinition of the kilogram, ampere, kelvin and mole: a proposed approach to implementing CIPM recommendation 1 (CI-2005), *Metrologia*, **43** (2006) 227-246.
- 17) P. Becker, P. De. Bievre, K. Fujii, M. Glaeser, B. Inglis, H. Luebbig and G. Mana: Considerations on future redefinitions of the kilogram, the mole and of other units, *Metrologia*, **44** (2007) 1-14.
- 18) P. J. Mohr, B. N. Taylor, D. B. Newell: CODATA recommended values of the fundamental physical constants, *Reviews of Modern Physics*, **84** (2012) 1527-1605.
- 19) 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.
- 20) R. D. Deslattes, A. Henins, H. A. Bowman, R. M. Schoonover and C. L. Carroll: Determination of the Avogadro Constant, *Phys. Rev. Lett.*, **33** (1974) 463-466.
- 21) 中山 貫，藤井賢一：シリコン格子定数の絶対測定とアボガドロ定数の決定，応用物理，**62** (1993) 245-252.
- 22) J. Saunders, Sr.: Ball and cylinder interferometer, *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. C*, **76** (1972) 11-20.

- 23) K. Fujii, A. Waseda and N. Kuramoto: Development of a silicon density standard and precision density measurements of solid materials by hydrostatic weighing, *Meas. Sci. Technol.*, **12** (2001) 2031–2038.
- 24) R. D. Deslattes, A. Henins, H. A. Bowman, R. M. Schoonover and C. L. Carroll: Avogadro constant – corrections to an earlier report, *Phys. Rev. Lett.*, **36** (1976) 898–900.
- 25) A. Leistner and G. Zosi: Polishing a 1-kg silicon sphere for a density standard, *Appl. Opt.*, **26** (1987) 600–601.
- 26) 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.
- 27) A. Nicolaus and G. Bonsch: Absolute volume determination of a silicon sphere with the spherical interferometer of PTB, *Metrologia*, **42** (2005) 24–31.
- 28) A. Sacconi, A. Peuto, W. Pasin, R. Pancira, G. Lenaers, S. Valkiers, M. Berg and P. De Bievre: Toward the Avogadro constant – Preliminary results on the molar volume of silicon, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **38** (1989) 200–205.
- 29) K. Fujii, A. Waseda, N. Kuramoto, S. Mizushima, M. Tanaka, S. Valkiers, P. Taylor, R. Kessler and P. De Bievre: Evaluation of the molar volume of silicon crystals for a determination of the Avogadro constant, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **52** (2003) 646–651.
- 30) P. Becker, H. Bettin, H-U. Danzebrink, M. Glaser, U. Kuetgens, A. Nicolaus, D. Schiel, P. De. Bievre: Determination of the Avogadro constant via the silicon route, *Metrologia*, **40** (2003) 271–287.
- 31) S. Valkiers, G. Mana, K. Fujii and P. Becker: Si primary standards for the calibration of ion-current ratios in the molar-mass measurement of natural Si single crystals, *Metrologia*, **48** (2011) S26-S31.
- 32) B. Andreas, Y. Azuma, G. Bartl, P. Becker, H. Bettin, M. Borys, I. Busch, M. Gray, P. Fuchs, K. Fujii, H. Fujimoto, E. Kessler, M. Krumrey, U. Kuetgens, N. Kuramoto, G. Mana, P. Manson, E. Massa, S. Mizushima, A. Nicolaus, A. Picard, A. Plamann, O. Rienitz, D. Schiel, S. Valkiers and A. Waseda: Determination of the Avogadro constant by counting the atoms in a ^{28}Si crystal, *Phys. Rev. Lett.*, **106** (2011) 030801.
- 33) P. Becker, D. Schiel, H-J. Pohl, A. K. Kaliteevski, O. N. Godisov, M. F. Churbanov, G. G. Devyatikh, A. V. Gusv, A. D. Bulanov, S. A. Adamchik, V. A. Gavva, I. D. Kovalev, N. V. Abrosimov, B. Hallman-Seiffert, H. Riemann, S. Valkiers, P. Taylor, P. De. Bievre 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.
- 34) B. Andreas, Y. Azuma, G. Bartl, P. Becker, H. Bettin, M. Borys, I. Busch, P. Fuchs, K. Fujii, H. Fujimoto, E. Kessler, M. Krumrey, U. Kuetgens, N. Kuramoto, G. Mana, E. Massa, S. Mizushima, A. Nicolaus, A. Picard, A. Plamann, O. Rienitz, D. Schiel, S. Valkiers, A. Waseda and S. Zakel: Counting the atoms in a ^{28}Si crystal for a new kilogram definition, *Metrologia*, **48** (2011) S1–S13, doi:10.1088/0026-1394/48/2/S01.
- 35) E. Massa and A. Nicolaus (Editors): Special issue, “International determination of the Avogadro constant”, *Metrologia*, **48** (2011) S1–S119.
- 36) S. Zakel, S. Wundracks, H. Niemann, O. Rienitz and D. Schiel: Infrared spectrometric measurement of impurities in highly enriched ^{28}Si , *Metrologia*, **48** (2011) S14–S19.
- 37) Krause-Rehberg R, *Laboratory Report* University Halle-Wittenberg, Germany (2008).
- 38) Y. Itoh, T. Nozaki, T. Masui and T. Abe: Calibration curve for infrared spectrophotometry of nitrogen in silicon, *Appl. Phys. Lett.*, **47** (1985) 488–489.
- 39) E. Lavnov, *Laboratory Report* TU Dresden, Germany (2010).
- 40) W. Zulehner, *Landolt-Bornstein New Series* vol III/22b, ed K. H. Hellwedge and M. Madelung (Berlin: Springer) (1991) p 394.
- 41) P. Becker and D. Windisch: Silicon lattice spacings as an absolute scale of length for high precision measurements of fundamental constants, *Phys. Status Solidi*, **a 118** (1990) 379–388.
- 42) J. Martin: Ist Silicium zur Neudefinition des kilograms geeignet? *PTB-Report* APh-34, Physikalisch-Technische Bundensalt Braunschweig, Germany (1998).
- 43) H. Riemann, *Laboratory Report*, Leibniz Institut fur Kristallzuchtung Berlin, Germany (2008).
- 44) G. D’Agostino, L. Bergamaschi, L. Giordani, G. Mana, E. Massa and M. Oddone: Elemental characterization of the Avogadro silicon crystal WASO04 by neutron activation analysis, *Metrologia*, **49** (2012) 696–701.

- 45) G. D'Agostino, L. Bergamaschi, L. Giordani, G. Mana and M. Oddone: Instrumental neutron activation analysis of enriched ^{28}Si single-crystal, *J. Radiational. Nucl. Chem.*, **299** (2014) 277-282.
- 46) O. Rienitz, A. Pramann and D. Schiel: Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: Part 1 – theoretical derivation and feasibility study, *Int. J. Mass Spectrom.*, **289** (2010) 47-53.
- 47) A. Pramann, O. Rienitz, D. Schiel and B. Guttler: Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: Part 2 – Development of an experimental procedure for the determination of the molar mass of the silicon using MC-ICP-MS, *Int. J. Mass Spectrom.*, **299** (2011) 78-86.
- 48) A. Pramann, O. Rienitz, D. Schiel and B. Guttler: Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: Part 3 – Molar mass of silicon highly enriched in ^{28}Si , *Int. J. Mass Spectrom.*, **305** (2011) 58-68.
- 49) 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.
- 50) M. G. Inghram: Stable isotope dilution as an analytical tool, *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **4** (1954) 81-92.
- 51) H. Farrer, IV (A. J. Ahearn, Ed.): Trace analysis by mass spectrometry, *Academic press, New York* (1972) 240.
- 52) A. Pramann, O. Rienitz, D. Schiel J. Schlote, B. Guttler and S. Valkiers: Molar mass of silicon highly enriched in ^{28}Si determined by IDMS, *Metrologia*, **48** (2011) S20-S25.
- 53) R. D. Vocke Jr., S. A. Rabb and G. C. Turk: Absolute silicon molar mass measurements, the Avogadro constant and the redefinition of the kilogram, *Metrologia*, **51** (2014) 361-375.
- 54) A. Pramann, K.S. Lee, J. Noordmann and O. Rienitz: Probing the homogeneity of the isotopic composition and molar mass of the 'Avogadro'-crystal, *Metrologia*, **52** (2015) 800-810.
- 55) T. Narukawa, A. Hioki, N. Kuramoto and K. Fujii: Molar-mass measurement of a ^{28}Si -enriched silicon crystal for determination of the Avogadro constant, *Metrologia*, **51** (2014) 161-168.
- 56) E. Massa, G. Mana, U. Kuetgens and L. Ferroglio: Measurement of the {2 2 0} lattice-plane spacing of a ^{28}Si x-ray interferometer, *Metrologia*, **48** (2011) S37-S43, doi:10.1088/0026-1394/48/2/S06.
- 57) H. Fujimoto, A. Waseda and X. W. Zhang: Homogeneity characterization of lattice spacing of silicon single crystals by the self-referenced lattice comparator, *Metrologia*, **48** (2011) S55-S61.
- 58) A. Waseda, H. Fujimoto, X. W. Zhang, N. Kuramoto and K. Fujii: Homogeneity characterization of lattice spacing of silicon single crystals, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **64** (2015) 1692-1695.
- 59) E. Massa, C. Sasso, G. Mana and C. Palmisano: A more accurate measurement of the ^{28}Si lattice parameter, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **44** (2015) 031208.
- 60) I. Busch, Y. Azuma, H. Bettin, L. Cibik, P. Fuchs, K. Fujii, M. Krumrey, U. Kuetgens, N. Kuramoto and S. Mizushima: Surface layer determination for the Si spheres of the Avogadro project, *Metrologia*, **48** (2011) S62-S82.
- 61) Fujifilm, Freckle Etch, <http://www.fujifilmusa.com/support/ServiceSupportProduct-Contentdo?dbid=881400&prodcat=852007&sscucatid=664273> (2015.12.22 確認)
- 62) S. Mizushima, N. Kuramoto, K. Ueda and K. Fujii: Mass measurement of 1-kg silicon spheres for determination of the Avogadro and Planck constants, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **64** (2015) 1527-1532.
- 63) S. Mizushima: Determination of the amount of gas adsorption on $\text{SiO}_2/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ surfaces to realize precise mass measurement, *Metrologia*, **41** (2004) 137-144.
- 64) N. Kuramoto, K. Fujii and K. Yamazawa: Volume measurement of ^{28}Si spheres using an interferometer with flat etalon to determine the Avogadro constant, *Metrologia*, **48** (2011) S83-S95, doi:10.1088/0026-1394/48/2/S11.
- 65) D. Johnson: Geometrical consideration in the measurement of the volume of an approximate sphere, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A*, **78** (1971) 41-48.
- 66) G. Mana: Volume of quasi-spherical solid density standards, *Metrologia*, **31** (1994) 289-300.
- 67) G. Bartl, H. Bettin, M. Krystek, T. Mai, A. Nicolaus and A. Peter: Volume determination of the Avogadro

- spheres of highly enriched ^{28}Si with a spherical Fizeau interferometer, *Metrologia*, **48** (2011) S96-S103.
- 68) K. G. Larkin, B. F. Orbe: Design and assessment of symmetrical phase-shifting algorithms, *J. Opt. Soc. Am. A*, **9** (1992) 1740-1748.
- 69) C. Melis, L. Colombo and G. Mana: Lattice strain at c-Si surface: a density functional theory calculation, *Metrologia*, **52** (2015) 214-221.
- 70) B. Andreas, L. Ferroglio, K. Fujii, N. Kuramoto and G. Mana: Phase corrections in the optical interferometer for Si sphere volume measurements at NMIJ, *Metrologia*, **48** (2011) S104-S111.
- 71) B. Andreas, K. Fujii, N. Kuramoto and G. Mana: The uncertainty of the phase-correction in sphere-diameter measurements, *Metrologia*, **49** (2012) 479-486.
- 72) N. Kuramoto, Y. Azuma, H. Inaba, F-L. Hong and K. Fujii: Improvements to the volume measurement of ^{28}Si spheres to determine the Avogadro constant, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **64** (2015) 1650-1656.
- 73) A. Picard, P. Barat, M. Borys, M. Firlus and S. Mizushima: State-of-the-art mass determination of ^{28}Si spheres for the Avogadro project, *Metrologia*, **48** (2011) S112-S119.
- 74) M. P. Seah, S. J. Spencer, F. Bensebaa, I. Vickridge, H. Danzebrink, M. Krumrey, T. Gross, W. Oesterle, E. Wendler, B. Rheinlander, Y. Azuma, I. Kojima, N. Suzuki, M. Suzuki, S. Tanuma, D. W. Moon, H. J. Lee, Hyun Mo Cho, H. Y. Chen, A. T. S. Wee, T. Osipowicz, J. S. Pan, W. A. Jordaan, R. Hauert, U. Klotz, C. van der Marel, M. Verheijen, Y. Tamminga, C. Jeynes, P. Bailey, S. Biswas, U. Falke, N. V. Nguyen, D. Chandler-Horowitz, J. R. Ehrstein, D. Muller and J. A. Dura: Critical review of the current status of thickness measurements for ultrathin SiO_2 on Si Part V: results of a CCQM pilot study, *Surf. Interface Anal.*, **36** (2004) 1269-1303.
- 75) M. P. Seah and S. J. Spencer: Ultrathin SiO_2 on Si. I. Quantifying and removing carbonaceous contamination, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **21** (2003) 345-352.
- 76) A. Picard and H. Fang: Methods to determine water vapor sorption on mass standards, *Metrologia*, **41** (2004) 333-339.
- 77) A. Picard: Primary mass calibration of silicon spheres, *Meas. Sci. Technol.*, **17** (2006) 2540-2544.
- 78) M. Stock, P. Barat, R. S. Davis, A. Picard and M. J. T. Milton: Calibration campaign against the International prototype of the kilogram in anticipation of the redefinition of the kilogram part 1: comparison of the international prototype with its official copies, *Metrologia*, **52** (2015) 310-316.
- 79) G. Mana, E. Massa, C. P. Sasso, M. Stock, K. Fujii, N. Kuramoto, S. Mizushima, T. Narukawa, M. Borys, I. Busch, A. Nicolaus and A. Pramann: The correlation of the N_A measurements by counting ^{28}Si atoms, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **44** (2015) 031209.
- 80) 小森昌史：サブミリグラム領域の質量標準に関する調査研究，産総研計量標準報告，**9** (2015) 155-171.
- 81) B. P. Kibble, G. J. Hunt: A measurement of the gyromagnetic ratio of the proton by the strong field method, *Metrologia*, **15** (1975) 5.
- 82) A. Eichenberger, G. Genevès and P. Gournay: Determination of the Planck constant by means of a watt balance, *Eur. Phys. J. Special Topics*, **172** (2009) 363-383.
- 83) 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.
- 84) S. Schlamming, D. Haddad, F. Seifert, L. S. Chao, D. B. Newell, R. Liu, R. L. Steiner and J. R. Pratt: Determination of the Planck constant using a watt balance with a superconducting magnet system at the National Institute of Standards and Technology, *Metrologia*, **51** (2014) S15-S24.
- 85) B. P. Kibble and I. A. Robinson: Principles of a new generation of simplified and accurate watt balances, *Metrologia*, **51** (2014) S132-S139.
- 86) T. M. Niebauer, G. S. Sasagawa, J. E. Faller, R. Hilt and F. Klopping: A new generation of absolute gravimeters, *Metrologia*, **32** (1995) 159-180.
- 87) J. O. Liard, C. A. Sanchez, B. M. Wood, D. Inglis and R. J. Siliker: Gravimetry for watt balance measurements, *Metrologia*, **51** (2014) S32-S41.
- 88) S. Schlamming, R. L. Steiner, D. Haddad, D. B. Newell, F. Seifert, L. S. Chao, R. Liu, E. R. Williams and J. R. Pratt: A summary of the Planck constant measurements using a watt balance with a superconducting solenoid at NIST, *Metrologia*, **52** (2015) L5-L8.
- 89) D. Haddad, F. Seifert, L. S. Chao, S. Li, D. B. Newell, J. R. Pratt, C. Williams and S. Schlamming: A precise instrument to determine the Planck constant and the future kilogram, *Rev. Sci. Inst.*, **87** (2016) 061301 01-14.
- 90) Barat P., Mémoire d'ingénieur Cnam, "Projet inter-

- national Avogadro: Détermination de la masse de la couche d'eau chimisorbée à la surface d'une sphère en silicium naturel", 2015.
- 91) L. Zhang, Y. Azuma, A. Kurokawa, N. Kuramoto and K. Fujii: Surface layer analysis of Si sphere by XRF and XPS, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **64** (2015) 1509-1513.
 - 92) S. Davidson: A review of surface contamination and the stability of standard masses, *Metrologia*, **40** (2003) 324-338.
 - 93) J. Berry and S. Davidson: Effect of pressure on the sorption correction to stainless steel, platinum/iridium and silicon mass artefacts, *Metrologia*, **51** (2014) S107-S113.
 - 94) J. Berry and S. Davidson: Evaluation of equipment and procedures for the transfer and storage of mass standards in inert gas, *Metrologia*, **48** (2011) 391-398.
 - 95) S. Davidson: Characterization of the long-term stability of mass standards stored in vacuum by weighing and surface analysis, *Metrologia*, **49** (2011) 200-208.
 - 96) P. Fuchs, K. Marti and S. Russi: New instrument for the study of 'the kg' mise en pratique: first results on the correlation between the change in mass and surface chemical state, *Metrologia*, **49** (2012) 607-614.
 - 97) K. Marti, P. Fuchs and S. Russi: Cleaning of mass standards: a comparison of new and old techniques, *Metrologia*, **49** (2012) 628-634.
 - 98) P. Fuchs, K. Marti and S. Russi: Materials for mass standards: long-term stability of PtIr and Au after hydrogen and oxygen low-pressure plasma cleaning, *Metrologia*, **49** (2012) 615-627.
 - 99) K. Marti, P. Fuchs and S. Russi: Traceability of mass II: a study of procedures and materials, *Metrologia*, **52** (2015) 89-103.
 - 100) G. Gigard: The washing and cleaning of kilogram prototypes at the BIPM, *Sevres: BIPM*, (1990).
 - 101) D. Hadadd, F. Seifert, L. Chao, A. Cao, G. Sineriz, J. Pratt, D. Newell and S. Shlamminger: First measurements of the flux integral with the NIST-4 watt balance, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **64** (2015) 1642-1649.
 - 102) E. J. Leaman, D. Hadadd, F. Seifert, L. S. Chao, A. Cao, J. R. Pratt and S. Shlamminger: A determination of the local acceleration of gravity for the NIST-4 watt balance, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **64** (2015) 1663-1669.
 - 103) S. Li, S. Shlamminger, D. Hadadd, F. Seifert, L. Chao and J. R. Pratt: Coil motion effects in watt balances: a theoretical check, *Metrologia*, **53** (2016) 817-828.
 - 104) G. A. Shaw, J. A. Kramar: Milligram mass metrology using electrostatics, *29th Conf. Precision Electromagnetic Measurements (CPEM) Digest*, (2014) 374-375.
 - 105) F. Seifert, A. Panna, S. Li, B. Han, L. Chao, A. Cao, D. Haddad, H. Choi, L. Haley and S. Shlamminger: Construction, measurement, shimming, and performance of the NIST-4 magnet system, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **63** (2014) 3027-3038.
 - 106) O. Gerberding, F. G. Cervantes, J. Melcher, J. R. Pratt and J. M. Taylor: Optomechanical reference accelerometer, *Metrologia*, **52** (2015) 654-665.
 - 107) P. R. Wilkinson, G. A. Shaw and J. R. Pratt: Determination of a cantilever's mechanical impedance using photon momentum, *Appl. Phys. Lett.*, **102** (2013) 184103.
 - 108) K. Fujii, H. Bettin, P. Becker, E. Massa, O. Rienitz, A. Pramann, A. Nicolaus, N. Kuramoto, I. Busch and M. Borys: Realization of the kilogram by the XRCM method, *Metrologia*, **53** (2016) A19-A45.
 - 109) J. R. Pratt, J. A. Kramar, D. B. Newell and D. T. Smith: Review of SI traceable force metrology for instrumented indentation and atomic force microscopy, *Meas. Sci. Technol.*, **16** (2005) 2129-2137.
 - 110) R. S. Gate and J. R. Pratt: Accurate and precise calibration of AFM cantilever spring constants using laser Doppler vibrometry, *Nanotechnology*, **23** (2012) 375702.
 - 111) R. Krautbauer, M. Rief and H. E. Gaub: Unzipping DNA oligomers, *Nano Lett.* **3** (2003) 493-496.
 - 112) M-S. Kim, J. R. Pratt, U. Brand and C. W. Jones: Report on the first international comparison of small force facilities: a pilot study at the micronewton level, *Metrologia*, **49** (2012) 70-81.
 - 113) P. J. Mohr, D. B. Newell, B. N. Taylor and E. Tiesinga: Data and analysis for the CODATA 2017 special fundamental constants adjustment, *Metrologia*, **55** (2018) 125-146.